

**Synthese von Kammpolymeren
und deren Charakterisierung
durch GPC
mit Lichtstreu- und Viskositätsdetektion**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg Universität

in Mainz

vorgelegt von

Wolfgang Radke

geboren in Wiesbaden

Mainz 1996

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

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Stadler

Tag der mündlichen Prüfung: 19.November 1996

1 ZUSAMMENFASSUNG	4
2 EINLEITUNG	6
2.1 CHARAKTERISIERUNG VERZWEIGTER POLYMERE.....	6
2.2 CHARAKTERISIERUNG VON POLYMEREN DURCH GPC MIT LICHTSTREU- UND/ODER VISKOSITÄTSDETEKTION	8
3 ZIELSETZUNG	10
4 EXPERIMENTELLER TEIL.....	11
4.1 SYNTHESE.....	11
4.1.1 <i>Synthesewege für kammförmigen Polymere</i>	11
4.1.2 <i>Auswahl der Monomeren</i>	12
4.1.3 <i>Synthese von Polystyrol- und Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren</i>	13
4.1.4 <i>Copolymerisation von Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren mit p-Methylstyrol</i>	14
4.1.5 <i>Synthese von Kammpolymeren durch "grafting onto" Methode</i>	16
4.2 CHARAKTERISIERUNG	19
4.2.1 <i>Aufbau der verwendeten GPC-Anlage</i>	19
4.2.2 <i>Bestimmung der Funktionalität der Makromonomeren</i>	21
4.2.3 <i>Charakterisierung der Kammpolymeren durch GPC mit UV/RI-Mehrfachdetektion</i>	22
4.2.4 <i>Charakterisierung durch GPC-Lichtstreuungkopplung</i>	23
4.2.5 <i>Charakterisierung durch GPC-Viskositätskopplung</i>	31
4.3 COMPUTERSIMULATIONEN VON KAMMPOLYMEREN	33
4.3.1 <i>Grundsätzliches zu Computersimulationen</i>	34
4.3.2 <i>Beschreibung des verwendeten Algorithmus</i>	36
5 ERGEBNISSE	42
5.1 SYNTHESE VON LINEAREN POLY(P-METHYLSTYROL)-PROBEN UND ERSTELLUNG DER EICKURVE, SOWIE DER RG-M UND MARK-HOUWINK-BEZIEHUNGEN IN THF	42
5.2 MAKROMONOMERSYNTHESE	46
5.3 COPOLYMERISATIONSVERSUCHE VON VINYLBEZYL-TERMINIERTEN MAKROMONOMEREN MIT METHYLSTYROL.....	51
5.4 KAMMPOLYMERE DURCH "GRAFTING ONTO" TECHNIK.....	57
5.4.1 <i>Charakterisierung der Gesamtzusammensetzung der Kammpolymeren sowie ihrer Molekulargewichtsmittelwerte</i>	59
5.4.2 <i>Streifenweise Charakterisierung der Kammpolymeren</i>	73
5.5 ERGEBNISSE DER COMPUTERSIMULATIONEN	84
6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	88
6.1 LICHTSTREU- UND VISKOSITÄTSMESSUNGEN	88
6.2 DISKUSSION DER ERGEBNISSE DER COMPUTERSIMULATIONEN.....	107
6.3 ZUSAMMENFASSUNG DER DISKUSSION	117
7 ANHANG.....	119
7.1 BERECHNUNG DER POLYDISPERSITÄT EINER PROBE, HERGESTELLT DURCH SIMULTANES LANGSAMES ZUTROPFEN VON MONOMER- UND INITIATORLÖSUNG	119
7.2 VERGLEICH DER ZWEITEN VIRIALKOEFFIZIENTEN AUS GPC-LS UND STATISCHER LICHTSTREUUNG	121
7.3 ABSCHÄTZUNG DER POLYDISPERSITÄT INNERHALB EINES GPC-STREIFENS, HERVORGERUFEN DURCH COELUIERENDE KAMMPOLYMERE HERGESTELLT DURCH "GRAFTING ONTO" TECHNIK.....	123
7.4 VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	126
8 DANKSAGUNG	128
9 LITERATUR	129

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden breit- und engverteilte Poly(p-methylstyrol)-Kammpolymere mit unterschiedlichen Längen, Abständen und Anzahlen der Seitenketten hergestellt, und mittels gelchromatographischer Verfahren bezüglich ihrer Molekulargewichts- und Seitenkettenverteilungen charakterisiert.

Bei der Synthese der Kammpolymeren wurde sowohl die Makromonomermethode, als auch die "grafting onto"-Technik verwendet. Engverteilte Poly(p-methylstyrol)-Makromonomere mit Vinylbenzylendgruppe konnten mit hoher Funktionalität durch anionische Polymerisation erhalten werden. Eine Ein-Topf-Synthese wurde entwickelt, die die Synthese der Makromonomeren und ihre anschließende anionische Copolymerisation mit p-Methylstyrol zu Kammpolymeren hoher Molekulargewichte erlaubt. Nachteilig ist hierbei das Auftreten von Kopplungsprodukten zwischen den Kammpolymeren.

Durch gezielten Einbau von UV-Markierungen in die Seitenketten gelang es, die Seitenkettenverteilung innerhalb der Polymeren zu untersuchen, ohne daß Annahmen über den Zusammenhang zwischen Viskosität oder Trägheitsradius und Verzweigungszahl gemacht werden müssen. Die Verwendung von GPC-Lichtstreu- und Viskositätsdetektion erlaubte die Bestimmung von intrinsischer Viskosität, Trägheitsradius und Molekulargewicht in jeden GPC-Streifen. Die Kombination der UV-spektroskopisch gewonnenen strukturellen Parameter und der Meßergebnisse der Lichtstreu- bzw. Viskositätsmessungen erlaubten die Untersuchung der Beziehung zwischen Eigenschaften in verdünnter Lösung und Struktur des Kammpolymeren auch an breitverteilten, unfraktionierten Proben.

Der Vergleich mit Literaturdaten, die an engverteilten Proben erhalten wurden zeigt, daß die GPC mit Lichtstreu- und Viskositätsdetektion die gleichen Ergebnisse liefert, ohne daß die Proben aufwendig fraktioniert werden müssen, oder mit lebenden Polymerisationsverfahren als engverteilte, wohldefinierte Proben vorliegen müssen.

Der Zusammenhang $g = (g')^x$ zwischen dem Verhältnis der Trägheitsradien des verzweigten und des linearen Polymeren gleichen Molekulargewichtes, $g = R_{g,v}^2 / R_{g,l}^2$, und dem entsprechenden Verhältnis der intrinsischen Viskositäten, $g' = [\eta]_v / [\eta]_l$, läßt sich weder durch den aus der Flory-Fox-Beziehung erhaltenen Wert $x = 3/2$, noch durch den aus der Zimm-Kilb-Relation erhaltenen Wert $x = 1/2$ beschreiben. Experimentell ergibt sich für Kammpolymere hingegen die lineare Beziehung $g = g'$.

Es konnte weiter gezeigt werden, daß sich die Eigenschaften von Kammpolymeren in verdünnter Lösung nicht durch Theorien auf Basis Gauß'scher Ketten erklären lassen, da die kammförmigen Polymeren im guten Lösungsmittel THF eine stärkere Expansion erfahren als lineare Ketten. Versuche, den Effekt des ausgeschlossenen Volumens zu berücksichtigen, führten ebenfalls zu keiner

befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung. Dieses Verhalten konnte auch durch Computersimulationen auf einem tetragonalen Gitter bestätigt werden.

Die Abweichung von den auf Basis Gauß'scher Ketten gewonnenen g -Werten und den experimentellen Daten verhindert eine Bestimmung des Seitenkettenanteiles aus Lichtstreu- oder Viskositätsmessungen auf theoretischer Basis. Es wurden deshalb empirische Beziehungen erstellt, welche die Abnahme der Viskosität oder des Trägheitsradius mit dem Massenanteil der Seitenketten im Polymeren korrelieren. Die einfachste Beziehung, die bis zu Seitenkettenanteilen von etwa 70% anwendbar ist, läßt sich schreiben als $[\eta]_v = [\eta]_{bb}$, d.h. die intrinsische Viskosität des Kammpolymeren entspricht der intrinsischen Viskosität des reinen Rückgrates. Diese Beziehung erlaubt die experimentelle Bestimmung des Seitenkettenanteiles in Kammpolymeren auf der Basis von Viskositäts- oder Lichtstremessungen.

2 Einleitung

Verzweigten Homo- und Copolymeren kommt in der Anwendung eine immer größere Bedeutung zu. So werden z.B. Sternpolymere als Viskositätsverbesserer in Motorölen eingesetzt. Neuartige viskositätsverbessernde Eigenschaften verspricht man sich auch von Pfropfcopolymeren mit einem schlecht öllöslichen Rückgrat und öllöslichen Seitenketten. Bei tiefen Temperaturen halten die öllöslichen Seitenketten das kollabierte Rückgrat in Lösung. Die geringen Dimensionen des Polymermoleküles sollten bei tiefen Temperaturen die Viskosität nicht zu stark erhöhen. Bei Temperaturanstieg hingegen expandiert das Rückgrat auf Grund der verbesserten Löslichkeit bei höheren Temperaturen, wodurch die durch das Polymer erzeugte Viskosität zunimmt. Diese Viskositätszunahme soll die Abnahme der Lösungsmittelviskosität kompensieren, und so ein möglichst gleichmäßiges Viskositätsverhalten des Schmiermittels gewährleisten. Neuartige thermoplastische Elastomere können ebenfalls auf Basis von Pfropfcopolymeren entstehen. Kombinationen von Seitenketten mit hoher Glasübergangstemperatur (Hartsegment) und einem Rückgrat mit niedriger Glasübergangstemperatur (Weichsegment) führen zu einer physikalischen Vernetzung des Polymeren, da sich in nicht mischbaren Systemen die Hartsegmentphasen zu physikalischen Netzpunkten zusammenlagern, und so zu einer physikalischen Vernetzung der Weichsegmentphase führen. Dieses Verhalten ist vollständig analog zu den thermoplastischen Elastomeren auf der Basis von ABA-Blockcopolymeren. Die einfachere Synthese der Pfropfcopolymeren z.B. durch die Makromonomermethode erlaubt dabei auch Kombinationen von Polymeren, die nicht durch sequentielle Monomeraddition über lebende Polymerisationsverfahren hergestellt werden können. Sternblockcopolymeren aus Butadien und Styrol werden als klare schlagzähe Werkstoffe in großem Maßstab hergestellt. Auch Dendrimere und hyperverzweigte Polymere, basierend auf altbekannten Wiederholungseinheiten haben neuartige Eigenschaften, die sich von den korrespondierenden linearen Polymeren unterscheiden. Im Gegensatz zu linearen Polyethylenoxiden zeigen z.B. hyperverzweigte Polyethylenoxide keine Schmelztemperatur, da die Verzweigungen die Kristallitbildung unterdrückt. Dies macht klar, daß verzweigten Polymeren eine große Bedeutung zukommt. Ungewollte Verzweigungen von Polymeren durch Übertragungsreaktionen können die Eigenschaften von Polymeren stark beeinflussen. Damit stellt sich die Frage einer adäquaten Charakterisierung solcher Materialien, denn nur wenn die Polymere bezüglich ihrer Struktur charakterisiert sind, lassen sich Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erstellen, die eine gezielte Abänderung der Eigenschaften zulassen.

2.1 Charakterisierung verzweigter Polymere

Verzweigte Polymere werden schon lange untersucht. Typisch für verzweigte Polymere sind ihre geringeren Trägheitsradien und Viskositäten im Vergleich zu linearen Polymeren gleichen Molekulargewichtes. Schon früh wurden Gleichungen entwickelt, welche diese Reduktion der Trägheitsradien oder Viskositäten in Abhängigkeit von der Struktur beschreiben. So wurden Gleichungen für den Trägheitsradius und den hydrodynamischen Radius für Stern-¹, Kamm-²⁻⁴ gekoppelte Stern-⁵, Ringpolymere¹ und andere Topologien^{1,6} entwickelt. Unter all diesen unterschiedlichen Topologien sind Sternpolymere bisher wohl am eingehendsten sowohl theoretisch,⁷⁻¹¹ als auch experimentell

untersucht worden^{12,13}. Das Verhalten von verzweigten Polymeren wird häufig durch die Verringerung der Moleküldimensionen beschrieben. Hierbei ermittelt man die Abnahme des Trägheitsradius oder der intrinsischen Viskosität eines verzweigten Polymeren relativ zum linearen Polymeren gleichen Molekulargewichtes. Die Ergebnisse werden in Form dimensionsloser Quotienten dargestellt.

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_v}{\langle R_g^2 \rangle_l} \quad 2-1$$

$$g' = \frac{[\eta]_v}{[\eta]_l} \quad 2-2$$

$$h = \frac{R_{S,v}}{R_{S,l}} \quad 2-3$$

Diese Faktoren sind für eine Reihe von verzweigten Strukturen berechnet worden, und der Zusammenhang zwischen Moleküldimensionen und Verzweigungsstruktur ist besonders für Sternpolymere ausgiebig untersucht. Man weiß von Sternpolymeren sowohl durch Computersimulationen,⁷⁻¹⁰ als auch durch experimentellen Daten, daß sich in guten Lösungsmitteln die relativen Dimensionen, ausgedrückt durch den Quotienten der Trägheitsradienquadrate, g , des verzweigten und linearen Polymeren gleichen Molekulargewichtes in guter Näherung so verhalten, wie man es aus den theoretischen Vorhersagen erwartet. Diese Vorhersagen basieren auf der Annahme einer Gauß'schen Abstandsverteilung und sollten damit streng nur unter θ -Bedingungen gelten. Unter θ -Bedingungen hingegen zeigen sich besonders bei größeren Armzahlen größere g -Werte als man unter der Annahme Gauß'scher Ketten erwartet. Dieses Verhalten wird damit erklärt, daß die erhöhte Segmentdichte in den Sternpolymeren erhöht ist, und deshalb unter den Bedingungen unter denen der zweite Virialkoeffizient des linearen Polymeren oder des Sternpolymeren verschwindet, schon eine expandierte Konformation vorliegt. Die Auswertung solcher Daten wird auch dadurch kompliziert, daß bei verzweigten Polymeren die Temperatur, bei welcher der 2. Virialkoeffizient verschwindet, nicht mehr identisch ist mit der Temperatur, bei welcher der Expansionskoeffizient α gleich eins ist. Eine solche Veränderung der θ -Temperatur konnte auch theoretisch¹¹ und durch Computersimulationen belegt werden¹⁰. Im Gegensatz zu Sternpolymeren sind Kammpolymere sehr viel weniger untersucht worden. Auch hier zeigen die Ergebnisse, daß unter θ -Bedingungen größere g -Werte gefunden werden, als man unter der Annahme Gauß'scher Ketten erwartet. Während Candau und Rempp¹¹ für Sternpolymere noch durch Berücksichtigung von Dreifachkontakten eine Anpassung der experimentellen Daten erreichen konnten, war dies für Kammpolymere nicht der Fall. Sie vermuteten den Grund hierfür in einem größeren Einfluß der Polydispersität.

Die theoretischen Zusammenhänge für die g -Werte setzen in den meisten Fällen monodisperse Proben, oder spezielle Verteilungen für das Polymer voraus. Da jedoch Polymere auf Grund des statistischen Aufbaus immer eine Polydispersität besitzen, muß dies auch bei den Messungen

berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wurden bislang solche Untersuchungen immer an engverteilten Proben durchgeführt, da dann der Einfluß der Polydispersität als vernachlässigbar angesehen wurde. Den Trägheitsradius einer Probe erhält man als z-Mittel aus der statischen Lichtstreuung. Für die Bestimmung von g bei breitverteilten Proben muß man streng genommen den Quotienten der Trägheitsradienquadrate bei gleicher Massenverteilung bilden. Dieses war bislang nahezu unmöglich, da dies die Bestimmung der Massenverteilung einer verzweigten Probe. Die gängigste Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilung, die Gelpermeationschromatographie (GPC), konnte dabei kaum angewandt werden, da sie als Relativmethode auf einer Eichung mit wohldefinierten Standards beruht, welche für verzweigte Strukturen nur unter großem Aufwand erhalten werden können.

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

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 Kalibrierung¹⁴ lassen sich dann ebenfalls Molekulargewichtsverteilungen ermitteln. Die Hersteller und Vertreiber solcher Geräte versprechen die Bestimmung von Verzweigungszahlen, 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^{15,17}

Neben der Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen wurden Kopplungen der GPC mit Lichtstreu- oder Viskositätsdetektion auch zur Detektion von Verzweigungen in Polymeren verwendet¹⁸. Hierbei macht man sich den Umstand zu nutze, daß bei statistischen Verzweigungen in Polymeren die Anzahl der Verzweigungsstellen mit dem Molekulargewicht wächst. Dies macht sich in der Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht bzw. der Mark-Houwink Auftragung in einer stetigen Abwärtsbiegung bemerkbar. Jackson und Mitarbeiter¹⁹ untersuchten statistisch verzweigte Polymethylmethacrylate, die mit Ethyenglycoldimethacrylat verzweigt wurden. Dabei konnten sie zeigen, daß man nur mittels der Fraktionierung durch GPC die Abwärtsbiegungen in der $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ -M bzw. $[\eta]$ -M-Auftragung erkennt. Die konventionellen Messungen an Fraktionen ergaben keinen Unterschied zur entsprechenden Auftragung von linearen Polymermethylmethacrylaten, wenn man das z-Mittel des Trägheitsradius gegen das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes

aufträgt. In diesem Fall wird die Verringerung der Dimensionen des Moleküls durch Polydispersitätseffekte vollständig überdeckt.⁶

Die Microgelbildung bei der Reaktion zwischen lebenden Anionen mit bifunktionellen Monomeren wurde ebenfalls mittels GPC-Lichtstreuung untersucht.²⁰ Dabei konnte festgestellt werden, daß offenbar die lebenden Anionen zuerst mehrere Divinylmonomere anlagern, und erst danach die eigentliche Vernetzung beginnt.

Breitverteilte Polymakromonomere wurden von Schmidt und Mitarbeitern untersucht.^{21, 22} In ihrer Untersuchung mittels GPC-LS und GPC-Viskosimetrie konnten sie die Kuhnschen Längen der polymakromonomeren bestimmen. Sie konnten zeigen, daß sich die Polymakromonomeren auf Styrolbasis durch das Modell der "wormlike chain" beschreiben lassen, wobei, verglichen mit linearem Styrol, sehr große Kuhn'sche Längen gefunden werden. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die sehr hohe Segmentdichte um das Polymerrückgrat dieses zu einer starken Streckung veranlaßt, und die Polymeren dadurch die Eigenschaften steifer Ketten annehmen.

Über die Charakterisierung von Kammpolymeren durch GPC mit molmassensensitiven Detektoren sind bislang zwei Arbeiten veröffentlicht. DeSimone et al.²³ beschreiben die Charakterisierung von Polymethylmethacrylat-Kammpolymeren durch GPC gekoppelt mit Differentialviskosimeter. Kato et al.²⁴ beschreiben die Charakterisierung von Polystyrol-Kammpolymeren mittels GPC/LALLS (Kleinwinkellichtstreuung). Sie folgern, daß man die Anzahl der Seitenketten, N_{SK} , für kleine N_{SK} bestimmen kann, wenn man eine experimentelle Beziehung zwischen der Seitenkettenanzahl und dem Massenanteil der Seitenketten benutzt. Beide Arbeiten verwenden für ihre Untersuchungen Kammpolymere mit niedriger Polydispersität. Kato et al. zeigen, daß für die von ihnen verwendeten Kammpolymere das Molekulargewicht des Kammpolymeren über das Elutionsvolumen nahezu konstant ist, und damit die Peakbreite im Wesentlichen nur durch die Axialdispersion der Säule verursacht wird.

3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Kammpolymere zu synthetisieren, die eine streifenweise Charakterisierung der Seitenkettenverteilung in der GPC zulassen. Hierzu sollte durch gezielten Einbau von UV-Labeln in der Seiten- und/oder der Hauptkette eine hinreichende Unterscheidung von Haupt- und Seitenkette erreicht werden. Es sollten sowohl Kammpolymere mit enger, als auch mit breiter Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden. Die engverteilten Polymere sollten dabei als Modelle für die Anwendbarkeit der Charakterisierung durch UV-Label dienen, während die breitverteilten Proben dann genutzt werden sollten, um die Anwendbarkeit von GPC mit Lichtstreu- und Viskositätsdetektion zur Bestimmung von Verzweigungsdichten unter nicht idealen Bedingungen zu untersuchen. Da es sich bei den genannten Systemen um reine Kammpolymere handeln sollte, wurde auf die Möglichkeit der radikalischen Copolymerisation von Makromonomeren mit niedermolekularen Monomeren verzichtet, um Fehlstrukturen, hervorgerufen durch Übertragungsreaktionen, auszuschließen. Weiterhin läßt die radikalische Polymerisation die Synthese von engverteilten Polymeren nur unter den Bedingungen der lebenden radikalischen Polymerisation zu, welche noch im Entwicklungsstadium steckt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese

4.1.1 Synthesewege für kammförmigen Polymere

Für die Synthese kammförmiger Polymere gibt es prinzipiell 3 Methoden:

Die "grafting from" Methode, bei welcher an einem bestehenden Polymer durch geeignete Reaktionen initiiierende Gruppen befestigt werden. Durch Zugabe eines geeigneten Monomeren erhält man dann Seitenketten, die vom Rückgrat des Kammpolymeren wegwachsen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß keine überschüssigen Seitenketten im Kammpolymer vorhanden sind, da sich Reste des eingesetzten Monomeren leicht durch Ausfällen des Kammpolymeren beseitigen lassen. Der Nachteil ist darin zu sehen, daß man keine Informationen über die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung der Seitenketten erhält. Auch ist die Verteilung der Seitenketten entlang des Rückgrates nicht bekannt. Sind nur wenige initiiierende Gruppen am Rückgrat befestigt, so ist ihre Quantifizierung problematisch. Selbst bei Kenntnis der Anzahl der funktionellen Gruppen ist noch keine Aussage über die Anzahl der Seitenketten zu machen, da während des Polymerisationsprozesses der Seitenketten Nebenreaktionen zur Vernichtung von funktionellen Gruppen führen können, oder die funktionellen Gruppen sich in ihrer Reaktivität unterscheiden können.

Bei der "grafting onto" Methode werden am späteren Rückgratpolymeren gezielt funktionelle Gruppen angebracht, welche ein Ankoppeln der späteren Seitenketten erlauben. Die Seitenketten werden ihrerseits vorgebildet, und mit reaktiven Gruppen versehen, welche mit den funktionellen Gruppen des Rückgrates reagieren können. Häufig lassen sich die Kettenenden von "lebenden" Polymeren direkt für die Umsetzung mit den reaktiven Gruppen am Rückgratpolymeren nutzen. Der Nachteil dieser Methode ist, daß das Kammpolymer sowohl mit überschüssigen Seitenketten, als auch mit nicht funktionalisiertem Rückgrat verunreinigt sein kann. Der Vorteil der "grafting onto" gegenüber der "grafting from" Methode ist, daß sowohl das Rückgrat als auch die Seitenketten vorgebildet werden, und dadurch bezüglich ihres Molekulargewichtes und ihrer Molekulargewichtsverteilung untersucht werden können. Auch bei der "grafting onto" Methode kann sich die Anzahl der funktionellen Gruppen von der Anzahl der späteren Seitenketten unterscheiden, da funktionelle Gruppen durch Nebenreaktionen zerstört werden können. Da jedoch die Molekulargewichte der Seitenketten und des Rückgrates bekannt sind, kann man mit diesen Informationen und dem Molekulargewicht des fertigen Kammpolymeren die Anzahl der Seitenketten berechnen.

Bei der Makromonomermethode werden zunächst die Seitenketten vorgeformt, und mit einer polymerisierbaren Endgruppe versehen. Durch Copolymerisation des Makromonomeren mit einem niedermolekularen Monomeren wird das Kammpolymer aufgebaut, wobei die Seitenketten gemäß ihrem molaren Anteil und ihrer Reaktivität im Polymeren eingebaut werden. Verunreinigung des Kammpolymeren mit nicht eingebauten Seitenketten, kann sowohl durch nicht vollständige Funktionalisierung des Makromonomeren, als auch auf Grund unterschiedlicher Reaktivitäten von

Makromonomer und Comonomer erfolgen. Da das Makromonomer vorgeformt ist, kann es bezüglich seines Molekulargewichtes als auch seiner Molekulargewichtsverteilung charakterisiert werden. Für eine vollständige Beschreibung des Kammpolymeren fehlen aber noch die Informationen über die Anzahl der Seitenketten und das Molekulargewicht des Rückgrates. Bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter und des Verhältnisses von Makromonomer zu niedermolekularem Monomer läßt sich die mittlere Anzahl der Rückgrateinheiten pro Seitenkette berechnen. Mit Hilfe des Molekulargewichtes des Kammpolymeren ist dann auch die Anzahl der Seitenketten pro Molekül erhältlich.

Gemäß der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit schied der Weg über die "grafting from" Methode aus, da keine hinreichende Kontrolle über die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung der Seitenketten zu erhalten ist. Sowohl die "grafting onto" als auch die Makromonomermethode erschienen als geeignete Methoden, Kammpolymere mit den erforderlichen Charakteristika zu synthetisieren.

4.1.2 Auswahl der Monomeren

Auf Grund der Zielsetzung der Arbeit ergaben sich für das verwendete Monomer besondere Anforderungen. Da für die Synthese als ein möglicher Weg die Makromonomermethode genutzt werden sollte, mußte die Endgruppe des Makromonomeren bei der Copolymerisation ähnliche Reaktivität besitzen wie das niedermolekulare Comonomer, welches auch zum Aufbau der Hauptkette verwendet wird, um einen guten Einbau des Makromonomeren in das Kammpolymer zu erreichen. Weiterhin sollte das Monomer auch den Weg über die "grafting onto" Methode erlauben, wenn der Weg über die Makromonomermethode sich nicht als gangbar erweisen sollte. p-Methylstyrol (MeSt) wurde als geeignetes Monomer betrachtet. Die nahe Verwandtschaft zum Styrol erlaubt für die Synthese der Seitenketten Standardprozeduren. Vinylbenzylgruppen als Monomerfunktion des Makromonomeren sollten eine ähnliche Reaktivität wie MeSt besitzen und damit einen günstigen Einbau des Makromonomeren erlauben. Gnanou und Lutz²⁵ beschrieben die anionische Copolymerisation von vinylbenzyl-terminierten Polystyrol-Makromonomeren mit Styrol und p-Methylstyrol, und konnten zeigen, daß in ihrem System die Reaktivität des Makromonomeren sehr ähnlich der von p-Methylstyrol, und damit nur etwa halb so groß wie die Reaktivität von Styrol ist. Dieser Reaktivitätsunterschied hat zur Folge, daß bei der Copolymerisation von vinylbenzyl-terminierten Makromonomeren mit Styrol nur etwa 50% der Makromonomeren eingebaut würden, da die Makromonomere ihrerseits nur eine geringe Neigung zur Homopolymerisation besitzen. p-Methylstyrol bietet weiterhin den Vorteil, daß die Methylgruppen einer Funktionalisierung zugänglich sind, und damit als Alternative zur anionischen Copolymerisation auch die "grafting onto" Methode eingesetzt werden kann.

Da die Anzahl der Seitenketten in jedem Streifen des Chromatogrammes bestimmt werden sollte, sollten die Seitenketten durch UV-aktive Substanzen markiert werden. Dazu mußten Monomere gefunden werden, die auch bei kleinen Konzentrationen im Polymeren noch eine hinreichende Unterscheidung zwischen Poly(p-methylstyrol)-Rückgrat und den Seitenketten erlauben. Außerdem

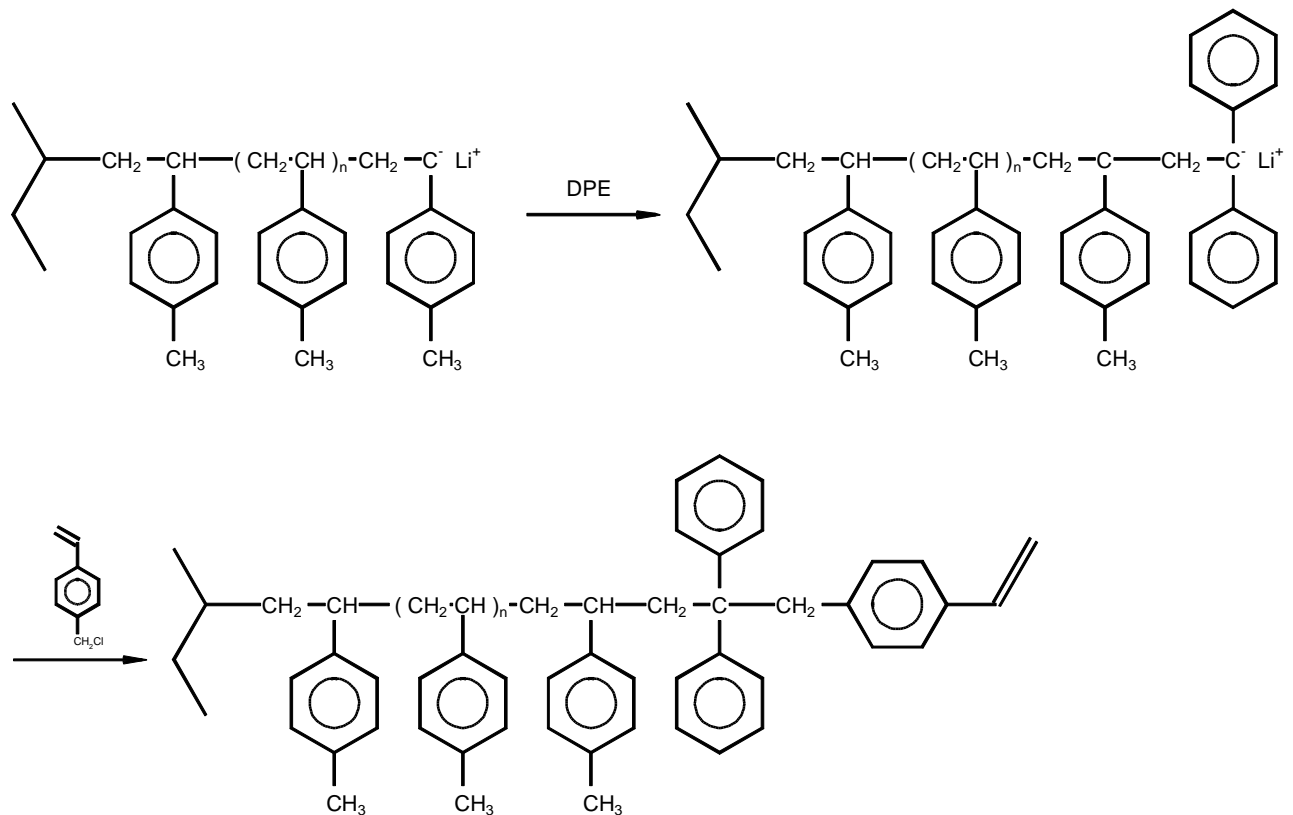
dürfen die Label keinen Einfluß auf die anionische Copolymerisation nehmen. Dadurch scheiden die große Anzahl von Farbstoffen aus, deren funktionelle Gruppen zu Abbruch führen würden. Als geeignete Monomere wurden 2-Vinylnaphthalin und 1,1-Phenanthrylphenylethylen (PPE) angesehen. Beide sollten zu reinen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen führen und keinen schädlichen Einfluß auf die Polymerisation haben. Während 2-Vinylnaphthalin als Comonomer bei der Polymerisation der Seitenketten zugesetzt werden kann, kann das Labeln der Seitenketten durch PPE nur nach erfolgter Polymerisation durch Endcapping der lebenden Enden erfolgen, da das entstehende Anion zu wenig reaktiv ist, um p-Methylstyrol schnell anzulagern. Da PPE analog zu Diphenylethylen (DPE) ein Monomer mit niedriger Ceilingtemperatur ist, ist es nicht zur Homopolymerisation befähigt, und man kann genau eine einzige Phenanthreneinheit in jede Kette einbauen.

4.1.3 Synthese von Polystyrol- und Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren

Die Synthese von Polystyrolmakromonomeren mit Styryl-Endgruppen wurden von Asami²⁶, Lutz et al²⁵ und erst kürzlich von Nakahama et al²⁷ beschrieben. Asami beschrieb die direkte Desaktivierung von lebenden Polystyrylanionen mit einem etwa 10-fachen Überschuß an Vinylbenzylchlorid und erhielt unter geeigneten Bedingungen Makromonomere mit hoher Funktionalität, ohne Kopplung der entstandenen Makromonomeren. Gnanou und Lutz hingegen arbeiteten mit Natrium als Gegenion in THF und verringerten die Reaktivität der Anionen durch Zugabe von Diphenylethylen (DPE) zum lebenden Styrol. Der anschließende Abbruch der Diphenylethylen terminierten Polystyrolanionen mit Vinylbenzylbromid führte zu Makromonomeren mit hoher Funktionalität, die anschließend anionisch copolymerisiert wurden. Nakahama und Mitarbeiter beschrieben die direkte Umstzung von lebendem Styryllithium mit verschiedenen 4-(ω -Halogenalkyl)styrolen in THF bei -78 °C. Sie konnten zeigen, daß die Brompropyl-, Brombutyl- sowie das Iodpropyl-derivate hohe Funktionalitäten ohne Kettenkopplung ergaben, während das Chlorpropyl- und das Brommethyl-derivat zu Kettenkopplungen zwischen 50 bis 100 % führten.

In der vorliegenden Arbeit wurde Butyllithium als Initiator verwendet, die lebenden Poly-(p-methylstyryl)-Anionen mit Diphenylethylen in ihrer Reaktivität abgeschwächt, und anschließend mit Vinylbenzylchlorid funktionalisiert (s. Schema 4-1). Eine typische Polymerisation ist im folgenden beschrieben.: Eine Lösung von 30 Gew% Monomer (Styrol bzw. p-Methylstyrol mit 1-2 Gew% 2-Vinylnaphthalin als UV Label) in Cylohexan wird mit der berechneten Menge an sec. Butyllithium versetzt, und 2 Stunden auf 40°C erwärmt. Eine Probe wird für die weitere Charakterisierung entnommen. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur gibt man einen leichten Überschuß an 1,1-Diphenylethylen (soll das Makromonomer gelabelt werden, so wird 1,1-Phenanthryl-Phenyl-Ethylen verwendet) in THF zu. Die THF-Menge wird dabei so bemessen, daß man eine ca. 10% Polymerlösung erhält. Die Reaktion der lebenden Styrylanionen mit dem Diphenylethylen wird am sofortigen Farbumschlag von orange nach tiefrot deutlich. Auch vom Diphenylethylen-terminierten Polymer wird eine Probe für die Charakterisierung genommen. Nach etwa 10 Minuten wird die berechnete Menge an Vinylbenzylchlorid in wenig THF vorgelegt, und die Polystyrollösung langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktion der Anionen mit dem vorgelegten Abbruchmittel führt zu einer sofortigen Entfärbung der Lösung. Gegen Ende der

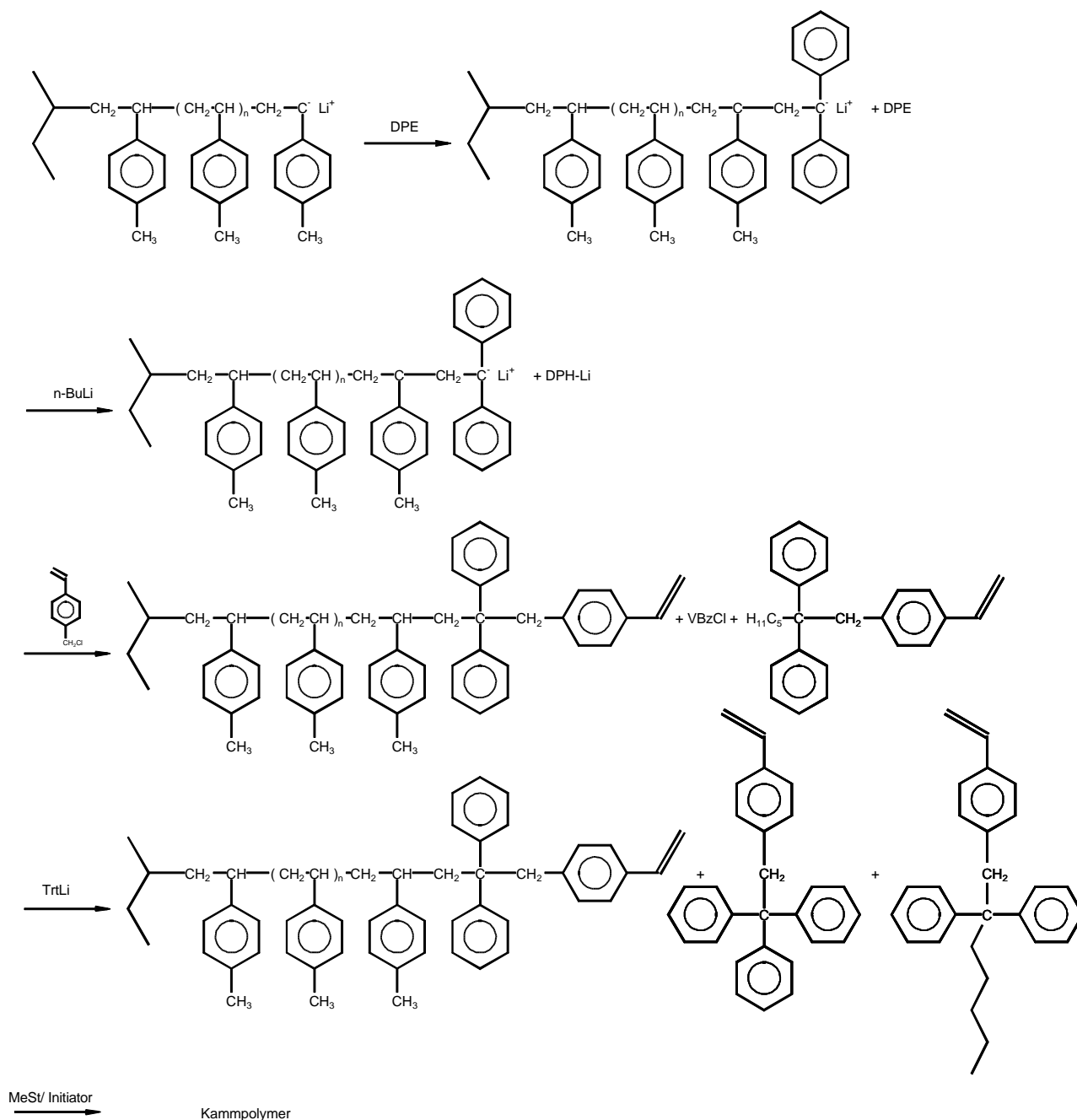
Reaktion wird die Eintropfrate verringert, um die aktuelle Konzentration der Anionen gering zu halten, und eine Reaktion der Anionen mit schon gebildeten Makromonomeren zu verhindern. Die Makromonomeren werden anschließend aus Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.



Schema 4-1: Synthese von Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren mit Vinylbenzyl-Endgruppe

4.1.4 Copolymerisation von Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren mit p-Methylstyrol

Für die Trocknungsversuche des Makromonomeren wurden diese in Lösung mit gängigen Trocknungsmitteln behandelt und anschließend das überschüssige bzw. verbrauchte Trocknungsmittel abfiltriert. All diese Versuche, bei welchen das Makromonomer isoliert, und anschließend getrocknet wurde, führten zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen, und sind in Kap. 5.3 beschrieben. An dieser Stelle soll nur die Methode beschrieben werden, die letztlich eine reproduzierbare Polymerisation ergab. Dabei wird das Makromonomer nicht isoliert, sondern direkt die Makromonomerlösung behandelt, und für die Polymerisation eingesetzt.



Schema 4-2: Direkte Synthese mit anschließender Copolymerisation von Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren

Die Synthese des Makromonomeren entspricht dabei weitgehend dem in Schema 4-1 dargestellten Verfahren. Die komplette Reaktionsfolge ist in Schema 4-2 dargestellt. Die Polymerisation des Makromonomerprecursors wird in Cyclohexan bei 40 °C durchgeführt, wobei sec. Butyllithium als Initiator verwendet wird. Anschließend wird DPE in THF zugefügt, um die Reaktivität der anionischen Enden zu verringern. Der Überschuss sollte dabei so gering wie möglich gehalten werden, da überschüssiges DPE bei der anschließenden Copolymerisation in das wachsende Rückgrat eingebaut wird, und die Anlagerung von MeSt an Diphenylmethylanionen langsam verläuft. Unter diesen Bedingungen würde die Polydispersität des Rückgrates erhöht, wenn nicht alle Ketten solche Wechselschritte durchführen. Aus diesem Grunde wurde nach der Abschwächung der Reaktivität eine geringe Menge an n-Butyllithium zugefügt, welche mit überschüssigem DPE zu DPHLi reagiert. Da Butyllithium in THF bei Raumtemperatur nicht stabil ist, genügt es, die Lösung für etwa eine

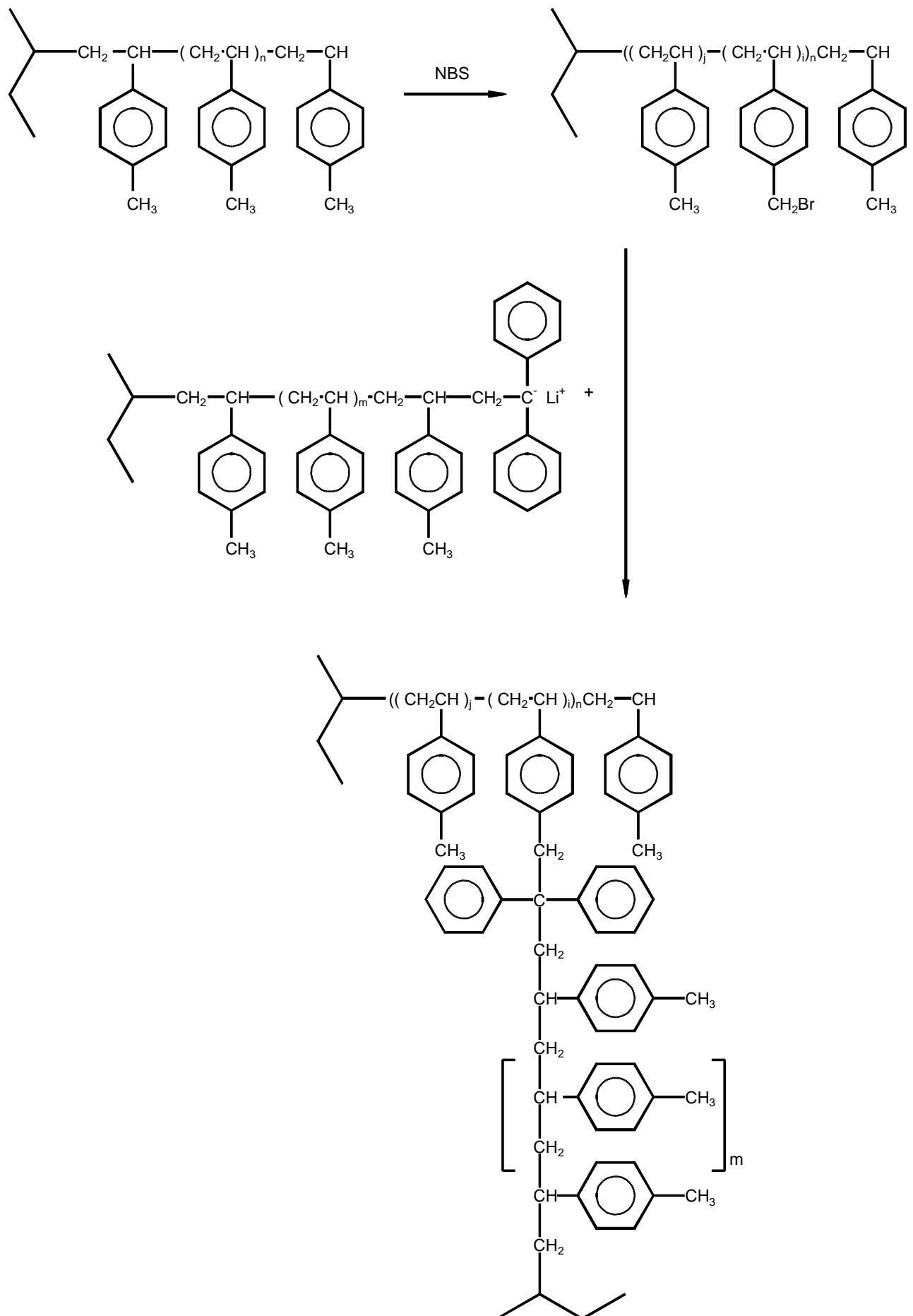
halbe Stunde bei Raumtemperatur zu belassen, oder kurzzeitig auf 40 °C zu erwärmen, um den Überschuß an Butyllithium zu zerstören. Anschließend wird die Lösung zur nahezu stöchiometrischen Menge (berechnet aus der Menge an zugefügtem DPE) Vinylbenzylchlorid (VBzCl) in THF zugetropft. Die Makromonomerlösung enthält nun neben dem Makromonomeren noch geringe Mengen an nicht umgesetzten VBzCl. Da dieses bei der anschließenden Polymerisation als Abbruchmittel wirken würde, wird es durch einen Überschuß an Triphenylmethyllithium (TrtLi) in 4-(2,2,2-Triphenyl)-Ethylstyrol überführt. Dieses Monomer wird bei der anschließenden Copolymerisation ebenfalls eingebaut, sollte aber wegen der Ähnlichkeit zu MeSt keine störenden Eigenschaften aufweisen. Die Reaktion zwischen TrtLi und VBzCl ist sehr schnell, und kann nach etwa 5 Minuten als abgeschlossen gelten. Ein Überschuß an TrtLi stört nicht, da TrtLi nicht reaktiv genug ist, um MeSt zu initiieren. Zu der tiefrot gefärbten Lösung wird nun die benötigte Menge MeSt gegeben, und die Copolymerisation durch Zugabe von Initiatorlösung gestartet. Anschließend wird die Reaktion mit Methanol abgebrochen, das Kammpolymer ausgefällt, und getrocknet.

4.1.5 Synthese von Kammpolymeren durch "grafting onto" Methode

Für die Synthese von Kammpolymeren durch die "grafting onto" Methode wurde zunächst das spätere Rückgratpolymer hergestellt, und anschließend ein Teil der Methylgruppen des Polymeren mit N-Brom-succinimid (NBS) statistisch bromiert. Die Seitenketten des Kammpolymeren wurden durch anionische Polymerisation in Cyclohexan bei 40 °C hergestellt, und durch Zugabe von 1-Phenanthryl-1-Phenyl-Ethylen (PPE) in THF in ihrer Reaktivität abgeschwächt. Das eingeführte Phenanthrenlabel erlaubt eine Unterscheidung von Seitenketten und Rückgrat im späteren Kammpolymeren. Die so synthetisierten Seitenketten erlauben dann eine Pfropfung auf das bromierte Polymer. Der Syntheseweg ist in Schema 4-3 dargestellt.

Für die Synthese von Kammpolymeren mittels der "grafting onto" Methode wurden Rückgratpolymere sowohl mit enger als auch mit breiter Molekulargewichtsverteilung hergestellt. Das engverteilte Polymer wurde in Cyclohexan bei 40°C synthetisiert.

Um ein breitverteiltes Polymer herzustellen, wurde darauf verzichtet, mehrere engverteilte Proben zu mischen, um eine breite aber multimodale Probe zu erhalten, da dies bei den späteren Messungen zu Problemen führen könnte. Aus diesem Grunde wurde versucht, eine Synthese zu entwickeln, die eine monomodale aber breite Verteilung erzeugt. Eine Möglichkeit, eine breite Verteilung zu erhalten, liegt im simultanen langsamen Zutropfen von Initiator und Monomerlösung. Durch das langsame Zutropfen von Monomer und Initiator werden ständig neue Polymerketten gestartet, und man erwartet intuitiv eine extrem breite Verteilung. Die genauere Behandlung des Problems (Anhang 1) zeigt jedoch, daß bei dieser Vorgehensweise eine Polydispersität von $M_w/M_n = 2$ nicht überschritten werden kann.



Schema 4-3: Synthese von Poly(p-methylstyryl)-Kammpolymeren durch "grafting onto" Methode

Die Synthese wurde schließlich durchgeführt, indem p-Methylstyrol in THF vorgelegt wurde, und eine Lösung von Diphenylhexyllithium, hergestellt durch Reaktion equimolarer Mengen Diphenylethylen und n-Butyllithium in THF, bei Raumtemperatur langsam zugetropft wurde. Die Verwendung eines langsamen Initiators kann unter idealen Bedingungen eine maximale Polydispersität von $M_w/M_n = 1.35$ erzeugen²⁸, deshalb wurde der Initiator langsam zugetropft. Es ist klar, daß bei dieser Methode die Reproduktion der Verteilung nur bei exaktem Einhalten der Tropfgeschwindigkeiten erreicht werden kann. Da aber im vorliegenden Fall die Reproduktion der Polymerverteilung von nur geringem Interesse war, wurde hierin keine große Beeinträchtigung des Ergebnisses gesehen. Das Polymer wurde anschließend aus Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Die Funktionalisierung des Rückgrates mit NBS wurde in Cyclohexan als Lösungsmittel durchgeführt. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, da das normalerweise verwendete Tetrachlormethan stark giftig ist. Polare Lösungsmittel scheiden aus, da in diesen eine Bromierung der Phenylringe als Konkurrenzreaktion zu erwarten ist. Benzol und Toluol scheiden wegen Giftigkeit und der bromierbaren Methylgruppe aus. Zu einer 10 Gew% Lösung des Polymeren in Cyclohexan wurde die für den Bromierungsgrad berechnete Menge an NBS und etwa 2 Gew% (bezogen auf NBS) Benzoylperoxid (BPO) zugegeben. Die Lösung wurde sorgfältig entgast, und 3-4h bei 60°C gerührt. Anschließend wird das Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel abrotiert, das Polymer in THF aufgenommen, aus Methanol ausgefällt und getrocknet.

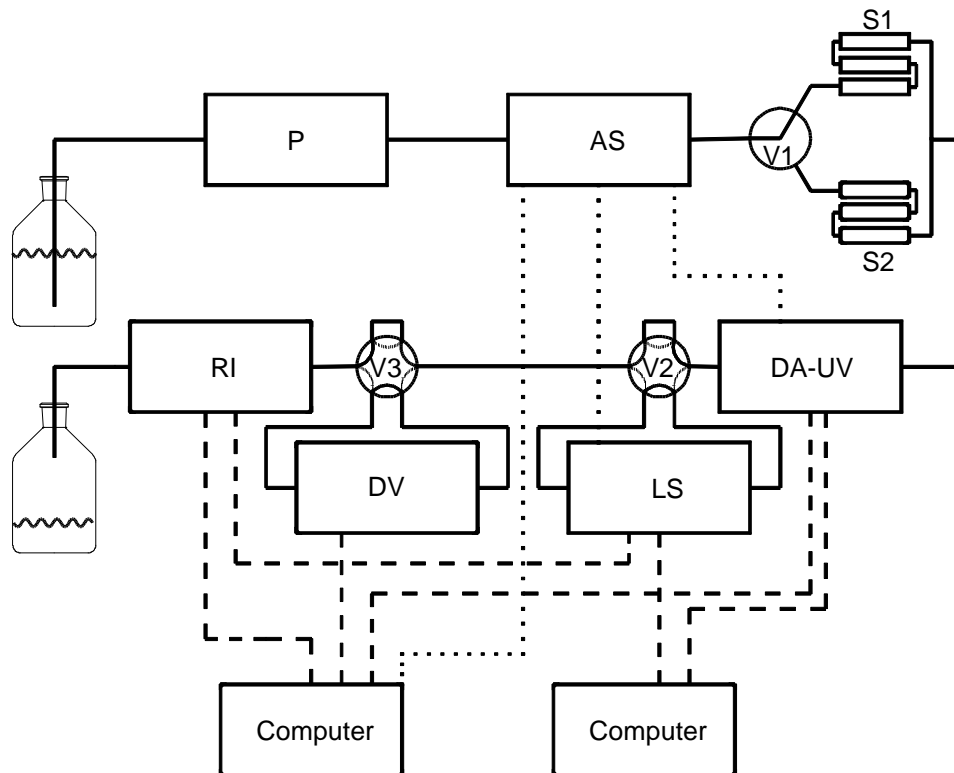
Für die Synthese der Seitenketten wurden diese in 30% Lösung des Monomeren in Cyclohexan bei 40°C polymerisiert. Ein leichter Überschuß an PPE relativ zur berechneten Menge wurde in THF gelöst, und mit DPHLi-Lösung in THF bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Die PPE-Lösung wird zur Lösung des lebenden Polymeren gegeben, wodurch man eine blaugüne bis tiefblaue Lösung erhält. Das Gesamtvolumen an THF wurde etwa doppelt so groß wie das Volumen der Cyclohexan Lösung gewählt, so daß man nun eine etwa 10 Gew% Lösung der lebenden Seitenketten hat.

Das bromierte Polymer wurde in THF gelöst, wobei eine Konzentration von 1 Gew% nicht überschritten wurde. Anschließend wurde sorgfältig entgast, und bei Raumtemperatur die Lösung der lebenden Seitenketten tropfenweise zugegeben, so daß die Lösung nahezu entfärbt war, bevor die nächste Menge an Seitenketten zugefügt wurde. Das Zutropfen wurde beendet, wenn eine schwache Grünfärbung der Lösung für mehr als 10 Minuten erhalten blieb. Die Lösung wurde dann mit Methanol terminiert und anschließend das Polymer aus Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

4.2 Charakterisierung

Für die Charakterisierung der Proben bezüglich der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen wurde im wesentlichen die GPC verwendet. Auch die Bestimmung der Endgruppenfunktionalität der Makromonomere wurde mittels GPC durchgeführt.

4.2.1 Aufbau der verwendeten GPC-Anlage



Schema 4-4: Aufbau der verwendeten GPC-Anlage; — Eluentenverlauf; - - - Datenleitungen; ····· Steuerleitungen

Die verwendete GPC-Anlage ist in Schema 4-4 dargestellt. Sie besteht aus einem Lösungsmittelvorratsgefäß (THF), einer Pumpe (P), Autosampler (AS), Säulenumschaltventil (V1), den Säulensätzen (S1,S2) 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 Tabelle 4-1 beschrieben.

Die Datenerfassung der 4-UV Kanäle sowie des Differentialrefraktometers und der Signale des Viskosimeters wurde mit Hilfe eines handelsüblichen Auswertesystems der Firma Polymer Standards Service durchgeführt. Die Daten des Lichtstreugerätes und des Refraktometers wurden mit dem Softwarepaket Winastra Version. 4.1 der Firma Wyatt Technology erfaßt. Die Spektren des Diodenarraydetektors wurden mittels eines Terminal-Programms unter Windows erfaßt, und mit

Tabelle 4-1 Beschreibung der Komponenten der verwendeten GPC-Anlage

	Obelix (S1)	Idefix (S2)
Lösungsmittel	THF	
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
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 10 ³ Å, 30 cm 10 ² Å, 60 cm 10 ² Å, 60 cm
Auflösung, theor. Böden/m	47000	
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	

einem selbstgeschriebenen Programm in ein Format konvertiert, welches von Tabellenkalkulationsprogrammen gelesen werden kann.

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 Quellungsständen 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 wurde ausschließlich der Säulensatz Obelix verwendet.

4.2.2 Bestimmung der Funktionalität der Makromonomeren

Die Bestimmung der Funktionalität der Makromonomeren wurde UV-spektroskopisch mittels Diodenarraydetektor durchgeführt. Dies hat den Vorteil, daß eventuell vorhandene UV-aktive Verunreinigungen chromatographisch abgetrennt werden und so die Auswertung nicht stören. Für die spezifische Extinktion des Makromonomeren, $\epsilon_{sp,MM}$, kann angenommen werden, daß sie sich additiv aus der Extinktion der Endgruppe und der Polymerkette zusammensetzt. Vernachlässigt man den Massenanteil der Vinylbenzyleinheit gegenüber dem Massenanteil des Polymeren, der bei einem Polymerisationsgrad von 50 bei ca. 2% liegt, so gilt

$$\epsilon_{sp,MM}(\lambda) = \epsilon_{sp,P}(\lambda) + \frac{f \cdot \epsilon_{m,EG}(\lambda)}{M_n} \quad 4-1$$

$\epsilon_{sp,MM}$	spezifischer Extinktionskoeffizient des Makromonomeren
$\epsilon_{sp,P}$	spezifischer Extinktionskoeffizient des unfunktionakisierten Precursors
$\epsilon_{m,EG}$	molarer Extinktionskoeffizient der Endgruppe (4-(2,2-Diphenylheptyl)-Styrol)
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes des Makromonomeren
f	Funktionalität des Makromonomeren

Bei Kenntnis des Molekulargewichtes des Makromonomeren, welches aus der GPC erhalten wird, sowie der spezifischen Extinktionen¹ des Precursors und des Makromonomeren und des molaren Extinktionskoeffizienten der Endgruppe, welche man aus konzentrationsabhängigen Messungen erhält, läßt sich nach Gleichung 4-1 die Funktionalität, f , bestimmen. Abb. 5-17 in Kapitel 5.2 zeigt eine Spektrenanpassung gemäß Gleichung 4-1, wobei nicht nur eine Wellenlänge, sondern das komplette UV-Spektrum angepasst wurde.

¹ Wurden nicht die kompletten Spektren des Diodenarraydetektor ausgewertet, sondern dieser nur als Mehrkanal UV-detektor verwendet, so wurde nicht mit den Extinktionskoeffizienten, sondern mit geräteabhängigen Responsefaktoren gearbeitet. Diese unterscheiden sich von den Extinktionskoeffizienten aber lediglich um einen Faktor, sodaß die Gleichungen im Wesentlichen erhalten bleiben.

4.2.3 Charakterisierung der Kammpolymeren durch GPC mit UV/RI-Mehrfachdetektion

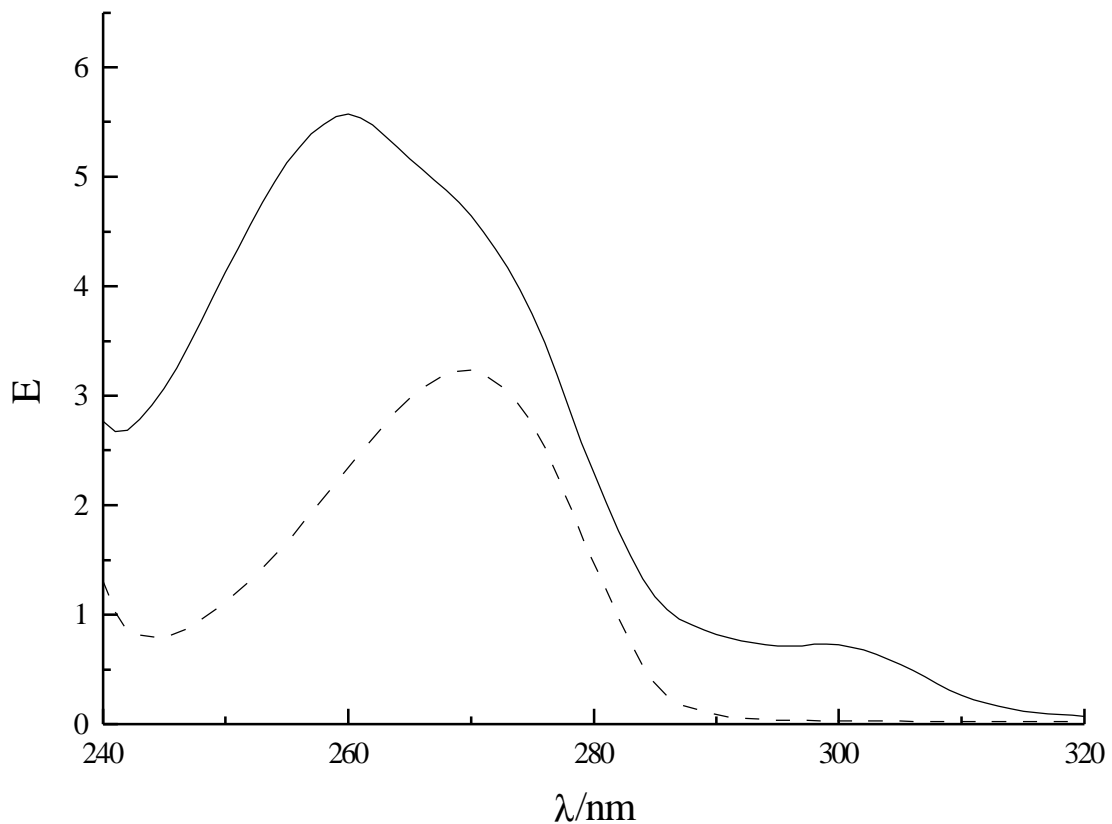


Abb. 4-1: UV-Spektren von reinem (- - -) und PPE-gelabeltem (—) Poly(p-methylstyrol) ($M_n = 15000$) bei gleicher Konzentration

Gemäß dem Ziel der Arbeit, eine streifenweise Charakterisierung der Kammpolymeren vorzunehmen, wurden die Seitenketten durch geeignete Monomere (Vinylnaphthalin oder PPE) gelabelt. Da der Massenanteil des Vinylnaphthalin bzw. PPE sehr gering ist, kann ein Einfluß auf das RI-Signal vernachlässigt werden. Abb. 4-1 zeigt die UV-Spektren von reinem Rückgratpolymer (reines Poly(p-methylstyrol)) und von PPE-gelabelten Seitenketten.

Unter der Annahme der Additivität der Extinktionen von Seitenketten und Rückgrat ergibt sich für die Extinktion, $E_{K,i}(\lambda)$, des Kammpolymeren im Streifen i bei der Wellenlänge λ

$$E_{K,i}(\lambda) = c_i \left[w_i \cdot \epsilon_{sp,SK}(\lambda) + (1 - w_i) \cdot \epsilon_{sp,BB}(\lambda) \right] \quad 4-2$$

$\epsilon_{sp,SK}(\lambda)$, $\epsilon_{sp,BB}(\lambda)$ sind dabei die spezifischen Extinktionskoeffizienten der Seitenketten und des Rückgrats bei der Wellenlänge λ , c_i die Polymerkonzentration und w_i der Massenanteil der Seitenketten im Streifen i . Bei Kenntnis der spezifischen Extinktionskoeffizienten der Seitenketten und des Rückgrates, die leicht durch Messungen bei mehreren Konzentrationen erhalten werden, lassen sich gemäß Gleichung 4-2 die Konzentration des Polymeren in jedem Streifen i , sowie der Massenanteil

an Seitenketten in diesem Streifen, w_i , bestimmen, wenn mindestens 2 Wellenlängen zur Verfügung stehen. Die Analyse wird um so genauer, je stärker sich die Extinktionskoeffizienten unterscheiden. Da die Form der UV-Spektren von Seitenketten und Rückgratpolymer sich nicht sehr unterscheiden, wurden vier Wellenlängen zur Bestimmung herangezogen. Das Gleichungssystem nach Gleichung 4-2 mit vier Meßwerten und zwei Unbekannten ist dann überbestimmt. Eine Regressionsanalyse ermöglicht eine Berechnung der Parameter w_i und c_i , so daß eine optimaler Anpassung aller Signale erhalten wird. Hierzu wurden die 4 UV-Wellenlängen aus dem GPC-Programm exportiert, und die Parameter streifenweise mit einem selbst entwickelten Programm aus den UV-Signalen ermittelt. In einigen Fällen wurden für verschiedene Elutionsvolumina mit Hilfe eines Diodenarray-Detektors das UV-Spektrum des chromatographischen Streifens aufgenommen. In analoger Weise wie oben beschrieben, kann das komplette Spektrum¹ ebenfalls mit Hilfe der Spektren der Seitenketten und des Rückgrates angepaßt werden.

4.2.4 Charakterisierung durch GPC-Lichtstreuung

4.2.4.1 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.^{29,30}

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

$$R(\theta) = \frac{I(\theta) \cdot r^2}{I_0} = K \cdot c \cdot M \quad 4-3$$

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad 4-3 a$$

¹ Da der verwendete Diodenarraydetektor eine spektrale Auflösung von 5nm besitzt, und die dazwischen liegenden Wellenlängen interpoliert werden, wird bei der Darstellung des UV Spektrums eine größerer Datenpunktzahl vorgespiegelt als tatsächlich vorhanden ist. Für die Auswertung genügt es deshalb, ohne Reduzierung des Informationsgehaltes nur jede 5. Wellenlängen zu verwenden.

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 eingestrahnten Lichtes im Vakuum
N_L	Loschmidtsche 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

$$R(\theta) = K \cdot c \cdot M (1 - A_2 \cdot c \cdot M + \dots) \quad 4-4$$

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

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \frac{\mu^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad 4-5$$

$$\mu = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad 4-5a$$

$\langle R_g^2 \rangle$ 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 Gleichung 4-4 über in

$$R(\theta) = KcMP(\theta)[1 - 2A_2 McP(\theta)] \quad 4-6$$

wobei Terme mit höherer Potenz als zwei vernachlässigt werden. Durch Entwicklung in einer Potenzreihe erhält man aus Gleichung 4-6 die bekannte Gleichung

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P^{-1}(\theta)}{M} + 2A_2 \cdot c \quad 4-7$$

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 $\left\langle R_g^2 \right\rangle_z$ ersetzt werden.

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P_z^{-1}(\theta)}{M_w} + 2A_2 \cdot c \quad 4-8$$

Gleichung 4-7 bzw. Gleichung 4-8 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 $\mathbf{q}=0$ 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 \mathbf{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 $\mathbf{q}=0$ das Quadrat des Trägheitsradius $\left\langle R_g^2 \right\rangle_z$ 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-Lichtstreuungskopplung 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.

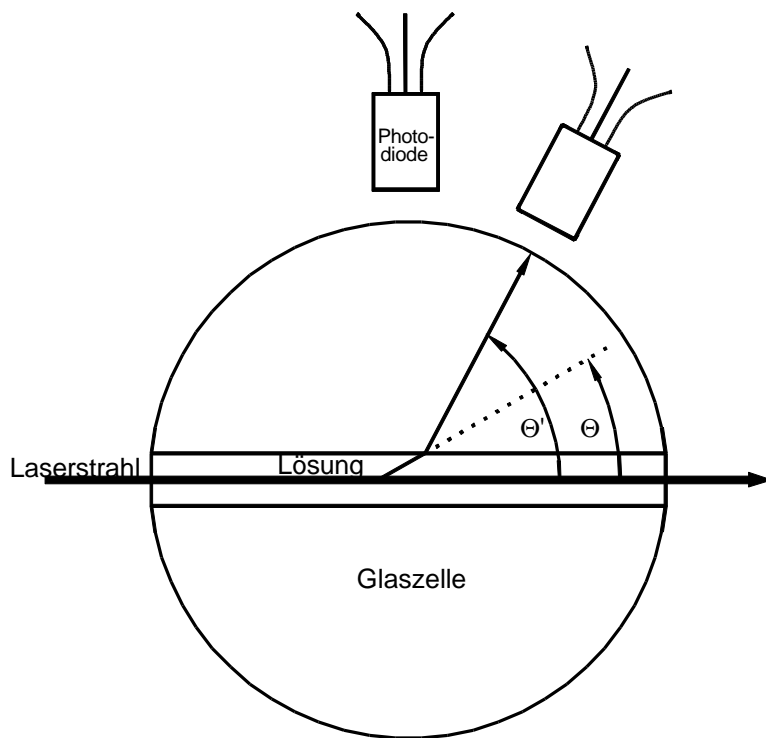


Abb. 4-2: Durchflußzelle des verwendeten Lichtstreugerätes. Man beachte, daß Detektorwinkel θ' und Streuwinkel θ wegen Brechungseffekten beim Übergang von Lösung auf Glas, nicht identisch sind.

4.2.4.2 Aufbau und Funktion einer GPC-Lichtstreuungskopplung

Bei einer konventionellen Lichtstreuungsmessung 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-Lichtstreuungskopplung und die Besonderheiten, die mit einem solchen Aufbau verbunden sind, dargestellt werden. Eine guter Übersichtsartikel über die Anwendung und Möglichkeiten der Vielwinkeldetektion mit und ohne Kopplung der GPC wurde von Wyatt geschrieben.¹⁶

Im Falle einer Vielwinkellichtstreuung durchfließt das von der chromatographischen Säule kommende Eluat eine Glazelle, die von mehreren Photodioden umgeben ist (s. Abb. 4-2). Die fließende

Lösung wird mit einem Laser durchstrahlt, und die Streulichtintensitäten werden durch die 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_i , und des spezifischen Brechungsinkrements des Polymeren, dn/dc , auf deren Bestimmung weiter unten eingegangen wird, lassen sich nun unter Vernachlässigung des Termes A_2c gemäß Gleichung 4-7 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_i , 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 Trägheitsradius¹ berechnet werden.

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i} \quad \langle R_g^2 \rangle_n = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2 / M_i}{\sum c_i / M_i} \quad 4-9$$

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} \quad \langle R_g^2 \rangle_w = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i} \quad 4-9 \text{ a}$$

$$M_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad \langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad 4-9 \text{ b}$$

Da wir für die Auswertung die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität, die über den Term A_2c 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 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 Lichtstremessungen hingegen werden üblicherweise Konzentrationen von 1-10 g/l eingesetzt. Abb. 4-3 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

¹ 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.

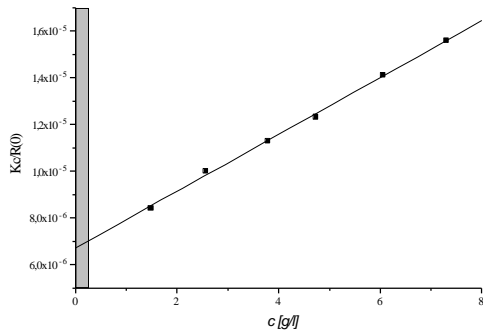


Abb. 4-3: Auftragung von $Kc/R(0)$ als Funktion der Konzentration für eine Poly(p-Methystyrol)-Probe in THF. $M_w=149000$ g/mol; $A_2=6 \cdot 10^{-4}$ mol·cm³/g²
Die graue Schattierung korrespondiert zu typischen Konzentrationen bei GPC-LS-Messungen

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

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

4-10

Eine Abschätzung des Fehlers, der sich bei Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit ergibt, erhält man aus Gleichung 4-8. 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

Abb. 4-4 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 Konzen-

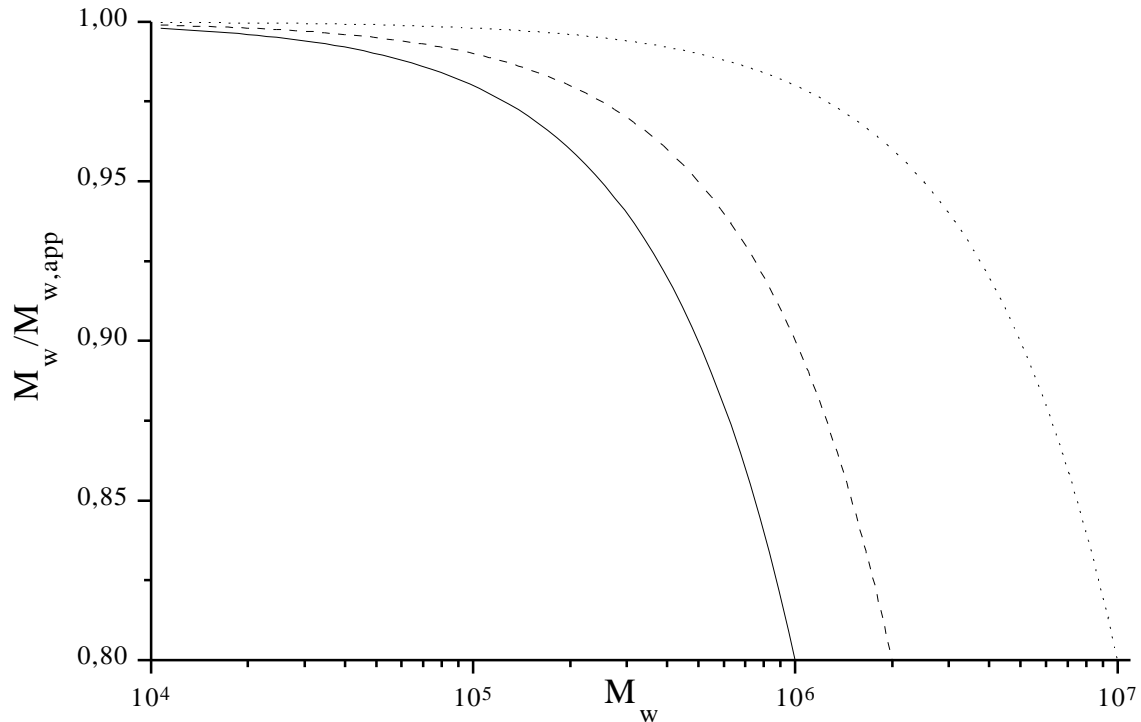


Abb. 4-4: Fehler durch Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität als Funktion von M_w , für verschiedene Werte A_2c ; ————— $A_2c=1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$;
 - - - $A_2c=5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$;
 ····· $A_2c=1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$

trationen 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 Lichtstreuungsergebnisse benötigt wird, wird üblicherweise mit einem Differentialrefraktometer durchgeführt. Das Signal des Differentialrefraktometers ist dabei gegeben durch

$$RI_i = k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right) \cdot c_i$$

Bei Kenntnis der Gerätekonstanten, k_{RI} , welche i.A. lösungsmittelabhängig ist, und dem Brechungsincrement 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 Brechungsincrement 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

$$c_i = \frac{RI_i \Delta V}{\sum RI_i \Delta V} \cdot \frac{m_{inj}}{\Delta V} = \frac{RI_i}{\sum RI_i} \cdot \frac{m_{inj}}{\Delta V} \quad 4-12$$

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der ersten dieser drei Möglichkeiten gearbeitet. Dazu wurde die Gerätekonstante durch Injektionen verschiedener Konzentrationen von Polystyrol bestimmt, wobei für das Brechungsincrement von Polystyrol in THF ein Wert von $0.184 \text{ cm}^3/\text{g}$ zu Grunde gelegt wurde³¹. Für eine Serie von linearen Polymethylstyrolproben wurden dann ebenfalls Konzentrationsreihen vermessen, und mit Hilfe der Gerätekonstanten ein mittlerer Wert von $0.170 \text{ cm}^3/\text{g}$ für das Brechungsincrement von Poly(p-methylstyrol) bestimmt. Dieser Wert wurde für alle Messungen von Poly(p-methylstyrol)-Proben verwendet. Es zeigt sich, daß bei analoger Bestimmung der Brechungsincremente der verzweigten Proben ein Mittelwert von $0.171 \text{ cm}^3/\text{g}$ gefunden wird, d.h. die durchgängige Verwendung des Wertes 0.170 erscheint gerechtfertigt. Das Refraktometer arbeitet bei 950 nm , während das Brechungsindexinkrement bei 633 nm benötigt wird. Da jedoch die Dispersionen von Polystyrol und Poly(p-methylstyrol) auf Grund der ähnlichen UV-Spektren sehr ähnlich sein sollte, kann von einem nur geringen Fehler bei der verwendeten Methode ausgegangen werden. Zusätzlich wurde für drei lineare Proben das Brechungsincrement mit einem hochempfindlichen Refraktometer³² am Max-Planck-Institut für Polymerforschung bei der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ bestimmt. Die 3 Messungen ergeben einem Mittelwert von $0.177 \text{ cm}^3/\text{g}$ und sind damit in guter Übereinstimmung mit den selbst bestimmten Werten. Wie weiter unten gezeigt wird, sind Durchflußlichtstremessungen in Verbindung mit einem Differentialrefraktometer weniger anfällig gegen Fehler im Brechungsincrement als konventionelle Messungen.

Verwendet man einen RI-Detektor mit bekannter Gerätekonstante und verwendet einen gemessenen Wert für das Brechungsincrement dn/dc so läßt sich nach Gleichung 4-11 die Konzentration im Streifen bestimmen. Setzt man die so bestimmte Konzentration in Gleichung 4-7 ein so erhält man aus der Extrapolation auf den Streuwinkel $q=0$ und für kleine Konzentrationen

$$M_i = \frac{R_i(0)}{K \cdot c_i} = \frac{R_i(0)}{K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \cdot RI_i/k_{RI}} \quad 4-13$$

$$M_w = \frac{\sum M_i \cdot c_i}{\sum c_i} = \frac{\sum R_i(0) / K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\sum RI_i / \left(k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)\right)} = \frac{k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \sum R_i(0)}{K' \sum RI_i} \quad 4-14$$

Die Konstante $K' = K / \left(\frac{dc}{dn}\right)^2 = 4\pi^2 \cdot n_0^2 / (\lambda_0^4 \cdot N_L)$ ist unabhängig vom Polymeren. Ein Vergleich von Gleichung 4-14 und Gleichung 4-8 in Verbindung mit Gleichung 4-3a 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. Gleichung 4-13). Auf Grund der geringeren Anfälligkeit der Molekulargewichte vom Brechungsinkrement wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit dieser Auswertemethode der Vorzug gegenüber einer Auswertung mit injizierter Masse und gemessenem Brechungsinkrement gegeben.

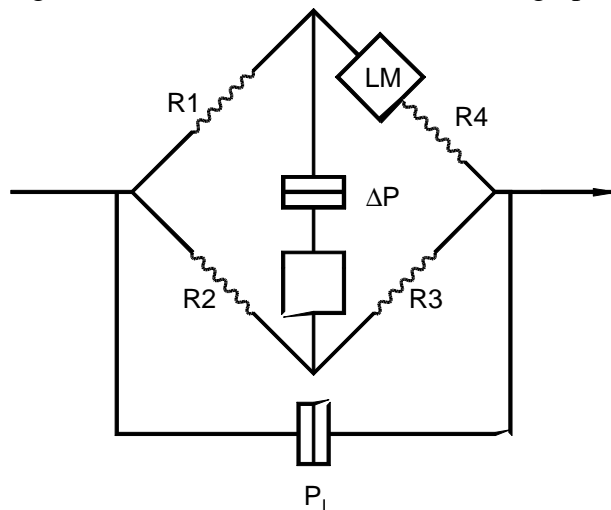
4.2.5 Charakterisierung durch GPC-Viskositätskopplung

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. Benoît¹⁴ 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, und eine Eichkurve von $\log([\eta]M)$ gegen das Elutionsvolumen wird 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 unbekanntenen 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 mit einer linearen Probe eines Polymeren leicht erkennen, ob eine andere Probe verzweigt ist, da diese bei gleichem V_e eine geringere Viskosität zeigen sollte.

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.³³ 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.^{17, 34-36}

Das verwendete Differentialviskosimeter der Firma Viskotek besteht aus vier Kapillaren mit gleichem Flußwiderstand, die, wie in Schema 4-5 dargestellt, in Form einer Wheatstone'schen Brücke angeordnet sind. Das von der chromatographischen Säule kommende Eluat wird geteilt, und die



Schema 4-5: 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 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_I . Es läßt sich zeigen,³⁴⁻³⁶ daß man aus den beiden Druckdifferenzen die spezifische Viskosität der Lösung erhält als

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4\Delta P}{P_I - 2\Delta P} \approx \frac{4\Delta P}{P_I} \quad 4-15$$

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

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta](1 + k_H \cdot [\eta] \cdot c + \dots) \quad 4-16$$

k_H ist dabei die Huggins-Konstante. Zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität muß die Meßgröße $\frac{\eta_{sp}}{c}$ auf die Konzentration $c=0$ extrapoliert werden. Ebenso wie im Falle der GPC-

Lichtstrekopplung sind auch bei der GPC-Viskositätskopplung die Konzentrationen im Detektor so gering, daß man den zweiten Term in Gleichung 4-16 vernachlässigen kann. Unter diesen Bedingungen erhält man direkt aus der spezifischen Viskosität, $h_{sp,i}$, und der Konzentration, c_p , die intrinsische Viskosität, $[\eta]$. Die Konzentrationsbestimmung durch einen RI-Detektor wurde schon in Kap. 4.2.4.2 erläutert. Auch für die Viskositätsmessungen wurde die Detektorkonstante, k_{RI} , die gemäß Gleichung 4-11 die Berechnung der Konzentration aus dem Refraktometersignal beschreibt, für PMeSt ermittelt, und dann mit dieser die Konzentrationen bestimmt.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte der verzweigten Polymeren mittels GPC-DV wurde mit den linearen Poly(p-methylstyrol)-Proben eine universelle Eichkurve erstellt, indem für die engen Standards die gemessene intrinsische Viskosität mit den aus der Lichtstreuung erhaltenen Molekulargewicht multipliziert, und der Logarithmus des Produktes als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen wurde. Für die sehr hohen Molekulargewichte waren keine geeigneten engverteilten Poly(p-methylstyrol)-Proben vorhanden. Hier wurden zwei breitverteilte Proben in der GPC-Lichtstreuung als auch mittels GPC-LS vermessen. Aus den Lichtstremessungen lassen sich zu verschiedenen Elutionsvolumina die Molekulargewichte erhalten. Die Kombination der Lichtstreu-ergebnisse mit den Viskositätswerten erlaubt die Erstellung einer Mark-Houwink-Beziehung, aus welcher sich dann zu den den Elutionsvolumina zugeordneten Molekulargewichten die intrinsischen Viskositäten berechnen lassen.

4.3 Computersimulationen von Kammpolymeren

Um den Einfluß der Lösungsmittelqualität, und damit den Einfluß des ausgeschlossenen Volumens auf die relativen Dimensionen von Kammpolymeren abzuschätzen, wurden Computersimulationen als geeignetes Mittel betrachtet. Während lineare Ketten und Sternpolymere durch Computersimulationen schon ausgiebig untersucht wurden, sind Computersimulationen über Kammpolymere noch relativ selten. Gallacher und Windwer³⁷ beschreiben 1966 die Untersuchung von Kammpolymeren durch Computersimulationen auf einem Diamantgitter. Die von ihnen simulierten Kammpolymere weisen maximal 200 Rückgratsegmente auf, die Länge der Seitenketten variiert zwischen 3 und 7. Sie zeigen, daß die relative Kontraktion des verzweigten Polymeren durch den Einfluß des ausgeschlossenen Volumens verringert wird. McCrackin und Mazur³⁸ untersuchten das Verhalten von Kammpolymeren unter Θ -Bedingungen auf einem kubischen Gitter. Ihre Ergebnisse zeigen, daß unter Θ -Bedingungen Kammpolymere einen größeren g -Wert zeigen, als man unter der Annahme Gauß'scher Abstandsverteilungen erwartet. In der Nähe des Θ -Punktes ist jedoch das Kammpolymer weniger gequollen als ein entsprechendes lineares Polymer. Während in der Arbeit von McCrackin und Mazur die Variation des Molekulargewichtes durch gleichzeitige Vergrößerung von Rückgrat, Seitenketten und Seitenkettenabstand bei konstanter Seitenkettenanzahl erfolgt, variiert Lipson^{39,40} in ihrer Simulation das Molekulargewicht durch Variation der Seitenkettenanzahl und der Rückgratlänge. Ihre Untersuchung über Kammpolymere auf einem Diamantgitter simulieren jedoch ein gutes Lösungsmittel. Auch in ihrer Untersuchung sind die g -Werte größer, als unter der Annahme Gauß'scher Abstandsverteilungen vorhergesagt wird. Da in der Untersuchung von Lipson

eine Variation des Seitenkettenabstandes gekoppelt ist mit einer Variation der Seitenkettenlängen, wurde beschlossen, eigene Simulationen auszuführen, um den Effekt des Molekulargewichtes bei konstanter Seitenkettenlängen und Seitenkettenabstand zu untersuchen, da dies als das Modell angesehen wurde, welches am besten mit den hergestellten Proben korreliert.

4.3.1 Grundsätzliches zu Computersimulationen

Prinzipiell ist die Simulation von Polymerketten ein recht einfaches Problem, wenn man die Ketten auf einem Gitter simuliert. Die einfachste Methode für eine solche Simulation besteht darin, daß man von einem Startpunkt ausgehend nach dem Zufallsprinzip einen benachbarten Gitterplatz auswählt, und dort das nächste Zentrum plaziert. Läßt man dabei alle benachbarten Gitterplätze zu, so spricht man von einem random walk (RW). Erlaubt man alle Gitterplätze außer dem, auf welchem sich das vorletzte Zentrum befindet, verhindert also ein Zurückfallen der Kette, so spricht man von einem non reversal random walk (NRRW). Interessiert man sich für den Grenzfall des guten Lösungsmittels, bei dem man das volle ausgeschlossene Volumen berücksichtigen muß, so wird nach der Erzeugung der Kette überprüft, ob die Kette physikalisch sinnvoll ist, d.h. ob kein Gitterpunkt von mehr als einem Zentrum belegt ist. Im Falle einer physikalisch sinnvollen, weil überlappungsfreien Konformation (self avoiding walk, SAW), wird diese Konformation zur Mittelung der interessierenden Eigenschaft herangezogen. Kann man den unterschiedlichen Konformationen unterschiedliche Energien zuordnen, so wird die Eigenschaft der Konformation dabei entsprechend ihrem Boltzmann-Faktor gewichtet. Ist die Konformation physikalisch nicht sinnvoll, weil sich Zentren am gleichen Gitterpunkt befinden, so wird die Kette verworfen, und ein Versuch zur Konformationserzeugung gestartet. Dieses einfache Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß der Anteil der physikalisch sinnvollen Ketten relativ zur Gesamtzahl aller erzeugten Ketten mit steigender Segmentzahl exponentiell abnimmt (Bei einer linearen Kette mit 100 Segmenten liegt die Akzeptanzrate bei ca. 3%). Da eine hohe Anzahl an physikalisch sinnvollen Konformationen benötigt wird, um einen möglichst signifikanten Mittelwert zu erhalten, wächst die Rechenzeit bei diesem Verfahren mit steigender Kettenlänge sehr schnell an. Um das Problem der geringen Akzeptanzraten zu umgehen, wurde ein modifizierter Algorithmus entwickelt, der bei jedem Schritt nur die Gitterplätze erlaubt, die noch von keinem der vorher erzeugten Segmente besetzt sind (inversely restricted Monte Carlo oder Rosenbluth Rosenbluth (RR)-Algorithmus). Da jedoch dadurch die letzten Zentren in ihren möglichen Anordnungen stärker eingeschränkt sind als die zuerst erzeugten Zentren, wird jeder Konformation ein Wichtungsfaktor zugewiesen, der zu einer „Gleichbehandlung“ aller Konformationen führen soll⁴¹. Beim RR-Algorithmus ist damit eine hohe Akzeptanzrate gegeben, da alle Ketten in die Mittelung einbezogen werden, abgesehen von den wenigen Fällen, bei welchem kein neues Segment angelagert werden kann, da alle benachbarten Gitterplätze belegt sind. Eine genauere Untersuchung des RR-Algorithmus deutet allerdings darauf hin, daß die Signifikanz der Resultate mit steigender Kettenlänge exponentiell abnimmt⁴². Ein Grund dafür liegt darin, daß wenige Ketten mit sehr großem Wichtungsfaktor den Mittelwert extrem beeinflussen können.

Eine andere Möglichkeit, die Akzeptanzrate der gebildeten Ketten zu erhöhen, bietet der Pivot-Algorithmus. Im Unterschied zu den bisher genannten Verfahren handelt es sich beim Pivot-Algorithmus um ein dynamisches Verfahren, bei welchem die neue Konformation aus der vorhergehenden Konformation erzeugt wird. Ausgehend von einer überlappungsfreien Konformation wird eine

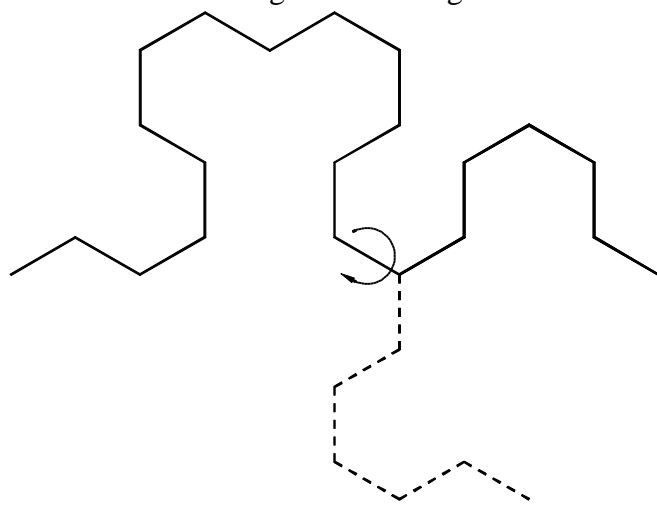


Abb. 4-5: 2-Dimensionale schematische Darstellung der Konformationserzeugung beim Pivot-Algorithmus

zufällig gewählte Bindung als Drehachse gewählt. Alle Segmente auf der einen Seite der Drehachse werden nach dem Zufallsprinzip um 120 oder 240° um die gewählte Achse gedreht (Diamantgitter), während die anderen Segmente in ihrer Lage unverändert bleiben. Ist die neue Konformation energetisch gleichwertig oder günstiger ($E_{neu} \leq E_{alt}$), so wird sie für die Mittelung herangezogen. Ist die neue Konformation energetisch weniger günstig als die alte Konformation ($E_{neu} > E_{alt}$), so wird sie mit einer Wahrscheinlichkeit entsprechend dem Boltzmann-Faktor der Energiedifferenz akzeptiert (Metropolis

Kriterium)⁴³. D.h. die neue Konformation wird akzeptiert, wenn eine Zufallszahl aus dem Bereich [0..1] einen Wert liefert, der kleiner ist als $\exp\{-(E_{neu} - E_{alt})/kT\}$. Andernfalls wird der alte Zustand wieder hergestellt, und die alte Konformation erneut gezählt. Die so erzeugte Konformation wird nun Ausgangspunkt einer neuen Drehbewegung. Für athermische Ketten, reduziert sich dies auf Akzeptieren der neuen Konformation, wenn sie überlappungsfrei ist, und Wiederherstellen der alten Konformation, wenn die neue Konformation zu Mehrfachbelegung von Gitterplätzen führt. Durch die Erzeugung der vorhergehenden Konformation aus einer bereits bestehenden Konformation sind die Konformationen, im Gegensatz zu den statischen Methoden, nicht mehr unabhängig voneinander, sondern korreliert. Dies muß bei der Ermittlung des statistischen Fehlers berücksichtigt werden⁴⁴. Es konnte gezeigt werden^{45,46}, daß die Akzeptanzraten des Pivot-Algorithmus sowohl für lineare als auch für Sternpolymere hoch sind, und nur leicht mit dem Molekulargewicht abnehmen (Für lineare Ketten mit 100 Segmenten liegt die Akzeptanzrate bei ca. 76%, selbst bei 10000 Segmenten sind noch ca. 45% der Drehversuche erfolgreich).

Da beim Pivot-Algorithmus jede Konformation aus einer bestehenden überlappungsfreien Konformation hervorgeht und von dieser beeinflusst ist, muß man bei der Wahl der Startkonformation dafür sorgen, daß diese schon eine gute Wahl für eine Gleichgewichtskonformation darstellt. Die überlappungsfreie Ausgangskonformation kann z.B. erhalten werden aus einem random walk, den man mit geeigneten Verfahren bis zum ersten self avoiding walk relaxieren läßt. Die statistischen Eigenschaften solcher first self avoiding walks (FSAW), erhalten mit verschiedenen Relaxationsalgorithmen, wurden von Zifferer für lineare Ketten untersucht⁴⁷. Man kann auch mit einer vollständig gestreckten Konformation beginnen, und läßt diese durch geeignete Verfahren, wie z.B. Pivot-

Rotationen relaxieren, bis der Einfluß der vollständigen Streckung als nicht mehr vorhanden angenommen werden kann⁴⁵.

4.3.2 Beschreibung des verwendeten Algorithmus

Die günstigen Akzeptanzraten und die guten Ergebnisse, die mit Hilfe des Pivot-Algorithmus für lineare Ketten und Sternpolymere erhalten wurden, ließen den Pivot-Algorithmus als geeignet erscheinen, um auch für Kammpolymere mit den vorhandenen Rechnerkapazitäten gute Ergebnisse zu erhalten. Hierzu wurde ein Programm entwickelt, welches für lineare Ketten, als auch für Kammpolymere bei denen die Seitenketten an verschiedenen Positionen des Rückgrates befestigt sind Abschätzungen für den Trägheitsradius als auch den hydrodynamischen Radius des Moleküls erlauben. Im Laufe der Zeit wurden zusätzliche Berechnungen anderer Eigenschaften implementiert, z.B. End-zu- End-Abstände des Rückgrates, oder der Seitenketten. Auf Grund der Rechnerkapazitäten wurden diese neuen Berechnungen nicht für alle Strukturen wiederholt.

Im folgenden soll eine kurze Erläuterung über den verwendeten Algorithmus gegeben werden.

Alle Simulationen wurden auf einem Diamantgitter durchgeführt. Die Startkonformation wurde vom Koordinatenursprung ausgehend durch einen NRRW erzeugt, bis eine aus N Zentren bestehende Kette erzeugt war. Dabei wurde zuerst das lineare Rückgrat aufgebaut, und dann an den für die Seitenketten vorgesehenen Positionen die Seitenketten durch NNRWs angefügt. Dabei ist darauf zu achten, daß für das erste Zentrum einer jeden Seitenkette nur zwei mögliche Positionen erlaubt sind, da die beiden anderen Tetraederpositionen schon durch Segmente des Rückgrates belegt sind. Anschließend wurde der Konformation erlaubt, bis zu einer überlappungsfreien Konformation zu relaxieren. Hierzu wurde anfänglich der Pivot-Algorithmus verwendet, mit der Bedingung, daß die neue Konformation akzeptiert wird, wenn sie weniger oder gleich viele Überlappungen aufweist wie die alte Konformation. Später wurde dieser Relaxationsmechanismus mit einem Reptationsalgorithmus gekoppelt, da diese Mischung der Algorithmen schneller zu einer überlappungsfreien Konformation führt. Hierzu wurde durch eine Zufallszahl festgelegt, ob an einer bestehenden Konformation eine Pivotdrehung vorgenommen wird, oder eine Konformationsänderung durch Reptation erfolgen soll.

Bei dem Reptationsalgorithmus wurde das im Ursprung befindliche Zentrum entfernt, und die verbliebene Kette mit $(N-1)$ Zentren so verschoben, daß das ehemals zweite Zentrum nun im Ursprung zu liegen kommt. Das vorne "abgeschnittene" Rückgratzentrum wird nun am anderen Ende der Kette wieder angefügt, wobei von den 3 möglichen Positionen (die 4. Position ist durch das Verbot eines direkten Zurückfaltens ausgeschlossen) nur diejenigen zugelassen werden, welche noch nicht durch ein anderes Zentrum belegt sind. Fand sich keine freie Position, so wurde eine der 3 möglichen Positionen willkürlich ausgewählt, und das Zentrum dorthin versetzt, wobei nun wiederum eine Überlappung erzeugt wurde. Befindet sich an dem "abgeschnittenen" Rückgratzentrum eine Seitenkette, so wird diese nun analog angesetzt. Dieses "Abschneiden" und Anfügen wird solange durchgeführt, bis das komplette Rückgrat einmal komplett umgesetzt ist. Im Gegensatz zur RR-

Algorithmen werden die Segmente immer an eine Kette angefügt, die von einer Segmentwolke umgeben ist, welche in guter Näherung der späteren SAW-Konformation entspricht. Beim RR-Algorithmus hingegen gilt dies nur für die letzten angefügten Zentren, während die ersten Zentren nahezu unbeeinflusst angesetzt werden.

Die erzeugte Konformation wird nun daraufhin getestet, ob die Anzahl der Doppelbelegungen kleiner oder gleich der Anzahl der Überlappungen der alten Konformation ist. Ist dies der Fall, so wird sie akzeptiert, ansonsten wird die alte Konformation wiederhergestellt. Es konnte für lineare Ketten gezeigt werden, daß die FSAWs, die durch Relaxation entweder mittels des Pivot-Algorithmus, oder mittels Reptation erhalten werden, für globale Eigenschaften wie den Trägheitsradius oder den End-zu-End Abstand der Kette, nahe an den Werten für SAWs liegen⁴⁷.

Nachdem man nun einen SAW mit Hilfe des oben beschriebenen Relaxationsverfahrens erhalten hat, kann man mit der Ermittlung der interessierenden Mittelwerte beginnen. Hierzu wurden mit Hilfe des Pivot-Algorithmus so lange überlappungsfreie Konformationen erzeugt, bis der Mittelwert des Trägheitsradius über viele Konformationen hinreichend konstant blieb. Hinreichende Konstanz wurde als erreicht angesehen wenn

$$\langle R_g \rangle_k = \left[0.95 \cdot \langle R_g \rangle_i, 1.05 \cdot \langle R_g \rangle_i \right] \quad k \geq i - 3 \cdot N$$

d.h. die Variation des mittleren Trägheitsradius über die letzten $3N$ Konformationen durfte nicht mehr als 5% betragen, wobei N die Anzahl der Zentren, $\langle R_g \rangle_k$ der Mittelwert des Trägheitsradius nach der k -ten Konformation ist (s. Abb. 4-7). Üblicherweise wurde hinreichende Konstanz der Trägheitsradien nach etwa $5N$ Konformationen erreicht. Der so erhaltene Mittelwert, $\langle R_g \rangle_i$, wurde gespeichert, ebenso alle anderen interessierenden Mittelwerte. Eine erneute Mittelwertbildung wurde gestartet, wobei als überlappungsfreie Ausgangskonformation die letzte Konformation verwendet wurde. Diese Verfahren wurde wiederholt, bis typischerweise 100 Mittelwerte erhalten waren. Die Mittelung dieser 100 Mittelwerte ergab dann den mittleren Trägheitsradius. Aus der Varianz kann, unter Berücksichtigung der Korrelation der Konformationen,⁴⁴ der mittlere Fehler abgeschätzt werden.

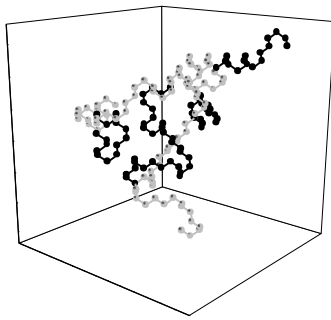


Abb. 4-6: Typische Gleichgewichtskonformation für ein Kammpolymer mit 5 Seitenketten der Länge 15 und einer Rückgratlänge von 90 Zentren. grau: Rückgratzentren; schwarz: Zentren der Seitenketten

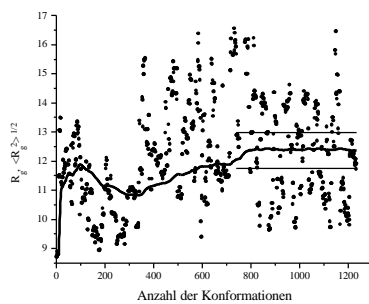


Abb. 4-7: Änderung des Mittelwertes des Trägheitsradius, $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, mit der Anzahl der erzeugten Konformationen für ein Kammpolymer mit 5 Seitenketten der Länge 15 und einer Rückgratlänge von 90 Zentren. — = $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$; • = Radius einer Konformation. Die beiden Geraden zeigen die 5% Toleranz des Mittelwertes, die über die letzten $3N = 495$ Konformationen eingehalten werden muß.

Es zeigt sich, daß der hydrodynamische Radius schneller gegen einen konstanten Grenzwert konvergiert als der Trägheitsradius, so daß das über den Trägheitsradius definierte Kriterium für hinreichende Konstanz keine negativen Auswirkungen auf den Fehler in der Berechnung des hydrodynamischen Radius hat.

Die Berechnung des Trägheitsradius einer Konformation wurde gemäß

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2 - \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i=1}^N r_i \right)^2 \quad 4-17$$

durchgeführt. Dabei ist r_i der Vektor vom ersten Zentrum der Kette (Ursprung) zum i -ten Zentrum der Kette³⁷.

Im "non-draining-limit", gilt für den Reibungskoeffizienten, Ξ , eines Polymermoleküls^{48, 3}

$$\Xi = \frac{3\pi\eta_0 N^2}{\sum_i \sum_{j>i} \langle r_{ij}^{-1} \rangle} \quad 4-18$$

Für den Zusammenhang zwischen dem Stokesradius, R_S , und dem Reibungskoeffizienten gilt

$$R_S = \frac{\Xi}{6\pi\eta_0} = \frac{2N^2}{\sum_i \sum_{j>i} \langle r_{ij}^{-1} \rangle} \quad 4-19$$

dabei bedeutet $\langle 1/r_{ij} \rangle$ der Mittelwert über alle Konformationen. Im Gegensatz zu Gleichung 4-17 muß für den hydrodynamischen Radius (Stokesradius) gemäß Gleichung 4-19 nicht eine Einfach- sondern eine Doppelsumme berechnet werden. Da dabei aber die Rechenzeit für die Berechnung der Doppelsumme mit der zweiten Potenz der Kettenlänge, N , zunimmt, wurde auf eine exakte Berechnung der Doppelsumme verzichtet und die Doppelsumme approximiert. Gleichung 4-19 beinhaltet eine zweifache Mittelwertbildung. Zum ersten über alle Konformationen, symbolisiert über die eckige Klammer, zum anderen über alle mögliche Abstände der Segmente des Moleküls, welche in der Doppelsumme erfaßt werden. Nach dem Vertauschen der Reihenfolge der Mittelwertbildung kann man erst die Bestimmung der Doppelsumme ausführen, und anschließend über alle Konformationen mitteln. An Stelle der Doppelsumme wurden für jede Konformation N zufällig gewählte Abstände $r_{i_k j_k}$, $k=1..N$, ausgewählt, und die Doppelsumme für die gegebene Konformation approximiert durch

$$\left\langle \frac{2 \cdot \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^{-1}}{N^2} \right\rangle \approx \left\langle \frac{\sum_{k=1}^N r_{i_k j_k}^{-1}}{N} \right\rangle \quad 4-20$$

Vergleiche der Ergebnisse, die aus der Einfachsumme erhalten werden, mit den exakten Ergebnissen der Doppelsummenberechnung zeigen, daß die Approximation nach Gleichung 4-20 keinen nennenswerten Fehler bewirkt.

Das Programm wurde getestet, indem für verschiedene Strukturen, z.B. lineare Ketten^{45,49}, Stern⁴⁶- und Kammpolymere³⁹, die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen wurden. Es zeigte

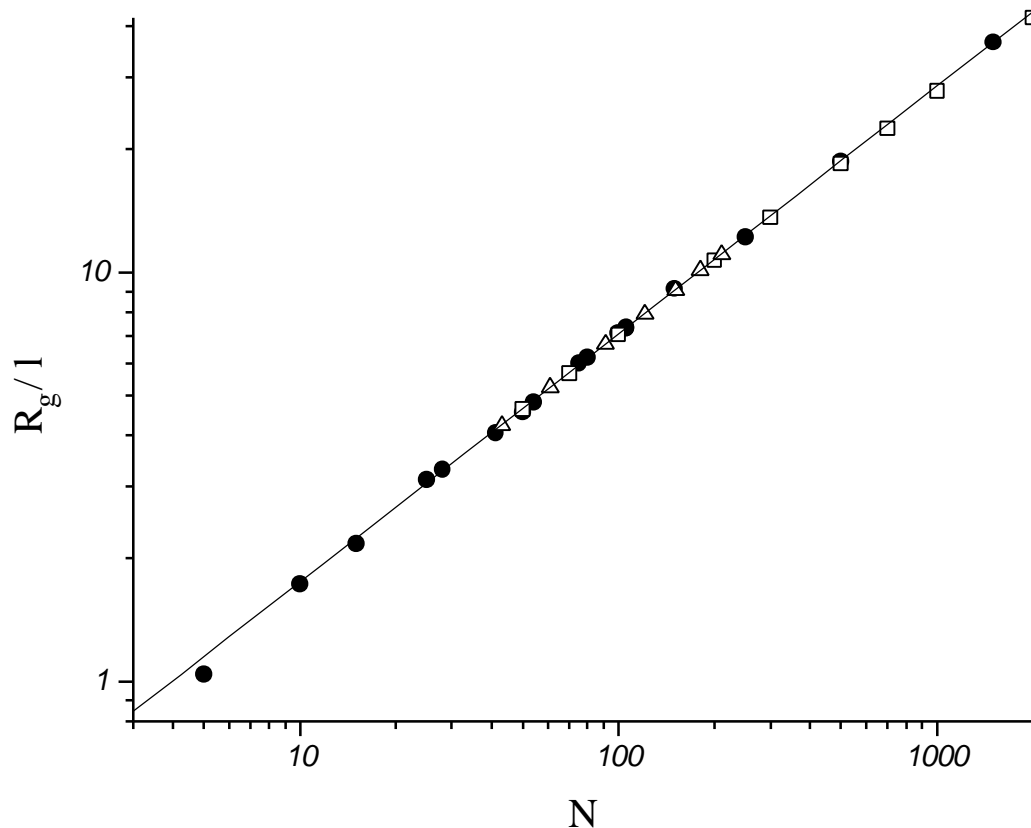


Abb. 4-8. Vergleich der durch eigene Simulationen erhaltenen reduzierten Trägheitsradien, R_g/l , für lineare Polymere mit Literaturdaten ●: diese Arbeit; □⁴⁵ △⁴⁹. Die Gerade zeigt das gefundene Skalierungsverhalten $R_g \propto N^{a_R}$. Für $N > 50$ $a_R = 0.616$

sich dabei, daß in allen Fällen sehr gute Übereinstimmungen gefunden wurden. Abb. 4-8 zeigt einen Vergleich der erhaltenen reduzierten Trägheitsradien, R_g/l (l ist die Segmentlänge), mit Literaturdaten für lineare Ketten auf einem Diamantgitter. Man erkennt, daß eine nahezu perfekte Übereinstimmung der Literaturdaten mit den selbst simulierten Daten besteht. Die Übereinstimmungen zwischen den gefundenen Daten und den Literaturwerten belegen, daß der selbst programmierte Algorithmus ohne nennenswerte Fehler arbeitet, und auch bei großen Segmentanzahlen noch verlässliche Werte liefert. Die Fehler der Trägheitsradien die man aus den Varianzen zwischen den einzelnen Mittelwerten abschätzen kann, liegen, soweit nicht anders angegeben, bei 1-2 % für eine statistische Sicherheit von 95%.

Für die Simulation der Kammpolymeren wurde die Länge der Seitenketten auf 15 Segmente festgesetzt. Diese Zahl wurde gewählt, da bei großen Segmentzahlen die Rechenzeit extrem ansteigt (Der Koordinatenvergleich aller Segmente ist im einfachsten Fall proportional zu N^2 , durch Kombination einer Sortieroutine⁵⁰, deren Rechenzeit proportional zu $M \ln N$ ist, und anschließendem Vergleich der sortierten Koordinaten, wurde der langsamste Schritt der Sortierschritt, und damit die Rechenzeit auf eine Proportionalität zu $M \ln N$ verringert). Andererseits müssen die einzelnen Ketten noch hinreichend lang sein, damit Effekte, die durch die Steifheit kurzer Kettenstücke hervorgerufen werden, die in verzweigten Polymeren verstärkt auftreten, nicht die Resultate verfälschen. Die Seitenketten wurden in äquidistanten Abständen entlang des Rückgrates angebracht, wobei die Abstände von den Rückgratenden zu den ersten Seitenketten gleich waren dem Abstand zwischen den Seitenketten. Diese Modell entspricht dem eines regulären Kammes.

5 Ergebnisse

5.1 Synthese von linearen Poly(p-methylstyrol)-proben und Erstellung der Eichkurve, sowie der R_g -M und Mark-Houwink-Beziehungen in THF

Für die Erstellung der Poly(p-methylstyrol)-Eichkuve sowie der $[\eta]$ -M und $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ -M-Beziehungen wurden lineare engverteilte Proben durch anionische Polymerisation in Cyclohexan oder THF synthetisiert. Für die sehr hohen Molekulargewichte konnten keine hinreichend eng verteilten Proben hergestellt werden, deshalb wurden breit verteilte Proben hergestellt. Dabei erwies sich als günstig, daß sich die Molekulargewichtsbereiche der breitverteilten Proben teilweise mit dem Molekulargewichtsbereich in welchem engverteilte Proben synthetisiert werden können überschneiden. Dies erlaubte den direkten Vergleich der Ergebnisse aus engverteilten und breitverteilten Proben, wodurch man leicht einen Eindruck über die Qualität und Reproduzierbarkeit der Messungen erhält. Für die Bestimmung der Molekulargewichte wurden die Proben mittels GPC-LS vermessen. Für die engverteilten Proben mit Molekulargewichten oberhalb von etwa 10^5 konnte direkt aus der GPC-LS die Polydispersität bestimmt werden. Die Proben waren hinreichend eng verteilt, um das Molekulargewicht für das Peakmaximum, welches für die GPC-Eichkurve benötigt wird, mit dem bestimmten Massenmittel des Molekulargewichtes, M_w , gleichzusetzen. Es ist auch möglich, direkt das Molekulargewicht am Peakmaximum abzulesen. Die Bestimmung der streifenweisen Molekulargewichte hängt jedoch von einer exakten Zuordnung der Streifen des RI-Detektors zu den Streifen des Lichtstreugerätes ab. Um diese Zuordnung treffen zu können, muß der Detektorversatz zwischen den Geräten genau bekannt sein. Weiterhin muß, da die tatsächliche Korrektur des Versatzes in der Zeitachse, und nicht in der Volumenachse erfolgt, auch der Eluentenfluß genau eingestellt sein. Besonders bei engverteilten Proben mit steilen Flanken machen sich Versatz und/oder Flußfehler deutlich bemerkbar. Die streifenweisen Molekulargewichte sind demnach fehleranfälliger. Deshalb wurde der Zuordnung der M_w -Werte zu den Elutionsvolumina der Vorzug gegeben. Um die korrekte Funktion der Lichtstreuapparatur zu überprüfen, wurden drei engverteilte Proben am Max-Planck-Institut für Polymerforschung unabhängig vermessen. Die Unterschiede in M_w lagen bei maximal 7%, wobei keine systematische Variation auftrat. Für die sehr hohen Molekulargewichte wurden breitverteilte Proben vermessen. Aus der Auftragung der Molekulargewichte gegen das Elutionsvolumen wurden dann zu verschiedenen Elutionsvolumina die Molekulargewichte für den entsprechenden Streifen abgelesen, und für die Eichkurve verwendet. Da die Molekulargewichte teilweise größer als 10^6 waren, konnte ein Einfluß des die Konzentrationsabhängigkeit beschreibenden Termes A_2cM auf die Molekulargewichte bei den verwendeten Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grunde wurde von einer Probe mit einer Konzentration von 8.4 g/l verschiedene Volumina injiziert, und die Werte für M_w ermittelt. Abb. 5-9 zeigt die Abhängigkeit des bestimmten M_w von der injizierten Probenmenge. Man erkennt, daß das Molekulargewicht mit sinkender Probenmenge zunimmt, wie es zu erwarten ist. Für die Probenmassen, die üblicherweise für die Messungen verwendet wurden ($1-3 \cdot 10^{-4}$ g), liegt der Fehler aber unter 5%. Über den Zusammenhang der Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte in GPC-LS und dem zweiten Virialkoeffizienten s. Kap. 7.2.

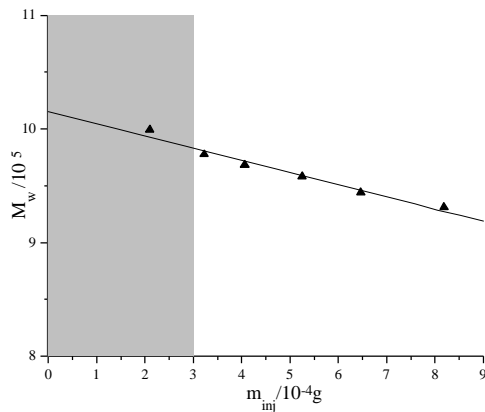


Abb. 5-9: Abhängigkeit des durch GPC-LS bestimmten Gewichtsmittels des Molekulargewichtes, M_w , als Funktion der injizierten Probenmenge. Der grau unterlegte Bereich gibt die typischen bei GPC-LS verwendeten Probenmengen wieder

Für die sehr kleinen Molekulargewichte, die nur sehr geringe Streuintensitäten liefern, mußten die Konzentrationen deutlich erhöht werden, was die Gefahr einer Säulenüberladung mit sich führt. Glücklicherweise ist die Herstellung engverteilter Proben bei niedrigen Molekulargewichten einfacher, so daß hier M_w bei hoher Konzentration bestimmt und mit dem Molekulargewicht am Peakmaximum gleichgesetzt wurde. Anschließend wurde das Elutionsvolumen am Peakmaximum, V_p , bei typischen GPC-Konzentrationen bestimmt, und für die Erstellung der Eichkurve verwendet.

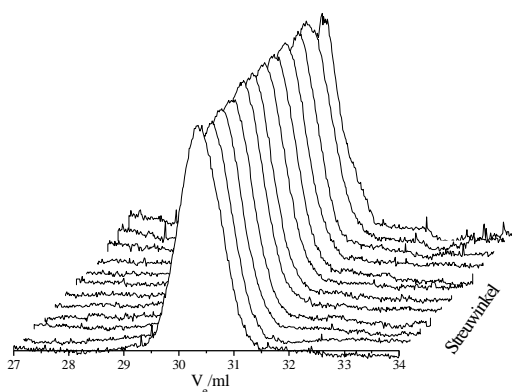


Abb. 5-10: Normierte Streuintensitäten bei Streuwinkeln zwischen 44 und 152° für ein engverteiltes Poly(p-methylstyrol) (Probe SK7). $M_w = 3740$ g/mol; $m_{inj} = 1.62 \cdot 10^{-3}$ g, $c_p = 1.8$ g/l

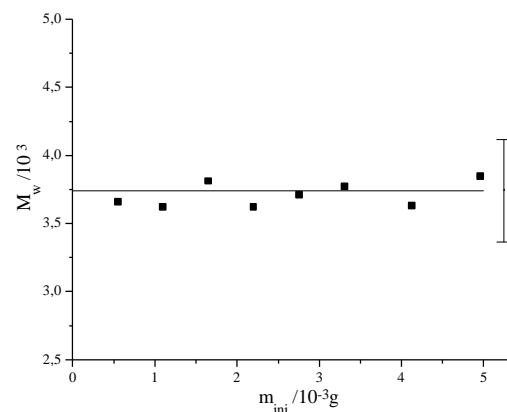


Abb. 5-11: Abhängigkeit der bestimmten Molekulargewichte von der injizierten Probenmenge für die Probe SK7 ($M_w = 3740$ g/mol); Der Fehlerbalken korrespondiert zu einem Fehler in M_w von 10%

Bei der Bestimmung der Molekulargewichte durch Lichtstreuung wird gewöhnlich eine untere Grenze der bestimmaren Molekulargewichte in der Größenordnung $M_w > (1-3) \cdot 10^4$ angegeben. Im Falle der GPC-LS lassen sich auch noch deutlich niedrigerer Molekulargewichte vermessen, da offenbar die GPC-Säule als ein extrem guter Filter wirkt, und dadurch Streuintensitäten durch Verunreinigungen sehr reduziert sind, wodurch ein hinreichend gutes Signal/Rausch-Verhältnis erhalten wird. Abb. 5-10 zeigt die Streuintensitäten für ein Poly(p-methylstyrol) mit einem bestimmten

Molekulargewicht von $M_w = 3740$ g/mol für Streuwinkel zwischen 44 und 152° . Die Konzentration im Peakmaximum wurde mit 1.8 g/l bestimmt.

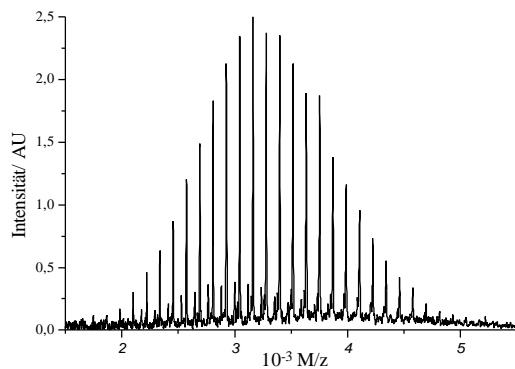


Abb. 5-12:: MALDI-TOF-Spektrum der Probe SK7. Man erkennt zwei Serien, die man auf Grund der Restmolekulargewichte für die Endgruppe als PPE-gelabelte und ungelabelte Ketten (intensive Serie) identifizieren kann (kleinere Serie). Die Masse des Gegenions (Ag^+) ist noch nicht von den Molekulargewichten abgezogen.

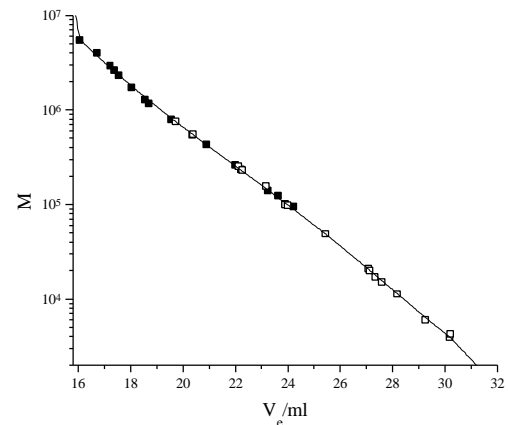


Abb. 5-13: Poly(p-methylstyrol)-Eichkurve. □: Eichpunkte für Proben mit enger Molekulargewichtsverteilung; ■: Eichpunkte erhalten aus den streifenweisen Resultaten breiterverteilter Proben

Die Signalintensitäten sind hinreichend gut, um eine vernünftige Bestimmung des Molekulargewichtes zu erhalten. Die Molekulargewichtsverteilung hingegen ist wegen möglicher Säulenüberladungseffekte nicht mehr zu bestimmen. Da bei der Bestimmung der kleinen Molekulargewichte durch GPC-LS höhere Konzentrationen eingesetzt wurden, konnte ein Einfluß des Termes $A_2 \times M_w$ in Gleichung 4-6 bzw. Gleichung 4-7 (s. Kap.4.2.4.1) nicht ausgeschlossen werden. Die Molekulargewichte sind zwar klein, aber der zweite Virialkoeffizient, A_2 , wächst i.A. mit fallendem Molekulargewicht⁵¹. Außerdem waren die verwendeten Konzentrationen um ein vielfaches größer als unter den Bedingungen, die für hohe Molekulargewichte verwendet werden. Es wurde deshalb überprüft, inwieweit das bestimmte M_w konzentrationsabhängig, und damit von der injizierten Probenmasse beeinflusst ist. Wie im Falle der hochmolekularen Probe, s.o., wurde von der Probe eine konzentrierte Lösung hergestellt, und verschiedene Volumina injiziert. Die erhaltenen Molekulargewichte sind in Abb. 5-11 als Funktion der injizierten Probenmenge dargestellt. Man kann erkennen, daß keine systematische Variation des Molekulargewichtes vorliegt, wie es bei der hochmolekularen Probe der Fall war. Zur weiteren Abstützung des Befundes, daß die erhaltenen Molekulargewichte die für niedriger Molekulargewichte erhalten werden, sinnvoll sind, wurde die gleiche Probe auch mittels MALDI-TOF vermessen. Aus dieser Messung (s. Abb. 5-12) ergibt sich ein Massenmittel von $M_w=3600$ g/mol, welches in hervorragender Übereinstimmung mit dem durch GPC-LS erhaltenen Resultat steht. Die für die Proben erhaltenen Molekulargewichte, Trägheitsradien und intrinsischen Viskositäten sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Abb. 5-13 zeigt die erhaltene Poly(p-methylstyrol)-Eichkurve. Man erkennt, daß die Molekulargewichte auf einer gemeinsamen Eichkurve liegen, unabhängig davon, ob sie aus den streifenweisen Molekulargewichten der breiten Probe oder aus Proben mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten wurden. Vergleicht man die Ergebnisse mit einer Polystyroleichkurve, so stellt man fest, daß die Molekulargewichte unter Verwendung einer Polystyroleichkurve um ca 20% zu niedrig abgeschätzt werden.

Da die GPC-LS neben den Molekulargewichten auch die Trägheitsradien liefert, wurde die Beziehung zwischen $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ und dem Molekulargewicht, M , ermittelt, wobei sowohl die Ergebnisse der engverteilten Proben, als auch der breitverteilten Proben verwendet wurden. Ebenso wie im Falle der Beziehung zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen korrelieren die Daten zwischen den engverteilten Polymeren und den breitverteilten Proben. Aus den $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ - M -Auftragungen der einzelnen Injektionen der breitverteilten Proben und anschließender Mittelwertbildung erhält man $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = (18.4 \pm 2.3) \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot M^{0.57 \pm 0.01}$. Der Exponent liegt dabei in dem Bereich, der für lineare Knäuel in einem guten Lösungsmittel erwartet wird¹⁵. Im Vergleich mit linearem Polystyrol in THF⁵² ($\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = 13.9 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot M^{0.588}$) sind die Trägheitsradien bei gegebenem Molekulargewicht kleiner. Da bei der Messung der breiten Proben nur etwa eine Größenordnung im Molekulargewicht überstrichen wurde, machen sich leichte Fehler der Steigung besonders in der Bestimmung des Achsenabschnittes stark bemerkbar.

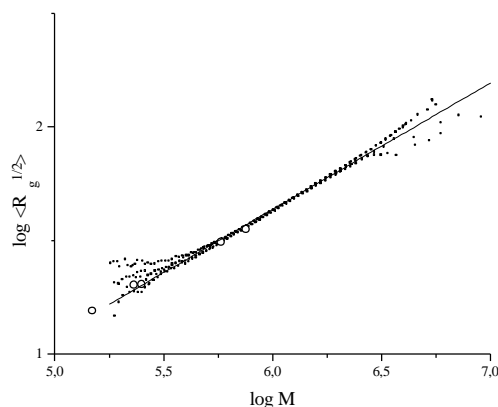


Abb. 5-14: Bestimmung der Abhängigkeit des Trägheitsradius, $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ vom Molekulargewicht, M . ■: breite Proben mit je 2 Injektionen; ○: engverteilte Proben. Die Gerade gilt für $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = 18.4 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot M^{0.57}$ und wurde durch Mittelwertbildung über die vier Injektionen der breitverteilten Proben erhalten.

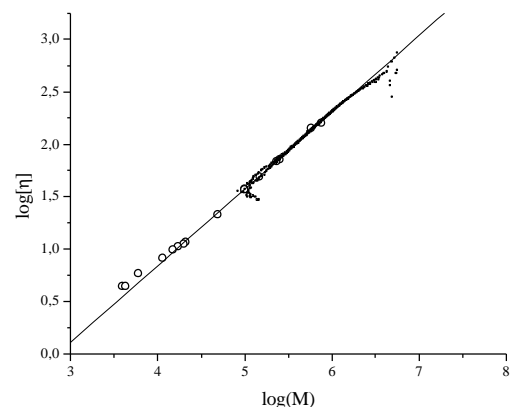


Abb. 5-15: Mark-Houwink-Auftragung für Poly(p-methylstyrol) in THF bei 30 °C, M . ■: breite Proben; ○: engverteilte Proben

Tabelle 5-1: Molekulargewichte, Polydispersitäten, Trägheitsradien und intrinsische Viskositäten der linearen Proben
Die Polydispersitäten wurden an Hand der erstellten Poly(p-methylstyrol)-Eichkurve ermittelt.

Probe	$M_w / 10^4$	$D = M_w / M_n$	$[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} / \text{nm}$
Breit	91,0	2,72	174,0	56,0
PPH-MeSt5	69,6	1,85	146,0	42,8
MeSt114	75,7	1,37	160,4	35,3
MeSt116	55,0	1,13	143,0	31,0
BB1	25,3	1,04	71,8	20,3
MeSt111	23,1	1,08	69,3	20,2
BB2	15,6	1,04	49,5	15,5
Mest112	9,84	1,05	37,7	
SK3	9,80	1,08	36,9	
SK11	4,87	1,05	21,5	
MeSt113	2,07	1,03	11,6	
MM10	1,99	1,04	11,2	
MM3	1,70	1,05	10,5	
SK1	1,51	1,04	9,8	
SK10	1,13	1,04	8,2	
MM1	0,605	1,04	5,8	
SK7	0,374	1,07	4,4	
MM4	0,425	1,06	4,4	

Kombiniert man die aus der GPC-LS gewonnenen Molekulargewichte mit den intrinsischen Viskositäten, $[\eta]$, die man aus der Kopplung der GPC mit dem Differentialviskosimeter erhält, so lassen sich absolute Mark-Houwink-Beziehungen gewinnen, die nicht von der Gültigkeit der universellen Kalibrierung abhängen. Eine solche Auftragung ist in Abb. 5-15 gezeigt. Auch hier zeigen die Ergebnisse für breite Proben gute Übereinstimmung mit der Ergebnissen für engverteilte Proben. Da die intrinsischen Viskositäten im Vergleich zu den Trägheitsradien auch bei niedrigeren Molekulargewichten bestimmt werden können, wurde die Mark-Houwink-Beziehung mit den Ergebnissen der engverteilten Proben durchgeführt. Für die Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter wurden nur Proben mit Molekulargewichten oberhalb von $1.5 \cdot 10^4$ ($\log M = 4.17$) verwendet, da bei niedrigen Molekulargewichten nicht mehr unbedingt geknäulte Moleküle vorliegen müssen. Man kann in Abb. 5-15 auch erkennen, daß die intrinsischen Viskositäten bei kleinen Molekulargewichten oberhalb der experimentell gefundenen Mark-Houwink-Beziehung liegen. Als Mark-Houwink Exponenten erhält man $a_h = 0.731$. Dieser Wert liegt im typischen Bereich, der für lineare Knäuel in guten Lösungsmitteln erwartet wird, während der Wert für den Parameter K mit $8.3 \cdot 10^{-3}$ ml/g bestimmt wird. Wertet man die breitverteilten Proben aus, so erhält man für den Exponenten $a_h = 0.717$, in guter Übereinstimmung zu den engverteilten Proben, während man für K den Wert

$9.98 \cdot 10^{-3}$ ml/g erhält. Dieser Wert liegt deutlich über dem durch engverteilte Standards bestimmten Wert, und zeigt erneut die Probleme, die bei der Extrapolation für den Achsenabschnitt auftreten. Im Vergleich mit Polystyrol in THF⁵³ ($[\eta]=13.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{0.714}$) liegen die Viskositäten für Poly(p-methylstyrol) damit deutlich niedriger. Sowohl die Trägheitsradie als auch die intrinsischen Viskositäten zeigen damit, daß Poly(p-methylstyrol) in THF geringere Ausdehnung aufweist als Polystyrol.

5.2 Makromonomersynthese

Um den Einfluß verschiedener Reaktionsführungen zu untersuchen, wurden 90 ml einer $6.9 \cdot 10^{-3}$ molaren Polystyryl-Lithium-Lösung in reinem Cyclohexan hergestellt. Diese Lösung wurde für die nachfolgenden Versuche verwendet. Das lebende Polystyrol wurde erst nach Durchführung des Versuches PS-MM2 mit 370 mg DPE in 50 ml THF in seiner Reaktivität abgeschwächt.

PS-MM2: Direkte Funktionalisierung von lebendem Polystyrol mit p-VBzCl bei 0°C. Das VBzCl wurde in 10ml THF bei 0°C vorgelegt und die Polystyryl-Lithium-Lösung innerhalb von 15' zuge tropft. Die Polystyryl-Lithium-Lösung entfärbt sich sofort beim Eintropfen.

PS-MM3: 20ml der DPE-funktionalisierten Polystyryl-Lithium-Lösung werden vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 0.42 mmol VBzCl schnell zugegeben. Es erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von rot nach gelb. Nach 30' wird mit Methanol abgebrochen, wobei die Lösung farblos wird.

PS-MM4: Eintropfen der DPE-terminierten Polystyryl-Lithium-Lösung in VBzCl in THF bei Raumtemperatur. Sofortige Entfärbung beim Eintropfen der Lösung.

PS-MM5: Schnelle Zugabe von VBzCl zur Polystyryl-Lithium-Lösung bei 0°C. Sofortige Entfärbung.

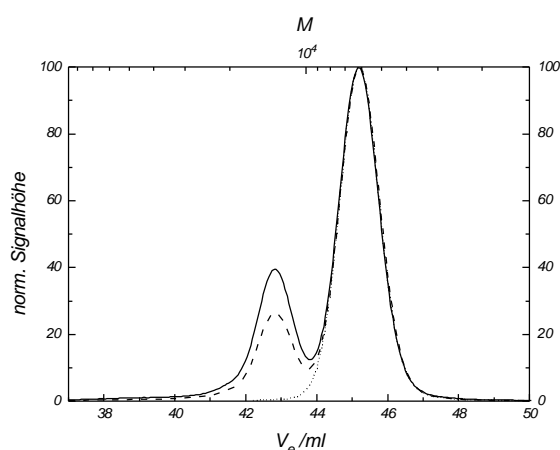


Abb. 5-16: Normierte Eluogramme (--- UV 260nm; — RI) der Probe PS-MM2, im Vergleich zum Precursorpolymeren (····· RI)

Die Probe PS-MM1 wurde mit DPE in ihrer Reaktivität abgeschwächt und bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus m/p VBzCl funktionalisiert. Dabei zeigt sich, daß offenbar die Reaktion zwischen den Anionen und dem Abbruchmittel sehr viel langsamer verläuft als im Falle der reinen para-

Verbindung. Tabelle 5-2 zeigt die Ergebnisse für einige der hergestellten Polystyrol- und Poly(p-methylstyrol)-Makromonomere.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Funktionalisierungsversuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Probe	T/°C	[VBzCl]/[P*]	M _n	D=M _w /M _n	f
PS MM1	RT	1,8	7240	1,05	0,93
PS-MM2	0	17,8	7820	1,26	0,66 ^{a)}
PS-MM3	RT	5,5	6570	1,06	0,96
PS-MM4	RT	5,5	6570	1,06	0,81
PS-MM5	0	5,5	6570	1,06	0,88
PS-MM6	RT	1,5	3000	1,05	1,05
p-MeStMM1	RT	1,02	6240	1,05	1,04
pMeStMM2	RT	1,03	16000	1,04	0,62
pMeStMM3	RT	1,05	16700	1,05	0,96
pMeStMM4	RT	1,05	3550	1,06	0,98
pMeStMM10	RT	1,02	18700	1,05	1,17

a) Die Probe zeigt eine deutliche Bimodalität auf Grund der Kopplung des entstandenen Makromonomeren mit reaktivem anionischem Precursorpolymeren

Man erkennt, daß, mit Ausnahme der Probe PS-MM2, auf welche weiter unten eingegangen wird, alle Polymere enge Verteilungen aufweisen. Für die Polystyrolproben ist dies nicht verwunderlich, aber im Falle des Poly-(p-methylstyrols) könnte mit Übertragung auf die Methylgruppen des gebildeten Polymeren gerechnet werden³¹. Die gefundenen Polydispersitäten geben aber darauf keinen Hinweis. Das Problem möglicher Übertragungsreaktionen während der Polymerisation wird weiter unten (s. Kap. 5.3 "Copolymerisationsversuche von vinylbenzyl-terminierten Makromonomeren mit Methylstyrol") genauer untersucht. Die höhere Polydispersität der Probe PS-MM2 hat ihren Ursprung in einer Bimodalität, die offenbar durch die Funktionalisierung bewirkt wird. Die lebenden Styrylanionen reagieren wahrscheinlich mit schon gebildeten Makromonomeren ab, und ergeben dann Polymere mit dem doppelten Molekulargewicht. Abb. 5-16 zeigt die normierten Eluogramme der Probe PS-MM2. Man erkennt deutlich, daß etwa 30% des Polymeren in einem Peak beim doppelten Molekulargewicht des Precursors liegen. Weiterhin erkennt man aus den Signalintensitäten des UV-Signals bei 260nm relativ zum RI-Signal, daß das UV-Signal in diesem Peak geringer ist als im niedermolekularen Peak. Dies ist verständlich, da bei vollständiger Funktionalisierung die Anzahl der stark UV-aktiven Vinylbenzyleinheiten verglichen mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten im hochmolekularen Peak maximal halb so groß wie im niedermolekulare Peak sein kann. Entgegen den Ergebnissen von Asami²⁶ findet auch in 30% THF enthaltenden Lösungen partielle Kettenkopplung statt. Dies kann jedoch durch Zugabe von Diphenylethylen vor der Funktionalisierung vollständig unterdrückt werden.

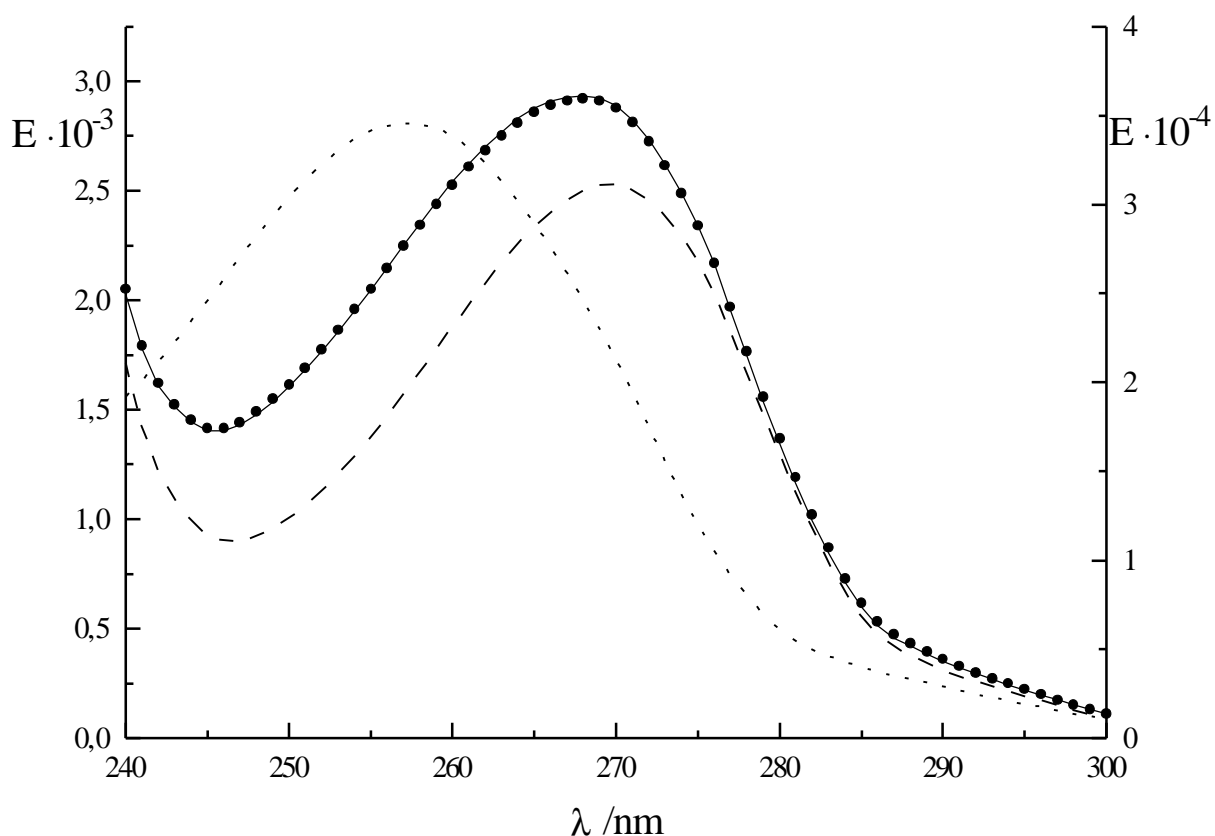


Abb. 5-17: Anpassung des DA-UV-Spektrums von pMeStMM3 —●—, aus dem Precursorspektrum - - -, und dem Spektrum von 4-(2,2-Diphenylheptyl)-Styrol ····· (rechte Achse). ● Anpassung für $f=0.96$; $M_n=16700$ g/mol. Die Spektren sind normiert auf gleiche injizierte Massen.

Die UV-spektroskopisch bestimmten Funktionalitäten liegen alle in der Größenordnung von 90% und höher. Abb. 5-17 zeigt die Bestimmung der Funktionalität f , mittels Spektrenanpassung gemäß Gleichung 4-1, wobei zur Bestimmung der Funktionalität das komplette UV-Spektrum im Bereich von 240-300 nm angepaßt wurde. Bei der UV-spektroskopischen Bestimmung der Funktionalität zeigt sich, daß die Wahl der Modellverbindung für die Endgruppe kritisch ist. Auf Grund der Ähnlichkeit der Endgruppe zu p-Methylstyrol, wurde dieses anfänglich als Modellsubstanz verwendet. Bei der Bestimmung der Funktionalität des Makromonomeren nach Gleichung 4-1 ergab sich dabei eine Wellenlängenabhängigkeit der Funktionalität. Aus diesem Grund wurde durch Reaktion von DPHLi mit VBzCl die Modellverbindung 4-(2,2-Diphenylheptyl)-Styrol synthetisiert und als Modellsubstanz verwendet. Die hiermit bestimmten Funktionalitäten zeigten dabei deutlich verbesserte Konstanz, besonders im Wellenlängenbereich unterhalb von ca. 270 nm. Abb. 5-18 zeigt die UV-Spektren der beiden Modellsubstanzen, sowie die Wellenlängenabhängigkeiten der Funktionalität, die mit den beiden Modellsubstanzen erhalten werden.

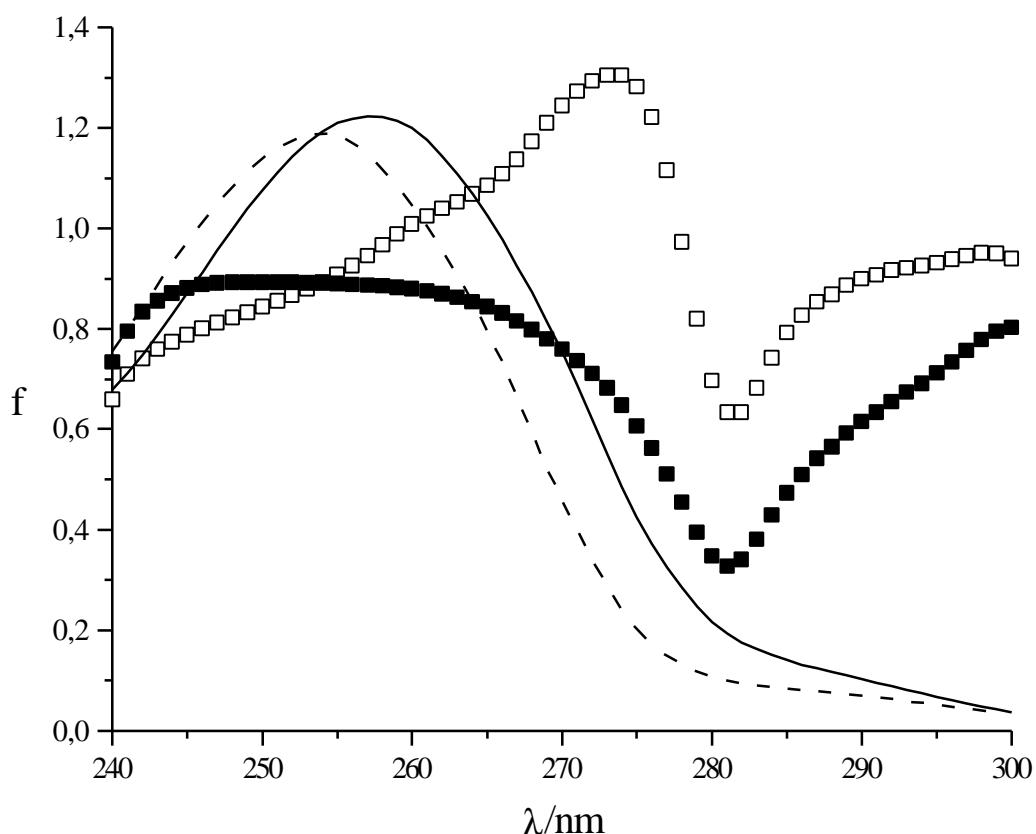


Abb. 5-18: Vergleich der Funktionalitäten bestimmt mit p-Methylstyrol, \square , und 4-(2,2-Diphenylheptyl)-Styrol, \blacksquare , als Modell für die Endgruppe. Zum Vergleich sind die Spektren bei gleicher molarer Konzentration wiedergegeben. - - - p-Methylstyrol, — 4-(2,2-Diphenylheptyl)-Styrol

Neben der Problematik, geeignete Modelle für die Endgruppen zu besitzen, können die über 100% liegenden Funktionalitäten bei den Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren auf Fehler bei der Bestimmung der Molekulargewichte zurückgeführt werden. Die Proben liegen am niedermolekularen Ende der Poly(p-methylstyrol)-Kalibrierkurve. Die Molekulargewichte der Standards wurden mittels Lichtstreuung bestimmt, die bei diesen kleinen Molekulargewichten wegen des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis mit einem größeren Fehler behaftet sind. Weiterhin können sich auch Fehler in der Extrapolation der Eichkurve bemerkbar machen, so daß ein Fehler von 10% im Molekulargewicht als realistisch angenommen werden kann. Weiterhin entnimmt man Tabelle 5-2, daß hohe Funktionalitäten nahezu unabhängig von der Reaktionsführung erhalten werden, wenn man mit DPE-terminierten Anionen arbeitet. Weder die Temperatur, noch das Verhältnis von VBzCl zu Anionen hat einen signifikanten Effekt auf die Funktionalität. Dies erlaubt insbesondere ein nahezu stöchiometrisches Arbeiten, was aus Kostengründen und wegen der Abfallproblematik halogener Verbindungen günstig erscheint. Der Vergleich der Proben PS-MM3 und PS-MM4 legt den Schluß nahe, daß eine schnelle Zugabe des VBzCl zur vorgelegten Lösung der Anionen günstiger ist, als ein langsames Zutropfen der Anionen zur VBzCl Lösung. Vom theoretischen Standpunkt aus sollte man

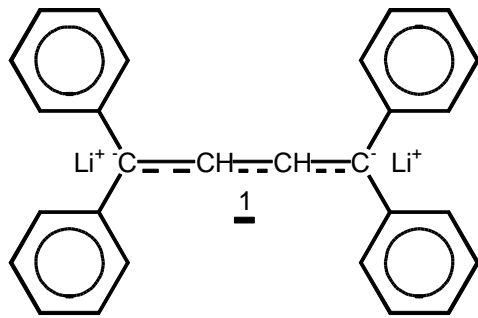
das umgekehrte Ergebnis erwarten, da das langsame Zutropfen der Anionen dafür sorgt, daß zumindest zu Beginn des Zutropfens ständig ein großer Überschuß an VBzCl relativ zum gebildeten Makromonomeren vorliegt, und damit die Wahrscheinlichkeit für eine Kettenkopplung zwischen Makromonomer und Anionen geringer ist als die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion zwischen Anion und VBzCl. Auch experimentell konnte das Verhalten nicht weiter bestätigt werden. So zeigen alle Poly(p-methylstyrol)-Makromonomere hohe Funktionalitäten, obwohl sie durch Zutropfen der Anionen erhalten wurden. Der Befund der höheren Funktionalität bei schneller Zugabe von VBzCl zur Anionenlösung scheint vielmehr ein Artefakt zu sein, welches eventuell durch apparative Undichtigkeiten zu erklären ist.

5.3 Copolymerisationsversuche von vinylbenzyl-terminierten Makromonomeren mit Methylstyrol

Die anionische Copolymerisation von vinylbenzyl-terminierten Makromonomeren mit Methylstyrol zu hohen Molekulargewichten ist mit extremen Schwierigkeiten verbunden. Der Grund dafür liegt in den Schwierigkeiten, die mit der Reinigung der Makromonomere verbunden sind. Auf Grund der hohen Molekulargewichte der Makromonomeren scheiden alle Reinigungen aus, bei welchen eine chemische Verbindung zugesetzt wird, die mit den Verunreinigungen abreagiert, und von welcher das gereinigte Monomer dann abdestilliert wird. Die wenigen in der Literatur beschriebenen anionischen Polymerisationen oder Copolymerisationen beschreiben die Synthese von Kammpolymeren oder Polymakromonomeren, bei denen nur wenige Seitenketten pro Molekül eingebaut werden, und die dadurch nur relativ niedrige Molekulargewichte besitzen. Die von Lutz²⁵ beschriebenen Versuche resultierten z.B. in Kammpolymeren, die nur 1-3 Seitenketten besitzen.

Typische Trocknungsverfahren, wie Rühren über unlöslichen Trocknungsmitteln, z.B. Calciumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid, mit anschließender Filtration führten zu keinen reproduzierbaren Polymerisationen. Ein weiterer Versuch bestand darin, das Makromonomer mit dem Comonomer in einem speziellen Reaktor mit angeschmolzener UV-Zelle durch Styrylanionen in Cyclohexan auszutitrieren. Der Titrationsendpunkt sollte dabei UV-spektroskopisch verfolgt werden. Anschließend sollte die berechnete Menge an Initiator zugegeben, und die Polymerisation durch Zugabe von THF beschleunigt werden. Hierbei konnten ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse erhalten werden, da im Strahlengang des UV-Spektrometers eine erhöhte Temperatur herrschte, und dadurch eine Polymerisation eingeleitet wurde, die langsam durch die Reaktion mit den Verunreinigungen abbrach. Ließ man die Lösung bei tieferen Temperaturen stehen, um mit den Verunreinigungen abzureagieren, so wurde offenbar auch die Reaktion mit den Verunreinigungen so langsam, daß sie nicht vollständig abreagierten, da die anschließende Polymerisation nach der Zugabe von THF entweder vollständig abgebrochen wurde, oder nur breite Verteilungen lieferte. Hotta und Takaki⁵⁴ beschrieb in einem Preprint die Reinigung von vinylbenzyl-terminierten Polystyrol-Makromonomeren durch Rühren über Calciumhydrid und anschließender Reaktion mit Tetraphenylbutadiendiyl-Dilithium 1, hergestellt durch Reaktion von Tetraphenylbutadien mit metallischem Lithium. Eigene Versuche mit diesem Reinigungsmittel schlugen fehl. Ebenso erfolglos

waren die Versuche, bei welchen die Verunreinigungen durch einen Überschuß an Butyllithium oder



Tetraphenylbutadienyldilithium

Styryllithium in unpolaren Lösungsmitteln vernichtet werden sollten. Da hierbei die Konzentration an reaktiven Anionen groß gehalten werden kann, sollten die Verunreinigungen schnell abreagieren. Der Überschuß an reaktiven Anionen sollte dann durch Zugabe eines filtrierbaren Abbruchmittels, z.B. Kieselgel vernichtet, und das Abbruchmittel abfiltriert werden.

Nicht zufriedenstellend verliefen Versuche, unter inerten Bedingungen die Makromonomere aus trockenem Hexan auszufällen, um keinerlei protische Verunreinigungen an das Polymer gelangen zu lassen. Im Falle der Poly(p-methylstyrol)-Makromonomeren sind diese in der entstehenden THF/Hexan-Mischung noch erstaunlich gut löslich, so daß diese Versuche mit Polystyrol-Makromonomeren durchgeführt wurden.

Als erfolgversprechend erwies sich lediglich eine Kombination von Makromonomersynthese und

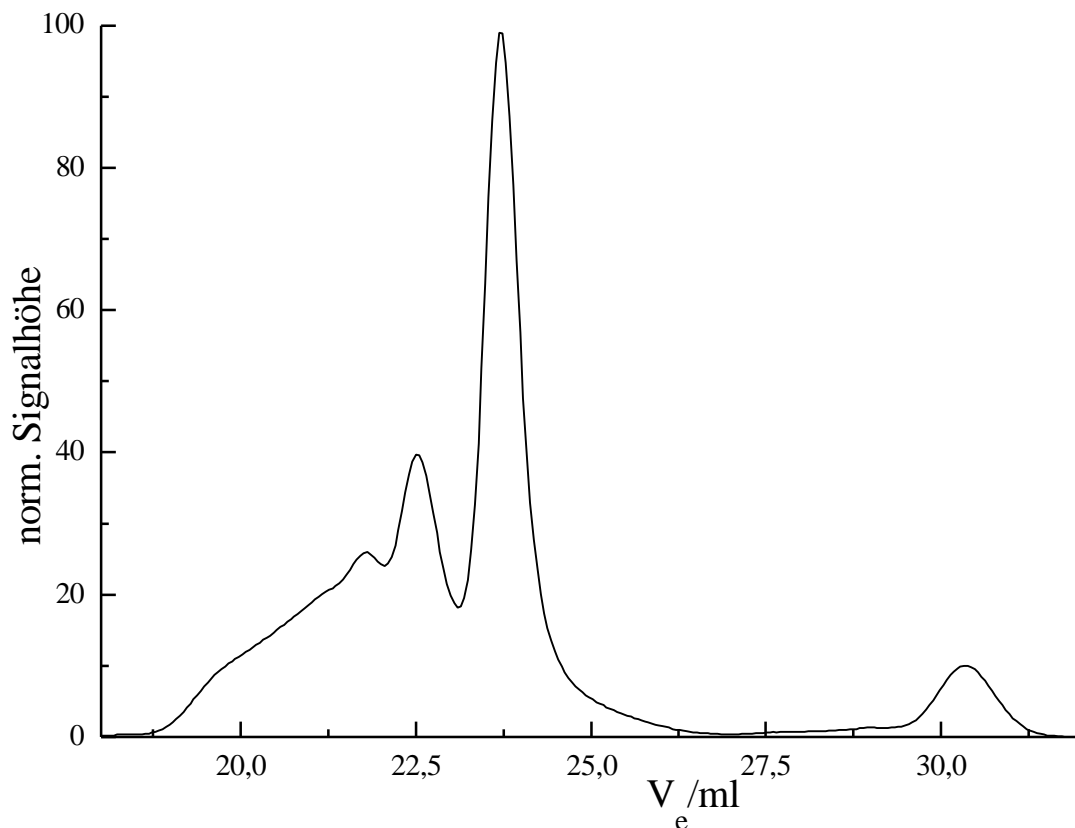
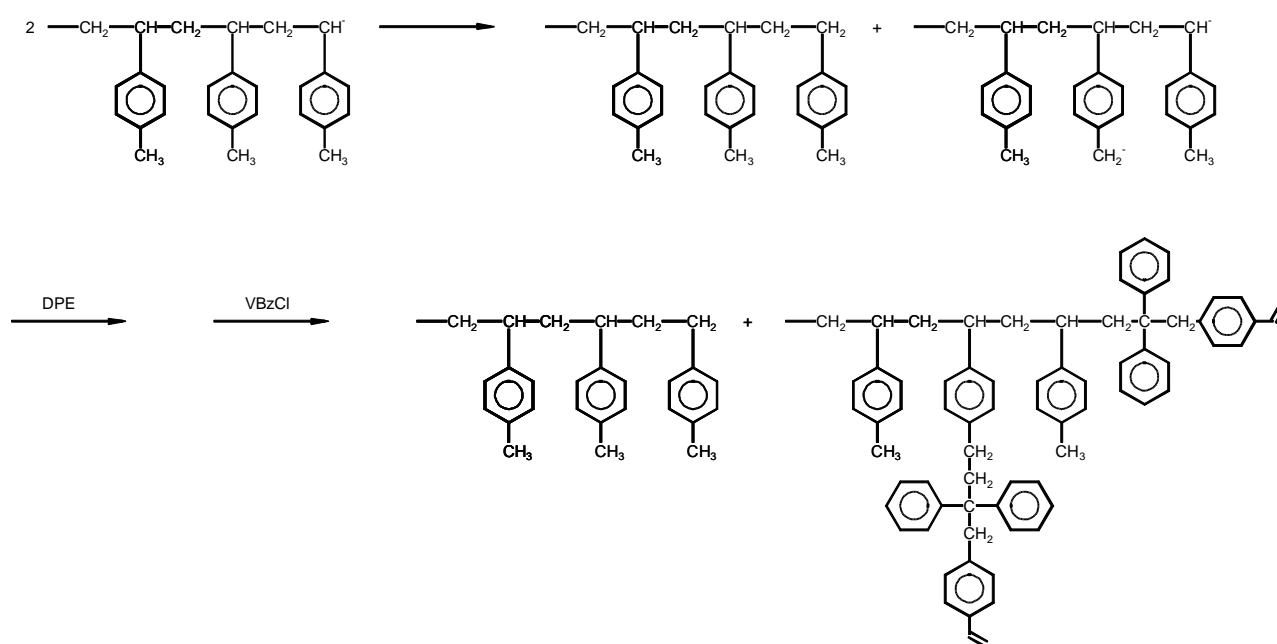


Abb. 5-19: Typisches Eluogramm eines Kammpolymeren erhalten durch anionische Copolymerisation von Makromonomeren

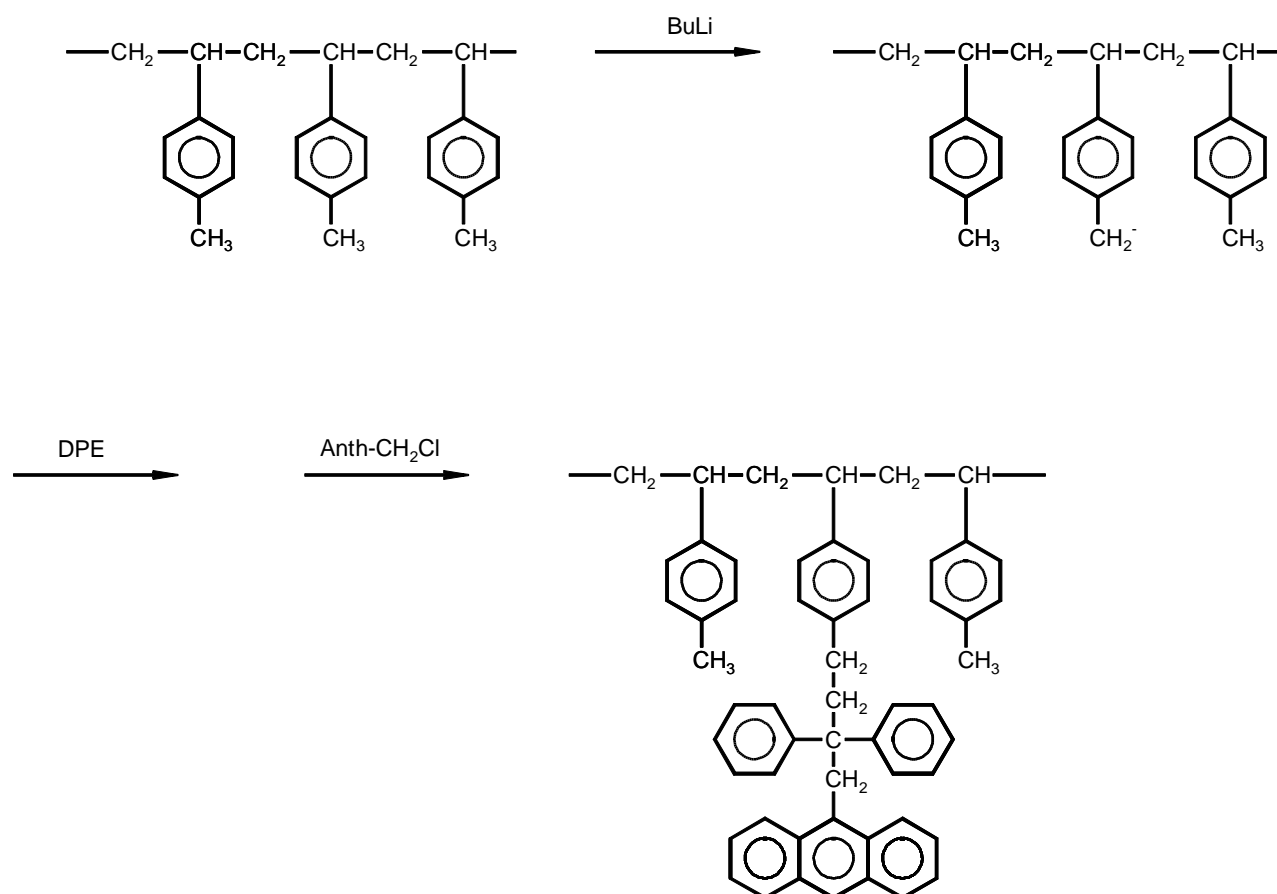
Der Peak um 30ml korrespondiert zum nicht eingebauten Makromonomer

anionischer Copolymerisation, bei welcher das Makromonomer nicht isoliert wurde, sondern der Überschuß an VBzCl mit einem Überschuß an Triphenylmethyllithium umgesetzt wurde. Die genaue Durchführung wurde in Kapitel 4.1.4 beschrieben. Mit dieser Methode konnten reproduzierbar Copolymerisationen von Makromonomeren mit Methylstyrol bis zu hohen Molekulargewichten ($M > 200000$) erreicht werden. Es zeigt sich jedoch, daß die so erhaltenen Kammpolymere bi- oder multimodale Verteilungen aufweisen (vgl. Abb. 5-19). Eine mögliche Erklärung könnte in Übertragungsreaktionen liegen, die neben dem "regulären" anionischen Ende, durch Übertragung auf die Methylgruppen des Polymeren, zu einem weiteren Anion an der Kette führen kann. Dieses Anion kann dann analog dem lebenden Kettenende funktionalisiert werden, und so eine Kette mit zwei Vinylbenzyleinheiten entstehen, welche in der späteren anionischen Copolymerisation zu Kettenkopplungen bis hin zur Vernetzung führen kann. Diese Reaktionsfolge ist in Schema 5-1 wiedergegeben. Die Bildung solcher multifunktionellen Makromonomeren würde sich weder durch UV- noch durch $^1\text{H-NMR}$ nachweisen lassen, da sich die mittlere Anzahl der Vinylgruppen pro Molekül nicht verändert. Da die Menge an multifunktionellen Monomeren nur sehr gering sein muß, um eine signifikante Menge an Kopplung zu erreichen, reicht auch eine sehr geringe Übertragungskonstante aus, um die gefundenen Effekt zu erklären. Geht man von 30% Kopplungsprodukt aus, so müssen nur 15% der Kammpolymeren bifunktionelle Makromonomere eingebaut haben. Nimmt man weiter an, daß ein durchschnittliches Kammpolymer 10 Seitenketten mit Polymerisationsgrad 100 besitzt, so genügt es, wenn bei 15% des Kammpolymeren nur eine Monomereinheit der Seitenketten durch Übertragung zu einem bifunktionellen Makromonomer umgewandelt wurde. D.h. eine Übertragungsreaktion auf ca. 7000 Polymerisationsschritte reicht theoretisch aus, um für das hier geschilderte Beispiel 30% an Kopplungsprodukt zu bewirken. Eine solche Übertragungsrate würde sich bei linearen Polymeren erst bei sehr hohen Molekulargewichten zu erkennen geben.



Schema 5-1: Mögliche Bildung von multifunktionellen Makromonomeren durch Übertragung auf Polymer

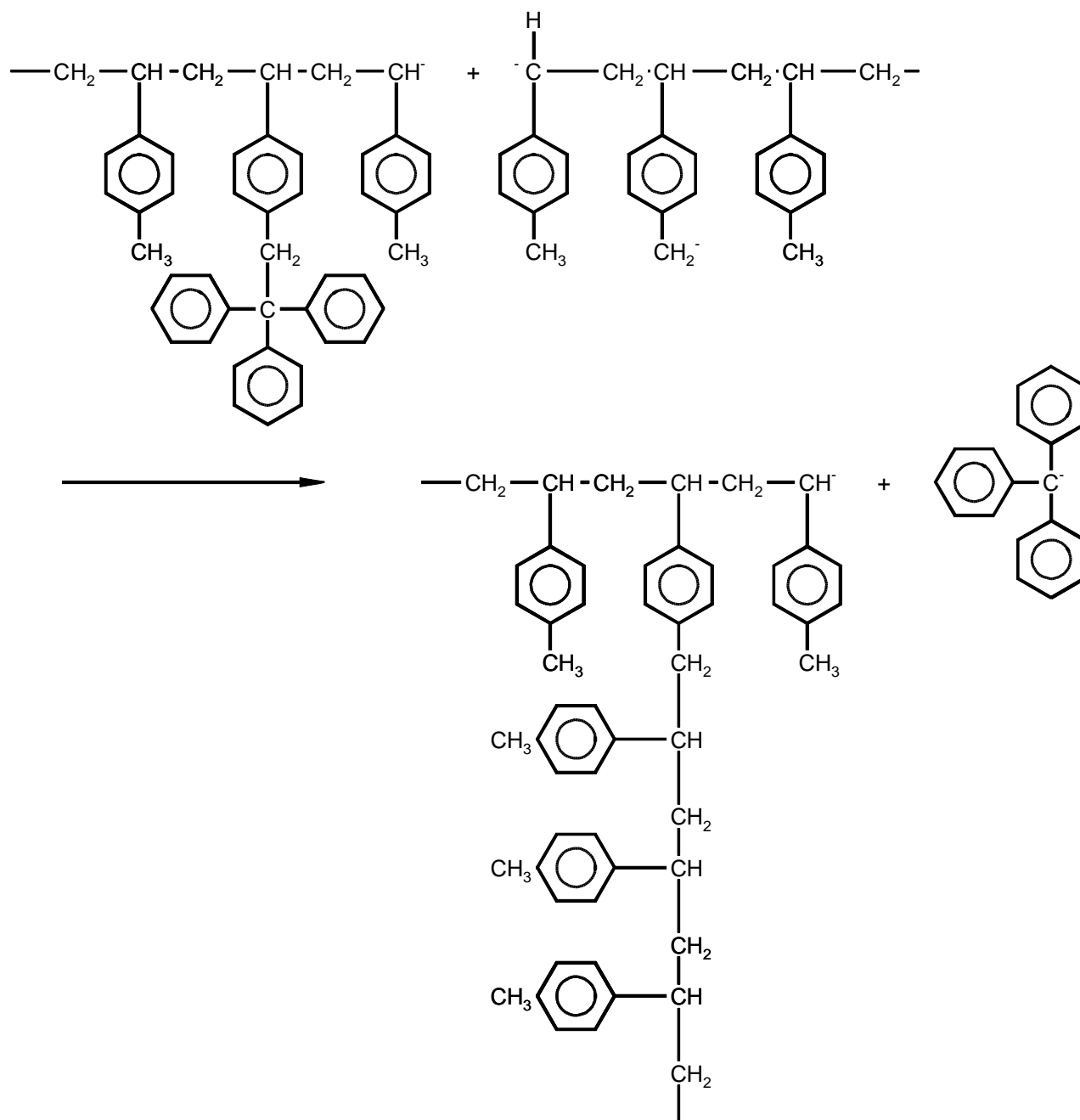
Um die oben aufgestellte Vermutung zu untersuchen, wurde deshalb ein Polymethylstyrol einmal in Cyclohexan und einmal in THF mit sec., bzw. n-Butyllithium umgesetzt. Im Fall der Reaktion in Cyclohexan war die Reaktionszeit etwa 2 Stunden, in THF ca 5 Minuten. Da die direkte Reaktion von lebenden Styrylanionen mit Methylanthrylchlorid zu einer teilweisen Kettenkopplung führt, welche durch vorherige Reaktion der Anionen mit DPE vollständig unterdrückt werden kann,⁵⁵ wurden die Reaktionsmischungen mit DPE und anschließend mit Methylanthrylchlorid behandelt. Diese Reaktionsfolge ist in Schema 5-2 dargestellt. Die anschließende Untersuchung der Polymeren in der GPC mit Hilfe der Diodenarrayspektren zeigte im Falle der Reaktion in Cyclohexan keinen Hinweis auf anthracen-gelabelte Ketten, während man im Falle des in THF behandelten Polymeren deutlich die charakteristische Struktur der Anthracenbanden oberhalb 300 nm detektieren kann, wenn man die Reaktion zwischen Polymethylstyrol und Butyllithium bei Raumtemperatur ausführt. Bei -78°C sind die Ergebnisse in THF nicht eindeutig, sie scheinen aber eher darauf hinzuweisen, daß keine Übertragung stattfindet. Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß Übertragung während der Polymerisation nicht den Grund für die gefundenen multimodalen Verteilungen darstellt. Die Wahrscheinlichkeit für Übertragung während der Polymerisation ist noch geringer, da während der Polymerisation der Initiator sec. Butyllithium mit vorhandenen Monomeren zu p-Methylstyrylanionen reagiert, welche eine niedrigere Reaktivität als sec. Butyllithium haben. Wenn die in Schema 5-1 dargestellt Reaktionsfolge der Grund für die bimodalen Verteilungen ist, dann können die polyfunktionellen Anionen bei der Zugabe des n-Butyllithiums zur Vernichtung des überschüssigen DPE gebildet werden (s. Durchführung der Copolymerisation Kapitel 4.1.4). Um diese mögliche Nebenreaktion zu unterdrücken, wurde deshalb bei den weiteren Versuchen der Überschuß an DPE so gering wie möglich gehalten. Teilweise wurde sogar mit einem leichten Überschuß an Poly(p-methylstyryl)-Anionen, relativ zu DPE gearbeitet. Dadurch war eine nachträgliche Zugabe an Butyllithium nicht mehr notwendig.



Schema 5-2: Reaktionsfolge zur Detektion möglicher Übertragungsreaktionen

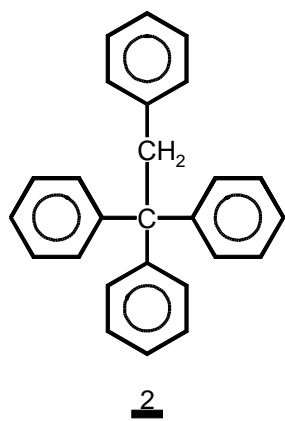
Obwohl ohne Zugabe an Butyllithium die möglichen Übertragungsreaktionen weitestgehend ausgeschaltet sind, wurden auch weiterhin multimodale Verteilungen gefunden. Um weitere Erkenntnisse über die möglichen Ursachen zu erhalten, wurden Polystyrolmakromonomere synthetisiert, und anschließend copolymerisiert. Auch im Fall des Polystyrol wurden multimodale Verteilungen erhalten.

Es ist bekannt, daß die Reaktion zwischen lebendem Polystyrol und Benzylchlorid nicht ohne Nebenreaktionen verläuft.⁵⁶ Um zu untersuchen, ob die Ursache für die multimodalen Verteilungen in diesen Nebenreaktionen zu finden ist, wurde p-Methylstyrol mit geringen Mengen an Benzylchlorid versetzt, und das Benzylchlorid anschließend mit einem Überschuß an Triphenylmethyllithium umgesetzt. Anschließend wurde die Homopolymerisation durch Zugabe von Initiatorlösung gestartet. Die so erhaltenen linearen Polymeren zeigten enge und monomodale Verteilungen. Ersetzte man das Benzylchlorid durch VBzCl, so wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wieder multimodale Verteilungen beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, daß die Kopplungen nicht durch ein entstehendes Nebenprodukt in der Reaktion Benzylhalogenid und Alkyl-lithiumverbindung hervorgerufen werden, sondern durch das Hauptprodukt 2,2,2-Triphenylethylstyrol nach Einbau in das Polymer, d.h. die Nebenreaktion ist streng mit der Existenz einer polymerisationsaktiven Gruppe gekoppelt. Auf Grund der starken räumlichen Beanspruchung des Tritylrestes kann sterische Spannung mit dem Phenylring der Styroleinheit nicht ausgeschlossen werden. Diese Spannung wird die Ethylbindung lockern, und so eine Abspaltung des Tritylrestes



Schema 5-3: Denkbare Kopplungsreaktion zwischen lebenden Poly(p-methylstyryl)-Anionen und in der Kette befindlichem 2,2,2-Triphenylethylstyryl

erleichtern. Die Bildung eines Tritylanions oder eines Triphenylmethylradikals ist wegen deren Stabilität nicht ausgeschlossen. Eine denkbare Reaktion ist in Schema 5-3 dargestellt. Otsu⁵⁷ konnte zeigen, daß trityl-terminierte Polymethylmethacrylate bei Temperaturerhöhung auf 80 °C weiteres Monomeres anlagern können, und führte dies auf die mögliche Dissoziation der PMMA-Triphenylmethylbindung zurück. Allerdings konnte er für Styrol den gleichen Effekt nicht beobachten, was er auf die unterschiedlichen sterischen Bedingungen der beiden Triphenylmethylbindungen zurückführte.



1,1,1,2-Tetraphenyl-ethan

Um diese Hypothese zu überprüfen wurde 1,1,1,2-Tetraphenylethan, TPE (2), durch Reaktion zwischen Benzylchlorid und Triphenylmethyllithium hergestellt. Eine kleine Menge TPE wurde in THF, welches eine geringe Menge Decan als internen Standard enthielt gelöst, und mit n-Butyllithium bzw. Poly(p-methylstyrol)-Anionen behandelt. Nach kurzer Zeit konnte eine Rotfärbung im Falle des Butyllithiums bzw. eine deutliche Farbvertiefung im Falle der Poly(p-methylstyrol)-Anionen beobachtet werden. Nach 5 Minuten wurden die Lösungen terminiert, und mit Hilfe des Gaschromatographen Umsätze zwischen 15 und 20% an TPE bestimmt. Weiterhin konnte ein kleiner Peak detektiert werden, der die gleiche Retentionszeit wie Triphenylmethan besitzt. Diese Befunde stützten die Hypothese für die Abspaltungstendenz der Trityleinheit und einer Kopplungsreaktion gemäß Schema 5-3.

Da auch durch Variation der Temperatur keine entscheidenden Verbesserungen erreicht werden konnte, wurden der Syntheseweg über anionischen Copolymerisation von Makromonomeren zu definierten Kammpolymeren zu gelangen zu gunsten der "grafting onto" Methode aufgegeben.

5.4 Kammpolymere durch "grafting onto" Technik

Die ersten Versuche zur Kammpolymersynthese durch die "grafting onto" Methode führten zu unlöslichen, gelartigen Produkten, die die GPC-Filter verstopften. Es wurde vermutet, daß es sich hierbei um vernetzte Polymere handelt, die durch Metall-Halogen austausch entstehen. Bei hoher Konzentration an Rückgratpolymer wächst die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Rückgratpolymer, welches durch Metall-Halogen austausch einer Seitenkette metalliert wurde, mit einem weiteren Rückgratpolymeren koppelt. Finden neben dieser Kopplung auch weitere intramolekulare Ringschlüsse statt, deren Wahrscheinlichkeit mit der Anzahl der Brommethylgruppen im Polymeren steigt, so kann es schließlich auch zur Vernetzung kommen. Die Reaktionen wurden deshalb schließlich bei Rückgratkonzentrationen von 1 Gew% durchgeführt, wodurch die Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt wurden. Temperaturerniedrigung hatte keinen günstigen Effekt, da die PPE-terminierten Polymeren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ extrem langsam mit den Brommethylgruppen reagieren, wie man aus der sehr langsamen Entfärbung der Lösung erkennen kann. Es kam im Gegenteil erneut zu Vernetzungsreaktionen, da offenbar der Metall-Halogen austausch weniger durch die Temperaturerniedrigung beeinflusst wird als die Kopplungsreaktion.

Analog zu den Erfahrungen, die bei der anionischen Copolymerisation der Makromonomeren gemacht wurden, traten auch bei der "grafting onto"-Synthese die Reinigungsprobleme des Rückgratpolymeren auf. Diese äußern sich darin, daß bei allen Proben deutliche Mengen an nicht gekoppelten Seitenketten in der Reaktionslösung zurückbleiben. Ebenso wie bei den Copolymerisationsversuchen der Makromonomeren zeigten auch bei den Synthesen durch die "grafting onto"-Methode Trocknungen durch Rühren über Calciumhydrid und anschließende Filtration durch $0.2\mu\text{m}$ Filter keinerlei günstige Auswirkungen, so daß schließlich auf eine solche Reinigung verzichtet wurde, und

lediglich das Lösungsmittel mit Diphenylhexyllithium austitriert wurde, bevor man das Rückgratpolymer darin löste. Die Molekulargewichtscharakteristika der verwendeten Seitenketten- und Rückgratpolymere sind in Tabelle 5-3 wiedergegeben. Typische Beispiele für durch "grafting onto"-Technik erhaltene Kammpolymere sind in Abb. 5-20 und Abb. 5-21 dargestellt. Man erkennt deutlich die durch Verunreinigungen terminierten Seitenketten bei großen Elutionsvolumina. Da in dieser Arbeit die Charakterisierung der Kammpolymeren durch GPC mit "on line"-Detektionsmethoden getestet werden sollte, konnte auf eine Fällungsfractionierung zum Abtrennen der nicht gekoppelten Seitenketten verzichtet werden. Weitehin ist zu erkennen, daß ein Teil der zugegebenen Seitenketten offenbar zu einem Peak mit dem doppelten Molekulargewicht koppelt. Dies kann durch Metall-Halogen austausch zwischen dem Rückgratpolymeren und lebenden Seitenketten, und anschließende Reaktion der "halogenierten" Seitenkette mit einer anionischen Seitenkette erklärt werden. Das Kopplungsprodukt selbst ist nicht in der Lage an das Rückgrat zu addieren.

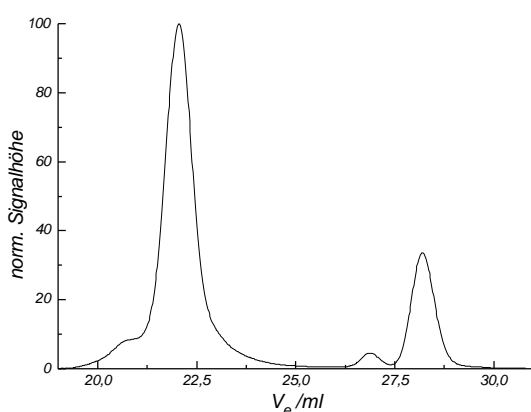


Abb. 5-20: Typisches Eluogramm für ein Kammpolymer erhalten durch Pfropfung engverteilter Seitenketten auf ein engverteiltes Rückgrat

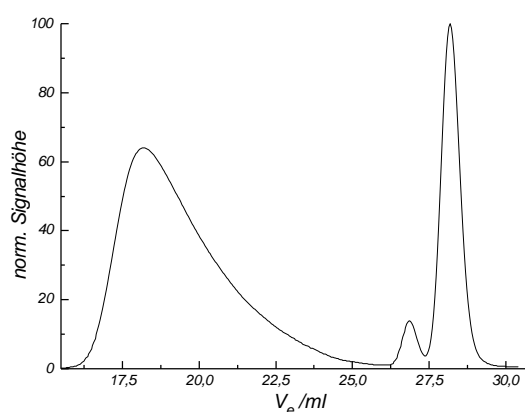


Abb. 5-21: Typisches Eluogramm für ein Kammpolymer erhalten durch Pfropfung von engverteilten Seitenketten auf ein Rückgrat mit breiter Molekulargewichtsverteilung

Tabelle 5-3: Charakteristika der linearen Rückgrat- und Seitenkettenpolymeren für die Synthese der Kammpolymeren durch "grafting onto" Technik

Probe	Code	$M_n/10^3$	$M_w/10^3$	$D=M_w/M_n$	$[h]/\text{ml}^3\text{g}^{-1}$	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}/\text{nm}$
Breit	●▲■	334	910	2.72	174	56
bb2	○△□	150	156	1.04	49.5	15.5
SK7	○●	3.50	37.4	1.07	4.4	
SK10	△▲	11.0	11.3	1.04	8.2	
SK2	□■	15.4	16.0	1.04	9.8	

Codierung: Die Codierung der Kammpolymeren ergibt sich aus den Symbolen, die den Seitenketten zugeordnet sind. Sind Kammpolymere durch Aufpfropfen auf das breite Rückgrat (Breit) entstanden, so sind die Symbole ausgefüllt, bei engverteiltem Rückgrat (bb2) sind die Symbole offen.

5.4.1 Charakterisierung der Gesamtzusammensetzung der Kammpolymeren sowie ihrer Molekulargewichtsmittelwerte.

Um die Anwendbarkeit der GPC-Viskositätskopplung, bzw. GPC-Lichtstreuungkopplung zu untersuchen, sollten die Kammpolymere über die eingebauten UV-Label bezüglich der Seitenkettenanzahl charakterisiert werden. Um zu überprüfen, ob die geringen Mengen an UV-Label eine hinreichende Unterscheidung zwischen den Haupt- und Seitenketten zulassen, und damit eine Bestimmung des Massenanteiles der Seitenketten erlauben, wurde für jede Wellenlänge die integrale Absorption über das komplette Eluogramm gebildet. Diese entspricht dann dem UV-Spektrum über die komplette Probe, d.h. sowohl über das Kammpolymer, als auch über die abgebrochenen Seitenketten in der Lösung. Aus diesem Spektrum sollte man dann gemäß Gleichung 4-2 den Massenanteil an Seitenketten in der gesamten Probe berechnen können.

Vergleicht man den UV-spektroskopisch gefundenen Gewichtsanteil an Seitenketten mit dem, der aus den Synthesedaten für das Gesamtpolymer zu erwarten ist, so erkennt man eine gute Korrelation. Bei niedrigen Massenanteilen weichen die UV-spektroskopisch gefundenen Werte teilweise deutlich von den erwarteten ab, wobei die gefundenen Gewichtsanteile höher als die aus den Einwaagen berechneten sind. Die erste Vermutung, daß dies auf Fraktionierungseffekte beim Ausfällen der Proben beruhen könnte, ist unwahrscheinlich. In diesem Falle wäre damit zu rechnen, daß die kurzkettigen Seitenketten nicht vollständig ausgefällt werden, während der hochpolymere Kammpolymeranteil vollständig in der gefällten Probe wiedergefunden wird. Dies hätte zur Folge, daß der durch UV-Spektroskopie gefundene Anteil niedriger liegen sollte als der berechnete Anteil. Eine mögliche signifikante Veränderung des UV-Spektrums der Seitenkette durch die Kopplungsreaktion wäre eine weitere Begründung. Um dies zu untersuchen, wurden PPE-terminierte lebende Seitenketten mit Benzylolithium terminiert. Die UV-Spektren von Benzyl-terminierten und mit Methanol terminierten Seitenketten zeigten keine signifikanten Unterschiede, so daß eine Änderung des UV-Spektrums mit großer Wahrscheinlichkeit als Grund für die Abweichung ausgeschlossen werden kann.

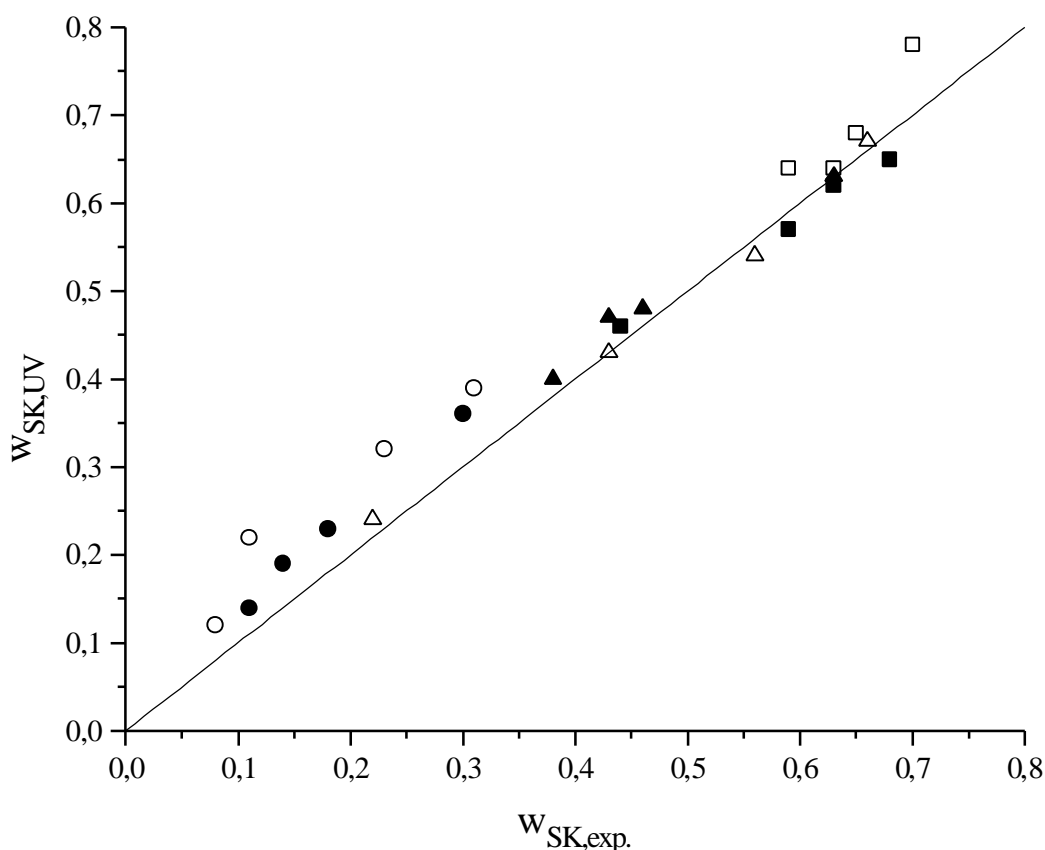


Abb. 5-22: Vergleich des erwarteten, $w_{SK,exp}$, und gefundenen, $w_{sk,UV}$, Massenanteiles an Seitenketten.

Offene Symbole: Engverteiltes Rückgrat, ausgefüllte Symbole: breitverteiltes Rückgrat. ●○. $M_{n,SK}=3740$; ▲△:

$M_{n,SK}=11000$; ■□: $M_{n,SK}=15000$. Die Gerade gibt den Zusammenhang $w_{SK,UV}=w_{SK,exp}$ wieder.

Sieht man sich die Abweichungen zwischen gefundenem und berechnetem Massenanteil als Funktion des Molekulargewichtes der Seitenkette an, so erkennt man, daß die signifikantesten Abweichungen nur bei den Proben mit dem Molekulargewicht der Seitenkette von $M_n=3740$, liegen, und damit von der gewählten Seitenkette abhängen. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der Abweichung um ein Artefakt aus der Synthese handelt. Da alle Kopplungen an die verschiedenen Rückgratpolymeren mit derselben Lösung von Seitenketten durchgeführt wurden, können die Abweichungen zum einen auf einen Einwaagefehler zurückgeführt werden, so daß die berechnete und die tatsächlich vorhandene Menge an Seitenketten in der Seitenkettenlösung, welche für die Reaktion verwendet wurden nicht übereinstimmen. Da die Seitenkettenlösungen mit einer Konzentration von etwa 10 Gew% eingesetzt wurden (vgl. Kap.4.1.5), die molaren Konzentrationen an lebenden Enden dann reziprok mit dem Molekulargewicht der Seitenketten verlaufen, mußte für die Titration der Rückgratpolymeren bei Verwendung der kurzen Seitenketten weniger Seitenkettenlösung verwendet werden als bei den höhermolekularen Seitenketten, wodurch sich Einwaagefehler hier stärker bemerkbar machen. Die Wägungen zur Bestimmung der verwendeten Mengen an Seitenketten wurden in einer Glove-Box durchgeführt, in welcher zur Reinigung der Stickstoffatmosphäre eine

stetige Gasumwälzung durchgeführt wird. Deshalb sind die Wägungen unter diesen Bedingungen mit einem größeren Fehler behaftet. Die Genauigkeit der UV-spektroskopisch ermittelten Daten hingegen sollte mit sinkendem Molekulargewicht der Seitenkette zunehmen, da für jede Seitenkette ein PPE-Label eingebaut wird, und sich deshalb das UV-Spektrum einer kurzen Seitenkette stärker vom Spektrum des reinen Poly(p-methylstyrol)-Rückgrates unterscheidet als eine länger-kettige. Weiterhin spricht für die Korrektheit der UV-spektroskopisch gefundenen Daten, daß zur Prüfung der UV-spektroskopischen Methode auch Messungen an definierten Mischungen von gelabelten Polymeren durchgeführt wurden. Diese zeigten sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Einwaagen für die Mischungen und den gefundenen Verhältnissen.

Da sich der Massenanteil der Seitenketten in der gesamten Probe ermitteln läßt, sollte auch die streifenweise Auswertung möglich sein, und sich damit der Seitenkettenanteil des reinen Kammpolymeren bestimmen lassen. Aus dem Massenanteil der Seitenketten des Kammpolymeren läßt sich die Verzweigungshäufigkeit I berechnen. I ist definiert als Anteil der Seitenketten tragenden Rückgrateinheiten

$$\lambda = \frac{m_{SK} / M_{n,SK}}{m_{bb} / M_0} = \frac{m_{SK} / P_{n,SK}}{m_{bb}} \quad 5-1$$

Dabei sind m_{SK} und m_{bb} die Massen für Seitenkette und Rückgrat, $M_{n,SK}$ und $P_{n,SK}$ das Zahlenmittel des Molekulargewichtes bzw. des Polymerisationsgrades für die Seitenkette und m_0 das Molekulargewicht einer Monomereinheit. Mit

$$\frac{m_{SK}}{m_{bb}} = \frac{w_{SK}}{1 - w_{SK}} \quad 5-2$$

erhält man

$$\lambda = \frac{w_{SK}}{P_{n,SK}(1 - w_{SK})} = \frac{1}{s} \quad 5-3$$

bzw.

$$w_{SK} = \frac{P_{n,SK}/s}{1 - P_{n,SK}/s} \quad 5-4$$

Der Seitenkettenabstand, s , ist nach Gleichung 5-3 gleich dem Reziprokwert der Verzweigungsdichte. Die experimentell bestimmten Werte für die Proben sind in Tabelle 5-4 wiedergegeben.

Tabelle 5-4 : Berechnete Verzweigungsdichten λ , und charakteristische Größen der hergestellten Kammpolymere

Probe	$100 \cdot I_{calc}^{a)}$	$100 \cdot I_{exp}$	$w_{SK,exp}$	$M_{w,LS}$ /10 ⁵	$D =$ $M_{w,LS} / M_{n,LS}$	$\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ /nm	$[h]_w$ /cm ³ g ⁻¹
●	4,0	1,68	0,35	15,1	2,02	67	158
▲		1,55	0,59	20,6	2,00	71	159
■		1,37	0,64	23,5	2,03	73	160
●	2,0	0,69	0,18	11,7	2,00	62	161
▲		0,61	0,36	16,1	2,25	71	164
■		0,58	0,43	17,8	2,15	70	162
●	1,0	0,88	0,22	12,5	2,09	68	167
▲		0,72	0,40	15,0	1,98	63	166
■		0,63	0,45	14,5	2,01	64	181
●	0,5	0,47	0,13	12,3	2,09	66	179
▲		0,38	0,26	14,3	2,07	65	181
■		0,35	0,31	15,9	2,07	63	160
○	4,0 ^{b)}	2,04	0,39	2,77	1,29		47
△		1,59	0,60	4,09	1,16		48
□		1,59	0,66	4,72	1,21		52
○	2,0 ^{c)}	1,40	0,31	2,10	1,09		47
△		1,21	0,53	3,25	1,10		49
□		1,12	0,59	3,39	1,14		52
○	1,0 ^{d)}	0,78	0,20	1,88	1,09		47
△		0,71	0,40	2,53	1,08		49
□		0,69	0,47	2,73	1,09		51
○	0,5	0,39	0,11	1,65	1,07		49
△		0,26	0,20	1,88	1,07		49
□		0,32	0,29	2,08	1,09		48

a) Berechnet aus dem angestrebten Bromierungsgrad, d.h. dem molaren Verhältnis $[NBS]_0/[CH_3]_0$ mit $[CH_3]_0$ der molaren Konzentration an Methylgruppen des Poly(p-methylstyrol)

b) $100 \cdot \lambda$: aus ¹H-NMR: 1.8;

c) $100 \cdot \lambda$: aus ¹H-NMR: 1.3

d) $100 \cdot \lambda$: aus ¹H-NMR: 0.52

Man erkennt, daß es deutliche Abweichungen zwischen dem angestrebten Bromierungsgrad, der die Seitenkettenanzahl bestimmen sollte, und den experimentell gefundenen Verzweigungszahlen gibt. Da die Verzweigungsfrequenz, λ , bei gegebenem Rückgrat und gegebenem Bromierungsgrad nahezu unabhängig vom Molekulargewicht der Seitenkette ist, kann man schließen, daß die Bromierungen

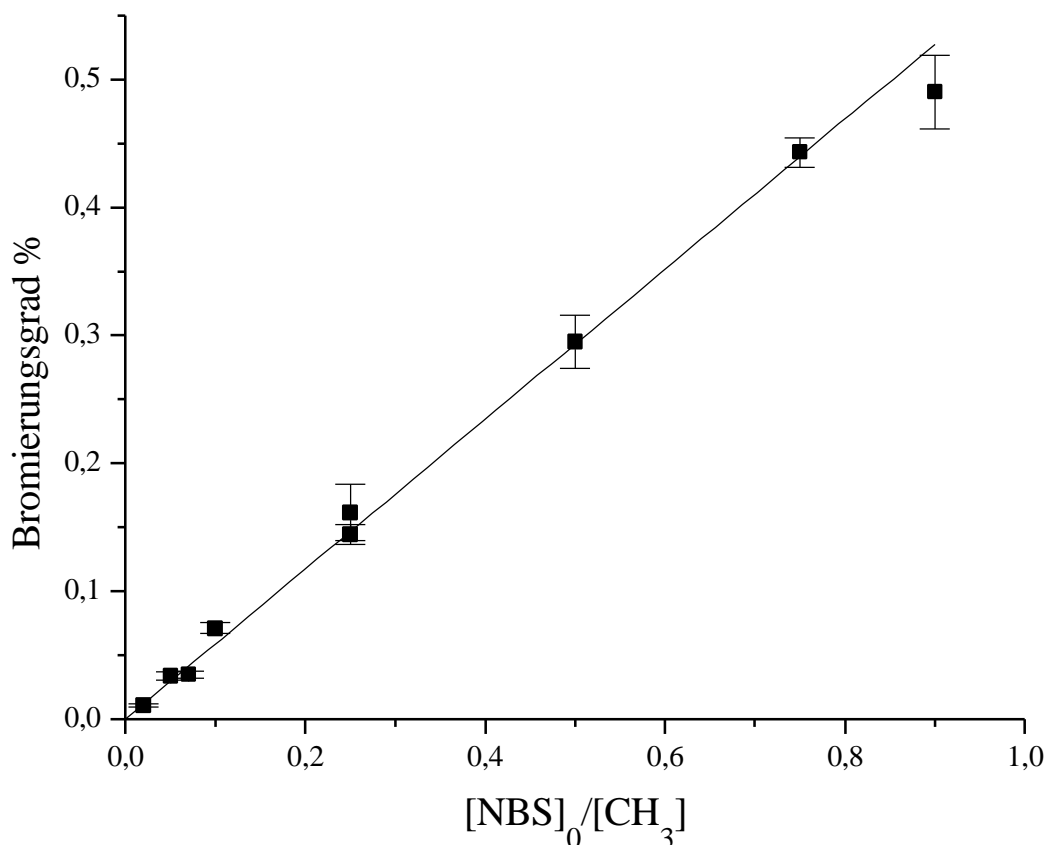


Abb. 5-23: NMR-spektroskopische bestimmte Abhängigkeit des Bromierungsgrades von Verhältnis $[NBS]/[CH_3]$.

unter den gegebene Bedingungen nicht quantitativ verlaufen. Auf Grund der geringen Bromierungsgrade erschien deren Bestimmung mittels NMR-Spektroskopie als zu ungenau. Deshalb wurden in einer separaten Versuchsreihe versucht Bromierungsgrade zwischen 2 und 90% zu erhalten, wobei besonders die höheren Bromierungsgrade zu geringeren Fehlern bei der NMR-spektroskopischen Bestimmung führen sollten.. Diese Proben wurden mittels 1H -NMR-Spektroskopie vermessen, wobei der Bromierungsgrad durch Vergleich der Signalintensität der CH_2Br -Gruppe mit den aliphatischen als auch aromatischen Protonen berechnet wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 5-23 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß auch die NMR-spektroskopisch gefundenen erheblich unter den angestrebten Bromierungsgraden liegen. Der Zusammenhang läßt sich durch eine Gerade mit Steigung 0.6 ausdrücken. In der Literatur⁵⁸ wird beschrieben, daß Bromierungen von Poly(p-methylstyrol) durch NBS in Tetrachlorkohlenstoff mit leichtem NBS-Überschuß eine quantitative Bromierung der Methylgruppen erlauben. Dies ist in Cyclohexan offensichtlich nicht der Fall. Bei den Kopplungen an das breite Rückgrat fällt auf, daß die Verzwei-

gungshäufigkeit mit steigender Länge der Seitenkette leicht abnimmt, was eventuell auf eine Erschwerung der Reaktion durch verhinderte Durchdringung der beiden Polymerknäuel (Seitenkette und Rückgrat bzw. schon gebildetes, aber noch reaktive Gruppen besitzendes Kammpolymer) hindeuten kann. Allerdings ist dieser Effekt nur bei den Proben mit breitem Rückgrat vorhanden, und nicht sehr stark ausgeprägt, so daß eine weitergehende Diskussion rein spekulativ wäre. Deutlich ist allerdings zu erkennen, daß die Anzahl der Seitenketten deutlich unter der durch die Bromierung angestrebten Anzahl liegt.

Bei Kenntnis des Massenanteiles an Seitenketten, w_{SK} , und des Zahlenmittels des Molekulargewichtes des Rückgratpolymeren, $M_{n,bb}$, läßt sich das Zahlenmittel des reinen Kammpolymeren berechnen. Dabei gilt

$$M_n = M_{n,bb} + N_{SK} \cdot M_{n,SK} = M_{n,bb} + w_{SK} \cdot M_n$$

5-5

$$M_n = M_{n,bb} / (1 - w_{SK})$$

Die hierfür notwendigen Daten der verschiedenen linearen Poly(p-methylstyrol)-Proben sind in Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 wiedergegeben. Für die Auswertung der Lichtstremessungen der Kammpolymeren wurde aus dem GPC-Eluogramm nur der Teil der Probe, der dem Kammpolymeren

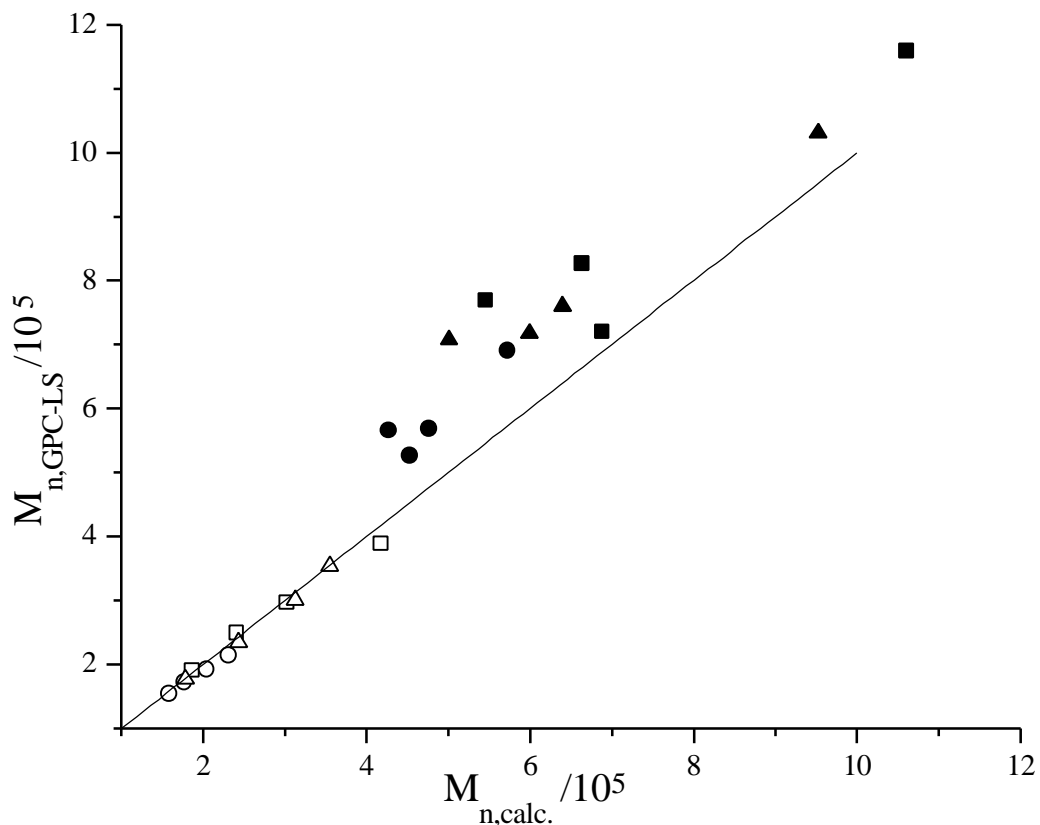


Abb. 5-24: Vergleich des durch Lichtstreuung erhaltenen Zahlenmittels des Molekulargewichtes, mit dem, aus dem Massenanteil der Seitenketten, w_{SK} , und dem Zahlenmittel des Rückgratpolymeren, M_{bb} , berechneten Molekulargewicht (s. Gleichung 5-5)

korrespondiert, ausgewertet. Abb. 5-24 zeigt die gemessenen Zahlenmittel des Molekulargewichtes im Vergleich zu den nach Gleichung 5-5 berechneten. Man erkennt, daß die durch GPC-LS erhaltenen Molekulargewichte für die Kammpolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung im Rückgrat in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Molekulargewichten sind. Für die Proben mit breiter Molekulargewichtsverteilung im Rückgrat, erhält man deutliche Abweichungen. Dabei liegen die gemessenen Molekulargewichte über denen, die man theoretisch erwartet. Weiterhin ist auch die Streuung der Molekulargewichte für diese Proben stärker. Hierfür kann man verschiedene mögliche Begründungen anführen. Zum einen apparative Probleme, die darauf zurückgeführt werden, daß das Lichtstreuungssignal mit sinkendem Molekulargewicht abnimmt. Dadurch wird der Fehler an der niedermolekularen Seite der Molekulargewichtsverteilung größer, was sich besonders bei der Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes, M_n , bemerkbar macht. Weiterhin haben die Proben, die sich aus dem breitverteilten Rückgrat ergeben, deutliches Tailing zur niedermolekularen Seite. Dadurch ist eine Abgrenzung zwischen dem reinen Kammpolymer und den abgebrochenen Seitenketten erschwert. Vernachlässigt man bei der Auswertung nur kleine Mengen an Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, so ergibt sich ein erheblicher Fehler, da das Zahlenmittel von der Molekülanzahl stark beeinflusst wird. Eine dritte Möglichkeit, den gefundenen Effekt zu erklären, liegt darin, daß die GPC nicht nach Molekulargewicht sondern nach dem hydrodynamischen Volumen trennt. Das heißt, daß verschiedene Polymere, die sich im Molekulargewicht unterscheiden, beim gleichen Elutionsvolumen eluieren können, da sie unterschiedliche Verzweigungsdichten besitzen. Die Konsequenz davon ist, daß die GPC-Streifen nicht mehr als monodispers anzusehen sind. Man kann sich leicht überlegen, daß die Anwendung der GPC-Lichtstreuungskopplung, wie sie in Kap. 4.2.4.2 beschrieben wurde, unter diesen Bedingungen für jeden Streifen das Massenmittel des Molekulargewichtes, $M_{w,i}$, für den betrachteten Streifen liefert. Damit erhält man aus Gleichung 4-9 nur ein apparentes Zahlenmittel des Molekulargewichtes, $M_{n,app}$, für welches gilt

$$M_{n,app} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_{w,i}} \geq M_n \quad 5-6$$

Während dieser Effekt auf die physikalische Trennung nach hydrodynamischem Volumen in der GPC zurückzuführen ist, hätte die Bandenverbreiterung, die in jedem chromatographischen System auftritt, einen ähnlichen Effekt. Die Bandenverbreiterung bewirkt eine nicht vollständige Trennung der unterschiedlich großen Moleküle, hervorgerufen durch die Statistik des Diffusionsprozesses in die und aus den Poren heraus, sowie unterschiedlich lange Wegstrecken, die die Moleküle beim Durchlaufen der Säule, auf Grund verschiedener Packungsdichten des Säulenmaterials, zurücklegen. Um diesen Effekt abzuschätzen, wurde eine monodisperse Substanz, 4-(2,2-Diphenylheptyl)-Styrol, injiziert. Das erhaltene Eluogramm läßt sich in guter Näherung als Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 0.45 ml approximieren.. Unter der Annahme, daß die Bandenverbreiterungsfunktion nur schwach vom Molekulargewicht abhängt, kann man an Hand der Poly(p-methylstyrol)-Eichkurve abschätzen, daß die Bandenverbreiterung eine scheinbare Uneinheitlichkeit, U , von maximal $U=0.02$ bewirkt. Auch wenn die Annahme, daß die Bandenverbreiterungsfunktion unab-

hängig vom Molekulargewicht ist, nur eine grobe Näherung ist, kann doch davon ausgegangen werden, daß die Bandenverbreiterung nur einen sehr unwesentlichen Beitrag zu den Abweichungen des gemessenen vom berechneten Molekulargewicht der breiten Proben liefert.

Da auch coeluiierende Spezies zur Polydispersität im Streifen beitragen können, wurde versucht, diesen Effekt für die durch "grafting onto"-Technik hergestellten Kammpolymeren abzuschätzen. Unter der Annahme, daß im Kammpolymeren viele monodisperse Seitenketten mit Molekulargewicht M_{SK} vorhanden sind, und die Seitenkettenverteilung, $p(M_{bb}, N_{SK})$, bei gegebener Rückgratlänge einer Poissonverteilung gehorcht, die sich gut durch eine Gaußverteilung approximieren läßt, was auf Grundlage kinetischer Überlegungen sinnvoll erscheint, kann man die Verteilungsfunktion, $N(M_{bb}; M_l, M_{SK})$, in einem beliebigen GPC-Streifen, der dem Molekulargewicht des linearen Polymeren M_l entspricht, berechnen als:

$$N(M_{bb}; M_l, M_{SK}) = C \cdot h(M_{bb}) p(M_{bb}, N_{SK}) \quad 5-7$$

$$p(M_{bb}, N_{SK}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot w_{SK} \cdot M_{bb} / M_{SK}}} \exp \left\{ - \frac{(N_{SK} - w_{SK} \cdot M_{bb} / M_{SK})^2}{2w_{SK} \cdot M_{bb} / M_{SK}} \right\} \quad 5-8$$

$$N_{SK} = \frac{\left(\frac{M_l}{M_{bb}^{3/2a_{\eta,l}+2}} \right)^{2a_{\eta,l}-1} - M_{bb}}{M_{SK}} \quad 5-9$$

Dabei ist $h(M_{bb})$ die Häufigkeitsverteilung des linearen Rückgratpolymeren, die sich leicht durch GPC ermitteln läßt. M_l ist das Molekulargewicht des linearen Polymeren, welches im betrachteten Streifen eluiert. M_{bb} ist das Molekulargewicht des Rückgratpolymeren. M_{SK} und N_{SK} sind das Molekulargewicht und die Anzahl der (monodispersen) Seitenketten. w_{SK} ist der mittlere Massenanteil an Seitenketten im betrachteten Kammpolymeren. C ist eine Konstante, deren Wert sich aus der Normierungsforderung für die Häufigkeitsverteilung ergibt. Setzt man Gleichung 5-9 in Gleichung 5-8, und dies in Gleichung 5-7 ein, so erhält man die Häufigkeitsverteilung der Moleküle, die im Elutionsvolumen des linearen Polymeren mit dem Molekulargewicht M_l eluieren. Der Massenanteil der Seitenketten, w_{SK} , das Molekulargewicht des elutionsäquivalenten linearen Polymeren, M_l , und das Molekulargewicht der monodispersen Seitenketten, M_{SK} gehen nur noch als Parameter ein. Eine genauere Herleitung ist im Anhang Kap. 7.3 gegeben. Aus der Häufigkeitsverteilung nach Gleichung 5-7 lassen sich die Molekulargewichtsmittelwerte und die Seitenkettenverteilungen in den einzelnen GPC-Streifen berechnen.

Die Ergebnisse einer solchen Berechnung sind in Abb. 5-25 und Abb. 5-26 dargestellt. Abb. 5-25 zeigt die apparente Massenverteilung, $w(\log M_l)$ eines Kammpolymeren im Vergleich zur wahren Massenverteilung des Kammpolymeren, $w(\log M)$, und zur Massenverteilung des reinen Rückgratpolymeren. Da die GPC nach nicht nach Molekulargewicht sondern hydrodynamischen Volumen trennt, gibt die apparente Massenverteilung im Vergleich mit der Massenverteilung des Rückgrates wieder, daß die Lage des chromatographischen Peaks, ausgedrückt durch das elutionsäquivalente Molekulargewicht M_l , sich durch den Einbau der Seitenketten nicht sehr stark ändert. Vergleicht man hingegen die Lage des Peakmaximums der wahren und der apparenten Massenverteilung, so erkennt man, daß man durch Eichung gegen lineare Standards das Molekulargewicht des Kammpolymeren stark unterschätzt. Die wahre Verteilung unterscheidet sich von der apparenten Verteilung in ihrer Form hingegen kaum.

Für die streifenweise ermittelten Polydispersitäten ergeben sich sehr niedrige Werte, obwohl im hochmolekularen Bereich jedes Molekulargewicht des Rückgrates einen Beitrag liefern kann. Die Streifenpolydispersitäten, D , liegen immer nahezu bei 1, lediglich im Bereich niedriger Molekulargewichte sind Polydispersitäten um 1.05 zu finden, d.h. man kann für die hergestellten Kammpolymeren den Effekt der Streifenpolydispersität vernachlässigen. Für die Polydispersitäten der Seitenkettenverteilung erhält man ähnlich niedrige Werte.

Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß die Polydispersität durch coeluiierende Polymere unterschiedlichen Molekulargewichtes als Begründung für die gefundenen Abweichungen in den Molekulargewichten ausscheidet. Auch die stärkere Streuung der Molekulargewichte kann als Hinweis dafür gedeutet werden, daß die Polydispersitäten durch Bandenverbreiterung und/oder coeluiierende Moleküle nicht für die Abweichungen verantwortlich sind, da beides zu einer Verschiebung der Molekulargewichte, aber nicht zu einem nahezu statistischen Streuen führen sollte.

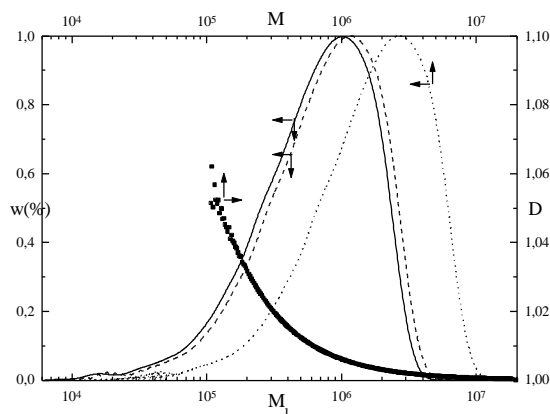


Abb. 5-25: Berechnete und (...), apparente Massenverteilung (—), sowie Streifenpolydispersität als Funktion des Molekulargewichtes eines Kammpolymeren., für ein Kammpolymer mit $w_{SK}=0.59$ und $MSK=1.1 \cdot 10^4$. Die gezeigte Massenverteilung (—) entspricht der Massenverteilung des breitverteilten linearen Rückgratpolymeren.

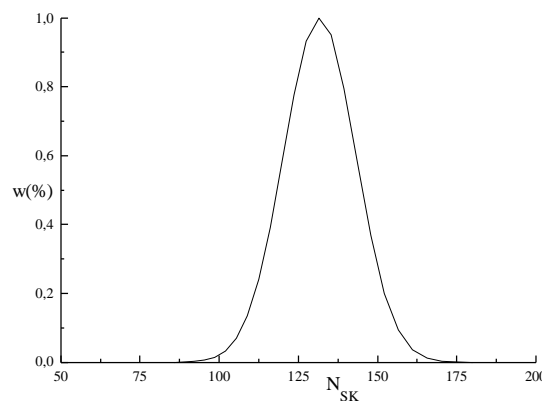


Abb. 5-26: Berechnete Seitenkettenverteilung der coeluiierenden Spezies in einem GPC-Streifen korrespondierend zu $M_l = 10^6$. Für die Länge der Seitenkette wurde $M_{SK} = 1.1 \cdot 10^4$ und für den Massenanteil $w_{SK} = 0.59$ gesetzt. Als Molekulargewichtsverteilung für das Rückgrat wurde die gemessene Verteilung für das breitverteilte Rückgrat (s. Tabelle 5-3) verwendet.

Für den Streifen wurden die folgenden Mittelwerte berechnet: $M_n = 2.32 \cdot 10^6$; $D = 1.003$; $\langle N_{SK} \rangle_n = 130.7$;

$$D_{N_{SK}} = 1.005$$

Betrachtet man die Auftragungen der streifenweise ermittelten Molekulargewichte als Funktion des Elutionsvolumens, so erkennt man, daß an der niedermolekularen Flanke des Peaks die Molekulargewichte ansteigen, und so zu einem deutlichen Fehler in der M_n -Bestimmung führen. Hier zeigen sich deutlich die Grenzen der GPC-LS Auswertung. Die niedermolekulare Flanke verliert zu schnell an Intensität, um bei niedrigen Molekulargewichten mit kleinen Konzentrationen noch sinnvolle Molekulargewichte zu liefern. Andererseits muß zur Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gerade im niedermolekularen Bereich das Eluogramm sorgfältig ausgewertet werden, ohne daß man kleine Signale ignoriert, da auch kleine Signale mit kleinen Molekulargewichten noch erheblich das Zahlenmittel beeinflussen. Auch Extrapolationen der aus dem hochmolekularen Bereich erhaltenen Eichkurven zu niedrigen Molekulargewichten sind sehr anfällig, da diese meist die $\log M - V_e$ -Kurve nur linear extrapolieren. Die Linearität der Eichkurve ist dabei bestenfalls eine Näherung. Zusätzlich machen sich leichte Abweichungen in der logarithmischen Eichkurve in der linearen Molekulargewichten sehr stark bemerkbar, wodurch auch bei der Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes mit deutlichen Fehlern gerechnet werden muß.

Analog zu Gleichung 5-5 läßt sich aus der Massenverteilung des Rückgrates und dem Massenanteil an Seitenketten, der sich am Rückgrat befindet, das Gewichtsmittel der Kammpolymeren berechnen. Lagen vor der Reaktion N_{bb} Moleküle mit dem Rückgratmolekulargewicht M_{bb} vor, so liegen nach

der Kopplung N Moleküle vor, deren Molekulargewicht gegeben ist als $M_{Kamm}(M_{bb})=M_{bb}/(1-w_{SK}(M_{bb}))$ und man erhält das Massenmittel des Molekulargewichtes demnach als

$$M_w = \frac{\sum_{M_{bb}} N_{bb} M_{bb}^2 / (1-w_i)^2}{\sum_{M_{bb}} N_{bb} M_{bb} / (1-w_i)} = \frac{\sum_{M_{bb}} c(M_{Mbb}) M_{bb} / (1-w_i)^2}{\sum_{M_{bb}} c(M_{Mbb}) / (1-w_i)} \approx M_{w,bb} / (1-w_{SK}) \quad 5-10$$

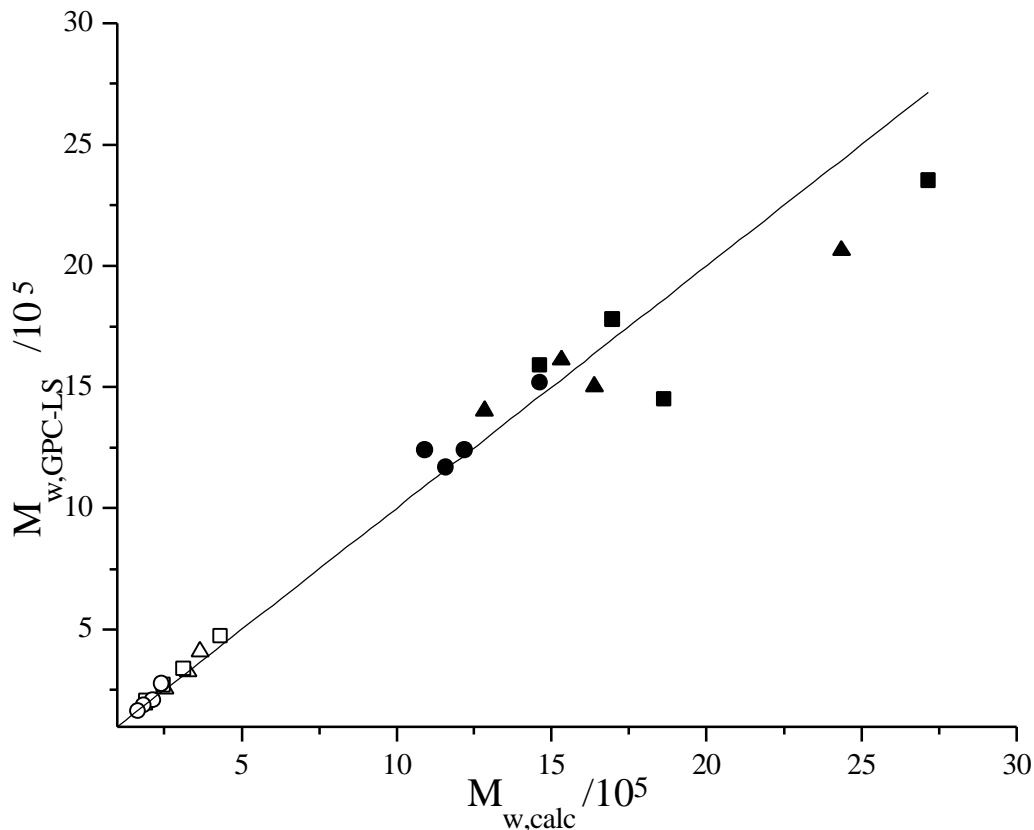


Abb. 5-27: Vergleich der gemessenen und nach Gleichung 5-10 berechneten Gewichtsmittelwerte der Molekulargewichte, M_w , für Kammpolymere hergestellt durch die "grafting onto" Methode:

Die Approximation auf der linken Seite gilt dann, wenn die Zusammensetzung der Kammpolymeren, d.h. ihr Seitenkettenanteil, unabhängig von der Rückgratlänge ist. Da das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes, M_w , weniger stark anfällig gegen die oben genannten Fehler im niedermolekularen Bereich ist, sollten das nach Gleichung 5-10 berechnete und das gemessene Gewichtsmittel besser übereinstimmen als die Zahlenmittel nach Gleichung 5-5. Abb. 5-27 zeigt den Vergleich der berechneten und gemessenen Massenmittel. Man erkennt, daß die systematische Abweichung für die auf breitem Rückgrat basierenden Kammpolymere, nicht mehr auftritt, und die Korrelation zwischen gemessenen und berechneten Molekulargewichten i.A. besser ist als beim Vergleich der Zahlenmittel des Molekulargewichtes. Die Korrelation kann nicht streng sein, da die Zusammensetzung der

Kammpolymeren nicht unabhängig von ihrem Elutionsvolumen ist, sondern i.A. mit steigendem Molekulargewicht ein Anstieg im Massenanteil der Seitenketten gefunden wird, der nicht extrem stark, aber signifikant ist. Abschließend läßt sich feststellen, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Molekulargewichtsmittelwerten besteht.

Vergleicht man die Molekulargewichtsmittelwerte, die aus der GPC mittels einer Eichkurve für lineares Poly(p-methylstyrol) erhalten wurden (s. Kap. 5), mit den Molekulargewichten, die man mittels GPC-LS erhält, so erkennt man deutlich, daß die Anwendung einer linearen Poly(p-methylstyrol)-Eichkurve zu erheblichen Fehlern führt. Die verschiedenen Molekulargewichte der Kammpolymeren liegen nicht auf einer gemeinsamen Kurve. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die verschiedenen Proben sich sowohl in ihrer Polydispersität, als auch in Bezug auf Seitenkettenlänge, Verzweigungshäufigkeit und Molekulargewicht unterscheiden. Weiter unten wird exemplarisch ein Vergleich von Eichkurven von Kammpolymeren und der Eichkurve des linearen Polymeren gezeigt.

Da aus der Kopplung der GPC mit einem Differentialviskosimeter unter Verwendung der universellen Kalibrierung (s. Kap. 4.2.5) die Molekulargewichte bestimmen können sollte, liegt ein Vergleich der mittels GPC-LS und GPC-Viskositätskopplung erhaltenen Molekulargewichte nahe. In Abb. 5-28 sind die Quotienten der Molekulargewichte $M_{w,GPC-LS} / M_{w,GPC-Vis}$, $M_{n,GPC-LS} / M_{n,GPC-Vis}$ sowie $M_{p,GPC-LS} / M_{p,GPC-Vis}$ der Kammpolymeren gezeigt. Man erkennt, daß das Gewichtsmittel-, sowie die Molekulargewichte am Peakmaximum im Rahmen der Fehlergrenzen der Methoden, die bei ca. 10% liegen sollten, übereinstimmen, während die Zahlenmittel der Molekulargewichte teilweise drastisch voneinander abweichen, wobei die Lichtstreuung dabei deutlich höhere Molekulargewichte liefert als die Viskositätsmessung. Die GPC-Viskositätskopplung liefert für polydisperse Streifen das Zahlenmittel des Molekulargewichtes^{60, 61} für den jeweiligen Streifen und damit auch für die komplette Probe⁶². Im Gegensatz hierzu ist das apparente Zahlenmittel, das man aus der GPC-LS erhält größer als das wahre Zahlenmittel (s.o.). Der gefundene Effekt wäre also mit polydispersen Streifen zu erklären. Andererseits wurde aber oben gezeigt, daß weder die Polydispersität, hervorgerufen durch Bandenverbreiterung, noch die Polydispersität, die durch coeluiierende Kammpolymere unterschiedlichen Molekulargewichtes hervorgerufen wird, nennenswerte Beiträge liefern sollte. Es muß also davon ausgegangen werden, daß die Zahlenmittel der Molekulargewichte auf Grund apparativer Probleme so stark differieren. Da sowohl der Lichtstredetektor, als auch der Viskositätsdetektor mit sinkendem Molekulargewicht an Signal verlieren, und damit das Signal/Rausch-Verhältnis sinkt, sind beide an der niedermolekularen Flanke des Peaks sehr anfällig, und damit das Zahlenmittel des Molekulargewichtes mit stärkerem Fehler behaftet. Diese Annahme wird deutlich bestätigt, wenn man sich die Abweichungen als Funktion der Polydispersität der Probe betrachtet (Abb. 5-29). Man kann in diesem Fall deutlich zwei Punktgruppen unterscheiden. In der Punkteschaar die zu den niedrigen Polydispersitäten der Proben, die durch Pfropfung auf das engverteilte Rückgrat hergestellt wurden, ergeben sich gute Übereinstimmungen zwischen den Molekulargewichten die mit den beiden unterschiedlichen Methoden erhalten wurden. Deutliche Abweichungen besonders für das

Zahlenmittel des Molekulargewichtes ergeben sich für die Proben mit hoher Polydispersität, die durch Pfropfung auf das breitverteilte Rückgrat hergestellt wurden. Diese Proben zeigen ein deutliches Tailing im niedermolekularen Bereich, und haben dadurch signifikante Massenanteile in den Bereichen der Molekulargewichtsverteilung, in denen die Molekulargewichte sich mit den genannten Methoden nur schlecht bestimmen lassen. Da im Verlauf der vorliegenden Arbeit auch bei linearen Proben Probleme bei der Bestimmung der Molekulargewichte durch universelle Kalibrierung auftraten, während Vergleichsmessungen durch Lichtstreuung am Max-Planck-Institut für Polymerforschung sehr gute Übereinstimmung mit den eigenen Lichtstreuungsmessungen ergaben (s. oben), wurden die Molekulargewichte die aus der Lichtstreuung erhalten wurden als signifikanter als die über universelle Kalibrierung erhaltenen Werte betrachtet.

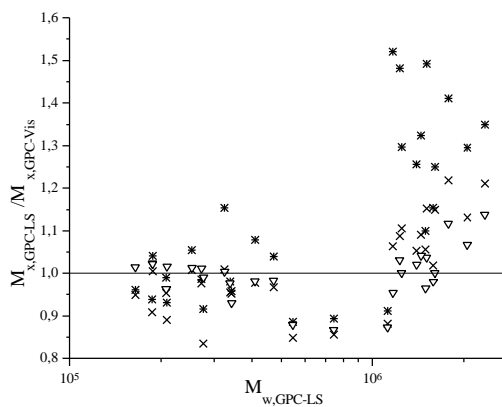


Abb. 5-28: Vergleich der Molekulargewichte aus GPC-LS und GPC-Viskositätskopplung.

$$\times: M_{w, GPC-LS} / M_{w, GPC-Vis};$$

$$*: M_{n, GPC-LS} / M_{n, GPC-Vis};$$

$$\nabla: M_{p, GPC-LS} / M_{p, GPC-Vis}$$

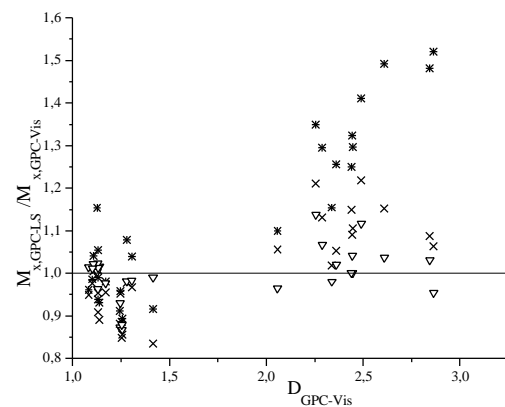


Abb. 5-29: Vergleich der Molekulargewichte aus GPC-LS und GPC-Viskositätskopplung. in Abhängigkeit der Polydispersität $D_{GPC-Vis} = M_{w, GPC-Vis} / M_{n, GPC-Vis}$

$$\times: M_{w, GPC-LS} / M_{w, GPC-Vis};$$

$$*: M_{n, GPC-LS} / M_{n, GPC-Vis};$$

$$\nabla: M_{p, GPC-LS} / M_{p, GPC-Vis}$$

Betrachtet man die molekularen Dimensionen ausgedrückt durch den Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, oder die intrinsische Viskosität, $[\eta]$, der Proben, so erkennt man, daß diese bei gegebenem Rückgrat nahezu unabhängig von der Länge der Seitenketten oder der Verzweigungshäufigkeit ist. Ein Vergleich der intrinsischen Viskositäten der Rückgratpolymeren ($174 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ für das breitverteilte bzw. engverteilte Rückgrat), bzw. des Trägheitsradius für das breitverteilte Rückgrat (56 nm), zeigen, daß die Viskositätsveränderung gegenüber dem Rückgratpolymeren im Bereich von maximal 10% liegt, wobei sowohl größere als auch kleinere Viskositäten gefunden werden. Im Gegensatz dazu findet man eine signifikante Zunahme des Trägheitsradius, die aber deutlich kleiner ist, als man bei der entsprechenden Molekulargewichtszunahmen für ein lineares Polymer erwartet. Der Unterschied für das unterschiedliche Verhalten der Dimensionsmaße dürfte darin zu finden sein, daß die intrinsische Viskosität eigentlich ein Maß für das spezifische Volumen darstellt, während der

Trägheitsradius ein wirkliches Größenmaß ist. Daraus folgt, daß der Pfropfprozess das Molekulargewicht des Kammpolymeren erhöht, und sicherlich auch zu einer Vergrößerung des Volumens in der Lösung beiträgt. Während der Trägheitsradius die reine Größenzunahme detektiert, und damit ansteigt, kompensieren sich die Zunahme an Volumen und die Zunahme an Molekülmasse im Falle Quotientenbildung aus Volumen und Molekülmasse ($[\eta] = V_h/M$), so daß ein nahezu konstanter Wert erhalten bleibt. Auch Roovers^{63,64} fand für engverteilte Polystyrolkämme in Toluol eine sehr geringe Viskositätsänderung, wenn man die Kammpolymeren mit dem Rückgratpolymeren vergleicht. Seinen Daten kann man entnehmen, daß offenbar eine Viskositätsveränderung von mehr als 10% erst erreicht wird, wenn das Molekulargewicht des Kammpolymeren größer wird als das etwa 3-fache des Molekulargewichtes des Rückgratpolymeren. Bei den Trägheitsradien findet Roovers sowohl unter Θ -Bedingungen, als auch in Toluol als gutem Lösungsmittel einen Anstieg des Trägheitsradius gegenüber dem Rückgrat des Kammpolymeren. Ein quantitativer Vergleich soll an dieser Stelle nicht gezogen werden, da bislang nur das Verhalten des kompletten Kammpolymeren betrachtet werden soll. Trägheitsradien konnten nur für die breitverteilten Proben erhalten werden, da nur diese hinreichend groß sind, um eine signifikante Winkelabhängigkeit beobachten zu können. Da es sich bei den Trägheitsradien um ein z-Mittel handelt, während die Molekulargewichte als M_w erhalten werden, lassen sich die an breitverteilten Proben erhaltenen Resultate nur qualitativ mit den Daten von Roovers vergleichen. Dieses Problem tritt nicht auf beim Vergleich der intrinsischen Viskositäten, da diese als Massenmittel der Gesamtprobe erhalten wird.

5.4.2 Streifenweise Charakterisierung der Kammpolymeren

5.4.2.1 Seitenkettenverteilung

In Analogie zur Bestimmung der Zusammensetzung der gesamten Probe und zur Bestimmung des

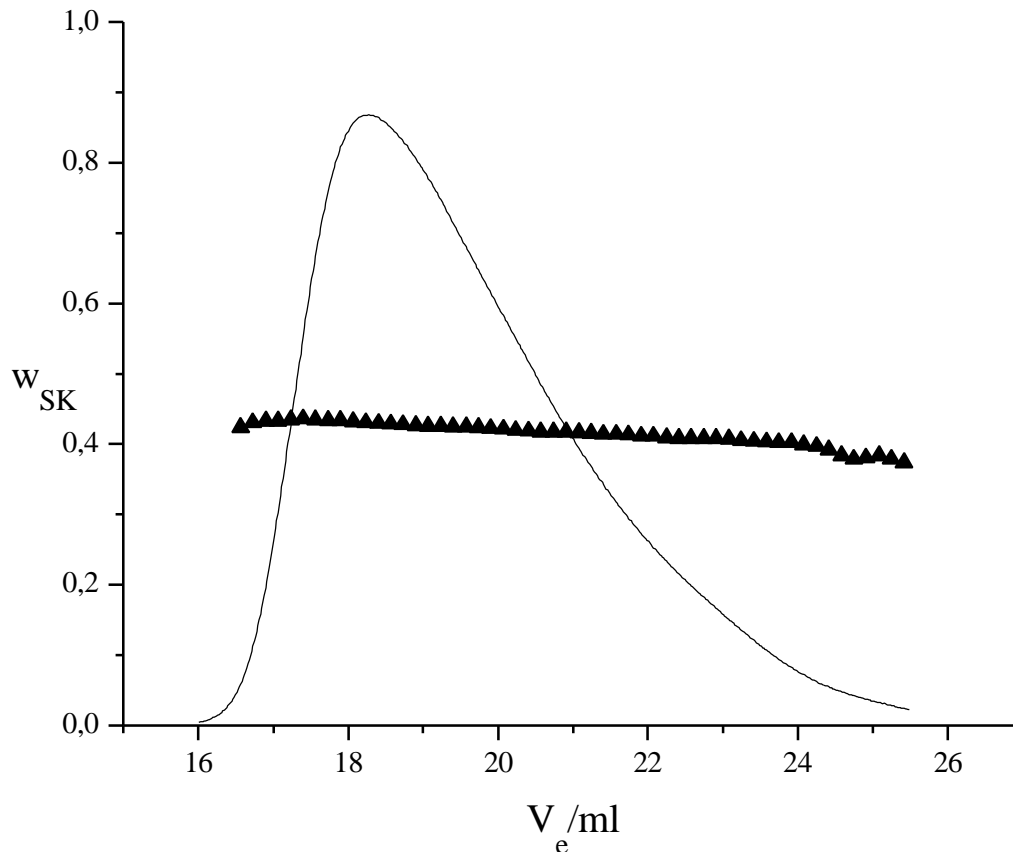


Abb. 5-30: Gewichtsbruch der Seitenketten als Funktion des Elutionsvolumens für ein Kammpolymer mit breitverteiltem Rückgrat und einer Seitenkettenlänge von $M_n = 11100$. Die Berechnung des Massenanteiles wurde nach Gleichung 4-2 unter Verwendung der Wellenlängen 250, 260, 270 und 295 nm durchgeführt. Zusätzlich ist das Signal des Brechungsindexdetektors dargestellt.

Massenanteils der Seitenketten am reinen Kammpolymeranteil der Probe lassen sich auch der Massenanteil der Seitenketten für jeden Streifen des Chromatogrammes berechnen. Abb. 5-30 zeigt exemplarisch ein Beispiel. Man erkennt, daß der Gewichtsbruch an Seitenketten in einem Bereich zwischen 39 und 44% liegt. Der leichte Anstieg des Gewichtsbruches mit sinkendem Elutionsvolumen (steigendem Molekulargewicht) wird bei nahezu allen breiten Proben beobachtet und muß daher als signifikant angesehen werden. An der Enden des Chromatogrammes machen sich Basislinienfehler wegen des geringeren Signal/Rausch-Verhältnisses stark bemerkbar, was zu physikalisch unsinnigen Verläufen des Massenbruches führt.

Wie schon in Kap. 5.4.1 beschrieben, unterscheiden sich die Molekulargewichte, die man aus der GPC-LS erhält, deutlich von denen, die man aus der GPC durch Auswertung gegen eine Eichkurve erstellt mit linearen Poly(p-methylstyrol)-Proben erhält.

Abb. 5-31 zeigt den Einfluß der Verzweigungshäufigkeit ($100 \cdot I = 1.55$ bzw. 0.38) auf die $\log M - V_e$ Beziehungen für eine konstante Seitenkettenlänge ($M_n = 11100$). Zum Vergleich wurde die Eichkurve für lineare Poly(p-methylstyrol)e eingezeichnet. In Abb. 5-32 hingegen wurde bei nahezu konstanter Verzweigungshäufigkeit die Länge der Seitenkette variiert. Man erkennt, daß man bei Verwendung der Eichbeziehung für lineare Poly(p-methylstyrol)e 50 -100% Fehler in den Molekulargewichten erhält. Dabei wird der Fehler bei konstanter Seitenkettenlänge mit steigender Verzweigungshäufigkeit größer. Bei konstanter Verzweigungshäufigkeit steigt die Abweichung mit der Länge der Seitenkette. Weiterhin erkennt man, daß die einzelnen Eichkurven relativ zur Eichkurve des linearen Poly(p-methylstyrol) nicht parallel verschoben sind, sondern ein gekrümmtes Verhalten aufweisen, während die Eichkurve für die lineare Probe nahezu linear verläuft. Bei den kleinen Elutionsvolumina und damit bei den sehr großen Molekulargewichten könnte dies auf eine Überladung der Säulen hindeuten, wodurch die Streifen nicht mehr als monodispers anzusehen sind, und dadurch das Molekulargewicht im Streifen als ein Massenmittel interpretiert werden muß (s.o.).

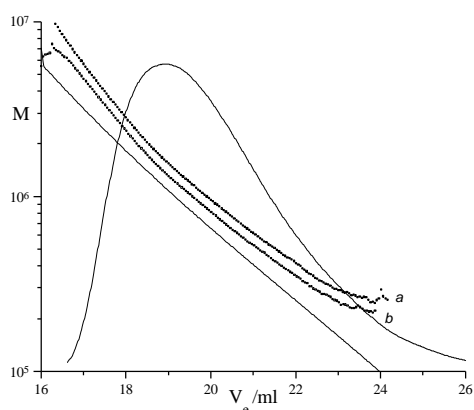


Abb. 5-31: Vergleich der $\log M - V_e$ -Beziehung für 2 Kammpolymere mit Seitenkettenlänge 11100 und unterschiedlichen Verzweigungshäufigkeiten. a: $100 \cdot I = 1.55$; b: $100 \cdot I = 0.38$. Zum Vergleich ist die Eichkurve für lineare Poly(p-methylstyrol)e eingezeichnet. Überlagert ist das Eluogramm für das breitverteilte Rückgratpolymer

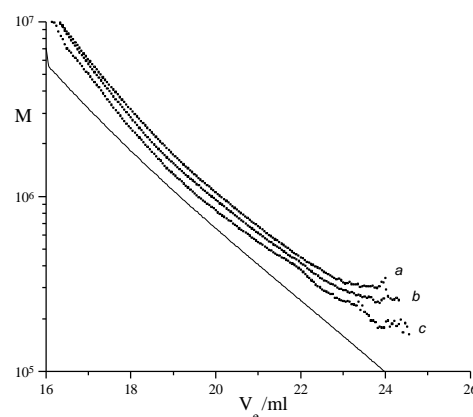


Abb. 5-32: Vergleich der GPC-Eichkurven für 3 Kammpolymere mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen, bei vergleichbarer Verzweigungshäufigkeit a: $M_{n,SK} = 15400$, $100 \cdot I = 1.37$; b: $M_{n,SK} = 11100$, $100 \cdot I = 1.55$; c: $M_{n,SK} = 3740$, $100 \cdot I = 1.65$. Zum Vergleich ist die Eichkurve für lineare Poly(p-methylstyrol)e eingezeichnet.

Aus dem Molekulargewicht des Polymeren, M_i , und dem Gewichtsbruch der Seitenketten $w_{SK,i}$, läßt sich die Anzahl der Seitenketten, $N_{SK,i}$, berechnen, die auch mit der Verzweigungshäufigkeit korreliert ist. Dabei gilt

$$N_{SK,i} = \frac{w_{SK,i} \cdot M_i}{M_{SK}} = \frac{\lambda_i \cdot M_{bb,i}}{M_0}$$

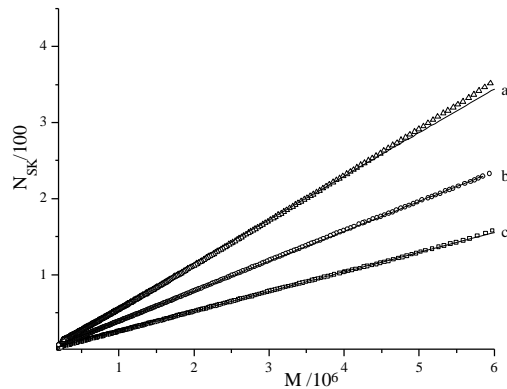


Abb. 5-33: Abhängigkeit der Anzahl der Seitenketten, N_{SK} , vom Molekulargewicht des Kammpolymeren
 a: $100 \cdot I = 1.68$; b: $100 \cdot I = 0.72$; c: $100 \cdot I = 0.38$;
 $M_{n,SK} = 11100$. Lineare Regression liefert für die mittleren
 Verzweigungshäufigkeiten $100 \cdot I = 1.89, 0.84, 0.43$

Abb. 5-33 zeigt den Zusammenhang zwischen der Seitenkettenanzahl und dem Molekulargewicht des Kammpolymeren. Der offenbar lineare Zusammenhang läßt auf eine nahezu homogene Verteilung der Seitenketten entlang des Rückgrates schließen, wie es auch schon in Abb. 5-30 gezeigt wurde. Unter der Annahme eines konstanten Massenbruches an Seitenketten, läßt sich dieser gemäß Gleichung 5-11 durch lineare Regression erhalten. Die so erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem Massenanteil den man aus den integrierten Eluogrammen (Kap. 5.4.1) erhält. Die leichten Unterschiede dürften auf geringe Zusammensetzungsfluktuationen zurückzuführen sein.

5.4.2.2 Intrinsische Viskositäten

Betrachtet man die Mark-Houwink-Auftragungen für die breitverteilten Kammpolymere (Abb. 5-34, Abb. 5-35), so erkennt man, daß diese gegenüber der Mark-Houwink-Auftragung der linearen Polymeren im Wesentlichen parallel zu niedrigeren Viskositäten verschoben sind. Das heißt, der Mark-Houwink Exponent a_h bleibt nahezu unverändert. Dies wiederum deutet darauf hin, daß die knäueiförmige Struktur durch den Einbau der Seitenketten erhalten bleibt. Hingegen sinken die Mark-Houwink-Koeffizienten, K , mit steigender Verzweigungshäufigkeit, I (Abb. 5-34), oder steigender Länge der Seitenkette, $M_{n,SK}$ (Abb. 5-35). Die starke Streuung am niedermolekularen Ende der Mark-Houwink-Auftragung ist auf ungenügende Signalintensitäten, besonders im Lichtstreu- und Viskositätssignal zurückzuführen. Am hochmolekularen Ende dürften sowohl die geringen Signalintensitäten, als auch Überladungsphänomene der Säule für die Krümmungen der Mark-Houwink-Auftragungen eine Rolle spielen.

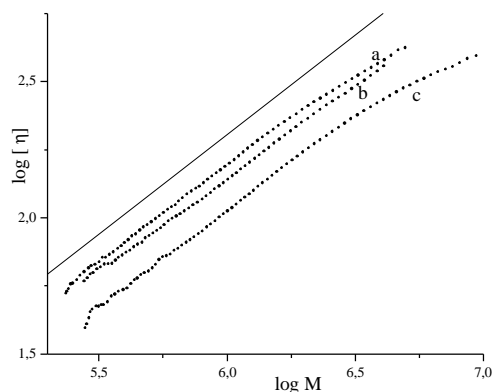


Abb. 5-34: Vergleich der Mark-Houwink-Auftragungen von Kammpolymeren verschiedener Verzweigungshäufigkeiten, I , bei konstanter Länge der Seitenkette, $M_{n,SK}=11100$
 a: $100 \cdot I=0.38$; b: $100 \cdot I=0.72$; c: $100 \cdot I=1.55$. Die Gerade gibt das Verhalten für lineares Poly(p-methylstyrol) wieder

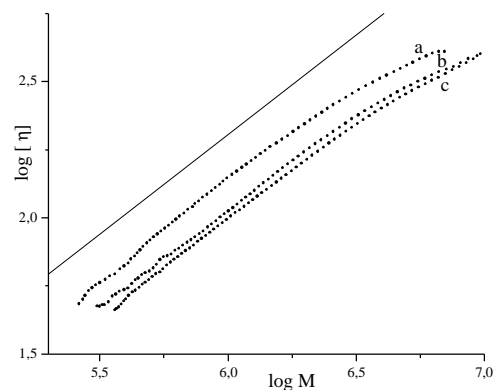


Abb. 5-35: Vergleich der Mark-Houwink-Auftragungen von Kammpolymeren verschiedener Längen der Seitenkette, $M_{n,SK}$, bei vergleichbarer Verzweigungshäufigkeiten, λ
 a: $M_{n,SK}=3740$, $100 \cdot \lambda=1.68$; b: $M_{n,SK}=11100$, $100 \cdot \lambda=1.55$; c: $M_{n,SK}=15400$, $100 \cdot \lambda=1.37$. Die Gerade gibt das Verhalten für lineares Poly(p-methylstyrol) wieder

Die Mark-Houwink-Exponenten a_h liegen für alle breitverteilten Kammpolymere im Bereich 0.67 ± 0.01 und damit leicht unter dem Mark-Houwink-Koeffizient des linearen Poly(p-methylstyrol) ($a=0.73$). Die Mark-Houwink-Koeffizienten K lassen sich nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen, um eine signifikante Aussage über ihre Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Seitenkette oder der Verzweigungshäufigkeit machen zu können. Die Unsicherheit in den Mark-Houwink-Koeffizienten, K , ist darin begründet, daß die breiten Proben nur etwa 1-2 Dekaden im Molekulargewicht überstreichen, und die Extrapolation, die für die Ermittlung der Mark-Houwink-Koeffizienten notwendig ist, über etwa 5 Dekaden zu erfolgen hat. Die Mark-Houwink-Parameter und Exponenten sind in Tabelle 5-5 wiedergegeben. Um die Abhängigkeit der Mark-Houwink-Parameter, K , besser untersuchen zu können, wurden die $\log[\eta]$ - $\log M$ -Beziehungen mit dem fest vorgegebenen Wert $a_h=0.67$ für den Mark-Houwink-Exponenten angepaßt. Dies erscheint auf Grund der geringen Variation der Mark-Houwink-Exponenten in Tabelle 5-5, die unterhalb der Fehlergrenzen liegt, gerechtfertigt. Auch die so ermittelten Mark-Houwink-Koeffizienten, K , sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Für die so erhaltenen Werte kann man in erster Näherung eine Zunahme des Mark-Houwink-Koeffizienten mit abnehmender Verzweigungsdichte, I , erkennen.

Tabelle 5-5: Mark-Houwink-Koeffizienten und Exponenten für kammförmige Poly(p-methylstyrol)e mit breiter Molekulargewichtsverteilung

$M_{n,SK}$	$100I$	w_{SK}	$K/10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1} \text{ a)}$	a_h
3740	1,68	0,35	12,3 (13,1)	0,68
	0,69	0,18	12,7 (15,7)	0,69
	0,88	0,22	12,8 (15,4)	0,68
	0,47	0,13	15,3 (16,4)	0,68
11100	1,55	0,59	11,6 (10,3)	0,66
	0,61	0,36	14,3 (13,0)	0,67
	0,72	0,40	10,7 (13,2)	0,68
	0,38	0,26	18,8 (14,9)	0,66
15400	1,37	0,64	11,6 (9,5)	0,66
	0,58	0,43	13,4 (12,2)	0,66
	0,63	0,45	16,2 (14,5)	0,66
	0,35	0,31	10,7 (12,2)	0,68

Für lineares Poly(p-methylstyrol)e gilt: $K=8.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$; $a_h=0.73$

a) Die Werte in Klammer geben die Mark-Houwink-Koeffizienten K für $a_h = 0.67$ an

In Abb. 5-35 fällt auf, daß schon für die kürzeste Seitenkette mit dem Molekulargewicht $M_n = 3740$ eine starke Verringerung der Viskosität zu beobachten ist, während der Effekt beim Übergang von der Seitenkettenlänge $M_n = 11100$ auf $M_n = 15400$ nur noch gering ist. Obwohl alle drei Proben durch Pfropfung auf das gleiche Rückgrat entstanden, unterscheiden sich die Verzweigungshäufigkeiten, I , um bis zu etwa 20%. Um den Zusammenhang zwischen Viskosität und Verzweigungshäufigkeit bzw. Länge der Seitenkette genauer zu untersuchen, wurden für alle verzweigten Proben die Quotienten $g' = [\eta]_v / [\eta]_l$ gebildet. Die intrinsischen Viskositäten der gesamten Probe ergeben sich aus der GPC-Viskositätskopplung als Gewichtsmittel. Deshalb wurden die intrinsischen Viskositäten der korrespondierenden linearen Polymere, $[\eta]_{w,l}$, berechnet aus

$$[\eta]_{w,l} = \sum w(M_i) \cdot [\eta]_l(M_i) = \sum w(M_i) \cdot K_l \cdot M_i^{a_{h,l}} \quad 5-12$$

Dabei sind M_i und w_i das Molekulargewicht und der Massenanteil des verzweigten Polymeren im jeweiligen Streifen, K_l und $a_{h,l}$ der Mark-Houwink Koeffizient und Mark-Houwink-Exponent des linearen Polymeren.

Die ermittelte Abhängigkeit der g' -Werte von der Verzweigungshäufigkeit I ist für die Seitenkettenlängen $M_n = 3740$ und $M_n = 11100$ in Abb. 5-36 dargestellt

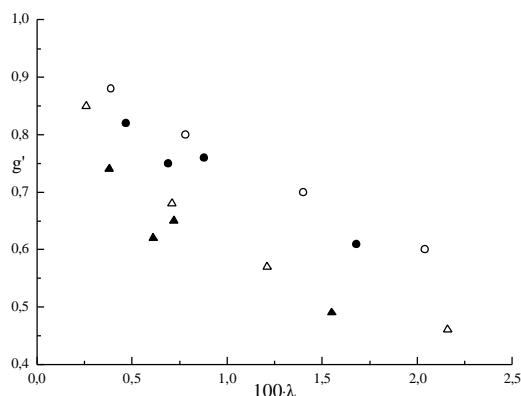


Abb. 5-36: Abhängigkeit von g' von der Verzweigungshäufigkeit, I , für die Seitenkettenlängen $M_n=3740$ (\circ ●) und $M_n=11100$ (\triangle ▲)

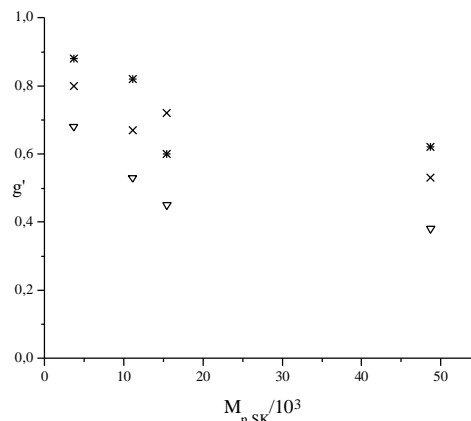


Abb. 5-37: Einfluß des Molekulargewichtes der Seitenkette auf den Schrumpfungsfaktor g' für Verzweigungshäufigkeiten $100 \cdot I = 1.37$ (∇), 0.63 (\times) und 0.35 ($*$).

Die Daten der engverteilten Proben (\circ △) und der breitverteilten Proben (\bullet ▲) korrelieren im Rahmen der Meßgenauigkeit gut miteinander, wobei die breitverteilten Proben größere Streuung aufweisen, als die engverteilten Proben. Man kann erkennen, daß offenbar schon kleine Verzweigungshäufigkeiten zu einer erheblichen Reduktion der intrinsischen Viskosität führen. Auch wenn der überstrichene Bereich der Verzweigungshäufigkeiten nur gering ist, so scheint es, als ob g' gegen Grenzwerte strebt, die vom Molekulargewicht der Seitenketten bestimmt werden. Um den Effekt verschiedener Verzweigungshäufigkeiten zu minimieren, wurden aus Abb. 5-36 die g' -Werte zu den Verzweigungshäufigkeiten $100 \cdot I = 1.37$, 0.63 und 0.35 für die Seitenkettenlängen $M_n = 3740$ und $M_n = 11100$ abgelesen. Diese Verzweigungshäufigkeiten entsprechen denen, die für die Seitenkettenlänge $M_n = 15400$ ermittelt wurden. Man kann nun die g' Werte bei konstanter Verzweigungshäufigkeit, I , gegen die Seitenkettenlänge auftragen. Eine solche Auftragung ist in Abb. 5-37 gezeigt. Obwohl die Daten teilweise erheblich streuen, erkennt man, daß offenbar die Viskosität bei gegebener Verzweigungshäufigkeit, I , auch bei kleinen Molekulargewichten der Seitenkette schnell abnimmt, und sich dann einem Grenzwert nähert, der durch die Verzweigungshäufigkeit bestimmt wird. Die Datenpunkte beim Molekulargewicht $M_n = 47800$ stammen von Pfropfungen auf das engverteilte Rückgrat. Da die Seitenkettenverteilung aber eine Bimodalität aufweist, wurden diese Proben nicht genauer untersucht. Die Verzweigungshäufigkeiten wurden nicht UV-spektroskopisch bestimmt, sondern aus den Verzweigungshäufigkeiten der anderen Proben mit engverteilten Rückgrat abgeschätzt.

Die Abhängigkeit des Schrumpfungsfaktors g' vom Molekulargewicht des Kammpolymeren ist exemplarisch in Abb. 5-38, für unterschiedliche Verzweigungshäufigkeiten, in Abb. 5-39 für unterschiedliche Seitenkettenlängen dargestellt.

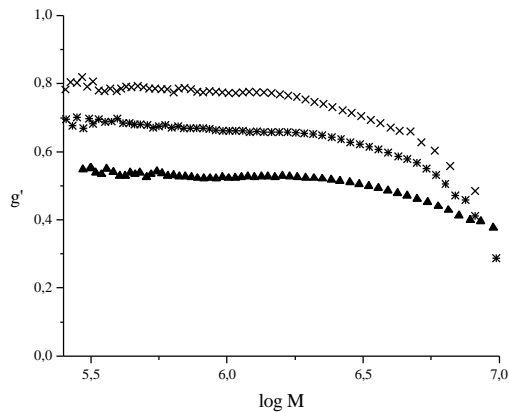


Abb. 5-38: g' als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren für die Seitenkettenlänge $M_n = 11100$.
 \times : $100 \cdot I = 0.38$; $*$: $100 \cdot I = 0.72$; \blacktriangle : $100 \cdot I = 1.55$

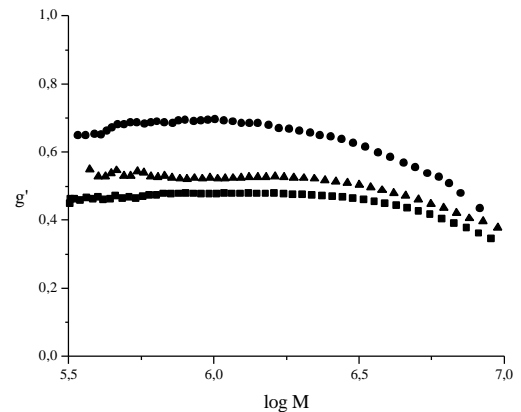


Abb. 5-39: g' als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge $M_{n,SK}$, bei vergleichbarer Verzweigungshäufigkeit λ
 \bullet : $M_{n,SK} = 3740$; $100 \cdot \lambda = 1.68$; \blacktriangle : $M_{n,SK} = 11100$;
 $100 \cdot \lambda = 1.55$; \blacksquare : $M_{n,SK} = 15400$; $100 \cdot \lambda = 1.37$

Wie auch schon aus Abb. 5-34 und Abb. 5-35 zu erkennen war, ist die intrinsische Viskosität des verzweigten Polymeren deutlich geringer als die des linearen. Dabei ist die Viskositätsabnahme bei konstanter Seitenkettenlänge um so stärker, je größer die Verzweigungshäufigkeit, bei vergleichbarer Verzweigungshäufigkeit, je länger die Seitenketten sind. Der Schrumpfungsfaktor ist in den gezeigten Beispielen nahezu unabhängig vom Molekulargewicht des Kammpolymeren. Die reproduzierbaren, leichten Abnahmen bei den sehr großen Molekulargewichten haben wahrscheinlich ihre Ursache in Überladungseffekten der Säule. Wird diese überladen, so wird die chromatographische Auflösung verringert, die Streifen werden polydispers. Das aus der Lichtstreuung erhaltene Molekulargewicht muß dann als ein Gewichtsmittel interpretiert werden. Die experimentell bestimmte Viskosität in dem Streifen wird ebenfalls als Gewichtsmittel erhalten. Die berechnete Viskosität für das korrespondierende lineare Polymer bei gleichem Molekulargewicht, wird aus dem experimentell bestimmten Molekulargewicht des Kammpolymeren und die Mark-Houwink-Parameter des linearen Polymeren erhalten. Sie ergibt sich also als

$$[\eta]_{l,ber.} = K \cdot M_w^{a_{\eta,1}} \quad 5-13$$

und ist damit nicht als Gewichtsmittel der Massenverteilung gegeben. Vergleicht man die berechnete intrinsische Viskosität mit dem richtigen Gewichtsmittel der Viskosität,

$$[\eta]_{w,1} = K \sum w_i M_i^{a_{\eta,1}} \quad 5-14$$

so ergibt sich

$$\left(\frac{[\eta]_{w,1}}{[\eta]_{l,ber.}} \right)^{1/a_{\eta,1}} = \frac{\left(\sum w_i M_i^{a_{\eta,1}} \right)^{1/a_{\eta,1}}}{M_w} = \frac{M_\eta}{M_w} \quad 5-15$$

M_h ist dabei das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes. Da $M_h < M_w$ und $a_{h,l} > 0$ gilt $[\eta]_1 < [\eta]_{1,ber}$. Somit muß die Kurve durch Säulenüberladung nach unten abknicken. Diese Hypothese wird auch dadurch gestützt, daß das Abknicken bei kleineren Molekulargewichten auftritt, wenn nur niedrige Verzweigungsdichten oder kurze Seitenketten vorhanden sind. Je weniger verzweigt die Probe, desto größer ist ihr hydrodynamisches Volumen relativ zu einer stärker verzweigten Probe gleichen Molekulargewichtes. Damit eluiert die weniger verzweigte Probe bei kleineren Elutionsvolumina, bei welchen die Porengrößenverteilung des Säulenmaterials nur noch wenige Poren aufweist, die groß genug sind, um das Polymer aufzunehmen. Damit ist das System anfälliger gegenüber Überladungseffekten.

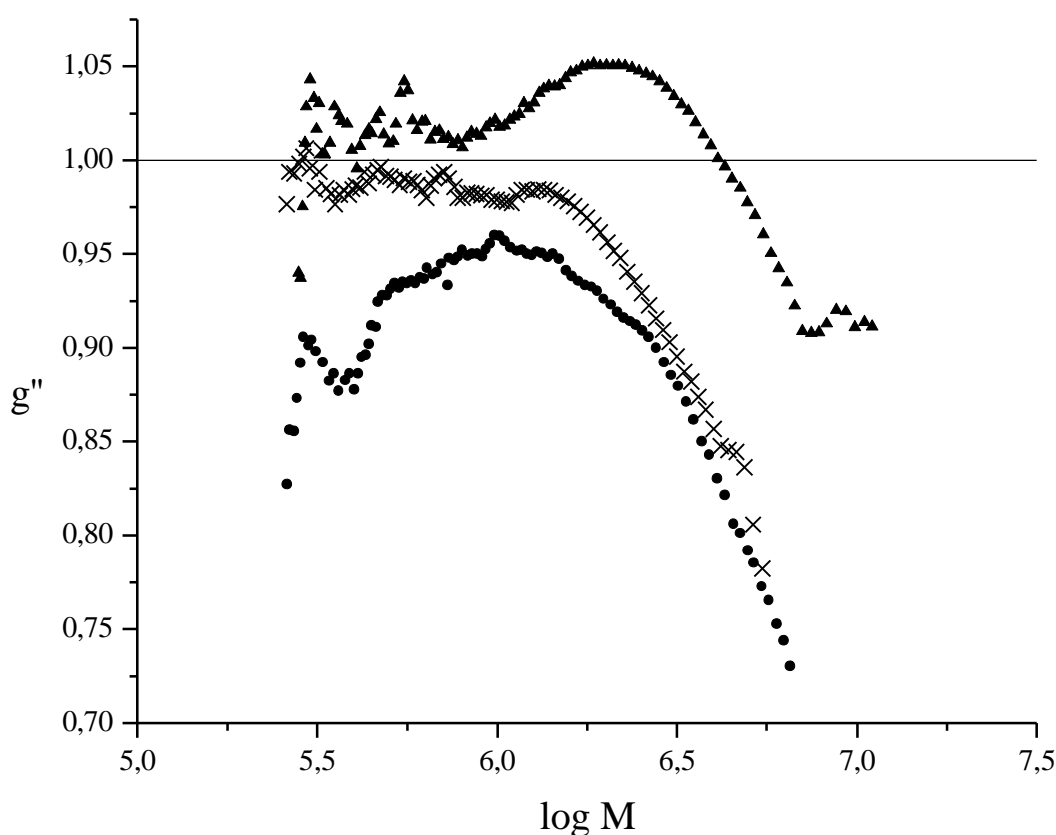


Abb. 5-40: Vergleich der intrinsischen Viskositäten von Kammpolymeren mit den intrinsischen Viskositäten des reinen Rückgratpolymeren (g'')

▲: $M_{n,SK}=11100$, $100 \cdot I=1.55$; ×: $M_{n,SK}=11100$, $100 \cdot I=0.38$; ●: $M_{n,SK}=3740$, $100 \cdot I=1.68$

Ein interessantes Bild ergibt sich, wenn man die intrinsische Viskosität des Kammpolymeren vergleicht mit der intrinsischen Viskosität des reinen Rückgratpolymeren. Diese läßt sich aus der gefundenen Mark-Houwink-Beziehung für lineares Poly(p-methylstyrol), dem Massenanteil der Seitenketten und dem Molekulargewicht des Kammpolymeren berechnen. Abb. 5-40 zeigt den Quotienten $g'' = [\eta]_v / [\eta]_{M,bb}$ für drei verschiedene breitverteilte Kammpolymere. Man erkennt, daß die intrinsischen Viskositäten der Kammpolymeren nur wenig von der Viskosität des linearen

Rückgratpolymeren abweichen. Obwohl die Molekulargewichte der Kammpolymeren relativ zum Rückgratpolymeren deutlich größer sind, kann man nur einen maximalen Anstieg der Viskosität um 5% beobachten, i.A. nimmt die intrinsische Viskosität jedoch eher ab. Das dichteste Kammpolymer mit langen Seitenketten zeigt einen leichten Anstieg der Viskosität, während bei kleinen Verzweigungshäufigkeiten aber langen Seitenketten nach Durchlaufen eines Plateaus eine Abnahmen der intrinsischen Viskosität stattfindet. Bei kurzen Seitenketten, liegen die intrinsischen Viskositäten leicht unterhalb der des reinen Rückgratpolymeren, und nehmen mit steigendem Molekulargewicht weiter ab. Eine solche geringe Änderung der intrinsischen Viskositäten wurde auch von Roovers^{63,64} für Polystyrolkämme in Toluol beobachtet. In seiner Untersuchung wurde jedoch das Molekulargewicht des Kammpolymeren durch die Länge der Seitenkette variiert, während das Rückgrat und die Verzweigungshäufigkeit konstant gehalten wurde. In dieser Untersuchung wird ein Anstieg der Viskosität von etwa 10% relativ zur Viskosität des Rückgrates erst festgestellt, wenn das Molekulargewicht des Polymeren um etwa den Faktor 2.5 zugenommen hat.

5.4.2.3 Trägheitsradien

Mit Hilfe der Vielwinkellichtstreuung lässt sich neben dem Molekulargewicht, M_i , des Polymeren in jedem Streifen auch der Trägheitsradius, $\langle R_g^2 \rangle_i^{1/2}$, des nahezu monodispersen Polymeren bestimmen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die Radien hinreichend groß sind, um eine signifikante Winkelabhängigkeit beobachten zu können.

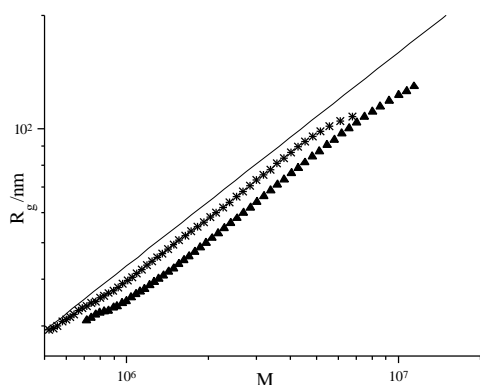


Abb. 5-41: $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren, M , für die Seitenkettenlänge $M_n = 11100$. * : $100 \cdot I = 0.38$, ▲ : $100 \cdot I = 1.55$

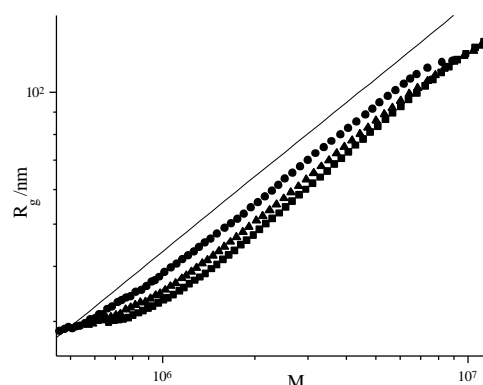


Abb. 5-42: $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen Molekulargewicht, M , für breitverteilte in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge, $M_{n,SK}$, bei vergleichbarer Verzweigungshäufigkeit I
 ● : $M_{n,SK} = 3740$; $100 \cdot I = 1.68$; ▲ : $M_{n,SK} = 11100$;
 $100 \cdot I = 1.55$; ■ : $M_{n,SK} = 15400$; $100 \cdot I = 1.3$

Abb. 5-41 und Abb. 5-42 zeigen die Abhängigkeit der Trägheitsradien vom Molekulargewicht der Kammpolymeren. In Abb. 5-41 ist dabei die Seitenkettenlänge konstant, und die Verzweigungshäufigkeit variiert, während in Abb. 5-42 die Seitenkettenlängen variieren, und die Verzweigungshäufigkeit konstant bleibt.

häufigkeit vergleichbar ist. Wie schon im Falle der intrinsischen Viskositäten erkennt man, daß die Dimensionen des Moleküls mit zunehmender Verzweigungsdichte oder mit zunehmender Kettenlänge der Seitenketten abnehmen. Vergleicht man die Abbildungen mit den entsprechenden Abbildungen der intrinsischen Viskositäten (Abb. 5-34, Abb. 5-35), so erkennt man, daß die Darstellung der Radien einen geringeren Molekulargewichtsbereich überstreichen als die entsprechenden Darstellungen für die intrinsischen Viskositäten. Der Grund hierfür liegt in der geringeren Empfindlichkeit bei der Bestimmung der Trägheitsradien. Während das Viskosimeter auch bei geringen Konzentrationen und Molekulargewichten noch hinreichend empfindlich ist, sind die Signalintensitäten des Lichtstreuophotometers bei den Molekulargewichten kleiner als $M < 10^6$ schon so gering, daß der Fehler in der Bestimmung der Streuintensitäten deutlich größer als die Änderung der Streuintensität mit dem Streuwinkel ist. Die Auftragungen des Trägheitsradius gegen das Elutionsvolumen zeigen eine deutliche Zunahme der Radien mit steigendem Elutionsvolumen (sinkendem Molekulargewicht), was physikalisch unsinnig ist. Aus diesem Grunde wurde auf die Auswertung der Trägheitsradien in diesem Molekulargewichtsbereich in der $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2} - \log M$ Auftragung verzichtet. Die erhaltenen Koeffizienten, K , und Exponenten, a_s , der Beziehung $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = K \cdot M^{a_s}$ sind in Tabelle 5-6 wiedergegeben. Die Werte für die Exponenten liegen zwischen 0.5 und 0.6, und damit in einem Bereich wie er für lineare Knäuelmoleküle erwartet wird. Die Streuung, in den Koeffizienten, ist allerdings erheblich, so daß keine weiteren Aussagen gemacht werden können

Tabelle 5-6: Koeffizienten, K , und Exponenten, a_s , der Beziehung $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = K \cdot M^{a_s}$ für Kammpolymere

$M_{n,SK}$	$100 \cdot I$	$K/10^{-3}\text{nm}$	a_s
3740	1,68	19,1	0,55
	0,69	24,3	0,53
	0,88	23,4	0,54
	0,47	28,5	0,53
11100	1,55	16,0	0,55
	0,61	37,0	0,50
	0,72	14,4	0,57
	0,38	20,0	0,55
15400	1,37	11,2	0,57
	0,58	26,6	0,52
	0,63	13,5	0,57
	0,35	10,1	0,59

Die Integration über den kompletten Peak liefert neben dem Massenmittel des Molekulargewichte, M_w , auch das z -Mittel des Trägheitsradius, $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$. Da dieses als z -Mittel weniger empfindlich gegen Fehler in der niedermolekularen Flanke des Peaks sein sollte, kann man die Reduktion der

Trägheitsradien, $g = \langle R_g^2 \rangle_{z,v} / \langle R_g^2 \rangle_{z,l}$, berechnen. Den Trägheitsradius des linearen Polymeren gleicher Massenverteilung, $\langle R_g^2 \rangle_{z,l}^{1/2}$, erhält man dabei aus

$$\langle R_g^2 \rangle_{z,l} = \frac{\sum w(M_i) \cdot M_i \cdot R_{g,l}^2(M_i)}{\sum w(M_i) \cdot M_i} = \frac{K_l \cdot \sum w(M_i) \cdot M_i^{2a_{S,l}+1}}{\sum w(M_i) \cdot M_i} \quad 5-16$$

wobei K_l , $a_{S,l}$ der Koeffizient bzw. der Exponent der $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ - M -Beziehung des linearen Poly(p-methylstyrol) sind.

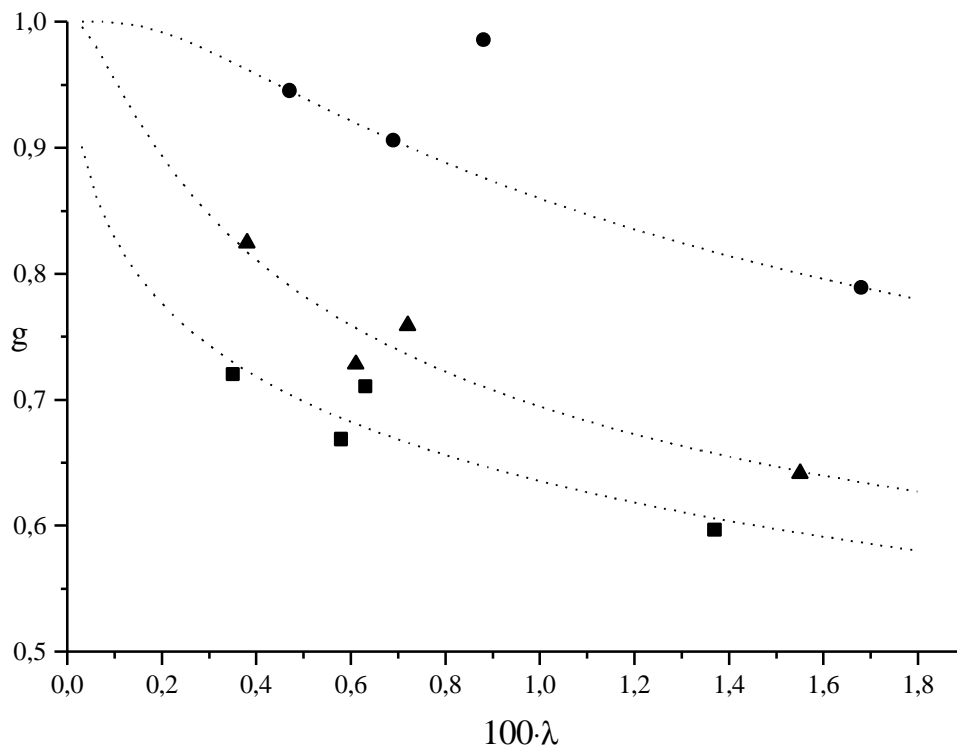


Abb. 5-43: Abhängigkeit der g -Werte der gesamten Probe von der Verzweigungshäufigkeit, I , für verschiedene Seitenkettenlängen

●: $M_{n,SK}=3740$; $100 \cdot I=1.68$; ▲: $M_{n,SK}=11100$; $100 \cdot I=1.55$; ■: $M_{n,SK}=15400$; $100 \cdot I=1.37$

Abb. 5-43 zeigt die gefundenen Abhängigkeiten der g -Werte von der Verzweigungshäufigkeit I bei verschiedenen Seitenkettenlängen. Es wird klar, daß die Abnahme des Trägheitsradius um so größer ist, je länger die Seitenketten bei konstanter Verzweigungsdichte, bzw. je größer die Verzweigungsdichte bei konstanter Seitenkettenlänge ist. Dies entspricht vollständig dem Verhalten, wie es für die intrinsischen Viskositäten gefunden wurde.

Die Ergebnisse der streifenweisen Berechnung der g -Werte sind in Abb. 5-44 und Abb. 5-45 gezeigt. Ganz analog zu der entsprechenden Darstellung der g' -Werte der intrinsischen Viskositäten sind die g -Werte nahezu unabhängig vom Molekulargewicht des Kammpolymeren (s. Abb. 5-38 und Abb. 5-39). Am niedermolekularen Ende nehmen die g -Werte sehr schnell zu, und erreichen Werte größer 1. Dieses Verhalten ist aber nicht ernst zu nehmen, da hier die Unsicherheiten in der Bestimmung der Trägheitsradien zu groß werden. Dies äußert sich auch darin, daß der Molekulargewichtsbereich, in welchem man noch sinnvolle g -Werte ermitteln kann eine untere Grenze bei ca. $M=5 \cdot 10^5$ hat, während die Auftragungen von g' gegen M auch bei Molekulargewichten um $2.5 \cdot 10^5$ noch vernünftige Resultate liefern. Die unterschiedlichen Genauigkeiten mit welcher man die Parameter M , $[\mathbf{h}]$ und $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ bestimmen kann, hängen dabei in allen drei Fällen von hinreichenden Signalintensitäten ab, welche man prinzipiell durch Erhöhung der Konzentration erreichen kann (wobei man eventuell leichte Säulenüberladungen in Kauf nehmen muß). Im Falle der Trägheitsradien ist jedoch auch eine physikalische Grenze durch die geringen Winkelabhängigkeiten der Streuintensitäten in diesem Molekulargewichtsbereich gegeben, die man nur zu einem geringen Teil durch Änderung der Laserwellenlänge überwinden kann.

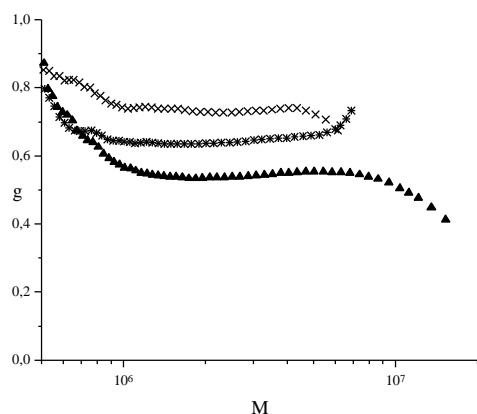


Abb. 5-44: g als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren für die Seitenkettenlänge $M_n=11100$.
 \times : $100 \cdot \lambda=0.38$; $*$: $100 \cdot \lambda=0.72$; \blacktriangle : $100 \cdot \lambda=1.55$

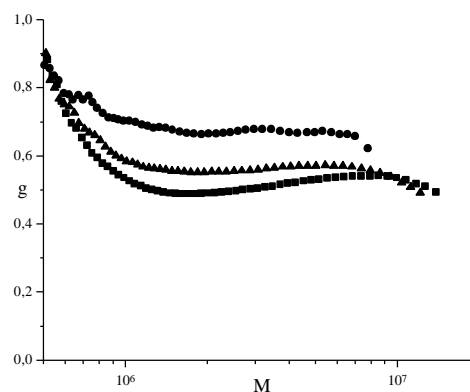


Abb. 5-45: g als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge, $M_{n,SK}$, bei vergleichbarer Verzweigungshäufigkeit I
 \bullet : $M_{n,SK}=3740$; $100 \cdot I=1.68$; \blacktriangle : $M_{n,SK}=11100$;
 $100 \cdot I=1.55$; \blacksquare : $M_{n,SK}=15400$; $100 \cdot I=1.37$

5.5 Ergebnisse der Computersimulationen

Trägt man die aus den Simulationen erhaltenen Trägheitsradien gegen die Anzahl der Segmente im Polymeren auf (Abb. 5-46), so erkennt man, daß die Radien der Kammpolymere niedriger als die der linearen Ketten sind. Dabei zeigen die Kammpolymere mit nur wenigen Segmenten zwischen den Verzweigungspunkten offenbar eine anfängliche Induktionsperiode, um dann ein Skalierungsverhalten zu zeigen, welches etwa gleich dem des linearen Polymeren ist. Dies kann dadurch erklärt

werden, daß für kurze Rückgrate die Moleküle einem Sternpolymer ähneln und zusätzliche Seitenketten in erster Näherung nur die Segmentdichte, aber nicht die Molekülgröße verändern. Erst wenn die Rückgratausdehnung die Seitenkettenausdehnung übersteigt, skaliert das Kammpolymer wie eine lineare Kette. Diese Betrachtung erklärt auch gleichzeitig, warum bei den nur leicht verzweigten Polymeren eine solche Induktionsperiode nicht beobachtbar ist, hier hat schon bei wenigen Seitenketten das Rückgrat eine Ausdehnung erreicht, die die Ausdehnung der Seitenketten übersteigt. Weiterhin erkennt man, daß die Reduktion der Radien um so stärker ist, je dichter die Seitenketten benachbart sind. Die nur leicht verzweigten Kammpolymere mit 15, 22 und 30 Segmenten zwischen den Verzweigungspunkten zeigen zwar relativ zur linearen Kette eine deutliche Abnahme der Radien, aber die Unterschiede auf Grund der unterschiedlichen Seitenkettendichte sind nur gering ausgeprägt.

Das gleiche Verhalten zeigt sich auch, wenn man die hydrodynamischen Radien, R_h , betrachtet (Abb. 5-47).

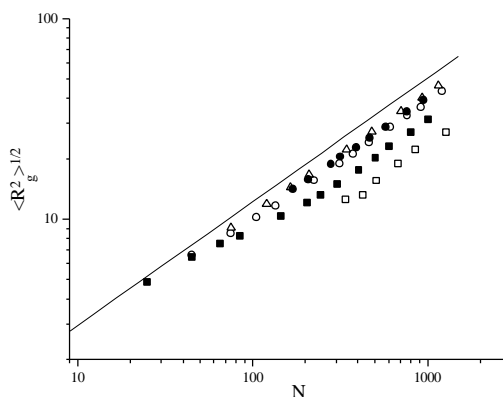


Abb. 5-46: Auftragung der Trägheitsradien, $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, gegen die Segmentanzahl, N , von Kammpolymeren mit Seitenkettenlänge 15
Abstand der Seitenketten 2 \square , 5 \blacksquare , 15 \circ , 22 \bullet und 30 \triangle Segmente
Die Gerade zeigt das gefundene Skalierungsverhalten für lineare Ketten $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \propto N^{a_s}$; $a_s=0.616$

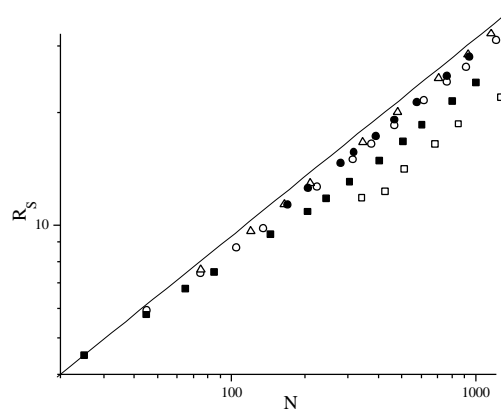


Abb. 5-47: Auftragung der hydrodynamischen Radien, R_h , gegen die Segmentanzahl, N , von Kammpolymeren mit Seitenkettenlänge 15
Abstand der Seitenketten 2 \square , 5 \blacksquare , 15 \circ , 22 \bullet und 30 \triangle Segmente
Die Gerade zeigt das gefundene Skalierungsverhalten für lineare Ketten $R_h \propto N^{a_h}$; $a_h=0.53$

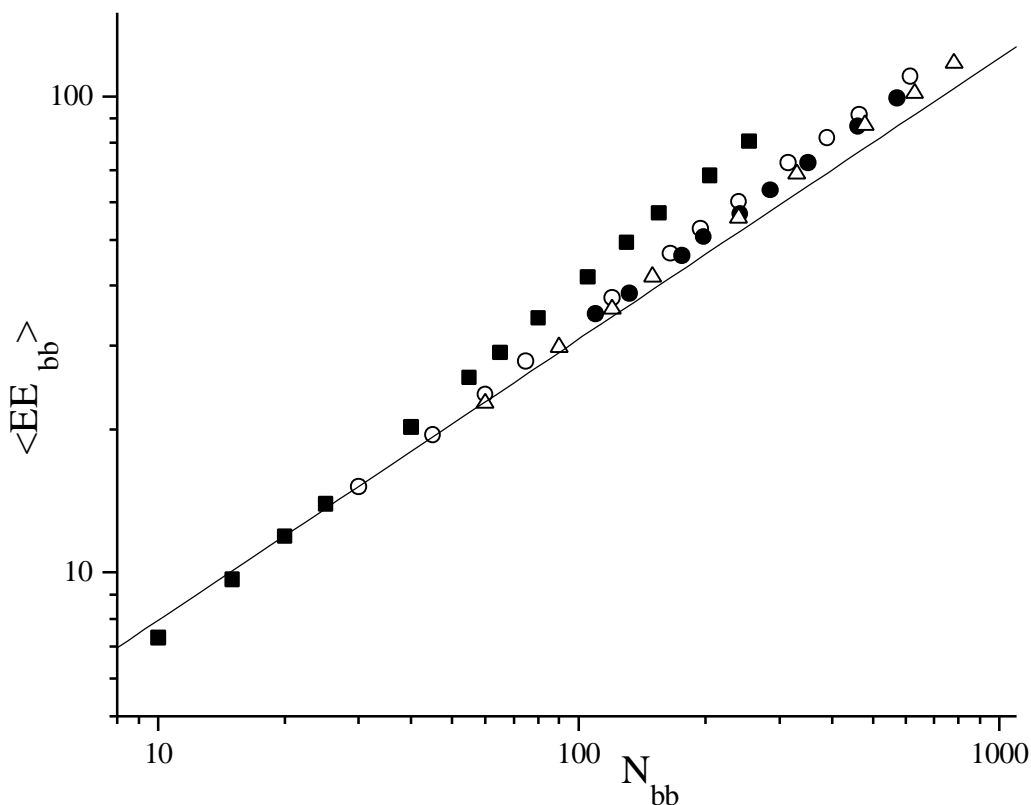


Abb. 5-48: End-zu-End-Abstand des Rückgrates von Kammpolymeren als Funktion der Segmentanzahl im Rückgrat für verschiedene Kammpolymere mit Seitenkettenlänge 15

Abstand der Seitenketten 5 ■, 15 ○, 22 ● und 30 △ Segmente

Als weitere Größe wurde bei den Simulationen der mittlere End-zu-End-Abstand der Kammpolymeren, und für einige Kammtypen auch der mittlere Abstand vom Endpunkt der Seitenketten zum jeweiligen Verzweigungspunkt berechnet. Abb. 5-48 zeigt die mittleren End-zu-End-Abstände des Rückgrates von Kammpolymeren im Vergleich zum End-zu-End-Abstand linearer Polymere. Man erkennt, daß das Rückgrat, verglichen mit der linearen Kette gleicher Segmentanzahl deutlich aufgeweitet ist. Zur Bestimmung des Skalierungsverhaltens des Rückgrates wurde dieses in der Form $EE = K \cdot N^a$ angepasst. Der Exponent a steigt mit sinkendem Seitenkettenabstand von $a=0.6$ für die lineare Ketten bis $a=0.74$ für Kammpolymere mit einem Seitenkettenabstand von 5 Segmenten. Dies deutet auf eine zunehmende Versteifung des Rückgrates hin. Während der Exponent mit sinkendem Seitenkettenabstand zunimmt, fällt im Gegenzug der Vorfaktor K vom Wert 2.05 der linearen Kette auf 1.31 für das dichteste Kammpolymer ab.

Die Expansion des Rückgrates ist dabei abhängig von der Anzahl der Seitenketten, wie man aus Abb. 5-49 erkennen kann. Der Einbau von Verzweigungspunkten führt zu einer raschen Expansion des Rückgrates, um sich dann einem Grenzwert zu nähern. Dieser Grenzwert hängt dabei offensichtlich bei gegebener Seitenkettenlänge vom Abstand der Seitenketten ab, wie in Abb. 5-50 dargestellt. Wie

auch schon an Hand des Skalierungsverhaltens für das Rückgrat zu erwarten ist, strebt im Grenzfall für $N \rightarrow \infty$ auch die Rückgratexpansion gegen ∞ , da die Rückgratexpansion in diesem Falle mit $\lim_{N \rightarrow \infty} \langle EE_{bb} \rangle / \lim_{N \rightarrow \infty} \langle EE_{linb} \rangle \propto N_{bb}^{a_{bb}-a_l} = N_{bb}^\gamma$ mit $\gamma > 0$ skaliert.

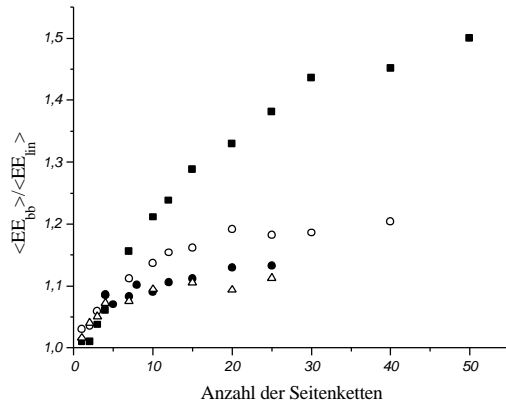


Abb. 5-49: Abhängigkeit der Rückgratexpansion von der Anzahl der Seitenketten

Abstand der Seitenketten 5 ■, 15 ○, 22 ● und 30 △
Segmente; Seitenkettenlänge=15 Segmente.

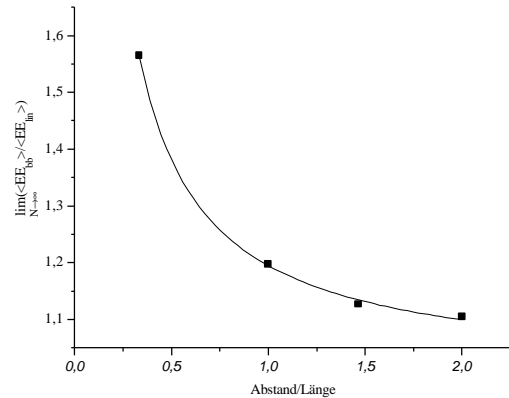


Abb. 5-50: Grenzwerte der Rückgratexpansion als Funktion des Verhältnisses von Seitenkettenabstand zu Seitenkettenlänge.

Betrachtet man hingegen die Expansion der Seitenketten, so zeigt sich, daß diese, verglichen mit den entsprechenden linearen Ketten nur sehr geringe Expansionen aufweisen. Die Berechnungen über die Seitenkettenexpansion wurden allerdings nur für Kammpolymere mit Seitenkettenabstand von 22 Segmenten und vereinzelt anderen Kammpolymeren durchgeführt. Auch wenn das Verhältnis von Seitenkettenlänge zu Seitenkettenabstand 10 (bei einer Seitenkettenlänge von 50) beträgt, wird nur eine Expansion von 10% gefunden (die Anzahl der Seitenketten betrug in dieser Rechnung 10). Dies deutet darauf hin, daß die zusätzlichen Expansionen relativ zu einem linearen Molekül ihren Hauptgrund in der hohen Segmentdichte in der Nähe der Verzweigungsstelle haben, während der Effekt der erhöhten Segmentdichte innerhalb des gesamten Polymeren nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die mit der Erhöhung der Segmentdichte in unmittelbarer Umgebung der Seitenketten verbundene Expansion ist im Rückgrat deutlich stärker, da jeder Verzweigungspunkt einen Punkt hoher Segmentdichte darstellt.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Lichtstreu- und Viskositätsmessungen

Wie im Kapitel Ergebnisse gezeigt, gelingt es mit Hilfe der GPC mit Lichtstreu- oder Viskositätsdetektion, Verzweigungen in Kammpolymeren zu detektieren. Dabei sind auch kurze Seitenketten mit geringer Verzweigungsdichte detektierbar. In der vorliegenden Arbeit konnten noch Massenanteile an Seitenketten von etwa 10% viskosimetrisch detektiert werden. Neben der Detektion der Verzweigungen ist auch eine Quantifizierung der Verzweigung wünschenswert. Casassa und Berry⁴ berechneten $g_0 = \langle R_{g,0}^2 \rangle_v / \langle R_{g,0}^2 \rangle_l$ für verschiedene Kammpolymermodelle unter der Annahme Gauß'scher Abstandsverteilungen. Der Index "0" soll dabei auf die ungestörten Dimensionen (Θ -Bedingungen) hinweisen. Für den Fall eines monodispersen Kammpolymeren, dessen N_{SK} monodisperse Seitenketten statistisch entlang des Rückgrats verteilt sind, erhalten sie

$$g_0 = \gamma + \frac{2}{N_{SK}} \gamma (1 - \gamma)^2 + \left(\frac{3 \cdot N_{SK} - 2}{N_{SK}^2} \right) (1 - \gamma)^3 \quad 6-1$$

$$\gamma = 1 - w_{SK}$$

γ ist dabei gleich dem Massenanteil des Rückgrates am Kammpolymeren. Für $\gamma \rightarrow 0$ geht Gleichung 6-1 über in die Gleichung für ein Sternpolymer mit N_{SK} Armen.

$$g_0 = (3N_{SK} - 2) / N_{SK}^2 \quad 6-2$$

Da die Beiträge durch den zweiten und dritten Term mit steigender Seitenkettenanzahl, N_{SK} , abnehmen, ergibt sich im Grenzfall hoher Seitenkettenanzahlen

$$g_0 = \gamma \quad 6-3$$

Die weitere Diskussion von Gleichung 6-1 führt dazu⁴, daß sich die Approximation nach Gleichung 6-3 für Kammpolymere verwenden läßt, wenn das Rückgrat viel länger ist als die Seitenketten. In diesem Falle verhält sich das Kammpolymer bezüglich seines Trägheitsradius so, als ob es nur aus dem Rückgrat besteht.

Für den Quotienten der Stokesradien des verzweigten und des linearen Polymeren $h_0 = R_{S,v} / R_{S,l}$ des gleichen Modelles eines Kammpolymeren erhielt Berry² im "non draining limit", d.h. im Grenzfall sehr starker hydrodynamischer Wechselwirkung zwischen den einzelnen Segmenten des Moleküls

$$h_0 = \frac{R_{S,v}}{R_{S,l}} = \frac{(1 + N_{SK} \cdot q)^{3/2}}{\left\{ 1 - N_{SK} \cdot q^{3/2} + \frac{4}{5} N_{SK} \cdot T_0(q) + \frac{4}{35} N_{SK} \cdot (N_{SK} - 1) [T_1(2q) - 2T_1(q)] \right\}} \quad 6-4$$

$$q = \frac{w_{SK}/N_{SK}}{1 - w_{SK}} = \frac{M_{SK}}{M_{bb}}$$

$$T_m(x) = (1 - x)^{m+5/2} - \left(1 + \frac{7m}{2} x^{5/2} + x^{m+5/2} \right)$$

Dabei sind M_{SK} und M_{bb} die Molekulargewichte der Seitenkette und des Rückgrats. Ebenso wie Gleichung 6-1 geht Gleichung 6-4 für den Grenzfall verschwindenden Rückgrats ($q=0$) in die Gleichung des entsprechenden Sternpolymeren⁴⁸ über

$$h_0 = \frac{\sqrt{N_{SK}}}{2 - N_{SK} + \sqrt{2}(N_{SK} - 1)} \quad 6-5$$

Durch Kombination der aus der Lichtstreuung erhaltenen Molekulargewichte mit den aus der UV-Detektion erhaltenen Massenanteilen der Seitenketten, w_{SK} , läßt sich die Anzahl der Seitenketten, N_{SK} , für jeden chromatographischen Streifen berechnen. Damit sind alle Informationen verfügbar, um aus Gleichung 6-1 die theoretisch erwarteten g -Werte (g_0) zu berechnen, und mit den experimentell bestimmten zu vergleichen.

Wie in Kapitel 5 gezeigt, sind die aus der Lichtstreuung erhaltenen Trägheitsradien deutlich stärker fehleranfällig als die intrinsischen Viskositäten. Mittels der Flory-Fox-Beziehung⁶⁵

$$[\eta] = \frac{6^{3/2} \phi \langle R_g^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad 6-6$$

lassen sich die Trägheitsradien aus den intrinsischen Viskositäten abschätzen. Für die Konstante f ergibt sich im cgs-System ein Wert von $2.86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Für die Abschätzung der g -Werte aus den intrinsischen Viskositäten ergibt sich dann unter der Annahme, daß die Konstante f unabhängig vom Verzweigungsgrad des Polymeren ist,

$$g = \left(\frac{[\eta]_v}{[\eta]_l} \right)^{2/3} = (g')^{2/3} \quad 6-7$$

Ob diese Annahme erfüllt ist, soll weiter unten diskutiert werden. Im Folgenden wird für die so berechneten g -Werte die Darstellung $(g')^{2/3}$ beibehalten, um die g -Werte, die aus den Viskositäten ermittelt wurden, von den aus der Lichtstreuung erhaltenen Werten zu unterscheiden. Abb. 6-1 und Abb. 6-2 zeigen die experimentell ermittelten g - im Vergleich zu den theoretisch erwarteten g_0 -Werten, die unter Verwendung der experimentellen Molekulargewichte und der experimentellen Massenanteile, w_{SK} , durch Gleichung 6-1 erhalten wurden.

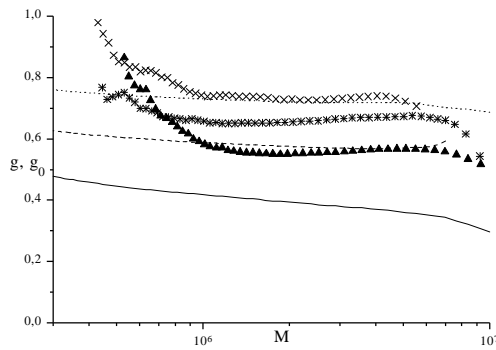


Abb. 6-1: Experimentell über Lichtstreuung gefundene g -Werte (Punkte) als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren für die Seitenkettenlänge $M_n = 11100$, im Vergleich zu den theoretisch erwarteten g_0 -Werten (Linien). $\times, \cdots \cdots$: $100 \cdot I = 0.38$; $*$, $---$: $100 \cdot I = 0.72$; $\blacktriangle, \text{—}$: $100 \cdot I = 1.55$

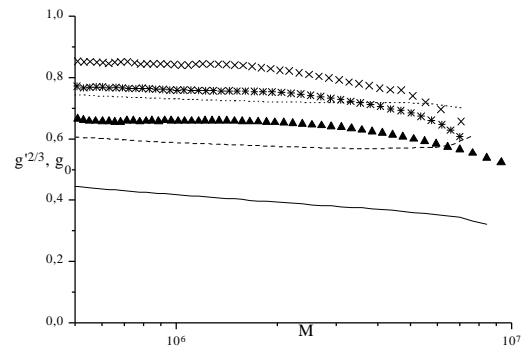


Abb. 6-2: Experimentell über Viskositätsmessungen mittels der Flory-Fox Beziehung (Gleichung 6-7) erhaltene $g = (g')^{2/3}$ -Werte (Punkte) als Funktion des Molekulargewichtes des Kammpolymeren für die Seitenkettenlänge $M_n = 11100$, im Vergleich zu den theoretisch erwarteten g_0 -Werten (Linien). $\times, \cdots \cdots$: $100 \cdot I = 0.38$; $*$, $---$: $100 \cdot I = 0.72$; $\blacktriangle, \text{—}$: $100 \cdot I = 1.55$

Wie man aus Abb. 6-1 und Abb. 6-2 erkennen kann, sind die theoretisch erwarteten g -Werte im überstrichenen Molekulargewichtsbereich nahezu unabhängig vom Molekulargewicht des Kammpolymeren, wie es auch für die experimentellen Werte aus der Lichtstreuung bzw. aus der Viskositätsmessung gefunden wird, d.h. das qualitative Verhalten wird korrekt beschrieben. Ebenso ist auch die Abnahme der g -Werte mit der Verzweigungshäufigkeit sowohl bei den experimentellen, als auch bei den theoretisch erwarteten g -Werten zu finden. Wie man aber sieht, liegen die experimentell gefundenen Werte immer über den theoretisch erwarteten. Die Abweichungen werden dabei offenbar stärker mit steigender Verzweigungshäufigkeit, I . Bei kleinen Verzweigungshäufigkeiten und kurzen Seitenketten (nicht gezeigt) werden teilweise aus der Lichtstreuung experimentelle g -Werte erhalten, die unter den theoretisch erwarteten Werten liegen. Dieser Befund widerspricht allen in der Literatur gefundenen Ergebnissen. Bei diesen Proben liegen die theoretisch erwarteten g -Werte bei ca. 0.8-0.9. Bei diesen kleinen Änderungen des Trägheitsradius ist anzunehmen, daß dieser Befund auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Trägheitsradien zurückzuführen ist. Die experimentell bestimmten g -Werte ergeben sich aus der Definition des Schrumpfungsfaktors, g , und der Beziehung zwischen dem Trägheitsradius und Molekulargewicht des linearen Poly(p-methylstyrols) (s. Kap.5) als

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle}{\left(K_l \cdot M_v^{a_{S,l}} \right)^2}$$

wobei K_l und $a_{S,l}$ die experimentell bestimmten Koeffizienten und Exponenten des Skalierungsverhaltens für den Trägheitsradius des linearen Poly(p-methystyrol) sind. M_v und $\langle R_g^2 \rangle$ sind das experimentell bestimmte Molekulargewicht und der Trägheitsradius des verzweigten Polymeren. Wie schon in Kap. 5 erläutert, sind die Trägheitsradien mit einem deutlichen Fehler behaftet. Weiterhin ist besonders der Koeffizient K_l , wegen der Ungenauigkeit in der Extrapolation mit einem deutlichen Fehler versehen. Eine Fehlerrechnung mit angenommen Fehlern von 5, 10 und 3% für $\langle R_g^2 \rangle$, K_l bzw. $a_{S,l}$ führt zu einem Fehler von etwa 14% in der Bestimmung von g . Bei nur geringen Änderungen des Trägheitsradius gegenüber dem Trägheitsradius des linearen Polymeren kann daher diese Änderung leicht durch den Fehler in der Bestimmung von g überdeckt werden. Vergleicht man die in Abb. 6-2 dargestellten $(g')^{2/3}$ -Werte nicht mit g_0 , sondern mit h_0^2 , berechnet nach Gleichung 6-4, so ist die Anpassung etwas besser, da die Werte für h_0^2 größer als g_0 sind, aber eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist nicht zu erzielen.

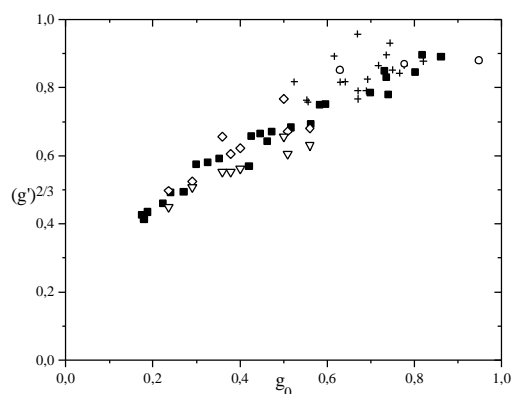


Abb. 6-3: Auftragung von $(g')^{2/3}$ gegen g_0 in guten Lösungsmitteln für Literaturdaten

+: Vinylactetat in Trichlorbenzol und Methylethylketon⁶⁶; ○: PMMA in THF²³; ■: Polystyrol in Toluol⁶⁴; ▽: Polystyrol in Benzol⁶⁷; ◇: Polystyrol in THF⁶⁷

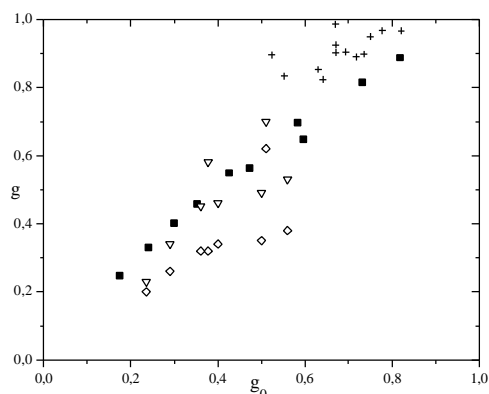


Abb. 6-4: Auftragung von g gegen g_0 in guten Lösungsmitteln für Literaturdaten

+: Vinylactetat in Trichlorbenzol und Methylethylketon⁶⁶; ○: PMMA in THF²³; ■: Polystyrol in Toluol⁶⁴; ▽: Polystyrol in Benzol⁶⁷; ◇: Polystyrol in THF⁶⁷

Um die experimentell gefundenen Ergebnisse mit Literaturdaten vergleichen zu können, wurden zunächst die Literaturdaten für Kammpolymere in guten Lösungsmitteln miteinander verglichen, um festzustellen, inwieweit diese untereinander konsistent sind. Gemäß Gleichung 6-1 hängt g_0 sowohl von N_{SK} , als auch von \mathbf{g} ab, und es muß angenommen werden, daß gleiches auch für g bzw. $(g')^{2/3}$ gilt. Um also die verschiedenen in der Literatur vorhandenen Werte vergleichen zu können, müßte man diese in einer dreidimensionalen Darstellung $g(N_{SK}, \mathbf{g})$ auftragen. Wie in der Diskussion von Gleichung 6-1 schon erwähnt, ist jedoch g_0 in weiten Bereichen alleine durch \mathbf{g} beschreibbar, so daß man die beiden Parameter \mathbf{g} und N_{SK} auf einen Parameter reduzieren kann, und die Daten in guten Lösungsmitteln gegen g_0 auftragen kann. Die entsprechenden Auftragungen für $(g')^{2/3}$ und g sind in

Abb. 6-3 und Abb. 6-4 gezeigt. Trotz der Streuung der Punkte liegen die Daten für $(g')^{2/3}$ in guter Näherung um eine gemeinsame Kurve. Damit läßt sich in guter Näherung $(g')^{2/3}$ als Funktion von g_0 und damit vom Parameter g alleine darstellen. Für die Abhängigkeit $g(g_0)$ ist die Streuung erheblich. Dies kann entweder auf eine explizite Abhängigkeit der Daten von den Parametern N_{SK} und g hindeuten, durch größere Fehler in der Bestimmung der g -Werte bedingt sein, oder auf spezielle Eigenschaften der verwendeten Polymeren in den jeweiligen Lösungsmitteln hindeuten.

Die Daten von Berry et al.⁶⁶ über verzweigte Polyvinylacetate in Trichlorbenzol und MEK liegen in beiden Abbildungen oberhalb der anderen Werte. Die Synthese der Kammpolymeren wurde in diesem Falle durchgeführt, indem Vinylacetat in Gegenwart von linearem Polyvinylacetat und Überträger polymersiert wurde. Durch Übertragung auf das vorgelegte Polymer sollten die Seitenketten aufgepfropft werden. In der Beschreibung der Synthese⁶⁸ wird dabei von den Autoren selbst darauf hingewiesen, daß zwischen 10 und 20% der Seitenketten bei dem verwendeten Verfahren nicht direkt am Rückgrat, sondern ihrerseits auf schon vorhandene Seitenketten aufgepfropft sein können. Obwohl von den Autoren angenommen wurde, daß dies keinen signifikanten Einfluß auf die Quotienten der Viskositäten bzw. der Trägheitsradien hat, ist dies nicht sicher, und die entsprechenden Daten sind demzufolge fragwürdig. Die Daten von McGrath und Mitarbeitern²³ beziehen sich auf PMMA-Kammpolymere, die durch die Makromonomermethode hergestellt wurden. Die angegebene mittleren Seitenkettenzahlen waren dabei 2, 7 und 13. Bei der verwendeten Herstellungsmethode kann in erster Näherung angenommen werden, daß die Seitenkettenverteilung einer Poissonverteilung gehorcht. Unter diesen Bedingungen wäre die Probe mit einer nominellen Anzahl von zwei Seitenketten noch mit etwa 13% linearem Rückgrat verunreinigt. Weiterhin sind lediglich die Viskositäten der Kammpolymeren angegeben, sowie die Viskosität eines linearen Polymeren, welches im Molekulargewicht bis zu 20% von den gemessenen Molekulargewichten der Kammpolymeren abweicht. Die geringe Anzahl der Datenpunkte ist ebenfalls ein Faktor, der eine verlässliche Korrelation zwischen Struktur und Meßdaten erschwert.

Die Daten von Roovers^{63,64} und Strazielle⁶⁷ für Polystyrolkämme zeigen für die Viskositäten innerhalb der Meßgenauigkeiten vernünftige Übereinstimmung. Beide Datensätze überstreichen dabei einen großen Bereich von g_0 , so daß man vorhandene Abhängigkeiten gut detektieren können sollte. Im Falle der Viskositäten als auch der Trägheitsradien ist bei den Daten von Strazielle eine deutlich stärkere Streuung zu erkennen, während die Daten von Roovers in sich konsistent zu sein scheinen. Besonders auffällig ist, daß sich die Ergebnisse von Strazielle bezüglich der g -Werte für Benzol und THF als Lösungsmittel deutlich unterscheiden. Da sowohl THF als auch Benzol gute Lösungsmittel für Polystyrol sind, deutet dies auf einen Effekt der Polarität des Lösungsmittels und nicht auf unterschiedliche Lösungsmittelqualitäten hin.

Die Kammpolymeren von Strazielle wurden durch grafting onto Technik hergestellt. Dabei wurde in einem ersten Schritt bifunktionelles lebendes Polystyrol mit Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin zu einem Rückgrat mit noch reaktiven Allyloxy-Gruppen gekoppelt, und das Polymer fraktioniert. Anschließend wurden diese Polymeren zum Aufpfropfen weiterer lebender Styrole verwendet. Bei der Herstellung des Rückgrats kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die reaktiven Gruppen

des Rückgrats mit anderen lebenden Styroleinheiten abreagieren, und damit schon das Rückgrat aus verzweigten Strukturen besteht. Der Einbau der polaren Triazolineinheiten im Rückgrat kann weiterhin für das unterschiedliche Verhalten der Polymeren in THF und Benzol verantwortlich sein. Aus diesem Grunde wurden für den Vergleich mit Literaturdaten die Daten von Roovers als am zuverlässigsten angesehen. Die g -Werte von Roovers liegen dabei in guter Näherung auf einer gemeinsamen Kurve $g(g_0)$, wodurch auch in Bezug auf die Trägheitsradien angenommen werden kann, daß sich die Anhängigkeit von g allein durch den Massenanteil des Rückgrats, $g = 1 - w_{SK}$ beschreiben läßt.

Abb. 6-5 und Abb. 6-6 zeigen die gefundenen g - bzw. $(g')^{2/3}$ -Werte als Funktion der theoretisch erwarteten im Vergleich mit den Literaturdaten von Roovers. Dabei wurden die Quotienten der z-Mittel der Trägheitsradien, bzw. der Gewichtsmittel der Viskositäten der gesamten Probe verwendet (zur Berechnung s. Gleichung 5-16). Man kann erkennen, daß sich das Verhalten $g^{2/3}$ aller Proben in guter Näherung durch eine einzige Kurve darstellen läßt, die oberhalb der theoretisch erwarteten Gerade mit Steigung 1 liegt. Dabei zeigen die Werte für $(g')^{2/3}$ deutlich geringere Streuung als die g -Werte aus der Lichtstreuung. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit $(g')^{2/3}(g_0)$ ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von Roovers für Polystyrolkammpolymere in Toluol als Lösungsmittel. Die Werte für g hingegen weichen bei großen Werten von g_0 nach unten ab. Der Grund hierfür dürfte in den größeren Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Radien und Molekulargewichte in den Peakflanken der breitverteilten Proben zu suchen sein.

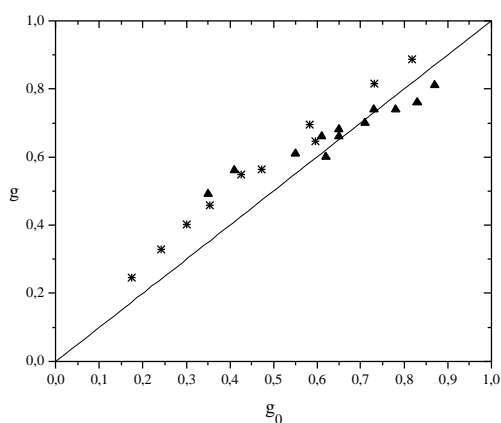


Abb. 6-5: Abhängigkeit von g als Funktion der theoretisch erwarteten Werte, g_0 , für alle Proben ▲: g für breit verteilte Proben. * g Literaturdaten von Roovers für Polystyrolkammpolymere in Toluol.^{63, 64} Die Gerade gibt den Zusammenhang $g=g_0$ wieder

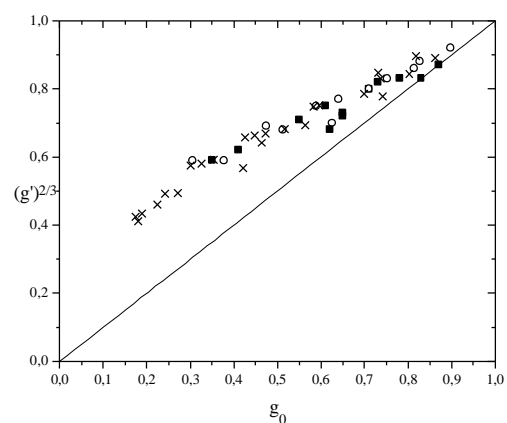


Abb. 6-6: Abhängigkeit von $(g')^{2/3}$ als Funktion der theoretisch erwarteten Werte, g_0 , für alle Proben. ■○ $(g')^{2/3}$ für breit und eng verteilte Proben; × $(g')^{2/3}$ Literaturdaten von Roovers für Polystyrolkammpolymere in Toluol.^{63, 64} Die Gerade gibt den Zusammenhang $(g')^{2/3}=g_0$ wieder

In Analogie zu Abb. 6-5 und Abb. 6-6 sind in Abb. 6-7 und Abb. 6-8 die Werte für g bzw. $(g')^{2/3}$ der streifenweisen Auswertung der breitverteilten Proben gegen g_0 aufgetragen, wodurch die in den Peakflanken liegenden Meßpunkte wegen des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses nicht berücksichtigt wurden. Im Vergleich zu Abb. 6-5 und Abb. 6-6 erkennt man, daß die streifenweise

Auswertung und die Auswertung der Mittelwerte des gesamten Peaks nahezu identische Ergebnisse liefern. Auch in der streifenweisen Auswertung wird deutlich, daß die g -Werte offenbar größeren Streuungen unterworfen sind, was sich besonders im Bereich großer g -Werte bemerkbar macht. Die Streuung der streifenweisen Ergebnisse erlaubt eine qualitative Abschätzung der Fehler.

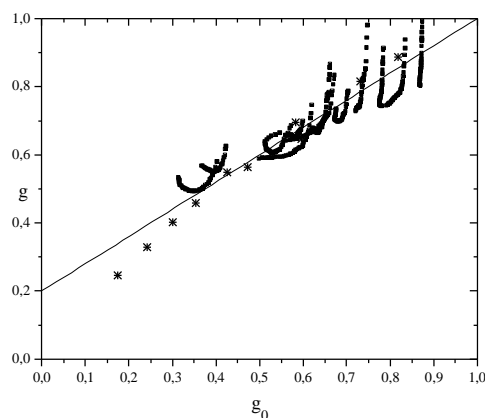


Abb. 6-7: Abhängigkeit von g als Funktion der theoretisch erwarteten Werte, g_0 , für streifenweise Auswertung der breit verteilten Proben, *:
Literaturdaten von Roovers für Polystyrolkammpolymere in Toluol^{63, 64}

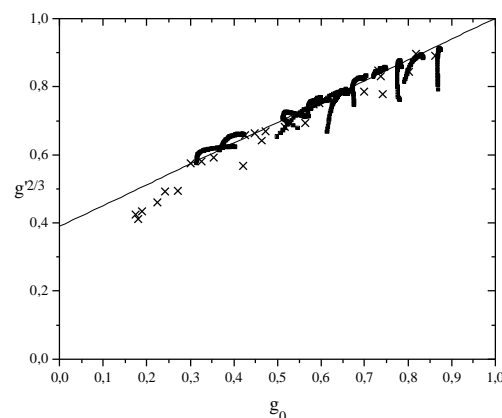


Abb. 6-8: Abhängigkeit von $(g')^{2/3}$ als Funktion der theoretisch erwarteten Werte, g_0 , für streifenweise Auswertung der breit verteilten Proben, x: $(g')^{2/3}$ Literaturdaten von Roovers für Polystyrolkammpolymere in Toluol^{63, 64}

Die Fehler in der Abszisse, g_0 , ergeben sich dabei aus Fehlern in der Bestimmung der Molekulargewichte des Kammpolymeren und der Seitenketten, und dem Fehler in der Bestimmung der Verzweigungshäufigkeit I , bzw. des Massenanteiles der Seitenketten w_{SK} , welche zur Berechnung von g_0 benötigt werden. In der Ordinate setzen sich die Fehler zusammen aus Fehlern bei der Bestimmung der Molekulargewichte und Trägheitsradien, bzw. der intrinsischen Viskositäten des Kammpolymeren, sowie den Fehlern, die sich aus der Verwendung der $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ - M bzw. $[\eta]$ - M -Beziehung ergeben. Besonders in der streifenweisen Auswertung machen sich apparative Fehler z.B. durch Bandenverbreiterungen zwischen den Detektoren oder geringe Konzentrationsabhängigkeiten durch Überladungseffekte bemerkbar. Da aus apparativen Gründen für die Ermittlung aller Daten mindestens zwei, teilweise auch drei unabhängige Messungen notwendig waren, mußten diese nachträglich miteinander verknüpft werden. Bei den hochmolekularen Proben können dabei leicht Überladungseffekte auftreten, die bei unterschiedlichen Probenmengen unterschiedlich stark auftreten können. Während bei den Lichtstreuungen zu Gunsten eines guten Signal/Rausch-Verhältnisses die Injektionsmengen größer gewählt wurden, wurde für die Auswertung der UV-Daten darauf geachtet, daß der lineare Bereich des Detektors nicht überschritten wurde, so daß hierfür kleinere Konzentrationen verwendet wurden.

Vergleicht man die Abweichungen der Meßpunkte von den Diagonalen $g=g_0$ bzw. $(g')^{2/3}=g_0$ in den Abbildungen miteinander, so kann man weiterhin erkennen, daß offenbar der Zusammenhang

$(g')^{2/3}=g$ nicht erfüllt ist, da die Abweichungen gegenüber der Geraden im Falle $(g')^{2/3}$ gegen g_0 deutlich größer sind.

Der Zusammenhang $(g')^{2/3}=g$ ergibt sich nach Gleichung 6-7 aus der Flory-Fox-Beziehung (Gleichung 6-6), und ist damit an die Unabhängigkeit der Konstanten f von der Molekülarchitektur gebunden. Die Flory-Fox-Beziehung (Gleichung 6-6) ist eigentlich für Bedingungen hergeleitet, die keine langreichweitigen Wechselwirkungen der Kettensegmente untereinander berücksichtigen (Θ -Bedingungen). Abweichungen zwischen der Proportionalität zwischen der dritten Potenz des Trägheitsradius und der intrinsischen Viskosität in guten Lösungsmitteln, können nach Ptitsyn und Èizner⁶⁹ auf ein unterschiedliches Skalierungsverhalten des Trägheitsradius, bzw. des Fadenendabstandes in guten und Θ -Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Ptitsyn und Èizner berücksichtigten den Effekt der Aufweitung der Polymerketten durch die Lösungsmittelgüte, indem sie die empirische Proportionalität zwischen dem Fadenendabstand, EE , der Kette und dem Molekulargewicht in der Form $\langle EE^2 \rangle \propto M^{1+e}$ berücksichtigen, und weiterhin annahmen, daß das Skalierungsverhalten bezüglich des Trägheitsradius durch den gleichen Exponenten ausgedrückt werden kann. Ihre Berechnung der intrinsischen Viskosität, $[\eta]$, ergibt einen Einfluß der Lösungsmittelgüte, ausgedrückt durch den Parameter e , auf die Flory-Konstante f , welcher geschrieben werden kann als

$$\phi = \phi_0 \left(1 - 2.63 \cdot \varepsilon + 2.86 \cdot \varepsilon^2 \right) \quad 6-9$$

wobei f_0 der Wert der Flory-Konstanten im ungestörten Zustand ($f_0 = 2.86 \cdot 10^{23}$) ist. Dabei sind der Parameter ε und der Mark-Houwink-Exponent a_h verknüpft durch

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot a_\eta - 1}{3} \quad 6-10$$

Nimmt man an, daß die Ptitsyn-Èizner-Theorie für verzweigte Polymere eine analoge Gleichung liefert, so kann man die experimentell erhaltenen $(g')^{2/3}$ -Werte korrigieren. Da sich die Mark-Houwink-Koeffizienten des linearen und des kammförmigen Poly(p-methylstyrol)s unterscheiden (s. Tabelle 5-5), ergeben sich unterschiedliche Werte für die Konstante f . Für die Kammpolymeren war ein mittlerer Mark-Houwink-Exponent von $a=0.67$, für die linearen Proben ein Werte von $a=0.73$ ermittelt worden. Für die experimentell ermittelten Schrumpfungsfaktoren aus den Viskositätsmessungen, $(g')^{2/3}$, erhält man aus Gleichung 6-7 unter Verwendung von Gleichung 6-9 und Gleichung 6-6

$$g'^{2/3} = \left(\frac{[\eta]_v}{[\eta]_l} \right)^{2/3} = \left(\frac{\phi_v}{\phi_l} \right)^{2/3} g \quad 6-11$$

Für die gegebenen Werte der Mark-Houwink-Exponenten ergibt sich $(\phi_v/\phi_l)^{2/3} = 1.05$. Unter diesen Bedingungen wären die viskosimetrisch ermittelten $g'^{2/3}$ -Werte etwa 5% höher als die durch Lichtstreuung bestimmten Werte. Der qualitative Trend wird also richtig wiedergegeben, aber

quantitativ liegen deutliche Abweichungen vor, wenn g_0 kleiner als etwa 0.6 wird (d.h. g kleiner als etwa 0.75, s.o.).

In der Ptitsyn-Èizner-Theorie wird angenommen, daß sich der Trägheitsradius und der Fadenendabstand bezüglich des Molekulargewichtes mit der gleichen Potenz beschreiben läßt, d.h. $\langle EE^2 \rangle \propto \langle R_g^2 \rangle \propto M^{l+e}$. Weiterhin wird angenommen, daß dieses Skalierungsverhalten auch für jeden Abstand zweier Kettensegmente gilt. Da in der Nähe der Verzweigungspunkte die Segmentdichten größer sind als an Kettenenden, kann angenommen werden, daß in diesen Bereichen ein anderes Skalierungsverhalten gelten muß als an den Kettenenden. Man kann daher annehmen, daß die Voraussetzungen der Ptitsyn-Èizner-Theorie erst bei größeren Molekulargewichten erreicht werden, wenn der Einfluß der Segmentdichten um die Verzweigungspunkte herum vernachlässigbar wird. Im Falle kurzer Seitenketten kann eventuell das "Langketten-Skalierungsverhalten" für Segmentabstände in der gleichen Seitenkette überhaupt nicht erreicht werden. Es wäre also denkbar, daß bei vielen kurzen Seitenketten deutlichere Abweichungen zu finden sind als bei wenigen langen Seitenketten.

Eine andere Möglichkeit, den Effekt durch das ausgeschlossene Volumen zu berücksichtigen, liefert der Zusammenhang

$$\langle R_g^2 \rangle_v = \frac{1}{6} N l^2 g_0 (1 + a_1 \cdot z \dots) \quad 6-12$$

Berry und Orofino⁷⁰ berechneten für Kammpolymere a_1 in Abhängigkeit von der Anzahl der Seitenketten, N_{SK} , und des Abstandes zwischen den Seitenketten. z ist der Parameter für das ausgeschlossene Volumen, und hängt ab von der Segmentlänge, der Potentialfunktion, die die Wechselwirkung zwischen zwei Segmenten beschreibt, und der Anzahl der Segmente im Molekül (s. Gleichung 6-18). Damit ist z unabhängig von speziellen Molekülarchitektur. Mit dem Expansionskoeffizienten des linearen Polymeren, α_l , ergibt sich

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_v}{\langle R_g^2 \rangle_l} = \frac{g_0 (1 + a_1 \cdot z \dots)}{\alpha_l^2} = \frac{g_0 (1 + a_1 \cdot z \dots)}{1 + 1.276 \cdot z} \quad 6-13$$

Die genauen Werte a_1 ergeben sich als Mehrfachsummen komplizierter Funktionen und müssen numerisch bestimmt werden. Für den Grenzfall, daß der Abstand der Seitenketten, s , viel größer als die Länge der Seitenketten, P_{SK} , ist, ergibt sich im Grenzfall hoher Seitenkettenanzahlen, N_{SK} , als Grenzwert

$$\lim_{\substack{P_{SK}/s \rightarrow \infty \\ N_{SK} \rightarrow \infty}} a_1 = (134/105) (1 + P_{SK}/s)^{3/2} = (134/105) (1 + w_{SK})^{3/2} \quad 6-14$$

Die Expansionskoeffizienten der kammförmigen Polymeren sind nach Gleichung 6-13 von der Lösungsmittelgüte abhängig, ausgedrückt entweder über den Parameter z , oder durch den Expan-

sionskoeffizienten der linearen Kette, a_p . Beide Parameter sind molekulargewichtsabhängig. Um zu überprüfen, ob unter Einbeziehung der Expansionskoeffizienten von Berry und Orofino die experimentellen Ergebnisse besser beschrieben werden, wurde wie folgt verfahren:

Zunächst wurden mittels einer Burchard-Stockmayer-Fixmann-Auftragung^{71, 72, 73} die ungestörten Dimensionen des linearen Poly(p-methylstyrol)s bestimmt. Bei dieser Auftragung trägt man $[\mathbf{h}]/M^{1/2}$ als Funktion von $M^{1/2}$ auf. Aus dem Achsenabschnitt erhält man die Konstante K_{Θ} , die mit den ungestörten Dimensionen des Polymermoleküls verknüpft ist durch

$$[\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} \cdot M^{1/2} \quad 6-15$$

$$K_{\Theta} = 6^{3/2} \phi_0 \left(\frac{R_0^2}{M} \right)^{3/2} = \phi_0 \left(\frac{N_K \cdot l_k^2}{P \cdot M_0} \right)^{3/2} = \phi_0 \left(\frac{l_k \cdot l}{M_0} \right)^{3/2}$$

Dabei sind l_K , N_K die Anzahl und Länge der Kuhn'schen Segmente, l und M_0 die Länge und das Molekulargewicht einer Monomereinheit, $f_0 = 2.86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ die Flory-Konstante. Der rechte Teil der Gleichung ergibt sich aus der Forderung, daß sich die Konturlängen aus der Anzahl und Länge der Monomereinheiten, sowie aus der Anzahl und Länge der Kuhn'schen Segmente gleichen müssen. Bei Kenntnis der Monomerlänge läßt sich aus Gleichung 6-15 die Kuhnlänge ermitteln. Abb. 6-9 zeigt eine Burchard-Stockmayer-Fixmann-Auftragung, erhalten aus der Messung eines breitverteilten Poly(p-methylstyrol)s. Man erkennt, daß bei großen Molekulargewichten ein deutliches Abknicken der Auftragung zu erkennen ist. Dieses Abknicken ist typisch für hohe Molekulargewichte in guten Lösungsmitteln, und lassen sich anschaulich leicht wie folgt erklären. Die intrinsische Viskosität eines Polymeren läßt sich in guten Lösungsmitteln mittels der Mark-Houwink-Beziehung beschreiben. Der Mark-Houwink-Exponent, a_h , ist dabei wegen des ausgeschlossenen Volumens bei einem Knäuelmolekül größer als 0.5. Man kann also schreiben

$$[\eta] = K \cdot M^{a_h} = K \cdot M^{1/2+\delta} \quad 6-16$$

Die Burchard-Stockmayer-Fixmann-Auftragung muß also verlaufen wie $(M^{1/2})^{2d}$. Die Krümmung ist ein direkter Effekt des ausgeschlossenen Volumens. Die Extrapolation auf $M = 0$ sorgt dafür, daß der Effekt des ausgeschlossenen Volumens verschwindet, da für $M \rightarrow 0$ das ausgeschlossenen Volumen gleich 0 ist. Andererseits müssen die Molekulargewichte zur Anwendung der Burchard-Stockmayer-Fixmann-Auftragung hinreichend groß sein, um das Skalierungsverhalten nach Gleichung 6-15 zu erfüllen. In dem für die Extrapolation verwendeten Molekulargewichtsbereich ($M > 40000$) sollte diese Bedingung hinreichend erfüllt sein.

Neben anderen Auftragungen wird in der Literatur eine Auftragung von $[\mathbf{h}]^{4/5}/M^{2/3}$ gegen $M^{1/3}$ vorgeschlagen⁷³ (Inagaki-Ptsityn-Auftragung). Der Achsenabschnitt liefert in diesem Fall $0.768 \cdot K_{\Theta}^{4/5}$. Eine solche Auftragung ist in Abb. 6-10 gezeigt. Auch hier ist ein Abknicken bei hohen Molekulargewichten zu beobachten. Die Ergebnisse dieser Auftragungen sind in Tabelle 6-1 zusammengefaßt.

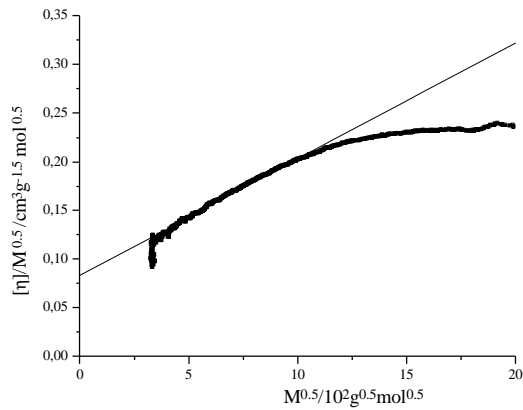


Abb. 6-9: Burchard-Stockmayer-Fixmann-Auftragung für Poly(p-methylstyrol) in THF. Der Achsenabschnitt des annähernd linearen Teiles liefert $K_Q = 0.08$

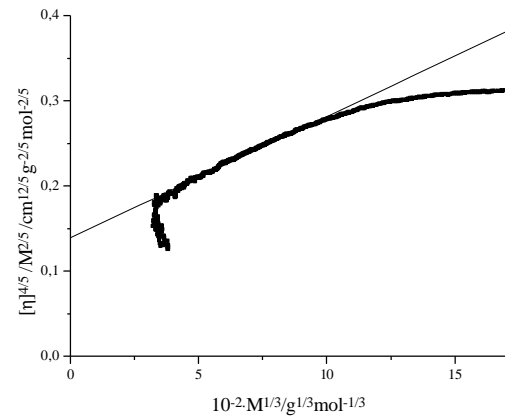


Abb. 6-10: Inagaki-Ptitsyn-Auftragung für lineares Poly(p-methylstyrol) in THF. Der annähernd lineare Teil liefert einen Achsenabschnitt $0.786 K_Q^{4/5} = 0.135$

Tabelle 6-1: K_Q aus Burchard-Stockmayer-Fixmann und Inagaki-Ptitsyn-Auftragungen für breitverteilte Poly(p-methylstyrol)e in THF

Probe	$K_Q / \text{cm}^3 \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-3/2}$ a)	$K_Q / \text{cm}^3 \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-3/2}$ b)
Breit	0.08	0.11
PPH-Mest5	0.09	0.08

a) Burchard-Stockmayer-Fixmann-Auftragung

b) Inagaki-Ptitsyn-Auftragung

Nachdem K_Q bekannt ist (Es wurde $K_Q = 0.09 \text{ cm}^3 \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-3/2}$ verwendet), kann man die Trägheitsradien unter ungestörten Bedingungen nach Gleichung 6-15 und daraus die Expansionskoeffizienten, α_l^2 , berechnen. Die molekulargewichtsabhängigen Expansionskoeffizienten sind für lineare Polymere mit den Parameter z verbunden durch

$$\alpha_l^2 = \frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_{g0}^2 \rangle} = 1 + 1.276 \cdot z \quad 6-17$$

$$z = \left(\frac{3}{2\pi \langle R_{g0}^2 \rangle} \right)^{3/2} \beta \cdot N_K^2 = \left(\frac{3}{2\pi \cdot l_K^2} \right)^{3/2} \beta \cdot N_K^{1/2} = \Omega \cdot M^{1/2} \quad 6-18$$

wobei \mathbf{b} das ausgeschlossene Volumen eines Segmentes ist, und die Konstante \mathbf{W} aus Gründen der Bequemlichkeit eingeführt wurde.

Nach Gleichung 6-17 und Gleichung 6-18 sollte eine Auftragung der quadrierten Expansionskoeffizienten, α_l^2 , gegen die Wurzel des Molekulargewichtes eine Gerade mit Achsenabschnitt 1 und Steigung \mathbf{W} ergeben.

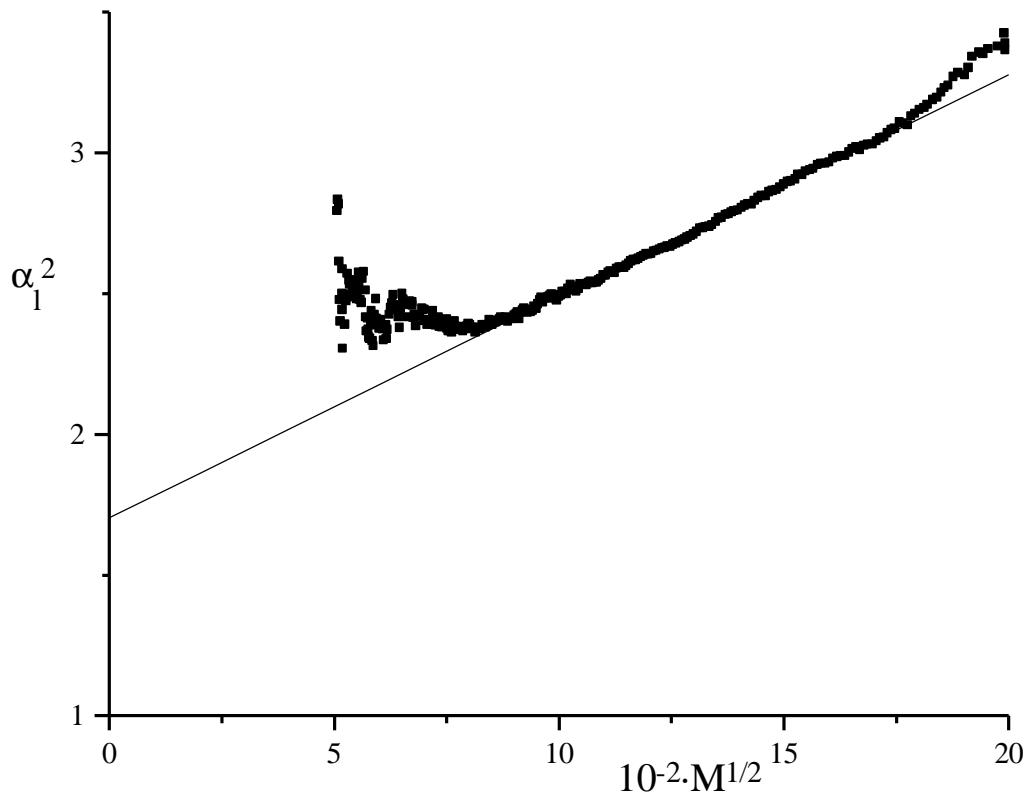


Abb. 6-11: Auftragung von α_1^2 gegen $M^{1/2}$ zur Bestimmung von W nach Gleichung 6-17 und Gleichung 6-18. Als Steigung aus der linearen Regression erhält man einen Achsenabschnitt von 1.71, und eine Steigung $W = 7.87 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$

Eine solche Auftragung ist in Abb. 6-11 gezeigt. Man kann deutlich erkennen, daß die Gerade, die sich durch lineare Regression ergibt, für $M^{1/2} = 0$ deutlich von 1 verschieden ist, ein linearer Zusammenhang aber in guter Näherung erfüllt ist. Der Grund für diese Abweichungen kann in den größeren Fehlern in der Bestimmung der Trägheitsradien durch Lichtstreuung liegen. Außerdem zeigen Messungen⁷⁴, daß die ungestörten Dimensionen, die man aus Viskositätsmessungen und Lichtstremessungen unter Θ -Bedingungen erhält nicht identisch sind. Als alternative Methode wurden deshalb auch die Trägheitsradien aus den Viskositäten nach Gleichung 6-6 unter Verwendung der Ptitsyn-Èizner-Theorie (Gleichung 6-9 und Gleichung 6-10) abgeschätzt, und diese für die Bestimmung der Expansionskoeffizienten und damit des Faktors W verwendet. Tatsächlich liegen die Achsenabschnitte niedriger als bei den Daten, die mit den Trägheitsradien aus der Lichtstreuung bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-2 wiedergegeben.

Tabelle 6-2 : Ergebnisse der Auftragung α_1^2 gegen $M^{1/2}$ für zwei breitverteilte, lineare Poly(p-methylstyrol)

Probe	Lichtstreuung		Viskosität	
	$a_1^2(M=0)$	$\Omega/10^{-4}\text{mol}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$	$a_1^2(M=0)$	$\Omega/10^{-4}\text{mol}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$
Breit	1.71	7.9	1.33	11.0
PPH-Mest5	1.78	6.3	1.39	9.4

Es wurde verwendet $K_Q = 0.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{1/2} \text{ g}^{-3/2}$, vgl. Tabelle 6-1.

Ignoriert man die Abweichung für die Achsenabschnitte, und nimmt an, daß die Steigungen als Abschätzungen für W verwendet werden können, so läßt sich $z(M)$ nach Gleichung 6-18 als Funktion des Molekulargewichtes bestimmen, und die g -Werte nach Gleichung 6-13 und Gleichung 6-1 mit Hilfe der a_1 -Werte nach Berry und Orofino für gute Lösungsmittel berechnen. Da, wie schon mehrfach angemerkt, die g -Werte mit einem stärkeren Fehler behaftet sind, als die Werte für g' , und, wie weiter unten gezeigt wird, nach den experimentellen Befunden in guter Näherung $g = g'$ gesetzt werden kann, wurden die viskosimetrisch bestimmten Werte herangezogen, um zu testen, ob die Einbeziehung des ausgeschlossenen Volumen nach Berry und Orofino eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt. Für Ω wurde dabei der Mittelwert der Messungen $8.62 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$, für die Abschätzung der a_1 -Werte der Kammpolymeren die Approximation nach Gleichung 6-14 verwendet.

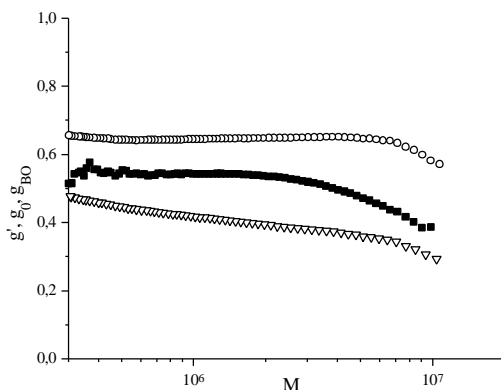


Abb. 6-12: Vergleich der experimentell bestimmten g' -Werte (■) mit g_0 (▽) und den g_{BO} -Werten die sich nach Berry und Orofino ergeben (○), für ein Kammpolymer mit $M_{SK} = 11100$, $w_{SK} = 0.59$

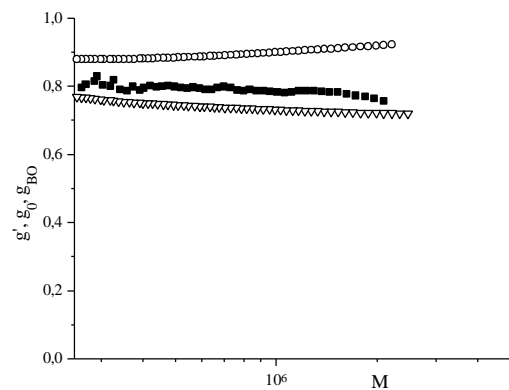


Abb. 6-13: Vergleich der experimentell bestimmten g' -Werte (■) mit g_0 (▽) und den g_{BO} -Werten, die sich nach Berry und Orofino ergeben (○), für ein Kammpolymer mit $M_{SK} = 11100$, $w_{SK} = 0.38$

Beispiele sind in Abb. 6-12 und Abb. 6-13 gezeigt. Man kann erkennen, daß die Einbeziehung des ausgeschlossenen Volumens nach Berry und Orofino zu einer deutlichen Vergrößerung der g -Werte führt. Der vorhergesagte Effekt überschätzt jedoch in beiden Fällen die Aufweitung, die experimentell gefunden wird. Als Begründung hierfür können verschiedene Gründe angenommen werden. Zum einen experimentelle Unzulänglichkeiten, wie z.B. eine zu ungenaue Bestimmung des Parameters W , der für die Rechnung verwendet wurde. Auch die für $M^{1/2} = 0$ gefundenen Expansionskoeffizienten deuten auf experimentelle Probleme hin. Ein anderer Grund für die Abweichungen kann in der Verwendung der Approximation von a_1 nach Gleichung 6-14 liegen. Weiterhin sind die Expansionskoeffizienten nach Berry und Orofino nur für kleine Werte des ausgeschlossenen Volu-

mens gültig ($z < \text{ca. } 0.15$), was im Molekulargewichtsbereich der hier untersuchten Kammpolymeren deutlich überschritten ist ($z = 0.3-6$).

Die Berechnung der Stokesradien im non-draining limit führt unter der Annahme ungestörter Dimensionen für statistische Kammpolymere zu Gleichung 6-4 und damit zu einer komplizierteren Abhängigkeit, wenn man für den Quotienten der intrinsischen Viskositäten $g'_0 = h_0^3$ setzt. Zimm und Kilb⁷⁵ berechneten für Sternpolymere einen Zusammenhang der Form

$$g'_0 \approx g_0^{1/2} \quad 6-19$$

und nahmen an, daß dieser Zusammenhang unabhängig von der Molekülarchitektur ist. Damit stellt sich die Frage, ob sich für Kammpolymere ein einfacher Zusammenhang der Form

$$g' \propto g^x \quad 6-20$$

finden läßt.

Die streifenweise doppellogarithmische Auftragung von g' gegen g liefert für die breitverteilten Proben einen Exponenten x , der im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich eins ist ($x = 0.98$). Die analoge Auftragung für die Mittelwerte der breiten Proben liefert $x = 1.08$. Dabei muß neben den Meßfehlern, die besonders in den Peakflanken auftreten, beachtet werden, daß die Molekulargewichtsverteilungen in der Auftragung unterschiedlich eingehen. Während die intrinsische Viskosität der gesamten Probe sich als Gewichtsmittel, der Trägheitsradius hingegen als z -Mittel ergeben, ergeben sich für die Quotienten g bzw g' kompliziertere Abhängigkeiten. Der entsprechende Exponent x wird dann erhalten aus¹

$$\log \frac{\sum w(M_v)[\eta]_v}{\sum w(M_v)[\eta]_l} = \log \frac{\sum w(M_v)[\eta]_v}{\sum K_l w(M_v) \cdot M_v^{a_{\eta,l}}} = x \cdot \log \frac{\sum w(M_v) \cdot M_v \cdot \langle R_g^2 \rangle_v}{\sum K_{s,l}^2 \cdot w(M_v) \cdot M_v^{2a_{s,l}+1}} \quad 6-21$$

¹ Der Exponent 2 bei $K_{s,l}$ sowie der Faktor 2 im Exponenten von M_v ergeben sich aus der Definition der Radius gegen Molekulargewichtsauftragung in Kap. 5, wo die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius in der Form $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = K_S M^{a_s}$ geschrieben wurde, und nicht das Radienquadrat, $\langle R_g^2 \rangle$, verwendet wurde.

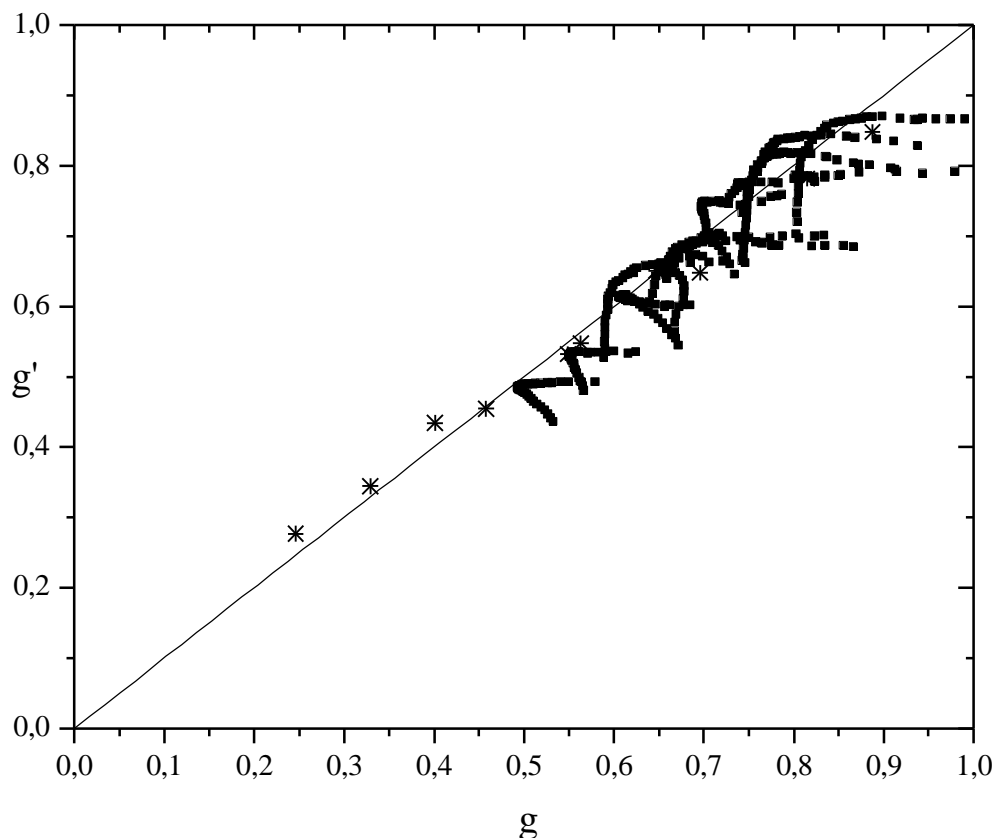


Abb. 6-14: Abhängigkeit der gefundenen Werte g' als Funktion der gemessenen Werte g für breitverteilte Poly(p-methylstyrol)-Proben. Zum Vergleich sind die Werte von Roovers⁶⁴ eingezeichnet (*), sowie der Zusammenhang $g=g'$.

In Abb. 6-14 ist g' für die breitverteilten Proben linear gegen die experimentell erhaltenen g -Werte dargestellt. Man kann erkennen, daß die Punkte sich mit einer Geraden beschreiben lassen. Der experimentell gefundene Wert für den Exponenten, $x = 1$, liegt damit zwischen dem Wert, der sich für lineare Polymere aus der Flory-Fox-Beziehung ergibt ($x = 3/2$), und dem Wert der Zimm-Kilb-Näherung für Sternpolymere ($x = 1/2$). Roovers bestimmte für seine Proben zu jedem Datenpunkt einen Exponenten $x = \log(g')/\log(g)$, und erhielt Werte zwischen 0.9 und 1.2. Dies wiederum ist in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Wert. Jackson und Mitarbeiter¹⁹ bestimmten den Exponenten x für statistisch verzweigte Polymethacrylate durch Kopplung von GPC mit Viskositäts- und Lichtstreuendetektion. Sie erhielten für x Werte zwischen 0.8 und 1, und damit ebenfalls sowohl von der Zimm-Kilb-Näherung als auch von der Flory-Fox-Beziehung abweichende Werte.

Da sowohl die $g^{2/3}$ als auch die g -Werte deutlich von den theoretisch erwarteten g_0 -Werten abweichen, wurde untersucht, ob die Quotienten der hydrodynamischen Radien nach Gleichung 6-4 sich aus dem Verhältnis der intrinsischen Viskositäten g' , bestimmen lassen. Dabei wurde angenommen,

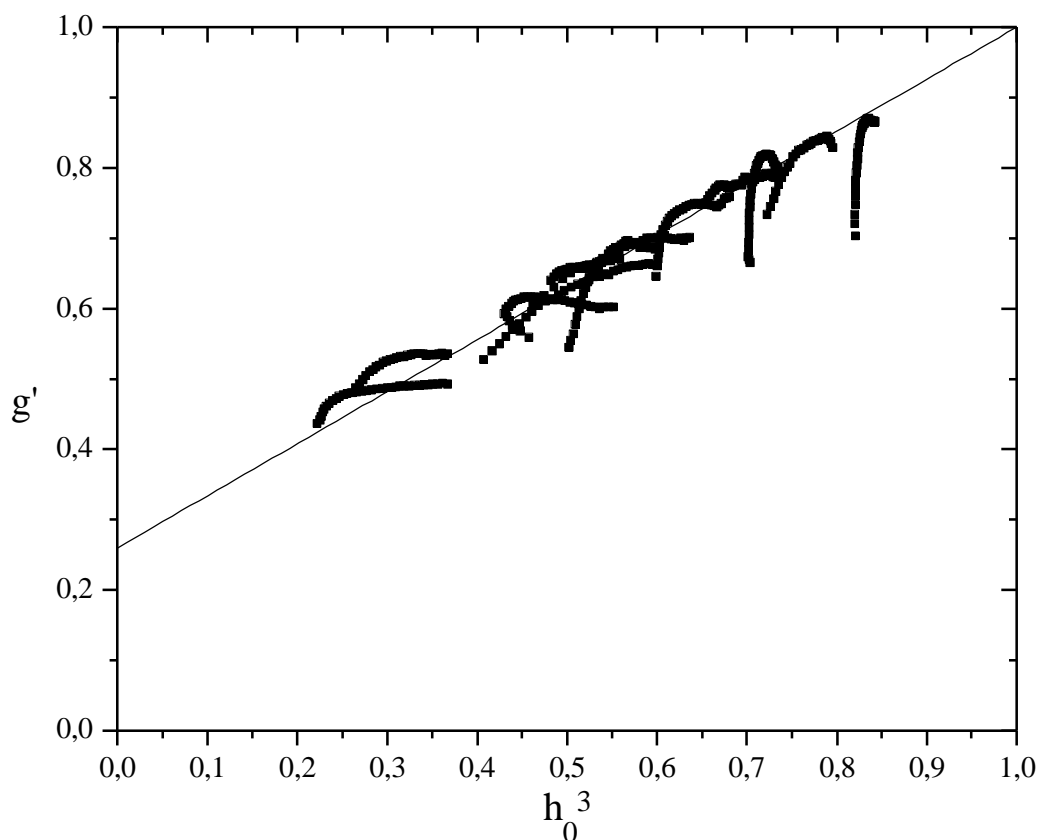


Abb. 6-15: Abhängigkeit der experimentell bestimmten g' -Werte vom theoretisch erwarteten Wert h_0^3 für breitverteilte Kammpolymere. Die Gerade gibt den Zusammenhang $g' = 1 - a \cdot (1 - h_0^3)$, mit $a=0.74$ wieder

daß bei gleichem Molekulargewicht des Kammpolymeren und des linearen Polymeren der folgende Zusammenhang gilt

$$g' = \frac{[\eta]_v}{[\eta]_l} = \frac{R_{S,v}^3}{R_{S,l}^3} = h_0^3 \quad 6-22$$

h_0 wurde dabei nach Gleichung 6-4 berechnet. Auch hier ergibt sich wieder das typische Bild, nach welchem die experimentell bestimmten relativen Dimensionen (g') größer sind als die theoretisch erwarteten Dimensionen (h_0^3).

Da sich offenbar die Abhängigkeiten von g und g' als Funktion von g_0 nicht durch die theoretisch erwarteten Zusammenhänge beschreiben lassen, wurden zur Beschreibung empirischen Zusammenhänge ermittelt. Aus Abb. 6-5 und Abb. 6-7 läßt sich in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen g und g_0 ablesen. Die Werte in Abb. 6-7 wurden an die Gleichung

$$g = 1 - a \cdot (1 - g_0)$$

angepasst. Diese Gleichung erzwingt, daß die Gerade durch den Punkt ($g_0 = 1$; $g = 1$) verläuft, was aus physikalischen Gründen sinnvoll ist, da für $g_0 = 1$ eine lineare Kette erreicht wird. Für den Parameter a erhält man aus den Daten der breitverteilten Proben¹ $a = 0.8$, die entsprechende Gerade ist in Abb. 6-7 eingezeichnet. Die Auswertung der Daten von Roovers liefert in guter Übereinstimmung $a = 0.85$, wobei jedoch eine leichte Krümmung der experimentellen Datenpunkte nicht zu übersehen ist. Die Abhängigkeit der Mittelwerte der in dieser Arbeit verwendenden Proben (Abb. 6-5) läßt sich mit einem Wert von $a = 0.9$ beschreiben, wobei hierbei die Steigung deutlich von den Werten bei großen g_0 beeinflußt wird, und damit einen zu großen Wert für a liefert.

Eine entsprechende Anpassung von g' an g_0 liefert für den Parameter a' den Wert $a' = 0.85$. Die gute Übereinstimmung zwischen a und a' ist nicht verwunderlich, da der Zusammenhang $g' = g$ gefunden wurde. Auch die Abhängigkeit des Quotienten g' von h_0^3 läßt sich, wie in Abb. 6-15 zu sehen, gut durch die beschriebene Geradengleichung darstellen. Man erhält in diesem Fall für den Parameter $a_h = 0.74$.

In Abb. 5-40 wurde gezeigt, daß sich die intrinsischen Viskositäten von Kammpolymeren nur geringfügig von denen des reinen Rückgratpolymeren unterscheiden. Um zu überprüfen, ob sich die Hypothese $g'' = [\eta]_v / [\eta]_{M_{bb}} \approx 1$ als universelle Gleichung zur Bestimmung von Verzweigungen nutzen läßt, wurden für Literaturdaten und eigene Daten der Quotient g'' gegen das Verhältnis von Seitenkettenabstand zu Seitenkettenlänge, $s/P_{n,SK}$, aufgetragen (Abb. 6-16). Man kann deutlich erkennen, daß innerhalb von ca. 10%, und damit innerhalb der Meßfehler, die Viskositäten von Kammpolymeren mit den Viskositäten des Rückgratpolymeren übereinstimmen. Lediglich wenn die Seitenketten länger werden als der doppelte Seitenkettenabstand ($2 \cdot s < P_{n,SK}$), ergeben sich höhere Viskositäten für das Kammpolymer. Es ist verständlich, daß für große Abstände der Seitenketten relativ zu ihrer Länge, die Viskosität etwa gleich der des Rückgrats ist, da in diesem Fall der Gewichtsanteil der Seitenketten gegen 0 geht. Weniger verständlich hingegen ist, daß auch bei einem Verhältnis von $s/P_{n,SK} \approx 0.5$, das entspricht einem Seitenkettenanteil $w_{SK} = 2/3$, die Viskosität sich nicht entscheidend ändert. Die empirische Näherung

$$g'' = \frac{[\eta]_v}{[\eta]_{M_{bb}}} = 1 \quad 6-24$$

kann also bis zu Massenanteilen an Seitenketten, $w_{SK} = 2/3$ verwendet werden.

¹ Zum Ausgleich der geringeren Signalintensitäten in den Peakflanken, wurde jeder Wert mit der Konzentration gewichtet

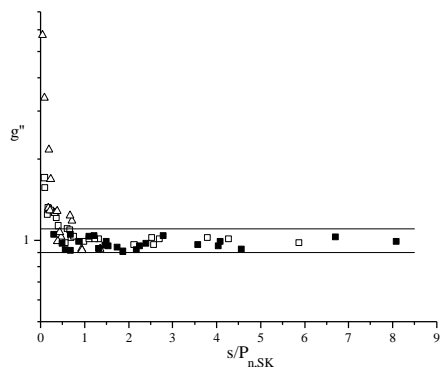


Abb. 6-16: g'' als Funktion des Verhältnisses von Seitenkettenabstand, s , zu Seitenkettenlänge, $P_{n,SK}$ für Kammpolymere. Die Geraden geben 10% Differenz zwischen Kamm und Rückgratviskosität an.

■: diese Arbeit; □: Polystyrolkämme in Toluol^{63,64}; △: Polystyrolkämme in THF⁶⁷

Um zu überprüfen, wie gut die Verwendung der Näherungen nach Gleichung 6-23 und Gleichung 6-24 die Quantifizierung von Seitenketten erlaubt, wurden für die breitverteilten Proben die mittleren Massenteile nach diesen Gleichungen berechnet. An Stelle von Gleichung 6-23 wurde dabei die entsprechende Gleichung für g' mit $a' = 0.85$ verwendet. Weiterhin wurden zum Vergleich die berechneten Massenanteile nach Gleichung 6-3, als gute Näherung für Gleichung 6-1 berechnet, also mit der Vorhersagen der Theorie von Cassasa und Berry. Wegen der größeren Fehler der Trägheitsradien, wurden die Werte für die experimentellen Werte für g' verwendet, und diese nach Gleichung 6-20 entweder mit dem Exponenten $x = 3/2$ der Flory-Stockmayer-Theorie oder mit dem Exponenten der Zimm-Kilb-Näherung, $x = 1/2$, ungerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-3 wiedergegeben.

Man kann der Tabelle entnehmen, daß offenbar die empirischen Beziehungen den Zusammenhang mit den experimentell gefundenen Werten besser wiedergeben als die verschiedenen theoretisch untermauerten Beziehungen. Nur im Bereich kurzer Seitenketten sind die Abweichungen der empirischen Beziehungen etwas größer. Für geringe Anteile an Seitenketten läßt sich auch w_{SK} aus experimentellen g -Werten unter Verwendung der g_0 -Werte nach Gleichung 6-1 ermitteln (in Tabelle 6-3 wurden die g -Werte aus der empirischen Beziehung $g = g'$ berechnet). Mit zunehmender Verzweigung werden aber offenbar die Abweichungen auf Grund der unterschiedlichen Expansionen der Kammpolymeren und der linearen Polymeren immer größer, so daß hier nur die empirischen Beziehungen zu sinnvollen Ergebnissen führen.

Tabelle 6-3 : Aus Viskositätsdaten berechnete Massenanteile an Seitenketten, w_{SK} , der verschiedenen Theorien und Approximationen, im Vergleich zu den experimentell aus UV-Messungen bestimmten Massenanteilen.

M_{SK}	Theorie			Empirisch		Experimentell UV
	LS $g = g_0$ ^{a)}	Viskosimetrie		Viskosimetrie		
		$g^{2/3} = g_0$ ^{b)}	$g^2 = g_0$ ^{c)}	$g' = 1 - a'(1 - g_0)$	$g'' = 1$	
3740	0.35	0.25	0.57	0.41	0.44	0.35
	0.23	0.16	0.39	0.27	0.29	0.18
	0.24	0.17	0.41	0.29	0.31	0.22
	0.17	0.12	0.30	0.20	0.22	0.13
11100	0.48	0.35	0.72	0.56	0.59	0.59
	0.32	0.23	0.53	0.38	0.41	0.36
	0.32	0.23	0.54	0.38	0.41	0.40
	0.22	0.16	0.39	0.27	0.30	0.26
15400	0.53	0.40	0.78	0.62	0.65	0.64
	0.36	0.26	0.59	0.43	0.46	0.43
	0.39	0.28	0.62	0.45	0.48	0.45
	0.24	0.17	0.43	0.29	0.32	0.31

a) Die empirische Beziehung $g' = g$ wurde benutzt, um g zu berechnen, und Gleichung 6-1 zur w_{SK} Berechnung

b) Flory-Fox Beziehung und Gleichung 6-1

c) Zimm-Kilb Relation und Gleichung 6-1

6.2 Diskussion der Ergebnisse der Computersimulationen

Es zeigt sich bei allen Auftragungen der experimentellen g oder g' -Werte als Funktion von g_0 oder h_0^3 , daß die theoretischen Vorhersagen auf der Basis Gauß'scher Abstandsverteilungen die experimentellen Befunde zwar qualitativ, aber nicht quantitativ beschreiben. Der Versuch, Lösungsmittel-effekte, und damit die unterschiedlichen Aufweitungen des verzweigten und des linearen Moleküls mittels der Ptitsyn-Èizner-Theorie, oder durch die Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens nach Berry und Orofino, zumindest teilweise zu berücksichtigen, konnte keine signifikante Verbesserung in der Quantifizierung erreichen. Andererseits ist die Übereinstimmung mit den an engverteilten Proben gewonnenen Ergebnissen aus der Literatur sehr zufriedenstellend, so daß die Abweichungen nicht auf Meßfehler zurückgeführt werden können. Aus diesem Grunde wurden Computersimulationen durchgeführt (s. Kap 4.3 und 5.5), um hierdurch den Effekt des ausgeschlossenen Volumens, und damit den Effekt des Lösungsmittels auf die erhaltenen Ergebnisse zu untersuchen.

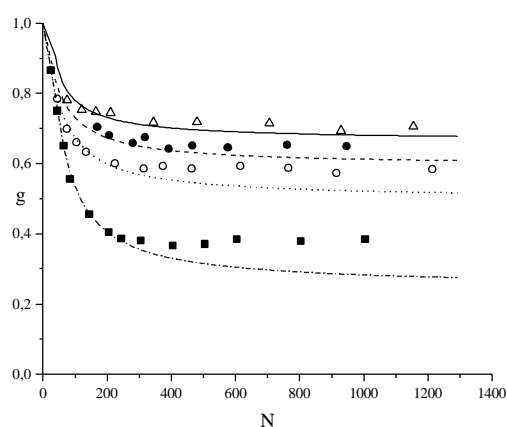


Abb. 6-17: Durch Computersimulation erhaltene g -Werte für Kammpolymere mit einer Seitenkettenlänge von 15 Segmenten als Funktion der Segmentanzahl für verschiedene Verzweigungshäufigkeiten I . Die Kurven geben die theoretischen Zusammenhänge auf der Basis Gauß'scher Abstandsverteilungen wieder (Gleichung 6-1).

\triangle — : $100 \cdot I = 3.3$; \bullet - - - : $100 \cdot I = 4.5$; \circ : $100 \cdot I = 6.7$; \blacksquare -x-x- : $100 \cdot I = 20$

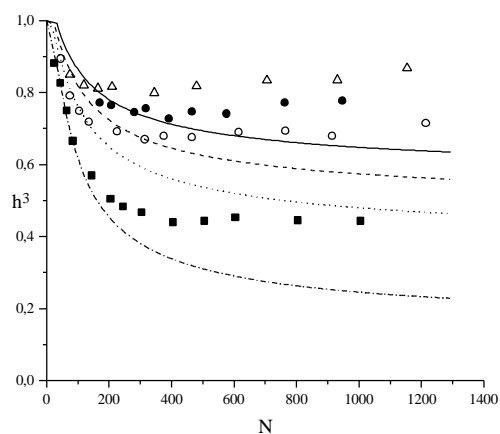


Abb. 6-18: Durch Computersimulation erhaltene Werte h^3 für Kammpolymere mit einer Seitenkettenlänge von 15 Segmenten als Funktion der Segmentanzahl für verschiedene Verzweigungshäufigkeiten I . Die Kurven geben die theoretischen Zusammenhänge auf der Basis Gauß'scher Abstandsverteilungen wieder (Gleichung 6-4).

\triangle — : $100 \cdot I = 3.3$; \bullet - - - : $100 \cdot I = 4.5$; \circ : $100 \cdot I = 6.7$; \blacksquare -x-x- : $100 \cdot I = 20$

Abb. 6-17 und Abb. 6-18 zeigen die durch Computersimulation erhaltenen Werte für g bzw. h^3 im Vergleich zu den erwarteten Werten, die sich unter der Annahme der ungestörten Dimensionen ergeben. Man kann erkennen, daß sowohl die Reduktion der Trägheitsradien als auch die Reduktion der Viskosität, ausgedrückt durch die dritte Potenz des hydrodynamischen Radius, deutlich geringer ausfallen, als man auf Grund der theoretischen Vorhersagen erwartet. Die Unterschiede zwischen der Simulation und der theoretischen Vorhersage werden dabei stärker, je größer die

Verzweigungsdichte ist. Damit entspricht das simulierte Verhalten vollständig dem Verhalten, wie es auch experimentell gefunden wurde (vgl. Abb. 5-38 und Abb. 6-1).

Wie schon im letzten Kapitel erwähnt, berechneten Berry und Orofino die Expansionskoeffizienten für reguläre Kammpolymere. Der Versuch, mit diesen Expansionskoeffizienten eine Anpassung an die experimentellen Daten dieser Arbeit zu erreichen, wurde im letzten Kapitel beschrieben, und erwies sich als erfolglos. Dabei konnten als Grund für die mangelnde Anpassung sowohl experimentelle Unzulänglichkeiten, als auch eine nicht adäquate Beschreibung durch die Theorie nicht ausgeschlossen werden. Deshalb soll hier überprüft werden, ob die Simulationsergebnisse, die qualitativ das gleiche Bild wie die experimentellen Ergebnisse liefern, mit der Theorie in Einklang sind.

Für die Berechnung von g unter Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens nach Gleichung 6-13 benötigt man den Parameter z , der nach Gleichung 6-18 wiederum von der Größe \mathbf{b} für das ausgeschlossene Volumen und dem Trägheitsradius der linearen Kette unter den ungestörten Dimensionen, $\langle R_{g0}^2 \rangle$, abhängt.

Bei der Bestimmung der ungestörten Dimensionen muß überlegt werden, wie auf einem Gitter der Wert des Trägheitsradius für den ungestörten Zustand definiert ist. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder betrachtet man das Verbot des Rückfaltens auf den vorherigen Gitterplatz als eine kurzreichweitige Wechselwirkung, welche dann in der Gleichung für die ungestörten Dimensionen einbezogen wird, in diesem Fall gilt $\langle R_{g0}^2 \rangle = 2Nl^2/6$, da man die Kette als Kette mit definiertem Bindungswinkel ($109,5^\circ$) und symmetrischen Rotationspotential betrachten kann. Oder man betrachtet das Verbot des Zurückfaltens aber als einen Effekt des ausgeschlossenen Volumens, dann erhält man für die ungestörten Dimensionen den Wert $\langle R_{g0}^2 \rangle = Nl^2/6$. Für lineare Ketten wurde gezeigt⁷⁶, daß die Betrachtung als kurzreichweitige Wechselwirkung bei gegebenem Parameter z für das ausgeschlossene Volumen zu einer Abhängigkeit vom Gittertyp führt. Deshalb muß die ungestörte Dimension durch $\langle R_{g0}^2 \rangle = Nl^2/6$ ermittelt werden. Für Simulationen auf einem tetragonalen Gitter ist das ausgeschlossene Volumen gegeben als $\mathbf{b}=1.53 \cdot l^3$.⁷⁶

Da für zwei der berechneten Kammarten die Werte für a_1 explizit bekannt sind, konnte auf die Verwendung der Approximation nach Gleichung 6-14 verzichtet werden. Abb. 6-19 zeigt die so berechneten g -Werte unter Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens im Vergleich zu den durch Simulation und unter ungestörten Dimensionen berechneten g -Werten, für Kammpolymere mit zwei unterscheidlichen Anteilen an Seitenketten. Man kann erkennen, daß ähnlich wie bei den experimentellen Daten, die Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens nach Gleichung 6-13 zu einer starken Überschätzung der relativen Expansion führt. Die deutlich stärkere Expansion im Vergleich zu den experimentellen Daten dürfte in den unterschiedlichen Bereichen für z zu suchen sein. Für die Simulationen ergeben sich Werte für z im Bereich 3-17, während für die experimentellen Daten z -Werte zwischen 0.3 und 6 ermittelt wurden.

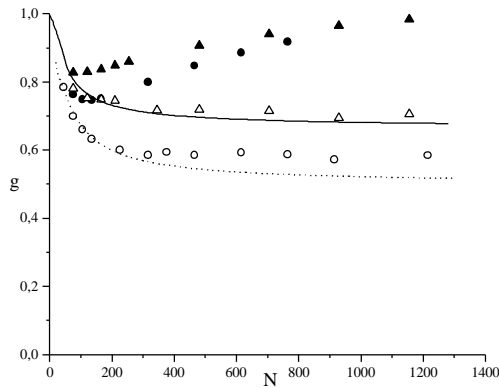


Abb. 6-19: Nach Gleichung 6-13 berechnete (▲●) g -Werte im Vergleich zu den simulierten (△○) und den nach Cassasa und Berry berechneten (—, ·····).

●○ ·····: $w_{SK} = 0.5$ ▲△ — $w_{SK} = 0.33$.

Für das ausgeschlossene Volumen wurde verwendet

$$b = 1.53 \cdot l^3 {}^{76}$$

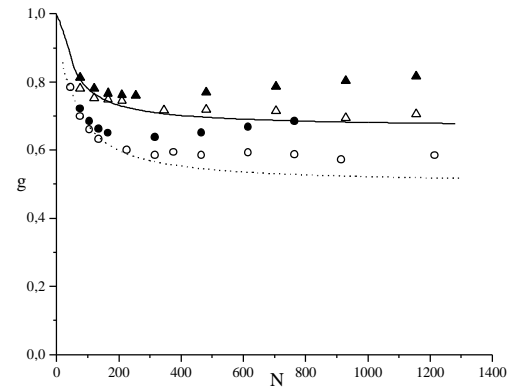


Abb. 6-20: Nach Gleichung 6-13 berechnete (▲●) g -Werte im Vergleich zu den simulierten (△○) und den nach Cassasa und Berry berechneten (—, ·····).

●○ ·····: $w_{SK} = 0.5$ ▲△ — $w_{SK} = 0.33$.

Der Wert für das ausgeschlossene Volumen wurde

wurde nach Gleichung 6-17 und Gleichung 6-18 abgeschätzt

Führt man die Auswertung der Daten analog zu den experimentell bestimmten Daten durch, d.h. schätzt man den Parameter W in Gleichung 6-17 und Gleichung 6-18 ab, aus den Expansionskoeffizienten, die sich aus den simulierten Trägheitsradien ergeben¹ so erhält man einen deutlich kleineren Wert für W , und die berechneten Werte für z und damit g fallen niedriger aus (Abb. 6-3). Die so berechneten g -Werte liegen aber immer noch deutlich höher als die simulierten. Das gleiche Verhalten findet man auch, wenn man in analoger Weise die Expansionskoeffizienten von Sternpolymeren auf einem tetragonalen Gitter berechnet. Für Sternpolymere mit 480 Segmenten und 6 bzw. 12 Armen erhält man bei Verwendung von $b=1.53l^3$, $g = 1.12 \cdot g_0$ bzw. $g = 1.34 \cdot g_0$. Bei Verwendung der Simulationen linearer Ketten für die Bestimmung von W , $g = 1.07 \cdot g_0$ bzw. $g = 1.22 \cdot g_0$. Aus den Simulationen hingegen erhält man $g \cong g_0$ (Fehler $< 3\%$).⁸ Man kann also feststellen, daß die Einbeziehung des ausgeschlossenen Volumens nach Gleichung 6-13 weder die experimentellen, noch die Ergebnisse der Simulationen beschreiben kann.

Ein anderer Ansatz zur Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens kann auf Basis der Darstellung des ausgeschlossenen Volumens nach Flory⁶⁵ durchgeführt werden. Es gilt dann

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \Theta/T) M^{1/2} = Const \cdot R_{g0}^3 \quad 6-25$$

$$C_M = \left(27/2^{5/2} \pi^{3/2} \right) \left(\bar{v}^2 / N_L v_1 \right) \left(R_{g0}^2 / M \right)^{-3/2}$$

mit \bar{v} dem partielle spezifischen Volumen des Polymeren und v_1 das molare Volumen des Lösungsmittels. ψ_1 ist ein Entropieparameter. Vergleichen wir nun wieder ein verzweigtes Polymer

¹ Der Wert für den Trägheitsradius im ungestörten Zustand wurde mit $2Nl^2$ verwendet, da ansonsten die Auftragung α^2_1 gegen $N^{1/2}$ gekrümmt, und für $N \rightarrow 0$ größer 1 ist.

mit seinem linearen Analogon gleichen Molekulargewichtes, so unterscheiden sich die beiden Θ -Temperaturen i.A. nur wenig, und für $T \gg \Theta$ ist $(1-T/\Theta)$ für beide Polymere nahezu gleich. Aus Gleichung 6-25 ergibt sich dann

$$\frac{(\alpha_v^5 - \alpha_v^3)}{(\alpha_l^5 - \alpha_l^3)} = \frac{\langle R_{g,0}^2 \rangle_l^{3/2}}{\langle R_{g,0}^2 \rangle_v^{3/2}} = g_0^{-3/2} \quad 6-26$$

und der Wert für g im gestörten Zustand ergibt sich als

$$g = g_0 \frac{\alpha_v^2}{\alpha_l^2} \quad 6-27$$

Zum Vergleich der so berechneten Werte für g mit den Werten der Computersimulationen wurde zunächst der Expansionskoeffizient α_l^2 der linearen Kette ermittelt. Als Wert für den ungestörten Zustand wurde dabei $\langle R_{g0}^2 \rangle_l = 1/3 \cdot Nl^2$ verwendet (Die Verwendung von $1/6 \cdot Nl^2$ macht bei der weiteren Behandlung nur geringe Unterschiede, für $\alpha_l^2 \rightarrow \infty$ sind die Ergebnisse gleich, wie man sich leicht überlegen kann). Aus dem Expansionskoeffizienten der linearen Kette läßt sich aus Gleichung 6-26 mit Gleichung 6-1 für ein gegebenes Kammpolymer $(\alpha_v^5 - \alpha_v^3)$ und damit α_v^2 berechnen. Damit erhält man g für die Bedingungen der Simulation aus Gleichung 6-27. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 6-21 gezeigt.

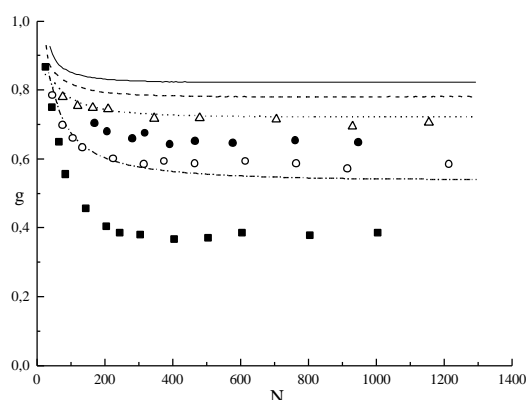


Abb. 6-21: Vergleich der g -Werte der Computersimulation mit den nach Gleichung 6-26 und Gleichung 6-27 ermittelten Werten

\triangle — : $100 \cdot I=3.3$; \bullet - - - : $100 \cdot I=4.5$; \circ ····· :
 $100 \cdot I=6.7$; \blacksquare -·-·- : $100 \cdot I=20$

Man kann deutlich erkennen, daß ähnlich wie bei der Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens nach Berry und Orfino die relative Expansion überschätzt wird. Die Konstante *Const.* in Gleichung 6-25 ist in ihrem numerischen Wert nicht sicher, was aber keinen Einfluß auf die obigen Ergebnisse haben sollte, da sie bei der Quotientenbildung herausfällt. Bei der Herleitung von Gleichung 6-25 wird das Polymer als Segmentwolke mit einer Gauß'schen Segmentdichtenverteilung angesehen, und die nähere Struktur des Polymeren nicht berücksichtigt. Als Konsequenz erhält man Expansionskoeffizienten, die lediglich von der Schrumpfung im ungestörten Zustand abhängen (Gleichung 6-26), d.h. ein Sternpolymer hat bei gleichem g_0 den gleichen Expansionskoeffizienten

wie ein Kammpolymer oder ein andersartig verzweigtes Molekül bei gleichem g_0 . Aus den Beziehungen für die lineare Kette auf einem Diamantgitter

$$\langle R_{g0}^2 \rangle = \frac{2}{6} N l^2 \quad l^2 = 3 \quad 6-28$$

$$\langle R_g^2 \rangle = 0.5105 \cdot N^{1.23}$$

erhält man für $N = 480$, $\alpha_l = 1.358$. Damit berechnet man aus Gleichung 6-26 und Gleichung 6-27 unter Verwendung von Gleichung 6-2 für ein 6-armiges Sternpolymer mit gleicher Segmentanzahl $g = 0.655$. Der durch Simulation auf einem Diamantgitter gefundene Wert hingegen liegt bei 0.43^{46} und ist dabei nahezu identisch mit dem Wert $g_0 = 0.44$, der sich für Gauß'sche Sterne ergibt. Dieser Wert für g ist für SAWs unabhängig von der Art des Gitters. Allgemein sollte für große Molekulargewichte M nach Gleichung 6-25 bis Gleichung 6-27 gelten

$$\frac{\alpha_v^2}{\alpha_l^2} = g_0^{-3/5} \Rightarrow g = \frac{\alpha_v^2}{\alpha_l^2} g_0 = g_0^{2/5} \quad 6-29$$

und damit die Schrumpfung auf Grund der Verzweigungen in guten Lösungsmitteln immer deutlich niedriger ausfallen, als man für Gauß'sche Ketten erwartet. Besonders die Ergebnisse für Sternpolymere zeigen, daß diese Gleichung den Zusammenhang zwischen Verzweigung und Schrumpfung nicht richtig wiedergibt. Dies zeigt, daß offenbar ohne Berücksichtigung der speziellen Molekülarchitektur Gleichung 6-26 keine sinnvollen Ergebnisse liefert. Es kann nur spekuliert werden, ob die Einbeziehung der speziellen Molekülarchitekturen zu besseren Ergebnissen führt.

Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse der Computersimulationen besser geeignet sind, den Zusammenhang zwischen der Abnahme der Moleküldimension und der Verzweigungsdichte zu beschreiben, wurden die experimentellen Daten von engverteilten Proben (eigene Daten und Literaturdaten von Roovers) mit den Daten der Computersimulationen verglichen. Dabei mußte beachtet werden, daß die Simulationen nur für relativ kurze Seitenketten und geringen Segmentzahlen durchgeführt wurden. Wie in Abb. 6-17 und Abb. 6-18 zu erkennen, ergeben sich offenbar für große Segmentzahlen Grenzwerte für g bzw. h^3 , die für den Vergleich mit den experimentellen Daten herangezogen wurden. Die erhaltenen Grenzwerte und die experimentellen Daten wurden dann gegen g_0 aufgetragen.

Aus Abb. 6-22 kann man erkennen, daß offenbar die Ergebnisse der Simulationen die Abhängigkeit des Schrumpfungsfaktors g für gute Lösungsmittel besser wiedergeben als die Abhängigkeit $g = g_0$. Für kleine Verzweigungsdichten scheinen aber die in dieser Arbeit simulierten Daten schneller auf die theoretische Gerade zu streben als die experimentellen Werte von Roovers. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Mittelwerte sind in diesen Bereichen zu unsicher, um zur Klärung weiter beitragen zu können.

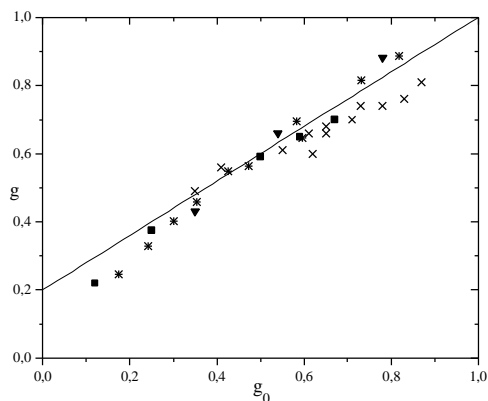


Abb. 6-22: Vergleich der experimentell gefundenen Abhängigkeit $g(g_0)$ mit den simulierten Daten. Die Gerade gibt die empirisch gefundene Abhängigkeit $g=1-0.8 \cdot (1-g_0)$ an

■: Simulation diese Arbeit; ▼: Lipson⁷⁷; ×: expt. diese Arbeit; * : expt. Roovers⁶⁴

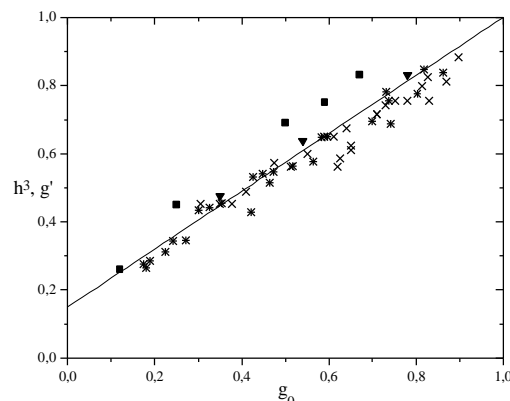


Abb. 6-23: Vergleich der experimentell gefundenen Abhängigkeit $g'(g_0)$ mit den simulierten Daten $h^3(g_0)$. Die Gerade gibt die empirisch gefundene Abhängigkeit $g'=1-0.85 \cdot (1-g_0)$ an

■: Simulation diese Arbeit; ▼: Lipson³⁹; ×: expt. diese Arbeit; * : expt. Roovers⁶⁴

In Abb. 6-23 sind die experimentell ermittelten g' -Werte, und die durch Simulation erhaltenen h^3 -Werte gegen g_0 aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, daß im Bereich kleiner g_0 -Werte, die hier simulierten Daten das experimentelle Verhalten besser wiedergeben, als die Beschreibung auf der Basis Gauß'scher Abstandsverteilungen. Im Bereich großer g_0 -Werte liegen die Werte aus den Simulationen dieser Arbeit deutlich zu hoch.

Lipson³⁹ führte Computersimulationen von Kammpolymeren durch, und verglich ihre Ergebnisse für g und $h = R_{S,v}/R_{S,l}$ ebenfalls mit den Daten von Roovers, wobei sie g bzw. h als Funktion des Massenanteiles der Segmente im Rückgrat der Kammpolymeren $\gamma = (1-w_{SK})$ auftrug. Dabei fand sie gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und den simulierten Daten. Auch ihre Datenpunkte sind in Abb. 6-22 und Abb. 6-23 eingetragen. Vergleicht man hingegen in diesen Abbildungen die Werte der beiden unterschiedlichen Simulationen, die man aus der Extrapolation für $N \rightarrow \infty$ erhält, miteinander, so zeigen sich besonders für die h -Werte deutliche Abweichungen. Das eigene Simulationsprogramm wurde unter anderem auch durch Nachrechnen der g - und h -Werte von Lipson überprüft. Für den Vergleich lagen die Werte von Lipson, von wenigen Ausnahmen abgesehen⁷⁸, nur in graphischer Form vor. Für die Trägheitsradien zeigten sich etwa 1-2% Abweichungen, was innerhalb der statistischen Fehler liegt. Die hydrodynamischen Radien konnten allerdings nicht überprüft werden, da die Werte für h nur in graphischer Form vorlagen. Die selbst simulierten h -Werte und die von Lipson stimmen jedoch ebenfalls sehr gut miteinander überein. Wie schon ausgeführt, wurden in dieser Arbeit Kammpolymere mit einer Seitenkettenlänge von 15 Segmenten simuliert. Die Variation des Massenanteiles an Seitenketten wurde durch Variation des Abstandes der Seitenketten erreicht. Lipson hingegen variierte den Abstand der Seitenketten, gleichzeitig auch die Länge der Seitenketten, wobei ihre längste Seitenkette aus 9 Segmenten bestand. Vergleicht man die Ergebnisse, die Lipson für den Fall von Kammpolymeren mit einem Sei-

tenkettenanteil w_{SK} von 0.5 für die Extrapolation $N \rightarrow \infty$ erhält (Länge der Seitenkette 6 Segmente; $g = 0.66$; $h = 0.86$), mit den selbst gewonnenen Werten für den gleichen Massenanteil an Seitenketten (Länge der Seitenkette 15 Segmente; $g = 0.59$, $h = 0.81$), so erkennt man deutliche Unterschiede.

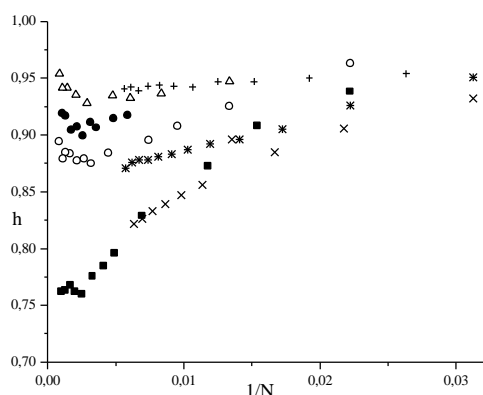


Abb. 6-24: Vergleich Auftragungen $h(1/N)$ aus den Simulationen von Lipson und den eigenen Simulationen.

Diese Arbeit: \triangle : $w_{SK}=0.33$; \bullet : $w_{SK}=0.41$; \circ : $w_{SK}=0.5$; \blacksquare : $w_{SK}=0.75$

Lipson: $+$: $w_{SK}=0.40$; $*$: $w_{SK}=0.46$; \times : $w_{SK}=0.6$

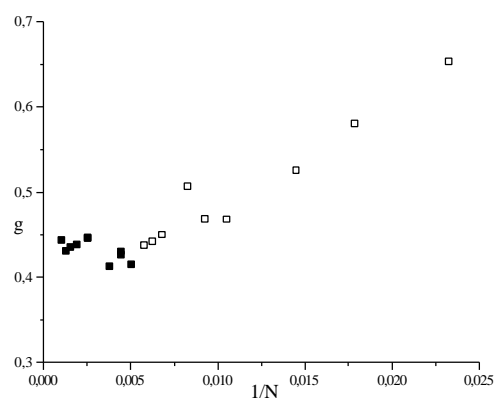


Abb. 6-25: Abhängigkeit der g -Werte von der Segmentanzahl für Kammpolymere mit 9 Segmenten in der Seitenkette und einem Seitenkettenabstand von 5 Bindungen

\square : $N < 180$; \blacksquare : $N > 180$

Um zu überprüfen, ob die Anzahl der Segmente die gefundenen Unterschiede in den Simulationen klären kann, wurde für das Modell eines regulären Kammes, bei welchem der Abstand der Seitenketten gleich der Länge der Seitenketten ist, bei konstant gehaltener Seitenkettenanzahl, $N_{SK} = 10$, das Molekulargewicht variiert, und die Werte für g , h , und die Seitenketten und Rückgratexpansionen ermittelt. Dabei wurde die Seitenkettenlänge und damit auch der Seitenkettenabstand von 3 Segmenten bis zu 50 Segmenten variiert. Es zeigt sich, daß die Rückgratexpansion unabhängig vom Molekulargewicht des Kammpolymeren ist. Die Parameter g , h , und die Seitenkettenexpansion variieren nur schwach (Abb. 6-26). Die Änderungen sind dabei so gering, daß sie sich auch durch die statistischen Fehler der Simulationen erklären lassen. Damit ist unklar, ob die Variationen von g bzw. h , wie sie in Abb. 6-26 zu sehen sind, reell sind, oder lediglich auf die statistischen Schwankungen zurückgeführt werden können. Es scheint jedoch eher wahrscheinlich, daß es sich um statistische Probleme handelt, da man Einflüsse durch die endlichen Segmentanzahlen bei den Simulationen besonders bei kleinen Segmentanzahlen finden sollte, während bei großen Segmentanzahlen ein asymptotisches Verhalten erwartet werden kann, bei welchem die Anzahl der Segmente keine Rolle mehr spielt. Ähnlich geringe Änderungen für g als Funktion des Molekulargewichtes beschreiben auch Mazur und Crackin³⁸ in einer Simulation für Kammpolymere unter Θ -Bedingungen.

Vergleicht man die Auftragungen $h(1/N)$ von Lipson mit denen aus dieser Arbeit, so fällt auf, daß in der vorliegenden Arbeit die Werte für $h(1/N)$, wenn $1/N \rightarrow 0$, entweder gegen einen konstanten Grenzwert streben, oder sogar wieder ansteigen, während die Daten von Lipson eine stetige

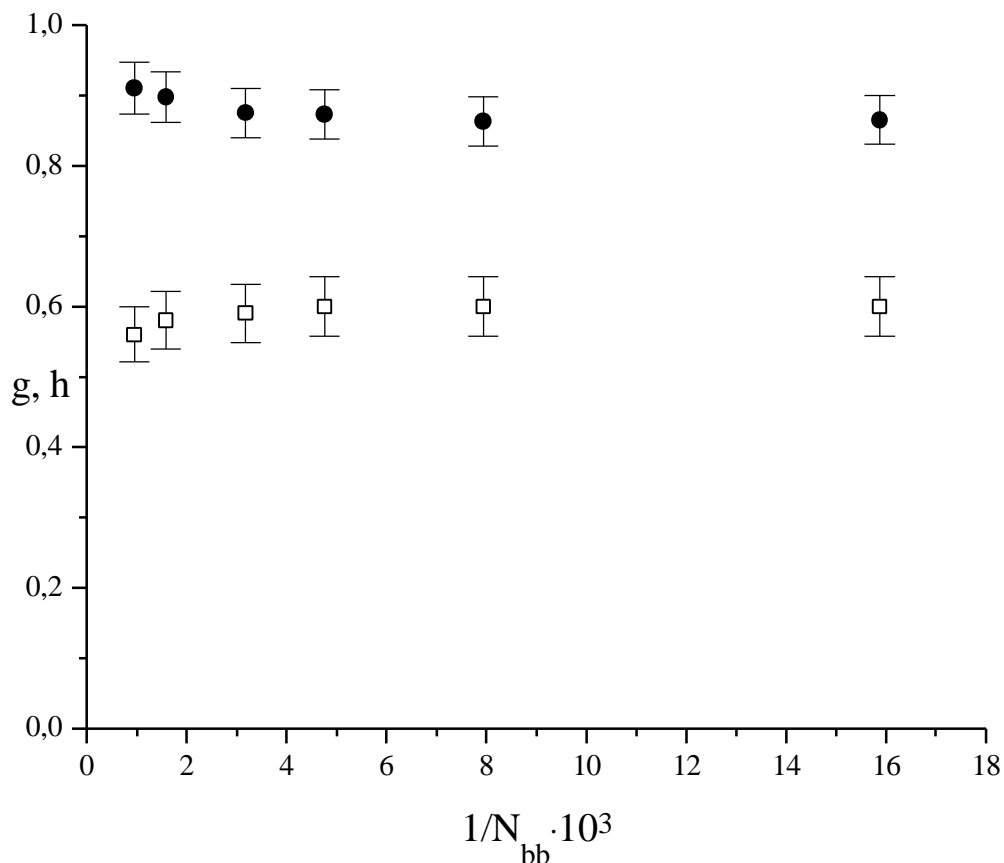


Abb. 6-26: Abhängigkeit der bestimmten g - (□) und h -Werte (●) von der Segmentanzahl für ein reguläres Kammpolymer mit 10 Seitenketten
Seitenkettenabstand=Seitenkettenlänge

Abnahme von h andeuten. Die Extrapolation wird dann für die Daten von Lipson einen zu kleinen Wert für h ergeben. Analoges Verhalten kann auch für g angenommen werden. Besonders deutlich wird dies, wenn man die Daten eigener Simulationen mit Verzweigungsstrukturen ähnlich denen von Lipson betrachtet¹, wobei die Simulationen zu größeren Werten von N ausgedehnt wurden (Abb. 6-25). Es handelt sich hierbei um Kammpolymere, die 9 Segmente in den Seitenketten besitzen, und deren Seitenketten durch 4 Bindungen getrennt sind. Man kann deutlich erkennen, daß für $N > 180$ ein Grenzwert erreicht wird, der von dem Wert, der sich aus der Extrapolation von $N < 180$ ergibt, abweicht. Der Vergleich läßt die Annahme zu, daß für die geringen Segmentanzahlen, die in den Simulationen von Lipson verwendet wurden ($N < 180$), noch nicht auf das Verhalten bei großen N geschlossen werden kann. Die unterschiedlichen Schlußfolgerungen, die im Vergleich mit den

¹ Durch eine Fehlinterpretation wurde die Strukturen ursprünglich als identisch mit den von Lipson berechneten angenommen. Erst später wurde festgestellt, daß sich beide leicht unterscheiden. Der Seitenkettenabstand in den Simulationen von Lipson beträgt 5 Bindungen.

experimentellen Daten gezogen werden, können also mit den unterschiedlich langen Seitenketten, bzw. den unterschiedlichen Polymerisationsgraden und damit Extrapolationen, die für die Rechnungen verwendet wurden, erklärt werden. Nicht geklärt ist dadurch die Abweichungen zwischen den Werten für h^3 und dem experimentell gefundenen g' -Werten in Abb. 6-23.

Die Berechnung der hydrodynamischen Eigenschaften von Polymermolekülen ist auch unter ungestörten Dimensionen sehr kompliziert. Es sollen hier kurz einige Begriffe geklärt werden, bevor auf Simulationsergebnisse von hydrodynamischen Eigenschaften weiter eingegangen wird.

In der Beschreibung des hydrodynamischen Verhaltens wird betrachtet, daß sich die verschiedenen Segmente die Strömungsgeschwindigkeit in der Nähe eines anderen Segmentes gegenseitig beeinflussen (hydrodynamische Wechselwirkung). Man muß nun eigentlich für jede Konformation des Moleküls die hydrodynamische Eigenschaft (intrinsische Viskosität oder Reibungskoeffizient) berechnen, und anschließend über alle Konformationen mitteln. Die Durchführung der entsprechenden Rechnungen ist sehr aufwendig, deshalb werden für die Segmentabstände die mittleren Abstände nach Gauß'scher Statistik verwendet, und anschließend die hydrodynamischen Eigenschaften berechnet. Man ersetzt also den Mittelwert der Eigenschaft über alle Konformationen durch die Eigenschaft eines Moleküls mit mittlerer Konformation. Da hierbei die Mittelung über die verschiedenen Konformationen vor die Berechnung der hydrodynamischen Eigenschaften gezogen wird, wird dieses Vorgehen auch als "preaveraging approximation" bezeichnet. Die Durchführung dieser Rechnungen führt schließlich für den Reibungskoeffizienten und die intrinsische Viskosität zu Lösungen, bei denen eine quadratische Matrix der Dimension N (N ist dabei die Anzahl der Segmente der Kette) vorkommt. Diese Matrix enthält als Elemente H_{ij} neben Vorfaktoren die reziproken mittleren Abstände $\langle r_{ij}^{-1} \rangle$ der Segmente i und j . Die Matrix selbst tritt in ihrer inversen Form auf. Die Invertierung einer Matrix der Dimension N gestaltet die Rechnung immer noch sehr kompliziert. Weitere Approximationen führen schließlich zu Darstellungen in Form von Doppelsummen wie z.B. Gleichung 4-19.

Freire und Mitarbeiter^{79, 80} führten Computersimulationen zum hydrodynamischen Verhalten von linearen und Sternpolymeren durch. Sie simulierten verschiedene Konformationen, und lösten für jede als starr angenommene Konformation die zur Beschreibung der hydrodynamischen Eigenschaften notwendigen Gleichungen numerisch, und mittelten anschließend über alle Konformationen. Dabei wurden die Simulationen für Gauß'sche Abstandsverteilungen, unter Θ -Bedingungen und unter den Bedingungen eines guten Lösungsmittels vorgenommen. Die so erhaltenen Ergebnisse sollten also, abgesehen von numerischen Problemen, exakte Resultate im Rahmen der Theorie liefern, wobei die Resultate noch auf unendlich lange Ketten extrapoliert werden müssen, da dies auch in der Annahme von Gauß'schen Abstandsverteilungen angenommen wird. Diese Ergebnisse konnten dann mit den Resultaten der "preaveraging approximation" und der Darstellung in Doppelsummen verglichen werden. Die Ergebnisse dieser Simulationen in Bezug auf die vorliegende Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Für Gauß'sche Abstandsverteilungen zeigen die Ergebnisse der "preaveraging approximation" und der exakten Resultate für den Quotienten der Stokesradien, h , gute Übereinstimmung, die jedoch deutlich über den Werten der Doppelsummen liegen.
2. Die Werte für g' der Doppelsummen und der "preaveraging approximation" sind in Übereinstimmung, unterscheiden sich aber deutlich von der exakten Werten der Simulation.
3. Die Werte für h^3 und g' aus den Simulationen sind in guter Übereinstimmung, damit sind auch die h^3 Werte der "preaveraging approximation" mit den exakten Werten für g' in Übereinstimmung.
4. Es gibt starke Abweichungen zwischen der Beziehung $g' = g^{1/2}$ der Zimm-Kilb-Relation und den Ergebnissen der exakten Simulationen.
5. Simulationen für gute Lösungsmittel zeigen, daß $h^3 > g'$
6. Für gute Lösungsmittel wird gefunden, daß die Ergebnisse der Doppelsummen für h kleiner als die exakten Resultate sind.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß bei Anwendung der Doppelsummen nach Gleichung 4-19 kaum mit einer sinnvollen Übereinstimmungen zwischen den simulierten Daten und experimentellen g' Werten gerechnet werden kann. Die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse von Roovers mit den Simulationen für h von Lipson müssen daher mit großer Vorsicht betrachtet werden.

6.3 Zusammenfassung der Diskussion

Aus den vorgehenden Kapiteln läßt sich zusammenfassen, daß die Kopplung der GPC mit Lichtstreuung und Viskositätsmessung die Bestimmung der Mark-Houwink-Beziehung, sowie der Beziehung zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht aus einer einzigen breitverteilten Probe erlaubt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Messungen, die an einer Serie von engverteilten Proben erzielt wurden.

Als weiteres Ergebnis kann festgehalten werden, daß sich der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der intrinsischen Viskositäten $g' = [\eta]_v / [\eta]_l$ und dem Verhältnis der Trägheitsradien $g = R_{g,v}^2 / R_{g,l}^2$ weder durch die Flory-Fox-Beziehung $g' = g^{3/2}$, noch durch die Zimm-Kilb-Relation $g' = g^{1/2}$ beschreiben läßt. Die experimentellen Daten lassen sich in guter Näherung durch den linearen Zusammenhang $g' = g$ beschreiben. Bei der Korrelation des Seitenkettenanteiles, w_{SK} , mit den Schrumpfungsfaktoren g bzw. g' ergeben sich besonders bei hohen Seitenkettenanteilen deutliche Differenzen, wenn man für g die auf Basis Gauß'scher Ketten berechneten Werte verwendet. Dies dürfte auf unterschiedliche Expansionen von verzweigten und linearen Polymeren in guten Lösungsmitteln zurückzuführen sein. Versuche, die Effekte des ausgeschlossenen Volumens einzubeziehen, z.B. durch Anwendung der Ptitsyn-Èizner-Theorie, nach Berry und Orofino oder der Beschreibung nach Flory, konnten keine wesentlichen Verbesserungen erreichen. An Stelle der theoretischen Beziehungen wurden deshalb empirische Beziehungen gesetzt, die aus den experimentellen Daten erhalten wurden. Diese empirischen Beziehungen erlauben es, den Massenanteil an Seitenketten, w_{SK} , aus den intrinsischen Viskositäten durch Verwendung der Beziehung $g'' = [\eta]_v / [\eta]_{M_{bb}} = 1$ zu ermitteln. Für die Lichtstreuung kann alternativ auch eine empirische Beziehung zwischen g und g_0 verwendet werden.

Zur Bestimmung des Seitenkettenanteiles kann man nun wie folgt vorgehen: Hat man einen Viskositätsdetektor zur Verfügung, so erhält man zu jedem GPC-Streifen das Molekulargewicht des Kammpolymeren, M , unter Verwendung der universellen Kalibrierung. Da die intrinsische Viskosität des Kammpolymeren bekannt ist, kennt man auf Grund der empirischen Beziehung $g'' = 1$, die intrinsische Viskosität des reinen Rückgratpolymeren. Aus dieser läßt sich unter Verwendung der Mark-Houwink-Beziehung für das lineare Vergleichspolymer das Molekulargewicht des Rückgrates berechnen. Da sowohl das Gesamtmolekulargewicht, als auch das Molekulargewicht des Rückgrates bekannt sind, ist der Seitenkettenanteil gegeben als $w_{SK} = 1 - M_{bb} / M$. Bei Verwendung eines Lichtstredetektors kann man bei genügend großen Molekülen das Molekulargewicht und den Trägheitsradius und damit g bestimmen. Man kann nun wegen des gefundenen Zusammenhanges $g = g'$ vorgehen wie oben beschrieben. Alternativ kann man auch die empirische Beziehung $g = 1 - 0.8 \cdot (1 - g_0)$ verwenden, um die Korrelation zum Massenanteil zu erhalten.

Computersimulationen des Trägheitsradius von Kammpolymeren auf einem tetragonalen Gitter zeigten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, und können somit als sinnvolle Abschätzung für die Beziehung zwischen Trägheitsradien in guten Lösungsmitteln und der Struktur des Polymeren betrachtet werden. Auch im Falle der Computersimulationen ließen sich die

simulierten Ergebnisse nicht durch Theorien, die den Effekt des ausgeschlossenen Volumens berücksichtigen, beschreiben. Die Ergebnisse der Simulationen der hydrodynamischen Radien ergeben nur bedingt Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen; was in der ungenügenden Beschreibung der hydrodynamischen Eigenschaften mittels der Doppelsummenapproximation erklärt werden kann.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Gelpermeationschromatographie mit Vielwinkellichtstreu- und Viskositätsdetektion geeignet ist, auch für komplexe Polymere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu ermitteln oder zu bestätigen. Da die gelchromatographische Untersuchung in guten Lösungsmitteln durchgeführt werden muß, ergeben sich, wegen Expansion der Polymere durch Effekte des ausgeschlossenen Volumens, komplizierte theoretische Zusammenhänge. Hier können, in Ermangelung geeigneter theoretischer Zusammenhänge, auch Computersimulationen wertvolle Ergebnisse liefern, um Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften in guten Lösungsmitteln zu erstellen. Alternativ könnte eine Trennung unter Θ -Bedingungen diese Probleme umgehen. Eine denkbare Möglichkeit besteht in der Kopplung von thermischer Feldflußfraktionierung mit Durchflußdetektoren. Die Trennung könnte dann unter oder nahe den Θ -Bedingungen durchgeführt werden. Die Temperierung der Detektoren erlaubt dann die Messung unter Θ -Bedingungen.

Die Erstellung empirischer Beziehungen mittels GPC-Lichtstreu- und/oder Viskositätsdetektion ist möglich, wenn man mit engverteilten wohldefinierten Proben arbeitet, oder die Struktur in geeigneter Weise durch andere Verfahren, wie z.B. Markierungstechniken, bestimmen kann. Der Vorteil der Gelchromatographie mit Vielwinkellichtstreu- oder Viskositätsdetektion liegt darin, daß auch breitverteilte oder unfraktionierte Proben verwendet werden können. Ist der Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften, wie intrinsischen Viskositäten oder Trägheitsradien, entweder durch Messungen an engverteilten Proben, oder durch Messung an breitverteilten, speziell markierten Proben, erstellt, so kann man nun umgekehrt unbekannte Proben bezüglich der molekularen Parameter, z.B. dem Massenanteil an Seitenketten, analysieren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die GPC mit Lichtstreu- und Viskositätsdetektion eine geeignete Möglichkeit darstellt, um komplizierte Strukturen zu untersuchen. Die aufgezeigten Probleme sind zum größten Teil nicht in apparativen Unzulänglichkeiten zu suchen, sondern vielmehr in einem Mangel an geeigneten Theorien, die das Verhalten verzweigter und linearer Strukturen in guten Lösungsmitteln beschreiben. Fortschritte in diesem Bereich sind deshalb notwendig. Computersimulationen können ebenfalls gute Dienste leisten, sind jedoch auf relativ kleine Kettenlängen beschränkt. Die Berechnung der hydrodynamischen Eigenschaften von großen Molekülen sind bei den gegebenen Rechnerkapazitäten noch nicht möglich.

7 Anhang

7.1 Berechnung der Polydispersität einer Probe, hergestellt durch simultanes langsames Zutropfen von Monomer- und Initiatorlösung

Annahme: Eine Monomer/Initiatormischung liege im Verhältnis $[M]_0/[I]_0 = P_n$ vor, ohne zu reagieren. Läßt man diese Mischung langsam in ein Lösungsmittel tropfen, welches einen Katalysator enthält, so wird das Monomer schlagartig verbraucht, bevor der nächste Tropfen der Monomer/Initiatormischung zugegeben wird. Im Folgenden soll die Molekulargewichtsverteilung des so entstehenden Polymeren und die daraus resultierende Polydispersität für einen solchen Prozess ermittelt werden. Ein solches Experiment läßt sich z.B. durch simultane langsame Zugabe von Monomer und Initiatorlösung oder mit Hilfe der GTP mit dem „schnellen“ Katalysator TASHF₂ verwirklichen.

Werden in einem Zeitintervall $[t, t+dt]$ dm Monomereinheiten zugetropft, und damit eine Anzahl $dN = dm/P_n$ Ketten erzeugt, so wird die Monomermenge auf schon im System vorhandenen Ketten aufgeteilt. Für den Kettenlängenzuwachs dP gilt dann:

$$dP = \frac{dm(t)}{\int_0^t dI} = \frac{P_n \cdot dm}{\int_0^t dm} = \frac{P_n \cdot dm}{m(t)} \quad 7-1$$

dabei ist $m(t)$ die bis zum Zeitpunkt t zugegebene molare Menge des Monomeren. Eine zum Zeitpunkt t gestartete Kette hat dann zu einem späteren Zeitpunkt t' einen Polymerisationsgrad

$$P(t, t') = \int_t^{t'} dP = P_n \int_t^{t'} \frac{dm}{m(t)} = P_n \cdot \ln \frac{m(t')}{m(t)} = P_n \cdot \ln \frac{N(t')}{N(t)} \quad 7-2$$

$$N(t) = N(t') \exp\{-P/P_n\}$$

ist die Anzahl aller zum Zeitpunkt t im System vorhandenen Ketten, während $N(t')$ die Anzahl aller Ketten am Ende der Reaktion darstellt.

Die zeitliche Änderung der Molekülzahl zum Zeitpunkt t , dN/dt , ist gleich der Anzahl der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad $P(t, t')$, $N(P)$, somit gilt

$$N(P) = \left| \frac{dN(t)}{dP} \right| = \left| \frac{N(t')}{P_n} \exp\left\{-\frac{P}{P_n}\right\} \right| \quad 7-3$$

Die Häufigkeitsverteilung $h(P)$ ergibt sich dann als

$$h(P) = \frac{N(P)}{N(t')} = \frac{1}{P_n} \exp\left\{-\frac{P}{P_n}\right\} \quad 7-4$$

Für das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades erhält man:

$$P_w = \frac{\int h(P) \cdot P^2 \cdot dP}{\int h(P) \cdot P \cdot dP} = 2 \cdot P_n \quad 7-5$$

Für das Zutropfexperiment ergibt sich damit ein Polydispersitätsindex von $D = 2$.

7.2 Vergleich der zweiten Virialkoeffizienten aus GPC-LS und statischer Lichtstreuung

Nimmt man an, daß bei der GPC-LS-Kopplung die Streifen monodispers sind, so gilt gemäß Gleichung 4-6 nach Extrapolation auf den Winkel $q = 0$ für jeden Streifen i

$$R_i(0) = Kc_i M_i [1 - 2A_{2,i}c_i M_i] \quad 7-6$$

Aus den apparenten Molekulargewichten, $M_{i,app} = R_i(0)/Kc_i$, welche ohne Extrapolation auf $c_i = 0$ erhalten werden ergibt sich ein apparentes Gewichtsmittel, $M_{w,app}$, gemäß

$$\begin{aligned} M_{w,app} &= \frac{\sum c_i M_{i,app}}{\sum c_i} = \frac{\sum R_i(0)}{K \sum c_i} = \frac{\sum c_i M_i [1 - 2A_{2,i}c_i M_i]}{\sum c_i} \\ &= M_w - 2 \frac{\sum A_{2,i}c_i^2 M_i^2}{\sum c_i} = M_w - 2M_w \frac{\sum A_{2,i}c_i^2 M_i^2}{\sum c_i M_i} = M_w - 2M_w c \frac{\sum A_{2,i}w_i^2 M_i^2}{\sum w_i M_i} \\ &= M_w \left(1 - 2M_w \cdot c \frac{\sum A_{2,i}w_i^2 M_i^2}{(\sum w_i M_i)^2} \right) \end{aligned} \quad 7-7$$

dabei ist $c = m_{inj}/DV$. Ein Vergleich mit Gleichung 4-6 für polydisperse Systeme zeigt, daß offenbar der zweite Virialkoeffizient A_2 als ein Mittelwert der Form

$$\langle A_2 \rangle_{GPC-LS} = \frac{\sum A_{2,i}w_i^2 M_i^2}{(\sum w_i M_i)^2} \quad 7-8$$

erhalten werden kann, indem man das apparente Molekulargewicht als Funktion der injizierten Probenmasse aufträgt.

Aus einer statischen Lichtstreuung hingegen erhält man den zweiten Virialkoeffizienten als⁵¹

$$\langle A_2 \rangle_{LS} = \frac{\sum \sum A_{2,ij}w_i w_j M_i M_j}{(\sum w_i M_i)^2} = \langle A_2 \rangle_{GPC-LS} + \frac{\sum \sum_{i \neq j} A_{2,ij}w_i w_j M_i M_j}{(\sum w_i M_i)^2} \quad 7-9$$

Aus Gleichung 7-9 folgt, daß der Virialkoeffizient, $\langle A_2 \rangle_{GPC-LS}$, der aus der GPC-LS erhalten wird, immer kleiner als der aus der konventionellen statischen Lichtstreuung erhaltene Wert, $\langle A_2 \rangle_{LS}$, ist, da GPC in guten Lösungsmitteln ($A_2 > 0$) gemessen wird. Da der größte Teil der Summanden bei der GPC-LS nicht erfaßt wird, sind die Differenzen erheblich. Vernachlässigt man die Molekulargewichtsabhängigkeit von $A_{2,ij}$ so ergibt sich z.B. für das in dieser Arbeit verwendete breitverteilte Poly(p-methylstyrol) mit $M_n = 334000$ und $D = 2.72$, dessen Verteilung in Abb. 5-25 dargestellt ist,

aus Gleichung 7-9: $A_{2,GPC-LS}/A_{2,LS} = 1.3 \cdot 10^{-3}$, die Abschätzungen des A_2 -Werte sind also um mehrere Größenordnungen verschieden

7.3 Abschätzung der Polydispersität innerhalb eines GPC-Streifens, hervorgerufen durch coeluerende Kammpolymere hergestellt durch "grafting onto" Technik

Gegeben sei die Massenverteilung $w(M_{bb})$ bzw. die Häufigkeitsverteilung $h(M_{bb})$ des Rückgratpolymeren. Werden die Seitenketten aufgepfropft, so sollte die Seitenkettenverteilung $p(N_{SK}, M_{bb})$ bei gegebener Backbonelänge M_{bb} einer Poissonverteilung gehorchen, die sich mittels einer Gaußverteilung approximieren läßt. Die mittlere Anzahl der Seitenketten, $\langle N_{SK} \rangle$, sollte dabei proportional zur Länge des Backbones sein. Damit sollte gelten:

$$p(N_{SK}; M_{bb}) = \frac{\langle N_{SK} \rangle^{N_{SK}}}{N_{SK}!} \exp(-\langle N_{SK} \rangle) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle N_{SK} \rangle}} \cdot \exp\left\{-\frac{(N_{SK} - \langle N_{SK} \rangle)^2}{2\langle N_{SK} \rangle}\right\} \quad 7-10$$

$$\langle N_{SK} \rangle = \lambda \cdot M_{bb} / M_0$$

wobei M_0 das Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit ist. λ ist der Anteil der Verzweigungsstellen im Rückgrat vgl. (Gleichung 5-3). Die Anzahl der Moleküle mit dem Backbonemolekulargewicht M_{bb} und N_{SK} Seitenketten ist dann gegeben als:

$$N(M_{bb}, N_{SK}) = N_0 \cdot h(M_{bb}) \cdot p(N_{SK}; M_{bb}) \quad 7-11$$

Betrachtet man einen GPC-Streifen, so sollte bei Gültigkeit der universellen Kalibrierung gelten

$$[\eta]_l \cdot M_l = [\eta]_v \cdot M_v \quad 7-12$$

wobei die Indizes l bzw. v die lineare bzw. verzweigte Struktur charakterisieren.

Es sei weiterhin ein theoretischer Zusammenhang der Form

$$g' = \left(\frac{[\eta]_v}{[\eta]_l} \right)_M \quad 7-13$$

gegeben, wobei der Index M auf gleiches Molekulargewicht hindeutet.

Unter Verwendung der Mark-Houwink Beziehung für das lineare Polymer erhält man durch Einsetzen von Gleichung 7-13 in Gleichung 7-12

$$M_l = g'^{a_{h,l}+1} \cdot M_v \quad 7-14$$

mit $a_{h,l}$ dem Mark-Houwink Koeffizienten des linearen Moleküls

Das weitere Vorgehen ist wie folgt:

Bei Kenntnis der Funktion $g'(M_{bb}, N_{SK}, M_{SK})$ als Funktion der Seitenkettenzahl, N_{SK} , und der Molekulargewichte von Rückgrat, M_{bb} , und der (monodispersen) Seitenkette, M_{SK} , lassen sich in Gleichung 7-14 M_v und g' durch N_{SK} , M_{SK} und M_{bb} ersetzen.

Man erhält so $M_l(N_{SK}, M_{SK}, M_{bb})$. Löst man diese Gleichung nach N_{SK} auf, so erhält man $N_{SK}(M_l, M_{SK}, M_{bb})$. Diese Gleichung gibt an, welche Seitenkettenzahlen, N_{SK} , bei gegebener Rückgrat- und Seitenkettenmolekulargewicht im Streifen (korrespondierend zum Molekulargewicht des linearen Polymeren M_l) vorkommen können.

Die Häufigkeitsverteilung im Streifen erhält man nun aus Gleichung 7-11 unter Einsetzen von $N_{SK}(M_l, M_{SK}, M_{bb})$.

Für den speziellen Fall von Kammpolymeren gilt bei großen Werten von N_{SK} nach Casassa und Berry⁴

$$g = (1 - w_{SK}) = \gamma = M_{bb} / M_v \quad 7-15$$

Aus der Flory-Fox-Gleichung

$$[\eta] = \phi \frac{R_g^3}{M} \quad 7-16$$

läßt sich herleiten: $g' = g^{3/2}$

Man erhält damit mit Gleichung 7-13 bis Gleichung 7-15

$$M_l = \left(g^{3/2} \right)^{\frac{1}{a_{\eta,l}+1}} M_v = \left(\frac{M_{bb}}{M_{bb} + N_{SK} \cdot M_{SK}} \right)^{\frac{3}{2(1+a_{\eta,l})}} (M_{bb} + N_{SK} \cdot M_{SK}) \quad 7-17$$

Auflösen nach N_{SK} ergibt:

$$N_{SK} = \frac{\left(\frac{M_l}{M_{bb}^{\frac{3}{2a_{\eta,l}+1}}} \right)^{\frac{2a_{\eta,l}+2}{2a_{\eta,l}-1}} - M_{bb}}{M_{SK}} \quad 7-18$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7-18 in Gleichung 7-10 und dies in Gleichung 7-11 erhält man die gewünschte Häufigkeitsverteilung $N(M_{bb})$, welche als Parameter noch M_{SK} , M_l und $a_{h,l}$ enthält, aus welcher sich die gewünschten Momente bestimmen lassen. Die Integrationsgrenzen für die Häufigkeitsverteilung lassen sich aus dem zulässigen Bereich für N_{SK} ermitteln, welcher sich durch die Forderung ergibt, nach welcher die Seitenkettenzahl, N_{SK} , positiv, aber kleiner oder gleich der Anzahl der Wiederholungseinheiten im Rückgrat ist. D.h.

$$\frac{M_{bb}}{M_0} \geq N_{SK} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad M_l \geq M_{bb} \geq \frac{M_l}{\left(\frac{M_{SK} + M_0}{M_0}\right)^{\frac{2a_{\eta,l}-1}{2a_{\eta,l}+2}}} = \zeta \quad 7-19$$

Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Streifen ergeben sich zu:

$$M_n = \frac{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(f(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot (M_{bb} + N_{SK}(M_{bb}, M_l) \cdot M_{SK}) / M_{bb} dM}{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(f(M_{bb}, M_l); M_l) / M_{bb} dM} \quad 7-20$$

$$M_w = \frac{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(f(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot (M_{bb} + f(M_{bb}, M_l) \cdot M_{SK})^2 / M_{bb} dM}{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(f(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot (M_{bb} + f(M_{bb}, M_l) \cdot M_{SK}) / M_{bb} dM} \quad 7-21$$

Für die Bestimmung des Zahlen- und Massenmittels der Armzahlen im Streifen muß man die folgenden Integrale auswerten:

$$\langle N_{SK} \rangle_n = \frac{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(N_{SK}(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot N_{SK}(M_{bb}, M_l) / M_{bb} dM_{bb}}{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(N_{SK}(M_{bb}, M_l); M_l) / M_{bb} dM_{bb}} \quad 7-22$$

$$\langle N_{SK} \rangle_w = \frac{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) p(N_{SK}(M_{bb}, M_l); M_l) N_{SK}(M_{bb}, M_l) [M_{bb} + N_{SK}(M_{bb}, M_l) M_{SK}] / M_{bb} dM_{bb}}{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(N_{SK}(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot [M_{bb} + N_{SK}(M_{bb}, M_l) \cdot M_{SK}] / M_{bb} dM_{bb}} \quad 7-23$$

Die apparente Massenverteilung, $w(M_l)$, läßt sich berechnen als

$$w(M_l) = \frac{\int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(N_{SK}(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot (M_{bb} + N_{SK}(M_{bb}, M_l) \cdot M_{SK}) / M_{bb} dM_{bb}}{\int_0^{\infty} \int_{\zeta}^{M_l} w(M_{bb}) \cdot p(N_{SK}(M_{bb}, M_l); M_l) \cdot (M_{bb} + N_{SK}(M_{bb}, M_l) \cdot M_{SK}) / M_{bb} dM_{bb} dM_l} \quad 7-24$$

7.4 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

a	Expansionskoeffizient	k_{RI}	Gerätekonstante des Refraktometers (wellenlängen- und lösungsmittelabhängig)
b	Ausgeschlossenes Volumen eines Segmentes		
g	$(1-w_{SK})$; Massenanteil im Rückgrat	l	Länge einer Monomereinheit, Länge einer Bindung
$e_{m,k}$	molarer Extinktionskoeffizient der Komponente k	l_K	Kuhn'sche Länge
l	Wellenlänge, Verzweigungshäufigkeit	M_0	Molekulargewicht des Monomeren
$e_{sp,k}$	spezifischer Extinktionskoeffizient der Komponente k	M_{bb}	Molekulargewicht der Rückgrates
h_{sp}	spezifische Viskosität	MeSt	p-Methylstyrol
[h]	intrinsische Viskosität	M_i	Molekulargewicht im Streifen i
f_0	Flory Konstante $2.86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (cgs-System)	m_{inj}	Injizierte Probenmenge
DV	Streifenbreite des chromatographischen Streifens in ml	M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
a_h	Mark-Houwink-Exponent	M_{SK}	Molekulargewicht der Seitenkette
A_2	2. Virialkoeffizient	M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
a_S	Exponent der $R_g(M)$ -Auftragung	n_0	Brechungsindex des Lösungsmittels
BPO	Benzoylperoxid	NBS	N-Bromsuccinimid
c	Gewichtskonzentration	NNRW	Non Reversal Random Walk
dn/dc	spezifisches Brechungsinkrement des Polymeren	N_{SK}	Anzahl der Seitenketten
DPE	1,1-Diphenylethylen	p	Wahrscheinlichkeitsfunktion
DPHLi	1,1-Diphenylhexyl-Lithium	$P(Q)$	Formfaktor (s. Gleichung 4-5)
E	Extinktion	PMeSt	Poly(p-methylstyrol)
f	Funktionalität	PPE	1,1-Phenanthryl-Phenyl-Ethylen
g	$\left(\frac{\langle R_g^2 \rangle_v}{\langle R_g^2 \rangle_l} \right)_M$	$R(Q)$	Rayleigh-Verhältnis unter dem Streuwinkel Q
g'	$\left([\eta]_v / [\eta]_l \right)_M$	$\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$	Trägheitsradius (z-Mittel)
g''	$[\eta]_v / [\eta]_{M_{BB}}$	RI_i	Signalhöhe des Differentialrefraktometers für den Streifen i
GPC	Gelpermeationschromatographie	R_S	Stokesradius, hydrodynamischer Radius
h	Häufigkeitsverteilung, $R_{S,v} / R_{S,l}$	RW	Random Walk
K	Mark-Houwink-Koeffizient, optische Konstante (s. Gleichung 4-3a)	s	Seitenkettenabstand
K'	Polymerunabhängige optische Konstante (s. Erläuterung im Anschluß an Gleichung 4-14)	SAW	Self Avoiding Walk
		THF	Tetrahydrofuran
		TrtLi	Triphenylmethyl-Lithium

VBzCl	p-Vinylbenzylchlorid	w_k	Massenanteil der Komponente k
V_e	Elutionsvolumen	w_{SK}	Massenanteil der Seitenketten
V_h	hydrodynamisches Volumen	z	dimensionsloser Parameter für das ausgeschlossene Volumen
w	Massenverteilung, Massenbruch		

8 Danksagung

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 dafür, daß er mir auch den Freiraum ließ, eigenen Ideen nachzugehen.

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 unseren Laboranten Peter Blumers, der mir bei der Herstellung der Proben hilfreich war, und sich nie von meiner Hektik anstecken ließ.

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

9 Literatur

- 1) B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949)
- 2) G.C. Berry, *J. Polym. Sci., Part A-2* **6**, 1551 (1968)
- 3) M. Kurata, M. Fukatsu, *J. Chem. Phys.* **41**, 2934 (1964)
- 4) E. F. Casassa, G. C. Berry, *J. Polym. Sci., Part A-2* **4**, 881 (1966)
- 5) W. Radke, A.H.E. Müller, *Macromol. Theory Simul.* **5**, 759 (1996)
- 6) W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **48**, 4 (1983)
- 7) G. Zifferer, *Makromol. Chem., Theory Simul.* **2**, 653 (1993)
- 8) G. Zifferer, *Makromol. Chem.* **192**, 1555 (1991)
- 9) G. Zifferer, *Makromol. Chem., Theory Simul.* **3**, 163 (1994)
- 10) G. Zifferer, *Makromol. Chem., Theory Simul.* **1**, 55 (1992)
- 11) F. Candeau, P. Rempp, H. Benoit, *Macromolecules* **5**, 627 (1972)
- 12) P.A. Small in: *Adv. Polym. Sci.*, **18**, 1
- 13) S. Bywater in: *Adv. Polym. Sci.*, **30**, 89
- 14) H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J.G. Zilliox, *J. Chem. Phys.* **63**, 1507 (1966)
- 15) M. Wintermantel, M. Schmidt, A. Becker, R. Dorn, A. Kühn, R. Lösch, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**, 331 (1992)
- 16) P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* **272**, 1 (1993)
- 17) W.W. Yau, *Chemtracts, Macromol. Chem.* **1**, 1 (1990)
- 18) S. Podzimek, *J. Chrom.* **677**, 21 (1994)
- 19) Chr. Jackson, Y.-J. Chen, J. W. Mays, *J. Appl. Polym. Sci.*, **179** (1996)
- 20) L. Pille, D.H. Solomon, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2477 (1994)
- 21) M. Wintermantel, M. Schmidt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **15**, 279 (1994)
- 22) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, K. Urakawa, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **29**, 978 (1996)
- 23) E.J. Siochi, J.M. DeSimone, A.M. Hellstern, J.E. McGrath, T.C. Ward, *Macromolecules* **23**, 4696 (1990)
- 24) T. Kato, A. Kanda, A. Takahashi, I. Noda, S. Maki, M. Nagasawa, *Polym. J.* **11**, 575 (1979)
- 25) Y. Gnanou, P. Lutz, *Makromol. Chem.* **190**, 577 (1989)
- 26) R. Asami, M. Takaki, H. Hanahata, *Macromolecules* **16**, 628 (1983)
- 27) A. Hirao, M. Hayashi, S. Nakahame, *Macromolecules* **29**, 3353 (1996)
- 28) L. Gold, *J. Chem. Phys.* **28**, 91 (1958)
- 29) M.B. Huglin: "*Light Scattering from Polymer Solutions*", Academic Press, London and New York 1972
- 30) P. Kratochvil: "*Classical Light Scattering from Polymer Solutions*", Polymer Science Library, Elsevier, Amsterdam 1987
- 31) Kurzanleitung Astra, Wyatt Technology Deutschland
- 32) A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 600 (1995)
- 33) A.C. Ouano, *J. Appl. Polym. Sci. Part A-1* **10**, 2169 (1972)
- 34) M.A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3037 (1985)
- 35) M.A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3023 (1985)
- 36) M.A. Haney, *American Laboratory* (1985)
- 37) L.V. Gallacher, S. Windwer, *J. Chem. Phys.* **44**, 1139 (1966)
- 38) F.L. McCrackin, J. Mazur, *Macromolecules* **14**, 12154 (1981)
- 39) J.E.G. Lipson, *Macromolecules* **24**, 1327 (1991)
- 40) J.E.G. Lipson, *Macromolecules* **26**, 203 (1993)
- 41) M.N. Rosenbluth, A.W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* **23**, 356 (1955)
- 42) J. Batoullis, K. Kremer, *J. Phys. A: Math. Gen.* **21**, 127 (1988)
- 43) N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)
- 44) H. Flyvberg, H.G. Peterson, *J. Chem. Phys.* **91**, 461 (1989)

- 45) G. Zifferer, *Macromolecules* **23**, 3166 (1990)
- 46) G. Zifferer, *Makromol. Chem.* **191**, 2717 (1990)
- 47) G. Zifferer, *Molecular Simulation* **6**, 103 (1991)
- 48) W.H. Stockmayer, M. Fixman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **57**, 334 (1953)
- 49) X.F. Yuan, A.J. Masters, *J. Chem. Phys.* **94**, 6908 (1991)
- 50) W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling: "*Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*", 8th Ed., Vol. 1, Cambridge University Press, New York, Port Chester, Melbourne 1989, p. 417-420
- 51) H.G. Elias: "*Makromoleküle*", Hüthig & Wepf, Basel / Heidelberg / New York
- 52) G.V. Schulz, H. Baumann, *Makromol. Chem.* **114**, 122 (1968)
- 53) G. Meyerhoff, B. Appelt, *Macromolecules* **12**, 968 (1979)
- 54) S. Hotta, N. Takaki, *Polym. Prepr. Japan* **42**, E98 (1993)
- 55) W. Radke, unveröffentlichte Ergebnisse
- 56) M. Takaki, R. Asami, Y. Kuwata, *Polym. J.* **11**, 425 (1979)
- 57) T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 133 (1982)
- 58) D. Pini, R. Settambolo, A. Rafaelli, P. Salvadori, *Macromolecules* **20**, 58 (1987)
- 59) C. Jackson, *J. Chrom.* **662**, 1 (1994)
- 60) J.M. Goldwasser, *Proceedings, Intl. GPC Symposium*, Newton, Mass., 150 (1989)
- 61) A.E. Hamielec, A.C. Ouano, *J. Liqu. Chrom.* **1**, 111 (1978)
- 62) R.A. Sanayei, K.G. Suddaby, A. Rudin, *Makromol. Chem.* **194**, 1953 (1993)
- 63) J.E.L. Roovers, *Polymer* **16**, 827 (1975)
- 64) J. Roovers, *Polymer* **20**, 843 (1979)
- 65) P.J. Flory: "*Principles of Polymer Chemistry*", 16 Ed., Cornell University Press, Ithaca 1986
- 66) G.C. Berry, L.M. Hobbs, V.C. Long, *Polymer* **5**, 31 (1964)
- 67) C. Strazielle, J. Herz, *Eur. Polym. J.* **13**, 223 (1977)
- 68) G.C. Berry, R.G. Craig, *Polymer* **5**, 19 (1964)
- 69) O.B. Ptitsyn, Y. E. Éizner, *J. Chem. Phys.(USSR)* **29**, 1117 (1959)
- 70) G.C. Berry, T.A. Orofino, *J. Chem. Phys.* **40**, 1614 (40)
- 71) W.H. Stockmayer, M. Fixmann, *J. Polym. Sci., Part C* **1**, 137 (1963)
- 72) W. Burchard, *Makromol. Chem.* **50**, 20 (1961)
- 73) H. Yamakawa: "*Modern Theory of Polymer Solutions*", Harper, New York 1971, p. 364 f
- 74) M.Schmidt priv. Mitteilung
- 75) B.H. Zimm, R.W. Kilb, *J. Polym. Sci.* **37**, 19 (1959)
- 76) H. Yamakawa: "*Modern Theory of Polymer Solutions*", Harper, New York 1971, p. 122 f
- 77) P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **24**, 977 (1991)
- 78) J.E.G. Lipson, priv. Mitteilung
- 79) J.J. Freire, R. Prats, J. Pla, J.G. de la Torre, *Macromolecules* **117**, 1815 (1984)
- 80) A. Rey, J.J. Freire, J.G. de la Torre, *Macromolecules* **20**, 342 (1987)

Lebenslauf

Name: Wolfgang Radke

Geburtstag: 07. Februar 1963

Geburtsort: Wiesbaden

Wohnort: Mainz

Familienstand: ledig

Schulbildung: 4 Jahre Grundschule, Ludwig Beck-Schule , Wiesbaden
9 Jahre Gymnasium, Oranienschule, Wiesbaden
1982 Abitur

Wehrdienst 1982-1983

Studium: 1983-1990 Chemiestudium an der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
1986 Diplomvorprüfung in Chemie
1987/88 Auslandsstudium in Amherst (Massachusetts, USA) am
Departement of Polymer Science and Engineering

1989 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie im Arbeitskreis von
Prof. Dr. H. Sillescu: "Synthese und Copolymerisation von
Makromonomeren"

1990 Diplom in Chemie

Promotion: 1990-1996 Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter
Betreuung von Dr. Axel H.E. Müller: "Synthese von Kammpolymeren und
deren Charakterisierung durch GPC mit Lichtstreu- und
Viskositätsdetektion"