

## Vorlesungsskript Polymeranalytik

I.	Einleitung: Konformation der Polymere, Statistik	2
II.	Thermodynamik: Lösungen, Mischungen, Polarität	13
III.	Methoden zur Bestimmung von Polymereigenschaften	22
IV.	Polyelektrolyte	56
V.	Polymere Netzwerke und Vernetzung	62
VI.	Der feste Zustand: Gläser, Kristalle, Flüssigkristalle	70
VII.	Elektrische und dielektrische Eigenschaften, NMR	82
VIII.	Mechanische Eigenschaften/Rheologie	
IX.	Polymere an Oberflächen, polymere Grenzflächen	88

# I. Einleitung: Konformation der Polymere, Statistik

## Geschichte der Polymere

Natürliche Polymere gehören zu den ersten technologischen "Errungenschaften" der Menschheit. So benutzten schon die alten Ägypter polymerhaltige Pflanzensäfte, um ihre Tinten und Kosmetik zu stabilisieren. Die Mayas härteten den Saft des Gummibaumes über dem offenen Feuer aus, um Gummibälle, wasserdichte Schuhe oder Regenmäntel herzustellen.

Das erste Patent zu einem "Kunststoff" ist von Leonardo da Vinci (ca.1490). Im Florentiner Patentamt findet man eine Beschreibung zur Herstellung von Kunsthorn sowie seine Verwendung für Käämme und Dekorationsartikel.

1839 beschrieb Simon Styrol und seine Aushärtung zu einer klaren Masse; der Begriff der "Polymerisation" wurde allerdings erst 1866 von Berthelot geprägt ("Verwandlung ohne Änderung der Zusammensetzung").

Um 1900 ergaben Molmassenbestimmungen an Naturkautschuk für die damalige Zeit unglaublich hohe Werte von 30000 – 100000, und der molekulare Charakter von Polymeren wurde in Frage gestellt (Partialvalenztheorie von Ostwald: Polymere sind Kolloide und werden durch sekundäre Wechselwirkungen zusammengehalten). Das mangelnde akademische Verständnis änderte jedoch nichts daran, dass damit dem Gummi (Goodyear, Autoreifen, Fahrzeuge, Dichtungen) und dem Bakelit (Bakeland, Elektrotechnik, Isolatoren) zwei technische Polymere auf den Markt kamen, die die technische Welt veränderten. 1914 hatten Polymere den Status "kriegswichtiger" strategischer Güter erreicht: ohne den Zugang zu Polymeren war Technologie nicht mehr denkbar.

Erst 1920 – 1922 führte Hermann Staudinger eine Reihe von ausgeklügelten Experimenten durch, die zeigten, dass Polymere tatsächlich Riesenmoleküle waren, wofür er später den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Mit der Erfindung des Nylon und des Perlon in den 30er Jahren kamen die ersten Kunstfasern auf den Markt; die Entdeckung der Polymerisation des Ethylen und Propylen durch Ziegler und Natta (ebenfalls Nobelpreis gekrönt) führte zu den modernen Massenkunststoffen für Verpackungen, Plastiktüten und Folien.

Seit 1980 dringen Polymere auch in den Bereich elektrischen, elektronischer und sensorischer Materialien vor, so dass eine moderne Welt ohne Polymere nicht mehr denkbar ist.

## Einleitung

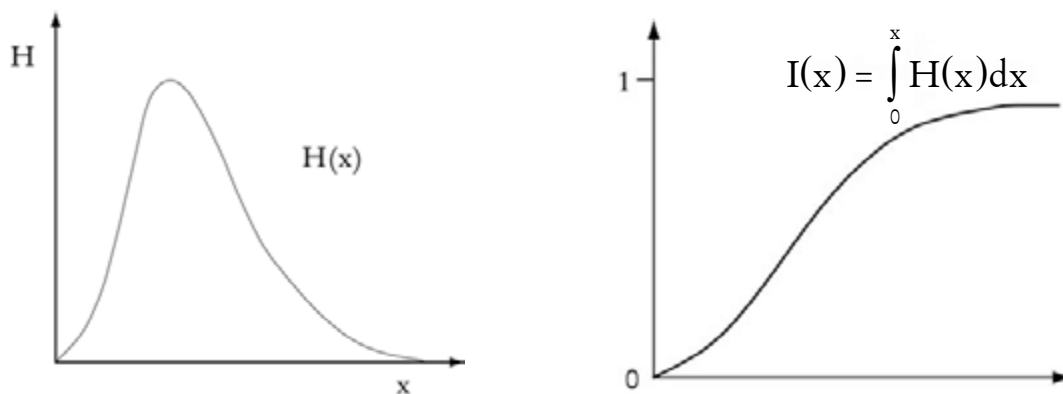
In der niedermolekularen Chemie lassen sich chemische Verbindungen klar definieren: sie haben eine feste Größe, eine Molekularmasse, wir können eine Strukturformel angeben, usw. Polymere sind jedoch schlechter zu fassen. So ist eine typische Polymerprobe meist ein Sammelsurium aus verschiedenen Kettenlängen und Molekulargewichten, jede Kette ist anders gefaltet, und oft ist nicht einmal der chemische Aufbau der Ketten gleich.

In gleichem Maße lassen sich die Eigenschaften von Makromolekülen nicht aus der chemischen Formel herleiten; wir benötigen zusätzlich noch die Kenntnis verschiedener polymerspezifischer Parameter, die dann eine vollständigere Beschreibung der Probe erlauben.

Die Namensgebung für das Polymer erfolgt in Entsprechung entweder über die Wiederholungseinheit oder die Funktion: wir sagen Hexadecan, aber Polyethylen.

## Mittelwerte

Um Eigenschaften von Polymeren zu quantifizieren, müssen wir demnach die Verteilungskurve der entsprechenden Eigenschaft kennen, graphisch darstellt:



Wir nennen diese Kurven **differentielle** und **integrale** Verteilungsfunktion. Diese Funktionen lassen sich nur in Ausnahmefällen direkt bestimmen. Meistens sind jedoch die verwendeten Messmethoden auf spezielle Mittelwerte empfindlich. Wir definieren:

$$x_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i x_i}{\sum n_i} = \frac{\int_0^{\infty} H(x)x \, dx}{\int_0^{\infty} H(x) \, dx}$$

1. Moment  
Zahlenmittel  
arithmetisches Mittel

$$x_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i x_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i x_i^2}{\sum n_i x_i} = \frac{\int_0^{\infty} H(x)x^2 \, dx}{\int_0^{\infty} H(x)x \, dx}$$

2. Moment  
Gewichtsmittel  
geometrisches Mittel

Das Verhältnis dieser Momente oder Mittelwerte zueinander ist nun ein Maß für die Breite der Verteilung. Im besonderen definieren wir den Polydispersitätsindex bzw. die Uneinheitlichkeit:

$$\frac{x_w}{x_n} = 1 + U$$

Eine Verteilung mit  $U \leq 0.1$  gilt in der Polymerchemie als eng,  $U \approx 1$  ist noch moderat verteilt und  $U \approx 10$  dann schließlich breit verteilt.

Ein anderes Beispiel: Das Zahlenmittel der Kettenlänge oder des Molekulargewichts von Polymeren ergibt die Zahl der Endgruppen und bestimmt somit die Chemie einer derartigen Verbindung. Auch sind alle kolligativen Eigenschaften wie Dampfdruckerniedrigung oder osmotischer Druck auf das Zahlenmittel empfindlich.

Das Gewichtsmittel bestimmt die Masse an Polymer, die man für ein bestimmtes Molekulargewicht auswiegen könnte. Auch die Lichtstreuung ist auf diesen Mittelwert empfindlich.

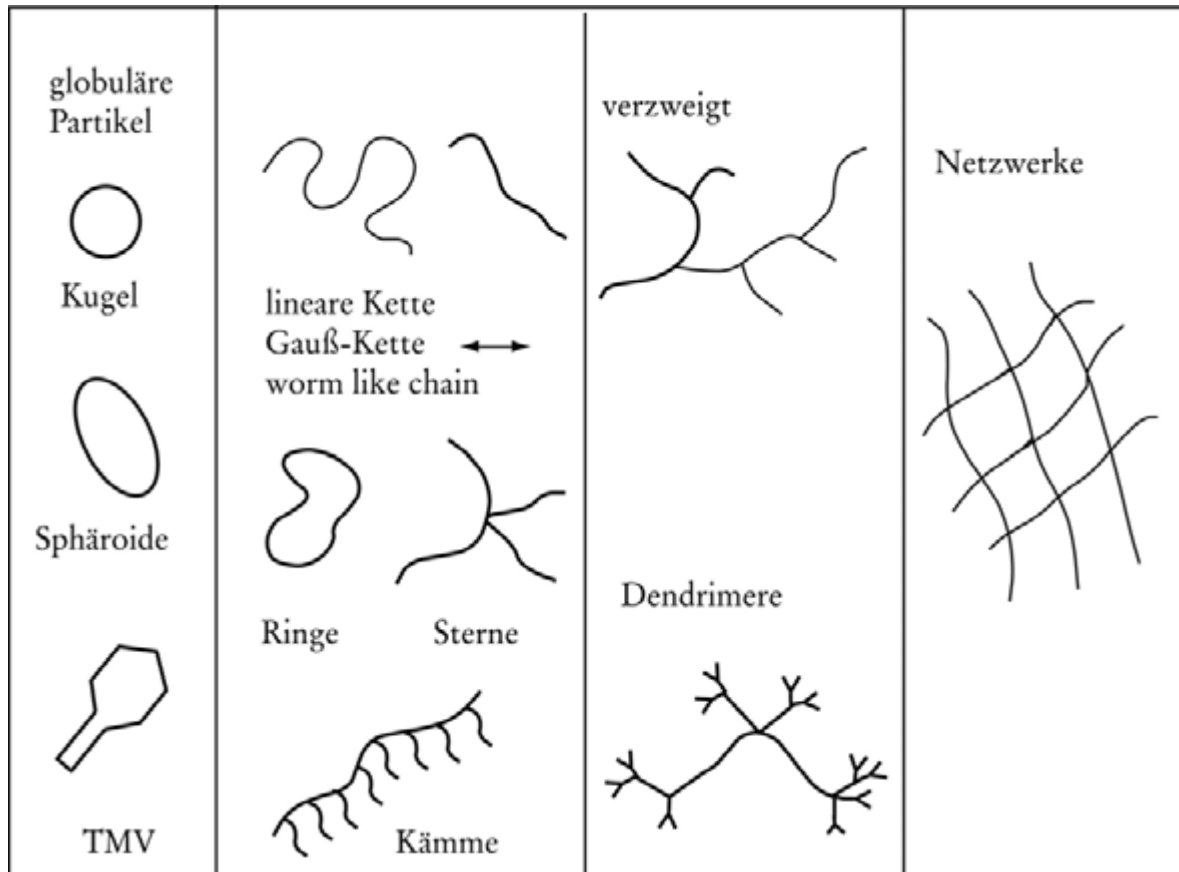
Das dritte Moment oder auch z-Mittel ist über Techniken der Ultrazentrifugation zugänglich.

Neben der molekularen Uneinheitlichkeit haben Polymere jedoch noch eine konstitutive und eine konformative Uneinheitlichkeit, d. h. die Ketten sind unterschiedlich aufgebaut und unterschiedlich geformt. Beispiele für konstitutive Uneinheitlichkeiten sind Copolymere oder Polybutadien und Polyacrylamid. Auf die konformative Uneinheitlichkeit muss speziell eingegangen werden, da sie eine grundlegende Basis des physikalisch-chemischen Verhaltens von Polymeren ist.

## Architektur und Konformation von Polymeren

Die konformative Analyse von Polymeren hat ihre Entsprechung in der Betrachtung von cis-trans Isomeren oder Rotationsisomeren niedermolekularer Verbindungen. Die Konforme sind nur so komplex, dass wir eher von einer Kettenarchitektur reden sollten.

Polymere können in den verschiedensten Architekturen hergestellt werden.



Beispiele für kugelförmige Makromoleküle sind viele natürlich vorkommenden Proteine, z. B. das Myoglobin. Auch stäbchenförmige Makromoleküle kommen in der Natur vor, so die DNS, der Tabakmosaikvirus oder Imogolit. Diese Architekturen sind konformativ einheitlich, d. h. liegen nur in einer oder wenigen Kettenfaltungen vor.

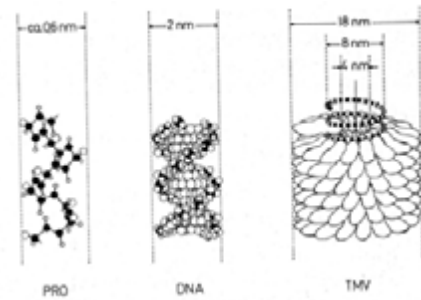
Für alle anderen Strukturen müssen wir statistische Betrachtungen durchführen. Zur Vereinfachung hat sich dabei das Konzept des "ungestörten" Zustands bewährt, welches das Verhalten eines Polymerfadens in "unendlich" verdünnter Lösung in einem "wechselwirkungsfreien" Lösemittel beschreibt.

In einem zweiten Schritt wird dann der Übergang zu den real vorkommenden und eigentlich relevanten Fällen des wechselwirkenden Lösemittels, der konzentrierten Lösung und der

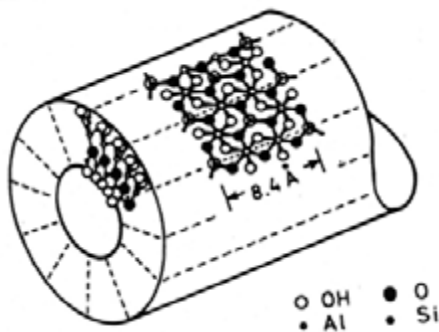
polymeren Schmelze durchgeführt.



Myoglobin



Stäbchen



Imogolit

**Konformation linearer Ketten: das Gauß-Knäuel**

Wie wir gesehen haben, sind Kugeln konformativ einheitlich. Auch eine Beziehung der Größe in Abhängigkeit von der Masse ist einfach zu formulieren:

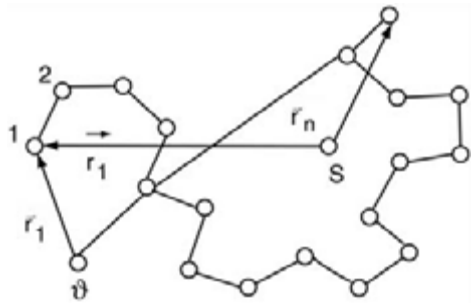
$$M = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \rho \Rightarrow R \sim M^{0,33}$$

Diese Relation ist charakteristisch für massive Körper im allgemeinen.

Auch für Stäbchen lässt sich eine derartige Relation formulieren; wir erhalten:

$$M = A \cdot l \cdot \rho \Rightarrow L \sim M^{1,00}$$

Wie sieht das Ganze für lineare Ketten aus? Wir betrachten hierzu eine monodisperse Modellkette mit N-Segmenten. Wir definieren:



Konturlänge:  $L = N \cdot b$

Fadenendabstand:  $\bar{R}_{ee} = \bar{r}_n - \bar{r}_1$

Trägheitsradius:  $\bar{r}_G = \frac{\sum m_i R_i^2}{\sum m_i}$

Das einfachste Bild nun ist die so genannte "Phantomkette": die Kette sei unendlich dünn, und die Segmente können einander passieren. Bei freier Drehbarkeit der Kettensegmente bilden wir dann das Problem der Konformationsanalyse auf einen "Random-walk" ab, dessen Lösungen bekannt sind.

i)  $\langle \bar{R}_{ee} \rangle = \langle \sum r_{ij} \rangle = 0$

ii)  $\langle \bar{R}_{ee}^2 \rangle = \left\langle \sum_i^N \sum_j^N r_i r_j \right\rangle = \sum_{i=1}^N b_2 = Nb^2$

iii)  $W(r) = \left[ \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot \exp \left( -\frac{3r^2}{2\langle r^2 \rangle_0} \right)$

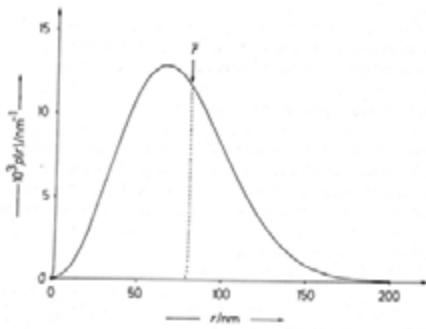
iv)  $\langle r_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_{ee}^2 \rangle$

v)  $R \sim M^{0,5}$

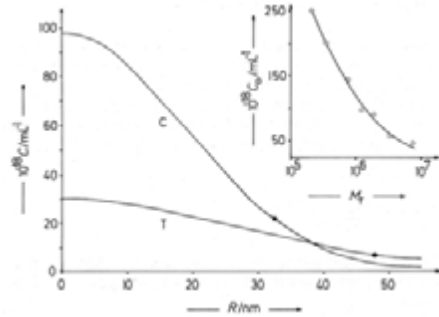
Der Fadenabstand ist dabei nicht messbar, wohl aber der Trägheitsradius, der direkt damit verknüpft ist.

Wir erhalten somit ein Gauß'sches Dichteprofil der Kettensegmente; die Verteilung des Fadenendabstands entspricht einer Normalverteilung. Aus diesen Gründen redet man von linearen Ketten auch als **Gauß-Ketten**. Hier sieht man auch nochmals, dass auch molekular

einheitliche Ketten konformativ uneinheitlich sind.



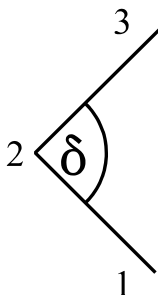
Verteilung des Fadenendabstands



Dichte am Mittelpunkt

### Ketten mit eingeschränkter Drehbarkeit

In einem realistischeren Bild müssen wir die chemische Konstitution der Kette berücksichtigen: zwei Segmente sind eben nicht zueinander frei drehbar, sondern gehorchen einem gewissen lokalen geometrischen chemischen Aufbau und der damit verbundenen Energetik. So ergibt sich für den Tetraederwinkel von C-C-Ketten:



$$\delta = 112^\circ \text{ für C-C-Ketten}$$

$$r_{13} = 2b^2 - 2b^2 \cos \delta$$

Dabei ergibt sich aus dem Cosinussatz der Abstand zwischen Monomer 1 und 3. Lassen wir variable Winkel zu, so müssen wir einfach  $\langle \cos \delta \rangle$  mitteln:

$$\langle r_{13} \rangle = 2b^2 - 2b^2 \langle \cos \delta \rangle$$

Der Übergang von 3 auf N Monomere erfolgt im Prinzip analog, ist statistisch jedoch aufwendig. Als Ergebnis erhalten wir für Ketten mit festem Bindungswinkel  $\delta$  und freier Drehbarkeit:

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = Nb^2 \frac{1 - \cos \delta}{1 + \cos \delta}$$

Erweitern wir das Modell auf Ketten, bei denen die Drehbarkeit durch realistische Rotations-



barrieren ergänzt wird, können wir schreiben:

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = Nb^2 \underbrace{\frac{1 - \cos\delta}{1 + \cos\delta}}_{C_N} \sigma^2$$

$\sigma$  ist dabei ein so genannte Behinderungsparameter, der sich direkt aus den Potentialen ergibt. Für die praktische Handhabung ist dies noch zu kompliziert. Wir definieren das "charakteristische" Verhältnis  $C_N$  zu:

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = C_N \cdot Nb^2 \quad (\text{Mittlerer quadr. Faden-End-zu-End Abstand})$$

Bild 6.10 zeigt den charakteristischen Parameter als  $f(N)$  für die verschiedenen Kettenmodelle und als Ergebnis von molekulardynamikrechnungen an verschiedenen realen Polymeren.

Tabelle 16.7 zeigt verschiedenen experimentelle Werte für  $C_N$  ( $N \rightarrow \infty$ ). Dabei erkennt man, dass typische flexible Polymere  $C_N$ -Werte von 6 bis 12 aufweisen.

$C_N$  gibt also die Anzahl an Wiederholungseinheiten an, die zum Verlust der statistischen Korrelation in einer Kette nötig sind. Dies erkennt man durch Renormierung der Segmentzahl mit  $C_N$ :

$$N_K \equiv \frac{C}{C_N} \quad \text{Zahl Kuhn Segmente}$$

$$L_K \equiv b \cdot C_N \quad \text{Länge Kuhn Segment}$$

$$L = N_K \cdot L_K$$

$$\Rightarrow \langle R_{ee}^2 \rangle = N_K \cdot L_K^2$$

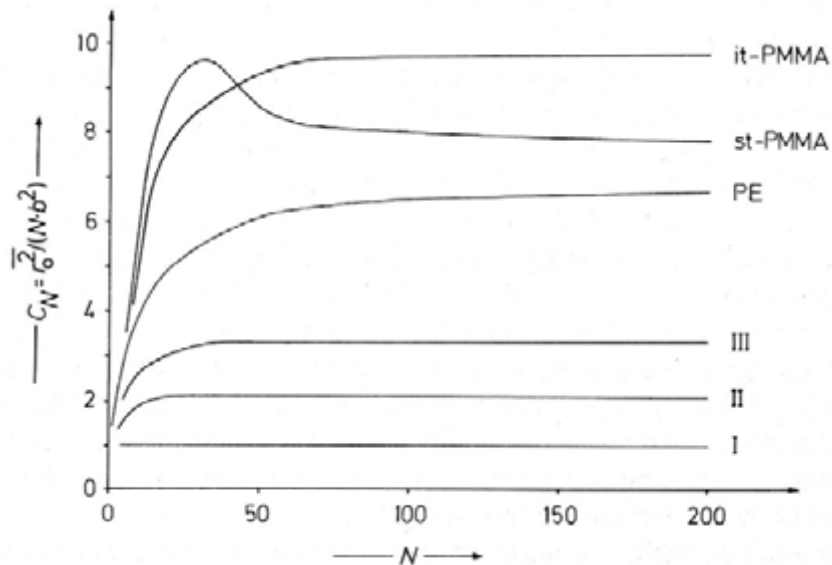
$$N_K L_K = x \cdot b_{\text{eff}}$$

Größere Kettensteifigkeit durch:

- größere Bindungslänge
- höheren Bindungswinkel
- größerer Behinderungsparameter

Dabei bilden  $C_N$  Monomere das so genannte **Kuhn'sche Segment**,  $L_K$  ist die Länge des

Kuhn'schen Segments. Eine Kette aus  $N_K$  Kuhn'schen Segmenten verhält sich mathematisch ideal, alle molekularen und physikalischen Größen stecken in seiner Länge. So renormalisierte lineare Polymerketten sind Gauß-Knäuel.



Charakteristisches Verhältnis  $C_N$  als Funktion der Zahl  $N$  der Kettenbindungen bei Kohlenstoff-Ketten. I = Phantom-Kette, II = Valenzwinkel-Kette mit freier Drehbarkeit. II = Valenzwinkel-Kette mit behinderter Drehbarkeit und einer Konformationsenergie  $E_G - E_T = 2,09$  kJ/mol, PE = Poly(ethylen) mit einer Konformationsenergie von 8,30 kJ/mol, it-PMMA = isotaktisches Poly(methylmethacrylat), st-PMMA = syndiotaktisches Poly(methylmethacrylat). Bindungswinkel jeweils  $112^\circ$ . Berechnungen von A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory und Y. Y. Yoon

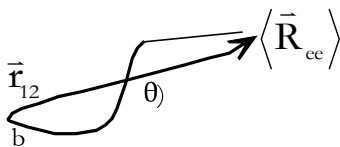
Tabelle: Behinderungparameter  $\sigma$  und charakteristisches Verhältnis  $C_\infty$ . Bei Kohlenstoff-Ketten wurde ein Bindungswinkel von  $\tau = 112^\circ$  angenommen.

Polymere	Lösungsmittel	$T/^\circ\text{C}$	$\sigma$	$C_\infty$
Poly(ethylen)	1-Chlornaphthalin	140	1,77	6,87
Poly(propylen), at	Cyclohexan	92	1,76	6,8
Poly(isobutylen)	Benzol	24	1,73	6,6
Poly(styrol), at	Cyclohexan	35	2,2	10,2
Poly(methylmethacrylat), at	Benzol/Cyclohexan	25	2,14	10,1
	Butylchlorid	25	1,87	7,7
	Butanon	25	1,89	7,9
Poly(butylmethacrylat)	Butanon	25	1,9	7,9

Polymere	Lösungsmittel	$T/^\circ\text{C}$	$\sigma$	$C_\infty$
Poly(decylmethacrylat)	Butanon	25	2,4	12,7
Poly(docosylmethacrylat)	Butanon	25	3,3	23,9
Cellulose	Kupferethylendiamin	25	2,0	
Poly(acrylsäure)	Dioxan	30	1,85	7,5
Poly(natriumacrylat)	1,5 mol NaBr/L (in $\text{H}_2\text{O}$ )	15	2,38	12,5

### Kettensteifere Strukturen: die "Worm-like-chain"

Manche Polymerketten sind so steif, dass das Kuhn'sche Segment in den Bereich der Konturlänge kommt. Hier ist es dann nicht mehr üblich, von Kuhn'schen Segmenten zu reden. Man definiert hingegen die Persistenzlänge  $a$  als die Projektion von  $\langle \bar{R}_{ee} \rangle$  auf dem Monomervektor  $\bar{r}_{12}$ , d. h.



$$a = \bar{r}_{12} \cdot \langle \bar{R}_{ee} \rangle = b \cdot \left| \langle \bar{R}_{ee} \rangle \cdot \cos\theta \right|$$

$b$  = Segmentlänge

Damit gibt es folgende Grenzfälle:

Random-Walk:  $a = b$

Dreikette:  $a = \frac{b}{1 + \cos\delta}$

allgemein:  $a = \frac{b}{2} \left[ \frac{1 - \cos\delta}{1 + \cos\delta} \right] \sigma^2$

Durch Vergleich der Formeln ergibt sich folgende Kreuzbeziehung:

$$a = 0,5 L_K = 0,5 b \cdot C_N = 0,5 \left( \frac{1 - \cos\delta}{1 + \cos\delta} \right) \sigma^2$$

für flexible Ketten

Wiederum kann man die Kette in Einheiten der Länge  $a$  unterteilen, d. h.

$$L = N_a \cdot a \quad N_a = \frac{\text{Verhältnis Konturlänge}}{\text{Persistenzlänge}}$$

Auf dieser Basis lässt sich der Trägheitsradius einfach formulieren:

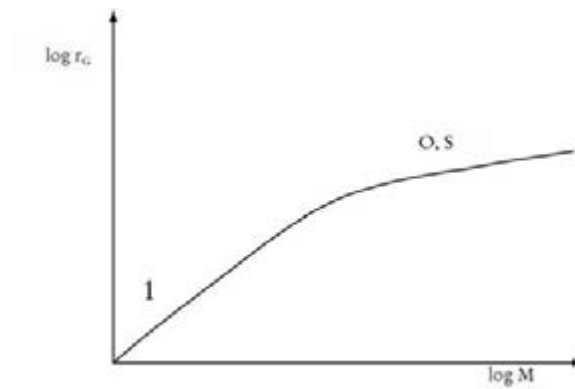
$$r_G^2 = a^2 \left[ \frac{N_a}{3} - 1 + \frac{1}{N_a} - \frac{2}{N_a^2} (1 - \exp(-N_a)) \right]$$

Diese längliche Formel hat zwei einfache Grenzfälle:

(Knäuel) Fall 1,  $N_a \gg 1$ :  $r_G^2 = \frac{1}{3} a^2 N_a = \frac{1}{3} a N_K L_K$

(Stäbchen) Fall 2,  $N_a \ll 1$ :  $r_G^2 = \frac{1}{12} a^2 N_a^2$  (Mechanik von Stäbchen)

Damit verhalten sich kurze Ketten wie Stäbchen, lange Ketten jedoch wieder wie Gauß-Knäuel.



## II. Thermodynamik: Lösungen, Mischungen, Polarität

In den folgenden Ableitungen wird mit dem Index 1 stets das Lösemittel bezeichnet, der Index 2 steht für das Polymer.

Als thermodynamisches Unterscheidungskriterium bietet sich die freie Energie der Mischung an:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \qquad \Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{komb}} + \Delta S_{\text{exc.}}$$

Bei der **idealen** Lösung gibt es keine Wechselwirkungsenthalpie zwischen Polymer und Lösemittel, die Mischungsentropie ist durch den idealen kombinatorischen Wert gegeben.

**Athermische** Lösungen weisen ebenfalls keine Mischungsenthalpie auf, die Mischungsentropie enthält jedoch noch Exzessbeiträge durch Umordnung der Lösemittelmoleküle.

**Reguläre** Lösungen haben wiederum keine Exzessmischungsentropie, aber eine Mischungsenthalpie.

**Irreguläre** Lösungen dürfen schließlich alle denkbaren Abweichungen aufweisen.

Der wichtigste Spezialfall jedoch sind die so genannten  **$\Theta$ -Lösemittel**, bei denen die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G = 0$  ist. Enthalpie und Entropie müssen sich hier also balancieren, d. h.

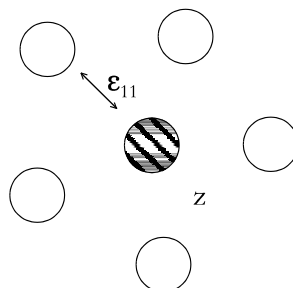
$$\Delta H_{\text{mix}} = - T\Delta S_{\text{mix}}$$

Eine  $\Theta$ -Lösung verhält sich durch diese Balance pseudoideal. Man sieht direkt, dass ein Lösemittel nur an einer Temperatur ( $\Theta$ -Temperatur) dieser Balance genügt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Boyle-Temperatur realer Gase.

Um die Wechselwirkung Lösemittel/Polymer molekular zu erfassen, definieren wir einen molekularen Wechselwirkungsparameter und eine Kohäsionsenergiedichte.

$\epsilon_{11/2}$  = WW-Energie pro Einzelmolekül

$z$  = Zahl umgebender LM-Moleküle



mol. Kohäsionsenergiedichte:  $\delta_1^2 = N_L \cdot z \cdot \frac{1}{2} \epsilon_{11} \frac{1}{\bar{V}_1}$

$\Rightarrow \sqrt{\rho_1^2} =$  Löslichkeitsparameter  $\rho_1$

mol. Verdampfungsenthalpie:  $E_{\text{vap},1} = \bar{V}_1 \delta_1^2$  (Energie zum Trennen der LM-Kontakte)

$\bar{V}_1 =$  Molvolumen LM

Die Kohäsionsenergiedichte entspricht im wesentlichen der Verdampfungsenthalpie. Unter der Annahme vergleichbarer Koordinationszahlen für Polymer erhalten wir die Wechselwirkungsenergie:

$$E_{12} = \frac{-2V_1V_2\delta_{12}^2 - V_1^2\delta_1^2 - V_2^2\delta_2^2}{V}$$

Volumenbruch  $\phi_1 = \frac{V_1}{V}$   $\phi_2 = \frac{V_2}{V}$   $\phi_1 + \phi_2 = 1$

$$\Delta E_{\text{mix}} = E_{12} - E_{11} - E_{22} = V\phi_1\phi_2 (\delta_1^2 + \delta_2^2 - 2\delta_{12}^2)$$

Für die binären Kontakte kann man nähern:

$$\delta_{12}^2 \approx \delta_1 \cdot \delta_2 \text{ bei Dispersionswechselwirkungen (quantenmech. Berechnungen)}$$

Wir erhalten:

$$\Delta E_{\text{mix}} = V \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Damit brauchen wir nur noch die  $\delta$ -Werte (**Hildebrand'scher Löslichkeitsparameter**) aus Tabellen zu entnehmen, um die Löslichkeit eines Polymers abzuschätzen.

Merke: Gleiches löst Gleiches.

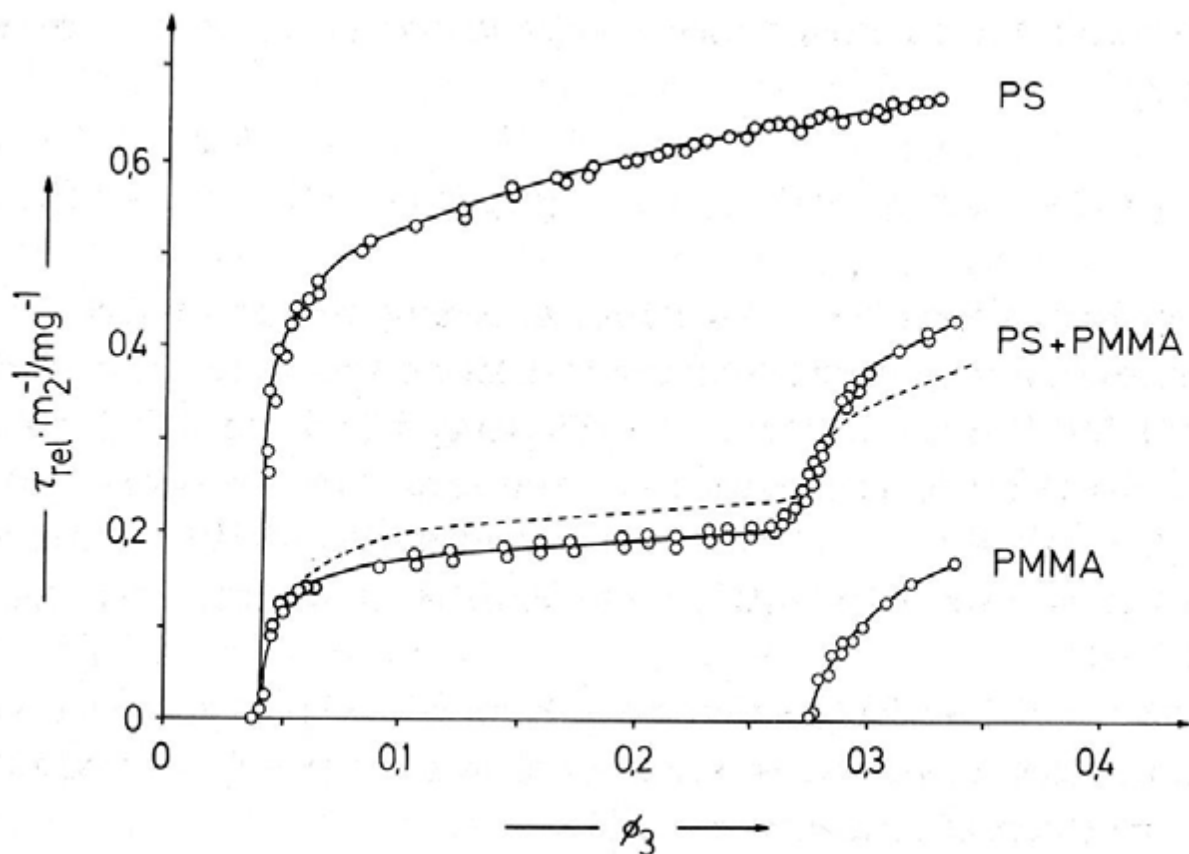
Auch die Konstruktion von Mischlösern ist of durch die Bildung von Mittelwerten der einzelnen  $\delta$ -Werte möglich. Es ist weiterhin erwähnenswert, dass bei Mischlösern der  $\Theta$ -Punkt bei einer bestimmten Zusammensetzung des Lösemittelgemischs auftritt. Dies ist für eine schnelle Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (auch von Copolymeren) und für die so genannte Fällungsfractionierung von großer Bedeutung.

Tabelle: Löslichkeit und Löslichkeitsparameter von Poly(isobutylene) PIB, Poly(styrol) PS, Poly(methylmethacrylat) PMMA, Poly(vinylacetat) PVAC und Poly(hexamethylenadipamid) PA 6.6 bei Zimmertemperatur bzw. leicht erhöhten Temperaturen in neutralen Lösungsmitteln N bzw. Lewis-Säuren A und Lewis-Basen B.

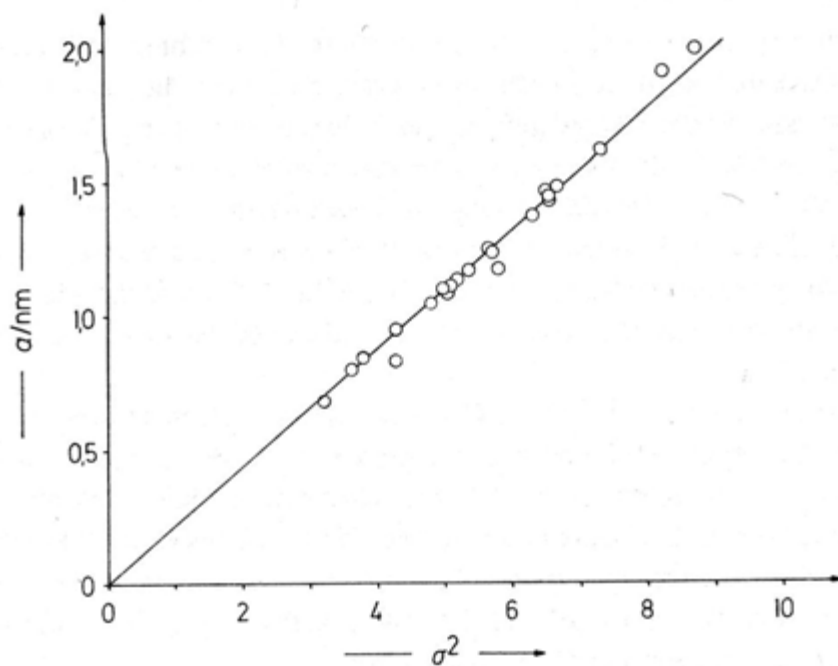
Lösungsmittel			PIB	PS	PVAC	PMMA	PA 6,6
Name	Typ	$\delta_1$	7,9	9,1	9,4	9,1	13,6
Decafluorbutan	N	5,2	-	-	-	-	-
Neopentan	N	6,25	+	-	-	-	-
Hexan	N	7,3	+	-	-	-	-
Diethylether	B	7,4	-	-	-	-	-
Cyclohexan	N	8,2	+	(+)	-	-	-
Tetrachlorkohlenstoff	N	8,62	+	-	-	-	-
Benzol	B	9,2	+	+	+	+	-
Chloroform	A	9,3	+	+	+	+	-
Butanon	B	9,3	-	+	+	+	-
Tetrahydrofuran	B	9,5	+	+	+		-
Aceton	B	9,8	-	-	+	+	-
Schwefelkohlenstoff		10,0	+	+	-	-	-
1,4-Dioxan	B	10,0	+	+	+	+	-
N,N-Dimethylformamid	B	12,1	-	+	+	+	-
m-Kresol	S	13,3	-	-	+	+	+
Ameisensäure	S	13,5	-	-	-	+	+
Methanol	S	14,5	-	-	-	-	-
Wasser	S	23,4	-	-	-	-	-

Tabelle: Löslichkeit von Polymeren in Mischlösern. Die  $\delta$ -Werte sind in den traditionellen Einheiten  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  angegeben.

Polymere		Löslich in Mischungen aus			
Name	$\delta_2$	Nichtlöser I	$\delta_1$	Nichtlöser II	$\delta_{II}$
Poly(choloropren)	8,2	Diethylether	7,4	Ethylacetat	9,1
Poly(styrol)	9,3	Cyclohexan	8,2	Aceton	9,8
Poly(vinylchlorid)	9,5	Aceton	9,8	Schwefelkohlenstoff	10,0
Nitrocellulose	10,6	Diethylether	7,4	Ethanol	12,7
Poylacrylnitril	12,8	Nitromethan	12,6	Wasser	23,4



Trübungstitration einer  $2,5 \cdot 10^{-5}$  g/mL Lsg. aus einer 4:9-Mischung von Poly(styrol) und Poly(methylmethacrylat) in Butanon mit dem Fällungsmittel Wasser/Methanol (3:1) bei  $25^\circ\text{C}$  (Trübung  $\tau_{rel}$  in beliebigen Skalenteilen).  $m_2$  = Masse der Polymeren,  $\phi_3$  = Volumenbruch der Wasser-Methanol-Mischung. Gestrichelte Linie: Additivität. Nach P. Molyneux.

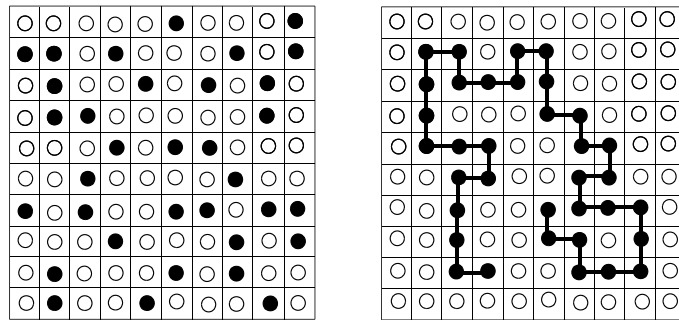


Abhängigkeit der Persistenzlänge vom Quadrat des Behinderungsparameters für Poly(methacrylate)  $\sim\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})\sim$  mit verschiedenen Substituenten R (nach M. Tricot).



## Die Flory-Huggins-Theorie der Thermodynamik von Polymeren

Diese Betrachtungen ergänzt die so genannte Flory-Huggins-Theorie (FH-Theorie) der Thermodynamik von Polymeren. Dabei teilt man das vorhandene Volumen in N Zellen auf:



Anordnung von niedermolekularen (links) bzw. hochmolekularen (rechts) Gelösten (●) in niedermolekularen Lösungsmitteln (○) in einem zweidimensionalen Gitter.

Wir formulieren die kombinatorische Mischungsentropie und die Mischungsenthalpie:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

$$\Delta S_{\text{comb}} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{\text{comb.}} = -R \left( \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right)$$

Mischungsenthalpie

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = N \cdot z \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \Delta \varepsilon$$

Alle enthalpischen Eigenschaften werden im Flory-Huggins-Parameter  $\chi$  zusammengefasst.

Wir können dann für die normierte freie Energie der Mischung schreiben:

$$\chi \equiv \frac{z \cdot \Delta \varepsilon}{k \cdot T} \quad \text{Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{mix}} = R \cdot T \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \chi$$

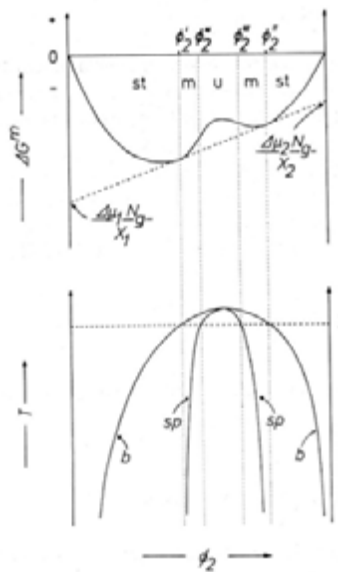
$$\Delta \bar{G}_{\text{mix}} = \Delta \bar{H}_{\text{mix}} - \Delta \bar{S}_{\text{mix}}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi$$

Je nach  $\chi$ -Werten lassen sich wiederum die verschiedenen Lösemittel klassifizieren. So ist für athermische Lösemittel  $\chi = 0$ ; normale Lösemittel weisen Werte von  $0 < \chi < 0.5$  auf. Die Grenze zur Löslichkeit ist bei  $\chi = 0.5$  erreicht; solche Lösemittel wurden aber  $\Theta$ -Lösemittel genannt.

Oberhalb von 0.5 gibt es noch einen Bereich, in dem Polymere zwar quellen, sich aber nicht mehr lösen können. Ein ganz schlechtes "Lösemittel" mit  $\chi \approx 1$  dringt schließlich so gut wie nicht mehr in das Polymer ein und ist deshalb als Fällungsmittel benutzbar.

Wie schon weiter oben erwähnt, kann durch Temperaturvariation ein Lösemittel zum Fällungsmittel werden. Zeichnet man sich die freie Mischungsenergie für verschiedene Temperaturen auf, so ergibt sich folgende Kurve. "Hügel" in der freien Energie sind Bereiche der Instabilität, da ein Hügel in zwei benachbarte Täler zerfallen kann: es kommt zur Entmischung.



Molare Gibbs-Mischungsenergie (oben) und Entmischungstemperatur (unten) als Funktion des Volumenbruches des Gelösten für ein partiell mischbares System. st = stabiler Bereich, m = metastabiler Bereich, u = instabiler Bereich, B = Binodale, sp = spinodale  $T_1$  = Temperatur, für welche das obere Diagramm gilt.

Am kritischen Punkt (Schnittpunkt aller Linien und oberster Punkt) entsteht zum ersten Mal ein Hügel: Wendepunkte und Maxima fallen zusammen. Wir formulieren:

$$\frac{\delta^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\delta \phi_2^2} = RT \left[ 2\chi_0 - (1 - \phi_2)^{-2} \right] = 0$$

Damit ergibt sich ein kritischer Volumenbruch und ein kritisches  $\chi$  zu:

$$\phi_2^{\text{crit}} = \frac{1}{\sqrt{1 + N_2}}$$

$$\chi^{\text{crit}} = \frac{(1 + \sqrt{N_2})^2}{2N_2} \approx \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{N_2}} \quad N_2: \text{ Polymerisationsgrad}$$

Folgende Anmerkungen sind zu machen:

- i) Bei sehr großen Polymeren ist  $\chi(\text{crit}) = 0,5$  (s. o.)
- ii) Beide kritische Parameter hängen vom Molekulargewicht ab. Dies ist die thermodynamische Basis der Thermo- oder Lösemittelfraktionierung, bei der ein breitverteiltes Polymer durch selektives Fällern in enger verteilte Fraktionen zerlegt wird.

### Polymermischungen

Versucht man, an Stelle eines Lösemittels und eines Polymeren zwei Polymere zu mischen ("polymer blend"), so kann der Gitteransatz der Flory-Huggins-Theorie problemlos erweitert werden. Wir erhalten für die freie Mischungsenergie:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2$$

Mit ähnlichen Argumenten wie oben kann man nun kritischen Volumenbruch und  $\chi$ -Parameter ausrechnen. Wir erhalten:

$$\text{unter der Annahme } N \equiv N_1 = N_2$$

$$\Rightarrow \chi_C = \frac{2}{N}$$

Polymermischungen unterliegen durch die durch N geteilte Mischungsentropie somit noch viel strengeren Einschränkungen als Lösungen; damit sind mischbare Polymerpaare eher die Ausnahme.

### Konformation der Polymerkette im guten Lösemittel

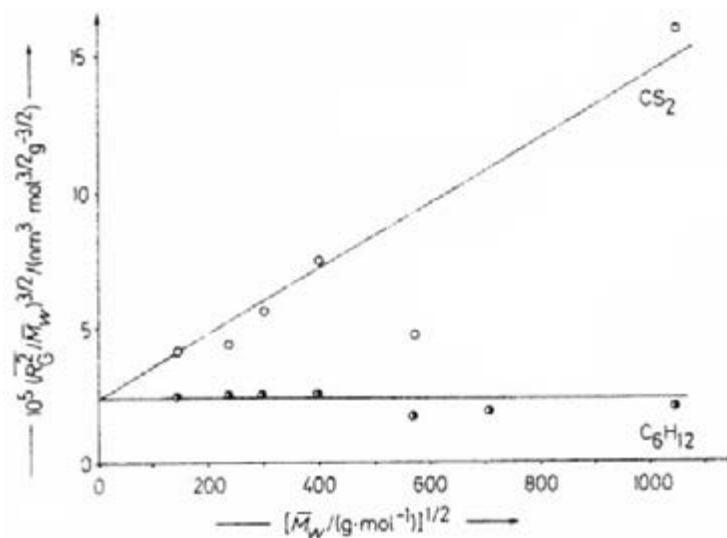
Mit diesen Kenntnissen können wir uns jetzt wieder dem Problem der Kettenkonformation zuwenden. Dabei wird der Random-Walk durch einen so genannten "self-avoiding walk" ersetzt.



Durch die Bevorzugung der Kontakte mit Lösemittelmolekülen bekommt die Kette pro forma eine endliche Dicke, die für andere Kettensegmente nicht zugänglich ist. Dies ist das Prinzip des **ausgeschlossenen Volumens**. So einfach dieser Ansatz klingt, so komplex ist die Physik dahinter: eine Wechselwirkung des Typs "ausgeschlossenes" Volumens enthält kurz- und langreichweitige Beiträge und ist damit nicht geschlossen berechenbar.

Der  $\Theta$ -Zustand ergibt sich auch in diesem Bild nicht als wechselwirkungsfrei, sondern als Balance zwischen einer Polymer-Polymer-Anziehung und dem geometrischen ausgeschlossenen Volumen. Wir können einen Expansionskoeffizienten  $\alpha$  formulieren, der den realen Zustand auf den idealen bezieht:

$$\langle r_G^2 \rangle_{\text{real}} \equiv \alpha^2 \cdot \langle r_G^2 \rangle_{\Theta}$$



Experimente ergeben, dass  $\alpha$  vom Molekulargewicht abhängt, aber immerhin algebraisch skaliert.

So ergibt sich für lineare, flexible Ketten in fast allen Fällen:

$$M \equiv K \cdot M^{\nu}$$

$$M \approx K \cdot R^{0,56-0,63} \quad \text{Ketten strecken sich.}$$

J. P. Flory liefert einen Ansatz zur Berechnung von  $\nu$ . Er formuliert die innere Segmentdichte in einem Knäuel zu:

$$C_{\text{int}} \sim \frac{N}{R^3}$$

Die formale Abstoßung zweier Polymersegmente lässt sich dann beschreiben als:

$$\varepsilon_{\text{rep}} = \frac{1}{2} T \cdot \nu(T) c^2$$

Paarabstoßung  $\nu(T)$  beschreibt  $\nu$  auf der molekularen Skala.

Die Schwierigkeit liegt nun in einer adäquaten Summation aller Paarwechselwirkungen, die in sich jedoch die Struktur des Polymerfadens berücksichtigen muss. Der einfachste Ansatz ist hierbei ein "mean field"-Approach, d. h. es werden eine homogene Dichte vorausgesetzt und keine Korrelationen berücksichtigt. Wir können dann die gesamte Energie des ausgeschlossenen Volumens formulieren:

$$\zeta_{\text{rep}}^{\text{tot}} \sim T \nu(T) c_{\text{int}}^2 R^3 \sim T \cdot \nu \cdot \frac{N^2}{R^3}$$

Dieser Kraft entgegengesetzt ist der Entropieverlust der Kette, die wir später als Gummielastizität bezeichnen und behandeln werden. In Vorgriff entnehmen wir die Kraft, die die Kette zusammenzieht und summieren die Energien:

$$\zeta_{\text{el}} \sim T \frac{R^2}{Na^2}$$

$$\zeta_{\text{ges}} = T \left( \nu \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Na^2} \right) \quad R = \text{Trägheitsradius}$$

Im Gleichgewicht ist diese Energie minimal; damit ergibt sich für  $R_{\text{Gl}}$  die Ableitung zu Null oder:

$$R_{\text{Gl}}^5 \sim a^2 N^3$$

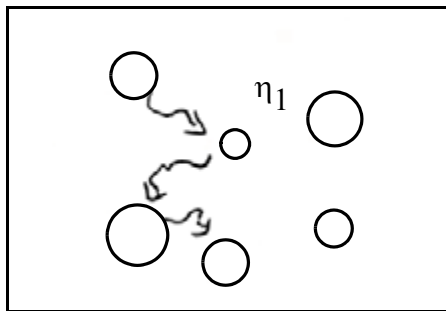
$$\boxed{R \sim N^{3/5}}$$

Das Flory-Resultat [ $\alpha = 0,6$ ] stimmt damit erstaunlich gut mit der Wirklichkeit überein.

### III. Methoden zur Bestimmung von Polymereigenschaften

#### Die Viskosimetrie

Die oben aufgeführten typischen Polymereigenschaften sind alle auch bestimmbar, wobei es für Polymere maßgeschneiderte Analyseverfahren gibt, die nicht für niedermolekulare Verbindungen angewendet werden (**Polymeranalytik**). Das einfachste dieser Verfahren ist die Viskosimetrie. Schon A. Einstein leitete eine Formel her, in der die Viskosität eines Mediums in Abhängigkeit einer Menge suspendierter Kugeln beschrieben wurde. Einstein erhielt für verdünnte Lösungen, in denen hydrodynamisierte Zweikörperwechselwirkungen dominieren:



$$\eta = \eta_1 \frac{1 + \frac{1}{2} \phi_2}{(1 - \phi_2)}$$

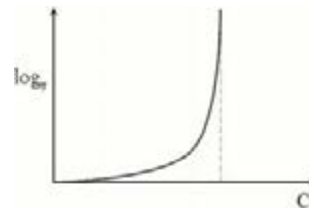
Einstein-Gesetz

Virialentwicklung:

$$\eta = \eta_1 (1 + 2,5 \phi_2 + 4 \phi_2^2 + \dots) = (1 + 2,5 \phi_2 + \vartheta(2))$$

Dieses Gesetz gilt nur für sehr kleine Konzentrationen. Heute ist es für viele technisch relevante Fälle von großem Interesse, wie sich sehr konzentrierte Kugeldispersionen verhalten (Wandfarbe, Aufschlämmungen etc.; Stichwort: lösemittelfreie Verfahren). Hier hat sich die empirische Mooney-Gleichung bewährt:

$$\eta = \eta_1 \exp\left(\frac{[\eta] \cdot c}{1 - kc}\right)$$



Die beiden Parameter  $[\eta]$  und  $k$  ergeben sich zwanglos als Dichte- und Packungsparameter.

Zurück zu den verdünnten Lösungen. Hier formuliert man geeigneterweise eine spezifische bzw. reduzierte spezifische Viskosität:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta} = 2,5 \cdot \phi_2 \quad \text{mit} \quad \phi_2 = \frac{c_2}{\rho^*}$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c_2} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 \cdot c_2} \left( \frac{2,5}{\rho^*} \right)$$

Wir definieren den so genannten **Staudinger-Index** oder Grenzviskositätszahl:

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 \cdot c_2} \equiv [\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$$

$$[\eta] = \frac{2,5}{\rho^*} \equiv \frac{2,5}{\rho_{\text{fest}}} \cdot Q$$

Der Koeffizientenvergleich mit der Einstein-Gleichung ergibt, dass der Staudingerindex somit weder Molekulargewicht noch Größe, sondern die inverse Dichte bestimmt.

Experimentelle Daten lassen sich mit der Huggins-Gleichung im Hinblick auf die Konzentrationsabhängigkeit linearisieren:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + K_{\text{H}}[\eta]^2 \cdot c + \dots$$

Huggins Konstante

$$K_{\text{H}} = \frac{4 \cdot A}{25} \quad K_{\text{H}} \approx \frac{16}{25} = 0,64 \text{ für harte Kugeln (A = 4 aus Einstein-Gleichung)}$$

Auch hier ergibt der Koeffizientenvergleich mit der Einstein-Gleichung eine Abschätzung der Größenordnung von  $K_{\text{H}}$ . Anschaulich gesprochen beschreibt  $K_{\text{H}}$  die Form und intermolekularen Potentiale zwischen den Polymeren (Zweikörperwechselwirkung), nur ist dieser Parameter nicht sonderlich empfindlich.

Das Dilemma der Viskosimetrie ist, dass das Verfahren eine Dichte, jedoch keine Masse oder Größe bestimmt. Hieraus gibt es jedoch zwei Auswege:

a) wir kennen die Molmasse aus einem anderen Verfahren.

Dann können wir eine Größe  $r_{\eta}$  berechnen:

$$\rho = \frac{M_2}{\frac{3}{4} \pi r_{\eta}^3 N_{\text{L}}} \quad r_{\eta}; \text{ reibungsäquivalenter Radius}$$

$$\Rightarrow r_{\eta} = \left[ \frac{3 \cdot [\eta] \cdot M_2}{10 \cdot \pi \cdot N_L} \right]$$

$r_{\eta}$  ist die Größe einer reibungsäquivalenten Kugel (wir haben die Einstein-Gleichung benutzt!) und eine sehr wichtige Kenngröße in der Polymeranalytik zur Bestimmung der Struktur.

b) Wir machen die Annahme

$$r_{\eta} = A \cdot r_G \quad A = \text{Charakteristisches Verhältnis}$$

Dann ergibt sich:

$$[\eta] = \frac{2,5 \cdot N_L \cdot 4\pi A^3 r_G^3}{3M} \quad \text{mit} \quad M = K_R \cdot M^{\alpha_R}$$

$$[\eta] = \frac{10\pi N_L A^3 K_R^3}{3} M^{\underbrace{3\alpha_R - 1}_{\alpha_{\eta}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{[\eta] = K_{\eta} \cdot M^{\alpha_{\eta}}} \quad \text{mit} \quad \boxed{\alpha_{\eta} = 3\alpha_R - 1}$$

Wir erhalten so die **Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung**, eine der bekanntesten Gleichungen der physikalischen Chemie der Polymere.

Aus dieser Gleichung heraus ergibt sich eine Kaskade von Folgerungen.

a) Wir berechnen  $\alpha_{\eta}$  aus den bekannten Radianabhängigkeiten  $\alpha_r$ :

Geometrie	$\alpha_r$	$\alpha_{\eta}$
Kugel	0,33	0
Gauß-Kette	0,50	0,50
SAW-Kette	0,60	0,80
Stäbchen	1,00	2,00
Scheibchen $M \sim d$	0,00	-1,00

SAW = Self avoiding walk

Damit hängt auch  $\alpha_{\eta}$  sehr empfindlich von der Geometrie ab!

Man sieht, dass der Staudinger-Index kompakter Körper nicht vom Molekulargewicht abhängt. Bei Stäbchen steigt die intrinsische Viskosität sehr stark mit der Molmasse an: schon vergleichsweise leichte Strukturen haben ein sehr hohes  $[\eta]$ . Die folgende Tabelle zeigt einige experimentelle Werte von  $[\eta]$ :



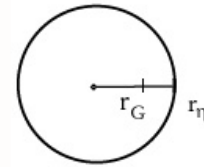
Polymer	Lösung	$M/(g \cdot mol^{-1})$	$*v$ in	$10^7 D$ in	$10^{13} s$ in	$[\eta]$ in	
Typ	Name	s-mit- tel	mL/g	cm <sup>2</sup> /s	s	mL/g	
<u>Kugelförmige Makromoleküle</u>							
P	Apo ferritin	wS	467 200	0,747	3,61	17,6	
P	Hämocyanin (H.pomatia)	wS	8 994 000	0,738	1,06	103,0	5,2
V	Bushy stunt-V. (Tomate)	wS	10 665 00	0,739	1,15	132	3,44
<u>Gestreckte Ellipsoide</u>							
P	Ribonuclease	wS	13 864	0,728	11,9	1,85	3,30
P	Lysozym (Hühnereiweiß)	wS	13 842	0,688	10,4	1,91	2,70
P	Albumin (Rinderserum)	wS	66 159	0,734	5,94	4,31	3,68
P	Hämoglobin (Mensch)	wS	66 080	0,749	6,3	4,31	3,6
P	Katalase	wS	247 600	0,73	4,1	11,3	3,9
<u>Stäbchen</u>							
P	Tropomyosin	wS	97 130	0,71	2,24	2,6	52,0
P	Fibrinogen (Mensch)	wS	316 900	0,706	1,98	7,6	27,0
P	Myosin	wS	521 300	0,728	1,10	6,43	210,0
A	Imogolit A-1 (Bsp)	wE	1 500 000	0,338	0,89	36,9	166,0
V	Tabakmosaik-Virus	wS	40 610 000	0,743	0,46	198,0	36,7
<u>Knäuelmoleküle</u>							
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 1	C	39300	0,886			14,5
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 4	C	204 000	0,886		8,06	33,6
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 9	C	1 190 000	0,886		21,6	81,1
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 14	C	7 470 000	0,886		49,8	206
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 4	T	204 000	0,873		6,76	62,1
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 9	T	1 190 000	0,873		15,1	242,4
S	Poly( $\alpha$ -methylstyrol) 14	T	7 470 000	0,873		33,8	940,0

b) Wir schreiben unsere Proportionalitätsgleichung um:

$$A = \frac{r_G}{r_\eta} = 0,78 \quad \text{für Kugeln}$$

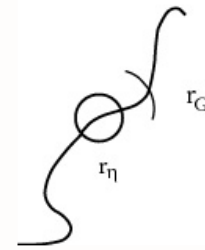
$$A = \frac{r_G}{r_\eta} \approx 1,2$$

verzweigte Ketten



$$A = \frac{r_G}{r_\eta} \approx 1,5$$

lineare Ketten

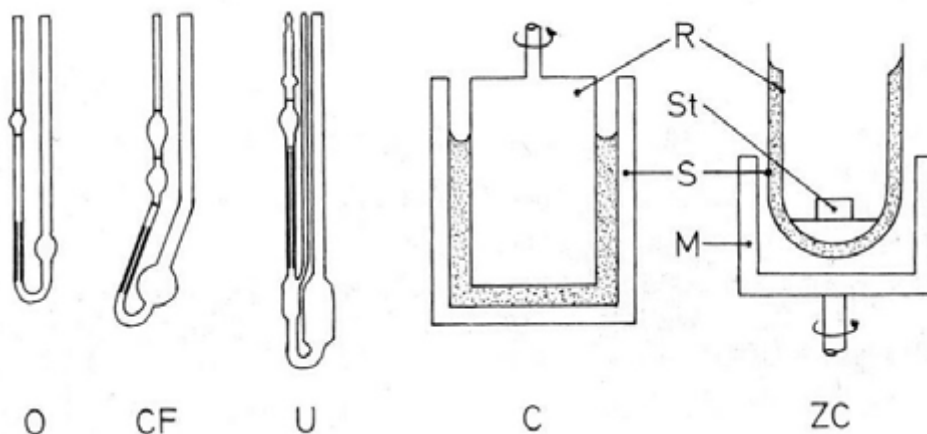


$$A = \frac{r_G}{r_\eta} \approx 3 - 5$$

Stäbchen

Deswegen heißt dieses Verhältnis auch charakteristisch., d. h. wir können eine Aussage über die Form eines Makromoleküls machen, indem wir mit zwei verschiedenen Methoden verschiedene Radienmittelwerte bestimmen.

Viskositäten können, je nach Viskositätsbereich, mit sehr verschiedenen Viskosimetern gemessen werden. Das folgende Schaubild zeigt verschiedene verwendete Mess-Anordnungen:



Kapillarviskosimeter nach Ostwald (O), Cannon-Fenske (CF) und Ubbelohde (U) sowie Rotationsviskosimeter nach Couette (C) und Zimm-Crothers (ZC), R = Rotor, St = Stahlplättchen, S = Stator und M = Magnet.

Dabei kann bei den Rotationsviskosimetern die Scherrate verändert werden, was sich in manchen Fällen als wichtig herausstellt (s. u.).

Fassen wir also die verschiedenen Möglichkeiten der Viskosimetrie nochmals zusammen:

1) **Wir haben verschiedene bekannte Molmassen des gleichen Polymers.**

Die MHS-Gleichung erlaubt eine Aussage über Molekülform und Lösemittelgüte.

## 2) Wir finden eine Eichkurve für die Polymersorte in der Literatur.

Wir können das Molekulargewicht einer unbekannt Probe bestimmen. Unter der zusätzlichen Annahme von Molekülform und Lösemittelgüte können so auch Molmassen chemisch unterschiedlicher Polymertypen abgeschätzt werden.

## 3) Wir haben nur eine Probe, aber noch andere Verfahren

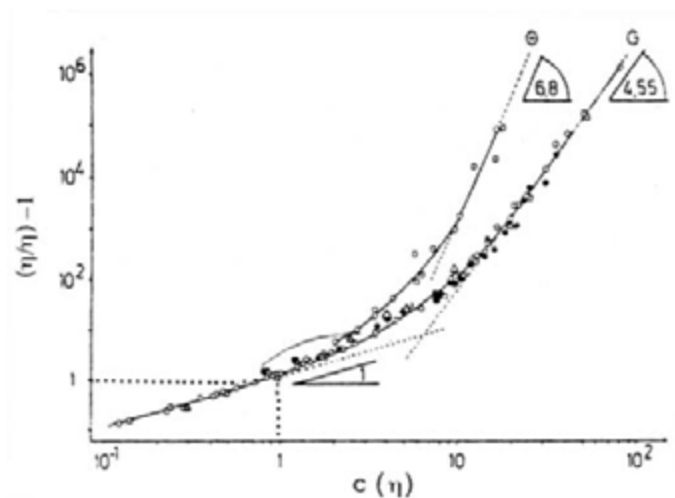
Die Polymeranalyse kann relativ (im Vergleich zu) erfolgen. Das charakteristische Verhältnis erlaubt eine Klassifizierung der Molekülform.

### Viskositäten bei höheren Konzentrationen

Einstein-Gleichung und Huggins-Gleichung haben ihren Gültigkeitsbereich bei verdünnten Lösungen, in denen maximal Zweiteilchenstöße auftreten. Was aber passiert bei höheren Konzentrationen? Wir formulieren die so genannte Überlappkonzentration  $c^*$  zu:

$$c^* = \frac{1}{\rho^*} = \frac{2,5}{[\eta]}$$

Die kritische Konzentration  $c^*$  trennt die verdünnte von der so genannten (halb)konzentrierten Lösung. An diesem Grenzwert stoßen die hydrodynamischen Äquivalenzsphären der Polymere zusammen. Es kommt zu Polymer/Polymer-Verhakungen ("Entanglements"), die sich durch einen starken Viskositätsanstieg bemerkbar machen. Gleichzeitig tritt eine Vielzahl anderer Effekte auf, die die Grundlage fast aller mechanischer Eigenschaften von Polymeren sind und die in Teil 2 der Vorlesung als **Rheologie** der Polymere abgehandelt wird.



Die oben stehende Abbildung zeigt den Viskositätsanstieg in Abhängigkeit von der normierten

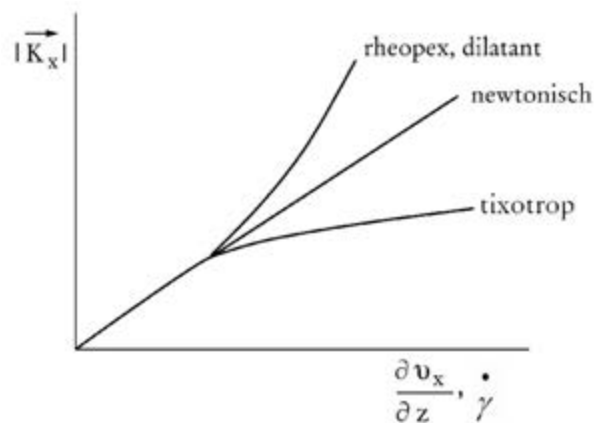
Konzentration  $c \cdot [\eta]$ . Es zeigt sich, dass sich das Verhalten als **Masterkurve** darstellen lässt, d. h. die konkrete Konzentration, die Chemie des Moleküls, das Molekulargewicht und die Verteilungsbreite sind ohne Belang. Verhakungen treten erst ab  $c \cdot [\eta] \approx 8 \approx 3 c^*$  in Erscheinung.

### Dynamische Viskosität

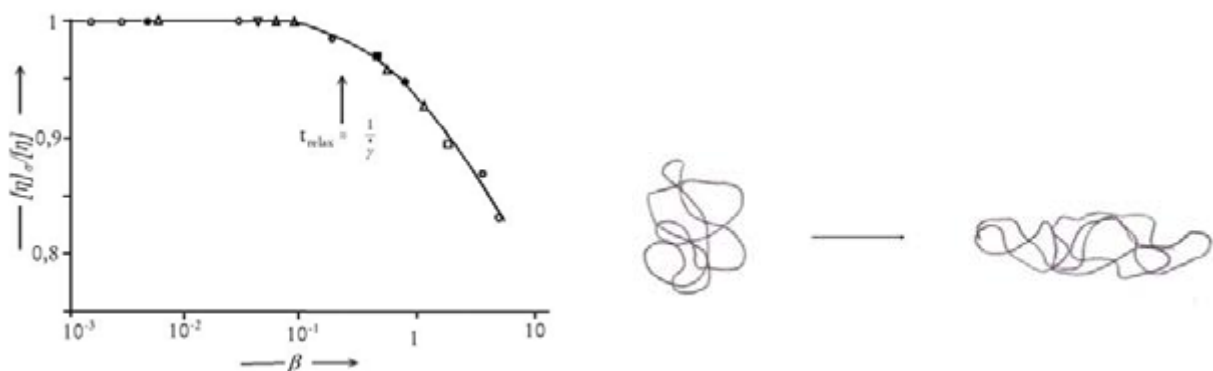
Ein weiteres Charakteristikum der Viskosität von Polymeren und Polymerlösungen ist, dass die Viskosität keine strenge Konstante ist, sondern von der Scherrate abhängt. Hierzu formulieren wir das Newton'sche Gesetz der Viskosität:

$$\bar{K}_x = -\eta \cdot A \cdot \frac{\partial v_x}{\partial z} \qquad \eta \neq f\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right) : \text{newtonisch}$$

Stoffe, bei denen die Viskosität nicht vom Schergefälle abhängt, heißen **newtonisch**. Bei polymeren Systemen kann sowohl Scherverdünnung (**Thixotropie**) als auch Scherverdickung (**Dilatanz**) auftreten, oder graphisch dargestellt:

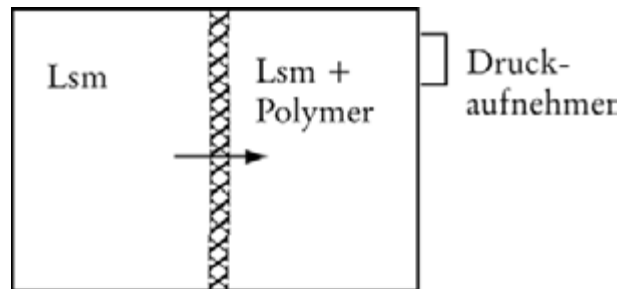


Knicke in der Viskositätskurve entsprechen inneren Bewegungsmoden, oder in Form eines Bildes:



## Die Osmometrie

Das Prinzip der Osmometrie ist sehr einfach und beruht auf dem Aufbau eines osmotischen Drucks in Lösungen im Vergleich zum reinen Lösemittel:



Beide Kammern sind durch eine geeignete semipermeable Membran getrennt, die zwar das Lösemittel passieren lässt, die Polymermoleküle jedoch zurückhält. Es gilt dann die **van't Hoff'sche** Gleichung, die den osmotischen Druck  $\Pi$  mit der Teilchenzahl in Beziehung setzt (kolligative Eigenschaft).

$$\Pi = \frac{R \cdot T \cdot c}{M} \quad \text{für } c \rightarrow 0$$

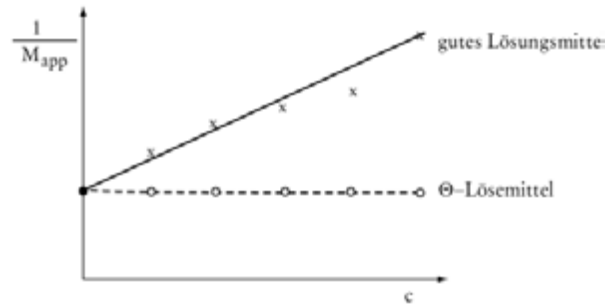
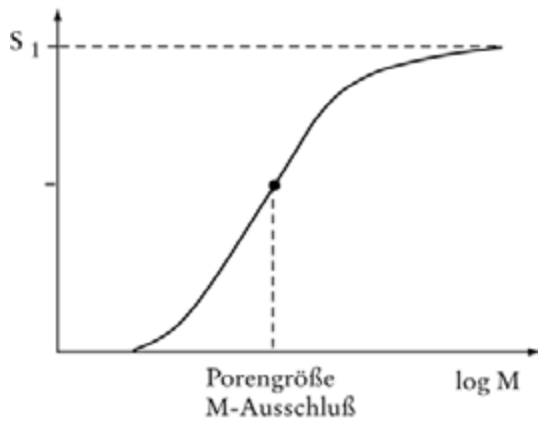
Dieses Gesetz ist wiederum eine Idealisierung für unendliche Verdünnungen. Für real einzuwiegende Konzentrationen können wir eine Virialreihe einführen:

$$\frac{1}{M_{\text{app}}} \equiv \frac{\Pi}{R \cdot T \cdot c} = \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 + \dots$$

Es stellt sich heraus, dass der zweite Virialkoeffizient ( $A_2$ -Wert) ein Maß für die Zweiteilchenwechselwirkungen ist. So ist für  $\Theta$ -Lösemittel  $A_2 = 0$ ; je besser das Lösemittel, desto größer wird  $A_2$ .

Aufgrund der hohen Molekulargewichte ist die Druckerhöhung nun ein sehr marginaler Effekt; typische Werte liegen bei ca. 3 cm Wassersäule oder 30 Pa. Es können daher nur Molekulargewichte kleiner als 100000 g/mol (theor.  $1-2 \cdot 10^6$  g/mol) bestimmt werden.

Auf der anderen Seite ist jede semipermeable Membran nicht wirklich semipermeabel; sie lässt vielmehr Polymere hindurch, die kleiner als die Porengröße sind. Deswegen muss bei kleinen Polymeren und bekannten Membranen eine sogenannte Stavermann-Korrektur durchführen:



Typische Porengrößen von osmometrischen Materialien liegen bei 3000 - 10000 g/mol Ausschlussgrenze, es gibt jedoch auch wesentlich größere Poren. Dies ist die molekulare Grundlage der **Ultrafiltration** oder Kolloidfiltration. Eine Ultrafiltration vor der Osmometrie mit dem identischen Membranmaterial erlaubt eine Aufspaltung der Probe und eine genaue Analyse beider Komponenten.

### Dampfdruckosmometrie

Ganz ähnlich wie die Osmometrie funktioniert die Dampfdruck-Osmometrie, nur das hier die kolligative Eigenschaft der Dampfdruckerniedrigung benutzt wird. Das Experiment wird aus technischen Gründen jedoch etwas trickreicher ausgeführt:

Es wird ein Tröpfchen Polymerlösung auf einen Thermofühler gebracht und der umgebende Dampfraum mit Lösemittel gesättigt. Jetzt kondensiert durch die Dampfdruckerniedrigung Lösemittel; das Tröpfchen kühlt ab. Dies erfolgt so lange, bis der Temperaturunterschied dem Unterschied im chemischen Potential entspricht, oder:

$$K \cdot \Delta T_{\text{mess}} = RT \cdot \frac{C}{M} \quad \text{mit} \quad K = \frac{\rho \cdot \Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}} \cdot M}$$

Diese Gleichung ist noch nicht zu benutzen, da durch den Wärmefluss aus der Unterlage sich das Tröpfchen wieder aufwärmt. Es kommt zu einem stationären Gleichgewicht:

$$\frac{K}{K_e} \cdot \Delta T_{\text{mess}} = RT \frac{C}{M} \quad \frac{K}{K_e} \text{ Systemkonstante}$$

Da die Wärmeleitkorrektur  $k_E$  praktisch nicht berechnet werden kann, eicht man ein Dampfdruckosmometer mit dem jeweiligen Lösemittel mit verschiedenen Komponenten bekannter Molmasse.

Tabelle: Ungefähre Arbeitsbereiche der wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Molmassen. A = Absolutmethode, R = Relativmethode, E = Äquivalentmethode, n = Zahlenmittel, w = Massenmittel, v = Viskositätsmittel

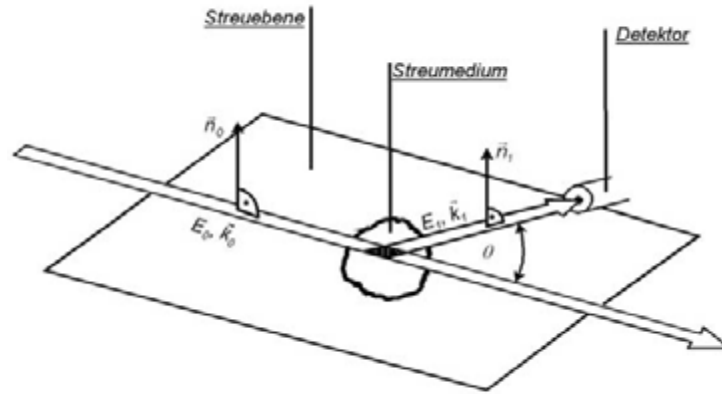
Methode	Typ	Mittelwert	Bereich in g/mol
Ebullioskopie, Kryoskopie, isotherme Destillation	A	n	< 20 000
Endgruppenbestimmung	E	n	< 20 000
Dampfdruckosmetrie	A	n	< 50 000
Lichtstreuung,        statische dynamische	A	w	> 10
	R	(z)	< 10 000 000
Röntgenkleinwinkelstreuung	A	w	> 100
Sedimentationsgleichgewicht , im Dichtegradienten	A	w, (z)	< 1 000 000
	A	w	> 50 000
Komb. Sedimentation und Diffusion	A	verschiedene	> 1 000
Viskosimetrie verdünnter Lösungen	R	v	> 100
Ausschlusschromatographie	R	verschiedene	> 1 000

### Die Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist die wohl wichtigste Absolutmethode in der Polymeranalytik. Dies liegt zum einen an der einfachen Verfügbarkeit von Photonen, zum anderen aber an den weitreichenden Möglichkeiten, die diese Methode bietet.

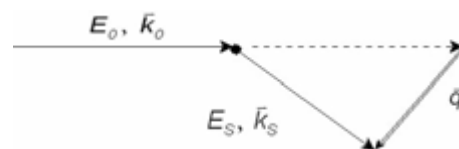
Aus der regulären Analytik sind bereits zahlreiche andere Methoden bekannt, die die Wechselwirkung von Licht und Materie benutzen: dazu kann man die Aufnahme von Absorptions- und Fluoreszenzspektren rechnen, im Allgemeinen die Bestimmung elektronischer Übergänge im Molekül. Die Lichtstreuung dagegen kann mit der Beugung oder Brechung in Bezug gesetzt werden und funktioniert bei jeder Wellenlänge im nichtabsorbierenden Bereich.

Die folgende Abbildung zeigt die typische Geometrie eines Streuexperiments, bei der ein paralleler Lichtstrahl mit der Energie  $E_0$ , dem Wellenvektor  $k_0$  und der Polarisation  $n_0$  auf die Probe trifft und gestreut wird.



Bei der so genannten **statischen** Lichtstreuung interessiert uns nur die Winkelabhängigkeit der Intensität des gestreuten Lichts, über eine mögliche Energieänderung beim Streuprozess wird hinwegintegriert. Man erhält so Aussagen über Struktur der Materie. Bei der **dynamischen** Lichtstreuung wird die Frequenzverschiebung des Lichts beim Streuprozess analysiert und kann so die **Dynamik** der untersuchten Proben charakterisieren. Je nach Art und Lage der Frequenzverschiebung unterscheidet man Raman-Streuung, Brillouin-Streuung und quasielastische Lichtstreuung.

Eine wichtige Größe bei allen Streuprozessen ist der Streuvektor  $q$ , der sich mittels einer einfachen geometrischen Konstruktion ergibt.



$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_c$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\Theta}{2}$$

$q$  ist anschaulich der Impuls, den die Probe beim Streuprozess auf das gestreute Photon überträgt. Im Gegensatz zum Streuwinkel  $\Theta$ , der so von  $q$  ersetzt wird, enthält  $q$  physikalisch direkt die Information und ist direkt in Größeneigenschaften übersetzbar.



## Statische Lichtstreuung

Die Elektrodynamik und die Maxwell'schen Gesetze beschreiben die Intensität des gestreuten Lichts, welches von einer Probe ausgeht, indem das einfallende Licht mit einer gewissen Effektivität einen lokalen Oszillator in der Probe anregt, welcher dann eine Kugelwelle emittiert. Rayleigh berechnete schon 1871 eine Gleichung, die die Streuung von Atomen oder kleinen Molekülen im Vakuum beschreibt.

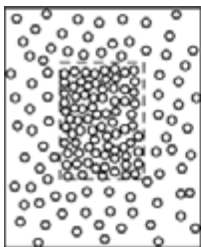
$$R(\vec{q}) \equiv \frac{I(\vec{q})r^2}{I_0} = \frac{8\pi^2}{\lambda^4} F \sum_{k=1}^{\infty} N_K \alpha_K^2 M_K \quad (\text{nicht winkelabhängig})$$

Nach dieser Gleichung ist die auf das einfallende Licht und den Abstand  $r$  normierte Streuintensität proportional zur Teilchenzahl  $N_K$ , zu deren jeweiligen Masse  $M_K$  sowie dem Quadrat der molekularen Polarisierbarkeit  $\alpha_K$ . Weiterhin geht die Energie des Primärlichts mit der vierten Potenz der Frequenz  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  ein.  $F$  ist ein Geometriefaktor, der bei der heutzutage fast generell

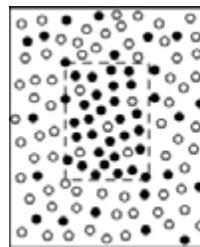
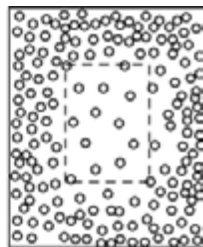
benutzten Strahlenpolarisation senkrecht zur Streuebene  $F = 2$  ist.

Diese Gleichung gilt für Teilchen im Vakuum, aber nicht für Lösungen. Von Beugungserscheinungen wissen wir, dass Streuung im Lösemittel nur dann auftritt, wenn Fluktuationen der Polarisierbarkeit oder, makroskopisch formuliert, Änderungen des Brechungsindex auftreten. Diese haben in einer Lösung zwei Ursachen, nämlich Fluktuationen der Dichte oder der Konzentration. Wir schreiben:

$$\delta n = \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_c d\rho + \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_\rho dc$$



Darstellung der  
Dichtefluktuations



Darstellung der  
Konzentrationsfluktuations

In der Fluktuationstheorie von Einstein und Smolukowski wird beschrieben, wie sich die Änderungen der Polarisierbarkeiten (der Kern der Summe in der Rayleigh-Gleichung) mit thermodynamischen Größen wie der adiabatischen Kompressibilität  $\beta$  und der osmotischen Kompressibilität  $\partial\Delta\mu/\partial c$  verknüpfen lässt. Wir erhalten:

$$R(\bar{q}) = \frac{4\pi^2}{N_L \lambda^4} \left[ \rho n_0^2 \left( \frac{dn}{d\rho} \right)_c^2 RT \cdot \beta + n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)_\rho^2 RT V_0 \frac{c}{\partial\Delta\mu/\partial c} \right]$$

Man kann in verdünnten Lösungen nun in sehr guter Näherung davon ausgehen, dass die Dichtefluktuationen nur vom Lösemittel ausgehen und durch das Gelöste kaum beeinflusst werden. Durch eine unabhängige Messung des reinen Lösemittels und Subtraktion erhalten wir

$$R(\bar{q}) = R(\bar{q})_{\text{LSM}} + R(\bar{q})_{\text{Lösung}}$$

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_L \lambda^4}$$

$$R^*(\bar{q}) = R(\bar{q})_{\text{Lös}} - R(\bar{q})_{\text{LSM}} = K \cdot \left( \frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_\rho^2 \cdot c \cdot RT \cdot \frac{1}{\left( \frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_{\rho, T}}$$

Damit haben wir eine physikalische Messgröße, die Streuintensität, geeignet normiert und mit einer thermodynamischen Größe verknüpft. Für den osmotischen Druck gilt nun (s. o.):

$$\left( \frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_\rho = RT \left( \frac{1}{M} + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 + \dots \right)$$

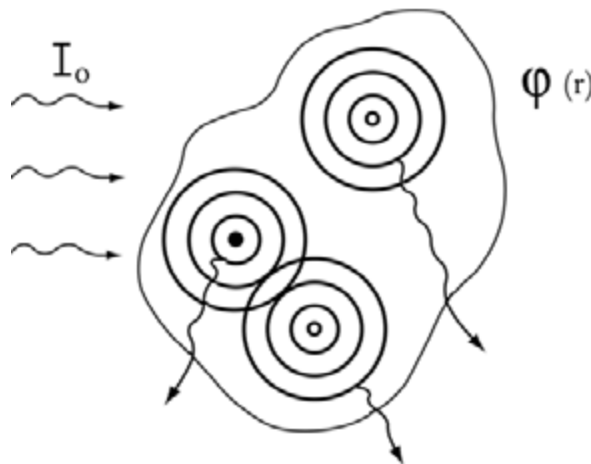
so dass wir als Schlussergebnis erhalten:

$$\frac{K \cdot c}{R^*(\bar{q})} = \frac{1}{M_w} + 2 A_2 c + \dots$$

Ein exaktes Mitführen der Polydispersität der Probe in der Herleitung ergibt auf Grund des  $\alpha^2$ -Terms der Rayleigh-Gleichung, dass man bei der Lichtstreuung ein Gewichtsmittel der Molmasse misst, obwohl der zugrundeliegende Effekt die osmotische Kompressibilität, eine kolligative Eigenschaft, ist. Weiterhin sieht man direkt, dass Osmometrie und Lichtstreuung streng ergänzende Messmethoden sind: während die Osmometrie besonders vorteilhaft kleine Molekulargewichte bestimmt, werden bei der Lichtstreuung große Moleküle gut sichtbar ( $I \sim M$ !), da weniger Moleküle sich besser aufeinander zu drücken lassen).

### Lichtstreuung an großen Molekülen

Die oben stehende Herleitung ist im strengen Sinne nur für Moleküle mit Ausdehnungen  $R \leq \lambda/20$  gültig (so genannte Punktstreuer). Bei größeren Molekülen kommt es zu Interferenzerscheinungen des Streulichts durch Streuung an den verschiedenen Teilen des Moleküls:



Um diesen Effekt beschreiben zu können, formulieren wir eine Ortsdichteverteilung  $\varphi(\mathbf{r})$ , die die "Streudichte" des Körpers beschreibt. Diese lässt sich definieren als

$$\varphi(\vec{r}) \equiv \alpha^2(\vec{r})$$

Zur Beschreibung der Intensität des gestreuten Lichtes im Fernfeld lassen wir nun von jedem Punkt des Streukörpers eine Kugelwelle ausgehen. Da die Intensität (messbar) das Quadrat der elektrischen Feldamplitude (nicht messbar) ist, ergibt sich in komplexer Schreibweise:

$$I(\mathbf{q}) = \int \int_0^{\infty} \alpha(\vec{r}) \alpha(\vec{r}') \exp(i\mathbf{q}(\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r} d\vec{r}'$$

Die doppelte Integration entspricht dabei der Summe über alle Streuzentren, wobei die Integration über  $r$  und  $r'$  der relativen Lage der Punkte zueinander (Phasenlage) gerecht wird. Dieses Integral lässt sich durch die Einführung der so genannten Pattersonfunktion  $P(r)$  vereinfachen, die die Autokorrelationsfunktion der Streudichte repräsentiert (siehe unten) und anschaulich eine Art verschmierte und räumlich gemittelte Version des Streukörpers darstellt. Wir erhalten:

$$P(\vec{r}) = \int_0^{\infty} \alpha(\vec{r}) \alpha(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}'$$

$$I(\vec{q}) = \int_0^{\infty} P(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}$$

Der resultierende mathematische Zusammenhang ist als **Fouriertransformation** bekannt; die winkelhängige Streuintensität  $I(q)$  ist damit nichts anderes als die Fouriertransformierte der Patterson-Funktion.

Wichtig über die formale Mathematik hinaus ist, dass die Fouriertransformation ein lineares Funktional ist, d. h. die Zuordnung eindeutig erfolgt. Im Prinzip kann man daher für alle bekannten Körper zuerst die Autokorrelationsfunktion der Dichte, die Patterson-Funktion, berechnen und diese Größe dann Fourier transformieren. Wir erhalten so z. B. für einige einfache Körper:

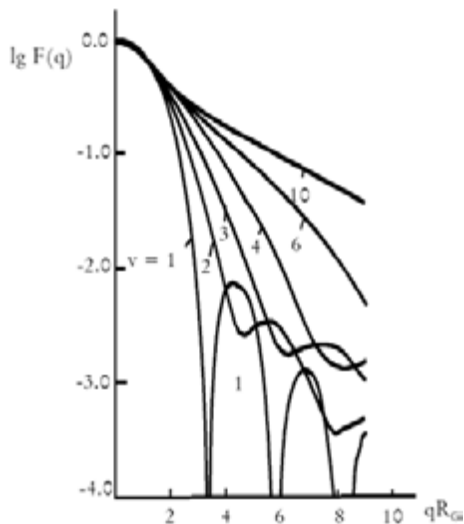
$$\text{Kugel:} \quad P(\vec{q}) = 9 \left( \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)^2 \quad \text{mit } u = R \cdot q$$

$$\text{Gauss-Knäuel:} \quad P(\vec{q}) = 2(e^{-u} + u - 1)u^2 \quad \text{mit } u = r_G \cdot q$$

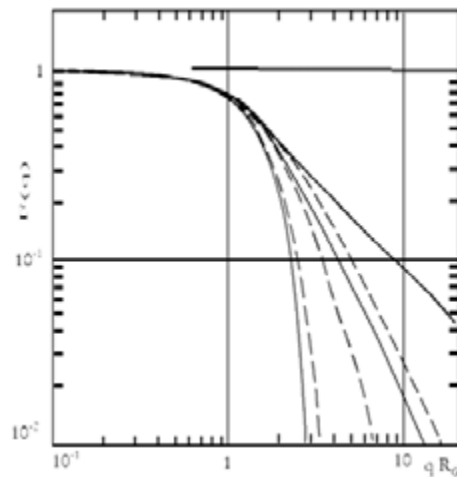
$$\text{Stäbchen:} \quad P(\vec{q}) = \frac{2}{u} \left( \int_0^u \frac{\sin x}{x} dx - \frac{1 - \cos u}{u} \right) \quad \text{mit } u = L \cdot q$$

$$\text{wobei } I(\vec{q}) = M_w \cdot P(\vec{q})$$

Diese funktionalen Abhängigkeiten sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.



Verlauf des Kugelformfaktors. In der Abbildung sind gleichzeitig die Formfaktoren für prolate Ellipsoide mit verschiedenen Achsenverhältnissen  $v = \text{Längsachse/Querachse}$  aufgenommen.



Formfaktoren für Gauß'sche Knäuel, Stäbchen und Kugeln verglichen mit den im Text behandelten Linearisierungen.

Die erste Abbildung zeigt  $P(q)$  (der so genannte **Formfaktor**) von Kugeln und Ellipsoiden verschiedener Exzentrizität; bei der Kugel erkennt man typische Oszillationen. Die zweite Abbildung vergleicht die drei oben stehenden Formfaktoren miteinander. Man erkennt sehr schön, dass bis  $q \cdot r_G \approx 1$  alle Formfaktoren ungefähr gleich sind; erst bei größeren Werten können wir die verschiedenen Molekülformen unterscheiden.

Dies hat zwei Konsequenzen:

- i) Die Lichtstreuung kann bei Teilchen mit  $r_G \leq 50\text{-}100$  nm nur die Größe, nicht aber die Form charakterisieren.
- ii) Eine Virialentwicklung aller Formfaktoren in diesem Bereich ergibt

$$P(\bar{q}) = 1 - \frac{1}{3} r_G^2 q^2 + \mathcal{O}(2)$$

Eine Auftragung der winkelabhängigen Streuintensität gegen  $q^2$  ergibt somit als Anfangssteigung für  $q^2$  gegen 0  $\left(\frac{1}{3} \cdot r_G^2\right)$ .

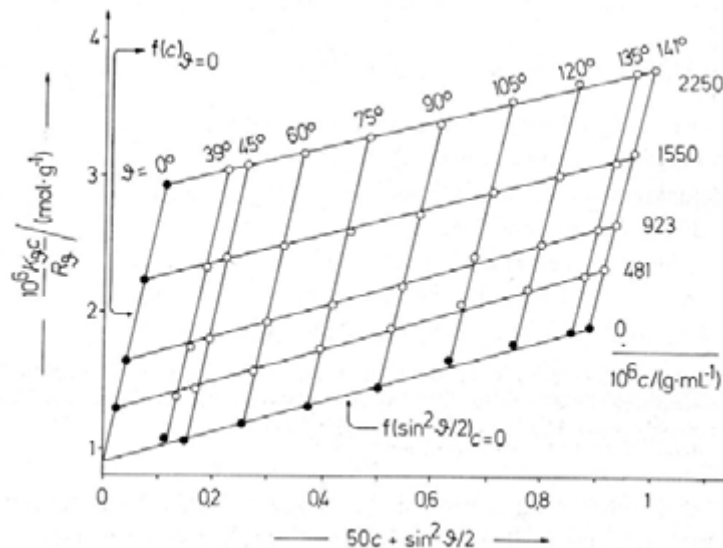
Fassen wir zum Schluss nochmals alle Abhängigkeiten der Lichtstreuung zusammen, so erhalten wir die so genannte Zimm-Gleichung:

$$\frac{K \cdot c}{R(\bar{q})} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \frac{1}{3} \langle r_G^2 \rangle_z q^2 \right] + 2A_2 c$$

Aus einem Lichtstreuendiagramm, der Messung der Streuintensität bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Streuwinkeln, kann somit dreierlei Information erhalten werden:

- 1) Aus der Extrapolation gegen verschwindende Konzentrationen und den Streuwinkel Null erhält man  $M_w$ .
- 2) Aus der Konzentrationsabhängigkeit bei  $q$  gegen 0 der  $A_2$ -Wert, ein Maß für die Lösemittelgüte.
- 3) Aus der Winkelabhängigkeit bei  $c$  gegen 0 den Trägheitsradius der streuenden Struktur.

Die Auswertung erfolgt somit in einem so genannten Zimm-Diagramm:



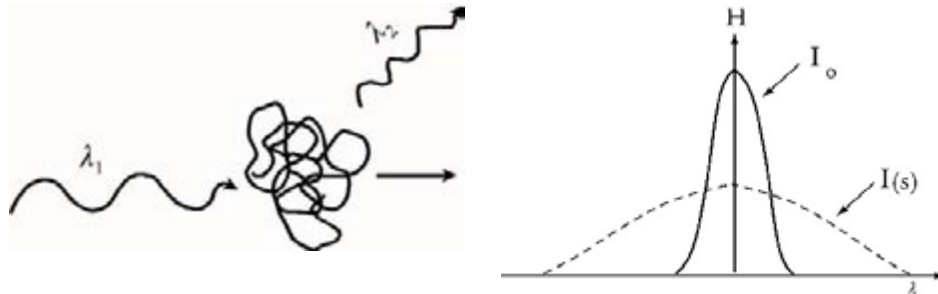
Zimm-Diagramm eines Poly(vinylacetat)es in Butanon bei 25 °C (nach H.-G. Elias)

### Dynamische Lichtstreuung

Wie schon oben erwähnt, tritt bei der dynamischen Lichtstreuung eine Änderung der Wellenlänge des Streulichts im Vergleich zur eingestrahlten Wellenlänge ein. Die Frequenzverschiebung ist allerdings im Regelfall sehr klein und kann im günstigsten Fall mit geeigneten Monochromatoren aufgelöst werden.

Bei dem in der Polymeranalytik am meisten interessierenden Verfahren, der quasielastischen Lichtstreuung, ist die mittlere Energie nicht verschoben, die Frequenzverteilung ist nur

verbreitert. Dies liegt daran, dass sich die Moleküle während des Streuprozesses bewegen und sich dadurch die Lichtwellenlänge des gestreuten Lichts ändert, analog zu dem aus der Akustik bekannten Dopplereffekt.



Diese Frequenzverschiebung ist für Polymere jedoch außerordentlich klein; so kommt man für typische Polymere auf eine Verbreiterung von ca. 1-100 kHz, die Frequenz des Lichtes liegt jedoch im Terahertzbereich. Die Verbreiterung von  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  relative Linienbreite ist damit im Frequenzraum nicht zu beobachten.

Hier bedient man sich dann erfolgreich eines Theorems aus der klassischen Mechanik, nach dem das Frequenzspektrum  $I(\omega)$  und eine zeitliche Relaxation  $C(t)$  nur zwei Seiten ein und desselben physikalischen Sachverhalts sind und sich wiederum durch eine Fouriertransformation ineinander umrechnen lassen.

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp(i\omega t) dt$$

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega$$

Die formale Struktur der Fouriertransformation ist nun derart, dass die Parameterräume reziprok zueinander angeordnet werden, d. h. kleine Frequenzverbreiterungen führen zu langsamen Relaxationsfunktionen. Im Zeit-Raum ist damit die quasielastische Linienverbreiterung durch Polymere beobachtbar.

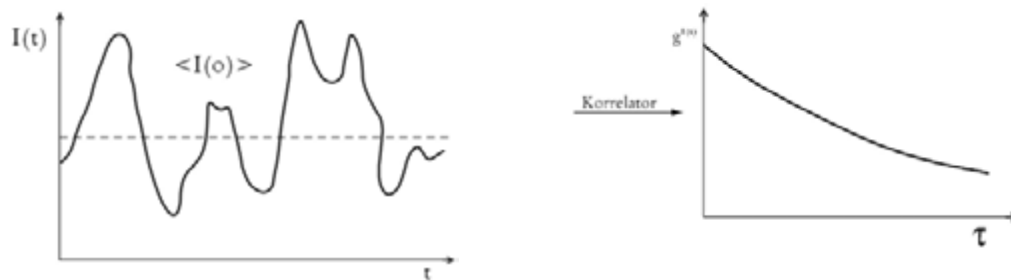
Die Relaxationsfunktion könnten wir messen, indem wir die Polymerlösung durch den Sprung eines physikalischen Parameters stören und die Rückkehr in das Gleichgewicht bestimmen. In der Praxis ist jedoch selbst das zu aufwendig. Man benutzt vielmehr das so genannte

**Dissipations-Fluktuations-Theorem**, nach dem wir die Systemrelaxation auch bestimmen können, indem wir das statistische Rauschen des Systems analysieren.

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\langle I(0) I(\tau) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(Q, t') \cdot I(Q, t' + \tau) dt'$$

$$g^{(1)}(\tau) = \sqrt{\frac{g^{(2)}(\tau) - \langle I(0) \rangle^2}{\langle I(0) \rangle^2}} \quad \text{Siegert Relation}$$

Die Relaxationsfunktion entspricht dabei der so genannten **Autokorrelationsfunktion** (die der Lichtamplitude), die sich aus der messbaren Autokorrelationsfunktion der Intensität mittels der **Siegert-Relation** berechnen lässt.



Die Messvorschrift ist - unabhängig von der scheinbaren Komplexität der Mathematik - einfach: wir messen einfach sehr genau die zeitliche Abhängigkeit der Lichtintensität und geben die Werte in ein Gerät, einen so genannten **Korrelator**, der oben stehendes Integral in eine feine Summe umwandelt und numerisch berechnet.

Die Autokorrelationsfunktion macht dabei eigentlich etwas sehr Anschauliches: sie bestimmt die "Erhaltungsneigung" einer zeitlich fluktuierenden Größe, indem sie die Funktion um eine Zeitspanne  $\Delta t$  verschiebt und die Werte miteinander vergleicht. "Steife" Funktionen, also langsam fluktuierende Funktionen, haben dann ähnliche Werte als flexible Funktionen, das mittlere Produkt ist größer. So wird durch das Durchfahren verschiedener  $\Delta t$ 's aus einer Fluktuationskurve eine monoton abfallende Funktion, die der Relaxationsfunktion entspricht.

Um jetzt quantitativ den Kurvenverlauf beschreiben zu können, kehren wir aus dem Streu- und Zeitraum zurück und formulieren hier die der zeitlichen Korrelationsfunktion entsprechende Größe, die so genannte **van-Hove-spacetime-Autokorrelationsfunktion**. Sie beschreibt die zeitliche Erhaltungsneigung der Ortsdichtefunktion, in anderen Worten: die Beweglichkeit der



Teilchen.

Befindet sich ein Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  an einem Ort  $r$  (Annahme oder Definition von  $r$ ) und diffundiert das Teilchen, so brauchen wir nur das zweite Fick'sche Gesetz zu lösen und erhalten für die van-Hove-Funktion:

$$\bar{G}_s(\bar{R}, 0) = \delta(\bar{R})$$

Diffusion, zweites Fick'sches Gesetz  $\frac{\partial G}{\partial t} = D \cdot \Delta G$

$$\Rightarrow \bar{G}_s(\bar{R}, t) = \left(\frac{2\pi\sigma^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left(\frac{-3R^2}{2\sigma^2}\right) \text{ mit } \sigma^2 = 6Dt$$

Zur Umrechnung in die gewünschte zeitliche Autokorrelationsfunktion der Streuintensität brauchen wir jetzt nur noch die van-Hove-Funktion fourierzutransformieren (die van-Hove-Funktion verhält sich dabei wie die Patterson-Funktion). Als besonderen Trick transformieren wir gleich das ganze zweite Fick'sche Gesetz, welches sich durch gewisse Regeln der Funktionalalgebra im Streuraum viel einfacher lösen lässt.

$$g^{(1)(q,t)} = \int_0^\infty G_s(\bar{R}, t) e^{iq\bar{R}} d\bar{R}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial g^{(1)}(q,t)}{\partial t} = -q^2 \cdot D \cdot g^{(1)(q,t)}$$

$$g^{(1)(q,t)} = B \cdot \exp(-q^2 Dt)$$

Wir erhalten demnach unter Annahme diffusiver Prozesse als Korrelationsfunktion eine Exponentialfunktion, deren charakteristische Zeitkonstante mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft ist. Aus diesem kann wiederum durch die **Stokes-Einstein-Gleichung** der hydrodynamische Radius  $r_H$  einer reibungsäquivalenten Kugel berechnet werden.

$$D = \left(\frac{k \cdot T}{6\pi\eta_s \cdot r_H}\right)$$

Im Experiment kann durch Fitten der Exponentialfunktion nicht nur eine Aussage über die mittlere Größe getroffen werden, sondern auch durch die Anpassung der "Durchbiegung" die Verteilungsbreite des Polymers recht präzise abgeschätzt werden (Summe von Exponentialfunktionen).

### Vergleich der verschiedenen Radien

Mit den verschiedenen Verfahren der Polymeranalytik lassen sich bis jetzt drei verschiedene Radien bestimmen:

- der viskosimetrische Radius  $r_\eta$  (aus der Viskosimetrie)
- der Trägheitsradius  $r_G$  (aus der statischen Lichtstreuung)
- der hydrodynamische Radius  $r_H$  (aus der dynamischen Lichtstreuung)

Obwohl  $r_\eta$  und  $r_H$  beide unter der Annahme hydrodynamisch äquivalenter Kugeln berechnet werden, sind beide nicht notwendigerweise gleich. Dies liegt daran, dass die Viskosimetrie im wesentlichen auf einer Rotationsbewegung beruht, während für die Diffusion eine Translationshydrodynamik verantwortlich ist. Dies führt dazu, dass sich der Quotient für verschiedene Strukturen wie folgt benimmt:

$$\text{Stäbchen: } \frac{r_\eta}{r_H} \approx 1,3$$

$$\text{Gauß-Kette } \frac{r_\eta}{r_H} \approx 1,1$$

$$\text{Kugel } \frac{r_\eta}{r_H} \approx 1,0$$

Für die Relation von  $r_\eta$  und  $r_G$  existieren historisch verschiedene Ansätze. So führte Flory in der Frühzeit den so genannten Durchspülungsparameter  $\Phi'$  ein, der wie folgt definiert ist

$$\Phi' = \frac{[\eta] \cdot M_w}{r_G^3}$$

Von der numerischen Größenordnung sowie dem Zahlenwert ist  $\Phi'$  jedoch relativ nichtssagend. Eine einfache Umformung ergibt das schon oben erwähnte charakteristische Verhältnis.

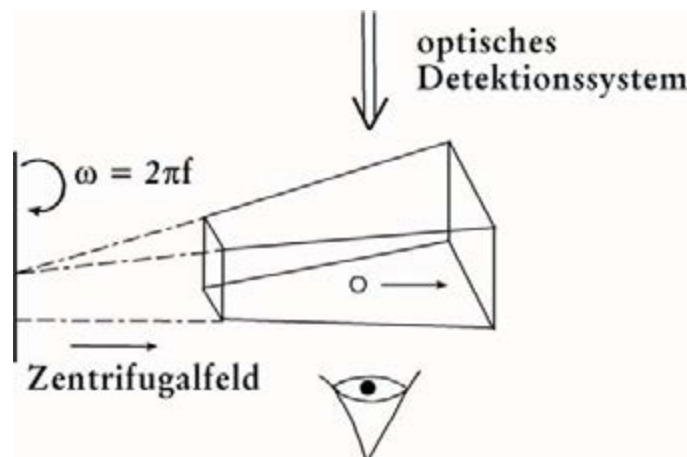
$$\frac{r_G}{r_\eta} = \left[ \frac{10\pi N_L}{3 \cdot \Phi'} \right]^{1/3}$$

$r_G/r_\eta$  kann über oben stehende Quotienten in  $r_G/r_H$  umgerechnet werden, ist anschaulich ein Wert um die 1 und ist in der Aussage äquivalent der Bestimmung von  $\Phi$ .

### Ultrazentrifugation

Die analytische Ultrazentrifugation (AUZ) ist eine klassische Technik der Polymer- und Kolloidanalytik. Sie wurde Ende der 20er Jahre von Svedberg entwickelt, der sich für die Beobachtung des Sedimentationsvorganges interessierte. Ursprünglich wurde die AUZ für die Teilchengrößenanalytik verwendet, dann aber schnell zur Charakterisierung vor allem von Biopolymeren eingesetzt. Mit der AUZ wurde historisch der Nachweis erbracht, dass Polymere Riesenmoleküle sind und keine Aggregate aus kleineren Molekülen. Der Boom der Technik war in den 60er Jahren, vor allem in der Biophysik (ca. 2000 Geräte weltweit) wo sie zur Absolutbestimmung der Molmasse und der Zusammensetzung bzw. des Assoziationsverhaltens von Biopolymeren eingesetzt wurde. In den 70er Jahren wurde die Technik durch Methoden wie Lichtstreuung oder GPC weitgehend verdrängt. Seit Anfang der 90er Jahre findet nach Einführung einer modernen AUZ eine Renaissance der Methode statt. Vorteile der AUZ sind die Möglichkeit, die Probe ohne stationäre Phase zu fraktionieren; so dass selbst komplizierte Mischungen analysiert werden können sowie die Möglichkeit, mit verschiedenen Basistechniken komplementäre Informationen über die Probe zu erhalten.

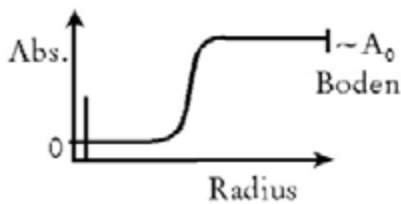
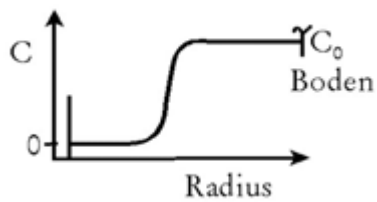
#### a) Messanordnung



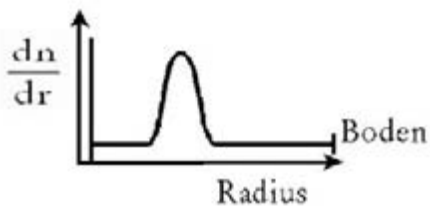
Mit einer AUZ können Rotationsgeschwindigkeiten bis zu 60.000 RPM (300.000-fache Erdbeschleunigung) erreicht werden. Die Probe befindet sich in einer sektorförmigen Messzelle im Rotor (Vermeidung von Konvektionen). Der Sedimentationsvorgang kann mit verschiedenen optischen Detektionssystemen beobachtet werden. Moderne Maschinen sind mit computer-gesteuerten on-line Detektionssystemen ausgestattet. Durch getriggerte Lichtquellen/Detektoren wird die Verwendung von Mehrlochrotoren bis zu 8 Löchern möglich.

b) Optische Detektionssysteme

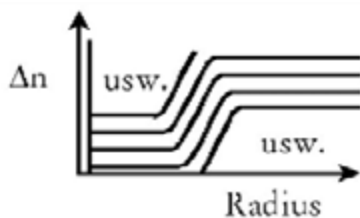
Konzentrationsgradient während der Sedimentation:



UV/Vis Absorptionsoptik  
Detektion über Absorption



Schlierenoptik  
Detektion über Brechungsindex



Rayleigh Interferenzoptik  
Detektion über Brechungsindex

### c) Elementare Theorie der Ultrazentrifugation

Für die Transportvorgänge in der Ultrazentrifugenzelle lässt sich eine Stromdichte definieren. Diese setzt sich aus dem Transport durch Sedimentation und Diffusion zusammen.

$$\begin{aligned} J &= c \cdot v \\ J &= J_S + J_D \\ &= c(v_S + v_D) \end{aligned}$$

Die Sedimentationsstromdichte lässt sich aus der Definition des Sedimentationskoeffizienten  $s$  berechnen:

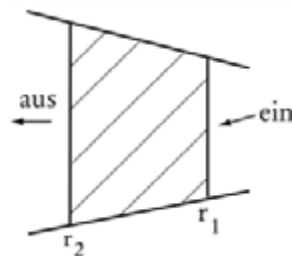
$$v_S = s \cdot \omega^2 \cdot r \Rightarrow J_S = c \cdot s \cdot \omega^2 \cdot r$$

Die Diffusionsstromdichte folgt aus dem ersten Fickschen Gesetz.

$$\begin{aligned} J_D &= -D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right) \\ J &= c \cdot s \cdot \omega^2 \cdot r - D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right) \end{aligned}$$

Für ein Volumenelement in der UZ-Zelle lässt sich eine Massenbilanz aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= (rJ)_{r_1}^{\text{rein}} - (rJ)_{r_2}^{\text{raus}} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{r_2}^{r_1} r \cdot J dr \end{aligned}$$



Division durch  $r dr$  und Bezug auf das Volumenelement  $dm/v = dc$  liefert nach Umkehren der Integrationsgrenzen

$$-\frac{1}{r} \left[ \frac{\partial(r \cdot J)}{\partial t} \right]_{r_2}^{r_1} = \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_r$$

Einsetzen von  $J = c \cdot s \cdot \omega^2 \cdot r - D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)$  liefert die Lamm'sche Differentialgleichung der Ultrazentrifuge:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = -\frac{\partial}{\partial r} \left( \underbrace{c \cdot s \cdot \omega^2 \cdot r^2}_{\text{Sedimentation}} - \underbrace{D \cdot r \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)}_{\text{Diffusion}} \right)$$

Die Lamm'sche Diff.-Gleichung beschreibt die zeitlichen Konzentrationsänderungen in der Ultrazentrifugezelle und ist nicht exakt lösbar. Es gibt jedoch verschiedene Näherungslösungen. Aus der Lamm Gleichung ergeben sich die 4 verschiedenen Basisexperimente der analytischen Ultrazentrifugation.

#### d) Grundtypen von Ultrazentrifugenexperimenten

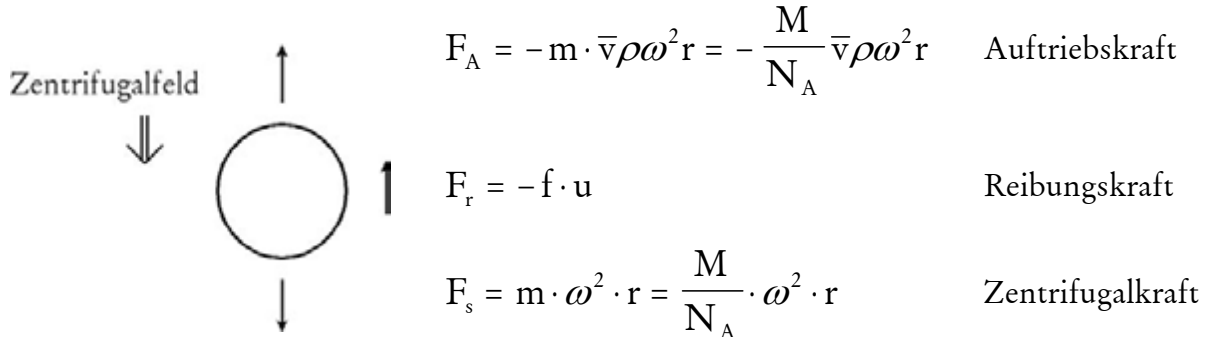
Experiment	Wirksamer Term in Lamm-Gleichung	Kennzeichen
Sedimentationsgeschwindigkeit	Sedimentationsterm überwiegt Diffusions-Term	Hohe Drehgeschwindigkeit
Überschichtungsexperiment zur Bestimmung von D	Nur Diffusionsterm wirksam	Überschichtungszelle, niedrige Drehzahl
Sedimentationsgleichgewicht	Sedimentations- und Diffusionsterm wirksam/Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion	Moderate/niedrige Drehzahl
Dichtegradientenexperiment (Spezialfall von Sedimentationsgleichgewicht im Dichtegradienten)	Sedimentations- und Diffusionsterm wirksam/Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion	Mittlere bis hohe Drehzahl, lokal unterschiedliche Dichte

#### e) Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment

Beim Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment werden hohe Zentrifugalfelder durch hohe Drehzahlen erzeugt, so dass die Sedimentation die Rückdiffusion überwiegt. Die Beobachtung der zeitlichen Wanderung der Sedimentationsfront liefert direkte Aussagen über die Homogenität der Probe. Eine monodisperse Probe hätte ein stufenförmiges radiales Konzentrationsprofil bei Vernachlässigung der Diffusion. Weiterhin können aus diesem Experiment der Sedimentations-

und Diffusionskoeffizient, hydrodynamische Radien, Molmassen- und Teilchengrößenverteilung erhalten werden.

Für ein Teilchen im Zentrifugalfeld gilt:



$\bar{v}$  = part. spez. Volumen des Teilchens

$\rho$  = Dichte LM

$f$  = konzentrations- und gestaltabhängiger Reibungskoeffizient

Nach sehr kurzer Zeit ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Teilchens konstant und es herrscht Kräftegleichgewicht.

$$F_s + F_r + F_A = 0$$

$$\frac{M}{N_A} \underbrace{(1 - \bar{v} \rho)}_{\text{Auftriebsterm}} \omega^2 r - f \cdot u = 0$$

Der Sedimentationskoeffizient  $s$  ist definiert als:

$$S \equiv \frac{u}{\omega^2 r} = \frac{M(1 - \bar{v} \rho)}{N_A D} \quad \text{mit} \quad u = \frac{dr}{dt} \quad s = \frac{\ln(r / r_m)}{\omega^2 t}$$

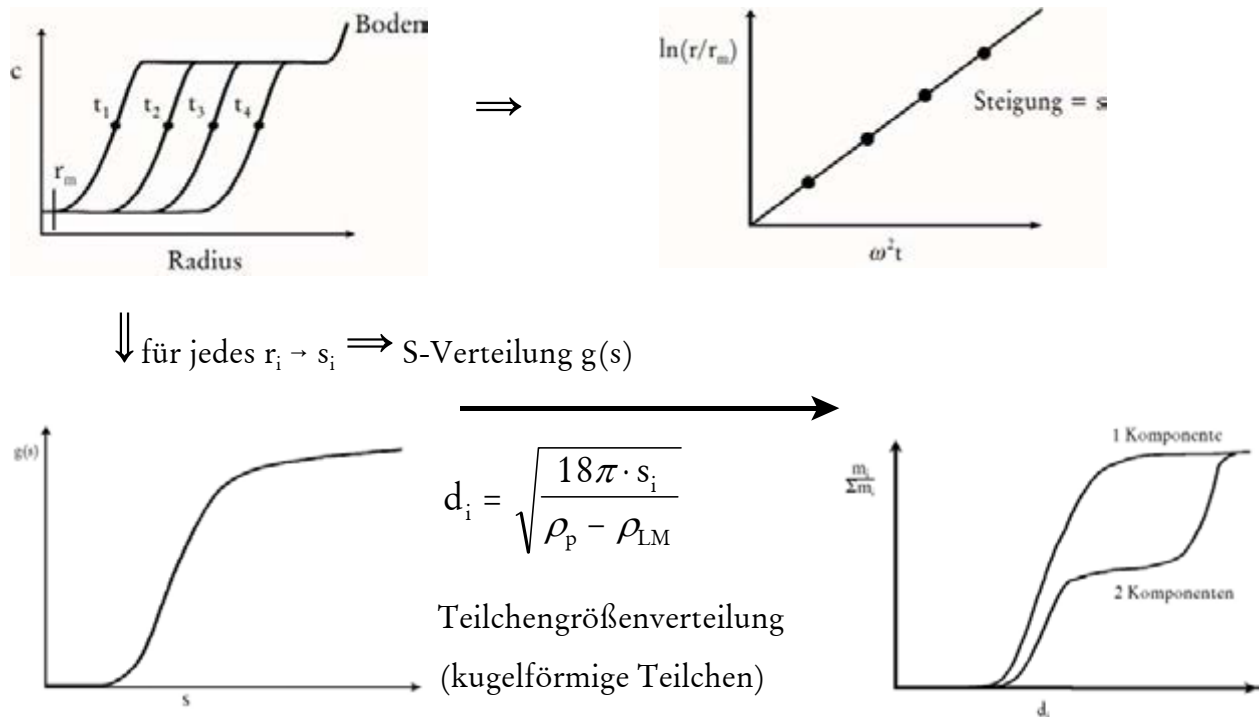
$s$  wird in Svedberg Einheiten angegeben  $1S = 10^{-13}s$

Mit der Stokes-Einstein Beziehung:

$$f = \frac{RT}{N_A D} \quad \text{erhält man die Svedberg-Gleichung} \Rightarrow \quad M = \frac{sRT}{D(1 - \bar{v} \rho)}$$

Wenn  $D$  bekannt ist (Lichtstreuung, Feld-Fluss-Fraktionierung oder Ultrazentrifugation), ist damit die Molmasse zugänglich.

Typisches Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment:



#### f) Sedimentationsgleichgewichtsexperiment

Beim Sedimentationsgleichgewichtsexperiment werden relativ niedrige Zentrifugalfelder angewandt, so dass die Sedimentation in der Größenordnung der Rückdiffusion liegt. Dadurch erfolgt signifikante Diffusion, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion einstellt. Das typische radiale Konzentrationsprofil im Sedimentationsgleichgewicht ist eine Exponentialfunktion oder eine Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen. Das Sedimentationsgleichgewicht liefert absolute Molmassenmittelwerte ( $M_w$ ,  $M_z$ ,  $M_{z+1}$ , teilweise auch  $M_n$ ), die Molmassenverteilung und bei wechselwirkenden Systemen Stöchiometrie, Gleichgewichtskonstante sowie thermodynamische Parameter.

Im Gleichgewicht verschwindet die Gesamtstromdichte:

$$J = J_s + J_D = 0 \quad \Rightarrow \quad J_s = -J_D$$



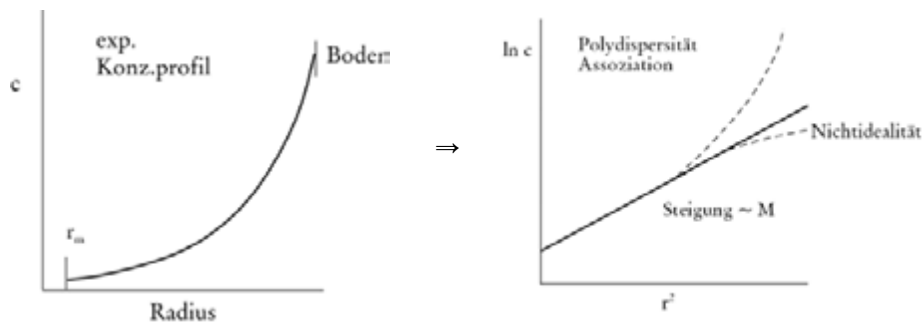
Mit  $J_s = csw^2r$  und  $J_D = -D \frac{\partial c}{\partial r}$  ergibt sich:  $\frac{S}{D} = \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)}{c \cdot \omega^2 r}$

Die Kombination mit der Svedberg-Gleichung liefert die Auswertgleichung für das Sedimentationsgleichgewicht.

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho)\omega^2} \frac{d \ln c}{dr^2}$$

Trägt man  $\ln c$  gegen  $r^2$  auf, so erhält man eine Gerade mit einer Steigung die proportional zur Molmasse ist.

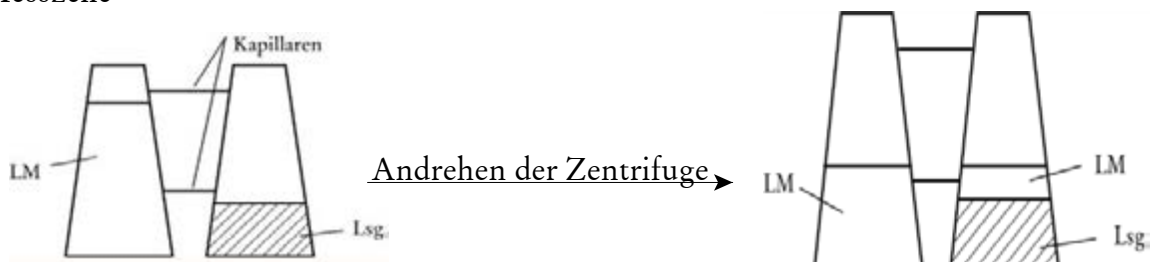
- Typisches Sedimentationsgleichgewichtsexperiment:

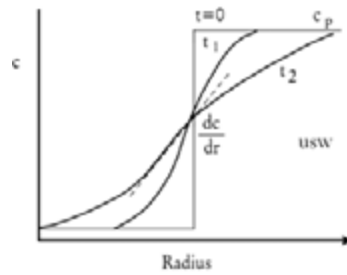


Die exponentiellen Konzentrationsprofile können auch über Modelle angefitet werden, so dass Stöchiometrie, GG-Konstanten etc. bei wechselwirkenden Systemen zugänglich sind.

### g) Überschichtungsexperiment zur Bestimmung von D

Messzelle





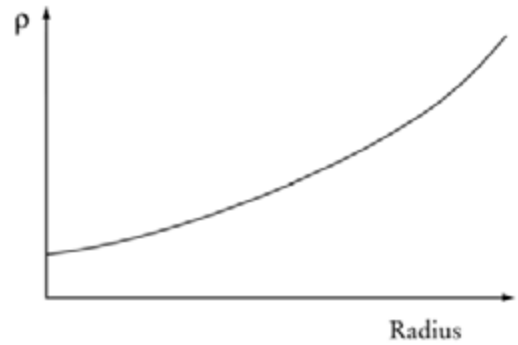
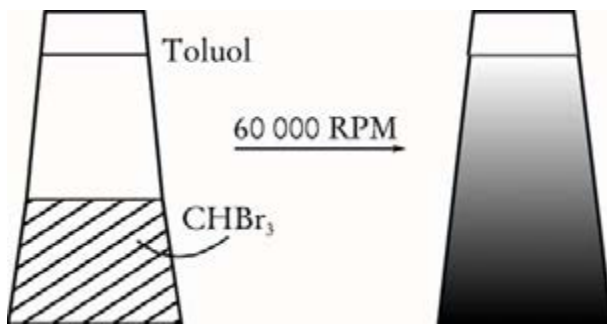
In der Überschichtungszelle wird das Lösemittel auf die Polymerlösung geschichtet. Bei niedriger Drehzahl bildet sich eine scharfe Grenzfläche zwischen LM und Lsg aus. Man beobachtet die zeitabhängige Verbreiterung dieser Grenzfläche durch Diffusion und kann den Diffusionskoeffizienten aus der zeitlichen Verbreiterung berechnen.



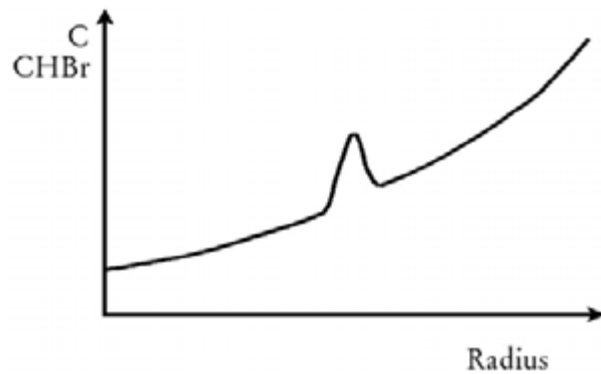
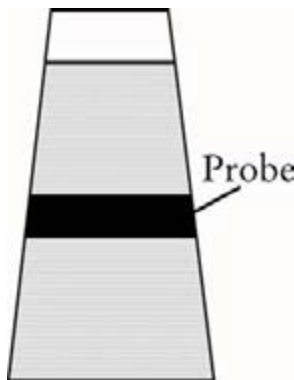
- Nachteil: Aufwendiger als ein dynamisches Streulichtexperiment und oft ungenauer (grafische Auswertung)
- Vorteil: bei heterogenen Proben wird unsymm. Verteilung sichtbar.

#### h) Dichtegradientenexperiment

Der analytische Dichtegradient erlaubt eine Auftrennung der Probe nach ihrer Struktur/Dichte im Bereich von 0,6 - 2,0 g/ml. Der Dichtegradient wird durch Überschichten von 2 LM mit unterschiedlicher Dichte oder Lösen einer Substanz mit hoher Dichte (CsCl, Sucrose etc.) erzeugt. Bei der Ultrazentrifugation lagert sich die dichtere Substanz bevorzugt im Bereich des Zellbodens an. Dadurch wird ein kontinuierlicher Dichtegradient aufgebaut.

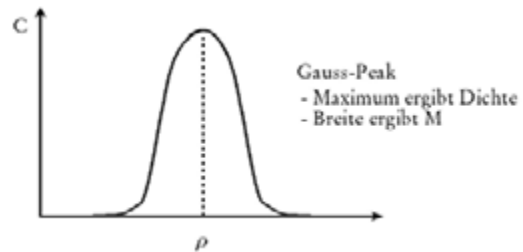


Die Substanz im Dichtegradienten lagert sich an der Position an, wo  $\rho_p = \rho_{LM}$  ist:



Berechnen der Dichte bei r:

$$\rho = \rho_0 + 4,15 \cdot 10^{-10} \omega^2 (r^2 - r_0^2)$$



Es wird eine Markersubstanz der Dichte  $\rho_0$  zugesetzt, die eine Bande bei  $r_0$  liefert.

- Nachteil: Es muss eine geeignete Markersubstanz gefunden werden.

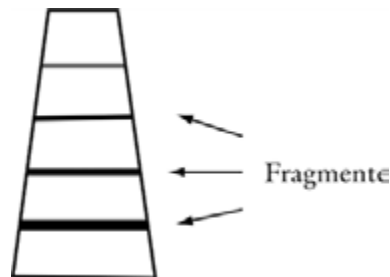
Berechnen der Dichte ohne Marker:

$$\rho = \rho_i + \frac{\omega^2}{2\beta} (r^2 - r_i^2) \quad \text{mit } r_i = \sqrt{\frac{r_m^2 + r_b^2}{2}} \quad \text{für sektorförmige Zellen}$$

Bei  $r_i$  ist die Konzentration =  $c_0$  und damit  $\rho_i = \rho_0$ .

$\beta$  ist eine für verschiedene Gradientenmaterialien tabellierte Konstante.

Der analytische Dichtegradient ist ein exzellentes Verfahren zur Bestimmung struktureller Differenzen (vier Nachkommastellen Genauigkeit der Dichte) und findet häufige Anwendung in der Biochemie (DNA-Fragmentierung). Ein Nachteil ist der hohe Zeitbedarf dieser Messungen.



#### i) Zusammenfassung

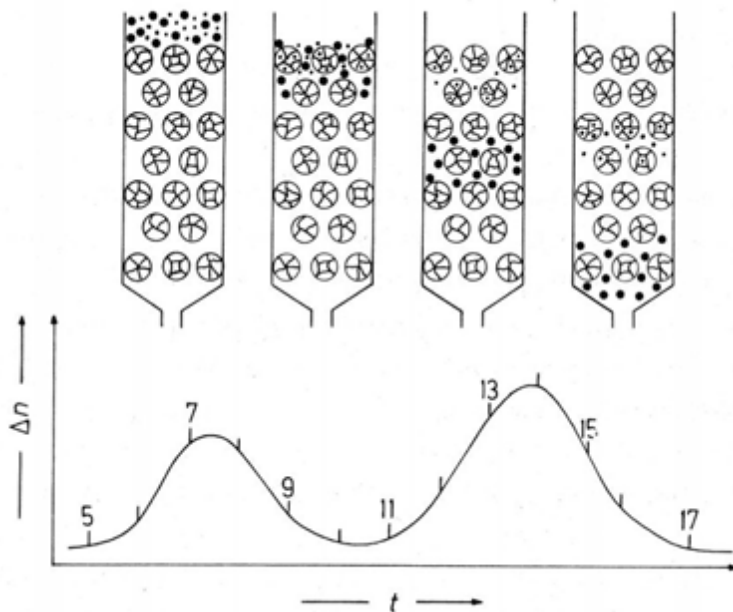
Analytische Ultrazentrifugation ist eine universell anwendbare, fraktionierende und absolute Analysetechnik. Sie kommt bei der Trennung ohne stationäre Phase aus. Die Auftrennung ist durch Wahl der Drehgeschwindigkeit variabel. Mit einer Technik sind durch verschiedene Basisexperimente eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Informationen zugänglich.

Nachteile:

Analytische Ultrazentrifugation ist teuer und apparativ aufwendig. Des Weiteren muss man einen hohen Zeitbedarf bei Gleichgewichtsexperimenten bis zu mehreren Tagen in Kauf nehmen.

### Die Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das wahrscheinlich einfachste, am weitesten verbreiteste und mächtigste Verfahren der Polymeranalytik ist die Gelpermeationschromatographie. Die GPC ist eine Ausschlusschromatographie, d. h., man benutzt keine speziellen Wechselwirkungen zum Trägermaterial, sondern rein geometrische Poreneffekte. Die Abbildung zeigt die generelle Funktionsweise.



Schematische Darstellung der Trennung verschieden großer Moleküle an porösen Trägern und das resultierende SEC-Diagramm bei Messung der Brechungsindexdifferenz von Lösung und Lösemittel als Funktion der Zeit. Die Zahlen geben die Fraktionsnummern an; sie sind proportional dem durchgeflossenen Volumen. Schreiberdiagramme sind seitenverkehrt, da zuerst die niedrigeren Fraktionsnummern erscheinen.

Eine zylindrische Säule wird mit einem porösen Material (poröses Glas, Polymergel) gefüllt. Die Poren sind nun so groß, dass kleine Moleküle oder Polymerteilchen in die Gelteichen eindringen können, großen ist dieses Volumen nicht zugänglich oder ausgeschlossen.

Im Endeffekt verlassen daher die großen Moleküle die Säule zuerst, die kleinen (wegen der vielen Umwege) eluieren später. Dieser Effekt lässt sich auch quantifizieren. Dazu führen wir folgende drei Volumina ein:

$V_e$ : Elutionsvolumen des Polymers, d. h. nach wieviel mL das Polymer austritt,

$V_i$ : Totvolumen, Volumen des Lösemittels zwischen den Kugeln

$V_o$ : Gesamtvolumen an Lösemittel  $V_{\text{Poren}} = V_o - V_i$

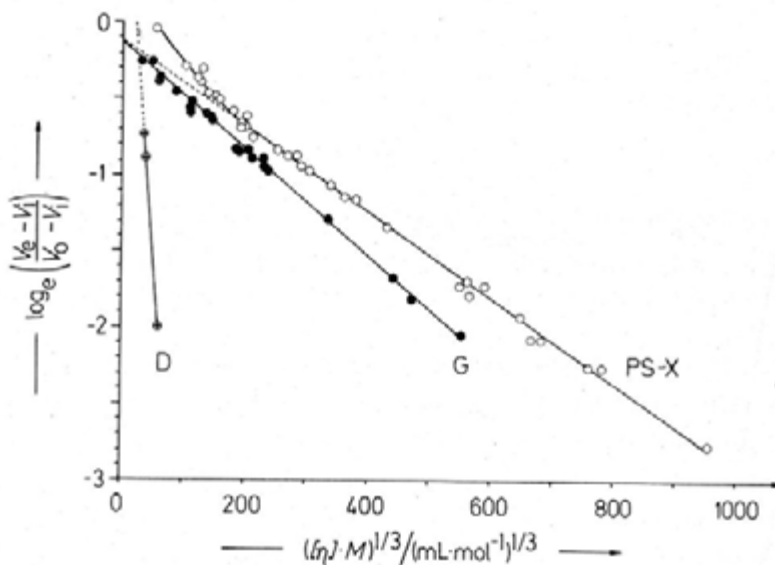
Für die Wahrscheinlichkeit, dass in der Säule ein Polymerfaden in eine Pore eintritt, machen wir jetzt einen Boltzmann-Ansatz. Dabei vergleichen wir einen so genannten chromatographischen Radius des Polymers,  $R_c$ , mit dem mittleren Porenradius des Materials,  $R_p$ , wobei die Eintrittswahrscheinlichkeit analog einer Zustandssumme durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird. Wir erhalten so:

$$V_e = V_i + V_p \exp\left(-\frac{R_c}{R_p}\right)$$

In einer ersten Annahme können wir  $R_c$  durch den oben definierten viskosimetrischen Radius

ersetzen. Nach dem Entlogarithmieren erhält man so:

$$\ln R_C = \ln \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} = - \left( \frac{6}{20\pi N_L} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{R_p} ([\eta] \cdot M_1)^{1/3}$$



SEC-Kalibrierungen nach Gl. (3-195). D = kugelhähnliche Proteine in wässrigen Salzlösungen and vernetztem Dextran (Sephadex G-75; Daten der Abb. 3-23 für Proteine mit bekannter Grenzviskositätszahl); G = Dextrane and Natriumpoly(styrolsulfonate) in 0,2 mol/L Natriumsulfat in Wasser an porösem Glas; PS-X = lineare and kammartige Poly(styrol)e, Poly(styrol)-Poly(methyl-methacrylat)-

Diese logarithmische Abhängigkeit wird im Experiment sehr schön bestätigt, wie obige Abbildung zeigt. Aus der Steigung dieser Kurven ist direkt der mittlere Porenradius bestimmbar, der im gezeigten Fall 15,9 nm beträgt (ein typischer Wert für eine Trennsäule).

Wie aus der Formel ersichtlich, trennt die GPC damit nach dem hydrodynamischen Volumen, d. h. dem Produkt aus  $[\eta]$  und  $M$ . De facto wird daher die GPC im Regelfall als Relativmethode betrieben: man beschafft sich eine Reihe bekannter Standards und stellt eine Eichkurve des Elutionsvolumens gegen die Molmasse auf. So kann dann problemlos ein Polymer der gleichen Art eingeordnet werden. Dabei kann die GPC nicht nur verschiedene Mittelwerte bestimmen, sondern liefert direkt die Verteilungskurve des Molekulargewichts. Außer mit der UZ ist diese Information mit keinem anderen Verfahren erhältlich!

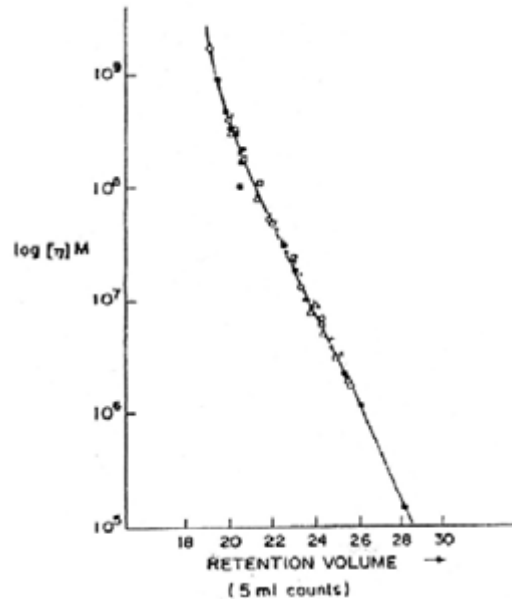
Analysiert man Elugramme Polymere einer Sorte, hat man jedoch mit einer anderen Polymersorte geeicht, weil nur von dieser Standards erhältlich waren, so können die Daten mittels des hydrodynamischen Volumens umgerechnet werden. Man erhält die so genannte Gleichung der universellen Kalibrierung:

$$[\eta_1] M_1 = [\eta_2] M_2$$

$$[\eta_1] = K_1 \cdot M_1^{\alpha_1} \quad [\eta_2] = K_2 \cdot M_2^{\alpha_2}$$

$$\Rightarrow \log M_2 = \frac{1}{1 + \alpha_2} \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{1 + \alpha_1}{1 + \alpha_2} \log M_1$$

Diese Gleichung gilt für unpolare, nicht allzu kompakte Systeme ganz gut, wie folgende "historische" Abbildung zeigt.



Heutzutage kann die GPC nicht nur als Relativverfahren, sondern mit neuartigen Detektoren auch absolut betrieben werden. Dazu gehören der On-Line Viskositätsdetektor sowie eine Vielwinkel-Lichtstreuendetektor. Mit diesen Geräten können fast alle polymeranalytischen Charakteristika einer Probe in einem Chromatographielauf bestimmt werden. Mann nennt diese Kombination auch "integrierte Polymeranalytik".

## Stoffgruppen

Nachdem in dem ersten Teil der Vorlesung generelle Verfahren abgehandelt wurden, sollen jetzt einige Polymerklassen mit sehr speziellen Eigenschaften behandelt werden, die sich auf Grund ihrer Struktur in der Analytik oft abweichen oder sehr komplex benehmen.

### IV. Polyelektrolyte

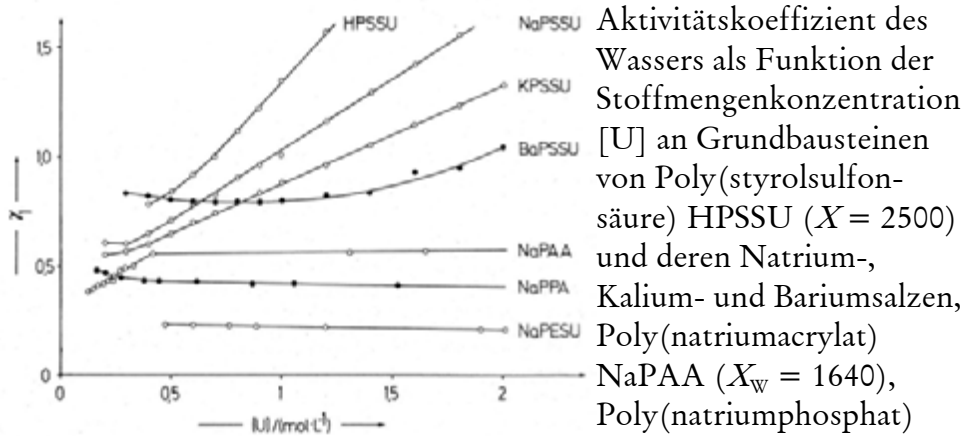
Polyelektrolyte sind Polymere, die entlang ihrer Ketten Ladungen tragen. Sie sind eine weitverbreitete und der Allgemeinheit sehr unterschätzte Stoffgruppe mit besonderen Eigenschaften. Als Beispiele seien Polyethylenimin (Papierherstellung, Flockungsmittel), Polyacrylsäure (Vedicker, Waschmittel, Kinderwindeln), Polystyrolsulfonat, Poly-N-methylpyridin (akademischer Bereich), Poylphosphat, Polydinatriumsilikat (Waschmittel, Baubereich), Alginsäure, Pektinsäure (Biopolymere, Lebensmittel), Proteine und schließlich die DNS (Life) genannt.

Polyelektrolyte wirken in Wasser, einem bekannterweise sehr besonderen Lösemittel. So hat Wasser eine auch im flüssigen Zustand hochgeordnete Struktur mit vielen molekularen Hohlräumen, die durch Erhitzen oder auch gelöste Substanzen verändert werden. So nimmt z. B. die Dielektrizitätskonstante von Wasser beim Erhitzen von 20 °C ( $\epsilon = 81$ ) auf 100 °C ( $\epsilon = 55$ ) ungewöhnlich stark ab. Die gleiche Erniedrigung wird auch durch 1 %ige Zugabe spezieller Polyelektrolyte erreicht.

Ein anderes Beispiel: der Aktivitätskoeffizient von Wasser kann z. B. über elektrochemische Methoden bestimmt werden. Bei der Zugabe aliphatischer Polyelektrolyte nimmt dieser Wert auf Grund von Hydrathüllen und wie bei "normalen" ionischen Lösungen ab. Löst man einen aromatischen Polyelektrolyt, so wird dieser Effekt bei einer bestimmten Konzentration überkompensiert, und die Aktivität wird größer als 1. (siehe Bild unten).

Die Folge einer solchen Aktivierung des Wassers für chemische Reaktionen oder die Biochemie ist leicht vorzustellen.





Der osmotische Druck von Polyelektrolytlösungen als kolligative Eigenschaft verhält sich ebenfalls nicht wie der eines ungeladenen Polymers. Aus dem Tatbestand, dass jedes Polymermolekül mit  $Z$  Ladungen auch  $Z$  Gegenionen mitführt, die als Teilchen mitgezählt werden müssen, erhalten wir:

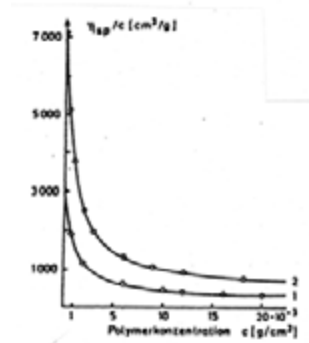
$$\frac{\pi}{C_1} = RT \left( \frac{Z+1}{M_1} + \frac{Z^2 C_1}{4 M_1^2 C_S} + \dots \right)$$

Der zweite Term dieser Gleichung, der dem zweiten Virialkoeffizienten entspricht und die zwischenmolekulare Wechselwirkung beschreibt, wird **Donnan**-Term genannt und entspricht der Wechselwirkung der Ionenwolken. Wir lernen hier als entscheidenden Parameter die Größe  $C_p/C_s$  kennen, d. h. das Verhältnis von Polymer- zu Fremdsalzkonzentration (z. B. NaCl). Durch die Zugabe niedermolekularer Fremdsalze können also die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten abgeschirmt werden.

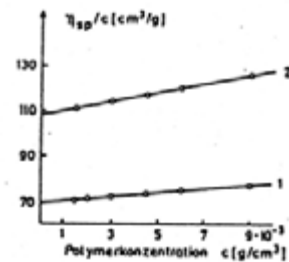
Da die statische Lichtstreuung und Osmometrie beide die osmotische Kompressibilität bestimmen, ist auch die statische Lichtstreuung in ihren Aussagen eingeschränkt. Auch hier können keine Einketteneigenschaften bestimmt werden. Die relevante Größe ist in beiden Fällen vielmehr  $M_w/Z$ , d. h. die mittlere Kettenmasse, die eine Ladung trägt. Dabei zeigt sich im Experiment, dass tatsächlich 80 % aller Ladungen noch an der Kette assoziiert sind ("Manning-Kondensation"), nur 20 % sind tatsächlich frei (d. h. es ergibt sich eine scheinbare Molmasse von 5 x der Monomermasse).

Die Viskosimetrie von Polyelektrolyten zeigt die analogen Besonderheiten. So steigt die intrinsische Viskosität entgegen aller Erwartungen beim Verdünnen stark an; ein Staudinger-Index

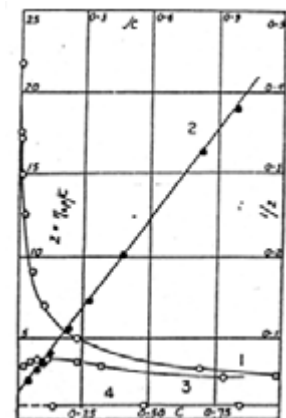
ist so nicht bestimmbar. Zudem ist die intrinsische Viskosität in diesem Bereich ungefähr 100 mal größer als die eines entsprechenden ungeladenen Polymers, wie unten stehende Abbildungen zeigen.



Polyelektrolyt



ungeladenes Polymer



verschiedene Auftra-  
gungen eines PE

Rein empirisch hat sich zur Linearisierung die so genannte **Fouss-Strauss**-Auftragung bewährt, die eine Extrapolation auf verschwindende Konzentrationen erlaubt. Die Größe A entspricht dann dem Staudinger-Index, ohne jedoch seine Bedeutung zu haben.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{\left(1 + B c^{1/2}\right)}$$

Durch die Zugabe von wachsenden Mengen Fremdsalz (Bild ganz rechts, Kurven 3 und 4) kann dieses anormale Verhalten wieder in das reguläre Verhalten überführt werden. Polyelektrolyte können daher bei hohen Salzkonzentrationen regulär mit der Viskosimetrie charakterisiert werden.

Die klassische Interpretation für dieses Verhalten, die sich auch leider noch in vielen Lehrbüchern und Vorlesungen findet, besteht darin, dass die Ionen-Ionen-Abstoßung intermolekular zu einer vollständigen Streckung des Polymerfadens führt. Bei höheren Konzentrationen schirmen sich die Polymerionen gegenseitig ab, und das Molekül faltet sich zu einem Knäuel. Dieser **Knäuel-Stäbchen**-Übergang findet jedoch in dieser Ausprägung nicht statt und ist physikalisch falsch. Zu einer genaueren Betrachtung müssen wir jetzt verschiedene Gleichungen der Elektrostatik wiederholen. So ergibt sich das elektrische Feld von Punktladungen zu (Coulomb-Gesetz):

$$\vec{E} = \text{grad}\Psi_e = \frac{Z \cdot e_0}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r^2} = \frac{z}{\frac{r}{\text{\AA}}^2} \cdot 1440 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$$

Der Boltzmann-Debye-Hückel-Ansatz beschreibt das elektrische Potential  $\Psi$  solcher Punktladungen in der Anwesenheit anderer Ladungen. So ergibt sich für  $\Psi$  bzw. die radiale Ladungsdichte  $\rho$ :

$$\Psi(r) = \frac{z \cdot e_0}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \cdot e^{-\chi R} \quad \chi^2 = \frac{2 e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \cdot I$$

$$\rho(r) = -z_0 e_0 \chi^2 \frac{e^{-\chi R}}{4\pi r} \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \bar{c}_i$$

$\chi^{-1}$ : Abschirmlänge

Entscheidender Bestandteil der Debye-Hückel-Theorie ist die Abschirmlänge  $\chi^{-1}$ , die sich aus der Ionenstärke  $I$  des Elektrolyten berechnen lässt.  $\chi$  beschreibt die Abnahme des effektiven elektrischen Feldes durch die Anwesenheit anderer Ladungsträger. Dabei ist  $\chi$  keineswegs klein, so ist für hochreines Wasser  $\chi = 960$  nm, für Regenwasser  $\chi = 18$  nm und für kalkhaltiges Leitungswasser  $\chi$  immerhin noch 4 nm, liegt also durchaus in den Dimensionen typischer Polymermoleküle.

Für die Betrachtung von Kolloiden oder Polymeren muss nun berücksichtigt werden, dass die Geometrie der Teilchen nicht punktförmig ist. Dazu gibt es zwei Ansätze in den Grenzfällen: die **Manning**-Betrachtung, die für geladene Stäbchen gilt, und die **DLVO**-Theorie (Derjargin, Landau, Verwey, Overbeek), die für Kugeln gültig ist:

$$\text{Manning} \quad \Psi_e = \frac{e^2 (1 - \Psi_0)^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r} \ln \left( 1 - e^{-\chi r} \right)$$

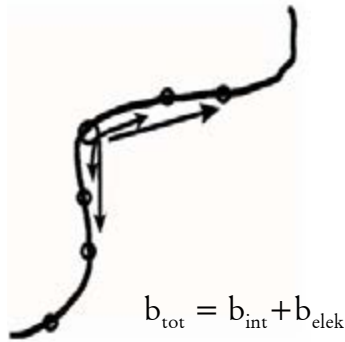
$$\text{DLVO} \quad \Psi_e = \frac{R \Psi_0^2}{2\varepsilon} \ln \left( 1 + \exp^{-\chi r \left( \frac{r}{R} - 2 \right)} \right)$$

$R$  = Radius der Kugel

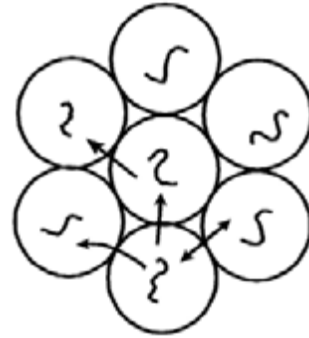
Beide Theorien kennen wieder die Abschirmlänge  $\chi$ .

Die Wirkung dieser Felder ist nun einfach zu erklären und lässt sich in intra- und intermolekulare Beiträge aufspalten.

intra:



inter:

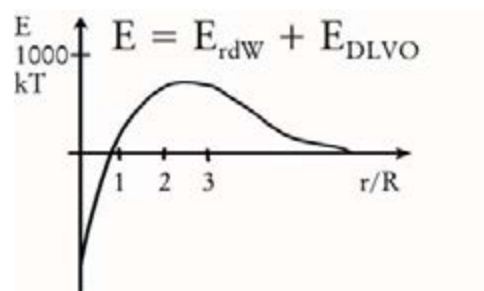
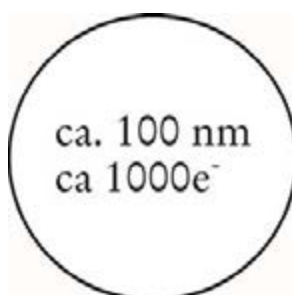


Intramolekular führt die Ionenabstoßung tatsächlich zu einer Kettenstreckung, die neue Persistenzlänge ergibt sich dabei als Summe aus geometrische und elektrostatischer Persistenz. Auf Grund des Verlusts der Konformationsentropie ist dieser Beitrag jedoch kleiner als zumeist angenommen und erstreckt sich nicht über die gesamte Kette.

Intermolekular führt die Abstoßung zur Strukturbildung, analog einem "weichen" Kristall. Die Polymerfäden versuchen, den maximalen Abstand voneinander einzunehmen, und kontrollieren dabei ein Volumen, welches sich jeweils bis auf den halben Weg zum nächsten Nachbar erstreckt. Dies ist der Grund für die hohen intrinsischen Viskositäten. Bei der Zugabe von Salz bricht diese Kontrolle mit zunehmender Konzentration zusammen.

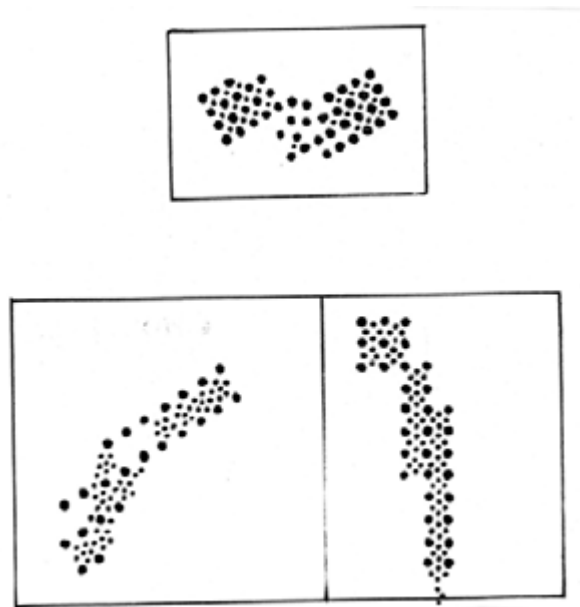
### Geladene Latices

Eine sehr wichtige Klasse an geladenen Polymeren sind die ladungsstabilisierten Polymerdispersionen oder Polymer-Latices. Diese Teilchen haben einen Durchmesser von ca. 100 nm - 500 nm und tragen 100 bis 1000 Ladungen. Die meisten Wandfarben oder wässrigen Klebstoffe, sogar der Pritt-Stift, haben eine derartige Struktur.



Der Grund für die effektive Stabilisierung liegt wieder in der DLVO-Theorie: auch wenn 1000 Ladungen für ein derartig großes Teilchen wenig erscheinen, so sorgen sie für ein repulsives Potential im Bereich von ca. 500 kT. Dem gegenüber steht die thermische Energie von  $1/2$  kT, da dieser Energieinhalt unabhängig von der Teilchengröße ist und auch für Kolloide gilt. Beim gesamten Potential muss dann noch die van-der-Waals-Attraktion berücksichtigt werden, die aber nur bei kleinen Abständen dominiert. Einmal in Kontakt gebracht, gehen zwei Latexteilchen jedoch nicht mehr auseinander. Dies ist die Ursache dafür, dass man Latices irreversibel ausfrieren oder aussalzen kann.

Diese Energiebilanz wird im akademischen Bereich auch benutzt, um für Grundlagenuntersuchungen kolloidale Kristalle oder Mischkristalle zu erzeugen, deren Struktur im optischen Bereich liegt. Die unteren Skizzen sind von zwei ultramikroskopischen Aufnahmen solcher Mischkristalle nachgezeichnet. Zu beachten ist die interessante Fünfersymmetrie des einen Mischkristalls.



## V. Polymere Netzwerke, Vernetzung

Verknüpft man einzelne Polymerfäden, so redet man von Vernetzung, die entstehenden Strukturen heißen Netzwerke. Dabei kann die Verknüpfung über eine chemische Bindung erfolgen (kovalent); die Ketten können aber auch "physikalisch" über gemeinsame Kristallite, dipolare Wechselwirkungen oder ionogen miteinander verbunden sein.

### Gelierung

Vernetzen wir nun die elementaren Ketten, so tritt bei einem gewissen Umsatz makroskopische Gelierung ein: wir wandeln molekulare Strukturen in ein makroskopisch zusammenhängendes Objekt um. Dieser Vorgang wird klassisch durch die so genannte **Flory-Stockmayer-Theorie** der Gelierung beschrieben.

Wir bezeichnen nun den Polymerisationsgrad der Primärkette mit  $\lambda_n$  und  $\lambda_w$ . Der entscheidende Parameter des Vernetzungsprozesses ist die Anzahl an Vernetzungsstellen pro Primärkette  $\Gamma$ , die sich dann als Produkt von  $\lambda_n$  und dem Umsatz  $p$  und der Vernetzungsdichte  $\alpha$  ergibt:

$$\Gamma = p \cdot \alpha \cdot \lambda_n$$

$$\alpha = \frac{f}{2} \cdot \text{Molenbruch Vernetzer}$$

Dabei muss bei der Vernetzungsdichte die Funktionalität der Netzpunkte  $f$  berücksichtigt werden. Gehen wir von einem Netzpunkt 4 Ketten aus (oder 2 hindurch, was dasselbe ist), so ist  $f = 4$ .

Nach Flory (und dem gesunden Menschenverstand) erhalten wir dann zum ersten Mal eine zusammenhängende Struktur, wenn auf 1 Primärkette 1 Netzbrücke kommt, d. h.

$$\Gamma_C = 1 \quad \text{für monodisperse Ketten}$$

$$\Gamma_C = \frac{\lambda_n}{\lambda_w} \quad \text{für polydisperde Ketten}$$

Bei Berücksichtigung der Polydispersität der Primärketten wird dieses Argument leicht modifiziert, da größere Ketten eine höhere Einbauwahrscheinlichkeit zeigen, kleinere nicht involviert werden. Es ergibt sich oben stehendes, kurios anmutendes Resultat, nach dem  $\Gamma_C$  mit

der Polydispersität sinkt und dem Inversen der Uneinheitlichkeit entspricht.




Die Flory-Stockmayer-Theorie berechnet nun nach den Regeln der Kombinatorik das Zahlen- und Gewichtsmittel der entstehenden Strukturen. Sie ergeben sich zu:

$$P_n = \frac{\lambda_n}{1 - \Gamma/2}$$

$$P_w = \frac{\lambda_w}{1 - \Gamma/\Gamma_C}$$

Daraus ergeben sich etliche Folgerungen:

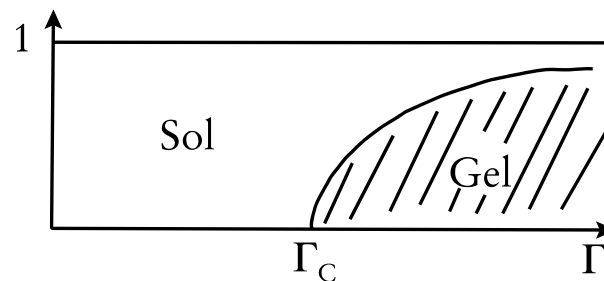
- i) Beim Erreichen der kritischen Vernetzungsdichte (= **Gelpunkt**) nimmt, je nach primärer Polydispersität, das Zahlenmittel maximal um den Faktor 2 zu, während das Gewichtsmittel divergiert.
- ii) Die Struktur einer Vernetzungsreaktion am Gelpunkt weist damit die Polydispersität  $U = \infty$  auf.
- iii) Der Gelpunkt kann in Analogie zu einem Phasenübergang 2. Ordnung formuliert werden. Damit divergiert die Korrelationslänge am Gelpunkt, die entstehenden Strukturen haben fraktale Eigenschaften.
- iv) Faktisch, wie durch das Zahlenmittel deutlich, sind am Gelpunkt jedoch die meisten Ketten noch unvernetzt. die Bildungshäufigkeit verschiedener Strukturen lässt sich aus Poisson-Verteilungen berechnen und ist in folgender Tabelle für verschiedene  $\Gamma$  (oder  $\Gamma_C$ 's) berechnet:

$\Gamma$	 (a)	 (b)	 (c)	$\Sigma$ (1-3)
0.333	0.517	0.241	0.056	0.814
0.500	0.368	0.213	0.062	0.653
1.000	0.135	0.084	0.026	0.254
1.500	0.050	0.023	0.006	0.079

Vernetzt man also ein "gutes" radikalisches Polystyrol ( $U \approx 2$ ), so sind am Gelpunkt noch 37 % der Ketten unvernetzt, 21 % bilden Dimere und 6 % Trimere. Selbst bei fortgeschrittenem

Umsatz wie dem Dreifachen des kritischen Werts sind noch 5 % der Ketten unvernetzt.

v) Summiert man über alle Bildungswahrscheinlichkeiten, so kann man einen Auswaage an molekularen Strukturen (**Sol-Fraktion**) und makroskopischem Netzwerk (**Gel-Fraktion**) berechnen. Diese ist in der folgenden Abbildung angedeutet:



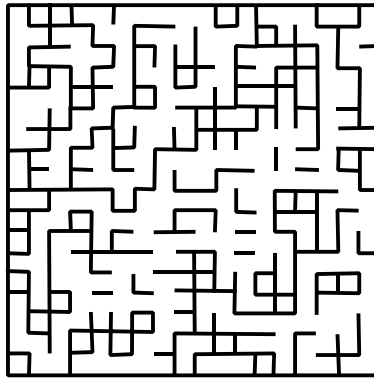
Für Polykondensationen gelten andere Regeln. Hier ist das primäre Molekulargewicht und die Polydispersität wiederum mit dem Umsatz verknüpft. Dadurch vereinfacht sich der kritische Umsatz zu:

$$p_c = \frac{1}{f - 1}$$

Als Kritik an der Flory-Stockmayer-Theorie wird im Allgemeinen ins Feld geführt, dass sie von ihrer mathematischen Struktur her keine Selbstvernetzung oder innere Zyklen kennt. Man weiß jedoch, dass zumindest 10 % aller Netzpunkte in solchen Fehlstrukturen verschwindet. Trotzdem wird die FS-Theorie auf Grund ihrer Einfachheit noch sehr weit verwendet; auch sind ihre Vorhersagen, zumindest bis zum Gelpunkt hin, oft erstaunlich präzise.

Heutzutage hat sich als weiteres Verfahren die **Perkolationstheorie** zur Beschreibung des Gelübergangs bewährt. Dabei werden auf einem Gitter einstellbarer Geometrie und einstellbarer Funktionalität Bindungen (Bond-Perkolation) oder Gitterplätze (Site-Perkolation) besetzt. Der kritische Wert ist dann erreicht, wenn zum ersten Mal eine Struktur entgegengesetzte Enden verbindet. Ein Beispiel für eine zweidimensionale Bond-Perkolation ist in unten stehender Abbildung dargestellt.











Wie schon aus der Abbildung ersichtlich, kennt die Perkolationstheorie innere Zyklen; ihr Problem ist jedoch, dass je nach Gittertyp und Art der Perkolation unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. So kennt die Perkolationstheorie vier verschiedene Werte für  $p_C$  und  $f = 4$  zwischen 0.593 und 0.388; die Flory-Stockmayer-Theorie (= Perkolation auf einem Bethe-Gitter) ergibt 0.333.

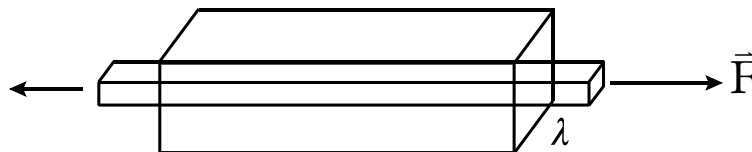
Gitter	f	site	bond
quadratisch	4	0.593	0.500
Diamant	4	0.428	0.388
dreieckig	6	0.500	0.347
kubisch	6	0.311	0.249
Bethe	3	-	0.500
"	4	-	0.333
"	6	-	0.200

Weiterhin zeigt die experimentelle Untersuchung der sich bildenden Strukturen, dass die statische Perkolationstheorie auf einer lokalen Ebene der Chemie und Reaktivität der Vernetzung nicht gerecht wird. Die Strukturen werden, je nach Reaktionsmechanismus der Vernetzung, sehr verschieden und können besser mit dynamischen Perkolationstheorien beschrieben werden. Das untere Bild zeigt nur zur Veranschaulichung einige der entstehenden Strukturen (in zwei Dimensionen).

	Reaction-limited	Ballistic	Diffusion-limited
Monomer-cluster	Eden  $D = 3.00$	Void  $D = 3.00$	Witten-Sander  $D = 2.50$
Cluster-cluster	RLCA  $D = 2.09$	Sutherland  $D = 1.95$	DLCA  $D = 1.80$

### Gummielastizität

Eine der herausragenden Eigenschaften von Netzwerken ist deren Gummielastizität. Ziehen wir an einem Gummifaden, so erzeugen wir mit einer Zugkraft  $F$  eine Dehnung  $\lambda$ .



$$\lambda_x = \lambda$$

$$\lambda_y = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$\lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

Dabei wird der Gummi als inkompressibel angenommen, d. h. eine Dehnung  $\lambda$  in x-Richtung erzeugt einen Schrumpf von  $1/\lambda^{0.5}$  in y- und z-Richtung.

Die Kraft kann dann als Ableitung der freien Energie  $\mathcal{F}$  nach der Länge geschrieben werden:

$$\bar{F} = \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_{T, V} \quad \mathcal{F} = U - T \cdot S$$

Wir nehmen nun für einen Gummi an, dass sich die innere Energie beim Dehnen nicht ändert

und nur seine Entropie modifiziert wird. Einen solchen Körper nennt man entropieelastisch. Dann können wir nach Boltzmann schreiben:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

$$\text{d. h. } \Delta \mathfrak{F}_{el} = - T \Delta S_{el} = - kT (\ln \Omega_0 - \ln \Omega_{def})$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichten Gauß'scher Ketten sind aus dem Random-Walk-Modell bekannt; wir erhalten:

$$d\omega(x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) = \left( \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp\left(-\beta^2(x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)\right) dx dy dz$$

$$\text{mit } \beta = \frac{3}{2 L^2 N_{ij}}$$

Das Netzwerk wird nun aus den einzelnen Netzbögen (= Kette zwischen zwei Netzpunkten) zusammengesetzt. Sind  $\nu$  Netzbögen im Einheitsvolumen, so ergeben sich freie Energie und Kraft zu:

$$\Delta \mathfrak{F}_{el} = k \cdot T \cdot \frac{\nu}{2} \left( \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 - \ln \lambda_x \lambda_y \lambda_z \right)$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1 \text{ (Volumenerhalt)}$$

$$F = \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial L} \right)_{T, \nu} = kT \frac{\nu}{L_0} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Wir erhalten damit eine Gleichung zwischen Spannung (Kraft pro Querschnittsfläche des Gummis) und Dehnung  $\lambda$ , die Proportionalitätskonstante, der Dehnungsmodul, ist eine Art Federkonstante und ergibt sich zu:

$$\boxed{\sigma \equiv \frac{F}{A} = E \cdot \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} \text{ mit } E = \frac{\nu \cdot k \cdot T}{V}$$

Der Dehnungsmodul ist also über eine Art "ideales Gasgesetz" gegeben, wobei die Anzahl der Netzbögen die Rolle der Anzahl an Gasatomen einnimmt. Die Elastizität eines Gummis ist damit der Elastizität eines Gaspolsters vergleichbar!

## Quellung

Die gleichen Formeln sind auch für die Quellung eines Netzwerkes mit einem Lösemittel von Bedeutung. Hier wird allerdings das Netzwerk in alle drei Raumrichtungen gedehnt, wir erhalten für die elastische Kraft:

$$\Delta \mathfrak{F}_l = k \cdot T \cdot \frac{\nu}{2} (3\lambda^2 - 3 - \ln\lambda^3) \quad \lambda = \lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$$

$$\lambda^3 = Q = 1 + n_2 V_2 / V_0$$

$$\Delta \mu = \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} \right)_{T, p, n} + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial n_2} \right)_{T, p} = k \cdot T \cdot \frac{\nu}{V_0} \cdot \left( Q^{-1/3} - \frac{1}{2Q} \right)$$

Die der Quellung entgegengesetzte Kraft ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Lösemittelmolekülen und Monomerbausteinen, die durch die Flory-Huggins-Theorie beschrieben werden kann. Zusätzlich führen wir für  $\nu$  eine Korrektur um die freien Enden durch, indem wir den Quotienten von Netzbogenlänge und primäre Kettenlänge vor Vernetzung ausnutzen.

Wir erhalten:

$$\Delta \mu_{el} = \Delta \mu_{\text{Lösemittel}}$$

$$k \cdot T \cdot \frac{\nu}{V_0} \cdot V_2 \left( Q^{-1/3} - \frac{1}{2Q} \right) = R \cdot T \left[ \ln(1 - Q^{-1}) + Q^{-1} + \chi Q^{-2} \right]$$

Flory-Huggins-Term

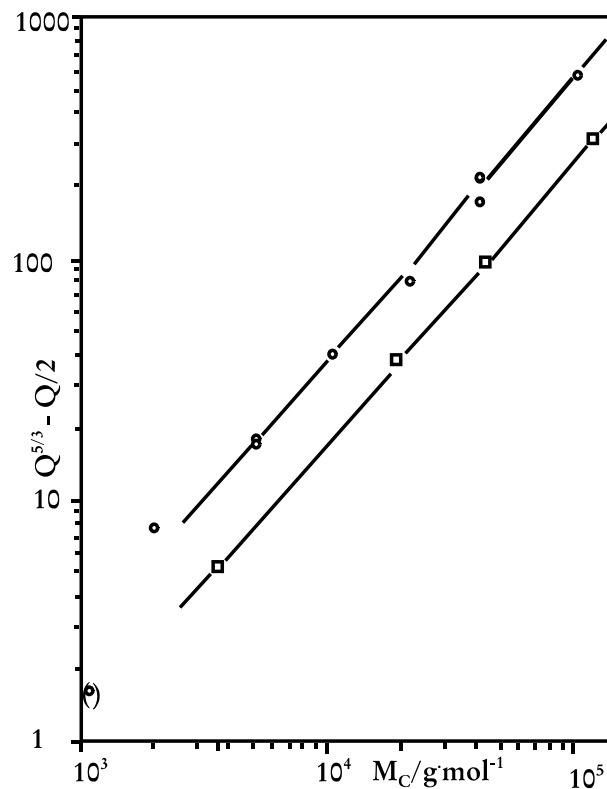
$$\nu = \nu_{\text{tot}} \left[ 1 - \frac{2 M_c}{M_{\text{Lin}}} \right] \quad (\text{Kettenendenkorrektur})$$

$$\Rightarrow \frac{\nu}{V_0} = \frac{1}{\overline{V_2} M_c} \left( 1 - \frac{2 M_c}{M_{\text{Lin}}} \right)$$

Wir erhalten somit als einfachsten Ausdruck die so genannte Flory-Rehner-Gleichung:

$$Q^{5/3} - Q/2 = \left( \frac{V_{sp}}{V_L} \cdot \frac{M_C}{1 - 2 \frac{M_C}{M_{Lin}}} \right) \cdot (0,5 - \chi)$$

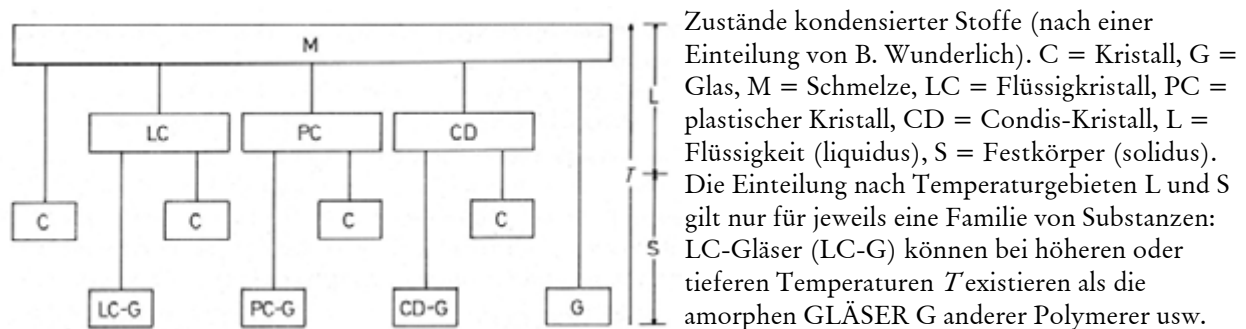
Diese Gleichung wird experimentell oft sehr gut bestätigt, wie folgendes kleines Schaubild zeigt. Das Modell ist dennoch verbesserungswürdig, da es die außen angelegte Deformation **affin** an die konstituierenden Ketten weitergibt. Eine bessere Beschreibung wird mit so genannten nichtaffinen Theorien erreicht, die nach der Knotentheorie noch Teile der Netzwerktopologie berücksichtigen können.



## VI. Der feste Zustand: Gläser, Kristalle, Flüssigkristalle

Bis jetzt wurde sehr viel auf die Konstitution von Polymeren im gelösten Zustand eingegangen. Was aber passiert, wenn wir Polymere in den dichten oder "Bulk"-Zustand überführen, d. h. die Polymere dicht an dicht liegen?

Je nach Polymerbaustein beschert uns dabei die Natur eine Fülle "dichter Zustände", die schön in der Einteilung nach Wunderlich verdeutlicht werden.



Bei hohen Temperaturen gibt es die Analogie zur Flüssigkeit, die polymere Schmelze ("melt") genannt wird. Beim Abkühlen weisen viele Polymere keinen thermodynamischen Übergang mehr auf, sondern erstarren in der gleichen Konformation wie in der Schmelze. Diesen Zustand des Erstarrens in der Unordnung nennt man Glaszustand. Andere kristallisieren, zumindest partiell, in Kristalle ähnlich niedermolekularen Verbindungen. Typisch für Polymere ist jedoch auch ein weites Spektrum an Mischformen zwischen Kristall und Flüssigkeit bekannt, so genannte plastische Kristalle (Translations-, aber keine Rotationsordnung), Condis-Kristalle (conformative disordered, d. h. grobe Translationsordnung, aber Beweglichkeit in der Schichtebene) oder so genannte flüssigkristalline Strukturen (grobe Rotationsordnung, aber sequentieller Wegfall der Translationsordnung).

All diese "Phasen" sollen nacheinander behandelt werden.

### Glaszustand

Der Glasübergang in Polymeren macht sich durch Erstarren im amorphen Zustand bemerkbar und ist wohl am besten durch eine "Glasstufe" in der DSC bestimmbar, d. h. durch ein stufenartiges Ansteigen der spezifischen Wärme  $C_p$  durch einsetzende molekulare Bewegung. Schon bei dieser Bestimmung wird jedoch deutlich, dass es sich nicht um einen Phasenübergang handelt, da zum einen die Lage der Stufe von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, zum anderen eine ausgeprägte Hysterese zwischen Aufheizen und Abkühlen zu beobachten ist.

Fragt man sich nach der Kettenkonformation im polymeren Glas, so kann man diese Frage auch auf die Schmelze abbilden, da sich nur die Kettenmobilität, nicht aber die Struktur am Glasübergang ändert. Dabei gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, wie die Ketten vorliegen können, nämlich "segregiert" oder "penetriert".



Flory hat die Frage für lineare Ketten schon sehr früh mittels mean-field Argumente in die Richtung durchdringender Strukturen beantwortet. Sein Ergebnis war zudem, dass alle Ketten in der Schmelze ideale, d. h. streng Gauß'sche Konformationen aufweisen. Dies wurde 1974 von Kirste experimentell bestätigt. Amüsanterweise gilt dies auf einer globalen Skala auch für Ketten in vielen teilkristallinen und flüssigkristallinen Zuständen.

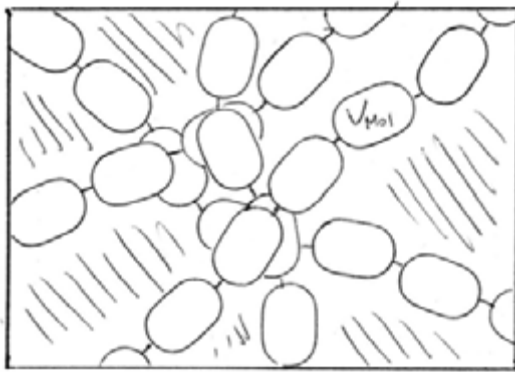
Für andere Dimensionen (z. B.  $d = 2$ , also an Oberflächen) und anderen Kettenstrukturen kann die Entscheidung zwischen segregiert und penetriert nicht so einfach beantwortet werden. Als Grenzesetz der Durchdringbarkeit gilt heutzutage die Relation

$$d_{f1} + d_{f2} \leq d + 1$$

wobei  $d_{f1}$  und  $d_{f2}$  die jeweiligen räumlichen Dimensionalitäten der zu packenden Strukturen sind. Gauß-Ketten können sich in 3d also gerade noch durchdringen.

Die Dynamik von Polymeren in der Nähe des Glasübergangs wird durch ein Divergieren der Schmelzviskosität gekennzeichnet. Aus praktischen Gründen nennt man ein System mit  $\eta > 10^{10}$  pa·s glasartig.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit dem einfachen und empirischen **Modell des freien Volumens** gegeben werden. Dabei wird ein Volumen  $V_0$  mit  $N$  Monomereinheiten des Binnenvolumens  $V_{mol}$  belegt. Das freie, d. h. unbelegte und der Bewegung zur Verfügung stehende Volumen  $V_{frei}$  ergibt sich nun aus der Differenz beider Größen,  $f$  oder das "fractional free volume" ist der relativ zur Verfügung stehende Platz.



N Monomereinheiten im Volumen  $V_0$

$$V_0 = \frac{V_{\text{Ges}}}{N}$$

$$V_{\text{frei}} = V_0 - V_{\text{Mol}}$$

$$f = \frac{V_{\text{frei}}}{V_0}$$

f: "fractional free volume"

Wir machen nun zwei einfache Ansätze:

i) Die Zunahme des freien Volumens beim Aufheizen kann aus dem makroskopischen thermischen Expansionskoeffizienten  $\alpha$  der Schmelze bestimmt werden:

$$f = f_{\text{Glas}} + \alpha_F (T - T_g)$$

ii) Jede dynamische Variable (wie auch die Fluidität  $\eta^{-1}$ ) unterliegt einer Sprungrate  $\omega$ , die sich als Boltzmann-Funktional des für die Bewegung benötigten Sprungvolumens (= Größe der bewegten Einheit) und des tatsächlich vorhandenen freien Volumens schreiben lässt.  $\gamma$  ist dabei ein Korrekturparameter, der einer erhöhten direkten Rücksprungwahrscheinlichkeit Rechnung trägt:

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{\gamma V^*}{V_f}\right) \quad V^*: \text{Sprungvolumen}$$

Nach Einsetzen und Umformen erhalten wir die so genannte **WLF-Gleichung** (nach Williams, Landel und Ferry), die z. B. den hyperbolischen Anstieg der Viskosität bei der Annäherung an den Glaspunkt  $T_g$  ganz erstaunlich gut beschreibt:

$$\ln \eta = \ln \eta(T_g) - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

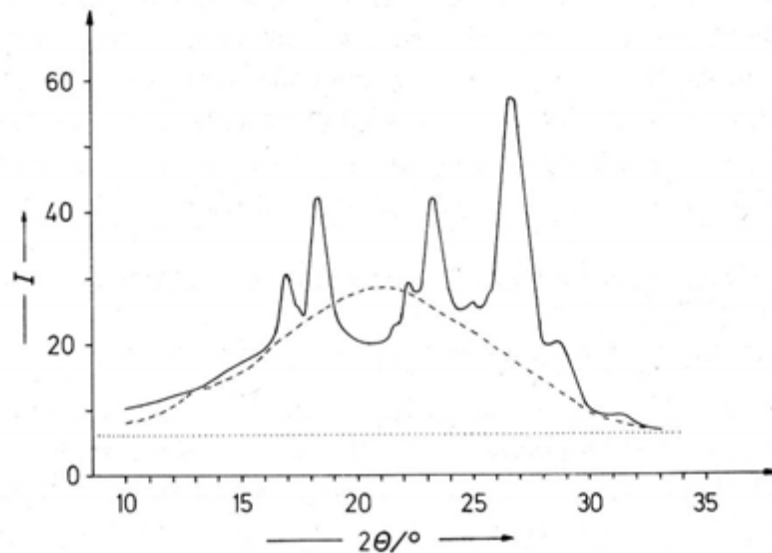
Die dabei auftretenden WLF-Parameter  $C_1$  und  $C_2$  sind keine echten Parameter, sondern haben eine molekulare Bedeutung, die mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem freien Volumen am Glas verknüpft ist.

Das freie Volumen-Modell ergibt so, dass ca. nur 3,5 % "Löcher" am Glaspunkt vorhanden sind, diese jedoch nicht mehr zu einer makroskopischen Beweglichkeit von Ketten führen können.



## Kristalline Polymere

Die Kristallisation eines Polymers erkennt man oft an einer Eintrübung oder milchigen Erscheinung des Formkörpers, immer jedoch am Auftreten kristalliner Reflexe in der Röntgenweitwinkelstreuung. Hier kann durch Vergleich der Intensität der Flächen von Streupeaks und dem auch beim Glas auftretenden amorphen Halo auch ein Kristallisationsgrad bestimmt werden.



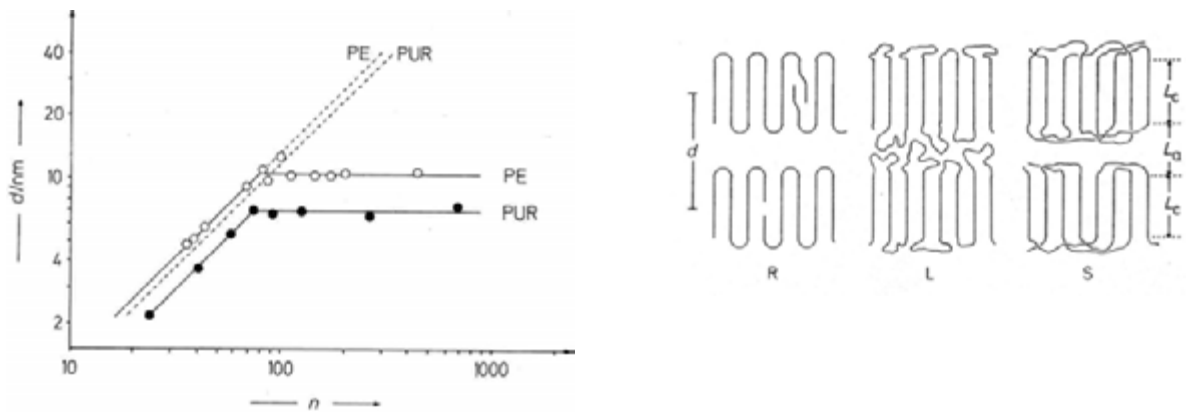
Röntgen-Diagramme eines amorphen (- - -) und eines kristallinen (—) Poly(ethylterephthalates). Das amorphe PET wurde durch Ausfällen des Polymeren aus einer Lösung in Phenol/Tetrachlorethan (1:1) mit Glycerin, das kristalline durch Tempern erhalten. Gezeigt ist die Intensität als Funktion des doppelten Bragg-Winkels. Nach A. Jeziorny und S. Kepka.

Tabelle: Kristallisationsgrade  $w_c$  von Cellulosen und Poly(ethylterephthalaten) nach dem 2-Phasen-Modell

Methode	$10^2 w_c$			
	Cellulose		Poly(ethylterephthalat)	
	Baumwolle	Rayon	unverstreckt	verstreckt
Säurehydrolyse	93	45	-	-
Formylierung	87	61	-	-
Infrarotspektroskopie	62	42	61	59
Röntgenographie	70	38	29	2
Dichte	60	25	20	20
Deuteriumaustausch	56	32	-	-

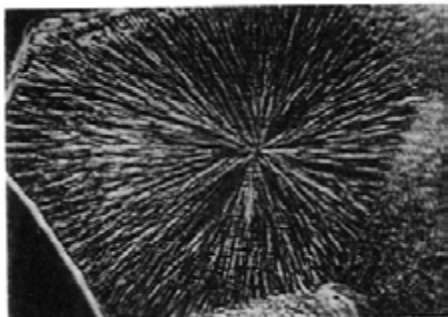
Gleiches gilt für die DSC, wo ein endothermer Schmelzpeak auftritt, dessen Fläche dem Produkt aus Kristallisationsgrad und molarer Schmelzenthalpie entspricht. Oft haben die so bestimmten Werte nur wenig miteinander zu tun, was für eine sehr ungeordnete Struktur der Kristallite spricht.

Die Struktur der Kristallite kann sehr schön aus Experimenten mit analogen niedermolekularen Verbindungen wie Alkanen gewonnen werden. Untersucht man eine homologe Reihe mit wachsender Kettenlänge, so beobachtet man eine Schichtstruktur wachsender Dicke, die sich aus parallel liegenden Alkanmolekülen aufbauen lässt. Ab ca. 80 C-Atomen wird die Schichtstruktur jedoch nicht mehr dicker, die Ketten falten sich vielmehr zurück, und es entstehen Faltenmizellen, die auch die typische Kristallform des Polymers darstellen.

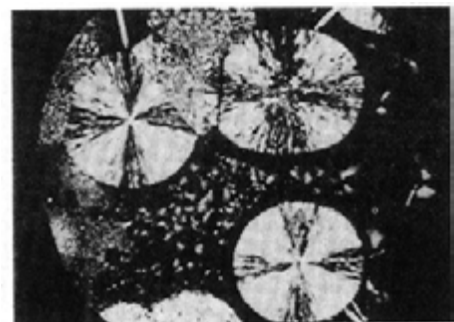


Langperioden  $L$  als Funktion der Zahl  $n$  der Kettenglieder bei Alkanen (PE) sowie Polyurethanen  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2[\text{OCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H}$  (PU). - - - Berechnet für eine all-trans-Konformation. Messungen an PE nach verschiedenen Autoren, an PUR nach W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus und G. F. Schmidt.

Je nach Kristallisationsbedingungen lagern sich diese elementaren Fransenmizellen nun zu so genannten Sphäroliten, zu Einkristallen oder auch "Schaschlik-Strukturen" zusammen, die in unten stehenden Bildern dargestellt sind:



Sphärolithe des it-Poly(propylen)s unter dem Phasenkontrastmikroskop (links) und dem Polarisationsmikroskop (rechts). Nach R. J. Samuels.



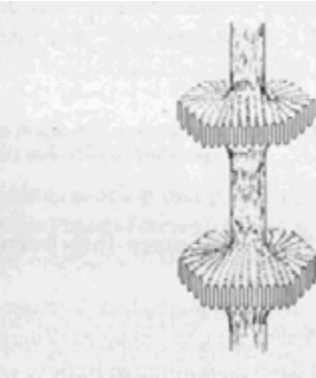
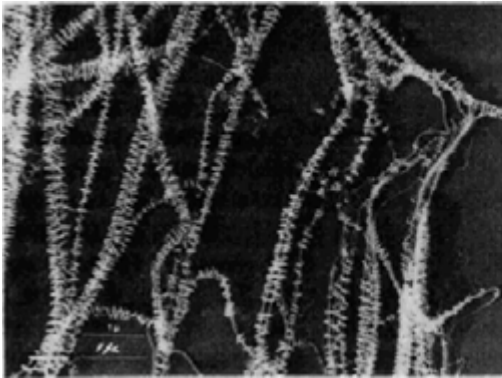


A

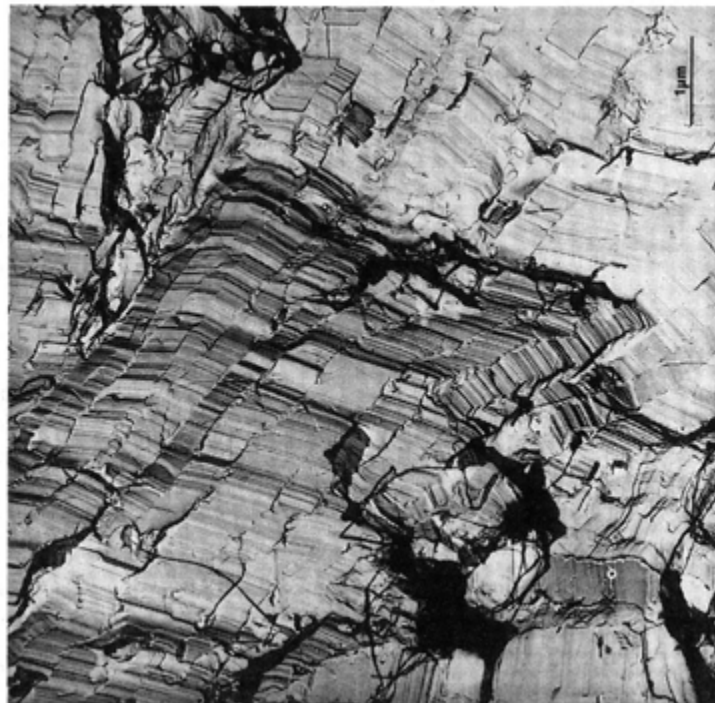


B

Modelle für Sphärolith-Strukturen. Bei einer Hauptachse der Polarisierbarkeit entlang der Faserachse ist (A) ein Sphärolith mit negativer Doppelbrechung und (B) einer mit positiver. Bei einer Polarisierbarkeit senkrecht zur Hauptachse ist (A) ein positiver Sphärolith.



Schaschlik-Strukturen bei der Kristallisation eines linearen Poly(ethylen)s aus einer 5 % Lösung in Toluol. Links: elektronenmikroskopische Aufnahme, rechts: schematische Zeichnung der Lagerung der Ketten. Nach A. J. Pennings, J. M. M. A. van der Mark und A. M. Keil.



Gesteckt-kettige Kristalle des Poly(ethylen)s nach der Kristallisation unter 4800 bar bei 225 °C (99 % Kristallinität). Nach B. Wunderlich und B. Prime.

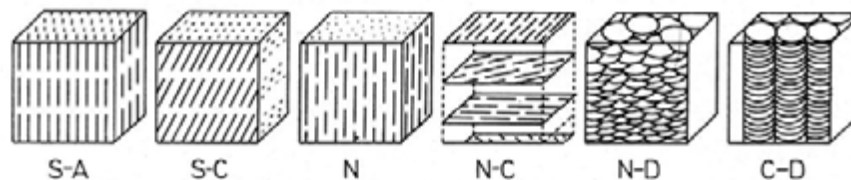
## Flüssigkristalle

Innerhalb der großen Familie der Flüssigkristalle unterscheidet man wiederum zwischen thermotropen, lyotropen und amphotropen Systemen.

### a) Thermotropie

Grundlage thermotroper Flüssigkristalle ist eine Formanisotropie innerhalb der Monomergrundkörper. Thermotrop heißen die Systeme, weil es einen flüssigkristallinen Übergang zur isotropen Schmelze bei Temperaturerhöhung gibt.

Je nach Form des flüssigkristallinen Grundkörpers unterscheidet man weiterhin zwischen kalamitisch (stäbchenförmig) und diskotisch (scheibchenförmig). Die konkrete Geometrie der auftretenden Phasen wie verschiedene smektische und nematische Zustände füllt eigene Lehrbücher und soll hier nicht behandelt werden. Unten stehende Abbildung zeigt sehr schön die wichtigsten Phasen:



Schematische Darstellung verschiedener Typen von Mesophasen niedermolekularer Moleküle.

S = smektisch (Typen A und C), N = nematisch, N-C = nematisch-cholesterisch, C-D = säulenförmig-diskotisch und N-D = nematisch-diskotisch

Mesogene können sowohl in der Haupt- als auch in der Seitenkette angeordnet sein

Stäbchenförmige Mesogene:

- stäbchenartiger Charakter wird durch steife Grundbausteine bzw. Repetiereinheiten hervorgerufen
- meist ist jedoch nicht das ganze Molekül stäbchenförmig, sondern semiflexibel (worm-like chain, mit stäbchenförmigen Molekülsegmenten)
- semiflexible Ketten erhalten den stäbchenartigen Charakter der Molekülsegmente solange die Kettenachse linear bleibt bei der Drehung
- Steifheit der Kettenachse wird durch verschiedene Substituenten/Gruppierungen aufgehoben, z. B. aromatische Kettenglieder: ortho & meta Verknüpfung knickt die Mesogenachsen
- wenn Achsenverhältnis zu groß, d. h. zu großen Kuhn-Längen, liegt der Ordnungs-Unordnungsübergang jenseits der chem. Zersetzung hervor, bevor Schmelzen eintritt. Daher können

keine thermotropen Mesophasen ausgebildet werden (z. B. TMV, DNA etc.)

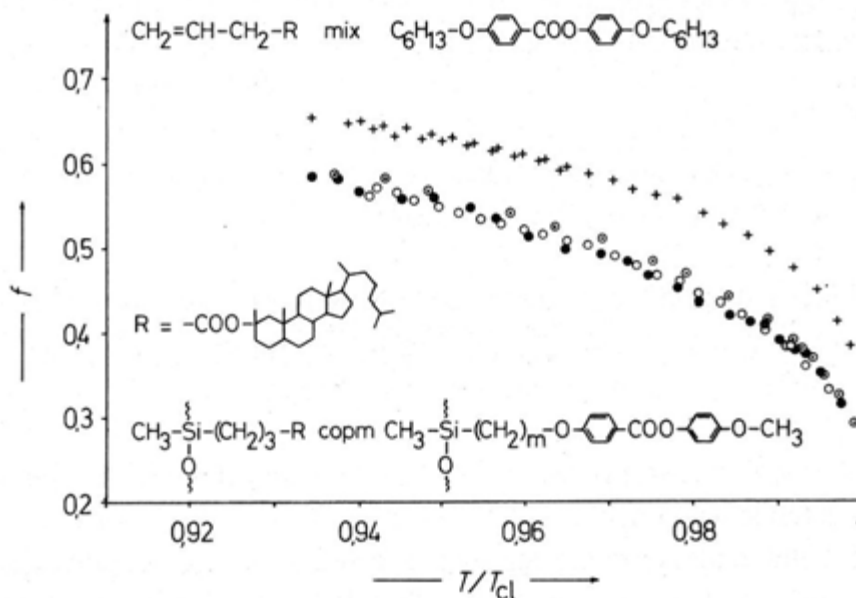
Gemein ist allen flüssigkristallinen Phasen, dass es sich um eine Rotationsordnung handelt. Die Güte einer flüssigkristallinen Phase kann dann über den so genannten Orientierungsgrad  $S$  nach Hermans beurteilt werden:

$$S = \frac{3 \langle \cos^2 \vartheta \rangle - 1}{2}$$



Der Winkel  $\vartheta$  ist dabei die Verkippung des einzelnen Moleküls zur gemeinsamen gemittelten Hauptachse des Systems.  $S$  kann Werte zwischen 1 (vollkommene Ausrichtung) bis -0.5 (vollkommene senkrechte Ausrichtung) annehmen; ein isotropes System hat den Wert 0.

$S$  ist mit verschiedenen spektroskopischen Verfahren wie polarisierter IR-Spektroskopie oder NMR gut zugänglich und ist in unten stehender Abbildung für ein konkretes System (niedermolekular und polymer) gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt, dass die Orientierung beim Unterschreiten der Klärtemperatur langsam einsetzt und vergleichsweise kleine Werte annimmt. Die molekulare Unordnung ist damit noch sehr groß und wird in keiner Weise durch die idealisierten Bilder beschrieben, die auch oben gezeigt wurden.



Orientierungsfaktor als Funktion der reduzierten Klärtemperatur bei Poly/(siloxan)-Copolymeren mit mesogenen, chiralen Seitengruppen mit  $m = 3, 4$  oder  $6$  sowie bei Mischungen strukturell ähnlicher niedermolekularer Verbindungen (+). Nach H. Finkelmann und G. Rehage.

Das Polymer hat zudem eine geringere Ordnung als das niedermolekulare Vergleichssystem. Das Ansteigen des Ordnungsgrades mit fallenden Temperaturen kennzeichnet den Übergang zum Flüssigkristall als Phasenübergang 2. Ordnung. Smektische Systeme haben strukturbedingt einen höheren Ordnungsgrad als Nematene, typische Werte für beide liegen zwischen

$$s: \quad 0,85 < S < 0,95$$

$$n: \quad 0,45 < S < 0,65$$

Neben den oft akademisch anmutenden Seitenkettenflüssigkristallen sind die meisten technisch genutzten flüssigkristallinen Systeme Hauptkettenflüssigkristalle, d. h. Ketten mit stäbchenförmiger Hauptkettenstruktur. Beispiele hierfür sind Poly-p-hydroxybenzoesäure oder das Kevlar, ein Kondensat aus Terephthalsäure und 1,4 Diaminobenzol.

### b) Lyotropie

Unter lyotropen Systemen verstehen wir Strukturen, die auch bei Anwesenheit von Lösemittel flüssigkristallin sind und deren Klärpunkt durch Verdünnen erreicht wird. Der Übergang zu den thermotropen Strukturen ist ein wenig willkürlich; alle Hauptketten-LCs sind auch gleichzeitig lyotrop.

Lyotropie kann sehr schön als Packungseffekt verstanden werden: Packt man Stäbchen derart, dass sie sich deutlich im Weg sind, so kann das System Entropie gewinnen, indem sich die Stäbchen ausrichten.

Dieses Prinzip "Entropiegewinn durch Ordnung" ist nur scheinbar paradox: das System verliert zwar Rotationsentropie, gewinnt aber Beweglichkeit und damit Translationsentropie.

Die Theorie der lyotropen Flüssigkeitskristallinität ist damit geschlossen über Zustandssummen berechenbar; als wichtigstes Ergebnis erhielt Flory für  $\Phi_p^*$ , dem kritischen Volumenbruch, ab dem die Mesophase stabiler ist:

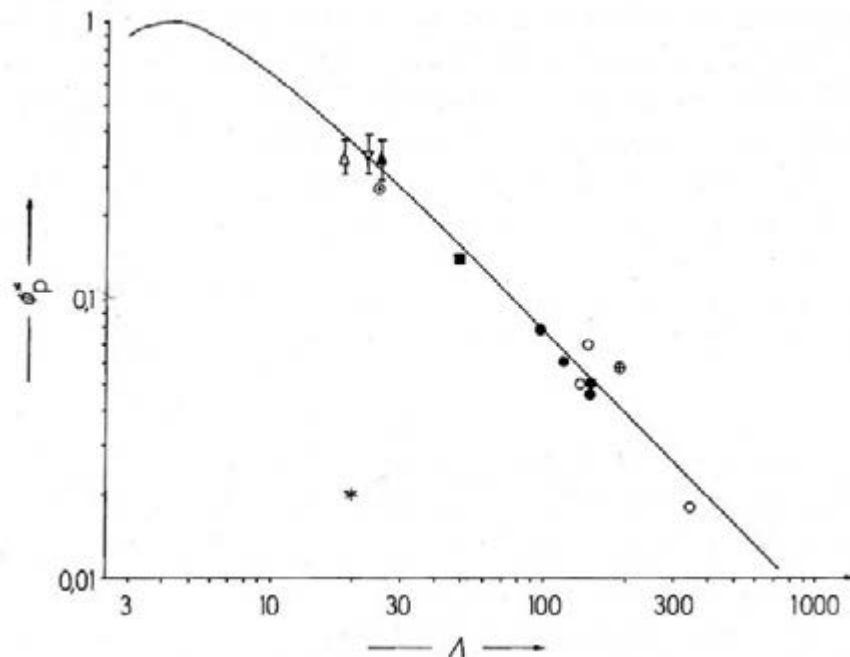
$$\Phi_p^* = 8 \left( \frac{1 - 2/\Lambda}{\Lambda} \right)$$

$$\Lambda = 6,42 \Rightarrow \Phi_p^* = 1$$

$$\Lambda = 100 \Rightarrow \Phi_p^* = 0,079$$

$\Lambda$  ist dabei das Achsverhältnis des Mesogens. Damit wird auch klar, dass das minimale Achs-

verhältnis für Flüssigkristallinität  $\Lambda = 6,42$  ist, ein solches System ist nur in Substanz flüssigkristallin; noch stäbchenförmigere Systeme wie der Tabakmosaikvirus oder Polybenzylglutamat zeigen schon bei geringeren Konzentrationen geordnete Phasen. Unten stehende Abbildung zeigt die Güte, mit der diese einfache Theorie der Flüssigkristallinität eigentlich erfüllt ist:



Kritische Volumenbrüche für das Einsetzen der Phasentrennung isotrope Lsg./nematische Mesophase als Funktion des Achsenverhältnisses  $\Lambda$  (=wahres Achsenverhältnis bei den Stäbchen der Helices bzw. Kuhn-Länge bei semi-flexiblen Molekülen). Ausgezogene Linie: Gl. (20-18). Helicale Stäbchen: (●) Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamat)e verschiedener Molemasse in m-Kresol, (○) ditto in N,N-Dimethylformamid/Methanol-Mischungen, (⊕) Poly( $\gamma$ -phenyltrimethylen-L-glutamat), (⊗) Desoxyribonucleinsäuren in 1-2 mol/l wässr. NaCl-Lsg., \*Tabakmosaik-Virus/Semi-flexible Moleküle: (◆) Poly(p-benzamid) in Schwefelsäure, (versch. Dreiecke) verschiedene Celluloseether und Celluloseacetat in verschiedenen Lösungsmitteln.

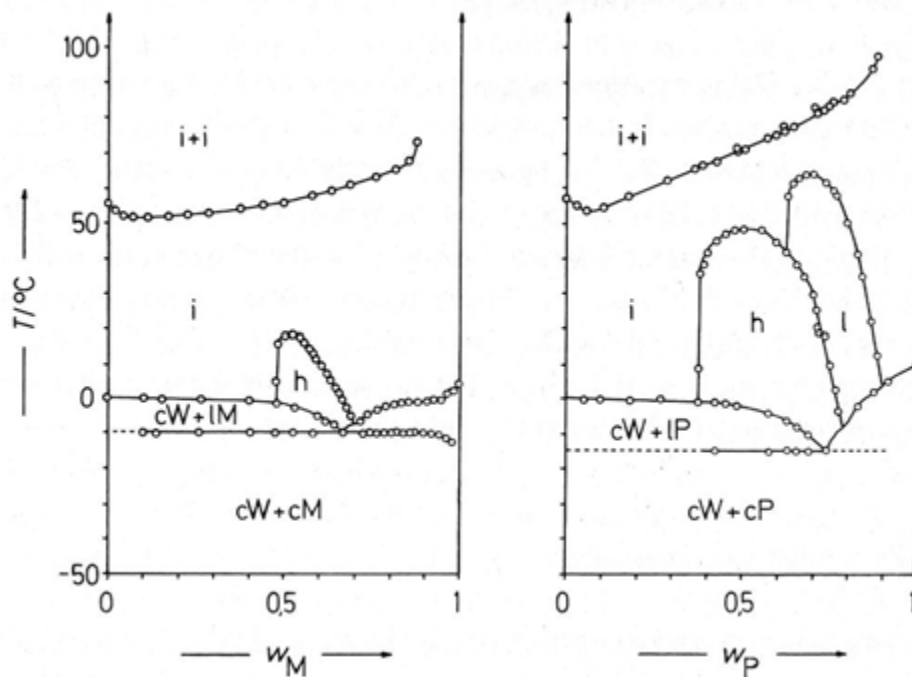
### c) Amphotropie

Unter Amphotropie verstehen wir flüssigkristalline Ordnung, die durch Polaritätsunterschiede entlang des Mesogens erzeugt wird. Amphotrophe Mesogene sind damit amphiphil.

Von niedermolekularen Seifen oder Tensiden ist bekannt, dass - je nach Molekülgeometrie - eine sehr große Vielfalt von kugelförmigen, stäbchenförmigen, schichtartigen oder auch bikontinuierlichen Phasen existiert. Diese Phasenvielfalt bildet sich jedoch zumeist in Anwesenheit von Lösemittel bei verschiedenen Konzentrationen aus. Deswegen ist auch der Übergang zwischen

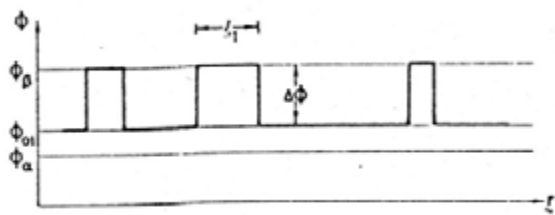
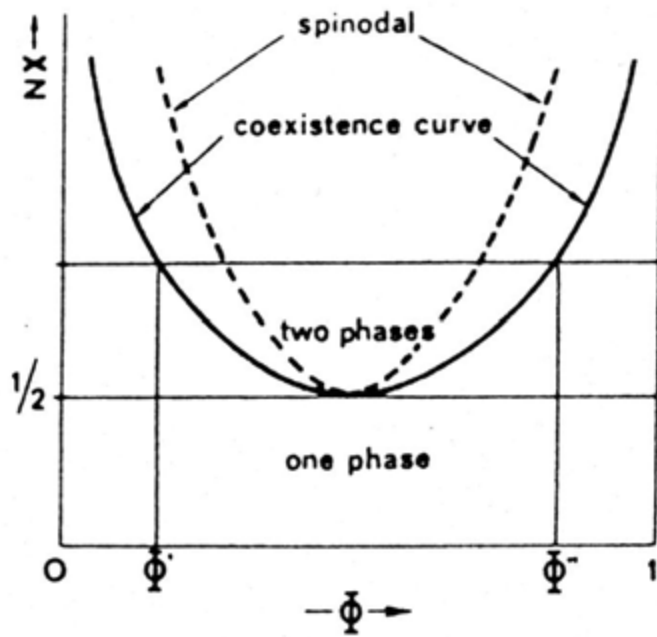
Lyotropie und Amphotropie klein; oft schließt eine Definition der Lyotropie die amphotropen Systeme mit ein, was von einem exakten Standpunkt her jedoch falsch ist.

Die meisten polymeren amphotropen LC's sind Blockcopolymere (man redet oft auch von polymeren Tensiden). Technisch verwendet werden z. B. Blockcopolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid oder aus Olefinen und Ethylenoxid. Unten stehende Abbildung eines Modellsystems (Seitenketten-Amphotrop) zeigt einen kleinen Ausschnitt der möglichen Phasenvielfalt.

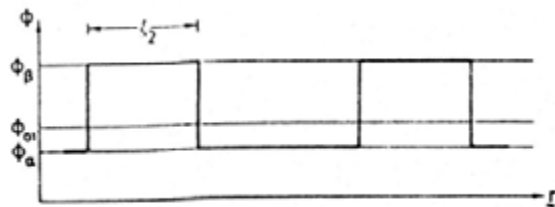


Phasendiagramme der wässrigen Lösungen eines niedermolekularen LC (M) mit der Struktur  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{CH}_3$  und eines strukturell ähnlichen polymeren Seitenketten-LC's (P)  $\sim\text{O}-\text{SiR}(\text{CH}_3)\sim$  mit  $\text{R} = (\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{CH}_3$ . i = Isotrope Phase, h = hexagonale Strukturen, l = laminare Strukturen, cW = kristallisiertes Wasser (Eis), cM = kristallisiertes Monomeres, cP = kristallisiertes Polymeres, m = Schmelze. Modifiziert nach H. Finkelmann, B. Lühmann und G. Rehage.

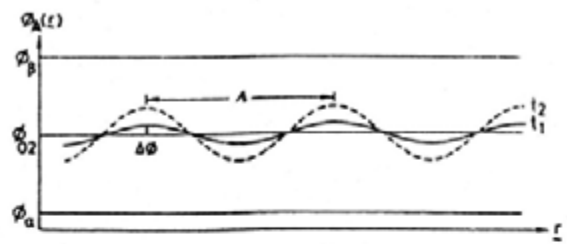




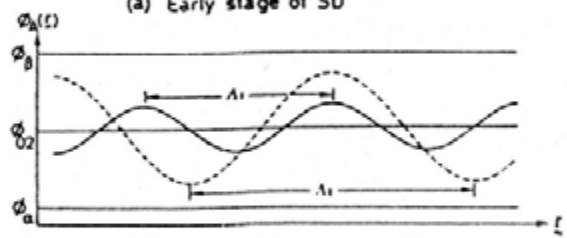
(a) Early stage of NG .  $l = l_1$



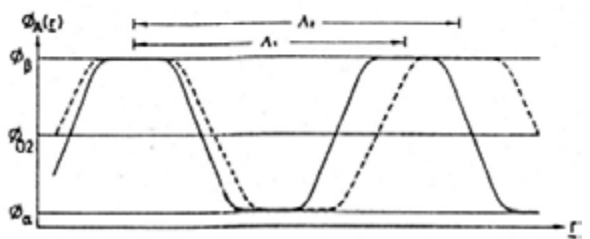
(b) Late stage of NG .  $l = l_2 > l_1$



(a) Early stage of SD



(b) Intermediate stage of SD



(c) Late stage of SD

## VII. Elektrische und Dielektrische Eigenschaften von Polymeren

Die Entwicklung der Elektrotechnik ist untrennbar mit dem Tatbestand verbunden, dass Polymere zumeist sehr gute Isolatoren sind. Ein Kabel ohne Ummantelung wäre ohne Nutzen, da der Stromfluss kontrolliert werden muss. Über die Isolatoren hinaus gibt es jedoch auch leitfähige Polymere und polymere Halbleiter, mit vielfältigen Anwendungen.


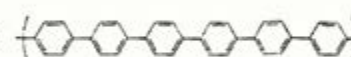
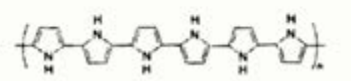
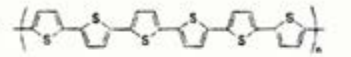
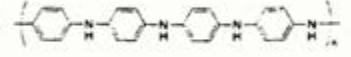
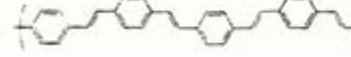
Elektrische Leitfähigkeit wird durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad j: \text{Stromflussdichte}; \quad \sigma: \text{spez. Leitfähigkeit}, E: \text{elektrisches Feld}$$

Dabei ist die spezifische Leitfähigkeit wiederum durch die Ladungsträgerzahl  $n$  und die Beweglichkeit des einzelnen Ladungsträger auszudrücken.

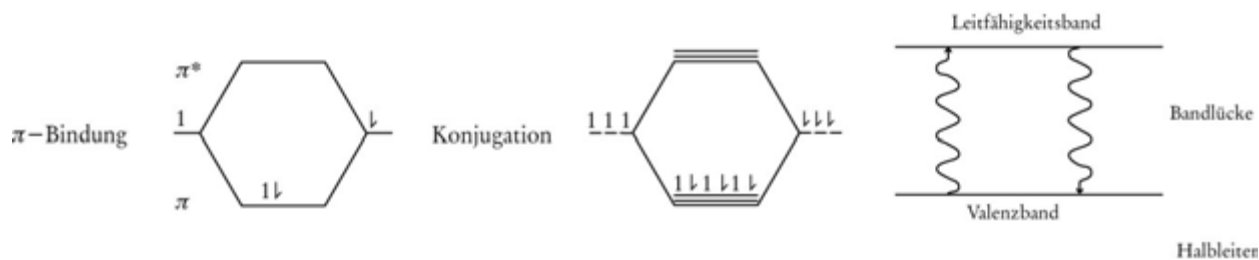
$$\sigma = \frac{n}{V} \cdot e \cdot \mu \quad \mu: \text{Beweglichkeit}$$

Folgende Tabelle zeigt einige leitfähige Polymerstrukturen:

10000		Polyacetylen
1000		Polyphenylen
7500		Polypyrrol
1000		Polythiophen
200		Polyanilin
10000		Poly(phenylenvinylen)

Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist durch die chemische Struktur und die gegenseitige Packung der einzelnen Polymere vorgegeben, die Anzahl der Ladungsträger kann (wie bei allen Halbleitern) durch Dotierung, d. h. durch Oxidation oder Reduktion, erhöht werden. Typische Dotierungsmittel für organische Leiter sind  $J_2$ ,  $As_2F_5$ , K oder Li.

Die meisten organischen Leiter sind Halbleiter, d. h. durch die Verschmelzung der einzelnen  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbital führt zu einem Valenz- und einem Leitfähigkeitsband.



Überlappen diese beiden Bänder, so redet man von einem organischen Metall. Bleibt eine Bandlücke, so hat man einen typischen Halbleiter vorliegen. Dabei ist der polymere Halbleiter die vielfältigere Struktur. So kann durch Licht ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden, es kommt zur Elektron-Loch-Trennung. Diese lichtinduzierte Erzeugung von Leitfähigkeit heißt photoelektrischer Effekt und ist die Basis von Photodioden, der solaren Energiegewinnung durch Solarzellen und – auf zweidimensionalen Folien – des Photokopierprozesses.

Umgekehrt können Elektronen und Löcher in das Material durch eine geeignete Spannungsquelle injiziert werden, und durch Rekombination entstehen Photonen mit der Energie der Bandlücke. Dies ist die chemische Basis der polymeren Leuchtdioden. Polymere haben im Vergleich zu Si-basierten Halbleitern den Vorteil, zu großflächigen Folien verarbeitet werden zu können und damit als sehr effektiver Leuchtkörper zu wirken. In vielen technischen Bereichen verdrängen die Leuchtdioden gerade die klassische Leuchtkörper, d.h. in portablen Elektro- und Kommunikationsgeräten oder in Automobil-Rückleuchten.

Elektronen können nicht durch leitfähige Polymere fließen, sondern durch fast stöchiometrische Oxidation und Reduktion (in den beiden Halbzellen) können Elektronen auch gespeichert werden. Dies ist die Basis der polymeren Batterien. Im Vergleich zu der herkömmlichen Bleibatterie sind Polymere sehr leicht (besonders bei Verwendung von  $\text{Li}/\text{Li}^+$  als Halbzelle), haben pro Zelle eine vergleichsweise hohe Spannung, sind mechanisch flexibel und können sich damit verschiedenen äußeren Formen anpassen. Die folgende Tabelle zeigt typische Zellspannungen und Leistungsdichten verschiedener Polymerbatterien:

Tab. 2

Zellspannung U, Kapazität K und praktische Energiedichte einiger Zellen unter Verwendung elektroaktiver Polymeren

System 1)	U V	K Ah/kg	E <sub>p</sub> Wh/kg
Li/PA <sup>+0,09</sup>	3,7	107	79
Li/PPy <sup>+0,33</sup>	3,2	88	57
PA <sup>-0,06</sup> /PA <sup>+0,09</sup>	2,7	57	33
PA <sup>-0,18</sup> /PA <sup>+0,09</sup>	3,0	83	50 <sup>2)</sup>
PA <sup>-0,06</sup> /PPy <sup>+0,33</sup>	2,2	52	23

1) PA : (CH)<sub>x</sub>  
PPy: (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>x</sub>

2) Es ist zweifelhaft, ob PA<sup>-0,18</sup> stabil und wieder-aufladbar sind.

Bei nicht-leitfähigen Polymeren, d.h. fast allen Konstruktions- und Verpackungsmaterialien ist die elektrostatische Aufladung durch Reibung ein großes Problem. So kommt der griechische Name "electron" von dem Bernstein, der sich bei der Reibung mit Tierfell elektrostatisch bis zur Blitzbildung auflädt.

Sicherheitsrelevante Teile (z. B. Tankschläuche), aber auch dünne Verpackungsfolien werden daher antistatisch ausgerüstet. Dies geschieht entweder durch die Einlagerung von Leitfähigkeitsrussen oder durch sogenannte passive Verbindungen, das sind Moleküle, die einen dünnen Wasserfilm auf der Folienoberfläche binden und stabilisieren.

Neben der Photo-Leitfähigkeit gibt es noch zwei weitere gekoppelte Flusseffekte, nämlich die Piezo- bzw. Pyroelektrizität.

Bei der Piezoelektrizität hängt die spezifische Leitfähigkeit vom äußeren Druck p ab:

$$p_i = d_{ij} \cdot \sigma_j \quad d_{ij}: \text{piezoelektrischer Tensor}$$

Umgekehrt kann elektrischer Strom dazu verwendet werden, einen solchen Körper auszudehnen und so einen Druck/eine Kraft auszuüben. Dies nennt man einen Aktuator. Präzisionsjustagen im Angstrom Bereich, z. B. in AFMs, erfolgen über solche piezoelektrischen Materialien.

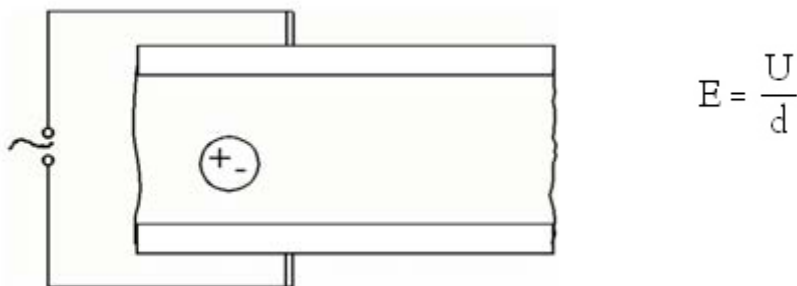
Piezoelektrizität ist eigentlich eine Domäne nicht-zentrosymmetrischer Anorganika, wie z. B. BaTiO<sub>3</sub> oder auch die PZT-Keramik. Es gibt aber auch teilkristalline Polymere (wie die β-Phase des PVDF), die piezoelektrisch sind. Solche Polymere werden in mobilen Lautsprechern und

Mikrofonen verwendet (z. B. in Handys).

Besonders effektiv hierfür sind auch sogenannte Elektrete, das sind mit Ionen oder Elektronen dotierte Polymere, die z. Teil auch gepolt werden und besonders ungewöhnlich gekoppelte elektrische Flusseigenschaften haben.

### Dielektrische Eigenschaften

Polymere reagieren nicht nur auf Gleichstrom, sondern orientieren sich auch im Wechselfeld. Dies wird besonders in der sogenannten Kondensatorgeometrie deutlich:



Das äußere elektrische Wechselfeld erzeugt dabei ein induziertes elektrisches Dipolmoment, welches über die Elektronenpolarisierbarkeit verknüpft ist:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot \mathbf{E}^*$$

$\alpha$ : molekulare Polarisierbarkeit;

$\mathbf{E}^*$ : effektives elektrisches Feld

Diese Elektronenpolarisation ist sehr schnell und ist schon im optischen Bereich des Spektrums vorhanden

Darüber hinaus gibt es in der Probe auch permanente Dipole, die sich langsamer orientieren

Wir wiederholen:

Polarisation:  $\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0\mathbf{E} = \chi_e \cdot \epsilon_0 \cdot \mathbf{E}$   $\chi_e$ : Suszeptibilität

Für das effektive elektrische Feld gilt die Lorentz-Korrektur:

$$E^* = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{P}{3\epsilon_0} \frac{\epsilon + 2}{\epsilon - 1}$$

Dipole im elektrischen Feld mitteln sich nun wie folgt:

$$\mu_{\text{gem}} = \mu \cdot L \quad L: \text{Langevin Funktion; kleine Felder: } \mu_{\text{gem}} = \mu^2 \frac{E^*}{3kT}$$

Als Ergebnis erhält man die Debye-Brückenbeziehung:

$$P = N_L \left( \alpha \frac{\mu^2}{3kT} \right) \Rightarrow \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_L}{3\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Durch solche Experimente werden molekulare Dipolmomente und molekulare Polarisierbarkeiten zugänglich. Folgende Tabelle zeigt einige dieser Ergebnisse:

	$\mu/D$	'( $10^{-24} \text{ cm}^3$ )
H <sub>2</sub>	0	0,819
HCl	1,08	2,63
H <sub>2</sub> O	1,85	1,48
CCl <sub>4</sub>	0	10,5

$\epsilon$  hängt schließlich von der Frequenz ab, da Elektronenpolarisierbarkeit schnell, molekulare Dipolorientierung aber z. Teil sehr langsam ist. Dies ist die Basis der "dielektrischen Relaxations-spektroskopie".

Über solche Kondensatorschaltungen, aber auch über sogenannte Mikrowellenhörner ist der Frequenzbereich zwischen  $10^{-3}$  and  $10^{10}$  Hz zugänglich, optische Wellen haben ungefähr eine Frequenz von  $10^{15}$  Hz. Im optischen Bereich reden wir seltener von der Permittivität, öfter aber von Brechungsindex  $n$ . Beim Vorliegen reiner Elektronenpolarisierbarkeit gilt

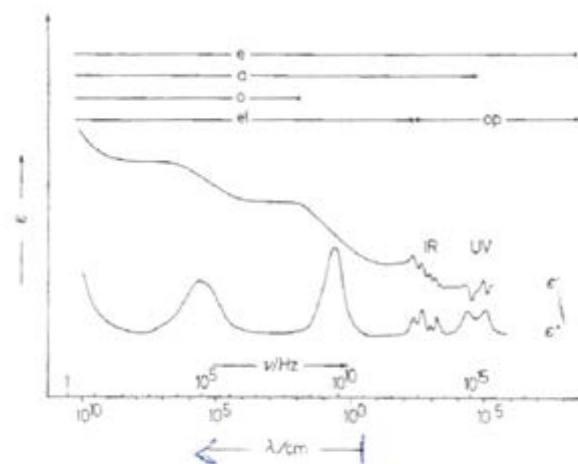
$$\epsilon \cong n^2$$

Gibt es keine starken Dipole oder dipol-aktive Bewegungen im Material, so schreibt sich diese Permittivität bis in den niederfrequenten Bereich fort. Folgende Tabelle zeigt, dass nur Polymere mit polaren Gruppen deutlich Frequenzabhängigkeiten von  $\epsilon''$  zeigen.

Tab. Vergleich der Permittivitätszahl mit der optischen Brechzahl gemäß der Maxwellgleichung Gl. (179)

Polymer	Brechzahl $n_D$ ( $\nu = 510 \cdot 10^{12}$ Hz)	$n_D^2$	Permittivitätszahl	
			$\epsilon_r$ ( $\nu = 50$ Hz)	$\epsilon_r$ ( $\nu = 1$ MHz)
LDPE	1,51	2,28	2,29	2,28
HDPE	1,53	2,34	2,35	2,34
PP	1,49	2,22	2,27	2,25
PS	1,59	2,53	2,5	2,5
PTFE	1,35	1,82	2,0	2,0
PSU	1,63	2,66	3,1	3,0
PC	1,58	2,50	3,0	2,9
PMMA	1,49	2,22	3,3	2,6
POM	1,48	2,19	3,7	3,7
PA 66	1,53	2,34	8,0	4,0
CA Typ 432	1,5	2,25	5,8	4,6

Bei einem periodischen elektrischen Feld ist die Antwort üblicherweise komplex, die d.h. das Material hängt dem anregenden Feld hinterher. Die Aufnahme der Real- und Imaginärteil von  $\epsilon$  heißt dielektrische Relaxationsspektroskopie, ein Spektrum sieht wie folgt aus:



Abhängigkeit der realen ( $\epsilon'$ ) und der imaginären ( $\epsilon''$ ) relativen Permittivität von der Frequenz bzw. der Wellenlänge (schematisch). e = Elektronenpolarisation, a = Atom-polarisation, o = Orientierungspolarisation, el = elektrischer Bereich, op = optischer Bereich, IR = Infrarotgebiet, UV = ultravioletter Bereich

Überall, wo das Material eine Rotationsbewegung erlaubt, welches ein Dipolmoment verändert, ist in  $\epsilon''$  ein Peak zu sehen, und zwar genau bei der Rotationsfrequenz.

Mikrowellengeräte heizen eine Probe auf, indem das Gerät in einen solchen Rotationspeak einstrahlt und damit die Moleküle dreht. Die Rotationsfrequenz von flüssigem Wasser liegt bei ca. 10 GHz, die Haushalts-Mikrowelle strahlt bei 2 GHz in den Fuß dieses Peaks. Ein Handy

hat eine Frequenz von ca. 1,8 GHz. Handys funktionieren damit nicht "unter Wasser", und Telefonieren kann tatsächlich den Kopf aufheizen.

## VIII. Mechanische Eigenschaften, Rheologie

### IX. Polymere an Oberflächen, polymere Grenzflächen

Es gibt sehr verschiedene Materialoberflächen: fest/flüssig, fest/gasförmig, flüssig/flüssig, und fest/fest. In der Handhabung und Stabilisierung all dieser Grenzflächen spielen Polymere eine ausgezeichnete Bedeutung.

Die Oberfläche einer Flüssigkeit (gegen den Gasraum, d. h. **flüssig/gasförmig**) ist durch die sogenannte Oberflächenspannung charakterisiert. Oberflächenspannungen werden mit einer Reihe von Standardgeräten, wie z.B. der Ring-Abreißmethode, der Kapillarmethode, der Methode des hängenden Tropfens oder der oszillierenden Gasblase (für dynamische Grenzflächenspannungen) gemessen.

Oberflächenspannungen tragen z. B. Insekten auf Wasseroberflächen und lassen Steine hüpfen, Oberflächenspannungen werden durch Tenside abgesenkt. Sehr viele Polymere (amphiphile Polymere) können die Oberflächenspannung von sehr verschiedenen Flüssigkeiten (in denen sie gelöst sind) absenken und damit das physikalisch-chemische Verhalten maßgeblich verändern. Blut und biologische Fluide sind dafür sehr gute Beispiele.

Das Grenzflächenverhalten unlöslicher Substanzen kann durch die sogenannte Langmuir-Waage charakterisiert werden. Dabei wird die Substanz in einem Lösemittel auf die Wasseroberfläche aufgesprüht und durch einen Oberflächenschieber verdichtet. Die Kraft, die auf den Schieber ausgeübt wird, entspricht der Grenzflächenspannung. Es entstehen so Kraft-/Flächenkurven, die über die aufgesprühte Masse in molekulare Größen übersetzt werden können (siehe B. Franklins erste Messung der Größe eines Moleküls). Die folgende Abbildung zeigt ein typisches Ergebnis eines solchen Experimentes:



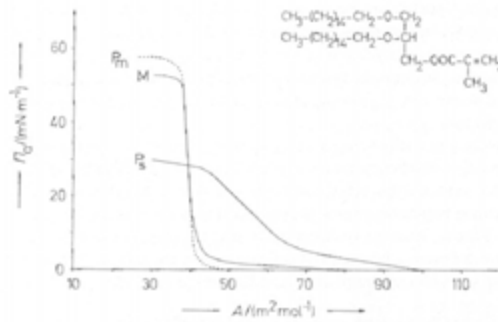
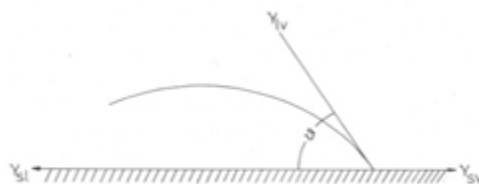


Abb. 21-4 Oberflächendruck als Funktion der dem Monomermolekül M bzw. der Monomereinheit P<sub>s</sub> bzw. P<sub>m</sub> verfügbaren Oberfläche A pro Stoffmenge Monomeres bzw. Monomereinheit eines monomeren Lipids mit der oben angegebenen Strukturformel bzw. dessen durch Polymerisation in Lösung (P<sub>s</sub>) bzw. in der Oberflächenschicht (P<sub>m</sub>) hergestellte Polymere. Nach A.Laschewsky, H.Ringsdorf und J.Schneider.

Damit sehr nahe verwandt ist die Grenzflächenspannung zwischen **zwei Flüssigkeiten**. Im Idealfall entspricht die Grenzflächenspannung der Differenz der Oberflächenspannungen. Um z. B. feine Emulsionen zu erzeugen, sollte die Grenzflächenspannung zwischen den Medien gering sein. Dies geschieht bei Saucen (Öl/Wasser) durch die Zugabe von Eigelb (Lecithin) oder Proteinen (Polymere). Sehr viele technische Emulsionsstabilisatoren in Technik und Kosmetik sind Polymere.

An der **fest/flüssig** Grenzfläche ist die Frage der Benetzung und des Kontaktwinkels von größter Bedeutung. Üblicherweise bilden polare Flüssigkeiten auf unpolaren Grenzflächen Tropfen, den Verhalten durch die Young'sche Gleichung beschrieben wird:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \delta$$



Definition des Kontaktwinkels  $\delta$  und der Grenzflächenspannungen  $\gamma_{sl}$  (fest-flüssig),  $\gamma_v$  (flüssig-dampförmig) und  $\gamma_{sv}$  (fest-dampförmig).

Ist die Flüssigkeit unpolarer als der Festkörper, so überzieht sich der Körper mit einem dünnen Film, es kommt zur Spreitung. Öl schmiert Metall, weil es spreitet und dünne Filme bildet. Umgekehrt entnetzen dünne Wasserfilme, wenn sie zu dünn werden.

Die Young'sche Gleichung ist offensichtlich nicht zur Charakterisierung des Festkörpers zu gebrauchen, da der Kontaktwinkel auch von der Flüssigkeit abhängt (so nur relativ zu verwenden).

Dazu hat sich das sogenannte Zisman-Verfahren etabliert, indem verschiedene Flüssigkeiten mit bekannten Oberflächenspannungen  $\gamma_{LV}$  gemessen werden und der so bestimmte Kontaktwinkel aufgetragen wird. Es ergibt sich eine Gerade, deren Nulldurchgang (= hypothetischer Kontaktwinkel gegen Luft den Wert  $\gamma_{crit}$  ergibt. Dies ist eine Materialkonstante und bestimmt die Kohäsionsenergie der Oberfläche. Die Ergebnisse solcher Extrapolationen für einige Polymermaterialien sind in dem folgenden Diagramm und der folgenden Tabelle angegeben.

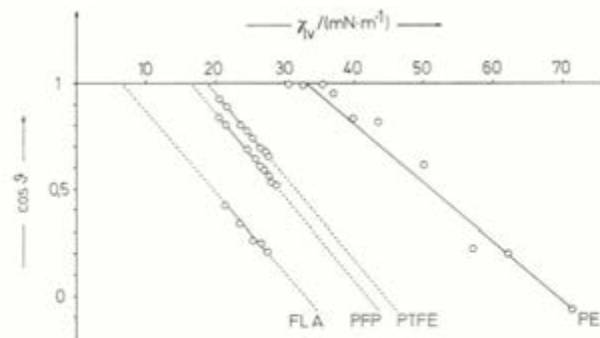


Abb. 21-3 Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung über die Beziehung zwischen dem Cosinus des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeiten bei 20°C bei Poly(ethylen) PE, Poly(tetrafluorethylen) PTFE, Poly(hexafluorpropylen) PFP und Perfluoraurinsäure FLA (monomolekular auf Platin). Nach R.C.Bowers und W.A.Zisman.

Tab. 21-2 Kritische Oberflächenspannungen  $\gamma_{crit}$  und Grenzflächenspannungen  $\gamma_{sv}$  von reinen und ebenen Substanzen bei 20°C. \*) Monomolekulare Schicht auf Substrat.

Oberfläche	$\frac{\gamma_{crit}}{\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}}$	$\frac{\gamma_{sv}}{\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}}$	Oberfläche	$\frac{\gamma_{crit}}{\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}}$	$\frac{\gamma_{sv}}{\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}}$
-CF <sub>3</sub> *)	6	-	Poly(ethylenterephthalat)	43	41,3
Poly(hexafluorpropylen)	16,2	-	Kupfer	44	-
Poly(tetrafluorethylen)	18,5	14,0	Wolle	45	-
-CH <sub>3</sub> *)	22	-	Aluminium	45	-
Poly(dimethylsiloxan)	23	-	Eisen	46	-
Poly(vinylidenfluorid)	25	30,3	Polyamid 6.6	46	43,2
Poly(vinylfluorid)	28	36,7	Natriumsilikat	47	-
Poly(ethylen)	33	33,1	Harnstoff-Formaldehyd-H.	61	-
Poly(styrol)	34	42,0	Wolle, chloriert	68	-
Poly(vinylalkohol)	37	-	Quarz	78	-
Poly(vinylchlorid)	39	41,5	Titandioxid (Anatas)	91	-
Poly(vinylidenchlorid)	40	45	Zinn(II)oxid	111	-

Hier sind einige Dinge bemerkenswert:

- $\text{CF}_3$ - Gruppen sind ultrahydrophob, fast bei Gasen. Deswegen haftet nichts auf Teflon.
- Synthetische Polymere sind hydrophob und hydrophober als Biopolymere (Tast- und Tragegefühl).
- Siliziumdioxid hat eine ähnliche Kohäsionsenergie wie Wasser.
- Es gibt noch viel polare Oberflächen als Wasser, auf denen auch Wasser spontan spreitet, z. B. viele anorganische Oxide und Quecksilber.

**Fest-feste** Oberflächen unterliegen im Prinzip den gleichen Regeln, nur ist dort eine Grenzflächenenergie schwer zu messen. Diese macht sich dann durch Reibungsphänomene (z. B. Gleitreibung eines Kolbens in einer Hülse) bzw. durch Kohäsionsphänomene (Verklebung und Bruch an der Grenzfläche). Im Prinzip unterliegt die Anziehung von Festkörpern der Kohäsion von Molekülen: zwei Körper ziehen sich immer an, nur ist die Anziehung umso stärker, je polarer die Körper sind und je gleicher beide Seiten.

Die soll am Beispiel der Gleitreibung exemplifiziert werden:



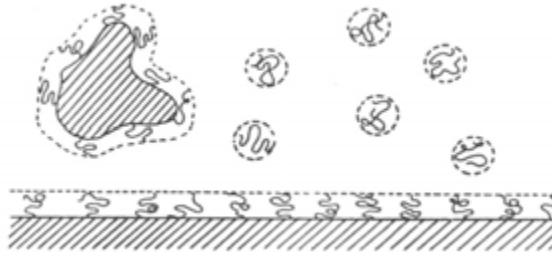
Auch bei ganz glatten Flächen: Sind beide Seiten polar, so ist der Körper schwer zu ziehen (z. B. Eisen auf Eisen). Die Reibungskraft kann wesentlich erniedrigt werden, indem man den einen Körper mit einem hydrophoben Polymer beschichtet, z. B. einem Hartwachs oder Teflon. Dies ist das Geheimnis der "trockenen Schmierung", d. h. die Plastikrädchen einer Videokassette, die Beschichtung einer Festplatte sind aus sehr hydrophoben Polymeren, und Munition wird eingewachst.

**Polymerlösung an festen Oberflächen** verhalten sich besonders. Üblicherweise wird die Polymerlösung an der Grenzfläche an- oder abgereichert, je nachdem ob das Polymer der zweiten Phase ähnlicher oder unähnlicher als das Lösemittel ist.

Die Energiebilanz:

$$\left( \gamma_{sl} - \gamma_{sp} \right) \cdot A_{\text{Molekül}}$$

Die An- oder Abreicherung, ohne dass das Polymer direkt an der Phasengrenzfläche fixiert sein muss, sorgt für eine erhöhte Stabilität der Grenzflächen (niedrigere Grenzflächenenergie), und bei Teilchen für eine erhöhte kolloidale Stabilität.



Dies wurde schon bei den Sumerern zur Herstellung von Tinte und Schminke benutzt (durch das Verreiben von Kohle und anderen Pigmenten mit Pflanzensäften, z. B. gummi arabicum).