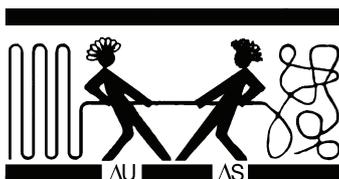


UNIVERSITÄT (TH) KARLSRUHE

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Abteilung Polymerchemie



POLYMER – PRAKTIKUM

Grundlagen Versuchsbeschreibungen

Ausgearbeitet von

A. Horvath

fortgeführt von

N. Dingenouts

- August 2012 -

Für die engagierte Mitarbeit bei der experimentellen Ausarbeitung der einzelnen Versuchsvorschriften möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Frau Dr. M. Schneider, Herrn W. Arbogast, Frau D. Krzysewski und Frau S. Wehrle bedanken.

A. Horvath

Für die Mitarbeit von Frau H. Hörig und Herrn W. Arbogast bei der Erstellung und ihre Kontrolle der stetig sich ändernden Versuchsvorschriften möchte ich mich hier an dieser Stelle bedanken.

Herr M. Kempf danke ich für die Ausarbeitung der anionischen Polymerisation und die Überarbeitung des Kapitels Anionik.

Herr T. Junkers und Frau A. Goldmann und Herr Prof. C. Barner-Kowollik danke ich für die Ausarbeitung der Versuche RAFT-Polymerisation, Puls-Laser-Polymerisation und Elektrospray Ionisierungs – Massenspektrometrie (ESI-MS) sowie die Erstellung der entsprechenden Kapitel der Theorie.

N. Dingenouts

Polymerpraktikumsskript - Inhaltsübersicht

<u>I Makromolekulare Materialien</u>	1
I.1 Klassifizierung polymerer Materialien.....	1
I.2 Polymerisationsgrad und Polydispersität.....	3
I.3 Konstitution von Polymeren.....	3
I.3.1 Konstitutionsisomerie.....	3
I.3.2 Copolymere.....	4
I.4 Konfiguration von Polymeren (Taktizität).....	4
I.4.1 Konfigurationsisomerie.....	5
I.4.2 Cis-trans - Isomerie.....	6
I.5 Topologie (Struktur) von Polymeren.....	6
I.6 Konformation von Polymeren.....	7
<u>II Synthese von Polymeren</u>	8
II.1 Chemische Thermodynamik der Polyreaktionen.....	8
II.2 Polymerisation.....	10
II.2.1 Radikalische Polymerisation.....	10
II.2.1.1 Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation.....	11
II.2.1.2 Homogene radikalische Polymerisation - Verfahren.....	12
II.2.1.3 Kinetik der Homopolymerisation.....	14
II.2.1.4 Emulsionspolymerisation (EP).....	26
II.2.1.5 Copolymerisation in homogener Phase.....	33
II.2.2 Kontrollierte/Lebende Radikalische Polymerisation.....	37
II.2.2.1 Definition/Klassifizierung.....	37
II.2.2.2 Nitroxid-Vermittelte Polymerisation (NMP).....	38
II.2.2.3 Atom Transfer (Radikalische) Polymerisation (ATRP).....	38
II.2.2.4 Reversible Addition Fragmentierung Transfer Polymerisation (RAFT).....	39
II.2.3 Anionische (Living-) Polymerisation.....	42
II.2.3.1 Allgemeiner Überblick.....	42
II.2.3.2 Reaktionsmechanismen.....	44
II.2.3.3 Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Initiatorkonzentration und vom Umsatz; Polydispersität.....	47
II.2.3.4 Polyisopren.....	49
II.2.4 Koordinative Polymerisation.....	52
II.2.4.1 Mechanismus der Polymerisation mit komplexen Initiatoren.....	52
II.2.4.2 Eigenschaften koordinative hergestellter Polymere.....	53
II.3 Polykondensation und Polyaddition (Stufenwachstum).....	55
II.3.1 Reaktionsschema, Kettenwachstum, Stöchiometrie und Polymerisationsgrad.....	55
II.3.2 Kinetik der Polykondensation in homogenen Systemen.....	58
II.3.3 Verfahren der Polykondensation.....	60
II.3.3.1 Polykondensationen in homogener Phase.....	60
II.3.3.2 Polykondensation in heterogenen Systemen.....	62
II.3.3.3 Ungesättigte Polyester.....	63
II.4 Reaktionstechnische Besonderheiten der Polymersynthese.....	64

III Polymereigenschaften und Charakterisierungsmethoden	65
III.1 Charakterisierungsmethoden für Polymere	65
III.2 Mittlere Molmasse und Polydispersität von Polymeren	68
III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades	68
III.2.1.1 Zahlenmittel M_n (P_n)	68
III.2.1.2 Massen- (oder Gewichts-)mittel M_w (P_w)	69
III.2.1.3 Z - Mittel M_z (Zentrifugationsmittel).....	69
III.2.1.4 Viskositätsmittel M_η (P_η)	69
III.2.1.5 Vergleich der verschiedenen Mittelwerte.....	69
III.2.2 Molmassenverteilungen	70
III.2.2.1 Standardverteilung von Polymeren (Schulz-Flory-Verteilung).....	72
III.2.2.2 Umsatzabhängigkeit in der Radikalik.....	72
III.2.2.3 Weitere Gründe für die Verbreiterung von Molmassenverteilungen.....	75
III.3 Kettenkonfiguration in Lösung	76
III.3.1 „Random walk“ oder die Zufallskette	76
III.3.1.1 End-Zu-End Abstand $\langle h^2 \rangle$ einer Zufallskette.....	77
III.3.1.2 Trägheitsradius R_G einer Zufallskette.....	77
III.3.2 Reale Polymerketten in Lösung	78
III.3.2.1 Die ungestörte Kette in Lösung.....	78
III.3.2.2 Die reale Polymerkette in Lösung.....	79
III.3.2.3 Verteilungsfunktion der Kettenendabstände.....	83
III.4 Thermische Eigenschaften von Polymeren	85
III.4.1 Amorphe Polymere	85
III.4.2 Kristalline Polymere	86
III.4.3 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)	87
III.4.3.1 Glasübergang.....	88
III.4.3.2 Schmelzen.....	89
III.5 Mechanische Eigenschaften von Polymeren	94
III.5.1 Mechanische Materialprüfung - Zug-Dehnungs-Messungen	94
III.5.1.1 Zug-Dehnungs-Diagramm-Typen bei Polymeren.....	95
III.5.1.2 Elastizitätsmodul.....	97
III.5.2 Temperaturabhängigkeit mechanischer Kenngrößen	98
III.5.3 Rheologie	99
III.5.3.1 Lineare und nichtlineare Rheologie.....	99
III.5.3.2 Rheologische Methoden.....	99
III.5.3.3 Grundlagen der Rheologie.....	100
III.5.3.4 Rheologische Charakterisierung eines Thermoplasten.....	113
III.6 Kautschukelastizität	119
III.6.1 Einleitung	119
III.6.2 Phänomene	119
III.6.2.1 Verlauf eines Zug-Dehnungs-Diagramms.....	120
III.6.2.2 Thermoelastische Effekte.....	120
III.6.3 Theoretische Grundlagen der Kautschukelastizität	121
III.6.3.1 Thermodynamische Beschreibung der Kautschukelastizität.....	121
III.6.3.2 Molekulare Grundlagen der Kautschukelastizität.....	124
III.6.3.3 Statistische Thermodynamik idealer Netzwerke.....	125
III.6.4 Beschreibung realer Elastomere	127
III.6.4.1 Das Neo-Hooksche Gesetz.....	128
III.6.4.2 Der Ansatz von Mooney und Rivlin.....	129
III.6.4.3 Verstärkung des Elastomers bei hohen Dehnungen.....	129
III.6.4.4 Zeitabhängige Effekte.....	131

III.7 Lichtstreuung	132
III.7.1 Streuung von sichtbarem Licht, Phänomene und Messmethoden	132
III.7.2 Grundlagen der Lichtstreuung	133
III.7.2.1 Absorption (Lambert-Beer).....	133
III.7.2.2 Streuung von polarisiertem Licht durch ein einzelnes Molekül.....	134
III.7.2.3 Rayleigh-Verhältnis (normierte Streuintensität).....	135
III.7.3 Statische Lichtstreuung von Polymerlösungen	136
III.7.3.1 Ideale Lösung von Dipolen.....	136
III.7.3.2 Reale Lösung (Polymere, Kolloide).....	136
III.7.3.3 Formfaktor $P(q)$	137
III.7.3.4 Einfluss der Konzentration (Strukturfaktor $S(q)$).....	139
III.7.3.5 Einfluss der Polydispersität auf die Streuung.....	143
III.7.3.6 Die Zimm'sche Näherung in der Lichtstreuung.....	144
III.7.4 Dynamische Lichtstreuung	146
III.7.4.1 Grundlagen.....	146
III.7.4.2 Autokorrelationsfunktion.....	147
III.7.4.3 Monodisperse Partikel.....	149
III.7.4.4 Polydisperse Partikel, allgemeiner Fall.....	150
III.7.4.5 Polydisperse Partikel, Kumulantenanalyse.....	151
III.7.4.6 Polydisperse Partikel, Gauß-Analyse.....	151
III.7.4.7 Empfindlichkeit bezüglich der Polydispersität.....	152
III.7.4.8 Polydisperse Systeme, Einfluss der Wichtung.....	153
III.8 Spektroskopie an Polymeren	155
III.8.1 Grundlagen der Spektroskopie	155
III.8.1.1 Klassische Herleitung für den harmonischen Oszillator.....	155
III.8.1.2 Quantenmechanische Behandlung.....	156
III.8.2 Grundlagen IR-Spektroskopie	157
III.8.2.1 Das Lambert-Beer'sche Gesetz.....	157
III.8.2.2 Auswahlregeln für dipolare Übergänge, Fermi's Goldene Regel.....	158
III.8.2.3 Prinzip der FTIR-Spektroskopie.....	161
III.8.3 Anwendungsbeispiele IR-Spektroskopie	166
III.8.3.1 Charakteristische Spektren, Materialidentifizierung.....	166
III.8.3.2 Taktizität von Polymeren.....	167
III.8.3.3 Endgruppenanalyse mittels IR-Spektroskopie.....	170
III.8.3.4 Reaktionsverfolgung, Kinetik.....	174
III.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)	176
III.9.1 Chromatographisches System und Trennmechanismus	176
III.9.2 Volumenverhältnisse in der Gelpackung	177
III.9.3 Eichung einer GPC-Säule	178
III.9.3.1 Polymerspezifische Eichung.....	178
III.9.3.2 Universelle Eichung.....	179
III.9.4 Bestimmung der MWD aus GPC-Daten	181
III.9.5 Darstellung der MWD, Berechnung der Mittelwerte	182
III.9.6 Polymer-Charakterisierung durch Multi-Detektions-GPC	183
III.10 Massenspektroskopie an Polymeren	186
III.10.1 Grundlagen der Massenspektroskopie	186
III.10.2 Das ESI-MS Massenspektrum	190
III.11 Weitere Methoden zur Charakterisierung von Polymeren	192
III.11.1 Endgruppenmethode	192
III.11.1.1 Titration von Säuregruppen.....	192
III.11.1.2 IR-Spektroskopie von C-N Gruppen.....	192
III.11.2 Viskosimetrie	193

III.11.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung.....	195
<u>III.11.3 Osmometrie</u>	198
III.11.3.1 Thermodynamische Grundlagen kolligativer Methoden.....	198
III.11.3.2 Membranosmometrie.....	200
III.11.3.3 Dampfdruckosmometrie.....	202
III.11.3.4 Anmerkungen zur osmotischen Methode.....	204
<u>III.12 Kunststoffanalyse</u>	206
<u>III.12.1 Einfache Proben</u>	206
III.12.1.1 Dichtebestimmung.....	206
III.12.1.2 Löslichkeit.....	207
<u>III.12.2 Weitergehende Charakterisierungen</u>	209
III.12.2.1 Abtrennen von Hilfsstoffen.....	209
III.12.2.2 Verhalten von Kunststoffen beim Erwärmen.....	209
<u>IV Hinweise zur Durchführung der Polymerversuche</u>	211
<u>IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke</u>	211
<u>IV.2 Experimentelles</u>	212
<u>IV.2.1 Einwaagen und Laborprotokoll</u>	212
<u>IV.2.2 Durchführung von Polymerisationsreaktionen</u>	212
IV.2.2.1 Monomere.....	212
IV.2.2.2 Initiatoren	213
IV.2.2.3 Inertgasatmosphäre	213
IV.2.2.4 Polymerisationstemperatur und -Dauer.....	213
IV.2.2.5 Isolierung der Polymerproben.....	213
<u>IV.3 Versuchsprotokolle</u>	214
<u>V Beschreibung der einzelnen Versuche</u>	216
<u>V.1 Substanz-Polymerisation</u>	216
<u>V.2 Kettenübertragung (Regler)</u>	220
<u>V.3 Geleffekt; Dilatometrie</u>	222
<u>V.4 Emulsionspolymerisation</u>	227
<u>V.5 RAFT-Polymerisation</u>	230
<u>V.6 Reversible Polykondensation in Schmelze</u>	232
<u>V.7 Reversible Polykondensation in Lösung</u>	235
<u>V.8 Puls laser-Polymerisation (PLP)</u>	238
<u>V.9 Anionische Polymerisation</u>	240
<u>V.10 Elektrospray Ionisierungs – Massenspektrometrie (ESI-MS)</u>	246
<u>V.11 Gelpermeationschromatographie (GPC)</u>	249
<u>V.12 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)</u>	252
<u>V.13 Statische Lichtstreuung</u>	254
<u>V.14 Dynamische Lichtstreuung</u>	256
<u>V.15 IR-Spektroskopie</u>	259
<u>V.16 Rheologische Charakterisierung</u>	261
<u>V.17 Kautschukelastizität</u>	263

Polymerpraktikum

In diesem Skript werden die Grundlagen der Polymerchemie in übersichtlicher Form dargestellt. Neben der Polymersynthese liegt ein weiterer Schwerpunkt auf der Charakterisierung von Polymeren. Der Umfang dieses Skriptes ist ausreichend für die Durchführung des Praktikums. Zu weiterführenden Fragen werden in *Kapitel IV* allgemeine Lehrbücher der Polymerchemie sowie Praktikumsbücher empfohlen, darüber hinaus werden in jedem Kapitel Empfehlungen für spezielle Literatur zu dem jeweiligen Kapitel gegeben. Außerdem enthält das Skript allgemeine Hinweise zur Durchführung der Versuche und Anfertigung der Versuchsprotokolle [*Kap. IV*] und eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Versuche [*Kap. V*].

I Makromolekulare Materialien

Makromolekulare Materialien werden auf verschiedene Weise klassifiziert. Man kann sie nach dem Vorkommen in natürliche, halbsynthetische und synthetische Makromoleküle, nach der Herstellungsmethode in Polymerisate und Polykondensate sowie etlicher Untergruppen aufteilen. Die hier gewählte Aufteilung orientiert sich dagegen an den Eigenschaften der polymeren Materialien bei der Verarbeitung und der Anwendung.

I.1 Klassifizierung polymerer Materialien

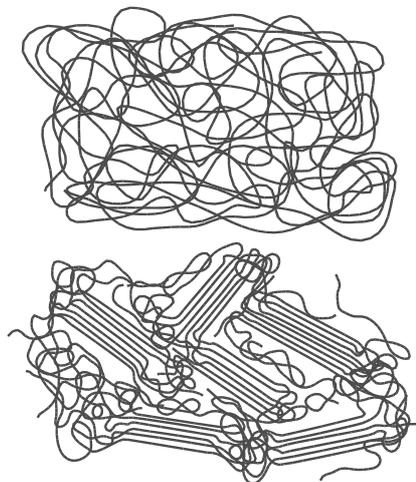
In Lösung liegen Polymere bis auf wenige Ausnahmen (flüssigkristalline Polymere, Biopolymere) als statistische Knäule [*s. Kap. III.3 Kettenkonfiguration in Lösung*] vor. Auch bei hohen Konzentrationen und sich gegenseitig durchdringenden Polymermolekülen ist die Lösung selbstverständlich amorph.

In Substanz können deutlich verschiedene Materialeigenschaften vorliegen, die teilweise durch die chemische Struktur der Einzelkette, vor allem aber durch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ketten in der Schmelze (z.B. physikalische oder chemische Vernetzung) und durch die Temperaturabhängigkeit dieser Wechselwirkungen bedingt sind. Polymere Substanzen liegen meist als amorphe Festkörper vor, können jedoch auch kristalline Bereiche enthalten. Daher existieren zwei wichtige Temperaturen für Polymere [*s.a. Kap. III.4 Thermische Eigenschaften von Polymeren*], die Glasstemperatur, unterhalb derer amorphe Bereiche als erstarrtes Glas vorliegen, und die Schmelztemperatur, die Übergangstemperatur Fest-Flüssig der kristallinen Bereiche.

Allgemein lassen sich polymere Festkörper in drei Klassen einteilen:

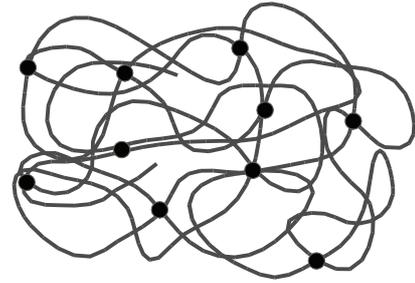
1. Thermoplaste

Dazu gehören amorphe unvernetzte (Bild links oben) und teilkristalline unvernetzte Polymere (Bild links unten). Sie sind schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguss oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösemitteln sind sie oft löslich. Bei teilkristallinen Polymeren erstrecken sich die Makromoleküle über mehrere kristalline Bereiche und bewirken so eine physikalische Vernetzung des Polymers, dessen Gebrauchstemperatur somit auch oberhalb der Glasstemperatur liegen kann.



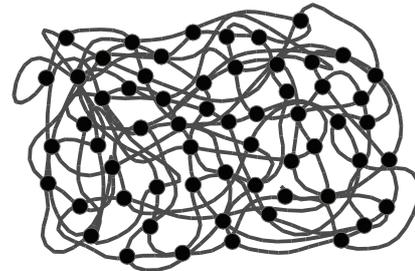
2. Elastomere

Hierbei handelt es sich um amorphe, leicht vernetzte Polymere [s.a. *Kautschukelastizität*]. Sie sind dehnbar, können aber nicht in den geschmolzenen Zustand überführt werden. In Lösemitteln quellen sie; aber sie sind nicht löslich.



3. Duroplaste

Sie besitzen die Struktur engmaschiger Netzwerke. Die Kettenwachstumsreaktion erfolgt gleichzeitig mit der Vernetzung bei hohen Temperaturen und Drücken im so genannten Härtungsprozess. Duroplaste sind im ausgehärteten Zustand unschmelzbar, unlöslich und zeigen keine oder nur geringe Quellung.



In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele für Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste aufgezählt:

Tabelle 1: Ausgewählte Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste

Thermoplaste		Elastomere	Duroplaste
Polyethylen	teilkristallin	Polyisobutylene	Phenolformaldehydharz
Polyoxymethylen		Polydimethylsiloxan	Harnstoffformaldehydharz
Polypropylen		<i>cis</i> -Polyisopren	Epoxydharz
Polyamide		Polybutadien	ungesättigtes Polyesterharz
Polyvinylchlorid	amorph	Polyurethankautschuk	
Polystyrol (ataktisch)			
Polymethylmethacrylat			
Polycarbonat			

Die Anwendungseigenschaften sind zudem stark temperaturabhängig, zumindest für Thermoplaste und Elastomere. Diese Temperaturabhängigkeit und die wichtigen Charakterisierungstemperaturen polymerer Materialien werden in *Kapitel III.4 Thermische Eigenschaften von Polymeren* kurz vorgestellt.

I.2 Polymerisationsgrad und Polydispersität

Als Maß für die Größe eines einzelnen Makromoleküls wird der Polymerisationsgrad P verwendet. Er entspricht der Zahl der im Makromolekül enthaltenen Grundbausteine oder Monomere und berechnet sich aus dem Verhältnis der Molmasse M des Makromoleküls zu der Molmasse des Monomers M_0 :

$$P = \frac{M}{M_0} \quad (1.1)$$

Aufgrund des Herstellungsprozesses besitzen die unterschiedlichen Makromoleküle eines Präperates unterschiedliche Molmassen. Daher gehört zur vollständigen Beschreibung eines Präperates die Angabe der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung [s.a. III.2 Mittlere Molmasse und Polydispersität von Polymeren]. Häufig beschränkt man sich jedoch auf die Angabe eines oder zweier Mittelwerte und eines Maßes für die Breite der Verteilung:

$$M_N = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}; \quad M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}; \quad PDI = \frac{M_w}{M_N} \quad (1.2)$$

Hierbei ist M_N der Zahlmittelwert und M_w der Gewichtsmittelwert [s.a. Kap III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades]. Der Polydispersitätsindex PDI ist das in der Polymerchemie übliche Maß für die Breite einer Verteilung, hier wird die ansonsten weit verbreitete Standardabweichung nicht verwendet.

Der Polymerisationsgrad und die Polydispersität eines Präperates sind von den gewählten Versuchsbedingungen abhängig, die Polydispersität hängt dabei hauptsächlich von der gewählten Synthesemethode ab. So lassen sich mittels anionischer Synthese [Kap. II.2.3] enge Molgewichtsverteilung mit einem Polydispersitätsindex $PDI < 1.1$ erzielen, mit koordinativer Polymerisation [Kap. II.2.4] erzielt man einen PDI von 2, mit radikalischer Polymerisation gilt normalerweise $PDI \geq 2$.

Zur experimentellen Bestimmung der Molgewichtsverteilung wird heute sowohl in der Forschung wie auch bei der ständigen Produktionskontrolle technisch hergestellter Polymere häufig die Gelpermeationschromatographie [GPC, SEC, Kap. III.9] eingesetzt. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Molgewichtsverteilung ist die Massenspektroskopie, die jedoch nur für kleinere Molgewichte geeignet ist. Sämtliche anderen in der Polymerchemie verbreiteten Charakterisierungsmethoden bestimmen nur einen Mittelwert der Molmasse. Die Art des Mittelwerts ist hierbei von der gewählten Methode abhängig und muss daher stets mit angegeben werden.

I.3 Konstitution von Polymeren

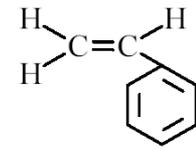
Für ein Verständnis der Eigenschaften des Materials muss man auch die Konstitution des Makromoleküls, d.h. die Struktur der einzelnen Polymerkette betrachten, da diese die Eigenschaften des Materials stark beeinflussen kann. Liegt im Kettenmolekül nur ein Monomer vor, spricht man von Homopolymeren, bei mehreren Monomeren von Copolymeren.

I.3.1 Konstitutionsisomerie

Verbindungen, die durch die gleiche Summenformel, jedoch durch unterschiedliche Konstitutionsformeln beschrieben werden, bezeichnet man als Konstitutionsisomere. Bei Copolymeren [s. nächster Abschnitt] liegt dies naturgemäß vor, aber auch lineare Homopolymere können

eine Konstitutionsisomerie aufweisen. Das ist bei Grundbausteinen möglich, die zwei verschiedene Enden besitzen.

Ein Beispiel ist das häufig verwendete Monomer Styrol. In der Polymerchemie ist es üblich, das C-Atom mit dem größeren Substituenten als Kopf und das andere Ende eines Monomers als Schwanz zu bezeichnen. Das bedeutet z.B. für Styrol, dass das linke C-Atom den Schwanz und das rechte C-Atom den Kopf darstellt. Die Verknüpfung zweier asymmetrischer Monomere kann auf insgesamt drei verschiedene Weisen erfolgen. Der Kopf des einen Monomers kann mit dem Schwanz des anderen Monomers verknüpft werden. Es ergibt sich eine Kopf-Schwanz- bzw. Schwanz-Kopf-Struktur. Andere Möglichkeiten sind die Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Verknüpfung.



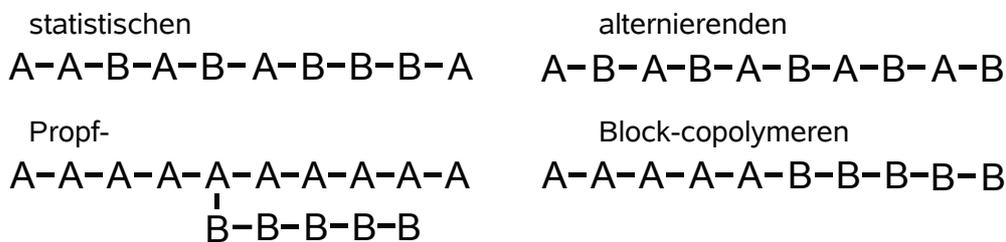
Styrol

Bei den meisten Homopolymeren mit asymmetrischen Grundbausteinen, so z.B. auch bei Polystyrol, ist die Kopf-Schwanz-Struktur aufgrund der besseren Raumausnutzung weitaus häufiger vertreten als die Kopf-Kopf- oder die Schwanz-Schwanz-Struktur. Homopolymere, die eine regelmäßige Anordnung der Kopf-Schwanz-Verknüpfung aufweisen, heißen strukturreguläre Polymere. Erfolgt die Verknüpfung von Kopf und Schwanz dagegen statistisch, so spricht man von strukturirregulären Polymeren.

1.3.2 Copolymere

Bei **Copolymeren** [s.a. Kap. 11.2.1.5 Copolymerisation in homogener Phase] spielt das Einbauverhältnis und die Abfolge der verschiedenen Monomerarten in der Kette (= **Sequenz**) eine wichtige Rolle. Im einfachsten Fall ist das Copolymermolekül aus zwei Monomerarten "A" und "B" aufgebaut.

Nach der Sequenz unterscheidet man zwischen:



Der Einsatz von Copolymeren zur Herstellung von technischen Kunststoffen ist auf Grund ihrer vielfältigen Strukturen und Eigenschaften von besonderem Interesse. Die Synthese von Copolymeren ermöglicht die Kombination der unterschiedlichen Charakteristika der meistens unverträglichen Homopolymere und somit auch die Entstehung von Verbindungen mit ambivalenten Eigenschaften. Chemisch unterschiedlich zusammengesetzte Polymere, die oft nicht mischbar sind, können kompatibelisiert werden, indem Copolymere als Phasenvermittler zugegeben werden. Dafür werden vor allem Blockcopolymere eingesetzt.

1.4 Konfiguration von Polymeren (Taktizität)

Die räumliche Anordnung von Substituenten an den aufeinander folgenden Atomen entlang der Hauptkette eines Makromoleküls bezeichnet man als **Taktizität**. Taktizität kann nur auftreten, wenn jeder Grundbaustein mindestens ein Stereoisomeriezentrum als Bestandteil der Hauptkette enthält. Stereoisomeriezentren können C-Atome der Kette mit 2 verschiedenen Substituenten (Asymmetriezentren, Konfigurationsisomerie), aber auch Doppelbindungen oder starre Ringe

(cis-trans-Isomerie) sein. Die sterische Anordnung der Substituenten entlang der Polymerkette kann regelmäßig oder statistisch sein. Im ersten Fall spricht man von **taktischen**, im zweiten Fall von **ataktischen Polymeren**. Wir wollen hier die Stereoisomerie von Polymeren betrachten, die nur ein Stereoisomeriezentrum in ihren Grundbausteinen haben.

I.4.1 Konfigurationsisomerie

Bei Polyvinylverbindungen, die durch Polymerisation von unsymmetrisch substituierten Olefinen mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung entstehen, ist jedes zweite Kohlenstoffatom in der Kette ein asymmetrisches C-Atom mit je vier verschiedenen Substituenten. Da in unmittelbarer Nachbarschaft zum jeden asymmetrischen C-Atom stets zwei Atomgruppen gleicher Konstitution (die beiden CH₂-Gruppen) vorliegen, nennt man derartige C-Atome streng genommen pseudoasymmetrisch.

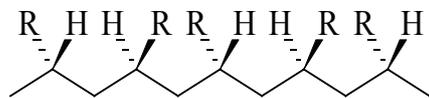
Prinzipiell kann man im einfachsten Fall drei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten unterscheiden:

Isotaktische Polymere



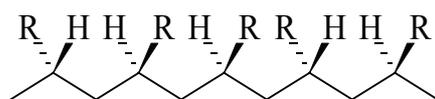
sind dadurch gekennzeichnet, dass alle (pseudo-) asymmetrischen C-Atome der Kette die gleiche Konfiguration haben. Bei isotaktischen Polymeren in der perspektivischen Darstellung befinden sich alle gleichartigen Substituenten je nach Konfiguration der Asymmetriezentren entweder oberhalb oder unterhalb der Papierebene.

Syndiotaktische Polymeren



Bei diesen Polymeren wechselt die Konfiguration der Stereoisomeriezentren entlang der Hauptkette alternierend. In der perspektivischen Darstellung stehen die Substituenten R abwechselnd oberhalb und unterhalb der Papierebene.

Ataktische Polymere



Diese Polymere entstehen, wenn die Monomeraddition bei der Polymerisation nicht stereospezifisch erfolgt, wie dies z.B. bei radikalischen Polymerisation der Fall ist. Die Konfiguration der asymmetrischen Zentren wechselt dann völlig regellos (statistisch) entlang der Hauptkette, wie das die perspektivische Darstellung für einen kurzen Kettenabschnitt veranschaulicht.

Die Taktizität hat einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften. Infolge der bei isotaktischen Polymeren vorliegenden regelmäßigen Anordnung der Substituenten können auch die Polymerketten untereinander eine regelmäßige Anordnung ausbilden, sie zeichnen sich durch besonders große Tendenz zur Kristallisation aus. So ist z.B. ataktisches Polystyrol amorph und hat einen Glaspunkt von 100 °C, isotaktisches Polystyrol ist dagegen bis zum Schmelzpunkt seiner kristallinen Anteile von 230 °C einsetzbar. Auch die Löslichkeiten von isotaktischem und ataktischem Polystyrol sind in den meisten Lösungsmitteln verschieden. Darüber hinaus tritt sogar eine Entmischung zwischen ataktischem und isotaktischem Polystyrol auf, die verschiedene Taktizität bewirkt eine Inkompatibilität wie zwischen verschiedenen Polymeren.

Einfluss auf die Taktizität hat man über die gewählte Methode der Polymerisation. Radikalische Polymerisation erzeugt ataktische Polymere, bei ionischer Polymerisation können je nach Lösungsmittel taktische Anteile erzielt werden. Hohe Anteile an taktischem Polymer kann man

jedoch nur mit koordinativer Polymerisation, z.B. nach Ziegler-Natta oder mit Metallocene-Katalysatoren erreichen.

1.4.2 Cis-trans - Isomerie

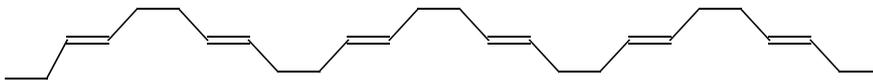
Wir haben bis jetzt nur die Stereoisomerie betrachtet, die auf die Asymmetrie bzw. Pseudoasymmetrie tetraedrischer C-Atome beruht. Es existiert aber auch eine zweite Stereoisomerie, die durch die verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Substituenten an den C - C - Doppelbindungen in einer Kette gegeben ist.

Ein wichtiges Beispiel ist das 1,4-Polybutadien, das als cis- und auch als trans- taktisches Polymer vorkommt.

Cis - 1,4- Polybutadien:



Trans - 1,4- Polybutadien:



Es gibt auch Polybutadiene, die beide Konfigurationen in unterschiedlichem Anteil und Anordnung in den Polymerketten aufweisen. Den Anteil an cis- und trans - Diaden kann man experimentell leicht z.B. mit Hilfe der IR - Spektroskopie bestimmen.

Auch die cis-trans-Isomerie übt einen sehr starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Polydiene aus: So ist z.B. reines cis-1,4-Polybutadien (Glastemperatur $T_g \approx -100\text{ °C}$) bei Raumtemperatur weich-zäh, reines trans-1,4-Polybutadien ($T_g \approx 145\text{ °C}$) hart und spröde. Ganz ähnlich ist reines cis-1,4-Polyisopren (Naturkautschuk) gummielastisch, reines trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha) dagegen ein festes Harz.

1.5 Topologie (Struktur) von Polymeren

Die Moleküle eines Polymers können bei gleicher Anordnung und Sequenz der Grundbausteine, also bei gleicher Konstitution und Konfiguration, verschiedene Architekturen, auch Topologie genannt, aufweisen.

In der einfachsten Einteilung gibt es drei prinzipiell verschiedene Strukturen. Kettenmoleküle können eine

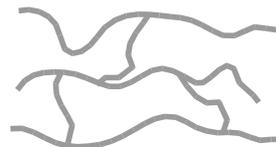


lineare,



verzweigte

oder



vernetzte Topologie aufweisen.

Daneben gibt es natürlich noch weitere, komplizierte Möglichkeiten der Topologie, z.B. Ringpolymere, Kammpolymere oder Sternpolymere.

Die Topologie der Polymere ist ebenfalls eine eigenschaftsrelevante Einflussgröße. So sind vernetzte Polymere mechanisch belastbarer als unvernetzte Polymere, dafür jedoch auch schwieriger zu verarbeiten, da die Viskosität und die Löslichkeit sich erheblich verschlechtert. Verzweigungen haben ebenfalls einen großen Einfluss: Kurzkettenverzweigungen unterdrücken z.B. bei Polyethylen die Kristallisation und verändern so die thermischen und mechanischen Eigenschaften, Langkettenverzweigungen können bereits in kleinsten Konzentration die Viskosität in der Schmelze deutlich erhöhen und so die Verarbeitung beeinflussen.

I.6 Konformation von Polymeren

Neben der Größe, dem Polymerisationsgrad und der Polydispersität eines makromolekularen Präparates beeinflussen noch die Konstitution, die Konfiguration und die Topologie die Anwendungseigenschaften polymerer Materialien.

Hinzu kommt noch die Möglichkeit der Polymere, verschiedene Konformationen einzunehmen. Ein Makromolekül besteht aus Atomen oder Atomgruppen, die durch kovalente Bindungen verknüpft sind. Durch Einfachbindungen verknüpfte Moleküle oder Molekülteile sind durch geringen oder gar keinen Energieaufwand gegeneinander drehbar. Da ein Makromolekül sehr viele Bindungen enthält, entstehen selbst bei geringer Drehbarkeit einer einzelnen Bindung sehr viele verschiedene räumliche Stellungen der einzelnen Atome oder Atomgruppen des Makromoleküls zueinander. Diese Stellungen werden Konformationen des Moleküls genannt.

Die Konformation hängt neben der Drehbarkeit der Einzelbindungen auch von den Wechselwirkungen der Kette mit ihrer Umgebung, d.h. andere Polymerketten in Substanz, Lösungsmittel und andere Ketten in Lösung und stellt ein sehr komplexes Problem dar [s.a. Kap. III.3 Kettenkonfiguration in Lösung].

Hier soll nur das einfachste Modell einer Polymerkette, das Gaußknäuel, das in Abb.1 schematisch dargestellt ist, kurz vorgestellt werden.

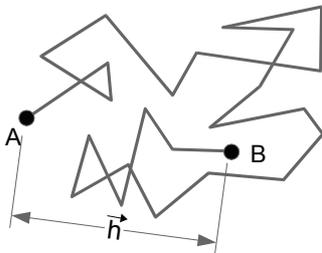


Abb. 1

Zufallskette oder Gaußkette schematisch dargestellt. Dies ist das einfachste Modell einer Polymerkette in Lösung.

Nach dem Gaußmodell lässt sich eine Polymerkette mit N Segmenten der Länge l_B in Lösung durch einem dreidimensionalen Random-Walk mit N Schritten beschreiben. Bei ausreichend hohem N ($N \rightarrow \infty$) gilt für den mittleren quadratischen Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ (gemittelt über alle möglichen Konformationen des Moleküls):

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l_B^2 \quad (1.3)$$

Der mittlere quadratische Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ stellt die in theoretischen Herleitungen verwendete Größe zur Beschreibung der Ausdehnung einer Polymerkette in Lösung dar. Siehe auch die ausführliche Darstellung in Kapitel III.3 Kettenkonfiguration in Lösung.

II Synthese von Polymeren

Die gängigsten Polyreaktionen zur Herstellung von makromolekularen Verbindungen aus niedermolekularen Grundbausteinen lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen:

Tabelle 2: Gängige Polymerisationsmethoden

Polymerisation	Polykondensation / -addition
Radikalische Polymerisation	Polykondensation
Ionische Polymerisation	Polyaddition
Koordinative Polymerisation	

Natürlich existieren darüber hinaus noch weitere, seltenere Methoden, z.B. Gruppentransferpolymerisation oder oxidative Kupplung. Sämtliche Methoden lassen sich auch noch weiter unterteilen, z.B. in homogene (1 Phase) oder heterogene Reaktionen (mindestens 2 Phasen, z.B. Grenzflächenpolykondensation). Als wichtige Untergruppe der Radikalischen Polymerisation seien hier noch die Emulsionspolymerisation und die kontrollierte radikalische Polymerisation erwähnt.

II.1 Chemische Thermodynamik der Polyreaktionen

Die Bildung von Polymeren aus niedermolekularen Monomeren ist allgemein wie alle chemischen Reaktionen an bestimmte energetische und kinetische Voraussetzungen gebunden, wobei sich erstere bekanntlich aus den Hauptsätzen der Thermodynamik ergeben.

Die energetische Voraussetzung für den Verlauf jeder chemischen Reaktion in einem geschlossenen System bei konstantem p und T ist die Abnahme der freien Enthalpie des Systems während der Reaktion:

$$\Delta G_R = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}} < 0 \quad (II.1)$$

Wenn $\Delta G_R = 0$ ist, befindet sich das System im Gleichgewicht und wenn $\Delta G_R > 0$ ist, kann die Reaktion (Edukte \rightarrow Produkte) nur unter Aufwand von Gibbs-Energie erzwungen werden.

Demnach ist auch die Bildung hochmolekularer Polymere aus niedermolekularen Monomeren aus thermodynamischen Gründen nur möglich, wenn

$$\Delta G_P = G_{\text{Pol}} - G_{\text{Mon}} = H_{\text{Pol}} - H_{\text{Mon}} - T \cdot (S_{\text{Pol}} - S_{\text{Mon}}) = \Delta H_P - T \cdot \Delta S_P < 0 \quad (II.2)$$

ist, wobei ΔG_P , ΔH_P und ΔS_P die freie Polymerisationsenthalpie, die Polymerisationsenthalpie und die Polymerisationsentropie jeweils pro mol Monomer bedeutet.

Gl.(II.2) gilt für beliebige Mechanismen der Polymersynthese, d.h. für radikalische, ionische, koordinative Polymerisationen ebenso wie für Polykondensationen, Polyadditionen oder andere Polyreaktionen.

Bei der allgemeinen Formulierung von Gl.(II.2) wurden nur Beiträge der chemischen Reaktion zu ΔG_P berücksichtigt, d.h. der Einfluss des Aggregatzustandes von Monomer und Polymer außer acht gelassen. Während vieler Polyreaktionen kommt es jedoch auch zu Phasenumwandlungen, die zusätzliche Beiträge zu ΔH_P , ΔS_P und damit zu ΔG_P leisten und folglich die resultierende Triebkraft der Polyreaktion mitbestimmen. Die Frage des Aggregatzustandes ist außerdem bei der Festlegung von Standardzuständen von entscheidender Bedeutung.

Die Bildung von langen Kettenmolekülen aus kleinen Monomeren ist stets von einer Abnahme der Entropie begleitet, d.h. $\Delta S_p < 0$, da dies mit einer extremen Reduzierung der Teilchenzahl verbunden ist. So findet man z.B. für Vinyl-Monomere $\Delta S_p \approx -160$ bis -100 J/Mol·K.

Nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, Gl.(II.2), kann eine Polyreaktion in der gewünschten Richtung daher nur dann verlaufen, wenn

$$\Delta H_p < 0 \quad \text{und} \quad |\Delta H_p| > |T \Delta S_p| \quad (\text{II.3})$$

Tatsächlich sind alle Polymerisationen exotherme Reaktionen. So entstehen bei der Polymerisation von Vinylverbindungen aus je einer Doppelbindung zwei Einfachbindungen. Bei Vinylmonomeren, deren Polymere starke sterische Spannungen aufweisen, ist die gewonnene Polymerisationsenthalpie kleiner (α -Methylstyrol). Bei der ringöffnenden Polymerisation cyclischer Monomere wird die Ringspannung aufgehoben. Die frei werdende Reaktionsenthalpie ist von der Ringgröße abhängig.

Mit steigender Temperatur wird der Entropieterm $-T\Delta S_p$ in der Gibbs-Helmholtz-Beziehung immer positiver und demnach ΔG_p immer weniger negativ. D.h., die Triebkraft der Polymerisation wird immer kleiner. Bei einer bestimmten T ist schließlich $|T \Delta S_p| = |\Delta H_p|$ und $\Delta G_p = 0$, das System ist im Gleichgewicht. Oberhalb dieser Temperatur ist $\Delta G_p > 0$ und eine spontane Polymerisation aus energetischen Gründen nicht mehr möglich. Eine quantitative Behandlung dieses Problems soll hier nicht durchgeführt werden.

Die Grenztemperatur, oberhalb der eine Polymerisation thermodynamisch nicht mehr möglich ist, hängt von dem jeweiligen Monomer und dem gewählten Standardzustand des Systems ab. Als Standardzustand lässt sich z.B. das reine flüssige Monomer bei 250°C festlegen. Die Monomerkonzentration im Standardzustand entspricht dann der massenmolaren Konzentration $[M]_m^0$ in reinem Monomer in Mol/l bei der angegebenen Temperatur. In diesem Fall ist die Grenztemperatur diejenige Temperatur, bei der die Gleichgewichts-Monomerkonzentration im System den Wert $[M]_m^0$ erreicht.

Die so definierte Temperatur wird **Ceiling -Temperatur T_c** genannt und kann als obere Temperaturgrenze der Polymerisierbarkeit von Monomeren angesehen werden.

$$T_c = \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0 + R \ln [M]_m^0} \quad (\text{II.4})$$

T_c hängt von der Konstitution des Monomers ab und variiert zwischen -40 °C und $+300$ °C. Ihr Wert nimmt mit ΔH_p^0 zu und ist u.a. ein Maß für die Bindungskraft zwischen den Monomerbausteinen in der Polymerkette. Oberhalb von T_c ist eine Polymerisation nicht möglich.

Literatur: Thermodynamik der Polymere

- J.M.G. Cowie, v. Arrighi: „Polymers: Chemistry and Physics of modern Materials“, Taylor and Francis (2007)
- P. Rempp, E. W. Merrill: „Polymer Synthesis“, 2. Aufl. Hüthig, Basel, (1991)
- H. Sawada: „Thermodynamics of Polymerization“, Marcel Dekker, INC. N.Y. (1976)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

II.2 Polymerisation

Unter **Polymerisation** versteht man die wiederholte Anlagerung vieler einzelner Monomermoleküle an reaktive Moleküle (Keime, Initiator) nach Art einer Kettenreaktion, bis die wachstumsfähige Kette durch eine Abbruchreaktion desaktiviert wird. Daher wird dieser Prozess in der Literatur auch als **Kettenwachstumsreaktion** bezeichnet.

Die Erzeugung der Keime (Initiierung) kann z.B. bei der radikalischen Polymerisation durch Zerfall von Initiatoren (z.B. Dibenzoylperoxid, Azoverbindungen wie AIBN u.a.), Bestrahlung (Photopolymerisation) oder auch durch Erwärmen (thermische Polymerisation) erfolgen. Andere mögliche Keime sind Anionen oder Kationen, aber auch Übergangsmetallkomplexe. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 3 dargestellten Polymerisationsmethoden:

Tabelle 3: Die häufigsten Polymerisationsmethoden

Polymerisationsmethode	Art des Initiators/Keim
Radikalische Polymerisation	Radikale
Ionische Polymerisation	Anionen, Kationen
Koordinative Polymerisation	Übergangsmetallkomplexe

II.2.1 Radikalische Polymerisation

Der größte Teil der technisch hergestellten Kunststoffe wird heute durch radikalische Polymerisation erzeugt. Die gängigsten dazu eingesetzten Verfahren sind:

Tabelle 4: Gängige Verfahren der radikalischen Polymerisation

Homogene Polymerisation	Substanzpolymerisation
	Lösungspolymerisation
	Perl-(Suspension)-polymerisation
	<i>teilw. Copolymerisationsverfahren</i>
	<i>Gasphasenpolymerisation</i>
Heterogene Polymerisation	Emulsionspolymerisation
	teilw. Copolymerisationsverfahren

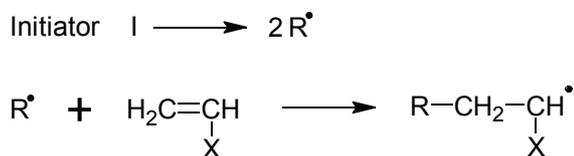
Diese Verfahren werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt, wobei die Kinetik der Homopolymerisation die Grundlage für die anderen Verfahren bildet und daher am ausführlichsten diskutiert wird.

II.2.1.1 Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation

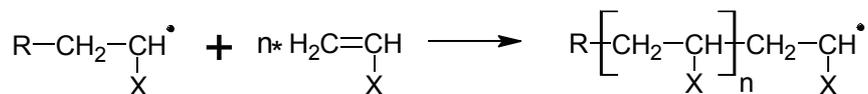
Die radikalische Polymerisation wird durch eine Startreaktion, in der Radikale gebildet werden (siehe Reaktionsschema). Diese Radikalbildung kann thermisch aus dem Monomeren erfolgen, was allerdings bisher nur im Falle des Styrols vollständig gesichert ist. Meist werden Radikale durch den Zerfall von Initiatoren (die häufig fälschlich auch als Katalysatoren bezeichnet werden) erzeugt. So gebildete Radikale reagieren dann mit den Monomeren. An die wachsenden Radikale (Makroradikale) lagern sich weitere Monomermoleküle an (Wachstumsreaktion), bis das Kettenwachstum durch eine Abbruchreaktion beendet wird.

Die Abbruchreaktion erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Makroradikale. Die durch Zerfall des Initiators entstandenen Radikale werden also in die Makromoleküle als Endgruppen chemisch eingebaut, und zwar zwei bei Rekombination und eine bei Disproportionierung pro individuellem Makromolekül. Insgesamt ergibt sich für die radikalische Polymerisation einer Vinylverbindung das folgende Reaktionsschema:

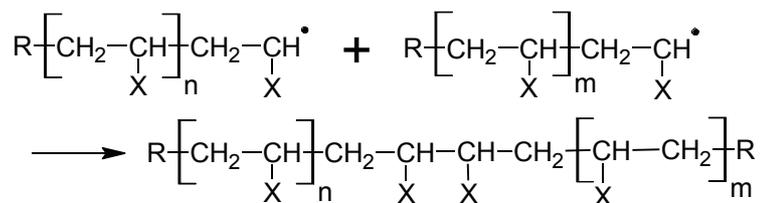
Start (Zerfall des Initiators in Radikale R^\bullet , Bildung von Polyradikalen):



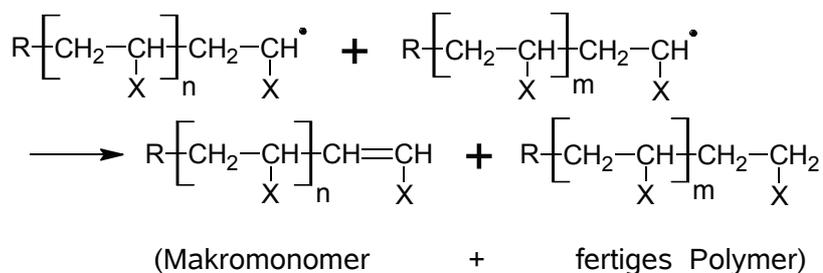
Wachstum (Anlagerung von Monomermolekülen an $R\sim\sim M^*$ beliebiger Länge):



Kettenabbruch durch Rekombination:



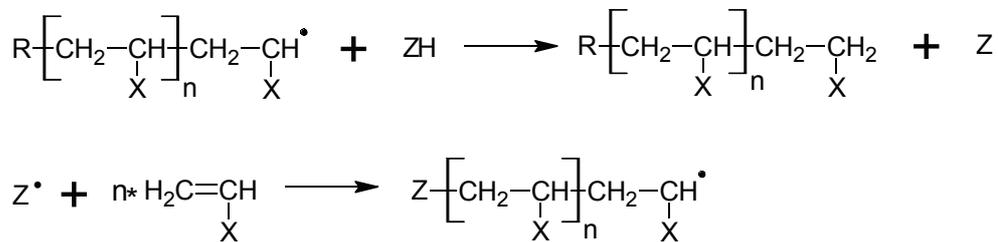
Kettenabbruch durch Disproportionierung:



Beim Kettenabbruch durch Disproportionierung entsteht ein Makromonomer, d.h. eine Polymerkette mit einer ungesättigten Doppelbindung an einem Ende. Wird diese später in eine wachsende Kette einpolymerisiert, so erhält man verzweigte Makromoleküle.

Eine andere Möglichkeit, verzweigte Makromoleküle zu erhalten, entsteht durch die häufigste Nebenreaktion bei der radikalischen Polymerisation, der Kettenübertragung.

Kettenübertragung (Nebenreaktion):



Bei der Kettenübertragung wird das Wachstum einer Kette durch Reaktion mit einem Molekül ZH beendet, wobei jedoch gleichzeitig ein Radikal Z[•] gebildet wird, welches evtl. eine neue Kette startet. Mögliche Moleküle für die Übertragung sind Monomere, Lösungsmittel und bereits abgebrochene, fertige Polymerketten. Die Übertragung auf Polymerketten stellt eine wichtige Reaktion für die Entstehung von Verzweigungen dar, die die Polymereigenschaften, vor allem die Fließfähigkeit in der Schmelze, deutlich verändern.

Übertragung auf Lösungsmittel oder Monomere bewirkt eine Reduktion des Polymerisationsgrades, da die Übertragung eine zusätzliche Möglichkeit des Kettenabbruch der wachsenden Polymerkette bedeutet. Manchmal werden auch bewusst so genannte „Regler“, z.B. Mercaptane, zugesetzt, um den Polymerisationsgrad niedrig zu halten.

Das entstehende Radikal Z[•] kann natürlich auch ein stabiles Radikal sein, so dass der Start einer neuen Kette entweder unterdrückt oder zumindest stark verzögert wird. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die radikalische Polymerisation von Propen: Wird ein Radikal auf ein Monomer übertragen, so entsteht das extrem stabile Allylradikal und bewirkt einen Abbruch des Kettenwachstums. Daher erreicht man bei Propen nur kleinste Oligomere (P=3-4) und einen sehr geringen Umsatz. Wirklich polymerisieren kann man Propen erst mit koordinativer Polymerisation, wofür Natta auch einen Nobelpreis (gemeinsam mit Ziegler, 1963) erhielt.

II.2.1.2 Homogene radikalische Polymerisation - Verfahren

II.2.1.2.a Substanz- Polymerisation

Bei der Substanz-Polymerisation wird das unverdünnte entstabilisierte Monomer thermisch oder nach Zusatz von Initiatoren polymerisiert. Die Polymerisation wird meist im flüssigen Zustand (z.B. Styrol, Methylmethacrylat) oder in der Gasphase (z.B. Ethylen) durchgeführt. Durch die Substanz-Polymerisation erhält man sehr reine Polymerisate, da nur Restmonomere enthalten sind, die normalerweise durch Umfällen (im Labor) oder durch Vakuum- und Schneckenpressen-Behandlung (in der Technik) gut entfernt werden können. Ein weiterer Vorteil ist durch die Möglichkeit gegeben, das Verfahren im kontinuierlichen Betrieb durchzuführen.

Verfahrenstechnische Schwierigkeiten kann die Beherrschung der Wärmeabfuhr bereiten. Die bei der Polymerisation frei werdende Wärme ($\Delta H_p \ll 0$), die hohe Viskosität und die schlechte Wärmeleitfähigkeit der polymerisierenden Masse führen bei größeren Ansätzen bei unzureichender Wärmeabfuhr schnell zu einer Erhöhung der Reaktionstemperatur und damit zur Beschleunigung, im Extremfall schließlich zum „Durchgehen“ der Reaktion.

Zur Temperaturkontrolle können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden:

- Die Reaktion nur bis zur sirupartigen Konsistenz führen. (Die Reaktion geht meist durch, wenn die Viskosität des polymerisierenden Systems das Vielfache der Viskosität reiner Monomere erreicht).
- Langsam und bei niedrigen Temperaturen polymerisieren, kleine Mengen, milde Initiatoren einsetzen.
- Eine Dimension klein halten (z.B. bei der Plexiglas-Herstellung).
- Stufenweise polymerisieren.
- Mit UV-Strahlung bei tiefen Temperaturen polymerisieren, bei gefährlicher Temperaturerhöhung Strahlung abschalten und Inhibitoren zufügen.

II.2.1.2.b Lösungspolymerisation

Eine bessere Kontrolle der Wärmeabfuhr als bei der Substanz-Polymerisation ist möglich, wenn man das Monomere in einem inerten Lösungsmittel polymerisiert. Das ist besonders dann der Fall, wenn man das Lösungsmittel so wählt, dass es bei der gewünschten Polymerisationstemperatur siedet. Dann wird die Polymerisationswärme (Größenordnung = $-80 \text{ kJ/Mol Monomer}$) zur Verdampfung des Lösungsmittels verbraucht. Der Lösungsmittelanteil im Ansatz kann so gewählt werden, dass die Polymerlösung auch bei vollständigem Umsatz noch zu rühren ist.

Wenn sowohl das Monomere als auch das entstehende Polymere im Lösungsmittel löslich sind, spricht man von einer homogenen Lösungspolymerisation. Fällt dagegen das Polymere im Laufe der Reaktion aus, so spricht man von einer Fällungspolymerisation. Naturgemäß ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Lösungspolymerisationen immer kleiner als bei Substanz-Polymerisationen.

In vielen Fällen greift das Lösungsmittel allerdings in das Reaktionsgeschehen ein, so dass zusätzliche Abweichungen vom normalen Polymerisationsverlauf eintreten. Beispielsweise können bei radikalischen Polymerisationen Übertragungsreaktionen auf Lösungsmittelmoleküle stattfinden, wodurch der mittlere Polymerisationsgrad abnimmt. Bei kationischen Polymerisationen ist der Einfluss des Lösungsmittels noch ausgeprägter: Es können neben Übertragungsreaktionen noch Reaktionen mit dem Initiator eintreten (z.B. Lewis-Säuren mit Alkylhalogeniden). Ferner spielt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels eine Rolle. Die Auswahl des Lösungsmittels für eine Polymerisation muss also sehr sorgfältig getroffen und auf den speziellen Fall abgestimmt werden.

Die Lösungspolymerisation wurde bislang überwiegend zur Herstellung von Polymerlösungen benutzt, die als Lackrohstoffe, Klebmittel, Imprägniermittel direkt in Form der Lösungen (meist 50-60 gew%) Anwendung finden. Die Gewinnung des reinen Polymeren durch Abdestillieren des Lösungsmittels ist deshalb schwierig, weil man das zähe Polymerisat nicht mehr aus dem Kessel, in dem die Lösung eingedampft wird, entfernen kann. Erst mit der Konstruktion von Schneckenmaschinen mit Vakuumentgasungszonen und anderen Spezialverdampfern ist es neuerdings möglich geworden, in einfacher Weise Polymerisat und Lösungsmittel zu trennen und in reiner Form zu gewinnen. Dadurch gewinnt die Lösungspolymerisation auch an Bedeutung für die großtechnische Herstellung bestimmter Kunststoffe.

II.2.1.2.c Perl-(Suspensions-)Polymerisation (SP)

Bei einer Polymerisation in Suspension wird das flüssige Monomere, das meist einen wasserunlöslichen Initiator (z.B. Dibenzoylperoxid) gelöst enthält, in einem geeigneten Medium

(meistens in Wasser), in dem es nicht oder nur teilweise löslich ist, durch intensives Rühren fein verteilt und anschließend polymerisiert; Die Polymerisation erfolgt in den Monomertröpfchen. Man hat es daher praktisch mit einer "wassergekühlten Substanz-Polymerisation" zu tun. Dabei sind Polymerisationsgeschwindigkeit und mittleres Molekulargewicht mit der unter analogen Bedingungen durchgeführten Substanzpolymerisation vergleichbar. Wenn das Monomere teilweise wasserlöslich oder das Polymere im Monomeren unlöslich ist, fällt das Polymerisat in Form diskreter, aber regellos geformter Partikel an.

Sind dagegen das Monomere und der Initiator in Wasser unlöslich und das Polymer im Monomeren löslich, dann entstehen regelmäßige Polymerisat-Kügelchen (Perlen), deren Durchmesser je nach Versuchsführung zwischen 0,5µm und einigen Millimetern betragen kann. In diesem Spezialfall der **Suspensionspolymerisation** spricht man von **Perlpolymerisation**. Hier setzt man häufig noch ein Schutzkolloid zu (z.B. Polyvinylalkohol oder feinverteilte anorganische Pigmente), welches eine Vereinigung der Monomertröpfchen der Ausgangssuspension verhindert. Korngröße, Korngrößenverteilung, Form der Perlen werden von mehreren verfahrenstechnischen Parametern wie Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Form des Rührers, Art des Schutzkolloids, Initiatorkonzentration, weiteren Zusätzen (Salze, Öle, Alkohole, Polyelektrolyte u.a.) bestimmt. Da es technisch nicht ganz einfach ist, die Perlen absolut sauber zu waschen, erreichen die Perlpolymerisate meist nicht die hohe Reinheit der Substanzpolymerisate. Im großtechnischen Maßstab wird die Perlpolymerisation z.B. zur Herstellung von Polyvinylchlorid, Polystyrol oder Polymethacrylsäuremethylester angewandt.

II.2.1.3 Kinetik der Homopolymerisation

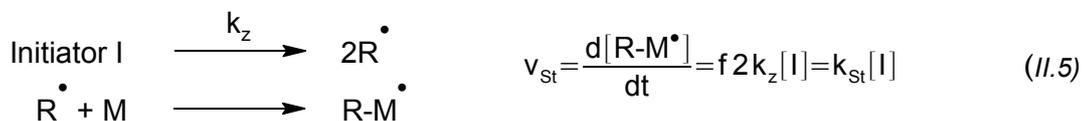
Ziel der kinetischen Analyse: Beziehung zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit V_{Br} , Polymerisationsgrad P_n und Einflussvariablen herzuleiten.

II.2.1.3.a Idealkinetik

Wichtige Annahmen für die Idealkinetik sind die Konstanz der Initiatorkonzentration, die konstante Reaktivität der Kettenradikale und der stationäre Zustand und dass die überwiegende Menge des Monomers durch die Wachstumsreaktion verbraucht wird, d.h. Wachstum ist schnell im Vergleich zur Startreaktion.

Das Reaktionsschema ist typisch für Kettenreaktionen:

Start (Zerfall des Initiators I und Bildung erster Kettenradikale R - M[•]):



k_x Geschwindigkeitskonstanten, [] = Konzentrationen in Mol/l, f = Radikalausbeute = Zahl der eingebauten R[•]/Zahl gebildeter R[•].

Die spätere Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht direkt von der Zahl der entstehenden Radikale, sondern von der sich erst später (im Stationären Zustand) einstellenden Zahl der gleichzeitig wachsenden Radikale. Hierfür ist ein typischer Wert 10^{-8} mol/l.

Die Geschwindigkeit der Startreaktion hängt ab von der Zerfallsrate des Initiators und von der Radikalausbeute:

Die **Zerfallsrate** des Initiators hängt natürlich vom gewählten Initiator und den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel/Monomer) ab. Neben dem Initiator selbst ist der Haupteffekt jedoch die Temperatur. Die Halbwertszeit eines Initiators (Zeit bis sich die Konzentration in Lösung halbiert hat) sinkt exponentiell mit der Temperatur ($\ln t_{1/2} = a - b \cdot T$). Zum Vergleich verschiedener Initiatoren benötigt man also die Halbwertszeit des Initiators bei der gewählten Temperatur und die molare Konzentration des Initiator (mol/l oder mol%, d.h. Mol Initiator / Mol Monomer).

Die folgende Tabelle zeigt die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ bzw der Zerfallsrate $k_z = (\ln 2)/t_{1/2}$ für AIBN (2,2'-Azobisisobutyronitrile) in Toluol:

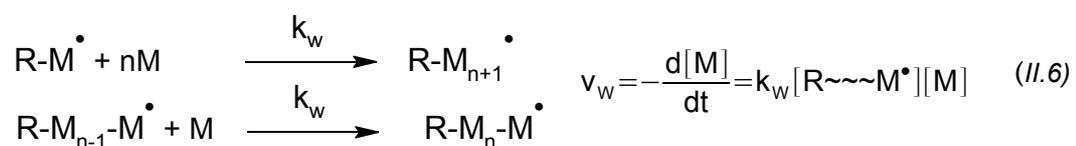
$T [^{\circ}\text{C}]$	$t_{1/2} [\text{h}]$	$k_z [\text{sec}^{-1}]$
60	16,1	$1,2 \cdot 10^{-5}$
65	8,6	$2,2 \cdot 10^{-5}$
70	4,6	$4,2 \cdot 10^{-5}$
80	1,3	$14,5 \cdot 10^{-5}$

Für eine effektive Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit ist eine hohe Halbwertszeit von Vorteil. Überschreitet die Reaktionszeit die Halbwertszeit deutlich, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion sehr stark ab, da zum Effekt der bei geringerer Monomerkonzentration langsamer werdenden Wachstumreaktion auch noch der Effekt der abnehmenden Radikalmenge hinzukommt. Selbst idealkinetische Bedingungen ($[I]=\text{konstant}$) können bei sehr langen Halbwertszeiten zumindest näherungsweise realisiert werden ($[I]_{\text{AIBN}}$ bei 60°C nimmt in 2 h nur um ca 8% ab).

Die **Radikalausbeute** hängt vom gewählten Initiator und den Reaktionsbedingungen (Lösung/Substanz, geringfügig auch von der Temperatur) ab. Typische Werte liegen im Bereich von 0.5 (. Der Haupteffekt ist die Rekombination zweier Radikale direkt nach Entstehung. Nach der Entstehung müssen die Radikale sich zunächst von einander wegdrücken und (in Lösung) auch noch wegdiffundieren, bevor sie mit einem Monomer eine Kette starten können. Da bei den meisten Radikalbildnern niedermolekulare, gasförmige Produkte entstehen, führt die Rekombination nicht mehr zum Ausgangsedukt, sondern zu einem normalerweise stabilen Molekül und so zu einem Verlustfaktor. Für einfache Radikalbildner wie Azoverbindungen, z.B. AIBN (einstufige Radikalentstehung) ist die Reaktion übersichtlich, man erhält typische Werte von 0.5 (AIBN in Lösungspolymerisation). Für komplizierte Radikale (Peroxide, z.B. Dibenzoylperoxid) ist die Betrachtung komplexer, da durch die intermediären Radikalzwischenstufen verschiedenen Kombinationen für eine Rekombination als auch verschiedene Möglichkeiten des Kettenstarts vorliegen. Die resultierenden f-Werte sind jedoch ungefähr vergleichbar.

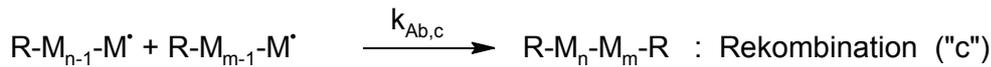
Die angegebene Geschwindigkeit v_{st} erhält man unter der Annahme, dass der Initiatorzerfall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Startreaktion darstellt.

Wachstum (Anlagerung von Monomeren M an Kettenradikale beliebiger Länge):



Annahme: $k_w \neq f(\text{Kettenlänge der Radikale R}\sim\sim\sim\text{M}^{\bullet})$
 ($\text{R}\sim\sim\sim\text{M}^{\bullet}$ alternative Schreibweise für $\text{R-M}_n\text{-M}^{\bullet}$)

Abbruch (Desaktivierung der Radikale durch Rekombination und/oder Disproportionierung):



$$\text{Allgemein:} \quad v_{Ab} = -\frac{d[R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]}{dt} = k_{Ab}[R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]^2 \quad (II.7)$$

$$\text{Annahme:} \quad k_{Ab} = k_{Ab,c} + k_{Ab,d} \neq f(\text{Kettenlänge der Radikale } R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet})$$

Stationärer Zustand (nach Bodenstein):

Zu Beginn der Polymerisation steigt $[R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]$ durch die Startreaktion zunächst an. Je größer $[R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]$ wird, desto größer wird auch die Abbruchwahrscheinlichkeit bzw. v_{Ab} . Nach wenigen Sekunden wird ein Zustand erreicht, bei dem in der Zeiteinheit ebenso viele Radikale neu gebildet wie desaktiviert werden. Dann ist $v_{St} = v_{Ab}$ und

$$\frac{d[R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]}{dt} = v_{St} - v_{Ab} = f 2 k_Z [I] - k_{Ab} [R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]^2 = 0 \quad (II.8)$$

Da die Monomere in guter Näherung nur durch die Wachstumsreaktion verbraucht werden, ist die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} gleich der Wachstumsgeschwindigkeit v_W . Löst man Gl.(II.8) nach $[R^{\sim\sim\sim}M^{\bullet}]$ auf und setzt dies in Gl.(II.6) ein, so erhält man:

$$v_{Br} \approx v_W = k_W \sqrt{\frac{f 2 k_Z}{k_{Ab}}} [M] [I]^{1/2} \quad (II.9)$$

v_{Br} ist experimentell über gravimetrisch oder dilatometrisch bestimmte Umsatz-Zeit-Kurven zugänglich. Über v_{Br} kann bei Kenntnis von k_Z , k_W , k_{Ab} , $[M]_0$ und $[I]_0$ auch die Radikalausbeute f zu Beginn der Polymerisation berechnet werden.

Der **Polymerisationsgrad P** lässt sich über die **kinetische Kettenlänge** v_{kin} berechnen.

$$P = \frac{M_{\text{Polymer}}}{M_{\text{Monomer}}} \quad (II.10)$$

$$v_{kin} = \frac{\text{Wachstumswahrscheinlichkeit}}{\text{Abbruchwahrscheinlichkeit}} \equiv \frac{v_W}{v_{Ab}} \approx \frac{v_W}{v_{St}} \quad (II.11)$$

Allgemein ist v_{kin} die Zahl aller durch ein Startradikal R bis zum Kettenabbruch angelagerten (d.h. polymerisierten) Monomermoleküle. Es gilt:

$$P = k \cdot v_{kin} \quad (II.12)$$

wobei

k = Kopplungsgrad (= Anzahl unabhängig „gewachsener“ Primärketten in einem desaktivierten, „fertigen“ Polymermolekül);
 $k = 1$ bei reinem Disproportionierungsabbruch,
 $k = 2$ bei reinem Kombinationsabbruch.

Mit den Gleichungen für v_W und v_{St} :

$$P_N = \frac{k \cdot k_W}{\sqrt{2 f k_Z k_{Ab}}} [M] \cdot [I]^{-1/2} \quad (II.13)$$

Für den Temperatureinfluss sind die Aktivierungsenergien E_A der einzelnen Teilreaktionen ausschlaggebend. Hierbei gelten die Ungleichungen $E_{A,St} > E_{A,W} > E_{A,Ab}$ und $E_{A,Ab,d} > E_{A,Ab,c}$. Insgesamt ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

Tabelle 5 Kinetische Abhängigkeiten der Homopolymerisation

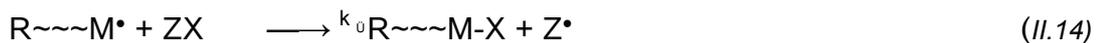
	v_{Br}	P_n	k
$[I] \uparrow$	$\uparrow \sim [I]^{1/2}$	$\downarrow \sim [I]^{-1/2}$	--
$[M] \uparrow$	$\uparrow \sim [M]$	$\uparrow \sim [M]$	--
$T \uparrow$	\uparrow	\downarrow	\downarrow

Bei Kenntnis von f ist k über eine Molmassenbestimmung (d.h. über P_n) zugänglich. Der über v_{kin} berechnete Polymerisationsgrad ist bei diskontinuierlich geführten Polymerisationen ein momentaner Wert, der sich aus der momentanen Monomerkonzentration ergibt. Für endliche Umsätze muss streng genommen der Einfluss der Umsatz-Heterogenität auf die molekulare Uneinheitlichkeit berücksichtigt werden.

II.2.1.3.b Kettenübertragung

b.1 Übertragung allgemein

Bei der Kettenübertragung wird der Radikalzustand von einem wachsenden Kettenradikal auf ein Molekül ZH übertragen:



Ist das Radikal Z^{\bullet} nicht sehr stabil, so wächst durch Monomeraddition eine neue Kette:



ZX = Lösungsmittel, Regler (z.B. Mercaptane), Polymer, Monomer, Initiator: X = leicht (als Radikal) abspaltbares Atom oder Atomgruppe. Die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion ist:

$$v_{\ddot{U}} = k_{\ddot{U}} [R\sim\sim M^{\bullet}] [ZX] \quad (II.16)$$

Als ausgetauschte Atome X kommen meist nur Wasserstoff oder Halogene in Frage. Das Spezifikum der Kettenübertragung liegt darin, daß definitionsgemäß das Radikal X^{\bullet} in der Lage sein muß, wieder mit noch vorhandenen Monomeren eine neue Polymerkette zu starten und die Polymerisation fortzuführen. Das bedeutet, dass die kinetische Kette erhalten bleibt, während die stoffliche Polymerkette durch den Kettenüberträger abgebrochen wird. Als Konsequenz ergibt sich, daß durch die Kettenübertragung der Polymerisationsgrad begrenzt wird, ohne die Polymerisationsgeschwindigkeit zu beeinflussen.

Für die mittlere Länge einer unabhängig gewachsenen Kette gilt daher:

$$v_{Pol} = \frac{v_w}{v_{Ab} + \sum_i v_{\ddot{U},i}} \quad (II.17)$$

Mit v_{Pol} , der Zahl aller von einem Kettenstart (per Initiator oder Übertragung) bis zum Kettenabbruch angelagerter Monomermoleküle. Ohne Übertragung ist $v_{kin} = v_{Pol}$.

Mit dem Kopplungsgrad k ist $P_n \sim k v_{Pol}$ und

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{k} \frac{v_{Ab}}{v_w} + \sum_i \frac{v_{\ddot{U},i}}{v_w} = \frac{1}{P_0} + \sum_i \frac{v_{\ddot{U},i}}{v_w} \quad (II.18)$$

$P_0 = k (v_w/v_{Ab}) =$ (Zahlen-) mittlerer Polymerisationsgrad ohne Kettenübertragung.

Bei mehreren Übertragungsarten (hier Lösungsmittel, Regler, Polymer und Monomer erhält man eine kombinierte Gleichung:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + C_{\bar{U},LM} \cdot \frac{[LM]}{[M]} + C_{\bar{U},R} \cdot \frac{[R]}{[M]} + C_{\bar{U},P} \cdot \frac{[P]}{[M]} + C_{\bar{U},M} \quad (II.19)$$

Allen Übertragungsarten senken somit den Polymerisationsgrad, wie man an Gl. II.19 und auch direkt an II.17 sieht.

Kettenüberträger sind im Polymerisationssystem vorhanden, z.B. als Monomer, Lösemittel, Initiator oder können gezielt zugesetzt werden, um als „Regler“ den Polymerisationsgrad zu begrenzen. Die technische Bedeutung von Reglern ist jedoch gering, eine mögliche Anwendung ist die Senkung der Geschwindigkeit, um eine Reaktion in Schmelze, d.h. ohne Lösungsmittel durchzuführen, wenn der Polymerisationsgrad trotz der Reduktion weiterhin hoch genug ist. Die Absenkung der Geschwindigkeit ist, entgegen der Idealkinetik, häufig üblich, da bei den relativ stabilen Überträgermolekülen der zweite Teil der Startreaktion nicht wie in der Idealkinetik üblich vernachlässigt werden kann, da er bei stabilen Radikalen nicht mehr sehr schnell erfolgt.

Von hoher Bedeutung sind jedoch die inhärent im System enthaltenen Überträger wie Lösungsmittel, vor allem aber Polymer und Monomer.

b.2 Bestimmung der Übertragungskontanten

Mit nur einer übertragenden Substanz ZX z.B. einem Regler (oder Lösungsmittel) ist:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + \frac{k_{\bar{U}}[R \sim M^*][ZX]}{k_w[R \sim M^*][M]} = \frac{1}{P_0} + C_{\bar{U}} \cdot \frac{[ZX]}{[M]} \quad (II.20)$$

$C_{\bar{U}} = k_{\bar{U}} / k_w =$ Übertragungskonstante des Reglers (oder Lösungsmittels); $C_{\bar{U}} = f$ (ZX, Monomer, T). $C_{\bar{U}}$ wird durch Polymerisation von M bei verschiedenen Konzentrationen an ZX und Auftragen von $1/P_n$ gegen $[ZX]/[M]$ aus der Steigung der Geraden graphisch ermittelt.

Bei Reglern mit großen Übertragungskonstanten ($C_{\bar{U},R} > 0.1$) ist der Verbrauch an Regler zu groß, um $[ZX]$ als konstant betrachten zu dürfen. In solchen Fällen wird $C_{\bar{U},R}$ über die Abnahme der Regler- und der Monomerkonzentration während der Polymerisation bestimmt:

$$\frac{-d[ZX]/dt}{-d[M]/dt} = \frac{v_{\bar{U},R}}{v_{Br}} = C_{\bar{U},R} \cdot \frac{[ZX]}{[M]} \quad (II.21)$$

$$\ln \frac{[ZX]_t}{[ZX]_{t=0}} = C_{\bar{U},R} \cdot \ln \frac{[M]_t}{[M]_{t=0}} \quad (II.22)$$

$[]_{t=0}$, $[]_t$ = Konzentrationen zu Beginn der Polymerisation und zur Zeit t; Aus der Steigung der Gerade $\ln[ZX]_t$ gegen $\ln[M]_t$ erhält man $C_{\bar{U},R}$.

b.3 Übertragung auf Polymerketten

Die Übertragung zum Polymer hebt sich von den anderen Kettenübertragungen aufgrund der Bildung verzweigter Makromoleküle ab.

Das Radikal wird auf eine beliebige Stelle einer bereits toten Polymerkette übertragen. Die Zahl der Makromoleküle und auch der mittlere Polymerisationsgrad (nur das Zahlmittel !!) bleiben konstant. Die Einzelkette (kinetische Kettenlänge) wird natürlich kürzer, dafür jedoch wird der Kopplungsgrad (Gl.II.12) erhöht, da die neue Polymerkette mit Verzweigung jetzt ja durch ein Primäradikal mehr als zuvor gebildet wurde. Die Polymerisationsgradverteilung ändert sich aber

natürlich, da jetzt neben unverzweigten Ketten auch verzweigte vorliegen, der PDI und damit auch das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes steigen. Die Seitenzweige haben normalerweise die gleiche Wachstumschance wie eine normale Polymerkette, sie erreichen also statistisch gesehen auch dieselbe Länge. Daher nennt man sie Langkettenverzweigungen und grenzt sie von den Kurzkettenverzweigungen ab. Letztere entstehen bei einer Übertragung zum eigenen Polymermolekül über einen intermediären Sechsring, genannt „back-biting“.

Übertragung auf Polymere spielt logischerweise bei höheren Umsätzen eine stärkere Rolle, bei geringen Umsätzen und den üblicherweise kleinen Übertragungskonstanten zum Polymer kann sie normalerweise vernachlässigt werden.

b.4 Übertragung zum Monomer

Auch die Übertragung zum Monomer spielt eine besondere Rolle, wie man leicht an Gl.II.19 erkennen kann. Bei Übertragung nur mit dem Monomer ist

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + C_{\bar{U},M} ; \quad \Rightarrow \quad P_n \leq \frac{1}{C_{\bar{U},M}} \quad (II.23)$$

Man sieht direkt, dass $C_{\bar{U},M}$ den Polymerisationsgrad nicht nur, wie alle anderen Übertragungsarten, verringert, sondern den maximal erreichbaren Polymerisationsgrad limitiert.

Üblicherweise liegen Übertragungskonstanten zum Monomer bei 10^{-5} , so dass der Einfluss auf den Polymerisationsgrad verhältnismäßig klein ist. Bestimmte Monomere, insbesondere Allylmonomere, sind der Kettenübertragung zugänglicher und weisen hohe Übertragungskonstanten (Allylester $7 \cdot 10^{-2}$) auf. Auch mittlere Kettenübertragungskonstanten sind bekannt, die schon einen nennwerten Einfluss auf den maximalen Polymerisationsgrad haben, sind bekannt, z.B. für PVC ($11 \cdot 10^{-4}$).

Um zu einer experimentellen Bestimmung besser zugänglichen Abhängigkeit zu gelangen, setzt man in Gl.(II.23) Gl.(II.13) für P_0 ein:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + C_{\bar{U},M} = \frac{\sqrt{2fk_z k_{Ab}}}{k \cdot k_w \cdot [M]} \cdot \sqrt{[I]} + C_{\bar{U},M} \quad (II.24)$$

Zur Bestimmung von $C_{\bar{U},M}$ polymerisiert man das Monomer in Masse bei verschiedenen $[I]$, und hat nun zwei Möglichkeiten der Auftragung: Zum einen $1/P_n$ direkt gegen $\sqrt{[I]}$, zum anderen $1/P_n$ gegen $\sqrt{f \cdot [I]}$. In beiden Fällen erhält man direkt als Achsenabschnitt die Übertragungskonstante, aus der Steigung bei bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten den Kopplungsgrad k . Der Vorteil der ersten Variante ist die Stabilität: Nimmt man für Radikalikeffizienz den Literaturwert für AIBN ($f=0.5$) oder noch besser den Erfahrungswert aus der Substanzpolymerisation ($f=0.6$), so geht als einzige experimentelle Größe die Einwaage des Initiators ein. Alternative wäre die Verwendung des Mittelwertes des experimentell bestimmten f . Die zweite Variante mit experimentell bestimmten f für jede Initiatorkonzentration liefert häufig eine noch bessere Regression, da so z.B. verschiedene Radikaleffizienz bei verschiedenen Ansätzen berücksichtigt werden kann. Allerdings gehen in die experimentell bestimmte Radikaleffizienz viele experimentelle Messwerte ein, so dass man auch wieder große Fehlerquellen erhält. So limitieren z.B. Verluste bei der Aufreinigung den Umsatz und damit indirekt Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und Radikaleffizienz.

II.2.1.3.c Geleffekt und Glaseffekt

Dieser Abschnitt behandelt die gesamte Kinetik der Homopolymerisation: Die Idealkinetik für kleine Umsätze, ergänzt um den Gel- und Glaseffekt führt zur vollständigen Wiedergabe der Kinetik einer Homopolymerisation.

In der Idealkinetik erhält man unter Annahme des Bodensteinschen Stationaritätsprinzips und eines reinen Rekombination- bzw. Disproportionierungsabbruch [s.a. Gl.(II.9,II.13)]:

$$v_{Br} = k_W \sqrt{\frac{f \cdot 2 \cdot k_Z}{k_{Ab}}} [M] [I]^{1/2} ; P_N = \frac{k \cdot k_W}{\sqrt{2f k_Z k_{Ab}}} [M] \cdot [I]^{-1/2} \quad (II.25)$$

k_Z, k_W, k_{Ab} = Geschwindigkeitskonstanten
 f = Radikalausbeutefaktor
 k = Kopplungsgrad
 $[M], [I]$ = Konzentration des Monomeren bzw. des Initiators

Der Polymerisationsgrad nimmt mit steigender Monomerkonzentration zu und sinkt mit der Wurzel der Initiatorkonzentration. Dies gilt, zumindest im Bereich niedriger Umsätze, für die meisten Polymerisationen. Abweichungen von dieser „Idealkinetik“ können von verschiedenen Effekten hervorgerufen werden. Beispiele hierfür sind: Abbruch der kinetischen Kette durch Primärradikale, Occlusion von Kettenradikalen (Fällungspolymerisation), diffusionskontrollierte Abbruchreaktionen und Kettenübertragung.

Misst man die Kinetik experimentell [s.a. V.3 Geleffekt; Dilatometrie], so beobachtet man folgendes: Bei kleinen Umsätzen wird der nach der Idealkinetik erwartete lineare Abfall tatsächlich beobachtet (siehe Abb.2a), bei höheren Umsätzen nimmt jedoch v_{Br} wieder zu, läuft dann durch ein Maximum und sinkt schließlich auf den Wert Null ab.

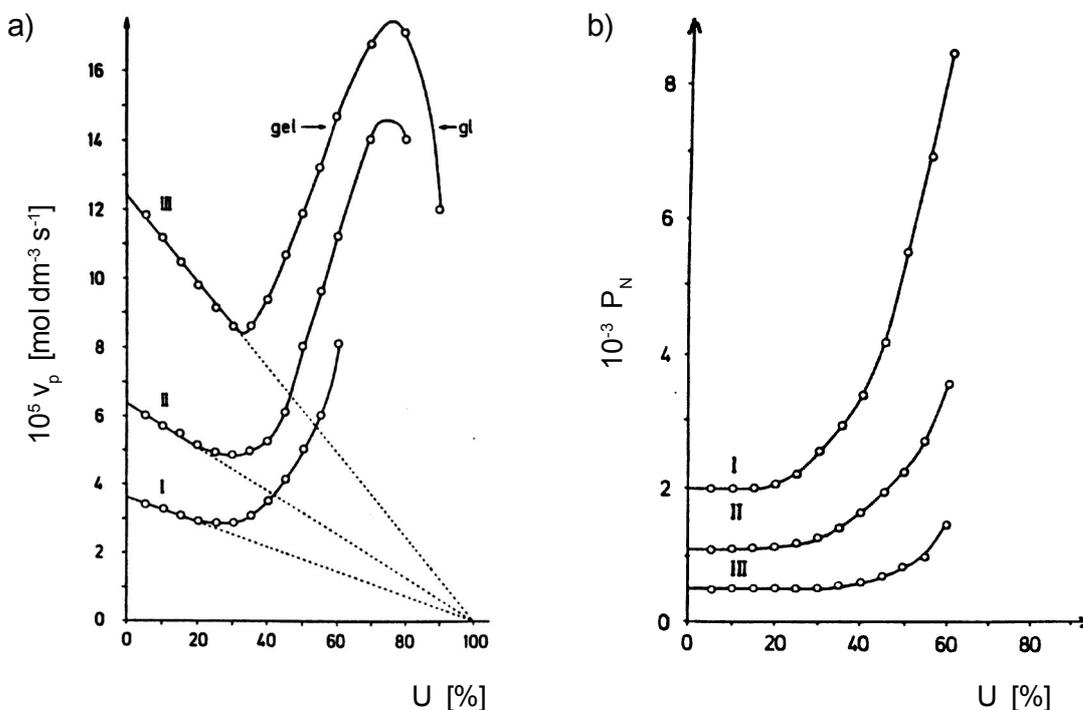


Abb.2 a) Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Polymerisation von Styrol in Masse mit AIBN als Initiator bei 50°C. Stat. Verlauf, gel = Geleffekt, gl = Glaseffekt [G. Henrici-Olive].
 b) Änderung des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz [G. Henrici-Olive];
 Initiatorkonzentrationen: $1,83 \times 10^{-2}$ (I), $6,10 \times 10^{-2}$ (II) und $28,1 \times 10^{-2} \text{ Mol dm}^{-3}$ (III)

Dieser Effekt wird auch bei isothermer Reaktionsführung beobachtet, kann also primär nicht durch einen Wärmestau hervorgerufen sein. Die Erhöhung von v_{Br} ist um so stärker, je viskoser die polymerisierende Masse ist. Der Effekt muss daher von einer Diffusionskontrolle herrühren und wird Geleffekt oder nach seinen Entdeckern „Norrish-Trommsdorff-Effekt“ genannt. Der Wiederabfall der Bruttogeschwindigkeit v_{Br} wird erst bei sehr hohen Umsätzen beobachtet, wenn das polymerisierende System zu einer glasigen Masse erstarrt. Dieses Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit wird entsprechend Glaseffekt genannt.

Ähnlich der Polymerisationsgeschwindigkeit steigt auch der mittlere Polymerisationsgrad P ab einem bestimmten Umsatz an (Abb.2b), obwohl nach der Idealkinetik ebenfalls ein monotoner Abfall mit steigendem Umsatz zu erwarten wäre. Der Geleffekt tritt nicht bei allen Monomeren in gleichem Maße auf. Während der Effekt für Styrol erst bei der Polymerisation in Substanz von Bedeutung ist, kann er bei Methylmethacrylat bereits bei der Polymerisation in Lösung beobachtet werden.

Um bei der Deutung der Phänomene den Einfluss der Monomer- sowie der Initiatorkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auszuschalten, trägt man besser $v_{Br}/([M] \cdot [I]^{1/2})$ gegen den Umsatz auf. Abb.3 zeigt in einer solchen Auftragung schematisch das charakteristische Verhalten des polymerisierenden Systems in den erwähnten Bereichen des Umsatzes U .

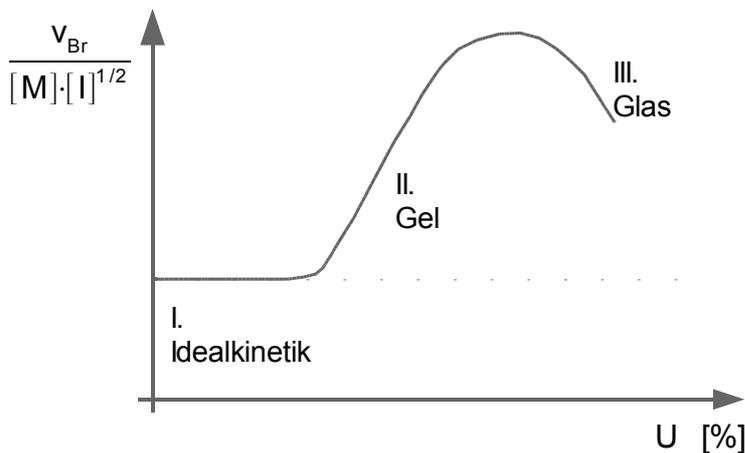


Abb.3
Schematischer Verlauf der normierten Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Umsatz bei einer radikalischen Polymerisation im Batch-Verfahren.

Eine Deutung des Geleffektes wurde von E. Trommsdorff gegeben: Im Laufe der Polymerisation steigt die Polymerkonzentration und damit auch die Viskosität des Reaktionsgemisches stetig an. Durch die erhöhte Viskosität wird die Beweglichkeit (Translation) der wachsenden Kettenradikale stark verringert. Abbruchreaktionen (Rekombination und Disproportionierung) benötigen die Annäherung zweier Kettenradikale und sind daher diffusionskontrolliert.

Die quantitative Auswertung kinetischer Untersuchungen an polymerisierenden Systemen mit Rekombinations- oder Disproportionierungsabbruch zeigt, dass die Wachstumskonstanten k_w im Bereich des Geleffektes konstant bleiben, während die Abbruchkonstanten k_{Ab} abnehmen.

Die Behinderung der Abbruchreaktion durch verlangsamte Diffusion führt bei gleichbleibender Radikalbildungsgeschwindigkeit (Initiatorzerfall ist unbehindert!) zu einer stetigen Erhöhung der Radikalkonzentration: Das System befindet sich nicht mehr im stationären Zustand. Da die Reaktivität der radikalischen Kettenenden unverändert bleibt und die Beweglichkeit der viel kleineren Monomermoleküle noch nicht behindert ist ($k_w = \text{konstant}$), kommt es durch die Erhöhung der Radikalkonzentration zum Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit um 1,5 bis 2,0 Größenordnungen (Selbstbeschleunigung der Polymerisation).

Bei einer kritischen Analyse der Kinetik taucht zunächst die Frage auf, warum die Abbruchreaktion nicht bereits bei sehr kleinen Umsätzen diffusionskontrolliert ist, da die chemische Reaktion zwischen zwei polymerisationsaktiven Radikalen sehr schnell ist.

Um dies, aber auch das Verhalten des Systems in den Umsatzbereichen I und II (siehe Abb.3) zu verstehen, muss man berücksichtigen, dass die Abbruchreaktion genau genommen ein Drei-stufenprozess mit folgenden aufeinanderfolgenden Teilschritten ist (siehe Abb.4):

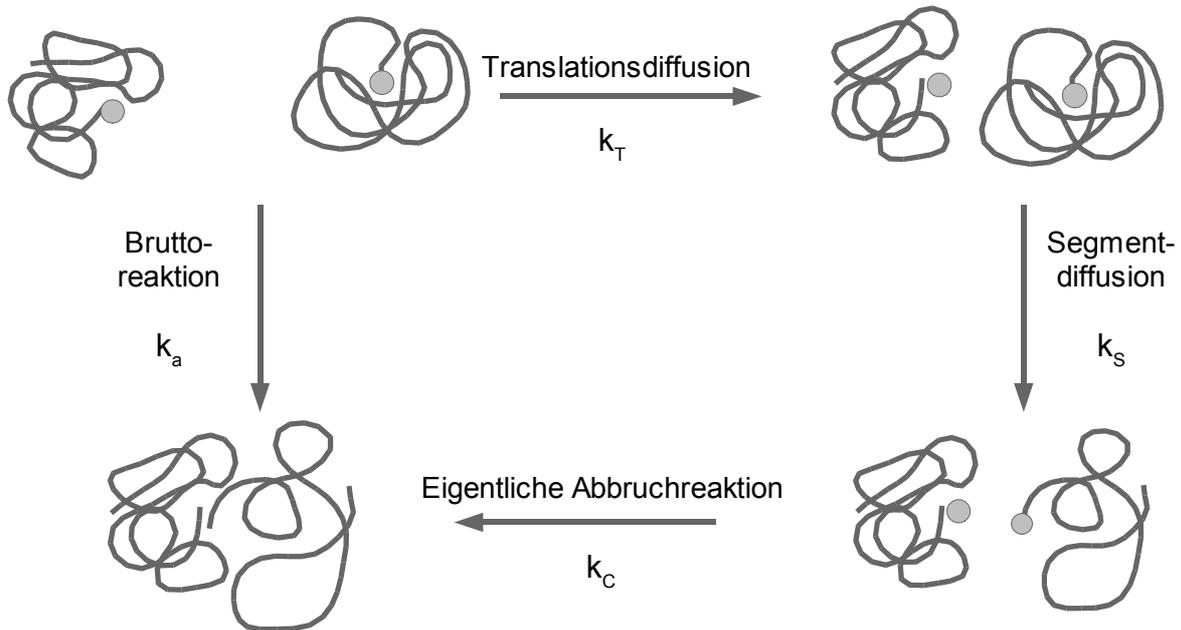


Abb.4 Schema einer diffusionskontrollierten Abbruchreaktion (Rekombination)

- Translations-Diffusion der Kettenradikale in direkt benachbarte Positionen mit einer effektiven Geschwindigkeitskonstante k_T ;
- Segment-Diffusion = Umlagerung der Kettenradikale, so dass ihre radikalischen Kettenenden in reaktionsfähige Position zueinander kommen, mit einer Geschwindigkeitskonstante k_S ;
- Chemische Reaktion zwischen den Kettenradikalen mit der Geschwindigkeitskonstante k_C .

Aus theoretischen Arbeiten weiß man, dass die chemische Reaktion zwischen zwei Radikalen in niedrigviskosen Medien sehr schnell ist, d.h. $k_C \approx 10^9 \text{ dm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Experimentell bestimmte Abbruchkonstanten für radikalische Polymerisationen liegen jedoch in der Größenordnung von $k_{Ab} \approx 10^7 \text{ dm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Geschwindigkeitsbestimmend für die Abbruchreaktion müssen daher Diffusionsprozesse, d.h. k_S und k_T sein.

Neuere Untersuchungen ergaben, dass Translationsdiffusion und Segmentdiffusion in unterschiedlicher Weise vom Umsatz abhängen (Abb.5):

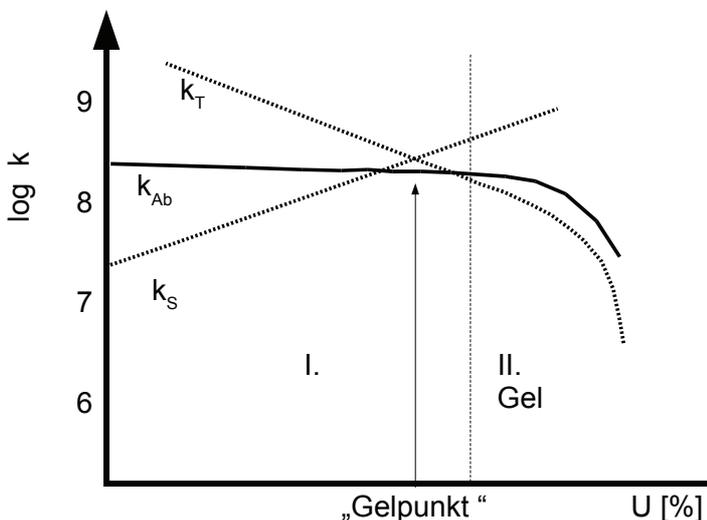


Abb.5

Einfluss von Translationsdiffusion (k_T) und Segmentdiffusion (k_S) auf die Abbruchgeschwindigkeit einer radikalischen Polymerisation (schematisch).

k_s nimmt mit dem Umsatz zu, da mit steigender Polymerkonzentration im System die Solvatation der Kettenradikale schlechter wird und in den geschrumpften Radikalknäueln die aktiven Kettenenden schneller an die Teilchenoberfläche diffundieren.

k_T nimmt hingegen mit dem Umsatz ab, da mit steigender Polymerkonzentration die Viskosität des Mediums laufend zunimmt.

Im **Umsatzbereich I** (siehe Abb.3) wird die Zunahme von k_s durch die Abnahme von k_T gerade kompensiert, sodass $k_{Ab} \approx$ konstant und $v_{Br} / [M] [I]^{1/2} \neq f(U)$ ist. Die Polymerisation zeigt einen **stationären** Verlauf.

Im **Umsatzbereich II** ist dann die Abnahme der Translationsdiffusion der Kettenradikale mit dem Umsatz steiler als die Zunahme der Segmentdiffusion, so dass k_{Ab} deutlich abnimmt: Es kommt zu der oben erwähnten Selbstbeschleunigung der Polymerisation, zum **Geleffekt**

Durch weitere Zunahme des Umsatzes verarmt das System an Monomer soweit, dass die Glasübergangstemperatur T_G der Reaktionsmischung merklich ansteigt. Bei einem bestimmten Umsatz übersteigt schließlich T_G die Polymerisationstemperatur, so dass die Reaktionsmischung nun glasartig erstarrt.

Im **Umsatzbereich III** ist schließlich auch die Beweglichkeit der kleinen Monomermoleküle so stark behindert, dass k_w bzw. v_{Br} auf den Wert Null abfällt (**Glaseffekt**). Weiter entstehende Radikale werden im Glas eingefroren und können mehrere Tage beständig sein.

Betrachtet man die Kinetik der Reaktion im Bereich des Geleffektes, so stellt man folgendes fest: Bei höher werdender Viskosität nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion deutlich ab (s. Abb.5). Gleichzeitig steigt jedoch die Radikalkonzentration, so dass die resultierende Abbruchgeschwindigkeit v_{Ab} (Gl.(II.7)) angenähert konstant bleibt. Man beachte also, dass der Anstieg des Polymerisationsgrades beim Geleffekt nicht eine Folge der Verlangsamung der Abbruchreaktion ist, sondern der Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei konstant bleibender Abbruchgeschwindigkeit.

Molekularkinetisch betrachtet resultiert der Anstieg von P_n aus der Zunahme der mittleren Lebensdauer der Kettenradikale. Die Ursache für den Geleffekt ist im Grunde die selbe, die auch für die hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten - gekoppelt mit hohen Polymerisationsgraden - bei Emulsionspolymerisationen (im Vergleich mit Polymerisationen in homogenen Systemen) verantwortlich ist, nämlich eine gewisse räumliche Isolierung der Kettenradikale gegeneinander.

Die Kenntnis des Geleffektes ist insbesondere für die Beherrschung von Polymerisationsreaktionen im technischen Maßstab unerlässlich. Die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit in dem viskosen und im Wärmeaustausch stark behinderten System führt infolge der frei werdenden Polymerisationswärme zum Temperaturanstieg und dadurch zur zusätzlichen Beschleunigung der Polymerisation aufgrund des temperaturabhängigen Initiatorzerfalls. Gelingt es nicht, die Polymerisationswärme durch geeignete Maßnahmen abzuführen, kann es zum explosionsartigen Verlauf der Reaktion, zum „Durchgehen“ der Reaktion kommen.

Den Geleffekt kann man durch Zusatz von Lösungsmittel (Herabsetzen der Polymerkonzentration) oder von Reglern (Bildung kürzerer Ketten) unterdrücken. Beide Maßnahmen bewirken eine Verringerung der Viskosität des polymerisierenden Systems.

II.2.1.3.d Dilatometrische Untersuchung der Kinetik

Die Dilatometrie ist eine analytische Methode, durch die Volumenänderungen eines Systems sehr genau erfasst werden können. Sie wurde ursprünglich zur Bestimmung von Wärmeausdehnungskoeffizienten flüssiger und fester Stoffe eingesetzt und fand später eine breite Anwendung in der Metallurgie.

Wegen der Abnahme des spezifischen Volumens (bzw. Zunahme der Dichte) beim Übergang von Monomeren zu Polymeren lässt sich auch der Umsatz bei Polymerisationsreaktionen durch Beobachtung der eintretenden Volumenkontraktion einfach und sehr genau in einem Dilatometer verfolgen. Die Ursache für die Volumenkontraktion liegt in der Verkürzung des intermolekularen Abstandes zwischen Monomermolekülen durch die Polymerisation. Typische Dichteunterschiede Monomer zu Polymer betragen ca 10%, es sind auch Werte von 20- 30% bekannt. Die Anwendung der Dilatometrie in der Polymerwissenschaft ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass sie eine kontinuierliche Verfolgung von Polymerisationsvorgängen ermöglicht.

Primäre Messgröße bei dilatometrischen Untersuchungen ist der Meniskusstand der Sperrflüssigkeit im graduierten Kapillarrohr in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Versuch [V.3 Geleffekt; Dilatometrie](#)). Aus der Verschiebung des Meniskus berechnet man zuerst die entsprechende Volumenkontraktion nach

$$\Delta V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \Delta H \quad (II.26)$$

ΔV = Volumenänderung während der Polymerisation [cm^3]

ΔH = $H_t - H_0$ = Verschiebung des Meniskusstandes [cm]

$H_0, (H_t)$ = Meniskusstand zur Zeit $t = 0$

d = Kapillardurchmesser [cm]

Bei Kenntnis des Ausgangsvolumens des Monomeren bei der Polymerisationstemperatur $V_{M,PT}$ und der Volumenkontraktion ΔV während der Polymerisation erhält den Umsatz U in % nach der Gleichung:

$$U = \frac{\Delta V}{V_{M,TP} K_{\Delta V}} \cdot 100 \quad (II.27)$$

Dabei ist $K_{\Delta V}$ der so genannte Kontraktionsfaktor, um den sich das Ausgangsvolumen des Systems bei vollständigem Umsatz durch Kontraktion verringert und der für jedes Monomer charakteristisch ist. Die Volumenkontraktion muss hierbei aus der Differenz der partiellen spezifischen Volumina v_{sp} von Monomer M und Polymer P in der Mischphase bestimmt werden, da bei Polymer-Monomer-Gemischen keine ideale Lösung vorliegt und die einfache Berechnung über die Differenz der spezifischen Volumina das Ergebnis verfälscht. Der Kontraktionsfaktor ergibt sich daher für die betreffende Polymerisationstemperatur nach:

$$K_{\Delta V} = \frac{v_{sp,M} - v_{sp,P}}{v_{sp,M}} \quad (II.28)$$

Die partiellen spezifischen Volumina werden über die Dichte der Lösungen des Polymeren im eigenen Monomeren bestimmt. Man kann den Zusammenhang zwischen U und ΔV auch empirisch, d.h. auf dem Weg der Eichung ermitteln. Hierzu werden die Polymerisationsumsätze z.B. gravimetrisch bestimmt und mit den unter gleichen Bedingungen im Dilatometer gemessenen Volumenkontraktionen korreliert.

Das Ausgangsvolumen V_{M,T_p} des Systems bei der Polymerisationstemperatur T_p wird aus dem Monomervolumen $V_{M,ZT}$ bei Zimmertemperatur T_z über den Ausdehnungskoeffizienten α_M des Monomeren nach

$$V_{M;pt} = V_{M,ZT} \cdot [1 + \alpha_M(T_p - T_z)] \quad (II.29)$$

oder bei Kenntnis der Dichte des Monomeren $\rho_M^{T_p}$ bei der Polymerisationstemperatur T_p über die Monomereinwaage m_M berechnet.

Die zu verschiedenen Polymerisationszeiten berechneten Umsätze U (GL.(II.27)) werden gegen die Zeit t in Minuten aufgetragen. Eine direkte Differentiation der experimentellen Werte zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit ist zwar prinzipiell möglich, in der Praxis aber aufgrund zu weniger und zu stark schwankenden Datenpunkten nicht realisierbar.

Daher wird die experimentell erhaltene Umsatz-Zeit-Kurve zunächst mit einer empirische Gleichung der Form

$$U = a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot e^{d \cdot t} \quad ; \quad d = 0.03 \quad (II.30)$$

beschrieben, wobei a , b , c und d Anpassungsparameter sind, die sich nicht ohne weiteres mit der Kinetik der Polymerisation verknüpfen lassen. Der Parameter d sollte hierbei fix auf 0.03 gesetzt werden, da dies erfahrungsgemäß die besten Ergebnisse für den Versuch V.3 Geleffekt; Dilatometrie liefert.

Durch Differentiation der angepassten Umsatz-Zeit-Gleichung erhält man die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br}^* zur Zeit t zuerst in der Einheit [%Umsatz / Min].

$$\frac{dU}{dt} = v_{Br}^* \quad (II.31)$$

Die Umrechnung dieser experimentell gefundenen Polymerisationsgeschwindigkeiten in die für kinetische Betrachtungen übliche Einheit [Mol dm⁻³ s] erfolgt nach

$$v_{Br}^{exp} [\text{Mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}] = v_{Br}^* [\% / \text{Min}] \cdot \frac{m_M}{6 \cdot M_M \cdot V_{T_p}} \quad (II.32)$$

m_M = Einwaage [g]

M_M = Molmasse des Monomeren [g Mol⁻¹]

V_{T_p} = Volumen [ml] des polymerisierenden Systems beim Umsatz U und der Polymerisationstemperatur T_p ;

Die obige Gleichung erspart das Umrechnen der Einheiten, da man in ihr direkt die Größen in den üblichen Einheiten einsetzen kann.

Literatur zur Dilatometrie:

- Mark, Herman F. (ed.): Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons (2004)
- C.E.M. Morris, A.G. Parts: Conversion Factors in Dilatometry, Polymer 8, 443 (1967).

Literatur zum Geleffekt:

- G. Odian: „Principles of Polymerization“, 4. Ed., John Wiley & Sons (2004)
- G. Henrici-Olive, S. Olive: „Polymerisation“, Verlag Chemie Weinheim (1969);

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

II.2.1.4 Emulsionspolymerisation (EP)

II.2.1.4.a Das Prinzip der Emulsionspolymerisation

Das Arbeiten in Emulsion bleibt im Wesentlichen auf Polymerisationsreaktionen beschränkt. Wie bei der Suspensionspolymerisation besteht das Prinzip darin, dass man ein partiell in Wasser lösliches Monomer in Wasser fein verteilt und in dieser Form zur Polymerisation bringt.

Die Verteilung des Monomeren erfolgt in Gegenwart von Emulgatoren (Seife, engl. Surfactant, S), die als grenzflächenaktive Stoffe in Verbindung mit stetigem Rühren eine Solubilisierung der Monomere in Wasser in Form von Monomertröpfchen (Größe: μm -Bereich) bewirken. Die Emulgatoren gewährleisten auch durch Adsorption an der Oberfläche der entstehenden Latexteilchen deren kolloidale Stabilität. Die entstehenden Latexteilchen sind wesentlich kleiner (20-300 nm) als die Monomertröpfchen. Als Initiatoren verwendet man wasserlösliche Verbindungen ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Redoxsysteme). Die Polymerisation findet daher nicht in den Monomertröpfchen, sondern startet in der wässrigen Phase. Bereits als kurzkettenartige Oligomere werden die entstehenden Kettenradikale wasserunlöslich und diffundieren in die bereits bestehenden Latexteilchen, in denen dann der Hauptteil der Polymerisation stattfindet.

Die EP ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit sehr hohen Molekulargewichten bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten. Während bei der Substanz-, Lösungs- oder Perl-Polymerisation eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Initiatorkonzentration [I] oder der Temperatur stets eine Verringerung des Polymerisationsgrades zur Folge hat, lässt sich bei der EP die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Emulgatorkonzentration [S] steigern, ohne dass damit ein Abfallen des Polymerisationsgrades verbunden wäre (siehe Kinetik). Die erforderlichen Reaktionstemperaturen sind niedrig, bei der Verwendung von Redoxsystemen zur Initiierung in manchen Fällen sogar unterhalb von 20°C . Der Verlauf einer EP hängt stark von der Wirksamkeit des Emulgators ab. Die Emulgatoren lassen sich nach der Art ihrer hydrophilen Gruppen in anionenaktive (z.B. Alkylsulfate, Alkalisalze von Fettsäuren u.a.m.), kationenaktive (z.B. quartäre Ammoniumsalze) und nicht ionogene Emulgatoren einteilen. Die Emulgatorkonzentration kann bei einer Emulsionspolymerisation oberhalb oder unterhalb der so genannten kritischen Micellbildungskonzentration (CMC) liegen. Die Wassermenge variiert meist zwischen der Hälfte und dem Vierfachen der eingesetzten Monomermenge.

Die Polymerdispersionen (Latices) lassen sich leicht zur Gerinnung bringen, indem man sie in Methanol eingießt oder niedermolekulare Elektrolyte (NaCl , Na_2SO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HCl , Ameisensäure, Essigsäure u.a.) zusetzt. Anschließend wird das Polymerisat gewaschen und so in reiner Form gewonnen. Die meisten Latices werden jedoch direkt z.B. als Lackrohstoffe, Klebstoffe, Textil-, Papier- und Lederhilfsmittel verwendet. Allerdings ist die Reinheit eines solchen Emulsionspolymerisates nicht mit der der Perl- oder gar der Substanzpolymerisate zu vergleichen, weil es (jedenfalls mit einem technisch tragbaren Aufwand) nicht möglich ist, die Emulgatorreste vollständig zu entfernen. Überall, wo der Gehalt an Emulgatoren nicht stört, kann die Emulsionspolymerisation mit Vorteil angewendet werden.

Gegenüber den anderen Verfahren bietet die Emulsionspolymerisation folgende verfahrenstechnische Vorteile: Die Polymerisationswärme kann leicht abgeführt werden; Die Viskosität der Latices ist selbst bei hohen Polymerfeststoffgehalten (bis zu 60 gew%) gering im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen; Es können auch kautschukartige und klebrige Polymerisate mit niedriger Glastemperatur einfach hergestellt werden.

II.2.1.4.b Mechanismus der Emulsionspolymerisation

Im einfachsten Fall liegt bei einer Emulsionspolymerisation ein System aus Wasser (W), einem nur partiell wasserlöslichen Monomer (M) (z.B. Styrol, Löslichkeit bei 50 °C: 4×10^{-3} Mol dm³), einem Emulgator (S) (z.B. Natrium-Dodecylsulfat C₁₂H₂₅SO₃Na) und einem wasserlöslichen Initiator I (z.B. K₂S₂O₈) vor. Wir betrachten nur den Fall, dass zu Beginn der Polymerisation $[S] > \text{cmc}$ (= Kritische Micellbildungskonzentration) ist. Der Polymerisationsmechanismus wird in diesem Fall durch die moderne Version des Smith-Ewart-Modells beschrieben [s. z.B. Gilbert].

Während die Substanz-, Lösungs- und Perlpolymerisationen praktisch nach gleichen Mechanismen und reaktionskinetischen Gesetzmäßigkeiten ablaufen, weist die Emulsionspolymerisation einen eigenen Mechanismus und eine charakteristische Kinetik auf.

Zum Verständnis des Polymerisationsmechanismus sei kurz die Zusammensetzung der Ausgangsemulsion beschrieben:

Das eingesetzte Monomer befindet sich zu Beginn in Monomertröpfchen, deren Durchmesser in der Größenordnung von 1 - 5 µm liegt. Die Monomertröpfchen sind von einer monomolekularen Schicht Emulgator umgeben und dadurch vor einer Koagulation geschützt. Der Emulgator bildet von der CMC an Micellen, d. h. ihre Moleküle lagern sich zu größeren Aggregaten von etwa 10 - 100 Molekülen zusammen. In das so entstehende lipophile Innere der Micellen können die hydrophoben Monomere eingelagert werden. Die Micelle ist dann mit Monomeren gequollen. Da das Monomere in Wasser eine endliche, wenn auch nur geringe Löslichkeit zeigt, stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den Monomeren im Tröpfchen und in der Wasserphase ein.

Insgesamt lässt sich eine Emulsionspolymerisation in drei charakteristische Phasen oder Intervalle unterteilen:

b.1 Teilchenbildungsphase (auch Nucleierung):

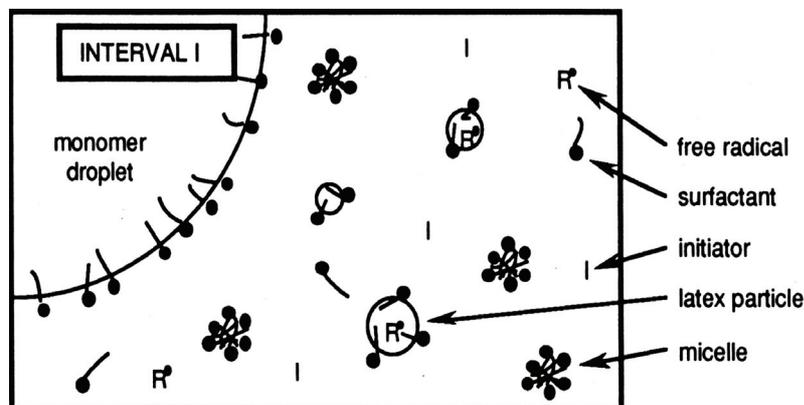
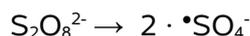


Abb.6:
Intervall I (Teilchenbildung):
Bildung von oligomeren Kettenradikalen R* in der wässrigen Phase;
Bildung neuer Primärteilchen durch Radikaleintritt in mit Monomer gequollene Micellen (Nucleierung);
Bildung von Latexteilchen durch Polymerisation in den Micellen.
Da $[M]_L = \text{konstant}$ ist und N_c (= Zahl der Mini-Polymerisationsreaktoren) ansteigt, nimmt auch v_{Br}^E zu.

Der im Wasser gelöste

Starter (z.B. K₂S₂O₈) zerfällt unter Bildung von Initiatorradikalen:



Die Initiatorradikale reagieren mit dem im Wasser gelöstem Monomeren M, wobei oligomere Kettenradikale entstehen (Kettenwachstum):



Das Wachstum der Kettenradikale in der wässrigen Phase erfolgt zum Teil bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad z_{krit} , bei dem die Spezies oberflächenaktiv werden, zum Teil auch bis $P = j_{\text{krit}}$, wobei die Kettenradikale in Wasser unlöslich werden und koagulieren (für Styrol ist $z_{\text{krit}} = 3$ und $j_{\text{krit}} = 5$).

Zur Teilchenbildung (Bildung von Primärpartikeln) kann es grundsätzlich durch folgende Ereignisse kommen:

- Eintritt eines z-mer-Radikals in eine bereits existierende Micelle (micellare Nucleierung, wichtigste Form, wenn $[S] > cmc$);
- Aggregation von z-mer-Radikalen mit Emulgatormolekülen unter Bildung einer Micelle (Micellen sind dynamische Spezies, die Verweilzeit eines Emulgator- oder z-mer-Moleküls in einer Micelle liegt bei 10^{-6} s);
- Koagulation von (unlöslichen) j-mer-Radikalen über ihre hydrophoben Molekülteile zu Precursor-Partikel, die über die polaren Kopfgruppen der eingebauten Initiatorradikale kolloidal stabil sind (= homogene Nucleierung, verantwortlich für Teilchenbildung bei EP ohne bzw. mit sehr wenig Emulgator; Für EP mit $[S] > cmc$ kinetisch unbedeutend).
- Koagulation zwischen Primärpartikel (bei kleinem $[S]$ häufiger)

Da die Monomerkonzentration im Inneren der Precursor-Teilchen viel höher ist als in der wässrigen Phase, lösen die dort eingeschlossenen Oligomerradikale sofort eine schnelle Polymerisation aus, infolgedessen die Größe der Primärteilchen rasch zunimmt. Da zur Stabilisierung der zunehmenden Grenzfläche zwischen Wasser und organischer Phase immer mehr Emulgator benötigt wird, sinkt die Menge an freiem oder in ungefüllten, reinen Micellen vorhandenem Emulgator während der Teilchenbildung laufend.

Die Teilchenbildung ist beendet, wenn die durch Größe und Anzahl der entstandenen Primärpartikel erzeugte Grenzfläche so groß ist, dass der eingewogene Emulgator vollständig für die Stabilisierung dieser Oberfläche benötigt wird. Neu entstehende oligomere Kettenradikale aus der wässrigen Phase werden dann von bestehenden Teilchen eingefangen und können keine neuen Teilchen mehr bilden. Gegen Ende der Teilchenbildungsphase sind praktisch alle freien Emulgatormoleküle verbraucht, erkennbar an dem steilen Anstieg der Oberflächenspannung des Systems. Am Ende der Teilchenbildungsphase liegen N_c Latexteilchen pro Volumeneinheit der wässrigen Phase vor; N_c bleibt nun bis zum Ende der EP konstant.

Da die zu Beginn der Nucleierung entstandenen Teilchen mehr Polymermoleküle enthalten und damit größer sind als diejenigen, die gegen Ende der Teilchenbildung entstanden sind, ist die Partikelgröße um so uneinheitlicher, je länger die Teilchenbildungsphase dauert. Will man Latices mit enger Teilchengrößenverteilung herstellen, muss daher die Teilchenbildungsphase kurz im Vergleich zur Wachstumsphase gehalten werden.

b.2 Wachstumsphase (nach Abschluss der Nucleierung):

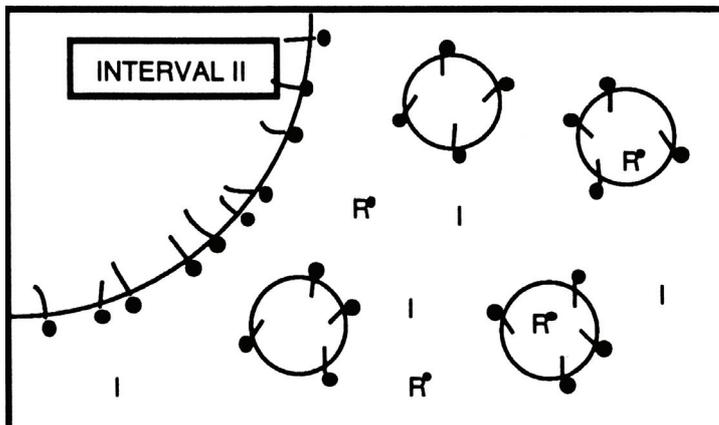


Abb.7:

Intervall II (Wachstumsphase):

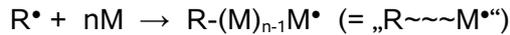
Es entstehen keine neuen Teilchen mehr, N_c bleibt bis zum Ende der Polymerisation **konstant**;

Kleine Latexteilchen wachsen auf Kosten großer Monomertröpfchen bis zu deren Verschwinden;

Solange Monomertröpfchen vorhanden sind, ist $[M]_L = \text{konstant}$;

Damit ist auch $v_{Br}^E = \text{konstant}$.

Primärteilchen sind mit Monomer gequollen, wobei $[M]_L \approx 6 \text{ Mol dm}^{-3}$ ist (in den Monomertröpfchen ist $[M] \approx 10 \text{ Mol dm}^{-3}$). Befindet sich ein Radikal in einem Teilchen, so findet dort eine rasche Polymerisation (Kettenwachstum) statt:



Das zum Wachstum benötigte Monomer findet die wachsende Kette innerhalb des Teilchens. Das Monomer diffundiert aus den Monomertröpfchen über die Wasserphase in die Latexteilchen. In den Latexteilchen bleibt das Monomer/Polymer-Verhältnis und damit auch $[M]_L$ konstant. Dies wird durch die Balance zwischen freier Mischungsenergie (Verdünnungstendenz der Polymer-Monomer-Mischung im Latexteilchen) und der Grenzflächenenergie der Teilchen gewährleistet. Aus einfachen Berechnungen folgt auch, dass der Transport des Monomeren in die Latexteilchen viel schneller ist als dessen Verbrauch durch Polymerisation.

Die für die Emulsionspolymerisation charakteristische Kinetik kommt u.a. dadurch zustande, dass in einem Latexteilchen neben vielen Monomer- und toten Polymermolekülen (einige 100) zu jedem Zeitpunkt nur **ein** Radikal existenzfähig ist. Eine wachsende Polymerkette wächst nur so lange, bis das Teilchen ein zweites Radikal einfängt. Infolge des verhältnismässig geringen Volumens eines Latexteilchens ist die Wahrscheinlichkeit einer Abbruchreaktion zwischen eintretendem Radikal und dem vorhandenen Kettenradikal größer als der Start einer neuen Kette. Erst beim Eintritt eines weiteren Radikals in das Latexteilchen kommt es erneut zum Kettenwachstum.

In einem bestimmten Latexteilchen folgt also auf eine Periode des Wachstums immer eine im Durchschnitt gleich lange Periode der Stagnation. Von einer genügend großen Zahl von Teilchen ist daher zu einer bestimmten Zeit immer gerade die Hälfte mit einem Radikal besetzt und die andere Hälfte enthält kein Radikal. Die mittlere Zahl von Radikalen in einem Latexteilchen beträgt daher $\langle n \rangle \leq 1/2$.

b.3 Verarmungsphase (nach Verschwinden der Monomertröpfchen):

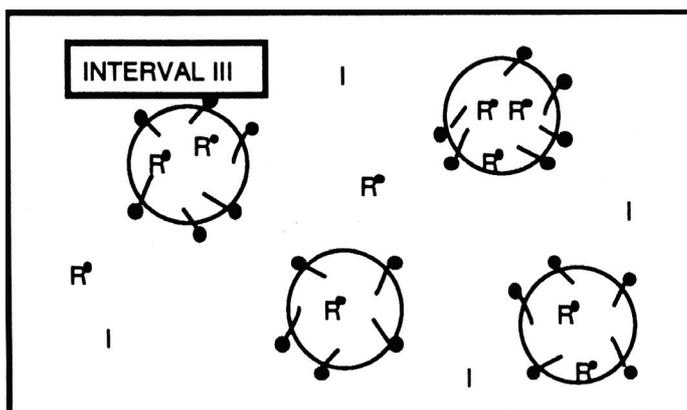


Abb.8: Intervall III (Verarmungsphase):

Monomertröpfchen sind verbraucht; Latexteilchen wachsen weiter, Polymerisation verbraucht Restmonomere in den Latexteilchen und in der wässrigen Phase.

Damit **nehmen** $[M]_L$ und v_{Br}^E bis zum Ende der Polymerisation **ab**.

Ab einem bestimmten Umsatz p verschwinden die Monomertröpfchen, damit gibt es keinen Nachschub an Monomermolekülen mehr. Die Polymerisation wird durch Restmonomere in den Latexteilchen fortgesetzt, bis auch dort das Monomer verbraucht ist. Durch den nun hohen Polymeranteil nimmt die Viskosität im Teilchen stark zu, die Abbruchwahrscheinlichkeit nach Eintritt eines weiteren Radikals wird verringert. Durch das inzwischen angewachsene Volumen der Teilchen können diese nun auch zwei oder mehrere wachsende Kettenradikale gleichzeitig enthalten. Somit kann es in den Latexteilchen zum Geleffekt bzw. bei sehr hohen Umsätzen zum Glaseffekt kommen.

II.2.1.4.c Kinetik der Emulsionspolymerisation

Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die Polymerisation überwiegend in den Latexteilchen (= „Minireaktoren“) erfolgt. Eine Polymerisation in Micellen ist auf kleine Umsätze von 10 – 20% begrenzt. Es ist daher zu erwarten, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit (= Monomerumsatz pro Zeit- und Volumeneinheit) der Zahlendichte der Latexteilchen proportional ist.

Ist $[M]_L$ die Monomerkonzentration und $\langle n \rangle$ die mittlere Zahl von Radikalen in einem Latexteilchen, so ist die Zahl der Wachstumsschritte (= verbrauchter Monomermoleküle) pro Zeiteinheit in einem Latexteilchen = $k_w[M]_L\langle n \rangle$. Ist M_0 die Molmasse des Monomeren, N_c die Latexteilchenzahl im Gesamtvolumen, dann gilt für den Monomerumsatz pro Zeiteinheit:

$$\frac{dm_M}{dt} = -\frac{k_w [M]_L \langle n \rangle M_0 N_c}{N_A} \quad (II.33)$$

wobei m_M stets die Monomermasse im Gesamtvolumen und N_A die Avogadro-Zahl ist.

Führt man den Monomerumsatz p ($= (m_M^0 - m_M)/m_M^0 = 1 - (m_M/m_M^0) \leq 1$; m_M^0 = Anfangsmasse an Monomer pro Gesamtvolumen) ein, so ergibt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit in der gängigsten Formulierung als Monomerumsatz pro Zeiteinheit:

$$v_{Br}^E = \frac{dp}{dt} = \frac{M_0 V_W}{m_M^0 N_A} k_w [M]_L \langle n \rangle N_c \quad (II.34)$$

wobei $\langle n \rangle N_c / N_A = [R \sim M^*]^E$ = Konzentration wachsender Kettenradikale in Mole/Volumen der Wasserphase V_W ist (Index „E“ für Emulsionspolymerisation).

Eine Berechnung der Teilchenzahldichte N_c ist am einfachsten nach der Smith-Ewart-Theorie möglich [siehe z.B. Gilbert, Emulsion Polymerization]:

Annahmen:

- Teilchenbildung erfolgt ausschließlich durch Eintritt eines Radikals R^* in eine Mizelle ($[S]_{t=0} > cmc$);
- Austrittsgeschwindigkeit von R^* < Eintrittsgeschwindigkeit von R^* < Abbruchgeschwindigkeit v_{Ab} ;
- Jeder weitere Eintritt von R^* bewirkt abwechselnd Abbruch eines laufenden oder Start eines neuen Kettenwachstums, d.h. Latexteilchen enthält abwechselnd ein Radikal (Wachstum) oder kein Radikal (Stagnation); Geleffekt wird vernachlässigt;
- Teilchenbildungsphase ist beendet, wenn Mizellen verschwunden sind. Da die Grenzfläche mit Zahl und Größe der Teilchen wächst, ist $N_c = f([S]_{t=0} = [S])$;
- $N_c = v_{St} \int_0^{t_1} dt$ (t_1 = Ende der Teilchenbildungsphase);
- $N_c = f(v_{St}, [S])$ (= Latexteilchenzahl am Ende der Teilchenbildungsphase).

Die exakte Berechnung ergibt mit $v_{St} \sim [I]$:

$$N_c \sim v_{St}^{2/5} \cdot [S]^{3/5} \sim [I]^{2/5} \cdot [S]^{3/5} \quad (II.35)$$

Da $v_{Br}^E \sim k_w [R \sim M^*]^E [M]_L$ und $[R \sim M^*]^E \sim N_c$, resultiert für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der allgemein bestätigte Zusammenhang:

$$v_{Br}^E \sim [I]^{2/5} \cdot [S]^{3/5} \cdot [M]_L \quad (II.36)$$

Da bei dem angenommenen Mechanismus Kettenabbruch nur zwischen einem Kettenradikal und einem Oligomerradikal möglich ist und die Länge des Oligomers ($< j_{krit}$) vernachlässigt werden kann, wird für den Kopplungsgrad $k = 1$ gesetzt. Ohne Kettenübertragung ist dann

$$P_N^E = \frac{v_{Br}^E}{V_{Ab}} = \frac{v_{Br}^E}{V_{St}} = \frac{\text{konst.} \cdot [I]^{2/5} [S]^{3/5} [M]_L}{[I]} \sim \frac{[S]^{3/5} [M]_L}{[I]^{3/5}} \quad (II.37)$$

Insgesamt ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

Tabelle 6: Kinetische Abhängigkeiten der Emulsionspolymerisation

	N_c	v_{Br}^E	P_n^E
$[S] \uparrow$	$\uparrow \sim [S]^{3/5}$	$\uparrow \sim [S]^{3/5}$	$\uparrow \sim [S]^{3/5}$
$[I] \uparrow$	$\uparrow \sim [I]^{2/5}$	$\uparrow \sim [I]^{2/5}$	$\downarrow \sim [I]^{-3/5}$
$T \uparrow$	\uparrow	\uparrow	\downarrow

Das Phasenvolumenverhältnis Monomer : Wasser („Flottenverhältnis“) hat auf N_c , v_{Br}^E und P_n^E praktisch keinen Einfluss. Der Verlauf der für die Emulsionspolymerisation wichtigsten Größen, der Teilchenzahl N_c , der Monomerkonzentration in den Latexteilchen $[M]_L$, der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und des Umsatzes U als Funktion der Zeit ist in der folgenden Abbildung für die drei Phasen der Emulsionspolymerisation schematisch dargestellt:

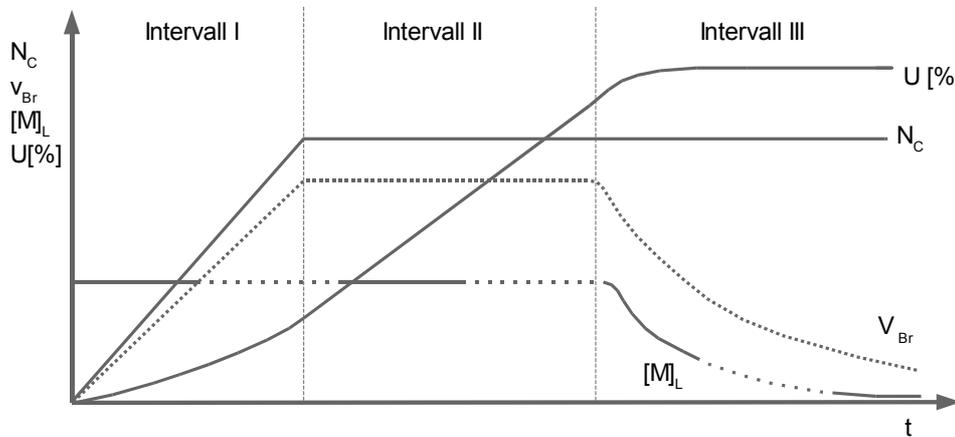


Abb.9: Schematischer Verlauf der die Kinetik der Emulsionspolymerisation bestimmenden Größen in den drei Intervallen der Polymerisation.

Der Verlauf von Monomerumsatz p und Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} mit der Zeit t in den drei Intervallen einer Emulsionspolymerisation lässt sich auch experimentell bestätigen:

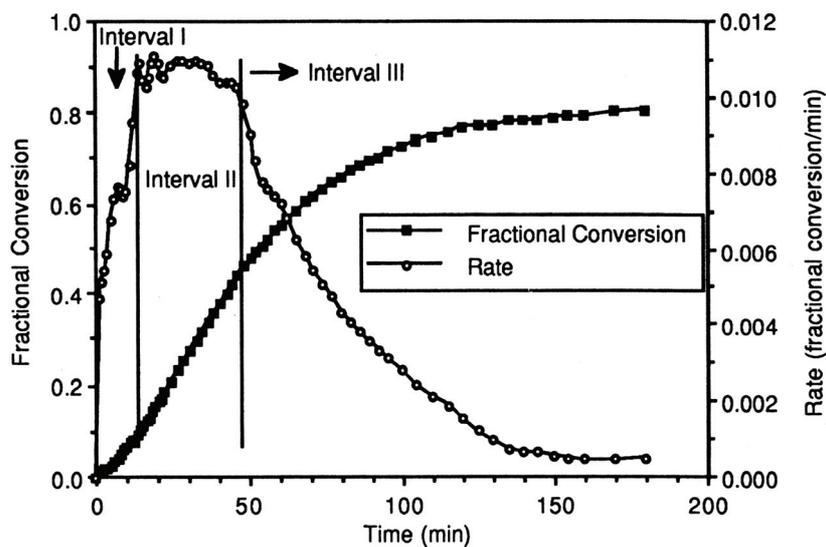


Abb.10 Verlauf von Monomerumsatz p (fractional conversion) und Polymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} (rate) mit der Zeit t . [Gilbert, Emulsion Polymerization, Chap.2]

II.2.1.4.d Kinetische Vorteile der Emulsions-Polymerisation (EP):

Aus den abgeleiteten Beziehungen für v_{Br}^E und P_n^E (s. Gl.(II.36,II.37)) und den vorgestellten Mechanismen der Emulsionspolymerisation ergeben sich folgende wichtige Vorteile der Emulsionspolymerisation:

1. Durch Anheben von $[S]$ kann man gleichzeitig v_{Br} und P_n erhöhen; Bei homogenen („H“) Polymerisationen (Substanz-, Lösungs- und Perlpolymerisation) ist dies nur durch Erhöhung von $[M]$ möglich;
2. Bei vergleichbarer Startgeschwindigkeit $v_{St}^H = v_{St}^E$ und vergleichbarem Monomereinsatz pro dm^3 Reaktorinhalt $[M]_H = [M]_E$ erhält man in der Emulsionspolymerisation deutlich höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten und Polymerisationsgrade als in der entsprechenden Homopolymerisation ($v_{Br}^E > 10 \cdot v_{Br}^H$; $P_N^E > 10 \cdot P_N^H$).

Die deutlich höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten in Emulsion sind mit den höheren Radikalkonzentrationen pro dm^3 Polymerisationsansatz zu erklären, d.h. durch $[R^{---}M^\bullet]^E > [R^{---}M^\bullet]^H$;

Die ebenfalls höheren Polymerisationsgrade folgen wiederum aus dem Abbruchmechanismus: Da bei einer Emulsionspolymerisation Kettenabbruch nur zwischen einem Ketten- und einem kurzen Oligomerradikal möglich ist und in den Intervallen I und II $[R^{---}M^\bullet]^E > [R^\bullet]^E$ gilt, ist die mittlere Lebensdauer (= Wachstumsdauer) der Kettenradikale länger als bei homogenen Polymerisationsverfahren.

Literatur zur Emulsionspolymerisation:

- R. G. Gilbert, „Emulsion Polymerization: a mechanistic approach“, Academic Press, 1995
- C.-S. Chern, „Principles and applications of emulsion polymerization“, Hoboken, NJ : Wiley, 2008
- A. van Herk (ed), „Chemistry and technology of emulsion polymerisation“, Oxford [u.a.]: Blackwell, 2005

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

II.2.1.5 Copolymerisation in homogener Phase

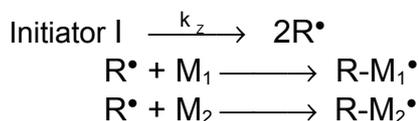
Neben der Homopolymerisation, d. h. der Polymerisation eines Monomeren, kommt der Copolymerisation verschiedener Monomere in der Technik eine große Bedeutung zu. Durch die Copolymerisation ist es möglich, die Eigenschaften der einzelnen Polymeren miteinander zu verbinden. So lassen sich Kunststoffe durch Copolymerisation herstellen, deren Eigenschaften auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmt sind. Beispiele der technischen Anwendung sind SBR (Styrene-Butadiene-Rubber), das hochschlagfeste ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymerisate) oder das schlagzähe SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat).

Darüber hinaus kann die Copolymerisation bei wissenschaftlichen Untersuchungen, z.B. bei Erforschung der Kinetik und des Mechanismus der Polymerisation wertvolle Hinweise geben. Aus der Zusammensetzung der Copolymerisate lassen sich z.B. Maßzahlen für die relativen Reaktionsfähigkeiten verschiedener Monomere gegenüber wachsender Polymerketten ableiten.

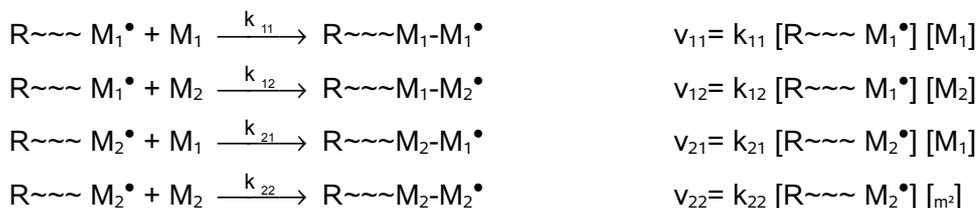
Polymerisiert man zwei Monomere gemeinsam, so erhält man gemischte Makromoleküle aus beiden Monomeren, ohne dass man von vornherein erwarten kann, das Ausgangsverhältnis der Komponenten im Polymermolekül wiederzufinden. Die Extremfälle sind zum einen Homopolymerisate der eingesetzten Monomere (Copolymerisation nicht möglich, z.B. bei Butadien mit Ethylen oder Vinylacetat), zum anderen perfekte Copolymerisate von nicht homopolymerisierbaren Verbindungen (z.B. Maleinsäureanhydrid mit Styrol oder α -Methylstyrol). Zwischen diesen beiden Extremen liegt der Idealfall derjenigen Mischpolymerisate, deren Makromoleküle bei statistischer Verteilung der Struktureinheiten das Mischungsverhältnis der Edukte besitzen.

Welches Verhalten eine Monomermischung im einzelnen zeigt, d.h. in welchem Verhältnis die Monomere in die Copolymerkette eingebaut werden, wird weitgehend durch die Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsverhältnisse der am Kettenwachstum beteiligten Reaktionen bestimmt. Bei einer binären Copolymerisation (Monomere M_1 und M_2) ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

Start (Zerfall des Initiators I und Bildung zweier Radikalarten):



Wachstum (Anlagerung von Monomeren M_1 und M_2 an Kettenradikale)



Abbruch (Rekombination und Disproportionierung zwischen gleichen und verschiedenen Radikalsorten beliebiger Länge).

Von besonderer Bedeutung ist die mittlere molare Zusammensetzung des Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung. Das Einbauverhältnis b von M_1 und M_2 im Copolymer (Konzentrationen $[-M_1-]$, $[-M_2-]$) ergibt sich aus dem Verhältnis der Verbrauchsgeschwindigkeiten beider Monomerarten (Konz. $[M_1]$, $[M_2]$) bei der Polymerisation:

$$\frac{[-M_1-]}{[-M_2-]} = b = \frac{-d[M_1]/dt}{-d[M_2]/dt} \quad (II.38)$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = v_{11} + v_{21} \quad \text{und} \quad -\frac{d[M_2]}{dt} = v_{22} + v_{12} \quad \text{ist} \quad b = \frac{v_{11} + v_{21}}{v_{22} + v_{12}} \quad (II.39)$$

und der **Stationaritätsbedingung** bezüglich der Konzentration der **beiden Radikalsorten** (Entstehungsreaktion der einen Radikalsorte ist zugleich die Vernichtungsreaktion der anderen):

$$\frac{d[R \sim \sim M_1^*]}{dt} = v_{21} - v_{12} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d[R \sim \sim M_2^*]}{dt} = v_{12} - v_{21} = 0 \quad (II.40)$$

erhält man die **Copolymerisationsgleichung**:

$$b = \frac{r_1 a + 1}{(r_2/a) + 1} \quad (II.41)$$

wobei $r_1 = k_{11} / k_{12}$ und $r_2 = k_{22} / k_{21}$ die **Copolymerisationsparameter** des gegebenen Monomerenpaares sind und $a = [M_1] / [M_2]$ ist.

Diese **Copolymerisationsgleichung** gilt nur unter folgenden **Voraussetzungen**:

- Alle Wachstumsreaktionen (siehe oben) müssen irreversibel sein
- Alle aktiven (d.h. wachsenden) Kettenenden müssen nach dem gleichen Mechanismus mit den Monomermolekülen M_1 und M_2 reagieren.
- Die Art der dem aktiven Kettenende vorgelegten Struktureinheit darf keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der entsprechenden Wachstumsreaktion ausüben, d.h. die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{11}^* müssen für die beiden folgenden Reaktionen gleich sein:
 $\sim \sim M_1 - M_1^* + M_1 \longrightarrow \sim \sim M_1 - M_1 - M_1^* ; \quad \sim \sim M_2 - M_1^* + M_1 \longrightarrow \sim \sim M_2 - M_1 - M_1^*$
- Die Polymermoleküle müssen lang genug sein, damit die am Anfang der Kette gebundenen Initiatorreste die Reaktivität der wachsenden Kettenenden nicht beeinflussen.
- Die maximale Sequenzlänge eines einzelnen Monomers muss klein gegenüber der Länge des ganzen Copolymermoleküls sein.
- Die Zusammensetzung der Monomerenmischung ($[M_1] / [M_2]$) muss am Ort aller elementarer Wachstumsschritte gleich sein (Homogenität).

II.2.1.5.a Bestimmung der Copolymerisationsparameter aus der Zusammensetzung der Copolymerisate

a.1 Methode nach Mayo:

Man löst die Copolymerisationsgleichung der Form $b = f(a)$ nach r_2 auf und erhält eine lineare Beziehung zwischen r_2 und r_1 :

$$r_2 = a \frac{r_1 a + 1}{b} - a = r_1 \frac{a^2}{b} + \left(\frac{a}{b} - a \right) \quad (II.42)$$

Nimmt man verschiedene experimentell gefundene Wertepaare für a und b und zeichnet für jedes Wertepaar die zugehörige Gerade r_2 gegen r_1 , indem man für r_1 steigende Werte von Null an einsetzt und r_2 nach der Geradengleichung berechnet, so erhält man eine Schar von Geraden, die sich alle in einem Punkt schneiden. Die Koordinaten dieses Schnittpunktes entsprechen den gesuchten Copolymerisationsparametern, da am Schnittpunkt alle experimentell gefundenen Wertepaare für a und b die gleichen r_1 - und r_2 -Werte besitzen.

a.2 Methode nach Finemann und Ross:

Bei dieser einfacheren und auch genaueren Methode löst man die Copolymerisationsgleichung der Form $b = f(a)$ nach $(a/b)(b-1)$ auf:

$$\frac{a}{b}(b-1) = r_1 \frac{a^2}{b} - r_2 \quad (II.43)$$

Trägt man nun in einem Koordinatensystem $(a/b)(b-1)$ auf die Ordinate gegen a^2/b auf die Abszisse auf, erhält man auch eine Gerade, deren Steigung r_1 und der Ordinatenabschnitt für $a^2/b = 0$ $-r_2$ -entsprechend der Geradengleichung nach Finemann und Ross- ergibt. Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter bestimmt man daher analytisch die Zusammensetzung (b) der für verschiedene Monomermischungen ($\rightarrow a$) erhaltenen Copolymerisate, berechnet die Wertepaare für $(a/b)(b-1)$ und a^2/b und berechnet über lineare Regression gemäß obiger Gleichung r_1 und r_2 .

a.3 Direkte Anpassung der Analysendaten mit der Copolymerisationsgleichung:

Die Copolymerisationsparameter können auch durch Regression der experimentell gefundenen Wertepaare für x_1 (=Molenbruch von M_1 im Copolymerisat) und X_1 (=Molenbruch von M_1 in der Monomermischung) mit Hilfe der für die mathematische Beschreibung von Copolymerisationsdiagrammen (siehe unten) üblichen Form der Copolymerisationsgleichung als Fit-Parameter direkt ermittelt werden:

$$x_1 = \frac{r_1 X_1^2 + X_1(1-X_1)}{r_1 X_1^2 + 2X_1(1-X_1) + r_2(1-X_1)^2} \quad (II.44)$$

Die Regression führt man am besten mit einem geeigneten Computerprogramm am PC durch.

a.4 Copolymerisationsdiagramme

Das Copolymerisationsverhalten von Monomermischungen wird in Copolymerisationsdiagrammen dargestellt. Dazu wird x_1 (auf der Ordinate) gegen X_1 (auf der Abszisse) aufgetragen. Zur mathematischen Beschreibung solcher Copolymerisationsdiagramme wird die Copolymerisationsgleichung in der oben gezeigten Form $x_1 = f(X_1)$ verwendet.

Ideale Copolymerisation

(statistische Anlagerung von M_1 und M_2)

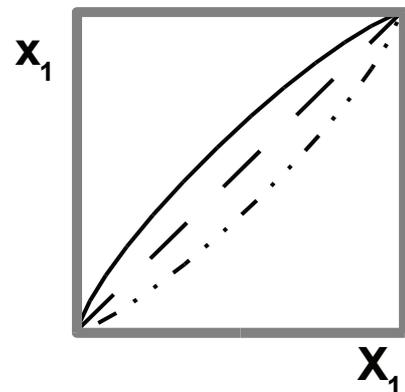
(wobei jeweils $r_1 \cdot r_2 = 1$ ist)

gleichmäßige Anlagerung:

- - - : $r_1 = 1, r_2 = 1$ selten
(z.B. Tetrafluorethylen
+ Chlortrifluorethylen)

Schnellere Anlagerung einer Monomerenart (M_1 oder M_2)

- : $r_1 > 1, r_2 < 1$: häufig
- - - - - : $r_1 < 1, r_2 > 1$: (z.B. Styrol + Vinylacetat)



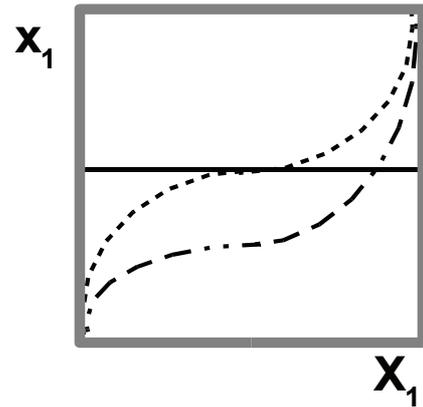
Alternierende Copolymerisation $(r_1 \cdot r_2 < 1)$

Streng alternierende Anlagerung von M1 und M2:

———— : $r_1 = r_2 = 0$ selten
 (z.B. Stilben + Maleinsäureanhydrid)

Schnellere Anlagerung eines Monomers:

———— : $r_1 < 1, r_2 < 1, (r_1 = r_2)$ mäßig häufig,
 (z.B. Butadien mit Acrylnitril)
 - - - - : $r_1 < 1, r_2 < 1, (r_1 < r_2)$ selten



Für verschiedene Grenzfälle, nimmt die Copolymerisationsgleichung $b = f(a)$ einfachere Formen an, die sich mit den jeweils festgelegten Bedingungen ergeben:

1. Ideale Copolymerisation:Bedingung: $r_1 = 1, r_2 = 1$ Gleichung: $b = a$, d.h. $x_1 = X_1$ bzw. $x_2 = X_2$ (für alle a !);**2. Im Azeotrop-Punkt:**Bedingung: $x_1 = X_1$ und damit $b = a$ (nur für den azeotropen Punkt!)Gleichung: $b = (r_2 - 1) / (r_1 - 1)$;**3. Streng alternierende Copolymerisation:**Bedingung: $r_1 = 0, r_2 = 0$ Gleichung: $b = 1$, d.h. $x_1 = x_2 = 0,5$ (für alle a bzw. X_1);**4. Symmetrische Copolymerisationskurven:**

a) mit Azeotrop:

Bedingung: $r_1 = r_2 < 1$ Gleichung: $b = \{ r_1 a + 1 \} / \{ (r_1 / a) + 1 \}$;

b) ohne Azeotrop:

Bedingung: $k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22}$ oder $r_1 = 1 / r_2$ oder $r_1 \cdot r_2 = 1$ Gleichung: $b = r_1 a$.

Angestrebt werden natürlich in ihrer chemischen Zusammensetzung möglichst einheitliche Copolymerisate. Im Idealfall ($r_1 = r_2 = 1$) und am azeotropen Punkt ist das Einbauverhältnis b vom Polymerisations-Umsatz unabhängig und es gilt: $b = a$. In allen anderen Fällen beschreibt die Copolymerisationsgleichung stets die momentane Zusammensetzung des Copolymerisats, gegeben durch das im Augenblick gerade vorliegende Monomerverhältnis im Reaktionsgemisch. Mit steigendem Umsatz verschiebt sich die Zusammensetzung der Monomermischung und damit auch b laufend, so dass uneinheitlich zusammengesetzte Copolymere entstehen (Umsatzheterogenität). Dies ist auch bei der experimentellen Bestimmung der Copolymerisationsparameter aus der Zusammensetzung der Copolymerisate zu beachten (kleine Umsätze!).

In der Technik polymerisiert man am besten kontinuierlich, in dem man im Reaktor eine Monomermischung mit dem erforderlichen a -Wert vorlegt und während der Polymerisation eine Monomermischung mit dem gewünschten Einbauverhältnis b (mit Austragsgeschwindigkeit des Copolymerisats in Masse / Zeit) zulaufen lässt (auf diese Weise bleibt a im Reaktor konstant).

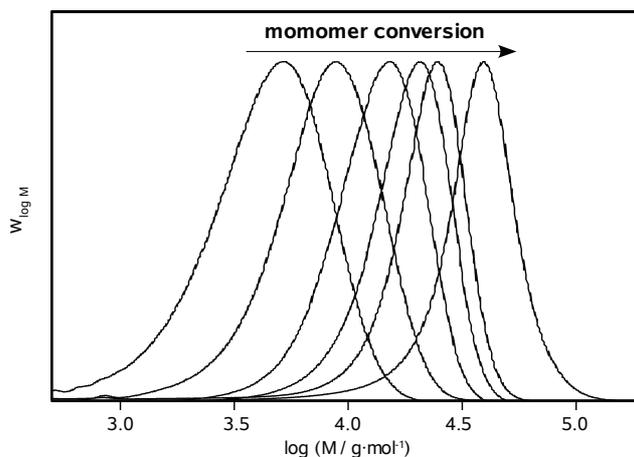
II.2.2 Kontrollierte/Lebende Radikalische Polymerisation

II.2.2.1 Definition/Klassifizierung

Vor wenigen Jahren wurde ein entscheidender Durchbruch auf dem Gebiet der radikalischen Polymerisation erzielt. Durch die Entwicklung so genannter kontrolliert/lebende radikalische Polymerisationsmethoden (englisch: controlled/living radical polymerization, CLRP), konnten die Vorzüge der anionischen Polymerisation (enge Molekulargewichtsverteilung, sehr wohldefinierte Funktionalität der Polymerketten sowie „Wiederbelebbarkeit“ der Ketten) mit den Vorteilen der radikalischen Polymerisation (einfache Versuchsführung, Durchführbarkeit in einem weitem Zustandsbereich mit unterschiedlichsten Initiierungsmethoden, hohe Toleranz gegenüber Funktionalitäten, weniger Anspruch an Reinheit der Reaktionspartner) kombiniert werden. Auf Grund des hohen synthetischen Potentials solcher Methoden, wurde in nur wenigen Jahren eine Vielzahl an Techniken entwickelt, wobei prinzipiell vier Klassen an Methoden unterschieden werden können:

- (i) Kontrolle der Reaktion durch reversible Terminierung der wachsenden Radikalketten mit einem Radikalfänger (z.B. Nitroxide)
- (ii) Kontrolle der Reaktion durch katalytische Einstellung eines Redoxgleichgewichtes zwischen aktiven und inaktiven Spezies (Klasse (i) sehr ähnlich, jedoch mit bimolekularem Aktivierungsschritt, s.u.)
- (iii) Kontrolle mittels einem reversiblen degenerativen Transfermechanismus
- (iv) Kontrolle durch reversible Überführung der wachsenden Spezies in eine *inaktive* radikalische Form (z.B. mittels spin traps)

Allen CLRP Methoden ist gemeinsam, dass ein Gleichgewicht zwischen freien, zur Propagation zur Verfügung stehenden Radikalen und einer sogenannten schlafenden Spezies hergestellt wird, die im Reaktionsverlauf immer wieder reaktiviert werden. Da die schlafende Spezies immer in wesentlich größeren Konzentrationen als die freie Radikalkonzentration vorliegt, wird auf diese Weise die Propagationswahrscheinlichkeit über alle Ketten gleichverteilt. Durch die in den meisten Varianten stark herabgesetzte Radikalkonzentration, wird zusätzlich die Terminierungsreaktion auf ein Minimum reduziert (siehe quadratischer Einfluss der Radikalkonzentration auf die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit), und so ein Zustand erreicht, der der anionischen



Polymerisation sehr ähnlich ist. Eine wichtige Ausnahme von dieser Wirkungsweise ist die RAFT-Polymerisation [siehe II.2.2.4], in der die Gesamtradikalkonzentration gegenüber der konventionellen radikalischen Polymerisation unverändert bleibt.

Abb. 11
Typische Molekulargewichtsverteilungen mit steigendem Monomerumsatz in kontrollierten/lebenden radikalischen Polymerisationen

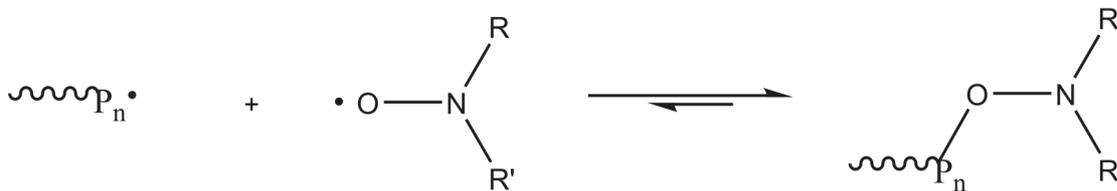
Es sollte ebenfalls angemerkt werden, dass in allen CLRP Methoden Kettenabbruchsreaktionen vorkommen. Die Polymerisationen sind daher nicht im Swarc'schen Sinne „lebend“, weshalb diese Bezeichnung oft auch weggelassen wird. Da ein Kettentransfersystem [siehe II.2.1.3.b

Kettenübertragung] auch bereits als kontrolliert anzusehen ist (Einstellung eines Zielmolekulargewichts), ist die Unterscheidung zwischen kontrolliert und kontrolliert/lebend sinnvoll, wobei die Benennung dann auf die Produktcharakteristik der Reaktion verweist (hauptsächlich lineares Ansteigen der durchschnittlichen Kettenlänge mit dem Reaktionsumsatz).

In den folgenden Unterkapiteln werden nun die jeweils wichtigsten Vertreter der Klassen (i)-(iii) vorgestellt, wobei auf (iii) genauer eingegangen werden wird.

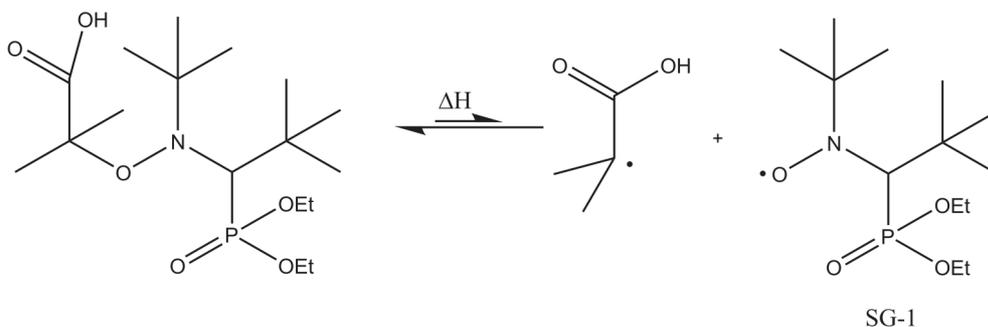
II.2.2.2 Nitroxid-Vermittelte Polymerisation (NMP)

In NMP reagieren die freien Radikale mit einem zumeist cyclischen Nitroxid zu einem Alkoxyamin. Das Gleichgewicht liegt dabei stark auf der Seite des Alkoxyamins und die Radikalkonzentration ist dadurch um mehrere Größenordnungen herabgesetzt. Auf Grund der stabilen Natur der schlafenden Spezies werden NMP-Reaktionen für Gewöhnlich bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt (100-120 °C), um eine optimale Einstellung der Gleichgewichtslage zu gewährleisten.



Mechanismus der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMP)

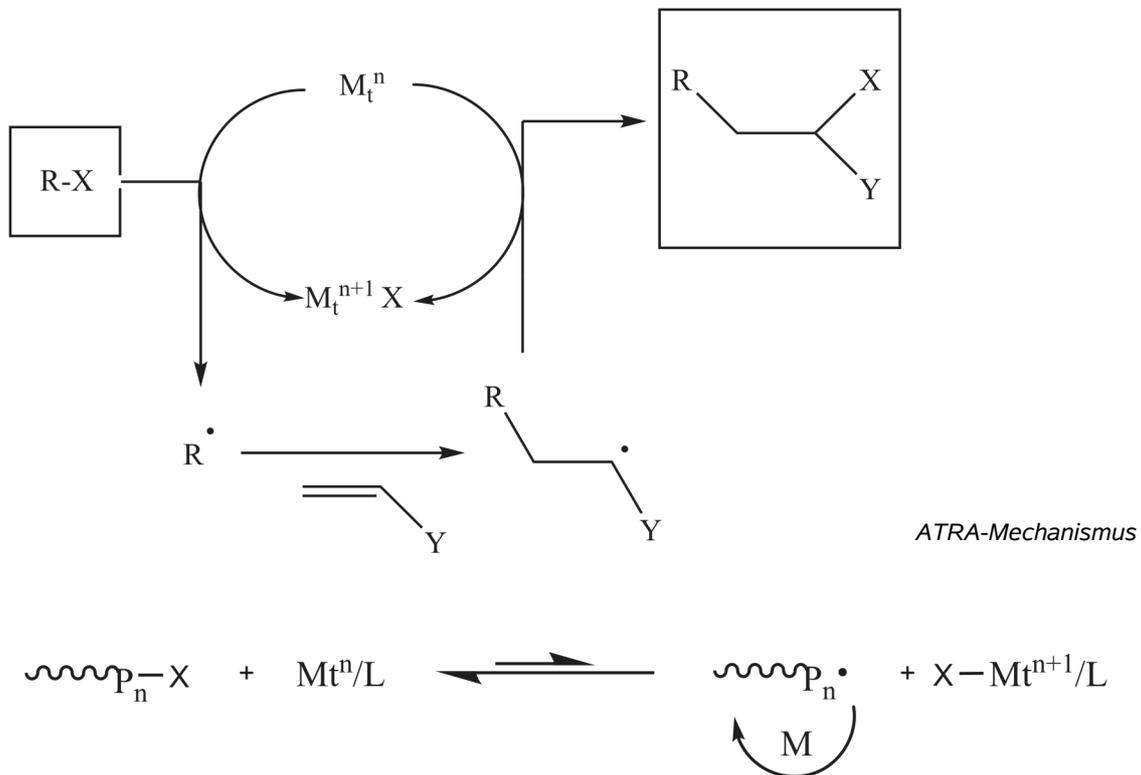
Eine NMP kann durchgeführt werden, in dem freies Nitroxid einer konventionellen Polymerisation beigefügt wird. Praktikabler ist jedoch der Einsatz von NMP-Initiatoren, d.h. niedermolekulare Alkoxyamine, die bei Reaktionstemperatur in das kontrollierende (Nitroxid-)agens und in ein Ketteninitiierendes Fragment zerfallen. In diesem Fall ist der Einsatz eines zusätzlichen Radikalstarters, z.B. AIBN, nicht zwingend erforderlich.



Beispiel eines NMP-Initiators und seiner Zerfallsprodukte

II.2.2.3 Atom Transfer (Radikalische) Polymerisation (ATRP)

Eine weitere Methode, ein Gleichgewicht aus aktiven und schlafenden Polymerketten herzustellen, ist die Verwendung eines Redoxsystems. Ein solcher Mechanismus hat sich aus der sogenannten Radikalischen Atom-Transfer-Addition (ATRA) entwickelt, die in der klassischen organischen Chemie zum Einsatz kommt, um Doppelbindungen in eine Kohlenstoff-Halogenbindung zu insertieren.



Kernreaktion der Atom Transfer Polymerisation (meistens: X=Cl, Br und Mt=Cu, Fe, L=z.B. PMDETA, Me₆TREN)

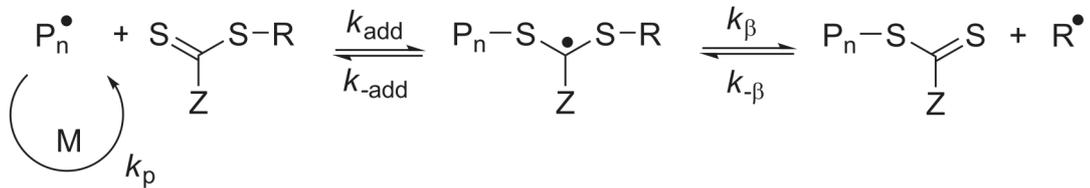
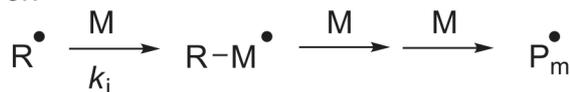
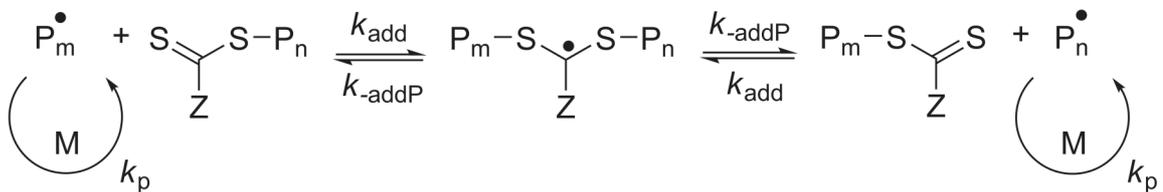
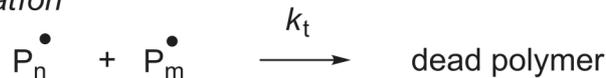
Im Prinzip ist ATRP dem Mechanismus der NMP stark verwandt, da beide das gleiche Wirkungsprinzip besitzen. Während in NMP Ketten reversibel terminiert werden, wird in ATRP das gleiche Ziel (Herabsetzung der freien Radikalkonzentration) durch Oxidation/Reduktion eines Metallkomplexes erreicht, wobei ein Halogen auf die Radikalketten übertragen wird. Zum Einsatz kommt in den meisten Fällen das System Cu(I)Br \leftrightarrow Cu(II)Br₂, prinzipiell kann aber jedes Übergangsmetall mit Einelektronenübergang verwendet werden. In ATRP ist das eigentliche Kontrollagens nicht in der schlafenden Spezies gebunden, der Prozess kann also mit katalytischen Mengen voran getrieben werden.

II.2.2.4 Reversible Addition Fragmentierung Transfer Polymerisation (RAFT)

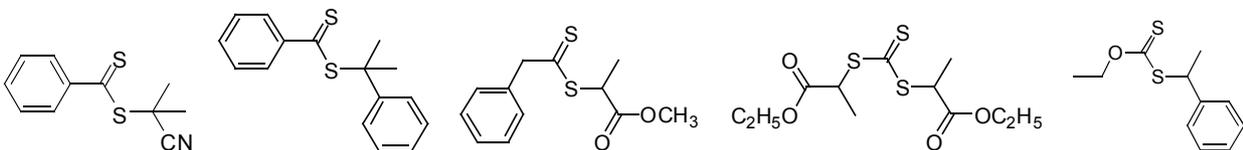
Die Klasse (iii) der radikalischen Kontrollmechanismen unterscheidet sich von den übrigen Reaktionstypen fundamental. In der RAFT-Polymerisation bleibt die Gesamtradikalkonzentration im Vergleich zur konventionellen Polymerisation (zumindest im idealen Fall) unverändert, d.h. das Wirkungsprinzip besteht also nicht in der Unterdrückung der Terminierungsreaktion. Dadurch ergibt sich der wesentliche Vorteil, dass RAFT-Polymerisationen schnell sind, da viele Radikale gleichzeitig der Kettenpropagation zur Verfügung stehen. Im Gegensatz zu NMP und ATRP werden RAFT Polymerisationen mit einem herkömmlichen Initiator gestartet.

Wesentlich für den RAFT-Prozess ist das sogenannte Vor- und das Hauptgleichgewicht. Im Vorgleichgewicht wird das originäre RAFT-Agens (siehe unten) in seine polymere Form, das sogenannte MakroRAFT-Agens überführt. Die MakroRAFT Spezies befindet sich von da an im Hauptgleichgewicht, in dem die eigentliche Kettenlängenumverteilung stattfindet. Vor- und Hauptgleichgewicht sind essentiell identisch, mit dem Unterschied das im Vorgleichgewicht vom RAFT-Agens keine Radikalkette, sondern ein initiierendes Fragment R freigesetzt wird.

Im folgenden wird der Mechanismus der RAFT-Polymerisation dargestellt:

initiation*reversible chain transfer (Vorgleichgewicht)**reinitiation**chain equilibration (Hauptgleichgewicht)**termination*

Im RAFT-Gleichgewicht wird aus dem MakroRAFT-Agens und einer propagierenden Radikalkette ein radikalisches Intermediat gebildet, das zwei Polymerketten P_n und P_m trägt. Wie man an der Symmetrie des Intermediates erkennen kann, erfolgt die Rückreaktion jedoch nicht zwangsläufig zurück zu den Ausgangssubstanzen, sondern kann auch zur jeweils anderen Seite hin ablaufen, d.h. die ursprünglich freie Radikalkette wird als neues MakroRAFT „abgespeichert“, während im selben Zug die zuvor gespeicherte Kette freigesetzt wird. Es kommt also effektiv nur zu einem Austausch der schlafenden und aktiven Ketten und damit dem Kettenlängengleichgewicht. Idealerweise ist sowohl die Additionsreaktion als auch die Fragmentierungsreaktion sehr schnell, so dass zu jedem Zeitpunkt keine signifikante Konzentration an Intermediatradikalen zu beobachten ist, so dass die Gesamtkonzentration an propagierenden Radikalen gleich bleibt.



Einige typische RAFT-Agentien

Verschiedene Substanzen kommen als RAFT-Agentien in Frage. Am weitesten verbreitet sind Dithioester, jedoch können auch Trithiocarbonate sowie Xantogenate eingesetzt werden. Alle Verbindungen besitzen zwei wichtige Strukturelemente, über die die Reaktivität des Substanzen gesteuert und dem zu polymerisierenden Monomer angepasst werden kann. Das erste Strukturelement ist die sogenannte Abgangsgruppe R, kovalent an einen der Schwefelatome gebunden. Diese Gruppe wird im Vorgleichgewicht abgespalten und sollte daher die Fragmentierungsreaktion favorisieren. Zusätzlich sollte sie schnell Reinitiiieren, um neue Ketten zu

bilden. Das zweite Strukturelement ist die stabilisierende Gruppe (Z), die das Intermediat stabilisiert. Die Z-Gruppe ist so zu wählen, dass die Intermediatstabilität ausreicht, um seine Bildung zu favorisieren, ohne eine persistente Spezies zu erlauben. Häufig verwendete Z-Gruppen sind Phenyl oder Benzylgruppen. Im Falle der Trithiocarbonate fungiert jeweils eine der R-S Gruppen als stabilisierende Gruppe.

Trotz der konstanten Initiierung der RAFT-Reaktion durch konventionelle Initiatoren ist das Produkt sehr einheitlich. Durch die hohe Konzentration von R im Vergleich zu Initiatorfragmenten liegen am Ende der Polymerisation fast alle Ketten in der Form R-(M)_n-CS(S)-Z und nur eine kleine Menge als herkömmlich terminiertes Material vor.

Wie auch für die anderen Methoden kann die Molmasse der des gebildeten Polymers als Funktion des Reaktionsumsatzes vorausberechnet werden durch:

$$\bar{M}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[\text{RAFT}]_0 + df([I_2]_0 - [I_2]_t)} M_M + M_T \quad (II.45)$$

Wobei [RAFT] die RAFT-Agens Konzentration, M_M die Monomermolmasse, M_T die Molmasse des Transferagens, [M] die Monomerkonzentration, $[I_2]$ die Initiatorkonzentration, d die Anzahl der Ketten, die durchschnittlich pro Terminierungsschritt gebildet werden und f die Initiatoreffektivität ist. Die Einheitlichkeit des Polymers kann berechnet werden durch (mit c =Monomerumsatz):

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n} + \left(\frac{2-c}{c} \right) \frac{1}{C_{tr}} \quad (II.46)$$

Hierbei ist C_{tr} ($=k_{tr}/k_p$) und

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_\beta}{k_{-add} + k_\beta} = k_{add} \phi \quad (II.47)$$

Literatur zur Kontrollierten Radikalik:

- G. Odian, „Principles of Polymerization“, Wiley-Interscience, 4th edition, 2004
- K. Matyjaszewski, T. P. Davis, (eds.), „Handbook of Radical Polymerization“, Hoboken, Wiley-Interscience, 2002
- C. Barner-Kowollik, (ed), „Handbook of RAFT Polymerization“, Wiley-VCH, 2008

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

II.2.3 Anionische (Living-) Polymerisation

II.2.3.1 Allgemeiner Überblick

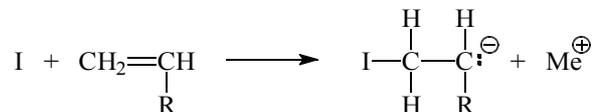
Wie die radikalische Polymerisation läuft auch die ionische (anionische oder kationische) Polymerisation nach dem Mechanismus einer Kettenreaktion ab. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation sind die wachstumsfähigen Spezies, die Träger der Reaktionskette, jedoch Makroionen. Im Falle der anionischen Polymerisation werden meist Carbanionen (z.B. $R-O^{(-)}$, $R-S^{(-)}$, $R-N^{(-)}$) und im Falle der kationischen Polymerisation Carbeniumionen verwendet.

Wichtige Unterschiede der Kinetik der ionischen zur radikalischen Polymerisation:

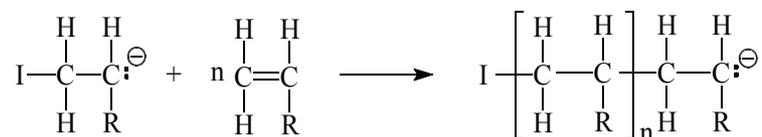
- Die Startreaktion der ionischen Polymerisation benötigt nur eine geringe Aktivierungsenergie, so dass die Polymerisationsgeschwindigkeit nur wenig von der Temperatur abhängt. Ionische Polymerisationen laufen in vielen Fällen noch bei Temperaturen unter -50 °C mit hoher Geschwindigkeit ab (z.B. die anionische Polymerisation von Styrol bei -70 °C in Tetrahydrofuran)
- Bei der ionischen Polymerisation gibt es keinen zwangsläufigen Kettenabbruch durch Rekombination, weil die wachsenden Kettenenden wegen elektrostatischer Abstoßung ihrer gleichsinnigen Ladungen nicht miteinander reagieren können.

Im Rahmen dieser Einführung sollen nur die wichtigsten Merkmale der anionischen Polymerisation vorgestellt werden. Anionische Initiatoren sind z.B. Alkali - metallorganische Verbindungen (z.B. n-Butyllithium) oder charge-transfer (CT-) Komplexe aus einem Aromaten und einem Alkalimetall (z.B. das System Naphthalinnatrium), Alkalimetalle, oder Grignardverbindungen.

Durch Reaktion des Initiators I mit dem Monomer entsteht im Grenzfall ein Carbanion z.B.:



Als Gegenion sichert das entsprechende Alkalikation $\text{Me}^{(+)}$ die Elektroneutralität. Damit die Startreaktion ablaufen kann, muss die Elektrophilie der Monomeren reziprok zur Nucleophilie dieser Anionen sein. Ferner lassen sich Vinylmonomere, die in der Lage sind, die negative Ladung des Carbanions zu delocalisieren (z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Acryl- und Methacrylsäureester, Acrylnitril), bevorzugt initiieren. In der nachfolgenden Kettenwachstumsreaktion lagern die Carbanionen so lange Monomermoleküle an, bis die Monomerkonzentration auf Null abgesunken ist. Hierbei entstehen Makroionen mit carbanionischen Kettenenden. Die Wachstumsreaktion ist dann (bei Weglassen des Gegenions):



Im Gegensatz zur radikalischen ist die anionische Polymerisation nicht auf Vinylmonomere beschränkt. Es können auch Aldehyde, Epoxide, cyclische Sulfide, Lactame u.a. polymerisiert werden.

Da es zwischen gleichsinnig geladenen Makroionen keinen Kettenabbruch gibt, lassen sich anionische Polymerisationen unter geeigneten experimentellen Bedingungen so führen, dass die wachstumsfähigen Kettenenden auch nach Verbrauch des gesamten Monomers aktiv bleiben und jederzeit durch Zusatz von weiteren -chemisch gleichen oder verschiedenen-Monomeren die Polymerisation fortsetzen können. Da in diesem Fall die aktiven Kettenenden in

ihrer Anzahl und Reaktivität während der gesamten Dauer des Experimentes zur Verfügung stehen, nennt man eine solche Polymerisation nach dem Vorschlag ihres Entdeckers M. Szwarc eine „lebende“ („Living“-) anionische Polymerisation. Living-Polymerisationen sind auch nach anderem als dem anionischen Mechanismus bekannt, wie z.B. die lebende kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF).

Im Idealfall einer ionischen Polymerisation liegt der Initiator bereits vor Beginn der Polymerisation quantitativ in der aktiven Form vor, in der er auch während der gesamten Polymerisation verbleibt (angenähert bei Naphthalinnatrium, n-Butyllithium oder Phenyllithium in polaren Lösungsmitteln mit einsamen Elektronenpaaren wie THF, Dioxan, Dimethoxyethan).

Da die Startgeschwindigkeit meistens groß gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit ist (letztere lässt sich durch die Dosiervorgeschwindigkeit des Monomers variieren), alle Ketten gleichzeitig zu wachsen beginnen und -bei guter Durchmischung des Systems- mit den gleichen Wachstumschancen und der gleichen Geschwindigkeit wachsen und die wachsenden Kettenenden keinen Abbruch (außer mit Verunreinigungen im System) oder Übertragung (bei tieferen Temperaturen vernachlässigbar) erleiden, lassen sich durch lebende anionische Polymerisation Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung (MWD), nämlich einer Poisson - Verteilung herstellen. Der mittlere Polymerisationsgrad ergibt sich dann einfach aus dem Konzentrationsverhältnis $[M] / [I]$. In diesem besonders übersichtlichen Fall der anionischen Polymerisation spricht man daher auch von einer „Stöchiometrischen Polymerisation“.

In den meisten Fällen liegen jedoch die Initiatoren und natürlich auch die wachsenden Kettenenden in Form von Gleichgewichten zwischen inaktiven und unterschiedlich aktiven Zuständen vor. Die Lage der Gleichgewichte hängt vor allem von der Polarität des Lösungsmittels ab. Dasselbe gilt natürlich auch für die lebenden metallorganischen Kettenenden des wachsenden Polymers, die die Träger der aktiven Spezies für die Polymerisation sind. Zur Beschreibung der Kinetik des Kettenwachstums ist daher ein ganzer Satz von Geschwindigkeitskonstanten zu berücksichtigen. Darüber hinaus können in unpolaren Lösungsmitteln sowohl die wachsenden Kettenenden als auch die Initiatoren selbst mit höheren, völlig inaktiven Assoziaten im Gleichgewicht stehen (z.B. n-BuLi), wodurch eine kinetische Beschreibung der Polymerisation zusätzlich erschwert wird.

Die Existenz des wachsenden Kettenendes in verschiedenen aktiven Zuständen führt nicht zwangsläufig zur Bildung von polydispersen Polymerisaten, solange die Verweilzeit τ der Kettenenden in den unterschiedlich aktiven Zuständen klein gegenüber der Gesamtdauer t der Polymerisation ist. Durch die dynamische Natur der Gleichgewichte kann es also sein, dass eine Kette spontan das Wachstum einstellt und eine andere, bisher inaktive (weil nicht dissoziierte), dafür wieder dissoziiert und weiter polymerisiert. Da die Dissoziation eines jeden inaktiven Kettenendes ganz dem Zufall überlassen ist, werden alle Ketten, eine genügend lange Polymerisationsdauer vorausgesetzt, gleich lange im wachstumsfähigen Zustand verweilen. So kann man wieder mit der Entstehung einheitlich langer Makromoleküle rechnen. Je kürzer die Verweilzeiten in einem jeden Zustand sind, um so gleichmäßiger wird sich der aktive Zustand auf alle am Polymerisationsvorgang beteiligten Ketten verteilen, und um so geringer ist folglich der Einfluss der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes auf die Molgewichtsverteilung. Bei der Living-Polymerisation ist man in der günstigen Lage, die Polymerisation durch Regulierung des Monomerzulaufs auf viele Stunden ausdehnen und so das Verhältnis τ / t klein halten zu können, so dass die entstehenden Polymere letztlich auch eine enge Molgewichtsverteilung haben, wie man sie bei einer stöchiometrischen Polymerisation erhält.

Durch die kinetischen Besonderheiten einer Living-Polymerisation ergeben sich außerordentliche Synthesemöglichkeiten: Die einfache Herstellung von Polymeren mit vorgegebener Molmasse und enger MWD wurde bereits erwähnt. Da die carbanionischen Kettenenden über sehr viel längere Zeit aktiv gehalten werden können, als zum Aufbau der Kette erforderlich ist,

lassen sich die aktiven Kettenenden ihrerseits als Initiatoren für ein neu hinzugefügtes, chemisch verschiedenes Monomer verwenden. Damit werden auch di-, tri- oder allgemein multi-Blockcopolymeren mit gewünschten Blocklängen und sehr enger Blocklängenverteilung zugänglich. Ferner lassen sich durch Abbruch einer anionischen Polymerisation mit modifizierten Reagenzien Makromoleküle mit speziellen Endgruppen („Telomere“) herstellen. Schließlich sind durch die Verwendung multifunktionaler anionischer Initiatoren auch ganz spezielle Makromolekül-Strukturen wie Sternpolymere, Kammpolymere, Makrocyclen oder Modellnetzwerke zugänglich.

II.2.3.2 Reaktionsmechanismen

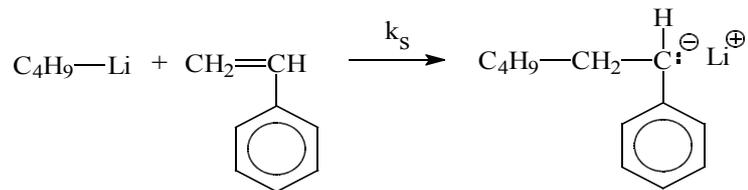
Der Mechanismus der anionischen Polymerisation wird meist über die freien Ionen formuliert. Dies ist, wie oben schon erwähnt, nur teilweise richtig. Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass die Dissoziationskonstante für die „living-ends“ selbst in polaren Lösungsmitteln nur bei etwa 10^{-6} bis 10^{-8} Mol/l liegt. Man hat es also fast ausschließlich mit Ionenpaaren zu tun, die mehr oder weniger stark durch das Lösungsmittel solvatisiert werden. In unpolaren Lösungsmitteln tritt praktisch keine Dissoziation zu freien ionischen Spezies ein.

II.2.3.2.a Kettenstart und -wachstum

Die folgenden Reaktionen werden hier am Beispiel des Styrols als Monomer formuliert.

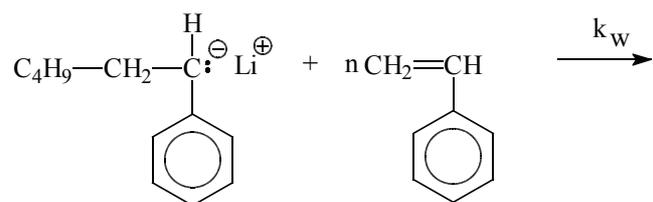
a.1 Initiierung mit Alkali-metallorganischen Verbindungen (z.B. n-Butyllithium) [4]

Als **Startreaktion** bezeichnet man die Aktivierung eines kleinen Teils der Monomeren durch den Initiator (siehe rechts). Hierbei wird der organische Rest (hier Bu) der metallorganischen

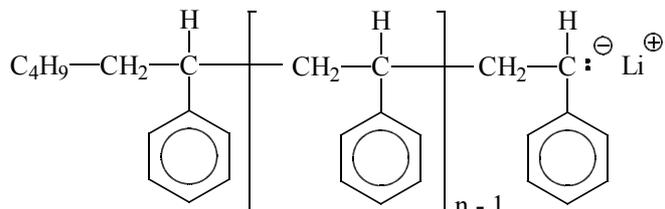


Verbindung über eine σ -Bindung mit dem ersten Monomermolekül verknüpft. k_s ist die Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion.

Als **Wachstumsreaktion** bezeichnet man die Addition von nicht aktivierten Monomeren an das aktive Ende der Kette, bis die Monomerkonzentration auf Null (bzw. die Gleichgewichtskonzentration) abgesunken ist:

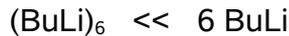


Hierbei entstehen „lebende“ Polymere, k_w ist die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion. Da das Monomer immer in die Metall - Kohlenstoff - Bindung inseriert, wird der Mechanismus dieser Polymerisation allgemein auch als **Insertionsmechanismus** bezeichnet.



Start- wie Wachstumsreaktionen wurden einfacherheitshalber auch hier über die freien Ionen formuliert. In unpolaren Lösungsmitteln (n-Heptan, Benzol, auch in monomerem Styrol) liegen Lithiumorganyle als polarisierte kovalente Verbindungen, n-BuLi fast vollständig als inaktives Assoziat $(\text{BuLi})_6$ vor, wobei der Anteil an monomerem n-BuLi im Gleichgewicht sehr gering ist.

Da aber die Startreaktion von der monomeren Lithiumverbindung ausgelöst wird, verläuft sie bei der anionischen Polymerisation mit $n\text{-BuLi}$ in unpolaren Lösungsmitteln sehr langsam. Das der eigentlichen Startreaktion vorgelagerte Dissoziationsgleichgewicht



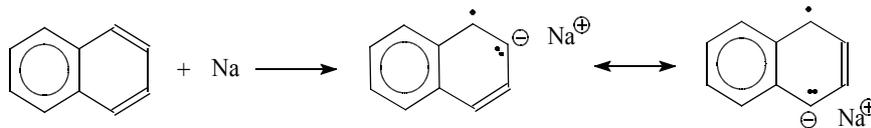
erzeugt eine Induktionsperiode im Umsatz-Zeit-Diagramm. Für einen derartigen Mechanismus sprechen vor allem kinetische Untersuchungen. Auch die Wachstumsreaktion ist langsam, da die Reaktivität der aktiven Kettenenden durch Assoziation und geringe Solvataion der Ionenpaare sehr klein ist. Dennoch ist in unpolaren Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion größer als die der Startreaktion: $k_w / k_s \gg 1$.

Bereits kleine Zusätze von Lewis-Basen (THF, Kronenether) erleichtern die Dissoziation der Li-Cluster durch Komplexbildung und führen zur deutlichen Beschleunigung der Polymerisation:

In polaren Lösungsmitteln (THF, Dioxan, Dimethoxyethan u.ä.) wird die Coulomb-Anziehung zwischen Anion und Kation im Ionenpaar durch Solvataion geschwächt. Dadurch hat das Monomer bessere Angriffsmöglichkeiten auf das aktive Zentrum. Die Startreaktion verläuft in diesem Fall ohne Induktionsphase. Gleichzeitig wird auch die Wachstumsreaktion viel schneller als in unpolaren Lösungsmitteln. In polaren Lösungsmitteln ist jedoch meist $k_w / k_s \ll 1$.

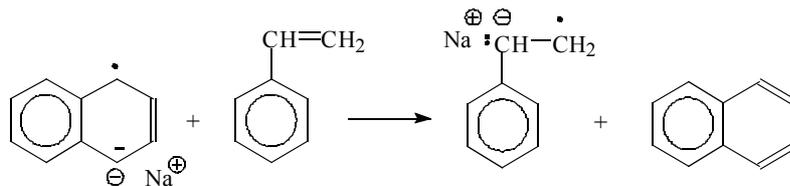
a.2 Initiierung mit Alkali-Aromaten-Komplexen (CT-Komplexen, z.B. Naphthalinnatrium, Biphenylnatrium) [5]

Der Initiator wird durch Übertragung des s -Elektrons des Alkalimetallatoms in das π -Elektronensystem des Naphthalins in polaren Lösungsmitteln gebildet:

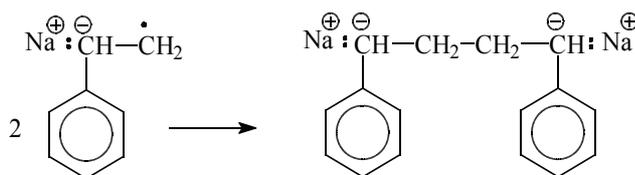


Startreaktion

Der Startschritt erfolgt durch Übertragung eines Elektrons des Radikalions auf ein Monomermolekül, das seinerseits nun in ein Radikal anion überführt wird. Aus dem CT-Komplex wird das neutrale Naphthalin zurückgebildet:

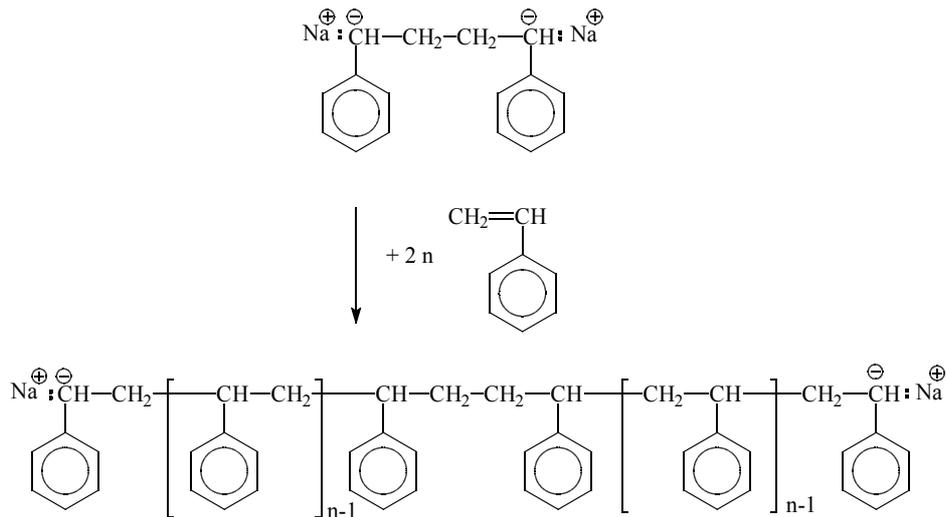


Das Metallkation des CT-Komplexes wird zum Gegenion des neu gebildeten Styrol-Radikalions. Die Monomerradikal anionen rekombinieren in der Folgezeit sehr schnell über ihre radikalischen Stellen, wodurch wachstumsfähige Dianionen entstehen:



Kettenwachstum

Während die Startreaktion mit $n\text{-BuLi}$ zu Ketten führt, die eine wachstumsfähige Endgruppe tragen und daher nur nach einer Seite wachsen, erfolgt das Kettenwachstum bei der Initiierung mit Naphthalinnatrium an das gebildete Dianion nach zwei Seiten hin, wobei natürlich die beiden Seitenketten nicht wirklich exakt gleich lang sind:

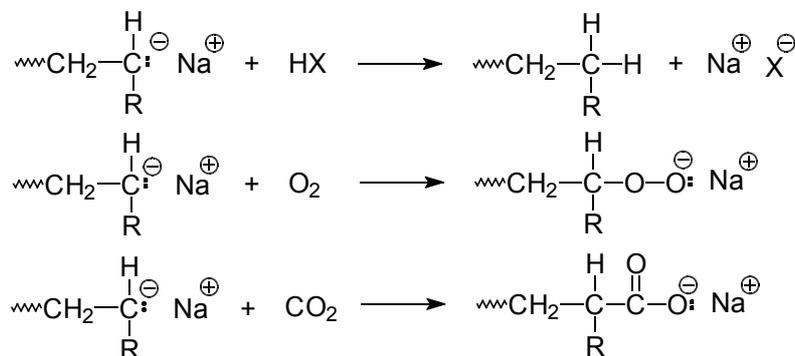


Der Mechanismus mit reinen Alkali-Metallen als Initiatoren verläuft analog. Zum Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Polymerisationsgeschwindigkeit gilt, was bereits bei der Initiierung mit *n*-BuLi erörtert wurde. Auffallend ist auch die starke Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Art des Gegenions (hier Na^+).

In ähnlicher Weise wie die Polymerisationsgeschwindigkeit steuert das Lösungsmittel in Verbindung mit dem Gegenion auch die **Taktizität** (Konfiguration, Kap. I.3) des entstehenden Polymers, was am Beispiel des Polymethylmethacrylates gezeigt werden kann: In unpolaren Lösungsmitteln überwiegt isotaktische Anlagerung, in polaren Lösungsmitteln die syndiotaktische. Allgemein gilt, dass Faktoren, die eine starke Koordination zwischen Anion und Kation begünstigen (kleines Kation, unpolares Lösungsmittel), die Isotaktizität erhöhen.

II.2.3.2.b Kettenabbruch

Da sich gleichsinnig geladene Ionen abstoßen, ist bei ionischen Polymerisationen ein zwangsläufiger Kettenabbruch, wie er bei radikalischen Polymerisationen erfolgt, prinzipiell nicht möglich. Der Kettenabbruch erfolgt - nach Erreichen der gewünschten Kettenlänge - gezielt durch Zugabe von protonenhaltigen Lösungsmitteln HX (H_2O , CH_3OH , etc.), Oxidationsmitteln (O_2) oder CO_2 . Diese reagieren mit den aktiven Kettenenden unter Bildung neutraler Verbindungen oder inaktiver Ionen:

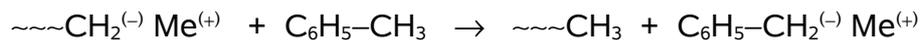


Da die Initiatormenge bei Laboransätzen in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol liegt, kann ein unbeabsichtigter „fahrlässiger“ Abbruch der Polymerisation nur durch sorgfältige Reinigung der Reaktionsgefäße, der Monomeren, des Lösungsmittels und unter extremem Ausschluss von Sauerstoff, CO_2 und Feuchtigkeit verhindert werden. Das Befüllen der Apparatur sowie die Polymerisation selbst werden daher stets unter Inertgas Argon durchgeführt.

II.2.3.2.c Kettenübertragung

Wie bei radikalischen Polymerisationen, wird auch bei ionischen Polymerisationen durch Kettenübertragung das Wachstum einer individuellen Kette abgebrochen, die „kinetische Kette“ läuft aber weiter. Übertragungen zum Monomer und zu Initiatoren sind bei ionischen Polymerisationen jedoch selten. Übertragungen zum Lösungsmittel (LM) sind hingegen auch bei ionischen Polymerisationen bekannt und sind an der Erniedrigung des Polymerisationsgrades und der starken Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Temperatur in Anwesenheit von Lösungsmittel erkenntlich.

Beispiel: Anionische Polymerisation von Butadien in Toluol:



Analog zu einer radikalischen Polymerisation ist

$$1 / P_n = (1 / P_{n,0}) + C_{\text{Ü,LM}} ([\text{LM}] / [\text{M}])$$

wobei die Übertragungskonstante des Lösungsmittels mit der Polarität der Kohlenstoff-Metall-Bindung zunimmt. Da die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion viel größer ist als die der Start- und der Wachstumsreaktion, kann die Kettenübertragung bei den für ionische Polymerisationen in der Technik üblichen tiefen Temperaturen zwischen -50 und -100 °C meist vernachlässigt werden.

II.2.3.3 Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Initiatorkonzentration und vom Umsatz; Polydispersität

Charakteristischen Merkmale im Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation sind:

- Der Initiator steht zum Beginn der Polymerisation quantitativ zur Verfügung und wird auch in schneller Startreaktion quantitativ umgesetzt;
- Bei guter Durchmischung des Polymerisationsansatzes haben alle gestarteten Ketten die gleichen Wachstumschancen, $k_w \ll k_s$;
- Die Polymerisation verläuft ohne zwangsläufigem Kettenabbruch, ein Abbruch kann nur gezielt von außen herbeigeführt werden.

Daraus ergibt sich, dass der mittlere Polymerisationsgrad der Polymere durch das Verhältnis von (Anfangs-) Monomerkonzentration und Initiatorkonzentration bestimmt wird. Der zu erwartende Polymerisationsgrad kann somit sehr einfach vorausberechnet werden. Da bei der Initiierung mit n-BuLi **ein** Initiatormolekül **eine** Kette startet, ist die Zahl der Ketten gleich der Anzahl der Initiatormoleküle. Der Polymerisationsgrad errechnet sich daher nach

$$P_n = \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]} \quad (II.48)$$

Im Falle der Initiierung der Polymerisation mit Naphthalinnatrium kombinieren jeweils zwei Radikalanionen zu einem Dianion und man erhält die Beziehung

$$P_n = 2 \cdot \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]} \quad \text{oder allgemein} \quad P_n = k \cdot \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]} \quad (II.49)$$

Allgemein wird ein Vorfaktor k (= Kopplungsgrad) vor das Konzentrationsverhältnis gesetzt (siehe auch Beziehung zwischen P_n und kinetischer Kettenlänge), der bei multifunktionellen Initiatorsystemen viel größer als zwei sein kann (z.B. bei der Bildung von Sternpolymeren).

Da alle Ketten gleichzeitig gestartet werden und dann - innerhalb der Wachstumsstochastik - auch gleichmäßig wachsen, nehmen der Umsatz an Monomer mit der Zeit ebenso wie der Poly-

merisationsgrad mit dem Umsatz linear zu. Letztere Abhängigkeit ist in Abb.12a schematisch dargestellt.

Wie bereits mehrfach erwähnt, resultiert aus der Kinetik einer lebenden anionischen Polymerisation eine sehr enge Molmassenverteilung, entsprechend einer Poisson-Verteilung. Eine interessante Eigenschaft der Poisson-Verteilung ist, dass die Dispersität (PDI \approx 1,01 bis 1,05) mit steigendem mittleren Polymerisationsgrad abnimmt:

$$\text{PDI} = \frac{P_w}{P_n} = 1 + \frac{1}{P_n} + \frac{1}{P_n^2} \approx 1 + \frac{1}{P_n} \quad (11.50)$$

Diese Abhängigkeit ist in Abb.12b dargestellt.

Theoretisch sollte ein Living-Polymerisat daher um so einheitlicher sein, je größer sein mittlerer Polymerisationsgrad ist (siehe Gleichung für $Q_{w,n}$). Praktisch läuft $Q_{w,n}$ mit zunehmendem P_n jedoch durch ein Minimum, da mit wachsender Kettenlänge des Polymers die Viskosität der Lösung stark ansteigt, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der zugegebenen Monomermoleküle auf die vorhandenen aktiven Zentren experimentell immer schlechter zu realisieren ist.

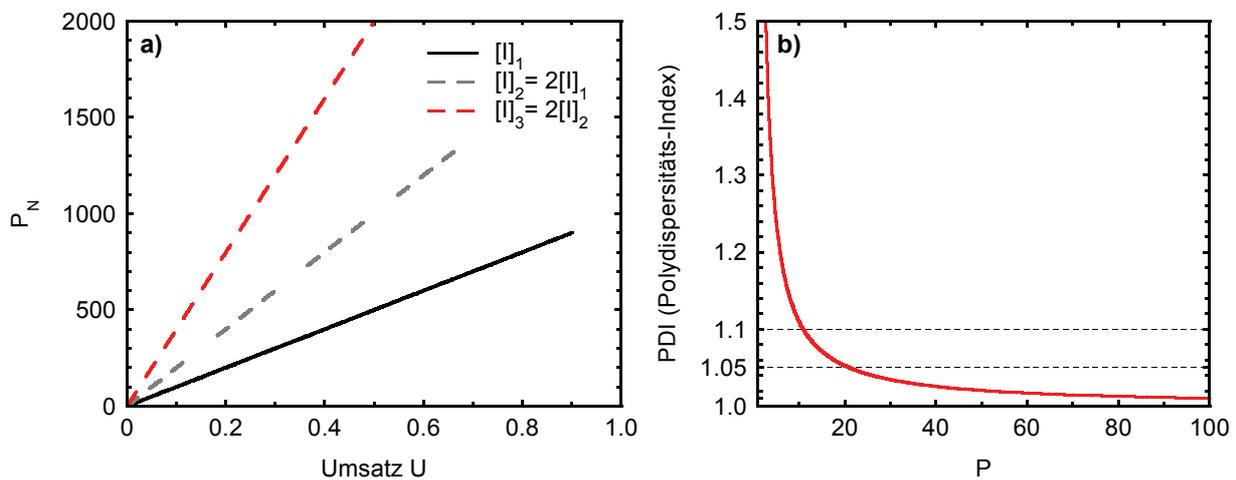


Abb.12 Polymerisationsgrad und Polydispersität für die lebende Polymerisation:
 a) Schematischer Verlauf des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz für die lebende Polymerisation für verschiedenen Initiatorkonzentrationen $[I]$.
 b) Polydispersität einer Poissonverteilung als Funktion des Mittelwertes, hier der Polymerisationsgrad P .

II.2.3.4 Polyisopren

Bei Polyisopren handelt es sich um ein thermoplastisches Elastomer, welches sowohl in der Natur vorkommt, als auch synthetisch hergestellt werden kann. Isopren kann als 1,3-Dien in zwei konstitutions-isomeren Formen, der cisoiden und der transoiden vorliegen.

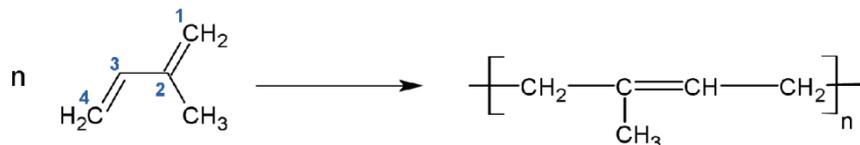


Abb.13: Polymerisation von Isopren

In der Natur kommt Polyisopren auf zwei verschiedene Arten vor. Dies ist zum einen *Gutta Percha*, der Saft des malaiischen Gummibaums, der zu mehr als 70 % trans-1,4-PI mit einem kleinen Molekulargewicht enthält und zum anderen *Naturkautschuk*, der aus dem brasilianischen Hevea-Baum gewonnen wird und über 99 % aus cis-1,4-PI besteht und ein Molekulargewicht von mehr als 2000 g/mol aufweist.

Die anionische Polymerisation von Isopren erlangte kommerzielle Bedeutung als 1956 bei der *Firestone Tire and Rubber Company* Polyisopren mit einer hohen (> 90 %) cis-1,4 Mikrostruktur, analog zum Naturkautschuk, mithilfe eines Lithiumorganometall-Initiators hergestellt werden konnte [1].

II.2.3.4.a Mikrostrukturen von Polyisopren

Wie bei allen unsymmetrischen 1,3-Dienen kann das Isopren-Monomer bei der Polymerisation auf drei konstitutionell verschiedene Arten (1,4, 3,4 und 1,2) in die Kette eingebaut werden, hinzu kommen noch die zwei Strukturisomere der 1,4-Konstitution, die cis- und die trans-Form. Damit ergeben sich vier verschiedene Mikrostrukturen für jede Repetiereinheit (s. Abb. 14).

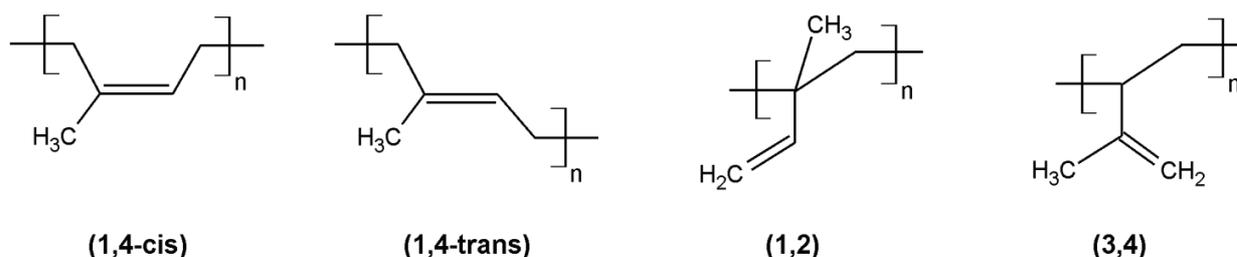


Abb.14: Mögliche Mikrostrukturen von Polyisopren

Der Anteil an der jeweiligen Mikrostruktur wird durch die Polymerisationsbedingungen (wie z.B. Lösungsmittel, Initiator-/Monomerkonzentration, Gegenion, Temperatur, etc.) beeinflusst.

Die Analyse der Zusammensetzung der Mikrostruktur kann durch verschiedene spektroskopische Methoden, wie z.B. ^1H und ^{13}C -NMR, sowie durch Infrarot- und Ramanspektroskopie erfolgen.

II.2.3.4.b Einflüsse auf die Mikrostruktur bei der Polymerisation von Isopren

b.1 Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln

Bei der Polymerisation von Isopren in unpolaren Lösungsmitteln erhält man überwiegend die cis-1,4 Konfiguration (ca. 80 %). Der entscheidende Faktor für die begünstigte 1,4-Konfiguration in unpolaren Lösungsmitteln ist die bevorzugte Ladungslokalisierung am α -C-Atom der carbanionischen Isoprenyl-Spezies [2], von wo aus der nucleophile Angriff stattfindet, s. Abb. 15.



Abb. 15 : Einfluss des unpolaren Lösungsmittels auf die Mikrostruktur von Polyisopren

Im Gleichgewicht liegen die aktiven Isoprenyl-Kettenenden mit einem Anteil von 70 % in trans-1,4 und 30 % in cis-1,4 Konfiguration vor, daraus könnte man schließen, dass man bei der Polymerisation von Isopren überwiegend die trans-1,4-Konfiguration erhalten sollte.

Jedoch entsteht vorwiegend die cis-1,4-Konfiguration, da zum einen die Geschwindigkeit der Monomer-Addition am Kettenende mit cis-Konfiguration $k_p(\text{cis})$ etwa achtmal höher ist, als am Kettenende mit trans-Konfiguration $k_p(\text{trans})$ und zum anderen die Geschwindigkeit der Isomerisierung zwischen cis- und trans-Konfiguration viel langsamer ist als die Monomer-Addition [3, 4], dies ist bildlich in Abb. 16 dargestellt.

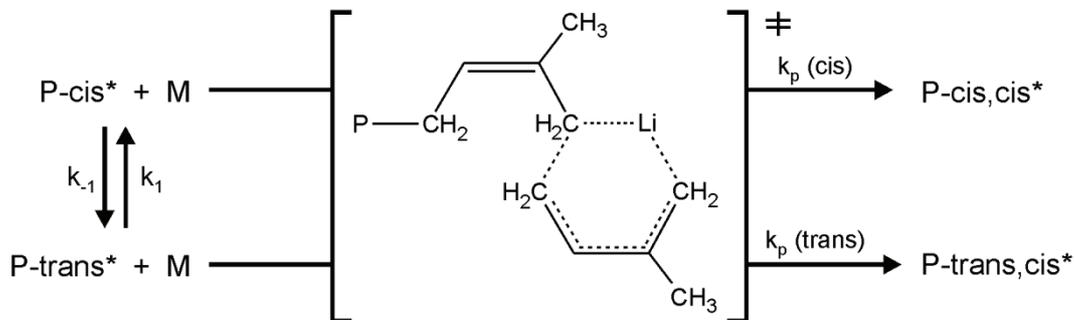


Abb. 16: kinetische Abhängigkeiten auf die Mikrostruktur von Polyisopren

Der ungefähre cis-1,4 Kettenanteil kann anhand der folgenden kinetischen Überlegung ermittelt werden:

$$\text{cis-1,4 Kettenanteil} = \frac{(\text{cis}) \cdot k_{\text{cis}}^{\text{rel}}}{(\text{cis}) \cdot k_{\text{cis}}^{\text{rel}} + (\text{trans}) \cdot k_{\text{cis}}^{\text{rel}}} = \frac{8 \cdot (0.3)}{8 \cdot (0.3) + 1 \cdot (0.7)} = 0.77$$

b.2 Polymerisation in polaren Lösungsmitteln

In polaren Lösungsmitteln erhält man, im Gegensatz zu unpolaren Lösungsmitteln, einen hohen Anteil an 1,2- und 3,4-Konfiguration. Dies resultiert aus der Abschirmung des α -C-Atoms durch die solvatisierten Kationen, wodurch der nucleophile Angriff durch das weniger gehinderte γ -C-Atom erfolgt [5, 6], s. Abb. 5.



Abb. 17 Einfluss des polaren Lösungsmittels auf die Mikrostruktur von Polyisopren

Literatur zur ionischen Polymerisation allgemein:

- H. L. Hsieh, „Anionic polymerization : principles and practical applications“, New York [u.a.] : CRC Press, 1996

Literatur zur ionischen Polymerisation von Polyisopren:

- [1] F.W. Stavely, F.C. Forster, L.L. Binder, L.E. Forman; Ind. Eng. Chem., 48, 778 (1956)
- [2] S. Bywater, D. J. Worsfold; J. Organometal. Chem., 159, 229 (1978)
- [3] W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn; Makromol. Chem., 144, 97 (1971)
- [4] D.J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 11, 582 (1978)
- [5] S. Bywater; in Anionic Polymerization, Kinetics, Mechanisms and Synthesis, J. E. McGrath, Ed., ACS Symposium Series 166, American Chemical Society, Washington D.C., 1981, p. 71
- [6] S. Bywater, in Recent Advances in Anionic Polymerization, T. E. Hogen-Esch and J. Smid, Eds., Elsevier, New York, 1987, p. 187

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

II.2.4 Koordinative Polymerisation

Im Gegensatz zu radikalischen oder ionischen Polymerisationen, bei denen die Monomermoleküle stets an die wachsenden Kettenenden addiert werden, wachsen die Ketten bei der **koordinativen Polymerisation**, indem sich ein Monomermolekül nach dem anderen zwischen Kette und Metallkomplex einschiebt (Insertionsmechanismus, daher auch der Name **Polyinsertion**). Die Polymerkette wächst gleichsam aus dem Initiator - Komplex heraus. Als aktiver Metallkomplex dienen stets Komplexe von Übergangsmetallen, womit sich der neuere Name „**Polymerisation mittels Übergangsmetallverbindungen**“ erklärt. Anders als bei der radikalischen und ionischen Polymerisation, bei der der Initiator beim Kettenstart seine Funktion an die wachsende Kette übergibt, greift der Metallkomplex bei jeder einzelnen Addition eines Monomeren in das Reaktionsgeschehen ein. In seinem Ablauf zeigt diese Art des Kettenwachstums eine gewisse Ähnlichkeit mit dem durch Enzyme katalysierten Wachstum von natürlichen Makromolekülen (u.a. Proteine).

Die bekanntesten Übergangsmetallverbindungen, die derartige Polymerisationen initiieren und fortpflanzen, sind **Ziegler-Natta-Katalysatoren** (Nobelpreis 1963). Historisch ist hier der Begriff Katalysator zuerst gewachsen und hat auch in gewissem Sinne seine Berechtigung, weil an dem Teil des Katalysators, der die Übergangsmetallverbindung enthält, auch die einzelnen Polymerisationsschritte vor sich gehen, andererseits geht aber der Katalysator nicht unverändert aus der Polymerisation wieder hervor, sondern wird in das Polymer eingebaut.

Während radikalische Polymerisationen sterisch unspezifisch verlaufen und daher stets zu konfigurativen uneinheitlichen Ketten führen, lassen sich durch koordinative Polymerisationen mit komplexen Initiatorsystemen stereoreguläre, d.h. iso- oder syndiotaktische Polymere herstellen, die sich durch vorteilhafte Werkstoffeigenschaften auszeichnen. Dies wird z.B. zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien und von isotaktischem Polypropylen genutzt.

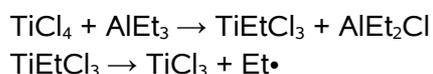
Eine weitere Besonderheit liegt darin, dass derartige Katalysatoren in der Lage sind, Monomere aus Verbindungsklassen wie Olefine, Cycloolefine, Diene und Acetylene zu polymerisieren, die früher nicht (Propylen, Cyclopenten) oder nur unter extremen Bedingungen (Ethylen) polymerisiert werden konnten. Aus diesen Besonderheiten resultieren die technische und wirtschaftliche Bedeutung der mit Übergangsmetallverbindungen hergestellten Polymere.

Die neueste Entwicklung koordinativ wirksamer Polymerisationskatalysatoren stellen die verschiedenen Metallocene dar, die sich durch hohe Stereoselektivität und Produktivität auszeichnen (M. Mülhaupt, M. Aulbach / F. Küber [siehe Literatur]).

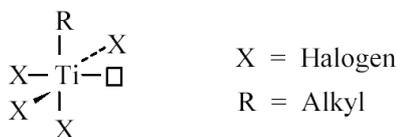
II.2.4.1 Mechanismus der Polymerisation mit komplexen Initiatoren

Besonders für die Polymerisation von Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Vinylether und Methacrylsäuremethylester haben komplexe Initiatoren große technische Bedeutung erlangt, die eine Kombination von Haupt- und Nebengruppenelementen enthalten (Ziegler-Natta-Katalysatoren).

Bei der Reaktion der klassischen Katalysatorsysteme aus Titanverbindungen und Aluminiumalkylen für die Olefinpolymerisation, hier demonstriert an Titan-tetrachlorid plus Aluminiumtriethyl, entsteht ein heterogener Katalysator, bestehend aus Titantrichlorid.



Einen weitgehend akzeptierten Mechanismus für diese Polymerisation schlugen *Cossee und Arlman* vor. Titantrichlorid im Kristallverband wird durch die aluminiumorganische Verbindung alkyliert, wobei sich ein aktives Zentrum oktaedrischer Struktur mit einer koordinativen Leerstelle (\square) bildet. Dieses Alkylübergangsmetallhalogenid bildet normalerweise mit der aluminiumorganischen Verbindung einen Komplex (Bimetall-Mechanismus).



In die Leerstelle lagert sich das Olefin ein, wobei nach obigen Autoren sich die molekularen Orbitale überlappen unter Ausbildung einer π -Bindung zwischen dem Olefin und dem Übergangsmetall (s. Abb. 18).

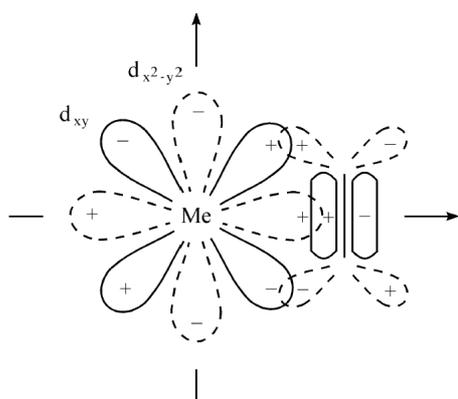


Abb.18 Schematische Darstellung der entsprechenden Orbitale in der x - y -Ebene eines Übergangsmetall-Olefin-Komplexes.

Dadurch wird die Bindung zwischen dem Übergangsmetall und der Alkylgruppe destabilisiert und das Olefin unter Verlängerung des Alkylrestes um eine Monomereinheit zwischen beiden eingeschoben (Insertion!). In gleicher Weise findet das weitere Wachstum statt. Am Ende eines Wachstumsschrittes ist ein Platzwechsel der Alkylkette in die ursprüngliche Position erforderlich, um die Bildung isotaktischer Polymere zu erklären.

Es gibt weitere Mechanismenvorschläge, z.B. mit zwei koordinativen Leerstellen. Durch Experimente belegt dagegen ist die Polymerisation mit Hilfe des Übergangsmetallhalogenids als Katalysator allein, d.h. ohne Anwesenheit einer aluminium-organischen Verbindung (Monometallmechanismus), wobei diese Katalysatoren eine deutlich geringere Produktivität zeigen.

Insgesamt ist die geringe Aktivität der Ziegler-Natta-Katalysatoren der ersten Generation auf die niedrige Konzentration, genannt aktives Zentrum (da nur auf der Oberfläche des kristallinen TiCl_3) der Übergangsmetall-Kohlenstoffbindung, zurückzuführen. Man findet unter 1 % aktive Zentren, bezogen auf das Titan. Katalysatoren der zweiten Generation erhält man durch den Zusatz von Donatoren, wie Ether, Ester, Ketone, Amine, Amide, Phosphine u.a., zu obigen Titan/Aluminium-Katalysatoren. Katalysatoren der dritten Generation sind Trägerkatalysatoren aus vorwiegend Titan-tetrachlorid und einer Magnesiumverbindung, wie Magnesiumchlorid (in einem 30fachen Überschuss als Träger). Die Ionenradien des vierwertigen Titans und zweiwertigen Magnesiums unterscheiden sich nur um ca. 4 %! Die hohen Produktionsaktivitäten, d.h. > 50 kg Polypropylen/g Titanverbindung mit einer Isotaktizität > 90 %, erklären sich aus der feinen Verteilung des Katalysators (größere Oberfläche mit mehr aktiven Zentren).

II.2.4.2 Eigenschaften koordinative hergestellter Polymere

Ziegler-Natta-Katalysatoren können stereospezifisch polymerisieren, wobei sowohl isotaktische als auch syndiotaktische Polymere resultieren können. Die stereospezifische Katalyse ist je-

doch keineswegs eine unveränderliche Eigenschaft eines bestimmten Systems, sondern kann trotz gleicher Katalysatorkomponenten von Lösungsmittel, Temperatur und Art des Monomeren abhängig sein. Generell nimmt die Tendenz zur stereospezifischen Polymerisation mit steigender Temperatur ab.

Die Molmassenverteilung von durch Ziegler-Natta-Polymerisation hergestellten Polymeren ist im allgemeinen sehr breit. Verantwortlich hierfür sind:

- a) Der Polymerisationsstart an den einzelnen Katalysatorzentren erfolgt nicht gleichzeitig.
- b) Es können 2 oder mehr verschiedene Arten aktiver Zentren in einem System vorliegen, die naturgemäß eine unterschiedliche Katalysatoraktivität aufweisen.
- c) Übertragungsreaktionen, z.B. durch Olefinverdrängung.
- d) Abbruchreaktionen, die oft zu einem olefinischen Kettenende des Polymeren führen.

Die wichtigste Eigenschaft der koordinativen Polymerisation ist die Taktizität der erhaltenen Polymere, da diese die Materialeigenschaften deutlich modifiziert. Eine Bestimmung der Taktizität ist daher eine wichtige Aufgabe der Polymeranalytik. Während isotaktische Polymere beim langsamen Abkühlen ihrer Schmelzen zu kristallinen Festkörpern erstarren, bilden ataktische Polymere unter denselben Bedingungen amorphe Gläser. Wenn man im Idealfall sämtliche kinetische Hemmungen für eine Kristallisation aufhebt, so ist der Kristallinitätsgrad eines teilweise taktischen Polymers ein direktes Maß für den isotaktischen Anteil im System. Da sich isotaktische (kristalline) und ataktische (amorphe) Polymere derselben Konstitution in ihrer Löslichkeit in niedermolekularen Lösungsmitteln deutlich unterscheiden, lässt sich der Kristallinitätsgrad und damit der isotaktische Anteil in einem konfigurativen uneinheitlichen Polymer durch selektive Extraktion der amorphen (ataktischen) Bereiche mit einem nur für das amorphe Polymer wirksamen Lösungsmittel bestimmen. Da die Löslichkeit nicht nur von der Taktizität, sondern auch von der Molmasse des Polymers abhängt, werden bei solchen Extraktionen oft beträchtliche Mengen an isotaktischen Ketten mit kleineren Molmassen extrahiert und dadurch eine zu geringe Kristallinität bzw. Isotaktizität gefunden. Außerdem erfordert die Extraktion möglichst fein verteiltes Material und auch eine recht lange Zeit (2 -3 Tage!).

Wesentlich genauer und schneller lässt sich das Verhältnis von isotaktischem zu ataktischen Anteil durch IR-Spektroskopie [Kap. III.8 *Spektroskopie an Polymeren*] bestimmen. Ein IR-spektroskopisches Beispiel zur Bestimmung der Taktizität von Polypropylen ist dort in Kap. dargestellt.

Literatur zur Übersicht:

- W. Kaminsky: „The Discovery of Metallocene Catalysts and Their Present State of the Art“, *J. Polymer Science* **A42**, 3911 (2004)
- T. Takahashi (ed): „Metallocenes in radio- and stereoselective synthesis“ Springer, Berlin, Heidelberg (2005)
- W. Kaminsky (ed): „Metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation“; Proceedings of the International Symposium on Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization (Hamburg, 1998); Springer, Berlin u.a. (1999).
- N. Mülhaupt: „Neue Generation von Polyolefinmaterialien“, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **41**, 1341 (1993)
- M. Aulbach, F. Küber: „Metallocene - maßgeschneiderte Werkzeuge zur Herstellung von Polyolefinen“, *Chemie in unserer Zeit* **28**, 197 (1994)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

II.3 Polykondensation und Polyaddition (Stufenwachstum)

II.3.1 Reaktionsschema, Kettenwachstum, Stöchiometrie und Polymerisationsgrad

Bei diesen Polyreaktionen entstehen die Makromoleküle in stufenweiser Reaktion zwischen meist bifunktionellen Monomeren, Oligomeren und Polymeren. Alle bifunktionellen Zwischenprodukte von Monomer bis zum Polymer sind gleich reaktive Reaktionspartner, sie können beliebig untereinander reagieren. Die funktionellen (End-) Gruppen X und Y können zu Beginn der Reaktion an zwei Monomeren vom Typ $X-M_X-X$ und $Y-M_Y-Y$ oder auch an einem Monomeren vom Typ $X-M_{XY}-Y$ gebunden sein. Wird bei der Reaktion der funktionellen Gruppen ein kleines Molekül HZ (z.B. H_2O , CH_3-OH , HCl) freigesetzt, so spricht man von **Polykondensation**, ohne Abspaltung niedermolekularer Produkte von **Polyaddition**.

Tabelle 7 Typische Reaktionen verschiedener funktioneller Gruppen

Funktionelle Gruppen $\sim X + Y \sim$	Bindungsart im Polymer $\sim X-Y \sim$	HZ	Polymertyp	Reaktionstyp
$\sim COOH + HO \sim$	$\rightarrow \sim CO-O \sim$	$+ H_2O$	Polyester	Polykondens.
$\sim COOCH_3 + HO \sim$	$\rightarrow \sim CO-O \sim$	$+ CH_3OH$	Polyester	Polykondens.
$\sim COCl + H_2N \sim$	$\rightarrow \sim CO-NH \sim$	$+ HCl$	Polyamid	Polykondens.
$\sim NCO + HO \sim$	$\rightarrow \sim NH-CO-O \sim$	-	Polyurethan	Polyaddition
$\sim NCO + H_2N \sim$	$\rightarrow \sim NH-CO-NH \sim$	-	Polyharnstoff	Polyaddition

Anwesenheit von monofunktionellen Verbindungen vom Typ $M-X$ oder $M-Y$ führt zum Abbruch des Kettenwachstums, von tri- und höherfunktionellen Verbindungen zur Verzweigung und Vernetzung (siehe Härtung von Epoxydharzen, Bildung von Polyurethanschäumen u.a.m.).

Die wesentlichen Unterschiede zwischen Polymerisation und Polykondensation erkennt man, wenn man den Reaktionsverlauf betrachtet. Bei der Polymerisation wird eine wachsende Kette bei jedem Wachstumsschritt um eine einzelne Monomer-Einheit verlängert. Wird nun das aktive Ende einer Kette durch eine Abbruch-Reaktion abgesättigt, so ist diese Kette -unabhängig von ihrem Polymerisationsgrad- wachstumsunfähig geworden.

Im Gegensatz zu einer Polymerisationsreaktion sind die im Verlauf einer Polykondensation entstehenden Zwischenstufen oligomere bzw. polymere Moleküle, die dieselben funktionellen Gruppen besitzen wie die monomeren Ausgangsstoffe. Sie lassen sich grundsätzlich isolieren und sind weiterhin reaktionsfähig im Sinne ihrer Bildungsreaktion.

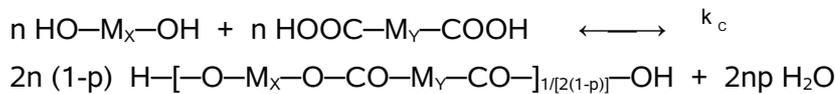
Die Zwischenprodukte weisen in allen Stadien des Wachstums im wesentlichen die gleiche Reaktionsfähigkeit auf, wie die Ausgangsprodukte. Die Aktivierungsenergie jeder dieser einzelnen Reaktionsstufen ist also von ähnlicher Größe wie die des ersten Reaktionsschrittes. Deshalb können die Zwischenprodukte bei schrittweiser neuer Aktivierung weiter reagieren ("Stufenreaktion"). Zu Beginn der Reaktion werden zuerst dimere, trimere, tetramere und höhere Oligomere gebildet. Im Verlauf der Reaktion nimmt das Molekulargewicht der einzelnen Moleküle - auf Kosten der kleineren Moleküle - weiter zu.

Die zur Kettenbildung führende Verknüpfungsreaktion zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen kann in geschlossenen Systemen vollständig verlaufen, oder zu einem Gleichgewichtszustand führen. Im ersten Fall spricht man von einer irreversiblen, im zweiten von einer reversiblen Polykondensation. Die Natur der Verknüpfungsreaktion hängt natürlich von der Art der miteinander reagierenden funktionellen Gruppen ab. So verläuft z.B. die Polykondensation zwischen Diolen oder Diaminen mit Dicarbonsäuredichloriden bzw. Diisocyanaten

praktisch irreversibel, während die Polykondensation zwischen Diolen und Dicarbonsäuren (Polyester-Synthese) sowie zwischen Diaminen und Dicarbonsäuren (Polyamid-Synthese) nur bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes führt, das - wie alle chemischen Gleichgewichte - dem Massenwirkungsgesetz unterliegt. Will man daher z.B. bei einer Polyester-Synthese hohe Molekulargewichte erreichen, so muss man die Zahl der Veresterungsschritte erhöhen, d.h. das Veresterungsgleichgewicht möglichst weit im Sinne der Polyesterbildung verschieben.

Dies lässt sich z.B. dadurch erreichen, dass man das gebildete Wasser (allgemein das Produkt HZ) aus dem Reaktionsgemisch laufend entfernt. Die Möglichkeit, das Gleichgewicht durch Anwendung eines Überschusses der einen Komponente zu verschieben - wie es bei der Veresterung monofunktionaler niedermolekularer Verbindungen üblich ist - scheidet hier aus, da hierbei die funktionellen Gruppen der im Unterschuss vorhandenen Komponente bald verestert wären und man erhielte niedermolekulare Produkte.

Schematische Reaktionsgleichung einer reversiblen Polykondensation bifunktionaler Reaktanden ($X = -COOH$, $Y = -OH$, $HZ = H_2O$) mit äquimolarem Verhältnis der Monomeren $q = n_X / n_Y = 1$ und dem Endgruppenumsatz $p = (n_{X,0} - n_{X,t}) / n_{X,0}$:



Eine einfache stöchiometrische Überlegung führt zur Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n vom Endgruppenumsatz p und vom molaren Verhältnis der Monomeren bzw. der funktionellen Gruppen q :

Wir betrachten eine Mischung von Monomeren aus N_X Molekülen der Sorte $X\text{-M}_X\text{-X}$ und N_Y Molekülen der Sorte $Y\text{-M}_Y\text{-Y}$ (X und Y sind funktionelle Gruppen), wobei wir noch annehmen wollen, dass $N_X < N_Y$ ist. Jedes dieser Moleküle hat zwei funktionelle Gruppen; D.h. es sind zu Beginn der Polykondensation $2N_X$ funktionelle Gruppen der Sorte X und $2N_Y$ funktionelle Gruppen der Sorte Y vorhanden. Die Gesamtzahl der Monomermoleküle (Grundbausteine) ist:

$$N_0 = N_X + N_Y = N_X (1 + 1/q) \quad \text{mit } q = N_X / N_Y \leq 1$$

(q ist identisch mit dem Ausgangsmolverhältnis der Monomere.) Nach einer bestimmten Zeit t sollen $2pN_X$ ($p = \text{Umsatz}$) funktionelle Gruppen der Sorte X mit der gleichen Anzahl funktioneller Gruppen der Sorte Y reagiert haben. Die Zahl der noch vorhandenen funktionellen Endgruppen ergibt sich damit zur Zeit t zu

$$2N_X + 2N_Y - 4pN_X = N_X [2 + (2/q) - 4p]$$

Da jedes Molekül - unabhängig von seiner Größe - stets zwei funktionelle Endgruppen besitzt, ist die Zahl der Moleküle zur Zeit t auch halb so groß wie die Zahl der funktionellen Gruppen. Zur Zeit t sind damit

$$N_t = N_X [1 + (1/q) - 2p]$$

Moleküle vorhanden. Bei Polykondensationen ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n definiert als

$$P_n = \frac{\text{Zahl(Molzahl) der Grundbausteine im System}}{\text{Zahl(Molzahl) der Moleküle im System}} = \frac{N_0}{N_t} \quad (II.51)$$

(Grundbausteine sind die Monomere zur Zeit $t=0$, Moleküle sind nicht umgesetzte Monomere und entstandene Oligomere oder Polymere, nicht aber abgespaltene niedermolekulare Moleküle, z.B. Wasser).

Für P_n ergibt sich somit

$$P_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1+(1/q)}{1+(1/q)-2p} = \frac{1+q}{1+q-2pq} \quad (II.52)$$

Zwischen P_n und dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n gilt bei einer Polykondensation zweier bifunktionaler Monomere $X-M_X-X$ und $Y-M_Y-Y$ die Beziehung:

$$P_n = \frac{2M_N}{M_X + M_Y - 2M_{HZ}} \quad (II.53)$$

M_X = Molekulargewicht des Monomeren $X-M_X-X$,

M_Y = Molekulargewicht des Monomeren $Y-M_Y-Y$,

M_{HZ} = Molekulargewicht des bei der Polykondensation abgespaltenen (kleinen) Moleküls (H_2O , Alkohol, HCl).

Der maximal erreichbare Polymerisationsgrad bifunktionaler Polykondensate ist durch das Ausgangsmolverhältnis q und den Umsatz p gegeben.

Hiermit ergeben sich zwei Grenzfälle der bifunktionalen Polykondensation, die experimentell natürlich nur näherungsweise zu verwirklichen sind.

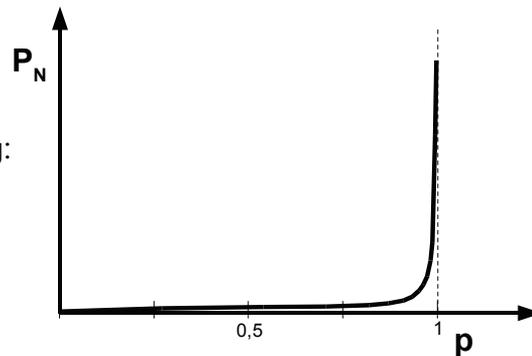
1) Mit $q = 1$ (**Äquimolare Ausgangsmischung**) ist

$$P_n = \frac{1}{1-p} \quad (II.54)$$

Zahlenbeispiel:

p	0	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,995	0,999
P_n	1	2	5	10	20	100	200	1000

Graphische Darstellung:



2) Mit $p = 1$ (**vollständiger Umsatz**) ist

$$P_n = \frac{1+q}{1-q} \quad (II.55)$$

Da es sich bei der Polykondensation um einen Endgruppenumsatz handelt, müssen bei $p=1$ streng genommen nur Ringmoleküle vorliegen.

Zahlenbeispiel:

q	0,5	0,75	0,8	0,9	0,95	0,99	0,995	0,999
P_n	3	7	9	19	39	199	399	1999

Zur Erreichung technisch interessanter Polymerisationsgrade ($\approx 200 - 300$) sollte p und q nahe bei 1 liegen. Bei reinen Monomeren vom Typ $X-M_{XY}-Y$ ist die Forderung $q = 1$ stets erfüllt.

Bei reversiblen Polykondensationen ist p (und damit P_n) von der Lage des Gleichgewichtes, letztlich von der Gleichgewichtskonstante K_c , von T und von $[HZ]$ abhängig.

Mit den Annahmen: $K_c \neq f(\text{Kettenlänge})$, $q = 1$ und $HZ = H_2O$ ist die Gleichgewichtskonstante nach dem MWG:

$$K_c = \frac{[-XY][H_2O]}{[X][Y]} = \frac{p \cdot p_w}{(1-p)^2} \approx \frac{p_w}{(1-p)^2} \quad \text{da } p \text{ gegen } 1 \text{ geht} \quad (II.56)$$

$$p_w = \frac{[H_2O]}{[X]_0} = \frac{[H_2O]}{[Y]_0} = \text{molarer Bruchteil an Wasser (} \sim \text{Umsatz)} \quad (II.57)$$

$[X]_0$ und $[Y]_0$ sind die molaren Anfangskonzentrationen der funktionellen Gruppen X und Y .

Lösung der quadratischen Gleichung für K_c (gültig für $q = 1$) ergibt:

$$P_n = \frac{1}{1-p} \approx \sqrt{\frac{K_c}{p_w}} \quad (II.58)$$

Für $P_n = 200$ muss bei der Synthese von Polyamid-66 mit $K_c \approx 100 \rightarrow p_w = 0,0025$, bei einer Polyester-synthese mit $K_c \approx 100 \rightarrow p_w = 0,00025$ sein (Verfahrenstechnisch \rightarrow Vakuum, hohe Temperatur). Die Molekulargewichte technisch hergestellter Polykondensate liegen um 20.000 g/Mol, die entsprechenden Polymerisate um 300.000 g/Mol.

Das bei einer reversiblen Polykondensation maximal erreichbare Molekulargewicht ist somit nicht von der Gleichgewichtskonstante K_c allein, sondern vom Verhältnis K_c/p_w abhängig. Der negative Einfluss einer niedrigen Gleichgewichtskonstante auf den Polymerisationsgrad kann durch entsprechende Erniedrigung der Wasserkonzentration (d.h. des p_w - Wertes) im Reaktionsgemisch wieder kompensiert werden.

Zum Schluss sei noch auf Umesterungs- bzw. Transamidierungsreaktionen hingewiesen, die bei reversiblen Polykondensationen stets als Nebenreaktionen ablaufen und von gewisser Bedeutung sind. Durch sie ändert sich zwar nicht das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades, es kann sich aber die Molekulargewichtsverteilung im System ändern. Im Endzustand stellt sich immer eine Gleichgewichtsverteilung der Molekülgröße entsprechend einer Schulz - Flory - Verteilung ein.

II.3.2 Kinetik der Polykondensation in homogenen Systemen

Die Mechanismen von Polykondensationsreaktionen sind die gleichen wie die der entsprechenden niedermolekularen Kondensationen (siehe Lehrbücher der organischen Chemie). Dementsprechend wird z.B. die Bildung von Polyestern aus Diolen und Dicarbonsäuren durch starke Säuren wie p -Toluolsulfonsäure ebenso katalysiert wie die Veresterung zwischen monofunktionellen Alkoholen und Säuren.

Flory konnte experimentell und theoretisch zeigen (P. J. Flory: „Principles of Polymer Chemistry“, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953; und P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3334, 1939), dass auch die Kinetik von Polykondensationen über einen relativ großen Bereich des Umsatzes p durch die selben Zeitgesetze beschrieben werden kann, wie die der Kondensation zwischen monofunktionellen Alkoholen (oder Aminen) und Carbonsäuren. Das bedeutet, dass

1. die Reaktivität der funktionellen Gruppen von der Kettenlänge der wachsenden Polymermoleküle quasi unabhängig ist (s.a. die Annahme bei dem MWG: $K_c \neq f(P)$) und

2. die starke Viskositätszunahme der Reaktionsmischung mit steigendem Polymerisationsumsatz bzw. -grad (bis um einen Faktor 2000!) im Falle der externen Säurekatalyse zu keiner Abnahme der Geschwindigkeitskonstante k_p der Veresterungsreaktion führt.

Die Kinetik von Polykondensationsreaktionen lässt sich experimentell besonders einfach durch Änderung der Molekülgröße (d.h. des Polymerisationsgrades) mit der Zeit verfolgen. Sie sei am Beispiel der Polyestersynthese, der kinetisch am besten untersuchten Polykondensationsreaktion, beschrieben.

Bei einer Polyestersynthese ohne zugesetzten Katalysator wirken die Carboxylgruppen der Dicarbonsäure als Katalysator. Wesentlich schneller läuft die Polyreaktion jedoch durch externe Katalyse, d.h. durch Zusatz kleiner Mengen einer starken Säure. Kondensiert man eine Dicarbonsäure mit einem Diol in Anwesenheit eines zugesetzten Katalysators, so hängt bei Vernachlässigung der Rückreaktion (Hydrolyse) die zeitliche Abnahme der Konzentration an Carboxylgruppen von der molaren Konzentration an Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und Katalysator („Kat“) ab:

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{-d[\text{OH}]}{dt} = k_p \cdot [\text{Kat}] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] \quad (II.59)$$

Geht man von äquivalenten Konzentrationen an Carboxyl- und Hydroxylgruppen aus (Voraussetzung für den Erhalt hoher Polymerisationsgrade!), so wird $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$ und $[\text{M}_{\text{Disäure}}] = [\text{M}_{\text{Diol}}] = [\text{M}]$. Bei externer Katalyse ist $[\text{Kat}] = \text{konstant}$, so dass die Geschwindigkeit der Polykondensation durch ein Zeitgesetz einer Reaktion 2. Ordnung gegeben ist. Führt man für das Produkt aus Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_p und Konzentration des Katalysators eine neue Geschwindigkeitskonstante k_{pc} ($=k_p \cdot [\text{Kat}]$) ein, so vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung zu

$$\frac{-d[\text{M}]}{dt} = k_{pc} \cdot [\text{M}]^2 \quad (II.60)$$

Nach Trennung der Variablen und Integration von $t = 0$ (Start der Reaktion) bis $t = t$ erhält man:

$$\frac{1}{[\text{M}]_t} - \frac{1}{[\text{M}]_0} = k_{pc} \cdot t \quad (II.61)$$

Der Umsatz einer Polykondensation p wurde als der Anteil der nach einer gewissen Reaktionszeit umgesetzten funktionellen Gruppen -bezogen auf ihre Zahl zu Beginn der Reaktion definiert (siehe oben). Folglich ist auch die zur Zeit t vorliegende molare Konzentration an Monomeren $[\text{M}]_t$ über das Reaktionsausmaß p mit deren anfänglich vorhandenen molaren Konzentration $[\text{M}]_0$ verknüpft. Man kann daher p auch als das Verhältnis der Mole von bereits kondensierten Monomermolekülen pro Volumeneinheit zu deren Ausgangskonzentration definieren:

$$p = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{M}]_0} = 1 - \frac{[\text{M}]_t}{[\text{M}]_0} \quad (II.62)$$

Dann gilt auch

$$P_n = \frac{1}{1-p} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t} \quad (II.63)$$

Gleichung II.63 ist auch unter dem Namen Carothers-Gleichung bekannt.

Durch Multiplikation der integrierten Geschwindigkeitsgleichung mit $[M]_0$ und Einführung des Polymerisationsgrades über den Umsatz erhält man schließlich:

$$P_n = k_{PC} \cdot [M]_0 \cdot t + 1 = k_p \cdot [Kat] \cdot [M]_0 \cdot t + 1 \quad (II.64)$$

Demnach ist der Polymerisationsgrad direkt proportional der Zeit t . Die Auftragung von $1/(1-p)$ bzw. P_n gegen t sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_p berechnet werden kann. Die experimentelle Überprüfung dieser Ansätze ergab im Falle der durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysierten Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diolen für einen nicht zu großen Umsatzbereich die erwartete lineare Beziehung zwischen P_n und t .

Zur Überprüfung der Gültigkeit dieser Beziehungen aber auch zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante kann man den Verlauf des Polymerisationsgrades (z.B. viskosimetrisch) oder des Umsatzes (über Säure-Base-Titration der noch freien Carboxylgruppen) mit der Zeit während der Polykondensation experimentell untersuchen.

Für die Abweichungen von der Linearität bei hohen Polymerisationsgraden ist in der Regel die Reaktion des Katalysators mit den OH-Endgruppen des Polymeren verantwortlich. Ein Katalysator wie *p*-Toluolsulfonsäure wird der Reaktionsmischung nur in kleinen Konzentrationen zugesetzt. Am Anfang der Polykondensation sind viele Carboxylgruppen vorhanden, bei hohen Umsätzen aber nur wenige. Die Konzentration des Katalysators wird dann der Konzentration an Carboxylgruppen vergleichbar. Die Säuregruppen des monofunktionellen Katalysators verestern dann ebenfalls Hydroxylgruppen. Dies bedeutet zum einen den Abbruch des Kettenwachstums, zum anderen aber auch eine Verringerung der Konzentration des Katalysators und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit.

Arbeitet man ohne externen Katalysator, so funktioniert die Veresterung aufgrund der Selbstkatalyse durch die Carboxylgruppen weiterhin [s. auch Versuch V.6 Reversible Polykondensation in Schmelze], aber mit deutlich verlangsamter Geschwindigkeit. In diesem Fall kann die Konzentration des Katalysators $[COOH]$ natürlich nicht mehr als konstant angesehen werden, hierdurch erhält man eine Reaktion 3.ter Ordnung und daraus eine Zeitabhängigkeit $\sim \sqrt{t}$. Der maximale Polymerisationsgrad ist jetzt nicht mehr durch den Katalysator limitiert, dafür ist mit Reaktionsdauern von mehreren Tagen bis zum Erreichen quasi-vollständiger Umsätze zu rechnen.

II.3.3 Verfahren der Polykondensation

Polykondensationsreaktionen können nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, die sich in der Anzahl der Phasen (homogen-heterogen) und in der Durchführung unterscheiden.

II.3.3.1 Polykondensationen in homogener Phase

II.3.3.1.a Polykondensation in Lösung

Bei den eigentlichen Lösungskondensationen setzt man ca. 20 %ige Lösungen der Monomeren ein. Bei reversiblen Polykondensationen in Lösung kann das abgespaltene Wasser z.B. durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, wenn man Schlepper wie Benzol, Toluol oder CCl_4 einsetzt. Polykondensationen in Lösung werden im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen - reversible Kondensationen meist am Siedepunkt des Lösungsmittels - durchgeführt als Schmelzkondensationen. Um die Geschwindigkeit der Polykondensation zu erhöhen, ist daher oft der Zusatz eines Katalysators erforderlich. Die niedrigere Reaktions-temperatur ermöglicht andererseits die Herstellung von Produkte geringer thermischer Stabilität.

Eine spezielle Ausführungsform der Lösungskondensation ist die kontinuierliche Dünnschichtverdampfung. Bei diesem Verfahren wird die Lösung der Ausgangskomponenten oben auf eine

auf die Reaktionstemperatur erwärmte Füllkörperkolonne gegeben. Die Polykondensation findet in dünner Schicht auf der Oberfläche der Füllkörper statt, wobei das Kondenswasser durch einen Gegenstrom von Inertgas aus der Reaktionszone entfernt wird. Dieses Verfahren umgeht die Erhitzung größerer Reaktionsmassen, so dass keine lokale Überhitzungen auftreten können. Hierdurch werden Nebenreaktionen vermieden, so dass auch Polymere mit hohem Molekulargewicht hergestellt werden können.

II.3.3.1.b Polykondensation in der Schmelze

In den weitaus überwiegenden Fällen führt man Polykondensationen in der Schmelze bei Temperaturen zwischen ca. 120 - 180° C in inerter Gasatmosphäre (N₂, Ar) mit oder ohne zugesetztem Katalysator aus. Es ist oft erforderlich, zuerst bei tieferer Temperatur eine Vorkondensation durchzuführen, wobei aus den eingesetzten Monomeren zunächst niedermolekulare Oligomere entstehen. Bei sofortigem Erhöhen der Temperatur kann ein Teil des flüchtigeren Monomeren aus der Reaktionsmischung verdampfen, wodurch die zum Erreichen höherer Molekulargewichte notwendige Äquivalenz der Monomerkonzentrationen nicht mehr gewährleistet ist. Nach der Vorkondensation kann dann die Reaktionstemperatur bei guter Durchmischung der Reaktionsmasse erhöht werden.

Handelt es sich um eine reversible Polykondensation in der Schmelze (z.B. Polyester-Synthese), so muss das Gleichgewicht durch Entfernen des gebildeten niedermolekularen Produktes (z.B. Methanol, H₂O, HCL) in Richtung Kondensation verschoben werden. Dies geschieht bei Schmelzkondensationen meist durch Anlegen von Hochvakuum. Die Schmelzkondensation setzt natürlich thermostabile Monomere und Polymere voraus.

II.3.3.1.c Polykondensation im festen Zustand

Bei der Synthese von bestimmten Polyamiden wird zuerst eine Vorkondensation in der Schmelze oder in Lösung durchgeführt und das dabei entstehende niedermolekulare Polyamid ("Präpolymere") anschließend im festen Zustand auskondensiert. Polykondensationen im festen Zustand können aber auch von Monomeren ausgehend durchgeführt werden. Hierbei unterscheidet man zwischen zwei Typen:

- a) Die Polykondensation wird bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Monomeren durchgeführt.
- b) Die Polykondensation wird bei einer Temperatur durchgeführt, die oberhalb des Schmelzpunktes der Monomeren, aber unterhalb der Erweichungstemperatur des gebildeten Polymeren liegt.

II.3.3.2 Polykondensation in heterogenen Systemen

II.3.3.2.a Emulsion - Polykondensation

Die Polykondensation wird in Emulsionen von organischen Flüssigkeiten in Wasser durchgeführt. Charakteristisch für dieses Verfahren ist, dass beide Monomere in derselben (meist in der organischen) Phase gelöst sind und dass die Polykondensation ausschließlich im Innern dieser Phase stattfindet. Im Gegensatz zur Kondensation in Lösung werden bei der Emulsion-Polykondensation die Akzeptoren - die z.B. bei der Polykondensation zwischen Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden zur Bindung des abgespaltenen HCl zugesetzt werden - in der wässrigen Phase gelöst. Die räumliche Trennung von Hauptreaktion (Kettenwachstum in der organischen Phase) und Nebenreaktionen (Neutralisation von HCl, unerwünschte Hydrolyse des Dicarbonsäuredichlorides in der wässrigen Phase) ist der besondere Vorteil der Emulsion - Polykondensation.

II.3.3.2.b Grenzflächen - Polykondensation

Bei der Grenzflächen-Polykondensation wird das eine Monomere (z.B. ein Diamin) in Wasser, das andere Monomere (z.B. ein Dicarbonsäuredichlorid) in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wie CCl_4 , 1,1,1-Trichlorethen, Tetrachlorethen u.ä. gelöst, während das entstehende Polymere in keinem der beiden Lösungsmittel löslich ist. Die Polykondensation findet auf der organischen Seite der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen statt. Da die Säurechloride wegen der stärkeren Basizität des Diamins schneller mit diesem als mit dem Wasser reagieren, erhält man praktisch keine Hydrolyse des Säurechlorids zur Säure. Zum Binden des bei der Reaktion entstehenden HCl wird der wässrigen Lösung oft eine Base wie Pyridin zugesetzt. Werden die beiden Lösungen z.B. in einem Becherglas vorsichtig übereinander geschichtet, so kann der an der Phasengrenze entstehende Polyamid-Film von der Mitte der kreisförmigen Phasengrenze aus in Form eines dünnen Schlauches kontinuierlich abgezogen werden. Die beiden Phasen können aber auch durch intensive Durchmischung so fein verteilt werden, daß das Polymer in Granulat- oder Pulver-Form anfällt.

Trotz einiger Vorteile ist die Grenzflächenkondensation für die Synthese von Polymeren mit einer einzigen Ausnahme eine Laboratoriumsmethode geblieben, da die Säurechloride für eine technische Produktion zu teuer sind. Diese Ausnahme ist die Polykondensation von Bisphenolen mit Phosgen zu Polycarbonaten. Ein schönes Beispiel für diese Methode ist auch die Polykondensation von Nylon, bei man einen Nylonfaden von der Grenzfläche der beiden Phasen her aus dem Reagenzgefäß ziehen kann.

II.3.3.2.c Gasphasen - Polykondensation

Bei der Gasphasen-Polykondensation wird das eine Monomere (z.B. ein Diamin) in Wasser gelöst, während das andere Monomere (z.B. Dicarbonsäuredichlorid) gasförmig (meist mit Inertgas verdünnt) zur Reaktion gebracht wird. Zum Unterschied von der Grenzflächen-Kondensation in flüssig-flüssig Systemen werden die Polymere bei der Gasphasen-Polykondensation exakt an der Phasengrenze gebildet, da hier keine organische Phase vorhanden ist.

II.3.3.3 Ungesättigte Polyester

Unter ungesättigten Polyestern versteht man meist lineare Polykondensate, die durch Veresterung ungesättigter Dicarbonsäuren und Glykolen hergestellt werden. Dabei können in die Polyesterkette zusätzlich auch gesättigte Dicarbonsäure- bzw. Diolkomponenten zu bestimmten Anteilen eingebaut werden.

Als ungesättigte Komponente kommt meistens die durch katalytische Oxidation von Benzol relativ preiswert zugängliche Maleinsäure bzw. ihr Anhydrid zur Anwendung. Auch die stereoisomere Fumarsäure, ihr Methylderivat, die Mesaconsäure und die dazu isomere Citraconsäure werden neben der Itaconsäure und der Methyl-malonsäure mehr oder weniger häufig eingesetzt.

Als Glykolkomponente können das Ethylenglykol und seine Homologen verwendet werden, mit Ausnahme der 1,4-Glykole, die wegen ihrer Neigung zur Furanringbildung ihre Dioleigenschaften verlieren können und dadurch schwierig zu verestern sind. Auch das Diethylenglykol und seine Polymer-Homologe werden allein oder im Gemisch mit anderen Glykolen angewandt.

Eine für die technische Anwendung wichtige Eigenschaft der ungesättigten Polyester ist ihre Fähigkeit, mit Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureester nach Zusatz peroxidischer Initiatoren in vernetzte unlösliche und unschmelzbare Produkte überzugehen, wobei sich echte Copolymerisate bilden (vernetzende Copolymerisation). In Abhängigkeit vom Gehalt an ungesättigten Bindungen in den Polyesterketten, vom Kondensationsgrad bzw. vom Molgewicht des Polyesters, von der Konstitution der angewandten Vinylverbindung und vom Mengenverhältnis Polyester/Vinylverbindung resultieren Copolymerisate verschiedener Eigenschaften. Durch teilweisen Ersatz der Maleinsäure durch gesättigte Dicarbonsäuren wird die Reaktivität des Polyesters herabgesetzt. Adipin- und Sebacinsäure machen den Polyester elastisch, da die langen CH_2 -Ketten zwischen den beiden Carboxylgruppen die freie Drehbarkeit innerhalb der Molekülgruppen stark erhöhen. Will man umgekehrt die freie Drehbarkeit innerhalb der Molekülgruppen herabsetzen und damit die Härte des Polyesters erhöhen, so kann man aromatische Dicarbonsäuren mit einbauen. Die technischen Polyester stellen immer einen Kompromiss bezgl. der verschiedenen Eigenschaften dar.

Für viele Anwendungen werden die Polyesterharze mit Glasfaser oder anderen Vliesen verstärkt (GFK). Hierdurch werden hohe mechanische Festigkeiten bei geringem spezifischen Gewicht erzielt, Vorteile, die sich bei der Herstellung vieler Gebrauchsgegenstände als äußerst nützlich erwiesen haben.

II.4 Reaktionstechnische Besonderheiten der Polymersynthese

Zur Durchführung von Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen wurden verschiedene diskontinuierliche, kontinuierliche, homogene und heterogene Verfahren entwickelt. Dabei mussten - vor allem bei technischen Polymersynthesen - folgende Besonderheiten von Polyreaktionen berücksichtigt werden:

- a) Reaktionsprodukte haben mittlere Molgewichte um 10^4 bis 10^7 g/Mol, liegen als Gemische mit unterschiedlicher Molgewichtsverteilung vor (Dispersität).
- b) Reaktionsmassen haben hohe Viskosität, bei Substanzpolymerisation im Bereich von 10^{-3} (bei Monomeren) bis zu 10^6 Pas (bei Polymeren) → Rührproblem.
- c) Oft große exotherme Reaktionswärmen, bis zu $\Delta H_p = -100$ kJ/Mol Monomer, d.h. $(\Delta T)_{\text{adiabatisch}} \approx 1800$ °C !
- d) Niedrige Wärmedurchgangszahlen, um $25 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ → Probleme mit Wärmeabfuhr. Die Kombination mit hoher Viskosität (Rührproblem) verstärkt dies zusätzlich.
- e) Stationäre Konzentration von Kettenträgern bei radikalischer Polymerisation liegt bei ca. 10^{-8} Mol/l; Benötigter Umsatz bei Polykondensation > 99,5%; Polyreaktionen sind daher sehr empfindlich gegen Verunreinigungen; Monomer-Reinheiten bis 99,9% sind nötig.
- f) Gewünschte physikalische und anwendungstechnische Eigenschaften der Produkte müssen bei der Synthese sofort stimmen: Polymere lassen sich nicht wie niedermolekulare Substanzen destillieren oder umkristallisieren. Selbst die Extraktion niedermolekularer Anteile oder das Mischen verschiedener Chargen können schwierig sein.

III Polymereigenschaften und Charakterisierungsmethoden

Der optimale Einsatz von Kunststoffen in Forschung und Technik setzt die genaue Kenntnis der physikalischen, mechanischen und anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Werkstoffe voraus.

Die besonderen Eigenschaften von Polymeren wie z.B.

- gute mechanische Eigenschaften
- bei geringer Dichte
- geringe Toxizität
- hohe Viskosität von Lösungen und Schmelzen
- Faser- und Filmbildung
- Elastomere (Kautschukelastizität)
- Quellung/Gelbildung
- Fließanomalien
- Unverträglichkeit

sind letztlich auf das Strukturprinzip ihrer langen, flexiblen oder steifen Kettenmoleküle bzw. auf ihre hohe Molmasse ($M \approx 10^4 - 10^7$ g/Mol) zurückzuführen. Die chemische Natur der die Ketten bildenden Atome ist mehr für die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Polymertypen im Vergleich verantwortlich.

Die hohe Molmasse und die sich daraus ergebenden besonderen Eigenschaften der Polymeren machen die Polymerwissenschaft überhaupt erst zu einem eigenen Teilgebiet der Chemie und Physik.

III.1 Charakterisierungsmethoden für Polymere

Durch die statistische Natur von Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen sind die entstehenden Polymere stets Gemische von Makromolekülen unterschiedlicher Kettenlänge, häufig auch verschiedener Konstitution [s.a. 1.3 Konstitution von Polymeren] und verschiedener Topologie [s.a. 1.5 Topologie (Struktur) von Polymeren]. Da alle diese molekularen Parameter die Eigenschaften des Polymermaterials stark beeinflussen, ist die Charakterisierung von Polymeren ein unverzichtbarer Teilbereich der Polymerwissenschaft. Neben der NMR, die die chemische Identität der Produkte belegt, werden hier viele weitere Charakterisierungsmethoden benötigt.

Zum einen benötigt man Methoden zur Klassifizierung und Quantifizierung der Materialeigenschaften, z.B. in polymeren Feststoffen und Schmelzen. Die Eigenschaften der Schmelzen sind vor allem für die Verarbeitungstechnik von großer Bedeutung. In diesem Bereich ist die Verwendung mechanischer Methoden verbreitet. Eine der wichtigsten Methode ist hierbei die oszillierende Rheologie [s.a. V.16 Rheologische Charakterisierung]. Der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der Materialien ist ebenfalls von großer Bedeutung [s.a. III.4 Thermische Eigenschaften von Polymeren]. Andere Möglichkeiten, vor allem bei geordneten oder teilgeordneten Materialien bieten Streumethoden (z.B. Röntgenkleinwinkelstreuung) oder bildgebende Methoden wie Rasterkraftmikroskopie (atomic scanning force microscopy, AFM) oder Elektronenmikroskopie.

Für das Verständnis der Materialeigenschaften ist natürlich die Kenntnis der molekularen Eigenschaften eine notwendige Voraussetzung. Diese Bestimmung der molekularen Eigenschaften erfolgt normalerweise in Lösung. Die wichtigsten Parameter sind hier das mittlere Molekularge-

wicht und die Breite der Molekulargewichtsverteilung [*PDI, Polydispersitätsindex, s.a. 1.2 Polymerisationsgrad und Polydispersität*]. Weitere gewünschte Informationen sind die genaue Form der Molekulargewichtsverteilung, evtl. Verzweigungen oder Vernetzungen der Polymerketten und die durch die chemische Identität und physikalische Wechselwirkungen bedingte Konformation der Polymerkette, z.B. die Flexibilität der Kette, da diese Eigenschaften in Lösung auch die Eigenschaften in der Schmelze und im polymeren Feststoff beeinflussen.

Die vielfältigen, in der Polymerwissenschaft verwendeten Charakterisierungsmethoden lassen sich in verschiedene Gruppierungen einteilen, von denen zwei in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

Gruppierung A: Nach der Art des erhaltenen Mittelwertes des Molgewichts

Eine wichtiger Aspekt einer Methode ist die Art des Mittelwertes (1.2 Polymerisationsgrad und Polydispersität; III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades), den die Methode bestimmt. Nur bei Kenntnis der Art der Mittelung kann das Ergebnis mit der Theorie oder mit anderen Methoden verglichen werden. Die Kenntnis des Mittelwertes, den eine Methode bestimmt, ist auch eine Information über die Eignung einer Methode. So ist z.B. eine Methode, die große Moleküle stark wichtet, für die Messung einer Probe mit kleinem Molekulargewicht nur bedingt geeignet, da sie für kleine Moleküle keine hohe Empfindlichkeit aufweist.

1. Zahlmittelwert M_n

Hierzu zählen alle kolligativen Methoden (Osmometrie, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung) und die Endgruppenmethoden (z.B. Titration von Säuregruppen, Endgruppen aus NMR oder Infrarotspektroskopie).

2. Gewichtsmittelwert M_w (und Viskositätsmittelwert M_η)

Hierzu zählen die statische Lichtstreuung (für das Molgewicht) und die Röntgenstreuung. Hier werden die Moleküle mit Anzahl und Molekulargewicht gewichtet. Ähnliches gilt auch für die Viskosimetrie, da deren Mittelwert M_η sehr nahe am Gewichtsmittel liegt.

3. Höhere Mittelwerte M_z (Zentrifugenmittel)

Hierzu zählen alle Sedimentations/Diffusionsmethoden, z.B. Ultrazentrifuge oder Scheibenzentrifuge. Hier werden größere Moleküle noch stärker gewichtet.

4. Molekulargewichtsverteilung

Diese Methoden bestimmen die vollständige Molekulargewichtsverteilung, d.h. sämtliche verschiedenen Mittelwerte, die Breite und die Form der Verteilung ist bekannt. Hierzu zählen die weit verbreitete Methode der Gelpermeationschromatographie [*Kap. III.9 Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Size-Exclusion Chromatographie*] und Massenspektroskopische Methoden (Maldi-Tof, ESI)

Gruppierung B: Nach den benötigten Informationen einer Methode

Ein weiterer wichtiger Aspekt einer Methode sind die Informationen über die Probe, die neben der immer benötigten Konzentration und der eigentlichen Messung benötigt werden. Diese Einteilung erfasst alle Charakterisierungsmethoden, auch solche, die keine Molmasse bestimmen.

1. Absolutmethoden

Informationen, z.B. die Molmasse, können alleine aus der Einwaage und einer Messgröße berechnet werden.

Methoden: Membranosmometrie, Lichtstreuung, Sedimentationsgleichgewicht, kombinierte Sedimentation/Diffusion; Massenspektroskopie

2. Äquivalentmethoden

Zur Berechnung von M sind außer der Einwaage und den Messdaten Kenntnisse über die chemische Natur und die Anzahl analytisch bestimmbarer Gruppen im Molekül notwendig.
Methoden: Endgruppenmethoden

3. Relativmethoden

Beziehung zwischen M und der Messgröße ist theoretisch nicht ableitbar; Molmassenbestimmung ist nur nach Eichung mit Absolutmethoden möglich.
Methoden: Viskosimetrie, GPC, Dampfdruckosmometrie.

Die für die jeweilige Untersuchung geeignete Methode sollte nach folgenden Kriterien ausgewählt werden:

- Nach der gewünschten Information: Ist nur die Molmasse von Interesse oder werden weitere Informationen gewünscht? Absolutmethoden liefern zusätzliche Information über Größe und Gestalt der Polymermoleküle sowie über die thermodynamischen Eigenschaften ihrer Lösungen.
- Nach dem gewünschten Mittelwert M_n , M_w oder M_η ;
- Nach der gewünschten Genauigkeit des Ergebnisses. Absolutmethoden sind normalerweise genauer als Relativmethoden
- Nach dem erfassbaren Bereich der Molmasse: Bis $M \approx 10^4$ g/Mol z.B. Membranosmose, Endgruppenmethoden; ab $M \approx 10^4$ g/Mol Viskosimetrie, Lichtstreuung, Sedimentation.
- Nach der verfügbaren Substanzmenge, der erforderlichen Reinheit, dem Zeitaufwand.

III.2 Mittlere Molmasse und Polydispersität von Polymeren

Eine Polymerprobe ist stets ein Gemisch von Makromolekülen unterschiedlicher Kettenlänge. Man spricht von polydispersen oder uneinheitlichen Proben. Die üblichen Methoden zur Molmassenbestimmung liefern stets nur **Mittelwerte der Molmasse M**. Eine vollständige Charakterisierung einer Polymerprobe enthält jedoch idealerweise:

- mittlere Molmasse
- Breite der Verteilung
- Form der Verteilung

Der Wert der **mittleren Molmasse** hängt von der Art der Mittelwertbildung [s. Kap. III.2.1] und damit von der gewählten Charakterisierungsmethode ab. Die **Art des Mittelwertes** muss daher **immer angegeben** werden!

Als Maß für die Breite der Verteilung kann zum Beispiel die Standardabweichung der Verteilung dienen. In der Polymerchemie üblicher ist jedoch der so genannte Polydispersitätsindex PDI [s.a. Gl. I.2], der das Verhältnis des Gewichtsmittelwertes und des Zahlmittelwertes [s. Kap. III.2.1] darstellt. Manchmal wird auch die Uneinheitlichkeit U verwendet:

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n} \quad ; \quad U = \text{PDI} - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (\text{III.2.1})$$

Die **Form der Verteilung** ist die am schwierigsten zu bestimmende Größe, so dass häufig nur der Mittelwerte und Breite der Verteilung (PDI) bestimmt werden. Zur experimentellen Bestimmung der MWD wird heute sowohl in der Forschung wie auch bei der ständigen Produktionskontrolle technisch hergestellter Polymere häufig die Gelpermeationschromatographie (Kap. III.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)) eingesetzt.

III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades

Bei der experimentellen Bestimmung von Molgewichten treten verschiedene Mittelwerte auf, je nach verwendeter Charakterisierungsmethoden. Für osmotische Methoden ist nur die Anzahl der jeweiligen Moleküle relevant, diese Methoden sehen also die wirklich vorliegende Zahlverteilung. Die Lichtstreuung dagegen sieht eine Gewichtsverteilung, da größere Moleküle stärker Licht streuen als kleinere, also hohe Molekulargewichte stärker gewichtet werden.

Insgesamt gibt es mindestens vier häufig auftretende Mittelwerte, die hier im einzelnen kurz vorgestellt werden.

III.2.1.1 Zahlenmittel M_n (P_n)

Bei Bildung des Zahlenmittels werden die Polymermoleküle "gezählt", d.h. der Beitrag einer bestimmten Molekülgröße zum Mittelwert hängt nur von der Anzahl dieser Moleküle ab.

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i = \frac{\sum m_i}{\sum m_i / M_i} = \frac{1}{\sum w_i / M_i} \quad (\text{III.2.2})$$

Mit n_i = Molzahl, x_i = Molenbruch, $m_i=n_i M_i$ = Massenanteil und w_i =Massenbruch. Für die stetige Verteilung erhält man entsprechend

$$P_n = \frac{M_n}{M_0} \quad ; \quad M_n = \int_0^{\infty} x(M) M \, dM = 1 / \int_0^{\infty} \frac{w(M)}{M} \, dM \quad (\text{III.2.3})$$

$w(M)$ ist der differentielle Massenanteil der Molmasse M im System und M_0 die Molmasse des Monomers.

III.2.1.2 Massen- (oder Gewichts-)mittel M_w (P_w)

Bei Bildung des Gewichtsmittels werden die Moleküle nach ihrer Masse gewertet ("gewogen"), d.h. der Beitrag einer bestimmten Molekülgröße zum Mittelwert wird durch den Massenanteil dieser Moleküle am Gesamtpräparat bemessen. Die entsprechenden Definitionsgleichungen lauten dann:

$$P_w = \frac{M_w}{m_0} ; \quad M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} \quad \text{bzw.} \quad M_w = \int_0^{\infty} W(M) M dM \quad (III.2.4)$$

M_w (P_w) erhält man entsprechend mit Methoden, die auf die Masse der Moleküle ansprechen. Die Massenmittel M_w werden u.a. bei der Eichung der Viskosimetrie oder - im Vergleich mit M_n - zur Bemessung der Polydispersität oder der Uneinheitlichkeit benötigt.

III.2.1.3 Z - Mittel M_z (Zentrifugationsmittel)

Durch eine noch stärkere Gewichtung höhermolekularer Anteile werden die sogenannten Z - Mittel M_z bzw. P_z definiert („Z“ von der Ultrazentrifugation als Bestimmungsmethode), die jedoch im Falle der Molmasse eine vergleichsweise geringe Bedeutung haben. Wichtig ist dieser Mittelwert jedoch bei der Bestimmung von Teilchengrößen, da z.B. die Lichtstreuung das Z-Mittel des Gyrationradius bestimmt. Man erhält:

$$P_z = \frac{M_z}{m_0} ; \quad M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} \quad (III.2.5)$$

III.2.1.4 Viskositätsmittel M_η (P_η)

Dieses wird bei viskosimetrischen Molmassenbestimmungen erhalten. Die Definitionsgleichung lautet:

$$P_\eta = \frac{M_\eta}{M_0} ; \quad M_\eta = \left(\frac{\sum m_i M_i^{a_\eta}}{\sum m_i} \right)^{1/a_\eta} = \left(\sum w_i M_i^{a_\eta} \right)^{1/a_\eta} \quad (III.2.6)$$

a_η = Exponent der $[\eta]$ - M - Beziehung [Gl.(III.11.11)]

III.2.1.5 Vergleich der verschiedenen Mittelwerte

Aus den Definitionsgleichungen der Mittelwerte folgt, dass

- für ein Präparat **einheitlicher** Molmasse $M_n = M_\eta = M_w = M_z$
- und für ein **polymolekulares** Gemisch stets $M_n < M_\eta \leq M_w < M_z$

gilt. Insgesamt gilt: Die **Art des Mittelwerts** muss immer berücksichtigt werden. Berechnet man zum Beispiel aus dem Molekulargewicht M_w den Gyrationradius $\langle R_G \rangle_z$, so muss man den Mittelwert natürlich vorher umrechnen. Für viele typische Berechnungen gibt es sogenannte „polymolecularity correction factors“, siehe z.B. Handbook of Polymers, Brandrup-Immergut.

Die Flory-Verteilung (PDI=2, Spezialfall der Schulz-Zimm-Verteilung) stellt die am häufigsten auftretende Verteilung dar. So beschreibt sie z.B. sowohl Polykondensate als radikalisch herge-

stellte Präparate recht gut. Im englischen Sprachgebrauch tritt sie daher auch als „most probable distribution“ auf.

Für diese spezielle Verteilung sollen daher die Verhältnisse der Mittelwerte noch einmal dargestellt werden:

$$\text{Flory-Verteilung, PDI}=2: \quad M_w = 2 \cdot M_N; \quad M_z = 3 \cdot M_N; \quad 1.534 \cdot M_N \leq M_\eta \leq M_w$$

Das Viskositätsmittel hängt außer von der Polydispersität noch von dem Exponenten der Viskosität-Masse-Abhängigkeit a_η [s.a. Kap.III.11.2 Viskosimetrie, Gl.(III.11.11)] und damit von Lösungsmittelqualität und Temperatur abhängt.

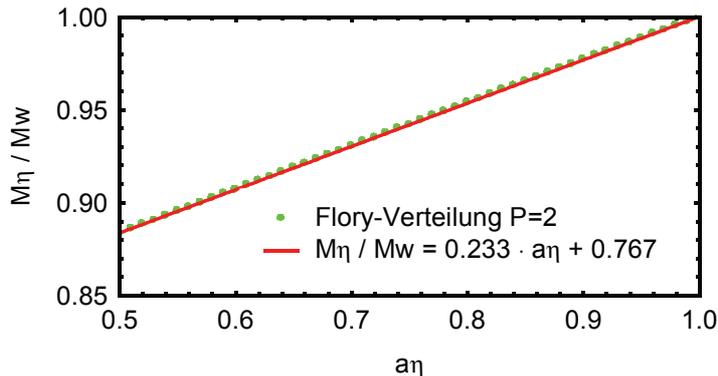


Abb. 19:

Abhängigkeit des Viskositätsmittels der Molmasse von dem Exponenten a_η für eine Flory-Verteilung (Schulz-Zimm-Verteilung mit Dispersität $Q=2$).

Das Viskositätsmittel strebt gegen das Gewichtsmittel für $a_\eta \rightarrow 1$. Sind die Koeffizienten der MHS-Gleichung bekannt, so lässt sich das Verhältnis Viskositätsmittel zu Gewichtsmittel berechnen. Abbildung 19 zeigt die sich ergebende lineare Abhängigkeit von M_η/M_w von a_η für eine Flory-Verteilung mit einer Polydispersität $PDI=2$.

III.2.2 Molmassenverteilungen

Vollständige Information über die Zusammensetzung einer Polymerprobe liefert erst die Verteilungskurve der Molmassen (Molmassenverteilung). Häufig wird jedoch zunächst einfach die Breite der Verteilung, d.h. ihr Polydispersitätsindex, bestimmt.

Die Molmassenverteilungen linearer Polymere werden nach ihrer Breite üblicherweise in vier Klassen unterteilt:

A: Engverteilte oder sehr gut fraktionierte **Polymere**, Polydispersität $PDI \leq 1.25$. Beispiele hierfür sind über anionische oder kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellte Polymere oder eben nachträglich fraktionierte Systeme (z.B. mit präoperativer GPC).

B: Fraktionierte Polymere, Polydispersität $1.30 \leq PDI \leq 1.75$.

C: Klassische Polymere, Polydispersität $1.8 \leq PDI \leq 2.4$. Beispiel hierfür ist die radikalische Polymerisation im Labor ($PDI=2$ oder etwas schlechter) und die Polykondensation, die bei sauberer Durchführung eine Polydispersität $PDI=2$ oder etwas besser liefert.

D: Breit verteilte Polymere, Polydispersität $PDI \geq 2.5$. Ein Beispiel hierfür ist die Hochdruckpolymerisation von Polyethylen, bei der der Polydispersitätsindex PDI bis zu 30 betragen kann.

Der bei weitem größte Anteil der industriell hergestellten Polymere liegt in den Klassen C+D, für ein unbekanntes Polymer ist daher die Annahme einer Polydispersität ≥ 2 gerechtfertigt.

Zur Beschreibung der Molmassenverteilung geht man normalerweise in zwei Schritten vor: Bei oder multimodale Verteilungen werden durch die Überlagerung geeigneter monomodaler Verteilungen

lung beschrieben. Für monomodale Verteilungen gibt es viele theoretische Ansätze, aus denen man die am besten zur experimentellen Verteilung passenden auswählt:

Die *Einparametermodelle* (z.B. Poissonverteilung für die Anionische Polymerisation) besitzen als einzige Variable die mittlere Molmasse, sie beruhen auf theoretischen Überlegungen über den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus. Für reale Systeme arbeitet man üblicherweise mit sogenannten *Zweiparameterverteilungen*. Hier sind sowohl die mittlere Molmasse als auch ein die Polydispersität bestimmender Wert variabel. Beispiele hierfür sind die Gaußverteilung, die logarithmische Normalverteilung und die Schulz-Zimm-Verteilung (verallgemeinerte Form der Flory-Verteilung). Selten werden auch Dreiparameterverteilungen (z.B. Hosemann-Schramek) in der Literatur erwähnt, bei denen mit einem dritten Parameter die Form der Verteilung (z.B. Asymmetrie) beeinflusst werden kann. Diese Verteilungen sind jedoch sehr unanschaulich in der Handhabung, da die Parameter der Verteilung keinen direkten Bezug mehr zu der mittleren Größe und der Polydispersität aufweisen.

Die für Polymere wichtigsten Verteilungen sind die Poisson- (Engverteilte Polymere, z.B. Anionik) und die Schulz-Zimm-Verteilung (Klassen B-D) bzw. ihr Spezialfall, die Schulz-Flory-Verteilung. Wichtig bei der Darstellung ist auch die gewählte Häufigkeit (Gewichtsbruch $w(P)$ bzw. die Zahlenhäufigkeit $n(P)$), die auf der y-Achse aufgetragen wird.

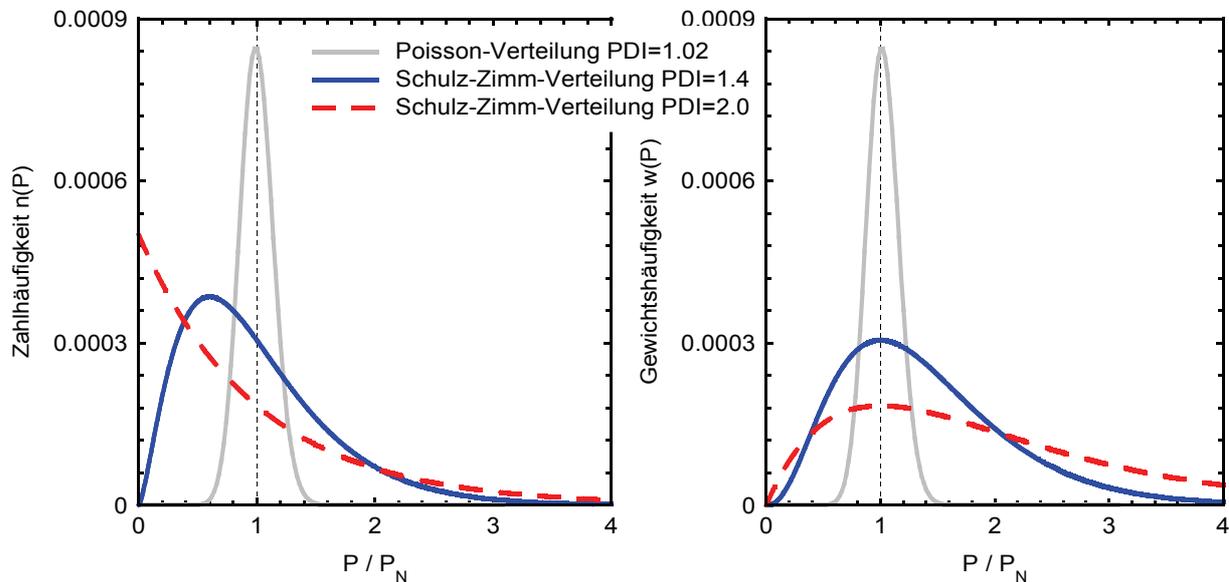


Abb. 20: Zahl- (links) und Gewichtshäufigkeit (rechts) von Verteilungen verschiedener Polydispersität PDI. Dargestellt sind eine Poisson und zwei Schulz-Zimm-Verteilungen.

Abbildung 20 zeigt den Unterschied der gewählten Häufigkeit ($n(P)$ oder $w(P)$) für verschiedene Verteilungen. Während es für enge Verteilungen keine großen Differenzen gibt, sieht man bei den breiten Verteilungen gravierende Unterschiede: Hier tritt eine wichtige Eigenschaft der Gewichtshäufigkeitsverteilung, die Unterdrückung kleiner Molekulargewichte, deutlich hervor. Dies ist am Beispiel der breitesten Verteilung in Abb. 20 sehr deutlich. Man muss also auf jeden Fall die verwendete Form der Verteilung deutlich kennzeichnen.

Der Polydispersitätsindex ist ein relatives Maß für die Breite einer Verteilung, vergleichbar mit einer relativen Standardabweichung $\sigma_R = \sigma_N / M_N$. Sind zwei aufeinanderfolgende Mittelwerte einer Verteilung, z.B. M_N und M_W , bekannt, so ergibt sich direkt aus der Definition der Standardabweichung der Zusammenhang:

$$\sigma_N = \sqrt{M_W \cdot M_N - M_N^2} = M_N \sqrt{\text{PDI} - 1} \quad (\text{III.2.7})$$

Hiermit ergibt sich für die für Polymere typische Schulz-Flory-Verteilung mit einem Polydispersitätsindex von 2 eine relative Standardabweichung von 100%!

III.2.2.1 Standardverteilung von Polymeren (Schulz-Flory-Verteilung)

Die für Polymere typische Verteilung ist die Schulz-Zimm-Verteilung. Man erhält sie theoretisch unter Annahme konstanter Wachstumsbedingungen (Keimzahl und Anlagerungsgeschwindigkeit zeitlich konstant) und eines rein statistischen Abbruchs. Man erhält

$$h_N(P, P_N) = \frac{k^{k+1}}{P_N^k \cdot \Gamma(k+1)} P^{k-1} e^{-k P/P_N} \quad (III.2.8)$$

mit der Zahlhäufigkeitsverteilung h_N , dem Mittelwert P_N und der Gammafunktion Γ . k ist allgemein gesehen ein Parameter zur Beschreibung der Breite der Verteilung, in der Herleitung bei Polymeren kann k auch als Kopplungsgrad gesehen werden: Wie viele Keime (Radikale) werden zu einer toten Kette zusammengelagert.

Die **Schulz-Flory-Verteilung** ist der Spezialfall der Schulz-Zimm-Verteilung mit $k=1$ und hat den festen PDI von 2.

Überträgt man dies auf die radikalische Polymerisation, so bedeutet dies: die Schulz-Flory-Verteilung beschreibt die Verteilung der kinetischen Kettenlängen vor dem Abbruch (oder nach reinem Disproportionierungsabbruch), gleichzeitig entstehende Polymere haben daher also immer eine Schulz-Flory-Verteilung mit einer Polydispersität von $PDI=2$. Die Schulz-Flory-Verteilung wird daher auch oft als „**most-probable**“ Verteilung bezeichnet. Bei Rekombination erhält man eine engere Verteilung mit $PDI=1.5$. Dies lässt sich zumindest qualitativ einfach verstehen: Koppelt man zwei Verteilungen, so wird der Mittelwert verdoppelt, die Breite der Verteilung jedoch nicht. Diese würde nur verdoppelt, wenn man nur kleine mit kleinen und große nur mit großen Molgewichten koppeln würde, eine statistisch unhaltbare Annahme. Die relative Breite der Verteilung $\sigma_R = \sigma_N / M_N$ muss daher geringer werden.

III.2.2.2 Umsatzabhängigkeit in der Radikalik

Theoretisch wird man also für radikalisch hergestellte Polymere einen PDI von 2 erwarten, in der Praxis liegt er jedoch aufgrund entgegen der Voraussetzung nicht konstanten Wachstumsbedingungen oft darüber, teilweise sogar sehr deutlich (bis 5 bei Emulsionspolymerisation, bis 30 bei Hochdruckpolyethylensynthese). Während in lebenden Polymerisationen (Kontrollierte Polymerisation bzw. Polykondensation) alle Ketten die gesamte Reaktion aktiv sind und daher automatisch alle die gleichen Wachstumsbedingungen sehen, ist dies bei der radikalischen Polymerisation mit der sehr kurzen Lebensdauer aktiver Ketten nicht der Fall.

Bei der radikalischen Polymerisation muss man daher den momentanen Polymerisationsgrad zur Zeit t und den integralen oder kumulativen Polymerisationsgrad, den man am Ende der Reaktion vorliegen hat, unterscheiden. Bei einem gegebenen Umsatz $u = U[\%] / 100$ liegt im System eine Monomerkonzentration vor, wobei $[M]_0$ die Anfangsmonomerkonzentration ist.

$$[M]_u = [M]_0 \cdot (1-u) \quad (III.2.9)$$

Bei Gültigkeit der Idealkinetik und mit den Annahmen, dass die Startgeschwindigkeit konstant ist (d.h. $[I]_u = [I]_0 = \text{konstant}$) und keine Kettenübertragung stattfindet, errechnet sich der beim Umsatz u momentan zu erwartende mittlere Polymerisationsgrad nach

$$P_n(u) = P_n^0 \cdot (1-u) \quad (III.2.10)$$

$$P_w(u) = P_w^0 \cdot (1-u) \quad (III.2.11)$$

P_n^0 (P_w^0) ist das Zahlenmittel (Massenmittel) des Polymerisationsgrades zu Beginn der Polymerisation. Das beim Umsatz u vorliegende Polymerisat besteht somit aus einer Mischung von

sehr vielen momentan gebildeten Polymeren, die alle eine Schulz-Flory-Verteilung haben, deren mittleren Polymerisationsgrade aber mit zunehmendem Umsatz kleiner werden. Dementsprechend sind die experimentell bestimmten Polymerisationsgrade P_n^{int} , P_w^{int} und P_n^{int} auch integrale Werte und ergeben sich aus der Mittelung vieler Polymerfraktionen.

Der Verlauf des integralen Zahlen- bzw. Massenmittels von P mit dem Umsatz lässt sich - unabhängig von den jeweiligen momentanen MWD - wie folgt berechnen: Bei differentiellem Umsatz, d.h. für jedes momentan gebildete Polymer gilt für das Zahlenmittel und Massenmittel:

$$P_n = 1 / \int_0^{\infty} \frac{w_P}{P} dP \quad (\text{III.2.12})$$

$$P_w = \int_0^{\infty} w_P P dP \quad (\text{III.2.13})$$

wobei w_P der Massenanteil der Polymermoleküle mit dem Polymerisationsgrad P ist. Es wird zunächst eine Mischung mit diskreten Mengen g_1, g_2, \dots, g_j von n Polymeren mit je einer eigenen MWD betrachtet, d.h. $(w_P)_j$ hat für jede Teilverteilung im allgemeinen unterschiedliche Werte. Für w_P im Gesamtgemisch gilt, $g_j(w_P)_j$ ist die Masse an Polymerisationsgrad P:

$$w_P = \sum_{j=1}^n g_j(w_P)_j / \sum_{j=1}^n g_j \quad (\text{III.2.14})$$

Für das integrale Zahlenmittel gilt mit Gl.III.2.12 :

$$P_n^{\text{int}} = 1 / \int_0^{\infty} \left[\sum_{j=1}^n g_j(w_P)_j / \sum_{j=1}^n g_j \right] \frac{1}{P} dP \quad (\text{III.2.15})$$

Geht man zum Polymerisationsproblem über und betrachtet die Polymermengen g_1, g_2, \dots, g_j als die in endlich vielen Umsatzintervallen nach und nach gebildeten Polymermengen, so ist

$$\sum_{j=1}^n g_j = m_u \quad (\text{III.2.16})$$

die bis zum Umsatz u entstandene Polymermenge. Aus Gl.III.2.15+III.2.16 folgt zunächst:

$$\int_0^{\infty} \left[\sum_{j=1}^n g_j(w_P)_j / \sum_{j=1}^n g_j \right] \frac{dp}{P} = \frac{1}{m_u} \int_0^{\infty} \left[\sum_{j=1}^n g_j(w_P)_j \right] \frac{dp}{P} = \frac{1}{m_u} \sum_{j=1}^n g_j \left[\int_0^{\infty} (w_P)_j \frac{dp}{P} \right] \quad (\text{III.2.17})$$

und mit Gl.III.2.12 schließlich

$$\int_0^{\infty} \left[\sum_{j=1}^n g_j(w_P)_j / \sum_{j=1}^n g_j \right] \frac{dp}{P} = \frac{1}{m_u} \sum_{j=1}^n \left[g_j \frac{1}{(P_n)_j} \right] \quad (\text{III.2.18})$$

wobei $(P_n)_j$ der zahlenmittlere Polymerisationsgrad des j.-ten Umsatz-Intervall ist. Wenn man anstelle der diskreten Mengen g_j die differentiell gebildeten Polymermengen dm_u einsetzt, kann der Summenausdruck in Gl.III.2.18 durch ein Integral ersetzt werden:

$$\int_0^{\infty} \left[\sum_{j=1}^n g_j(w_P)_j / \sum_{j=1}^n g_j \right] \frac{dp}{P} = \frac{1}{m_u} \int_0^u \frac{1}{P_{n,u}} dm_u \quad (\text{III.2.19})$$

Mit Gl.III.2.15 erhält man zunächst für das integrale Zahlenmittel:

$$P_n^{\text{int}} = 1 / \frac{1}{m_u} \int_0^u \frac{1}{P_{n,u}} dm_u \quad (\text{III.2.20})$$

Nun werden die entstandenen Polymermengen durch den Umsatz ausgedrückt:

$$M_u = m_0 \cdot u \quad (\text{III.2.21})$$

wobei m_0 die Monomermasse zu Beginn der Polymerisation ist. Es folgt mit Gl.III.2.20:

$$\frac{1}{P_n^{\text{int}}} = \frac{1}{u} \int_0^u \frac{1}{P_{n,u}} du \quad (\text{III.2.22})$$

Für das integrale Massenmittel gilt nach Gl.III.2.13,III.2.14,III.2.16:

$$P_W^{\text{int}} = \frac{1}{m_u} \int_0^u \sum_{j=1}^n g_j(w_{P,j}) P dP = \frac{1}{m_u} \sum_{j=1}^n g_j \int_0^u (w_{P,j}) P dP \quad (\text{III.2.23})$$

Mit Gl.III.2.13 folgt dann:

$$P_W^{\text{int}} = \frac{1}{m_u} \sum_{j=1}^n g_j(P_W)_j \quad (\text{III.2.24})$$

$(P_W)_j$ ist das Massenmittel des im j -ten Umsatz-Intervall gebildeten Polymers. Der Übergang zu einem Gemisch aus differentiellen Mengen ergibt zunächst:

$$P_W^{\text{int}} = \frac{1}{m_u} \int_0^u P_{W,u} dm_u \quad (\text{III.2.25})$$

und nach Einführung des Umsatzes nach Gl.III.2.21 wie oben schließlich:

$$P_W^{\text{int}} = \frac{1}{u} \int_0^u P_{W,u} du \quad (\text{III.2.26})$$

Mit $P_n(u)$ nach Gl.III.2.10 und Integration von Gl.III.2.22 erhält man das integrale Zahlenmittel:

$$P_n^{\text{int}}(u) = -P_n^0 \cdot \frac{u}{\ln(1-u)} \quad (\text{III.2.27})$$

und mit $P_W(u)$ nach Gl.III.2.11 und Integration von Gl.III.2.26 das integrale Massenmittel:

$$P_W^{\text{int}}(u) = P_W^0 \cdot \left(1 - \frac{u}{2}\right) \quad (\text{III.2.28})$$

Der Verlauf der integralen Dispersität mit dem Umsatz ergibt sich nun zu:

$$PDI_{W,n}^{\text{int}}(u) = \frac{P_W^{\text{int}}}{P_n^{\text{int}}} = -\frac{P_W^0}{P_n^0} \cdot \left(1 - \frac{u}{2}\right) \cdot \frac{\ln(1-u)}{u} \quad (\text{III.2.29})$$

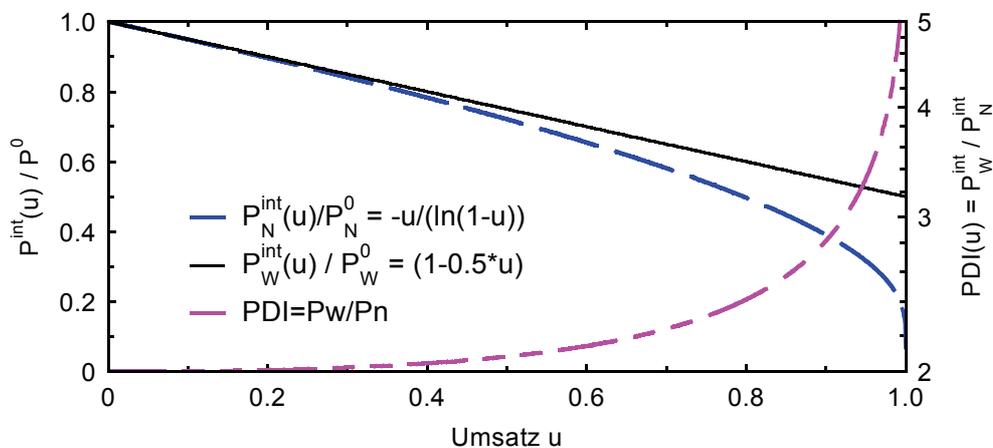


Abb. 21: Integraler Polymerisationsgrad (Zahl und Gewichtsmittel) sowie die Polydispersität als Funktion des Umsatzes.

Abbildung 21 zeigt das Ergebnis in graphischer Darstellung. Der integrale Polymerisationsgrad hängt sehr deutlich vom Umsatz ab, der Polydispersitätsindex bei kleinen Umsätzen jedoch kaum: hier bleibt man zunächst bei einem PDI von 2 oder knapp darüber. Bei höheren Umsätzen steigt der PDI jedoch extrem deutlich an, Werte über 5 alleine aufgrund dieses Effektes sind möglich.

Allerdings ist die Umsatzabhängigkeit in der Realität kaum getrennt von den anderen Effekten (siehe nächstes Kapitel, z.B. Übertragung, die ebenfalls vom Umsatz abhängt) zu behandeln, da die idealkinetische Herleitung z.B. die Initiatorkonzentration als konstant voraussetzt und auch keinen Geleffekt berücksichtigt, was gerade bei höheren Umsätzen oder langen Reaktionszeiten nicht sinnvoll ist.

III.2.2.3 Weitere Gründe für die Verbreiterung von Molmassenverteilungen

Generell ist der Grund für eine verbreiterte Molmassenverteilung bei radikalischer Polymerisation in den möglichen Änderungen der Wachstumsbedingungen zu suchen.

Neben durchführungstechnischen Bedingungen wie Temperaturstabilität und Qualität des Vakuums sind hier zum einen der im letzten Kapitel diskutierte Umsatz zu nennen, zum anderen die Reaktionszeit und damit mögliche Änderungen des Initiatorsgehaltes, der ja in der Idealkinetik als konstant angesehen wird. Auch der Geleffekt spielt hierbei natürlich eine Rolle, da er durch Änderungen der Abbruchgeschwindigkeit neben der erhöhten Radikalzahl und der dadurch verursachten Geschwindigkeitssteigerung natürlich auch die Lebensdauer der Radikale und damit die Kettenlänge schlagartig erhöht. Auch die Übertragung zum Polymer nimmt selbstverständlich mit steigendem Umsatz zu und erhöht somit ebenfalls mit steigendem Umsatz die Polydispersität, da neben verzweigten auch unverzweigte Ketten im System vorliegen.

Bei der Emulsionspolymerisation sind diese Effekte aufgrund der hohen erzielten Umsätze besonders ausgeprägt, ein Polydispersitätsindex von bis zu 5 ist nicht ungewöhnlich. Zu den genannten Effekten kann noch ein zusätzlicher Effekt beitragen: Da in Lösung Oligoradikale heranwachsen, die dann durch Diffusion in die Micellen eindringen, ist entgegen der normalen Radikalik mit rein statistischen Kettenlängen bei der Emulsionspolymerisation ein Partner des Abbruchs immer sehr klein, der andere statistisch verteilt. Diese führt zu einer ausgeprägten Schulter der Molmassenverteilung bei kleinen Molgewichten, vor allem bei Monomeren, die zu Disproportionierung als Abbruchsart neigen, z.B. Acrylaten. Bei Polystyrol (reine Rekombination bis 70°C) spielt dies dagegen kaum eine Rolle.

III.3 Kettenkonfiguration in Lösung

Die allgemeine Konfiguration von Polymerketten in Lösung oder Schmelze ist ein hochkomplexes Problem, das hier nicht annähernd vollständig beschrieben werden kann.

Ein allgemeines Verständnis der Beschreibung von Polymeren in Lösung und der dazu verwendeten Parameter kann jedoch auch an dem einfachsten Fall, dem isolierten, linearen Polymermolekül in verdünnter Lösung, erzielt werden. Flexible Kettenmoleküle liegen in Lösung und in LM-freiem kautschukelastischem Zustand in Form von statistischen Knäueln vor. Das liegt daran, dass das Molekül durch Rotation um die vielen Einfachbindungen des Kettenrückgrates eine große Anzahl energiegleicher (und daher gleich wahrscheinlicher) Konformationen ("Mikrozustände") annehmen kann und seine Entropie in diesem Zustand daher maximal ist.

III.3.1 „Random walk“ oder die Zufallskette

Die formale Analogie zwischen dem regellosen Linienzug eines verknäuelten Kettenmoleküls und der ebenso zufälligen Irrflugstrecke eines kleinen Teilchens bei der Brown'schen Bewegung führt zu der Idee, das statistische Knäuel mit den bekannten Gesetzen der Irrflugstatistik (auch „random walk statistic“) als ein Diffusionsproblem zu beschreiben.

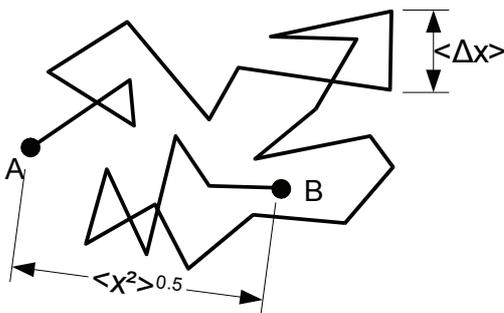


Abb.22

Schematische Darstellung des Zickzackweges eines Gasmoleküls bei der Translationsdiffusion (Brown'sche Bewegung) in 2D-Darstellung.

- A : Aufenthaltsort eines Gasmoleküls zur Zeit t_1 ;
- B : Aufenthaltsort des Moleküls zur Zeit t_2 ;
- $\langle \Delta x \rangle$: Mittlere Länge der Strecke zwischen zwei Richtungsänderungen (mittlere freie Weglänge);
- N : Zahl der Richtungsänderungen bzw. Zusammenstöße auf dem Weg von A bis B (Stoßzahl);
- $\langle x^2 \rangle^{0.5}$: Mittlere Entfernung der Orte A und B ("root-mean-square"-Mittel; gemittelt über alle möglichen "Wege" von A nach B).

Der zurückgelegte Weg lässt sich in Vektorschreibweise (\vec{x}_j Richtungsvektor der freien Bewegung zwischen zwei Stößen) einfach darstellen:

$$\vec{AB} = \vec{X} = \sum_{j=1}^N \vec{x}_j \quad (III.3.1)$$

Für eine zufällige Diffusion verschwindet der Mittelwert des zurückgelegten Weges über alle Moleküle (Ensemblemittel) und der Mittelwert über die verschiedenen Wege eines Moleküls zu verschiedenen Zeiten (Zeitmittel) natürlich, da sich das gesamte System ja nicht bewegt. Das erste nicht verschwindende Moment des zurückgelegten mittleren Weges $\langle X \rangle$ ist das zweite:

$$\langle X^2 \rangle = \langle \vec{X} \cdot \vec{X} \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \vec{x}_j \cdot \vec{x}_k \rangle = \sum_{j=1}^N \langle R_j^2 \rangle + 2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle x_j \cdot x_k \cdot \cos(\alpha_{jk}) \rangle \quad (III.3.2)$$

Für genügend große Zahl von Richtungsänderungen ($N \rightarrow \infty$) treten alle Winkel α_{jk} mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, so dass der zweite Summand in Gl.(III.3.2) verschwindet. Somit ergibt sich dann für die mittlere quadratische Verschiebung des Teilchens:

$$\langle X^2 \rangle = N \cdot \langle \Delta X \rangle^2 \quad (III.3.3)$$

III.3.1.1 End-Zu-End Abstand $\langle h^2 \rangle$ einer Zufallskette

Dieses Modell lässt sich direkt auf eine Polymerkette aus N Monomereinheiten der Länge L_B übertragen. Hier ist die Länge L_B im Gegensatz zur mittleren freien Weglänge $\langle \Delta x \rangle$ eine konstante Größe. Bei ausreichend hohem N ($N \rightarrow \infty$) gilt für den mittleren quadratischen End-zu-End Abstand $\langle h^2 \rangle$, auch Kettenendabstand genannt:

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l_B^2 \quad (III.3.4)$$

Der mittlere quadratische Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ stellt die in theoretischen Herleitungen verwendete Größe zur Beschreibung der Ausdehnung einer Polymerkette in Lösung dar.

III.3.1.2 Trägheitsradius R_G einer Zufallskette

Eine andere Größe zur Beschreibung der Ausdehnung einer Polymerkette ist der Gyrationradius oder Trägheitsradius R_G . Dieser ist auch einer experimentellen Bestimmung, z.B. mit Hilfe der Lichtstreuung (Kap. III.7 Lichtstreuung), zugänglich. Er lässt sich für eine Polymerkette aus den Schwerpunktsabständen der einzelnen Streuzentren (=Atome oder Monomereinheiten) berechnen, wie Abb. 23 noch einmal verdeutlicht.

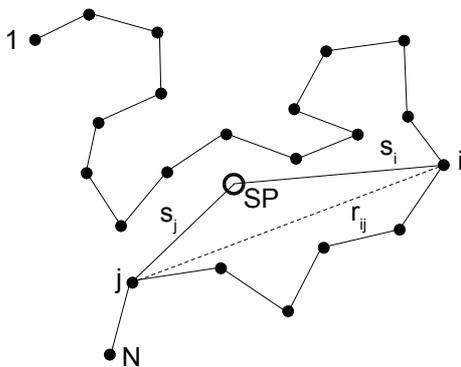


Abb. 23: Schematische Darstellung einer Polymerkette aus N Atomen (Monomereinheiten) in Lösung (SP= Schwerpunkt des Moleküls).

$$R_G^2 = \frac{1}{2N_{SZ}^2} \sum_i^{N_{SZ}} \sum_j^{N_{SZ}} \langle r_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{N_{SZ}} \sum_i^{N_{SZ}} \langle s_i^2 \rangle \quad (III.3.5)$$

$\langle r_{ij}^2 \rangle$: mittlerer quadratische Abstand zwischen zwei Gliedern auf der Kette

$\langle s_i^2 \rangle$: quadratischer Abstand des Kettengliedes i vom Schwerpunkt des Moleküls

Der Gyrationradius entspricht damit dem aus der Mechanik bekannten Trägheitsradius eines Objektes. Für eine Zufallskette ist er durch einen sehr einfachen Zusammenhang mit dem Kettenendabstand verknüpft, die Herleitung ist jedoch zu kompliziert für eine Darstellung in diesem Skript:

$$R_G^2 = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle = \frac{N \cdot l_B^2}{6} \quad (III.3.6)$$

III.3.2 Reale Polymerketten in Lösung

Für reale Polymerketten ist die Zufallskette im allgemeinen nicht anwendbar, da zwei wichtige Voraussetzungen nicht erfüllt sind: Zum einen die freie Orientierbarkeit der einzelnen Kettensegmente zueinander, die bei normalen Ketten durch die Bindungswinkel stark eingeschränkt ist, zum anderen die mögliche Selbstüberschneidung der Zufallskette.

Insgesamt können diese Wechselwirkungen in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. *Nahordnungswechselwirkungen*, die zwischen benachbarten Atomen oder Gruppen auftreten und normalerweise durch Überlappen von Elektronenwolken hervorgerufen werden, z.B. die Bindungswinkel.
2. *Fernordnungswechselwirkungen*, die evtl. auftretende Abstoßung oder Anziehung zwischen weit entfernten Kettengliedern, aber auch Kräfte zwischen Kettensegmenten und Lösungsmittelmolekülen umfassen. Man spricht hierbei auch oft von *Excluded Volume* Effekten.

III.3.2.1 Die ungestörte Kette in Lösung

Im sogenannten Theta-Lösungsmittel, in dem der 2te Virialkoeffizient A_2 der Wechselwirkung zwischen den Polymerketten verschwindet, treten keine Fernordnungswirkungen wie z.B. *Excluded-Volume* Effekte auf. Die Struktur der Kette wird hier also völlig durch die Nahordnungswechselwirkungen (Bindungswinkel und Rotationsfreiheit) bestimmt. In diesem Fall redet man auch von der ungestörten Kettenkonformation („unperturbed coils“) und kennzeichnet diesen Zustand durch den Index 0.

III.3.2.1.a Einschränkungen durch Bindungswinkel und Rotationsbarrieren

Der einfachste Fall einer realen Polymerkette ist die Kette mit eingeschränktem Bindungswinkel und freier Rotation um die Bindungen („freely rotating chain“). Für diese Kette erhält man für den Kettenendabstand bei einem festen Bindungswinkel Θ (Bei dem Ergänzungswinkel $\delta=180-\Theta$ erhält man umgekehrte Vorzeichen im Cosinusterm):

$$\langle h^2 \rangle_{0,fr} = N \cdot l_B^2 \cdot \frac{1 - \cos(\theta)}{1 + \cos(\theta)} \quad (III.3.7)$$

Die „Rotationsfreie“ Kette ist eine gute Näherung für einfache, reale Polymerketten bei hohen Temperaturen (Energieunterschiede zwischen cis- und trans-Konfigurationen klein gegen RT), z.B. Polyethylen bei Raumtemperatur.

Treten bei einer Polymerkette entweder starre Rotationsbarrieren auf oder ist die Temperatur sehr niedrig, beschreibt auch Gl.(III.3.7) die Ausdehnung der Kette nicht ausreichend. Für Spezialfälle (behinderte Rotation mit torsionsunabhängigen Rotationspotential) sind dann noch weitere Gleichungen für den Kettenendabstand in der Literatur zu finden. Diese sind jedoch nur für spezielle Systeme von Bedeutung und werden daher hier nicht diskutiert.

III.3.2.1.b Das charakteristische Verhältnis

Eine allgemein gültige Beschreibung einer Polymerkette ist sehr komplex. Experimentelle Befunde und die theoretischen Darstellungen des Kettenendabstandes [Gl.(III.3.4)+(III.3.7) und weitere in der Literatur] legen jedoch die Idee nahe, dass die **ungestörte Konformation jeder Polymerkette** in Lösung folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$\langle h^2 \rangle_0 = C_\infty \cdot N \cdot l_B^2 \quad (III.3.8)$$

Das so genannte Charakteristische Verhältnis C_∞ ist in der Literatur tabelliert [s. Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke] und beschreibt das Verhältnis der realen Ausdehnung der Polymerkette

zu der theoretischen Ausdehnung der Zufallskette. Der Index ∞ deutet dabei an, dass auch diese Beziehung (wie Gl.(III.3.4+III.3.7)) nur für sehr lange Ketten ($N \rightarrow \infty$) exakt gültig ist.

Tabelle 8: Beispiele für charakteristische Verhältnisse von Polymerketten.

Polymer	C_∞
Polyethylen	6,7
Polyethylenoxid	4
Polystyrol (ataktisch)	10

Die Zahlenwerte für C_∞ liegen normalerweise zwischen 3 für sehr flexible Ketten bis zu 20 für steife Ketten. Tabelle 8 enthält einige Zahlenwerte für Polymerketten.

III.3.2.1.c Die Kuhn'sche Ersatzkette oder die Gaußkette

Die einfachste allgemeingültige Beschreibung einer Polymerkette in Lösung stellt die Kuhn'sche Ersatzkette, auch Gaußkette genannt, dar. W. Kuhn (1934), E. Guth und H. Mark (1935) etablierten die Idee, eine reale Polymerkette durch ein Zufallsknäuel zu beschreiben. Hier wird jedoch eine neue Länge, die Kuhnlänge, als Schrittlänge des Random Walk verwendet. Bei geeigneter Wahl der Kuhnlänge (bedingt Änderung der Segmentzahl N) ist jetzt die freie Orientierbarkeit der einzelnen Zufallsschritte wieder gegeben.

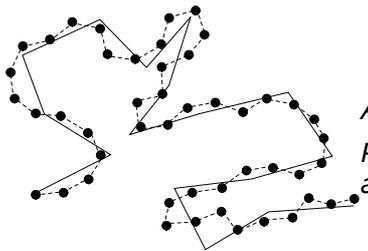


Abb. 24:

Polymerkette aus 48 Einheiten und die dazugehörige Ersatzkette aus 16 Kuhnlängen.

Analog zur Zufallskette erhält man für die Gaußkette oder Kuhn'sche Ersatzkette im ungestörten Zustand (Theta-Lösungsmittel) für ausreichend lange Polymerketten ($N \rightarrow \infty$):

$$\langle h^2 \rangle_0 = N_K \cdot l_K^2 \quad (III.3.9)$$

$$R_{G,0}^2 = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle_0 = \frac{N_K \cdot l_K^2}{6} \quad (III.3.10)$$

Verwendet man für die Kuhnlänge das charakteristische Verhältnis ($l_K = l_B \cdot C_\infty$; $N_K = N / C_\infty$) und setzt dieses in Gl.(III.3.10) ein, so erhält man exakt Gl.(III.3.8). Diese beiden Beschreibungen des Kettenendabstandes sind demnach gleichwertig, die Gaußkette ist jedoch einfacher herzu-leiten, wenn man keinen analytischen Ausdruck für die Kuhnlänge fordert. Für die Größe eines Polymermoleküls in Lösung als Funktion des Molekulargewichtes erhält man also folgende Beziehungen (M_L =Molare Masse des Polymers per Einheitslänge):

$$\langle h^2 \rangle_0 = K_{h,0} \cdot M = \frac{l_K}{M_L} \cdot M \quad (III.3.11)$$

$$R_{G,0}^2 = K_{r,0} \cdot M = \frac{l_K}{6 \cdot M_L} \cdot M \quad (III.3.12)$$

$K_{h,0}$, das Verhältnis von $\langle h^2 \rangle_0 / M$, ist eine charakteristische Konstante für jedes Polymer.

III.3.2.2 Die reale Polymerkette in Lösung

Bei der idealen (ungestörten) Polymerkette wird das endliche Volumen der Polymersegmente und evtl. Lösungsmittelleffekte ignoriert. Reale Polymersegmente können nicht überlappen (Excluded-Volume Effekte), dies führt zu einer Aufweitung der Kette. Zusätzlich existieren (üblicherweise lösungsmittelabhängige) Abstoßungs- oder Anziehungskräfte zwischen den Polymersegmenten, verursacht z.B. durch van der Waals-Kräfte. Im Falle des θ -Lösungsmittels heben sich diese Anziehungskräfte gerade durch die Excluded-Volume Effekte auf, und die Polymerkette liegt in ihrer ungestörten Form vor. In guten Lösungsmitteln ($A_2 > 0$) liegt das Polymerknäul dagegen gequollen, in schlechten Lösungsmitteln ($A_2 < 0$) geschrumpft vor.

In der Literatur werden zwei Beschreibungen der Knäulaufweitung verwendet, einmal mit Hilfe des Excluded-Volume Koeffizienten ϵ , zum anderen mit dem Aufweitungsfaktor α .

III.3.2.2.a Excluded-Volume Koeffizient ϵ

Aus experimentellen Ergebnissen (Lichtstreuung und Viskosimetrie) war schon lange bekannt, dass sich in beliebigen Lösungsmitteln Gl.(III.3.12) folgendermaßen ändert:

$$R_{G,\epsilon}^2 = K_{r,\epsilon} \cdot M^{1+\epsilon} \quad (\text{III.3.13})$$

Ein Polymerknäul ist also bei gleicher Masse gegenüber der ungestörten Form (Gl.(III.3.12)) aufgeweitet, auch die charakteristische Konstante hängt jetzt von ϵ , also vom Lösungsmittel, ab. Der Excluded-Volume-Koeffizient ϵ ist nach experimentellen Ergebnissen [Schulz und Kirste, 1961] eine monotone Funktion von A_2 : $\epsilon < 0$ für $A_2 < 0$; $\epsilon = 0$ bei $A_2 = 0$ (im θ -Lösungsmittel gilt Gl. (III.3.12)); $\epsilon > 0$ für $A_2 > 0$. Der Betrag von ϵ strebt gegen einen Grenzwert von 0.2 bei steigendem A_2 , zumindest für lange Ketten. Für kurze Ketten gilt $\epsilon \approx 0$ selbst in guten Lösungsmitteln, mit steigender Kettenlänge strebt ϵ dann schnell gegen den Grenzwert 0.2 [Kirste und Wild, 1969].

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich qualitativ einfach verstehen: Die Aufweitung realer Polymerketten ist eine Funktion der Kettenlänge und des Lösungsmittels: Bei kurzen Ketten sehen sich die Kettensegmente gegenseitig kaum, daher kann die Wechselwirkung nicht zu einer Aufweitung führen, bei ausreichend langen Ketten bestimmt die Qualität des Lösungsmittels (A_2) den Grad der Aufweitung.

Inzwischen wurde zumindest der Grenzfall des guten Lösungsmittels auch quantitativ behandelt: Sowohl über Scalinggesetze (de Gennes, 1979) als auch mit Hilfe von Computersimulationen des self-avoiding random walk konnte bestätigt werden, dass ϵ gegen einen Grenzwert von ca 0.2 strebt (genaue Simulationen erhalten 0.186). Es gilt also für allgemein für Polymerketten in guten oder schlechten Lösungsmitteln für den Kettenendabstand:

$$\langle h^2 \rangle_\epsilon = K_{h,\epsilon} \cdot M^{1+\epsilon} ; \quad h \propto M^{(1+\epsilon)/2} \sim M^{0.6} \quad (\text{III.3.14})$$

der Gyrationradius berechnet sich für den allgemeinen Fall nach

$$R_{G,\epsilon}^2 = \frac{\langle h^2 \rangle_\epsilon}{(2+\epsilon) \cdot (3+\epsilon)} = K_{r,\epsilon} \cdot M^{1+\epsilon} \quad (\text{III.3.15})$$

Im θ -Lösungsmittel ($A_2 = 0$; $\epsilon = 0$) reduziert sich dieser Zusammenhang wieder auf Gl.(III.3.10). Ist man in einem guten Lösungsmittel, der Excluded-Volume-Koeffizient ist jedoch unbekannt, so ist die Annahme von $\epsilon = 0.1$ sinnvoll:

$$R_{G,\epsilon}^2 \approx \frac{\langle h^2 \rangle_\epsilon}{6.5} \quad \text{wenn } \epsilon \text{ unbekannt, (Fehler } \leq 5\%) \quad (\text{III.3.16})$$

III.3.2.2.b Expansionsfaktor α

Hier wird die reale Konformation einer Kette in Lösung einfach durch den Unterschied zur idealen Kette ausgedrückt, d.h. durch einen linearen Expansionsfaktor α :

$$\langle h^2 \rangle_\epsilon = \alpha^2 \cdot \langle h^2 \rangle_0 \quad \text{bzw.} \quad \langle R_{G,\epsilon}^2 \rangle = \alpha^2 \cdot \frac{6}{(2+\epsilon)(3+\epsilon)} \cdot \langle R_{G,0}^2 \rangle \quad (\text{III.3.17})$$

Lange war der Expansionsfaktor nur eine experimentelle Größe, die in Tabellenwerken verwendet wurde. Inzwischen existieren jedoch theoretische Ausdrücke für α :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C \cdot \psi \cdot \sqrt{M} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (\text{III.3.18})$$

C ist eine polymerspezifische Konstante, Ψ die Wechselwirkungsentropie und θ die Theta- oder Florytemperatur (Diese beiden Größen entstehen aus dem Flory'schen Wechselwirkungsparameter χ , wenn man in das Flory-Huggins-Modell enthalpische und entropische Wechselwirkungen einführt). Wichtig an Gl.(III.3.18) sind das qualitative und das asymptotische Verhalten von α : Für $T = \theta$ ist $\alpha = 1$, d.h. man erhält den ungestörten Zustand des Knäuels, für $T < \theta$ ist $\alpha < 1$, d.h. in schlechten Lösungsmitteln liegt das Knäuel geschrumpft vor, für $T > \theta$ ist $\alpha > 1$, d.h. im guten Lösungsmittel wird die Polymerkette aufgeweitet.

Für sehr gute Lösungsmittel kann man die Abhängigkeit von α vom Molekulargewicht abschätzen: Hier wird α groß, dann gilt $\alpha^5 \gg \alpha^3$, und damit $\alpha \sim M^{0.1}$. Setzt man dies in Gl.(III.3.17) und berücksichtigt die Abhängigkeit von $\langle h^2 \rangle_0$ von M (Gl.(III.3.9,III.3.11)), dann erhält man:

$$\langle h^2 \rangle_\epsilon \sim M^{1.2} \quad (\text{III.3.19})$$

Dies entspricht genau der Abhängigkeit aus Gl.(III.3.14) mit dem Excluded-Volume-Koeffizienten, da der Grenzwert von $\epsilon \approx 0.2$ für sehr gute Lösungsmittel ist. Beide Beschreibungen liefern also das gleiche asymptotische Verhalten für die Größe der Polymerkette. In der Literatur existiert noch zusätzlich zu diesen beiden Beschreibungen die Perturbationstheorien (Zimm, Yamakawa), die versuchen, den Expansionsfaktor als Funktion von ϵ zuschreiben und so zu einer einheitlichen Beschreibung zu gelangen. Da diese Theorien komplex sind und noch in der Diskussion stehen, sollen diese Ansätze hier nicht diskutiert werden.

III.3.2.2.c Bestimmung der Kettenaufweitung aus der Viskosimetrie

In der Praxis ist die Viskosimetrie eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Polymeren in Lösung. Hierbei wird normalerweise die Grenzviskosität $[\eta]$ bestimmt, die dem hydrodynamischen Volumen der Polymerkette pro Molgewicht entspricht und daher natürlich ebenfalls vom Lösungsmittel abhängt.

c.1 Monodisperse Polymerketten in Lösung

Flory und Fox schlugen bereits vor langer Zeit vor (1951), die Grenzviskosität $[\eta]$ [s.a.Kap. III.11.2 Viskosimetrie, Gl.(III.11.8)] im θ -Lösungsmittel zu dem Volumen und der Masse des Polymers in Beziehung zu setzen. Nimmt man als Maß für das Volumen des Polymers den mittleren Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$, so erhält man die so genannte Flory-Fox-Gleichung:

$$[\eta]_\theta = \Phi_\theta \frac{\langle h^2 \rangle_0^{3/2}}{M} = \Phi_\theta \frac{6^{3/2} R_G^3}{M} \quad (\text{III.3.20})$$

mit der Viskositätskonstante Φ , die als universelle Konstante für das jeweilige Polymer gilt. Der Kettenendabstand im Thetazustand $\langle h^2 \rangle_0$ ist proportional M [s.Gl.(III.3.9,III.3.11)]. Hiermit ergibt sich in der Viskosimetrie für ein θ -Lösungsmittels die Abhängigkeit von $M^{0.5}$:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} \cdot M^{0.5} \quad ; \quad K_{\theta} = \Phi_{\theta} \cdot \left(\frac{\langle h^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \quad (III.3.21)$$

Im Theta-Lösungsmittel ist K_{θ} unabhängig von der Masse. Für nicht-ideale Lösungsmittel wird analog zur Gl.(III.3.17) ein „viskosimetrischer Expansionsfaktor“ α_{η} definiert:

$$[\eta] = \alpha_{\eta}^3 \cdot [\eta]_{\theta} \quad (III.3.22)$$

Mit dem Expansionsfaktor α [Gl.(III.3.17)] ergibt sich aus Gl.(III.3.20):

$$[\eta] = \Phi_{\theta} \cdot \frac{\alpha_{\eta}^3}{\alpha^3} \cdot \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (III.3.23)$$

Es ergibt sich aus experimentellen Ergebnissen, dass entgegen der Annahme von Flory $\alpha_{\eta} \neq \alpha$ ist ($\alpha_{\eta}^3 = \alpha^{2.43}$). Die gesamte Abhängigkeit der Grenzviskosität von der Molmasse setzt sich aus der Massenabhängigkeit des Kettenendabstandes und der von $(\alpha_{\eta}^3/\alpha^3) \approx \alpha^{-0.57}$ zusammen. In der Literatur existieren einige Theorien, die sich mit diesem Problem befassen. Wir wollen uns jedoch auf die Näherung im folgenden Kapitel beschränken.

c.2 Reale Polymerketten in Lösung

Sämtliche bis jetzt berechnete Gleichungen gelten streng für monodisperse Polymere, d.h. Polymere mit identischer Kettenlänge. Jedoch lässt sich für die Grenzviskosität eine Gleichung [Mark-Houwink-Sakurada, s. III.11.2 Viskosimetrie] mit einfacher Form angeben:

$$[\eta] = K \cdot M^{a_{\eta}} \quad (III.3.24)$$

Die Konstanten in dieser Gleichung sind in der Literatur tabelliert, so dass die Viskosimetrie eine Molekulargewichtsbestimmung ermöglicht. Darüber hinaus erhält man auch Aussagen über die hydrodynamische Größe und den Gyrationradius der Moleküle in Lösung.

Für polydisperse Systeme sind K und a_{η} dann neben dem Lösungsmittel und dem Molgewicht auch von Breite und Form der Verteilung abhängig. Für genaue Molgewichtbestimmungen muss daher das untersuchte System in Breite und Form der Verteilung mit dem Referenzsystem übereinstimmen, an dem die Konstanten K und a_{η} bestimmt wurden.

Da die Abhängigkeit von $(\alpha_{\eta}^3/\alpha^3)$ [Gl.(III.3.23)] von der Molmasse [für gute Lösungsmittel gilt $\alpha \sim M^{0.1}$, d.h. $(\alpha_{\eta}^3/\alpha^3) \sim M^{-0.057}$] deutlich geringer als die des Kettenendabstandes ist, genügt es für Berechnungen des Polymervolumens, die Massenabhängigkeit von $(\alpha_{\eta}^3/\alpha^3)$ zu vernachlässigen und nur die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit von Φ zu betrachten:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot (\alpha_{\eta}/\alpha)^3 \approx \Phi_0 \cdot (1 - 2.63 \cdot \epsilon + 2.86 \cdot \epsilon^2) \quad (III.3.25)$$

mit ϵ , dem Excluded-Volume-Koeffizient. Φ_0 wurde ursprünglich als universelle Konstante angesehen. Inzwischen ist jedoch bekannt, dass sie vom Polymeren und dem Lösungsmittel abhängt. Sie liegt meist in der Größenordnung von $2.8 \cdot 10^{23}$ für $[\eta]$ in cm^3/g .

Hiermit erhält man für nicht ideale Lösungsmittel einen einfachen Zusammenhang analog zur Gl.(III.3.20) für den Theta-Zustand:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (III.3.26)$$

Die Massenabhängigkeit der Grenzviskosität hängt in dieser Näherung nur von Massenabhängigkeit von $\langle h^2 \rangle$ [$\sim M^{1+\epsilon}$, siehe Gl.(III.3.14)] ab, somit ergibt sich:

$$[\eta] = K \cdot M^{a_{\eta}} \quad a_{\eta} = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cdot \epsilon \quad (III.3.27)$$

c.3 Bestimmung des Gyrationradius :

Man kann aus diesem Zusammenhang für tabellierte Werten von K und a_n den Expansionskoeffizienten ϵ näherungsweise bestimmen. Dessen Kenntnis ermöglicht die Berechnung der Viskositätskonstante Φ nach Gl.(III.3.25). Hat man die Grenzviskosität bestimmt, so kann man hiermit nach Gl.(III.3.26) den mittleren Kettenendabstand $\langle h^2 \rangle$ bestimmen und aus diesem mittels Gl.(III.3.15) den Gyrationradius der Polymerkette in diesem Lösungsmittel.

Korrekt ist diese Berechnung für monodisperse Proben. Bei polydispersen Proben ist der gesuchte Kettenabstand $\langle h \rangle$ nicht einfach gleich $(\langle h^2 \rangle^{3/2})^{1/3}$, sondern der Wert hängt auch noch von der Form und Breite der Verteilung ab. Hierfür gibt es sogenannte „polymolecularity correction factors“ [siehe z.B. Handbook of Polymers, Brandrup-Immergut]. In den Berechnungen innerhalb des Praktikums können jedoch die einfachen Umrechnungen verwendet werden.

c.4 Bestimmung des hydrodynamischen Radius:

Die Viskosimetrie erlaubt auch die Bestimmung eines hydrodynamisch wirksamen Radius R_H nach dem sogenannten äquivalenten Kugelmodell, d.h. man ersetzt das Makromolekül durch eine hydrodynamisch äquivalente Kugel und berechnet deren Radius aus der für Kugeln bekannten Beziehung zwischen der Kugelgröße und der Grenzviskositätszahl [s. Kapitel III.11.2 Viskosimetrie].

III.3.2.3 Verteilungsfunktion der Kettenendabstände

Polymere liegen in Lösung immer als statistische Systeme vor. Neben den Mittelwerten für die Ausdehnung der Kette (Kettenendabstand und Gyrationradius) ist natürlich auch noch die Verteilung der Konformationen selbst von Interesse.

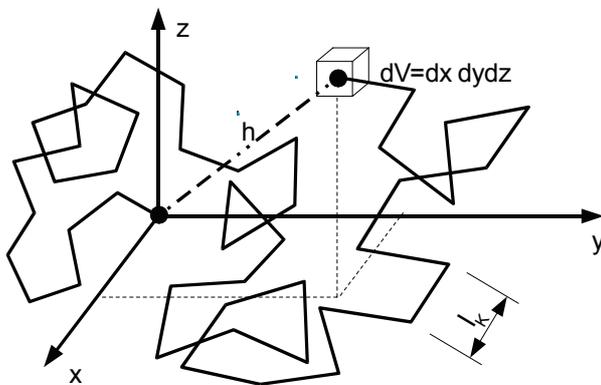


Abb.25
Schematisiertes Kettenmolekül. Es verbindet den Koordinatenursprung mit dem Volumenelement dV
Direkter Abstand $h = (x^2 + y^2 + z^2)^{0,5}$,
Kontourlänge
des gestreckten Moleküls: $N \times l_k$,

Aus der Irrflugstatistik der sich frei orientierenden Kette ergibt sich, dass die Kettenendabstände im Idealfall nach einer Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsfunktion verteilt sind. Daher hat die Gaußkette oder Kuhn'sche Ersatzkette auch ihren Namen (Exakt müssen nicht nur die Kettenendabstände, sondern auch die Abstände zwischen zwei beliebigen Verknüpfungspunkten gaußverteilt sein, damit man von einer Gaußkette spricht). Legt man also den Ursprung des Koordinatensystems auf ein Kettenende [siehe Abb.25], so lässt sich die Wahrscheinlichkeit, das andere Kettenende im Volumenelement $dV = dx \times dy \times dz$ zu finden, durch folgende Funktion berechnen:

$$W(x,y,z)dV = [3/(2p\langle h^2 \rangle)]^{3/2} \exp[-3h^2/(2\langle h^2 \rangle)]dV \tag{III.3.28}$$

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{und} \quad \langle h^2 \rangle = N l_k^2$$

Der Verlauf der dreidimensionalen Dichtefunktion $W(x,y,z)$ für eine frei bewegliche Kette mit $N = 10^4$ ist in der folgenden Abbildung 26 graphisch dargestellt:

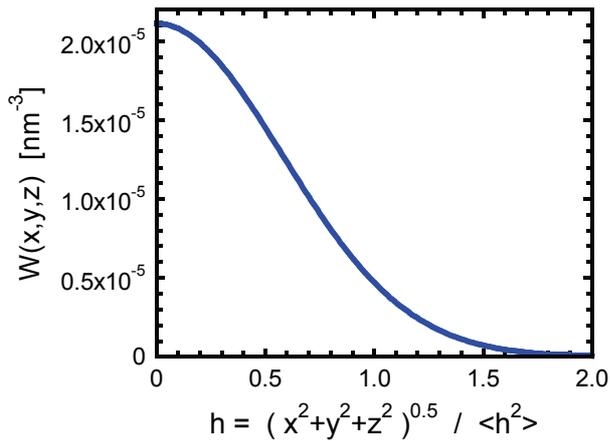


Abb.26

Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung des Kettenendabstandes für eine Polymerkette mit 10^4 frei orientierbaren Segmenten (Kuhnkette, Zufallskette).

Für die wirkliche Häufigkeit der Kettenendabstände muß man die Wahrscheinlichkeitsdichte noch mit dem Volumen einer Kugeloberfläche multiplizieren ($*4\pi r^2$). Hieraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Kettenendabstand $W(r)$, auch radiale Verteilungsfunktion genannt :

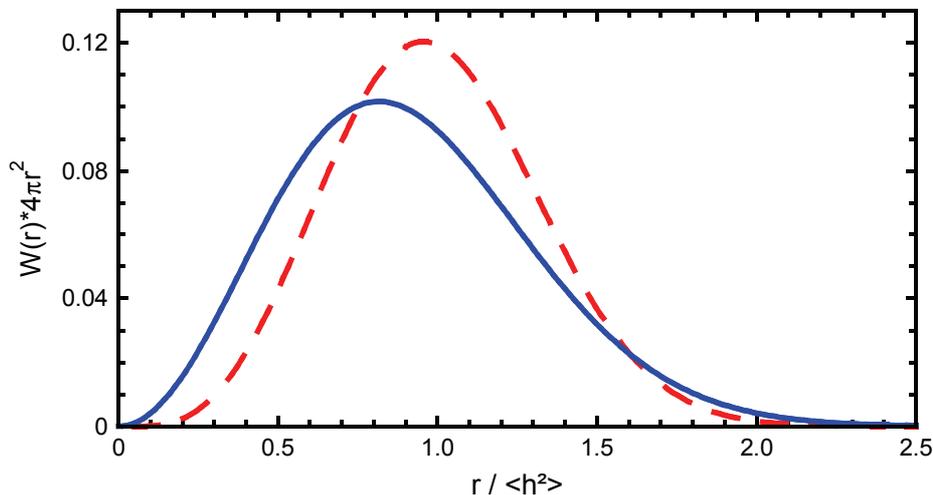


Abb.27: Radiale Verteilungsfunktion der Kettenendabstände einer Gaußkette (—) und einer realen Kette in Lösung (---) mit Excluded-Volume-Koeffizient $\epsilon=0.2$

Abbildung 27 enthält neben der Verteilungsfunktion einer Gaußkette (ideale oder ungestörte Polymerkonfiguration) auch die einer realen Kette in Lösung. Auf die Berechnung dieser Funktion soll hier nicht eingegangen werden. Auch die qualitativen Unterschiede sind jedoch interessant und trotz der Normierung identischen mittleren Kettenabstand gut zu sehen: Die Verteilung der Abstände der realen Kette ist enger als die der idealen Kette, und es fehlen vor allem die kleinen Kettenendabstände, d.h. durch die Aufweitung der Kette werden die kleinen Abstände, also das komplette Zurückfallen der Kette in den Mittelpunkt, unterdrückt.

III.4 Thermische Eigenschaften von Polymeren

Einer der wichtigsten Aspekte der Eigenschaften von Polymeren ist deren thermisches Verhalten. Die Kenntnis des thermischen Verhaltens ist von großer Bedeutung für die Auswahl geeigneter Verarbeitungsprozesse sowie auch für die Gebrauchseigenschaften und damit für die Wahl eines Polymeren zur Herstellung eines bestimmten Bauteils. In diesem Kapitel werden zunächst die wichtigsten thermischen Eigenschaften von Polymeren eingeführt und dann deren Bestimmung mittels Wärmeflusskalorimetrie [III.4.3 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)] vorgestellt.

Die temperaturabhängigen Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren können im allgemeinen durch zwei Umwandlungspunkte charakterisiert werden: Den Schmelzpunkt und die Glasumwandlung. Obwohl auch viele niedermolekulare Stoffe eine Glasumwandlung aufweisen, ist dieses Phänomen besonders typisch und wichtig für Polymere.

III.4.1 Amorphe Polymere

Amorphe Polymere liegen entweder als Schmelze oder als glasartig erstarrter Festkörper vor. Es existiert hier nur ein typischer temperaturabhängiger Umwandlungspunkt, die Glasstemperatur T_G . Unterhalb von T_G ist das Polymer glasig erstarrt, oberhalb von T_G im Zustand einer Schmelze. Wegen des hohen Molekulargewichts und evtl. vorhandener Kettenverschlaufungen ist die Viskosität einer Polymerschmelze höher als die einer niedermolekularen Schmelze.

Auch vernetzte Kautschukmaterialien können von dem Zustand der erstarrten Schmelze in den der beweglichen Schmelze übergehen. Die Gebrauchseigenschaften eines Polymers hängen stark von der Glasstemperatur ab. Oberhalb der Glasstemperatur können amorphe, unvernetzte Polymere (Thermoplaste) nicht verwendet werden. Die typische Gebrauchstemperatur dieser Materialien liegt unterhalb der Glasstemperatur. Polystyrol (z.B. Joghurtbecher, geschäumte Kaffebecher) ist bei seiner Gebrauchstemperatur starr und leicht spröde, oberhalb von $T_G = 100^\circ\text{C}$ wird es dagegen immer weicher und beginnt bei Belastung zu zerfließen, da seine elastischen Eigenschaften nur durch Verschlaufungen bedingt sind und keine weitere Vernetzung vorliegt. Naturkautschuk (1,4-cis-Polyisopren, $T_G = -72^\circ\text{C}$) liegt dagegen aufgrund seiner Vernetzung durch Schwefelbrücken selbst bei Raumtemperatur noch als Festkörper vor. Da die Vernetzung nur gering ist, zeigt er typische elastomere Eigenschaften [s.a. III.6 Kautschukelastizität]. In der Nähe der Glasstemperatur verliert er seine elastischen Eigenschaften, unterhalb der Glasstemperatur erstarrt er völlig zu einem spröden Material und weist ähnliche Eigenschaften wie unvernetzte Polymere auf.

Auf molekularer Ebene ist der Glasumwandlungspunkt dadurch charakterisiert, dass die Kettensegmente beweglich werden und Translationsbewegungen ausführen können. Bei tiefen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt können die Atome einer Polymerkette nur kleine Schwingungen um feste Positionen ausführen. Wird die Temperatur erhöht, nimmt die Amplitude dieser Schwingungen zu, bis bei einer ganz bestimmten Temperatur, der Glasstemperatur T_G , Segmentbewegungen der Hauptkette (Segmentgröße ca 10 Monomere) möglich werden. Nebenketten können bereits unterhalb von T_G erste Relaxationsbewegungen ausführen. Oberhalb T_G können Hauptkettensegmente Rotationen, Translationen und Diffusionsvorgänge ausführen, und wenn die Temperatur genügend hoch liegt, verhält sich ein amorphes Polymer wie eine hochviskose Flüssigkeit.

III.4.2 Kristalline Polymere

Polymere können bei geeigneten Eigenschaften der Hauptkette ($[-\text{CH}_2-\text{CHX}-]_n$, X sehr klein oder stereoregulär) und geeigneten Verarbeitungsbedingungen auch teilkristalline Bereiche aufweisen. Typische Vertreter sind hier die „Commodity Polymere“ Polyethylen und Polypropylen.

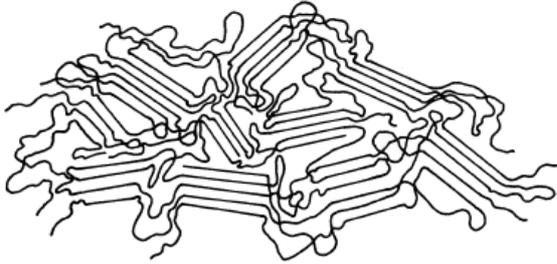


Abb. 28 Zweiphasenmodell eines teilkristallinen Polymers.

Makroskopische Einkristalle von Polymeren sind nur für wenige Polymere mit sehr speziellen Methoden (Polymerisation im Kristall aus Monomeren) realisierbar, in normalen Polymeren liegt dagegen sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche vor. Da die kristallinen Bereiche fast immer enger gepackt sind, ist die Dichte teilkristalliner Materialien höher als die vergleichbarer amorpher Substanzen und steigt mit wachsendem Kristallinitätsgrad an.

Auch bei diesen Polymeren spielt die Glasübergangstemperatur selbstverständlich eine Rolle. Unterhalb der Glasübergangstemperatur unterscheiden sich die Eigenschaften kaum von denen rein amorpher Polymere, höchstens durch die höhere Dichte und eine etwas geringere Sprödigkeit. Oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die amorphen Bereiche flexibel, während die kristallinen Bereiche weiterhin starr sind. Da eine Polymerkette Bestandteil verschiedener kristalliner Bereiche ist, stellen diese kristallinen Bereiche eine physikalische Vernetzung dar. So kann man flexible und belastbare Materialien erzielen, bei geringem Kristallinitätsgrad sogar elastische oder zumindest dehnbare Materialien. Als typische Beispiele könnte man hier Frischhaltefolie nennen.

Die Schmelzumwandlung eines Polymeren ist thermodynamisch eine Umwandlung 1. Ordnung: die sprunghafte Änderung der Wärmekapazität, des Volumens, der Dichte oder des Brechungsindex, Doppelbrechung, Durchsichtigkeit und das Auftreten von Schmelzwärme können zur Bestimmung von T_m herangezogen werden. Da Polymerkristalle eher nicht einheitlich groß und ausreichend perfekt sind, um den kristallinen Gleichgewichtszustand angenähert zu erreichen, erfolgt das Schmelzen und Kristallisieren im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen über ein breites Temperaturintervall. Große und perfekte Kristallite schmelzen bei höherer Temperatur. Da Güte und Größe der Kristallite durch die Art der Kristallisation beeinflusst werden, hängt T_m von der thermischen Vorgeschichte der Proben ab. In einigen Fällen ist es möglich, Proben durch Abschrecken in den amorphen Zustand zu überführen. Wegen des breiten Schmelzbereichs gibt man als charakteristische Temperatur des Schmelzübergangs meistens die Peaktemperatur bei einer festen Heizrate von 10 K/min an, siehe auch Kapitel III.4.3 *Wärmeflusskalorimetrie (DSC)*. Diese Temperatur entspricht natürlich nicht einer thermodynamischen Schmelztemperatur und sollte daher eigentlich nur als Peaktemperatur bezeichnet werden, wird aber häufig trotzdem als Schmelztemperatur bezeichnet.

Zur Bestimmung der thermischen Übergänge, vor allem der Glasübergangstemperatur und des Schmelzpunkts, eignen sich Messungen der spezifischen Wärme, des spezifischen Volumens oder der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur. Weitere Möglichkeiten ergeben sich z.B. über IR- oder NMR-Messungen. Als eine Standardmethode gilt hier wohl die *Wärmeflusskalorimetrie* [s. nächstes Kapitel III.4.3 *Wärmeflusskalorimetrie (DSC)* und Versuch V.12 *Wärmeflusskalorimetrie (DSC)*].

III.4.3 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetrie, DSC) dient zur Untersuchung von temperaturabhängigen Phasenumwandlungen. Phasenübergangstemperatur und dabei umgesetzte Wärmemenge werden bestimmt, indem die Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme durch die Probe mit einer Referenzprobe verglichen wird. Die Wärmeflusskalorimetrie ist eine isotherme Methode, bei der Probe und Referenz durch einen ausgleichenden Heizstrom auf der gleichen Temperatur gehalten werden (s. Abb. 29). Registriert man diesen zusätzlichen ausgleichenden Heizstrom als Funktion der Temperatur von Probe bzw. Referenz, so lassen sich Phasenübergänge 1. Ordnung (z. B. Schmelz- und Kristallisationsprozesse, Phasenseparationen oder Dehydratisierungsvorgänge) als Übergangspeaks und Phasenübergänge 2. Ordnung (z. B. Glasübergänge in Polymeren) als Verschiebungen der Grundlinie detektieren.

Das Messprinzip der DSC beruht darauf, dass sowohl die zu messende Probe, als auch eine Referenz (meist ein – mit Luft gefülltes - Pfännchen) derart erwärmt werden, dass beide stets die gleiche Temperatur aufweisen. In Abhängigkeit von der Temperatur wird nun die zum Ausgleich von physikalischen Änderungen der Probenmorphologie aufgewendete elektrische Leistung ($d\Delta Q/dt$) gemessen und registriert. Dabei zeigen Vorgänge wie Kristallisation oder exotherme Reaktionen positive Signale, Schmelzvorgänge, Festkörper-Festkörper-Umwandlungen oder endotherme Reaktionen negative Signale. Aus den zugeführten Wärmen ΔQ sind bei bekanntem Wärmeinhalt der Referenz auch Wärmeinhalte, Enthalpien und Wärmekapazitäten der Probe berechenbar. Die Übergangstemperaturen erhält man direkt aus dem Verlauf der Kurve, zur Bestimmung der Übergangsenthalpien benötigt man zwar eine Referenz, diese kann jedoch im Gegensatz zu einer Relativmethode jedes Material bekannter Wärmekapazität sein. Auch die Eichung der Anlage kann über Standardsubstanzen (Al_2O_3 , Indium) erfolgen, so dass man die DSC so den Absolutmethoden [s. III.1 Charakterisierungsmethoden für Polymere] zählen kann.

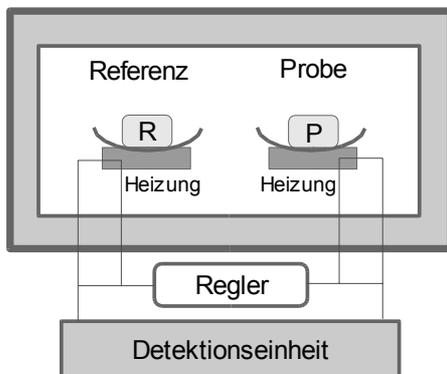


Abb. 29

Schematischer Aufbau einer DSC-Apparatur. Jeder Tiegel (Referenz & Probe) besitzt eine individuelle Heizung, deren Leistung als Funktion der Gesamttemperatur aufgezeichnet wird.

Ein DSC-Gerät besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen, dem Heizblock und der Registriereinheit. In den Heizblock werden Probe und Referenz gelegt, nachdem sie in Metalltiegel eingeschlossen wurden, und mit konstanter Geschwindigkeit durch getrennte Heizelemente im Boden des Referenz- und Probenhalters aufgeheizt. Thermoelemente sorgen zu jedem Zeitpunkt der Messung dafür, dass kein Temperaturunterschied zwischen den beiden Zellen auftritt. Ist die Wärmeaufnahme der beiden Messzellen nicht gleich, so wird ein zusätzlicher Heizstrom, der der momentanen Energieaufnahme dW/dt proportional ist, zugeschaltet und registriert. Die DSC-Methode ermöglicht die Bestimmung von Übergangstemperaturen und spezifischen Wärmen bei nicht flüchtigen Stoffen. Der Temperaturmessbereich beträgt im Routinebetrieb ungefähr -100 bis $+500$ °C. Bei sorgfältiger Kalibrierung und genauem Einwiegen können Wärmemengen von Phasenübergängen und spezifische Wärmen mit einer Genauigkeit von ca. 2% bestimmt werden. Dabei müssen bereits Korrekturen wie die Nichtlinearität der Thermoelemente und Abweichungen von den angegebenen Heizraten berücksichtigt werden.

Eine typische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers mit Glasübergang, exothermer Rekristallisation, endothermem Schmelzen und exothermer Zersetzung zeigt die folgende Abbildung:

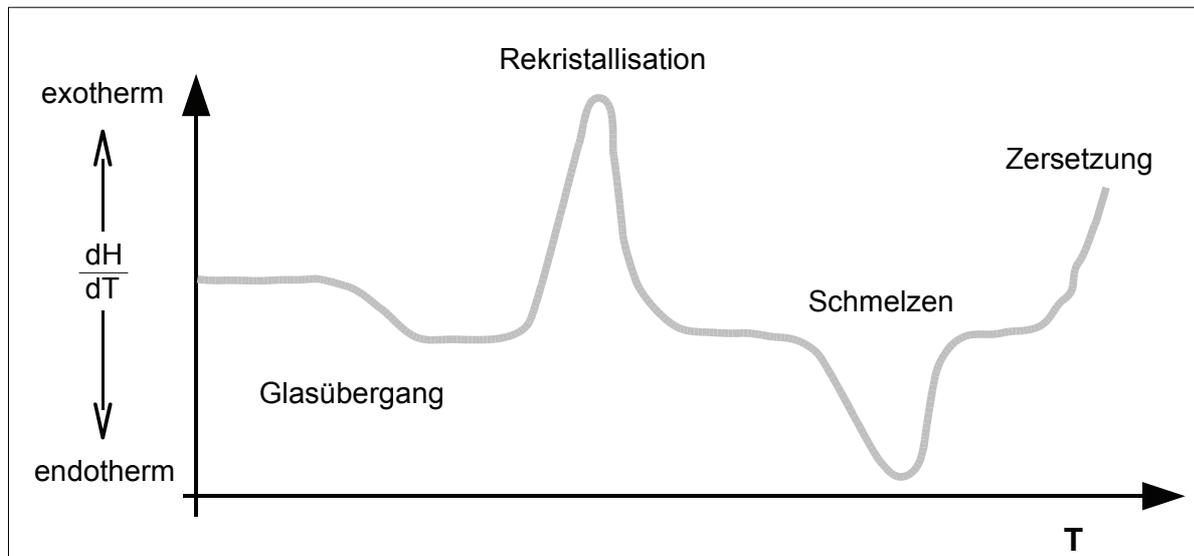


Abb.30 Schematische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers. Der Glasübergang und die Zersetzung treten bei jedem Polymer auf, die durch Tempern induzierte Rekristallisation ist ein spezieller, nicht besonders häufiger Effekt, das Schmelzen tritt logischerweise nur bei teilkristallinen, nicht bei amorphen Polymeren auf.

Selbstverständlich gibt es bei der exakten Durchführung einer DSC-Messung vieles zu beachten. Neben der Eichung mit bekannten, besonders reinen Substanzen, der Verfolgung der Nulllinie zählt dazu vor die Effekte einer bestimmten Heizrate und die mögliche Extrapolation auf Heizrate Null. Diese Probleme sollen hier nicht weiter verfolgt werden, wir beschränken uns hier auf eine kurze Diskussion der beiden wichtigsten Übergänge, dem Glasübergang und dem Schmelzen.

III.4.3.1 Glasübergang

Die Glasatemperatur T_G kann auf verschiedene Arten gemessen werden, die nicht immer zu gleichen Ergebnissen führen. Der Grund dafür liegt in der kinetisch bestimmten Natur dieser Umwandlung: die Glasatemperatur ist von der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperaturvorgeschichte des Polymeren abhängig.

Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Gläser kann man nur dann miteinander vergleichen, wenn die jeweilige „thermische Geschichte“ bekannt ist. Für die Polymere hat man sich darauf geeinigt, die Temperatur als Glasatemperatur zu betrachten, bei der die Abkühlrate unabhängig von der Substanz 10^{-5} °C/s beträgt. Diese ausgewählte Glasatemperatur heißt Standardglasatemperatur und wird mit T_g abgekürzt. Die Viskosität beträgt bei T_g für fast alle Polymere ca. $10^{13} \text{ cm}^3/\text{g}$. Ein „isoviskoses Verhalten“ wurde daher lange Zeit als charakteristisch für den Glasübergang angesehen. Heute ist man dazu übergegangen, die Glasatemperatur als die Temperatur anzusehen, bei der alle Substanzen (Flüssigkeiten und Schmelzen) den gleichen Anteil an Freiem Volumen aufweisen.

Die physikalischen Eigenschaften eines Polymers ändern sich oberhalb der Glasatemperatur signifikant. Das Polymer verliert seine Steifigkeit und beginnt zu fließen. Für praktische Anwendungen ist es deshalb wichtig zu wissen, von welchen Faktoren T_g abhängt. Der wichtigste Faktor ist die Flexibilität der Polymerhauptkette. Polyethylen und Polyoxy-ethylen besitzen

flexible Ketten. Die Strukturelemente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ sind unter geringem Energieaufwand um die Achse der Hauptkette verdrehbar. Die T_g -Werte sind klein. Der Einbau von Strukturelementen, welche die freie Rotation behindern, erhöht den Wert von T_g . Baut man z.B. p-Phenyl-Ringe in die Polyethylen-Kette ein, so erhält man Poly(p-xylylen). Dieses Polymer besitzt einen T_g -Wert, der um 213 °C größer ist als derjenige von Polyethylen. Die Glasübergangstemperatur hängt aber nicht nur von der chemischen Struktur eines Polymers ab, sondern auch von dessen Molmasse, dem Verzweigungsgrad und dem Vernetzungsgrad. Der Wert von T_g wird größer, wenn die Molmasse zunimmt.

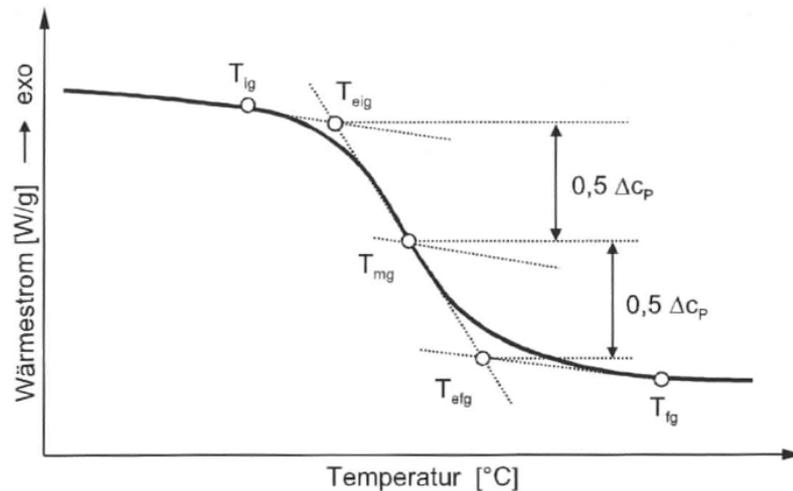


Abb.31 Charakteristische Temperaturen eines **Glasübergangs** nach DIN EN ISO 11357-1.

T_{ig} : Anfangstemperatur (Temperatur der ersten nachweisbaren Abweichung)

T_{eig} : Extrapolierte Anfangstemperatur

T_{mg}, T_g : Glasübergangstemperatur (Temperatur, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität [$0,5 \Delta c_p$] erreicht ist)

T_{efg} : extrapolierte Endtemperatur

T_{fg} : Endtemperatur

Die experimentelle Messung der Glasübergangstemperatur ist häufig schwierig, da sie zum einen von der Heizrate abhängt, zum anderen ist aber auch die Größe des Effekts klein zu einem Schmelz- oder Rekristallisationspeak. Tritt ein derartiger Peak parallel zu einem Glasübergang auf, wie es z.B. für teilkristalline Polymere typisch ist, so kann es sein, dass der Glasübergang aufgrund seiner geringen Höhe sozusagen in der Grundlinie verschwindet. Bei teilkristallinen Polymeren kann außerdem noch der Effekt verschiedener Glasübergangstemperaturen auftreten: große amorphe Bereiche haben eine niedrigere Glasübergangstemperatur als kleine, zwischen kristallinen Regionen eingeschlossene Bereiche, die direkten Randbereiche zu Kristalliten ebenfalls. Diese verschiedenen Glasübergangstemperaturen bewirken experimentell ein Verschmieren der Glasübergangsstufe (s. Abb. 30), so dass diese nur noch schlecht erkennbar ist und im Extremfall in einen leichten Knick in der Grundlinie übergeht.

Will man dennoch die Glasübergangstemperatur eines derartigen Materials bestimmen, so kann mehrmaliges Erhitzen und Abkühlen von Nutzen sein, da durch das Schmelzen und Rekristallisieren vor allem bei schnellen Abkühlraten der Kristallinitätsgrad verringert werden kann und so der Glasübergang eine deutlichere Struktur bekommt.

Aufgrund dieser vielen Abhängigkeiten und der allgemeinen Reproduzierbarkeit sollte die **Angabe der Glasübergangstemperatur nur auf 1 °C genau** erfolgen.

III.4.3.2 Schmelzen

Beim Schmelzen (endotherm) handelt es sich um eine Umwandlung vom festen kristallinen in den amorphen flüssigen Zustand. Dabei tritt keinerlei Massenverlust oder chemische Veränderung auf. Diese Umwandlung ist mit einer endothermen Enthalpieänderung verbunden.

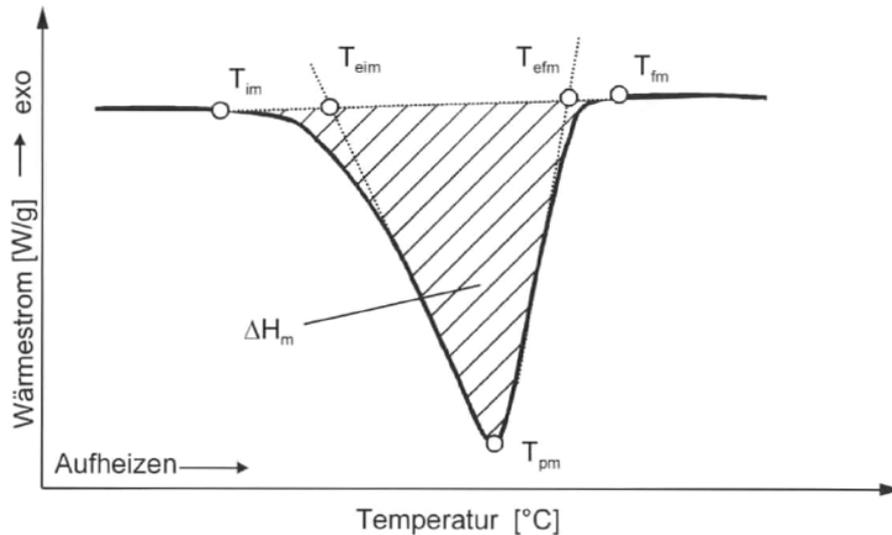


Abb. 32 Charakteristische Temperaturen eines **Schmelzübergangs** nach DIN EN ISO 11357-1.
 T_{im} : Anfangstemperatur (messbarer Beginn des Schmelzens, untere Integrationsgrenze zur Enthalpiebestimmung)
 T_{eim} : Extrapolierte Anfangstemperatur
 T_{pm} : Peaktemperatur
 T_{efm} : extrapolierte Endtemperatur
 T_{fm} : Endtemperatur (messbarer Endpunkt, flüssiger Zustand der Probe)
 ΔH_m : Enthalpieänderung (Menge der aufgenommenen Wärme, ΔH positiv)

Die zu einer Phasenumwandlung 1. Ordnung gehörende Umwandlungsenthalpie kann durch numerische Integration des Peaks (gestrichelter Bereich in Abb.32) bestimmt werden, wenn die DSC-Apparatur zuvor entsprechend geeicht wurde. Dies ermöglicht z.B. eine einfache Bestimmung des Kristallisationsgrades einer Probe, wenn man die Umwandlungswärme für den reinen Kristallit aus der Literatur kennt. Für Polyethylen findet man z.B. einen Wert von 280 J/g für das vollständig kristalline Material und kann so aus der experimentell bestimmten Umwandlungswärme und der Einwaage (diese sollte sehr genau sein!) den bei der aktuellen Probe vorliegenden Kristallinationsgrad bestimmen. Evtl. Probleme können durch nicht verschwindenden Wassergehalt und durch die Kinetik der Kristallisation entstehen.

Thermodynamisch ist die **Schmelztemperatur T_m^0 der Schmelzpunkt eines perfekten und unendlich großen Kristalls**. Das experimentelle Schmelzprofil (s. Abb.32) wird dagegen von vielen Faktoren bestimmt, unter anderem von der Art des untersuchten Materials, der verarbeitungsbedingten Morphologie (Orientierungen, Kristallisation) und von methodischen Parametern wie z.B. der Heizrate und der Probenmenge bestimmt. Ein direkter Vergleich der experimentell bestimmten Temperaturen mit der thermodynamischen Schmelztemperatur ist daher schwierig und von vielen Parametern abhängig. In den folgenden Kapiteln werden daher kurz die verschiedenen Einflüsse diskutiert.

III.4.3.2.a Messbedingungen

Bei einer Phasenumwandlung 1. Ordnung ändert sich eine thermodynamische Variable (in der Theorie der Phasenübergänge wird von einem Ordnungsparameter gesprochen) des Systems sprunghaft. So ändert sich an einem Schmelzpunkt das Volumen der Probe sprunghaft, während seine Wärmekapazität gegen ∞ geht. Für einen idealen Kristall ergibt sich ein hieraus ein idealer Peakverlauf, den die graue Kurve in Abb. 33 beschreibt.

Wegen der endlichen Wärmeleitfähigkeit des Gerätes dauert das Aufschmelzen des Kristalls eine endliche Zeit, die von der Probenmenge und der Wärmeleitfähigkeit des Gerätes bestimmt wird. Da eine DSC-Messung nicht mit isothermen Bedingungen, sondern mit einer konstanten Heizrate durchgeführt wird, erscheint es, als ob das Schmelzen bis zu höheren Temperaturen, der Peaktemperatur reicht. Man findet die in Abb. 33 schwarz dargestellte Peakform. Die Temperatur T_a , an der der Peak beginnt, entspricht bei ausreichend langsamen Heizraten der Kristallschmelztemperatur T_m .

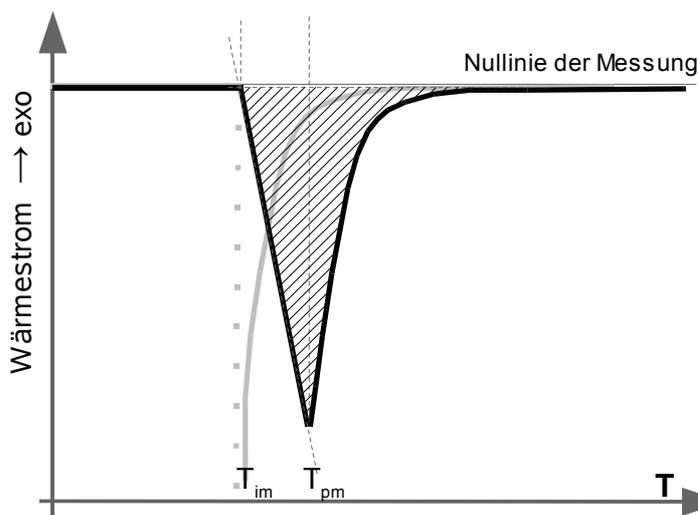


Abb. 33:
Schematischer Peakverlauf eines Kristallisationspeaks für einen idealen Kristall. grau: thermodynamisch zu erwartender Verlauf, schwarz: Idealer experimenteller Verlauf (bedingt durch die endliche Wärmeleitfähigkeit der Apparatur).

Möchte man den Einfluss der Heizrate auf die Schmelztemperatur eliminieren, so ist hierzu eine Messung bei verschiedenen Heizraten und möglichst kleiner Probenmenge (nach vorherigem mehrmaligem Tempern) und die anschließende Extrapolation auf die Heizrate Null notwendig. Diese Extrapolation kann sowohl mit der Anfangstemperatur T_a als auch mit der Peaktemperatur T_p durchgeführt werden, die beide zu einem übereinstimmenden Extrapolationsergebnis führen sollten. Dieses Verfahren kann z.B. notwendig sein, wenn aufgrund einer nicht idealen Peakform die Anfangstemperatur nicht genau bestimmt werden kann, d.h. zwischen der ersten sichtbaren Anfangstemperatur T_{im} und der extrapolierten Anfangstemperatur T_{eim} zu große Unterschiede auftreten.

III.4.3.2.b Uneinheitliche Kristalle - Reinheit der Probe

In realen Materialien liegen häufig verschiedene Kristallite vor, die bei verschiedenen Temperaturen schmelzen und daher eine Verbreiterung des experimentellen Schmelzpeaks bewirken, selbst bei unendlich kleiner Heizrate. Bei metallischen Materialien ist der wichtigste Einflußparameter die Reinheit der Materialien.

Hochreine metallische Proben haben einen scharfen Umwandlungspunkt. Es existiert praktisch nur eine einzelne Schmelztemperatur, so daß der Anstieg und der Abfall des Schmelzpeaks dem experimentell idealen Verlauf (s. Abb. 33, 34a) entsprechen. Der Anstieg ist durch Heizrate und Probenmenge bedingt, die typische steile Abgangsflanke durch die Wärmeleitfähigkeit der

Apparatur. Der Anstieg der Peakflanke ist konstant, so daß sich die Umwandlungstemperatur durch Extrapolation von T_a bestimmen läßt.

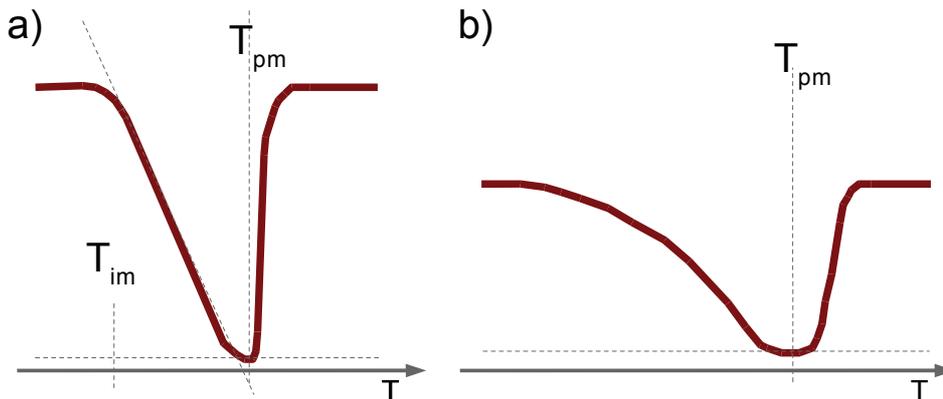


Abb. 34 *Abhängigkeit der Form und Breite des Schmelzpeaks von der Probenreinheit am Beispiel von Indium (a) 99.99% und (b) 99.9%. An den Anstieg der weniger reinen Probe (b) kann keine Flanke gelegt werden, hier ist eine Bestimmung der Anfangstemperatur nicht möglich, aber auch physikalisch nicht sinnvoll.*

Verunreinigungen bewirken verschiedene Schmelztemperaturen der verschiedenen dotierten Kristallite und daher eine Verbreiterung des Schmelzbereiches und auch eine Veränderung der Form des Schmelzpeaks. Dies ist in Abbildung 34 an zwei Indiumproben unterschiedlicher Reinheit veranschaulicht. Die Verbreiterung des Schmelzbereiches bei nur 0.1% Verunreinigung ist offensichtlich. Schlimmer noch ist jedoch die Veränderung der Peakform. Aufgrund der stetig gekrümmten Anstiegsflanke ist eine sinnvolle lineare Regression zur Extrapolation der Anfangstemperatur des Peaks nicht mehr möglich. Hier stellt sich jedoch auch die Frage nach der wirklichen Schmelztemperatur dieser Probe. Selbst wenn man den Einfluß der Heizrate eliminiert, bleibt ein ausgedehnter Schmelzbereich übrig. Nimmt man, wie bei der Größenabhängigkeit, an, dass der perfekte Kristall die höchste Schmelztemperatur besitzt und die verunreinigten eine niedrigere Schmelztemperatur aufweisen, so entspricht entweder die Peaktemperatur T_{pm} oder sogar die Endtemperatur T_{fm} der Schmelztemperatur des am höchsten schmelzenden Kristallites, je nachdem ob die Abgangsflanke durch die Verteilung verbreitert wurde oder nur durch die apparativen Gegebenheiten bestimmt war.

Die Zuordnung einer experimentellen Temperatur zur Schmelztemperatur hängt dann von den Annahmen über die Schmelzpunktverteilung ab und ist daher selbst bei eliminiertem Heizraten-einfluss nicht mehr eindeutig. In der Literatur wird daher manchmal T_{pm} , manchmal aber auch T_{fm} als Schmelztemperatur bezeichnet. Mit der thermodynamischen Gleichgewichtsschmelztemperatur müssen beide Werte nicht übereinstimmen, je nachdem ob alle Kristallite verunreinigt sind oder teilweise hochreine Kristallite vorliegen.

III.4.3.2.c Uneinheitliche Kristalle – Polydispersität der Kristallite - Polymere

Bei Polymere hat die Größe der Kristallite den meisten Einfluss auf die Kristallisationstemperatur. Dies liegt darin begründet, das Polymerkristalle typischerweise eher klein sind, während metallische Materialien zumindest von der Größe her fast perfekten, unendlich großen Kristallen entsprechen. Bei kleinen Kristallen ist die für den Schmelzvorgang entscheidende Größe (Oberfläche/Volumen) aber sehr viel stärker von der Größe abhängig, die Schmelztemperatur wird durch die Größenvariation daher viel stärker beeinflusst. Zusätzliche Unterschiede durch Reinheit und Perfektion spielen dagegen eine untergeordnete Rolle.

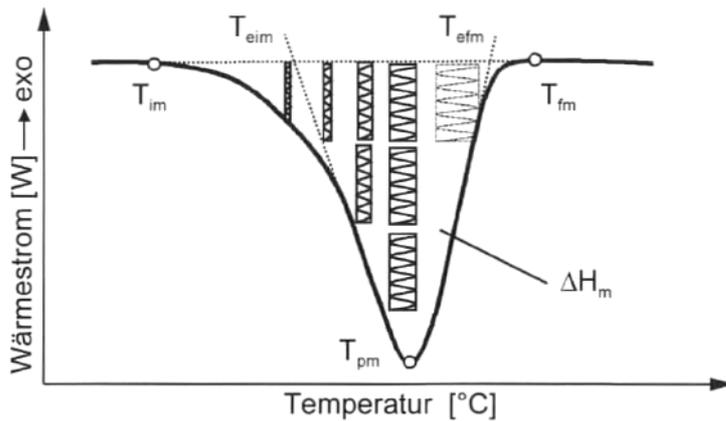


Abb. 35:
Schematischer Peakverlauf eines Schmelzpeak für ein teilkristallines Polymer, die Größe der Kristallite dominiert die Schmelztemperaturverteilung. Bei T_m sind auch die größten Kristallite aufgeschmolzen.

Auch hier ist eine Bestimmung der thermodynamischen Schmelztemperatur aus dem gemessenen Schmelzpeak nicht einfach. Auch T_{fm} ist kein gutes Maß für die Schmelztemperatur, da auch die größten vorliegenden Kristallite bei Polymeren üblicherweise weder groß noch perfekt sind. Die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur ist nur über mehrfaches Aufschmelzen und isothermes Kristallisieren bei verschiedenen Temperaturen möglich (siehe Spezialliteratur am Ende des Kapitels).

Zudem tritt bei Polymeren noch ein weiteres Problem auf: Die Eliminierung der Heizrate, d.h. Das Messen bei sehr kleinen Heizraten besitzt hier einen deutlichen Einfluß auf das Ergebnis. Polymere neigen häufig zur Rekristallisation, und langsame Heizraten begünstigen eine Rekristallisation oder eine Ausheilung nicht perfekter Kristalle. Will man den ursprünglichen Kristallisationszustand messen, sind kleine Heizraten daher ungeeignet. Dies bedeutet aber, dass eine Auftrennung der Effekte Heizrate und Größenverteilung bei Polymeren nicht oder nur sehr schwierig möglich ist.

Daher wird bei **Polymeren die Peaktemperatur T_{pm} bei einer definierten Heizrate** von 10 K/min als für das **Material charakteristische Temperatur** angegeben. Diese Temperatur wird in der Literatur leider auch häufig als Schmelztemperatur des Materials bezeichnet, auch wenn sie mit einer Schmelztemperatur im thermodynamischen Sinn nur wenig zu tun hat.

Die „experimentelle Schmelztemperatur“ hat jedoch auch Vorteile, sie stellt eine zusätzliche Charakterisierungsmöglichkeit der Materialeigenschaften dar: Während z.B. für Polyethylen die thermodynamische Schmelztemperatur (großer, perfekter Kristall) natürlich immer gleich ist, hängt die Peaktemperatur von der Größenverteilung der Kristallite und damit indirekt vom Verzweigungsgrad des Polyethylen ab. Mit der experimentellen Schmelztemperatur kann man also z.B. HDPE (High density polyethylen) von LDPE (low density polyethylen) unterscheiden, obwohl beide natürlich die gleiche thermodynamische Schmelztemperatur aufweisen.

Literatur zur Wärmeflusskalorimetrie (DSC):

- G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2te Aufl., Hanser, München (2003)
- A. Frick, C. Stern, „DSC-Prüfung in der Anwendung“, Hanser, München (2006)

III.5 Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Für den Einsatz von Materialien in Anwendungen müssen viele Eigenschaften, z.B. optische, elektrische und chemische Eigenschaften beachtet und optimiert werden. Auch die mechanische Eigenschaften sind von großer Bedeutung. Auch bei Alltagsgegenständen sind mechanische Eigenschaften wichtig, z.B. Festigkeit und Härte bei Plastiktüten, die Flexibilität bei Autoreifen oder Nylonstrümpfen oder das Fließverhalten bei Ketchup, Zahnpasta und Bodylotion.

Je nach ihrem Verhalten in der Wärme lassen sich Kunststoffe in Thermoplaste und Duroplaste (auch Duromere) einteilen [s.a. I.1 Klassifizierung polymerer Materialien, III.4 Thermische Eigenschaften von Polymeren]. Thermoplaste werden in der Wärme fließfähig und erstarren beim Abkühlen wieder. Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind die Duromere nach Verarbeitung stark vernetzt und dadurch weder schmelzbar noch löslich. Eine weitere Gruppe von polymeren Werkstoffen stellen die Elastomere dar. Sie bestehen aus - meist relativ schwach - vernetzten Makromolekülen. Dies ermöglicht den Elastomeren das typische kautschukelastische Verhalten, bei dem bei geringen Spannungen Dehnungen bis zu 600% erreichbar sind. Die Vernetzungen sind auch dafür verantwortlich, dass Elastomere beim Erhitzen bis kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht schmelzbar sind, wodurch sie sich von manchen ebenfalls elastischen Thermoplasten (z.B. Weich-PVC) unterscheiden.

Die Bestimmung der mechanischen Kenngrößen eines Polymeren dient zum einen dazu, dessen Anwendungseigenschaften und die Einsatzmöglichkeiten als Werkstoff festzustellen. Neben den Eigenschaften des fertigen Polymermaterials sind hierbei auch die Verarbeitungseigenschaften von hoher Bedeutung, z.B. die Viskosität in der Schmelze für Spritzgußmaterialien.

Die Untersuchungsmethoden unterteilen sich hier in zwei Gruppen: Die klassischen mechanischen Prüfmethode wie z.B. Zug-Dehnung-Versuche zur Bestimmung mechanischer Kenngrößen wie z.B. E-Modul, Härte, Schlagzähigkeit, zum anderen dynamisch-mechanische Messungen [s.a. III.5.3 Rheologie], die normalerweise zerstörungsfrei durchgeführt werden und neben der einfachen Bestimmung mechanischer Kenngrößen auch zusätzliche Informationen über Struktur und Aggregatzustand der untersuchten polymeren Materialien liefern.

III.5.1 Mechanische Materialprüfung - Zug-Dehnungs-Messungen

In diesem Kapitel wird auf das Verhalten von Polymeren bei nicht-oszillatorischer mechanischer Beanspruchung eingegangen. Beispiele hierfür sind Bestimmung der Härte, der und die Durchführung von Zug-Dehnungs-Versuchen, die hier im folgenden kurz vorgestellt werden soll.

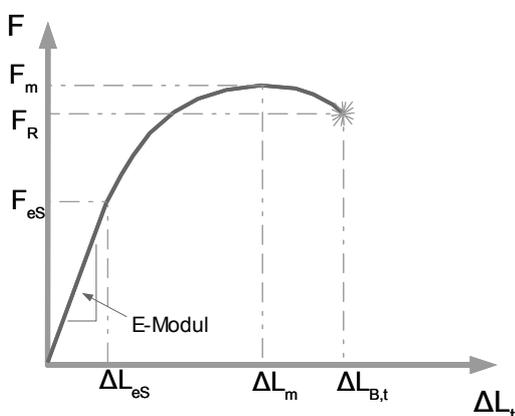


Abb. 36:
Schematischer Verlauf einer Zug-Dehnungs-Messung:
Linearer Zusammenhang bis zur Streckgrenzenkraft F_{eS} .
Bei weiterer Dehnung erreicht man die Maximalzugkraft F_m , danach tritt unter Kraftabfall auf F_R (Reißkraft) eine weitere Probenverlängerung auf, wonach die Probe bricht oder reißt.

Beim Zugversuch wirkt auf den Probenkörper der Ausgangslänge L_0 eine Zugkraft ein, die ihn mehr oder weniger stark der Länge nach dehnt, wobei eine Kontraktion des Querschnittes erfolgt. Registriert wird die totale aktuelle Länge L_t oder die totale Längenänderung $\Delta L_t = L_t - L_0$ sowie die erforderliche Kraft F , im allgemeinen bis zum Bruch der Probe. Abbildung 36 zeigt den typischen schematischen Verlauf einer derartigen Messung.

Um eine Unabhängigkeit von den Abmessungen der Proben zu erreichen, verwendet man sogenannte bezogene oder normalisierte Größen. Tabelle 9 führt die typischen Größen auf:

Tabelle 9: Normalisierte Größen bei Zugversuchen

Größe	Symbol	Zusammenhang
Probenausgangsquerschnitt	A_0	
Probenausgangslänge	L_0	
totale Probenlänge	L_t	
jeweiliger Probenquerschnitt	A	
Nennspannung	σ_N	= F / A_0
effektive Spannung	σ	= F / A
totale Dehnung	ϵ_t	= $(L_t - L_0) / L_0$
Dehnungsverhältnis	λ	= L_t / L_0

III.5.1.1 Zug-Dehnungs-Diagramm-Typen bei Polymeren

Mit einer Auftragung im Nennspannungsdiagramm (σ_N gegen ϵ_t), siehe Abbildung 37, kann man die in Tabelle 10 aufgeführten mechanische Kenngrößen bestimmen.

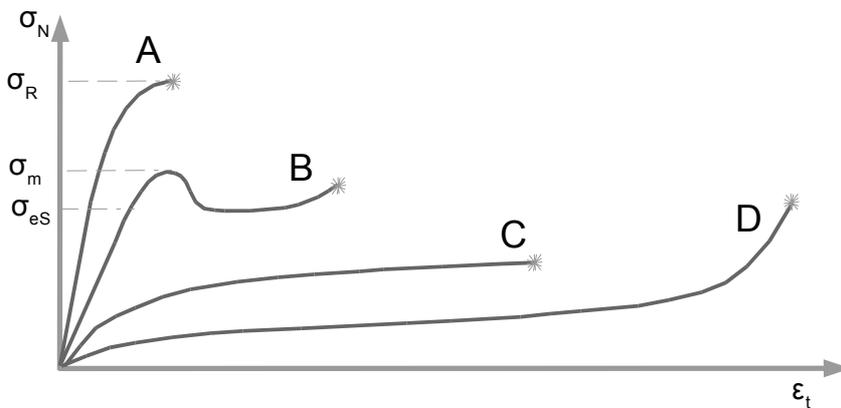


Abb. 37: Zug-Dehnungsdiagramm der wichtigsten vier Typen von Polymeren. Erläuterung zu den Typen A,B,C,D siehe Text.

Tabelle 10: Mechanische Kenngrößen von Polymeren

aus einen Zugversuch

Kenngröße	Symbol	Einheit	Bedeutung
Elastizitätsmodul	E	Pa N/mm ²	Widerstand des Materials gegen elastische Verformung
Streckgrenze	σ_{es}	N/mm ²	= F_{es}/A_0 , Werkstoffwiderstand gegen einsetzende plastische Verformung
Zugfestigkeit	σ_M	N/mm ²	= F_m/A_0 , Werkstoffwiderstand gegen beginnende Brucheinschnürung
Reißfestigkeit	σ_R	N/mm ²	= F_R/A_B , A_B Probenquerschnitt bei Bruch
Zugdehnung	ϵ_m	%	
Reißdehnung	ϵ_R	%	

Die Form des erhaltenen Nennspannungsdiagramm erlaubt es, zwischen steifen (energieelastischen), plastisch verformbaren (viskoelastischen) und gummiartigen (entropieelastischen)

Polymeren zu unterscheiden. In Abbildung (Abbildung 37) sind die wichtigsten Typen möglicher Nennspannungskurven dargestellt:

- Typ A: Die Messkurven dieser Stoffe verlaufen sehr steil und fast geradlinig und biegen beim Bruch nicht wesentlich ab. Diese Stoffe zeigen also – ähnlich wie die Metalle – selbst bei relativ hohen Zugkräften nur eine kleine Deformation. Zu ihnen zählen alle Duromere und hochfeste Fasern, aber auch einige harte Thermoplaste wie Polystyrol und Polymethylmethacrylat und sogar Elastomere (für $T \ll T_G$).
- Typ B: zu Beginn verhalten sich diese Materialien ganz ähnlich wie der Typ A, d.h. die Verformung bei steigender Kraft ist nur gering. Ab einem bestimmten Punkt (obere Fließgrenze) bleibt die Spannung aber konstant oder nimmt sogar ab; das Material beginnt zu fließen. Wenn sämtliche Makromoleküle durch den Fließvorgang neu orientiert wurden, steigt die Zugspannung wieder an, bis schließlich ein Bruch erfolgt. Zu dieser Gruppe zählen viele Thermoplaste wie z.B. Polyolefine, Polyamide und Poly(ethylenterephthalat). Die Glasübergangstemperatur dieser Polymere ist etwas höher als die Gebrauchstemperatur ($T < T_G$) oder ungefähr vergleichbar ($T \approx T_G$).
- Typ C: Diese Gruppe zeigt schon bei kleinen Zugkräften große Verformungen. Dies ist nur möglich, wenn $T > T_G$ ist und die Polymere große amorphe Bereiche aufweisen, die sich nur durch Umorientierung der gut beweglichen Polymerketten dehnen lassen. Zu dieser Gruppe gehören Thermoplaste und amorphe Polymere bei Gebrauchstemperaturen größer der Glasübergangstemperatur. Ein Beispiel ist z.B. low-density Polyethylen (LDPE), das bei Raumtemperatur ein derartiges Verhalten aufweist.
- Typ D: Bei dieser Gruppe erfordert die Verformung noch geringeren Kraftaufwand als bei Typ C. Bei sehr großen Dehnungen (häufig einige 100%) tritt jedoch wieder eine Versteifung des Materials ein. Diese Gruppe stellt den Spezialfall der Elastomere da. Hierbei handelt es sich um Polymere mit geringer Vernetzungsdichte und niedriger Glasübergangstemperatur. Durch die Vernetzung wird das Fließen des Materials unterbunden, so dass nach der Streckung durch Umorientierung der Widerstand wieder ansteigt.

Während Typ A und B auch bei anorganischen Werkstoffen und Metallen auftreten. Der zu überwindende Widerstand entsteht durch Bindungen der Ketten untereinander (Van-der Waals Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder bei Fasern direkte kovalente Bindungen). Man spricht hier auch von Energieelastizität, da bei der Dehnung die innere Energie des Systems verändert wird. Bei Typ C und vor allem bei Typ D liegt der Fall völlig anders: Hier wird bei der Dehnung die an sich frei beweglichen Ketten nur in eine neue, gestrecktere Konfiguration gebracht, hier ändert sich die Entropie und nicht die innere Energie. Dieses Verhalten tritt nur bei polymeren Werkstoffen auf und wird daher in einem gesonderten Kapitel (III.6 Kautschukelastizität) und in einem Versuch (V.17 Kautschukelastizität) ausführlich behandelt.

Literatur zur Mechanischen Materialprüfung:

- W. Hellerich, „Werkstoff-Führer Kunststoffe“, 9te Aufl., Hanser, München, Wien 2004
- A. Naranjo, „Plastics testing and characterization : industrial applications“, München, Hanser (2008)
- W. Grellmann [Hrsg.], „Kunststoffprüfung“, München; Wien, Hanser (2005)
- D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter, „Praktikum der Makromolekularen Stoffe“, Weinheim (1999)

III.5.1.2 Elastizitätsmodul

Eine sehr wichtige Größe ist der Elastizitätsmodul E , der den Werkstoffwiderstand gegen elastische Verformung darstellt und damit zusammen mit der Streckgrenze σ_{es} den Bereich der zerstörungsfreien Materialnutzbarkeit beschreibt.

Im elastischen Bereich gilt das Hook'sche Gesetz:

$$\sigma_N = E \cdot \epsilon \quad (III.5.1)$$

Demnach ist der Elastizitätsmodul die Steigung der Nennspannungskurve im elastischen Verformungsbereich unterhalb der Streckgrenze (s. Abbildung 36). Bei Nennspannungskurven ohne sichtbaren linearen Bereich (Abbildung 37, Typ D, manchmal Typ C) definiert man ein Anfangselastizitätsmodul E_0 durch die Steigung der Tangente im Nullpunkt der Nennspannungskurve.

Die Elastomere sind auch hier wieder ein Spezialfall. Zum einen ist der Elastizitätsmodul sehr klein, außerdem ist der lineare Bereich so klein, dass die Bestimmung der Anfangstangente kaum möglich ist. Hier hilft [s.a. III.6.4 Beschreibung realer Elastomere] das so genannte Neo-Hooksche Gesetz für Elastomere (λ = Dehnung):

$$\sigma_N = \frac{E}{3} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (III.5.2)$$

Mit diesem kann der Anfangsbereich ($1 < \lambda < 1.1$) der Nennspannungskurve eines Elastomeren beschrieben werden und so der Elastizitätsmodul ermittelt werden [s.a. V.17 Kautschukelastizität]. Typische Werte für die Elastizität sind in Tabelle 11 angegeben:

Tabelle 11: Elastizitätsmodul typischer Materialien in GPa (=kN/mm²):

Material	E-Modul	Material	E-Modul
Diamant	1000	Kohlefaserverstärkte Kunststoffe	120
Eisen	200	Kevlar (Aramid-Fasern)	60 - 130
Kohlefaser	190	Polystyrol	3 - 3,4
Spinnenfaden	60	Polycarbonat	2,3
Beton	27	Plexiglas (PMMA)	2,38
Bambus	20		
Oberschenkelknochen	17		
Haar	10		

III.5.2 Temperaturabhängigkeit mechanischer Kenngrößen

Selbstverständlich können Ergebnisse aus mechanischen Messungen an Polymeren nur miteinander verglichen werden, wenn sie bei der gleichen Temperatur erhalten wurden, denn die Stoffeigenschaften ändern sich durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung wesentlich. Eine bedeutende Rolle spielt hierbei auch die Struktur der polymeren Stoffe, d.h. handelt es sich um eng vernetzte Duroplaste oder um Thermoplaste verschieden hoher Kristallinität.

Als Beispiel ist in Abbildung 38 die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmodules von Thermoplasten als Funktion des Kristallinitätsgrades qualitativ dargestellt (das 100% kristalline Polymere ist nur zum Vergleich eingezeichnet und existiert in der Realität natürlich nicht). Folgende Punkte sind typisch, auch für reale Diagramme: Der Schmelzübergang ist steiler und meist höher als der Glasübergang. Auch unvernetzte Polymere können nach dem Glaspunkt, d.h. in der Schmelze, ein als „Rubberplateau“ bezeichnetes Plateau im Elastizitätsmodul aufweisen. Voraussetzung ist hierfür eine ausreichende Kettenlänge oder Molgewicht („Entanglement-Molecular Weight“), das Verschlaufungen der Ketten untereinander ermöglicht und so ein elastisches Verhalten wie bei einem vernetzten Polymer ermöglicht.

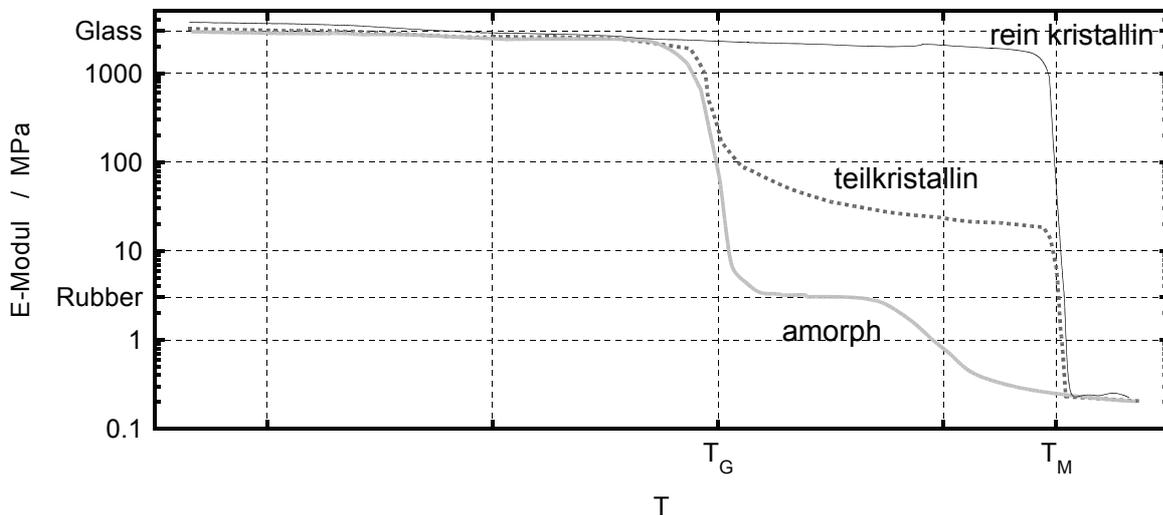


Abb. 38: Schematische Temperaturabhängigkeit des E-Moduls typischer Thermoplaste. T_G =Glastemperatur; T_M =Schmelztemperatur der Kristallite.

Abbildung 38 enthält die Angabe bestimmter Module für ein glasartig erstarrtes Polymer und ein Polymer im „Rubber-Plateau“. Die in Abbildung 38 genannten Werte sind typisch für viele unvernetzte, thermoplastische Polymere. Als ungefähre Orientierung für typische Werte kann man sich also merken:

- E-Modul glasartiges, amorphes Polymer: $3 \cdot 10^9$ Pa (3 GPa)
- E-Modul unvernetztes Polymer im „Rubber-Plateau“: $3 \cdot 10^6$ Pa (3 MPa)

III.5.3 Rheologie

Der Begriff „Rheologie“ wurde im Jahre 1920 von Bingham geprägt und beschreibt die Lehre des Fließ- und Deformationsverhalten von Stoffen unter dem Einfluss äußerer Kräfte. Das Wort Rheologie leitet sich aus dem griechischen Wort rheos=fließen ab. Wie ein Stoff auf eine bestimmte Deformation reagiert, wie man diese Reaktion beschreiben, erklären und messen kann, das sind Fragen der Rheologie. Die Rheologie hat sich als Standardmethode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von polymeren Materialien und Schmelzen etabliert.

III.5.3.1 Lineare und nichtlineare Rheologie

Rheologische Charakterisierungen, z.B. durch oszillatorische Scherrheologie, werden normalerweise im linearen Bereich durchgeführt, in dem keine dauerhafte Beeinflussung des Materials stattfindet und Verformungen sich elastisch verhalten und vollständig zurückbilden. Im Zugversuch (Abbildung 36) entspricht dies dem linearen Bereich der Nennspannungskurve unterhalb der Streckgrenze.

Im Forschungsbereich wird jedoch auch die nichtlineare Rheologie verwendet, in der man bewusst den nichtlinearen Bereich verwendet, um Informationen zu erhalten, die im linearen Bereich nicht oder nur sehr aufwendig zu erhalten sind. Ein Beispiel für solche Informationen sind Langkettenverzweigungen in Polymeren, deren Detektion in der linearen Rheologie sehr komplex ist, in der nichtlinearen Rheologie jedoch deutliche Effekte zeigen. In unserem Arbeitskreis wurde die Methode der Fouriertransformationsrheologie (**FT-Rheologie**) entwickelt, die eine besonders empfindliche Variante der nichtlinearen Rheologie darstellt.

Die Darstellungen im folgenden werden sich jedoch auf die lineare Rheologie beschränken, da hier die Standardcharakterisierung von Polymeren stattfindet.

III.5.3.2 Rheologische Methoden

Es gibt viele verschiedene Variationen von rheologischen Experimenten. Auch die einfachen mechanischen Prüfverfahren (z.B. Zugspannung oder Härteprüfung) die Materialien auf Zugbelastung oder Druckbelastung bis hin zu materialverformenden Kräften testen, zählen im weiteren Sinne zur Rheologie. Daneben gibt es auch oszillatorisch arbeitende Verfahren (DMTA, Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse), die auf oszillatorisch angebrachter Zug- oder Druckbelastung im linearen Bereich, d.h. ohne Beeinflussung des Materials, basieren.

Bei den üblicherweise als Rheometer bezeichneten Geräten handelt es sich normalerweise um Scherrheometer, d.h. das Material wird einer Scherbelastung ausgesetzt. Die Scherung kann jedoch auf verschiedene Weise erzeugt werden: Beim Kapillarrheometer entsteht die Scherung beim Durchfließen einer Kapillare unter Druck, hiermit können extrem hohe Scherraten erzielt werden. Bei den klassischen Rheometern wird die Scherung durch zwei Geometrien (z.B. parallele Platten) ober- und unterhalb des Materials aufgebracht. Mit diesen Rheometern sind ebenfalls verschiedene Typen von Versuchen möglich: Zum einen die stationäre Scherrheologie, bei der das Material einer konstanten Schergeschwindigkeit ausgesetzt wird, zum anderen die instationäre Scherrheologie, die als Relaxationsversuch, Kriechversuch oder als oszillierende Scherrheologie durchgeführt werden kann. Daneben gibt es auch noch dehnerrheologische Versuchsaufbauten, die die Dehnungsabhängigkeit von polymeren Materialien oder sogar von viskosen Flüssigkeiten untersuchen.

III.5.3.3 Grundlagen der Rheologie

Zunächst werden [Kap. III.5.3.3.a] die wichtigsten Variablen und einfachen Konzepte mechanischer Abhängigkeiten vorgestellt, wie sie in einer Reihe von Lehrbüchern der Mechanik [1,2] beschrieben werden. Zusätzlich wird der Stresstensor eingeführt. Eine Einführung in die Tensorrechnung innerhalb der Rheologie umfasst normalerweise einige Kapitel in Lehrbüchern [z. B. 3]. Für eine allgemeine Beschreibung der mechanischen Eigenschaften, wie man sie in Büchern über nicht lineare Strömung [4] oder speziell zur Rheologie von Polymeren [5,6,7] findet, ist die Tensorrechnung jedoch notwendig.

Das nächste Kapitel [Kap. III.5.3.3.b] beschreibt die Grundlagen der oszillatorischen Rheologie, wie man sie in verschiedenen Lehrbüchern finden kann [8,9,10]. In Kapitel [Kap. III.5.3.3.c] wird der Experimentelle Aufbau und die Grundlagen der Probenvorbereitung und Behandlung dargestellt.

The following chapters are written in English to become accustomed to the technical terms in English language, an important point bearing in mind that literature is published in English. One aspect is the necessary technical vocabulary. Therefore we start with a table of the important technical terms in German and English language.

Tabelle 12: technical terms in rheology in German and English.

E	E-Modul	Young's modulus
G	Schermodul	shear modulus
G'	Speichermodul	storage modulus
G''	Verlustmodul	loss modulus
G' _P	Plateau-Modul	plateau modulus
M _e	Verzweigungs-Molekulargewicht	entanglement molecular weight
M _n	Molekulargewicht	(number) molecular weight
T _{VF}	Vogel-Fulcher Temperatur	Vogel-Fulcher temperature
E _a	Aktivierungsenergie	activation energy
σ	Spannung	stress
τ	Schubspannung	shear stress
ε	Dehnung	strain
γ	Scherdehnung	shear strain
γ̇	Scherrate	strain rate
λ	Relaxationszeit	relaxation time
η	Viskosität	viscosity
η*	Komplexe Viskosität	complex viscosity
η'	dynamische Viskosität	dynamic viscosity
η''	elastische Viskosität	elastic viscosity
η ₀	Null-Scherviskosität	zero shear viscosity

III.5.3.3.a Mechanical Properties of Materials

a.1 Basic ideas about mechanical bodies

In mechanical experiments it is observed, that any body deforms under an applied stress or vice versa (i.e. see [1]). The mechanical response of the body is dependent on its material properties.

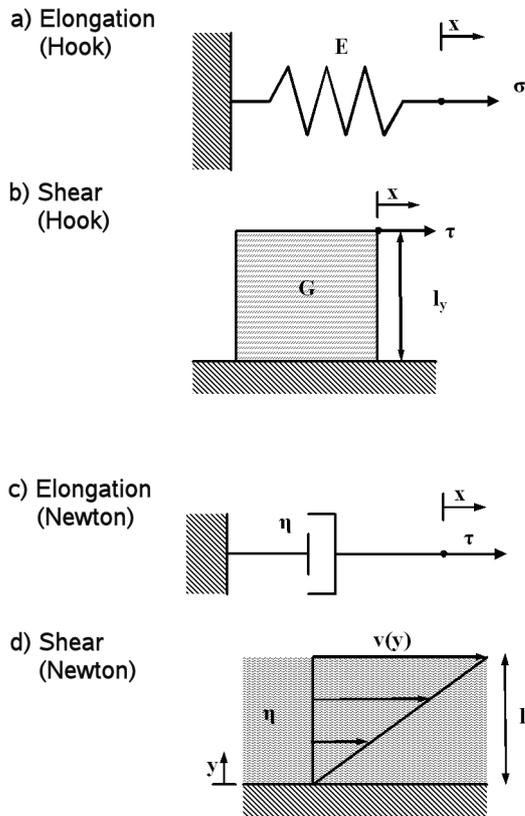


fig. 39:
Mechanical models as representation
of the eqs (III.5.3), (III.5.5) and (III.5.6).

For an ideal elastic body, like a spring (see fig. 39), the mechanical properties of a material are defined by the ratio of the *stress* σ and *strain* ϵ . In the most common case the Hook's law for tension is used

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (III.5.3)$$

The strain is defined as the ratio between *deformation* Δx and a characteristic length scale l_x ,

$$\epsilon := \frac{\Delta X}{l_x} \quad (III.5.4)$$

In eq. (III.5.3) E is named the Young's modulus and in the most simple case it is a material dependent constant. The main assumptions for eq. (III.5.4) are that the material is isotrop, simple and that the deformation is only in one direction (uniaxial).

Another relation exists which is commonly used for the relation between shear stress and shear strain. If a shear strain

$$\gamma := \frac{\Delta X}{l_y} \quad (III.5.5)$$

is applied on a body, as shown in fig. 39b, the Hook's law for shear is used

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (III.5.6)$$

In eq. (III.5.6) τ is the *shear stress* and G is the *shear modulus*. Both cases of the Hook's law give a proportional relation between the stress and the strain. But they are only valid for simple materials under uniaxial stress or shear.

For viscous bodies a further important equation exists; the Newton's law for liquids

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{III.5.7})$$

The Newton's law is used to simulate simple shear flows, as in fig. 39d. In the mechanical modeling it represents the dash pot element, as seen in fig. 39c.

a.2 The stress tensor

The previous sec showed, that stress and strain are connected via a material dependent constant. For an investigation of the material behavior a definition of stress is needed. The stress is defined as the force F applied on the surface A of a body. So,

$$\sigma = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{F}{A} = \frac{\partial F}{\partial A} \quad (\text{III.5.8})$$

For simple materials and uniaxial tension or deformation the equations from sec. III.5.3.3.a1 will be sufficient for calculations. For the description of more dimensional load states or complex materials, i.e. anisotrop materials the eqs. (III.5.3, III.5.7) have to be written in *tensor notation*.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (\text{III.5.9})$$

For the definition of the indices in eq.III.5.9 and in the following see fig. 40.

The stress tensor can be separated in a *hydrostatic pressure* p (a scalar) and the *frictional pressure* components P_{ij}

$$\sigma_{ij} = p \cdot \delta_{ij} + P_{ij} \quad (\text{III.5.10})$$

The *hydrostatic pressure* is expressed through the elements of the main diagonal by using the *Einstein notation* (automatic summation over double existing indices) common in theoretical mechanics

$$p = \frac{1}{3} \sigma_{ii} \quad (\text{III.5.11})$$

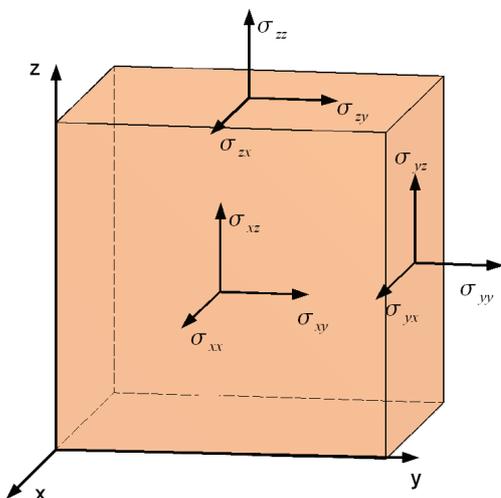


fig. 40:
Direction of the different stress components at a quadratic mechanical body. The first index names the normal direction of the surface the stress or strain is on and the second index names the direction the stress or strain is working

The nine components of the stress tensor σ_{ij} , in eq. III.5.9 have the form of

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (III.5.12)$$

and the strain components are

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \epsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (III.5.13)$$

The elements of the main diagonal of the stress tensor are the so called *normal-stresses* and they represent the stresses in the normal directions. The elements on the *secondary diagonals* are called *shear stress* and it is frequently used to write i.e. τ_{xy} instead of σ_{xy} . Due to the invariance of *angular momentum* the stress tensor is in general symmetric,

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (III.5.14)$$

With eq. (III.5.14) the number of invariant components of σ_{ij} is reduced from nine to six. For the strain tensors similar statements are used. The elements on the principal diagonal are called *strain* ϵ , while the components of the secondary diagonals are used to be called *shear strain* γ . The strain tensor is symmetric.

The components of $\mathbf{C} := C_{ijkl}$ are in the simplest case constants. But generally these components can be functions of i.e. temperature T , deformation history t^* , shear rate $\dot{\gamma}$ g ...etc.

$$\mathbf{C} = \hat{\mathbf{C}}(T, t^*, \dot{\gamma}, \omega, \dots) \quad (III.5.15)$$

Example 1: viscose and viscoelastic material under shear stress

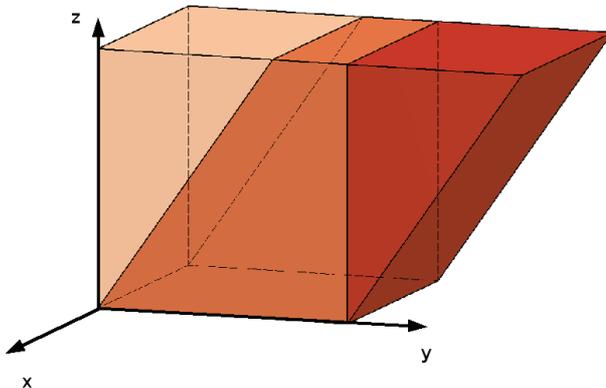


fig. 41:
Shear experiment of a rectangular body. Shear is applied in y -direction along the upper surface of the body parallel to the xy -plane.

Under the shear experiment shown in fig. 41 the stress tensor of an ideal viscose material looks like

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{III.5.16}$$

The stress tensor of an ideal viscoelastic material looks like

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \tag{III.5.17}$$

a.3 Model rheology

In sec. III.5.3.3.a.1 two of the basic models of material behavior were defined, the Hook body in eq. (III.5.6) and the Newton body in eq. (III.5.7). In the engineering mechanics simple elements as springs, dash pots and their combinations are used to describe the behavior of materials.

The serial connection of a Hook and a *Newton body* is called a *Maxwell element* (see fig. 42a). By this the behaviour of *viscoelastic bodies*, like polymer melts, as long as the are in the so called *linear regime*, is described.

By using several *Maxwell models* in a parallel array (see fig. 42b) the response of even more complex viscoelastic bodies can be predicted.

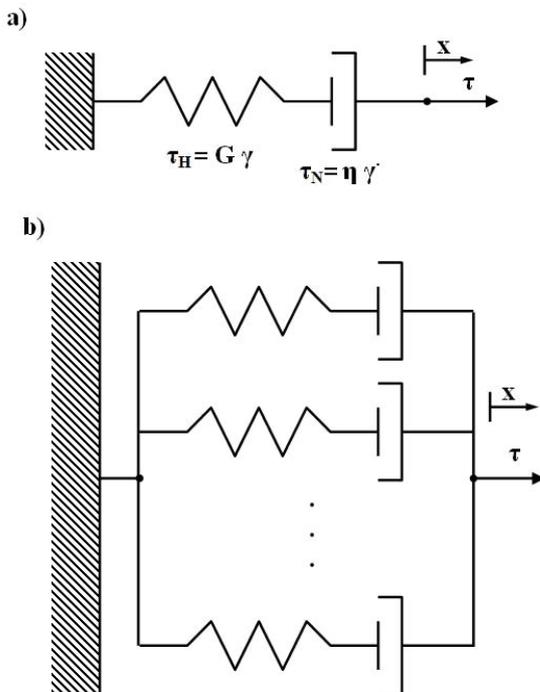


fig. 42:
a) the single Maxwell model and b) the multi mode Maxwell model.

For a Maxwell element the stress in both of its components is the same

$$\tau_H = \tau_N \tag{III.5.18}$$

While the strain γ and so the strain rate $\dot{\gamma}$ is the sum of the strain or strain rate of both components

$$\gamma = \gamma_H + \gamma_N \quad (III.5.19)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}_H + \dot{\gamma}_N \quad (III.5.20)$$

The differential equation for Maxwell element is deduced from eq. (III.5.20)

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (III.5.21)$$

$$\eta \dot{\gamma} = \lambda \dot{\tau} + \tau \quad (III.5.22)$$

In eq. (III.5.22) the relation

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad (III.5.23)$$

for the relaxation time λ was used.

From eq. (III.5.22) a *relaxation function* $G(t)$ can be derived by assuming a step-strain experiment, which defines a *initial strain*

$$\gamma = \gamma_0 \quad (III.5.24)$$

and a *strain rate*

$$\dot{\gamma} = 0, \quad \forall t > 0 \quad (III.5.25)$$

With eq. (III.5.25) the differential equation eq. (III.5.22) simplifies to

$$0 = \lambda \dot{\tau} + \tau \quad (III.5.26)$$

This is an *ordinary differential equation* (ODE) of the first order and can be solved via an *exponential ansatz* for the stress

$$\tau(t) = C \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (III.5.27)$$

The constant C in the *ansatz function* eq. (III.5.27) can be determined by using the initial condition given in eq. (III.5.24).

In the first instant ($t = 0$) just the *Hook element* (see eq. (III.5.6)) is responsible for the response. Thus,

$$C = G \gamma \quad (III.5.28)$$

With eq. (III.5.26) and the value for C from eq. (III.5.28) the relaxation function

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} = G \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (III.5.29)$$

III.5.3.3.b Oscillatory shear

One important small angle strain experiment is the excitation of a sample via oscillating strain

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (III.5.30)$$

The stress τ of the system is the response of the deformation and will be measured. For the linear regime the stress will have the same frequency as the strain but will have a phase shift δ , so

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (III.5.31)$$

The stress can be decomposed in an *in-phase* τ' and *out-of-phase* τ'' part. Defining τ_0 as the amplitude of the stress oscillations, the stress can be written as

$$\begin{aligned} \tau &= \tau' + \tau'' \\ &= \tau_0' \sin(\omega t) + \tau_0'' \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (III.5.32)$$

Another important rheological measure is the loss angle δ , or being more precise the $\tan \delta$, that is obtained from the basic definition of the stress in eq. (III.5.31) and the its decomposition in eq. (III.5.32). With the angle sum

$$\tau = \underbrace{\tau_0 \cos \delta}_{=const.=\tau_0'} \sin \omega t + \underbrace{\tau_0 \sin \delta}_{=const.=\tau_0''} \cos \omega t \quad (III.5.33)$$

Using eq. (III.5.33) $\tan \delta$ is expressed by the ratio of τ_0' and τ_0'' . Thus,

$$\begin{aligned} \frac{\tau_0''}{\tau_0'} &= \frac{\tau_0 \sin \delta}{\tau_0 \cos \delta} \\ &= \tan \delta \end{aligned} \quad (III.5.34)$$

Via the stress-strain relation from eq. (III.5.6) the *dynamic moduli* $G' = \tau_0'/\gamma_0$, the *elastic* or *storage modulus*, and $G'' = \tau_0''/\gamma_0$ the *viscous* or *loss modulus*, are introduced. With the dynamic moduli the eq. (III.5.34) can be written in its most frequently used form

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (III.5.35)$$

The advantage of eq. (III.5.35) is that the value of $\tan \delta$ is less sensible on errors of G' and G'' than the dynamic moduli by its own.

Another important quantity for fluids is the viscosity. In case of the oscillatory shear experiment a *complex viscosity* can be defined in analogy to an *G-module*:

$$\eta^* \equiv \eta' + i\eta'' \quad (III.5.36)$$

In eq. (III.5.36) the complex viscosity is decomposed into the *dynamic viscosity*

$$\eta' = \frac{\tau_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (III.5.37)$$

and a *elastic part*

$$\eta'' = \frac{\tau_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (III.5.38)$$

In eq. (III.5.37) and (III.5.38) $\dot{\gamma}_0$ is the amplitude of the *strain rate*. For small strain, the strain rate $\dot{\gamma}$ is simply the time derivative of the strain (see eq. (III.5.20)). Thus,

$$\dot{\gamma} = \underbrace{\gamma_0 \omega}_{=\dot{\gamma}_0} \cos \omega t \quad (III.5.39)$$

In fig. 43 is plotted the oscillating strain, the resulting stress and strain rate.

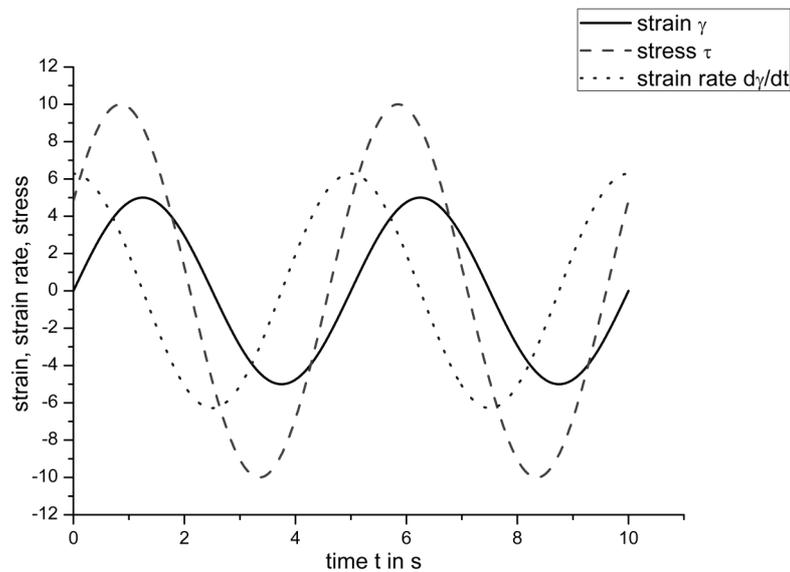


Abb. 43:
Sinusoidal oscillating shear strain (—), the resulting shear stress (---) and the shear rate (···) for a viscoelastic material.

Example 2: Maxwell element under oscillatory shear

We assume an oscillatory excitation of a Maxwell element as defined in eq. (III.5.30). This time the complex notation is used and the eq. (III.5.30), (III.5.31) and (III.5.39) are restated to

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (III.5.40)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{i\omega t + \delta} \quad (III.5.41)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 i\omega \cdot e^{i\omega t} \quad (III.5.42)$$

Substituting the strain rate and the stress in eq. (III.5.22) by eq. (III.5.41) and (III.5.42) gives

$$\eta \dot{\gamma}(t) = \lambda i\omega \tau(t) + \tau(t) \quad (III.5.43)$$

The complex modulus $G^*(\omega)$ is defined as

$$G^*(\omega) = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (III.5.44)$$

Reordering eq. (III.5.43) and substituting eq. (III.5.44) eq. (III.5.43) is reformulated using the conjugated complex of $(i\lambda\omega + 1)$ to

$$G^*(\omega) = G \cdot \frac{i\lambda\omega + \lambda^2\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2} \quad (III.5.45)$$

The complex modulus, as every complex number, can be splitted in real part $G' = \text{Re}\{G^*(\omega)\}$ and imaginary part $G'' = \text{Im}\{G^*(\omega)\}$.

$$G^*(\omega) = \underbrace{G \cdot \frac{\lambda^2\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2}}_{= G'} + i \underbrace{G \cdot \frac{\lambda\omega}{1 + \lambda^2\omega^2}}_{= G''} \quad (III.5.46)$$

b.1 Time-Temperature-Superposition (TTS)

Standard rheological instruments typically have a frequency range of 3 to 4 decades due to the fact that this is a mechanical device. For a complete characterization of the material behavior of polymer melts a frequency range of about 10 decades is often needed.

This frequency range can not be measured in one single measurement, but it is possible to shift the results of several measurements at different temperatures to gain a *master-curve*, which shows the characteristic behavior of a polymer melt at a certain *reference temperature* for a wider frequency range. To obtain a *master curve* the data at different temperatures is multiplied with specific shift factors a_T , which can be calculated via the *WLF-equation* (*Williams-Landel-Ferry*).

The *WLF-equation* can be derived by starting from the basic expression for the temperature dependence of the viscosity of a liquid,

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R(T-T_{VF})}} \quad (III.5.47)$$

T is the variable temperature and T_{VF} is the *Vogel-Fulcher temperature*. With the Newtons law from eq. (III.5.7) and the strain rate from eq. (III.5.39) the stress is a function of strain and frequency $\tau_0 = \eta \dot{\gamma}_0 \Rightarrow \tau_0 = \eta \gamma_0 \omega$. For two measurements at different temperatures T_1 and T_2 a ratio of the viscosity is formed like

$$\frac{\eta_1(T_1)}{\eta_2(T_2)} \equiv \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \quad (III.5.48)$$

Further it is assumed that the viscosity ratio in eq. (III.5.48) is described by

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = f \cdot \eta_1(T_1) \quad (III.5.49)$$

with *fraction free volumen* f . The eq. (III.5.47) and (III.5.48) are inserted in eq. (III.5.49) to derive

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = f \cdot e^{\frac{E_a}{R(T-T_{VF})}} \quad (III.5.50)$$

By taking the common logarithm of the expression from eq. (III.5.50) is almost the *WLF-equation*

$$\log \frac{\omega_2}{\omega_1} = \log(f \eta_0) + \frac{E_a}{R(T-T_{VF})} \log(e) \quad (III.5.51)$$

Three definitions are further introduced

$$\frac{E_a}{R} \log(e) \equiv C_1 \cdot C_2 \quad (III.5.52)$$

$$T_{VF} \equiv T_2 - C_2 \quad (III.5.53)$$

$$C_1 \equiv \log(f \eta_0) \quad (III.5.54)$$

C_1 and C_2 are constants which depend on the choice of T_2 . If $T_2 = T_G$ (glass-temperature) then typical values for most linear, monodisperse, amorphous homopolymers are $C_1 = 17.4$ and $C_2 = 51.6K$. These values are called *universal values* and give in the most cases a good prediction of the behavior of the studied polymer melt. So finally the *WLF-equation* is derived

$$\log \frac{\omega_2}{\omega_1} = \log(a_T) = \frac{-C_1(T_1 - T_2)}{C_2 + (T_1 - T_2)} \quad (\text{III.5.55})$$

For the generation of a *master-curve* via the *WLF-equation* it is important that the relaxation processes of the polymer melt have the same temperature dependence.

The *generalized Maxwell-model* (compare fig. 42b) implies the influence of the temperature on the dynamic moduli and introduces the *relaxation times* λ_i . A change in temperature will affect the prefactor $\rho RT/M_e$ and the molecular relaxation time λ_i . The storage modulus is described for T_1 and T_2 by

$$G'(\omega)_1 = \frac{\rho_1 R T_1}{M_e} \sum g_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2(T_1)}{1 + \omega^2 \lambda_i^2(T_1)} \quad (\text{III.5.56})$$

$$G'(\omega)_2 = \frac{\rho_2 R T_2}{M_e} \sum g_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2(T_2)}{1 + \omega^2 \lambda_i^2(T_2)} \quad (\text{III.5.57})$$

For comparing the *relaxation functions* at different temperatures the prefactors have to be equal. For this purpose one temperature (e.g. T_1) is chosen as reference temperature. With eq. (III.5.56) and (III.5.57) it is obtained, that

$$G'(\omega)_{\text{ref}} = G'(\omega)_2 \frac{\rho_1 T_1}{\rho_2 T_2} \sum g_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2(T_2)}{1 + \omega^2 \lambda_i^2(T_2)} \quad (\text{III.5.58})$$

By this the *shift factor* can be described by the *relaxation time* as

$$a_T = \frac{\lambda(T_2)}{\lambda(T_1)} \quad (\text{III.5.59})$$

b.2 Polymer Melts under Oscillatory Shear

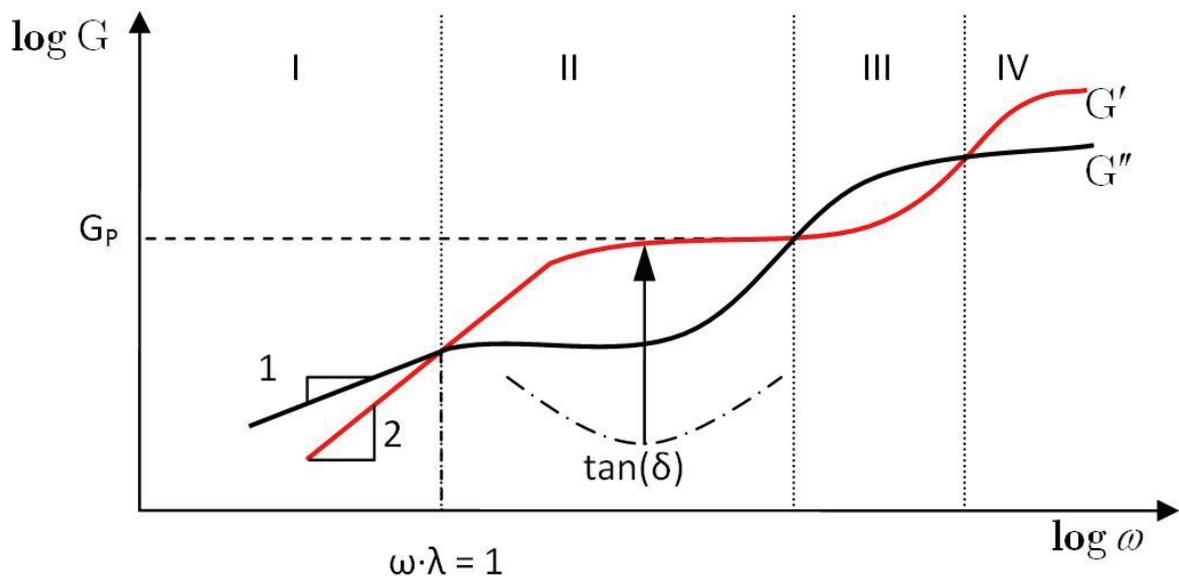


fig. 44: Typical shape for $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ for a monodisperse linear homopolymer melt. The four different zones are separated by the vertical dotted lines.

A monodisperse linear homo polymer melt the *master-curve* looks like fig. 44. The curve can be divided in four zones which show different material behavior. The Zone I is mathematically described by the Maxwell-model (eq.(III.5.46)).

In the logarithmic plot the slope of $G'(\omega)$ has to be 2 and the slope of $G''(\omega)$ has to be 1. This is deduced from the proportionality of $G'(\omega)$ and of $G''(\omega)$ to ω . In eq. (III.5.46) it can be seen that for values of $\omega \cdot \lambda < 1$ of $G'(\omega) \propto \omega^2$ and $G''(\omega) \propto \omega$. The elastic and the viscous module cross each other at a value of $\omega \cdot \lambda = 1$. This is the upper limit for the first zone.

In the second zone the response is dominated by the elastic part $G'(\omega)$. In addition to this the $\tan\delta$ has its minimum, which corresponds to a first plateau reached by G' . This plateau is called *Rubber plateau* G'_p .

With G'_p the *entanglement molecular weight* M_e can be calculated with

$$M_e = \frac{\rho RT}{G'_p} \quad (\text{III.5.60})$$

As *De Gennes (1971)* showed, the viscosity for a linear amorphous, monodisperse homo-polymer is proportional to the third power of the *molecular weight* M_n .

$$\eta \propto M_n^3 \quad (\text{III.5.61})$$

From eq. (III.5.23) it arises that also the relaxation time at low frequencies is proportional to the molecular weight, $\lambda \propto M_n^3$, because the elastic plateau $G' \neq \hat{G}'(M_n)$ and $\lambda = \eta/G$. In experiments it was found, that $\eta \propto$ varies typically with $\eta \propto M^{3.4}$ or even higher exponents.

From this a shift in the molecular weight will shift the plateau, but it will not affect its value G'_p . In the third zone the influence of the viscous modulus $G''(\omega)$ on the mechanical response begins to be dominating. Both $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ have a strong increase. This zone is mainly a transition region to the glass plateau.

The glass plateau from zone four is difficult to obtain it in measurements, because it is in the range of high frequencies, high modules and consequently high torque.

III.5.3.3.c Rheometry with the rotational Rheometer

For shear strain experiments in rotational rheometers a sample disc is placed between two geometries. There are two types of basic plate geometries for the rotational rheometers, **plate-plate geometries** and **cone-plate geometries**, both consisting of a lower plate and an upper plate or cone, respectively.

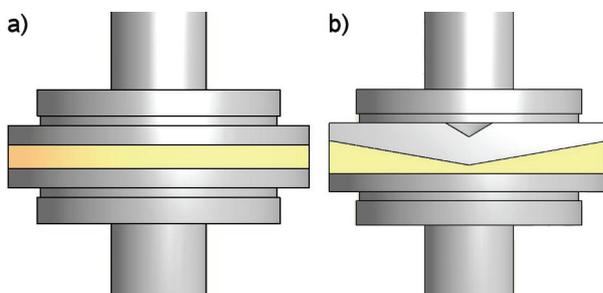


fig. 45: Typical geometries for rotational rheologie: a) plate-plate and b) cone-plate.

The lower geometry applies the deformation on the sample, while the upper geometry is measuring the response of the sample. The advantage of a **cone-plate** geometry is the homogeneous flow field and the lower amount of sample. The advantage of a **plate-plate** geometry is its easy sample preparation and the simple construction of the geometries.

For maximum reproducibility of the measurements the loading of the sample is of main importance. For best results the free boundary has to be straight, as seen in fig. 46a, and never curved as fig. 46b shows. The measurement uncertainty ΔM caused by a not proper loading can be estimated as

$$\Delta M = \frac{\eta_T - \eta_{App}}{\eta_T} = 1 - \frac{(R - \Delta r)^4}{R^4} \quad (III.5.62)$$

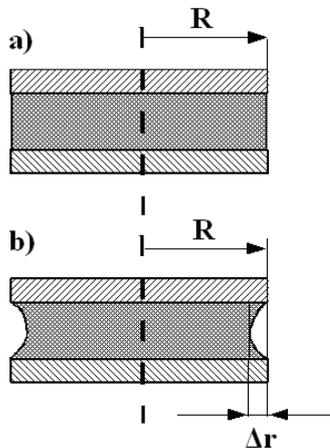


Abb. 46:
Loading of a sample disc in a rotational rheometer. a) correct loading and b) incorrect loading.

The *true viscosity* is η_T and the *apparent viscosity* is η_{app} . The geometrical parameters are explained in fig. 46. The difference between *true* and *apparent viscosity* is $\Delta\eta$. With the *viscosity difference* eq. (III.5.62) can be reshaped to

$$\Delta\eta = \Delta M \cdot \eta_T \quad (III.5.63)$$

Example 3: Measurement uncertainty

For a sample with an radius of $R = 10\text{mm}$ a cavity of $\Delta r = 0.1\text{mm}$ is assumed. This results in a measurement uncertainty of $\Delta M = 0.04$, so about 4%.

For the same sample size a cavity of $\Delta r = 1\text{mm}$ is assumed this gives a measurement uncertainty of $\Delta M = 0.34$, so already 34%.

c.1 Basic equations for rotational rheometry

The basic relation for the *shear-stress*, *strain rate*, *shear strain* and the *viscosity* are listed below, in the manner how they are useful for the rotational rheometer.

Shear stress:

$$\tau = T \cdot A \quad (III.5.64)$$

for an increasing *shear stress factor* A the size of the geometry is decreasing like $A = 2/(\pi R^3)$ for a *plate-plate* geometry. T is the *torque*.

Strain rate:

$$\dot{\gamma} = \Omega \cdot M \quad (III.5.65)$$

for increasing shear stress factor M the size of the plate to plate distance is decreasing like $M = R/h$. The *angular velocity* Ω is related to the revolutions per minute n_R of the motor of the rheometer, like $\Omega = 2\pi n_R / 60$.

Shear strain:

$$\gamma = M \cdot \phi \quad (III.5.66)$$

in this equation the angle is given in rad.

Viscosity:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (III.5.67)$$

this equation is just usable for Newtonian fluids.

For plate-plate geometry's the shear rate is a function of the radius, so $\dot{\gamma} = \hat{\dot{\gamma}}(r)$. The RT20 Rheometer can be used in the *controlled stress* (CS) or *controlled deformation* (CD) mode.

c.2 Sample Preparation

The beeded sample disc of polymer melts is usually prepared in a *hot press*. The sample preparation has to be done with care, because the quality of the measurement is strongly reliable for the quality of the measured data. Important points are

1. exclude impurities also during preparation,
2. air bubbles,
3. oxidation and degradation
4. sample size (thickness).

Point 1 is most easily obeyed by working in proper manner, as assumed in a lab. For point 2 the sample has to be heated above its melting point T_m . Also the pressure has to be sufficient high. The additional use of a vacuum pump helps to remove gas out of the die and it prevents the sample from oxidation and degradation (point 3). The sample thickness (point 4) is a mater of calculation. Sample discs are commonly about 1mm thick, but it is more important that the sample thickness is known and constant for several measurements.

III.5.3.4 Rheologische Charakterisierung eines Thermoplasten

In diesem Kapitel soll anhand einer unvernetzten Polystyrolprobe die rheologische Charakterisierung von Thermoplasten unter Verwendung des „Time-Temperature-Superposition“-Prinzip (TTS) vorgeführt werden und die aus einer derartigen Messung zu gewinnenden Information kurz vorgestellt werden.

Die hier vorgestellten Messungen erfolgten mittels des Haake Rotovisco® RT-20 Rheometers der Firma ThermoFisher. An diesem Gerät wird auch der Praktikumsversuch [V.16 *Rheologische Charakterisierung*] durchgeführt. Insgesamt wurden drei anionisch hergestellte Modellpolymere mit 100.000, 220.000 und 330.000 g/mol (PS100, PS220, PS330) untersucht.

III.5.3.4.a Bestimmung des linearen Bereiches

Zunächst wird durch den „amplitude sweep“ der lineare viskoelastische Bereich (LVE) der Probe erfasst, um so ein geeignetes τ für den folgenden „frequency sweep“ zu erhalten.

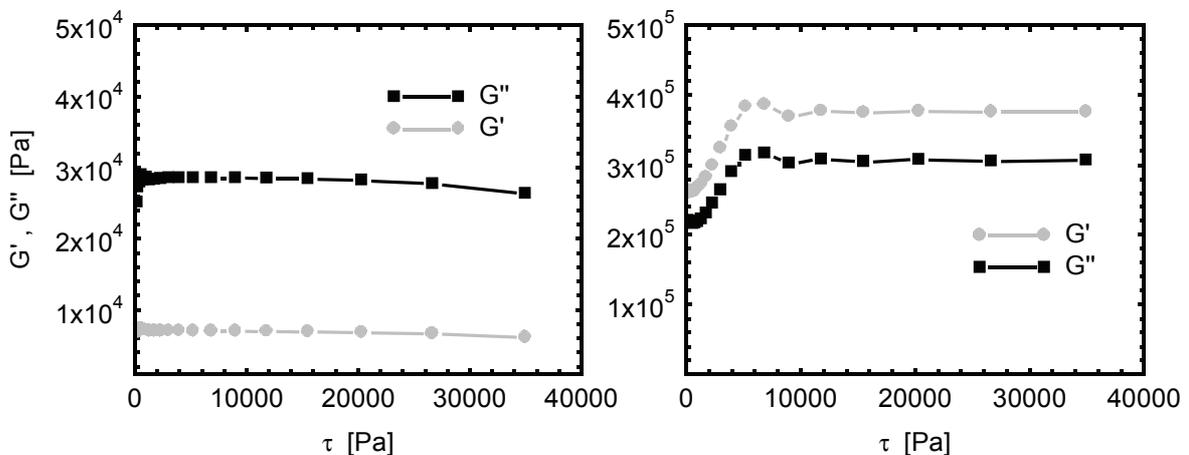


Abb. 47: Amplituden-Sweep PS100 mit $T=175^\circ\text{C}$ (links) bzw 130°C (rechts); $\tau = 0,1-3,5 \cdot 10^4$ Pa; $f = 1,0$ Hz.

Abbildung 47 zeigt einen Amplitudensweep für ein anionische hergestelltes Polystyrol mit 100.000 g/mol Molekulargewicht. Der aus den Messungen erhaltene lineare viskoelastische Bereich liegt bei den Polystyrol-Proben zwischen 3000 Pa und 20.000 Pa.

III.5.3.4.b Frequenzabhängige Messung als Funktion der Temperatur

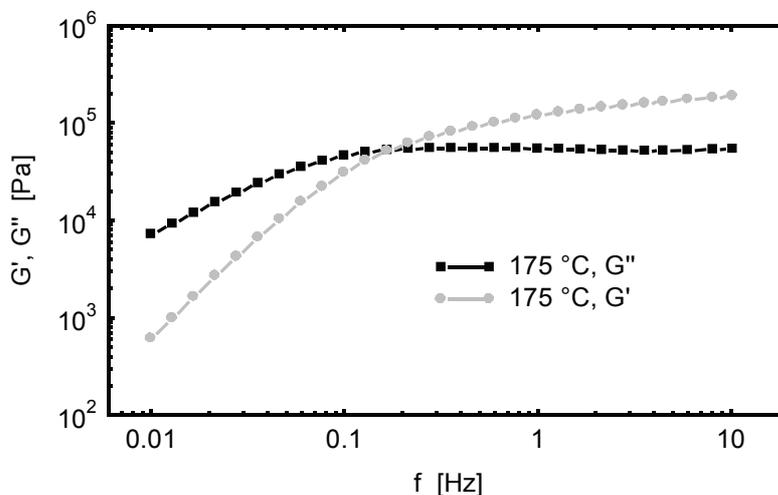


Abb. 48: Schermodule G', G'' PS220 mit $T=170^\circ\text{C}$, $\tau=8360$ Pa, $f=0,1-10$ Hz, $\text{gap}=0,901$ mm.

Nun wird die eigentliche Messung, die scherratenabhängige Rheologie (Frequenz-Sweep) durchgeführt. Als für das Rheometer Haake Rotovisco® RT-20 geeignet erweist sich ein Frequenzbereich von 0.01 bis 10 Hz. Abbildung 48 zeigt die Schermodule eines anionisch hergestellten Polymers (PS220) mit $M_w=220.000$ g/mol. Man sieht, wie sich die Funktion des Speichermoduls und die des Verlustmoduls kreuzen. Um nun weiter in den Plateaubereich und somit Richtung dem zweiten Kreuzungspunkt zu gelangen muss die Temperatur erniedrigt werden. Möchte man weiter Richtung Fließzone (links), so muss man die Temperatur erhöhen.

Um zu einer vollständigen rheologischen Charakterisierung zu gelangen wurden für PS220 Frequenz-Tests bei folgenden Temperaturen durchgeführt: 135 °C, 145 °C, 155 °C, 165 °C und 175 °C. Alle so erhaltenen Schermodule sind gemeinsam in Abbildung 49 dargestellt.

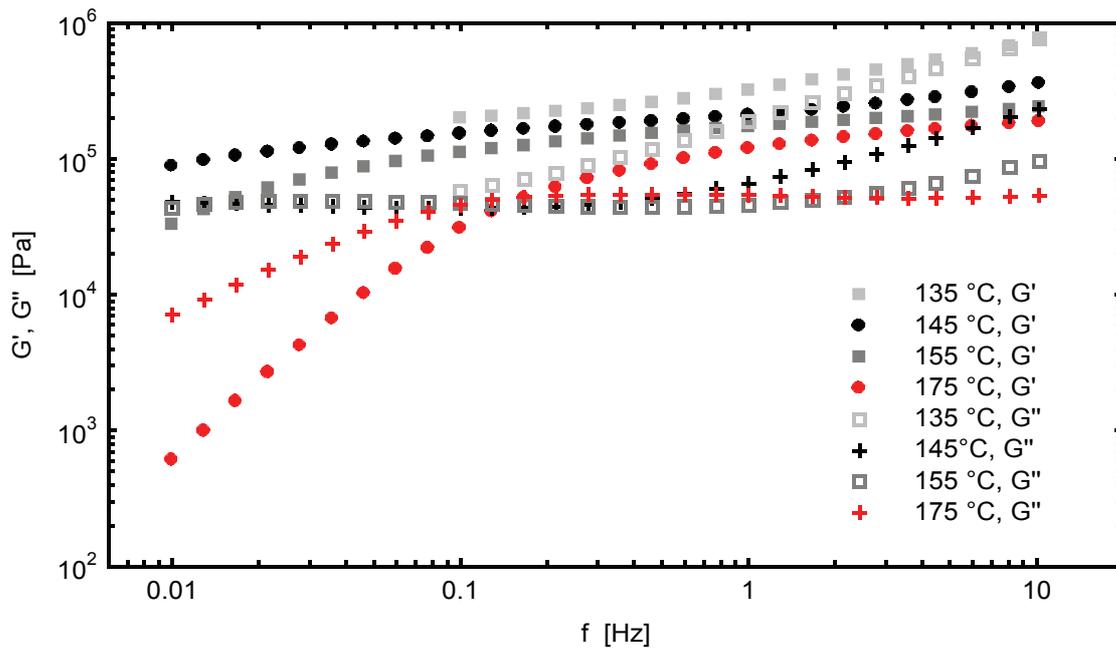


Abb. 49: Schermodule PS220 bei verschiedenen Temperaturen.

III.5.3.4.c Masterkurve, Erstellung und Interpretation

Die Schermodule bei den verschiedenen gemessenen Temperaturen (Abbildung 49) wurden nach dem TTS-(Time-Temperature-Superposition)-Prinzip auf die Referenztemperatur von 160 °C umgerechnet, indem der Shift-Faktor a_T wurde für jede Kurve manuell ermittelt wurde. Dabei wurde eine leichte zusätzliche Verschiebung in y-Richtung manuell korrigiert. Abbildung 50, Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen die so erhaltenen Masterkurven für PS100, PS220 und PS330 als Funktion der Kreisfrequenz ω .

Welche Informationen sind nun in einer derartigen Masterkurve enthalten? Zunächst natürlich die Schermodule bei einer bestimmten Referenztemperatur über einen sehr großen Frequenzbereich (6 Größenordnungen), sehr viel größer als experimentell direkt zugänglich. Darüber hinaus sieht man noch viele weitere Aspekte über das Polymer und seine Kenndaten, die nun im folgenden kurz erläutert werden. Vergleiche hierzu auch den Theorieteil [III.5.3.3.b *Polymer Melts under Oscillatory Shear*] und die Abbildung 44, die den schematischen Verlauf einer Masterkurve zeigt.

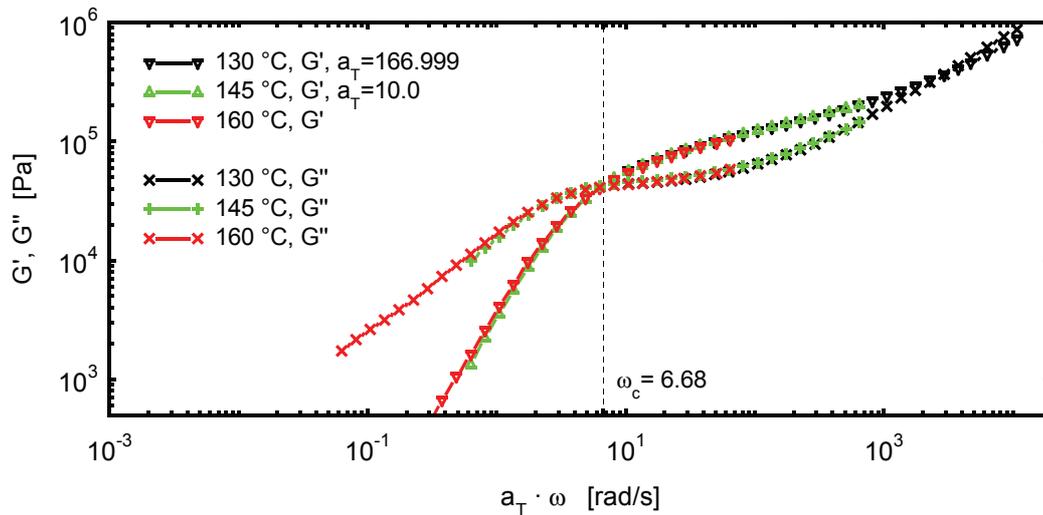


Abb. 50: Masterkurve eines engverteilten Polystyrols ($M_w=100.000$ g/mol, Referenztemperatur 160 °C). Der Kreuzungspunkt liegt bei $\omega_c=6,68$ rad/s.

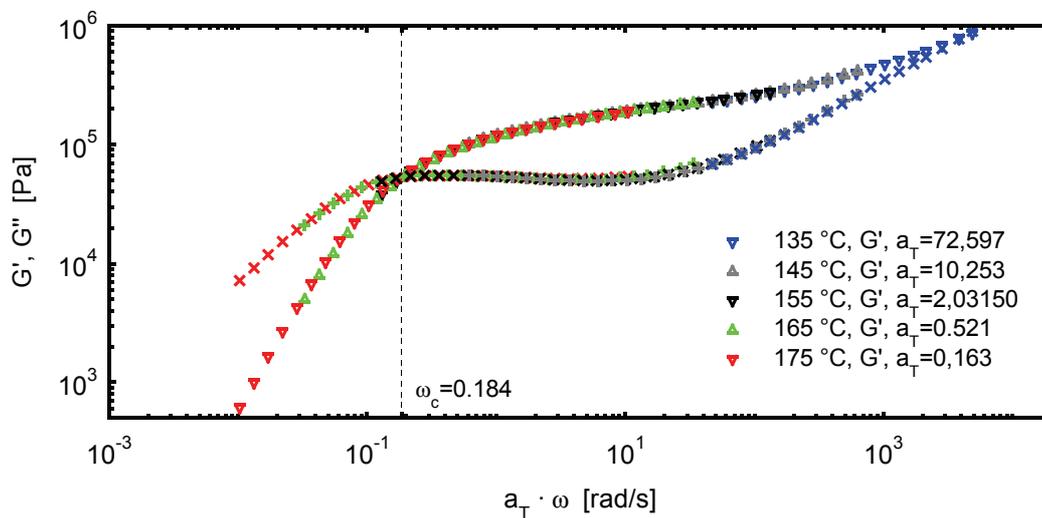


Abb. 51: Masterkurve eines engverteilten Polystyrols ($M_w=220.000$ g/mol, Referenztemperatur 160 °C). Der Kreuzungspunkt liegt bei $\omega_c=0,184$ rad/s.

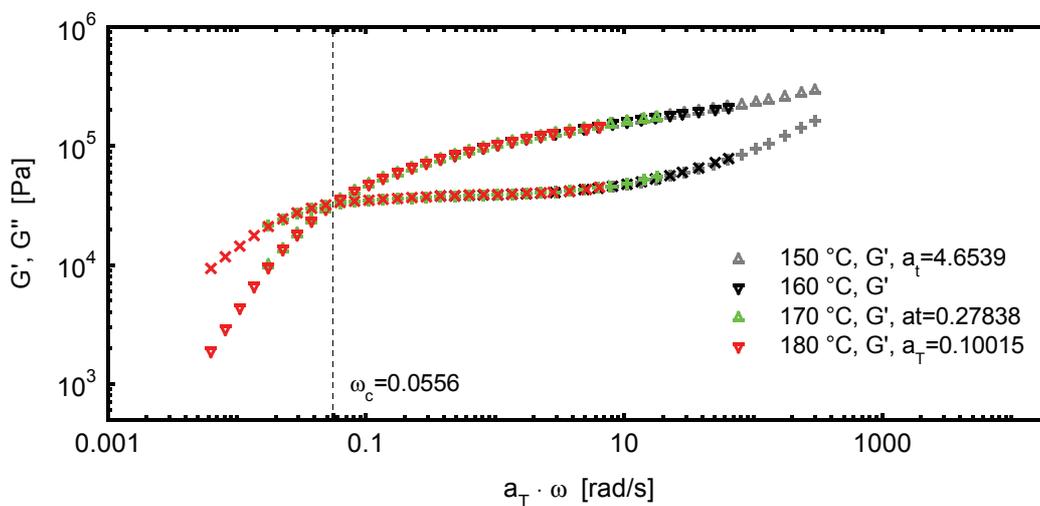


Abb. 52: Masterkurve eines engverteilten Polystyrols ($M_w=330.000$ g/mol, Referenztemperatur 160 °C). Der Kreuzungspunkt liegt bei $\omega_c=0,0556$ rad/s.

c.1 Molekulargewicht

Die Lage des Kreuzungspunktes von G' und G'' ist vom Molgewicht des Polymers und dessen Polydispersität abhängig. Die Höhe des Kreuzungspunktes liegt typischerweise im Bereich $4\text{-}5 \cdot 10^4$ Pa und variiert für im Labor übliche Polydispersitäten ($1,01 < \text{PDI} < 2,5$) kaum. Für stark polydisperse Proben (Polydispersitätsindex $\text{PDI} > 3$) sinkt er jedoch deutlich ab. In der Industrie wird dieser Effekt oft zur Abschätzung der Polydispersität verwendet.

Die Frequenz des Kreuzungspunktes ist proportional der dritten Potenz des Molekulargewichtes [Gl. III.5.61]. Hat man nun Messungen mehrerer bekannter Proben bei einer Temperatur oder entsprechende Masterkurven vorliegen, so kann man den Proportionalitätsfaktor bestimmen und für weitere Proben aus der Frequenz bei der selben Temperatur des Kreuzungspunktes das Molekulargewicht bestimmen. Abbildung 53 zeigt die entsprechende linearisierte Auftragung für die drei untersuchten Standardproben PS100, PS220 und PS330 bei einer Referenztemperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$. Man erhält wie erwartet eine höhere Potenz vom Molekulargewicht als theoretisch von de Gennes [Gl. III.5.61] vorhergesagt .

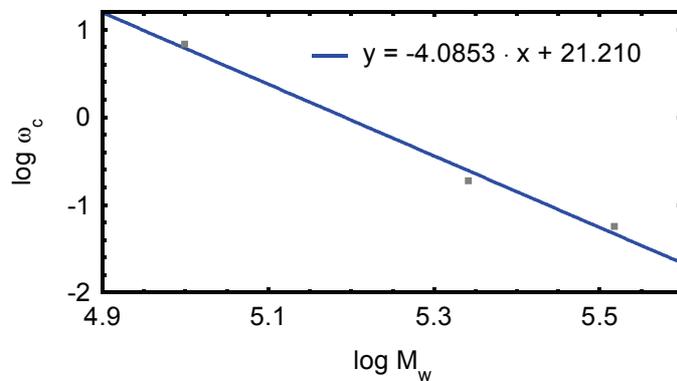


Abb. 53: Molekulargewichtsabhängigkeit (bei Referenztemperatur $160\text{ }^\circ\text{C}$) des Kreuzungspunktes für PS100, PS220 und PS330 .

c.2 Konstanten der WLF-Gleichung

Aus den manuell bestimmten Shiftfaktoren a_T lassen sich die Konstanten C_1 und C_2 der WLF-Gleichung (Gl. III.5.55) bestimmen.

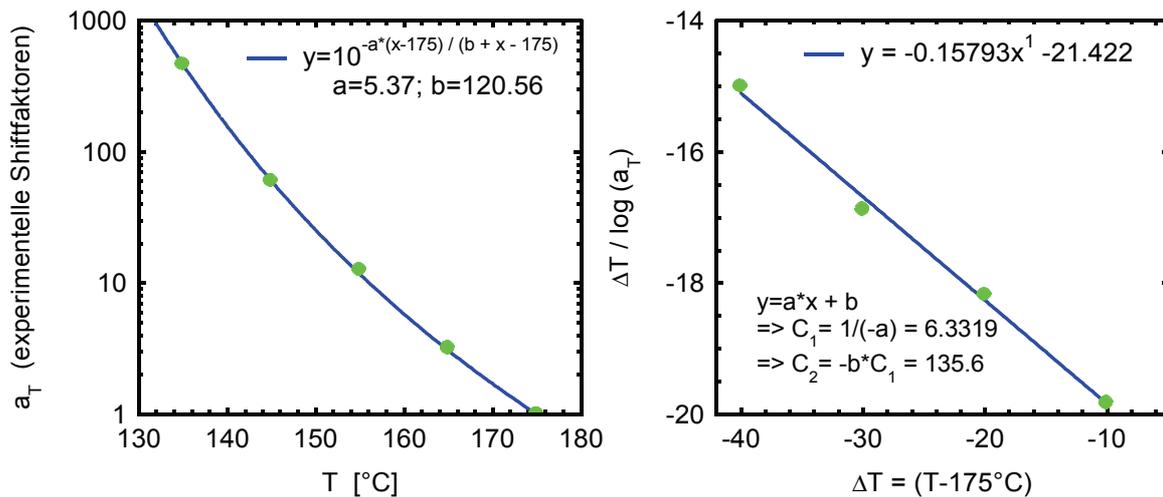


Abb. 54: Auftragung der manuell bestimmten Shiftfaktoren a_T für PS220 (1; 3.193; 12.594; 59.8994; 463.627 für $T = 175, 165, 155, 145, 135$ $^{\circ}\text{C}$). Links direkte Auftragung gegen T , rechts die zu bevorzugende linearisierte Auftragung, da diese die einzelnen Shiftfaktoren gleichmäßiger wichtet. Man beachte das Produkt $C_1 \cdot C_2 = \text{const}$: links 647, rechts 860, bei Glastemperatur als Referenztemperatur beträgt es 898, die linearisierte Auftragung kommt also zu den deutlich besseren Werten.

Die WLF-Gleichung (Gl. III.5.55) kann mit Hilfe der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ vereinfacht und in eine linearisierte Auftragung umgewandelt werden. In dieser Form werden die verschiedenen a_T -Faktoren durch den Logarithmus gleichmäßiger gewichtet als in einer direkten Auftragung:

$$\frac{\Delta T}{\log a_T} = -\frac{C_2}{C_1} - \frac{1}{C_1} \cdot \Delta T \quad (\text{III.5.68})$$

Die so erhaltenen Konstanten ($C_1 = 6.332$; $C_2 = 135.6$ K; $C_1 \cdot C_2 \approx 860$) können nun zum einen mit Literaturwerten oder dem Standardwert für die Glastemperatur T_G als Referenztemperatur ($C_1 = 17.4$; $C_2 = 51.6$ K, $C_1 \cdot C_2 = 897.8$) verglichen werden, vor allem aber ermöglichen sie Berechnung von a_T -Werten für eine andere Referenztemperatur. Es gilt:

$$\begin{aligned} T_{\text{Ref}} - C_2 &= T'_{\text{Ref}} - C'_2 \\ C_1 \cdot C_2 &= C'_1 \cdot C'_2 = \text{const.} \end{aligned} \quad (\text{III.5.69})$$

Hiermit kann man z.B. für die untersuchte Probe PS220 die neuen Konstanten für die Referenztemperatur $T_{\text{Ref}} = 160$ $^{\circ}\text{C}$ berechnen: Man erhält $c'_1 = 7.1599$ und $c'_2 = 120.6$ und hieraus neue a_T -Werte für alle Temperaturen (175 $^{\circ}\text{C}$: 0,1632; 165 $^{\circ}\text{C}$: 0,5208; 155 $^{\circ}\text{C}$: 2,0315; 145 $^{\circ}\text{C}$: 10,2533; 135 $^{\circ}\text{C}$: 72,5975). Mit diesen Werten kann man nun eine Masterkurve für 160 $^{\circ}\text{C}$ (s. Abb. 51) berechnen, eine Temperatur, die überhaupt nicht gemessen wurde, für die Erstellung der Molekulargewichtsabhängigkeit (Abbildung 53) jedoch benötigt wurde. Es sei noch kurz angemerkt, dass eine Veränderung der Referenztemperatur der Masterkurve auch direkt durch eine Umrechnung der gesamten Masterkurve mit dem a_T -Wert der alten Referenztemperatur vorgenommen werden kann.

c.3 Verhalten im Fließbereich

Im Bereich kleiner Frequenzen kann man überprüfen, ob sich die Schermodule im Grenzbereich kleiner Frequenzen wie die einer idealen viskoelastischen Flüssigkeit verhalten ($G' \sim \omega^2$, $G'' \sim \omega$, siehe auch das Maxwellmodell [Gl. (III.5.46)] und die Diskussion der schematischen Masterkurve [Kap. III.5.3.3.b Polymer Melts under Oscillatory Shear]. Für lineare Polymere wird das ideal viskoelastische Verhalten ($G' \sim \omega^2$, $G'' \sim \omega$) meist erreicht, geringe Verzweigungen oder Vernetzungen in Polymeren führen zu geringeren Exponenten.

Hierzu muss man jedoch ausreichend weit weg vom Kreuzungspunkt entfernt sein, da sonst die Annahmen der Theorie nicht mehr gültig sind. Außerdem gilt auch die qualitative Aussage, dass für stark polydisperse Proben die Abhängigkeit der Schermodule von der Frequenz über einen sehr viel größeren Bereich leicht gekrümmt ist und erst sehr weit vom Kreuzungspunkt entfernt das ideale Verhalten zeigt.

c.4 „Entanglement Molekulargewicht“ M_E

Aus der Höhe des sogenannten „Rubber-Plateaus“ zwischen ersten und zweitem Kreuzungspunkt kann man das „Entanglement“ Molekulargewicht M_E [Gl.(III.5.60)] berechnen, das Molekulargewicht, ab dem die einzelnen Polymermoleküle untereinander verschlauft sind. Ist das Molekulargewicht niedriger als das kritische Molekulargewicht $M_C \approx 3 \cdot M_E$, sind die Ketten untereinander nicht verhakt und es kann kein elastisches Verhalten in der Polymer-schmelze stattfinden, es zeigt sich also kein „Rubber-Plateau“. Literaturwerte für M_E (Polystyrol) liegen bei $M_E \approx 15000$ bis 18000 g/Mol. Das Molekulargewicht M_E ist unabhängig vom Molekulargewicht der einzelnen Probe, solange dieses M_E deutlich übertrifft.

Hat man jedoch eine Probe vorliegen, die entweder nur knapp über dem kritischen Molekulargewicht $M_C \approx 3 \cdot M_E$ liegt oder die eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist ($PDI > 1,5$), so erhält man kein ausgeprägtes Rubberplateau. Speziell für Polystyrol ergibt sich selbst für gut definierte Polymere ($PDI < 1,05$) kein gut ausgebildetes Rubberplateau (s. Abbildung 51,52). Hier verwendet als Plateauwert den Wert am Punkt des maximalen Unterschiedes zwischen G' und G'' , also an der Stelle, an dem das Verhalten des Materials am meisten durch den elastischen Anteil G' bestimmt wird. Am einfachsten lässt sich dieser Punkt unter Verwendung des $\tan \delta$ [Gl.(III.5.35), Abbildung 44] ermitteln.

Literatur zur Rheologie:

- (1) D. Gross, W. Hauger, W. Schnell, P. Wriggers. „Technische Mechanik 4“. Springer, Berlin [u.a.] (2004)
- (2) J.H. Spurk, „Strömungslehre“, Springer, Berlin [u.a.] (2004)
- (3) P. Chadwick „Continuum Mechanics“, Mineola, New York, Dover (1999)
- (4) G. Böhme „Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide“ Teubner Verlag, Stuttgart [u.a.] (2000)
- (5) Y.P.A. Lovell, „Introduction to Polymers“, CRC Press, (1991)
- (6) J.M. Dealy, R.G. Larson, „Structure and Rheology of molten polymers“, Hanser (2006)
- (7) R.G. Larson, „The Structure and Rheology of Complex Fluids“. Oxford, New York (1999)
- (8) C. Macosko, „Rheology, Principles, Measurements and Applications“, VCH Wiley, New York (1994)
- (9) G. Schramm, „Einführung in die Rheologie und Rheometrie“, Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe (2000)
- (10) P.J. Carreau, D.D. Kee, R.P. Chabra, „Rheology of Polymeric Systems: Principle and Application“, Hanser Verlag, München (1997)
- (11) W. Maaßen, „Versuch einer quantitativen Endgruppen-Bestimmung von Polystyrol mittels infrarot Spektroskopie und Bestimmung der molaren Masse mittels Rheologie“, Vertiefungsarbeit, Karlsruhe, (2008)
- (12) Skript „Introduction to Rheology“, Prof. Wilhelm, KIT, Karlsruhe

III.6 Kautschukelastizität

III.6.1 Einleitung

Elastomere sind schwach vernetzte Polymere aus langen, flexiblen Kettenmolekülen, deren Glasübergangstemperatur T_G weit unterhalb ihrer Gebrauchstemperatur liegt und zwischen deren Segmenten nur schwache Wechselwirkungskräfte (van der Waals) wirksam sind. Solche Polymere zeigen auch bei sehr unterschiedlichem chemischen Aufbau ihrer Ketten stets das Phänomen der Kautschukelastizität.

Elastomere unterscheiden sich grundlegend von anderen festen Werkstoffen wie Metallen oder thermoplastische Polymere:

- **Verformung:**
Metalle haben einen hohen E-Modul ($\approx 10^5$ MPa), d.h. man benötigt große Kräfte zur Deformation, und eine geringe elastische Dehnung ($\approx 1\%$). Thermoplaste weisen einen E-Modul im Bereich von 10^3 bis 10^4 MPa auf, Dehnungen bis 10 % sind möglich. Elastomere Körper zeichnen sich durch hohe Dehnungen (100 bis 1000%) bei sehr geringen mechanischen Spannungen aus (E-Modul zwischen 10^{-1} und 10^2 MPa). im Gegensatz zu Metallen sind sie zudem inkompressibel, ähnlich einer Flüssigkeit.
- **Temperaturabhängigkeit:**
Der E-Modul von Elastomeren besitzt im kautschukelastischen Zustand, d.h. oberhalb der Glasübergangstemperatur, einen positiven Temperaturkoeffizienten: Die mechanischen Spannungen bei gedehnten Kautschuken nehmen, ähnlich dem Druck in komprimierten Gasen, mit steigender Temperatur zu [siehe Abb.55].

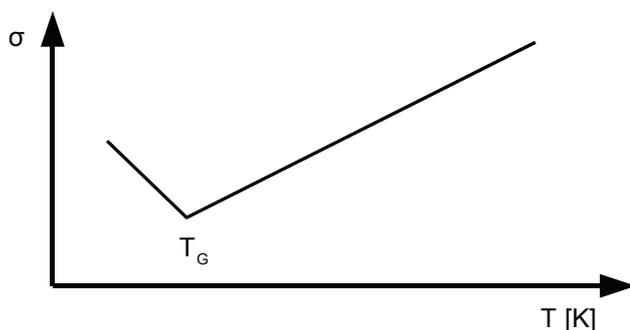


Abb.55
Schematische Darstellung des Temperaturverhaltens der Zugspannung σ bei schwach vernetztem Naturkautschuk.

Unterhalb der Glasübergangstemperatur nimmt die Spannung entsprechend dem Verhalten von klassischen Festkörpern wie Metallen mit steigender Temperatur ab.

Das unterschiedliche Verhalten zwischen idealen Festkörpern und Elastomeren beruht auf den unterschiedlichen Mechanismen der Energiespeicherung bei Verformung:

In Metallen ändern sich bei der Verformung die Atomabstände bzw. Valenzwinkel, wozu hohe Kräfte erforderlich sind. Die Elastizität beruht auf der Änderung der inneren Energie.

Elastomere liegen bei Gebrauchstemperaturen in Form eines weitmaschigen Netzes von flexiblen und ungeordneten Polymerketten vor. Bei Verformung werden diese Netzwerknetze gestreckt, ihre Konformationsentropie verringert und somit im System eine mechanische Spannung induziert, d.h. die Elastizität beruht auf der Änderung der Entropie.

Bei beiden Mechanismen ist die freie Energie des Systems $\Delta G (= \Delta H - T \cdot \Delta S)$ die bestimmende Größe. Bei **Energieelastischen** Festkörpern wie Metallen dominiert die Änderung der inneren Energie (ΔH), bei **Entropieelastischen** Elastomeren die Maximierung der Entropie (ΔS).

III.6.2 Phänomene

Kautschukelastische Materialien weisen, bedingt durch den zugrundeliegenden Mechanismus der Entropieelastizität, folgende typische Eigenschaften auf [s. a. Kapitel III.5 Mechanische Eigenschaften von Polymeren]:

III.6.2.1 Verlauf eines Zug-Dehnungs-Diagramms

Ein Zug-Dehnungs-Diagramm bei konstanter Temperatur (Nennspannung - Dehnung – Isotherme) zeigt für schwach vulkanisierte Kautschuke zeigen eine typische S – Form:

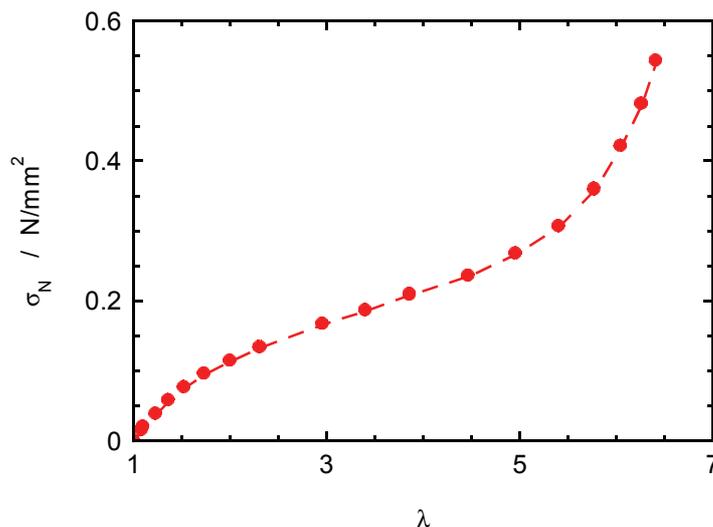


Abb.56
Typischer Verlauf einer Spannungs-Dehnungs-Isotherme für schwach vulkanisierten Naturkautschuk. (Nach J.E. Mark und B. Erman, σ_N = Nennspannung in N/mm^2 , $\lambda = L / L_0$ = Dehnungsverhältnis)

Bei kleinen Dehnungen zeigt sich die bereits erwähnte starke Dehnung bei sehr kleinen Spannungen. Der lineare Bereich bei kleinen Dehnungen (Hook'scher Bereich) verschwindet bei Elastomeren fast vollständig, zur Bestimmung des E-Moduls muss man daher mit der Tangente im Anfangspunkt oder besser mit dem Neo-Hookschen Gesetz arbeiten.

Die Verstärkung bei großen Dehnungen ist auf verschiedene Effekte zurückzuführen: Zum einen auf die endliche Länge der Polymerketten zwischen zwei Verknüpfungspunkten, zum anderen aber auch energieelastische Effekte wie die dehnungsinduzierte Kristallisation oder Effekte der in realen Elastomeren häufig zugesetzten Füllstoffe (meist anorganische, nanoskalige Pigmente wie pyrogene Kieselsäuren, also SiO_2).

III.6.2.2 Thermoelastische Effekte

Die bei Kautschuken auftretenden, im Gegensatz zu dem Verhalten idealer Festkörper stehenden Temperaturabhängigkeiten werden auch als "**Thermoelastische Effekte**" bezeichnet.

- Energieelastische Körper kühlen sich beim Verstrecken ab, entropieelastische erwärmen sich dagegen.
- Ebenso weist die Spannung eines gedehnten, bei konstanter Länge gehaltenen Kautschukstreifens einen positiven Temperaturkoeffizienten auf. Die Spannung einer gedehnten Stahlfeder nimmt mit steigender Temperatur ab.

- Energieelastische Körper (und weniger als $\approx 10\%$ gedehnte Kautschuke) dehnen sich beim Erwärmen aus, stark (unter konstanter Last) gedehnte Kautschuke ziehen sich zusammen.

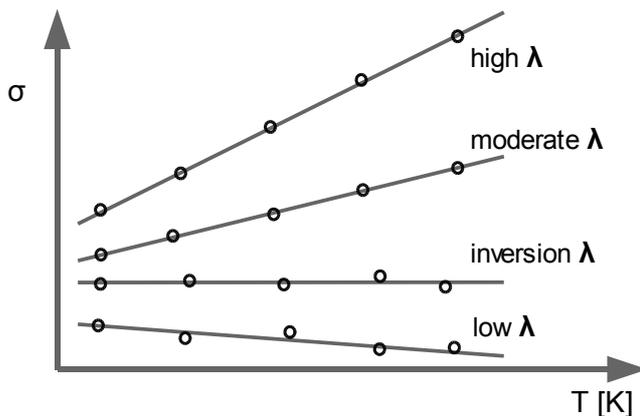


Abb.57
Thermoelastisches Verhalten bei verschiedenen Dehnungsverhältnissen λ
(nach J.E. Mark und B. Erman)

Unterhalb des thermoelastischen Inversionspunktes überwiegt die thermische Ausdehnung des Kautschuks, so daß die Spannung bei konstanter Länge der Probe mit steigender Temperatur zunächst abnimmt.

III.6.3 Theoretische Grundlagen der Kautschukelastizität

Das Phänomen der Kautschukelastizität kann auf verschiedene Weise beschrieben werden:

Zustandsänderungen entropieelastischer Systeme lassen sich ohne Kenntnis der molekularen Vorgänge mit Hilfe der phänomenologischen Thermodynamik quantitativ beschreiben.

Auf molekularer Ebene kann zunächst der prinzipielle Effekt an einer einzelnen freien Polymerkette verständlich gemacht werden und dann durch die Übertragung auf das gesamte Netzwerk eine statistisch-thermodynamische Beschreibung aufgestellt werden.

III.6.3.1 Thermodynamische Beschreibung der Kautschukelastizität

Zur quantitativen Erfassung thermoelastischer Effekte ist es erforderlich, Beziehungen zwischen Kraft f (bzw. Spannung σ), Länge l (bzw. λ) und Temperatur T sowie den thermodynamischen Größen innere Energie U und Entropie S zu entwickeln.

Die gesuchten Beziehungen lassen sich direkt aus dem **1. Hauptsatz der Thermodynamik** herleiten:

Nach dem 1. Hauptsatz ist die differentielle Änderung der inneren Energie eines Systems gegeben durch:

$$dU = dQ + dA \quad (III.6.1)$$

wobei dQ die vom System absorbierte Wärme und dA die am System durch äußere Kräfte geleistete Arbeit ist.

Für reversible Prozesse lässt sich Gl.(III.6.1) wie folgt schreiben:

$$dU = TdS + dA \quad (III.6.2)$$

Bei der Beschreibung der Gleichgewichte von Systemen, deren Zustände sich reversibel ändern (z.B. elastische Deformationen von Kautschuken), ist es sinnvoll, die freie Energie F einzuführen:

$$F = U - TS \quad (III.6.3)$$

Für isotherme Prozesse ist $dT = 0$ und

$$dF = dU - TdS \quad (III.6.4)$$

Kombination von Gl.(III.6.4) und G.(III.6.2) führt zu dem wichtigen Ergebnis:

$$dF = dA \quad (III.6.5)$$

nach dem die Arbeit bei isotherm durchgeführter reversibler Dehnung eines Kautschuks der Änderung der freien Energie des Systems gleich ist.

Bei Flüssigkeiten und Gasen wird die am System geleistete Arbeit üblicherweise als Volumenarbeit $dA = -pdV$ formuliert. Bei der Deformation elastischer Werkstoffe im Zugversuch ersetzt man den Druck p z.B. durch eine Zugkraft f und die Volumenänderung dV durch eine Längenänderung dL . Für kleine Dehnungen ist dann:

$$dA = f \cdot dL \quad (III.6.6)$$

(in Gl.(III.6.6) wurde ein zusätzlicher Beitrag an Volumenarbeit $= -pdV$ vernachlässigt, der sich aus den meist geringen Änderungen des Probenvolumens während der Dehnung ergeben würde). Die Zugkraft f ist entsprechend:

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (III.6.7)$$

Nach Gl(III.6.4) setzt sich die Zugkraft f aus einem energieelastischen ($= f_U$) und einem entropieelastischen ($= f_S$) Beitrag zusammen:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = f_U + f_S \quad (III.6.8)$$

Auf molekularer Ebene betrachtet entspricht der entropieelastische Beitrag der Kraft, die zur Überführung der Kettenmolekülen bzw. Netzwerkketten bei der Dehnung zu "geordneteren" Konformationen erforderlich ist. Ein energieelastischer Beitrag zur Kraft tritt bereits bei idealen Netzwerken auf, wenn verschiedene Konformationen der Netzwerkketten unterschiedliche Energien haben (in realen Netzwerken können weitere zusätzliche Effekte zu energieelastischen Beiträgen führen).

Beide Beiträge lassen sich aus dem experimentell zugänglichen Temperaturkoeffizienten der Zugkraft (df/dT) berechnen. Hierzu schreibt man zunächst Gl.(III.6.3) für beliebige (d.h. auch nicht isotherme) Prozesse in differentieller Form:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Mit Gl.(III.6.2) und Gl.(III.6.6) ist dann:

$$dU = fdL + TdS \text{ und schließlich}$$

$$dF = fdL - SdT$$

Die partiellen Ableitungen ergeben:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = f \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,L} = -S \quad (III.6.9)$$

Mit dem bekannten Schwarz'schen Satz

$$\frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T \quad (III.6.10)$$

erhält man schließlich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{L,V} \quad (III.6.11)$$

und mit Gl.(III.6.8)

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} + T \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{L,V} \quad (III.6.12)$$

Trägt man daher die Zugkraft bei konstanter Länge und konstantem Volumen gegen die Temperatur auf, so ergibt die Steigung dieser Kurve nach Gl.(III.6.11) die Entropieänderung pro Einheitsdehnung für eine isotherme Dehnung bei der entsprechenden Temperatur. Der Ordinatenabschnitt einer jeden Tangente entspricht nach Gl.(III.6.12) wiederum der Änderung der inneren Energie pro Einheitsdehnung.

Ist die Kraft-Temperatur-Kurve für konstante Länge linear und läuft sie durch den Ursprung des Koordinatensystems, so ist der Term $(dU/dl) = f_u$ in Gl.(III.6.12) gleich Null, die elastische Rückstellkraft resultiert allein aus der Entropieabnahme bei der Dehnung entsprechend dem Verhalten eines idealen Gases, dessen Druck bei $V = \text{konstant}$ linear mit T ansteigt.

Bei realen Systemen führt eine - auch bei konstantem V durchgeführte - Deformation zu mehr oder weniger großen Änderungen der inneren Energie. Die aus theoretischer Sicht interessanteste thermodynamische Größe ist daher der **energieelastische Beitrag** f_u zur rücktreibenden Kraft, der bei der Deformation eines Netzwerks bei konst. T und V auftritt.

Der energieelastische Anteil f_u / f der Kraft lässt sich über Kraft-Temperatur-Messungen bei konst. Volumen V und Länge L wie folgt berechnen [siehe Gl.(III.6.12)]:

$$\frac{f_u}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L} = -T \left[\frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T} \right]_{V,L} \quad (III.6.13)$$

Wegen den experimentellen Schwierigkeiten von Messungen bei konstantem Volumen werden die erforderlichen Kraft-Dehnungs- bzw. Kraft-Temperatur-Kurven in der Regel bei konstantem (atmosphärischem) Druck ermittelt. Aus dem bei konstantem Druck p und konstanter Probenlänge L gemessenen Kraft-Temperatur-Koeffizienten lässt sich der energieelastische Anteil der Kraft wie folgt berechnen:

$$\frac{f_u}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L} - \frac{\beta T}{\lambda^3 - 1} \quad (III.6.14)$$

$\beta = (1/V)(dV/dT)_p = \text{Vol.-Expansions-Koeffizient des unverstreckten Kautschuks}$

Wird der Temperaturkoeffizient bei konstantem Dehnungsverhältnis $\lambda = L / L_0$ ermittelt, wobei L_0 die Ausgangslänge der unbelasteten Probe bei T ist, ergibt sich:

$$\frac{f_u}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,\lambda} + \frac{\beta T}{3} \quad (III.6.15)$$

f_u / f kann je nach Konstitution des Netzwerk-Polymers negativ oder positiv sein, je nachdem, ob die Kettenkonformation im gestreckten Zustand des Kautschuks energieärmer (Bsp.: PE, trans-1,4-Poly(butadien), PIB) oder energiereicher (Bsp.: PDMS, cis-1,4-Poly(butadien)) sind als im unverstreckten Zustand.

Die Entropieänderung bei der Dehnung ergibt sich näherungsweise direkt aus dem isobaren Temperaturkoeffizienten der Zugkraft:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \approx -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,\lambda} \quad (III.6.16)$$

Das Erwärmen eines Kautschuks beim Verstrecken lässt sich nun wie folgt deuten:

Führt die Deformation des Kautschuks nur zur Abnahme der Entropie ($dS < 0$) ohne Änderung der inneren Energie, so ist $dU = 0$ und nach Gl.(III.6.1) bzw. Gl.(III.6.2):

$$dA = -TdS = -dQ(T=\text{konst.})$$

Da durch Verstrecken am System Arbeit geleistet wird, ist $dA > 0$ und somit $dQ < 0$. Wegen Konstanz der inneren Energie muss die durch isotherme Deformation dem System zugeführte Arbeit durch Freisetzen der äquivalenten Wärmemenge ausbalanciert werden.

III.6.3.2 Molekulare Grundlagen der Kautschukelastizität

Flexible Kettenmoleküle liegen in Lösung und in LM-freiem kautschukelastischem Zustand in Form von statistischen Knäueln vor, die sich am besten mit dem Kuhn'schen Ersatzmodell beschreiben lassen [s. Kap. III.3 Kettenkonfiguration in Lösung]. Für den Kettenendabstand gilt:

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l_k^2 \quad (\text{III.6.17})$$

Unter der Wirkung mechanischer Zugkräfte lässt sich ein flexibles Kettenmolekül in hohem Maße dehnen. Ohne Einwirkung äußerer Kräfte liegen die Fadenmoleküle im Gleichgewichtszustand des statistischen Knäuels, d.h. im Maximum der Konfigurationsentropie vor. Dies entspricht bei dem idealen Gaußknäuel einem im Mittel verschwindendem Kettenendabstand $\langle h \rangle$. Wird ein Knäuelmolekül gedehnt, d.h. sein Kettenendabstand h vergrößert, so nimmt es unwahrscheinlichere Konformationen an, infolgedessen nimmt seine Konfigurationsentropie ab. Durch die thermische Bewegung versucht das Knäuel, den Zustand maximaler Entropie wieder zu erreichen.

Durch die Dehnung wird also eine entropisch bedingte Rückstellkraft induziert. Um die Kettenenden eines flexiblen Kettenmoleküls in einem bestimmten Abstand h ($> \langle h^2 \rangle^{0.5}$) festzuhalten, ist daher eine Kraft erforderlich, die die fluktuierenden Rückstellkräfte kompensiert.

Die zur Dehnung eines Knäuels erforderliche Kraft f^* lässt sich nach Gl.(III.6.8) berechnen:

$$f^* = \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial h} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_{T,V} \quad (\text{III.6.18})$$

Da im Idealfall alle Konformationen eines flexiblen Kettenmoleküls - auch im gestreckteren Zustand - nahezu die gleiche Energie besitzen, kann die Änderung der inneren Energie gegenüber dem Entropieterm vernachlässigt werden. Als Ursache der Rückstellkraft f^* ist daher allein die Entropieverminderung beim Übergang von statistischen Knäuelkonformationen zu Konformationen erhöhter Orientierung anzusehen ("Entropieelastizität").

Zur Berechnung der entropieelastischen Rückstellkraft bei der Dehnung eines einzelnen Knäuels muss daher die Konfigurationsentropie des Kettenmoleküls in Abhängigkeit vom Endpunktabstand bekannt sein. Im Kapitel III.3.2 Reale Polymerketten in Lösung haben wir die Verteilungsfunktion der Kettenendabstände berechnet für die Kuhn'sche Ersatzkette berechnet:

$$W(x, y, z) dV = \left(\frac{3}{2\pi \langle h^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3h^2}{2\langle h^2 \rangle} \right] dV \quad (\text{III.6.19})$$

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{und} \quad \langle h^2 \rangle = N l_k^2$$

Die Zahl der Molekülkonformationen Ω für einen festen Endpunktabstand kann als proportional zu dieser Verteilungsfunktion angenommen werden. Nach der bekannten Beziehung von Boltzmann

$S = k_B \ln(\Omega) + C$ und Gl.(III.6.19) ergibt sich die Konfigurationsentropie eines Moleküls in Abhängigkeit von seinem Kettenendabstand:

$$S_K = C - k_B \cdot \left[\frac{3h^2}{2\langle h^2 \rangle} \right] \quad (\text{III.6.20})$$

Die Entropie ist also maximal, wenn die Kettenenden zusammenfallen ($h = 0$). Die an den Kettenenden auftretende Rückstellkraft f^* für einen gegebenen Kettenendabstand h ist daher nach Gl. (III.6.18) unter Verwendung von $(dU/dh)_{T,V} = 0$ und Gl.(III.6.20):

$$f^* = \frac{3k_B T}{\langle h^2 \rangle} \cdot h = \frac{3k_B T}{Nl_k^2} \cdot h \quad (\text{III.6.21})$$

Wie Gleichung (III.6.21) zeigt, lassen sich bereits an der einzelnen freien Polymerkette eine Analogie zur klassischen Feder, aber auch die charakteristischen Merkmale der Entropieelastizität erkennen: So nimmt die Rückstellkraft eines gestreckten Kettenmoleküls (statistischen Knäuels) mit steigender Temperatur, fallender Kettenlänge N und zunehmender Flexibilität der Kette (abnehmender Segmentlänge l_k) zu.

Die Gaußverteilung der Kettenenden (Gl. (III.6.19)) gilt streng nur für unendlich lange, freie Polymerketten. Für reale Ketten ist diese Verteilungsfunktion nur eine Näherung, die aber bei kleinen End-zu-End-Abständen sehr gut ist (bereits ca 7-10 Kuhnllängen genügen). Bei größeren Abständen fällt die Verteilungsfunktion realer Polymere schneller ab als die langsam verschwindende Gaußfunktion, was die rücktreibende entropische Kraft sogar noch erhöht.

III.6.3.3 Statistische Thermodynamik idealer Netzwerke

Die statistische Behandlung von makroskopischen Netzwerken kann prinzipiell genau so durchgeführt werden, wie die von einzelnen flexiblen Kettenmolekülen. Die relevante Länge der Kette ist hierbei die Länge zwischen zwei Verknüpfungspunkten und nicht der Polymerisationsgrad der Ketten. Die Vernetzung muss also so gering sein, dass die verbleibende Polymerlänge noch für ausreichende Flexibilität und hohe Konformationsvielfalt im ungestreckten Zustand ausreicht, um eine rücktreibende entropische Kraft zu ermöglichen (hochvernetzte Harze = Duromere zeigen überwiegend energieelastisches Verhalten). Zum anderen müssen die Ketten wegen den erforderlichen Konformationsumwandlungen während der Verformung eine ausreichende dynamische Flexibilität aufweisen. Letztere Forderung ist weit oberhalb der Glas temperatur erfüllt (typische Elastomere haben T_G - Werte um -70 bis -100°C).

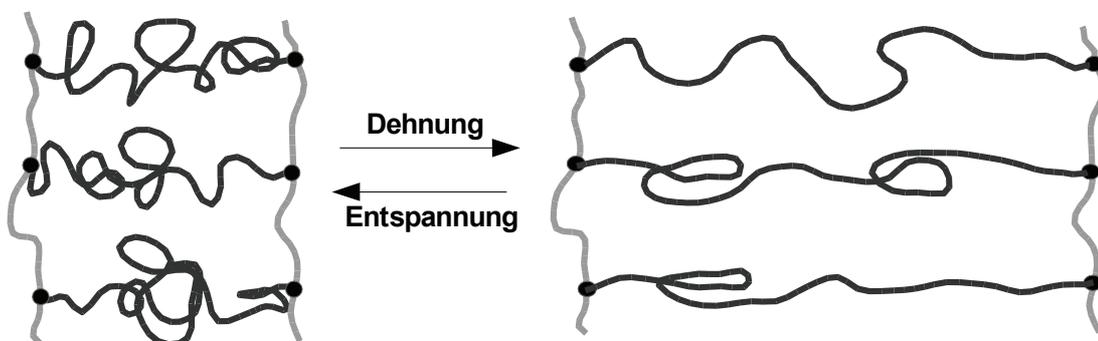


Abb.58 Schematische Darstellung des Übergangs vom statistisch geknäuelten in den orientierten Zustand bei der Dehnung eines vernetzten Kautschuks (• = Netzpunkte)

Bei einer makroskopischen Elastomerprobe werden unter der Wirkung einer deformierenden Kraft gleichzeitig viele Netzbögen gestreckt [siehe Abb. 58]. Zur quantitativen Behandlung des Problems werden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

1. Das System besteht aus genügend langen, flexiblen Ketten, die zu einem 3-D Netzwerk miteinander verknüpft sind.
2. Der mittlere quadratische Kettenendabstand des Ensembles aus N_K Netzbögen (N_K =Zahl Ketten/pro Einheitslänge des Elastomers) ist in der nicht verformten Probe derselbe, wie für einen entsprechenden Satz von N_K frei beweglichen Ketten gleicher Segmentzahl N_S in Lösung ($= N_S |k^2$); Für die Verteilungsfunktion der Kettenendabstände gilt Gl.(III.6.19), für die Entropie der Einzelkette gilt Gl.(III.6.20).
3. Die Entropie des Netzwerkes ist gleich der Summe der Entropien von N individuellen Ketten. Die innere Energie des Netzwerkes ist von der Konformation der einzelnen Netzwerkketten unabhängig.
4. Die innere Energie der einzelnen Polymerkette ist von ihrer Konformation unabhängig.
5. Die Komponenten des Abstandsvektors einer jeden Netzwerkkette ändern sich bei der Deformation in gleicher Weise, wie die makroskopischen Abmessungen der Elastomerprobe (Annahme einer "affinen Deformation").
6. Das Volumen der Probe wird durch die Deformation nicht verändert.

Wir berechnen zuerst die Änderung der Entropie einer einzelnen Netzwerkkette bei einer beliebigen Verformung der Probe. Der Endpunktabstand der Kette ist vor der Deformation durch den Vektor h_0 mit den räumlichen Komponenten x_0, y_0, z_0 gegeben. Nach der Deformation hat der Vektor den Betrag h , sein Endpunkt die Koordinaten x, y, z . Wenn die Achsen des für die Kette definierten Koordinatensystems mit den Hauptachsen der Deformation zusammenfallen, ergeben sich die Koordinaten des Abstandsvektors nach einer affinen Deformation zu

$$x = \lambda_1 x_0; \quad y = \lambda_2 y_0; \quad z = \lambda_3 z_0 \quad (\text{III.6.22})$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ = Dehnungsverhältnisse der Probe in den Richtungen der Deformation.

Die Entropie der Kette ist vor der Deformation nach Gl.(III.6.20) gleich

$$S_{K,0} = C - k_B b^2 h_0^2 = C - k_B b^2 (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (\text{III.6.23})$$

mit $b^2 = 3 / (2 \langle h_0^2 \rangle)$.

In deformiertem Zustand hat dieselbe Kette die Entropie

$$S_K = C - k_B b^2 (\lambda_1^2 x_0^2 + \lambda_2^2 y_0^2 + \lambda_3^2 z_0^2) \quad (\text{III.6.24})$$

Der Beitrag dieser Kette zur gesamten Entropieänderung des Netzwerkes ist dann:

$$\Delta S_K = S_K - S_{K,0} = -k_B b^2 [(\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2] \quad (\text{III.6.25})$$

Die totale Entropieänderung ΔS ist gemäß Annahme 3 durch die Summe der Beiträge aller N_K Netzwerkketten gegeben. Mit der Annahme gleich langer Netzbögen ist

$$\Delta S = \sum \Delta S_K = -k b^2 [(\lambda_1^2 - 1) \sum x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1) \sum y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1) \sum z_0^2] \quad (\text{III.6.26})$$

wobei $\sum x_0^2$ die Summe der Quadrate der x_0 -Komponenten aller N_K Ketten in undeforziertem Zustand des Netzwerkes ist (entsprechendes gilt für $\sum y_0^2$ und $\sum z_0^2$). Bei einem isotropen Netzwerk in undeforziertem Zustand sind alle Raumrichtungen für die einzelnen Abstandsvektoren gleich wahrscheinlich. Berücksichtigt man ferner, dass

$$x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = h_0^2 \quad \text{und} \quad \sum x_0^2 + \sum y_0^2 + \sum z_0^2 = \sum h_0^2$$

dann folgt daraus:

$$\sum x_0^2 = \sum y_0^2 = \sum z_0^2 = (1/3) \sum h_0^2 \quad (\text{III.6.27})$$

Für das Ensemble aus N_K Ketten pro Länge gilt

$$\sum h_0^2 = N_K \cdot \langle h_0^2 \rangle \quad (\text{III.6.28})$$

wobei $\langle h_0^2 \rangle$ der quadratische Endpunktabstand der Ketten im unverformtem Netzwerk ist. Mit Gl.(III.6.26) erhält man dann:

$$\Delta S = -\frac{1}{3} N_K k_B b^2 \langle h^2 \rangle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{III.6.29})$$

Gemäß Annahme (2) ist $\langle h_0^2 \rangle = 3/2b^2$, so dass

$$\Delta S = -\frac{1}{2} N_K k_B (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{III.6.30})$$

Gl.(III.6.30) enthält den kettenlängenabhängigen Parameter b nicht mehr, so dass sie auch für Netzwerke mit uneinheitlicher Netzbogenlänge gilt. Mit Annahme (4) und Gl.(III.6.30) lässt sich dann die Änderung der Helmholtz-Energie bei der Deformation berechnen:

$$\Delta F = -T \Delta S = \frac{1}{2} N_K k_B (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{III.6.31})$$

ΔF entspricht der Deformationsarbeit bzw. der vom Netzwerk elastisch gespeicherten freien Energie. Bleibt das Volumen des Kautschuks bei der Deformation konstant, so ist

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \quad (\text{III.6.32})$$

Für den Spezialfall einer monoaxialen Dehnung ergibt sich aus [Gl.(III.6.32)]:

$$\lambda_1 = \lambda \quad \text{und} \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \quad (\text{III.6.33})$$

Für die Änderung der freien Energie gilt dann:

$$\Delta F = \frac{1}{2} N_K k_B \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (\text{III.6.34})$$

Die rücktreibende Kraft f für das Netzwerk errechnet sich gemäß Gl.(III.6.7):

$$f = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial L} \right)_{T,V} = N_K k_B T \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{III.6.35})$$

Dividiert man beide Seiten der Gl.(III.6.35) durch den Anfangsquerschnitt der unbelasteten Probe A_0 und führt die Zahl der Netzwerkketten pro Volumen ein ($N_V = N_K/A_0$), so erhält man schließlich für die Nennspannung σ_N von N_V Ketten pro Volumen V :

$$\sigma_N = N_V k_B T \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\rho R T}{M_{NW,N}} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{III.6.36})$$

N_V = Zahl Ketten pro Volumen = $(\rho / M_{NW,N}) \cdot N_A$

$M_{NW,N}$ = zahlenmittlere Molmasse elastisch wirksamer Netzwerkketten

ρ = Dichte der Elastomerprobe

R = universelle Gaskonstante ($k \cdot N_A$)

Nach Gl.(III.6.36) nimmt die Spannung mit steigender Anzahl von Netzwerkketten pro Volumeneinheit zu. Auch die Erhöhung der Temperatur fügt zu einer Erhöhung der Nennspannung. Mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt das mittlere Molgewicht der elastisch wirksamen Netzwerkketten, ihre Zahl pro Volumen aber steigt, d.h. mit zunehmendem Vernetzungsgrad nimmt die Spannung zu.

III.6.4 Beschreibung realer Elastomere

Bei realen Elastomeren treten schnell Abweichungen von der einfachen Theorie (Gl.(III.6.36)) auf. So enthält z.B. die rücktreibende Kraft stets einen energieelastischen Anteil, da auch schon bei freien Ketten die innere Energie nicht vollständig von der Konformation unabhängig ist.

Zur Beschreibung der Spannungsdehnungskurven realer Elastomere wie dem im Praktikumsversuch V.17 Kautschukelastizität verwendeten PDMS (Polydimethylsiloxan) müssen also verschiedene, über die einfache Theorie hinausgehende Effekte berücksichtigt werden.

III.6.4.1 Das Neo-Hooksche Gesetz

Bei Elastomeren ist der lineare Anfangsbereich verschwindend klein, so dass man zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls [s. Kapitel III.5.1.2 Elastizitätsmodul] andere Wege benötigt. Hier kann Gl.(III.6.36) verwendet werden: Bei kleinen Dehnungen kann man $\lambda=1+\epsilon$ und $\lambda^{-2}=(1+\epsilon)^{-2} \approx 1-2\epsilon$ setzen und erhält so für die Nennspannung

$$\sigma_N = N_V k_B T ((1+\epsilon) - (1-2\epsilon)) = 3 N_V k_B T \cdot \epsilon \quad (\text{III.6.37})$$

Hiermit kann man den Anfangselastizitätsmodul $E_0 = \sigma_N / \epsilon$ berechnen und erhält eine alternative-Darstellung von Gl.(III.6.36), die besser als „Neo-Hooke'sches Gesetz bekannt ist:

$$\sigma_N = \frac{E_0}{3} \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) ; \quad E_0 = 3 N_V k_B T = 3 \frac{\rho R T}{M_{NW,N}} \quad (\text{III.6.38})$$

Die von Gl.- beschriebene Beziehung zwischen σ und λ gilt nur für idealisierte Netzwerke (Annahmen siehe Beginn dieses Kapitels). Bei realen Elastomeren kann man diese Beziehung nur noch für den Anfangsbereich verwenden. Für Naturkautschuk gilt dies Beschreibung bis $\lambda=1.5$, für synthetische Polymere wie PDMS mit Füllstoffen nur noch bis höchstens $\lambda=1.1$. In diesem Bereich aber kann man mit Hilfe des Neo-Hookschen Gesetzes der Elastizitätsmodul von kautschukelastischen Materialien bestimmen [siehe Abbildung 59]:

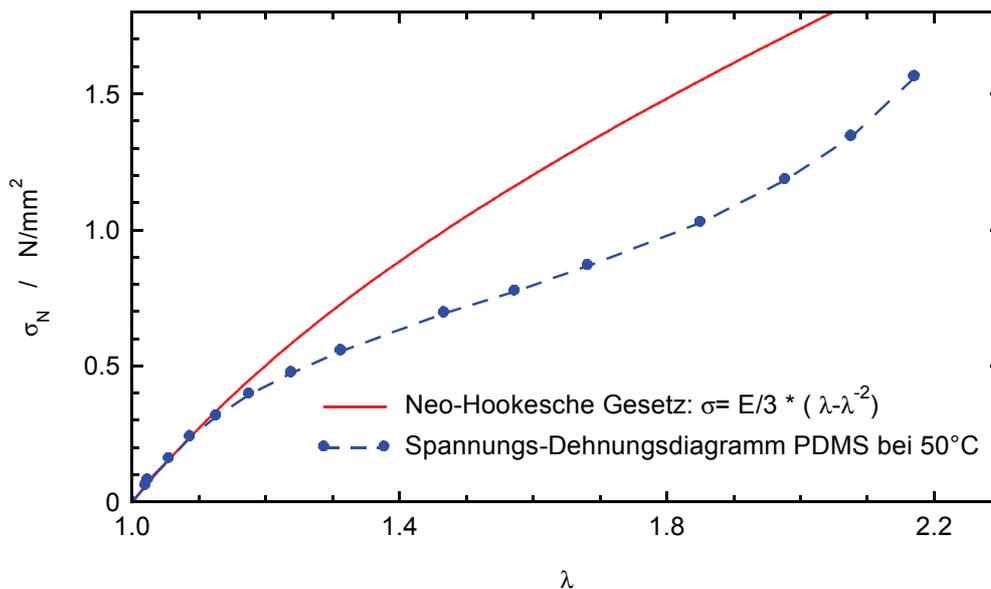


Abb. 59: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PDMS (Polydimethylsiloxan) und Beschreibung des Anfangsbereiches durch das Neo-Hooksche Gesetz.

III.6.4.2 Der Ansatz von Mooney und Rivlin

Bei größeren Dehnungen treten Abweichungen von der einfachen Theorie auf. So findet man experimentell, dass der nach Gl.(III.6.36) definierte elastische Modul $G = \sigma / (\lambda - 1/\lambda^2) = [\sigma^*]$ (= "reduzierte Spannung") selbst von λ abhängt. Das rührt daher, dass die Forderung nach affiner Deformation des gesamten Netzwerkes mit steigendem λ immer weniger erfüllt ist. Ein Grund hierfür ist die nicht perfekt homogene Vernetzungsdichte, die zu verschiedenen hohen Kräften in verschiedenen Netzwerkbereichen führt.

Unter der Annahme, dass der Kautschuk inkompressibel und in nicht deformiertem Zustand isotrop ist, haben Mooney und Rivlin den Verlauf der reduzierten Spannung mit der Dehnung durch folgenden halbempirischen Ansatz angenähert:

$$\sigma = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{III.6.39})$$

C_1 und C_2 sind empirische Konstanten, die von λ unabhängig sind. Trägt man $[\sigma^*]$ gegen $1/\lambda$ auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $2C_2$ (nach der Gauß-schen Theorie affiner Netzwerke ergibt die entsprechende Auftragung eine Konstante bei $[\sigma^*] = 2C_1$).

Für Naturkautschuk gilt diese empirische Beschreibung bis $\lambda=2.5$, für synthetische Polymere wie PDMS mit Füllstoffen nur noch bis höchstens $\lambda=1.4$.

Nach Gl.(III.6.39) ist der elastische Modul für den Grenzfall großer Deformationen d.h. für $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ gleich $2C_1$ und für kleine Deformationen ($\lambda^{-1} \rightarrow 1 =$ Grenzfall für das affine Netzwerk-Modell) gleich $2C_1 + 2C_2$. Somit ist $2C_2$ bzw. sein normalisierter Wert C_2 / C_1 ein Maß dafür, wie stark sich mit zunehmender Dehnung Abweichungen von der affinen Deformation bemerkbar machen.

III.6.4.3 Verstärkung des Elastomers bei hohen Dehnungen

Bei größeren Dehnungen (Naturkautschuk ab $\lambda=3$, gefüllte synthetische Kautschuke ab $\lambda=1.5$) wird oft ein starker Anstieg von σ mit λ beobachtet. Die Ursachen für diese „Verstärkung“ des Elastomers können prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden: Vereinfachende Annahmen der Theorie, die das an sich entropieelastische Verhalten nicht korrekt wiedergeben sowie energieelastische Effekte, die das rein entropieelastische Verhalten des Elastomers verletzen:

- endliche Länge der Netzwerkketten
Gl.(III.6.36). beruht auf einer Gaußverteilung für die Konfigurationswahrscheinlichkeit (Annahme 3). Dies ist problematisch, da in einem vernetzten Elastomer die Kettenlänge zwischen zwei Netzpunkten stark beschränkt ist und die Gaußverteilung streng nur für sehr lange Ketten gilt. Bei großen Dehnungen sind daher Abweichungen von der idealen Theorie. Mit steigender Vernetzungsdichte nimmt dieser Effekt immer weiter zu.
- dehnungsinduzierte Kristallisation
Bei kristallisationsfähigen Polymeren (z.B. Naturkautschuk) wird durch Dehnung parallele Ordnung der Ketten induziert. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung kristalliner Bereiche durch van der Waals-Kräfte. Hierdurch induziert man also physikalische Vernetzungsstellen, die bei noch größerer Dehnung dann wieder aufgebrochen werden müssen.

- Füllstoffe

Viele kommerzielle Elastomere enthalten Füllstoffe [s. nebenstehende Abbildung 60]. In dem hier untersuchten PDMS sind dies meist sogenannte pyrogene Kieselsäuren, also im wesentlichen SiO_2 . Diese liegen als feinverteilte, nanoskalige, ungefähr sphärische Partikel vor, die zur Agglomeration neigen. Die Aufgabe der Füllstoffe ist es, die häufig bei sehr kleinen Spannungswerten liegende Reißfestigkeit zu erhöhen. Dies wird realisiert durch zusätzliche Vernetzungspunkte über van-der-Waals-Bindungen zwischen verschiedenen Ketten und den Füllstoffen. Hiermit steigt zwar auch etwas der E-Modul und die maximale Reißdehnung sinkt, aber für die meisten praktischen Anwendungen ist eine Dehnung von 200-300% immer noch mehr als ausreichend, die Erhöhung der Reißfestigkeit ist dagegen gewünscht. So würde z.B. der im Praktikum (V.17 Kautschukelastizität) verwendete PDMS-Schlauch ohne Füllstoffe bereits bei einer Belastung von weniger als 1 N reißen, wäre dabei aber bereits um ca 600% gedehnt.

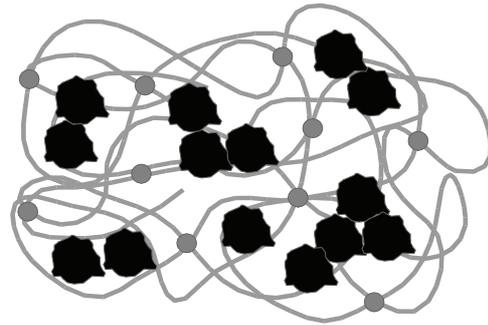


Abb. 60 Schematische Darstellung eines gefüllten Elastomers

Die Füllstoffe haben jedoch neben der „Verstärkung“ des Elastomers noch andere Effekte: Die Spannungsdehnungsabhängigkeit des reinen Elastomers (Gl.(III.6.36) sowie die empirische Beschreibung nach Mooney und Rivlin (Gl.(III.6.39)) werden in ihrem Gültigkeitsbereich deutlich reduziert. Dies ist verständlich, da jetzt die Kräfte nicht mehr rein auf dem Polymernetzwerk basieren.

Außerdem weisen gefüllte Elastomere eine ausgeprägte Spannungserweichung (Mullins-Effekt) auf, d.h. bei der ersten Dehnung ist die benötigte Spannung deutlich höher als bei weiteren Dehnungsversuchen (Daher auch das Vordehnen eines neuen Kautschuks in der Versuchsbeschreibung (V.17 Kautschukelastizität)).

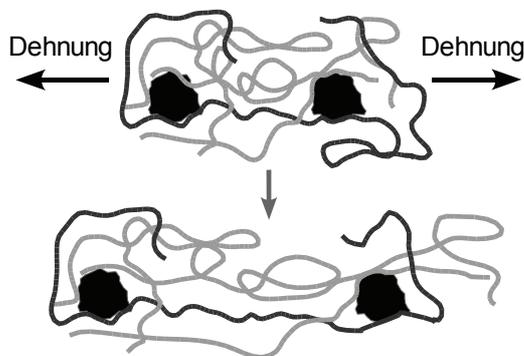


Abb. 61:
Slippage-Effekt: Die markierte Polymerkette (schwarz) muss bei der Dehnung an den Füllstoffteilchen entlang gleiten, da bereits vor der Dehnung das Polymersegment zwischen den beiden Füllstoffteilchen recht gestreckt vorliegt.

Bei großen Dehnungen bewirken Füllstoffe einen deutlichen Anstieg der Spannung (s. a. Spannungsdehnungsdiagramm PDMS, Abb. 59) durch zusätzliche, energieelastische Beiträge zur benötigten Kraft. Dies wird bewirkt durch zwei Effekte: Zum einen den Slip-Page-Effekt, der schematisch in Abbildung 61 dargestellt ist. Hierbei müssen van-der-Waals-Bindungen zwischen Polymerketten und Füllstoffen zwar nicht getrennt, aber zumindest verschoben werden. Die noch größeren Dehnungen kann es auch zum Abreißen von Polymerketten von Füllstoffen oder auch zum Zertrennen von Agglomeraten von Füllstoffen. In diesen beiden Fällen müssen van-der-Waals-Bindungen getrennt werden.

Darüberhinaus verstärken Füllstoffe neben dem E-Modul auch das Verlustmodul des Materials, d.h. sie tragen zur Entstehung einer Hysterese bei.

III.6.4.4 Zeitabhängige Effekte

Bei realen Elastomeren tritt im Spannungsdehnungsdiagramm eine Hysterese auf, d.h. die Spannung in der Belastungskurve ist höher als die in der Entlastungskurve.

Ein wichtiger Beitrag zur Hysterese entsteht durch die viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers (andere Beiträge durch verschiedene energieelastische Effekte). Bei idealer Elastizität antwortet das System auf das Anlegen einer Spannung mit einer augenblicklichen Dehnung, bei Entlastung mit einer vollständigen Rückbildung, ebenfalls ohne Zeitverzögerung. Reale Elastomere sind viskoelastisch, d.h. die Dehnung erfolgt mit Zeitverzögerung, eine Rückbildung erfolgt ebenfalls mit Zeitverzögerung und evtl. nicht vollständig. Für die qualitative Beschreibung der Viskoelastizität gibt es zwei einfache Modelle, die rechts in Abbildung 62 dargestellt sind. Das Kelvin-Voigt Modell als Parallelschaltung einer Feder und eines Dämpfers (Dashpot), das Maxwell-Modell als Reihenschaltung dieser beiden Elemente. Im Kelvin-Modell ist die Ausbildung und die Rückbildung der Dehnung zeitverzögert, die Rückbildung ist jedoch vollständig. Im Maxwell-Modell tritt eine sofortige Dehnung auf, gefolgt von einem langsamen Kriechen zu etwas höherer Dehnung, die Rückbildung erfolgt schnell, aber nicht vollständig.

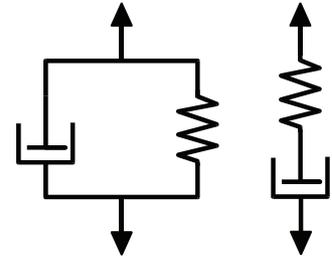


Abb. 62 Modelle der Viskoelastizität: Kelvin-Voigt-Modell (links) und Maxwellmodell (rechts)

Beide Effekte können im realen Elastomer auftreten. Die Ketten im Elastomer sind zwar aufgrund der niedrigen Glas temperatur flexibel, dennoch erfolgt eine Änderung der Konfiguration nicht augenblicklich, sondern benötigt eine geringe Zeitspanne. Hierdurch erklärt sich auch die Versuchsanweisung (V.17 Kautschukelastizität), dass man immer nach dem Erhöhen der Kraft eine definierte Zeit vor dem Ablesen der Dehnung warten soll. Die Dämpfung entsteht zum einen durch das Einnehmen einer neuen Konfiguration, zum anderen aber auch durch Verschlaufungen oder Kontakte zu benachbarten Ketten. Da diese Behinderung beim Entspannen keine Rolle mehr spielen, erklärt sich auch die auftretende Hysterese: Bei der Dehnung ist die benötigte Kraft aufgrund dieser Behinderungen durch die anderen Elastomerketten höher als bei der Entspannung, auch die Geschwindigkeit der Rückbildung ist höher.

Zur Hysterese in der Spannungsdehnungskurve tragen aber auch sämtliche physikalischen Vernetzungspunkte bei. Sowohl die durch Füllstoffe dauerhaft vorliegenden als auch die durch dehnungsinduzierte Kristallisation entstehenden zusätzlichen Vernetzungspunkte müssen selbstverständlich nur bei der Dehnung überwunden werden, bei der Entspannung wird hierzu keine zusätzliche Kraft benötigt. Zum **Vergleich mit der Theorie** sollte daher stets die unter abnehmender Kraft gemessene **Abwärtskurve verwendet werden**, da diese weniger zusätzliche Beiträge enthält als die Aufwärtskurve.

Literatur zur Kautschukelastizität:

- F. Röthemeyer, F. Sommer: "Kautschuk Technologie" , Carl Hanser Verlag, München 2006
- J.E. Mark, B. Erman: "Rubberlike Elasticity, A Molecular Primer", 2. Ed., University Press, Cambridge (2007)
- L.R.G. Treloar: "The Physics of Rubber Elasticity", 3. Ed., Clarendon Press, Oxford 1975, reprinted (2005)
- P.J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York (1953)

III.7 Lichtstreuung

III.7.1 Streuung von sichtbarem Licht, Phänomene und Messmethoden

Die Lichtstreuung durch eine kolloidale Lösung wurde erstmals im Jahre 1871 von Tyndall in der Literatur beschrieben, nachdem bereits 1868 von Faraday und Tyndall zusammen der Effekt der Lichtstreuung im Labor beobachtet wurde: Ein weißer (somit polychromatischer) Lichtstrahl wurde durch ein Goldsol geschickt. Senkrecht zu diesem Lichtstrahl wurde bläuliches Streulicht beobachtet.

Die Beobachtung des **Faraday-Tyndall-Effekts** an kolloidalen Goldsolen wurde zur Geburtsstunde der Kolloidchemie. Die quantitative Auswertung des Faraday-Tyndall-Effekts ist noch heute, nunmehr mit anderen Detektoren und Lichtquellen (Laser), eine sehr aussagefähige Methode der Kolloidchemie, aber auch der Polymer- und Biochemie. Sie kann über Teilchengestalt und Teilchengröße wichtige Informationen liefern.

Das Phänomen der Lichtstreuung ist auch aus dem täglichen Leben bekannt: So beruht z.B. die blaue Farbe des Himmels darauf, dass die kurzwelligeren (blauen) Anteile des weißen Sonnenlichtes von den Gasatomen bzw. -Molekülen der Erdatmosphäre am stärksten gestreut werden. Auch die Tatsache, dass man den Weg eines Lichtstrahles im Nebel oder durch eine verdünnte Emulsion von der Seite beobachten kann, ist auf die Streuung des Lichtes an kleinen Wassertropfchen bzw. Latex-Partikeln zurückzuführen (Tyndall-Effekt).

Zur quantitativen Untersuchung der Streuung von sichtbarem Licht an Polymerlösungen bzw. Dispersionen wird normalerweise monochromatisches Licht (meist polarisiert) verwendet, für qualitative Untersuchungen kann auch polychromatisches Licht eingesetzt werden. Der schematische Aufbau einer Lichtstreuapparatur ist recht einfach:

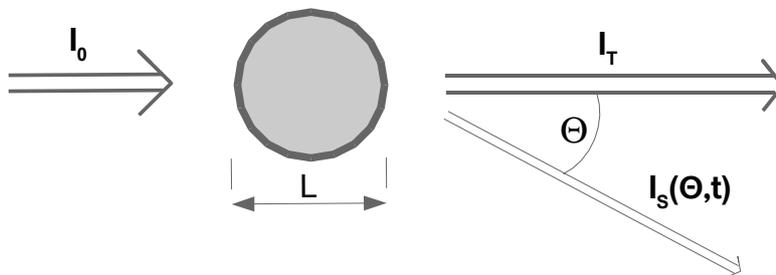


Abb. 63 Schematische Darstellung eines Lichtstreuexperimentes

Zur Detektion und Auswertung werden verschiedene Messprinzipien angewendet, hier muss man unterscheiden zwischen:

- a) Bei der **statischen Lichtstreuung** (static light scattering, **SLS**) wird die Intensität $I_S(\theta)$ des von der Probe seitlich gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Streuwinkel (θ = Winkel zwischen Richtung des Primärstrahles mit der Intensität I_0 und der Verbindungslinie Probe Detektor) mit Hilfe von Streulichtphotometern untersucht. Die Messungen werden mit verdünnten Polymerlösungen durchgeführt und liefern Information über Molmasse M_w , Trägheitsradius R_G , 2. Virialkoeffizient A_2 und Gestalt der gelösten Polymermoleküle (siehe Versuch "Lichtstreuung").
- b) Bei der **dynamischen Lichtstreuung** (**DLS**) wird die Intensität $I_S(\theta, t)$ des von der Probe seitlich gestreuten Lichtes (meist im festen Winkel von 90°) mit auf hoher Zeitauflösung optimierten Detektoren untersucht. Aufgrund der Bewegungen von Partikeln in Lösung treten Schwankungen in der Intensität auf, aus diesen lässt sich der Diffusionskoeffizient

der Teilchen in Lösungen bestimmen. Bei bekannter Viskosität des Lösungsmittels erhält man daraus den hydrodynamischen Radius der Partikel.

- c) Bei den Trübungs- oder Turbiditätsmessungen wird hingegen die Intensität des durch die Probe durchgehenden Strahles in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit gewöhnlichen Spektralphotometern gemessen. Diese Methode ist nicht weit verbreitet, sie wird hauptsächlich zur Charakterisierung von Latexteilchen und ihrer Wechselwirkungen in Polymerdispersionen durchgeführt. Da bei der Turbiditätsmethode das Auftreten von Mehrfachstreuung im allgemeinen kein Problem darstellt, lässt sie sich auch auf technische Latices mit hohem Polymergehalt anwenden. Aufgrund der geringen Verbreitung wird auf diese Methode nicht genauer eingegangen.

III.7.2 Grundlagen der Lichtstreuung

Elektromagnetische Strahlung kann auf zwei verschiedene Weisen mit Materie in Wechselwirkung treten. Das sind die Absorption und die Streuung.

Im Fall der Absorption nehmen die Moleküle einen Teil der Energie der einfallenden Strahlung auf. Diese kann dazu verwendet werden, um die thermische Bewegung der Moleküle in der Lösung zu erhöhen. Sie kann aber auch zu einem späteren Zeitpunkt in Form von Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-Strahlung wieder abgegeben werden.

Von Streuung spricht man, wenn eine einfallende Strahlungswelle durch die Wechselwirkung mit einem Molekül von seiner ursprünglichen Richtung in eine andere umgelenkt wird. Beobachtbar ist selbstverständlich nicht die Streustrahlung eines Moleküls, sondern nur die resultierende Strahlung der gesamten Probe, die durch Überlagerung aller einzelnen Streuwellen entsteht. In einem idealen homogenen Medium (z.B. idealem Kristall) findet diese Überlagerung rein destruktiv statt, es ist keine Streustrahlung zu beobachten. In realen Medien treten jedoch aufgrund lokaler Schwankungen des Brechungsindex Teile der Streustrahlung aus dem Medium aus, es entsteht eine resultierende Streustrahlung.

Praktisch ist also für eine experimentell beobachtbare Lichtstreuung ein Brechungsindexunterschied erforderlich, d.h. die Brechungsindizes von disperser Phase (Partikel) und Dispergiermedium (Flüssigkeit) müssen verschieden sein. Die Streuintensität ist der Differenz der Brechungsindizes direkt proportional. Weiterhin gilt über einen weiten Bereich, dass die Intensität des Streulichts proportional der sechsten Potenz des Teilchendurchmessers ist. Damit wird deutlich, dass alle Verunreinigungen der Probe zum Signal beitragen und dementsprechend die Messergebnisse beeinflussen. Staubteilchen, die typischerweise einige Mikrometer groß sind stören aufgrund ihrer hohen Streuintensität die Messung empfindlich.

Ein Streuprozess heißt elastisch, wenn die Energie der Welle vor und nach der Streuung die gleiche ist. Im anderen Fall heißt die Streuung inelastisch.

III.7.2.1 Absorption (Lambert-Beer)

Bei Lösungen von mit dem Licht wechselwirkenden Teilchen in lichtdurchlässigen Lösungsmitteln lässt sich die Intensitätsabnahme durch das Lambert-Beer-Gesetz quantitativ beschreiben. Für die Intensität des durchgehenden Strahles I_t gilt dann:

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot L) \quad (\text{III.7.1})$$

$\epsilon(\lambda)$ = stoffspezifischer λ -abhängiger Extinktionskoeffizient

c = Konzentration der mit dem Lichtstrahl wechselwirkenden Teilchen

L = Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe

Durch geeignete Wahl der Wellenlänge des einfallenden Lichtes lässt sich bei den meisten Systemen die Absorption vernachlässigen oder sie kann durch Messungen mit verschiedenen Probendicken extern bestimmt werden, so dass für die verbleibende Intensitätsabnahme des Primärlichtes nur die von den Teilchen des Systems in allen Richtungen des Raumes gestreute elektromagnetische Energie verantwortlich ist.

III.7.2.2 Streuung von polarisiertem Licht durch ein einzelnes Molekül

Elektromagnetische Strahlung besteht aus oszillierenden elektrischen und magnetischen Feldern. Monochromatisches, vertikal polarisiertes Licht mit seinen elektrischen und magnetischen Feldvektoren (\vec{E} und \vec{H}) kann entsprechend Abbildung 64 dargestellt werden:

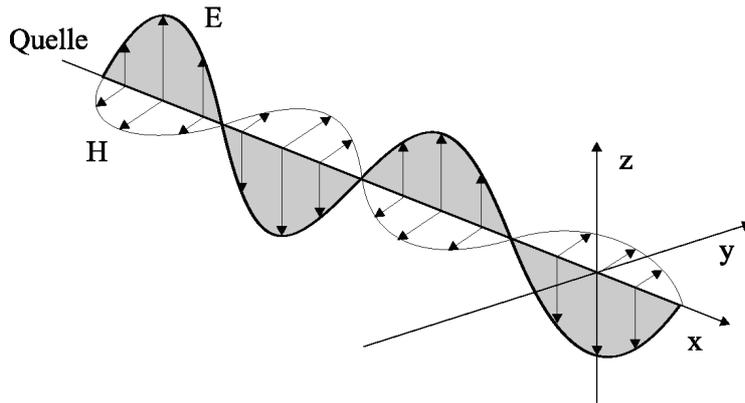


Abb. 64
Elektromagnetische Strahlung

Magnetische Felder spielen bei Streuprozessen im allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Es reicht daher aus, elektrische Wechselfelder zu betrachten. Für den elektrischen Feldvektor am Ort x und zum Zeitpunkt t kann man schreiben:

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (\text{III.7.2})$$

mit der Amplitude E_0 , der Wellenlänge λ und der Frequenz ν (Kreisfrequenz $\omega = 2\pi \nu$) Am Punkt $x=0$, wo sich ein Molekül befinden soll, oszilliert das elektrische Feld gemäß

$$\vec{E}(0,t) = \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi \nu t \quad (\text{III.7.3})$$

Ist ein Molekül einem oszillierenden elektrischen Feld ausgesetzt so bildet sich ein induzierter Dipol (Verschiebungspolarisation) der nach einer gewissen Einschwingphase mit der gleichen Frequenz wie das angeregte Feld schwingt (α ist die Polarisierbarkeit des Moleküls):

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi \nu t \quad (\text{III.7.4})$$

Damit die Amplitude dieser Schwingung konstant bleibt, muss der schwingende Dipol in jedem Augenblick genauso viel Energie abgeben, wie er von der einfallenden Welle erhält. Er strahlt deshalb seinerseits ein elektromagnetisches Wechselfeld aus. Diese Strahlung heißt Streustrahlung. Da der Dipol mit der gleichen Frequenz schwingt wie die einfallende Strahlung, besitzt die gestreute Strahlung ebenfalls die gleiche Frequenz (kohärente Strahlung).

Das elektrische Feld, das von einem oszillierenden Dipol erzeugt wird hängt vom Abstand r zum Dipol und vom beobachteten Streuwinkel θ ab und ist gegeben durch:

$$E_{\text{Dipol}} = \frac{4\alpha E_0 \pi^2 \sin \theta}{r \lambda^2} \cdot \cos(2\pi \nu t) \quad (\text{III.7.5})$$

Die experimentell bestimmbare **Intensität** der Strahlung ist durch das **Betragsquadrat der Amplitude** des elektrischen Feldes gegeben. Damit ergibt sich das Intensitätsverhältnis zwischen Streustrahlung und eingestrahler Strahlung als

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4\alpha^2}{r^2\lambda^4} \cdot \sin^2\theta \quad (III.7.6)$$

Diese Gleichung wurde erstmals 1871 von Lord Rayleigh hergeleitet. Die Streuung eines elektrischen Wechselfeldes an einem Dipol bezeichnet man deshalb als **Rayleigh-Streuung**. Man erkennt, dass I_s/I_0 umgekehrt proportional zur vierten Potenz von λ ist. Kurzwelliges Licht wird deshalb stärker gestreut als langwelliges Licht.

Häufig wird für die Lichtstreuung unpolarisiertes Licht verwendet. Man kann unpolarisiertes Licht als Überlagerung von vielen unabhängigen, in willkürlichen Richtungen der -Ebene polarisierten Wellen betrachten. Damit erhält man für die Rayleigh-Streuung eines Dipols:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{8\pi^4\alpha^2}{r^2\lambda^4} \cdot (1 + \cos^2\theta) \quad (III.7.7)$$

Ein Beispiel dafür ist der tiefblaue Himmel (blaues Streulicht) an einem schönen Sommertag, wenn die Sonne hoch am Himmel steht. Bei Sonnenaufgang bzw. Untergang steht die Sonne tief am Himmel, die blaue Strahlung wird stärker weggestreut und es ergibt sich ein mehr rötliche Licht (Komplementärfarbe).

III.7.2.3 Rayleigh-Verhältnis (normierte Streuintensität)

Experimentell betrachtet man in der Lichtstreuung das so genannte Rayleigh-Verhältnis R_θ , das eine auf Probenvolumen, einfallende Intensität und apparative Gegebenheiten normierte Streuintensität (auch absolute Streuintensität oder reduzierte Intensität genannt) darstellt:

$$R_\theta = \frac{I_s(\theta) r^2}{I_0 V_s C_p} \quad (III.7.8)$$

Hierbei stellt $I_s(\theta)$ die gestreute Intensität als Funktion des Streuwinkels dar, I_0 die Intensität des Primärlichtes, r der Abstand Probe–Detektor und V_s das effektive (vom Detektor "gesehene") Streuvolumen ($\sim \sin\theta$), C_p ist ein (evtl.) Korrekturfaktor für unpolarisiertes/polarisiertes Licht. In der Praxis wird das Rayleigh-Verhältnis oft mit einem Standard mit bekanntem Rayleighverhältnis, z.B. Toluol, aus dem gemessenem Detektorsignal (DS) bestimmt:

$$R_{\theta, \text{Probe}} = DS_{\text{Probe}}(\theta) \cdot \frac{R_{\text{St}}(90^\circ)}{DS_{\text{ST}}(90^\circ)} \cdot \sin(\theta) \quad (III.7.9)$$

Durch diese Normierung sind sämtliche apparative Faktoren (Intensität und Querschnitt des Strahls, Größe des Detektorfensters und Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors, Abstand Probe- Detektor) aus der Streuintensität entfernt.

Dies ist eine Voraussetzung zum Vergleich verschiedener Experimente untereinander. Zum anderen vereinfacht die Einführung des Rayleighverhältnis auch die Theorie. So ergibt sich für das Rayleighverhältnis eines Dipols zu

$$R_{\theta, \text{Dipol}} = \frac{16\pi^4\alpha^2}{\lambda^4} \quad (III.7.10)$$

Das Rayleighverhältnis kleiner Moleküle hängt also nur noch von der Wellenlänge und der Polarisierbarkeit α ab, nicht aber mehr vom Abstand r und dem Winkel θ .

III.7.3 Statische Lichtstreuung von Polymerlösungen

Die Lichtstreuung kann für viele verschiedene Systeme berechnet werden. Wichtige Theorien sind dabei die Kontinuumstheorie von Rayleigh für sehr kleine Teilchen, die Schwankungstheorie von Einstein und Smoluchowski für die Streuung von Lösungen und von Flüssigkeiten sowie die Interferenztheorie von Rayleigh-Gans oder Mie für besonders große Teilchen.

Die vorliegende Darstellung kann diese umfangreichen Theorien selbstverständlich nicht vollständig wiedergeben und beschränkt sich daher auf eine Übersicht der wichtigsten Ansätze und Formeln für Polymerlösungen.

III.7.3.1 Ideale Lösung von Dipolen

Betrachtet man ein System von sehr kleinen Molekülen ohne jede Wechselwirkung untereinander (ideales Gas oder Lösung), so erhält man für das Gas bzw. den gelösten Anteil bei einer Lösung das Rayleighverhältnis direkt aus Gl.(III.7.10):

$$R_{\theta, \text{Lösung}} = N_M \cdot \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad (\text{III.7.11})$$

N_M = Teilchendichte (Zahl der Moleküle pro Volumen)

Die Polarisierbarkeit α ist keine besonders gut zugängliche Größe. Es gibt aber einen Zusammenhang zwischen dem makroskopisch definierten Brechungsindex einer Substanz und der mikroskopisch definierten Polarisierbarkeit, die Clausius-Mosotti Beziehung:

$$n^2 = 4\pi N_M \alpha \quad \text{bzw. bei Lösungen} \quad n^2 - n_0^2 = 4\pi N_M \alpha \quad (\text{III.7.12})$$

Daraus ergibt sich

$$\alpha = \frac{n - n_0}{c} \cdot \frac{n + n_0}{4\pi} = \frac{\partial n}{\partial c} \cdot \frac{n_0}{2\pi} \cdot \frac{M}{N_L} \quad (\text{III.7.13})$$

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels

c = Gewichtskonzentration der streuenden Teilchendichte

M = Molmasse

Für eine Lösung der Konzentration c ergibt sich also ein Rayleigh-Verhältnis von:

$$R_{\theta, \text{Lösung}} = K \cdot c \cdot M \quad ; \quad K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_L \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (\text{III.7.14})$$

Für eine ideale Lösung extrem kleiner Moleküle ergibt sich somit eine einfache Abhängigkeit des Rayleighverhältnis von der Konzentration c und der Molmasse M .

III.7.3.2 Reale Lösung (Polymere, Kolloide)

Experimentell werden üblicherweise vor allem Polymere oder kolloidale Lösungen mittels Lichtstreuung charakterisiert. Hierbei liegen zwei Abweichungen von der idealen Lösung [Gl. (III.7.14)] vor. Zum einen sind die Streuobjekte so groß, dass man ein Ensemble von vielen Streuzentren betrachten muss, deren Streuintensität sich überlagert ("**intramolekulare Interferenz**"). Zum anderen sind real messbare Konzentrationen zu groß, um Wechselwirkungen zu vernachlässigen ("**intermolekulare Interferenz**"). Dies gilt insbesondere für Polymerlösungen, da die Moleküle aufgrund der großen räumlichen Ausdehnung eines Polymerknäuls in Lösung sich auch bei kleinsten Konzentrationen gegenseitig beeinflussen.

Die Berücksichtigung dieser beiden Effekte führt zu zwei multiplikativen Beiträgen zum Rayleighverhältnis, und man erhält die grundlegende Gleichung für elastische Streuphänomene:

$$\mathbf{R}_\theta(\mathbf{q}, c) = \mathbf{K} \cdot c \cdot M_w \cdot \mathbf{P}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{q}, c) \quad (\text{III.7.15})$$

q = Streuvektor (Funktion des Streuwinkels, s. folgendes Kapitel)

$P(q)$ = Formfaktor des Streuobjekts, beschreibt die Form eines einzelnen Streuobjektes (intramolekulare Interferenz).

$S(q, c)$ = Strukturfaktor (intermolekulare Interferenz), beschreibt den Einfluss der Teilchenwechselwirkung auf die Streuintensität

M_w = Molmasse (Gewichtsmittelwert)

Die beiden neuen Größen, der Formfaktor und der Strukturfaktor werden nun im weiteren vorgestellt und diskutiert.

III.7.3.3 Formfaktor $P(q)$

Der Formfaktor $P(q)$ beschreibt die **intramolekulare Interferenz**, entsteht also durch die spezielle Form eines Streuobjektes, z.B. Kugel, Stäbchen oder Polymerknäuel.

Entscheidend für die Streuintensität ist, dass bei größeren Molekülen der Abstand zwischen zwei Streuzentren (Atomen) innerhalb eines Moleküls so groß ist, dass die von ihnen ausgehenden Streuwellen beim Eintreffen im Detektor einen merklichen Gangunterschied aufweisen und miteinander interferieren. Dies führt zu einer winkelabhängigen Beitrag zur Streuintensität.

III.7.3.3.a Streuung größerer Streuobjekte

Die Gründe für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität werden aus Abb.65 ersichtlich:

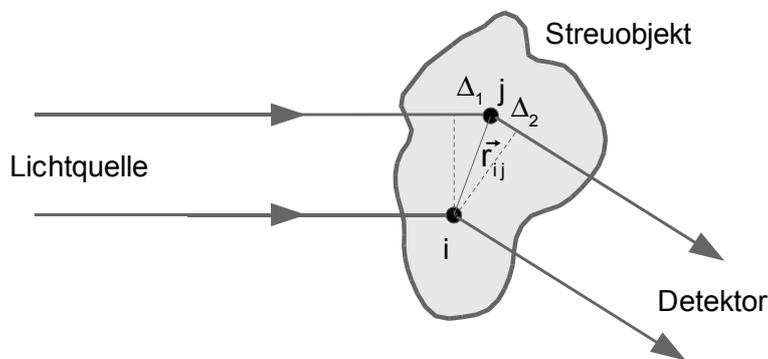


Abb.65:
Die Phasenverhältnisse bei zwei an den Streuzentren i und j gestreuten Wellen

Hier sind zwei Streuzentren i und j (= Atome) mit dem Abstand r_{ij} aus einem großen Teilchen herausgegriffen. Zwischen den beiden gestreuten Wellen besteht beim Eintreffen am Detektor eine Phasendifferenz, die durch die Summe $(\Delta_1 + \Delta_2)/\lambda$ bestimmt ist, wobei λ die Wellenlänge in der Lösung ist. Diese Wellenlänge ist kürzer als die Wellenlänge im Vakuum und hängt mit dem Brechungsindex n der Lösung über $\lambda = \lambda_0/n$ zusammen. Aus der Abbildung ist unmittelbar zu entnehmen, dass der Gangunterschied von dem Abstand r_{ij} und vom Streuwinkel abhängt und für $\theta = 0$ verschwindet ("Vorwärtsstreuung"). Bei Gangunterschieden zwischen 0 und $\pi/2$ (= maximaler Gangunterschied) treten Interferenzen auf, die das Streulicht um so stärker schwächen, je größer der Gangunterschied ist.

Führt man den Streuvektor \vec{q} ein, dessen Richtung durch die vektorielle Differenz von den Einheitsvektoren der einfallenden und der Streustrahlung definiert ist und den Betrag

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda_0} \quad (\text{III.7.16})$$

hat, so ergibt sich der Gangunterschied einfach durch das vektorielle Produkt $\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}$, wodurch sich die Darstellung der Theorie deutlich vereinfacht. Durch die Normierung auf die Wellenlänge können nach der Einführung des Streuvektors zudem verschiedene Experimente miteinander verglichen werden.

Bei der Streuung an Teilchen in Lösung ist noch zu berücksichtigen, dass die Partikel infolge der Temperaturbewegung (Rotationsdiffusion) jede Orientierung im Raum annehmen können. Es ist daher der Mittelwert der Streuintensität über alle Orientierungen zu berechnen.

Insgesamt muss man also alle Amplituden aufaddieren, daraus die Intensität berechnen und noch eine Mittelung über die räumliche Orientierung vornehmen. Man erhält [z.B. M. Kerker]:

$$P(q) = \frac{1}{N_{SZ}^2} \sum_i^{N_{SZ}} \sum_j^{N_{SZ}} \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (\text{III.7.17})$$

N_{SZ} = Zahl der Streuzentren im Teilchen

Gl.(III.11.18) gilt allgemein für alle elastischen Streuphänomene und ist daher nicht auf die Lichtstreuung beschränkt. In der angegebenen Form wurde sie von Debye (1915) abgeleitet.

III.7.3.3.b Qualitativer Verlauf des Formfaktors

Der bei $q=0$ auf den Wert 1 normierte Formfaktor nimmt mit zunehmenden Streuwinkel stetig ab, wie es Abb.66 am Beispiel einer Polymerkette in Lösung exemplarisch zeigt:

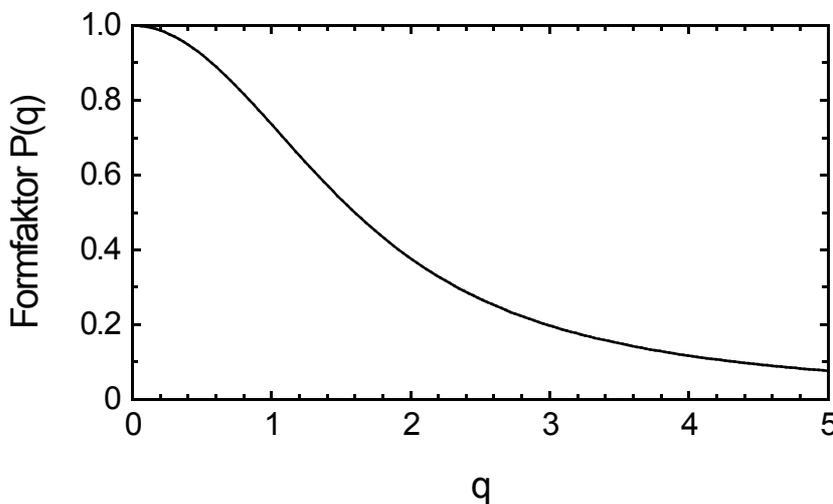


Abb.66: Schematischer Verlauf des Formfaktors einer Polymerkette als Funktion des Streuvektors

Entwickelt man in Gl() die Sinusfunktion in eine Potenzreihe, was für $q \cdot r_{ij} \ll 1$ zulässig ist, so erhält man für den Formfaktor $P(q)$ die so genannte Zimm'sche Näherung:

$$P(q) \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{3}q^2 R_G^2 \pm \dots} \approx 1 - \frac{1}{3}q^2 R_G^2 \quad (\text{III.7.18})$$

mit dem sogenannten Gyrationradius R_G eines Teilchens [s. III.3 Kettenkonfiguration in Lösung]. Der Gyrationradius ist ein Maß für die Ausdehnung des Teilchens, z.B. einer Polymerkette, in Lösung. Er entspricht dem aus der Mechanik bekannten Trägheitsradius eines Objektes.

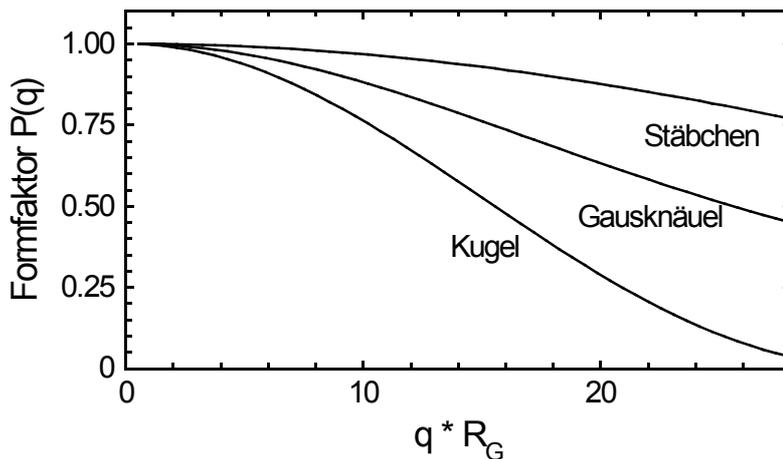


Abb.67: Qualitativer Verlauf des Formfaktors für verschiedene Objekte als Funktion von $q \cdot R_G$.

Eine Auftragung von $P(q)$

gegen q ergibt je nach Teilchenform verschiedene Kurven, die jedoch alle in einen gemeinsamen Anfangsteil (siehe Gl.(III.11.19)) einmünden. Für $q \cdot R_G \ll 1$ müssen die Streukurven übereinstimmen.

Dies ist für kleine q -Werte tatsächlich der Fall, wie Abb.67 für die Objekte Kugel, Knäuel und Stäbchen demonstriert. Dies ermöglicht die in der Praxis oft verwendete Größenbestimmung mit Hilfe des Zimmdiagramms [s. Kap. III.7.3.6 Die Zimm'sche Näherung in der Lichtstreuung] bei unbekannter Teilchenform. Hierzu wird normalerweise als Grenze der Gültigkeit der Näherung oft die weniger strenge Bedingung $q \cdot R_G < 1$ verwendet, die für die meisten Teilchenformen auch ausreicht. Nur bei sehr anisometrischen Teilchenformen (z.B. Stäbchen) muss die strenge Bedingung erfüllt sein.

III.7.3.4 Einfluss der Konzentration (Strukturfaktor $S(q)$)

Bei nicht idealen Lösungen kommen zusätzlich zur intramolekularen Interferenz aufgrund der Teilchengröße und Form (auch Formfaktor genannt) auch Einflüsse der Wechselwirkung der Teilchen untereinander zum tragen. Es kommt somit zu Interferenzen von Streuwellen, die von zwei verschiedenen Makromolekülen ausgehen (intermolekulare Interferenz, auch "**interparticle scattering factor**").

Die daraus resultierende Winkelabhängigkeit wird durch den (statischen) Strukturfaktor $S(q,c)$ der Lösung beschrieben. Völlig ungeordnete Systeme besitzen keinen Strukturfaktor, d.h. $S(q,c) = 1$. Nur wenn aufgrund der Konzentration oder von Wechselwirkungskräften (z.B. elektrostatisch) eine Ordnung entsteht, resultiert ein Effekt auf die Streuintensität, also ein nicht verschwindender Strukturfaktor $S(q,c)$.

Für einfache Systeme sehr kleiner Teilchen ohne direkte Wechselwirkung, z.B. Gase, lässt sich der Strukturfaktor auch aus rein thermodynamischen Überlegungen berechnen, die vollständige Berechnung berücksichtigt die Größe und das Wechselwirkungspotential der Teilchen.

III.7.3.4.a Strukturfaktor größerer Streuobjekte:

Der Strukturfaktor lässt sich aus der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ berechnen:

$$S(q,c) = 1 + 4\pi \frac{N_T}{V} \int_0^\infty [g(r)-1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (\text{III.7.19})$$

N_T : Zahl der Streuobjekte im Volumen V

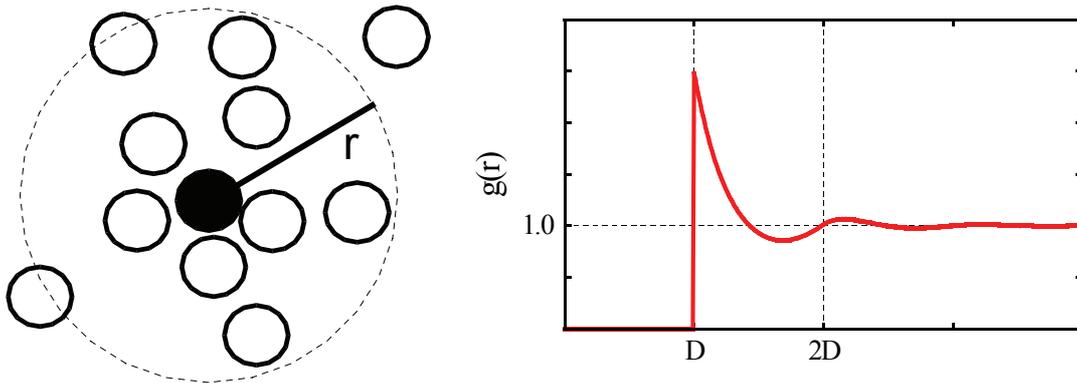


Abb.68: Schematische Bedeutung der Paarkorrelationsfunktion (links), Beispiel für eine Lösung von kugelförmigen Molekülen (rechts): Nahordnung liegt vor, die weitere Ordnung (Fernordnung) verschwindet schnell.

Wie in Abb.68 dargestellt, beschreibt die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Teilchen im Abstand r von einem Ausgangsteilchen anzutreffen. Diese Funktion beschreibt also die vorliegende Anordnung der Teilchen in der Lösung/Suspension.

Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion stellt im allgemeinen ein sehr komplexes Problem der statistischen Thermodynamik dar. Die Grundlage der Berechnung bildet hierbei normalerweise das Wechselwirkungspotential $V(r)$ zwischen den Teilchen.

Der Strukturfaktor, der sich aus der Paarkorrelation durch Fouriertransformation ergibt (siehe Gl.(1)), beschreibt daher, wie bereits erwähnt, den Einfluss der bestehenden Anordnung der Moleküle/Teilchen in der Lösung auf die Streuintensität.

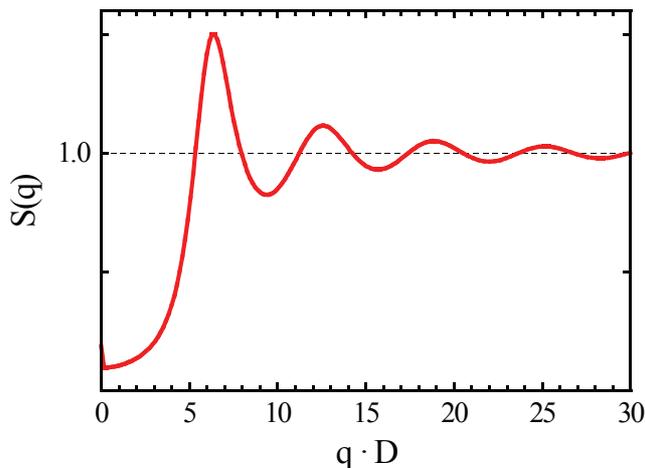


Abb.69: Strukturfaktor einer Emulsion von kugelförmigen Teilchen. (Berechnet aus der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ aus Abb.68).

Die Berechnung des Strukturfaktors ist natürlich ebenso wie die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion ein komplexes Problem. Für viele Experimente genügt es jedoch, eine einfache Näherung für den Strukturfaktor zu verwenden. Beispiele hierfür sind verdünnte harte Kugeln in Lösung und die für Lichtstreuung allgemein verwendete Näherung der Virialentwicklung :

Bei kleinen Streuvektoren lässt sich $S(q,c)$ als Reihenentwicklung darstellen:

$$S(q,c) = S(0,c) + \alpha(c) \cdot q^2 \quad (\text{III.7.20})$$

$$S(0,c) = \lim_{q \rightarrow 0} S(q,c) = kT \left(\frac{dN_M}{d\Pi} \right)_{T,\mu_0} = \frac{RT}{M_n} \left(\frac{dc}{d\Pi} \right)_{T,\mu_0} \quad (\text{III.7.21})$$

N_M : die Teilchenzahldichte; c : Massenkonzentration

Π : Osmotischer Druck

Die Vorwärtsstreuung (experimentell direkt nicht messbar, erhältlich durch Extrapolation auf $q \rightarrow 0$, d.h. auf $\theta \rightarrow 0$) ist für beliebige Teilchengrößen und -Arten allein durch den Kehrwert der osmotischen Kompressibilität gegeben und daher rein thermodynamischen Ursprungs.

Dies ermöglicht auch die allgemein in der Lichtstreuung verwendete Näherung der Virialentwicklung zur Beschreibung des Strukturfaktors. Mit Hilfe der Virialentwicklung des osmotischen Drucks [s. Gl.(III.7.28) oder Osmometrie, Gl.(III.11.24)] erhält man:

$$S(0, c) \approx \frac{RT}{M} \cdot \frac{1}{RT \left(\frac{1}{M} + 2 A_2 c + A_3 c^2 \dots \right)} \approx 1 - 2 A_2 M_w c \quad (\text{III.7.22})$$

Für kleine Teilchen ist diese Näherung winkelunabhängig gültig, für große Teilchen muss zuerst eine Extrapolation für $q \rightarrow 0$ erfolgen, wie es in der Zimm'schen Auftragung auch durchgeführt wird.

III.7.3.4.b Strukturfaktor kleiner Teilchen

Kleine Teilchen ($r \ll \lambda$) besitzen eine winkelunabhängigen Formfaktor, die Winkelabhängigkeit der Streuintensität beruht hier nur auf Effekten der Wechselwirkung, d.h. der intermolekularen Interferenz.

Ein extremes Beispiel ist die Streuung eines perfekten Einkristalls: Die individuellen Streuzentren sind in festen Positionen (auf Gitterplätzen) in regelmäßigen Abständen fixiert. Wenn die Wellenlänge des Lichtes viel größer ist als der Abstand zwischen den Streuzentren, so führt die Fernordnung zur destruktiven Interferenz zwischen den einzelnen Streuwellen (zu jedem Streuzentrum findet man ein zweites in einem solchen Abstand, dass die von ihnen ausgehenden Streuwellen beim Eintreffen im Detektor einen Gangunterschied von $\lambda/2$ aufweisen und sich gegenseitig auslöschen). Es wird kein Streulicht beobachtet, der Kristall erscheint optisch transparent (Unterschied zu den Bragg-Reflexen von Röntgenstrahlen an Kristallen!).

Flüssigkeiten und Lösungen befinden sich bezüglich des Ordnungszustandes zwischen idealen Gasen und kristallinen Festkörpern. Es kommt zu keiner vollständigen Auslöschung der Streuwellen wie bei Kristallen, Flüssigkeiten streuen das Licht mit messbarer Intensität. Die Streuung von Flüssigkeiten und Lösungen lässt sich mit Hilfe der Fluktuationstheorie nach Smoluchowski deuten und berechnen, hier beschränken wir uns auf Lösungen, wobei der Anteil der Flüssigkeit vernachlässigt wird:

Die Lösung besteht aus kleinen Volumenelementen ΔV ($\ll \lambda_0$). Die regellose thermische Bewegung führt zur zeitlichen und räumlichen Fluktuation der Teilchenzahl im Volumenelement. Das bedeutet zugleich eine Fluktuation der Polarisierbarkeit $\Delta \alpha$ und damit auch der Streuintensität I_s der Volumenelemente. Im Zeitmittel streuen zwar alle Volumenelemente gleich intensiv, zu einem gegebenen Zeitpunkt streuen jedoch die einzelnen Volumenelemente mit unterschiedlicher Intensität, es kommt zu keiner vollständigen destruktiven Interferenz.

Die momentane Polarisierbarkeit eines Volumenelementes ist:

$$\alpha = \langle \alpha \rangle + \Delta \alpha \quad (\text{III.7.23})$$

$\langle \alpha \rangle$ = mittlere Polarisierbarkeit des Volumenelementes.

Für das Rayleighverhältnis gilt:

$$R(\Theta) \sim \alpha^2 = \langle (\langle \alpha \rangle + \Delta \alpha)^2 \rangle = \langle \alpha \rangle^2 + \langle 2 \langle \alpha \rangle \Delta \alpha \rangle + \langle (\Delta \alpha)^2 \rangle \quad (\text{III.7.24})$$

$\langle \alpha \rangle^2$ ist für alle Volumenelemente gleich (destruktive Interferenz). Das Ensemblemittel $\langle \Delta \alpha \rangle = 0$. Der einzige nicht verschwindende Term ist $\langle (\Delta \alpha)^2 \rangle$ (= Zeitmittel für ein Volumenelement bzw. Ensemblemittel über alle Volumenelemente). Die Streuintensität eines jeden Volumenelementes ist daher dem mittleren Schwankungsquadrat der Polarisierbarkeit $\langle (\Delta \alpha)^2 \rangle$ proportional.

In Lösungen dominieren die Konzentrationsschwankungen Δc der gelösten Substanz gegenüber den Dichteschwankungen des Lösungsmittel. Zudem kann dieser Anteil experimentell einfach subtrahiert werden, so dass wir hier nur die Konzentrationsfluktuationen betrachten. Anwendung der Fluktuationstheorie auf die Konzentrationsschwankungen in einem flüssigen Zweikomponentensystem ergibt nach Debye:

$$\langle (\Delta \alpha)^2 \rangle \sim \langle (\Delta c)^2 \rangle = kTc(dc/d\Pi)_{T,\mu_T} / \Delta V \quad (III.7.25)$$

Π : osmotischer Druck

$(dc/d\Pi)_{T,\mu_0}$: isotherme osmotische Kompressibilität

Die Änderung der Polarisierbarkeit kann entweder durch die messbare Änderung der Dielektrizitätskonstante oder der experimentell noch leichter zugänglichen Änderung des Brechungsindex n ausgedrückt werden, d.h. durch (dn/dc) .

Somit erhält man für das Rayleighverhältnis einer Lösung von kleinen Teilchen bei der Verwendung von vertikal polarisiertem Primärlicht:

$$R_{\theta, \text{Lösung}} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} n_0^2 RT (dn/dc)^2 c (dc/d\Pi)_{T,\mu_0} \quad (III.7.26)$$

Nach einem Vorschlag von Debye schreibt man Gl.(III.11.27) in reziproker Form. Mit der Einführung des optischen Kontrastfaktors K [s. Gl.(III.11.15)] lässt sich Gl.(III.11.27) wie folgt schreiben:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\Pi}{dc} \right)_{T,\mu_0} \quad (III.7.27)$$

Mit der Virialgleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes

$$\Pi = RTc \left[(1/M) + A_2c + A_3c^2 + \dots \right] \quad (III.7.28)$$

erhält man für polydisperse Polymere mit vertikal polarisiertem Primärlicht:

$$Kc/R(\theta) = (1/M_w) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (III.7.29)$$

$A_2/A_3 = 2/3$. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes

Die rein thermodynamische Betrachtung für kleine Teilchen führt also zu derselben Näherung für den Strukturfaktor wie die allgemein gültige Herleitung.

III.7.3.5 Einfluss der Polydispersität auf die Streuung

Da polymere Systeme nie als streng monodisperse Systeme, d.h. mit exakt übereinstimmender Größe vorliegen, muss man auch den Einfluss der Polydispersität auf die Streuintensität betrachten. Für ausreichend verdünnte Systeme lässt sich zeigen, dass die Streuintensität oder das Rayleighverhältnis eines polydispersen Systems durch einfache Summation über die Streuintensitäten der einzelnen Teilchengrößen erhalten werden kann. Der Einfachheit halber beschränken wir uns hierbei auf den Einfluss der Polydispersität auf den Formfaktor, da dies der dominierende Effekt ist.

$$R_{\text{Pol}}(q)_{c=0} = K \cdot \sum_i c_i \cdot M_i \cdot P_i(q) \cdot S_i(q, c) \quad (\text{III.7.30})$$

Die Überlagerung der Streuintensität verschieden großer Teilchen vermindert eine evtl. Struktur in der Streukurve, wie folgendes Beispiel der harten Kugeln demonstriert:

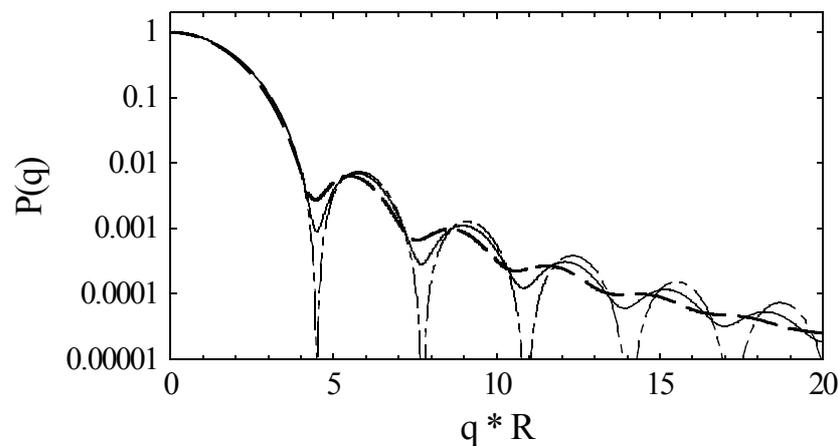


Abb.70 $P(q)$ für homogene Kugeln als Funktion der Polydispersität. Standardabweichungen der Größenverteilung betragen 0% (monodispers), 6% und 12% des Durchmessers.

Nicht immer sind die Auswirkungen der Polydispersität so stark wie im Fall homogener Kugeln. Zeigen die Streukurven keine ausgeprägte Struktur wie z.B. die Streukurven von gelösten Polymeren (siehe Abb.66), so sind die Auswirkungen nicht auf den ersten Blick erkennbar.

Für das polydisperse Rayleighverhältnis ergibt sich:

$$R_{\text{Pol}}(q)_{c=0} = K \cdot c_{\text{Gesamt}} \cdot M_w \cdot P_z(q) \quad (\text{III.7.31})$$

mit M_w dem Gewichtsmittel der Molmasse und dem Z-Mittel des Formfaktors. Somit erhält man auch das Z-Mittel des Gyrationradius. Zur Definition der Mittelwerte siehe Kapitel III.2.1, Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades.

Die wichtigste Auswirkung der Polydispersität ist also, dass die Lichtstreuung wie jede Analyse-methode nur Mittelwerte liefert. Allerdings ist im Falle der statischen Lichtstreuung besondere Vorsicht geboten, da sie für Molekulargewicht und Gyrationradius verschiedene Mittelwerte liefert.

III.7.3.6 Die Zimm'sche Näherung in der Lichtstreuung

Die Zimm'sche Näherung beruht auf zwei wichtigen Bedingungen: kleine Konzentrationen und kleine Streuvektoren. Diese beiden Bedingungen ermöglichen eine radikal vereinfachte Theorie und eine einheitliche Behandlung unabhängig von der Form der untersuchten Teilchen:

Da die Lichtstreuung i.a. bei sehr kleinen Konzentrationen durchgeführt wird, kann meistens die Viralentwicklung des osmotischen Druckes für den Strukturfaktor [s. Gl.(III.7.21,III.7.22)] verwendet werden. Hiermit ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität:

$$\frac{c}{R(q,c)} = \frac{1}{R(q,c=0)} + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 + \dots \quad (\text{III.7.32})$$

Diese Abhängigkeit stellt den allgemeinen Weg der Konzentrationsextrapolation dar, ermöglicht aber auch einen Test für die Konzentrationsabhängigkeit: Eine Auftragung nach Gl.(III.7.32) für einige Streuwinkel zeigt, ob eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration vorliegt und ob evtl. eine Konzentration herausfällt, z.B. durch eine falsche Einwaage.

Bei kleinen Streuvektoren weisen sämtliche Teilchen mit gleichem Gyrationradius R_G unabhängig von ihrer Form die gleiche Winkelabhängigkeit auf. Die hierfür notwendige Bedingung $q \cdot R_G \ll 1$ (in der Praxis meist $q \cdot R_G < 1$, für nicht extrem anisometrische Teilchenformen ausreichend) ist in der Lichtstreuung aufgrund der großen Wellenlänge ($\sim 600\text{nm}$) in der Regel erfüllt.

Beschränkt man sich jeweils auf den linearen Term der Reihenentwicklung und setzt diese in die grundlegende Gleichung der Streuung [Gl.(III.7.15)] ein, so ergeben sich die beiden grundlegenden Zimm'schen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{Kc}{R(q)} &= \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \\ \lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R(q)} &= \frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_w} \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} q^2 = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} q^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{III.7.33})$$

Wie Gl.(III.7.33) zeigt, ergibt sich sowohl für den Grenzfall verschwindender Konzentration ($c \rightarrow 0$) als auch für den Grenzfall verschwindender Streuwinkel ($q \rightarrow 0$) eine lineare Abhängigkeit für das inverse Rayleighverhältnis, die sogar beide die gleich Ordinate aufweisen:

$$\left(\frac{Kc}{R(q)} \right)_{c \rightarrow 0, q \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \quad (\text{III.7.34})$$

Diese Abhängigkeiten macht sich die übliche Methode der Auswertung mit Hilfe eines Zimm-Diagramms zunutze. Zur Bestimmung des Molekulargewichts und des Gyrationradius wird das Rayleigh-Verhältnis des gelösten Polymers bei einer gegebenen Wellenlänge des Primärlichtes in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel ("winkelaufgelöste Lichtstreuung") und von der Polymerkonzentration mit Hilfe eines Streulichtphotometers gemessen. In dem sogenannten Zimm-Plot (Abb.71) wird dann $Kc/R(q)$ gegen $q^2 + kc$ aufgetragen, wobei k ein frei wählbarer Skalierungsfaktor ist.

In dieser Auftragung werden im Idealfall aus den Messkurven quasi parallel laufende Kurven, für jede Konzentration eine Kurve (Abb.71: 4 Kurven mit je 19 Messwerten), die die q -Abhängigkeit von $Kc/R(q)$ für die jeweilige Polymerkonzentration c beschreiben. Zur Bestimmung von M_w , $\langle R_G^2 \rangle_Z$ und A_2 ist nach Gl.(III.7.33) eine Extrapolation der Messdaten auf $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ und eine nachfolgende lineare Regression der beiden extrapolierten Datensätze erforderlich:

Die für verschiedene c erhaltenen Messkurven (als Funktion von q) werden auf $q \rightarrow 0$ extrapoliert: Die erhaltenen Punkte (Abb.71: 4 mal ■) ergeben dann die c -Abhängigkeit von $Kc/R(q)$ für $q=0$. Aus der Steigung dieser Extrapolationsgerade erhält man dann den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 .

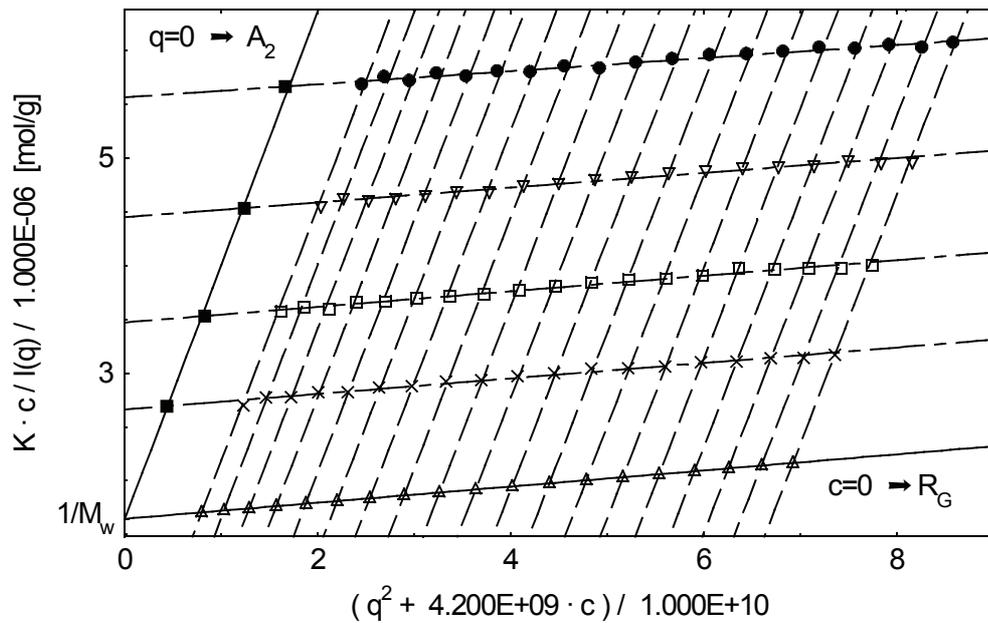


Abb.71: Zimm-Diagramm eines technischen Polystyrols in Toluol aus vier Konzentrationen (● ▽ □ ×). Diese werden extrapoliert ($q \rightarrow 0$: ■; $c \rightarrow 0$: △), aus diesen Extrapolationskurven dann durch lineare Regression M_w , R_G und A_2 bestimmt.

Dann muss man die Extrapolation für $c \rightarrow 0$ durchführen. Hierzu nimmt man die bei den einzelnen Konzentrationen gemessenen Streukurven als Funktion von q (Abb.71: 4 Kurven mit je 19 q -Werten) und sortiert diese um, so dass man für jeden q -Wert die Streuintensität als Funktion der Konzentration erhält (in Abb.71 entspräche dies 19 Messkurven mit jeweils 4 c -Werten). Diese bei verschiedenen Streuwinkeln gemessenen c -Abhängigkeiten werden auf $c \rightarrow 0$ extrapoliert: Die erhaltenen Punkte ergeben dann die q -Abhängigkeit von $Kc/R(q)$ für $c = 0$. Aus der Steigung dieser Extrapolationskurve erhält man wiederum das Z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius $\langle R_G^2 \rangle_Z$.

Somit kann man in einem einzigen Diagramm eine doppelte Extrapolation durchführen und die gewünschten Werte M_w , $\langle R_G^2 \rangle_Z$ und A_2 erhalten. Bei polydispersen Präparaten sollte man beachten, dass man das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes und das Z-Mittel des Trägheitsradius erhält [s. III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades].

Literatur zur statischen Lichtstreuung

- K.-F. Arndt, G. Müller: „Polymer Charakterisierung“, Hansen, München (1996)
- W. Schärftl: „Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions“, Springer, Berlin [u.a.] (2007)
- M.I. Mishchenko, L.D. Travis, A.A. Lacis: „Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles“, Cambridge University Press (2002)
- P. Cebe, B.S. Hsiao, D.J. Lohse (ed): „Scattering from Polymers: Characterization by X-Rays, Neutrons, and Light“, Amer Chemical Soc (2000)
- C.S. Johnson, D.A. Gabriel: „Laser Light Scattering (Dover Classics of Science & Mathematics), Dover Publ Inc (1995)
- M. Kerker: „The scattering of light and other electromagnetic radiation“, Academic Press, New York (1969)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

III.7.4 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (auch Photonen-Korrelationspektroskopie (PCS) oder Quasielastische Lichtstreuung (QELS) genannt) können die Bewegungen von Molekülen verfolgt werden. Der Aufbau ist der statischen Lichtstreuung vergleichbar, nur wird die Messung meist nur bei einem Winkel, dafür mit einem Detektor mit hoher Zeitauflösung durchgeführt. Messgröße ist hier nicht die Intensität des Streulichtes bei einem Winkel, sondern dessen zeitliche Fluktuation. Das Primärergebnis ist der Diffusionskoeffizient der Teilchen, der bei Kenntnis der Viskosität des Lösungsmittels den direkten Schluss auf den hydrodynamischen Radius bzw. den Stoke'schen Teilchendurchmesser zulässt.

III.7.4.1 Grundlagen

Das grundlegende Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ist der Doppler-Effekt. Bewegt sich eine Wellen (Schall, Licht) aussendende Quelle mit einer bestimmten Geschwindigkeit relativ zum Beobachter, so erleidet die Welle beim Beobachter eine Frequenzverschiebung $\Delta v = v v_0$

$$v = \frac{v_0}{1 \pm \frac{v_0}{c}}, \quad \begin{array}{l} c: \text{Licht- bzw. Schallgeschwindigkeit} \\ -: \text{Bewegung auf Beobachter zu} \\ +: \text{Bewegung von Beobachter weg} \end{array} \quad (III.7.35)$$

Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung bewegen sich die Moleküle in allen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (zusätzlich können das ganze Molekül oder Molekülgruppen rotieren oder schwingen). Je größer ein Teilchen ist, desto langsamer bewegt es sich und desto kleiner ist sein Diffusionskoeffizient. Dies bedeutet, dass durch die Lichtstreuung ein Spektrum von zur Frequenz des Primärlichtes verschobenen Frequenzen entsteht. Dieses Spektrum wird optisches Doppler-Shift-Spektrum $J(q, \omega)$ genannt und besteht aus einer Summe von Lorentz-Funktionen.

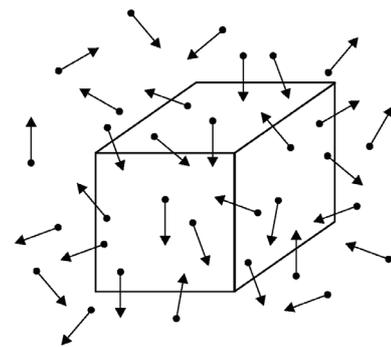


Abb. 72
Volumenelement mit fluktuierenden Teilchen

Prinzipiell kann dieses Spektrum experimentell mit einem Interferometer untersucht werden. Da die Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle jedoch sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, liegt die Frequenzverschiebung je nach Partikelgröße im Bereich von 10 bis einige 1000 Herz. Dies ist bezogen auf die Frequenz des eingestrahnten Lasers ($\lambda \approx 600 \text{ nm} \rightarrow v \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$) extrem wenig. Damit stößt man mit interferometrischen Methoden auf große experimentelle Schwierigkeiten.

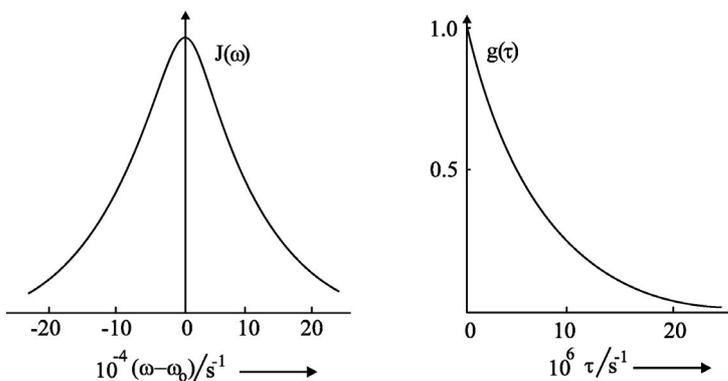


Abb. 73
Schematische Darstellung des Linienprofils $J(\omega)$ einer durch den Doppler-Effekt verbreiterten Spektrallinie und ihre zugeordnete Korrelationsfunktion $g(\tau)$.

Daher verwendet man bei der dynamischen Lichtstreuung nicht das in der Spektroskopie üblichen Frequenzspektrum, sondern seine Fouriertransformierte, die zeitliche

Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$. Den Zusammenhang zwischen optischem Spektrum $J(q, \omega)$ und der Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ gibt das Wiener-Khinchine-Theorem:

$$J(q, \omega) = \int_0^{\infty} g^{(1)}(\tau) \cdot \exp(-i\omega\tau) d\tau \tag{III.7.36}$$

Abbildung 73 stellt diesen Zusammenhang schematisch dar. Experimentell detektiert man die zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität und berechnet daraus die Autokorrelationsfunktion.

III.7.4.2 Autokorrelationsfunktion

Bei der Bestimmung der Autokorrelationsfunktion müssen die zu verschiedenen Zeiten am Detektor ankommenden Photonen mit einem Photonenzählgerät (Photon-Counter) gemessen werden. Abbildung 74 zeigt eine typische Messung, durchgeführt an einem Polystyrol-Latex:

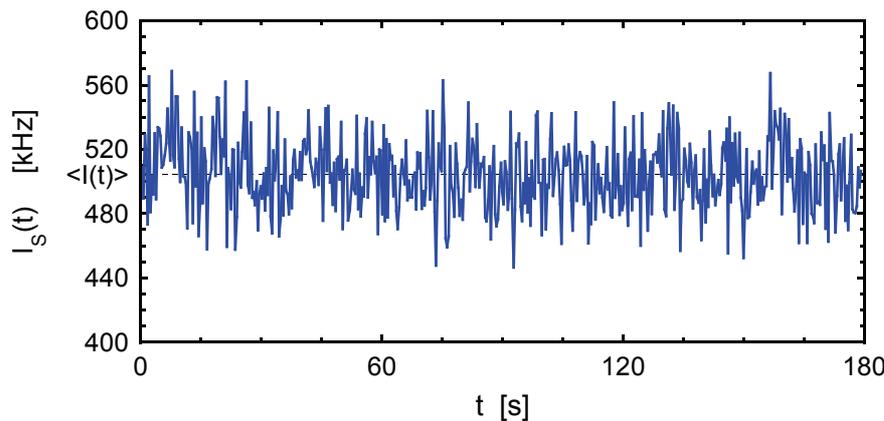


Abb. 74
Intensitätsfluktuation der Streustrahlung auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung der streuenden Teilchen, Polystyrol-latex $R=57$ nm.

Ideal wäre eine Analyse der Fluktuationen des elektrischen Feldes $E_S(t)$, d.h. der Amplitude, am Ort des Detektors mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion der Amplituden $G^{(1)}(\tau)$. Da bei elektromagnetischen Feldern jedoch nur Intensitäten gemessen werden können, lässt sich experimentell nur die Intensität-Autokorrelationsfunktion $G^{(2)}(\tau)$ bestimmen:

$$\begin{aligned} G^{(1)}(\tau) &= \langle E_S^*(t) \cdot E_S(t+\tau) \rangle, & E_S &= |\vec{E}_S|, & E_S^* &: E_S \text{ konjugiert komplex} \\ G^{(2)}(\tau) &= \langle I_S(t) \cdot I_S(t+\tau) \rangle \\ &= \langle E_S^*(t) E_S(t) \cdot E_S^*(t+\tau) E_S(t+\tau) \rangle \end{aligned} \tag{III.7.37}$$

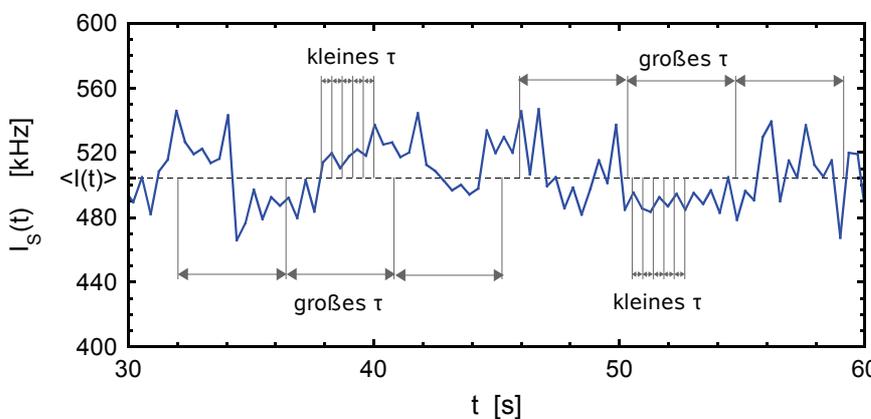


Abb. 75
Ausschnitt der Intensität als Funktion der Zeit aus Abb. 74 zur Verdeutlichung der Autokorrelation für verschieden große τ -Werte.

Abbildung 75 macht die Abhängigkeit der Intensität-Autokorrelationsfunktion $G^{(2)}$ vom τ -Wert deutlich. Bei kleinen τ -Werten, d.h. bei geringem zeitlichen Abstand zweier Messpunkte, sind $I_S(t)$ und $I_S(t+\tau)$ häufig beide größer oder kleiner als der Mittelwert der Intensität $\langle I_S(t) \rangle$. Beide

Werte sind noch stark voneinander abhängig, d.h. korreliert. Bei größeren τ -Werten geht diese Korrelation mehr und mehr verloren. Die Autokorrelationsfunktion kann also als ein Maß für die charakteristische Lebensdauer eines Fluktuationsprozesses angesehen werden.

Was kann man nun über den Verlauf der Autokorrelationsfunktion sagen? Ohne etwas über die physikalischen Hintergründe der Diffusion und deren Effekte auf $I_S(t)$ zu wissen, kann man zumindest über zwei Grenzfälle etwas aussagen: Bei verschwindend kleinem τ sind die beiden Intensitäten $I_S(t)$ und $I_S(t+\tau)$ praktisch gleich. Bei sehr großen τ ($\tau \rightarrow \infty$) liegt dagegen keine Korrelation, also reduziert sich $G^{(2)}$ auf das Quadrat der mittleren Intensität $\langle I_S(t) \rangle$.

$$G^{(2)}(0) = \langle I_S^2(t) \rangle, \quad G^{(2)}(\infty) = \langle I_S(t) \rangle^2 \quad (\text{III.7.38})$$

Wie bekannt, ist für jede fluktuierende Größe der Mittelwert des Quadrates größer als das Quadrat des Mittelwertes:

$$\langle I_S^2(t) \rangle > \langle I_S(t) \rangle^2 \quad (\text{III.7.39})$$

Die rechte Seite von Gleichung (III.7.39) ist der kleinstmögliche Wert der Korrelationsfunktion $G^{(2)}$. Für jeden endlichen Wert von τ muss $G^{(2)}$ größer als der Mittelwert der Intensität $\langle I_S(t) \rangle$ sein, sofern überhaupt irgendeine Korrelation existiert. Für normale statistische Fluktuationen lässt sich auch eine stetige Abnahme mit größer werdender Korrelationszeit τ belegen. Abbildung 76 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Autokorrelationsfunktion:

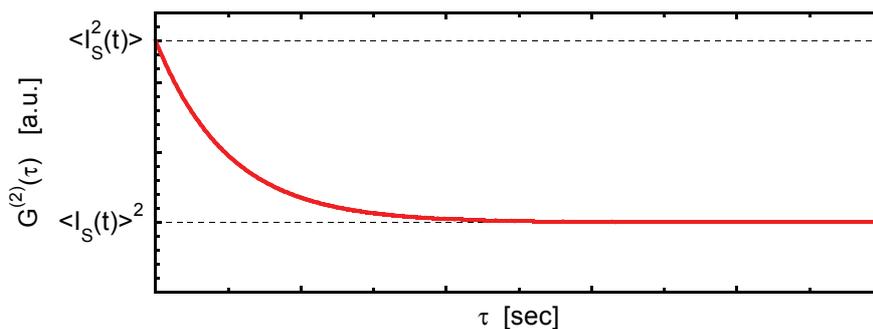


Abb. 76

Schematische Darstellung der Intensität-Autokorrelationsfunktion als Funktion der Zeit

Daher entspricht $\langle I_S(t) \rangle$ der Basislinie der Autokorrelationsfunktion. Normalerweise verwendet man daher die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_S(t) \cdot I_S(t+\tau) \rangle}{\langle I_S(t) \rangle^2} \quad (\text{III.7.40})$$

Der Zusammenhang zwischen der normierten Intensitätsautokorrelation $g^{(2)}(\tau)$ und der gewünschten Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$, die mit der optischen Spektraldichteverteilung $J(q, \omega)$ verknüpfte Größe [s. Gl.(III.7.36)] ist für eine Gaußverteilung der Fluktuationen, die den normalen Gegebenheiten entspricht, durch die Siegert-Relation gegeben:

$$g^{(2)}(\tau) = |g^{(1)}(\tau)|^2 + 1 \quad (\text{III.7.41})$$

Somit ist der Zusammenhang zwischen der optischen Spektraldichteverteilung $J(q, \omega)$ und der in der dynamischen Lichtstreuung experimentell bestimmbaren Intensität-Autokorrelationsfunktion $G^{(2)}(\tau)$ bestimmt. Zu klären bleibt noch der genaue Verlauf der Autokorrelationsfunktion, über den keine allgemein gültige Aussage getroffen werden kann.

III.7.4.3 Monodisperse Partikel

Betrachtet man den einfachen Fall monodisperser, sphärischer Teilchen in verdünnter Lösung, so kann man zeigen, dass die normierte Intensitätskorrelationsfunktion exponentiell abfällt:

$$g^{(2)}(\tau) = e^{-2D_T q^2 \tau} + 1, \quad D_T = \text{Translationsdiffusionskoeffizient} \quad (\text{III.7.42})$$

Oben genannte Gleichung gilt für perfekte Korrelation bei $\tau=0$. Im realen Experiment kann zum einen $\tau=0$ nicht erreicht werden, zum anderen beeinflussen auch noch andere Effekte die Intensität, z.B. Schwankungen der Primärstrahlintensität des Lasers oder Schwankungen der Teilchenzahl im betrachteten Volumen. Daher erreicht man keine perfekte Korrelation und benötigt daher einen Vorfaktor C_0 .

$$g^{(2)}(\tau) = C_0 \cdot e^{-2D_T q^2 \tau} + 1, \quad C_0 = \frac{\langle I_s^2(t) \rangle - \langle I_s(t) \rangle^2}{\langle I_s(t) \rangle^2} \quad (\text{III.7.43})$$

Abbildung 77 zeigt noch einmal die Intensitätsfluktuationen einer Messung eines Polystyrolatex aus Abbildung 74 und die dazugehörige Intensität-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$:

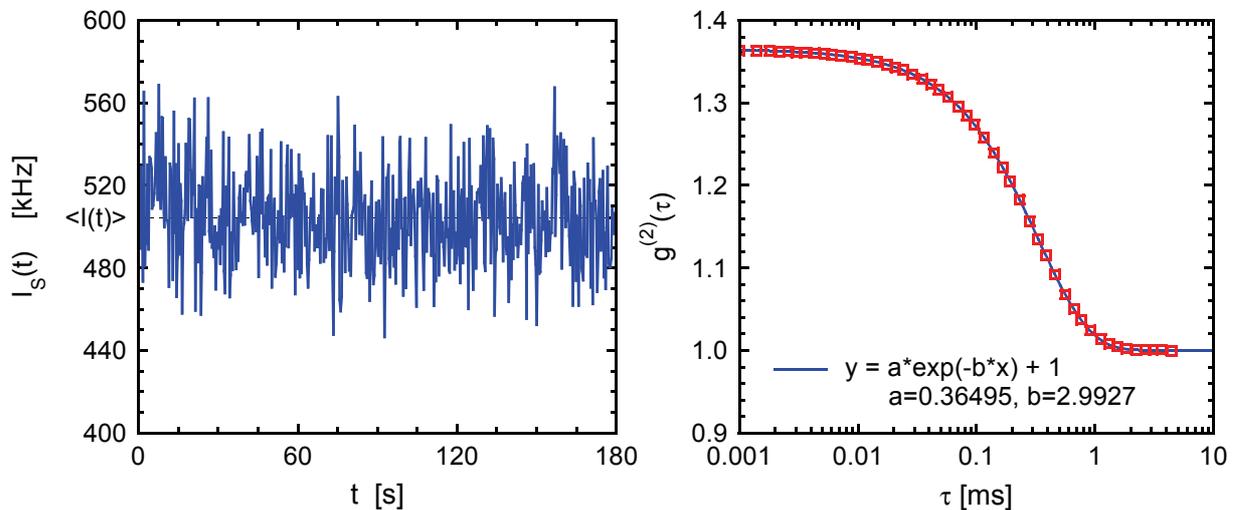


Abb. 77 Intensitätsfluktuation der Streustrahlung und daraus resultierende Intensität-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ für einen Polystyrolatex mit 57 nm hydrodynamischem Radius.

Im Gültigkeitsbereich der Siegert-Relation [Gl.(III.7.41)] folgt dann:

$$g^{(1)}(\tau) = \sqrt{C_0} \cdot e^{-D_T q^2 \tau}, \quad C_0 = \frac{\langle I_s^2(t) \rangle - \langle I_s(t) \rangle^2}{\langle I_s(t) \rangle^2} \quad (\text{III.7.44})$$

Durch die Messung der Intensitätsautokorrelationsfunktion lässt sich somit der Translationsdiffusionskoeffizient D_T bestimmen. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Relation für monodisperse, sphärische Teilchen kann aus der Diffusionskonstanten D_T der hydrodynamische Radius R_H berechnet werden:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \quad (\text{III.7.45})$$

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante [J/K], T die Temperatur [K] und η die dynamische Viskosität [Pa s]. Natürlich kann man diese Beziehung auch für nicht sphärische Teilchen anwenden und bestimmt so einen hydrodynamischen Äquivalentradius. Diese Methode (d.h. die Berechnung eines kugeläquivalenten Größe) ist für fast sämtliche Größenbestimmungsmethoden normal, der Einfluss der exakten Teilchenform wird fast immer vernachlässigt.

III.7.4.4 Polydisperse Partikel, allgemeiner Fall

Reale Systeme entsprechen normalerweise nicht dem idealen Fall monodisperser Partikel, es liegt immer eine Größenverteilung vor, bei monomodaler Verteilung kann die Standardabweichung als ein Maß für die Polydispersität der Probe bezeichnet werden. In diesem Fall müssen die Gleichungen (III.7.43) und (III.7.44) verallgemeinert werden:

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\tau) &= C'^2 \cdot \sum_i [f_i e^{-D_i q^2 \tau}]^2 + 1 \\ g^{(1)}(\tau) &= C' \cdot \sum_i f_i e^{-D_i q^2 \tau} \end{aligned} \quad (\text{III.7.46})$$

Die Korrelationsfunktionen bestehen für eine diskrete Verteilung aus einer gewichteten Summe von Exponentialfunktionen mit verschiedenem Diffusionskoeffizient bzw. hydrodynamischen Radius für jede einzelne Größenfraktion. Die Wichtungskoeffizienten f_i beschreiben die relativen Streuintensitäten, die von der jeweiligen Partikelgröße i zur Gesamtstreuintensität beigetragen werden. Aus der statischen Lichtstreuung folgt:

$$f_i \propto N_i (V_i)^2 (G_i)^2 \quad (\text{III.7.47})$$

mit N_i der Teilchendichte der jeweiligen Größenfraktion, V_i dem Volumen und G_i ein Faktor, der den Einfluss der intrapartikulären Interferenz bei sehr großen Teilchen (Mie-Theorie) berücksichtigt, für normale Teilchengrößen ($R < \lambda/2$) immer gleich 1 ist.

Die Aufgabe der Invertierung von Gleichung (III.7.46), um aus der Autokorrelationsfunktion die verschiedenen Diffusionskoeffizienten und ihre Häufigkeitsverteilung zu bestimmen, stellt eine mathematisch und numerische anspruchsvolle Prozedur dar, die den Rahmen dieses Skriptes übersteigen würde.

Daher soll hier nur die grundlegende Idee vorgestellt werden: Führt man eine reduzierte Verteilungsfunktion $h(\tau) = \sqrt{(g^{(2)}(\tau) - 1)/C'^2}$, eine neue Variable $s = D \cdot q^2$ und eine kontinuierliche Darstellung ein, so ergibt sich aus Gl.(III.7.46):

$$h(\tau) = \int_0^{\infty} f(s) \exp(-s\tau) ds \quad (\text{III.7.48})$$

Die obige Gleichung entspricht der Definition der Laplacetransformation. Zur Lösung des Problems der Invertierung von Gleichung (III.7.46) kann man sich also der inversen Laplacetransformation (ILT) bedienen. Es gibt etliche verschiedene Algorithmen zur Analyse von dynamischen Lichtstreuexperimenten (z.B. CONTIN oder NNLS (Non-Linear-Least-Square), die auf der inversen Laplacetransformation basieren. Auch die Auswertungsmethode NICOMP des im Versuch V.14 Dynamische Lichtstreuung verwendeten Gerät Nicomp 380DLS verwendet die Methode der inversen Laplacetransformation.

Auf jeden Fall muss man die Grenzen jeder Lösung von Gleichung (III.7.46), unabhängig von dem verwendeten Algorithmus betrachten. Die Zahl der zu bestimmenden Parameter steigt gegenüber dem monodispersen Fall extrem an. Als zusätzliches Problem kommt hinzu, dass die Abweichungen vom idealen, monoexponentiellen Abfall meist nur sehr klein sind (s. folgendes Kapitel). Man muss also aus kleinen Abweichungen eine große Zahl an Parametern bestimmen, stellt also die extrem hohe Anforderungen an die Statistik der Messung. Möchte man mehr Information aus einer Messung extrahieren, so muss selbstverständlich die Statistik deutlich besser sein, d.h. die Messzeit sehr stark verlängert werden ($\Delta l \propto \sqrt{l}$, d.h. $\Delta l \propto t^2$).

Darüber hinaus ist die Laplacetransformation im Gegensatz zur Fouriertransformation nicht eindeutig, es ist also prinzipiell nicht möglich, eine eindeutige Inversion von Gleichung (III.7.46) zu erhalten. Bei vielen Parametern ist dieses Problem natürlich noch verstärkt. Je mehr Parameter man extrahieren möchte, desto größer ist natürlich dieses Problem.

III.7.4.5 Polydisperse Partikel, Kumulantenanalyse

Für polydisperse Systeme erhält man als Korrelationsfunktion in kontinuierlicher Schreibweise aus Gleichung (III.7.46) mit der neuen Variablen $\Psi=Dq^2$:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} W(\Psi) \cdot \exp[-\Psi \tau] d\Psi \quad (III.7.49)$$

mit der Häufigkeitsverteilungsfunktion $W(\Psi)$. Aus der statistische Mathematik ist es bekannt, dass eine Verteilung neben der direkten Angabe der Verteilungsfunktion auch durch die vollständige Angabe ihrer Momente (M_1 =Erwartungswert, M_2 =Varianz, ...) beschrieben werden kann. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit sind die Kumulanten, die mit den Momenten eng verwandt sind und sich für das Problem der dynamischen Lichtstreuung besonders eignen. Es ergibt sich, dass die Kumulanten erzeugende Funktion der Häufigkeitsverteilung $W(\Psi)$ gerade dem natürlichen Logarithmus der Korrelationsfunktion entspricht. Über eine MacLaurin-Entwicklung erhält man dann die Potenzreihe der Korrelationsfunktion.

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = K_0 + \sum_{m=1}^{\infty} K_m \frac{(-\tau)^m}{m!} = K_0 - K_1 \cdot \tau + K_2 \cdot \frac{\tau^2}{2} - K_3 \cdot \frac{\tau^3}{6} \pm \dots \quad (III.7.50)$$

Es kann gezeigt werden, dass K_1 für jede Verteilung den z-Mittelwert der Verteilung darstellt, K_2 die Breite der Verteilung beschreibt und K_3 ein Maß für die Asymmetrie der Verteilung ist.

Die Verwendung der linearisierten Darstellung der Korrelationsfunktion $\ln[g^{(1)}(\tau)]$ bietet sich schon im monodispersen Fall an, da dann der Diffusionskoeffizient durch eine eindeutig definierte lineare Regression bestimmt werden kann. Mit Hilfe der statistischen Mathematik kann gezeigt werden, dass die linearisierte Korrelationsfunktion auch für polydisperse Proben eine sinnvolle Darstellung ist, da die so erhaltenen Koeffizienten tatsächlich die Verteilung der Diffusionskoeffizienten beschreiben.

III.7.4.6 Polydisperse Partikel, Gauß-Analyse

Obwohl die Kumulantenanalyse für jede beliebige Verteilung verwendet werden kann, ist besonders der Spezialfall einer Gaußverteilung der Diffusionskoeffizienten interessant.

$$\begin{aligned} g^{(1)}(\tau) &= \frac{C}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(D-\langle D \rangle)^2}{2\sigma_D^2}\right] \cdot \exp[-Dq^2\tau] dD \\ &= \frac{C}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \int_0^{\infty} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma_D^2}(D^2 - 2\langle D \rangle D - \sigma_D^2 q^2 \tau) \cdot D + \langle D \rangle^2\right] dD \end{aligned} \quad (III.7.51)$$

Mit quadratischer Ergänzung [$a=(\langle D \rangle - \sigma_D^2 q^2 \tau)$; $x^2 - 2ax = (x-a)^2 - a^2$] gelangt man zum Endergebnis:

$$g^{(1)}(\tau) = C' \cdot \exp\left[-\langle D \rangle q^2 \cdot \tau + \sigma_D^2 q^4 \cdot \tau^2\right] \quad (III.7.52)$$

Hieraus ersieht man schnell die besondere Bedeutung der Gaußverteilung: Die Kumulantenentwicklung nach Gl.(III.7.50) ist endlich, höhere Terme als K_2 existieren nicht. Die quadratische Regression von $\ln[g^{(1)}(\tau)]$ liefert also die vollständige Information über eine Gaußverteilung:

$$\begin{aligned} \ln(g^{(1)}(\tau)) &= \frac{1}{2} \ln(g^{(2)}(\tau) - 1) = a_0 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 \\ &= a_0 - D_T q^2 \cdot \tau + \sigma_D^2 q^4 \cdot \tau^2 \end{aligned} \quad (III.7.53)$$

$$D_T = -\frac{a_1}{q^2}, \quad PI_{DLS} = \frac{a_2}{a_1^2}, \quad \frac{\sigma_D}{D} = \sqrt{PI}$$

mit PI_{DLS} , dem Polydispersitätsindex, der in der industriellen Standardanalyse häufig als Maß für die Breite der Verteilung verwendet wird und eine relative Varianz darstellt. Das bessere Maß

ist jedoch die relative Standardabweichung σ_D/D , d.h. die Wurzel aus PI_{DLs} . Für monodisperse Proben erhält man in dieser Darstellung eine Gerade, d.h. a_2 verschwindet. Die Krümmung der Kurve ist also ein Maß für die Abweichung von dem idealen, monodispersen Fall.

III.7.4.6.a Umrechnung Diffusionskoeffizient in Radius

Als direktes Ergebnis der Gauß'schen Analyse erhält man also das Gewichtsmittel des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$ und die relative Standardabweichung σ_D/D .

Hieraus kann über die Stokes-Einstein-Relation [Gl.(III.7.45)] der hydrodynamische Radius $\langle R_H \rangle_z$ berechnet werden. Aufgrund der $1/D$ Beziehung ergibt sich dann keine Gaußverteilung für den Radius, sondern in erster Näherung (für enge Verteilungsbreiten) eine Lognormal-Verteilung (gaußförmig bei logarithmischer X-Achse, daher trägt das Messprogramm auch log R bei den Verteilungen auf). Für enge Verteilungen ($\sigma/D < 10\%$) kann der Mittelwert der Radienverteilung direkt aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten-Verteilung berechnet werden und die relative Standardabweichung direkt übernommen werden ($\sigma_D/D = \sigma_R/R$). Für mittlere Verteilungsbreiten ($\sigma/D < 18\%$) kann dies noch mit einem geringen Fehler geschehen (Radius wird um ca 5% , die Verteilungsbreite um ca 20% unterschätzt). Bei breiteren Verteilungen muss mit der exakten Verteilung in R gerechnet werden, wie es die Auswertungssoftware natürlich durchführt.

III.7.4.7 Empfindlichkeit bezüglich der Polydispersität

Für Modellsysteme, z.B. polymere Latices, ist eine relative Standardabweichung σ_D/D von 10% als eher hoch zu bewerten.

Abbildung 78 zeigt die linearisierte Darstellung der Korrelationsfunktion aus Abb. 77. Hier wird deutlich, wie klein die Effekte der Polydispersität sein können. Auch in der linearisierten Darstellung sieht die monodisperse Beschreibung (d.h. eine Gerade) hinreichend aus. Erst bei genauerem Hinsehen (Inset in Abb. 78) sieht man die Abweichung von dem idealen linearem Verhalten.

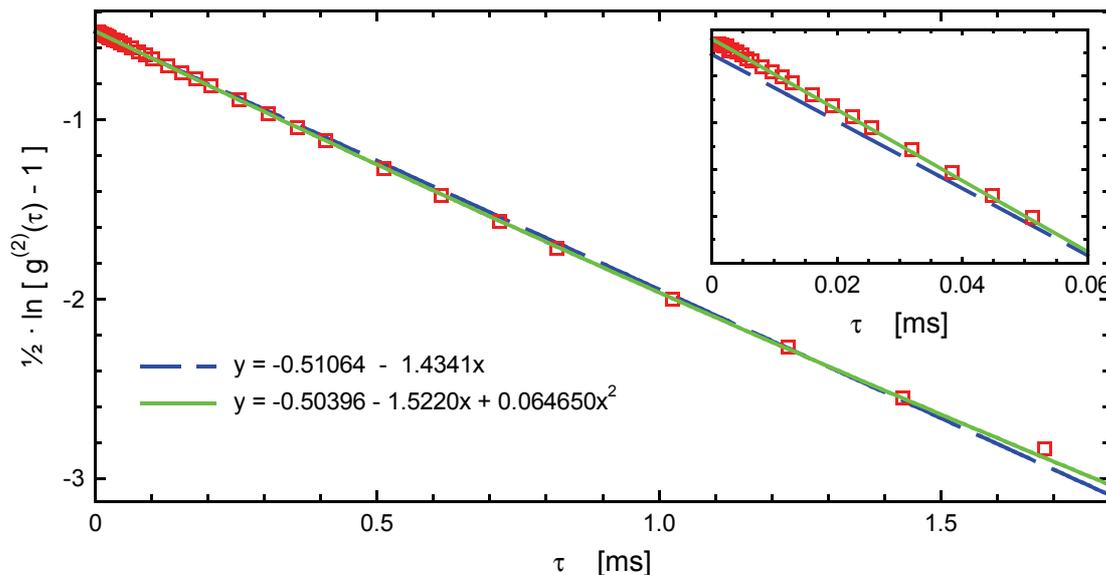


Abb. 78 Linearisierte Darstellung der Korrelationsfunktion aus Abbildung 77 mit linearer Regression (Gestrichelt) und quadratischer Regression (durchgezogene Linie). Der Inset dient zur Verdeutlichung der Qualität der Beschreibung bei kurzen Bezugszeiten τ .

Die geringe Abweichung der Messung vom idealen Verhalten für eine Probe von immerhin 16% Standardabweichung zeigt noch einmal das grundlegende Problem der Analyse polydisperser Systeme: Der Mittelwert der Verteilung ist einfach und stabil zu bestimmen, die Breite und evtl. sogar die Form der Verteilung muss aus kleinen Abweichungen von dem idealen Verhalten bestimmt werden. Daher ist die Breite und vor allem die Form der Verteilung mit einer höheren Unsicherheit behaftet und stellt sehr hohe Anforderung an die Statistik der Messung.

Zur allgemeinen Einschätzung der Polydispersität wird in der industriellen Standardanalyse oft der Polydispersitätsindex PI_{DLS} verwendet, häufig noch mit einer durch die typischerweise eher breit verteilten industriellen Proben bedingten sehr großzügigen Auslegung:

$PI_{DLS} < 0.05$	quasi monodispers
$0.05 < PI_{DLS} < 0.2$	enge Verteilung
$0.2 < PI_{DLS} < 0.7$	breite bis sehr breite Verteilung
$PI_{DLS} > 0.7$	mit Kumulantenmethode praktisch nicht auswertbare Autokorrelationsfunktion, z.B. durch multimodale Verteilung

Der Polydispersitätsindex hat jedoch nichts mit der in der Polymerchemie üblichen Definition des Polydispersitätsindex zu tun und bekommt daher zur Verdeutlichung den Index DLS.

Die obige Einteilung ist für Modellsysteme auf jeden Fall völlig ungeeignet, da diese dann alle ohne Differenzierung als quasi monodispers gelten würden. Wie bereits erwähnt, ist hier die Angabe der relativen Standardabweichung σ_D/D bzw. σ_R/R dem Polydispersitätsindex PI_{DLS} der dynamischen Lichtstreuung vorzuziehen.

III.7.4.8 Polydisperse Systeme, Einfluss der Wichtung

Die direkten Messdaten sind immer intensitätsgewichtet, d.h. die einzelnen Partikelgrößen tragen entsprechend ihrer Gesamtstreuintensität zu der Korrelationsfunktion und damit zum mittleren Diffusionskoeffizienten bei [Gl.(III.7.46,III.7.47)]. Die Auswertesoftware dynamischer Lichtstreugeräte rechnet die erhaltene Intensitätsverteilung in eine Gewichts- bzw. Zahlverteilung um [Mittelwerte s. Kap. III.2.1], da diese sich besser mit anderen Charakterisierungsmethoden vergleichen lassen.

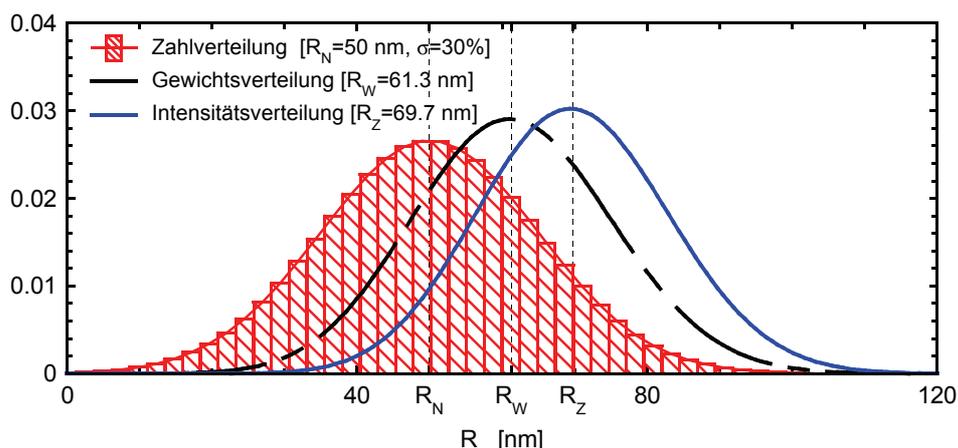


Abb. 79 Verteilung in Intensitäts-, Gewichts- und Zahlengemittelter Darstellung.

Hierbei muss jedoch auf zwei Probleme hingewiesen werden: Bei der Gauß'schen Analyse, v.a. für breitere Verteilungen, ist eine Log-Normal-Verteilung der Radien nicht korrekt. Daher haben die umgerechneten Mittelwerte natürlich höhere Fehler wie der direkt gemessene Wert. Dies kann auch für allgemeine Messungen vorkommen, da die Laplacetransformation nicht eindeutig ist und so eine Verteilung größere Fehler beinhaltet als der Mittelwert.

Daher gilt: Im Zweifelsfall sich immer auf den z-Mittelwert verlassen. Dieser entspricht dem Messergebnis, die anderen daraus berechneten Größen sind mit größeren Fehler behaftet.

Literatur zur dynamischen Lichtstreuung

- K.-F. Arndt, G. Müller: „Polymer Charakterisierung“, Hansen, München (1996)
- R. Xu: „Particle Characterization: Light Scattering Methods (Particle Technology Series)“, Kluwer Academic Publ (2002)
- B.J. Berne, R. Pecora: „Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics“, Dover Publ Inc (2000)
- R. Pecora: “Dynamic Light Scattering“ Plenum Press, NY (1985)
- M. Kerker: „The scattering of light and other electromagnetic radiation“, Academic Press, New York (1969)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

III.8 Spektroskopie an Polymeren

Zur Charakterisierung und Quantifizierung von chemischen Systemen spielt die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie eine herausragende Rolle. Die Analyse resonanter Wechselwirkung von Strahlung mit Materie wird allgemein als Spektroskopie bezeichnet.

Typische in der Polymerchemie verwendete spektroskopische Methoden sind die NMR-, UV/VIS- und die IR-Spektroskopie. Die aus den Messdaten zu ermittelnden Informationen über das betrachtete System hängen zum einen von dem Spektralbereich der verwendeten Strahlung (siehe Tab. 13), also der in das System eingebrachten Energie, und von der Sensitivität und Selektivität der verwendeten Methode ab.

NMR Kernübergänge	Mikrowellen Rotation	IR Schwingung	UV Elektron. Übergänge
$\lambda = 0.5-3 \text{ m}$	$\lambda = 3-300 \text{ mm}$	$\lambda = 2.5-50 \text{ }\mu\text{m}$	$\lambda = 200-800 \text{ nm}$
$\nu = 100-900 \text{ MHz}$	$\nu = 30-300 \text{ GHz}$	$\nu = 6-120 \text{ THz}$	$\nu = 375-1500 \text{ THz}$
		$\bar{\nu} = 200-4000 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 12 \cdot 10^3 - 50 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$E \approx 4.1 \cdot 10^{-7} - 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ $\approx 4 \cdot 10^{-5} - 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ kJ/mol}$	$E \approx 1.2 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ $\approx 1 \cdot 10^{-3} - 0.1 \text{ kJ/mol}$	$E \approx 0.025-0.5 \text{ eV}$ $\approx 2.4 - 50 \text{ kJ/mol}$	$E \approx 1.5-6.2 \text{ eV}$ $\approx 150 - 600 \text{ kJ/mol}$

Tabelle 13: Überblick über die gängigsten Spektroskopiemethoden.

Hierbei stellt die IR-Spektroskopie eine Methode dar, die sowohl eine hohe Sensitivität als auch Selektivität besitzt und somit schnell eine Vielzahl von Informationen über die betrachtete Probe liefert. So lassen sich zum Beispiel aus dem IR-Spektrum eines Polymers Aussagen über Regio- und Stereoisomere, die Taktizität, den Verzweigungsgrad oder das Zahlenmittel der Molmasse treffen. Auch aus ökonomischer Sicht stellt die IR-Spektroskopie bzw. ihre moderne Form, die FTIR-Spektroskopie, eine kostengünstige Analysemethode dar.

Die Darstellung beschränken sich daher im folgenden hauptsächlich auf die IR-Spektroskopie.

III.8.1 Grundlagen der Spektroskopie

III.8.1.1 Klassische Herleitung für den harmonischen Oszillator

Der Einfachheit halber wird ein zweiatomiges Molekül wie z.B. HCl betrachtet. Die Bindung beider Atome in der Gleichgewichtslage wird über eine massefreie Feder abgebildet. Besitzt das Molekül ein elektrisches Dipolmoment, so erzwingt ein äußeres, periodisches elektromagnetischen Feldes eine Schwingung. Die hierfür benötigte Kraft folgt aus dem Hooke'schen Gesetz:

$$F = -k \cdot x \quad (\text{III.8.1})$$

wobei k die Kraftkonstante der Feder und x die Auslenkung ist. Die Änderung der potentiellen Energie dE des Systems ist gegeben durch die Arbeit, die an dem System verrichtet wird.

$$dE = -F \cdot dx \quad (\text{III.8.2})$$

Durch Einsetzen von Gl.(III.8.1) in Gl.(III.8.2) und anschließende Integration von 0 bis x erhält man

$$E = \frac{1}{2} k \cdot x^2 \quad (\text{III.8.3})$$

Man erkennt, dass die potentielle Energiekurve für den harmonischen Oszillator die Form einer Parabel aufweist. Die Herleitung der Grundschiebungsfrequenz ν_m lässt sich mit Hilfe des zweiten Newton'schen Axioms herleiten,

$$F = m \cdot a \quad (III.8.4)$$

wobei m die Masse und a die Beschleunigung darstellen. Aus Gl.(III.8.1) und Gl.(III.8.4) ergibt sich

$$m \frac{d^2 x}{dx^2} = -k \cdot x \quad (III.8.5)$$

Als Lösung für die Differentialgleichung erhält man:

$$x = A_0 \cdot \cos(2\pi \nu_m t) \quad (III.8.6)$$

Durch Einsetzen von Gl.(III.8.6) in Gl.(III.8.5) erhält man für die Grundschiebung

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} ; \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (III.8.7)$$

Da es sich um ein zweiatomiges System handelt, muss anstelle der Masse m die reduzierte Masse μ in Gl.(III.8.7) verwendet werden.

III.8.1.2 Quantenmechanische Behandlung

Für die exakte Behandlung muss man die Quantenmechanik hinzuziehen. Ausgangspunkt ist die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung (Hamilton-Operator \hat{H} , Wellenfunktion Ψ):

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (III.8.8)$$

Für den harmonischen Oszillator folgt:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \Psi = E \Psi \quad (III.8.9)$$

Gl.(III.8.9) lässt sich in eine Hermite'sche Differentialgleichung umformen und anschließend lösen. Hierfür führt man folgende Substitutionen durch.

$$\tau = \beta x, \quad \beta = \frac{k\mu}{\hbar}, \quad \alpha = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (III.8.10)$$

Daraus folgt:

$$\frac{-d^2 \Psi}{d\tau^2} + \tau^2 \Psi = \alpha \Psi \quad (III.8.11)$$

Durch Substitution von

$$\Psi(x) = H(x) \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (III.8.12)$$

erhält man die Hermite'sche DGL (allgemeine Form: $y'' - 2xy' + \lambda y = 0$)

$$H'' \hbar(x) - 2x \cdot H'(x) + (\alpha - 1) \cdot H(x) = 0 \quad (III.8.13)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist komplex und lässt sich durch die Summe eines geraden und eines ungeraden Polynoms der Ordnung unendlich darstellen. Mit den Randbedingungen:

$$\Psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad x \rightarrow \infty ; \quad \Psi(x) \text{ quadratintegrabel} \quad (III.8.14)$$

reduziert sich die allgemeine Lösung der Hermite'schen Differentialgleichung auf die Hermite'schen Polynome (z.B. $H_0 = 1$, $H_1 = 2x$, $H_2 = 4x^2 - 2$, ...). Diese erfüllen die spezielle Differentialgleichung ($y'' - 2xy' + 2ny = 0$; $n \in \mathbb{N}$ und berechnen sich nach:

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n \exp(-x^2)}{dx^n} \quad (III.8.15)$$

Für die Energieeigenwerte ergibt sich somit:

$$E_n = \hbar \omega \cdot (n + \frac{1}{2}) \quad (III.8.16)$$

Merke:

- Wellenfunktionen haben auch außerhalb des Potentialtopfs endliche Werte (Ausnahme: Teilchen im Kasten, hier verschwindet die Wellenfunktion außerhalb des Kastens).
- Anteil der Wellenfunktion (und damit auch Aufenthaltswahrscheinlichkeit) außerhalb des Potentials nimmt mit steigendem n ab.
- Korrespondenzprinzip: d.h. Verhalten wird für $n \rightarrow \infty$ klassisch.
- Gerade/ungerade Symmetrieeigenschaft: $H_n(-x) = (-1)^n H_n(x)$

III.8.2 Grundlagen IR-Spektroskopie

Die bisherigen Grundlagen gelten allgemein, für die Infrarotspektroskopie spezifisch wird es erst im folgenden bei den Auswahlregeln.

III.8.2.1 Das Lambert-Beer'sche Gesetz

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt die Abschwächung der Anfangs-Intensität I_0 eines Lichtstrahls, dessen Strahlengang durch ein absorbierendes Medium verläuft, auf die Ausgangsintensität I , in Abhängigkeit von der Wegstrecke L und der Konzentration c des Materials.

$$I = I_0 \cdot \exp^{-\epsilon' c L} \quad (III.8.17)$$

ϵ' ist der natürliche molare Extinktionskoeffizient. Die Extinktion E_λ (Absorption des Materials für Licht der Wellenlänge λ) ist gegeben durch:

$$E_\lambda = -\log(I/I_0) = \epsilon_\lambda c L \quad (III.8.18)$$

Die Extinktion wird nicht über den natürlichen, sondern über den dekadischen Logarithmus definiert. Der Umrechnungsfaktor (2,303) wird in dem Extinktionskoeffizient berücksichtigt und aus ϵ' wird ϵ .

III.8.2.2 Auswahlregeln für dipolare Übergänge, Fermi's Goldene Regel

Die wellenlängenabhängigen Adsorptions- oder Transmissionsspektren eines IR-Experiments weisen starke und zumindest teilweise sehr scharfe Peaks auf. Scharfe Adsorptionsmaxima im Extinktionskoeffizient bedeuten resonante Übergänge der beobachteten Schwingungszustände. Auswahlregeln für derartige Übergänge lassen sich nur durch eine quantenmechanische Behandlung korrekt herleiten.

Für die in der IR-Spektroskopie verwendeten Frequenzen ($\nu = 6\text{-}120\text{ THz}$, $E \approx 0.025\text{-}0.5\text{ eV}$) kann man davon ausgehen, dass die eingestrahlte Strahlung eine geringe Störung im Vergleich zur Gesamtenergie darstellt. Hiermit kann man die Störungsrechnung erster Ordnung verwenden, die von einem leicht gestörten Hamiltonoperator ausgeht:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (\text{III.8.19})$$

Der ungestörte, konstante Anteil \hat{H}_0 wird als exakt lösbar angenommen, für die Zeitabhängigkeit der Störung wird die einfachstmögliche Abhängigkeit, eine Sprungfunktion zum Zeitpunkt $t=0$ angenommen. Unter der Annahme, dass die Dauer der Messung groß gegen die Zeit eines Übergangs ist und die gesamte Störung insgesamt klein ist, erhält man dann eine konstante Übergangsrate, die durch „Fermi's Goldene Regel“ beschrieben wird:

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}| \rho_f \quad (\text{III.8.20})$$

Die Transmissionsrate $T_{i \rightarrow f}$ zwischen einem anfangs (i =initial) vorliegendem quantenmechanischen Eigenzustand (Wellenfunktion) und einem nach Einwirkung der Störung (f =final) vorliegenden Quantenzustand ist abhängig von der Zahl der möglichen Wege des Übergangs (Dichte der Endzustände ρ_f) und der Stärke der Kopplung zwischen den Zuständen, d.h. dem Betragsquadrat des den Übergang beschreibenden Matrixelements M_{if} :

$$M_{if} = \int \Psi_f^* \hat{H}_1 \Psi_i dx = \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$$

Hier wurde die in der Quantenmechanik übliche „bra-ket“ Notation ($\text{bra} = \langle n | = \Psi_n^*$; $\text{ket} = |n\rangle = \Psi_n$) nach Dirac verwendet.

Für dipolare Übergänge erhält man aus der quantenmechanischen Störungsrechnung erster Ordnung eine Proportionalität des Extinktionskoeffizienten zum Quadrat des Übergangsdipolmoments, als Operator dient die Energie des Überganges, das Skalarprodukt des Dipolmomentes und des eingestrahlten E-Feldes.

$$\epsilon \propto \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle^2 ; \quad \hat{H}_1 \propto \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (\text{III.8.21})$$

Die üblicherweise in der Infrarotspektroskopie untersuchten Systeme (Lösungen oder Presslinge aus Pulver) sind räumlich isotrop bzgl. des Dipolmomentes der Moleküle, daher wird in der Literatur häufig direkt die reduzierte Form von Gl.(III.8.21) verwendet:

$$\epsilon \propto \langle f | \mu | i \rangle^2 \quad (\text{III.8.22})$$

Bei IR-aktiven Schwingungen ändert sich das Dipolmoment $\mu(x)$ als Funktion der Auslenkung x :

$$\mu(x) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \cdot x \quad \text{mit} \quad \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \approx \text{konstant} \quad (\text{III.8.23})$$

Damit ein IR-Übergang stattfindet muss damit folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\langle f | \mu | i \rangle = \mu_0 \langle f | i \rangle + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \langle f | x | i \rangle \neq 0 \quad (\text{III.8.24})$$

Der erste Term ist uninteressant, da, wenn ein Übergang stattfindet, $f \neq i$ und der Term somit aufgrund der Orthogonalität der quantenmechanischen Eigenzustände, der Wellenfunktionen, verschwindet. Für die Existenz eines Übergangs muss der zweite Term ungleich null sein. Als erste Bedingung hierfür darf der Vorfaktor nicht verschwinden:

$$\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_0 \neq 0 \quad (\text{III.8.25})$$

Diese Bedingung wird auch als **allgemeine Auswahlregel** bezeichnet und sagt aus, dass sich das Dipolmoment bei der Schwingung ändern muss. Aus diesem Grund sind homonukleare Dimere (z.B. O₂, N₂) oder symmetrische Schwingungen (z.B. CO₂) IR-inaktiv.

Als zweite Bedingung für die Existenz eines Übergangs darf auch das Matrixelement $\langle f|x|i\rangle$ des Übergangs in Gl.(III.8.24) nicht verschwinden. Hieraus erhält man die **speziellen Auswahlregeln**, die vom verwendeten Potential und damit den Wellenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators abhängen.

III.8.2.2.a Auswahlregeln für den harmonischen Oszillator

Neben der **allgemeinen Auswahlregel** [Gl.(III.8.25)] muss man auch noch die **speziellen Auswahlregeln** beachten, die von den Wellenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators abhängen. Nimmt man für den ungestörten Zustand den harmonischen Oszillator an, so erhält man für die Wellenfunktionen [s.a. Gl.(III.8.12)]:

$$|n\rangle = \Psi_n = H_n(x) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right); \quad H_n(x): \text{Hermite'sche Polynome} \quad (\text{III.8.26})$$

Für die Hermite'schen Polynome existiert eine Rekursionsformel

$$H_{n+1} = 2x \cdot H_n - 2n \cdot H_{n-1} \quad \text{oder} \quad x \cdot H_n = \frac{1}{2} \cdot H_{n+1} + n \cdot H_{n-1} \quad (\text{III.8.27})$$

Aus diesen beiden Gleichungen das Übergangsmatrixelement [$\langle f|x|i\rangle$ in Gl.(III.8.24)]:

$$\langle m|x|n\rangle = \frac{1}{2}\langle m|n+1\rangle + n \cdot \langle m|n-1\rangle \quad (\text{III.8.28})$$

Damit dieses aufgrund der Orthogonalität der Wellenfunktionen nicht verschwindet, müssen die **speziellen Auswahlregeln für den harmonischen Oszillator** erfüllt sein:

$$m = n \pm 1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta n = \pm 1 \quad (\text{III.8.29})$$

III.8.2.2.b Der anharmonische Oszillator

Die bisher erhaltenen Ergebnisse beziehen sich alle auf die Annahme, dass sich das Molekül wie ein harmonischer Oszillator verhält. Diese Einschränkung beschreibt das reale Verhalten jedoch nicht hinreichend. Würde sich ein Molekül tatsächlich wie ein harmonischer Oszillator verhalten, so könnte man sehr hohe Energien in einem Molekül speichern, ohne dass es zerfallen würde.

In Abb. 80 sind die Potentialkurve $V(x) = 1/2kx^2$ des harmonischen Oszillators und die für einen anharmonischen Oszillator als Funktion der Auslenkung aus der Ruhelage aufgetragen. Der anharmonische Oszillator gibt das reale Verhalten eines zweiatomigen Moleküls besser wieder. Man erkennt, dass die Potentialkurve für den anharmonischen Oszillator zum einen die Coulomb'sche Abstoßung zwischen den beiden Atomen (linker Ast der Potentialkurve verläuft steiler), zum anderen die Dissoziation des Moleküls bei genügend großer Auslenkung (rechter Ast der Potentialkurve geht in eine Horizontale über) berücksichtigt.

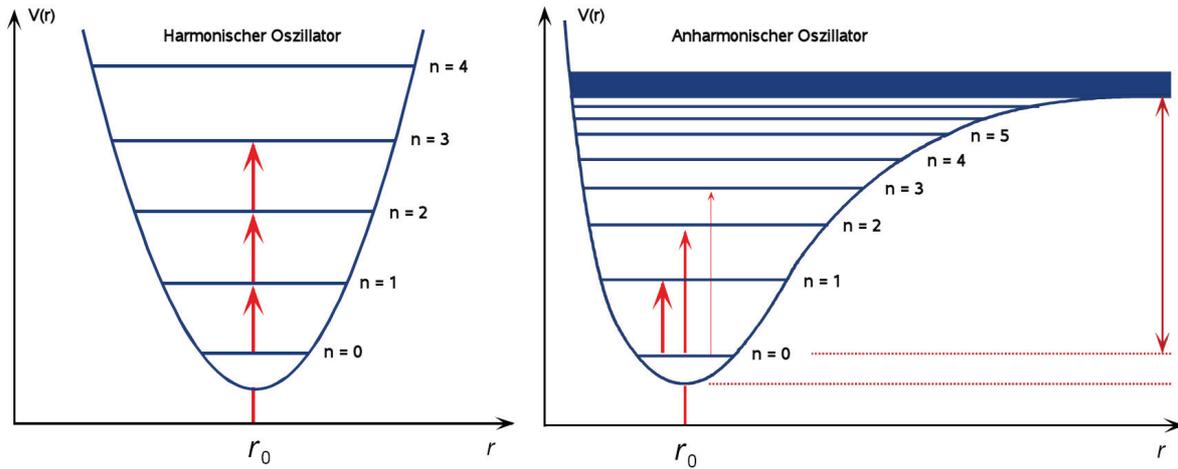


Abb. 80 Darstellung der Potentialkurven für einen harmonischen Oszillator (links) und einen anharmonischen Oszillator (rechts).

Für die Potentialkurve des anharmonischen Oszillators verwendet man häufig den von Morse angegebenen empirischen Ansatz

$$E(r) = D_e \left[1 - \exp(-\beta(R - R_e)) \right]^2 \quad (\text{III.8.30})$$

Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des anharmonischen Oszillators und der horizontalen Asymptote muss gleich der Dissoziationsenergie D_e sein. β stellt eine molekülspezifische Größe dar (c für die Lichtgeschwindigkeit, die reduzierte Masse μ , die Dissoziationsenergie sowie die Planck'sche Konstante h).

$$\beta = \bar{\nu}_0 \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \quad (\text{III.8.31})$$

Die exakten Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung mit der Morsefunktion lauten

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{III.8.32})$$

x_e ist die sog. Anharmonizitätskonstante.

Auch für den anharmonischen Oszillator kann man die Wellenfunktionen bestimmen und mittels der Bedingung für die Existenz eines dipolaren Übergangs [Gl.(III.8.24)] die **speziellen Auswahlregeln für den anharmonischen Oszillator** bestimmen. Man erhält:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (\text{III.8.33})$$

Insgesamt erhält man, dass das realistischere, aber auch komplexere Potential des anharmonischen Oszillators deutlich mehr Übergänge als der einfachere harmonische Oszillator ermöglicht.

III.8.2.3 Prinzip der FTIR-Spektroskopie

III.8.2.3.a Aufbau eines Spektrometers

In der FTIR-Spektroskopie wird im Gegensatz zur spektral aufgelösten IR-Spektroskopie nicht die Wellenlänge variiert, sondern mit polychromatischem Licht direkt sämtliche Wellenlängen gemessen. Die zeitaufwendige technische Aufspaltung des Spektrums wird durch die schnellere softwarebasierte Fouriertransformation ersetzt. Hieraus resultiert ein erheblicher Geschwindigkeitsvorteil, der z.B. für ein verbessertes Signal-Rausch Verhältnis verwendet werden kann.

Abbildung 81 zeigt den schematischen Aufbau eines FTIR-Spektrometers. Als Infrarotquelle wird meist ein Globar (angelehnt an „glowbar“, glühender Stab), ein aus Siliziumcarbid bestehender Stab verwendet, der bei seiner Betriebstemperatur von ca 1500 °K Licht im MIR-Bereich emittiert. Im FTIR-Spektrometer sind keine Spaltblenden mehr notwendig, stattdessen werden große Zirkularblenden (Durchmesser 2-12mm) eingesetzt. Hierdurch gelangt fast die gesamte Intensität zum Detektor, was in einer verbesserten Empfindlichkeit resultiert (Energie- oder Jaquinot-Vorteil). Durch die parallele Messung aller Wellenlängen enthält jeder Messpunkt sämtliche spektrale Information, was das Signal-Rausch Verhältnis weiter verbessert (Multiplex- oder Fellgett-Vorteil).

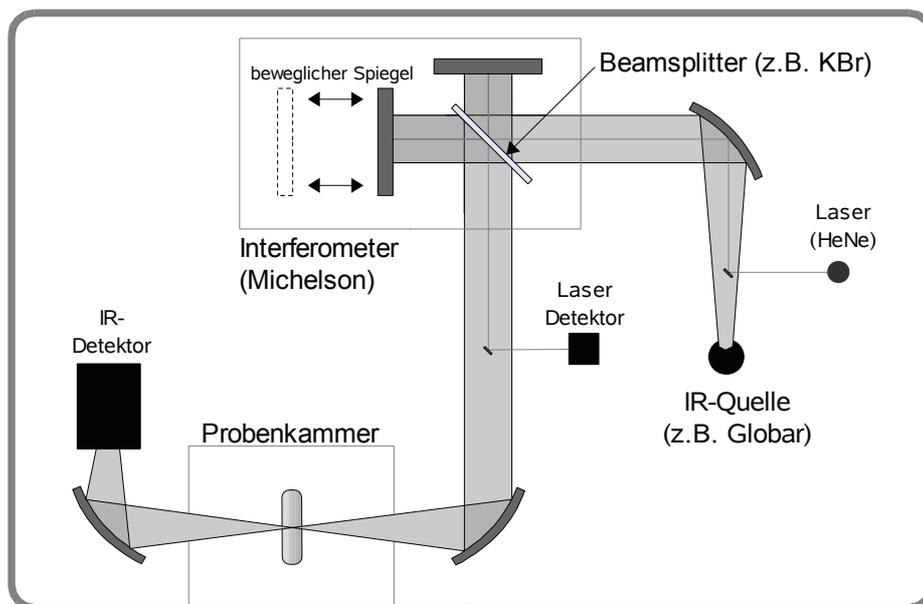


Abb. 81 Schematische Darstellung eines FTIR-Spektrometers mit Michelson-Interferometer und zusätzlichem HeNe-Laser (auch Scanner genannt), der die Spiegelposition mit hoher Genauigkeit messen kann.

Das grundlegende Bauteil eines FTIR-Spektrometers ist das Interferometer. Ein Interferometer ist ein optischer Aufbau, der dazu dient, Lichtbündel (Wellen) zu trennen, sie räumlich gegeneinander zu verschieben und wieder zu überlagern. Der bekannteste Vertreter ist das Michelson-Interferometer, benannt nach seinem Erfinder Albert Abraham Michelson (1852-1931). Die einfallende Strahlung wird am Strahlteiler in zwei idealerweise gleichintensive Teile aufgespalten. Ein Teil gelangt zu einem feststehenden, der andere transmittiert zu einem beweglichen Spiegel. Beide Teile werden an den Spiegeln zum Strahlteiler zurück reflektiert und überlagern sich dort. Je nach Position des beweglichen Spiegels besitzen beide Teilbündel eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz. Die Lichtwellen interferieren zu einer resultierenden Welle. Eine weitere Möglichkeit, die eine noch höhere Stabilität und Auflösung aufweist, ist die Verwendung eines Pendelinterferometers. Hier sind zwei Spiegel zueinander in einem Winkel von 90° fixiert (cube edge), eine sehr stabile Anordnung. Die Spiegel bewegen sich gemeinsam, d.h. ein Spiegel be-

wegt sich auf den Strahlteiler zu und einer bewegt sich vom Strahlteiler fort. Hierdurch ist der Unterschied zwischen dem Weg eines Spiegels (x_S) und dem entstehenden Gangunterschied oder Retardierung (x_R) größer als beim Michelson-Interferometer. Dort liegt ein Faktor von zwei zwischen x_S und x_R , beim Pendelinterferometer ein Faktor von vier.

Die Position der Spiegel kann über den parallel zur IR-Strahlung eingekoppelten Laser sehr genau bestimmt werden. Im Falle von monochromatischem Licht erhält man als Interferogramm eine Kosinusfunktion. An den Nulldurchgängen des Laser-Interferogramms wird das Infrarot-Interferogramm digitalisiert. Aus der Wellenlänge des Lasers ergibt sich, dass die Nulldurchgänge einen Abstand von $31600 \text{ cm}^{-1} = \lambda_{\text{HeNe}}/2$ besitzen, was bei modernsten Geräten zu einer zu einer Genauigkeit der Wellenzahl in der Größenordnung von 0.001 cm^{-1} führt. Somit ergibt sich als weiterer Vorteil der FTIR-Spektrometer gegenüber herkömmlichen IR-Spektrometern eine sehr stark erhöhte Genauigkeit der im Spektrum auftretenden Frequenzen.

III.8.2.3.b Interferogramm

Das Messergebnis eines FTIR-Spektrometers ist nicht ein Spektrum, sondern ein Interferogramm. Für monochromatische Strahlung erhält man eine Cosinusfunktion als Funktion des Gangunterschiedes x_R zwischen den beiden Teilstrahlen:

$$I(x_R) = I(\tilde{\nu}) \cdot [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} x_R)] \quad (\text{III.8.34})$$

Bei dem in der FTIR-Spektroskopie verwendeten polychromatischen Licht muss Gl.(III.8.34) über die verschiedenen Wellenlängen integriert werden.

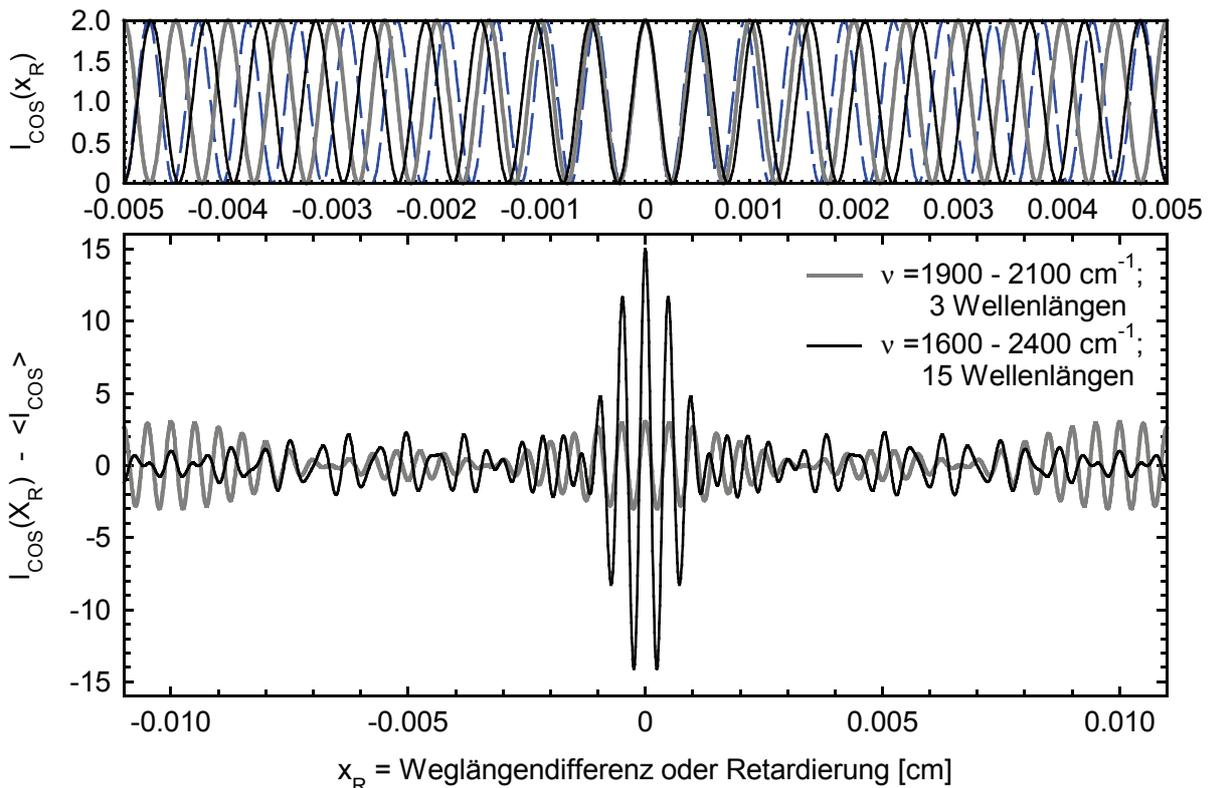


Abb. 82 Interferogramm mehrerer Wellenlängen: Oben die monochromatische Interferenz nach Gl. (III.8.34) für drei verschiedene Wellenlängen ($1900, 2000, 2100 \text{ cm}^{-1}$). Unten die gesamte Interferenzfunktion, einmal für diese 3 Wellenlängen und einmal für 15 Wellenlängen. Wie beim FTIR-Spektrometer wurde bei der gesamten Interferenzfunktion nur die Abweichung vom Mittelwert betrachtet. Bitte beachten sie auch die unterschiedlichen X-Achsen, das untere Interferogramm erstreckt sich über den doppelten X-Bereich.

Hierdurch entsteht ein zentrales Maximum bei $x_R=0$, d.h. verschwindendem Gangunterschied zwischen den Wellen. Abbildung 82 zeigt den Effekt zunächst für 5 Wellenlängen aus dem In-

frarotbereich. Zusätzlich zur Gesamtinterferenzfunktion enthält die Abbildung auch noch die Einzelinterferenz der jeweiligen Wellenlänge nach Gl.(III.8.34). Für eine kontinuierliche Verteilung verstärkt sich dieser Effekt natürlich noch. Am Nullpunkt des Spiegelwegs ($x=0$) ist die Intensität maximal. Bei großen Spiegelverschiebungen sind die Phasen der einzelnen Wellenzüge nahezu gleichmäßig verteilt, sie addieren sich zu einem Mittelwert [s.a. Abb. 82]. Dieser Mittelwert enthält keine spektroskopisch relevante Information. Der Mittelwert oder Gleichanteil des Interferogramms wird elektronisch herausgefiltert. Nur die Abweichung vom Mittelwert wird erfasst und weiter betrachtet.

Abbildung 83 zeigt das resultierende Interferogramm für einen Globar als Strahlungsquelle und einem KBr-Kristall als Strahlteiler. Dies entspricht einem zugänglichen Wellenzahlbereich von 7500 cm^{-1} bis 350 cm^{-1} .

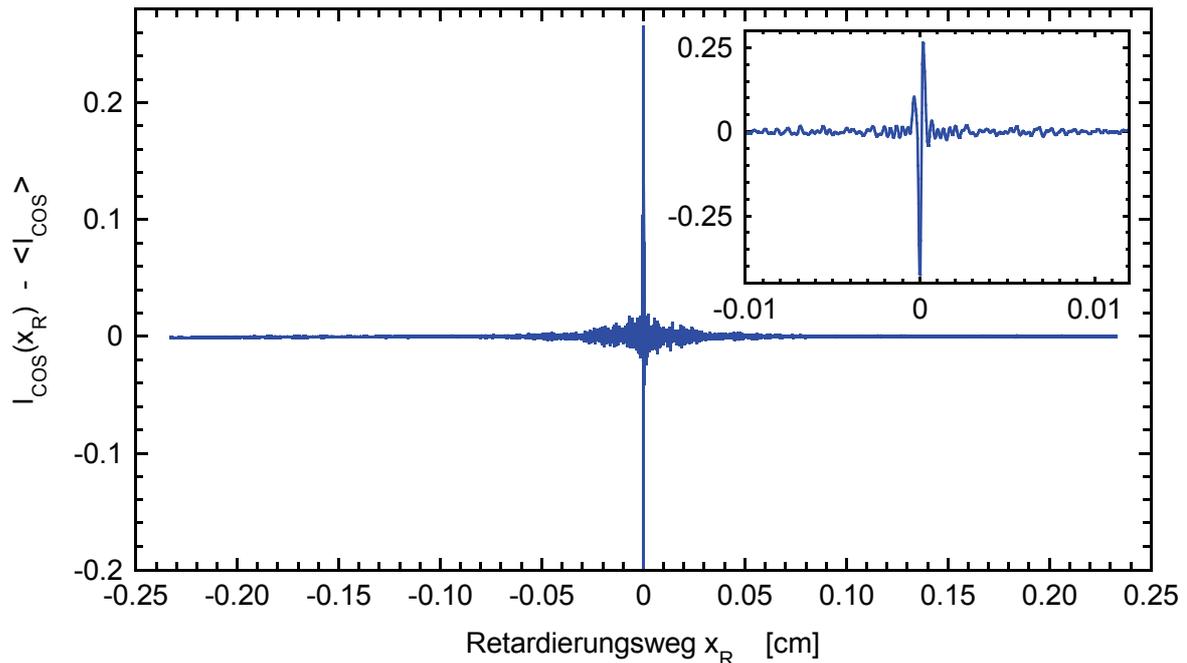


Abb. 83 *Interferogramm einer PS-Folie. Am Nullpunkt des Spiegelwegs ($x_R = 0$) besitzen alle Wellen die Phasendifferenz Null und überlagern sich deshalb konstruktiv. Der Inset zeigt das vergrößerte identische Interferogramm in der Region um das zentrale Maximum.*

Abbildung 83 zeigt eine Ursache für die hohe Geschwindigkeit der FTIR-Spektroskopie, die extrem kleinen notwendigen mechanischen Bewegungen. Für die hier erreichte Auflösung von 2 cm^{-1} im Frequenzspektrum ist ein Retardierungsweg x_R von $0,46\text{ cm}$ notwendig, bei einem Pendelinterferometer entspricht dies einem Spiegelweg von nur $1,1\text{ mm}$! Aufgrund des parallel eingekoppelten Laserstrahls (HeNe, $\lambda=632,89\text{ nm}$) kann das Spektrometer auf dieser Strecke ca 15000 Punkte aufnehmen, erreicht also eine Ortsauflösung im Retardierungsweg von $3,164 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$.

III.8.2.3.c Die Fourier-Transformation

Das Interferogramm, d.h. die Abweichung der Intensität am Detektor $I(x_R)$ von ihrem Mittelwert als Funktion des Retardierungsweges x_R , und die Intensität $S(\tilde{\nu})$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$ des Lichtes (das sog. Einkanalspektrum) stellen ein Fourier-Transformiertespaar dar:

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x_R) \cdot \exp(2\pi i \tilde{\nu} x_R) dx_R \quad (\text{III.8.35})$$

$$I(x_R) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\tilde{\nu}) \cdot \exp(-2\pi i \tilde{\nu} x_R) d\tilde{\nu} \quad (\text{III.8.36})$$

Natürlich kann in der Praxis kein kontinuierliches Interferogramm unendlicher Ausdehnung gemessen werden. Stattdessen wird eine endliche Anzahl von N Interferogrammpunkten im Abstand Δx digitalisiert. Ersetzt man x_R durch $n \cdot \Delta x$, $\tilde{\nu}$ durch $k \cdot \Delta \tilde{\nu}$ und das Integral durch eine Summe, so erhält man die diskrete Fourier-Transformation (DFT):

$$S(k \cdot \Delta \tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) \cdot \exp\left(\frac{2\pi i k n \Delta \tilde{\nu} \Delta x}{N}\right) \Delta x \quad (\text{III.8.37})$$

Die berechneten Punkte im Frequenzraum besitzen den Abstand

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{N \Delta x} \quad (\text{III.8.38})$$

Der Punkteabstand $\Delta \tilde{\nu}$, der die spektrale Auflösung bestimmt, ist also umgekehrt proportional zum Retardierungsweg und der Anzahl der Messpunkte.

Probleme, die bei der diskreten Fourier-Transformation (DFT) entstehen, und deren Korrektur werden in den nächsten Abschnitten besprochen.

c.1 Apodisation

Wegen der endlichen Länge der gemessenen Interferogramme kann es bei der Fourier-Transformation zu Artefakten kommen. Das bei $x = x_{\max}$ abgeschnittene Interferogramm kann als Produkt eines Interferogramms unendlicher Ausdehnung mit einer Rechteckfunktion aufgefasst werden. Als Folge dessen entstehen neben der eigentlichen Bande Nebenminima und -maxima. Dieser störende Effekt kann umgangen werden, indem man das Interferogramm statt mit der Rechteckfunktion mit einer anderen Funktion multipliziert, die sich sanfter an Null annähert. Solche Funktionen werden Apodisationsfunktionen genannt. Weil durch die Apodisation Informationen an den Rändern des Interferogramms verloren gehen, ist eine Verschlechterung der Auflösung bzw. eine Linienverbreiterung die Folge. Die Apodisationsfunktionen sind darauf optimiert, dass trotz starker Unterdrückung der Nebenmaxima eine geringe Verbreiterung des Hauptmaximums resultiert. Der verbleibende Auflösungsverlust wird in der Praxis normalerweise durch einen etwas erweiterten Messbereich ausgeglichen.

c.2 FFT, Zero-Filling

In einem FTIR-Spektrometer wird normalerweise die „Fast Fourier-Transformation“ (FFT) verwendet, eine spezielle Implementierung der diskreten Fourier-Transformation (DFT). Der Vorteil ist eine extrem beschleunigte Rechenzeit. Hierzu ist es notwendig, dass genau 2^n Stützstellen vorliegen, außerdem werden nur die Y-Werte berücksichtigt und transformiert, die X-Werte werden als äquidistant angenommen, der genaue Wert ist nicht relevant. Auch die Lage des Nullpunktes spielt keine Rolle, da die FFT invariant gegenüber Verschiebungen in der X-Achse ist. Die so erhaltenen Einkanalspektren enthalten dann ebenfalls nur ganzzahlige Stützpunkte und müssen mit Hilfe von Gl.(III.8.38) in eine echte Frequenzachse umgerechnet werden. Um die benötigte Anzahl an Stützstellen zu erzielen, wird das gemessene

sene Interferogramm einfach am Ende mit entsprechend vielen Nullen ergänzt (Zero-Filling). Dies entspricht einer Näherung eines Interferogramms, das bei höherer spektraler Auflösung (d.h. längerem Spiegelweg) aufgenommen wurde. Dadurch wird der Abstand zwischen den Punkten des Spektrums kleiner, allerdings ohne dass sich die spektrale Auflösung wirklich verbessert. Bei FFT-Spektren muss also genommen zwischen der wirklichen Auflösung und dem diskreten Abstand der Frequenzen im Einkanalspektrum unterschieden werden.

III.8.2.3.d Bestimmung von Einkanalspektren und Transmissionsspektrum

Aus dem eigentlichen Messergebnis, dem Interferogramm (s. Abb. 83) wird mit Hilfe des extrem schnellen Algorithmus der FFT quasi online das Einkanalspektrum $S(\tilde{\nu})$ berechnet. Die schnelle numerische Methode ersetzt also die bei alten IR-Spektrometern notwendige und zeitaufwendige technische Aufspaltung des IR-Spektrums in einzelne Frequenzen.

Abbildung 84 zeigt das mittels FFT aus dem Interferogramm in Abb. 83 bestimmte Frequenz- oder Einkanalspektrum der PS-Folie zusammen mit dem Spektrum der zugehörigen Hintergrundmessung.

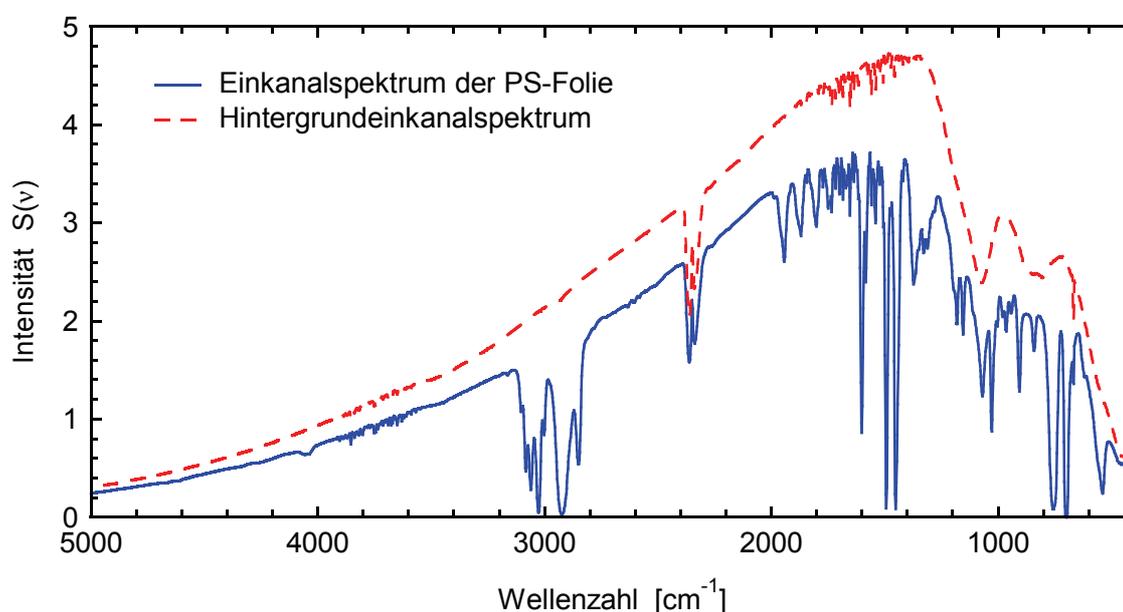


Abb. 84 Einkanalspektrum einer PS-Folie, ermittelt durch FFT aus dem Interferogramm in Abbildung 83. Zusätzlich ist das Spektrum der zugehörigen Hintergrundmessung dargestellt.

Aus den Einkanalspektren erhält man einfach durch Division der Probenmessung durch die zugehörige Hintergrundmessung das gewünschte Transmissionsspektrum.

$$\text{Transmissionsspektrum} = \frac{\text{Einkanalspektrum Probe}}{\text{Einkanalspektrum Referenz}} = \frac{I}{I_0} \quad (\text{III.8.39})$$

Das Transmissionsspektrum einer PS-Folie ist in Abbildung 85 auf Seite 167 im Kapitel Materialidentifizierung dargestellt.

III.8.3 Anwendungsbeispiele IR-Spektroskopie

Die Infrarot-(IR)-Spektroskopie zählt zu den am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden für Festkörper und Lösungen. In diesem Abschnitt sollen einige Beispiele der Anwendung der IR-Spektroskopie kurz diskutiert werden. Eine vollständige Übersicht ist aufgrund der vielfältigen Einsatzgebiete dieser Methode nicht möglich.

In der Infrarotspektroskopie wird heute üblicherweise die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, meist in cm^{-1} , als unabhängige Variable verwendet. Ältere Diagramme verwenden dagegen häufig die Wellenlänge λ [μm] direkt. Zur Erinnerung der Zusammenhang Frequenz ν zu Wellenzahl $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{III.8.40})$$

Unter Berücksichtigung der Einheiten ergibt sich hierbei folgende einfache Umrechnung:

$$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^4}{\lambda [\mu\text{m}]} \quad (\text{III.8.41})$$

Manchmal wird in der Literatur auch die Kreiswellenzahl k fälschlicherweise als Wellenzahl bezeichnet. Hier ist jedoch der Faktor 2π zusätzlich enthalten ($k = \omega/c = 2\pi/\lambda = 2\pi \cdot \tilde{\nu}$).

In der Praxis unterscheidet man folgende Wellenzahlenbereiche:

Fernes Infrarot	30 – 400 cm^{-1}	
Mittleres Infrarot (MIR)	400 – 4000 cm^{-1}	(klassische IR-Spektroskopie)
Nahes Infrarot (NIR)	4000 – 12 500 cm^{-1}	
Sichtbares Licht	12500 – 25 000 cm^{-1}	(400 – 800 nm)

Im fernen Infrarot wird die Absorption der IR-Strahlung durch die Anregung von Gitterschwingungen hervorgerufen, während im mittleren Infrarot charakteristische Schwingungen detektiert werden, die auf intramolekulare Bewegungen zurückzuführen sind.

III.8.3.1 Charakteristische Spektren, Materialidentifizierung

Die wohl häufigste Anwendung der IR-Spektroskopie überhaupt ist die der Materialidentifizierung im MIR-Bereich. Hier treten charakteristische Schwingungen für verschiedene chemische Gruppen auf, dieser Bereich ist daher für analytische Zwecke gut geeignet. Durch Bestimmung von Bandenlagen und Intensitäten in einem IR-Spektrum lassen sich neue Substanzen charakterisieren, unbekannte identifizieren und bekannte auf ihre Reinheit überprüfen.

Auch in Polymerchemie findet diese Methode der Materialcharakterisierung häufig Anwendung. Sie soll hier kurz am Beispiel von Polystyrol vorgestellt werden. Abbildung 85 zeigt ein Extinktionsspektrum von Polystyrol in Dichlormethan.

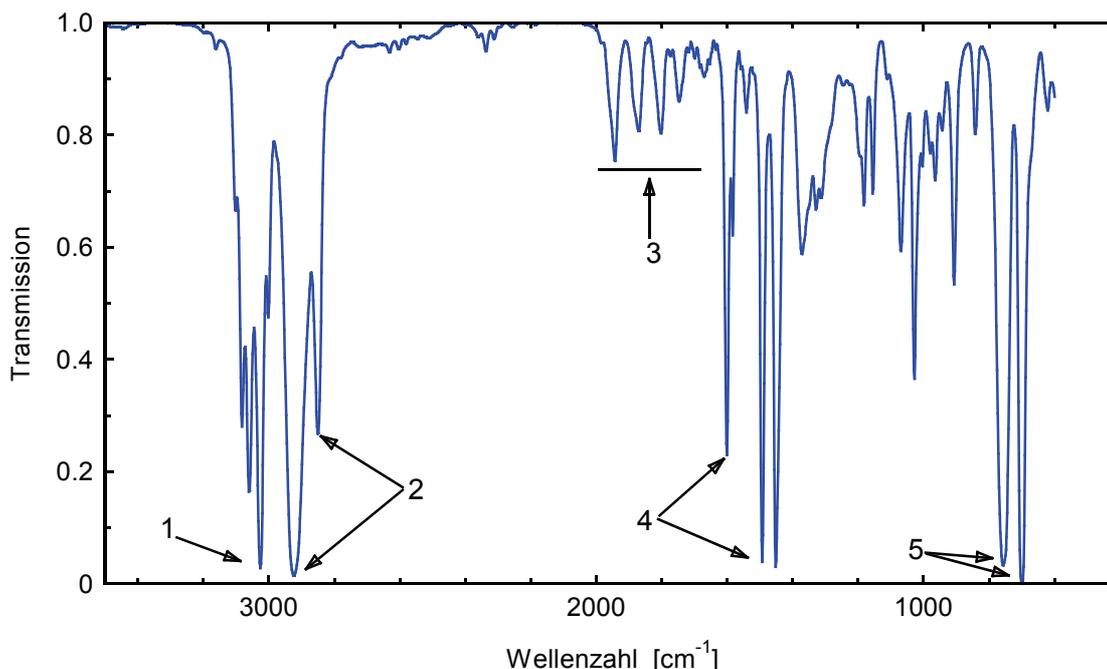


Abb. 85 Transmissionsspektrum einer Polystyrolfolie (Dicke 100 μm). Zur Zuordnung der wichtigsten charakteristischen Banden siehe Tabelle 14.

Bande	Wellenzahlbereich $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Schwingung
1	3040-3010	(C-H)-Aromat
2	2950-2850	(CH ₃ und CH ₂)
3	2000-1750	(C-H)-Phenyl Obertöne und Kombinationsbanden(Benzolfinger)
4	1600-1500	(C=C) Gerüstschwingung
5	770-730 und 710-690	δ (C-H) für mono subst. Benzolderivate

Tabelle 14: Ausgewählte charakteristische Bande für Polystyrol.

In Tabelle 14 sind die typischen Wellenzahlbereiche und die dazugehörigen Gruppen dargestellt, die man im Extinktionsspektrum von Polystyrol (Abb. 85) sieht und die charakteristisch für Polystyrol sind.

Die Identifizierung von Polymeren mit der IR-Spektroskopie erfordert aufgrund der vielen vorkommenden Schwingungsbanden gute Datenbanken oder entsprechende Literatur. Ist ein Schwingungsspektrum jedoch erst einmal bekannt, so lassen sich weitere Chargen eines Polymers sehr leicht und einfach auf Reinheit und Identität überprüfen.

III.8.3.2 Taktizität von Polymeren

Wie bereits bei der koordinativen Polymerisation erwähnt [s. Kap. II.2.4 Koordinative Polymerisation], stellt die IR-Spektroskopie eine sehr gute Möglichkeit dar, die Taktizität von Polymeren zu untersuchen. Andere Möglichkeiten wären die Extraktion mit einem für kristalline Anteile selektiven Lösungsmittel oder natürlich die Kernresonanzspektroskopie, die eine detaillierte Analyse der Taktizität einschließlich der Bestimmung der Verteilung der Länge isotaktischer oder ataktischer Sequenzen in konfigurativ uneinheitlichen Polymeren ermöglicht.

Während taktische Polymere beim langsamen Abkühlen ihrer Schmelzen zu kristallinen Festkörpern erstarren, bilden ataktische Polymere unter denselben Bedingungen amorphe Gläser. Wenn man im Idealfall sämtliche kinetische Hemmungen für eine Kristallisation aufhebt, so ist

der Kristallinitätsgrad eines teilweise taktischen Polymers ein direktes Maß für den isotaktischen Anteil im System. Mit der IR-Spektroskopie lässt sich so das Verhältnis von isotaktischem zu ataktischen Anteil schnell und recht genau bestimmen.

Die Methode soll am Beispiel des Polypropylens (PP) kurz vorgestellt werden. Nach Untersuchungen von Luongo [siehe Literatur] treten in den IR-Spektren von 100% isotaktischen PP Absorptionsbanden bei 1366, 1330, 1305, 1295 (Schulter), 1258, 1220, 1168, 1103, 1045, 995, 938, 895, 842 und 810 cm^{-1} auf, die im Spektrum des 100% ataktischen PP sehr schwach ausgeprägt sind oder ganz verschwinden (siehe Abb. 86):

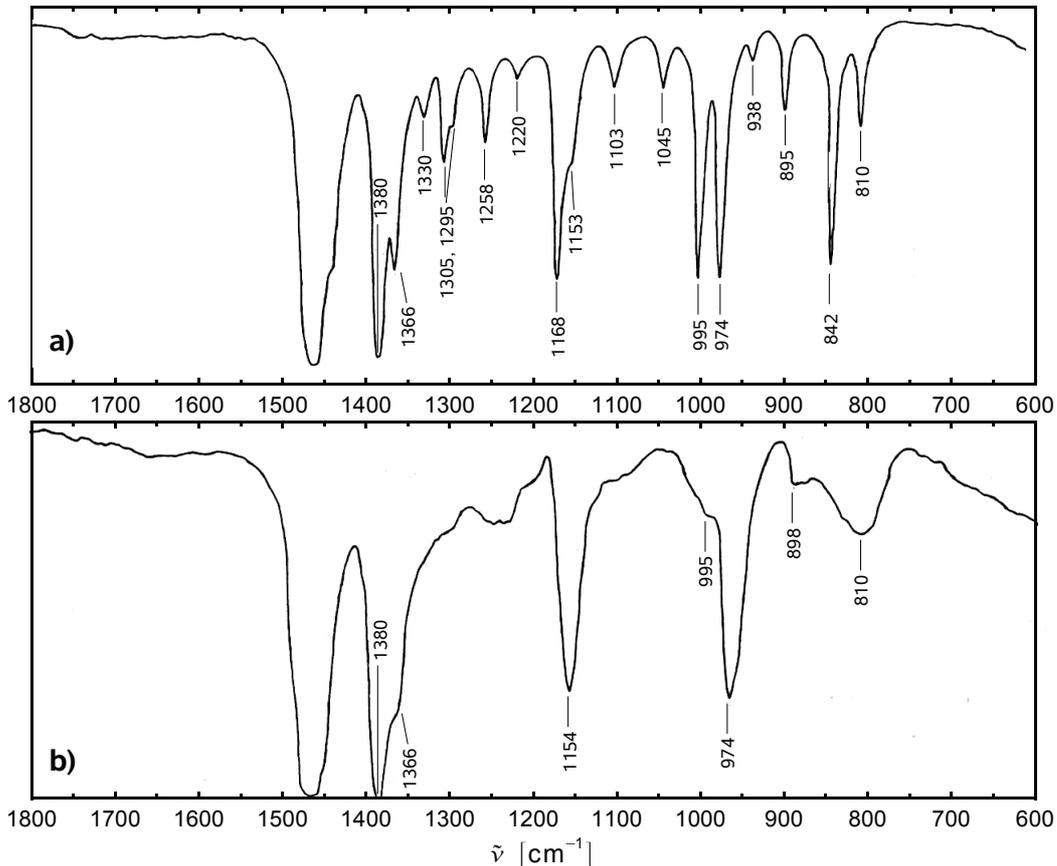


Abb. 86 IR-Transmissionsspektren von 100% isotaktischem (a, oben) und 100% ataktischem (b, unten) Polypropylen nach Luongo [s. Literatur].

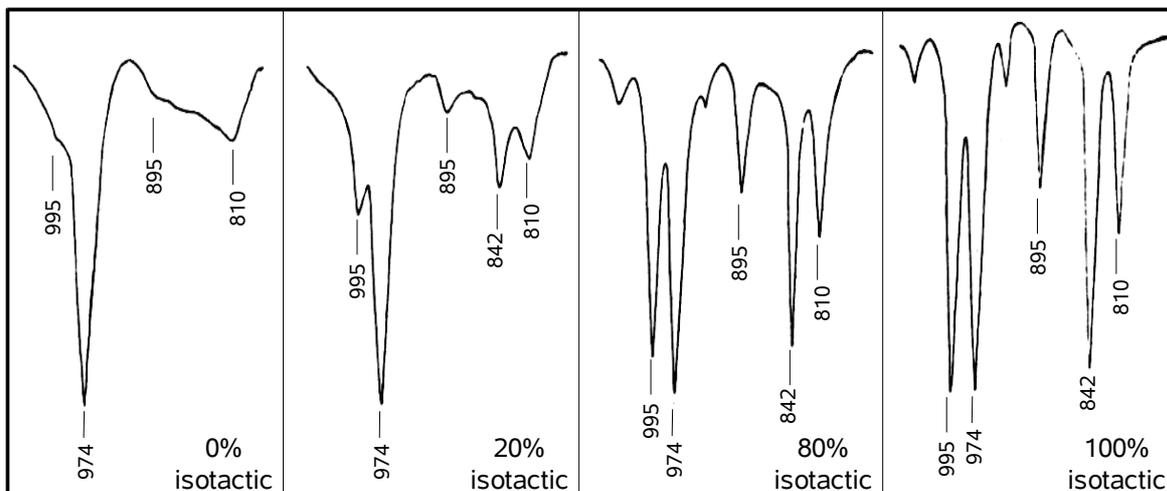


Abb. 87 IR-Transmissionsspektren von Polypropylen mit steigender Isotaktizität in dem Bereich der Wellenzahlen von 1050 - 750 cm^{-1} nach Luongo [s. Literatur].

Die intensive Bande bei 1168 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1153 cm^{-1} im Spektrum des 100% isotaktischen PP wird beim 100% ataktischen PP durch eine starke Absorption bei 1154 cm^{-1} ersetzt. Zur quantitativen IR-spektroskopischen Bestimmung des isotaktisch / ataktisch -Verhältnisses sind die Absorptionsbanden bei 974 und 995 cm^{-1} von besonderem Interesse. Beim 100% isotaktischen Polymer haben beide Banden die gleiche Intensität, während beim 100% ataktischen PP die Bande bei 995 cm^{-1} nur noch als Schulter erkennbar ist, die Bande bei 974 cm^{-1} hingegen mit unveränderter Intensität auftritt (siehe Abb. 87).

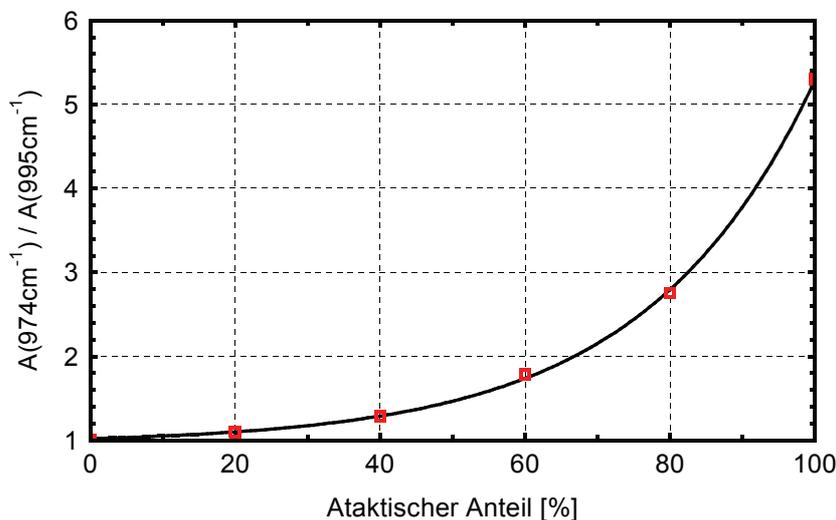


Abb.88: Eichkurve zur Bestimmung des ataktischen Anteils in Polypropylen durch IR-Spektroskopie nach Luongo [s. Literatur]. Aufgetragen ist das Verhältnis der beiden Peaks aus den Absorptionsspektren, nicht aus den Transmissionspektren aus Abb. 87.

Aus dem Intensitätsverhältnis beider Banden bei 974 und 995 cm^{-1} lässt sich nach entsprechender Eichung der Grad der Isotaktizität einer beliebigen PP-Probe quantitativ bestimmen. Abb. 81 zeigt das Intensitätsverhältnis der Banden 974 und 995 cm^{-1} für Polypropylen in Abhängigkeit vom ataktischen Anteil (in Gew.%). Zur Ermittlung dieser Eichkurve wurden Standards durch homogene Mischung bekannter Mengen von 100% ataktischem und 100% isotaktischem PP hergestellt und ihre IR-Spektren aufgenommen. Die Genauigkeit der Methode wird im gesamten Bereich der Taktizität (von 0 - 100%) auf $\pm 2\%$ geschätzt.

Es wurde auch gezeigt, dass das IR-Spektrum von ataktischem PP nahezu identisch ist mit dem Spektrum von geschmolzenem (oder amorphem) isotaktischem PP. Durch die IR-Spektroskopie ist es daher sehr schwer, zwischen einem ataktischen und einem amorphen isotaktischen Polymer zu unterscheiden. Hierbei ergibt sich zwangsläufig die Frage, ob man über die IR-Spektren letztlich die Isotaktizität oder die Kristallinität des Polymers bestimmt?

Zur Lösung dieses Problems hat Luongo zum einen die IR-Spektren von 100% isotaktischem PP während der Abkühlung von 180 °C ausgehend bei 150 , 130 und 25 °C im Bereich von $1050 - 750\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und mit den Spektren von PP-Proben mit steigendem isotaktischen Anteil verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die beim Abkühlen des 100% isotaktischen PP einsetzende Kristallisation zur steigenden Intensität der Absorption bei 995 cm^{-1} im Vergleich zu der Bande bei 974 cm^{-1} führt und sich das Intensitätsverhältnis der Banden in gleichem Maße verändert, wie durch Erhöhung des isotaktischen Polymeranteils bei den Vergleichsproben. Daraus folgt, dass der durch IR-Spektroskopie bestimmter isotaktischer Anteil und der Kristallinitätsgrad eng miteinander verknüpft sind.

III.8.3.3 Endgruppenanalyse mittels IR-Spektroskopie

Auch mit der Infrarotspektroskopie kann eine Endgruppenanalyse [s. III.1 Charakterisierungsmethoden für Polymere und III.11.1 Endgruppenmethode] für bestimmte Polymere durchgeführt werden. Damit die Zahl an Endgruppen mit der IR-Spektroskopie bestimmt werden kann, benötigt man geeignete funktionelle Gruppen an den Endgruppen des Polymers.

Ein hierfür geeignetes Polymer ist Polystyrol hergestellt mittels radikalischer Polymerisation unter Verwendung des Initiator AIBN.

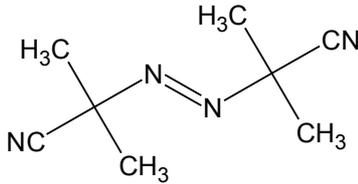


Abb. 89:
Struktur des Initiators AIBN (links). AIBN wird unter Abspaltung von N_2 zu zwei Radikalen und startet dann Polystyrolketten, die hierdurch in der Endgruppe eine CN-Gruppe enthalten.

Eine mittels AIBN (Abbildung 89) gestartetes, lebendes Polystyrolradikal hat in der Endgruppe eine CN-Gruppe. Da man weiß, dass bei niedrigen Temperaturen die bevorzugte Abbruchmethode die Rekombination darstellt, kann man davon ausgehen, dass bei geeigneten Reaktionsbedingungen eine Polymerkette zwei Endgruppen mit jeweils einer CN-Gruppe enthält. Allgemein muss man den Kopplungsgrad k [Gl. (II.12), Kap. II.2.1.3.a] berücksichtigen.

III.8.3.3.a Erstellung einer Eichgeraden

Um aus der Höhe/Fläche des CN-Peaks im Polystyrol und der eingewogenen Konzentration an Polymer die Zahl der CN-Gruppen ausrechnen zu können, muss zunächst mittels einer Eichsubstanz ein Zusammenhang zwischen der Höhe/Fläche des CN-Peaks und der Konzentration an CN-Gruppen ermittelt werden.

Der nahe liegende Gedanke, reines AIBN zu dieser Eichung zu verwenden, erwies sich als nicht praktikabel, da sich die Lage und die Form des CN-Peaks in einer reinen AIBN-Lösung und im Polymer sich unterscheiden. Dies lässt sich durch die elektronenziehende $N=N$ -Gruppe im AIBN erklären, die die Elektronenkonfiguration der CN-Gruppe im AIBN beeinflusst, im Polystyrol jedoch nicht mehr vorhanden ist. Dies führt zu einer Änderung der Lage und der Intensität des CN-Peaks, wie in Messungen unseres Instituts gezeigt werden konnte.

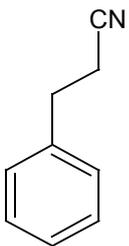


Abb. 90
Struktur von 3-Phenylpropionsäurenitril. Hier befindet sich die CN-Gruppe in einer der Polystyrolendgruppe sehr ähnlichen Umgebung. Diese Substanz erwies sich als geeignete Eichsubstanz für die Endgruppenmethode.

Daher musste nach einer anderen Eichsubstanz gesucht werden. Als geeignet erwies sich 3-Phenylpropionsäurenitril (Abbildung 90), in dem die chemische Umgebung der CN-Gruppe der in einer Polystyrolendgruppe sehr ähnlich ist. Als Lösungsmittel wurden Chloroform und Dichlormethan getestet, Dichlormethan (CH_2Cl_2) erwies sich als die geeignetere Substanz, hier konnte eine gute Eichgerade erhalten werden.

Abbildung 91 zeigt das vollständige IR-Spektrum von 3-Phenylpropionsäurenitril in Dichlormethan für eine Konzentration von 10 g/l bei einer Schichtdicke von 0.1 mm. In Abbildung 92 ist der relevante Bereich um die Wellenzahl 2250 cm^{-1} für verschiedene Konzentrationen dargestellt.

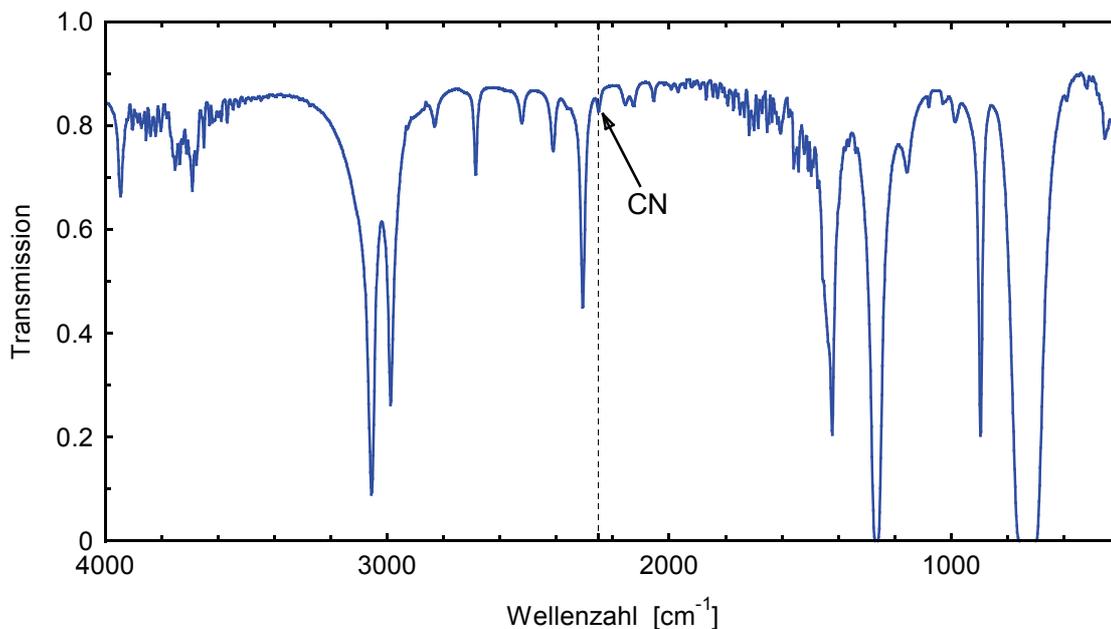


Abb. 91. Vollständiges IR-Spektrum von 3-Phenylpropionsäurenitril in Dichlormethan (10 g/l). Schichtdicke der Probe 0.1 mm. Der kleine Peak bei 2250 cm⁻¹ stellt den Schwingungspeak der CN-Gruppe dar.

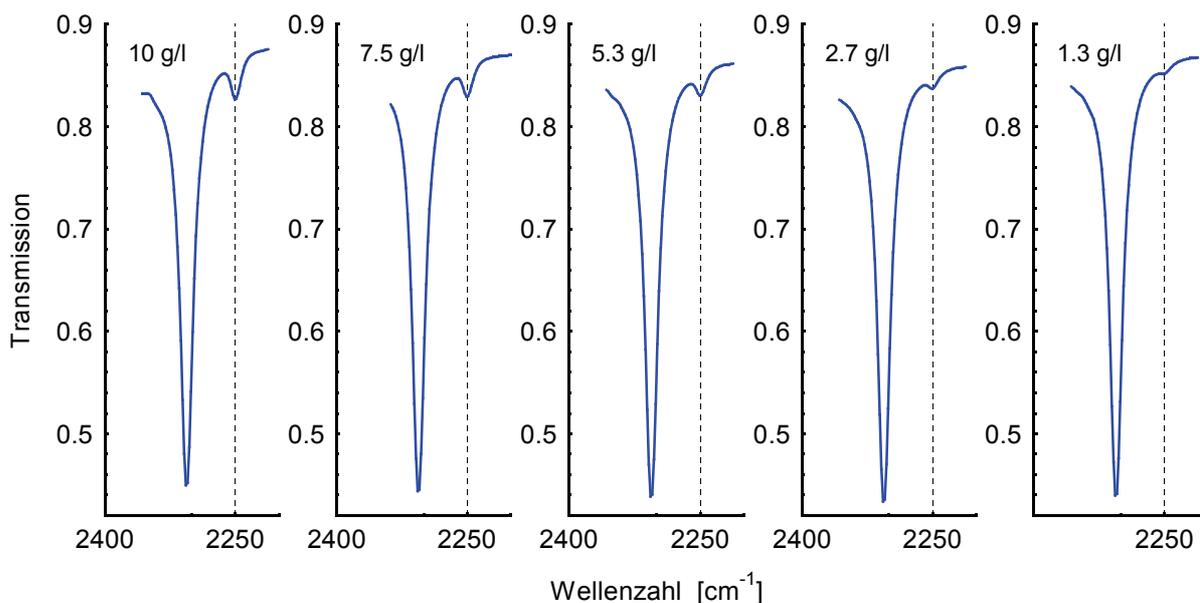


Abb. 92. Ausschnitte aller IR-Transmissions-Spektren für die verschiedenen gemessenen Konzentration von 3-Phenylpropionsäurenitril in Dichlormethan. Die Abnahme des CN-Peaks bei 2250 cm⁻¹ ist gut zu erkennen.

Abbildung 93 zeigt die CN-Bande aller gemessenen Konzentrationen in einem Diagramm. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms Opus der Firma Bruker. Die Transmissionsspektren wurden nach jeder Messung in Absorptionsspektren umgewandelt um so die Integration vorzunehmen. Die Flächen der CN-Banden wurden mit der Methode B (Vorgabe der Grenzen, Programm berechnet lineare Basislinie zwischen den angegebenen Grenzen und daraus die Peakfläche) des Auswerteprogramms Opus integriert. Hierbei konnte nicht innerhalb der gesetzten Grenzen der ersten Messung über darauffolgende Messungen integriert werden, da sich die Form des CN-Peaks mit sinkender Konzentration veränderte, wie man in Abbildung 93

erkennen kann. Daher wurden die Grenzen variiert und bei jeder Probe der maximal mögliche Bereich gewählt, in dem die gerade Basislinie keine Schnittpunkte mit der Messkurve aufweist.

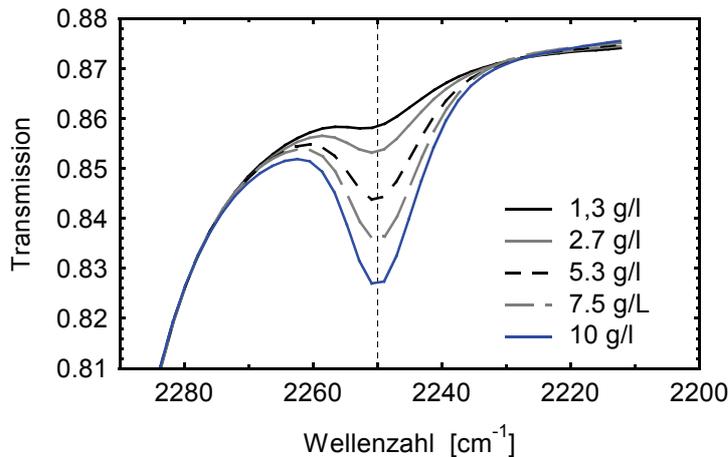


Abb. 93: CN-Bande für 3-Phenylpropionsäurenitril für 5 Konzentrationen. Die Kurven wurden entlang der y-Richtung auf eine gemeinsame Basislinie verschoben.

Trägt man nun die so erhaltene Fläche gegen die eingewogene molare Konzentration auf, so ergibt sich die Eichgerade in Abbildung 94:

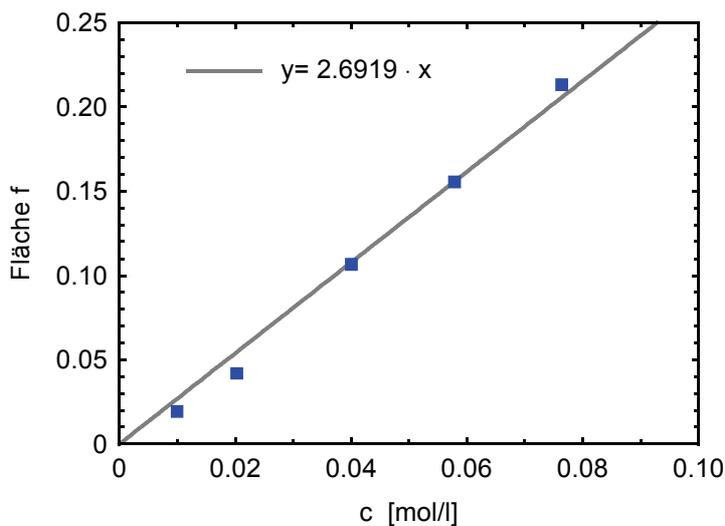


Abb. 94: Eichgerade von 3-Phenylpropionsäurenitril in CH_2Cl_2 ; $m = 2,691$.

In Abbildung 94 ist die Eichgerade als Ursprungsgerade dargestellt. Aus der dazugehörigen Steigung lässt sich nun über die Flächenbestimmung der CN-Bande einer Polystyrol-Probe die CN-Konzentration und aus der Polystyrol-Einwaage letztlich dessen Molekulargewicht bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit der Eichung wäre die Eichung gegen die GPC (Gelpermeationschromatographie), d.h. eine Auftragung der CN-Peakfläche von Polymeren mit verschiedenem Molgewicht gegen das mittels GPC bestimmte Molgewicht. Da diese Methode aber keine reine IR-Bestimmung wäre, wurde die in diesem Abschnitt oben vorgestellte Methode gegenüber einer mittels GPC geeichten Methode vorgezogen.

III.8.3.3.b Molgewichtsbestimmung für eine Polystyrolprobe

Misst man verschiedene Polymerproben, so wiegt man diese aus Vergleichsgründen am besten in ähnlicher Konzentration ein. Als Schichtdicke verwendet man am einfachsten die bei der Eichung verwendete Schichtdicke (0.1 mm), da sonst auf den Unterschied der Schichtdicke noch korrigiert werden muss.

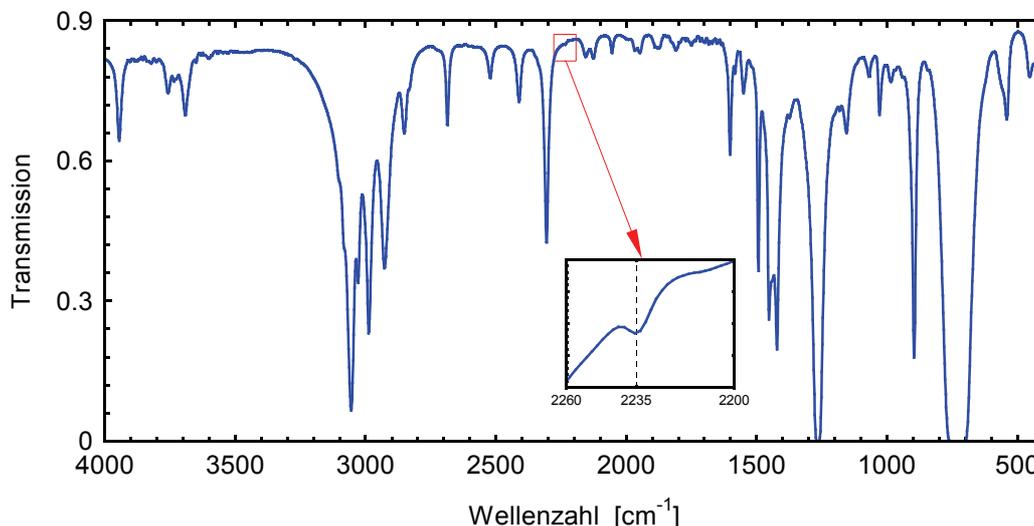


Abb. 95: Ausschnitt des IR-Spektrums eines Polystyrols, hergestellt mit Initiator AIBN, $M_w \sim 20.000$ g/mol. Der Inset zeigt den Bereich um den CN-Peak bei 2235 cm^{-1} . Die Einwaage beträgt 50 g/l bei einer Schichtdicke von 0.1 mm.

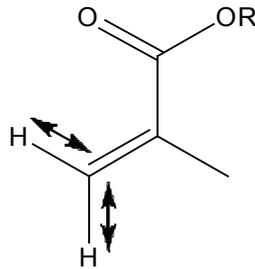
Abbildung 95 zeigt das IR-Spektrum eines Polystyrols, hergestellt mit Initiator AIBN und einem ungefähren Molgewicht von 20.000 g/mol. Die Abbildung zeigt drei Punkte: Erstens ist der Peak sehr klein, zweitens sitzt er auf einer Schulter eines sehr großen, dem Lösungsmittel zugeordneten Peak bei 2307 cm^{-1} , und außerdem ist er gegenüber der Eichsubstanz (s. Abbildung 92, 93) zusätzlich in der x-Achse verschoben.

Trotz dieser drei Punkte erwies sich die Eichung mit 3-Phenylpropionsäurenitril und das Lösungsmittel Dichlormethan als die geeignetste Kombination, andere Eichsubstanzen oder andere Lösungsmittel ergeben zum einen stärker schwankende Eichkurven, zum anderen höhere Abweichungen von mit alternativen Methoden bestimmten Molekulargewichten.

Der Flächenwert wird für eine Polystyrolprobe mittels Methode B (Programm Opus, Bruker) durch Integration des Bereichs zwischen $2241,7$ cm^{-1} und $2226,5$ cm^{-1} erhalten. Mit Hilfe der Steigung der Eichgerade aus Abbildung 94 kann nun die Konzentration an CN-Gruppen ermittelt werden. Hierbei muss noch erwähnt werden, dass eine Polystyrolkette aufgrund der Reaktionsbedingungen in Versuch V.1 Substanz-Polymerisation (Reaktionstemperatur von nur 60°C) zwei Endgruppen pro Molekül besitzt, da bei diesen Bedingungen die Rekombination die dominierende Abbruchsreaktion darstellt. Eine genauere Rechnung berücksichtigt den Koppelungsgrad k , der in V.1 Substanz-Polymerisation ebenfalls ermittelt wird.

III.8.3.4 Reaktionsverfolgung, Kinetik

FT-(N)IR eignet sich neben der Bestimmung von Strukturelementen auch hervorragend zur Reaktionsverfolgung von Polymerisationen. Dabei wird ausgenutzt, dass, innerhalb bestimmter technischer Grenzen, die IR-Absorbanz durch das Lambert-Beer'sche Gesetz gegeben ist. Voraussetzung dafür ist, eine isolierte Bande, die einer einzelnen Schwingungsmode zugeordnet werden kann, beobachten zu können. Da IR-Molekülspektren oft aus komplexen Überlagerungen verschiedenster Moden bestehen, bietet sich die spektroskopische Untersuchung des Nah-Infrarotbereichs an, in dem Schwingungsobertöne und Kombinationsschwingungen zu finden sind. Zwar sind auf Grund des Übergangverbotes Obertöne weit weniger intensiv als Grundschwingungen, dafür erscheinen sie jedoch deutlich isolierter auf Grund der wesentlich kleineren Anzahl an möglichen Schwingungen. Ein für den Polymerchemiker glücklicher Umstand ist, dass der erste Oberton der CH-Streckschwingung der vinylicischen Protonen an einer Doppelbindung genau diese Voraussetzung weitgehend erfüllt.



Dadurch kann die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Reaktion, bzw. der Reaktionsumsatz zu einem bestimmten Zeitpunkt bestimmt werden, da die Intensität dieser Schwingung der Monomerkonzentration direkt proportional ist.

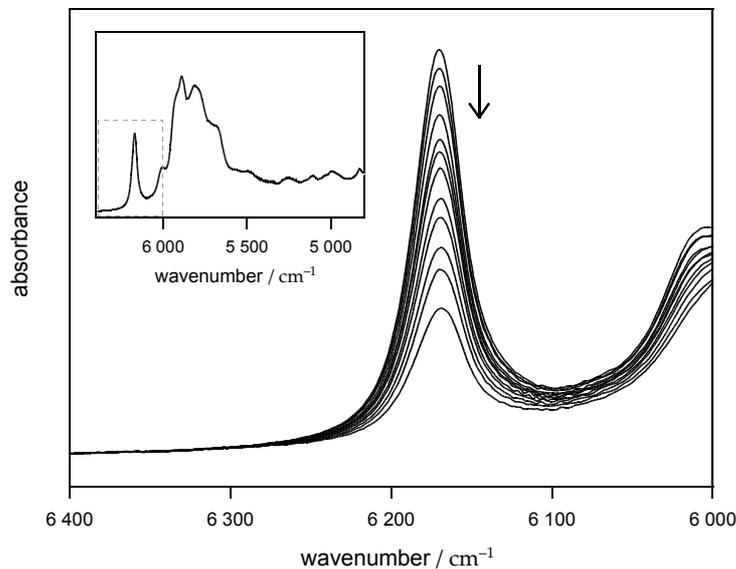


Abb. 96: FT-NIR Spektrenserie im Bereich des Obertons der CH-Streckschwingung der vinylicischen Protonen aufgenommen während der Polymerisation von *n*-Butylmethacrylat bei 40 °C und 1000 bar.

Im Gegensatz zum molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, der eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit aufweist, sind die Integrale der Banden bestimmter Schwingungen von p und T unabhängig. Die Bestimmung des Gesamtumsatzes $U(t)$ erfolgt deshalb unter Zuhilfenahme des integralen Lambert-Beer'schen Gesetzes:

$$1 - U(t) = \frac{c_m}{c_m^0} = \frac{\text{Int}(t)}{\text{Int}^0} \quad (\text{III.8.42})$$

mit:

$$\text{Int} = \int A(\nu) d\nu = B \cdot c \cdot L \quad (\text{III.8.43})$$

wobei $U(t)$ der Reaktionsumsatz bei der Zeit t ist, c_M die Monomerkonzentration und B die integrale Molarabsorptivität ist.

Im Idealfall integriert man relativ zu einem willkürlich gelegten Nulllinienpunkt (im abgebildeten Fall ca. bei 6300 cm^{-1}) die volle Bande, um die Umsätze zu bestimmen. Oft wird die untersuchte Bande jedoch von Lösungsmittelpeaks oder von Produktbanden überlagert. In einem solchen Fall bietet sich gegebenenfalls eine Halbbandenintegration an (Integration nur bis zum Peakmaximum). Ist die Überlagerung zu stark, d.h. dass auch auf der hochfrequenten Seite ein signifikanter Beitrag an Intensität von anderen Banden geleistet wird, so muss eine Bandenzerlegung mittels spezieller Software durchgeführt werden. Wenn eine Eichung des Spektrensystems möglich ist, kann auch Chemometrie angewendet werden.

Literatur zur IR-Spektroskopie:

- D.L. Pavia, „Introduction to spectroscopy“, 4th ed., Brooks Cole (2008)
- L.M. Harwood, T.D.W. Claridge, „Introduction to organic spectroscopy“, Oxford University Press (2007)
- D. A. Skoog, J. J. Leary, „Principles of Instrumental Analysis“, Saunders College Publishing, New York (2007)
- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart [u.a.] (2005)
- H. Günzler, H.-U. Gremlich, „IR-Spectroscopy: an introduction“, Wiley-VCH (2002)
- J. L. Koenig, „Spektroscopy of Polymers“, Elsevier, New York (1999)
- J. P. Luongo, J. Appl. Polym. Sci., **3**, 302 (1960)
- W. Maaßen, „Versuch einer quantitativen Endgruppen-Bestimmung von Polystyrol mittels Infrarot-Spektroskopie und Bestimmung der molaren Masse mittels Rheologie“, Vertiefungsarbeit, Karlsruhe, (2008)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

III.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)

III.9.1 Chromatographisches System und Trennmechanismus

Die GPC -auch als SEC („Size Exclusion Chromatography“) bezeichnet- ist ein chromatographisches Verfahren, bei dem die Trennung eines Stoffgemisches nach der Teilchengröße, genauer nach dem hydrodynamisch effektiven Radius R_h der Moleküle erfolgt. Hierbei wird für beliebige Molekülgestalten und -strukturen eine für das Lösungsmittel (LM) impermeable hydrodynamisch äquivalente Kugel als Teilchenmodell angenommen (siehe auch die Transportprozesse Viskosität, Diffusion und Sedimentation). Das hydrodynamisch effektive Volumen der Moleküle ergibt sich dann nach $v_h = 4\pi/3 R_h^3$.

Die GPC stellt das z.Zt. wichtigste Verfahren zur schnellen routinemäßigen Bestimmung der Molmassenverteilung (MWD: molecular weight distribution) von synthetisch hergestellten Polymeren in Forschung und Technik dar. Die zur Trennung verwendete Kolonne (Trennsäule) wird mit feinkörnigem Granulat eines vernetzten gequollenen Polymers, des Gels gefüllt (= „stationäre Phase“). Die Porosität des Gels ist durch den Vernetzungsgrad des die Gelmatrix bildenden Polymers und durch die Solvatationskraft des Elutionsmittels (zugleich LM für das zu trennende Polymergemisch) gegeben. Porengröße und -verteilung des Gels müssen mit der Molekülgröße bzw. -verteilung des zu untersuchenden Polymers vergleichbar sein.

Die Kolonne wird mit einem stetigen Strom vom Elutionsmittel gespült (= „mobile Phase“). Die Probe (verdünnte Lösung des Polymers im Elutionsmittel) wird als schmale Zone vor dem Eingang der Kolonne in den Strom des Elutionsmittels eingeschleust. Bei einem uneinheitlichen (polydispersen) Polymer treten zuerst die höhermolekularen und zuletzt die niedermolekularen Komponenten aus der Kolonne, größere Moleküle erfordern also ein kleineres, kleinere ein größeres Elutionsvolumen. Die nach der Molekülgröße getrennten Komponenten werden nach Verlassen der Trennsäule in einem oder mehreren Detektoren quantitativ erfasst.

Als Elutionsvolumen V_e einer Probe (auch „Retentionsvolumen“ V_R) bezeichnet man das LM-Volumen, das zwischen Injektion der Probe und ihrem Erscheinen im Detektor mit maximaler Konzentration durch die Trennsäule fließt. Oft wird das Verweilen einer Substanz in der Kolonne durch ihre Retentionszeit t_R bemessen. Ein mit den experimentellen Beobachtungen am besten zu vereinbarender Trennmechanismus lässt sich mit dem Konzept vom sterischen Ausschluss, d.h. mit der Annahme von molekülgrößenabhängiger Zugänglichkeit einzelner Porenbereiche im Gel beschreiben: Demnach sollten die Moleküle des aufzutrennenden Stoffgemisches um so mehr in die Poren des Gels hinein diffundieren können, je kleiner sie sind. Die Verhältnisse lassen sich an einer elektronenmikroskopischen Aufnahme eines Polystyrol-Gels verdeutlichen, wobei das Verhalten verschieden großer PMMA-Moleküle (als äquivalente Kugel mit verschiedenen hydrodynamischen Durchmessern d_h dargestellt) im Vergleich erkennbar wird [siehe Abb.97].

Die größten Moleküle der Sorte a passen in keine Poren des Gels, sie sind vom Gel-Inneren völlig ausgeschlossen („Exclusion“). Um einen Grenzwert für das Molgewicht anzugeben, oberhalb dem die Moleküle vom Gel ausgeschlossen werden, hat man die sog. Ausschlussgrenze M_{lim} eingeführt (sinnvoller ist natürlich die Angabe eines entsprechenden Grenzwertes für den hydrodynamischen Radius $R_{h,lim}$ der Moleküle). Die kleinsten Moleküle d können hingegen in praktisch alle -auch die kleinsten- Poren des Gels hinein diffundieren („Totale Permeation“). Um eine untere Grenze der Molmasse festzulegen, unterhalb der die Moleküle in alle Poren des Gels eindringen können, wurde die sog. Trennschwelle M_{Trenn} eingeführt ($R_{h,Trenn}$).

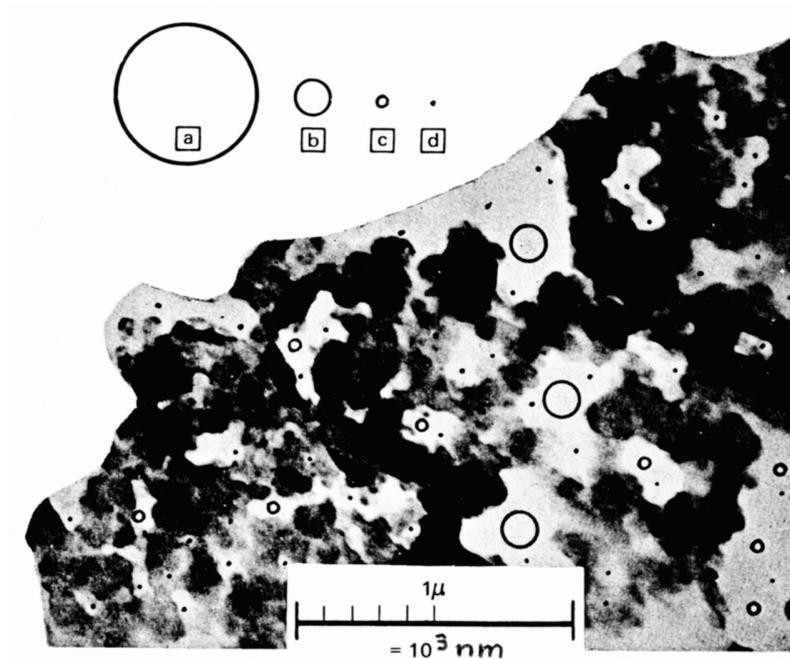


Abb.97 EM-Aufnahme von einem hoch vernetztem PS-Gel, das durch vernetzende Copolymerisation von 30% Styrol, 10% Divinylbenzol in Anwesenheit von 30% eines Verdünners (Mischung von Diethylbenzol und Isoamylalkohol 20/80) hergestellt wurde (nach K.H. Altgelt und J.C. Moore); dunkel: Gelmatrix, hell: Poren. Zum Vergleich: vier Molekülgrößen (PMMA-Fraktionen) mit M / d_h : $6 \times 10^7 / 500 \text{ nm}$ (a), $5 \times 10^6 / 117 \text{ nm}$ (b), $5 \times 10^5 / 32 \text{ nm}$ (c) und $5 \times 10^4 / 13 \text{ nm}$ (d).

Die Moleküle b und c können je nach ihrer Größe mehr oder weniger gut in die Poren des Gels eindringen, für sie ist ein molekülgrößenabhängiger Anteil des gesamten Porenvolumens zugänglich („Selective Permeation“, Molmassen im Trennbereich).

Da bei der Elution das LM nur zwischen den Gelkörnern strömt, werden die sehr großen –sich nur außerhalb des Gels aufhaltenden- Moleküle schneller durch die Kolonne transportiert, als die sich mit der ruhenden Gelphase im Permeationsgleichgewicht befindlichen kleineren. Die mittlere Verweilzeit von Molekülen im Gel ist wiederum um so größer, je größer das für sie jeweils zugängliche Porenvolumen ist, d.h. je kleiner sie sind. Da die Moleküle während des Verweilens im Gelinneren durch das -nur außerhalb des Gels- strömende Elutionsmittel nicht weiter transportiert werden, verlassen sie die Kolonne um so später, je kleiner ihr hydrodynamischer Radius ist.

Beim reinen GPC-Mechanismus spielen spezifische energetische Wechselwirkungen zwischen stationärer Gelphase und -im Elutionsmittel- gelösten Substanzen wie Adsorption oder Absorption keine Rolle.

III.9.2 Volumenverhältnisse in der Gelpackung

Das totale Volumen V_t einer Gelpackung setzt sich aus folgenden drei Beiträgen zusammen:

$$V_t = V_o + V_i + V_m \quad (\text{III.9.1})$$

V_o = Äußeres Volumen (unbesetztes freies Volumen zwischen Gelkörnern);

V_i = Inneres Volumen (gesamtes Porenvolumen innerhalb aller Gelpartikel);

V_m = Matrix-Volumen (Volumen der Netzwerk-Ketten, des Gelgerüsts).

In den meisten Fällen ist $V_o + V_i \gg V_m$, sodass V_m vernachlässigt werden kann. Das Elutionsvolumen für verschiedene Molekülgrößen ergibt sich wie folgt:

- **Sehr große Moleküle** ($M > M_{lim}$ bzw. $R_H > R_{H,lim}$):
Werden vom Gel völlig ausgeschlossen, zugänglich ist nur das äußere Volumen, daher ist
 $V_e = V_o \neq f(M)$ → Keine Trennung nach M
- **Sehr kleine Moleküle** ($M < M_{trenn}$ bzw. $R_H < R_{H,trenn}$):
Zugänglich ist das äußere Volumen und das gesamte Porenvolumen, daher ist
 $V_e = V_o + V_i \neq f(M)$ → Keine Trennung nach M.
- **Molekülgröße im Trennbereich** ($M_{trenn} < M < M_{lim}$, bzw. $R_{H,trenn} < R_H < R_{H,lim}$):
Zugänglich ist das äußere Volumen und der Bruchteil K_{SEC} des inneren Porenvolumens, damit ist
 $V_e = V_o + K_{SEC} V_i = f(M)$
 K_{SEC} = Scheinbarer Verteilungskoeffizient für die Verteilung einer Substanz zwischen dem LM innerhalb und außerhalb der Gelphase, m.a.W. der für eine Molekülgröße zugängliche Anteil des Porenvolumens ($K_{SEC} \leq 1$).
Da $K_{SEC} = f(M)$, ist auch $V_e = f(M)$, → Trennung nach M (genauer nach v_h).

Treten Abweichungen von reinem GPC-Mechanismus (z.B. durch substanzspezifische energetische Wechselwirkungen zwischen Gelphase und gelöster Substanz, die bei den gängigen Formen der Flüssig-Chromatographie LC/LLC/LSC für die Trennung der Komponenten ausschlaggebend sind) auf, so führt die Überlagerung verschiedener Trennmechanismen zur Abweichungen des Elutionsvolumens von dem Wert, der sich allein nach der Zugänglichkeit der jeweiligen Molekülgröße in das Porensystem des Gels ergeben würde. Das führt zu einer veränderten, von Fall zu Fall sehr unterschiedlichen Molmassenabhängigkeit des Elutionsvolumens. Will man die MWD von Polymeren mit Hilfe einer geeichten GPC-Kolonnen ermitteln, muss man daher durch Wahl geeigneter LM und Temperatur einen reinen GPC-Trennmechanismus sicher stellen.

III.9.3 Eichung einer GPC-Säule

III.9.3.1 Polymerspezifische Eichung

Bei reinem GPC-Mechanismus nimmt das Elutionsvolumen im Trennbereich mit zunehmendem Molekulargewicht bzw. hydrodynamischem Volumen der Moleküle ab. Die theoretische Ableitung einer Beziehung zwischen V_e und M ist sehr problematisch, da V_e letztlich vom v_h bestimmt wird und v_h wiederum von vielen Einfüssen wie Konstitution, Molmasse, Größe, Gestalt der Polymermoleküle, vom LM und der Temperatur (Solvatation) abhängt. Aus demselben Grund ist auch eine theoretische Berechnung der $[\eta] - M$ -Beziehung für reale Systeme sehr schwierig, da auch $[\eta]$ vom v_h und damit auch von allen oben genannten Parametern abhängt.

Es gibt keine universelle Beziehung zwischen v_h und M . Die Beziehung zwischen $\lg M$ und V_e wird daher – wie bei der Viskosimetrie – empirisch durch Eichung mit engverteilten Polymerstandards ermittelt. Den typischen Verlauf einer so erhaltenen Eichkurve zeigt die Abb.98. in schematischer Darstellung.

Die Knickpunkte der angenähert S-förmigen Kurve entsprechen der Ausschlussgrenze bzw. Trennschwelle der Gelpackung und markieren daher die Grenzen des Trennbereiches. Da diese Grenzen stets unscharf sind und der Kurvenverlauf im Trennbereich meist auch nicht linear ist, werden solche Eichkurven quantitativ durch Polynome der Art

$$\log M = A - BV_e + CV_e^2 - DV_e^3 + \dots \quad (\text{III.9.2})$$

beschrieben. Regression der Wertepaare für M und V_e (bzw. V_R oder t_R) sowie Bestimmung der Koeffizienten A, B, \dots des Polynoms werden vom Bordcomputer durchgeführt.

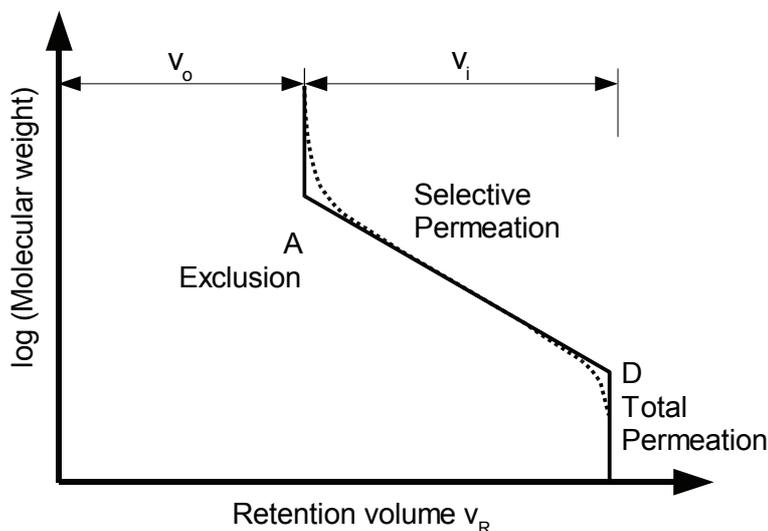


Abb.98 Polymerspezifische GPC- Eichkurve mit Trennbereich, Ausschlussgrenze (A) und Trennschwelle (D) in schematischer Darstellung

Da von Messung zu Messung Änderungen des Gelzustandes bzw. der Elutionsgeschwindigkeit nicht auszuschließen sind, die zur Verschiebung von t_R bzw. V_e führen, lässt man bei der Eichung wie bei Bestimmung der MWD stets einen inneren Standard (z.B. BHT = „Butylhydroxytoluol“ = 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol) „mitlaufen“, in dem man diesen der Probe zusetzt. Änderungen des Gelzustandes sowie des Flusses spiegeln sich auch in einer Verschiebung von V_e des inneren Standards wieder, wodurch eine entsprechende Korrektur bei Eichung und Messung möglich ist.

Die Eichkurve $\lg M - V_e$ ist natürlich gebunden am Gelmaterial (Konstitution und Vernetzungsgrad der Gelmatrix), Polymer-Typ (PS, PMMA, u.a. entsprechend den verwendeten Standards), Elutionsmittel (LM), Trennsäule (Größe und Packungsdichte der Kolonne) und – bei gegebenem Solvatationseinfluss- auch an der Temperatur. Sie ermöglicht daher eine Bestimmung der MWD nur vom gleichen Polymertyp an der geeichten Kolonne und unter Einhaltung aller anderen Bedingungen, die bei der Eichung vorgegeben wurden (siehe oben).

III.9.3.2 Universelle Eichung

Grundidee einer universellen Kalibrierung ist, dass bei reinem GPC-Mechanismus Moleküle mit gleichem hydrodynamischen Volumen, jedoch mit beliebiger Molmasse, Größe, Gestalt, Konstitution und Solvatationszustand (LM, T) an einer gegebenen Gelpackung das gleich Elutionsvolumen haben. Da auch $[\eta] = f(v_h)$ ist, lassen sich alle theoretisch schwer erfassbaren Einflüsse auf v_h und damit auch auf V_e zusammen durch die experimentell leicht zugängliche Grenzviskositätszahl eliminieren.

Nach Benoit ist das Produkt $M \cdot [\eta]$ ein Parameter, der dem hydrodynamischen Molvolumen der gelösten Polymermoleküle proportional ist und deren Elutionsvolumen unabhängig von Größe, Gestalt, Konstitution und Solvatationszustand bestimmt.

Die zusätzliche Bestimmung der Grenzviskositätszahlen der zur Eichung verwendeten Molmassen-Standards in demselben Elutionsmittel als Lösungsmittel und die Auftragung von $\log (M \cdot [\eta])$ gegen V_e (oder t_R) ergibt daher eine universelle Eichkurve, die nur noch an einer Gelpackung, (d.h. Gelmaterial, sowie Größe und Packungsdichte der Trennsäule) gebunden ist.

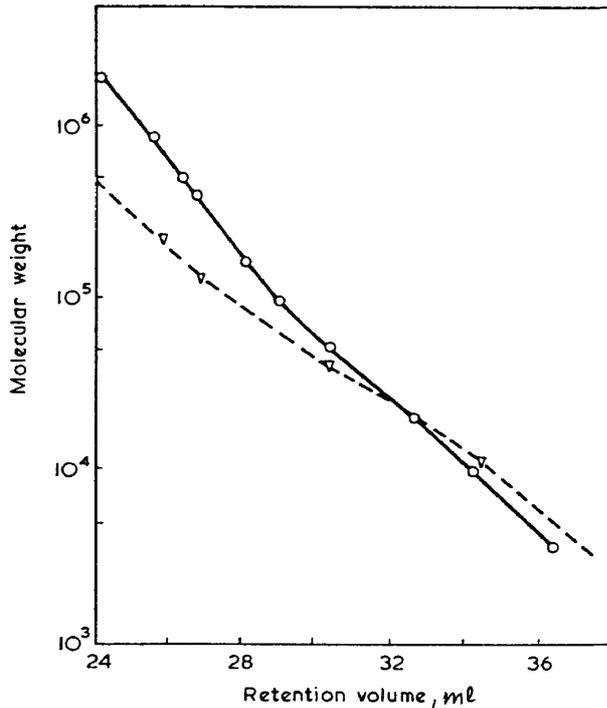


Abb.99

Polymerspezifische Eichkurven für PS (O) und PLBG (∇) in N,N-Dimethylacetamid bei 80°C an einem PS-Gel (nach J.V. Dawkins und M. Hemming, Polymer, 1975, Vol 16, 554)

Die allgemeine Gültigkeit solcher Eichkurven konnte durch Anwendung auf zwei Polymere mit ganz unterschiedlicher Konstitution und Molekülgestalt bestätigt werden: So lässt sich das Elutionsverhalten von Polystyrol (unpolar, flexibel, ≈ isotrope Knäuel-Konformation) und des Polypeptides PBLG (polar, starr, anisotrope Helix-Konformation) jeweils in DMA als LM bei 80 °C an einem PS-Gel durch eine universelle Eichkurve quantitativ beschreiben. Die Auftragung von $\log M$ gegen V_R ergibt für zwei so unterschiedliche Polymere zwei getrennte Eichkurven [siehe Abb.99]. Man erkennt im Diagramm leicht dass

$$\begin{aligned} \text{Für ein gegebenes } V_e &\rightarrow M(\text{PS}) > M(\text{PBLG}) \text{ bzw.} \\ \text{Für ein gegebenes } M &\rightarrow V_e(\text{PS}) > V_e(\text{PBLG}) \end{aligned}$$

ist, da die anisotropen Moleküle des PBLG durch ihre Rotationsdiffusion ein größeres hydrodynamisches Volumen beanspruchen als die nahezu isotropen kugelförmigen Moleküle des PS bei gleichem Molekulargewicht.

Bei der Auftragung von $\log (M \cdot [\eta])$ gegen V_R liegen die Messpunkte für beide Polymere auf einer gemeinsamen Eichkurve [siehe Abb.100]. Die große Bedeutung der universellen Kalibrierung liegt darin, dass man mit ihrer Hilfe auch die MWD von unbekanntem Polymerproben bestimmen kann, für die keine engverteilten Molekulargewichts-Standards zur Eichung verfügbar sind. Und das ist möglich, weil an einer gegebenen Trennsäule für ein jedes Elutionsvolumen V_e stets

$$(M \cdot [\eta])_{\text{Standard}} = (M \cdot [\eta])_{\text{Probe}} \quad (\text{III.9.3})$$

angenommen werden kann und mit den Mark-Houwink-Parametern $K_{\eta} = K$ und $a_{\eta} = a$ für Standard (St) und Probe (Pr) im identischen Lösungsmittel gilt:

$$\lg M_{\text{Pr}} = \frac{1 + a_{\text{St}}}{1 + a_{\text{Pr}}} \lg M_{\text{St}} + \frac{1}{1 + a_{\text{Pr}}} \lg \frac{K_{\text{St}}}{K_{\text{Pr}}} \quad (\text{III.9.4})$$

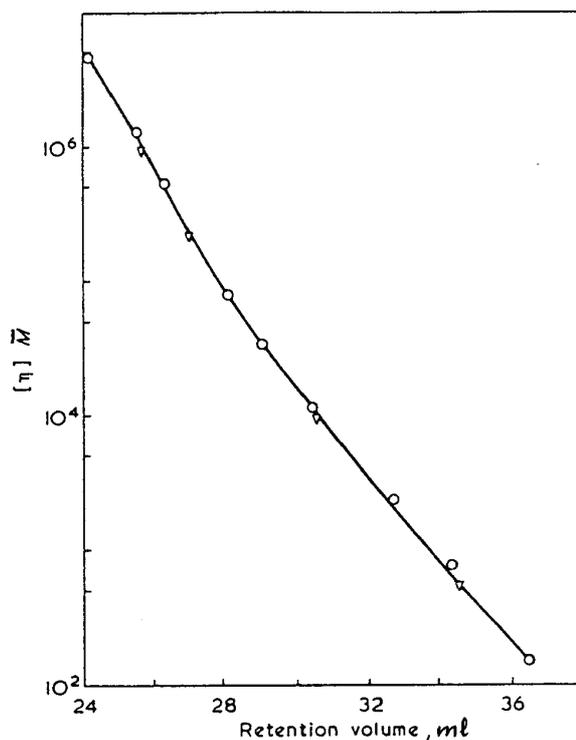


Abb. 100

Universelle Eichkurve mit den Daten von PS und PLBG (gemessen an einem PS-Gel in *N,N*-Dimethylacetamid bei 80°C (nach Dawkins und Hemming); Symbole wie in Abb. 99.

Die universelle Kalibrierung ermöglicht im Prinzip die Untersuchung von polymeren Systemen mit beliebiger Molekülstruktur, wenn die Trennung sowohl bei Proben als auch bei Standards nach dem reinen GPC-Mechanismus erfolgt.

Die Genauigkeit der universellen Kalibrierung nimmt jedoch ab, wenn Probe und Eichsubstanz sich deutlich unterscheiden, z.B. Styrol und PLBG. Vergleicht man jedoch etwa sogar feste kolloidale Teilchen oder kleinere organische Moleküle mit Polymeren, so kann auch die universelle Kalibrierung die völlig unterschiedliche Volumen-Molegewicht-Abhängigkeit nicht mehr wiedergeben. Das Problem liegt in der Annahme von Gl.(III.9.3), alle Einflüsse auf das hydrodynamische Volumen v_H in der experimentell leicht zugänglichen Grenzviskositätszahl zusammenzufassen. Die Grenzviskositätszahl stellt jedoch das kugeläquivalente hydrodynamische Volumen in Strömung dar, bei der GPC ist jedoch das tatsächliche Volumen des gelösten Moleküls in Ruhe für die Auftrennung relevant und nicht der viel kleinere kugeläquivalente Durchmesser. Zwar sind beide als hydrodynamische Größen für eine Teilchenform zueinander proportional, für deutlich verschiedene Formen können jedoch verschiedene Abhängigkeiten vom Molegewicht auftreten.

III.9.4 Bestimmung der MWD aus GPC-Daten

Während der Elution an einer GPC-Säule wird in einem Detektor laufend eine der Konzentration der im Eluat gelösten Substanzen proportionale Größe (Detektorsignal) gemessen und in Abhängigkeit von der Retentionszeit t_R aufgezeichnet. Als „Konzentrationsdetektoren“ verwendet man am häufigsten Differentialrefraktometer (RI-Detektor; Messung des Brechungsindexunterschiedes zwischen Eluat und Lösung) und Spektralphotometer (UV/VIS-Detektor; Messung der Lichtabsorption). Aus t_R wird über die Flußrate des Elutionsmittels dV_e/dt das Elutionsvolumen V_e ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Diagramme werden Konzentrationselugramme genannt. Aus dem Konzentrationselugramm einer uneinheitlichen Polymerprobe lässt sich die MWD bestimmen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- a) Kolonne ist geeicht, d.h. die Beziehung zwischen M und V_e für das untersuchte Polymer ist bekannt;
- b) Bandenverbreiterung durch axiale Dispersion (eine bei jeder Art von Chromatographie zu beobachtende Signalverbreiterung während des Stofftransports entlang der stationären Phase) ist bekannt oder vernachlässigbar klein;
- c) Kolonne hat eine gute Trennleistung im gesamten Trennbereich (durch Reihenschaltung mehrerer Trennsäulen mit steigender Porengröße der Gele erreicht);
- d) Keine Adsorption des Polymers am Gel im ganzen M -Bereich (d.h. reiner GPC-Mechanismus).

Die Bandenverbreiterung macht sich bei polydispersen Polymeren dadurch bemerkbar, dass das Konzentrationselugramm der Probe breiter ist, als es aufgrund der unterschiedlichen Molmassen sein dürfte. Daher wird auch mit einer einheitlichen Probe kein scharfes Signal, sondern eine symmetrische Gaußkurve als Elugramm erhalten. Der Einfluss der axialen Dispersion wird mit zunehmender Polydispersität der Probe immer geringer. Durch die hohe Auflösung (Trennleistung) moderner GPC- Trennsäulen kann man in der Regel auf eine Korrektur der chromatographischen Signalverbreiterung verzichten, sodass die Breite des Konzentrationselugrammes nur der Dispersität der Probe zugeschrieben wird.

Zur Ermittlung der MWD geht man von der Annahme aus, dass der Flächenanteil unter dem Konzentrationselugramm bis zu einem bestimmten Elutionsvolumen $V_{e,i}$ dem Massenanteil aller Molekülgrößen in der Probe bis zu der entsprechenden Molmasse M_i gleich ist. Über die polymerspezifische Eichkurve $\lg M - V_e$ wird nun jedem Elutionsvolumen das entsprechende Molekulargewicht zugeordnet und schließlich die MWD in Form der differentiellen Verteilung der Massenanteile von M ermittelt.

Sind für die zu untersuchende Probe keine Eichstandards verfügbar, wählt man den Weg über die universellen Kalibrierung: Dazu misst man die Elutionsvolumina $V_{e,i}$ und die Grenzviskositätszahlen $[\eta]_i$ von käuflichen Standards (z.B. Polystyrol) mit bekannten M und erstellt mit diesen Daten eine universelle Eichkurve $\log (M \cdot [\eta])$ gegen V_e für die gegebene Trennsäule. Nun wird der Datensatz ($[\eta]_i, V_{e,i}$) für mehrere Proben eines unbekanntes Polymers mit unterschiedlichen jedoch unbekanntes Molmassen einzeln experimentell ermittelt, oder für eine unbekanntes breit verteilte Polymerprobe die Verteilung der Grenzviskositätszahlen mit einem Viskositätsdetektor (siehe unten) an der GPC-Anlage online gemessen. So erhält man zunächst die Beziehung $\log [\eta] - V_e$ für die unbekanntes Probe. Die zur Bestimmung der MWD erforderliche Eichkurve $\log M - V_e$ kann dann durch Division der $(M \cdot [\eta])$ - Werte der universellen Eichkurve durch die entsprechenden $[\eta]$ - Werte der $\log [\eta] - V_e$ - Kurve der Probe erhalten werden. Bei bekanntem K_η und a_η der Probe lässt sich die gesuchte Eichkurve direkt aus den M_i und V_i der Standards berechnen (Gl.(III.9.4)). Durch Kombination dieser Eichkurve mit dem Konzentrationselugramm gelangt man schließlich zur gesuchten MWD der Probe.

Aus der MWD erhält man die Mittelwerte M_n , M_w und die Dispersität der Probe.

III.9.5 Darstellung der MWD, Berechnung der Mittelwerte

Die Gelpermeationschromatographie bestimmt ein der Konzentration der Probe proportionales Detektorsignal $D(V_e)$ als Funktion der Elutionszeit bzw. des Elutionsvolumens. Die Aufteilung der Messpunkte erfolgt linear in der Zeit bzw. dem Elutionsvolumen. Das Konzentrationselugramm stellt also eine Balkenverteilung mit konstanter Balkenbreite im Elutionsvolumen dar. In der Eichbeziehung der GPC [Gl.(III.9.2)] skaliert das Molekulargewicht jedoch logarithmisch mit

dem Elutionsvolumen. Berechnet man also die Molekulargewichtsverteilung direkt aus dem Konzentrationselogramm, so erhält man eine Häufigkeitsverteilung (Balkendiagramm) mit konstanter Balkenbreite in logarithmischer Skalierung der X-Achse, d.h. die verschiedenen Balken entsprechen verschiedenen breiten Molekulargewichtsbereichen.

Interpretiert man die erhaltene Molekulargewichtsverteilung nur als Häufigkeitsverteilung $H_i(V_i)$ (Balkendiagramm, Häufigkeit H_i) und berechnet die Mittelwerte als diskrete Summen über die einzelnen Häufigkeiten [s. Kap. III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades], so entstehen keinerlei Probleme durch die aufgrund der logarithmischen Skalierung variierende Balkenbreite der Häufigkeitsverteilung.

Möchte man dagegen eine kontinuierliche Verteilungsfunktion $w(M)$ oder $w(\log M)$ (auch differentielle Verteilungsfunktion genannt) ermitteln, so muss die unterschiedliche Balkenbreite natürlich berücksichtigt werden. Darüber hinaus ist noch eine weitere Feinkorrektur notwendig, da die Eichfunktion [Gl.(III.9.2)] die Form

$$M(V_e) = 10^{f_e(V_e)} = 10^{A+BV_e+CV_e^2+DV_e^3} \quad (\text{III.9.5})$$

besitzt, also auch die Potenz $f_e(V_e)$ nicht linear ist. Nach einigen Umrechnungen erhält für Berechnung der differentiellen Verteilungsfunktion aus der experimentell erhaltenen Häufigkeitsverteilung $H_i(V_i)$ folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} w(\log M) &\propto H(V_e) \cdot \frac{1}{f'_e(V_e)} \\ w(M) &\propto H(V_e) \cdot \frac{1}{f'_e(V_e)} \cdot \frac{1}{M(V_e) \cdot \ln(10)} \end{aligned} \quad (\text{III.9.6})$$

Beschränkt man sich jedoch auf die Darstellung von diskreten Häufigkeitsverteilungen mit logarithmischer X-Achse und berechnet die Mittelwerte durch diskrete Summenbildung, so stellt die logarithmische Beziehung $M(V_e)$ und die daraus resultierende variable Balkenbreite kein Problem dar und braucht nicht beachtet zu werden. Der Unterschied zwischen der experimentell erhaltenen Häufigkeitsverteilung $H_i(V_i)$ (mit logarithmischer X-Achse) und $w(\log M)$ ist zudem nicht sehr groß, da die Ableitung von $f_e(V_e)$ keine zu hohen Werte annimmt. Für kleine Polydispersitäten ($\text{PDI} < 2$) entspricht die experimentell erhaltene Häufigkeitsverteilung daher ungefähr der logarithmischen Verteilungsfunktion $w(\log M)$.

III.9.6 Polymer-Charakterisierung durch Multi-Detektions-GPC

Klassische GPC-Anlagen wurden meist mit zwei Konzentrationsdetektoren (RI und UV/VIS) ausgestattet. Nach Eichung mit Polymerstandards kann die MWD einer Polymerprobe ermittelt werden. Durch Kombination beider Detektoren lässt sich auch die Zusammensetzung von Copolymeren sowie die Verteilung der chemischen Zusammensetzung bei denselben bestimmen, wenn sich die Comonomerbausteine in ihren Brechungsindizes genügend unterscheiden.

Moderne GPC-Anlagen werden mit einem Detektorsystem ausgestattet, das aus einer linearen Anordnung von Konzentrations-, Streulicht- und Viskositätsdetektoren besteht. Dadurch ist es nun möglich geworden, ohne vorheriger Eichung mit externen Standards in einem GPC-Lauf (online) sowohl die MWD einer beliebigen polydispersen Polymerprobe als auch die Skalierungsgesetze für die Molmassenabhängigkeit des Trägheitsradius sowie der Grenzviskositätszahl (Mark-Houwink-Parameter) für das gegebene System (Polymer/Lösungsmittel/Temperatur) zu bestimmen.

Der Streulicht-Detektor ist im Idealfall ein Vielwinkel-Lichtstreugerät (MALLS: multi-angle laser light-scattering) mit Durchflussküvette und sternförmig angeordneten ortsfesten Detektoren. Damit wird gleichzeitig die Streuintensität der Probe für mehrere fest vorgegebene Streuwinkel

bzw. Streuvektorbeträge im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen gemessen. Für jeden Streuwinkel wird ein Lichtstreu-Eluogramm $R(q) = f(V_e)$ ermittelt. Da die Konzentrationen des Polymeren im Eluat nach Durchlaufen einer GPC-Säule sehr klein sind ($c \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ g/ml), kann man in der Debye-Zimm-Gleichung [G.(III.7.33)] für die statische Lichtstreuung den konzentrationsabhängigen Term $2A_2c$ vernachlässigen [s.a. Kap. III.7.3.6]. Dann ist $Kc/R(q)$ nur noch eine Funktion von q^2 und damit des Streuwinkels. Die Extrapolation der Winkelabhängigkeit von $Kc/R(q)$ auf $q \rightarrow 0$ für mehrere ausgewählte Elutionsvolumina im Bereich des Konzentrationselugrammes ergibt dann für jedes $V_{e,i}$ das zugehörige Molekulargewicht $M_{w,i}$. Damit hat man bereits die systemspezifische Eichkurve $\log(M \cdot [\eta])$ gegen V_e . Die Kombination dieser Eichkurve mit dem Konzentrationselogramm liefert die MWD sowie die Mittelwerte M_n , M_w und die Dispersität der Probe. Aus den Steigungen der q^2 -Abhängigkeit von $Kc/R(q)$ erhält man ferner für ein jedes $V_{e,i}$ den zugehörigen Trägheitsradius $R_{G,i}$. Die Kombination der Wertepaare $R_{G,i} - V_{e,i}$ mit der Eichkurve $\log(M \cdot [\eta]) - V_e$ liefert die Molmassenabhängigkeit des Trägheitsradius für das gegebene System. Eine Mittelung über alle $R_{G,i}$ ergibt den mittleren Gyrationradius der Probe. Wegen Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensitäten ist eine Bestimmung der Virialkoeffizienten A_2 durch diese Analytik natürlich nicht möglich.

Der Viskositätsdetektor ist ein Differential-Viskosimeter mit Durchflussküvette, das die spezifische Viskosität η_{sp} des Eluates im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit von V_e erfasst. Wegen der geringen Polymerkonzentration im Eluat (siehe oben) wird auch die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität vernachlässigt und $\eta_{sp} \approx [\eta] \cdot c$ gesetzt. Auf diese Weise erhält man die Verteilung der Grenzviskositätszahlen einer beliebigen Probe in Form einer $\log[\eta] - V_e$ Kurve sowie den Mittelwert von $[\eta]$. Die Kombination der Wertepaare $[\eta]_i - V_{e,i}$ mit der Eichkurve $\log M_w - V_e$ ergibt die Molmassenabhängigkeit der Grenzviskositätszahl d.h. die Mark-Houwink-Parameter K_η und a_η für das gegebene System. Bei Kenntnis der Molmasse ermöglicht der Einsatz eines Viskositätsdetektors auch die direkte Bestimmung des hydrodynamischen Radius R_h aus $[\eta]$ sowie eine indirekte Bestimmung des Trägheitsradius R_G der Probe über die Flory-Fox-Gleichung (siehe weiter unten). Die Molekülgröße kann wiederum mit der Konformation bzw. Gestalt der Polymermoleküle, der Kettensteifigkeit oder mit Verzweigungen in Beziehung gesetzt werden.

Einfachere Streulichtdetektoren gestatten die Messung der Streuintensität nur bei einem Streuwinkel -wegen einem optimalen Signal-Rausch-Verhältnis- bei $\theta = 90^\circ$. Bei größeren Molekülen muss jedoch eine durch intramolekulare Interferenzen hervorgerufene Winkelabhängigkeit berücksichtigt werden. Um auch mit solchen Detektoren die Absolutwerte der Molmassen und die Beziehung $\log M_w - V_e$ zu erhalten, wird ein Iterationsverfahren angewendet.

Dabei wird wie folgt vorgegangen:

1. Die Streuintensität wird bei $\theta = 90^\circ$ im Durchfluss, d.h. in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen gemessen.
2. Es wird angenommen, dass -unabhängig von der Molekülgröße- der Formfaktor $P(90)_i = 1$ ist. Aus der Streuintensität bei $\theta = 90^\circ$ wird nun zuerst je ein Schätzwert $M_{est,i}$ für die Molmassen für ein jedes $V_{e,i}$ der polydispersen Probe nach nebenstehender Beziehung berechnet.

$$M_{est,i} = \frac{R(90)_i}{Kc}$$
3. Dann werden nach der Flory-Fox-Gleichung [s. III.3.2 Reale Polymerketten in Lösung] mit den $[\eta]_i$ -Werten vom Viskositätsdetektor und den geschätzten Molmassen Schätzwerte für die Trägheitsradien $R_{G,est,i}$ ermittelt, wobei Φ die Viskositätskonstante nach Flory ist.

4. Mit den geschätzten Werten für die Trägheitsradien werden verbesserte Werte für die Formfaktoren nach der Funktion von Debye berechnet: Hierbei ist

$$P(90)_{est,i} = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - (1-X))$$

$X=q R_{G,est,i}^2$ und $q=4\pi n/\lambda_0$ für $\theta=90^\circ$. Die Debye-Funktion in der angegebenen Form gilt für statistische Knäuel aus linearen flexiblen Ketten. Für andere Molekülstrukturen (Stäbchen, Kugel, verzweigte Moleküle usw.) müssen andere spezifische Partikelstreuungsfunktionen verwendet werden.

5. Mit den verbesserten Formfaktoren werden nun neue Schätzwerte für die Molmassen errechnet:

$$Neu: M_{est,i} = \frac{M_{est,i} \text{ (aus voriger Schätzung)}}{P(90)_{est,i} \text{ (aus voriger Schätzung)}}$$

6. Die Schritte 3. bis 5. werden unter Verwendung der jeweils neuen Schätzwerte für die Molmassen so lange wiederholt, bis sich die M - und R_G - Werte nicht mehr verändern. Normalerweise ist dies nach drei oder weniger Iterationen der Fall.

Natürlich kann man das Iterationsverfahren auch zur Bestimmung der Mittelwerte M_w und $R_{G,z}$ der ganzen polydispersen Probe verwenden. Da die Viskositätskonstante sowohl von der Güte des LM als auch von der Dispersität der Probe abhängt, ist es wichtig, den richtigen Φ - Wert für das gegebene System einzusetzen. Eine gute Abschätzung für Φ ist mit der Gleichung von Ptit-syn-Eizner möglich:

$$\Phi = 2,55 \times 10^{23} (1 - 2,63 \varepsilon + 2,86 \varepsilon^2) \quad (III.9.7)$$

wobei $\varepsilon = (2a_\eta - 1)/3$ der Excluded-volume-Parameter und a_η der Mark-Houwink-Exponent für das gegebene System ist.

Bei der Auswertung von Messdaten der Multidetektions-GPC muss grundsätzlich die unterschiedliche Empfindlichkeit der einzelnen Detektoren bei der Erfassung der nach ihren hydrodynamischen Radien getrennten Komponenten des polydispersen Systems berücksichtigt werden: So ist das Signal eines Konzentrationsdetektors $\sim c$, eines Streulichtdetektors $\sim c \cdot M$ und eines Viskositätsdetektors $\sim c \cdot M^{a_\eta}$. So detektiert ein Konzentrationsdetektor niedermolekulare wie hochmolekulare Anteile mit gleicher Empfindlichkeit. Bei Streulicht- und Viskositätsdetektoren werden hingegen die Signalintensitäten zusätzlich -in unterschiedlicher Weise- nach der Molmasse gewichtet. Eine Korrektur des Volumenversatzes wegen Reihenschaltung der einzelnen Detektoren ist kein Problem.

Literatur zur Gelpermeationschromatographie:

- K.-F. Arndt, G. Müller: „Polymer Charakterisierung“, München, Hansen (1996)
- A.M. Striegel (ed), „Multiple detection in size-exclusion chromatography“, Washington, DC , American Chemical Society (2005)
- C. Wu, „Handbook of size exclusion chromatography and related techniques“, New York [u.a.], Dekker (2004)
- 1) M. Sadao, H.G. Barth, „Size exclusion chromatography“, Berlin; Heidelberg [u.a.] Springer (1999)
- 2) K.H. Altgelt: "Gel Permeation Chromatography“, New York [u.a.], Marcel Dekker (1971)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

III.10 Massenspektroskopie an Polymeren

III.10.1 Grundlagen der Massenspektroskopie

Im Gegensatz zu anderen physikalischen Methoden zur Charakterisierung von Polymeren (z.B. SEC, NMR, FT-IR), die lediglich physikalische Größen des gesamten Ensembles messen, bietet die Massenspektrometrie die Möglichkeit, direkt die chemische Zusammensetzung einzelner Polymermoleküle zu bestimmen. Durch die Ermittlung der funktionellen Endgruppen können Spezies identifiziert werden, die zur Aufklärung des Polymerisationsprozesses einen wertvollen Beitrag leisten können (Initiierung, Terminierung, Copolymerisation, ...). Das Prinzip der Massenspektrometrie besteht darin, eine Identifizierung des Polymers durch die Messung seines Molekulargewichtes mit einer hohen Massengenauigkeit zu ermöglichen. Die Massenspektrometrie ist ein hoch präzises und empfindliches Messverfahren, um Strukturinformationen, sogar von sehr kleinen Analytmengen (Pikogramm), zu liefern.

Ein Massenspektrometer ist ein Instrument, in dem Ionen im Vakuum nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältniss (m/z) getrennt werden. Obwohl es eine große Zahl unterschiedener Massenspektrometer gibt, die nach physikalisch verschiedenen Prinzipien arbeiten, ist allen gemein, dass sie jedem Ion ein m/z -Verhältnis zuordnen.

Ein Massenspektrometer besteht aus einer *Ionenquelle*, in der aus einer Substanzprobe ein Strahl gasförmiger Ionen erzeugt wird, einem *Massenanalysator*, der die Ionen hinsichtlich des Masse/Ladungs-Quotienten (m/z) auftrennt und schließlich einem *Detektor*, der ein Massenspektrum liefert, aus dem abgelesen werden kann, welche Ionen in welchen relativen Mengen gebildet worden sind. Der generelle Aufbau eines Massenspektrometers ist in Abb. 101 abgebildet.

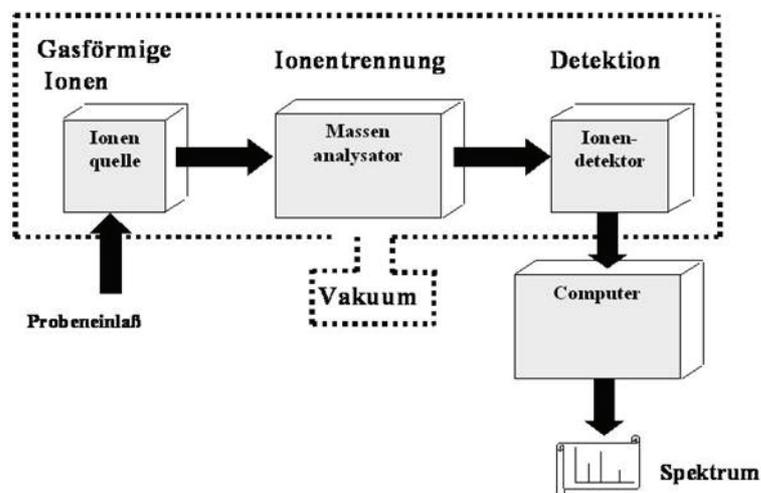


Abb. 101 Komponenten eines Massenspektrometers.

Massenspektrometer müssen immer unter Vakuum betrieben werden, um Stöße der Ionen mit Restgas-Molekülen während ihres Fluges von der Ionenquelle zum Detektor zu verhindern. Der Druck soll so niedrig sein, dass die mittlere freie Weglänge (mittlere Strecke, die ein Ion zurücklegen kann, bevor es mit einem Gasmolekül zusammenstößt) eines Ions länger ist, als die Entfernung von der Ionenquelle bis zum Detektor. Z.B. ist bei einem Druck von $6,7 \times 10^{-3}$ Pa ($6,7 \times 10^{-5}$ mbar) die mittlere freie Weglänge eines N_2 -Ions etwa 1 m.

Der Begriff „Elektrospray Ionisation“ basiert auf Arbeiten von Dole [1] und wurde letztlich durch Fenn [2] 1984 etabliert. Die Elektrospray-Ionisierungs Methode (ESI) ist die mildeste der existie-

renden Ionisationsmethoden (geringe Temperatur, keine Fragmentierungsprodukte). Die Proben können, je nach Ionenquelle, als Gas, Flüssigkeit oder Feststoff zugeführt werden, in den beiden letzten Fällen müssen sie jedoch vor oder während der Ionisierung in die Gasphase überführt werden.

Die *Ionisierung* der Analytmoleküle geschieht bei vielen anderen Ionisationsquellen durch Aufnahme oder den Verlust eines Elektrons oder Protons. Dies wird beispielsweise durch den Beschuss der Probe mit Elektronen (Elektronenstoß-Ionisation, EI), mit Atomen oder Ionen (Fast-Atom-Bombardment (FAB-Ionisation) oder mit Photonen (Laserdesorption/Ionisation, LDI) erreicht.

Die ESI-Massenspektrometrie nutzt den physikalischen Effekt, dass sich Flüssigkeiten unter bestimmten Bedingungen in einem elektrischen Feld ausreichender Stärke zu einem Nebel feinsten und hoch geladener Tröpfchen versprühen lassen. Polare Analyten (z.B. Peptide) liegen typischerweise in einer Mischung aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel gelöst vor. Allerdings können auch deutlich hydrophobere Lösungsmischungen wie Methylchlorid/Methanol verwendet werden.

ESI-MS kann in einen Ablauf von drei Schritten unterteilt werden (siehe Abbildung 102). Während des Vernebelungsprozesses, wird die Probe durch die Sprühkapillare geführt, deren Spitze einem hohen elektrischen Feld ausgesetzt ist. Die Tröpfchen, die durch diesen Vernebelungsprozess produziert wurden, werden durch ein Sprühgas zu einer beheizten Kapillare transportiert, welche als Gegenelektrode fungiert. Die erzeugten Analytionen durchlaufen nach der beheizten Kapillare (ca. 0,1 mm Ø) den Skimmer in Richtung des Hochvakuumteils des Massenanalysators.

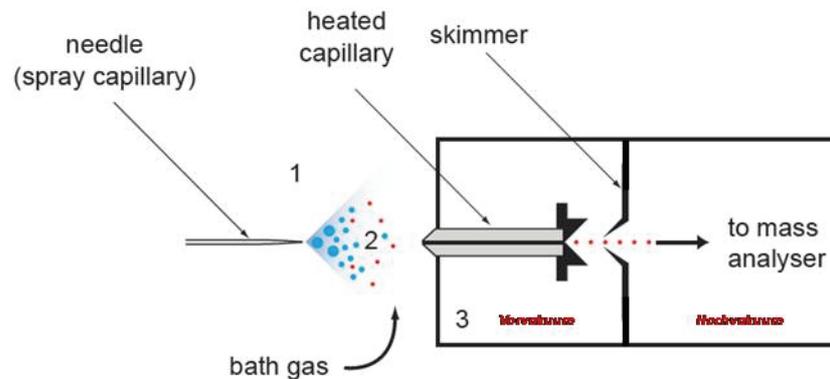


Abb.102 Schematische Darstellung einer typischen ESI-Quelle, die die drei Schritte des ESI-Prozesses skizzieren: 1) Vernebelung einer Probenlösung in elektrisch geladene Tröpfchen über eine Sprühkapillare 2) Die Bildung von Analytionen aus den Tröpfchen mit Hilfe eines Sprühgases und 3) die Probennahme dieser Ionen in ein Vakuum für die Massenanalyse über eine beheizte Kapillare und einen "Skimmer"

Der Aufbau einer ES Ionenquelle ist technisch aufwendig, da die Versprühung unter Normaldruckbedingungen außerhalb des Vakuums des MS-Systems erfolgt. Zum Transfer der geladenen Tröpfchen, bzw. der Analytionen in das Vakuum beginnt das Massenspektrometer mit einem kleinen Loch (geheizte Nozzle oder Transferkapillare, 100-500 µm Ø), gefolgt von einer ersten und zweiten Stufe abgesenkten Druckes. In diesen Bereichen erfolgt eine kontrollierte Aufheizung der Tröpfchen (auch durch Stöße mit Gasmolekülen), beim Erreichen des Hochvakuums müssen durch Desolvatisierung freie Ionen gebildet sein. Ab einem Schwellenwert der angelegten Spannung (2-6 kV) bildet sich ein stabiler Spray, der je nach Polarität der Spannung zur Bildung von positiven bzw. negativen Ionen führt. Eine schonende Ionisierung wird erhalten, wenn eine stabile Vernebelung ohne Entladungen erzeugt wird. Diese

optimale Einstellung kann für eine breite Variation an Lösemittelzusammensetzungen sowie für Flußraten nL- μ L - Bereich erreicht werden. Ein um die Kapillare konzentrisch angeordneter Inertgasstrom (meist N₂) wird zur Unterstützung der Vernebelung gerade bei hohen Flußraten ($> \mu$ L-1 mL min⁻¹) eingesetzt.

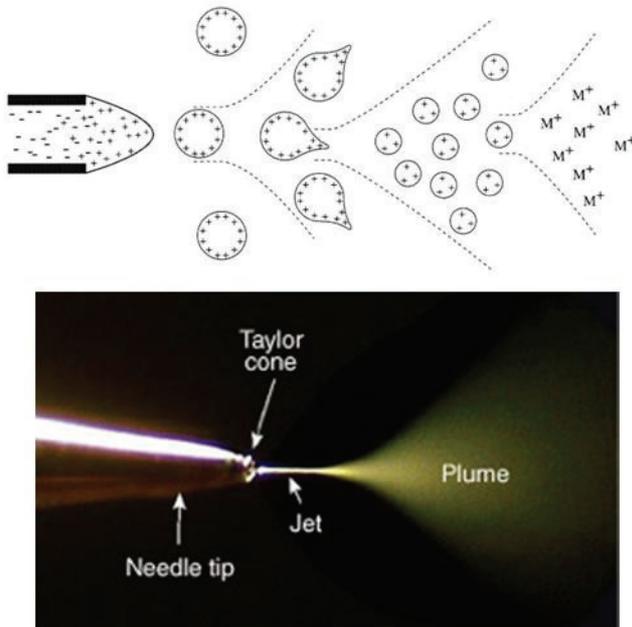


Abb. 103
Schematische Darstellung des ESI-Prozesses

Ist an die Spraykapillare eine positive Spannung angelegt, so entstehen Tropfen, die an ihrer Oberfläche eine positive Überschussladung (z.B. durch H⁺-Ionen) tragen. Das Lösungsmittel verdampft und die Tröpfchen schrumpfen und es kommt aufgrund der starken Abstoßungskräfte zu einem explosionsartigen Zerfall der Tropfen (Coulomb Explosion) in kleinere Tröpfchen. Dies passiert mehrmals, so daß die Tropfengröße weiter abnimmt und zum Schluß nur noch einzelne Moleküle in einer Solvathülle vorliegen. Ist das Lösungsmittel schließlich ganz verdampft, bleiben Ionen mit einer großen Anzahl von Ladungen übrig. Je größer das Molekül, desto mehr Ladungen trägt es.

Die Größe der gebildeten Tropfen hängt von der Flußrate, der angelegten Spannung und der Konzentration des Elektrolyten ab. Für eine Flußrate von ca. 5 μ L min⁻¹ und einer Konzentration von 1 mmol ergeben sich Tropfen mit Radius $r \sim 1-3 \mu$ m und einer Überschussladung von $Q \sim 10^{-14}$ C; dies entspricht einer Zahl von $N \sim 50\,000$ einfach geladener Ionen. Diese Tropfen verlieren durch Verdampfen von Lösemittelmoleküle und bei Erreichen des *Raleigh Limits* (elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladungen $>$ Oberflächenspannung) an Größe und es werden viele kleinere Tropfen (sog. Mikrotropfen) emittiert. Dies geschieht aufgrund von elastischen Oberflächenvibrationen der Tropfen die zur Bildung Taylor Cone-ähnlicher Strukturen führen. Am Ende solcher Ausstülpungen werden kleine Tropfen die ca. 2% der Masse, aber 15% der Ladung des "Muttertropfens" tragen, gebildet. Durch diesen ungleichen Zerfall der "Muttertropfen" erhöht sich pro Durchlauf von Tropfenbildung und Verdampfung bis zum Raleigh Limit das Verhältnis von Oberflächenladung zur Zahl gepaarter Ionen im Tropfen dramatisch. Das heißt, dass nur die hochgeladenen Mikrotropfen für die letztlich erfolgende Ionenbildung verantwortlich sind und die verbleibenden großen Muttertropfen den überwiegenden Teil der gepaarten Ionen tragen.

Zur vollständigen Desolvatation der ladungstragenden Flüssigkeitstropfen und zur effektiven Ionenbildung wird in einer ESI-Ionenquelle eine beheizte Transferkapillare und ein dem Spray entgegengerichteter Stickstoffstrom eingesetzt. Man erreicht unter diesen ESI-Bedingungen eine außergewöhnlich hohe Ionenbildungseffizienz von ca. 0,01 bis 0,1. Die generierten Ionen

werden letztlich durch eine Öffnung im Zentrum der Gegenelektrode in den Analysatorteil des Massenspektrometers überführt.

Um eine gute Elektrospray-Ionisierung zu generieren, sollen Lösungsmittel mit geringer Oberflächenspannung und/oder Viskosität benutzt werden. Die Anwendung eines Puffers ermöglicht auch eine Verbesserung der Ionisierung.

Für die *Trennung* und den *Nachweis* der Analyt-Ionen stehen mehrere Analysatoren mit entsprechend geeigneten Detektoren zur Verfügung. Die Ionentrennung kann beispielsweise erfolgen durch 1. Kombination eines Magnetfeldes mit einem elektrischen Feld (Sektorinstrumente); 2. im Hochfrequenzfeld eines Quadrupol-Stabsystems (Quadrupolinstrumente, siehe Abb. 104) oder 3. nach ihrer Flugzeit in einem Messrohr in Verbindung mit einer gepulsten Ionenerzeugung (Time-of-Flight- (TOF-) Instrumente).

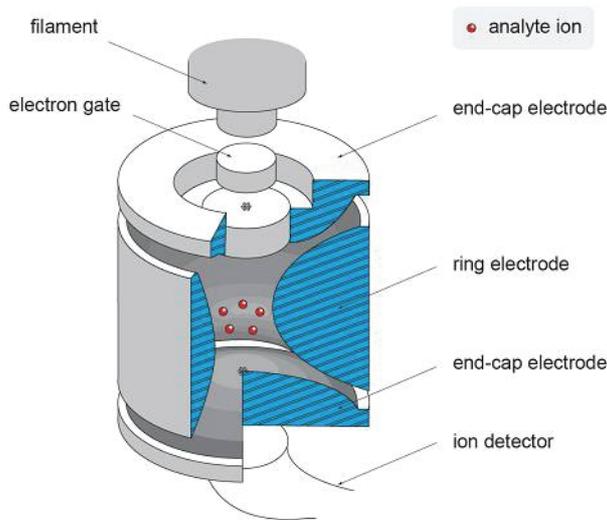


Abb.104
Schematischer Aufbau eines Ionenfall-Massenspektrometers

Ionen lassen sich auch in einer elektrischen Ionenfalle (ion trap) oder magnetischen Ionenfalle (Ionencyclotron-Resonanz-Zelle, ICR) einfangen, mit anschließender Massenanalyse über charakteristische Resonanzfrequenzen. Der Quadrupol-Massenanalysator besteht aus vier Elektroden, an denen unterschiedliche Spannungen appliziert sind, denen eine hochfrequente Wechselspannung überlagert wird.

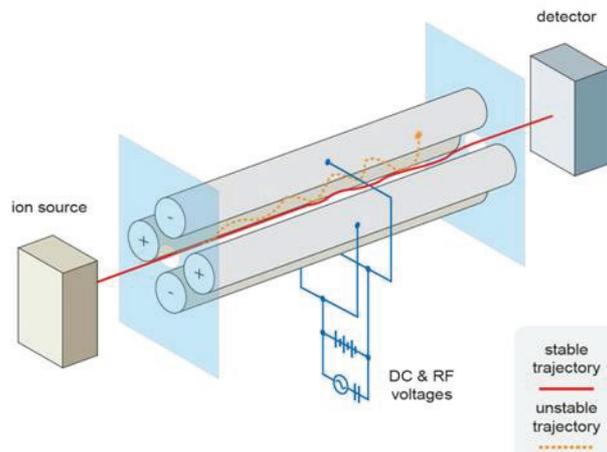


Abb.105
Darstellung eines Quadrupol- Massenfilters

Bei spezifischen Spannungen folgen bestimmte m/z Ionen stabilen Bahnen durch die Stäbe bis zum Detektor. Das Prinzip des Quadrupol-Ion-Trap Massenanalysators entspricht dem des

Quadrupol-Massenanalysators, nur dass hierbei die Elektroden rund sind und ermöglichen, die Ionen auf stabilen komplexen Bahnen in der Zelle zu halten.

III.10.2 Das ESI-MS Massenspektrum

Das Massenspektrum ist eine graphische Darstellung des Ionensignales gegen das m/z Verhältnis. Die Fragmentierung dieser protonierten oder deprotonierten Ionen, die durch die ESI generiert wird, ist generell limitiert. Durch das ausschließliche Auftreten von intakten Molekülionen ist das Massenspektrum relativ einfach. Es besteht aus den Signalen die durch Polymerionen unterschiedlicher Endgruppen und Kettenlängen (aufgrund der Polydispersität des synthetischen Polymeres) hervorgerufen wurden. Für jedes Polymerelement erkennt man weiterhin die typische Aufspaltung in die natürlichen Isotopomeren unterschiedlicher Masse.

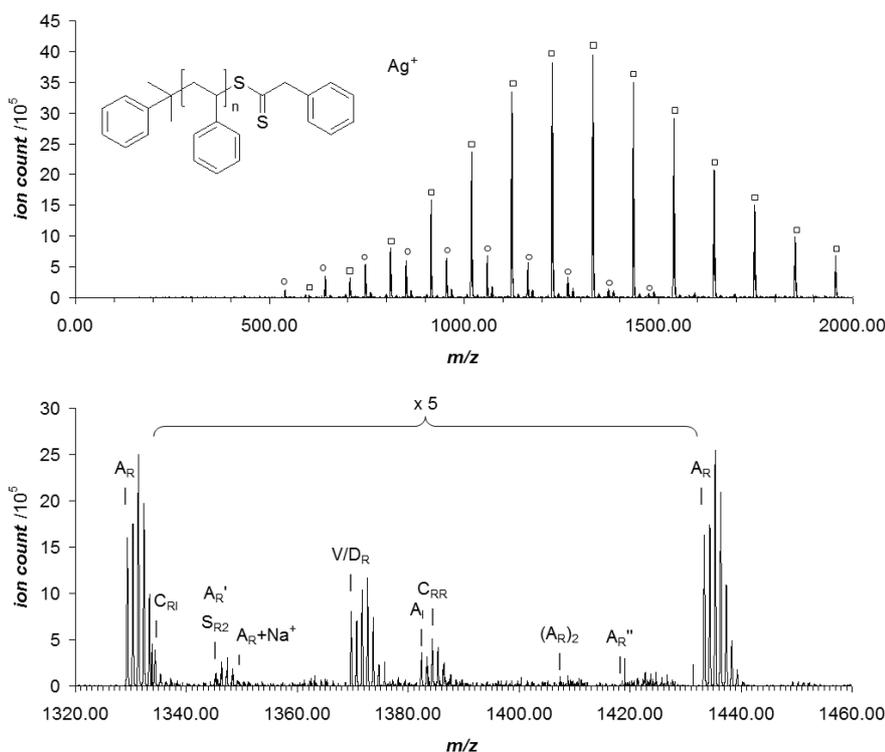


Abb.106 Typisches Massenspektrum eines Polystyrols hergestellt mittels RAFT-Polymerisation (Dotierungssubstanz $AgBF_4$) unten: Ausschnitt des Massenspektrums aufgenommen in einem mit hoher Auflösung (zoomscan Modus)

Bei Molekülen mit einer molaren Masse < 1000 Da werden in der Regel einfach positiv bzw. negativ geladene Quasimolekülionen beobachtet. Diese entstehen typischerweise durch Protonierung $[M+H]^+$ oder Kationenanlagerung $[M+Kat]^+$ mit $Kat = Na, K$ bei positiver Ionendetektion. Im Fall von negativer Polarität werden intensive Ionen des Typs $[M-H]^-$ gebildet. Fragmentierungen werden auf Grund der sanften Ionisierung bei ESI nur mit sehr geringen Intensitäten beobachtet.

Mit der Elektrospray Ionisierung ist der massenspektrometrische Nachweis von hochmolekularen Verbindungen (z.B. Polymere) bis zu einigen Kilodalton möglich trotz eines auf 200 – 2000 Th (Thomson) limitierten m/z -Bereiches. Dies beruht auf der Generierung von vielfach geladenen bzw. protonierten Molekülionen. Da im Massenspektrometer das Masse zu

Ladungsverhältnis detektiert wird, eröffnet sich ein sehr großer Massenbereich. Das Auftreten von Mehrfachladungen kann die Interpretation des Spektrums jedoch auch verkomplizieren.

Literatur zur „Elektrospray Ionisation“

- 1) M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *The Journal of Chemical Physics* **49**, 2240 (1968)
L. L. Mack, P. Kralik, A. Rheude, M. Dole, *The Journal of Chemical Physics* **52**, 4977 (1970)
- 2) M. Yamashita, J. B. Fenn, *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 4451 (1984)
M. Yamashita, J. B. Fenn, *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 4671 (1984)

Lehrbücher zur Massenspektroskopie

- H. Budzikiewicz: „Massenspektrometrie : eine Einführung“, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- H.J. Gross: „Mass spectrometry : a textbook“, Springer, Berlin, Heidelberg [u.a.] (2004)
- B.N. Pramanik: „Applied electrospray mass spectrometry“, Marcel Dekker, New York (2002)
- R.B. Cole: „Electrospray ionization mass spectrometry : fundamentals, instrumentation and applications“ Wiley, New York [u.a.] (1997)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

III.11 Weitere Methoden zur Charakterisierung von Polymeren

In diesem Kapitel werden weitere wichtige Methoden zur Polymercharakterisierung kurz vorgestellt und daher in einem Abschnitt zusammengefasst.

III.11.1 Endgruppenmethode

Die Methode aus der Gruppe der Äquivalentmethoden ist anwendbar auf Polymere mit bekannter Anzahl N_{EP} quantitativ bestimmbarer Endgruppen (z.B. $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) pro Molekül und nicht zu hoher Molmasse ($M_n \leq 5 \times 10^4$ g/Mol). Allgemein gilt:

$$(M_n)_{\text{Endgr.}} = \frac{m_P}{n_P} \quad \text{für Feststoffe; bzw.} \quad (M_n)_{\text{Endgr.}} = \frac{c_{M,P}}{c_{\text{Mol},P}} \quad \text{für Lösungen} \quad (\text{III.11.1})$$

mit Masse m_P , Molzahl n_P , Massenkonzentration (Masse/Vol.) $c_{M,P}$ und molarer Konzentration (Mol/Vol.) $c_{\text{Mol},P}$ des Polymers. Mit der Molzahl n_{EG} und der molaren Konzentration $c_{\text{Mol},EG}$ der Endgruppen sowie der Zahl der Endgruppen pro Polymermolekül N_{EP} erhält man ($n_P = n_{EG}/N_{EP}$):

$$(M_n)_{\text{Endgr.}} = \frac{N_{EP} \cdot m_P}{n_{EG}} \quad \text{für Feststoffe;} \quad (M_n)_{\text{Endgr.}} = \frac{N_{EP} \cdot c_{M,P}}{c_{\text{Mol},EG}} \quad \text{für Lösungen} \quad (\text{III.11.2})$$

Die Endgruppenmethode führt zum Zahlenmittel M_n , da die Moleküle über ihre Endgruppen "gezählt" werden. Durch Kombination von Osmose ($\rightarrow M_n$) mit Endgruppenbestimmung ($\rightarrow N_e$) kann man in geeigneten Fällen den Verzweigungsgrad der Moleküle oder die Kopplungskonstante k bei einer radikalischen Polymerisation bestimmen.

III.11.1.1 Titration von Säuregruppen

Ein Beispiel einer Endgruppenmethode ist die Titration der $-\text{COOH}$ Endgruppen in Polyesternern (s. V.6 Reversible Polykondensation in Schmelze) mit KOH-Lösung. Für M_n gilt dann:

$$(M_n)_{\text{Endgr.}} = \frac{N_{EP} \cdot m_P}{(V - V_B) \cdot C_{\text{KOH}} \cdot f^*} \quad (\text{III.11.3})$$

- m_P = Eingewogene Masse an Polymer [g]
- V, V_B = Verbrauch an alkoholischer KOH in l für Titration/Blindwert
- C_{KOH} = Konzentration der alkoholischen KOH in Mol/l
- f^* = Titer ("Faktor") der alkoholischen KOH

III.11.1.2 IR-Spektroskopie von C-N Gruppen

Ein weiteres Beispiel ist die IR-Spektroskopie von Polystyrol, hergestellt mit dem Radikalstarter AIBN (s. V.15 IR-Spektroskopie). Aus der Fläche des CN-Peaks im Infrarotspektrum des Polymers und einer Referenzmessung (Eichkurve) erhält man dann molare Konzentration an CN.

$$(M_n)_{\text{Endgr.}} = \frac{N_{EP} \cdot c_{m,P}}{c_{\text{Mol},CN}} \quad (\text{III.11.4})$$

- $c_{m,P}$ = Massenkonzentration an Polymer [g/l]
- $c_{\text{Mol},CN}$ = molare Konzentration an CN [mol/l]

N_{EP} hängt von den Reaktionsbedingungen ab (Verzweigungen, Art des Abbruchs). Wenn bekannt, sollte für N_{EP} die Kopplungskonstante k verwendet werden

III.11.2 Viskosimetrie

Die Viskosimetrie stellt eine Relativmethode dar und gehört bei verdünnten Polymerlösungen heute ebenso wie die Lichtstreuung, die Osmose und die Gelpermeationschromatographie zu den wichtigsten Routinemethoden zur Charakterisierung löslicher Polymere.

Die von H. Staudinger eingeführte Methode beruht darauf, dass große Polymermoleküle die Viskosität eines niedermolekularen Lösungsmittels, in welchem sie gelöst sind, schon bei relativ kleinen Massenkonzentrationen ($c_2 = m_2 / v_L$; $v_L =$ Volumen der Lösung) beträchtlich erhöhen.

Diese Viskositätserhöhung läßt sich darauf zurückführen, dass der durch erzwungenen Platzwechsel der Moleküle im Geschwindigkeitsgradienten und Energiedissipation verursachte Fließwiderstand des Lösungsmittels (LM) in Anwesenheit großer Teilchen durch eine noch stärkere „Verzahnung“ parallel strömender Flüssigkeitsschichten zusätzlich erhöht wird („Bremsklotz - Wirkung“).

Das Ausmaß der Viskositätserhöhung ist von der Konzentration der Polymermoleküle, ihrer Molmasse, Größe, Gestalt, der Solvatationskraft des LM, der Temperatur, bei länglichen Teilchenformen zusätzlich noch von der Scherung und damit von der Durchflussgeschwindigkeit abhängig.

Nach der Einstein - Simha - Gleichung ist die makroskopische d.h. messbare Viskosität η einer verdünnten Suspension kompakter, kugelförmiger Kolloid-Teilchen von der Viskosität des LM η_{LM} und vom Volumenbruch Φ der suspendierten Teilchen abhängig:

$$\eta = \eta_{LM} \cdot (1 + 2.5 \cdot \phi) \quad (III.11.5)$$

Die Einstein - Simha - Gleichung ist auch auf verdünnte Lösungen starrer wie flexibler Kettenmoleküle beliebiger Gestalt anwendbar, wenn man die großen Moleküle durch viskositätsäquivalente für das LM impermeable Kugeln ersetzt und Φ als einen hydrodynamisch wirksamen Volumenbruch Φ_h definiert:

$$\phi_h = \frac{N_2 \cdot v_h}{v_L} = \frac{N_A \cdot c_2 \cdot v_h}{M_2} \quad (III.11.6)$$

$N_2 =$ Anzahl, $M_2 =$ Molmasse der gelösten Makromoleküle,

$v_h = 4\pi R_h^3 / 3 =$ deren hydrodynamisches Teilchenvolumen,

$R_h =$ hydrodynamischer (Kugel-) Radius,

$N_A =$ Avogadro - Zahl.

Um aus Viskositätsmessungen Informationen über die gelösten Polymermoleküle zu erhalten, muss die Eigenviskosität des LM η_{LM} sowie der Einfluss von c_2 eliminiert werden.

Der Einfluss von η_{LM} wird durch Einführung der relativen (η_{rel}) - bzw. der spezifischen Viskosität (η_{sp}) ausgeschaltet:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_{LM}} ; \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_{LM}}{\eta_{LM}} = \eta_{rel} - 1 \quad (III.11.7)$$

Nach der Einstein - Simha - Gleichung sollte die reduzierte Viskosität $\eta_{red} = \eta_{sp} / c_2$ von c_2 unabhängig sein. Wegen der räumlichen Größe der Polymermoleküle macht sich jedoch bereits in verdünnten Lösungen die intermolekulare hydrodynamische Wechselwirkung bemerkbar, so daß η_{sp} / c_2 mit c_2 ansteigt. Die mit Verdünnungsreihen erhaltenen Messdaten müssen daher auf $c_2 = 0$ extrapoliert werden.

Der folgende Grenzwert wird **Staudingerindex** (auch **Grenzviskositätszahl GVZ** und englisch „**intrinsic viscosity**“) genannt:

$$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c_2} \right) = \frac{2.5 N_A v_h}{M_2} \quad (III.11.8)$$

$[\eta]$ ist ein Maß für das hydrodynamisch effektive Volumen pro Gramm gelösten, solvatisierten Polymers im Grenzfall unendlicher Verdünnung und hat die Einheit cm^3/g ($[\eta]$ ist keine Viskosität, siehe oben).

Die η_{sp} - Werte von verdünnten Lösungen werden meist durch Messung der Durchlaufzeiten t und t_0 gleicher Volumina von Lösung und LM in Kapillarviskosimetern (z.B. Ubbelohde-Viskosimeter) ermittelt. Nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gilt für ein gegebenes Viskosimeter bei laminarer Strömung der Flüssigkeiten durch die Kapillare: $\eta_{sp} \approx (t - t_0) / t_0$.

Zur Bestimmung des Staudingerindex $[\eta]$ wird eine Extrapolation der Messdaten einer Konzentrationsreihe auf $c_2 = 0$ entsprechend der Huggins-Gleichung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c_2 \quad (III.11.9)$$

durchgeführt (k_H ist eine empirische Konstante; Zahlenwerte für flexible Kettenmoleküle zwischen 0.2 und 0.5), oder bei den „Einpunktmessungen“ die Näherungsformel von **Solomon und Situa** verwendet:

$$[\eta] = \left(\sqrt{2}/c_2 \right) \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \quad (III.11.10)$$

Zur Molmassenbestimmung über $[\eta]$ muß noch die M - Abhängigkeit von v_h berücksichtigt werden. Da in realen Systemen eine quantitative Erfassung aller Struktur-, Größen-, Polydispersitäts-, Gestalts- und Wechselwirkungs- bzw. Solvationseinflüsse auf R_h bzw. v_h sehr schwierig ist, wird die Beziehung zwischen $[\eta]$ und M jeweils für eine Polymer- Homologereihe in einem gegebenen LM und bei gegebener Temperatur über Eichung mit einer unabhängigen Absolutmethode für M ermittelt. Die empirisch erhaltene **Mark-Houwink-Sakurada** (MHS-) Gleichung lautet verallgemeinert für beliebige Systeme:

$$[\eta] = K_\eta M_\eta^{a_\eta} \quad (III.11.11)$$

Die Zahlenwerte der Parameter K_η und a_η sind natürlich an der jeweils festgelegten Pol./LM./Temp. - Kombination gebunden. Der Exponent a_η nimmt für flexible Kettenmoleküle je nach LM und Temp. Werte zwischen 0.5 und 1.0, für steifkettige Moleküle oder feste Teilchen Werte zwischen 1.0 und 1.8 (Grenzfall starrer Stäbchenmoleküle) an. Die Größe von a_η lässt also Rückschlüsse auf die Form des Systems in Lösung zu, bei flexiblen Kettenmolekülen enthält a_η Information über die Aufweitung der Kette im Vergleich zum Thetazustand [s.III.3.2 Reale Polymerketten in Lösung).

Die Parameter K_η und a_η sind für eine Vielzahl von Polymer-Lösungsmittel-Kombinationen bestimmt und in Tabellenwerken wie I. Brandrup / E.H. Immergut: „Polymer - Handbook“ zusammengestellt worden.

Über die Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung lässt sich primär M_η einer beliebigen Polymerprobe (der gegebenen Konstitution!) aus der experimentell zugänglichen GVZ $[\eta]$ bestimmen. Aus dem Viskositätsmittel M_η kann man dann bei bekanntem Verteilungstyp (MWD) und bekannter Dispersität der Probe auch das Massenmittel M_w oder das Zahlenmittel M_N berechnen [s. III.2.1 Mittelwerte der Molmasse bzw. des Polymerisationsgrades].

III.11.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung

Im Rahmen des Polymerpraktikums wird die Viskosimetrie hauptsächlich zur Bestimmung der Molmasse verwendet.

Die zur Berechnung der Staudinger-Indizes erforderlichen relativen- bzw. spezifischen Viskositäten werden über die gemessenen Durchlaufzeiten gleicher Volumina von Polymerlösung ($= t$) und Lösungsmittel ($= t_0$) in Kapillarviskosimetern ermittelt.

Die Konzentration spielt für Viskositätsmessungen eine große Rolle. Zum einen muss sie in einem für die Einpunktmethode nach **Solomon** und **Situa** geeigneten Konzentrationsbereich liegen (beachten Sie die verschiedenen Angaben je nach Versuch), zum anderen spielt die Genauigkeit eine große Rolle, da ein Fehler der Konzentration stärker als linear (genau mit $1/a_\eta$) in das Molgewicht eingeht. Daher muss auf jeden Fall eine exakte Einwaage von trockenem Polymer (m_P) und Lösungsmittel (m_S) auf der Analysenwaage durchgeführt werden und die Konzentration möglichst genau in g/l (Volumen der Lösung, nicht des Lösungsmittels) mit Hilfe der Dichte des Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur der Viskosimetrie berechnet werden:

$$c_2 = \frac{m_P}{V_{\text{Lösung}}} = \frac{m_P \cdot \rho_{\text{Solvent}}}{m_P + m_S} \quad (\text{III.11.12})$$

Auch Gl.(III.11.12) stellt eine Näherung dar, die Dichte des Polymers wird mit der Dichte des Lösungsmittels angenähert, sie stellt jedoch die beste praktikable Näherung dar.

Zur Bestimmung der Staudinger-Indizes $[\eta]$ gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Man bestimmt η_{sp} und η_{rel} (über die Durchlaufzeiten t bzw. t_0) für eine einzige Polymerkonzentration c_2 ("Einpunktmessung") und berechnet $[\eta]$ nach der Näherungsformel von Solomon und Citua. Wenn c_2 in g/ml angegeben wird, hat $[\eta]$ die Dimension ml/g [typische Werte liegen im Bereich 10-100 ml/g], zur Berechnung von M_η muss dann auch K_η in den Einheiten ml/g eingesetzt werden! Der Polymerisationsgrad wird aus der Molmasse des Polymers (M_η) und des entsprechenden Monomers ($= M_0$) (bei Polymerisaten) bzw. der mittleren Molmasse des Grundbausteins ($= [M_{A-M-A} + M_{B-M-B} - 2M_{HX}] / 2$ bei Polykondensaten) berechnet.

Zur Durchführung von Einpunktmessungen werden in der Regel Ostwald-Viskosimeter oder genormte Ubbelohde-Viskosimeter verwendet (siehe unten).

2. Man bestimmt η_{sp} für mehrere Polymerkonzentrationen und trägt η_{sp}/c_2 gegen c_2 in einem linearen Koordinatensystem auf. Die Extrapolation der Gerade auf $c_2 \rightarrow 0$ führt zu dem gesuchten Grenzwert $[\eta]$ (siehe Definitionsgleichung). Solche Konzentrationsreihen werden zweckmäßigerweise mit einem modifizierten Ubbelohde-Viskosimeter ("Verdünnungsviskosimeter") untersucht, dessen besonderer Vorteil ist, dass man die gewünschten Polymerkonzentrationen - durch sukzessive Zugabe definierter LM-Mengen - im Viskosimeter selbst einstellen kann.

Bei der experimentellen Durchführung der Viskosimetrie müssen folgende Punkte besonders beachtet werden:

- a) Zur Bereitung der Polymerlösung (für die Einpunktmessungen) bzw. der Stammlösung (für die Verdünnungsreihe) ist die **Konzentration sehr wichtig** und muss daher genau, d.h. **keinesfalls nur über Volumenzugabe** mittels Pipette eingewogen werden. Zuerst wird das Polymer in den Kolben (Leergewicht!) eingewogen, nach Zugabe von LM (je nach Versuch zwischen 20 und 50 ml) nochmals gewogen und verschlossen, das Polymere durch Stehenlassen und gelegentliches Umschwenken des Kolbens aufgelöst. Lange, verknäulte Kettenmoleküle lösen sich sehr viel langsamer als niedermolekularer

Substanzen! Es ist daher sinnvoll, das eingewogene Polymer mit dem LM über Nacht bei Zimmertemperatur stehen zu lassen und die Lösung vor der Viskositätsmessung durch Umschütteln zu homogenisieren. Die Polymerkonzentration in g Polymer / ml Lösung wird angenähert aus der Einwaage an Polymer und LM über die Dichte des LM bei der Mess-temperatur (meistens 25 °C) berechnet ($\rho_{Toluol}^{25} = 0,862 \text{ g/ml}$).

- b) Für die Genauigkeit der viskosimetrischen Molmassenbestimmung ist ganz entscheidend, wie genau die Durchlaufzeiten t bzw. t_0 der Flüssigkeiten durch die Kapillare des Viskosimeters gemessen werden.

Nach dem Hagen-Poiseuilleschen-Gesetz hängt die Durchlaufzeit von der 4. Potenz des Kapillarradius ab! Mechanische Verunreinigungen in der Lösung (Staub, feine Fusseln) verändern undefiniert den effektiven Kapillarquerschnitt während der Strömung und führen daher zu großen Schwankungen der Durchlaufzeiten. Lösungen sowie das LM müssen daher vor der Messung filtriert werden!

Am wirksamsten ist es, wenn man die Lösungen und das LM durch einen Membranfilter in staubfrei gespülte Erlenmeyerkolben filtriert, wobei die ersten 3-5 ml in das Vorratsgefäß zurückgegeben werden. Für alle Proben eines Versuches wird ein Filter verwendet.

Zur Reinigung der verwendeten Pipetten und des Viskosimeters saugt man 10-20 ml von dem jeweiligen bereits filtrierten LM durch die Pipette bzw. die Kapillare des Viskosimeters, gibt die Spülflüssigkeit zu den LM-Abfällen und trocknet die Geräte (nach Verschließen der freien Öffnungen mit einem Stück Filterpapier) durch Anschluss an eine Vakuumpumpe.

- c) Die Einhaltung der angegebenen Messtemperatur ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit eines systemspezifischen Wertepaares für K_η und a_η . Um unerwünschte Schwankungen der Durchlaufzeiten zu vermeiden, ist ferner eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ während der Messung erforderlich (Thermostat). Die Temperaturkontrolle erfolgt im Temperiergefäß und nicht im Thermostaten!

- d) Einpunktmessung mit dem **Ubbelohde-Viskosimeter**:

Das Viskosimeter wird genau senkrecht bis über die obere Marke in das bereits temperierte Glasgefäß eingetaucht und mit einer Stativklammer befestigt. Man pipettiert mit einer Vollpipette 20 ml der zu untersuchenden Lösung in das weitere Rohr des Viskosimeters und lässt zur Angleichung der Temperaturen von Bad und Messflüssigkeit 10-15 Minuten stehen. Der **Flüssigkeitsstand im unteren Vorratsgefäß** muss zwischen den **beiden Markierungsstrichen** stehen. Nun wird das weite Rohr des Viskosimeters mit einem Silikon-Stopfen, durch dessen Bohrung ein kurzes Glasrohr führt, und das zum Kapillarrohr parallel laufende enge Rohr mit einem Finger verschlossen. Mit Hilfe eines Peleus-Balles wird die Flüssigkeit langsam durch die Kapillare bis über die obere Marke des Viskosimeters gepumpt und der Druck aufgehoben (Ball abgenommen) und danach der Finger vom engeren Rohr genommen. Wenn der Meniskus der Flüssigkeit beim Zurückfließen die obere Marke erreicht, wird die Stoppuhr in Gang gesetzt. Man misst die Zeit, die der Meniskus von der oberen bis zur unteren Marke des Viskosimeters braucht (= Durchlaufzeit). Auf diese Weise bestimmt man in demselben Viskosimeter die Durchlaufzeit der einzelnen Polymerlösungen, wobei das Viskosimeter stets vor Einfüllen der nächsten Lösung mit LM gereinigt und getrocknet (Membranpumpe, weitere Eingänge mit Filtern verschlossen) wird. Die Durchlaufzeit einer jeden Lösung wie des LM wird mindestens dreimal gemessen, die Werte einer Probe müssen bis auf $\pm 0,1$ s übereinstimmen! **Wichtig ist, dass man drei übereinstimmende Werte am Stück ohne eine eindeutig steigende oder fallende Tendenz erzielt**, evtl. Ausreißer vor allem zu Anfang sind normal (keine ausreichende Temperierung) und werden bei der Mittelwertbildung nicht

berücksichtigt. Zur Erzielung möglichst großer Messeffekte (= Zeitdifferenzen $t - t_0$) sollte man Viskosimeter verwenden, für die $t_0 \geq 100$ s beträgt.

e) **Hagenbachkorrektur**

Da die Flüssigkeit vor dem Start der Viskositätsmessung ruht, also zum Anfang des Experimentes durch eine sich verengende Kapillaröffnung beschleunigt werden muss, ist eine der wichtigen Voraussetzungen des Hagen-Poiseuilleschen-Gesetzes, die laminare Strömung, nicht erfüllt. Je stärker die Flüssigkeit beschleunigt wird, d.h. je kürzer die Auslaufzeit ist, desto mehr Wirbel bilden sich in der Strömung, wodurch die Auslaufzeiten verlängert werden. Die Berücksichtigung erfolgt (nach DIN51562) nach der Gleichung:

$$t_{\text{Korr}} = t_{\text{Mess}} - \Delta t_{\text{HC}} \quad ; \quad \Delta t_{\text{HC}} = \frac{E}{K t_{\text{Mess}}^2} \quad (\text{III.11.13})$$

Die Konstante K ist die Viskosimeterkonstante K, die Konstante E hängt von der Geometrie und dem Krümmungsradius der Kapillaröffnung ab. Für das im Praktikum verwendete Schott Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, Richtwert der Viskosimeterkonstanten $K=0.005$) gilt $E/K=30500$. Genaue Tabellen für das verwendete Viskosimeter sind auf jeden Fall in der vor Ort ausliegenden Bedienungsanleitung des Viskosimeters enthalten. Bei langen Durchflusszeiten ($t > 200$ sec) kann man die Hagenbachkorrektur vernachlässigen. Beträgt der Wert der Korrektur mehr als 3 sec, so sollte man diese Messung nicht verwenden und zu einer engeren Kapillare übergehen. Benötigt man die Korrektur für eine Messung einer Serie, so muss man sie für alle gemessenen Konzentration und natürlich auch für das Lösungsmittel verwenden.

An dieser Stelle sei nochmals betont, dass die gewünschte kleine Streuung der Durchlaufzeiten ($\pm 0,1$ s) nur durch ausreichende **Temperaturkonstanz von $\pm 0,1$ °C** und durch Verwendung **staubfreier Geräte und Flüssigkeiten** zu erreichen ist. Notfalls müssen die Messungen - nach den erforderlichen Reinigungsarbeiten - wiederholt werden.

III.11.3 Osmometrie

Bekanntlich ist die Osmose für den Ablauf vieler komplexer Vorgänge in lebenden Systemen von fundamentaler Bedeutung. Sie ist aber auch die physikalische Grundlage verschiedener Untersuchungsmethoden, die eine Charakterisierung von Substanzen in gelöstem Zustand ermöglichen. So erhält man z.B. durch Messung des osmotischen Druckes verdünnter Polymerlösungen sowohl die mittlere Molmasse des Polymers als auch Information über die Gestalt der Makromoleküle, die thermodynamischen Eigenschaften der Lösung sowie über Assoziationsvorgänge zwischen den gelösten Molekülen. Auch der Zugang zu thermodynamischen Eigenschaften von Polymersystemen über Streumethoden beruht letztlich darauf, dass der auf den Streuwinkel Null bzw. auf unendliche Wellenlänge extrapolierte Wert des Strukturfaktors mit der osmotischen Kompressibilität des Systems verknüpft ist.

III.11.3.1 Thermodynamische Grundlagen kolligativer Methoden

Die Osmometrie ist, wie die bei niedermolekularen Systemen häufiger untersuchte Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, eine sogenannte kolligative Methode. Alle diese Methoden beruhen auf Phasengleichgewichten zwischen Lösungen (= LS) des zu untersuchenden Stoffes ("2") und dem reinen flüssigen, dampfförmigen oder festen Lösungsmittel (= LM "1"), wobei der Dampfdruck des Gelösten vernachlässigbar klein ist d.h. $p_2 = 0$ (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie). Entscheidend ist in jedem Fall, dass das chemische Potential μ_1 des LM bei gegebenem Druck p und Temperatur T in Lösung stets kleiner ist als in reinem flüssigem LM.

Bei $p, T = \text{konst.}$ gilt für μ_1 in einer realen Lösung allgemein:

$$\mu_1(p, T, a_1)^{\text{real}} = \mu_1^0(p, T) + RT \ln(a_1) \quad (\text{III.11.14})$$

wobei $\mu_1^0(p, T)$ das Standardpotential des reinen LM und a_1 seine Aktivität in der Lösung ist. Mit $a_1 = x_1 f_1$ ($x_1 = \text{Molenbruch}$, $f_1 = \text{Aktivitätskoeffizient}$) lässt sich dies wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \mu_1(p, T, a_1)^{\text{real}} &= \mu_1^0(p, T) + RT \ln(x_1) + RT \ln(f_1) \\ &= \mu_1(p, T, x_1)^{\text{ideal}} + \mu_1^E \end{aligned} \quad (\text{III.11.15})$$

Der letzte Term entspricht dem Excess-(auch "Überschuss")-Beitrag zum chemischen Potential des LM gegenüber einer idealen Lösung derselben Konzentration. Für das relative chemische Potential des LM $\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$ gilt entsprechend:

$$\Delta \mu_1^{\text{real}} = \Delta \mu_1^{\text{ideal}} + \Delta \mu_1^E \quad (\text{III.11.16})$$

Bei verdünnten Lösungen niedermolekularer Substanzen kann man den Einfluss der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen meistens vernachlässigen (nicht bei Elektrolyten!). Bei Polymerlösungen machen sich hingegen - wegen der großen räumlichen Ausdehnung der Makromoleküle - schon bei kleinen Massenkonzentrationen zwischenmolekulare Wechselwirkungen deutlich bemerkbar. Um diesen Einfluss quantitativ erfassen zu können, beschreibt man bei Polymerlösungen das chemische Potential des LM in Abhängigkeit von der Massenkonzentration c_2 des Polymers durch einen Virialansatz.

In Analogie zur Virialdarstellung des Produktes pV bei realen Gasen in Abhängigkeit vom p gilt dann für reale Polymerlösungen:

$$\Delta \mu_1^{\text{real}} = -RTV_1 c_2 \left((1/M_2) + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right) \quad (\text{III.11.17})$$

- V_1 = partielles Molvolumen des LM (für verd. Lösungen
 \approx Molvolumen des reinen LM = V_1^0),
 c_2 = Massenkonzentration des Polymers [g/ml],
 M_2 = Molmasse des Polymers,
 A_2, A_3 = 2., 3. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes.

A_2 berücksichtigt die binären Wechselwirkungen ("Zweierstöße") zwischen zwei gelösten Polymermolekülen. Die Größe von A_2 hängt naturgemäß von der räumlichen Ausdehnung der Makromoleküle ab, ist daher bei flexiblen Kettenmolekülen auch ein Maß für die thermodynamische Güte (= Solvatationskraft) des verwendeten LM.

A_3 berücksichtigt die ternären Wechselwirkungen ("Dreierstöße") zwischen drei gelösten Polymermolekülen in der Lösung und gewinnt dementsprechend erst bei höheren Konzentrationen an Bedeutung. Da A_2 die Abweichungen vom Verhalten einer ideal verdünnten Lösung "misst", lässt er sich formal mit dem für reale Lösungen eingeführten Excesspotential des LM verknüpfen: Ersetzt man den Molenbruch des LM durch die Massenkonzentration des Gelösten (für verdünnte Lösungen ist $\ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2 \approx n_2/n_1 = V_1 c_2 / M_2$), so erkennt man, dass der 1. Term in der letzten Gleichung dem Idealbeitrag, der 2. Term dem Excessbeitrag zum chemischen Potential des LM entspricht. Für hinreichend verdünnte Lösungen (für die $A_3 = 0$ ist) lässt sich der 2. Virialkoeffizient daher mit dem Excesspotential des LM wie folgt beschreiben:

$$A_2 = -\frac{\Delta \mu_1^E}{RTc_2^2 V_1} \quad (\text{III.11.18})$$

Der zweite Virialkoeffizient lässt sich für hinreichend verdünnte Lösungen mit dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter χ_0 verknüpfen. Die Größe wurde bei der thermodynamischen Beschreibung von Polymerlösungen mit Hilfe des Gittermodells für Flüssigkeiten eingeführt und berücksichtigt die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Segmenten der Polymerkette und den LM-Molekülen. χ_0 ist von der Temperatur (wie A_2) aber auch von der Polymerkonzentration abhängig und ist letztlich auch ein Maß für die thermodynamische Güte des LM. Im Grenzfall unendlicher Verdünnung gilt zwischen A_2 und χ_0 die einfache Beziehung:

$$A_2 = \frac{v_2^2}{V_1^0} \left(\frac{1}{2} - \chi_0 \right) \quad (\text{III.11.19})$$

v_2 = partielles spezifisches Volumen des Polymers in Lösung.

Nach der „Excluded - Volume“ - Theorie für verdünnte Polymerlösungen lässt sich der zweite Virialkoeffizient mit dem ausgeschlossenen Volumen u der Makromoleküle in der Lösung beschreiben (N_A = Avogadro-Zahl):

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2} \quad (\text{III.11.20})$$

Der Einfluss der LM-Güte auf den 2. Virialkoeffizienten folgt unmittelbar aus Gl.(III.11.20): Gute Solvatation bedeutet bei gegebener Molmasse großes ausgeschlossenes Volumen und damit großen Wert für A_2 .

Wie es aus der Gl.(III.11.17) hervorgeht, erhält man über die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta \mu_1$ Informationen über die gelösten Polymermoleküle sowie über die Lösung selbst. Man kann $\Delta \mu_1$ allerdings nicht direkt messen. Da die Dampfdruckerniedrigung, die Siedepunkterhöhung, die Gefrierpunktserniedrigung sowie der osmotische Druck von Lösungen mit $\Delta \mu_1$ in einfacher Beziehung stehen, ist durch die Messung dieser kolligativen Eigenschaften der indirekte Zugang zum relativen chemischen Potential des LM und allen daraus ableitbaren Größen möglich.

Bei allen kolligativen Methoden ist die jeweilige Messgröße von der Anzahl der gelösten Moleküle abhängig. Bei gegebener Massenkonzentration nimmt jedoch die Teilchenzahl und damit auch der erzielbare Messeffekt mit steigender Molmasse des Gelösten ab. Wie die nachfolgenden Zahlenbeispiele zeigen, lässt sich bei 1%-igen Polymerlösungen mit $M_2 = 20.000 \text{ g/Mol}$ experimentell nur der osmotische Druck mit ausreichender Genauigkeit erfassen:

Tabelle 15: Typische Größenordnungen kolligativer Eigenschaften

Kolligative Eigenschaft	Messgröße
Dampfdruckerniedrigung	$\Delta p = 4 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}$
Siedepunktserhöhung	$\Delta T = 1,3 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$
Gefrierpunktserniedrigung	$\Delta T = 2,5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$
Osmotischer Druck	$\Delta \Pi = 15 \text{ cm LM-Säule}$

Aus der Abhängigkeit aller Messgrößen von der Teilchenzahl folgt auch, dass die für uneinheitliche Polymere nach kolligativen Methoden über Gl.(III.11.17) ermittelten mittleren Molmassen Zahlenmittel sind, d.h. $M_2 = M_n$.

III.11.3.2 Membranosmometrie

Grundlage der Methode ist das Gleichgewicht zwischen einer Lösung (LS) und dem reinen flüssigen Lösungsmittel (LM), die durch eine semipermeable, nur für die Moleküle des LM durchlässige Membran voneinander getrennt sind. Das Messprinzip wird am besten durch die schematische Darstellung einer Osmose-Zelle verdeutlicht:

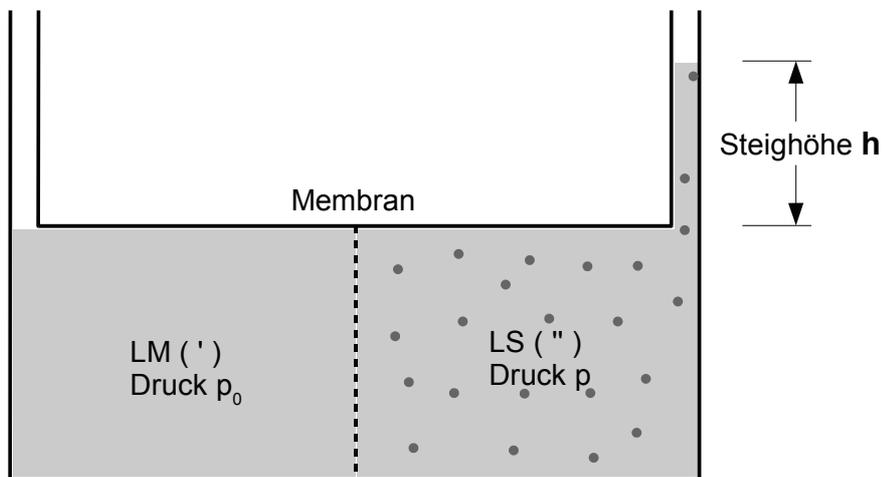


Abb. 107 Schematische Darstellung einer Osmose-Zelle. In heutigen Geräten wird anstelle eines Steigrohres häufig ein Druckmessgerät verwendet. Dies hat den Vorteil, dass kein Fluss notwendig ist und so schneller der Gleichgewichtswert erreicht wird.

In der linken Halbzelle befindet sich das reine LM, in der rechten die Lösung. Da bei T und p_0 $\mu_1'' < \mu_1'$ ist, kommt es durch die Verdünnungstendenz der Lösung zur Permeation von LM-Molekülen aus der LM-Zelle durch die Membran in die Lösung. Hierbei steigt der Druck in der LS-Zelle an. Dies geht so lang, bis im Gleichgewicht die chemischen Potentiale des LM in der Lösung bei p und in dem reinen LM bei p_0 gleich geworden sind. Die Druckdifferenz $p - p_0$ wird als osmotischer Druck Π bezeichnet und experimentell als hydrostatischer Druck der ansteigenden Lösungssäule bzw. in modernen Osmometern als hydrostatischer Unterdruck in der geschlossenen LM-Zelle gemessen:

$$\Pi = p - p_0 = \rho \cdot g \cdot h \quad (III.11.21)$$

ρ = Dichte der LS (\approx Dichte des LM)

g = Erdbeschleunigung

h = Steighöhe der LS

Zur quantitativen Beschreibung des osmotischen Druckes geht man von der Gleichgewichtsbedingung für Phasengleichgewichte aus.

Bei $T = \text{konst.}$ gilt:

$$\begin{aligned} \mu_1''(p) &= \mu_1'(p_0) \\ &= \mu_1''(p_0) + \int_{p_0}^p (\partial \mu_1 / \partial p)_T dp \\ &= \mu_1''(p_0) + V_1 \Pi = \mu_1'(p_0) \end{aligned} \quad (III.11.22)$$

$$\mu_1''(p_0) - \mu_1'(p_0) = -\Pi V_1$$

Nach Weglassen der Kennzeichnung der Phasen und der Druckangaben ist dann:

$$\mu_1(p_0) - \mu_1^0(p_0) = \Delta \mu_1 = -\Pi V_1 \quad (III.11.23)$$

Die osmotische Arbeit, d.h. die Änderung der freien Enthalpie bei der isothermen reversiblen Überführung von 1 Mol LM aus dem reinen LM in die LS entspricht daher einer Volumenarbeit pro Mol LM. Für das chemische Potential des LM in der LS erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes:

$$\begin{aligned} \frac{\Pi}{c_2} &= RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right) \\ &= \frac{RT}{M_n} + RT A_2 c_2 + RT A_3 c_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (III.11.24)$$

Bei Polymerlösungen kann man bis zu Massenkonzentrationen von $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ g/ml den dritten Virialkoeffizienten meistens vernachlässigen. Zur Auswertung von osmotischen Messungen wird der reduzierte osmotische Druck gegen die Massenkonzentration des Polymers aufgetragen. Wenn es zu keiner Assoziation zwischen den Polymermolekülen kommt, d.h. wenn die molare Konzentration des Gelösten stets seiner Massenkonzentration proportional ist, erhält man hierbei Geraden oder leicht nach oben gekrümmte Kurven.

Die Extrapolation dieser Kurven auf die Konzentration Null führt entsprechend Gl.(III.11.24) zur bekannten Van t'Hoff- Gleichung:

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\Pi}{c_2} \right) = \frac{RT}{M_n} \quad (III.11.25)$$

Aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden erhält man daher das Zahlenmittel der Molmasse. Durch die Extrapolation auf $c_2 = 0$ werden die Einflüsse der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf den osmotischen Druck ausgeschaltet, d.h. der Grenzfall der ideal verdünnten Lösung erreicht. Mit $c_2/M_n = n_2/V_{LS}$ lässt sich Gl.(III.11.25) in einer Form schreiben, die der Zustandsgleichung idealer Gase entspricht:

$$\Pi \cdot V_{LS} = n_2 \cdot RT \quad (\text{im } \lim_{c_2 \rightarrow 0, n_2 \rightarrow 0}) \quad (III.11.26)$$

Demnach kann man den osmotischen Druck einer Lösung dem Druck gleich setzen, den der gelöste Stoff hätte, wenn er bei der gegebenen Temperatur gasförmig vorliegen und sich im Volumen der Lösung verteilen würde. Durch diese Interpretation lassen sich auch die für Poly-

merlösungen in guten (realen) LM charakteristischen excluded volume-Einflüsse auf den osmotischen Druck zumindest qualitativ leichter verstehen: Bei endlichen Polymerkonzentrationen und in guten LM machen sich die Eigenvolumina der großen Moleküle derart bemerkbar, daß das für eine gegebene Teilchenzahl zur Verfügung stehende Volumen kleiner ist als das Volumen der Lösung. Damit ist der osmotische Druck höher als im Grenzfall unendlicher Verdünnung (siehe ideales Gas) bzw. im pseudoidealen (dem sogenannten Theta- = Θ -) Zustand der Lösung (siehe reale Gase bei der Boyle-Temperatur).

Aus der Steigung (Anfangssteigung) der Π/c_2 gegen c_2 - Geraden (Kurven) erhält man nach Gl. (III.11.24) den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes. A_2 hat die Einheit $\text{Mol cm}^3 \text{g}^{-2}$ und liegt für flexible Kettenmoleküle in Lösung in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ Mol cm}^3 \text{g}^{-2}$. Je besser das LM die Polymermoleküle solvatisiert, desto größer ist A_2 . Für Θ -Systeme ist $A_2 = 0$. Da die Größe und die Molmassenabhängigkeit des ausgeschlossenen Volumens in charakteristischer Weise von der Teilchengestalt abhängen, kann man in bestimmten Fällen auch aus osmotischen Messungen über A_2 auf die Gestalt der Polymermoleküle in Lösung schließen.

Durch Messung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen hat man schließlich auch Zugang zu den thermodynamischen Eigenschaften der Lösung: Für eine gegebene Temperatur und Polymerkonzentration erhält man nach Gl.(III.11.23) den entsprechenden Wert für das relative chemische Potential des LM. V_1 kann in verdünnten Lösungen durch V_1^0 ersetzt werden, letzteres ist über die Dichte (bei der jeweiligen Temperatur!) und die Molmasse des LM zugänglich.

Nach dem bekannten Formalismus der phänomenologischen Gleichgewichtsthermodynamik erhält man dann über die entsprechenden Temperaturkoeffizienten des chemischen Potentials die partielle molare Verdünnungsentropie ΔS_1 sowie die partielle molare Verdünnungsenthalpie ΔH_1 des Lösungsmittels:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= -(\partial \Delta \mu_1 / \partial T) = \partial (II V_1^0) / \partial T \\ \Delta H_1 &= \partial (\Delta \mu_1 / T) / \partial (1/T) = -\partial [(II V_1^0) / T] / \partial [1/T]\end{aligned}\quad (\text{III.11.27})$$

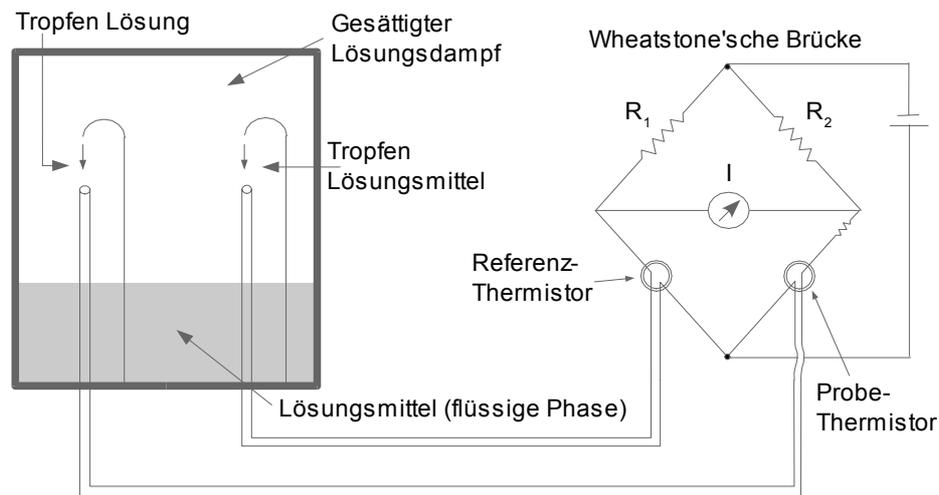
Zur Auswertung der Messdaten trägt man für eine gegebene Konzentration $II V_1^0$ gegen T bzw. $II V_1^0 / T$ gegen $1/T$ auf. Für einen nicht zu großen Temperaturbereich erhält man hierbei Geraden, deren Steigung unmittelbar ΔS_1 bzw. ΔH_1 ergibt.

III.11.3.3 Dampfdruckosmometrie

Zur Molmassenbestimmung von Oligomeren und Polymeren mit Molmassen unter 50.000 g/Mol werden häufig thermoelektrische Dampfdruck-Osmometer eingesetzt. Da hierzu eine Eichung mit einer Substanz bekannter Molmasse erforderlich ist, stellt die Dampfdruckosmose eine Relativmethode dar [*siehe III.1 Charakterisierungsmethoden für Polymere*].

Die Methode beruht im Prinzip auf die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels $\Delta p_1 = p_1 - p_1^0$ über einer Lösung (schematische Darstellung in Abb. 107), es kommt dabei jedoch zu keiner Einstellung eines Phasengleichgewichtes. In einem auf die Messtemperatur T_0 thermostatisierten geschlossenen Behälter befindet sich reines flüssiges Lösungsmittel im Gleichgewicht mit seinem Dampf ($p_1 = p_1^0$). Der Dampfdruck des gelösten Stoffes wird vernachlässigt ($p_2 = 0$). In der Dampfphase des Behälters befinden sich zwei empfindliche Thermistoren (Widerstandsthermometer), die über eine Wheatstone'sche -Brücke abgeglichen sind.

Abb.108 Schematischer Aufbau eines Dampfdruck-Osmometers



Mit Hilfe von Injektionsspritzen wird auf den einen Thermistor ein Tropfen Lösungsmittel (Referenz-Thermistor), auf den anderen ein Tropfen Polymerlösung einer bestimmten Konzentration (Proben-Thermistor) aufgebracht. Zu Beginn weisen beide Tropfen/Thermistoren die gleiche Temperatur T_0 wie die Dampfphase auf. Da der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Polymerlösung ($=p_1$) kleiner ist als über dem reinen Lösungsmittel ($=p_1^0$), kondensiert Lösungsmitteldampf aus der Dampfphase auf den Lösungstropfen und bewirkt dort durch die freiwerdende Kondensationswärme eine Temperaturerhöhung $\Delta T = T - T_0$. Die Temperaturerhöhung führt zur Änderung des elektrischen Widerstandes im Proben-Thermistor und somit zur Imbalance der Brückenschaltung. ΔT wird als elektrisches Signal gemessen.

Aus dem Aufbau des Dampfdruck-Osmometers ist unmittelbar einleuchtend, dass ein Phasengleichgewicht nicht erreicht werden kann. Durch die Temperaturerhöhung im Lösungstropfen kommt es nämlich zum Wärmetransport in die Umgebung, wodurch sich der Lösungstropfen etwas abkühlt. Infolgedessen kommt es wiederum zur Nachkondensation von Lösungsmitteldampf in den Lösungstropfen usw. Nach kurzer Zeit stellt sich ein quasistationärer Zustand mit einer sich nur sehr langsam ändernden Temperaturdifferenz $\approx \Delta T_{\text{stat}} = T_{\text{stat}} - T_0$ ein, wobei die Wärmeverluste durch Strahlung in den Dampfraum und durch Wärmeleitung über die Drähte der Thermistoren durch die Kondensationswärme des Lösungsmittels kompensiert werden.

Die Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik dürfen daher auf die Dampfdruckosmose nicht angewendet werden! Bei strenger Behandlung des Dampfdruck-Osmometers ergibt sich dennoch aus der Betrachtung der Wärmebilanz sowie der zeitlichen Temperaturänderung des Lösungstropfens, dass die gemessene Temperaturänderung ΔT_{stat} proportional der Massenkonzentration c_2 und umgekehrt proportional der Molmasse M_2 des gelösten Polymers ist:

$$\Delta T_{\text{stat}} = K_e \cdot c_2 \cdot \left(\frac{1}{M_2} + X c_2 + Y c_2^2 + \dots \right) \quad (\text{III.11.28})$$

Die hier eingesetzten Koeffizienten X und Y sind nicht mit den Virialkoeffizienten A_2 bzw. A_3 des osmotischen Druckes vergleichbar. Die Bestimmung der Konstanten K_e erfolgt durch Messung der Temperaturdifferenz einer Eichsubstanz bekannter Molmasse (z.B. Benzil, $M_2 = 210,23 \text{ g/mol}$) bei verschiedenen Konzentrationen und Extrapolation der reduzierten Größe $\Delta T_{\text{stat}}/c_2$ auf $c_2 = 0$.

Bei Kenntnis der Konstante K_e , die im übrigen eine Funktion des Lösungsmittels und der Konzentration ist, kann man nach der obigen Gleichung durch Messung der Temperaturdifferenzen für Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration, Auftragen von $\Delta T_{\text{stat}}/c_2$ gegen c_2 und Extrapolation auf $c_2 = 0$ die Molmasse des untersuchten Polymers bestimmen:

$$\left(\frac{\Delta T_{stat}}{c_2} \right)_{c_2=0} = \frac{K_e}{M_n} \quad (III.11.29)$$

Da hierbei letztlich eine kolligative Eigenschaft der Lösungen gemessen wird, erhält man bei polydispersen Polymeren das Zahlenmittel der Molmasse M_n . Die obere Grenze bezüglich der Bestimmbarkeit der Molmasse ist –wie bei allen kolligativen Methoden– durch die abnehmende Teilchenzahl mit steigender Molmasse gegeben. Eine untere Grenze ist wiederum durch die Forderung gesetzt, dass $p_2 = 0$ angenommen wird. Aus diesem Grund führen auch Lösungsmittelreste sowie niedermolekulare Verunreinigungen in der Polymerprobe zu falschen Molmassen.

Der größte Vorteil der Dampfdruck-Osmometrie gegenüber der klassischen Membran-Osmometrie besteht darin, dass bei ersterer die Polydispersität der Polymerprobe kein Problem darstellt, da die Forderung nach Semipermeabilität einer Membran nur für die kleinen Moleküle des Lösungsmittels entfällt.

III.11.3.4 Anmerkungen zur osmotischen Methode

Bei der Charakterisierung von Polymeren durch Membranosmometrie sind einige spezifische Probleme zu beachten, die nachfolgend kurz diskutiert werden sollen:

III.11.3.4.a Grenzen der Molmasse

Der Molmassenbereich, der durch die Membranosmometrie mit der gewünschten Genauigkeit erfasst werden kann, ist nach oben wie nach unten begrenzt. Die obere Grenze ($M_N \approx 100.000$ g/Mol) resultiert aus dem Grundmerkmal aller kolligativen Methoden, nach dem die Messgröße von der Anzahl der gelösten Moleküle abhängt. Bei gegebener Massenkonzentration nimmt jedoch die Teilchenzahl und damit der osmotische Druck mit steigender Molmasse ab und der relative Messfehler zu. Die untere Grenze der Molmasse ist durch die Porosität der Membran (meist Kunststoffolie aus Cellulose, Celluloseacetat, Teflon, Polyamid u.a.) gegeben. Die Forderung nach Semipermeabilität für das LM bedeutet, dass der Durchmesser der kleinsten Polymermoleküle immer noch größer sein muss als der Durchmesser der weitesten Poren in der Membran. Trifft dies nicht zu, kommt es zur Permeation der zu kleinen Polymermoleküle aus der LS durch die Membran in den LM-Raum. Dadurch sinkt die effektive Teilchenzahl in der Lösung und damit der osmotische Druck: Es wird eine zu hohe Molmasse gefunden. Der Fehler wird zwar kleiner, wenn man Membrane mit kleineren Poren verwendet; Durch die Verlangsamung der LM-Permeation wird allerdings die Einstellzeit des osmotischen Gleichgewichtes verlängert. Es werden sich also nicht beliebig kleine Molmassen osmotisch bestimmen lassen. Während also die Brauchbarkeit der Membranosmometrie nach höheren Molmassen durch den immer kleiner werdenden Messeffekt beschränkt ist, wird sie nach unten durch die Diffusion der kleineren Polymermoleküle durch die Membran begrenzt.

Bei der Dampfdruckosmometrie ist die untere Grenze des Messbereichs zu weit kleineren Molmassen verschoben, da dort der Dampfdruck des Gelösten der begrenzende Faktor ist (siehe Lehrbücher der makromolekularen Chemie).

III.11.3.4.b Polydispersität

Es geht aus dem oben gesagten hervor, dass bei Proben mit breiten Molmassenverteilungen ein mehr oder weniger großer niedermolekularer Anteil durch die Membran diffundieren kann und damit eine zu hohe mittlere Molmasse gefunden wird. Bei Proben mit hoher Polydispersität

kann es daher notwendig sein, den niedermolekularen Anteil durch Fraktionierung oder zumindest durch Umfällen mit nicht zu großem Fällungsmittel/LM-Verhältnis abzutrennen.

III.11.3.4.c Assoziation von Polymermolekülen oder Absorption an der Membran

In beiden Fällen nimmt die Anzahl kolligativ wirksamer (d.h. kinetisch unabhängiger) Teilchen in der Lösung ab, so dass wiederum ein zu kleiner osmotischer Druck gemessen und die Molmasse nach oben verfälscht wird. Bei Verdacht auf Assoziation kann man durch Änderung der LM-Güte (Art des LM und/oder Temperatur) Abhilfe schaffen. Im Falle einer vermeintlichen Adsorption sind zusätzliche Versuche mit verschiedenen Membranmaterialien sinnvoll.

III.11.3.4.d Konditionierung der Membran

Bei allen aus Kettenmolekülen bestehenden Membranen ist die sich einstellende Porosität (Porengröße und- verteilung) von den Benetzungs- bzw. Solvationseigenschaften des verwendeten LM für das jeweilige Membranmaterial abhängig. Beim Einsatz einer neuen Membranfolie und/oder beim Wechsel von LM1 zu LM2 muss die Membran auf das neue Medium konditioniert oder „umgewöhnt“ werden. Die Umgewöhnung der Membranen geschieht in einer Reihe von Gemischen aus LM1 und LM2 mit steigendem Volumenanteil am LM2, wobei die Folie wegen der zur Einstellung der neuen Porenstruktur erforderlichen Zeit mindestens 2 Stunden in den einzelnen LM-Gemischen lagern muss. Auch beim Wechsel der Messtemperatur muß die Membran umkonditioniert werden. Hierzu wird die auf das jeweilige LM bereits eingestellte Membran in das Osmometer eingesetzt und die Temperatur in Schritten von 30 °C bis zur neuen Arbeitstemperatur erhöht. Jede Temperaturstufe muss ca. 5 Stunden eingehalten werden.

Literatur zur Osmometrie

- M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier: „Makromolekulare Chemie“, 3. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel (2003);
- S.F. Sun: „Physical Chemistry of Macromolecules“, John Wiley, New York (1995)
- K.F. Arndt, G. Müller: „Polymercharakterisierung“, Hanser Verlag, (1996)
- B. Vollmert: „Grundriss der Makromolekularen Chemie“, 5 Bde. Selbstverlag (1988)

allgemeine Lehrbücher siehe Kap. IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

III.12 Kunststoffanalyse

Dieses Kapitel befasst sich in kurzer Form mit dem Problem der Identifizierung unbekannter Kunststoffe. Eine Möglichkeit, vor allem für reine Polymere, weniger für Kunststoffformulierungen mit verschiedenen Zusatzstoffen, ist hierbei die spektroskopische Analyse mittels IR (Lösung oder Presslinge) und ^1H und ^{13}C -NMR (Flüssigkeit oder in Schmelze) [s.a. Kap. III.8 *Spektroskopie an Polymeren*]. In diesem Kapitel werden jedoch einfachere Formen der Analyse behandelt, die auch großtechnisch, z.B. für das Recycling-Problem von Kunststoffen von Interesse sind.

Amorphe Polymere selbst sind meist transparent und farblos, teilkristalline aufgrund von Streuung weiß. Nur in Ausnahmefällen besitzen sie von Natur aus oder durch die Herstellung eine Eigenfarbe, wie z.B. die braunen Phenoplaste. Polymere sind mit verschiedenen Materialien gut einfärb- und füllbar. Demzufolge kann die Farbe kein Charakteristikum bezüglich des Erkennens sein. Gleiches gilt für die Transparenz, die wesentlich durch Füllstoffe beeinflusst wird. Auch die Oberfläche eignet sich schlecht zur Charakterisierung. Zwar gilt Polymethylmethacrylat als kratzempfindlich, und Polyethylen weist eine wachsartig fettige Griffigkeit auf, diese Eigenschaften können jedoch durch Füllstoffe verändert werden. Nur bei den Fasern gibt es ein relativ sicheres Unterscheidungsmerkmal: Naturfasern zeigen unter dem Mikroskop eine unregelmäßige Oberfläche, während die Oberflächen von Synthesefasern gleichmäßig erscheinen.

Das allgemeine Vorgehen zur Kunststoffanalyse ist ein vielstufiges und kompliziertes Verfahren, das hier nur ansatzweise dargestellt werden kann. Am Anfang der Kunststoffanalyse stehen verschiedene, einfache Vorproben wie die Feststellung der Löslichkeit, der Dichte und des Erweichungs- und Schmelzverhaltens. Anschließend wird auf die Anwesenheit wichtiger Heteroelemente wie Stickstoff, Halogene und Schwefel geprüft. Weiterhin gehört zur vollständigen Kunststoffanalyse die Bestimmung anorganischer oder organischer Füllkörper oder sonstiger Begleitstoffe wie Stabilisatoren, Weichmacher oder Flammschutzmittel. Bei im Alltag vorkommenden Kunststoffen ist das Vorgehen einfacher, da durch Vorinformationen über typische Verwendungszwecke die Zahl der möglichen Kunststoffe stark eingeschränkt ist.

Liegen die zu untersuchenden Kunststoffe nicht in feinverteilter Form vor, so sind sie vor ihrer Untersuchung in geeigneter Weise zu zerkleinern. Hierzu eignet sich das Zermahlen - gegebenenfalls nach Zugabe von Trockeneis oder flüssigem Stickstoff. Anorganische oder organische Beimengungen sind vor der Untersuchung durch Extraktion abzutrennen. Umgekehrt können nichtvernetzte Polymere durch Lösen in geeigneten Lösungsmitteln von Füllstoffen oder Verstärkungsmaterialien (Glasfasern, Ruß) abgetrennt werden. Das Polymere kann dann durch Ausfällen (Eintropfen in Methanol) zurückgewonnen werden.

III.12.1 Einfache Proben

III.12.1.1 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung von Kunststoffen ist insbesondere dann problematisch, wenn es sich nicht um kompakte Probekörper handelt. Beim Vorliegen pulverförmiger oder granulierter Proben muß das Volumen pyknometrisch oder mittels Auftriebsverfahren (Mohrsche Waage) bestimmt werden. Einfacher ist häufig das so genannte Schwebeverfahren, bei dem die Probe in einer Flüssigkeit gleicher Dichte zum Schweben gebracht wird. Die Dichte der Flüssigkeit kann dann in bekannter Weise mit Aerometern gemessen werden. Als Flüssigkeiten eignen sich wäßrige Zinkchlorid- oder Magnesiumchlorid-Lösungen, bei Dichten unter 1 g/cm^3 Methanol-Wasser-Gemische.

Stehen Probekörper zur Verfügung, kann die Dichte über die Verdrängungsmethode bestimmt werden.

Der einfachste Test zur Dichte ist der Schwimmtest mittels einer verschiedener Flüssigkeiten.

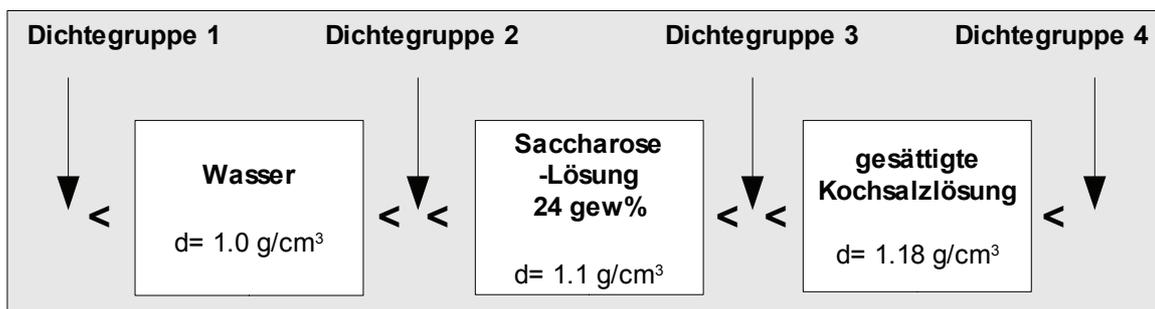


Abb. 109 Schwimmtest zur Abschätzung der Dichte von Kunststoffen

Hiermit kann man zwar nur den Dichtebereich bestimmen, häufig genügt dies bereits zur Unterscheidung von verschiedenen Kunststoffen oder zumindest zur deutlichen Einschränkung der Möglichkeiten, wie ein Blick auf Tabelle 16, vor allem auf die dort grau unterlegten Verpackungskunststoffe zeigt.

Tabelle 16: Rohdichten einiger wichtiger Kunststoffe

(grau unterlegt: Alltagskunststoffe in der Lebensmittel-Verpackungsindustrie)

Dichte [g/cm^3]	Kunststoff	Dichte [g/cm^3]	Kunststoff
0,8	Silikongummi	1,17-1,20	Polyvinylacetat
0,85-0,92	Polypropylen (PP)	1,19-1,35	Weich-PVC (ca. 40% Weichmacher)
0,89-0,93	Hochdruck-Polyethylen (PE)	1,20-1,26	vernetzte Polyurethane
0,91-0,93	Polyisobutylene	1,21-1,31	Polyvinylalkohol
0,92-1,0	Naturkautschuk	1,38-1,41	Hart-PVC
0,94-0,98	Niederdruck-Polyethylen (PE)	1,34-1,40	Celluloid
1,01-1,05	Polyamid-1,1 / 1,2	1,38-1,41	Polyethylenterephthalat (PET)
1,04-1,08	Polystyrol (PS)	1,47-1,55	nachchloriertes PVC
1,06-1,10	Styrol-Acrylnitril-Copolymere	1,50-2,00	anorg. gefüllte Phenoplaste und Aminoplaste
1,11-1,14	Epoxidharze	1,80-2,30	glasfasergefüllte Polyester- und Epoxid-Harze
1,14-1,17	Polyacrylnitril	1,86-1,88	Polyvinylidenchlorid
1,16-1,20	Polymethylmethacrylat (PMMA)	2,10-2,30	Polytetrafluorethylen (Teflon)

III.12.1.2 Löslichkeit

Der nächste einfache Test ist die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. In Tabelle 17 ist die Löslichkeit verschiedener Kunststoffe in gängigen Lösungsmitteln zusammengestellt. Zur Prüfung der Löslichkeit gibt man etwa 0,1 g des möglichst feinverteilten Kunststoffs in ein Reagenzglas und setzt 5 - 10 ml des Lösungsmittels zu. Man schüttelt im Verlauf von einigen Stunden mehrfach und beobachtet eine evtl. Quellung der Probe. Zur Beschleunigung kann gegebenenfalls erwärmt (Wasserbad) oder ein Ultraschallbad benutzt werden.

Tabelle 17 : Lösungs- und Fällungsmittel einiger wichtiger Polymere (grau unterlegt: Alltagskunststoffe in der Lebensmittel-Verpackungsindustrie)

Polymeres	Lösungsmittel	Fällungsmittel
Polyethylen, isotakt. Polypropylen	p-Xylol*, Trichlorbenzol*, Dekan* Dekalin* (*evtl. bei höheren Temp.)	Aceton, Diethylether, niedere Alkohole
atakt. Polypropylen	Kohlenwasserstoffe (KW), Isoamylacetat	Ethylacetat, Propanol
Polybutadien, Polyisopren	aliphatische & aromatische KW	Aceton, Diethylether, niedere Alkohole
Polystyrol	Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform, Cyclohexanon, Butylacetat, CS ₂ , Essigsäureethylester	niedere Alkohole, Diethylether, Hexan
Polyvinylchlorid	THF, Cyclohexanon, Methylethylketon, DMF	Methanol, Aceton, Heptan
Polytetrafluorethylen	unlöslich	
Polyvinylalkohol	Wasser, DMF*, DMSO*	KW, Methanol, Aceton, Diethylether
Polyvinylacetat	Benzol, Aceton, Chloroform, Methanol, Butylacetat	Diethylether, Petrolether, Butanol
Polyacryl- und Polymethacrylsäureester	Chloroform, Aceton, Ethylacetat, THF, Toluol	Methanol, Diethylether, Petrolether
Polyacrylamid	Wasser	Methanol, Aceton
Polyacrylsäure	Wasser, verd. Alkaliäugen, Methanol, Dioxan, DMF	KW, Methylacetat, Aceton
aliphatische Polyester	Chloroform, Ameisensäure, Benzol	Methanol, Diethylether, aliphat. KW
Polyethylenterephthalat (PET)	m-Kresol, o-Chlorphenol, Nitrobenzol, Trichloressigsäure	Methanol, Aceton, aliphat. KW
Polyamide	Ameisensäure, konz. Schwefelsäure, DMF, m-Kresol	Methanol, Diethylether, KW
Polyurethane (unvernetzt)	Ameisensäure, γ -Butyrolacton, DMF, m-Kresol	Methanol, Diethylether, KW
Polyethylenoxid	Benzol, Wasser, DMF	aliphat. KW, Diethylether
Polydimethylsiloxan	Chloroform, Heptan, Benzol Diethylether	Methanol, Ethanol
Polycarbonat	Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. DCM), Chlorbenzol	Methanol, Aceton

III.12.2 Weitergehende Charakterisierungen

Hier soll das weitere Vorgehen bei Kunststoffanalysen kurz diskutiert werden. Für ausführlichere Darstellungen siehe bitte Literatur, z.B.

- W. Hellerich, „Werkstoff-Führer Kunststoffe“, 9te Aufl., Hanser, München, Wien 2004
- H. Domininghaus, P. Elsner, „Kunststoffe : Eigenschaften und Anwendungen“, 7.Aufl., Berlin ; Heidelberg [u.a.], Springer (2008)
- A. Naranjo, „Plastics testing and characterization : industrial applications“, München, Hanser (2008)
- W. Grellmann [Hrsg.], „Kunststoffprüfung“, München; Wien, Hanser (2005)
- G.A.L. Verleye, „Easy Identification of plastics and rubbers“, Shawbury, RAPRA Technology (2001)
- G. Kämpf, „Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung“, München; Wien, Hanser (1996)

III.12.2.1 Abtrennen von Hilfsstoffen

Kunststoffe enthalten Hilfsstoffe wie z.B. flammhemmende Zusätze, Stabilisatoren, Antioxidantien, Weichmacher, Füllstoffe, Schichten und Pigmente. Das Abtrennen dieser Zusätze ist deswegen wichtig, weil sie das Ergebnis der Analyse verfälschen können. Durch Lösen des Polymers kann man Füllstoffe durch Zentrifugieren abtrennen. Weichmacher und Stabilisatoren dagegen lassen sich extrahieren. Dazu extrahiert man eine Probe des Kunststoffs in einer Soxhlet-Apparatur in der Regel ca. 12 Stunden zur vollständigen Abtrennung. Als Extraktionsmittel dienen für stickstoffhaltige Stabilisatoren Methanol oder Diethylether, für Phenole und Amine als Antioxidantien Chloroform. Als Weichmacher dienen vorwiegend Phthalsäureester, die mit Diethylether extrahiert werden.

III.12.2.2 Verhalten von Kunststoffen beim Erwärmen

Nicht vernetzte thermoplastische Kunststoffe erweichen im allgemeinen beim Erwärmen und beginnen bei weiterem Erhitzen in einem meist recht breiten und nicht scharf begrenzten Temperaturbereich zu fließen. Teilkristalline Polymere besitzen in der Regel engere Schmelzbereiche, die aber auch stets weniger scharf sind als die Schmelzpunkte von niedermolekularen kristallinen Stoffen. Oberhalb der Fließtemperatur beginnt dann die als thermischer Abbau bezeichnete chemische Zersetzung der Probe, die Pyrolyse.

III.12.2.2.a Pyrolysetest

Man gibt etwa 100 mg des Kunststoffs in ein Glühröhrchen, an dessen offenem Ende sich ein angefeuchtetes pH-Papier befindet. Je nach der Färbung des pH-Papiers lassen sich die Kunststoffe in verschiedene Klassen einteilen.

III.12.2.2.b Schmelzverhalten

Auch die Erweichungs- bzw. Schmelzbereiche können zur Charakterisierung herangezogen werden. Die Bestimmung der Erweichungsbereiche von Kunststoffen kann mit den in der organischen Chemie üblichen Methoden (Schmelzpunktröhrchen, Heitzisch, Mikroskop) erfolgen. Zu beachten ist, daß das thermische Verhalten häufig stark von der Geschwindigkeit des Aufheizens abhängig ist. Genaue Daten sind nur mit Hilfe der Differentialthermoanalyse, der Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex oder der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul u.a.) möglich.

III.12.2.2.c Brennprobe

Tabelle 18 zeigt das Verhalten der wichtigsten Kunststoffe bei der Brennprobe. Hierbei ist auf die Färbung der Flamme und den Geruch der Dämpfe besonders zu achten (Zur Beachtung: viele Kunststoffe enthalten flammhemmende Zusätze!)

Tabelle 18: Verhalten von Kunststoffen bei der Brennprobe

Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Dämpfe	Kunststoff
nicht brennbar		--	Silikone, Polyimide
		stechend, nach Flußsäure	Polytetrafluorethylen Polytrifluorchlorethylen
schwer entzündbar verlischt außerhalb der Flamme	hell, rußend hellgelb	Phenol, Formaldehyd Ammoniak, Amine	Phenoplaste Amino- plaste
	grüner Saum	Chlorwasserstoff	Chlorkautschuk, PVC, Polyvinylidenchlorid (ohne brennbare Weichmacher)
verlischt außerhalb der Flamme	leuchtend, rußend gelb, grauer Rauch		Polycarbonate Silikon- gummi
	gelborange, blauer Rauch	verbranntes Horn	Polyamide
brennt in der Flam- me, verlischt außerhalb langsam oder nicht	gelb leuchtend, Zerset- zung	Phenol, verbranntes Papier kratzend	Phenolharzschichtstoffe Polyvinylalkohol
	leuchtend, rußend	süßlich, Stadtgas	Polystyrol
	gelborange, rußend	süßlich, aromatisch	Polyethenterephthalat
	gelb, blauer Rand	stechend (Isocyanat)	Polyurethane
	gelb, blauer Kern	Paraffin	Polyethylen, Polypropy- len

IV Hinweise zur Durchführung der Polymerversuche

Nach den theoretischen Grundlagen der Polymerchemie werden nun in diesem Kapitel allgemeine Hinweise zur Durchführung der Versuche gegeben. *Kapitel V Beschreibung der einzelnen Versuche* enthält zu allen durchzuführenden Versuchen eine ausführliche Beschreibung inkl. Versuchsdurchführung.

IV.1 Lehrbücher, Tabellenwerke

Allgemeine Lehrbücher (zur Vertiefung der theoretischen Grundlagen):

- B. Tieke: „Makromolekulare Chemie“, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier: „Makromolekulare Chemie“, 3. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel (2003)
- J.M.G. Cowie, v. Arrighi: „Polymers: Chemistry and Physics of modern Materials“, Taylor and Francis (2007)
- K.-F. Arndt, G. Müller: „Polymer Charakterisierung“, München, Hanser (1996)
- D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter: „Praktikum der Makromolekularen Stoffe“, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- H.G. Elias: „Makromoleküle“, 6. Auflage, 2 Bde. Hüthig, Basel (1999)
- J.M.G. Cowie: „Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“, Viewig, Braunschweig (1997)
- P. Munk: „Introduction to Macromolecular Science“, Wiley (1989)
- B. Vollmert: "Grundriß der makromolekularen Chemie"
5 Bde. in Kassetten, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe (1988)

Tabellenwerke: (Datensammlung)

- I. Brandrup, E.H. Immergut: „Polymer-Handbook“, John Wiley & Sons, 4. Ed. New York (2003)
- J.E. March: „Polymer Data Handbook“, Oxford University Press, (1999)
- D.W. van Krevelen: „Properties of Polymers“, Elsevier, (1990)

IV.2 Experimentelles

Die Durchführung der Versuche darf nur nach erfolgter Sicherheitsbelehrung durchgeführt werden. Das Tragen geeigneter Schutzkleidung ist selbstverständlich Voraussetzung. Die Laborordnung und die Sicherheitsvorschriften sind hierbei unbedingt zu beachten.

IV.2.1 Einwaagen und Laborprotokoll

Grundsätzlich sind sämtliche Einwaagen und Prozessführungen (z.B. Reinigung der Monomere, Dauer und Temperatur der Reaktionsführung, bei verschiedenen Temperaturstufen zusätzlich die Zeiten der Temperaturänderung) in einem handschriftlichen Laborprotokoll zu notieren.

Grundsätzlich werden **alle Zugaben gewogen**, auch **volumenkontrollierte Zugaben mittels Pipetten** werden mit Hilfe **der Waage nachkontrolliert**, da dies die deutlich genauere Methode darstellt. Die Genauigkeit der Waage hängt jedoch von dem Gesamtgewicht ab, das auf der Waage steht. Die ideale Einwaage enthält daher das Leergewicht des Gefäßes und die Gesamtgewichte nach Zugabe der einzelnen Stoffe. Die **minimal notwendige Einwaage** (bei Verwenden der Tara-Funktion der Waage, ist etwas ungenauer durch mehrmaliges Trieren, ermöglicht aber noch eine Fehlerrechnung) enthält dann das **Leergewicht des Gefäßes, die Reihenfolge der Einwaage und die Einzeleinwaagen der Edukte**. Hierbei sollten prinzipiell kleinere Mengen zuerst eingewogen werden.

Evtl. auftretende Besonderheiten (z.B. kein Niederschlag beim Ausfällen) sind ebenfalls im Laborprotokoll zu notieren, sollten aber auch direkt mit dem betreuenden Assistenten besprochen werden. **Die abzugebenden Versuchsprotokolle müssen selbstverständlich ebenfalls die vollständigen Einwaagen enthalten.**

IV.2.2 Durchführung von Polymerisationsreaktionen

Die Aufgabenstellungen und die experimentelle Durchführung der einzelnen Versuche werden im Abschnitt 3 (praktischen Teil) beschrieben. Grundsätzlich müssen folgende Gesichtspunkte besonders beachtet werden:

IV.2.2.1 Monomere

Alle zur Synthese von Polymeren eingesetzten Monomere müssen sehr rein sein. Die zur Polymerisation verwendeten Monomere (Styrol, α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, Methacrylsäure) werden vom Hersteller mit Stabilisatoren = Polymerisations-Inhibitoren (z.B. 0,1-1% Hydrochinon, 4-tert-Butylbrenzkatechin u.a.) versetzt, um eine unerwünschte, vorzeitige Polymerisation während der Lagerung und des Transports zu verhindern.

Vor der Polymerisation müssen diese Monomere durch eine **Vakuumdestillation** vom Inhibitor befreit, d.h. **entstabilisiert** werden. Die Destillation ist langsam unter Verwendung einer Siedekapillare und einer Füllkörperkolonne durchzuführen. Als Wärmequelle verwendet man ein Wasserbad oder einen Heizpilz (Schutzbrille nicht vergessen!).

Bei leichtflüchtigen Monomeren (z.B. Methylmethacrylat) muss die Vorlage mit Eiswasser gekühlt werden. Man destilliere jeweils nur soviel Monomer, was man für den entsprechenden Versuch braucht. Die destillierten Monomere müssen bis zu ihrer Weiterverarbeitung lichtgeschützt und kühl (am besten im Kühlschrank) aufbewahrt werden.

Reste von destillierten Monomeren dürfen nicht in die Vorratsgefäße für stabilisierte Monomere zurückgegeben werden (Verringerung der Haltbarkeit!); Monomerreste werden zusammen mit Lösungsmittelabfällen in den bereitgestellten Behältern gesammelt und entsorgt.

IV.2.2.2 Initiatoren

Die zum Starten radikalischer Polymerisationen verwendeten Initiatoren (AIBN: α,α' -Azo-isobutyronitril, Dibenzoylperoxid, TBPEH: t-Butyl-per-ethylenhexanoat, $K_2S_2O_8$) sind thermisch labile Verbindungen, die sich in unverdünntem Zustand schon bei 40-50°C explosionsartig zersetzen können. **Initiatoren** daher vor **Wärme und Sonnenlicht** schützen! Beim Arbeiten mit Azo-Verbindungen und Peroxiden stets Schutzbrille tragen!

IV.2.2.3 Inertgasatmosphäre

Der Sauerstoff der Luft übt durch den Biradikal-Charakter des O_2 -Moleküls bei radikalischen Polymerisationen eine starke Inhibitorwirkung aus (Desaktivierung von Radikalen). Kleine Sauerstoffmengen im System können bereits zu unbestimmt langen Inkubationszeiten oder gar zur völligen Verhinderung einer radikalischen Polymerisation führen. Es ist daher verständlich, dass man eine radikalische Polymerisation stets unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff, d.h. unter Stickstoff oder Argon oder in Vakuum durchführen muss. Besonders wichtig ist dies bei kinetischen Untersuchungen (Versuche: "Substanz"- und "Lösungs-Polymerisation", „Kettenübertragung“), die durch die Anwesenheit von undefinierten Sauerstoffmengen zu falschen nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen (die stationäre Radikalkonzentration liegt unter den üblichen Polymerisationsbedingungen in der Größenordnung von 10^{-8} Mol dm^{-3} !).

IV.2.2.4 Polymerisationstemperatur und -Dauer

Um bei den verschiedenen Polyreaktionen die jeweils erwünschten Umsätze zu erzielen, sind die angegebenen Reaktionstemperaturen und -Dauer genau einzuhalten. Die Kontrolle der Temperatur sollte sinnvollerweise im Reaktionsgefäß und nicht im Wasserbad erfolgen.

Es sollte ebenso selbstverständlich sein, dass die Umsätze aus der Masse des erhaltenen Polymers und der Masse des zur Polymerisation tatsächlich eingesetzten Monomers (unter Berücksichtigung aller Edukte) bzw. bei Entnahme von Proben aus dessen bekanntem Bruchteil berechnet werden.

IV.2.2.5 Isolierung der Polymerproben

Die auf verschiedenem Weg hergestellten Polymerproben werden in den meisten Fällen durch eine Fällung isoliert.

Bei der **Fällung** wird die Lösung des Polymers langsam, unter Rühren zu einem - im Becherglas vorgelegten - großen Überschuss eines Nichtlösers (= Fällungsmittels "FM") gegeben (nicht umgekehrt!). Die Polymerlösung kann bei der Polymerisation direkt anfallen (Beispiel: "Lösungs-Polymerisation") oder durch homogene Vermischung eines Monomer-Polymergemisches mit einem indifferenten Lösungsmittel ("LM") hergestellt werden (Beispiel: "Substanz-Polymerisation"). Die angegebenen Mengen für LM und FM sind stets einzuhalten.

Das **Waschen** des flockig, faserig oder pulverig ausgefallenen Polymers erfolgt - nach Abdekantieren der zuerst anfallenden Mutterlauge (= Monomer / LM / FM -Gemisch) - im selben Becherglas durch wiederholtes Zugeben von reinem FM, Umrühren, Absetzenlassen und Abdekantieren der Waschflüssigkeit (insgesamt drei mal). Erst nach dem letzten "Waschgang" wird

abfiltriert. Bei sich schlecht absetzenden Niederschlägen trennt man diese schneller (auch bei den einzelnen Waschgängen) durch Zentrifugieren ab. Das immer noch weit verbreitete Waschen von Niederschlägen auf einer Fritte oder Nutsche hat bei gefällten Polymeren eine nur geringe Reinigungswirkung. Oft klumpen dann die Niederschläge zu kompakten, gel- bzw. glasartigen Massen zusammen, die sich nur sehr langsam trocknen lassen.

Beim **Trocknen** der abfiltrierten Polymerproben im Vakuumtrockenschrank sollte stets ein schwacher Luftstrom durch den Schrank gesaugt werden. Dies erreicht man, indem man nach Evakuierung des Trockenschrankes bei weiterlaufender Vakuumpumpe das Belüftungsventil des Trockenschrankes ganz wenig öffnet. Durch diese Maßnahme wird die Trocknungszeit trotz der etwas geringeren stationären Unterdrucke im Schrank deutlich verkürzt.

IV.3 Versuchsprotokolle

Zunächst soll ein Versuchsprotokoll natürlich die grundlegenden Informationen über das Praktikum und die Durchführenden enthalten:

- **Benennung des Praktikums** (Polymer-Grundpraktikum) und des entsprechenden Versuches (siehe einzelne Versuchsvorschriften!).
- **Namen** der den Versuch durchführenden Praktikanten und das Semester (SS/WS.). Der Name des Autors des Protokolls sollte besonders gekennzeichnet sein.
- **Datum** (sowohl der Versuchsdurchführung als auch der Erstellung des Protokolls und der Durchführung evtl. Korrekturen)

Danach sollte in einer

- **Einleitung**

zunächst eine **kurze Vorstellung (ca 1-2 Seiten) des Versuches** (z.B. was für eine Polymerisations- oder Charakterisierungsmethode wird verwendet, Abgrenzung und Vorteile gegenüber anderen Polymerisations- oder Charakterisierungsmethoden) gegeben werden. Bei Charakterisierungsmethoden sollten auch die Möglichkeiten der Methode diskutiert werden (typische Anwendungen und Problemstellungen), bei Polymerisationsmethoden ist dann noch auf die technische Bedeutung (Massenpolymer (Commodity), Technische Polymere oder Spezialpolymer) und üblicherweise mit dieser Methode technisch hergestellte Produkte einzugehen.

Dann sollte in einer

- **Experimentellen Durchführung**

kurz die Durchführung des Versuches beschrieben werden. Da dies in der Aufgabenstellung ausführlich beschrieben ist, kann dieser Abschnitt **sehr kurz** sein, evtl. auftretende Besonderheiten (schlechtes Abtrennung trotz Zentrifugation, Änderung von Reaktionszeiten nach Absprache mit der Praktikumsleitung oder ähnliches) sollen jedoch auf jeden Fall hier erwähnt werden. Dieser Abschnitt soll selbstverständlich keine Einwaagen enthalten.

Die **Auswertung** soll entsprechend der Aufgabenstellung wiedergegeben werden, also folgendes enthalten:

- Die **vollständige Einwaage** in übersichtlicher Form (Tabelle, normalerweise bei der jeweiligen Aufgabe oder zusammengefasst in einem eigenen Kapitel)
- Zu **jeder Teilaufgabe** jeweils in einem eigenen Abschnitt die Aufgabenstellung, die verwendeten Gleichungen und Parameter (Formeln und Konstanten am besten an der Stelle ihrer Verwendung). Benennung bzw. Definition verwendeter Größen mit Angabe der Dimensionen und die durchgeführte Auswertung.
- Graphische **Darstellungen** sind vollständig (inkl. Dimensionen) zu beschriften. Handelt es sich um keine direkten Messwerte, sondern eigene Umrechnungen/Berechnungen, so ist zusätzlich auch eine Wertetabelle mit den in der Graphik verwendeten Werte erforderlich.
- Sämtliche zur Rechnung verwendete Größen (Temperatur, Dichte, Molgewicht Edukte, etc.) sind selbstverständlicherweise im Protokoll zu vermerken, am besten an der Stelle ihrer Verwendung.

Auf jeden Fall enthalten sein muss eine **Diskussion der Ergebnisse**. Diese ist am besten bei der jeweiligen Teilaufgabe durchzuführen. Insbesondere soll dabei auf den **Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Voraussagen der Theorie** eingegangen werden. Weichen die **Ergebnisse von den Vorhersagen der Theorie** ab, so sollte man auch **zugrundeliegende Annahmen der Theorie** (z.B. Vereinfachungen in der Idealkinetik) und **deren Gültigkeit** im vorliegenden Experiment diskutieren.

Den Abschluss bildet die Beantwortung **evtl. Zusatzfragen** (siehe Aufgabenstellung) sowie eine **qualitative Betrachtung der möglichen Fehlerquellen**.

Selbstverständlich enthält ein Protokoll Angaben zur verwendeten **Literatur** (Praktikumsskript, Lehrbücher, Veröffentlichungen in Fachzeitschriften). Die Abgabe sollte, wenn möglich, in digitaler Form (Word/Excel, Postscript, Adobe pdf-Format oder ähnliches) per Email oder USB-Stick erfolgen.

Bei genauer Beachtung der in den einzelnen Versuchsbeschreibungen gemachten Angaben und Bemerkungen sowie der oben unter "Experimentelles" diskutierten besonderen Gesichtspunkte führen alle Versuche des Polymergrundpraktikums zu sinnvollen Ergebnissen. Nicht gelungene Versuche müssen nach Rücksprache mit dem Assistenten wiederholt werden.

V Beschreibung der einzelnen Versuche

V.1 Substanz-Polymerisation

Aufgabenstellung

1. Polymerisation von Styrol in Substanz bei 60°C (5 Proben) mit vier verschiedenen Initiatorkonzentrationen für jeweils 4h Polymerisationsdauer.
2. Bestimmung des Umsatzes U (in%) unter Berücksichtigung aller Edukte.
3. Bestimmung des Viskositätsmittels des Polymerisationsgrades $P_n^{\text{int}} = M_n^{\text{int}} / M_{\text{Mon}}$ für alle 5 Proben.

Diskutieren Sie den Unterschied der beiden Proben P1 in Molgewicht und Umsatz. Verwenden Sie danach immer den Mittelwert der beiden Proben!

Diskutieren Sie den Fehler der Viskosimetrie (Messung und Eichung)

Messung: Geben Sie die Messvorschrift an und machen sie eine Fehlerschätzung durch Modellrechnung (+0.1 sec für P1).

Eichung: Diskutieren sie alle Bedingungen (technische und das Polymer betreffende), die für die Mark-Houwink-Parameter wichtig sind. Für PS in THF und Toluol gibt es sehr gute MHS-Parameter (auf welche Eigenschaften wirken die sich bei den MHS-Parametern angebenen Größen wie T-Polymerisation und Umsatz aus?

Wie gut ist die Methode, wenn nur wenige Parameter zur Verfügung stehen und somit nicht auf Feinheiten wie T-Polymerisation oder Umsatz Rücksicht genommen werden kann?

4. Umsatz-Zeit-Diagramm:
Regression der Umsatz -Zeit - Wertepaare für t = 0h [U = 0%] und t = 4h mit Hilfe der integrierten Umsatz-Geschwindigkeit-Gleichung $U = 100 [1 - \exp (- p t)]$, wobei $p = 3.600 k_w (2 f k_z [I]_0 / k_{ab})^{1/2}$ ein kinetischer Anpassungsparameter ist.
Darstellung der experimentellen Werten gemeinsam mit den theoretischen Kurven (berechnet mit der obigen Umsatz-Geschwindigkeit-Gleichung) in einem Diagramm U gegen t, die Zeitachse bis ca 20h und Diskussion dieses Diagramms (Reaktionszeit für hohe Umsätze, Idealkinetik)
Ausschnitt des Diagramms (0-5h) mit Umsatzkurven und Experimentellen Werten sowie linearen Verhalten (Linie von 0 zu experimentellem Wert), Diskussion dieses Bereiches bzgl. der Idealkinetik)
5. Geschwindigkeiten und Radikaleffizienz:
Nach Ableitung der U - t - Gleichung nach t Berechnung der Anfangs-Polymerisationsgeschwindigkeiten $v_{\text{Br}}^{\text{U},0}$ für t = 0 in %Umsatz / Stunde für alle Proben.
Umrechnung der experimentell über den Umsatz bestimmten Geschwindigkeiten in die kinetisch relevante Einheit: $\text{Mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ($= v_{\text{Br,exp}}^0$) nach

$$v_{\text{Br,exp}}^0 = v_{\text{Br}}^{\text{U},0} [\rho_{\text{Mon}} / (M_{\text{mon}} 360)]$$

wobei $\rho_{\text{Mon}} = 0,87 \text{ g/cm}^3$ die Dichte des monomeren Styrols bei der Polymerisationstemperatur ist.

Berechnung der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten $v_{\text{Br,ber}}^0$ für f = 1 aus $[M]_0$, $[I]_0$ mit den Geschwindigkeitskonstanten

$$k_z = 1,24 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1},$$

$$k_w = 1,76 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$k_{ab} = 7,20 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Für die Anfangskonzentrationen an Monomer und Initiator (jeweils in Mol dm^{-3}) wird näherungsweise das Volumen des Styrols bei 60 °C als Gesamtvolumen verwendet. Aus

den erhaltenen Werten für $v_{\text{Br,exp}}^0$ und $v_{\text{Br,ber}}^0$ sind die Radikalausbeuten f für alle Polymerisationsansätze zu berechnen.

6. Umrechnung der P_n^{int} -Werte in die integralen Zahlenmittel P_n^{int} : Unter Annahme einer Schulz-Flory-Verteilung für alle Polymerisate (Dispersität = $P_w/P_n = 2$) und mit dem Mark-Houwink-Exponenten von 0,69 erhält man die Zahlenmittel des Polymerisationsgrades aus den entsprechenden Viskositätsmittel nach $P_n^{\text{int}} = P_n^{\text{int}}/1.86$ (siehe „Polymolecularity Corrections Factors“ in I. Brandrup / E.H. Immergut: Polymer Handbook 3. Ed., John Wiley 1989, VII/149).

Da unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen der Einfluss der abnehmenden Monomerkonzentration auf den Polymerisationsgrad durch die gleichzeitige Abnahme der Initiatorkonzentration nahezu aufgehoben wird, können die momentanen Zahlenmittel für den Anfangszustand in guter Näherung mit den integralen Werten gleichgesetzt werden, d.h. $P_n^0 \approx P_n^{\text{int}}$ (nur wenn $[I] = [I]_0 = \text{konstant}$ ist, erfolgt die Berechnung der momentanen Zahlenmittel P_n^0 für den Anfangszustand der Polymerisation aus den P_n^{int} -Werten und den jeweiligen Umsätzen, wie es unter „Polymerisationsgrad“ und bei H.Gerrens: „Reaktionstechnik der Polyreaktionen“ in E. Fitzer und W. Fritz: „Technische Chemie“, Springer-Verlag, Berlin 1975, Seite 501 beschrieben ist).

7. Berechnung der hydrodynamischen Molekülradien R_h aller Proben aus M_w^{int} und $[\eta]$

$$\text{nach } R_h = \sqrt[3]{\frac{3M_w^{\text{int}}[\eta]}{10\pi N_A}} \quad (N_A = \text{Avogadro-Zahl, } R_h \text{ in nm}).$$

Dieser Radius beruht auf der Grenzviskosität, also auf Viskositätsmessungen. Wie ist der hydrodynamische Radius eines Polymerknäuls in der Viskosität definiert (als Satz und die zugrundeliegende Gleichung und deren Annahmen). Bitte fertigen Sie eine Skizze mit einem Polymerknäul, dem Außenradius und dem hydrodynamischen Radius an.

8. Auftragung (mit Wertetabelle) von $v_{\text{Br,exp}}^0$ gegen $\sqrt{[I]_0}$ mit linearer Regression.
Sämtliche Auftragungen bitte mit dem Mittelwert der beiden Proben P1.1 und P1.2 durchführen! Welche Information enthält der Achsenabschnitt der Auftragung ?
9. Auftragung (mit Wertetabelle) von P_n^0 , Bestimmung der Übertragungskonstante des Styrols $C_{\text{Ü,M}}$ sowie der Kopplungskonstante k .
Tragen sie in einem Diagramm $1/P_n^0$ zum einen gegen $\sqrt{[I]_0}$, zum anderen gegen $\sqrt{f \cdot [I]_0}$ auf und berechnen sie aus beiden Regressionsgeraden $C_{\text{Ü,M}}$ und die Radikaleffizienz f .
Vergleichen Sie die beiden Regression auf ihre jeweiligen Vorteile und ihre experimentellen Daten auf Übereinstimmung mit der Idealkinetik.
Übertragungskonstante mit Literaturwert vergleichen, Genauigkeit der Auftragung in Diskussion einbeziehen.
Was sind mögliche Wertebereiche für die Kopplungskonstante, welcher Wert ist bei den verwendeten Reaktionsbedingungen zu erwarten und wie kann man sie beeinflussen?
Übertragung allgemein: Welche Arten der Übertragung gibt es? Was bewirken alle Arten der Übertragung? Welche besondere Eigenschaft haben die Übertragung zum Polymer bzw. die zum Monomer darüber hinaus?

Die Messwerte und die daraus berechneten Ergebnisse sind übersichtlich in Tabellenform zusammenzufassen. Selbstverständlich sollte eine Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zu Theorie und Literaturwerten bei den jeweiligen Aufgaben enthalten sein.

Polymerisation

In vier Erlenmeyer-Kolben werden vier verschiedene Konzentrationen an Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) und anschließend entstabilisiertes Styrol (Sdp. 46°C/27mbar) gegeben (**bitte alle Zugaben, auch die Zugaben mittels Pipette, wiegen**).

<i>Probe</i>	<i>AIBN</i>	<i>Styrol</i>	<i>ml in Reagenzglas</i>	<i>Reaktionszeit</i>	<i>Lösen in Cyclohexanon</i>	<i>Fällen in Methanol</i>
P1	25 mg	10 ml	2 * 5ml	5 h	20 ml	200 ml
P2	100 mg	10 ml	3 ml	4 h	15 ml	150 ml
P3	250 mg	10 ml	3 ml	2.5 h	15 ml	150 ml
P4	450 mg	10 ml	3 ml	2 h	15 ml	150 ml

Die Lösungen werden solange umgeschwenkt, bis sich das AIBN aufgelöst hat.

Die Polymerisationen werden in **5** Reagenzgläsern mit Schliffhals durchgeführt. Von **P1** werden **2** Reagenzgläser gefüllt, von **P2-P4 jeweils ein** Reagenzglas (**Mengen siehe Tabelle, leere + gefüllte Reagenzgläser wiegen !**). Die gefüllten Reagenzgläser werden mit einem Schliffkern mit Einwegehahn verschlossen und die Schliffverbindung durch eine Klammer gesichert.

Um die Luft aus den Reagenzgläsern zu entfernen, verbindet man das offene Rohr des Einwegehahnes über einen Vakuumschlauch mit einem Dreiwegehahn (Karlsruher Hahn), dessen noch freie Anschlüsse mit einem mit Inertgas (N₂ oder Argon) gefüllten Ballon bzw. mit der Vakuumpumpe verbunden werden. Vor dem Auffüllen des Ballons muss der Verbindungsschlauch zur Gasflasche reichlich mit Inertgas durchgespült werden! Nun werden die Reagenzgläser je 5 x nacheinander abwechselnd kurz evakuiert und mit Inertgas (aus dem Ballon) belüftet. Nach dem letzten Belüften wird der Dreiwegehahn samt Schlauch von dem Reagenzglas entfernt.

Zur Polymerisation werden die Reagenzgläser in einem Wasserbad bei 60 °C gehalten (**Zeiten siehe Tabelle**), dann rasch in Eiswasser abgekühlt. Der Inhalt jedes Reagenzglases wird in je nach Ansatzgröße mit verschiedener Menge Cyclohexanon quantitativ gelöst (**Menge siehe Tabelle, ca. 3 ml zum Nachspülen aufheben!**) und aus einem Tropftrichter unter Rühren (Magnetrührer) tropfenweise in Methanol (**Mengen siehe Tabelle**) gegeben. Die ausgefallenen Polystyrol-Proben werden 3 x mit je 40 ml Methanol gewaschen und durch Glasfiltertiegel (D4, **vorher leer gewogen**) filtriert. Bei sich schlecht absetzenden Niederschlägen trennt man diese schneller (auch nach den einzelnen Waschgängen) durch Zentrifugieren ab. Nach dem Trockensaugen werden die Proben bei 50 °C in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (Kontrolle mit der Analysenwaage) getrocknet.

Zum Lösen, Ausfällen, Waschen und Trocknen der Polystyrolproben die "Allgemeinen Hinweise ..." beachten! Cyclohexanon-Methanol-Mischungen und Methanol-Waschlaugen werden zusammen in einem entsprechend gekennzeichneten Kanister gesammelt und wiederaufbereitet.

Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Polymerisationsgeschwindigkeit (in % Umsatz pro Stunde) wird aus der Masse des jeweils erhaltenen Polystyrols und des zur Polymerisation eingesetzten monomeren Styrols unter Berücksichtigung sämtlicher Edukte über den Umsatz berechnet.

Polymerisationsgrad

Die Polymerisationsgrade P_n^{int} der einzelnen Proben werden über viskosimetrische Molmassenbestimmungen ermittelt (siehe "Allgemeine Hinweise..."). Die $[\eta]$ -Werte werden aus "Einpunktmessungen" mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Lösungsmittel: Toluol, Temp. = 25°C, Polymerkonzentration : $c_p = 3 \cdot 10^{-3}$ g/ml

genaue Einwaage (auch Toluol) wichtig

[III.3.2.1 Viskosimetrische Molmassen...]

Für Polystyrol in Toluol bei 25°C findet man im Polymer Handbook viele Werte:

Sorgfältige Auswahl aller geeigneten Werte (nach typischen Angaben im

Handbook: M_w oder ≈ 100.000 , T klein, Umsatz klein) und Mittelung ergibt sich:

$K_\eta = 17,0 \cdot 10^{-3}$ ml/g und $a_\eta = 0,69$

Bemerkung

Das als Polymerisationsinitiator verwendete AIBN (Azobisisobutyronitril: $\text{NC-C(CH}_3)_2\text{-N = N-C(CH}_3)_2\text{-CN}$) ist eine aliphatische Azo-Verbindung, die sich u.U. schon bei 40-50 °C explosionsartig zersetzen kann. Die Substanz daher vor Wärme und Sonnenlicht schützen! Schutzbrille tragen!

V.2 Kettenübertragung (Regler)

Aufgabenstellung:

1. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester (MMA) bei verschiedenen Konzentrationen (Konz. in Mol%) an n-Dodecylmercaptan (Regler).
2. Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeiten (ausgedrückt in % Umsatz / h) für alle Proben.
3. Berechnung von M_n und P_n aus der Viskosimetrie.
4. Berechnung von P_N , Bestimmung der hydrodynamischen Radien.
5. Grafische Bestimmung (mit Wertetabelle) der Übertragungskonstante des n-Dodecylmercaptans.
6. Auftragung (mit Wertetabelle) der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen das Verhältnis $[\text{Regler}]/[M]$.

Die Regler- und die Monomerkonzentrationen werden hier in Mol% berechnet, da diese Konzentrationsangabe von der Polymerisationstemperatur unabhängig ist. Aus ähnlichen Gründen wird die Polymerisationsgeschwindigkeit in % Umsatz / h (anstatt in $\text{Mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) berechnet. Die Messwerte und die aus ihnen berechneten Ergebnisse sollen übersichtlich in Tabellenform zusammengefasst werden. Auch bei diesem Versuch sollen die experimentellen Ergebnisse selbstverständlich wieder mit den Vorhersagen der Theorie verglichen werden und evtl. Abweichungen diskutiert werden.

Polymerisation

Zur Bereitung der Polymerisationsansätze werden fünf 100 ml Erlenmeyerkolben verwendet. Der erste Ansatz (P1) enthält keinen Regler und dient als Vergleichsprobe. In die weiteren 4 Erlenmeyerkolben werden verschiedene Mengen n-Dodecylmercaptan als Regler eingewogen (P2= 0,0355 g (0,1 Mol%), P3= 0,177 g (0,5 Mol%), P4= 0,355 g (1,0 Mol%) und P5=0,543 g (1,5 Mol%)). Zur Dosierung des Mercaptans beim Einwiegen verwendet man am besten eine feine Injektionsspritze; Überschüssige Flüssigkeitsmengen können mit Hilfe von schmalen und spitz zugeschnittenen Filterpapierstreifen aufgesaugt werden, wodurch das Einwiegen solcher kleiner Flüssigkeitsmengen erleichtert wird.

Anschließend werden in die 5 Erlenmeyerkolben je 17,5 g (117 mMol) entstabilisiertes MMA (Sdp. 38°C / 100mbar) und 17,5 mg (0,1 Gew.%) Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) gegeben. Die Kolben werden verschlossen und so lange umgeschwenkt, bis sich alles AIBN aufgelöst hat. Um eine frühzeitige Polymerisation zu vermeiden, müssen die fertigen Lösungen - falls man die Polymerisation nicht anschließend starten kann - bis zu ihrer Weiterverarbeitung lichtgeschützt und kühl (am besten im Kühlschrank) aufbewahrt werden.

Die Polymerisationen werden in Reagenzgläsern mit Schliffhals (aus Duranglas) durchgeführt. Von den fünf Lösungen werden je 10 ml entnommen und in die saubere Reagenzgläser eingefüllt. Die gefüllten Gläser werden nochmals gewogen, mit je einem Schliffkern mit Einwegehahn verschlossen und die Schliffverbindungen mit Klammern gesichert. Um die Luft aus den Reagenzgläsern zu entfernen, verbindet man das offene Rohr des Einwegehahnes über ein kurzes Stück Vakuumschlauch mit einem Karlsruher-Hahn (Dreiwegehahn), dessen noch freie Anschlüsse mit einem mit Inertgas (N_2 oder Argon) gefüllten Ballon bzw. mit der Vakuumpumpe verbunden werden. Vor dem Auffüllen des Ballons muß der Verbindungsschlauch zur Gasfla-

sche reichlich mit Inertgas durchgespült werden! Nun werden die Reagenzgläser je 5 x nacheinander abwechselnd kurz evakuiert und mit Inertgas (aus dem Ballon) belüftet. Nach dem letzten Belüften werden die Einwegehähne geschlossen und der Dreiwegehahn mit Vakuumschlauch von den Reagenzgläsern entfernt.

Zur Polymerisation stellt man die Gläser (in einer Messinghalterung) in ein Wasserbad von 50 °C. Nach 2,5 Stunden nimmt man die Vergleichsprobe, nach insgesamt 3 Stunden die anderen 4 Proben aus dem Bad heraus und kühlt sie jeweils rasch in Eiswasser ab. Der Inhalt jedes Reagenzglases wird in 25 ml Cyclohexanon quantitativ gelöst (mit 3 - 5 ml Cyclohexanon nachspülen!) und aus einem Tropftrichter unter Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur tropfenweise in 300 ml Methanol gegeben. Das ausgefallene Polymethylmethacrylat (PMMA) wird 3 x mit je 50 ml Methanol gewaschen und durch Glasfiliertiegel (D4, **vorher leer wiegen**) filtriert. Bei sich schlecht absetzenden Niederschlägen trennt man diese schneller (auch nach den einzelnen Waschgängen) durch Zentrifugieren ab. Die Proben werden bei 50 °C in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Kontrolle mit Analysenwaage!).

Zum Lösen, Ausfällen, Waschen und Trocknen der PMMA-Proben die "Allgemeinen Hinweise ..." beachten. Cyclohexanon-Methanol-Mischungen und Methanol-Waschlaugen werden zusammen in einem entsprechend gekennzeichneten Kanister gesammelt und wiederaufbereitet.

Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Polymerisationsgeschwindigkeiten (in % Umsatz pro Stunde) werden jeweils aus der Masse des erhaltenen PMMA und des zur Polymerisation eingesetzten monomeren MMA unter Berücksichtigung sämtlicher Edukte über den Umsatz berechnet.

Polymerisationsgrad

Die Polymerisationsgrade der einzelnen Proben werden über viskosimetrische Molmassenbestimmungen ermittelt (siehe "Allgemeine Hinweise ..."). Die $[\eta]$ -Werte werden aus "Einpunktmessungen" mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Lösungsmittel: Toluol, Temp.: 25°C, Polymerkonz. : $c_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ g/ml

genaue Einwaage von Toluol + Polymer wichtig

siehe [III.3.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung]

Für PMMA in Toluol bei 25°C ist $K_\eta = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ml/g und $a_\eta = 0,73$

Übertragungskonstante

Die Übertragungskonstante wird aus der Auftragung von $1/P_n$ gegen $[\text{Regler}]/[M]$ (Konzentrationen in Mol% !) graphisch bestimmt, wobei $P_n \approx P_\eta / 1,875$ ist.

Bemerkung

Das als Polymerisationsinitiator verwendete AIBN ist eine aliphatische Azo-Verbindung, die sich u.U. schon bei 40-50°C explosionsartig zersetzen kann. Die Substanz daher vor Wärme und Sonnenlicht schützen! Schutzbrille tragen!

V.3 Geleffekt; Dilatometrie

Aufgabenstellung

Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) in Toluol bei 50°C im Dilatometer unter Anleitung des Assistenten.

1. Auftragung des Meniskusstands für die ersten ca. 30min und Bestimmung des Zeitpunkts des Reaktionsstartes und des Meniskusstands beim Reaktionsstart durch den Schnittpunkt zweier Ausgleichsgeraden.
2. Berechnung der Umsätze (in %) und Beschreibung durch die empirische $U(t)$ - Gleichung. Auftragung der berechneten experimentellen Umsätze und der empirischen Beschreibung gegen die Zeit [min] bis zum Abbruch der Polymerisation. [evtl. muss der Exponent in der empirischen Gleichung (0.03) leicht variiert werden.]
3. Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeiten in [% / Min] durch Ableiten der angepassten Umsatz-Zeit-Beziehung nach der Zeit und Auftragung gegen die Zeit. Führen Sie diese Auftragung bitte normal und mit logarithmierter Y-Achse durch, da das Verhalten zu Beginn nicht in jeder Darstellung gut sichtbar ist.
4. Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit aus der empirischen Formel, Umrechnung in die Einheit [$\text{Mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$] Berechnung des Radikalausbeutefaktors aus dieser Anfangsgeschwindigkeit.

Fragen

- a. Diskutieren Sie den Verlauf der Geschwindigkeit, vor allem zu Beginn, und vergleichen Sie ihn mit den Erwartungen der Theorie.

Das Dilatometer

Das bei diesem Polymerisationsversuch verwendete Dilatometer besteht u.a. aus einem Reaktionsgefäß 1 (siehe Abb.: „Schematische Darstellung des Dilatometers“), das mit einer kalibrierten Kapillare 2 verbunden ist. Die während der Polymerisation eintretende Volumenkontraktion lässt sich durch Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus in dem graduierten Kapillarrohr beobachten. Für die Untersuchung der Polymerisationskinetik bis zu niedrigen Umsätzen werden oft Dilatometer verwendet, die nur mit dem flüssigen Monomeren oder der Monomerlösung mit den vorgesehenen Zusätzen (Initiator, Regler u.a.) gefüllt sind. Befindet sich jedoch das Monomer selbst in der Kapillare, so kann man die Verschiebung des Meniskus nur bis zu kleineren Umsätzen ($< 5 - 10\%$) beobachten, da durch die allmähliche Viskositätserhöhung die Bewegung der Flüssigkeit in der Kapillare immer mehr erschwert wird und dadurch die Zeitabhängigkeit der Volumenkontraktion nicht mehr exakt erfasst werden kann. Um die Polymerisation bis zu höheren Umsätzen verfolgen zu können, wird die Kapillare mit einer polymerisationsindifferenten Flüssigkeit gefüllt.

Als Kapillarflüssigkeit (auch „Sperrflüssigkeit“) kann allgemein Quecksilber, Glycerin, Silikonöl oder eine wässrige Salzlösung verwendet werden. Die Sperrflüssigkeit muss natürlich gegenüber dem Reaktionsgemisch chemisch inert und nicht mischbar sein. Durch Variation des Kapillardurchmessers und des Volumens des Reaktionsgefäßes lässt sich der Umsatz und die Polymerisationsgeschwindigkeit recht genau bestimmen. Bei diesem Polymerisationsversuch wird ein 40 gew% -ige NaBr-Lösung als Sperrflüssigkeit verwendet.

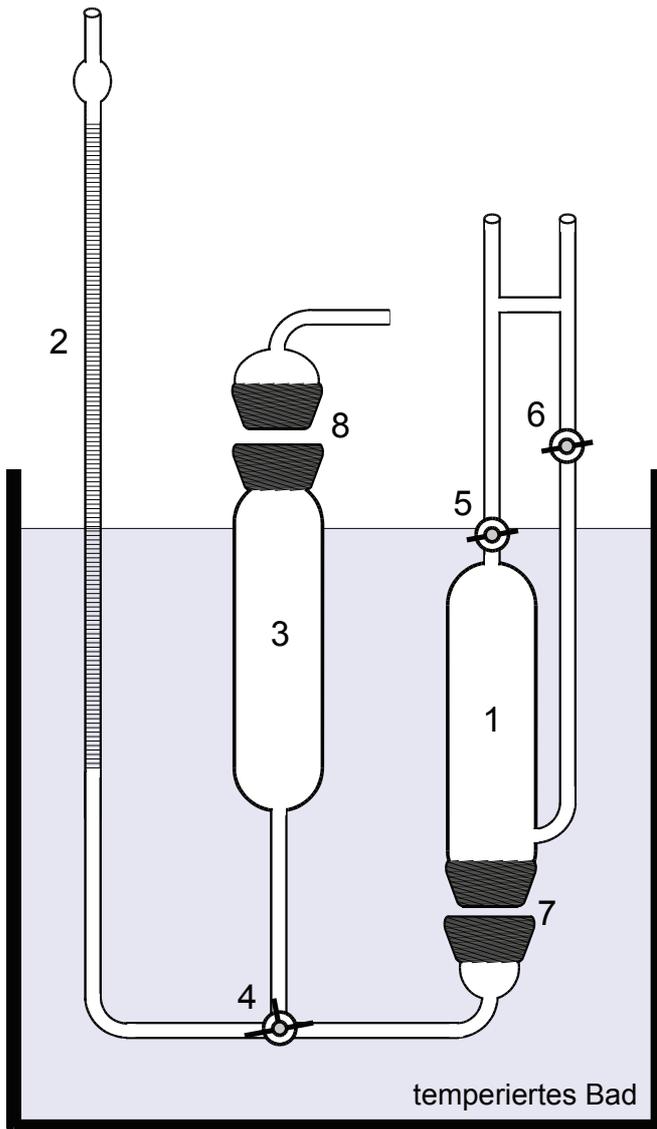


Abb.110

Schematische Darstellung des Dilatometers:

- 1= Reaktionsgefäß,
- 2=graduierte Kapillare,
- 3=Vorratsgefäß für Sperrflüssigkeit,
- 4= Dreiwegehahn,
- 5+6=Absperrhähne,
- 7+8=Schliffverbindungen.

Durchführung der Versuche

In einen 50 ml - Erlenmeyerkolben werden 0.51 g ($2,36 \cdot 10^{-3}$ Mol) t-butyl-per-2-ethyl-hexanoat (TBPEH) als Radikalstarter und 22,5 g frisch destilliertes Methylmethacrylat (MMA, $K_p = 38 \text{ °C} / 100 \text{ mbar}$) + 2,5 g Toluol eingewogen. Bei diesem Polymerisationsversuch wird eine 40 gew. %-ige NaBr-Lösung als Sperrflüssigkeit verwendet.

Nach Auflösung des Initiators wird der verschlossene Erlenmeyerkolben gewogen und der Polymerisationsansatz bis zum Versuchsbeginn im Kühlschrank aufbewahrt. Zuerst schaltet man den Thermostaten (Wasserbad) an und stellt die Polymerisationstemperatur (50 °C) ein (siehe schematische Darstellung des Dilatometers).

Vorbereitung der dilatometrischen Messung:

Die einzelnen Arbeitsgänge werden nachfolgend in Kurzform beschrieben (siehe dazu schematische Darstellung des Dilatometers). Da die Apparatur nicht ganz einfach zu bedienen ist, sollte vor Beginn der Praktikumsassistent zu Rate gezogen werden.

1. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen und Vorratsgefäß 3 bis knapp unter den Hals mit Sperrflüssigkeit (NaBr-Lösung) füllen.
2. Schliffkern 8 leicht einfetten, Reaktionsgefäß 1 in Schliffhülse 8 setzen, Schliffverbindung 8 mit Stahlfedern sichern und Reaktionsgefäß an das Gestell des Dilatometers klammern.
3. Absperrhähne 5 und 6 öffnen.
4. Dreiwegehahn 4 **langsam** in Position  drehen und Sperrflüssigkeit aus dem Vorratsgefäß 3 in das Reaktionsgefäß 1 ablassen, bis der Flüssigkeitsmeniskus einige mm über dem seitlichen Ansatzrohr des Reaktionsgefäßes steht.
5. Absperrhahn 5 schließen.
6. Schliffkern 7 aufsetzen, Sperrflüssigkeit mit einem Handgebläse vorsichtig in das seitliche Ansatzrohr des Reaktionsgefäßes pumpen, bis der Meniskus gerade über dem Absperrhahn 6 erscheint.
7. Absperrhahn 6 schließen.
8. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen.
9. Absperrhahn 5 öffnen.
10. Durch die Bohrung des Absperrhahnes 5 mit Injektionsspritze und langer Kanüle 8 ml vom Ansatz (mit Raumtemperatur) in das Reaktionsgefäß füllen.
11. Eingefüllte Monomermenge durch Zurückwiegen der restlichen Ansatzlösung genau ermitteln ($= m_M$).
12. Reaktionsgefäß über einen Karlsruher-Hahn 3x nacheinander kurz evakuieren (Membranpumpe) und mit N_2 aus dem Ballon belüften.
13. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen, Monomer im Reaktionsgefäß 1 mit dem Handgebläse (über Vorratsgefäß 3) so weit hochpumpen, dass die Bohrung des Absperrhahnes 5 gerade noch mit flüssigem Monomer gefüllt ist.
14. Absperrhahn 5 schließen.
15. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen.
16. Sperrflüssigkeit mit Handgebläse vorsichtig in die graduierte Kapillare 2 pumpen, bis der Meniskus die Höhe 15-16 der cm-Skala erreicht hat, dabei Schliffverbindung 7 gegen Überdruck sichern.
17. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen, Vorratsgefäß 3 mit einem Schliffstopfen verschließen und Stopfen sichern.
18. Dilatometer mit Gestell soweit in den Thermostaten absenken, dass der Absperrhahn 5 noch etwa bis zur Hälfte in die Badflüssigkeit eintaucht.

Nach dem Einsetzen des Dilatometers in den Thermostaten steigt der Meniskus in der Kapillare durch Erwärmung bzw. thermische Ausdehnung des Monomeren sowie der Sperrflüssigkeit bis zum Temperaturengleich zunächst schnell an, bleibt für eine kurze,

durch Sauerstoffspuren im Monomer bedingte Inkubationszeit konstant, um dann mit einsetzender Polymerisation abzufallen. Man liest den Meniskusstand **ab dem Einsetzen des Dilatometers** in den Thermostaten zunächst jede Minute ab und trägt die Werte sofort auf Millimeterpapier gegen die Zeit auf. Wenn die Abwärtsbewegung des Meniskus nahezu gleichmäßig erfolgt, genügt es, H_t in Abständen von 5, später von 10 Minuten abzulesen. Den Zeitpunkt des Polymerisationsbeginns erhält man aus dem Schnittpunkt der horizontal verlaufenden und der aufsteigenden Gerade (die Skalenwerte entlang der Kapillare steigen von oben nach unten an!). Um das Einsetzen der Selbstbeschleunigungsphase rechtzeitig zu erkennen und ein „Durchgehen“ der Polymerisation zu verhindern, werden die jeweils abgelesenen Meniskusstände immer sofort in das Diagramm eingetragen. Beginnt sich die Meniskusstand-Zeit-Kurve nach etwa 3 bis 3,5 Stunden steil nach oben zu „biegen“, wird die komplette Apparatur mit Gestell spätestens beim Meniskusstand $\Delta h_t = 20$ cm (Differenz gegenüber dem Anfangswert) aus dem Thermostaten gehoben und **sofort** bis zum Absperrhahn 5 des Reaktionsgefäßes in Eiswasser getaucht. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung hebt man das Gestell aus dem Kühlbad und bricht den Versuch wie folgt ab:

19. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen.
20. Absperrhahn 6 öffnen, Stopfen am Vorratsgefäß 3 entfernen.
21. Sperrflüssigkeit mit Handgebläse soweit aus dem Reaktionsgefäß und dem seitlichen Ansatzrohr pumpen, dass der Meniskus gerade bis unter die Schliffhülse 8 absinkt.
22. Absperrhahn 6 schließen.
23. Dreiwegehahn 4 in Position  drehen, Vorratsgefäß 3 mit Schliffstopfen verschließen.
24. Reaktionsgefäß aus der Schliffverbindung 8 herausnehmen, mit Schliffkern nach oben sofort in Eiswasser stellen und Schliffhülse 8 mit einem Schliffstopfen verschließen.
25. Das hochviskose Reaktionsgemisch versucht man zuerst mechanisch mit einem Haken aus steifem Draht (Korkenzieherbürste) soweit wie möglich aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen. Die verbleibenden Reste des monomerhaltigen Polymers werden mit Cyclohexanon (Lösungsmittel für Plexiglas) entfernt: Hierzu füllt man das Reaktionsgefäß durch den Schliffkern bis zur Hälfte mit Cyclohexanon, verschließt es mit einem kleinen Rundkolben, sichert die Schliffverbindung und läßt das Reaktionsgefäß - in einer Rührklammer eingespannt - bis zur Auflösung der letzten PMMA-Reste rotieren.

Zur Auswertung der dilatometrischen Daten werden aus den zu verschiedenen Zeiten abgelesenen H_t - Werten und H_0 die entsprechenden Umsätze berechnet. Nach Regression der $U(t)$ - Wertepaare (siehe Abschn. II.2.1 Radikalische Polymerisation, Dilatometrische Untersuchung) und Ableitung der angepaßten empirischen Gleichung nach der Zeit werden die Polymerisationsgeschwindigkeiten in %Umsatz / Min in Abhängigkeit von der Zeit (bis zum Abbruch der Polymerisation) berechnet.

Für die Substanzpolymerisation von MMA bei $T_P = 50\text{ °C}$ im Dilatometer sind folgende Systemparameter zu verwenden:

$$\begin{aligned} d &= 0,23\text{ cm}, & K_{\Delta V} &= 0,2422, & \rho_M^{PT} &= 0,9082\text{ g cm}^{-3}, \\ M_M &= 100\text{ g Mol}^{-1}, & M_I &= 216,3\text{ g Mol}^{-1} \end{aligned}$$

Bei Kenntnis der kinetischen Konstanten für die Polymerisation von MMA lässt sich die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation berechnen, wenn man annimmt, dass $f = 1$ ist. Die Anfangskonzentrationen des Monomeren $[M]_0$ und des Initiators $[I]_0$ sind in den Einheiten Mol dm^{-3} einzusetzen. Das Gesamtvolumen kann näherungsweise durch die Gesamtmasse und der Dichte des Monomeren bei Reaktionstemperatur erfolgen.

Für die Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von MMA bei $T_P = 50\text{ °C}$ mit TBPEH als Initiator sind folgende Werte einzusetzen:

$$\begin{aligned} k_Z &= 6,40 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1} \\ k_w k_a^{-0,5} &= 8,24 \cdot 10^{-2}\text{ dm}^{1,5}\text{ Mol}^{-0,5}\text{ s}^{-0,5} \end{aligned}$$

Durch Vergleich der berechneten Anfangsgeschwindigkeit $v_{P,0}^{\text{ber}}$ mit der experimentell über die angepasste Umsatz-Zeit-Kurve [siehe Kapitel II.2.1 Radikalische Polymerisation, Dilatometrische Untersuchung] für $t = 0$ erhaltenen Polymerisationsgeschwindigkeit $v_{P,0}^{\text{exp}}$ lässt sich der Radikalausbeutefaktor für die gegebenen Polymerisationsbedingungen nach

$$f = \left(\frac{v_{P,0}^{\text{exp}}}{v_{P,0}^{\text{ber}}} \right)^2 \text{ berechnen.}$$

Bemerkung

Die als Polymerisationsinitiator verwendete Substanz TBPEH ist eine aliphatische Peroxi - Verbindung, die sich u.U. schon bei 40-50 °C explosionsartig zersetzen können. Die Substanzen daher vor Wärme und Sonnenlicht schützen! Schutzbrille tragen!

V.4 Emulsionspolymerisation

Aufgabenstellung

Polymerisation von Styrol in Emulsion, Bestimmung des Feststoffgehaltes, Destabilisieren des Latex und Isolierung des Polystyrols, Molmassenbestimmung mit Viskosimetrie.

Auswertung

1. Tabelle der Einwaagen.
2. Bestimmung des Feststoffgehaltes und des PS-Gehaltes der Latex in Gew. %, hieraus resultierender Umsatz (I).
Diskutieren sie Umsatz I: Entspricht dieser dem echten Reaktionsumsatz?
3. Umsatz (II) aus der Isolierung einer Polystyrol (PS)-Probe.
Vergleichen Sie Umsatz I & II, welcher ist besser, speziell bei hohem Reaktionsumsatz d.h. wenn der echte chemische Umsatz nahe bei 100% liegt. Wieso ist diese Annahme für die Emulsionspolymerisation gerechtfertigt ?
4. Bestimmung von Molmasse und Polymerisationsgrad aus den Viskositätsmessungen.
Vergleichen Sie das Ergebnis mit der GPC-Messung und diskutieren sie die Qualität beider Methoden. Stichpunkte sind hier Eichbereich und Gültigkeit einer Eichung bei Relativmethoden.
5. Polydispersität der Polystyrolproben: Was ist eine klassische Polymerverteilung, und wie kann man den Bereich im PDI erklären?
Wann erhält man (theoretisch) eine most-probable oder Schulz-Flory-Verteilung? Welche der beiden Voraussetzungen macht in der Praxis Probleme, d.h. führt zu breiteren Verteilungen? Wann gilt dies ungefähr in der radikalischen Polymerisation (mit Einfluss der Abbruchart) ? Wie wirkt sich ein hoher Umsatz aus und warum? Welche anderen Effekte, die den PDI verbreitern, gibt es? Lässt sich so der PDI aus Versuch V.1 Substanz-Polymerisation (typischerweise 1.6-1.7) und der der Emulsionspolymerisation (normal 3-5) erklären? Wieso ist bei der Emulsionspolymerisation der PDI soviel höher als bei den radikalischen Proben?
6. Wie kann man aus der Tensidmenge und der Styrolmenge die Größe des hergestellten Latex abschätzen? Welche Abhängigkeit des Radius von der Konzentration an Tensid erhält man daraus? (Mit Formeln)
7. Vergleich mit der klassischen radikalischen Polymerisation:
 - a) Umsatz-Zeit-Diagramm für die Substanzpolymerisation:

P1) Styrol 10 g, AIBN 80 mg, 18% Umsatz nach 3 h, $M_w = 80.000$ g/mol. Dies entspricht ungefähr der Probe 2 aus dem Versuch Substanzpolymerisation.

P2) $M_w = 800.000$. Schätzen Sie die benötigte Konzentration an AIBN und die resultierende Geschwindigkeit aus P1 und der Idealkinetik ab (Mit Erläuterung, wie sie gerechnet haben).

Tragen sie die Umsatz-Zeit-Kurven für die oben genannten Proben (unter Annahme einer integrierten Umsatz-Geschwindigkeit-Gleichung ($U = 100 \cdot [1 - \exp(-p \cdot t)]$), $p = 3.600 \cdot k_w \cdot (2f \cdot k_z \cdot [I]_0 / k_{ab})^{1/2}$, s.a. Kinetik der radikalischen Polymerisation) in einem Diagramm (0-100h) auf.
 - b) Erstellen Sie ein schematisches Diagramm für die Emulsionspolymerisation, das schematisch den Umsatzverlauf während der drei Reaktionsphasen darstellt und die Zeitdauer und Umsätze der drei Phasen realistisch darstellt.
Gehen Sie bei der Diskussion besonders auf zwei Punkte ein:
Umsatz am Ende der Phase II: Was ist der Quellungsgrad der Latices, wie groß ist er im Vergleich zu freien Polymeren und durch welches Gleichgewicht ist er bestimmt? Hat dies einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion? Wie hängt der Quellungsgrad mit dem gesuchten Umsatz zusammen?
Geschwindigkeit in Phase III: Diese ähnelt der Substanzpolymerisation, wieso ist die Emulsi-

onspolymerisation auch hier bedeutend schneller? Welcher Effekt hilft hier, der in der Substanzpolymerisation unbeliebt ist und wieso stört dieser hier nicht?

- c) Vergleichen Sie die erzielten Molekulargewichte und Reaktionszeiten der beiden Proben mit Ihrem Ergebnis der Emulsionspolymerisation (hier gilt: Zeit für 95% Umsatz= ca 5h).

Hierzu muss zunächst der verschiedene Initiator berücksichtigt werden. Berechnen sie die verwendeten Konzentrationen der Initiatoren (in mol/l und in mol% ($n(I)/n(M)$), da die Verdünnung durch das Wasser sehr groß ist, und keine zu große Rolle für den Abbruch spielt und so den Vergleich erschwert), und die verschiedenen Zerfallsraten (in mol/(l·s) und mol%/s) an entstehenden Radikalen (AIBN, 60°: $k_z=1.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 80°, neutraler pH, Wasser: $k_z=6.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Erstellen sie eine Tabelle mit den erzielten Molekulargewichten, den eingesetzten Radikalkonzentration, den entstehenden Radikalraten und der Zeit für Umsatz 95%.

Diskutieren Sie anhand dieser Zahlen die beiden Methoden: Wieso ist die Emulsionspolymerisation so viel schneller und erzielt höhere Molgewichte? Liegt dies an höherer Rate an entstehenden Radikalen oder woran sonst?

(Es geht hier nicht um verschiedene Steuerungsmöglichkeiten, wie ich jeweils v und P_n steuern kann, sondern um P1 und die Emulsion, also zwei konkrete Systeme mit vorgegebenen Parametern)

Polymerisation

Die Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer Polystyrol-Latex wird in einem 1l Vierhalskolben mit KPG-Rührer (Stroboskopscheibe, Teflonrührblatt), Rückflußkühler + Einleitungsrohr für Inertgas, Thermometer und Öffnung zur Dosierung der Initiatorlösung durchgeführt. Eine ständige Kontrolle des Wasserstandes und Nachfüllen mit destilliertem Wasser (am besten vorgeheizt) sind bei dieser Temperatur notwendig.

In den **vor der Polymerisation leer gewogenen Rundkolben** werden zuerst 335 ml dest. Wasser und unter Rühren 10 ml der 10 Gew.-%-igen Emulgatorlösung (entspr. 1.0 g Natrium-Dodecylsulfat $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3 \text{ Na}$) sowie 100 g entstabilisiertes Styrol (Sdp. 46 °C / 27 mbar) gegeben. Dann wird 30 min ein schwacher Inertgasstrom (Blasenzähler, ca. 2-3 Blasen pro Sekunde) durch die Emulsion geleitet. Anschließend wird der Inertgasstrom auf ca. 1 Blase pro Sekunde verlangsamt, die Umdrehungszahl des Rührers am Rührmotor auf 300 U/Min eingestellt (Kontrolle über Stroboskopscheibe!). Nun wird die weiße Styrol-Emulsion auf 80 °C erwärmt (Temp.-Kontrolle im Kolben mit einem zusätzlichen Thermometer). Schließlich wird die Polymerisation durch Zugabe von 5 ml einer 4 Gew.-%-igen Initiatorlösung (entspr. 0.2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) gestartet. Nun wird bei 80 °C unter Rühren (300 U/Min) 6 Stunden polymerisiert.

Nach **Ablauf der Polymerisation wird 1 ml Inhibitorlösung** (1 Gew.-%-ige Lösung von Hydrochinon in Wasser) zur Latex gegeben um eine weitere Polymerisation zu verhindern. Die Reaktionsmischung wird im Eiswasser-Bad auf ca. 25 °C abgekühlt und die Gesamtmasse der Latex durch Abwiegen des (außen trockenen!) Kolbens ermittelt. Der Kolbeninhalt wird dann durch saubere Glaswolle direkt in eine staubfrei gespülte trockene Polyethylenflasche filtriert.

Feststoffgehalt

Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes (FG) in Gew.% entnimmt man der Latex 2 Proben von ca. 5 g und füllt sie in je ein vorher (auf der Analysenwaage) leer gewogenes 50 ml Becherglas ein. Nach dem Abwiegen stellt man die Gläschen in einen Vakuumtrockenschrank und lässt das Wasser aus den Proben zunächst bei 80 °C ohne Vakuum verdampfen. Aus dem FG der Latex (Mittelwert aus beiden Proben) ermittelt man zuerst die Feststoffmasse im gesamten Reaktionsansatz, dann die PS-Masse (nach Abzug der entspr. Anteile an Emulgator, Initiator und Inhibitor) und den Polymerisationsumsatz (= Ausbeute an PS).

Isolierung einer Polystyrolprobe

Zur viskosimetrischen Molmassenbestimmung muss das reine PS isoliert werden. Hierzu füllt man ca. 10 g der Latex (auf Analysenwaage genau wiegen) in ein vorher leer gewogenes 50 ml Becherglas und versetzt die Latex tropfenweise unter Rühren mit einem Glasstab mit 5 ml konz. Salzsäure. Die hierbei ausfallende PS-Masse wird (evtl. nach Verdünnen mit etwas dest. Wasser) auf einer kleinen Porzellannutsche abfiltriert und mit destilliertem Wasser so oft gewaschen bzw. abgenutscht, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt (Kontrolle mit pH-Papier!). Danach wird der Niederschlag bis zum Verschwinden des Styrol-Geruches mit je 30 ml Methanol (im Becherglas!) gewaschen, auf der Nutsche (mit frischem Filtrierpapier) trockengesaugt und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Molmasse

Die Molmasse des Polystyrols wird über viskosimetrische Molmassenbestimmung ermittelt (siehe "Allgemeine Hinweise..."). Der $[\eta]$ - Wert wird über eine "Einpunktmessung" mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Lösungsmittel: Toluol, Temp. = 25°C, Polymerkonz.: $c_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ g/ml

genaue Einwaage von Toluol + Polymer wichtig

siehe [III.3.2.1 Viskosimetrische Molmassenbestimmung]

Für Polystyrol (Bedingungen aus der Substanzpolymerisation)

in Toluol bei 25 °C gilt:

$$K_{\eta} = 17,0 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g} \quad \text{und} \quad a_{\eta} = 0,69.$$

Größenabschätzung

Der Platzbedarf eines Tensidmoleküls ist schwer abzuschätzen. Die Kopfgruppe alleine benötigt ca 0.6 nm² (Aus Micellen von Tensiden, z.B. Israelachvili). Auf einer Latexoberfläche benötigt die C₁₂-Kette ebenfalls Platz zur Absorption. Aus der Einheitszelle von Polyethylen (7,5 x 2,5 Å Fläche für 2 C-Atome => 12 C-Atome ≈ 1,1 nm²) kann man den Platzbedarf bei kristalliner Dichte der Oberflächenbelegung abschätzen. Da die Dichte auf der Oberfläche sicherlich nicht kristallin ist, erscheint 2nm² eine vernünftige Annahme für das gesamte Teilchen zu sein. Berechnen Sie mit diesem Wert die ungefähre Größe ihres Latex. Zusätzlich enthalten ist hier noch die Annahme einer vollständigen Oberflächenbelegung.

V.5 RAFT-Polymerisation

Aufgabenstellung

1. Herstellung von Polystyrol-Proben durch RAFT-vermittelte Polymerisation bei 80 °C
2. Bestimmung des Reaktionsumsatzes X für jede Probe
3. Bestimmung von M_n und PDI für jede Probe
4. Auftragung M_n und PDI vs. X
5. Aufstellung der RAFT-Agens spezifischen Reaktionsgleichungen und der genauen Struktur des Reaktionproduktes
6. Berechnung der theoretischen durchschnittlichen Molekulargewichte ($\rho_{\text{STY}(25^\circ\text{C})} = 0.909 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$).
7. Diskussion der Ergebnisse, Erklärung etwaiger Abweichungen des beobachteten Verhaltens von der Theorie (Vergleich von experimentellen und theoretischen Werten in einer Auftragung)
8. Beantwortung der Zusatzfragen

Vorbereitung

Für den Versuch wird deinhibiertes Styrol benötigt.

Durchführung des Versuches

Bemerkung

VAZO-88 ist ein Azoinitiator (1,1-azobis(cyclohexanecarbonitrile)) und daher photosensibel. Die Proben sind schon während der Vorbereitung vor Licht möglichst zu schützen und sollten für die Lagerung in Aluminiumfolie o.ä. eingewickelt werden.

Vorbereitung der Polymerisationslösung

In einem Messkolben (10 ml) werden 12.2 mg VAZO-88 sowie 29.0 mg Dibenzyltrithiocarbonat (DBTT) gegeben. Der Messkolben wird dann mit Styrol aufgefüllt (Lösung I). Wenn sowohl das RAFT-Agens sowie Initiator vollständig gelöst sind, wird die Lösung auf 5 Schnapdeckelgläser aufgeteilt (je 2 ml). In jedes Glas wird ein Rührstein gegeben und dann mit einem Gummiseptum fest verschlossen. Das Septum wird mit Parafilm und Draht gesichert (siehe Beispielglas). Anschließend wird eine zweite Lösung mit gleicher Menge an Initiator sowie $\frac{1}{4}$ der Menge an Trithiocarbonat (Lösung II), ebenfalls in Styrol angesetzt. Die Proben werden analog zu Lösung I aufgeteilt und verschlossen.

Entgasen der Lösungen

Um den Sauerstoff aus den Proben zu entfernen, wird mit einer Kanüle Stickstoff durch die Probe geleitet. Dabei ist darauf zu achten, den Stickstoffstrom nicht zu hoch einzuregulieren, um nicht auch das Styrol auszutreiben. Als Auslass wird das Septum mit einer Nadel durchstoßen (die Nadel darf nicht in Lösung hineinragen. Warum?). Jede Probe sollte ca. 5 Minuten lang am Stickstoffstrom angeschlossen bleiben. Nach Beendigung des Entgasens werden beide Nadeln gleichzeitig entfernt.

Polymerisation von Lösung I

Bevor die Lösung angesetzt wird, sollte das Ölbad auf Temperatur gebracht werden, um genügend Zeit zu lassen, dass sich eine konstante Temperatur einstellen kann. Wenn das Ölbad konstant auf gewünschter Temperatur ist, werden die Proben am Rand des Ölbad mit dem

Draht so eingehängt, dass mindestens die Hälfte des Probenglases ins Öl eingetaucht ist. Polymerisationsbeginn ist bei Einsetzen der Proben. Nach jeder vollen Stunde (4x) und dann nochmal nach weiteren zwei Stunden (6 h) wird eine Probe entnommen (Vorsicht: Das Öl ist heiß, vorsichtig mit dem Draht herausnehmen und abtropfen lassen, danach mit Papier saubermachen) und in Eiswasser herunter gekühlt. Der Draht und das Septum werden entfernt und der Inhalt in ein Aluminiumschälchen bekannten Gewichts geschüttet. Das Schälchen wird sofort ausgewogen und anschließend an einen sicheren Ort im Abzug platziert (Wichtig: Der Rührstein wird *nicht* mitgewogen). Nach Auswiegen der Schälchen wird ca. 1 ml einer Hydrochinon/Methanol-Lösung (2 mg/mL) zu den Proben gegeben.

Für die Proben mit Lösung II wird genau analog vorgegangen.

Nachbereitung

Wenn das nicht umgesetzte Styrol verdampft ist, werden die Probenschalen erneut ausgewogen um die Trockenmasse zu bestimmen. Danach wird zu jeder Probe eine THF-Lösung (HPLC-THF) zur GPC-Charakterisierung angesetzt (ca. 3-4 mg/mL in 2ml GPC-Probenröhrchen, Probe muss gefiltert sein). Die Proben werden an Frau Dr. Schneider oder den betreuenden Assistenten zur Analyse weitergereicht.

Fragen

Diskutieren Sie:

- a) In manchen RAFT Systemen tritt eine Retardierung der Reaktion auf. Wodurch kann diese ausgelöst werden ?
- b) In den gemessenen Daten ist ein so genannter Hybrideneffekt zu beobachten. Wie äußert sich dieser und durch was wird er ausgelöst?
- c) Kann durch Zugabe definierter Mengen RAFT-Agens jede beliebige Polymermolmasse eingestellt werden? Wenn nein, welche Reaktionsbedingung(en) beschränkt(en) die Einstellbarkeit?
- d) Die RAFT Polymerisation kann zum Aufbau komplexer Molekulararchitekturen verwendet werden. Zur direkten Synthese von Sternpolymeren aus einem einzigen RAFT-Agens gibt es zwei verschiedene Ansätze. Nennen Sie diese und vergleichen Sie beide Methoden kurz.

V.6 Reversible Polykondensation in Schmelze

Aufgabenstellung

1. Darstellung eines ungesättigten Polyesters durch Schmelzkondensation.
2. Titration der Säuregruppen des Polyesters und Berechnung des Molekulargewichtes sowie des Polykondensationsgrades nach der Endgruppenmethode.
3. Anrühren des Gießharzes.
4. Herstellung einer glasfaserverstärkten Polyesterplatte.

5. Zusatzfragen

(bei allen Fragen auch die Versuchsergebnisse in die Diskussion einbeziehen):

a) Welche exotherme Reaktion beobachtet man zu Beginn des Experiments? Wieso ist es hilfreich, das Abklingen dieser Reaktion abzuwarten? Was zeigt das schnelle Abklingen dieser Reaktion über das Wachstumverhalten von Polykondensaten?

b) Entspricht die Höhe des Polymerisationsgrades den Erwartungen?

(Angabe der relevanten Vorhersagen der Theorie [Einfluss von q , p_w auf P_n], Diskussion der experimentellen Gegebenheiten und die sich daraus ergebenden Konsequenzen)

c) Hat auch die Kinetik einen Einfluss auf den erzielbaren Polymerisationsgrad? Was sind die Unterschiede mit und ohne Katalysator? (Rechenbeispiel für die Kinetik: $P_n=20$ nach 10h, Zeit für Umsatz von 99% bzw. 99.5% mit und ohne Katalysator)

Sollte man demnach hohe Katalysatorkonzentrationen verwenden oder könnte dies andere Probleme verursachen?

d) Wieso sind die so hergestellten Polyester trotz des hohen Aufwandes und des niedrigen Polymerisationsgrades technisch bedeutend (z.B. als Kleber)? Welcher Schritt in der Verarbeitung wäre bei den viel billigeren radikalisch hergestellten Standardpolymeren unmöglich?

e) Ist ein hoher Polymerisationsgrad für Polykondensate wünschenswert oder kann er sogar stören? Erreicht man trotz niedrigen Polymerisationsgraden die gewünschten hohen Materialfestigkeiten? Unterscheiden Sie hierbei die verschiedenen Anwendungsbereiche.

f) Was ist allgemein der Vorteil von Kondensaten (z.B. PET oder Kevlar, Polyurethanschäume) im Vergleich zu Polymerisaten?

g) Was kann man an einer Veresterung verbessern bzgl. der Reaktivität der Säure (nicht Katalyse)? Was wäre aus Reaktivitätsgründen das Beste, was wird technisch üblicherweise verwendet? Diskutieren Sie u.a. Reaktivität, technischer Aufwand (Konstruktion des Reaktors) und die Entfernung des Kondensats (Temp., Energie) für hohe P_n . Schätzen Sie hierzu auch die Menge an Jahrestonnen ab, die in einer Polyesterfabrik an Kondensationsnebenprodukt (welche?) anfallen.

Polykondensation

In einem 250 ml Dreihalskolben mit JUVO-Rührer (Bem. 1), Thermometer, Destillieraufsatz und einem durch das senkrechte Rohr des Destillieraufsatzes führenden Stickstoffeinleitungsrohr werden 49,0 g (0,5 Mol) reines Maleinsäureanhydrid (Sdp. 82 °C/18 mbar) und 58,4 g (0,55 Mol) wasserfreies Diethylenglykol (Bem. 2) (Sdp. 133 °C/18 mbar) eingewogen.

Da die Schmelzkondensation bei höheren Temperaturen durchgeführt wird, muss der Schliffkern des JUVO-Rührers - um das Zerspringen der Glasschliffhülse des Kolbens zu verhindern - durch Anschluss an den Kühlwassertrom der Destillierbrücke gekühlt werden (Bem. 1). Die Apparatur wird zur Verdrängung der Luft zuerst 10 Minuten lang bei Zimmertemperatur mit einem

lebhaften Inertgasstrom (N_2 oder Argon, ca. 5 Blasen pro Sekunde) gespült (Blasenzähler oder Waschflasche mit Paraffinöl vorschalten, siehe auch Bemerkung 3!).

Dann wird der Inertgasstrom auf 1-2 Blasen / sec reduziert und der Kolbeninhalt unter Rühren in einem Ölbad auf 85-90 °C erwärmt. Hierzu muss das Bad auf 130 °C stehen (am besten vorher schon auf diese Temperatur vorgeheizt), dann wird die Temperatur im Kolben beobachtet und bei 85-90 °C das Heizbad entfernt. Durch eine einsetzende exotherme Reaktion steigt die Temperatur selbsttätig an (bis ca 100°C). Man wartet ab, bis diese Wärmeentwicklung abgeklungen und die Temperatur auf 90°C gesunken ist.

Nachdem das Ölbad wieder an den Kolben gesetzt wurde, erhöht man die Temperatur der Reaktionsmischung im Verlaufe von **1 Stunde auf 150 °C** (in 4 Stufen um je 15 °C) und während weiterer **2¼ Stunden auf 180 °C** (in 3 Stufen a 45 um je 10 °C). Bei 170-180°C beginnt das Reaktionswasser abzudestillieren. Mit fortschreitender Polykondensation sammelt sich immer mehr Wasser in der Vorlage, die Viskosität der Schmelze steigt allmählich an. Dann noch **1 Stunde** bei 190 °C weiterkondensieren. Danach wird der Stickstoffstrom abgestellt, der Glashahn des Einleitungsrohres verschlossen und die Apparatur bei weiterlaufendem Rührwerk mit einer Membranpumpe langsam (einige Minuten!) bis auf 133 mbar evakuiert. Der Kolbeninhalt wird bei **190°C und 133 mbar 1 Stunde** weitergerührt. Dann lässt man die Temperatur auf 170 °C absinken und rührt bei **170 °C und 133 mbar noch 1 Stunde**. Danach hebt man das Vakuum mit Stickstoff (durch das Einleitungsrohr) auf und lässt die Polyesterschmelze unter Stickstoffatmosphäre und Rühren abkühlen. Bei ca. 100 °C wird der Thermometer etwas aus dem Kolben gehoben und 0,01 g Hydrochinon (Stabilisator) in die Schmelze eingerührt.

Einwaage

Gleich danach wiegt man von der bei 80-90 °C noch gut gießbaren Polyesterschmelze 40 g in ein 250 ml Becherglas (zum Anrühren des Gießharzes) und dreimal je 2-3 g (Analysenwaage, Leergewicht notieren, nach Erkalten endgültig wiegen) in 300 ml Weithals-Erlenmeyer-Kolben zur Endgruppenbestimmung ein (Bem. 4). Bitte mit Parafilm-Folie verschließen.

Bestimmung des Molekulargewichtes - Endgruppenmethode

Die in Erlenmeyer-Kolben befindlichen Polyesterproben werden in je 20 ml Aceton (notfalls bei 30-40 °C in einem Wasserbad) vollständig gelöst und mit 0,1 N methanolischer Kalilauge gegen einen Mischindikator (5 Tropfen) aus Kresolrot + Thymolblau (Farbumschlag von gelb (sauer) nach violett (alkalisch) bei pH = 8,3) titriert. Der Farbumschlag der verwendeten Indikatoren ist in Anwesenheit von Kohlendioxid oft schleppend und unsicher. Daher leitet man während der ganzen Titration einen schwachen Inertgasstrom über die Lösung. Zur Bestimmung des Blindwertes titriert man 20 ml vom gleichen Aceton mit 5 Tropfen Mischindikator unter denselben Bedingungen (Farbumschlag von farblos nach blau).

Aus der jeweiligen Einwaage an Polyester und dem Verbrauch an 0,1 N KOH kann man das Molgewicht und daraus den Polymerisationsgrad berechnen. Durch die mehrfache Bestimmung kann man Ausreißer durch verspätet erkannten Farbumschlag leicht erkennen und mittels Mittelwertbildung die Genauigkeit erhöhen.

Anrühren des Gießharzes

Unter Gießharz versteht man eine homogene Mischung des ungesättigten Polyesters mit einer polymerisationsfähigen Vinylverbindung, z.B. Styrol ("Reaktivverdünner"). Die "Härtung" solcher Harze, d.h. die Vernetzungsreaktion, erfolgt durch radikalische Copolymerisation zwischen den Doppelbindungen in den Polyesterketten und dem monomeren Styrol. Die Copolymerisation wird durch radikalische Starter, z.B. TBPEH (t-Butyl-per-ethylhexanoat) initiiert.

Zum Anrühren des Gießharzes gibt man 10 g an stabilisiertem (nicht destilliertem) Styrol in das 250 ml Becherglas mit der bereits eingewogenen Polyesterprobe und rührt, z.B. mit einem Spatel, zur Homogenisierung der Lösung. Inhomogene Gießharze führen zu großen mechanischen Spannungen und Rissen beim Aushärten. In die Polyester-Styrol-Mischung rührt man nun TBPEH (2 Gew% der Gießharzmenge) homogen ein. Die angegebene Menge an Initiator sollte keinesfalls überschritten werden. Das initiatorhaltige Gießharz muss nach seiner Herstellung sofort weiterverarbeitet werden, da die Copolymerisation bereits bei Zimmertemperatur mit endlicher Geschwindigkeit abläuft.

Herstellung einer glasfaserverstärkten Polyesterplatte (GFK)

Die GFK-Platte wird in einer rechteckigen Form aus Edelstahl hergestellt, die mittels eines Gewichtes zusammengepresst wird. Die großen Innenflächen der Formteile sind hierzu mit Teflonfolien als Formtrennmitteln auszulegen.

Zuerst wird der Boden des Formteils mit einer dünnen Schicht des Gießharzes gleichmäßig bedeckt. Danach legt man eine passend zugeschnittene Glasfasermatte ein und tränkt sie möglichst luftblasenfrei mit der Harzlösung (betupfen mit einem Spatel). Nach Bedeckung der ersten Glasfasermatte mit einer zweiten glatten Gießharzschicht legt man eine zweite Matte ein und tränkt sie mit der Harzlösung wie vorher. Zum Schluss wird noch ein dünner Film des Gießharzes auf die zweite Matte gegossen und gut verteilt. Dann wird die obere Form aufgelegt und mit Hilfe eines Gewichtes angepresst. Die seitlich austretenden Gießharzreste werden sofort und gründlich mit acetonfeuchten Papierhandtüchern entfernt und die Form in einem Trockenschrank (auf ein Brett gelegt) 2 Stunden auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird die Form geöffnet und die GFK-Platte entnommen. Durch sauberes Arbeiten (Bem. 5) lässt sich die Form nach Aushärten des Harzes leicht ohne "bergmännische" Methoden - notfalls mit Hilfe eines Schraubenziehers - öffnen. Die GFK-Platte wird durch einfache Druck- und Biegeversuche per Hand auf Härte und Steifigkeit (elastische Deformation) geprüft.

Bemerkungen

1. Der JUVO-Rührer muss immer in senkrechter Lage aufbewahrt werden, da sonst das Schmieröl aus der Lagerung auslaufen kann. Bei sachgemäßer Anwendung können mit JUVO-Rührer verschlossene Apparaturen auch evakuiert werden. Die beiden Kühlwasseranschlüsse des JUVO-Rührers sind geradlinig an der unteren Flansche des Gehäuses angebracht. Das dritte, senkrecht auf die Richtung der Kühlan schlüsse stehende Rohr kann zur Inertgaszufuhr genutzt werden, wird jedoch im Versuch verschlossen (ein Stück Vakuumschlauch mit Glasstab genügt).
2. Diethylenglykol wird mit einem kleinen Überschuss zugegeben, da bei höheren Temperaturen ein Teil des Diols während der Veresterung mit dem Kondenswasser überdestilliert. Mit fortschreitender Kondensation wird dann die für die Erreichung höherer Molekulargewichte erforderliche Äquivalenz der beiden Monomere angenähert.
3. Die Polykondensation muss in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Der Stickstoffstrom durch die Apparatur sollte während der Schmelzkondensation dennoch nicht schneller als 1-2 Blasen pro Sekunde sein!
4. Die durch unvernetzte Polyester Massen oder Gießharz verschmutzten Glas- bzw. Metallgeräte lassen sich gut mit Aceton reinigen. Reste von vernetzten Proben sind hingegen in keinem Lösungsmittel löslich. Sie können von Glasgeräten durch stark oxydierende Reinigungsmittel chemisch, von Metall- oder Plastikoberflächen nur noch mechanisch entfernt werden.

V.7 Reversible Polykondensation in Lösung

Aufgabenstellung

Säurekatalysierte Polykondensation von Bernsteinsäure und 1,6-Hexandiol in Lösung.

1. Konzentrationsberechnung der entnommenen Proben.
2. Bestimmung von Molmasse (viskosimetrisch) und zahlenmittlerem Polymerisationsgrad
3. Berechnung der Umsätze in % aus den Polymerisationsgraden ($q = 1$) und Auftragung gegen die Polymerisationszeit (t in Min).
4. Auftragung der Polymerisationsgrade gegen die Zeit und Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_p und k_{pc} [s. II.3.2 Kinetik der Polykondensation in homogenen Systemen, SI-Einheiten verwenden: $l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bzw. $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
5. Diskussion der Ergebnisse und der Fehlerquellen.
6. Beantwortung der Zusatzfragen.

Vorbereitung

Da für den Versuch wasserfreies 1,6-Hexandiol benötigt wird, muss dieses vor dem Versuch mindestens zwei Tage lang über Phosphorpentoxid getrocknet werden.

Durchführung der Polykondensation

Die verwendete Apparatur besteht aus einem 500 ml Dreihalskolben, einem modifizierten Wasserabscheider, der gleichzeitig die Abtrennung des Kondensationswassers und die Trocknung des in das Reaktionsgefäß zurückfließenden Lösungsmittels ermöglicht, einem Kühlfinger und einer Heizhaube (oder einem Ölbad). Als Trocknungsmittel wird ausgeheiztes Molekularsieb (Porenweite = 0,4 nm, Körnung = 1,6-2,5 mm) verwendet. Das vom Kühlfinger tropfende Lösungsmittel-Wasser-Gemisch wird durch ein nach oben trichterförmig erweitertes Rohr in das wassergekühlte graduierte Abscheiderrohr geleitet, wo der größte Teil des Reaktionswassers bereits vor dem Trockenturm abgetrennt wird. Kühlfinger und der Kühlmantel des Abscheiderrohres können in einem gemeinsamen Kühlwasserstrom hintereinander geschaltet werden. Die Öffnung des Behälters für den Wasserabsorber wird durch ein mit frischem Kieselgel gefülltes Trockenrohr verschlossen. In die eine äußere Öffnung des Dreihalskolbens wird eine mit einem Glasstab verschlossene Quickfitverschraubung [zur Entnahme der Proben mittels einer Pipette] eingesetzt, die letzte Öffnung wird mit einem Schliffkern mit Einwegehahn verschlossen.

Nun werden in den Dreihalskolben 11,82 g **wasserfreies** 1,6-Hexandiol, 11,81 g Bernsteinsäure, 0,30 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 259,8 g Toluol (≈ 300 ml) und einige Siedesteine gegeben.

Bevor der Kolben an die Apparatur angeschlossen wird, füllt man Molekularsieb in den Trockenmittelbehälter ein. Um den Einschluss von Luftblasen in der Schüttung des Molekularsieves zu vermeiden, füllt man durch das obere Ablaufrohr zuerst Toluol bis zum Überlauf ein und lässt das Molekularsieb in die Flüssigkeit rieseln (Auffanggefäß für das verdrängte Toluol nicht vergessen!). Die Schütthöhe des Molekularsieves sollte eine Höhe von ca. 1cm unter der Zulauföffnung des Lösungsmittels erreichen. Nun verschließt man den Trockenturm mit dem Trockenrohr und füllt das graduierte Abscheiderrohr -wieder bis zum Überlauf- mit Toluol.

Nun wird der Kolben in die Heizhaube gesetzt und an die Apparatur angeschlossen. Nach Aufsetzen des Kühlfingers schaltet man den Kühlwasserstrom ein und erhitzt den Kolbeninhalt zum Sieden (Siedetemperatur Toluol=110 °C, bei Heizpilz Heizstufe III).

Ab Beginn des Lösungsmittelumlaufs läuft die Reaktionszeit !

Das anfängliche Schäumen der Lösung wird nach 5-10 Minuten geringer. Kurz nach Beginn des Siedens setzt auch der Transport des Reaktionswassers mit dem Toluoldampf ein, das sich im Abscheiderrohr sammelt. Der größte Teil des nach der Stöchiometrie zu erwartenden Reaktionswassers wird bereits nach relativ kurzer Zeit abgeschieden und von Zeit zu Zeit aus dem Abscheiderrohr durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes abgelassen.

Nun werden der Reaktionsmischung nach **30, 50, 70, 90, 130, 170, 210, 240** und **270** Minuten mit einer Vollpipette **Proben von je 10 ml** entnommen. Zur Probenentnahme wird der Glasstab vorsichtig aus der Quickfitverschraubung gezogen und die Pipette sofort durch die Öffnung eingeführt, bis ihre Spitze in die Lösung eintaucht. Nach Entnahme der Probe (mittels Peleusballs) zieht man die Pipette wieder heraus und verschließt die Kolbenöffnung sofort mit dem Glasstab, um Lösungsmittelverluste (in Dampfform) möglichst gering zu halten. (Alternativ zur Verwendung eines Peleusballs kann man auch an dem weiteren Einweghahn ein Gebläse anbringen und mittels diesem Reaktionslösung bis zur Strichmarke in die Pipette pumpen. Währenddessen muss das Trockenrohr verschlossen sein, damit ein Überdruck entsteht).

Nach der **Probenentnahme** wird die Reaktionslösung **sofort** in saubere, **leer gewogene** Präparategläschen gegeben, in Eiswasser auf etwa Zimmertemperatur abgekühlt und die **trockenen** Gläschen gewogen (= Masse m_1). Zur Verdünnung der Proben für die Viskositätsmessungen gibt man in jedes Gläschen 10 ml Toluol und wiegt nochmal ab (Masse des zugefügten Toluols = m_2). Die fertigen Proben müssen im **Kühlschrank aufbewahrt werden**. Nach Entnahme der letzten Probe nimmt man die Heizhaube ab und lässt die Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur abkühlen.

Nun wird die Apparatur vom Kolben abgenommen. Nach Entfernen des Kühlfingers und des Trockenrohres wird das (destillierte!) Toluol aus dem Abscheiderrohr direkt und aus dem Trockenturm über das untere Ablaufrohr abgelassen und für weitere Reaktionen in dem Toluolbehälter aufbewahrt. Der im Kolben verbliebene Rest an Polyesterlösung wird zu den (halogenfreien!) Lösungsmittelabfällen gegeben. Man lässt die Lösung möglichst vollständig aus dem Kolben fließen und entfernt die letzten Reste sofort mit etwas Toluol.

Polymerisationsgrad

Die Polymerisationsgrade aller während der Polykondensation entnommenen Proben werden viskosimetrisch als „Einpunktmessungen“ mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (Typ 0a) mit Toluol als Lösungsmittel bei 20 °C ($\rho_{\text{Toluol}(20^\circ\text{C})} = 0.866 \text{ g/cm}^3$) bestimmt (siehe auch die „Allgemeinen Hinweise ...“). **Die Präparategläschen vor der Entnahme nicht schütteln**. Wenn ein Niederschlag sichtbar ist (restliche Bernsteinsäure ist in Toluol schlecht löslich), die Probe oberhalb des Niederschlags entnehmen. Die Polymerkonzentration c_2 (in g/ml) einer jeden Probe wird aus der Polymerkonzentration in der Reaktionsmischung $c_{2,\text{max}}$, der Masse der entnommenen Probe m_1 und der Masse des zur Verdünnung zugegebenen Lösungsmittels m_2 berechnet:

$$c_2 = \frac{c_{2,\text{max}} \cdot m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{wenn} \quad \rho_{\text{Lösung}} \approx \rho_{\text{Lösungsmittel}}$$

$c_{2,\text{max}}$ ergibt sich näherungsweise aus $(M_{\text{monomer}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) / (V_{\text{RL}}(20^\circ\text{C}) - V_{\text{H}_2\text{O}})$, wobei M_{monomer} die Gesamteinwaage beider Monomere ist. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung V_{RL} bei 20°C (wieso?) wird berechnet, indem für Toluol die korrekte Dichte, für alle anderen Bestandteile die Dichte 1 g/cm³ eingesetzt wird. Masse bzw. Volumen des Wasser werden näherungsweise aus dem bei vollständigem Umsatz abgespaltenen Wasser berechnet.

Aus den nach der **Hagenbach-Korrektur** (siehe und Bedienungsanleitung des Ubbelohde-Viskosimeters) erhaltenen relativen bzw. spezifischen Viskositäten werden die Staudinger-Indizes nach der Näherungsformel von Solomon und Citua berechnet.

Mit den Mark-Houwink-Parametern für Polyhexamethylensuccinat in Toluol bei 20 °C ($K_\eta = 43.3 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g}$ und $a_\eta = 0,70$) erhält man das Viskositätsmittel des Molgewichtes. Unter Annahme einer Schulz-Flory-Verteilung erhält man das zahlgemittelte Molekulargewicht gemäß $M_n = M_\eta / 1.86$ und daraus das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_p aus der Steigung der P_n -t-Kurve muss die Anfangskonzentration der COOH- (oder OH-) Gruppen $[M]_0$ ($= 2 \cdot [M]_{0,\text{Disäure}} \approx [M]_{0,\text{Disäure}} + [M]_{0,\text{Diol}}$ bei $q=1$) und des Katalysators (jeweils in Mol/l) bei der Reaktionstemperatur (= Siedetemperatur der Lösung \approx Siedetemperatur des Lösungsmittels = 110 °C für Toluol) berechnet werden. Das Anfangs-Volumen der Reaktionslösung V_{RL} ergibt sich näherungsweise aus ihrem Anfangsvolumen bei 20 °C (= Gesamtvolumen des Ansatzes, das auch für $c_{2,\text{max}}$ benötigt wurde) und dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Lösungsmittels ($\gamma = 1,1 \cdot 10^{-3} / \text{K}$) nach $V_{RL}(110 \text{ °C}) = V_{RL}(20 \text{ °C}) \cdot [1 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot (110-20)]$.

Fragen

- Warum muss man bei der Bestimmung der Grenzviskositätszahl mit relativen Viskositäten $[\eta_{rel}]$ bzw. η_{sp} arbeiten und diese Werte nach der Korrektur auf c_2 $[\eta_{red} = \eta_{sp}/c_2]$ noch auf $c_2 \rightarrow 0$ extrapolieren?
- Warum arbeitet man bei der Berechnung der Konzentrationen mit der Toluoldichte von 20 °C, unabhängig von der tatsächlichen Raumtemperatur? Hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Konzentration?
- Entspricht die Höhe des Polymerisationsgrades den Erwartungen? (Angabe der relevanten Vorhersagen der Theorie [Einfluss von q , p_w auf P_n], Diskussion der experimentellen Gegebenheiten und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für den Polymerisationsgrad)
- Hat auch die Kinetik einen Einfluss auf den erzielbaren Polymerisationsgrad? Was sind die Unterschiede mit und ohne Katalysator? (Rechenbeispiel für die Kinetik: $P_n=20$ nach 10h, Zeit für Umsatz von 99% bzw. 99.5% mit und ohne Katalysator) Sollte man demnach hohe Katalysatorkonzentrationen verwenden oder könnte dies andere Probleme verursachen?
- Wieso sind die so hergestellten Polyester trotz des hohen Aufwandes und des niedrigen Polymerisationsgrades technisch bedeutend (z.B. als Kleber)? Welcher Schritt in der Verarbeitung wäre bei den viel billigeren radikalisch hergestellten Standardpolymeren unmöglich?
- Ist ein hoher Polymerisationsgrad für Polykondensate wünschenswert oder kann er sogar stören? Erreicht man trotz niedrigen Polymerisationsgraden die gewünschten hohen Materialfestigkeiten? Unterscheiden Sie hierbei die verschiedenen Anwendungsbereiche.
- Was ist allgemein der Vorteil von Kondensaten (z.B. PET oder Kevlar, Polyurethanschäume) im Vergleich zu Polymerisaten?
- Was kann an einer Veresterung verbessern bzgl. der Reaktivität der Säure? Was wäre aus Reaktivitätsgründen das Beste, was wird technisch üblicherweise verwendet? Diskutieren Sie u.a. Reaktivität, technischer + energetischer Aufwand, z.B. für Konstruktion des Reaktors und der Entfernung des Kondensats für hohe P_n . Schätzen Sie hierzu auch die Menge an Jahrestonnen ab, die in einer Polyesterfabrik an Kondensationsnebenprodukt (welche?) anfallen.

V.8 Puls laser-Polymerisation (PLP)

Aufgabenstellung

1. Herstellung von Polystyrol-Proben mittels Puls laser-Polymerisation
2. Bestimmung des Reaktionsumsatzes X für jede Probe
3. Bestimmung der charakteristischen Kettenlängen L_i , Berechnung von $cM(T)$
4. Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation k_p bei verschiedenen Frequenzen, Diskussion des Ergebnisses (à was ist die optimale Frequenz ?)
5. Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation k_p bei verschiedenen Temperaturen
6. Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Stossfaktors der Wachstumsreaktion
7. Fehlerbetrachtung, Abschätzung der individuellen experimentellen Fehler und deren Anteil am Gesamtfehler

Vorbereitung

Für den Versuch wird deinhibiertes Styrol benötigt (~11-12 ml).

Durchführung des Versuches

Sicherheitshinweis

Es handelt sich bei dem verwendeten Excimer-Laser um einen Laser der Klasse IV, d.h. es besteht Gefahr für Augen und Haut, auch durch Streulicht. Eine geeignete Laserschutzbrille ist zu jedem Zeitpunkt während des Versuchs zu tragen. Ebenfalls wird vor Beginn des Versuchs eine gesonderte Laserschutz-Sicherheitseinweisung durch den Betreuenden erteilt, ohne die der Versuch nicht durchgeführt werden darf.

Vorbereitung der Proben

In einem Messkolben (10 ml) wird eine $5 \cdot 10^{-3}$ molar Lösung von Styrol mit dem Photoinitiator DMPA (2,2'-Dimethoxyphenylacetophenon) angesetzt. In die Laser-Glasröhrchen wird jeweils ca. 0.2 ml Lösung gegeben (Füllhöhe 0.3-0.5 cm) und die Röhrchen mit einem 7 mm Gummiseptum verschlossen. Es sollten nicht alle Probenröhrchen auf einmal vorbereitet werden, sondern immer erst nach Bedarf. Die Dichtefunktion von Styrol ist: $\rho = 0.9240 - 0.000918 \cdot T/^\circ\text{C}$

Entgasen der Lösungen

Um den Sauerstoff aus den Proben zu entfernen, wird mit einer Kanüle Stickstoff durch die Probe geleitet. Dabei ist darauf zu achten, den Stickstoffstrom nicht zu hoch einzuregulieren, um nicht auch das Styrol auszutreiben. Als Auslass wird das Septum mit einer Nadel durchstoßen (die Nadel darf nicht in Lösung hineinragen. Warum?). Jede Probe sollte ca. 1-2 Minuten lang am Stickstoffstrom angeschlossen bleiben. Nach Beendigung des Entgasens werden beide Nadeln gleichzeitig entfernt.

Puls laser-Polymerisation (PLP)

Nach dem Entgasen wird das Probenröhrchen in die temperierbare Halterung eingesetzt. Ist der Thermostat auf Temperatur, dann wird noch weitere 2-4 Minuten gewartet, bis die Probe sich ebenfalls equilibriert hat. Danach wird, wie in der Tabelle angegeben, ein einzelnes Pulspaket abgegeben. Die Laserenergie/Puls wird notiert. Anschließend wird das Septum entfernt und die Probe in ein Aluminiumschälchen bekannten Leergewichts geschüttet. Das Schälchen wird sodann mit der Probe ausgewogen und dann mit einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Hydrochinonlösung versetzt (ca. 0.5 ml)

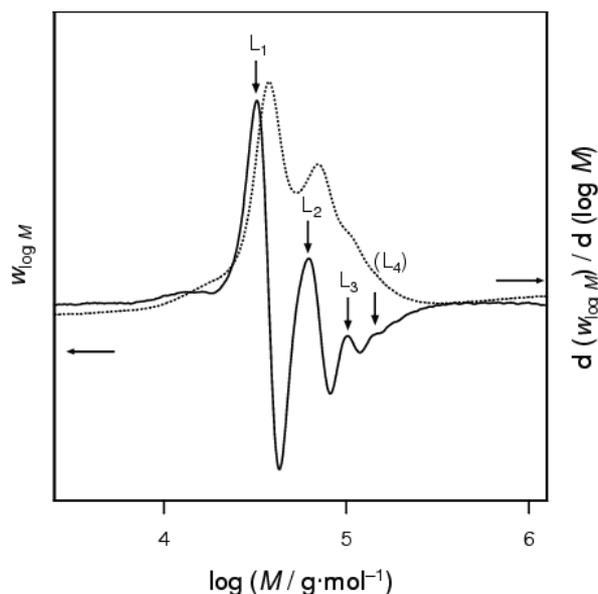
Probe	T / °C	n / Hz	Anzahl Pulse
1	40	5	10 000
2	40	15	10 000
3	40	100	10 000
4	50	10	10000
5	50	10	7500
6	60	15	5000
7	60	15	3000
8	70	20	2500
9	70	20	1500
10	80	30	2000
11	80	30	1000

Nachbereitung

Wenn das nicht umgesetzte Styrol verdampft ist, werden die Probenschalen erneut ausgewogen um die Trockenmasse zu bestimmen. Danach wird zu jeder Probe eine THF-Lösung (HPLC-THF) zur GPC-Charakterisierung angesetzt (ca. 3-4 mg/mL in 2ml GPC-Probenröhrchen, Probe muss gefiltert sein). Die Proben werden an den Betreuenden zur Analyse weitergereicht.

Hinweise zur Auswertung:

Um L_i zu bestimmen, wird die erste Ableitung der GPC-Verteilung nach lokalen Maxima untersucht. Es sind alle L_i , die identifizierbar sind, aufzulisten. Da sich das Rauschen der Messdaten auf diese Art der Analyse stark auswirkt, müssen die Originalverteilungen VOR dem Ableiten geglättet werden (entweder gleitender Mittelwert oder Savitzky-Golay, Mittelung über ca. 5-10 Datenpunkte). k_p berechnet sich nach: $L_i = i \cdot k_p \cdot c_M \cdot v^{-1}$



Bitte besorgen Sie sich diese Literatur als Vorbereitung auf das Platzkolloq und als Hilfe zur Auswertung:

Literatur: Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumpermann, B.; Kuchta, F. D.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267-3280.

V.9 Anionische Polymerisation

Aufgabenstellung

Anionische Polymerisation von Polyisopren in einem polaren Lösungsmittel (THF) und einem unpolaren Lösungsmittel (Toluol).

1. Aufreinigung des Isoprens.
2. Durchführung der Polymerisation in Toluol, Verfolgung der Reaktionskinetik durch regelmäßige Probenentnahme. Charakterisierung der Proben mithilfe der GPC, Kinetikverfolgung durch Auftragung von M_w zum einen gegen die Reaktionszeit, zum anderen gegen den Reaktionsumsatz.
3. Durchführung der Polymerisation in THF.
4. Charakterisierung der Proben in GPC, Kinetikverfolgung durch Auftragung von M_w einmal gegen die Reaktionszeit, einmal gegen den Reaktionsumsatz. Diskutieren Sie Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC für Polyisopren und den Verlauf der Kinetik, vergleichen Sie den letzteren mit der Theorie.
5. Charakterisierung der Mikrostruktur (NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie): Analysieren Sie die Mikrostruktur mit den beiden Methoden, vergleichen Sie beide Methoden miteinander.
6. Diskutieren Sie die erhaltene Mikrostruktur im Vergleich zu den Erwartungen. Wodurch entsteht die unterschiedliche Mikrostruktur?
7. Diskutieren Sie die Bedeutung der Mikrostruktur für die Anwendungseigenschaften von Polymeren allgemein und Polyisopren im Besonderen.

Aufreinigung des Isoprens

Zur Entfernung von protischen Verunreinigungen und Wasserspuren wird eine zweistufige Destillation des Isoprens durchgeführt, welche aufgrund des niedrigen Siedepunkts (34 °C) über die Vakuumlinie erfolgt. Zur Aufreinigung wird *n*-BuLi verwendet, welches zwar in der Lage ist die Polymerisation von Isopren zu starten (dies ist an einer schwachen Gelbfärbung zu erkennen), jedoch verläuft diese bei 0 °C sehr langsam.

Die Gelbfärbung der Lösung zeigt die Abwesenheit von protischen Verunreinigungen und Wasserspuren an, diese würden ansonsten sofort das Carbanion des Isoprens protonieren.

A.1 Destillationsaufbau:

An die Anionikanlage werden, wie in Abb. (1) gezeigt, zwei Schlenkkolben (der Einlass *NS 14* wird mit einem Glasstopfen verschlossen, Rührfisch nicht vergessen!) und zwei Schlenks (200 ml) angebracht.

A.2 Ausheizen der Glasgeräte:

Die Schlenkkolben und Schlenks werden anschließend der Reihe nach ausgeheizt. Dazu Kolben bzw. Schlenk evakuieren und anschließend ausheizen (Heizpistole nicht direkt auf Schliffe oder Teflon-Hähne richten!), nach vollständigem Abkühlen mit Argon fluten. Diesen Vorgang anschließend zweimal wiederholen.

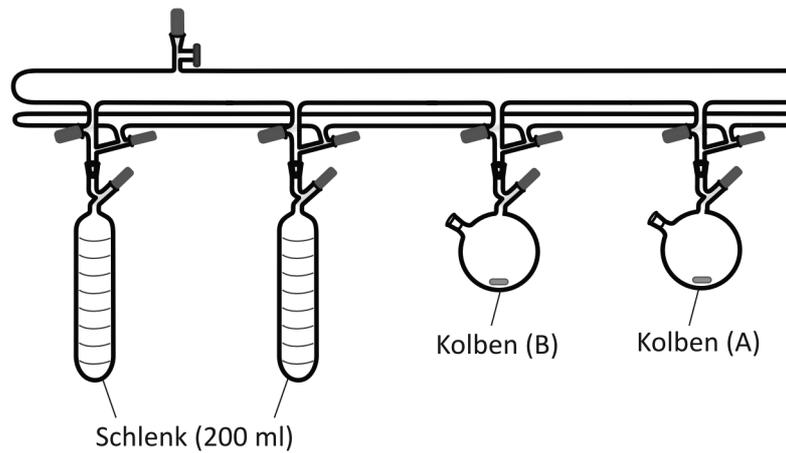


Abb. 1: Aufbau der Destillationsapparatur für die Destillation von Isopren

A.3 Zugabe von *n*-BuLi und Entfernung des Lösungsmittels:

Mit einer Spritze werden unter Argon-Gegenstrom:

- 1 ml *n*-BuLi (2,2 M in Cyclohexan) pro 10 ml Isopren in **Kolben (A)** gegeben.
- 0,5 ml *n*-BuLi (2,2 M in Cyclohexan) pro 10 ml Isopren in **Kolben (B)** gegeben.

A.4 Entfernung des Lösungsmittels

Entsprechend nacheinander für die zwei Kolben verfahren:

- Wasserbad (handwarm) untersetzen
- Rührer auf höchstmögliche Stufe stellen
- Das Lösungsmittel des *n*-BuLi (Cyclohexan) unter vermindertem Druck vollständig entfernen.

A.5 Zugabe von Isopren

Mit einer Spritze unter Argon-Gegenstrom **Isopren** in **Kolben (A)** geben.

A.6 Aufreinigungsschritt 1 - Kolben (A):

- Eisbad untersetzen
- 20 min. lang bei mittlerer Geschwindigkeit rühren (bis zu einer schwachen Gelbfärbung)

A.7 Destillationsschritt 1:

Kolben (B):

- Kolben evakuieren
- Schalenförmigen Dewar mit flüssigem Stickstoff untersetzen

Kolben (A):

- Wasserbad (handwarm) untersetzen
- Rührer auf höchstmögliche Stufe stellen
- Hahn zum Drucksensor und Haupthahn schließen
- Hahn von Kolben (A) langsam öffnen und Isopren vollständig in Kolben (B) überdestillieren

A.8 Aufreinigungsschritt 2 [Kolben (B)]:

- Kolben (B) auftauen lassen (Kristallisierschale untersetzen)
- Eisbad untersetzen
- 20 min. lang bei mittlerer Geschwindigkeit rühren (bis zu einer schwachen Gelbfärbung)

A.9 Destillationsschritt 2:

Schlenk:

- Schlenk evakuieren
- Dewar mit flüssigem Stickstoff untersetzen (Schlenk nicht vollständig eintauchen, so dass der Füllstand während der Destillation kontrolliert werden kann.)

Kolben (B):

- Wasserbad (handwarm) untersetzen
- Rührer auf höchstmögliche Stufe stellen
- Hahn zum Drucksensor und Haupthahn schließen
- Hahn von Kolben (B) langsam öffnen und gewünschte Menge an Isopren in den jeweiligen Schlenk überdestillieren

A.10 Beenden der Destillation:

Nicht reagiertes *n*-BuLi in den beiden Kolben wird durch **vorsichtige Zugabe** von Isopropanol desaktiviert!!!

Dazu Kolben von der Anlage entfernen und sowohl Hahn als auch Einlass öffnen und Isopropanol über den Einlass langsam hinzugeben.

Beide Schlenks nach der Destillation wiegen, um die Menge an Isopren zu bestimmen. Der Schlenk mit dem höheren Isoprenanteil wird für die Polymerisation in Toluol verwendet!

Anionische Polymerisation von Isopren

P.1 In unpolarem Lösungsmittel (Toluol)

Die Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln (Polymerisationsdauer mehrere Stunden) verläuft im Gegensatz zu polaren Lösungsmitteln (nur wenige Minuten) weitaus langsamer. Dies ermöglicht jedoch eine einfache Probenentnahme während der Polymerisation und somit eine Verfolgung der Polymerisationskinetik. Bei der Verwendung unpolarer Lösungsmittel erhält man vorwiegend die 1,4-Mikrostruktur des Isoprens.

P.1.1 Einkondensieren von Toluol

Das Lösungsmittel (Toluol) wird in diesem Fall direkt in den Schlenk einkondensiert, da für die Bestimmung der Polymerisationskinetik die genaue Konzentration notwendig ist.

Das Isopren muss zuvor eingefroren werden, um Spannungen beim Auftauen zu vermeiden. Dazu wird der Schlenk in flüssigen Stickstoff eingetaucht und leicht geschüttelt, um das Isopren gleichmäßig einzufrieren. Sobald das Isopren vollständig eingefroren ist, wird der Schlenk an

der Anlage befestigt (bitte Metallklammer benutzen!), und der untere Teil des Schlenks wird in flüssigen Stickstoff eingetaucht, sodass der Stickstoff-Level etwa 1-2 cm über dem eingefrorenen Monomer liegt.

Um die Luft im Zwischenstück zu entfernen, wird dieses in zwei Zyklen evakuiert und mit Argon geflutet, danach wird Hahn des Schlenks geöffnet und dieser evakuiert.

Das Lösungsmittel-Reservoir wird mittlerweile mit einem Wasserbad auf 50 °C erwärmt. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden zum Einkondensieren des Lösungsmittels der Haupthahn der Anlage, sowie der Hahn zum Drucksensor geschlossen. Der Hahn des Lösungsmittelbehälters wird langsam soweit geöffnet, dass kein Lösungsmittel in der Linie kondensiert.

Der Stickstoff-Level sollte immer 1-2 cm über dem des Lösungsmittels liegen, mit der Hebebühne entsprechend während dem Einkondensieren nachregeln. Das Lösungsmittel-Level kann am besten beobachtet werden, wenn der Dewar komplett gefüllt ist. Da der flüssige Stickstoff schnell verdampft, muss dieser regelmäßig nachgefüllt werden.

Lösungsmittel nur zu etwa $\frac{3}{4}$ in den Schlenk einkondensieren, da das Expandieren des Lösungsmittels beim Auftauen berücksichtigt werden muss. Ansonsten kann es zum Bersten des Schlenks kommen.

Nachdem die gewünschte Menge einkondensiert wurde, wird zuerst der Hahn des Lösungsmittel-Reservoirs, dann der Hahn des Schlenks und zur Anlage geschlossen. Das Zwischenstück belüften und den Schlenk in einem Metallbehälter auftauen lassen.

Sobald der Schlenk vollständig aufgetaut ist, Schlenk nochmals wiegen, um den Anteil an Toluol zu bestimmen!

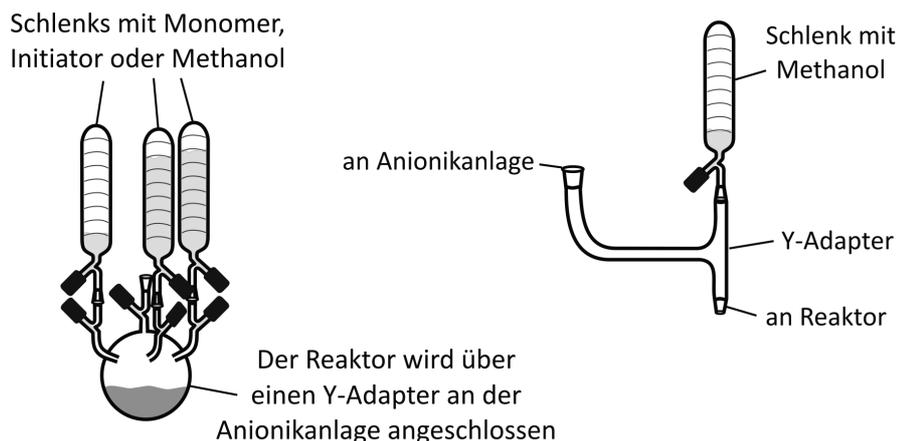
P.1.2 Durchführung der Polymerisation in Toluol

Die Polymerisation wird in einem Reaktor durchgeführt, welcher über einen Y-Adapter an die Vakuumlinie angeschlossen wird, s. Abb. 2 (Metallklammern zum Anschluss des Reaktors und des Y-Adapters verwenden!). Anschließend werden die Schlenks am Reaktor angebracht und nicht belegte Schliffe mit Schliffkappen versehen. Rührfisch nicht vergessen! Der Schlenk mit Lösungsmittel zum Abbrechen der Polymerisation (z.B. entgastes Methanol) kann am Y-Adapter angebracht werden.

Der Y-Adapter und der Reaktor werden unter Vakuum (10^{-3} mbar) gleichmäßig ausgeheizt (600 °C). (Heizpistole nicht direkt auf Schliffe oder Teflon-Hähne richten!), nach vollständigem Abkühlen mit Argon fluten. Diesen Vorgang anschließend zweimal wiederholen.

Zuerst wird die Monomerlösung in den Reaktor gegeben, dazu leicht Vakuum auf den Reaktor ziehen und daraufhin den Hahn des Schlenks langsam öffnen, die Monomerlösung vollständig hinzugeben. Unter Rühren wird anschließend die berechnete Menge an Initiator mit einer Spritze hinzugegeben. Nun wird alle 15 Minuten eine Probe entnommen und mit Methanol abgebrochen. Nach ca. 150 Minuten Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Hinzugabe von entgastem Methanol abgebrochen. Das Polyisopren wird daraufhin in einem Überschuss an Methanol ausgefällt.

Abb. 2: Aufbau des Polymerisationsreaktors



P.2 In polarem Lösungsmittel (THF)

Im Gegensatz zur Polymerisation von Isopren in unpolaren Lösungsmitteln, erhält man bei der Verwendung polarer Lösungsmittel vorwiegend die 3,4-Mikrostruktur. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist jedoch im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln erheblich höher, die Reaktion somit stark exotherm.

Zur Verdünnung des Isoprens wird in den Schlenk eine äquivalente Menge an THF einkondensiert, es wird analog zu 3.2.1 verfahren, Temperatur des Wasserbads jedoch nur 30 °C. Den Schlenk vor der weiteren Verwendung vollständig auftauen lassen.

Die Polymerisation wird auch in einem Reaktor durchgeführt, welcher über einen Y-Adapter an die Vakuumlinie angeschlossen wird, s. Abb. 2 (Metallklammern zum Anschluss des Reaktors und des Y-Adapters verwenden!). Anschließend die Schlenks am Reaktor anbringen und nicht belegte Schliffe mit Schliffkappen versehen. Rührfisch nicht vergessen! Der Schlenk mit Lösungsmittel zum Abbrechen der Polymerisation (z.B. entgastes Methanol) kann am Y-Adapter angebracht werden.

Der Y-Adapter und der Reaktor werden unter Vakuum (10⁻³ mbar) gleichmäßig ausgeheizt (600 °C). (Heizpistole nicht direkt auf Schliffe oder Teflon-Hähne richten!), nach vollständigem Abkühlen mit Argon fluten. Diesen Vorgang anschließend zweimal wiederholen.

Bei der Polymerisation in THF wird dieses direkt in den Reaktor einkondensiert. Der Reaktor wird dazu evakuiert bis ein Vakuum von 10⁻³ mbar erreicht ist und daraufhin mit flüssigem Stickstoff gekühlt (Dewarschale verwenden und Reaktor bis zu 2/3 in den flüssigen Stickstoff eintauchen!). Der Lösungsmittelbehälter wird in der Zwischenzeit mithilfe eines Wasserbads erwärmt, T(THF) ≈ 30 °C.

Zum Einkondensieren des Lösungsmittels werden der Haupthahn der Anlage, sowie der Hahn zum Drucksensor geschlossen. Der Hahn des Lösungsmittelbehälters wird langsam soweit geöffnet, dass kein Lösungsmittel in der Linie kondensiert. Regelmäßig den flüssigen Stickstoff der Dewarschale nach-füllen, da dieser sehr schnell verdampft.

Nachdem die gewünschte Menge Lösungsmittel in den Reaktor einkondensiert wurde, wird der Hahn zum Lösungsmittelbehälter und zum Reaktor geschlossen. Die Dewarschale mit flüssigem Stickstoff wird entfernt und das Lösungsmittel lässt man nun vollständig auftauen.

Anschließend wird die berechnete Menge an Initiator und gleich darauf die Monomerlösung langsam unter Rühren hinzugegeben, zur besseren Wärmeabfuhr, Wasserbad untersetzen. Sobald die Monomerlösung vollständig hinzugegeben wurde, lässt man weitere 15 Minuten rühren

und bricht mit entgastem Methanol ab. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bis auf 1/3 eingengt und in einem dreifachen Überschuss Methanol ausgefällt.

P.3 Probenvorbereitung für die Charakterisierung

Die entnommenen Proben werden im Trockenschrank bei 50 °C unter Vakuum getrocknet und anschließend jeweils eine GPC-Probe (3 mg PI / 1ml THF) vorbereitet. Die Endprodukte werden nach dem Ausfällen in THF aufgenommen, mit 0,1wt% an BHT zur Stabilisierung versetzt, anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vollständig entfernt und jeweils eine NMR-Probe (15 mg PI / 0,5 ml CDCl₃) vorbereitet.

P.4 Anhang (¹H und ¹³C-NMR Daten)

Tab. 1: ¹H und ¹³C-NMR für die verschiedenen Polyisopren-Mikrostrukturen [7-9]

Isomer	Nr.	¹ H, δ [ppm]	¹³ C, δ [ppm]	Isomer	Nr.	¹ H, δ [ppm]	¹³ C, δ [ppm]
cis-1,4	1	1.88	32.08 / 39.70	1,2	1	1.15	
cis-1,4	2	-	134.85	1,2	2	-	
cis-1,4	3	5.10	124.65	1,2	3	5.62	
cis-1,4	4	2.03	26.4	1,2	4	4.81	
cis-1,4	5	1.68	23.25	1,2	5	0.88	
trans-1,4	1	1.96	32.08 / 39.70	3,4	1	4.75	110.8
trans-1,4	2	-	134.38	3,4	2	-	146.9
trans-1,4	3	5.10	123.87	3,4	3	2.00	
trans-1,4	4	2.03		3,4	4	1.36	
trans-1,4	5	1.61	15.76	3,4	5	1.64	18.74

V.10 Elektrospray Ionisierungs – Massenspektrometrie (ESI-MS)

Aufgabenstellung

Kontrollierte radikalische Polymerisation von Polyisobornylacrylat mit Hilfe eines speziellen RAFT-Agens unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, Bestimmung der Molgewichtsverteilung und der Kinetik der Reaktion.

Anhand eines selbst hergestellten Polymers soll die Analyse mittels ESI-Massenspektrometrie (**durchgeführt vom betreuenden Assistenten**) demonstriert und die Spektren ausgewertet werden. Die Spektren sollen u.a. bezüglich der Haupt- und Nebenprodukte untersucht und interpretiert werden.

Durchführung der Polymerisation

Isobornylacrylat ist ein sterisch gehindertes Monomer, dessen Struktur für das Verständnis der Polymerisation relevant ist. Das Isobornylgruppe liefert hydrophobe Eigenschaften und eine hohe Glasübergangstemperatur T_G des polymeren Materials.

Für die radikalische Polymerisation von Isobornylacrylat (iBoAc) wird 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator und 2-[[[(dodecylsulfanyl) carbonothioyl] sulfanyl] propionsäure (DOPAT) als RAFT-Agens verwendet.

In einem Meßkolben wird eine Stammlösung mit dem Initiator AIBN, dem Monomer iBoAc (*wird vom Assistenten vorgereinigt*) und dem RAFT-Agens DOPAT angesetzt. Folgende Mengen werden exakt eingewogen: AIBN: 5 mg, DOPAT: 182 mg, iBoAc: 9.86 mg (10 mL).

Der Heizschüttler wird auf 60°C eingestellt. Die Stammlösung wird auf fünf Gläschen aufgeteilt (jeweils ca. 2 mL) und mittels eines Septums und eines Eisendrahts luftdicht verschlossen. Die Proben werden jeweils 30 Minuten mit Stickstoff entgast. Nachdem sich die Temperatur des Ölbad stabilisiert hat, werden die Proben zeitgleich bei 60°C in das Ölbad gesetzt. Nach 20 Minuten Reaktionszeit wird die erste Probe entnommen und die Reaktion in einem Eisbad abgebrochen. Zwei weitere Proben werden nach 25 und 30 Minuten Reaktionszeit entnommen und analog Probe 1 behandelt.

Aufbereitung der Proben – Vorbereitung Charakterisierung

Alle Proben werden in kaltem Methanol (jeweils 20 mL) ausgefällt. Anschließend werden die Polymere über einem Büchnerfilter (Porennummer 4) filtriert. Nach jeder Filtration muss der Filter gründlich mit THF gespült werden. Zuletzt werden die Proben an der Schlenklinie für mindestens 30 Minuten getrocknet.

Zu jeder Probe wird eine THF-Lösung (HPLC-THF) zur GPC-Charakterisierung angesetzt (ca. 3-4 mg mL⁻¹ in 2 mL GPC-Probenröhrchen, Probe muss nach dem Lösen gefiltert werden). Nur eine Probe wird zur ESI-MS-Messung vorbereitet und ausgewertet.

Nachdem die Polyisobornylacrylate (piBoAC) aufgereinigt und getrocknet wurden, wird die Probe zur ESI-MS Messung in einem THF:MeOH-Gemisch (3:2) mit Natriumtrifluoacetat (NaTFA, 100 µmol L⁻¹) gelöst. Für die ESI-MS Messungen wird die Probe mit einer Konzentration von 0,3 mg L⁻¹ angesetzt.

Sauberes Arbeiten ist zwingend erforderlich !!

Da die ESI-MS ein sehr empfindliches Messverfahren ist (pikogramm-Mengen sind identifizierbar), dürfen keine Verschmutzungen in das Gerät eintreten um die Messungen nicht zu verfälschen. Sollte unsauber gearbeitet werden sind die Ergebnisse unbrauchbar. Für die Analytik werden ausschließlich reinste Lösungsmittel benutzt. WICHTIG hierbei ist es, die

Lösungsmittel nicht zu verschmutzen. Deswegen müssen unbedingt alle verwendeten Lösungsmittel in ein anderes sauberes Gefäß vor dem Pipettieren umgefüllt werden. Ausschließlich HPLC-grade Lösungsmittel dürfen zum Spülen verwendet werden!

**NUR DER ASSISTENT DARF DIE MESSUNGEN DURCHFÜHREN!
(GERÄTEKOSTEN CA. 500.000 € !)**

ESI-MS Messung (wird vom Assistenten durchgeführt)

Nachdem die Lösungen in der richtigen Konzentration vorliegen können die Proben injiziert werden. Obwohl diese Arbeiten vom Assistenten durchgeführt werden, hier eine Beschreibung der notwendigen Arbeitsschritte, damit Sie die Arbeit des Assistenten besser verfolgen können.

Zunächst müssen folgende Punkten kontrolliert werden:

- der Stickstoffausgang unter der Elektrospray-Quelle muss richtig installiert sein
- die Kapillare muss einwandfrei eingesetzt sein
- alle Einstellungsparameter müssen auf Richtigkeit geprüft werden
(z.B. Temperatur bei 275°C)

Backgroundmessung

Zur Kontrolle des Systems wird ein spektraler Hintergrund (sog. „Background“) abgespeichert. Hiermit kann die Sauberkeit des Lösungsmittels und die Funktion des Massenspektrometers geprüft werden. Hierbei wird die Anzahl an Ionen (NL) zwischen $m/z = 200-2000$ Th kontrolliert (zwischen 102 und 103 counts). Zuerst wird das Gerät mit THF, dann mit dem Lösungsmittel (Natrium-dotiertes MeOH:THF-Gemisch (3:2)) gespült. Die Spritze muss vorher mit dem entsprechenden Lösungsmittel gespült werden, so dass keine Blasen vorliegen. Zur Messung des Backgrounds wird die Flussrate der Pumpe auf $10 \mu\text{L min}^{-1}$ eingestellt und die Aufnahme des Spektrums mit 10 Scans und 10 Mikroskans definiert.

Probeninjektion

Nachdem der Background gespeichert wurde, wird die Probe unter den gleichen Einstellungen und Bedingungen des Backgrounds (Spritze getrocknet und blasenfrei!) injiziert. Die Flussrate der Pumpe beträgt $10 \mu\text{L min}^{-1}$. Die Aufnahme des Massenspektrums wird mit jeweils 20 Scans und 10 Mikroskans gespeichert. Eine Optimierung der Signalintensität kann jederzeit durchgeführt werden.

Spülen des Systems

Nach jeder Messung muss die Spitze, die Kapillare und die Quelle mittels Lösungsmittel (undotiertes oder Natrium-dotiertes MeOH:THF-Gemisch (3:2)), und bei starker Verschmutzung mittels THF gespült werden. Erst nachdem das System gespült wurde, kann die nächste Probe injiziert werden. Die Apparatur muss auch nach der letzten Messung gespült werden und ein Background, wie zuvor beschrieben, aufgenommen und gespeichert werden.

Auswertung und Interpretation der ESI-MS Spektren

Die Massenspektren werden mit der Software „Excalibur“ in ein Excel-Sheet exportiert und interpretiert. Folgende Punkte und Fragen müssen bei der Auswertung der unterschiedlichen Spezies beachtet und in die Auswertung aufgenommen werden:

1. Bestimmung von M_n und PDI vs. t (GPC)
2. Auftragung M_n und PDI vs. t
3. Aufstellung der RAFT-Agens spezifischen Reaktionsgleichungen (RAFT-Mechanismus)
4. Berechnung der theoretischen durchschnittlichen Molekulargewichte und Vergleich mit experimentellen Bedingungen (siehe Skript zu RAFT-Versuch)
5. Aufzeigen aller gefundener Strukturen
6. Berechnen der Massen einer Wiederholungseinheit und Zuordnung zu den gefundenen Strukturen.
7. Berechnung der Isotopenmuster und graphischer Vergleich mit den experimentellen Spektren.

Zusatzfragen:

1. Welche Terminierungsprodukte können bei einer RAFT-Polymerisation auftreten?
2. Wie kontrolliert das RAFT-Agens die Polymerisation? Was ist der Unterschied zu ATRP und NMP?
3. Wie findet die Initiierung statt?
4. Welchen Einfluss hat Natrium auf das Spektrum? Welche weiteren Ionen können auftreten?
5. Welche Terminierungsprodukte können aus dem Spektrum in diesem Versuch ermittelt werden? Beurteilen Sie ob die gefundenen Produkte den RAFT-Mechanismus stützen und in welcher Weise!

Nützliche Informationen

	Molare Masse M (g mol^{-1})*	Dichte ρ
iBoAc	208,3	0,986 g mL^{-1} (25°C)
Styrol	104,5	0,909 g mL^{-1} (25°C)
AIBN	164,2	
DOPAT	350,6	

*für die Auswertung soll die molare Masse des leichtesten Isotops mit ChemDraw ermittelt werden!

V.11 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Aufgabenstellung

Bestimmung der Molmassenverteilung einer engverteilten Polystyrolprobe (PS) und einer Polymethylmethacrylatprobe aus V.2 Kettenübertragung (Regler) (oder eines PMMA-Standards, wenn V.2 nicht durchgeführt) sowie dreier Polystyrolproben aus V.1 Substanz-Polymerisation und einer PS-Probe aus V.4 Emulsionspolymerisation mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie unter Anleitung des betreuenden Assistenten.

Durchführung

Auflösen der Polymeren ($c_p \approx 2 - 15$ mg/ml je nach Molmasse der Probe). Dies sollte aufgrund der schlechten Löslichkeit vieler Polymere bereits am Tag vor dem Experiment durchgeführt werden. Von den selbst dargestellten Polymeren bitte aus V.1 Substanz-Polymerisation die Probe P1,4,5 und aus V.2 Kettenübertragung (Regler) die Probe P2 verwenden.

Nach der Injektion der Proben und dem GPC-Durchlauf unter Anleitung des betreuenden Assistenten erhalten die Praktikanten die Messdaten für den Polystyrolstandard und die PMMA-Probe (Detektorsignal als Funktion des Elutionsvolumen, Ascii-Datei) sowie die für die Eichung erforderlichen V_R -, M_w - Werte für die einzelnen PS-Standards. Zusätzlich erhalten die Studenten die Ergebnisse aller 5 Proben (M_N , M_w , PDI). Die Mark-Houwink-Parameter in THF bei 25°C betragen für Polystyrol $K_\eta = 1,363 \cdot 10^{-2}$ cm³/g und $a_\eta = 0.714$, für PMMA gilt $K_\eta = 1.298 \cdot 10^{-2}$ cm³/g und $a_\eta = 0.688$.

Auswertung der beiden Proben mit Rohdaten:

1. Auftragung der erhaltenen Messdaten in ein Elutionsdiagramm (PS- und PMMA-Probe + zugehörige interne Standards: Detektorsignal gegen Elutionsvolumen, ohne jede weitere Korrektur wie Nullpunkt usw.). Wichtige Peaks (Messung + Eichung) zuordnen und exakte Peakposition angeben.
2. Berechnen und Zeichnen aller notwendigen Eichkurven (immer mit Datentabelle)
 - a) Berechnung der polystyrolspezifischen Eichkurve (Polynom 3. Grades) sowie deren Darstellung in einem Diagramm.
 - b) Berechnung und graphische Darstellung einer universellen Eichkurve (Polynom 3. Grades) aus den Eichdaten und den experimentellen Grenzviskositäten
Diskutieren sie die Vorteile/Nachteile experimentell bestimmter Grenzviskositäten $[\eta]$ im Vergleich zu berechneten Werten (mit Mark-Houwink-Parametern aus der Literatur).
 - c) Berechnung und graphische Darstellung einer polymerspezifischen Eichkurve $\lg M - V_R$ für PMMA in THF aus den Elutionsvolumen der PS-Standards und den Mark-Houwink-Parametern für PS und PMMA in THF.
Geben Sie bitte die Parameter sämtlicher Eichkurven mit mindestens drei relevanten Nachkommastellen an, und zwar exakt die Werte, mit denen Sie später rechnen.
3. Bestimmung der Molmassenverteilung (MWD) des engverteilten Polystyrol-Standards mit Hilfe der Daten des UV-Detektors.
 - a) Korrektur auf den internen Standard, Einspritzzeitpunkt und Nulllinienkorrektur (wie und wo ermittelt?). Alle Parameter (Rohdaten aus Info-Dateien und berechnete Werte) und die kombinierte Formel für alle Korrekturen des Volumens explizit angeben.
 - b) Graphische Darstellung des korrigierten Elutionsdiagramms in dem Bereich, der zur weiteren Auswertung verwendet wird (Gewählten Bereich bitte in ml explizit angeben).

- c) Berechnung der w_i -Werte ($=d_i/\sum d_i$) und der M_i -Werte aus dem Datensatz der Probe ($\sum d_i$ bitte angeben). Graphische Darstellung der MWD in der Form $w_i = f(M_i)$ mit linearen Achsen.
- d) Berechnung der Mittelwerte M_n , M_w und der Dispersität der Probe aus den Wertepaaren für w_i und M_i über die entsprechenden Definitionsgleichungen.
- e) Größe des Polymers in Lösung:
 Berechnung des mittleren Trägheitsradius R_G der Probe in nm aus $[\eta]_w$ und M_w nach der Flory-Fox-Gleichung ($\Phi_0 = 2,87 \times 10^{23}$ für PS in THF; $[\eta]_w$ in ml/g).
 Berechnung des hydrodynamischen Radius R_h der Probe in nm aus $[\eta]_w$ und M_w nach dem Kugelmodell für gelöste Polymermoleküle.
4. Bestimmung der MWD der selbst dargestellten PMMA-Probe oder des PMMA-Standards an derselben Säule:
 Auswertung a) bis e) wie unter Aufgabe 3 ($\Phi_0 = 2,55 \times 10^{23}$ für PMMA in THF).
5. Kontrolle der Genauigkeit der Auswertungsmethodik (Gewählter Bereich eines Peaks, die Nulllinienkorrektur und vor allem die Genauigkeit der Eichkurve):
- a) Variieren Sie für die PS-Probe ihre Auswertung (Nulllinienkorrektur und Eichkurve) und stellen sie die die Ergebnisse für M_w einer Tabelle zusammen. Variieren Sie immer nur einen Parameter. Erhöhen Sie im Eichpolynom ($a \cdot V^3 + b \cdot V^2 + c \cdot V + d$) jeweils einmal den Parameter a und einmal den Parameter b um 1% und berechnen sie den relativen Fehler des Molgewichtes ($\Delta M/M$ in %).
- b) Diskutieren Sie kurz den Einfluss des Auswertenden (Bereich, Nulllinie) und die Genauigkeit bei Verwenden der vorhandenen Software.
- c) Diskutieren Sie den Einfluss der Genauigkeit der vorhandenen Eichkurve auf die Ergebnisse, zum einen durch einen individuellen Auswertenden, aber auch durch die Standardsoftware. Ist der entstehende Fehler unabhängig vom Molekulargewicht ?
6. Führen Sie in einer Tabelle sämtliche von Ihnen hergestellten und mit der GPC charakterisierten Proben auf (M_n, M_w (häufig auch M_v bezeichnet), M_w, PDI) sowie die mit Viskosimetrie bestimmten Werte für die Molgewichte.
*Vergleichen sie die Ergebnisse und diskutieren Sie evtl. Abweichungen.
 Diskutieren Sie den Fehler in der GPC-Messung.
 Diskutieren Sie den Fehler der Viskosimetrie, der sich aus Messung und Eichung zusammen setzt.
 Messung: Geben Sie die Messvorschrift an und machen sie eine Fehlerschätzung durch Modellrechnung ($c = 3g/l$, $t_p = 150s$ bzw. $150.1s$, $t_0 = 132s$). Eichung: Diskutieren sie alle Bedingungen (technische und das Polymer betreffende), die für die Mark-Houwink-Parameter wichtig sind. Für PS in THF und Toluol gibt es sehr gute MHS-Parameter, wie sieht es allgemein aus?*

Zusatzfragen

- a) Polydispersität der Polystyrolproben: Was ist eine klassische Polymerverteilung, und wie kann man den Bereich im PDI erklären?
*Wann erhält man (theoretisch) eine most-probable oder Schulz-Flory-Verteilung? Welche der beiden Voraussetzungen macht in der Praxis Probleme, d.h. führt zu breiteren Verteilungen?
 Wann gilt dies ungefähr in der radikalischen Polymerisation (mit Einfluss der Abbruchart) ?
 Wie wirkt sich ein hoher Umsatz aus und warum?
 Welche anderen Effekte, die den PDI verbreitern, gibt es?
 Lässt sich so der PDI aus Versuch V.1 Substanz-Polymerisation (typischerweise 1.6-1.7) und der der Emulsionspolymerisation (normal 3-5) erklären ?*

b) Eichung bei Relativmethoden

- Was gilt für Eichkurven allgemein bei Relativmethoden allgemein (z.B. Viskosimetrie): Welche Proben benötigt man zur Erstellung der Eichkurve, welche Bedingungen müssen konstant sein? Welchen Bereich im Molgewicht muss eine Eichkurve abdecken?
- Was gilt für die GPC, speziell die polymerspezifische Eichung? Welche Bedingung aus Frage I wird vereinfacht, welche bleiben erhalten?

c) Universelle Eichung und Hydrodynamischer Radius

- Was ist die Grundidee der Universellen Eichung (mit Formel)?
- Hydrodynamischer Radius eines Polymerknäuls: Skizzieren sie ein Polymerknäul und dessen Außenradius und hydrodynamischen Radius.
*Auf welcher Formel beruht die Bestimmung des Radius in der Viskosimetrie?
Was ergibt sich (in Worten) hiermit für den Radius eines Polymerknäuls?*
- Gültigkeit der universellen Eichung, wann ist diese gut, wann schlecht? Steigt der Fehler im Vergleich zur polymerspezifischen Eichung?
- Was sind typische Systeme, die auch der universellen Eichung Probleme bereiten (zum einen allgemein, zum anderen speziell polymerartige Systeme) ?
Wie kann man diese Systeme dennoch in der GPC analysieren? Warum wird diese Methode nicht immer angewendet, wo sind ihre Probleme?

V.12 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Aufgabenstellung

Bestimmung des Temperaturverhaltens dreier handelsüblicher Kunststoffe (Joghurtbecher, Frischhaltefolie, Einkaufstüte) mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) unter Anleitung des betreuenden Assistenten.

Durchführung

Rechtzeitige Abstimmung mit dem Assistenten, damit ausreichend Flüssigstickstoff vorhanden ist (wenn nötig, zusammen mit dem Assistenten besorgen). Genaues Einwiegen der drei Standardpolymere (stehen im Labor zur Verfügung) und Befüllen der Tiegel, Durchführung der drei DSC-Messungen unter Betreuung des Assistenten.

Auswertung

1. Glastemperatur: Auftragung der erhaltenen Messdaten für PS (Joghurtbecher) in einem Diagramm und Bestimmung der Glastemperatur und Vergleich mit einem Literaturwert.
Diskussion möglicher Ursachen für Abweichung des Messwertes vom Literaturwert.
2. Temperaturen und darin enthaltene Informationen in der DSC-Messung von idealen Kristallen (z.B. Metallen)
 - a) Was ist ein idealer Kristall und die thermodynamische Schmelztemperatur $T_{M,TD}$.
Auftragung eines idealen Schmelzpeaks und eines realen Schmelzpeaks.
 - b) Auftragen eines typischen DSC-Schmelzpeaks mit T_{im}, T_{eim} usw. und Erläuterung der verschiedenen Temperaturen.
*Welche T entspricht dem thermodynamischen Schmelzpunkt und wie bestimmt man sie?
Was kann man aus $T_{M,TD}$ über das untersuchte Material lernen?*
 - c) Ursachen der Verbreiterung für klassische DSC-Messungen, z.B. Metalle
Wozu kann die Extrapolation auf Heizrate 0 verwendet werden und wie funktioniert diese Methode, gerade bei Peaks mit ungünstiger Peakform?
3. DSC-Messung speziell für Polymere
 - a) Auftragen eines typischen DSC-Peaks für Polymere
Wieso ist hier die Kristallitgröße die entscheidende Größe und nicht die Reinheit: Wo werden sich Verunreinigungen anlagern? Auch bei Metallen gibt es stark unterschiedliche Größen von Kristalliten, trotzdem spielt dies keine Rolle, wo ist der Unterschied?
 - b) Temperaturen in der DSC-Messung von Polymeren
*Welche Temperatur entspricht am ehesten $T_{M,TD}$? Kann $T_{M,TD}$ hiermit bestimmt werden?
Welche Temperatur wird bei Polymeren jetzt verwendet?
Was kann man aus dieser über das untersuchte Material lernen, was nicht?
(Vergleichen Sie mit der Messung von Metallen)*
 - c) Welche Heizrate ist für Polymere sinnvoll und wieso?
4. Experimentelle Auswertung
 - a) Auftragung der beiden Datensätze für Polyethylen (Frischhaltefolie, Einkaufstüte).
 - b) Bestimmung von Schmelz- und Glastemperatur (soweit jeweils möglich) der beiden Polymerproben
 - c) Bestimmung des Kristallinitätsgrades der beiden Polyethylenproben.
(Vollständig kristallines PE hat eine Umwandelungsenthalpie von ca 280 J/g).
 - d) Vergleich mit Literaturwerten (T_m , Kristallinitätsgrad)
Diskussion möglicher Ursachen für Abweichungen. Hierbei bitte auch die Probenseite beachten: Wieso gibt es in der Literatur einen Schmelzbereich?

Zusatzfragen

- a) Welche verschiedene Typen von Polymeren (bzgl. ihres thermischen Verhaltens) gibt es? Welche wichtigen Kenn-Temperaturen treten bei Polymeren auf (Unterscheiden Sie bitte die verschiedenen Typklassen) ?
- b) Welchen Einfluss hat die Morphologie eines polymeren Materials auf die Anwendungseigenschaften? Diskutieren Sie hier vor allem Thermoplaste (amorph, schwach teilkristallin, hoch teilkristallin) bzgl. Morphologie und ihrer daraus resultierenden Eigenschaften sowie ihrer typischen Anwendungstemperatur (Vergleich mit T_G). Welchen Einfluss hat die Morphologie auf die Transparenz?
- c) Wie unterscheiden sich die untersuchten Materialien HDPE und LDPE: Wofür steht der Name, und durch was ist der Unterschied bedingt? Gibt es Unterschiede in der technischen Herstellung beider Materialien? Wieso weisen beide Materialien nicht die gleiche Schmelztemperatur auf?

V.13 Statische Lichtstreuung

Aufgabenstellung

Messung der Konzentrations- und Winkelabhängigkeit der Streuintensität eines technischen Polystyrols in Toluol bei 25 °C mit einem SOFICA-Streulichtphotometer (Lichtquelle: He-Ne-Laser).

Auswertung der Messdaten

(u.a. Darstellung der Messdaten in Form eines ZIMM-Diagramms).

Durchführung der Messungen

Die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität wird im Bereich der Polymerkonzentration von 0,5 - 5 g/l untersucht. Die Konzentrationsreihe stellt man durch Verdünnung einer Stammlösung mit $c_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ her. Zur Bereitung der Stammlösung selbst wiegt man auf der Analysenwaage die für ein Lösungsvolumen von 50 ml berechnete Menge an Polystyrol (PS) in einen sauberen 100 ml Erlenmeyerkolben ein. Anschließend gibt man 50 ml Toluol in den Kolben und wiegt den verschlossenen Kolben erneut auf der Analysenwaage ab. Zum vollständigen Auflösen des Polymers lässt man den Kolben bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Stunden (am besten über Nacht) stehen.

Da Staub und andere mechanische Verunreinigungen in den Proben das Licht im Vergleich zu den gelösten Polymermolekülen extrem stark streuen, müssen sämtliche Lösungen und das Lösungsmittel vor der Streulichtmessung optisch geklärt, d.h. entstaubt werden. Hierzu werden die Stammlösung und die gleiche Menge Toluol durch Filtration mit einem Membranfilter der Porenweite 0,45 μm entstaubt (Anleitung zu diesen sehr wichtigen Vorbereitungen wird von dem betreuenden Assistenten gegeben).

Nun wird in eine Streulicht-Küvette Stammlösung, in eine zweite Küvette Toluol -je bis knapp unter den Verschluss- gefüllt. In weiteren 4 Küvetten werden durch Einfüllen von Stammlösung und Verdünnung mit Toluol die Polymerkonzentrationen = 1x, 2x, 3x und 4x 10^{-3} g/cm^3 eingestellt. Die genauen Massenkonzentrationen (in g Polymer / cm^3 Lösung) der Stammlösung sowie der durch Verdünnung hergestellten Proben bei der Messtemperatur werden in guter Näherung aus den Einwaagen an Polymer (bei der Stammlösung) bzw. an Stammlösung (bei den Verdünnungen) und Lösungsmittel über die Dichte des Toluols bei 25 °C (= 0,8621 g/cm^3) berechnet.

Die Winkelabhängigkeit der Streuintensität für jede Konzentration sowie für das Lösungsmittel wird im Bereich von 35° bis 145° in 5°-Schritten gemessen. Die Steuerung der Messung und die vorläufige Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe eines Computers. Die Eingabe der systemspezifischen Daten ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$, $n_0 = 1,494$, $dn/dc = 0,1068 \text{ cm}^3/\text{g}$), der Konzentrationen sowie die Vorgaben für die einzustellenden Streuwinkel und die Zahl der Messungen pro Streuwinkel werden zusammen mit dem betreuenden Assistenten durchgeführt.

Nach Abschluss der Messungen werden für das Lösungsmittel und für alle Konzentrationen und Streuwinkel die entsprechenden $R(\theta) - \theta$ Wertepaare ausgegeben.

Auswertung der Messdaten

Zuerst müssen sämtliche gemessenen relativen Streuintensitäten (= Photoströme des Detektors) auf die reduzierte Intensität (Rayleigh-Verhältnis) umgerechnet werden [s. Kap. III.7 Lichtstreuung, Gl.(III.7.8)] Dies wird mit Hilfe des Lösungsmittels Toluol, das auch als Standard verwendet werden kann, vom verwendeten Messprogramm automatisch durchgeführt.

Die weitere Auswertung der Messdaten ist von den Praktikanten selbst durchzuführen.

1. Direkte Auftragung der Messdaten [$R(\theta)$ gegen θ] sämtlicher Polymerkonzentrationen und des Lösungsmittels. In der gesamten Auswertung, auch hier, bitte nur die Werte bis 125° verwenden.
Verhält sich die Konzentrationsabhängigkeit wie theoretisch erwartet ?
2. Umrechnen der Daten auf den Streuvektor q in nm^{-1} sowie Korrektur auf die Streuung des Lösungsmittels. Auftragung der Rayleighverhältnisse von Lösung, Lösungsmittel und reiner Probe für die kleinste Konzentration.
Ist der Unterschied zum Lösungsmittel ausreichend oder sind statistische Schwierigkeiten zu erwarten ?
Könnte man auch noch kleinere Konzentrationen sinnvoll messen?
3. Normierung der Daten auf Konzentration und Kontrastfaktor. Auftragung der fünf Konzentrationen in einem Diagramm.
Entspricht die Konzentrationsabhängigkeit auch jetzt den theoretischen Erwartungen ?
4. Kontrolle der Konzentrationsabhängigkeit : Auftragung $c/R(c)$ für die Streuwinkel 40 , 80 und 120° und Test der Abhängigkeit von c (linear oder quadratisch ?). Dies zeigt zum einen, ob die lineare Abhängigkeit (Voraussetzung für den Zimmplot) erfüllt ist und ob alle Konzentrationen (bzw. Intensitäten) sinnvoll normieren.
5. Erstellung des Zimmdiagramms: Erstellung der notwendigen Regressionsgeraden (bitte in übersichtlicher Form aufführen) und Auftragung von $Kc/R(q)$ gegen q^2+kc und der dazugehörigen Regressionsgeraden [s. Kap. III.7.3.6 Die Zimm'sche Näherung in der Lichtstreuung]. k ist hierbei eine reine Skalierungskonstante zur optischen Darstellung. Wählt man q^2 in $1/\text{nm}^2$ und c in g/cm^3 (sinnvollste Wahl aufgrund der Einheit von A_2), so liegt k ungefähr bei $8e-2$.
6. Bestimmung von M_w [g/mol], R_G [nm] und A_2 [$\text{mol cm}^3 / \text{g}^2$].
Ist die Zimm'sche Näherung bei dem berechneten R_G noch gültig ?
Bis zu welchem M_w ist das Zimmdiagramm demnach noch anwendbar (unter Annahme einer ungestörten Polymerkette) ?
Was müsste man bei noch höheren Molekulargewichten am Experiment verändern ?
7. Vergleich der Kettenkonfiguration mit theoretischen Modellen. Für das untersuchte Polystyrolpräparat kann in guter Näherung von einer Flory-Verteilung (Dispersität $Q=2$) ausgegangen werden. Dies wird zum Vergleich der verschiedenen Mittelwerte benötigt. In welchem Zustand (ideale Kette, gequollene Kette) befindet sich das untersuchte Polystyrol in Toluol :
Welchen R_G erhält man aus M_w unter Annahme einer idealen Zufallskette ?
Welchen R_G erhält man für die theoretische ungestörte Konfiguration von Polystyrol unter Berücksichtigung des charakteristischen Verhältnisses oder der Kuhnlänge ?
Welcher Expansionskoeffizient α ergibt sich daraus für das untersuchte System ?

V.14 Dynamische Lichtstreuung

Aufgabenstellung

Dynamische Lichtstreuung an per Emulsionspolymerisation hergestellten Kolloiden, Größenbestimmung und Stabilitätskontrolle in kolloidalen Systemen.

1. Messung der Dynamischen Lichtstreuung an einem bereits fertig vorliegenden Modelllatex.
2. Größenbestimmung und Stabilitätskontrolle ihres im Versuch V.4 Emulsionspolymerisation hergestellten Latex. Hierzu wird eine Probenserie von verschiedenen Verdünnungen mittels der dynamischen Lichtstreuung charakterisiert.
3. Auswertung der Messungen an dem Modelllatex.
4. Auswertung der Probenserie zur Stabilitätskontrolle ihres selbst hergestellten Latex.

Durchführung

Führen Sie zunächst eine vollständige Analyse des vom Assistenten zur Verfügung gestellten Modelllatex durch. Vor der ersten Messung muss das Gerät initialisiert werden. Folgen Sie hierzu und zur Durchführung der Messung den Anweisungen des Assistenten.

Notieren Sie sich bitte den Dateinamen ihrer Messung, sowie Größe und Polydispersitätsangaben von beiden Auswertemethoden (Gaussian- bzw. NICOMP-Analyse). Ebenfalls die Qualitätsparameter (χ^2 bzw. Fiterror), die notwendig sind, um die besser geeignete der beiden Auswertemethoden herauszufinden.

Elektrostatisch stabilisierte Latices sind häufig empfindlich auf den Salzgehalt des Dispersionsmediums. Die dynamische Lichtstreuung bietet die Möglichkeit, neben einer Größen- und Verteilungsanalyse auch solche Stabilitätseigenschaften zu untersuchen. Erstellen Sie hierzu eine Probenserie von verdünnten Emulsionen mit verschiedener Ionenstärke des Verdünnungsmediums (bidest H₂O, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 molare KCL-Lösung bei Einwaage am Nachmittag zuvor, bidest H₂O, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0,25 molare KCL-Lösung bei Einwaage direkt vor dem Versuch) aus ihrem im Versuch V.4 Emulsionspolymerisation hergestellten Latex. Hierbei muss zuerst in einem separaten Gefäß die KCL-Lösung hergestellt werden und dann hiermit der Latex auf ca 0.1 g/l Polymergehalt (Feststoffgehalt des originalen Latex ca 20 gew%) entsprechend verdünnt werden. Bei Einwaage in 40ml Rollrandgläser benötigt man dann ca 0.02 ml des Originallatex, eine nur schwierig zu erzielende Tropfengröße. Verdünnt man den Originallatex dagegen zuvor um den Faktor 20, so benötigt man von dem verdünnten Latex 0.4 ml pro Rollrandglas. Die mittels bidestilliertem Wasser verdünnte Probe erhält aufgrund der im Originallatex vorhandenen Ladungen eine resultierende Ionenstärke (ca $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l), bitte dies in den Auftragsungen berücksichtigen.

Auswertung Modelllatex:

- 3a) Stellen Sie zunächst die grundlegende Größe der dynamischen Lichtstreuung, die zeitabhängige Intensität graphisch dar.

Genügt die vom Gerät gespeicherte Intensitätsabhängigkeit zur Berechnung einer Autokorrelationsfunktion oder kann man mit dieser Funktion noch andere Aspekte der Messung kontrollieren?

- 3b) Berechnen Sie die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ aus ihren Daten und stellen Sie diese graphisch gegen die Korrelationszeit τ dar.

Zeigen Sie die beiden typischen Darstellungen einer Korrelationsfunktion, einmal mit linearer Skalierung, einmal mit logarithmischer Skalierung der X-Achse. Beide

Diagramme sollten zusätzlich zu den experimentellen Daten die theoretische Korrelationsfunktion eines monodispersen Systems mit entsprechende angepassten Parametern erhalten.

Welchen Diffusionskoeffizienten und welchen Teilchendurchmesser erhalten Sie hierbei?

3c) Werten Sie selbst die Daten mittels Gauss-Analyse aus: Auftragung der linearisierten Korrelationsfunktion, Bestimmung der Ausgleichsparameter einer Regressionsgerade und einer quadratischen Regression. Berechnung der Diffusionskoeffizienten, der Teilchendurchmesser und der Polydispersität des untersuchten Systems.

3d) Vergleichen Sie anhand der Auftragung in c) die Abweichung von dem idealen Verhalten (=Regressionsgerade), am besten durch geeignete Ausschnitte aus den vorherigen Diagrammen. Beurteilen Sie die Größe der Abweichungen und überlegen Sie, unter welchen Bedingungen aus diesen Abweichungen die Breite und evtl. sogar die exakte-Form der Verteilung mit ausreichender Sicherheit erhalten werden kann.

3e) Vergleichen Sie in einem Diagramm den Zeitverlauf der verschiedenen Mittelwerte der Gaußanalyse.

Wie schnell sind die verschiedenen Mittelwerte stabil, welcher hat die beste Qualität?

Woran liegt dieser Unterschied (Was benötigt man zur Berechnung von $D(vol)$ und $D(N)$)?

Was bedeutet dies für die Genauigkeit und Messzeit der Nicomp-Analyse?

3f) Stellen Sie die Ergebnisse für das Intensitätsmittel der verschiedenen Methoden (Gaussian, NICOMP-Analyse der Software, Ihre monodisperse und polydisperse Auswertung) tabellarisch zusammen. Tragen Sie die drei erhaltenen Intensitätsgewichteten Größenverteilungen für die verschiedenen Methoden in einem Diagramm auf (X-Achse logarithmisch skalieren).

I. Was sind die Rohdaten einer DLS-Messung?

II. Was ist das wichtigste Kriterium zur Beurteilung der Qualität einer Methode (Gauss oder NICOMP) ?

III. Welche Parameter der Software dienen diesem Zweck für die Gauss- bzw. NICOMP-Analyse?

IV. Welche Methode sollte für den Modellatex die bessere sein?. Kann dies anhand der Parameter aus (III) bestätigt werden?

Auswertung Probenserie Polystyrolatex:

Hier ist eine Selbstausswertung der Rohdaten nicht sinnvoll, da die Ergebnisse der Auswertesoftware, vor allem die der NICOMP-Analyse, auf jeden Fall benötigt werden.

4a) Gauß-Analyse als Funktion der Ionenstärke: Stellen Sie zunächst für zwei Ionenstärken (0.001 mol/l und eine höhere, bei der schon deutliche Aggregation auftritt) die erhaltenen Gaußverteilungen (Intensitätsverteilungen, in einem Diagramm) einander gegenüber.

Tragen Sie dann (für alle Ionenstärken) in einem Diagramm den intensitätsgewichteten Durchmesser der Gaußanalyse gegen die Ionenstärke (=X-Achse), in einem weiteren Diagramm die relative Standardabweichung (σ_D/D) und den χ^2 -Wert gegen die Ionenstärke auf.

(Bitte in sämtlichen Diagramm die X-Achse logarithmisch skalieren).

Wie lässt sich das Verhalten des mittels Gauß bestimmten Durchmesser bei höheren Ionenstärken erklären? Warum nimmt die Polydispersität des Systems zu und gleichzeitig die Güte des Fits ab (d.h. χ^2 nimmt zu) ?

4b) NICOMP-Analyse als Funktion der Ionenstärke (analog zu 4a):

Stellen Sie zunächst für die beiden unter a) gewählten Ionenstärken (die höhere sollte,

wenn möglich, eine bimodale Verteilung aufweisen) die erhaltenen Größenverteilungen einander gegenüber.

Tragen Sie dann in einem Diagramm den intensitätsgewichteten Durchmesser der NI-COMP-Analyse (Peak 1 und Peak 2), in einem weiteren Diagramm die Polydispersität (nur Peak 1) und den Fiterror gegen die Ionenstärke auf.

Wie lässt sich das Verhalten der mittels Nicomp-Analyse bestimmten Parameter (Durchmesser Peak1, Peak2, Polydispersität Peak1, Fiterror) bei höheren Ionenstärken erklären?

- 4c) Das DLVO-Potential (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) ist die übliche Beschreibung der Wechselwirkung geladener Latexteilchen. Die genaue Herleitung ist kompliziert und führt je nach Bedingungen (Randbedingungen, Geometrie der Systeme) zu verschiedenen Ergebnissen. Im einfachsten, eher qualitativen Fall erhält man ein Potential der Form:

$$\Phi(r) = -\frac{C_1}{r^6} + C_2 \cdot \frac{\exp(-\chi r)}{r}$$

Stellen Sie dieses Potential für zwei Parametersets ($C_1=1 \cdot 10^{-3}$, $C_2=10$, $\chi=0.1$ bzw. 3) graphisch dar (X-Bereich=0...1,5; Y-Bereich=-20...60).

Was sind die beiden Anteile dieses Potentials und welche Wechselwirkung beschreiben sie jeweils?

Was bedeutet die Änderung des Parameter χ und wie kann diese praktisch erreicht werden?

Was ist die Ionenstärke und in welche Größe geht diese ein?

- 4d) Größenabschätzung eines Latex (s. a. Versuch Emulsionspolymerisation):

Die Kopfgruppe eines Tensides alleine benötigt ca 0.6 nm² (Aus Micellen von Tensiden, z.B. Israelachvili). Auf einer Latexoberfläche benötigt die C₁₂-Kette ebenfalls Platz zur Absorption. Aus der Einheitszelle von Polyethylen (7,5 x 2,5 Å Fläche für 2 C-Atome => 12 C-Atome ≈ 1,1 nm²) kann man den Platzbedarf bei kristalliner Dichte der Oberflächenbelegung abschätzen. Da die Dichte auf der Oberfläche sicherlich nicht kristallin ist, erscheint 2nm² eine vernünftige Annahme für das gesamte Teilchen zu sein. Berechnen Sie mit diesem Wert und einer Standardwaage (100 g Styrol, 1 g SDS) die ungefähre Größe ihres Latex. Zusätzlich enthalten ist hier noch die Annahme einer vollständigen Oberflächenbelegung, die experimentell auch nicht zwingend gegeben ist.

Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dieser Abschätzung und erwähnen Sie dabei noch einmal die wichtigsten Probleme dieser Abschätzung.

- 4e) Zusatzfragen:

I. Welche Möglichkeit der Abhilfe gegen die Koagulation gibt es?

II. Welches ist der korrekte Durchmesser ihres Latex? Bei den meisten elektrostatisch stabilisierten Latices steigt der Durchmesser auch zu kleinen Ionenstärken wieder an. Wodurch ist dieser Anstieg bedingt und bei welcher Ionenstärke misst man den korrekten Durchmesser?

V.15 IR-Spektroskopie

Aufgabenstellung

IR-Spektroskopie an verschiedenen Polymeren und Auswertung der Spektren.

1. Polystyrolfilm/Datenauswertung: Messen Sie einen Polystyrolfilm in Transmission und berechnen Sie aus den erhaltenen Interferogrammen der Probe und des Hintergrundes die entsprechenden Einkanalspektren und das gesuchte Transmissionsspektrum.
2. Polymeridentifizierung: Es werden verschiedene Polymerproben untersucht und aufgrund der Spektren zugeordnet
3. Molgewichtsbestimmung: Für die beiden Proben mit den höchsten Initiatorkonzentrationen aus dem Versuch V.1 Substanz-Polymerisation wird mittels einer Endgruppenanalyse das Molgewicht bestimmt. Hierzu gehört auch die Auftragung eines vollständigen Spektrums mit Verweis auf den später verwendeten Peak sowie die Auftragung des verwendeten Peaks und eine Tabelle der verwendeten Grenzen für jede Probe.
4. Vergleich des berechneten Molekulargewichtes mit den Ergebnissen aus anderen Charakterisierungsmethoden (GPC, Viskosimetrie, usw.) und Diskussion über die Genauigkeit der jeweiligen Methoden.
5. Wie hoch ist das maximale Molekulargewicht, das über diese Methode bestimmt werden kann? Diskutieren Sie dies Anhand ihrer eigenen Auswertung.
6. Diskutieren Sie die gestellten Zusatzfragen

Durchführung

Alle Proben werden IR-spektroskopisch mit dem Bruker Vertex 70 FT-IR Spektrometer untersucht. Der Polystyrolfilm wird im standardmäßigen Transmissionshalter, die Feststoffe für die Polymeridentifizierung werden mit Hilfe der ATR-Einheit und die Polystyrolproben mit der Lösungsmittelzelle (Schichtdicke 0.1 mm) gemessen.

Polystyrolfilm/Datenauswertung:

Zur Auswertung der Interferogramme benötigen Sie den Punktabstand, mit dem das Interferogramm aufgenommen wurde. Hierzu benötigen Sie die vom Interferometer benutzte Referenzfrequenz des Lasers (OPUS: Erweitere Messung : Akquisition: Programmkommentar hinter dem Feld Gewünschte obere Frequenz) und bedenken Sie, dass pro Wellenlänge zwei Datenpunkte aufgenommen werden.

Tragen Sie zunächst das Interferogramm der Probe in einem Diagramm auf, berechnen Sie mittels FFT (z.B. mit dem Programm Easyplot oder Origin, Hamming-Window ist eine gut geeignete Apodisationsfunktion) die Einkanalspektren von Probe und Hintergrund, skalieren Sie die Frequenzachse dieser Spektren korrekt und stellen Sie beiden Einkanalspektren in einem Diagramm dar. Ermitteln Sie aus diesen das gesuchte Transmissionsspektrum (ebenfalls mit Diagramm) und geben sie die erzielte Auflösung in der Frequenzachse ($\Delta \tilde{\nu}$) an. Berechnen Sie aus der Ausdehnung des Interferogramms den tatsächlich verwendeten Retardierungsweg und vergleichen Sie die aus diesem Wert resultierende Auflösung mit dem aus dem Transmissionsspektrum ermittelten Wert für $\Delta \tilde{\nu}$. Wieso unterscheiden sich diese?

Polymeridentifizierung:

Bei ATR-Messungen sollte die Strahlblende (Programm OPUS: Measure-Advanced Measurements-Optics-Aperture Setting) auf das Maximum von 8 mm gesetzt werden.

Sie erhalten vom Assistenten drei verschiedene Polymere. Es handelt sich hierbei um eine Auswahl aus den Polymeren Polystyrol (PS), Polyacrylamid (PAA), Polymethylmethacrylat (PMMA), einem vernetzten Polyisopren (PI) und einem Blockcopolymer PS-PI.

Ordnen Sie die Spektren den möglichen Polymeren zu und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Molgewichtsbestimmung:

Aus der Polystyrolprobe der beiden höchsten AIBN-Konzentrationen (P4,5) aus V.1 Substanz-Polymerisation wird eine Lösung mit einer Konzentration von 50 g/l in CH_2Cl_2 angesetzt und in der Lösungsmittelzelle (Schichtdicke 0.1 mm) vermessen.

Die Transmissionsspektren werden nach jeder Messung in Absorptionsspektren umgewandelt, da Flächenberechnungen nur im Absorptionsspektrum vorgenommen werden dürfen. Die Flächen der CN-Banden (ca. $2230\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$) werden mit der Methode B des Auswerteprogramms Opus integriert.

Die Grenzen werden jeweils notiert. **Für beide Proben die Grenzen variieren** (d.h. drei verschiedene Bereiche wählen) und den Effekt auf das erhaltene Molgewicht bestimmen.

Mit Hilfe einer mit 3-Phenylpropionitril erstellten Eichkurve (s. Kap. III.8.3.3 Endgruppenanalyse mittels IR-Spektroskopie) kann nun die CN-Konzentration der Probe berechnet werden, wobei die Schichtdicke der Eichung beachtet werden muss. Aus der CN-Konzentration und der Einwaage kann nun das Molgewicht des untersuchten Polymers (s. Kap. III.11.1 Endgruppenmethode) bestimmt werden. Wie bei jeder Endgruppenmethode (ist eine Äquivalentmethode) benötigt man noch die Information, wieviele Endgruppen einem Molekül zuzuordnen sind. Für die Versuchsbedingungen in V.1 Substanz-Polymerisation (geringer Umsatz, $T=60\text{ °C}$) kann man von unverzweigten Polymeren ausgehen, deren Wachstum durch nahezu reinen Rekombinationsabbruch beendet wurde. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung des Kopplungsgrades, der in V.1 Substanz-Polymerisation ja bestimmt wurde.

Zusatzfragen:

- a) Erläutern Sie die Vorteile der FT- gegenüber der dispersiven-Technik in der IR-Spektroskopie (vier Vorteile).
- b) Nennen Sie drei Faktoren, die zur Linienverbreiterung beitragen (kurze Erklärung).
- c) Nennen Sie zwei Lichtquellen, die Verwendung in der IR-Spektroskopie finden und beschreiben Sie kurz die Funktionsweise.
- d) Ist es möglich Orientierung über IR-Spektroskopie zu bestimmen ?
[Argumentation z.B. über Gl.(III.8.21)]
- e) Warum ist die IR-Spektroskopie im Vergleich zur NMR-Spektroskopie sensitiver und warum muss bei der IR-Spektroskopie zur quantitativen Analyse auf die betrachtete Schwingung geeicht werden?

V.16 Rheologische Charakterisierung

Aufgabenstellung

Im Rahmen des Praktikums sollen von einem Polystyrol (Probe P1, Versuch V.1 Substanz-Polymerisation) bei 4 verschiedenen Temperaturen die Schermodule im Frequenzbereich von 0.01-10 Hz aufgenommen werden. Diese Isothermen werden zu einer Masterkurve umgerechnet und mit Hilfe des ω_c -Wertes und einer für Standardpolymere ermittelten Eichkurve (s. Kap. III.5.3.4.c Masterkurve, Erstellung und Interpretation) das Molekulargewicht berechnet.

1. Herstellung von Polystyrol-Presslingen mit dem aus der Substanzpolymerisation erhaltenen Produkt (Probe P1 = kleinste AIBN-Konzentration, Versuch V.1 Substanz-Polymerisation).
2. Rheologische Untersuchung der PS-Probe mit Hilfe des RT-20 Rheometers. Bei verschiedenen Temperaturen werden sog. „frequency-sweeps“ durchgeführt. Messtemperaturen: 130°C, 140°C, 150°C und 160°C.
3. Auftragung der Schermodule für alle gemessenen Temperaturen in einem Diagramm.
4. Erstellen einer Masterkurve. Auftragung von G' , G'' gegen $\omega \cdot a_T$. Welche Temperatur wählen Sie als Referenztemperatur und warum?
5. Überprüfung der Abhängigkeiten für kleine Frequenzen. Darstellung der linearen Abhängigkeiten in einem Ausschnitt der Masterkurve.
6. Berechnung des Molekulargewichtes der PS-Probe.
7. Berechnung des „Entanglement Molekulargewicht“ M_E mit dem Plateaumodul G'_p . Hierzu Berechnung und Darstellung der Funktion $\tan \delta$ in einem Diagramm, um den Punkt des maximalen Unterschiedes zwischen G' und G'' zu ermitteln.
8. Diskussion der Ergebnisse:
Vergleichen Sie das Molekulargewicht ihrer Probe mit den Ergebnissen anderer Methoden (Viskosimetrie, GPC) und diskutieren Sie die Genauigkeit der jeweiligen Methoden.
Liefert die rheologische Messung neben dem Molekulargewicht der Probe auch Anhaltspunkte über die Polydispersität der Probe?

Durchführung

Herstellen der Presslinge:

Die Presslinge werden mit Hilfe einer Hydraulikpresse unter Vakuum und einem Druck von ca. 1 Tonne gepresst. Die Presse besteht aus 2 beheizbaren Platten die stets mit einem Wasserkühlkreis gekühlt werden müssen. Der interne Kühlkreislauf wird nicht benötigt.

Zur Probenvorbereitung wiegt man ca. 550 mg des Polystyrols (kleinste AIBN-Konzentration aus Substanzpolymerisation) ab. Das PS wird dann in die vorbereitete Pressform mit 25mm Durchmesser (**zwischen 2 Teflon-Platten!**) eingebracht, mit einem Stempel beschwert (Ring dazwischen) und unter Vakuum auf 190°C erhitzt. Nach weiteren 5 Minuten entfernt man den Ring (**Achtung heiß → Handschuhe!!**), regelt die obere Platte nach und stellt den Druck ein (bis zum 4. Strich nicht höher). Nach etwa 10 Minuten wird der Temperaturregler abgeschaltet und abgewartet bis die Temperatur auf ca. 40-45°C gefallen ist. Daraufhin wird die Vakuumpumpe abgestellt, der evtl. noch vorhandene Druck abgelassen und der Pressling aus der Form gelöst. So werden 2 Presslinge hergestellt.

Aus den Presslingen müssen zwei Platten von 20 mm Durchmesser ausgestanzt werden. Hierzu wird der Pressling im Ofen auf 100 °C temperiert, da PS sonst sehr spröde ist. Es wird die vorhandene Stanzapparatur verwendet.

Messung mit dem RT-20 Rheometer:

Es werden der Computer, das Rheometer und der „universal temperature controller“ eingeschaltet. Mit dem Programm „Haake Rheowin Job Manager“ wird ein OSC (Oszillation) frequency-sweep als Job gewählt. Unter „Manuelle Bedienung“ lassen sich die Temperatur und der Spalt zwischen den Platten manuell einstellen.

Zu Beginn müssen die Platten des Rheometers auf die Anfangs-Messtemperatur (130°C) temperiert werden. Dazu werden diese auf ein Spaltmaß von ca. 1.0 mm zusammengefahren und ca. 20 Minuten auf die eingestellte Temperatur gebracht. Daraufhin wird ein sog. Zero-gap gesetzt. Hierzu wählt man in der manuellen Steuerung Nullpunkt automatisch setzen. Der Zero-gap wird nun selbstständig ermittelt. Nach diesem Vorgang wird die Probe aufgesetzt. Dabei muss beachtet werden, die PS-Probe mittig zu plazieren, da diese sonst im geschmolzenen Zustand von der Platte fließt. Nun werden die Platten bis zu geringem Kontakt zusammengefahren.

Vor jeder Messung muss auch die PS-Probe temperiert werden! Dies dauert ca. 15-20 Minuten. Dann wird der Spalt nochmals überprüft, wenn nötig variiert und notiert!

Für die Messung der Frequenzsweeps werden folgende Einstellungen vorgenommen:

$$\tau = 10000 \text{ Pa}, f = 0,01-10 \text{ Hz}$$

Zusätzlich muss die jeweilige Messtemperatur und die notierte Spaltbreite eingetragen werden. Die so erhaltenen Daten werden gespeichert und können in Excel oder Origin eingelesen werden (USB Schnittstelle vorhanden).

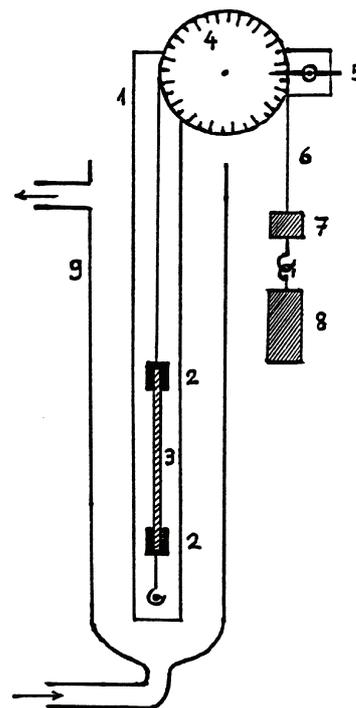
V.17 Kautschukelastizität

Aufgabenstellung

1. Messung von Kraft-Dehnungs-Werten für einen vernetzten, mit pyrogenen Kieselsäure (SiO_2) gefüllten Silikon-Kautschuk (PDMS) bei 30, 50, 70 und 90°C.
2. Graphische Darstellung und Auswertung der Messdaten.
3. Beantwortung der Zusatzfragen.

Durchführung des Versuches

Die Apparatur besteht aus einer Leiste aus Edelstahl, an deren unteren Ende sich ein Metallhaken zum Festhalten des einen Probenendes befindet. An dem oben seitlich abgewinkelten Teil der Leiste ist eine graduierte Umlenkrolle mit Markierungsnadel angebracht. Die zu untersuchende Kautschukprobe wird zwischen zwei Schraub-Klemmen eingespannt. Die obere Klemme ist mit einem dünnen Cr-Ni-Draht ($d = 0,2 \text{ mm}$) verbunden, der über die Umlenkrolle geführt und -zum Ausgleich des Eigengewichtes der Klemmen- ständig mit einem fest angebrachten kleinen Gewicht gestreckt wird. Zur Einstellung der gewünschten Probe-Temperatur wird die auf einer Stativstange montierte Apparatur so tief wie möglich in ein Temperiergefäß aus Glas eingetaucht.



- 1 Stahlleiste
- 2 Einspann-Klemmen
- 3 Probe
- 4 Umlenkrolle mit Skala
- 5 Markierungsnadel
- 6 Spanndraht
- 7 Ausgleichgewicht (konstant)
- 8 Lastaufgabe (variabel)
- 9 Temperiergefäß mit Thermostat-Anschluß

Erfassung der Messdaten

Zur Aufgabe definierter Zugkräfte wird ein Gewichtssatz aus Messing-Zylindern verwendet. Das (die) entsprechende(n) Gewicht(e) wird (werden) in den unteren Haken der Ausgleichslast eingehängt. Durch Kombination der mit „1“ bis „6“ numerierten Gewichte wird die Zugkraft in 15 Stufen von 0,286 bis 7,342 N eingestellt (siehe Lasten-Tabelle). Eine neue Kautschukprobe sollte zuerst mit der maximalen Kraft für 10 Minuten vorgedehnt werden.

Der Erste Messzyklus wird bei 30 °C durchgeführt. Nach 5 Minuten Wartezeit dreht man die Umlenkscheibe vorsichtig im Uhrzeigersinn in die Position Null. Zur Aufnahme der Kraft-Dehnungs-Daten wird die Probe zuerst mit ansteigender Zugkraft in 15 Stufen bis $f = 7,342 \text{ N}$ (entsprechend den Gewichtskombinationen in der Auswertungstabelle) belastet und Änderung der Probenlänge Δl nach einer Wartezeit von je 1 Minute nach jedem Lastwechsel an der Umlenkrolle abgelesen (Daten für die "Aufwärtskurven"). Dann wird die Probe in gleich großen Stufen bis $f = 0 \text{ N}$ entlastet, wobei wieder bis zum Ablesen von Δl nach jedem Lastwechsel eine Wartezeit von je 1 Minute eingehalten wird (Daten für die "Abwärtskurven").

Zur übersichtlichen Erfassung der Messdaten trägt man sie am besten gleich in den beigefügten Vordruck „Kautschukelastizität“ ein.

Sowohl bei "Aufwärts-" wie auch bei "Abwärtsmessungen" ist unbedingt darauf zu achten, daß bei jedem Lastwechsel der Metalldraht (zwischen Probe und Lastaufgabe) in der Rille der skalierten Umlenkrolle nicht verrutscht: Das lässt sich am besten vermeiden, in dem man bei jedem Lastwechsel das Gleichgewicht in der jeweiligen Position mit der einen (am Temperiergefäß gestützten) Hand festhält und nach Einhängen oder Abnehmen der entsprechenden Gewichte mit ganz langsamer Verringerung der Gegenkraft wieder loslässt. Die Einstellung der jeweiligen Probenlänge wird durch leichtes Klopfen mit der Hand am Temperiergefäß während den einmütigen Wartezeiten erleichtert (Überwindung von Haftreibungen in der Apparatur).

Nach vollständiger Entlastung der Probe überprüft man vor dem nächsten Messzyklus, ob die Probe ihre Ausgangslänge wieder erreicht hat (d.h. ob sich die Umlenkrolle wieder in Position Null befindet). In gleicher Weise werden nun die entsprechenden Messungen bei 50, 70 und 90°C durchgeführt, wobei am Ende eines jeden Meßcyclus immer geprüft wird, ob die Länge der unbelasteten Probe gleich geblieben ist.

Zur Bestimmung der absoluten Ausgangslänge l_0 nimmt man zum Schluss die Apparatur aus dem Temperiergefäß, legt die gerade gestreckte Probe mit Einspannklemmen auf den Tisch und misst ihre Länge zwischen den Klemmen (auf mm genau) aus. Die Änderung der unbelasteten Probenlänge l_0 zwischen Zimmertemperatur und 90°C durch thermische Ausdehnung kann bei der mit dieser einfachen Apparatur erreichbaren Genauigkeit der Längenmessung vernachlässigt werden, da der lineare thermische Expansionskoeffizient des Silikonkautschuks liegt in dem untersuchten Temperaturbereich in der Größenordnung von $\beta/3 \approx 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ liegt.

Graphische Darstellungen und Auswertung der Messdaten

1) Auftragung der vollständigen Messzyklen bei 30 und 90 °C (Kurven aufsteigender und absteigender Kraft) in Form der Nennspannung σ_N [s. III.5.1 Mechanische Materialprüfung - Zug-Dehnungs-Messungen] (in N/mm^2) gegen λ -Kurven, ergänzt mit einer kurzen Beschreibung der Diagramme und einem Bezug zum erwarteten Verhalten.

2) Auftragung der "Abwärtskurven" für 30, 50, 70 und 90°C mit σ (in N/mm^2) auf der Ordinate und $(\lambda-1/\lambda^2)$ auf der Abszisse in einem Diagramm.

Entspricht die hier sichtbare Temperaturabhängigkeit der Theorie ?

3) Im Gültigkeitsbereich des Neo-Hook'schen Gesetzes kann auch die Molmasse und der Polymerisationsgrad der Netzwerkketten bestimmt werden. Da nur wenige Messpunkte im Gültigkeitsbereich (ca. 3-6 Messpunkte) liegen, soll dieser Bereich mit einer grafischen Auftragung für eine Temperatur überprüft werden und dann **ein mittlerer Wert** für die Molmasse und den Polymerisationsgrad aus allen Temperaturen ermittelt werden.

$$\langle T \rangle = 333 \text{ K}, \quad \langle \rho \rangle = \rho(333 \text{ °K}) = 1467,1 \text{ kg/m}^3$$

$$R = 8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}; \quad \text{Struktureinheit der Netzwerkketten: } -\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2-$$

4) Wertetabelle von σ gegen T für $\lambda = 1,25, 1,50, 1,75$ und $2,0$ und Darstellung der vier Kurven und ihrer Regressionsgeraden in einem Diagramm. Berechnung des energieelastischen Anteil der Zugkraft, wobei

$$\frac{f_U}{f} = \frac{\sigma_U}{\sigma} = 1 - \frac{\langle T \rangle}{\langle \sigma \rangle} \cdot \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta T} \right)_{p,\lambda} + \frac{\beta \langle T \rangle}{3}$$

$$\langle T \rangle = 333 \text{ K}, \quad \langle \sigma \rangle = \text{Mittelwert von } \sigma \text{ für ein gegebenes } \lambda \text{ für alle Temperaturen}$$

$$\beta = 9,16 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \quad \text{Temperaturausdehnungskoeffizient PDMS}$$

Vergleich mit dem entropieelastischen Anteil der Kraft: $f_S / f = 1 - f_U / f$.

Führen Sie Aufgabe 4 einmal mit den Werten der Aufwärtskurven und einmal mit den Werten der Abwärtskurven aus und vergleichen Sie die jeweiligen energieelastischen Anteile (siehe auch Zusatzfrage f)

- 5) Auftragung einer Abwärtskurve (50 °C oder 70 °C) und der beiden Theoriekurven nach dem Neo-Hookschen-Gesetz und der empirischen Beschreibung von Mooney-Rivlin in einem Diagramm Nennspannung gegen λ [Bestimmung der Parameter entweder durch einen allgemeinen Fit oder durch eine jeweils geeignete linearisierte Auftragung, auf jedem Weg Gültigkeitsbereich für gefüllte Elastomere beachten]. Vergleich des resultierenden Anfangselastizitätsmoduls E_0 den Werten mit anderer Materialien.

Zusatzfragen

zu Grundlagen der Kautschuktheorie

- a) Molekulare Grundlagen: Wie kann man mit wenigen Schritten die rücktreibende Kraft und die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls demonstrieren für eine einzelne freie Polymerkette? (mit Formeln und Erläuterung)

zu Eigenschaften der Einzelkette:

- b) Was ist die wichtigste Voraussetzung für die Entropieelastizität, die schon die einzelne Kette im Netzwerk erfüllen muss und wie ist diese zumindest ungefähr zu realisieren? Warum sind Elastomere unterhalb ihrer Glas temperatur energieelastisch? Welche Voraussetzung führt vor allem bei großen Dehnungen zu Abweichungen von der einfachen Theorie und warum?
- c) Was beschreibt der energieelastische Anteil der Kraft für reale Polymere, der auch bei kleinen Kräften vorhanden ist? Welches Vorzeichen hat dieser Beitrag?

Zusatzfragen zum Elastomer-Netzwerk:

- d) Warum muss ein Elastomer vernetzt sein?
(2 Gründe, einmal das Material selbst und einmal die Eigenschaften betreffend)
- e) Warum nehmen die elastischen Moduli mit dem Vernetzungsgrad zu? Sollte die Vernetzung stark sein und wieso?
- f) Was ist der wichtigste Grund für die Abweichungen vom Neo-Hookschen Gesetz, d.h. der idealisierten Theorie idealer Netzwerke schon bei relativ kleinen Dehnungen?
- g) Bei cyclischen Deformationen vieler Elastomere tritt Hysterese auf, zum einen aufgrund des zeitabhängigen Verhaltens von Elastomeren, zum anderen aufgrund energieelastischer Beiträge durch zwei verschiedene Effekte. Welches Verhalten bzw. welche Effekte sind dies? Wieso entsteht **jeweils** eine Hysterese ($\sigma_{auf} > \sigma_{ab}$) und weshalb ist diese **jeweils** temperaturabhängig?

Auswertung Kautschukelastizität

Praktikanten: Datum:

Anfangslänge $l_0 = \dots\dots\dots$ mm; Anfangsquerschnitt $A_0 = 4.7 \text{ mm}^2$

Nennspannung $\sigma_N = f / A_0$; Dehnung $\lambda = [l_0 + \Delta l] / l_0$;

Aufw. (↑)	f [N]	Nr. Gewichte	σ [N/mm ²]	Δl [in Skalenteilen \approx mm]			
				Δl 30°C	Δl 50°C	Δl 70°C	Δl 90°C
↑	0,000	-					
↑	0,286	1					
↑	0,379	2					
↑	0,747	3					
↑	1,125	3+2					
↑	1,485	4					
↑	1,864	4+2					
↑	2,232	4+3					
↑	2,610	4+3+2					
↑	3,262	5					
↑	3,640	5+2					
↑	4,081	6					
↑	4,827	6+3					
↑	5,566	6+4					
↑	6,312	6+4+3					
↑	7,342	6+5					
↓	6,312	6+4+3					
↓	5,566	6+4					
↓	4,827	6+3					
↓	4,081	6					
↓	3,640	5+2					
↓	3,262	5					
↓	2,610	4+3+2					
↓	2,232	4+3					
↓	1,864	4+2					
↓	1,485	4					
↓	1,125	3+2					
↓	0,747	3					
↓	0,379	2					
↓	0,286	1					
↓	0,000	-					