

# **Einfluß von Topologie und Verscherung auf Dynamik und mechanische Parameter bei Homopolymeren**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Sarah Höfl  
geboren in Landshut

Mainz 2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
	<b>I FT-Rheologie an Polystyrolen unterschiedlicher Topologie</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>FT-Rheologie zur Untersuchung von nichtlinearen Phänomenen</b>	<b>5</b>
2.1	Mechanisches Verhalten von Polymeren . . . . .	5
2.2	Grundlagen der Rheologie . . . . .	7
2.2.1	Modelle für dynamische Messungen . . . . .	7
2.2.2	Oszillatorische Scherung . . . . .	11
2.2.3	Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) . . . . .	14
2.2.4	Pipkin-Diagramm . . . . .	14
2.3	Grundlagen der FT-Rheologie . . . . .	17
2.3.1	Fourier-Transformation . . . . .	17
2.3.2	Fourier-Transformations-Rheologie . . . . .	19
2.3.3	Prinzip der FT-Rheologie . . . . .	22
2.3.4	Anwendung der FT-Rheologie auf topologisch unterschiedliche Systeme . . . . .	25
2.3.5	Experimenteller Aufbau . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der topologisch unterschiedlichen Polystyrolproben</b>	<b>28</b>
3.1	Übersicht über die verwendeten Proben . . . . .	28
3.2	Synthese der Polystyrolkämme . . . . .	30
3.2.1	Anionische Polymerisation . . . . .	30
3.2.2	Verknüpfung zur Kammstruktur . . . . .	32
3.3	Charakterisierung der Proben . . . . .	34
3.3.1	Gelpermeationschromatographie (GPC) . . . . .	34
3.3.2	Lösungs-NMR . . . . .	36
3.3.3	MALDI-TOF - Massenspektroskopie . . . . .	38
3.3.4	Dynamische Differentialkalorimetrie . . . . .	40
3.3.5	GPC-MALLS . . . . .	41
3.3.6	Übersicht der Charakterisierungsergebnisse . . . . .	44
3.4	Polystyrolschmelzen und -lösungen . . . . .	46

<b>4</b>	<b>Finite Element Simulation mit dem Pom-pom Modell</b>	<b>49</b>
4.1	Konstitutiv-Gleichungen . . . . .	49
4.2	Materialparameter . . . . .	51
4.3	Durchführung der Simulation . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Polystyrolkämme und ihr rheologisches Verhalten</b>	<b>53</b>
5.1	Untersuchung von Polystyrollösungen . . . . .	53
5.1.1	Rheologisch linearer Bereich . . . . .	53
5.1.2	FT-rheologische Untersuchungen . . . . .	56
5.1.3	Vergleich mit Simulationsdaten . . . . .	63
5.1.4	Experimentelle Limitierungen und Lösungsansätze . . . . .	67
5.2	Untersuchung von Polystyrolschmelzen . . . . .	68
5.2.1	Linearer Bereich . . . . .	70
5.2.2	Nichtlinearer Bereich in Polystyrolschmelzen . . . . .	71
5.2.3	Simulation der Experimente . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick: FT-Rheologie an Polystyrolkämmen</b>	<b>81</b>
 <b>II Kombination von Dielektrischer Spektroskopie mit LAOS</b>		<b>85</b>
<b>7</b>	<b>Motivation</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>Theoretische Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie</b>	<b>89</b>
8.1	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	89
8.2	Relaxationsmodelle . . . . .	93
8.3	Dipolmomente von polymeren Modellsystemen und ihre Dynamik . . . . .	96
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>98</b>
9.1	Versuchsaufbau . . . . .	98
9.2	Untersuchte Proben . . . . .	99
9.3	Prinzip der rheo-dielektrischen Messung . . . . .	100
<b>10</b>	<b>Kombination von LAOS und dielektrischer Spektroskopie an 1,4-<i>cis</i>-Polyisopren</b>	<b>102</b>
10.1	Rheologische Messungen an 1,4- <i>cis</i> -Polyisopren . . . . .	102
10.2	Dielektrische Charakterisierung der Proben . . . . .	104
10.3	Ergebnisse der rheo-dielektrischen Messungen . . . . .	105
10.3.1	Überlagerung von Frequenzen . . . . .	106
10.3.2	Normal Mode unter mechanischer Deformation . . . . .	110
10.3.3	Rheo-Dielektrik an einer kommerziellen Probe . . . . .	113
10.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	114
10.4.1	Statisches Bild . . . . .	116
10.4.2	Dynamisches Bild . . . . .	120
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick: Rheo-Dielektrik</b>	<b>121</b>

---

<b>12 Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>Appendix</b>	<b>125</b>
A    Technische Details zu den Geräten . . . . .	125
A.1    Dielektrischer ALPHA-Analyzer . . . . .	125
A.2    Design der Geometrien . . . . .	125
B    Synthese der Polystyrolkämme . . . . .	129
B.1    Anionische Polymerisation des Rückgrats und der Arme . . . . .	129
B.2    Chlormethylierung des Rückgrats . . . . .	129
B.3    Verknüpfung des Rückgrats und der Arme . . . . .	130
C    Komplementäre Graphiken . . . . .	130
C.1    Simulation zu FT-Rheologie an Polystyrolen . . . . .	130
C.2    Rheo-Dielektrik . . . . .	131
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Nachdem die Natur die Bedürfnisse des Menschen mit ihren Materialien nicht mehr decken konnte, wurden mehr und mehr Kunststoffe entwickelt, unter denen wiederum die Polymere eine große Rolle spielten [Elias 85]. Diese ersetzten zunehmend traditionell verwendete Materialien, wie z. B. Metalle und deren Legierungen. Das führte zu einem Anstieg der industriellen Produktion, die heute bei etwa 214 Millionen Tonnen Polymere pro Jahr liegt. Davon sind etwa 24% Polyethylen (PE), 14% Polypropylen (PP), 12% Polyvinylchlorid (PVC) und 6% Polystyrol (PS) (Stand 2002 [Ritter 03]). Ihre Anwendung ist vielfältig: Von Verpackungsmaterialien, Kunstfasern für Bekleidung, absorbierende oder wasserabweisende Materialien bis hin zu Leuchtdioden finden Polymere in fast allen Bereichen des Lebens eine tragende Rolle.

Je vielfältiger und spezifischer die Anwendung eines Polymers ist, desto wichtiger ist es, seine (Mikro-)Struktur synthetisch exakt zu kontrollieren und zu charakterisieren. Da das in den meisten Polymerisationstechniken und v. a. in der Großproduktion nicht immer möglich ist, ist eine genaue Charakterisierung der Polymere unerlässlich, um Informationen über Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Struktur und Dynamik des Polymers zu erhalten. Dazu eignen sich diverse spektroskopische Methoden, aber insbesondere auch mechanische Messungen.

Die mechanische Deformierbarkeit eines Materials aufgrund von Scherung, Druck oder Zug, kann speziell mit der Rheologie quantitativ untersucht werden. Mit ihren vielfältigen Möglichkeiten, wie z. B. der stationären und oszillierenden Verscherung oder der Zug-Dehn-Rheologie, lassen sich Materialien auf viele Eigenschaften hin überprüfen. Besonders im rheologisch linearen Bereich, in dem die Antwortfunktion direkt proportional zu der mechanischen Beanspruchung ist, sind viele Polymere eingehend untersucht und für einfache Fälle auch theoretisch verstanden worden [Larson 99, Macosko 94, Collyer 98].

Jedoch ist gerade bei verschiedenen Verarbeitungsverfahren und Materialkontrollen genau der rheologisch nichtlineare Bereich interessant, da die Polymere so großen Kräften ausgesetzt werden, daß die Linearität zwischen Beanspruchung und Materialantwort verloren geht. Die-

sen Bereich zu messen und zu verstehen, und damit kontrollierbar zu machen, ist ein wichtiges Ziel in der Polymerforschung.

In den letzten Jahren hat sich zur Untersuchung nichtlinearer Phänomene an Polymeren die sogenannte FT-Rheologie etabliert, bei der die experimentellen Meßwerte aus dem LAOS-Experiment (LAOS = „large amplitude oscillatory shear“, also oszillatorische Verscherung mit großen Scheramplituden), einer Fourier Transformation unterworfen werden [Krieger 73, Giacomini 98, Wilhelm 98, Wilhelm 00, Wilhelm 02, Neidhoefer 01]. Große Scheramplituden sind notwendig, um nichtlineare Bedingungen zu erreichen. Versuche dazu wurden schon vor mehr als 30 Jahren gemacht (z. B. [Krieger 73]), konnten aber auf Grund von Limitierungen der Computer nicht weiter verfolgt werden. Die hier angewandte FT-Rheologie zeichnet sich durch besonders hohe Sensitivität und ein sehr gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis aus [Wilhelm 99, Dusschoten 01].

Die FT-Rheologie wurde schon erfolgreich auf kolloidale Polymerdispersionen und in Verbindung mit optischen Meßmethoden [Klein 05] angewendet, außerdem zur Untersuchung unterschiedlicher Topologien von Polymerschmelzen und -lösungen [Neidhoefer 03a]. Hier wurden die Intensität  $I_{3/1}$  und die Phase  $\Phi_3$  des dritten Obertons als charakteristische Parameter identifiziert, mit deren Hilfe man einfache Topologien unterscheiden kann.

Die vorliegende Arbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste ist eine Fortsetzung und Ausweitung der Untersuchung unterschiedlicher Topologien [Neidhoefer 03a]. Nach linearen Polystyrolketten und -sternen sollen jetzt auch kammartige Strukturen vermessen werden. Die Ausweitung auf diese wesentlich komplizierteren Systeme macht es nötig, speziell für dieses Projekt Modellsysteme herzustellen oder zu erwerben, zu charakterisieren und schließlich FT-rheologisch zu vermessen. Zusätzlich sollen die experimentellen Daten mit einem molekularen Modell simuliert werden. Ziel ist es, Vorhersagen zu machen, die es erlauben, topologisch komplexe Systeme mit Hilfe der FT-Rheologie zu identifizieren und damit die FT-Rheologie als Charakterisierungsmethode für verzweigte Polyolefine zu etablieren.

Der zweite Teil beschreibt die Entwicklung einer neuen Methode, die Kombination des LAOS-Experiments mit dielektrischer Spektroskopie. Die Idee dabei ist, die Beziehung zwischen der lokalen molekularen Relaxationsdynamik von Polymeren und der makroskopischen Antwort auf mechanische Kräfte zu quantifizieren. Der neuartige experimentelle Aufbau sowie die Durchführung der *in situ* Messungen werden detailliert beschrieben. Zudem wird auf die spezielle Beschaffenheit der Probe (1,4-*cis*-Polyisopren) eingegangen und schließlich die ersten rheo-dielektrischen Ergebnisse präsentiert.

# **Teil I**

## **FT-Rheologie an Polystyrolen unterschiedlicher Topologie**





# Kapitel 2

## FT-Rheologie zur Untersuchung von nichtlinearen Phänomenen

### 2.1 Mechanisches Verhalten von Polymeren

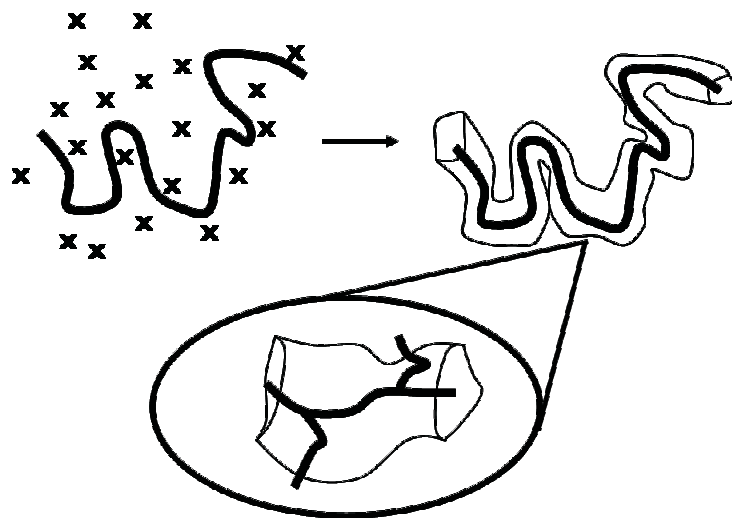
Polymerketten bilden ab einem bestimmten Molekulargewicht temporäre Verschlaufungen, die durch Überlappung der Ketten entstehen. Je länger die Ketten sind, desto mehr Verschlaufungen treten auf. Sie beeinflussen unter mechanischer Störung (z. B. Verscherung) ganz wesentlich das Relaxationsverhalten der Polymere, da sie die freie Bewegung der Ketten behindern. Bei Betrachtung einer einzelnen Kette wirkt sich diese Einschränkung vor allem senkrecht zu ihr aus. Es entsteht eine Situation, ähnlich wie in einer Röhre, wobei diese durch die angrenzenden Polymerketten gebildet wird, die durch die Verschlaufungen für die betrachtete Kette wie eine Wand wirken und sie an der Bewegung hindern.

Jedes Polymer hat die charakteristischen Molekulargewichte  $M_c$  und  $M_e$ . Das kritische Molekulargewicht  $M_c$  bezeichnet die Mindestkettenlänge, ab der die Bildung von Verschlaufungen die Viskosität erhöht. Deren Abhängigkeit vom Molekulargewicht ist dann nicht mehr linear, sondern  $\eta \propto M^{3.4}$ ,  $M > M_c$  [Larson 99]. Die Kettenlänge zwischen zwei Verschlaufungspunkten wird durch das Verschlaufungsmolekulargewicht  $M_e$  beschrieben, welches rheologisch bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 2.2.2).

Ausgehend von dem Bild der Röhre, wurde das sogenannte Reptationsmodell vorgeschlagen, um die Viskoelastizität und die Diffusion in konzentrierten Polymerlösungen und -schmelzen zu beschreiben [deGennes 71, Doi 78a, Doi 78b, Doi 78c, Doi 79]. Dabei wird eine Kette betrachtet, die durch die Verschlaufungen mit anderen Ketten nur einen eingeschränkten Raum zur Verfügung hat, um sich zu bewegen (Abbildung 2.1).

Parallel zu der Röhre kann sich die Kette in schnellen, kurzen Bewegungen hin- und herschlängeln. Mittelt man über diese Bewegung, erhält man die mittlere Position des Polymers

und den kürzesten Weg zwischen den Kettenenden (die Röhrenlänge entspricht also dem End-zu-End-Abstand des Polymers). Außerdem bewegt sich die Kette aufgrund der Brownschen Molekularbewegung entlang der Kettenachse. Nach einer gewissen Zeit wird sich die betrachtete Kette vollständig aus der Röhre herausbewegt haben, und sich in einer neuen, durch neue Verschlaufungen anders geformte Röhre befinden. Die in dieser Arbeit untersuchten topologisch komplexeren Systeme haben jedoch Seitenketten, die mit der Röhre zusätzliche Verschlaufungen eingehen können (auch wenn die Seitenketten zu kurz sind, um in sich selbst Verschlaufungen zu bilden). Dadurch kann die Bewegung entlang der Kette verzögert oder völlig behindert werden (siehe Abbildung 2.1), was zu einem wesentlich komplexeren Relaxationsverhalten führt.



**Abbildung 2.1:** Reptationsmodell. Eine Polymerkette wird in ihren Bewegungen eingeschränkt durch die Verschlaufungen benachbarter Ketten ( $x$ ). Es entsteht eine Situation wie in einer Röhre. Bei topologisch komplexeren Systemen können die Seitenketten mit der Röhre zusätzliche Verschlaufungen eingehen.

Der Prozess in einer klassischen Röhre (ohne Verzweigungen an der Kette) wird als Diffusion entlang der Kontourlänge der Kette beschrieben. Das Einstein-Gesetz beschreibt den Diffusionskoeffizienten  $D$  als

$$D = \frac{kT}{N\xi} \propto \frac{1}{M} \quad (2.1)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k$ , der Temperatur  $T$ , der Zahl der Kettensegmente  $N$  und dem monomeren Reibungskoeffizienten  $\xi$ . Diese Betrachtung gilt für eine unverschlaufte Kette in der Röhre.

Die Diffusion führt zu einer kontinuierlichen Entschlafung der Kette, wobei sich der Teil der

ursprünglichen Röhre auflöst, aus dem die Kette herausdiffundiert ist. Wenn die Kette ihre Röhre vollständig verlassen hat, ist der Entschlaufungsprozess beendet. Anders ausgedrückt betrachtet man die Bewegung des Schwerpunktes eines Polymerknäuels von einem Punkt A zu einem Punkt B, der um den Knäeldurchmesser von A entfernt ist. Die benötigte Zeit dazu wird näherungsweise ausgedrückt als

$$\tau_d \simeq \frac{l^2}{D} \quad (2.2)$$

mit der Konturlänge  $l$  der Kette. Damit kann man einen Zusammenhang der Diffusionszeit  $\tau_d$  (die der längsten Relaxationszeit der Kette entspricht) zum Molekulargewicht herstellen:

$$\tau_d \propto \xi N^3 \propto M^3. \quad (2.3)$$

Für den dreidimensionalen Selbstdiffusionskoeffizienten gilt

$$D = \frac{\langle \Delta r_c^2 \rangle}{6\Delta t} \quad (2.4)$$

mit dem mittleren Quadrat der Verschiebung  $\langle \Delta r_c^2 \rangle \simeq la$  ( $a$  ist die Segmentlänge). Damit erhält man eine Proportionalität des Diffusionskoeffizienten zum Molekulargewicht

$$D \sim \frac{la}{\tau_d} \propto \frac{N}{N^3} \propto \frac{1}{M^2}. \quad (2.5)$$

Mit diesem Modell ist die Realität zwar gut, aber nicht exakt beschrieben, da z. B. nur die Bewegung einer Kette berücksichtigt wird unter der Annahme, daß alle anderen Ketten fixiert und unbeweglich sind. Experimentell erhält man deshalb für den Exponenten von  $M$  nicht den theoretischen Wert 3, sondern  $\tau_d \sim M^{3.4}$  [Larson 99]. Die gleiche Relation lässt sich für die Viskosität  $\eta$  herstellen, die in den folgenden rheologischen Betrachtungen eine wichtige Rolle spielt.

## 2.2 Grundlagen der Rheologie

### 2.2.1 Modelle für dynamische Messungen

Im Allgemeinen dient die Rheologie dazu herauszufinden, wie „hart“ oder „weich“ ein Material ist bzw. ob es eher fest oder flüssig ist [Larson 99]. Mit anderen Worten, es werden die

Deformation und Fließeigenschaften eines Materials untersucht. Die Anwendungsgebiete der Rheologie sind vielfältig und dementsprechend gibt es viele Meßmethoden, wie z. B. die stationäre Scherung, die Dehnrheologie und die oszillatorische Scherung. Da letztere in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde, wird im folgenden nur auf sie eingegangen, gefolgt von der FT-Rheologie im nächsten Abschnitt.

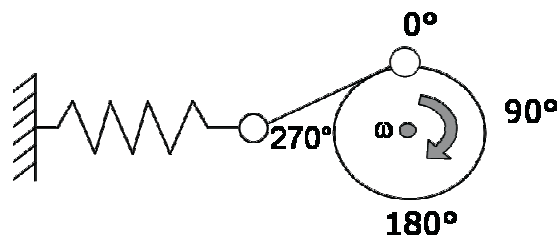
Die Charakterisierung mit Hilfe der Rheologie findet große Anwendung im Bereich der Polymere, die als viskoelastisch gelten, also weder Feststoffen noch Flüssigkeiten zugeordnet werden können. Ihre rheologischen Eigenschaften sind entscheidend für ihre Verarbeitung und die Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Endprodukte.

Die Bezeichnung „viskoelastisch“ setzt sich zusammen aus „elastisch“ und „viskos“, den beiden idealen Grenzfällen, die jeweils durch ein einfaches mechanisches Modell beschrieben werden können:

Ideale Festkörper sind elastisch und gehorchen dem Hookeschen Gesetz

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (2.6)$$

mit der Schubspannung  $\sigma$  (die Kraft pro Flächeneinheit), dem Schermodul  $G$  (eine materialabhängige Proportionalitätskonstante) und der Deformation  $\gamma$ . Dabei stellt man sich eine Feder vor, (Abbildungen 2.2 und 2.3), die mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und der maximalen Deformationsamplitude  $\gamma_0$  gedehnt wird und wieder relaxiert [Macosko 94].



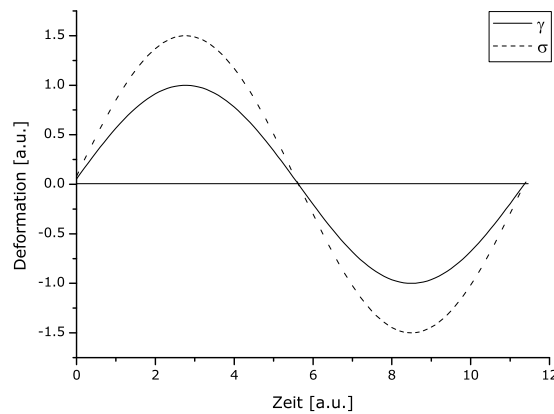
**Abbildung 2.2:** Ideal-elastisches Verhalten dargestellt durch eine Feder.

Unter der Annahme einer sinusförmigen Deformation ergibt sich

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (2.7)$$

Für die Schubspannung  $\sigma$  gilt damit

$$\sigma = G \cdot \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (2.8)$$



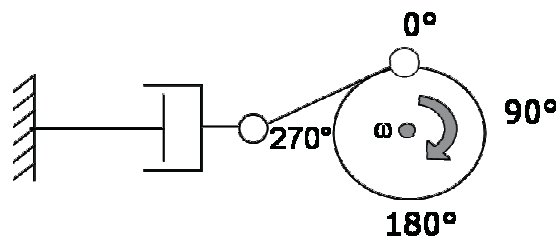
**Abbildung 2.3:** Deformation als Funktion der Zeit bei ideal-elastischem Verhalten.

Wie man in Abbildung 2.3 sieht, verlaufen sowohl Schubspannung als auch Deformationsamplitude sinusförmig und sind in Phase.

Für Flüssigkeiten gibt es analog dazu das Gesetz von Newton:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (2.9)$$

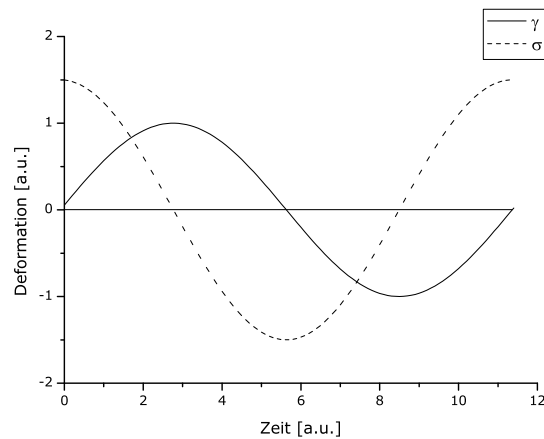
Hier steht die Schubspannung  $\sigma$  in linearem Zusammenhang mit der Scherrate  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ , die eine Ableitung der Deformation  $\gamma$  nach der Zeit ist, wobei die Proportionalitätskonstante hier die Viskosität  $\eta$  ist. Bei diesem Modell stellt man sich einen Stoßdämpfer in einem mit Flüssigkeit gefüllten Kolben vor, wie in den Abbildungen 2.4 und 2.5 gezeigt wird.



**Abbildung 2.4:** Ideal-viskoses Verhalten dargestellt durch einen Stoßdämpfer.

Wird die gleiche Bewegung wie in der Hookeschen Feder durchgeführt, so erhält man für die Deformationsrate

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.5:** Deformation als Funktion der Zeit bei ideal-viskosem Verhalten.

und für die Schubspannung

$$\sigma = \eta \gamma_0 \omega \cos(\omega t). \quad (2.11)$$

In diesem Fall ist die Schubspannung gegenüber der Deformation um  $\delta = 90^\circ$  phasenverschoben (siehe Abbildung 2.5), was man einer Umformung von Gleichung 2.11 entnehmen kann:

$$\sigma = \eta \gamma_0 \omega \sin(\omega t + \delta) \quad (2.12)$$

Ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Modellen besteht darin, daß bei der Hooke'schen Feder eine Speicherung der Energie stattfindet, während im Newtonschen Stoßdämpfer eine Energiedissipation vorliegt. Das heißt, die Feder kann sich an ihre ursprüngliche Form erinnern und dorthin zurückkehren, im Stoßdämpfer führt das Fließen hingegen zu irreversiblen Änderungen im Material.

Wie oben erwähnt, handelt es sich bei den Gesetzen von Hooke und Newton um Idealfälle, die in der Realität nur approximativ zu finden sind. Jeder Festkörper reagiert auf Schubspannung nicht rein elastisch, sondern hat in seinem elastischen Verhalten auch viskose Anteile. Der umgekehrte Fall gilt für Flüssigkeiten. Um sich diesen *viskoelastischen* Fällen besser anzunähern, wurden aus den beiden Grundmodellen weitere Modelle entwickelt, die Kombinationen aus den bereits Besprochenen darstellen. Die beiden einfachsten sind das Kevin-Voigt-Modell, bei dem Feder und Stoßdämpfer parallel geschaltet werden (für

Festkörper mit viskosem Anteil), sowie das Maxwell-Modell für Flüssigkeiten mit elastischem Anteil, das eine Serienschaltung der beiden Grundmodelle ist. Dementsprechend werden  $\gamma$  bzw.  $\sigma$  jeweils addiert (nachzulesen u.a. in [Tanner 00]). Die resultierende Phasenverschiebung zwischen Schubspannung und Deformation ist dann  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ . Solche Kombinationen lassen sich natürlich beliebig fortsetzen, und mit jedem Element, das der Anordnung zugefügt wird, nähert man sich schrittweise den realen Verhältnissen für kleine Scheramplituden.

### 2.2.2 Oszillatorische Scherung

Mit Hilfe dynamischer Messungen macht man sich komplexe rheologische Daten von realen Systemen zugänglich. Die Probe wird dabei sinusförmig deformiert, und die daraus resultierende Antwort analysiert.

Als Reaktion auf eine sinusförmige Deformation stellt sich nach einer Einschwingzeit eine um einen gewissen Phasenwinkel verschobene Schubspannung ein. Hierbei ist der mathematische Ausdruck für die Deformation

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.13)$$

und für die resultierende Schubspannung

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (2.14)$$

Mit dem komplexen Schermodul

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.15)$$

ergibt sich

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t). \quad (2.16)$$

Der zu  $G'(\omega)$  proportionale Term ist in Phase mit der Deformation, der zu  $G''(\omega)$  proportionale ist außer Phase.  $G'(\omega)$  beschreibt den elastischen Teil der Antwort und wird *Speichermodul* genannt, dementsprechend heißt  $G''(\omega)$  *Verlustmodul* und steht für den viskosen Teil der Antwort. Das Verhältnis der beiden Module ist

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2.17)$$

und heißt Verlusttangens. Ist  $\tan \delta \gg 1$  verhält sich die Probe wie eine Flüssigkeit,  $\tan \delta \ll 1$  ergibt sich bei festkörperartigen Proben. Der Verlusttangens ist im Gegensatz zu den Einzelgrößen  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  eine intensive Größe und sehr gut reproduzierbar zu messen. Fehler, die beim Befüllen oder durch Luftblasen in der Probe erzeugt werden, werden in der Angabe des  $\tan \delta$  kompensiert. Es sei nochmals betont, daß Gleichung 2.16 nur für kleine Auslenkungen gilt, also für das *linear* viskoelastische Regime.

Die komplexe Schwingungsviskosität steht mit dem Schermodul in direktem Zusammenhang:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega}. \quad (2.18)$$

Womit Gleichung 2.17 auch

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{\eta'(\omega)}{\eta''(\omega)} \quad (2.19)$$

geschrieben werden kann.

Für viele lineare, monodisperse Polymerschmelzen und -lösungen aus Homopolymeren gilt, daß die frequenzabhängige komplexe Viskosität fast identisch ist mit der scherratenabhängigen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  [Cox 58]:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad (2.20)$$

Diese empirische sogenannte *Cox-Merz-Regel* findet in der Industrie Anwendung, um Schermodule aus viskoelastischen Daten abzuschätzen, sie gilt aber nicht für komplexere Systeme, wie beispielsweise Blockcopolymere, Flüssigkristalle, nichtlineare Topologien oder Gele.

Für verschlaufte, nicht-vernetzte, monodisperse Polymerschmelzen (oder konzentrierte Lösungen) weist die Frequenzabhängigkeit der Module  $G'$  und  $G''$  einen charakteristischen Verlauf auf (siehe Abbildung 2.6). Bei niedrigen Frequenzen sind  $G' \propto \omega^2$  und  $G'' \propto \omega^1$ . Das lässt sich auch rechnerisch mit dem oben bereits erwähnten *Maxwell-Modell* belegen [Gedde 01]. Hier findet man

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.21)$$

und

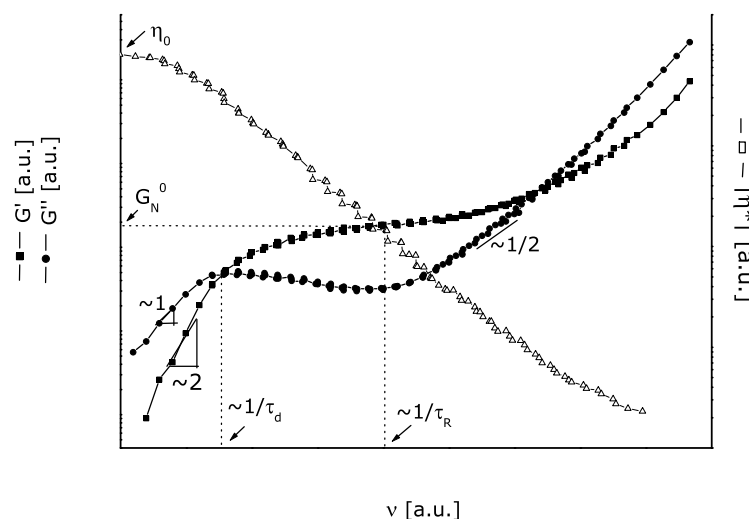


$$G''(\omega) = G \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.22)$$

Gleichung 2.21 entspricht dem Hookeschen Verhalten, 2.22 dem Newtonschen. Da  $G'$  in diesem Bereich, also bei kleinen Frequenzen, vernachlässigt werden kann gegenüber  $G''$ , wird er auch Newtonsche Zone oder Fließzone genannt. Dort ist auch  $|\eta^*(\omega)|$  noch unabhängig von  $\omega$ , da der lineare Zusammenhang zwischen  $G''$  und  $\omega$  besteht (Gleichung 2.18). Die Probe verhält sich also fast ideal viskos. Bewegt man sich nun zu höheren Frequenzen, kreuzen sich die Kurven von  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  und gehen über in die Plateauzone. Der Reziprokwert der Frequenz am Kreuzungspunkt ist die längste Relaxationszeit  $\tau_d$ . Die Plateauzone wird dominiert von einer elastischen Antwort der Probe, und man kann ihr das Plateaumodul  $G_N^0$  entnehmen, welches am Minimum von  $\tan\delta$  den gleichen Wert wie  $G'(\omega)$  hat. Aus diesem Modul kann man das Verschlaufungsmolekulargewicht, d. h. das Gewicht zwischen zwei Verschlaufungspunkten, berechnen [Fetters 94]:

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (2.23)$$

mit der Dichte des Materials  $\rho$ , der universellen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$ . Die Breite der Plateauzone hängt vom Molekulargewicht der Probe ab. Die Zeitskala in diesem Bereich entspricht der Rouse-Zeit  $\tau_R$  [Larson 99].



**Abbildung 2.6:** Typische Frequenzabhängigkeiten der Module  $G'$  und  $G''$  sowie der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  am Beispiel eines linearen Homopolymers.

Eine weitere Erhöhung der Frequenz oder Erniedrigung der Temperatur bewirkt einen zweiten Kreuzungspunkt der Module. Das ist nun der Übergangsbereich, der die Relaxationszeiten von Kettensegmenten beschreibt. Hier haben die Module wesentlich steilere Steigungen als in der Fließzone. Was in Abbildung 2.6 nicht mehr zu sehen ist, ist der dritte Kreuzungspunkt und das nachfolgende Glasplateau. Dort ist jede langreichweitige Kettenbeweglichkeit eingefroren, da der Glaspunkt erreicht ist.

### 2.2.3 Zeit-Temperatur-Superposition (TTS)

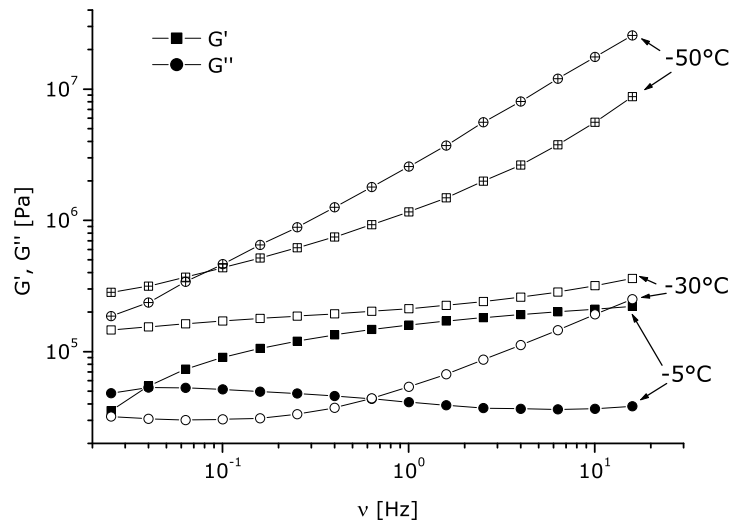
Abbildung 2.6 zeigt die Schermodule in Abhängigkeit von der Frequenz. So, wie sie hier dargestellt sind, können die Module jedoch nicht gemessen werden, da das in Abbildung 2.6 vorgestellte Frequenzfenster fast 10 Dekaden umfasst, was von keinem Rheometer erreicht werden kann. Um dennoch eine solche „Masterkurve“ zu erhalten, die sich über acht oder noch mehr Größenordnungen auf der Frequenzachse erstreckt, bedient man sich des *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips*. Dieses Prinzip beruht darauf, daß die interne Mobilität in der Probe mit Erhöhung der Temperatur schneller wird. Das heißt also, eine Temperaturerhöhung entspricht einer Verkürzung der Zeitskala, weil alle Vorgänge, die man bei höherer Temperatur betrachtet, einem „Schnellauf“ bei der ursprünglichen Temperatur entsprechen. So können die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Frequenzmessungen mit Hilfe von sogenannten Verschiebungsfaktoren  $a_T$  zu einer Masterkurve zusammengeschoben werden, die über den gesamten Frequenzbereich - auf einer logarithmischen Skala - gültig ist. Die Referenztemperatur ist diejenige, für die  $a_T = 1$  ist (das gilt natürlich nur, wenn keine Phasenübergänge innerhalb des gewählten Temperaturbereichs stattfinden). Den Zusammenhang für diese Superposition stellt die Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung) her [Williams 55]:

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2.24)$$

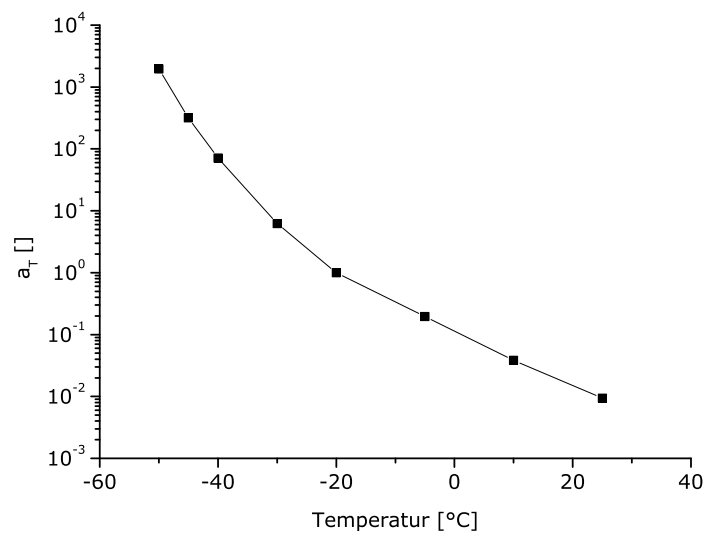
$T_0$  ist dabei die Referenztemperatur,  $C_1$  und  $C_2$  sind materialspezifische Konstanten. Ein Beispiel für solch eine Zeit-Temperatur-Superposition ist in Abbildungen 2.7, 2.8 und 2.9 zu sehen. Abbildung 2.7 zeigt Frequenzsweeps einer Probe bei verschiedenen Temperaturen. Diese werden mit Gleichung 2.24 derart verschoben, daß sie die in Abbildung 2.9 Masterkurve ergeben. Der horizontale Verschiebungsfaktor  $a_T$  ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Bei der Referenztemperatur (in diesem Beispiel  $-20^\circ\text{C}$ ) ist  $a_T = 1$ .

### 2.2.4 Pipkin-Diagramm

Als Abschluß des bisher Besprochenen soll noch eine weitere bedeutende rheologische Größe eingeführt werden, die sogenannte *Deborah-Zahl*. Sie ist dimensionslos und definiert

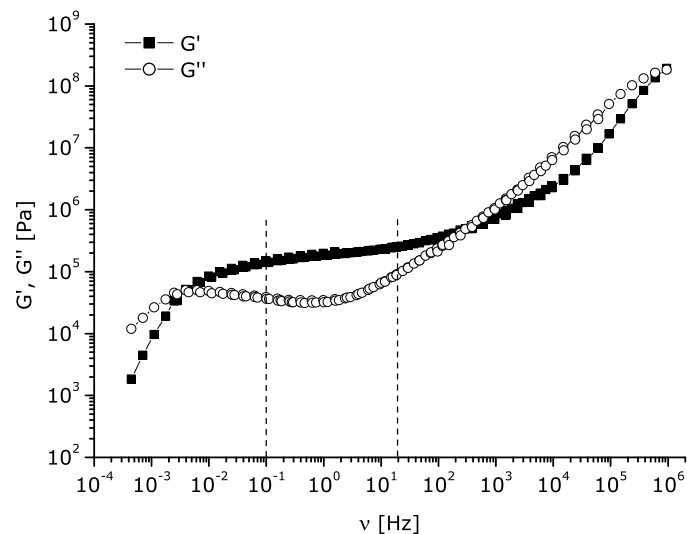


**Abbildung 2.7:** Drei Frequenzmessungen bei verschiedenen Temperaturen am Beispiel des Homopolymers 1,4-cis-Polyisopren mit einem Molekulargewicht von 55 kg/mol.



**Abbildung 2.8:** Die WLF-Verschiebungsfaktoren zu den Frequenzmessungen in Abbildung 2.7. Die Konstanten sind  $C_1 = 5.13$  und  $C_2 = 77.72$ , die Referenztemperatur beträgt  $-20^\circ\text{C}$ .

sich als Quotient aus der charakteristischen Relaxationszeit  $\tau$  eines Materials und der Deformationszeit  $t$ :



**Abbildung 2.9:** Die resultierende Masterkurve bei  $T_0 = -20^\circ\text{C}$ . Die Linien deuten den Frequenzbereich der einzelnen Meßkurven in Abbildung 2.7 an.

$$De = \frac{\tau}{t} = \tau\omega \quad (2.25)$$

Bei oszillatorischer Scherung gilt auch der Ausdruck  $De = \tau\omega\gamma_0$ , wenn man als Deformationszeit das Inverse der Scherfrequenz  $\omega$  nimmt. Die Deformationsamplitude  $\gamma_0$  spielt dabei eine große Rolle, weil sie mit zunehmender Größe zur Nichtlinearität der Antwort beiträgt. Hohe Deborah-Zahlen ( $De \gg 1$ ) beschreiben eine elastische Antwort des Materials, während eine viskose Antwort zu  $De \ll 1$  führt. Bei  $De \approx 1$  liegt viskoelastisches Verhalten vor. Die Beziehungen zwischen Frequenz- und Deformationsamplitudenabhängigkeit und die resultierenden Eigenschaften von Polymeren können in dem *Pipkin-Diagramm* dargestellt werden (Abbildung 2.10).

Hier sieht man, daß sich Polymere für kleine Deborah-Zahlen ( $De \ll 1$ ) unabhängig von der Deformationsamplitude wie Newtonsche Flüssigkeiten verhalten, während bei sehr großen Deborah-Zahlen ein Hookesches Festkörperverhalten zu beobachten ist. Mittlere Deborah-Zahlen ( $De \approx 1$ ) decken den viskoelastischen Bereich ab, je nach Größe der Deformationsamplitude linear oder nichtlinear. Hier liegen Relaxationszeit und Deformationszeit in der gleichen Größenordnung.

Da viele rheologische Prozesse in dem nichtlinearen viskoelastischen Bereich ablaufen, ist es wichtig, die dort auftretenden Phänomene eingehend zu studieren. Die klassischen rheologischen Experimente sind dafür jedoch unzureichend, weil sie nicht genügend

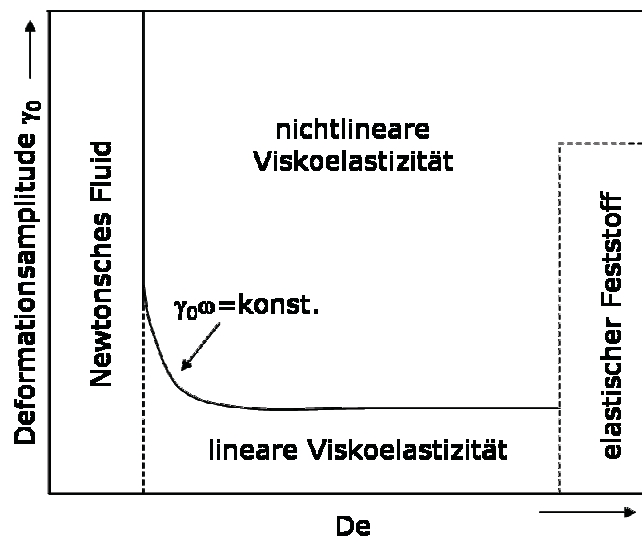


Abbildung 2.10: Darstellung des Pipkin-Diagramms.

Informationen darüber liefern. Eine Möglichkeit, sich diesem Problem zu nähern, ist die FT-Rheologie, mit der man wertvolle Informationen aus dem nichtlinearen Bereich gewinnen kann [Giacomin 98, Krieger 73, Wilhelm 98]. Darauf wird im Abschnitt 2.3 näher eingegangen.

## 2.3 Grundlagen der FT-Rheologie

### 2.3.1 Fourier-Transformation

Benannt nach dem Mathematiker und Physiker Jean Baptiste Joseph Fourier (1768 - 1830) finden Fouriertechniken in den Naturwissenschaften breite Anwendung, insbesondere die NMR- und IR-Spektroskopie haben davon sehr profitiert [Ernst 90, Kauppinen 01, Schmidt-Rohr 94].

Die Fourier-Transformation zerlegt eine kontinuierlich integrierbare, periodische Funktion  $f(x)$  in eine Reihe trigonometrischer Funktionen, die *Fourier – Reihe* [Bartsch 98, Zachmann 94, Ramirez 85]:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k \cos \omega_k t + B_k \sin \omega_k t). \quad (2.26)$$

Dabei sind  $\omega_k = \frac{2\pi k}{T}$  die Frequenzen und  $T$  die Periode von  $f(x)$ . Der Koeffizient  $B_0 = 0$ . Die Fourierkoeffizienten (Amplituden) sind dann

$$A_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos \omega_k t dt \quad (2.27)$$

$$B_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin \omega_k t dt. \quad (2.28)$$

In komplexer Schreibweise ausgedrückt und unter Anwendung der Eulerschen Formel ergibt sich folgender Ausdruck:

$$f(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k \exp \{i\omega_k t\} \quad (2.29)$$

mit dem nunmehr einzigen Koeffizienten

$$C_k = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) \exp \{-i\omega_k t\} dt. \quad (2.30)$$

Geht man von den diskreten  $\omega_k$  weg zu kontinuierlichen  $\omega$  und nimmt außerdem noch eine Periode  $T \rightarrow \infty$  an, so erhält man das sogenannte *Fourier-Integral*

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp \{i\omega t\} dt \quad (2.31)$$

dessen Rücktransformation ebenfalls möglich ist:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp \{-i\omega t\} dt. \quad (2.32)$$

Der Vorfaktor  $\frac{1}{2\pi}$  kann in Abhängigkeit der verwendeten Konvention variieren.

Die komplexe Funktion  $F(\omega)$  lässt sich in einen Real- und in einen Imaginärteil zerlegen oder in Form von Amplitude und Phase ausdrücken:

$$F(\omega) = F_{re}(\omega) + iF_{im}(\omega) = A(\omega) \exp \{iP(\omega)\}. \quad (2.33)$$

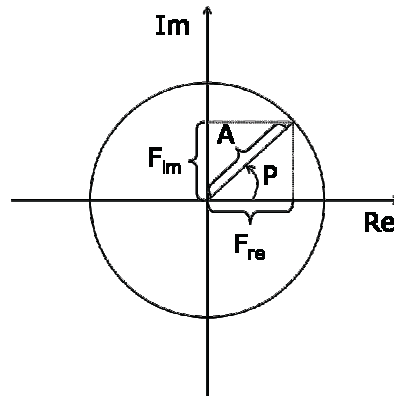
Mit  $F_{re}(\omega)$  als Absorptionsanteil,  $F_{im}(\omega)$  als Dispersionsanteil, dem Amplitudenspektrum

$$|A(\omega)| = \sqrt{F_{re}(\omega)^2 + F_{im}(\omega)^2} \quad (2.34)$$

und dem Phasenspektrum

$$P(\omega) = \arctan(F_{re}(\omega)/F_{im}(\omega)). \quad (2.35)$$

Den Zusammenhang zwischen diesen Komponenten kann man in einer Polardarstellung veranschaulichen (Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** Polardarstellung einer komplexen Zahl  $z = Re + iIm$  zur Beschreibung der Komponenten eines komplexen Spektrums.  $A$  ist das Amplitudenspektrum,  $P$  das Phasenspektrum.

Eine wichtige Eigenschaft der Fourier-Transformation ist deren Linearität

$$af(t) + bg(t) \xleftrightarrow{FT} aF(\omega) + bF(\omega). \quad (2.36)$$

So wird eine Überlagerung mehrerer Signale in der Zeitdomäne durch Fourier-Transformation in eine Überlagerung von mehreren Frequenzen in der Frequenzdomäne transformiert. Für die Untersuchung von Schwingungen bedeutet das, daß zu einem gegebenen Zeitsignal die korrespondierenden Frequenzen berechnet werden können, und zwar im Hinblick auf Amplitude und Phase der detektierten Schwingung.

### 2.3.2 Fourier-Transformations-Rheologie

Für die hochsensitive FT-Rheologie wurde eine halbseitige, diskrete, komplexe Fourier-Transformation implementiert, um Phase und Magnitude analysieren zu können. Halbseitig bedeutet, daß der Bereich zwischen den Integrationsgrenzen aus den Gleichungen 2.31 und 2.32 halbiert wird, also nun  $0 \leq t < \infty$  lautet. Eine Fourier-Transformation ist inhärent komplex, was heißt, daß auch für einen Datensatz aus einer realen Zeitdomäne  $f(t)$  die Transformation zu einem komplexen Spektrum  $F(\omega)$  mit einem Real- und Imaginärteil führt. In

den meisten Experimenten werden die Zeitdaten nicht kontinuierlich aufgenommen, sondern einzeln nach bestimmten Abständen. Diese  $N$  diskreten Zeitpunkte werden mit einem  $k$ -bit AD-Wandler (oder *ADC* für analog-to-digital-converter) digitalisiert. Dieser hat  $2^k - 1$  diskrete Werte zur Verfügung, um die Intensität eines Zeitsignals zu beschreiben [Wilhelm 99, Wilhelm 02, Tietze 90]. Größere  $k$  senken die niedrigste detektierbare Intensität eines Signals, womit ein AD-Wandler mit wenigen Bits einen limitierenden Faktor darstellen kann, wenn man ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis wünscht [Skoog 96]. In dieser Arbeit wurde ein 16-bit AD-Wandler verwendet.

Die Daten werden Punkt für Punkt in einem bestimmten Zeitabstand ( $t_{dw}$  für *dwell time* oder Verweilzeit) aufgenommen, und das über die gesamte Zeitspanne  $t_{aq} = t_{dw} \cdot N$  (mit  $t_{aq}$  für *aquisition time*, also Erfassungszeit). Durch die Fourier-Transformation erhält man so aus  $N$  realen (oder komplexen) Datenpunkten in der Zeitdomäne ein diskretes Spektrum aus  $N$  komplexen Punkten. Die spektrale Weite ist hierbei die höchste meßbare Frequenz, die sogenannte Nyquist-Frequenz, und ist gegeben durch

$$\frac{\omega_{max}}{2\pi} = \nu_{max} = \frac{1}{2t_{dw}}. \quad (2.37)$$

Die spektrale Auflösung, also die Frequenzdifferenz zweier Punkte im Spektrum, ist

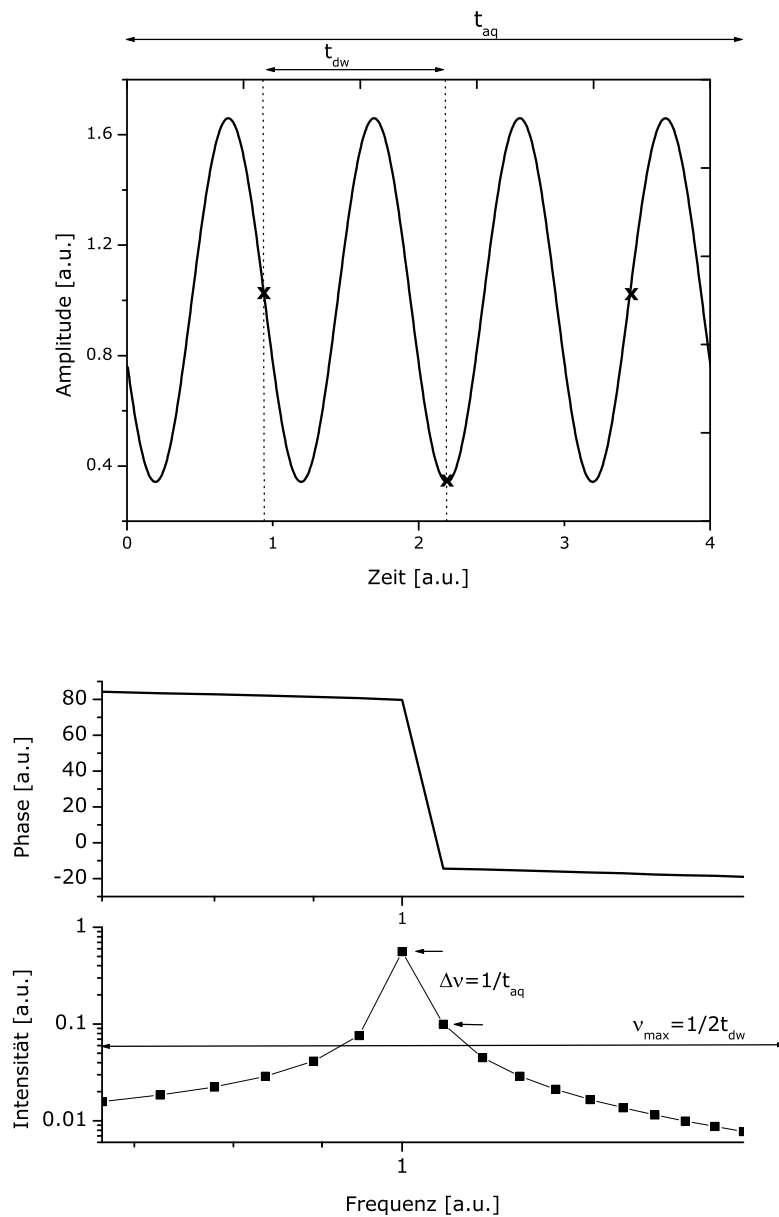
$$\Delta\nu = \frac{1}{t_{aq}}. \quad (2.38)$$

Eine Erhöhung von  $t_{aq}$  reduziert die Linienbreite und erhöht gleichzeitig das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N-Verhältnis: dieses ist definiert als das Verhältnis der Amplitude des höchsten Peaks - das Signal - zur Standardabweichung des Rauschens). Die Schwingungen verursachen unendlich schmale Peaks in den FT-Spektren, daher sollte die Aufnahmezeit eher lange gewählt werden, um eine hohe Sensitivität zu gewährleisten. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2.12 zu sehen [Wilhelm 99]. Insgesamt muß ein Optimum zwischen schmaler Linienbreite, Meßzeit und Datengröße gefunden werden. Eine sehr lange Aquisitionszeit bewirkt keine weitere Verbesserung der Linienbreite mehr, da experimentelle Instabilitäten, wie der Motor oder der Transducer, eine gewisse Breite bewirken. Typischerweise werden 5 bis 50 Zyklen der Grundfrequenz aufgenommen.

Eine Datenmittelung der Spektren kann die Sensitivität zusätzlich erhöhen. Dabei steigt das S/N-Verhältnis mit der Quadratwurzel der Spektrenanzahl  $n$ , die addiert wurden

$$S/N \propto \sqrt{n}. \quad (2.39)$$





**Abbildung 2.12:** Grundschemata einer diskreten Fourier-Transformation. Oben sind die Zeitdaten zu sehen, die durch die FT in ein Amplituden- und Phasenspektrum zerlegt werden. Die Verweilzeit  $t_{dw}$  begrenzt die spektrale Weite  $\nu_{max}$  während die Akquisitionszeit  $t_{aq}$  die spektrale Auflösung  $\Delta\nu$  festlegt [Wilhelm 99].

Mit dieser Methode wird die relative Intensität der höheren Harmonischen präziser gemessen, es geht jedoch Information über die Phasenwinkel verloren, falls nur Betragsspektren addiert werden.

Eine weitere Methode zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses ist das sogenannte *oversampling* [Dusschoten 01]. Diese Technik erhöht die Sensitivität sowohl im linearen als auch im nicht-linearen Bereich um einen Faktor 3 bis 10. Hier werden die Rohdaten mit der höchstmöglichen Rate, d. h. weit mehr Datenpunkte als die Mindestanzahl, die zur vollständigen Charakterisierung des Antwortsignals nötig wäre, aufgenommen. Mehrere hundert oder tausend dieser Rohdatenpunkte zwischen  $t$  und  $t + \Delta t$  werden in einem zweiten Schritt zusammengefasst und gemittelt, so daß man für jeden Punkt  $t + 0.5\Delta t$  einen einzelnen Wert erhält. Dieser hat dann ein wesentlich niedrigeres Rauschniveau als ungemittelte Daten. Je nach Frequenz und Abtastrate wird eine Oversamplingzahl von 100 bis 3000 verwendet.

### 2.3.3 Prinzip der FT-Rheologie

Bei der FT-Rheologie handelt es sich um eine theoretisch und experimentell einfache Methode, zeitabhängige nichtlineare Phänomene zu beschreiben und zu quantifizieren. Im Folgenden sollen die grundlegenden theoretischen Aspekte der hochsensitiven FT-Rheologie vorgestellt und am Beispiel der oszillierenden Scherung erklärt werden [Wilhelm 98, Wilhelm 02].

Eine einfache lineare Differentialgleichung beschreibt das Kräftegleichgewicht eines Systems mit der Masse  $m$ , der Viskosität  $\eta$  und dem elastischen Modul  $k$ , das mit einer einfachen oszillierenden Bewegung mit der Kreisfrequenz  $\omega_1/2\pi$  angeregt wird:

$$m\ddot{\gamma} + \eta\dot{\gamma} + k\gamma = A_0 \exp\{i\omega_1 t\}. \quad (2.40)$$

Die drei linken Terme stehen für den kinematischen, den viskosen und den elastischen Anteil der dem System aufgezwungenen Kraft. Die mathematische Lösung für die Deformation  $\gamma$  im Gleichgewicht bei konstanter Viskosität  $\eta$  in Gleichung 2.40 ist eine einfache harmonische Funktion

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp\{i(\omega_1 t + \delta)\} \quad (2.41)$$

in der  $\omega_1/2\pi$  die Anregungs- bzw. Antwortfrequenz und  $\delta$  die charakteristische Phasenverschiebung sind. Es ist zu beachten, daß die Beschränkung einer auf einer einzigen Frequenz basierenden Antwort nicht mehr gilt, wenn die Viskosität eine Funktion der Scherrate oder das elastische Modul eine Funktion der Auslenkung wird. Die komplexe Antwortfunktion in Gleichung 2.41 lässt sich auch als Summe aus Real- ( $G'$ ) und Imaginärteil ( $G''$ ) darstellen, und daraus können die üblichen Informationen über die physikalischen Eigenschaften (Relaxationszeiten, Phasenübergänge, etc.) gewonnen werden, da  $G'$  und  $G''$  von der Probenbeschaffenheit, der Temperatur und der Anregungsfrequenz abhängen.

In Abschnitt 2.2.1 wurde bereits beschrieben, daß die der Viskosität zugeordnete Kraftgleichung durch  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$  gegeben ist (*Newtonsches Gesetz*). Für eine Newtonsche Flüssigkeit ist die Viskosität  $\eta$  konstant und Scherraten-unabhängig. Sie wird jedoch zu einer Funktion der Scherrate  $\eta = \eta(\dot{\gamma}, t)$ , wenn Nichtlinearität eintritt. Wird eine gleichbleibende, periodische Scherung angenommen, hängt  $\eta$  nur von der absoluten Scherrate ab und ist somit unabhängig von der Scherrichtung ( $\eta = \eta(\dot{\gamma}) = \eta(-\dot{\gamma}) = \eta(|\dot{\gamma}|)$ ). Mit diesen Vereinfachungen kann die Viskosität im Falle kleiner Nichtlinearitäten annähernd mit einer Taylorreihe in Abhängigkeit des absoluten Betrags der Scherrate wiedergegeben werden:

$$\eta(|\dot{\gamma}|) = \eta_0 + a |\dot{\gamma}| + b |\dot{\gamma}|^2 + \dots \quad (2.42)$$

Die Scherspannung (oder Deformation)  $\gamma$  und die Scherrate  $\dot{\gamma}$  lauten für oszillatorische Scherung:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega_1 t) \quad (2.43)$$

und

$$|\dot{\gamma}| = \omega_1 \gamma_0 |\cos(\omega_1 t)|. \quad (2.44)$$

Die Scherrate  $|\dot{\gamma}|$  wird nun in einer Fourier-Reihe entwickelt, um ihre Zeitabhängigkeit als Summe aus Obertönen darzustellen [Ramirez 85]:

$$\begin{aligned} |\dot{\gamma}| &= \omega_1 \gamma_0 \left( \frac{2}{\pi} + \frac{4}{\pi} \left( \frac{\cos(2\omega_1 t)}{1 \cdot 3} - \frac{\cos(4\omega_1 t)}{1 \cdot 5} + \frac{\cos(6\omega_1 t)}{1 \cdot 7} \mp \dots \right) \right) \\ &\propto a' + b' \cos(2\omega_1 t) + c' \cos(4\omega_1 t) + \dots \end{aligned} \quad (2.45)$$

Da sich die Betragscosinusfunktion alle  $180^\circ$  wiederholt, besteht Gleichung 2.45 nur aus geraden Vielfachen des Grundtons  $\omega_1$ , da die Periodizität nur dadurch darstellbar ist. Schließlich werden die Gleichungen 2.45 und 2.42 in das Newtonsche Gesetz eingesetzt und man erhält:

$$\begin{aligned} \sigma &\propto \eta \dot{\gamma} \\ &\propto (\eta_0 + a |\dot{\gamma}| + b |\dot{\gamma}|^2 + \dots) \cos(\omega_1 t) \\ &\propto (\eta_0 + a(a' + b' \cos(2\omega_1 t) + c' \cos(4\omega_1 t) + \dots) \\ &\quad + b(a' + b' \cos(2\omega_1 t) + c' \cos(4\omega_1 t) + \dots)^2 \dots) \cos(\omega_1 t) \\ &\propto (a'' + b'' \cos(2\omega_1 t) + c'' \cos(4\omega_1 t) + \dots) \cos(\omega_1 t). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Unter Anwendung der trigonometrischen Additionstheoreme ergeben die Potenzen gerader Obertöne wieder eine Summe gerader Obertöne. Multipliziert man dieses Ergebnis mit dem Grundton ( $\cos(\omega_1 t)$ ), resultiert eine Summe aus ausschließlich ungeraden Obertönen. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften kann man Gleichung 2.46 umschreiben und nach den verschiedenen Frequenzen sortieren:

$$\sigma \propto a_1 \cos(\omega_1 t) + a_3 \cos(3\omega_1 t) + a_5 \cos(5\omega_1 t) + \dots \quad (2.47)$$

$a_i$  sind komplexe Koeffizienten. Eine Fourier-Transformation löst die verschiedenen Frequenzanteile im Antwortsignal auf, so daß man ein Frequenzspektrum mit dem Grundton bei  $\omega_1/2\pi$  und ungerade Obertöne erhält. Jeder Peak bei ungeraden Vielfachen des Grundtons ( $3\omega_1, 5\omega_1 \dots$ ) wird beschrieben durch die Intensität  $I_n$  und die dazugehörige Phase  $\phi_n$ . Diese beiden Größen sind in der FT-Rheologie die Parameter, mit denen die Proben im nichtlinearen Bereich charakterisiert werden. Daher werden sie im Folgenden noch genauer beschrieben.

Der Grad der Nichtlinearität in einer Probe kann als das Verhältnis der Intensität des  $n$ -ten Obertons zur Intensität des Grundtons angegeben werden:  $I_{n/1} = \frac{I(n\omega_1)}{I(\omega_1)}$ . Im Gegensatz zur einfachen Intensität  $I_n$  hat  $I_{n/1}$  den Vorteil, daß die Werte normalisiert werden, und trotz etwaiger Variationen in der Probenvorbereitung oder ähnlichem gut reproduzierbar sind. Eine empirische Gleichung, die den dritten Oberton  $I_{3/1}$  als Funktion von  $\gamma_0$  beschreibt, lautet für konstantes  $\omega_1$  [Wilhelm 02]

$$I_{3/1}(\gamma_0) = A \left( 1 - \frac{1}{1 + (B\gamma_0)^C} \right). \quad (2.48)$$

Dieses Potenzgesetz hat drei variable Parameter.  $A$  ist der Plateauwert von  $I_{3/1}$  bei großen  $\gamma_0$  und erreicht typischerweise einen Wert von  $0.2 \pm 0.1$ .  $C$  ist die Potenz von  $\gamma_0$  bei kleinen Scheramplituden, sein vorhergesagter Wert beträgt 2.  $B$  ist schließlich der inverse Wert der Scheramplitude am Drehpunkt der Funktion. Für  $\gamma_0 = \frac{1}{B}$  ist  $I_{3/1} = \frac{A}{2}$ .

Die relative Phase der höheren Harmonischen charakterisiert den Verlust an Symmetrie in der Antwortfunktion. Eine rein lineare Antwort wäre eine perfekte Sinusfunktion, die spiegelsymmetrisch zu seinen Maxima und Minima ist. Diese Symmetrie geht verloren, wenn die Maxima und Minima sich bezüglich der Spiegelebene in einer Sinuskurve verschieben oder krümmen. Um die Beiträge der höheren Harmonischen zur relativen Phase zu analysieren, wird Gleichung 2.47 für ein beliebiges Signal umgeschrieben in

$$\sigma(t) = I_1 \cos(\omega_1 t + \phi_1) + I_3 \cos(3\omega_1 t + \phi_3) + I_5 \cos(5\omega_1 t + \phi_5) + \dots \quad (2.49)$$

Die Absolutwerte der Phasen der Obertöne werden auf die Phase des Grundtons bezogen, um vergleichbare Informationen zu erhalten. Dazu werden die Daten in der Zeitdomäne um den Faktor  $-\frac{\phi_1}{\omega_1}$  verschoben und  $t$  mit  $t' - \frac{\phi_1}{\omega_1}$  substituiert. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned}\sigma\left(t' - \frac{\phi_1}{\omega_1}\right) &= I_1 \cos\left(\omega_1\left(t' - \frac{\phi_1}{\omega_1}\right) + \phi_1\right) + I_3 \cos\left(3\omega_1\left(t' - \frac{\phi_1}{\omega_1}\right) + \phi_3\right) + \dots \quad (2.50) \\ &= I_1 \cos(\omega_1 t') + I_3 \cos(3\omega_1 t' + (\phi_3 - 3\phi_1)) + \dots\end{aligned}$$

Man definiert also die relative Phasendifferenz, mit der man die relative Phase eines Obertons auf die des Grundtons bezieht, als

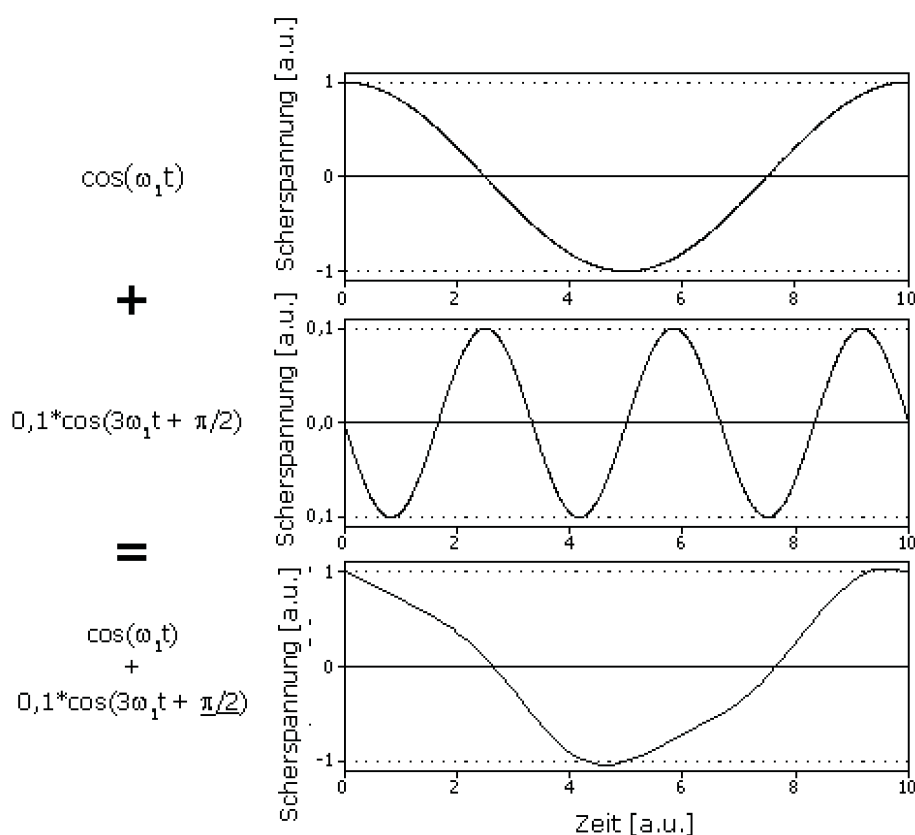
$$\Phi_n := \phi_n - n\phi_1. \quad (2.51)$$

Wie die Phase des dritten Obertons die Antwortfunktion beispielsweise verändern kann, ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Phase des dritten Obertons mit dem Scherverhalten der Probe in Verbindung steht [Neidhoefer 03b]. Demnach tritt scherverdünnendes Verhalten auf, wenn die Antwortfunktion außer Phase zur Cosinusfunktion des Grundtons ist ( $\Phi_3 = 180^\circ$ ). Scherverdickung wird gefunden, wenn beide Komponenten in Phase sind ( $\Phi_3 = 0^\circ = 360^\circ$ ). Für alle Werte von  $\Phi_3$ , die kleiner als  $180^\circ$  sind, sind die Maxima und Minima der resultierenden Zeitdaten nach links verschoben, im Falle von  $\Phi_3 > 180^\circ$  nach rechts. Mit dieser Definition wird  $\Phi_3$  ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung von Proben im nichtlinearen Bereich.

#### 2.3.4 Anwendung der FT-Rheologie auf topologisch unterschiedliche Systeme

Eine der bisherigen Anwendungen der FT-Rheologie bezog sich auf verschiedene Topologien von anionisch synthetisiertem linearen und sternförmigen Polystyrol [Neidhoefer 03a]. Es wurden Lösungen von linearen Polymerketten mit Lösungen drei- und vierarmiger Sterne verglichen, die im linearen Bereich keinerlei Unterschiede zeigten. Die FT-rheologische Untersuchung und die darauffolgende Auswertung des dritten Obertons  $I_{3/1}$  sowie der dazugehörigen Phase  $\Phi_3$  war im Gegensatz zu linearen Messungen aufschlußreicher. Bei der Auftragung der jeweiligen Größen in Abhängigkeit von der Deborahzahl  $De$  zeigte  $I_{3/1}$  keinen Unterschied für die verschiedenen Systeme, sowohl lineare Ketten als auch Sterne hatten ein Maximum bei  $De \approx 1$ . Die Phasen  $\Phi_3$  hatten ein Minimum bei  $De = 1$  (längste Relaxationszeit) und ein Maximum bei  $De \approx 10$  (Rouse-Zeit). Hier lagen die Werte der linearen Proben sowohl beim Minimum als auch beim Maximum deutlich über denen der Sterne. Mit der FT-Rheologie ist also eine effektive Methode gefunden worden, verschiedene Polymertopologien, die im linearen Bereich keine Unterschiede zeigen, im nichtlinearen Bereich eindeutig zu unterscheiden.



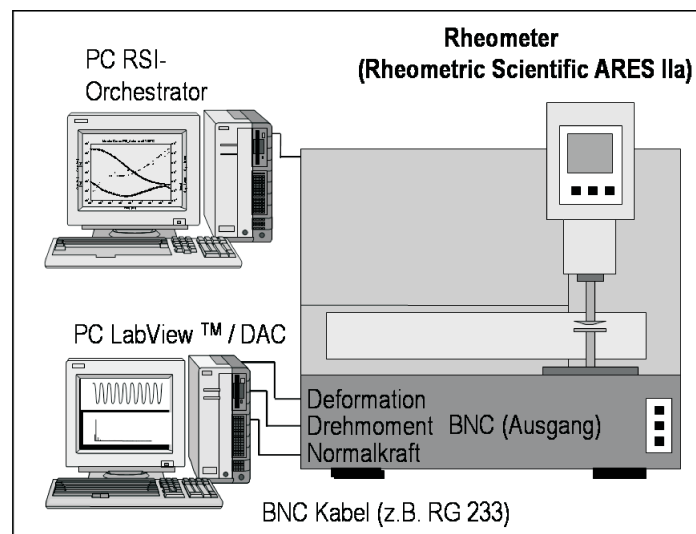
**Abbildung 2.13:** Veranschaulichung der zeitabhängigen Antwort. Es werden die Cosinusterme des Grundtons und des dritten Obertons addiert [Neidhofer 03a].

### 2.3.5 Experimenteller Aufbau

Die rheologischen und FT-rheologischen Daten werden mit einem ARES Rheometer von TA Instruments aufgenommen. Dabei handelt es sich um ein CR-Rheometer (*controlled rate*), bei dem eine definierte Scherrate appliziert und das daraus resultierende Drehmoment gemessen wird. Dazu ist es mit einem Drehmomentwandler ausgestattet, der Drehmomente zwischen  $4 \cdot 10^{-7}$  Nm und  $10^{-1}$  Nm detektieren kann.

Der zugängliche Temperaturbereich liegt zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $590^\circ\text{C}$ . Um mechanisches Rauschen einzudämmen, steht das Rheometer auf unnachgiebigem, stabilem Untergrund. Elektronisches Rauschen wird durch die Verwendung von geschirmten BNC-Kabeln reduziert.

Die Rohdaten von Deformation und resultierendes Drehmoment werden für die FT-Rheologie extern mit einem 16-bit-Analog-zu-Digital-Wandler digitalisiert (PCI-MIO-16XE,



**Abbildung 2.14:** Aufbau für die FT-Rheologie. An dem ARES Rheometer werden die Rohdaten von Deformation und Drehmoment abgenommen und mit einer LabVIEW-Routine analysiert.

National Instruments, Austin, TX). Dieser arbeitet bei zwei Kanälen mit einer Abtastrate von 50 kHz. Die beiden Kanäle sind für die Messung und Mittelung (das sogenannte *oversampling* [Dusschoten 01]) der Deformations- und Drehmomentsdaten nötig. Die Analyse der Daten erfolgt mit einer selbstgeschriebenen LabVIEW Routine (LabVIEW 5.1, National Instruments).

Für die Messungen werden je nach Beschaffenheit der Probe parallele Platte-Platte-Geometrien mit einem Durchmesser von 8 mm oder Kegel-Platte-Geometrien mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Winkel zwischen Kegel und Platte von 0.02 rad verwendet. Frequenz-, Scheramplituden- und Temperaturbereich hängen ebenfalls von den Proben ab und werden in den jeweiligen Abschnitten erläutert.

# Kapitel 3

## Synthese und Charakterisierung der topologisch unterschiedlichen Polystyrolproben

Die für dieses Projekt hergestellten und darin untersuchten Polystyrole werden in diesem Kapitel beschrieben. Es wird sowohl auf ihre Synthese als auch auf die verwendeten Charakterisierungsmethoden näher eingegangen. Die Analyse selten verzweigter Polystyrole wurde dabei optimiert. Im letzten Abschnitt wird die Probenpräparation vorgestellt.

### 3.1 Übersicht über die verwendeten Proben

In den Tabellen 3.1 und 3.2 werden sämtliche Polystyrolproben vorgestellt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Polystyrole stammen aus unterschiedlichen Quellen. PS330 stammt von der BASF. Die „Roovers-Proben“ wurden in dem gleichnamigen Arbeitskreis synthetisiert und von Prof. Vlassopoulos zur Verfügung gestellt. Die Proben in Tabelle 3.2 wurden im Labor des MPIP von V. Maus und M. Drechsler unter Anleitung von Dr. A. Koch hergestellt.

Bis auf PS330, PS170, PS470 und PS580, die lineare Ketten sind, handelt es sich um kammartige Strukturen.

Die Synthese und Charakterisierung der Roovers-Proben (Tabelle 3.1) wurde in der Literatur bereits ausführlich beschrieben [Roovers 79c]. Die Rückgrate und Arme wurden anionisch polymerisiert und katalytisch gekoppelt. Diese Reaktion konnte mit Gelpermeationschromatographie (GPC) verfolgt werden. Das Gesamtgewicht  $M_{wGes}$  der Kämmen wurde mit



Name	$M_{wR}$ [kg/mol]	$M_{wA}$ [kg/mol]	$N_{Arme}$	$M_{wGes}$ [kg/mol]	$M_w/M_n$	Quelle
C622	275	11.7	30	624	< 1.06	Roovers
C632	275	25.7	25	913	< 1.06	Roovers
C642	275	47	29	1630	< 1.06	Roovers
C722	860	11.7	28	1190	< 1.06	Roovers
C732	860	25.7	26	1530	< 1.06	Roovers
C742	860	47	29	2230	< 1.06	Roovers
PS330	330	-	-	330	1.1	BASF

**Tabelle 3.1:** Übersicht über die von Roovers und der BASF zur Verfügung gestellten Polystyrolproben. Nähere Erläuterungen zu den Werten siehe Text.  $M_{wR}$ ,  $M_{wA}$  und  $M_{wGes}$  sind die Molekulargewichte des Rückgrats, der Arme und des gesamten Kammes.  $M_w/M_n$  ist die Polydispersität,  $N_{Arme}$  die Anzahl der Arme pro Rückgrat. Die Quelle gibt an, woher die Proben stammen.

Name	$M_{wR}$ [kg/mol]	$M_{wA}$ [kg/mol]	$N_{Arme}$	$M_{wGes}$ [kg/mol]	$M_w/M_n$	Quelle
PS170	178 <sup>a</sup> (188 <sup>b</sup> )	-	-	178 (188 <sup>b</sup> )	1.06	MPIP
PS230	263	-	-	263	1.04	MPIP
PS470	470	-	-	470	1.13	MPIP
PS580	643	-	-	643	1.1	MPIP
PSK170-5k	178 <sup>a</sup> (188 <sup>b</sup> )	5	4 <sup>c</sup> (3 <sup>b</sup> )	267 <sup>a</sup> (205 <sup>b</sup> )	1.28	MPIP
PSK170-7k	178 (188)	8	0 (0)	322 (194)	1.22	MPIP
PSK170-13k	178 (188)	13	4 (2)	273 (211)	1.28	MPIP
PSK470-5k	470	5	12	610	1.34	MPIP
PSK470-7k	470	8	12	536	1.28	MPIP
PSK470-13k	470	13	4	680	1.22	MPIP

<sup>a</sup>GPC

<sup>b</sup>MALDI-TOF

<sup>c</sup>NMR

**Tabelle 3.2:** Übersicht über die speziell hergestellten Polystyrolproben. Nähere Erläuterungen zu den Werten siehe Text.  $M_{wR}$ ,  $M_{wA}$  und  $M_{wGes}$  sind die Molekulargewichte des Rückgrats, der Arme und des gesamten Kammes.  $M_w/M_n$  ist die Polydispersität,  $N_{Arme}$  die Anzahl der Arme pro Rückgrat. Die Quelle gibt an, woher die Proben stammen.

Lichtstreuung bestimmt, die Anzahl der Arme mit IR-Analyse, die die Absorption der Verknüpfungsstellen erfasst.

Die Probe PS330 wurde von der BASF zur Verfügung gestellt zusammen mit Angaben zu Gewicht und Polydispersität. Um einen Vergleich zu den MPIP-Proben zu haben, wurden mit den Rooversproben und der BASF-Probe Lichtstreuungs-, DSC- und GPC-Messungen durchgeführt.

Die Synthese und Charakterisierung der im Labor des MPIP hergestellten Kämmen (Tabelle 3.2) wird in den nächsten Abschnitten beschrieben. Die Angaben in der Tabelle sind größtenteils aus GPC-Messungen gewonnen. PS170, sowie die Kämmen mit PS170 als Rückgrat wurde zusätzlich noch mit MALDI-TOF-Messungen charakterisiert (Werte in Klammern). Die Anzahl der Arme wurde mit NMR bestimmt, bzw. mit MALDI-TOF (Klammern). Die Nomenklatur der hergestellten Polystyrole folgt dem folgenden Schema: *PSRückgrat- bzw. Kettenlänge-Armlänge in kg/mol*, z. B. PS470-7k.

## 3.2 Synthese der Polystyrolkämme

Die Synthese der Polystyrolkämme besteht aus drei Einzelschritten. Das Rückgrat wird synthetisiert, partiell chlormethyliert, getrennt davon werden die Arme hergestellt und schließlich wird die gewünschte Anzahl Arme mit dem Rückgrat verknüpft. In den folgenden Abschnitten werden diese Reaktionen beschrieben, genaue Synthesevorschriften finden sich im Anhang B.

### 3.2.1 Anionische Polymerisation

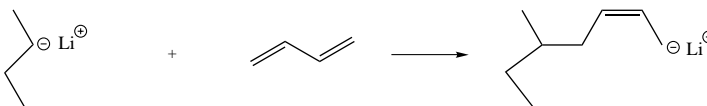
Sowohl das Rückgrat als auch die Arme wurden durch anionische Polymerisation hergestellt [McGarth 81]. Die anionische Polymerisation zählt zu den lebenden Polymerisationen, was bedeutet, daß während des Kettenwachstums keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen stattfinden, die Zahl der aktiven Kettenenden also konstant bleibt. Das führt zu Polymerketten mit einer schmalen Gewichtsverteilung und einer wohldefinierten Topologie.

Der Mechanismus der anionischen Polymerisation besteht aus drei Teilschritten, der Startreaktion, der Wachstumsreaktion und der Abbruchreaktion. Als Starter wird zu dem Monomer *sec*-Butyllithium gegeben, das nucleophil an der  $\beta$ -Position des Styrols angreift und ein benzylisches Anion generiert. Dieses reagiert analog mit einem weiteren Styrolmolekül unter Bildung eines neuen benzylichen Anions usw.

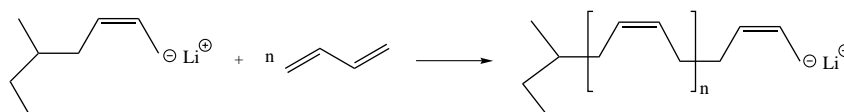
Um diese Reaktion abubrechen, wird das Anion mit entgastem Methanol protoniert, wobei Lithiummethanolat ausfällt. Das bedeutet, daß unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß, um eine vorzeitig Abbruchreaktion durch Protonierung mit  $H_2O$  zu vermeiden. Sauerstoff oder andere Oxidantien können die Anionen zu Radikalen oxidieren, die dann zu

unspezifischen Nebenreaktionen oder zu Kettenabbruchreaktionen durch Radikalrekombination führen können. Daher muß genau auf Inertgasbedingungen (Glovebox, Schlenk-Technik) während der anionischen Polymersynthese geachtet werden. Am Beispiel des Butadiens wird in Abbildung 3.1 der Reaktionsmechanismus der anionischen Polymerisation gezeigt.

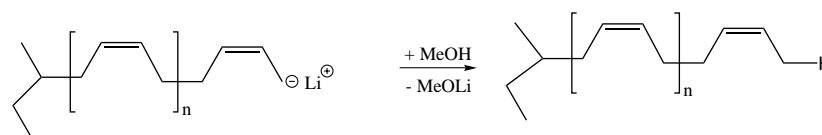
a) Startreaktion



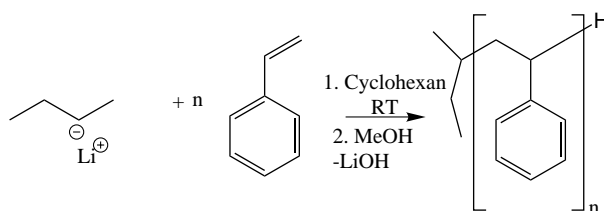
b) Wachstumsreaktion



c) Abbruchreaktion



**Abbildung 3.1:** Reaktionsmechanismus der anionischen Polymerisation am Beispiel Butadien.



**Abbildung 3.2:** Synthese von linearem Polystyrol.

Den Fall für Polystyrol zeigt Abbildung 3.2. Diese Reaktion findet in Cyclohexan bei Raumtemperatur statt oder, wenn die Kettenlänge 200 kg/mol überschreiten soll, in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-80^{\circ}\text{C}$ . Auch hier wird die Reaktion mit Methanol abgebrochen und die Kettenlänge mittels GPC bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.1).

Die Arme werden nach dem gleichen Schema synthetisiert, die Reaktion wird jedoch nicht mit Methanol abgebrochen. Das bedeutet, diese Polystyrolketten bleiben „lebend“ (siehe Abbildung 3.3). Die Reaktion findet immer in Cyclohexan statt, da die Arme eine Kettenlänge von 200 kg/mol nicht überschreiten (vergleiche Tabelle 3.2). Die Reaktionslösungen müssen unter Inert-Bedingungen gelagert werden. Es können aber Proben entnommen werden, um beispielsweise die Kettenlänge zu bestimmen.

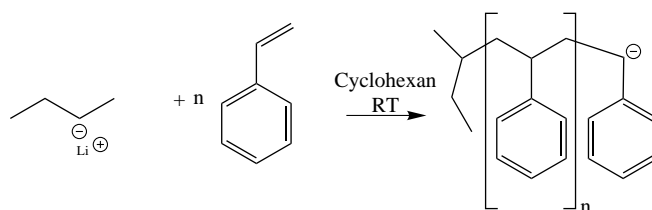


Abbildung 3.3: Synthese eines lebenden Polystyrols.

### 3.2.2 Verknüpfung zur Kammstruktur

Um das Rückgrat und die Arme zu einer Kammstruktur zu verbinden, müssen zunächst an das Rückgrat elektrophile Verknüpfungsstellen angebracht werden. Im vorliegenden Fall wurden Chlormethylgruppen durch Chlormethylierung der Styrolkette eingeführt [Itsuno 90, Wright 91].

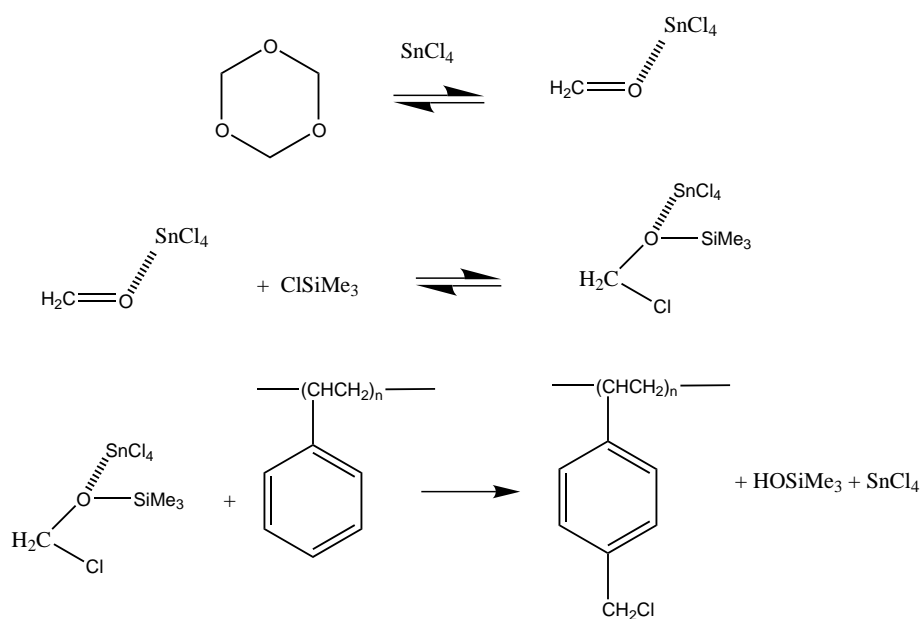
Hierzu wird eine 2-prozentige (Gew%) Lösung des Polystyrols in Chloroform mit Trioxan, Chlortrimethylsilan und konzentriertem Zinn(IV)-chlorid bei Raumtemperatur 24 h lang gerührt (siehe Abbildung 3.4). Es entsteht aktiviertes Formaldehyd, das mit dem Chlortrimethylsilan einen Trimethylsilylether bildet. Dieser ist das chlormethylierende Agens in der Reaktion.

Wichtige Parameter für den Funktionalisierungsgrad sind die Reaktionszeit, die Polymerkonzentration in Chloroform, und das Molverhältnis der Komponenten. Je nach Kettenlänge der Polystyrolkette müssen sie unter Umständen variiert werden, um den gewünschten Grad an Verknüpfungsstellen zu erhalten und eine eventuelle Vernetzung der Probe zu vermeiden. Der Substitutionsgrad kann dann mit Lösungs- $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.3.2).

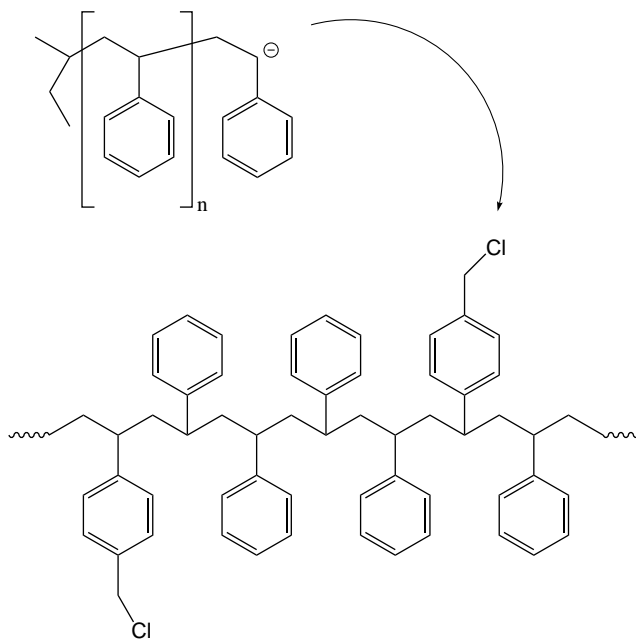
Die Verknüpfung der Arme mit dem chlormethylierten Rückgrat erfolgt durch nucleophile Substitution der lebenden Polymeranionen an den benzylicischen Positionen des Rückgrats. Hierzu wird das chlormethylierte Rückgrat in THF gelöst und mit einem Überschuß der lebenden Lösung von Polystyrolarmen versetzt (siehe Abbildung 3.5). Diese Mischung wird etwa zwei Tage in der Glovebox gerührt, dann wird der Polystyrolkamm (Abbildung 3.6) mit Methanol gefällt.

Es hat sich herausgestellt, daß die Funktionalisierung der Polystyrole trotz sauberen und luft- und feuchtigkeitsfreien Arbeitens sehr leicht zu unerwünschten Nebenreaktionen, v. a. Quervernetzung, führt. Dies konnte durch unterschiedliche Charakterisierungsmethoden, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden, gezeigt werden.

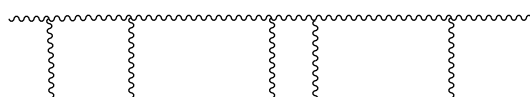
Ein Grund für die Schwierigkeiten bei der Synthese, insbesondere des Funktionalisierungsschrittes, ist die Kettenlänge der Polystyrole. Je länger die Kette, desto wahrscheinlicher werden Vernetzungsreaktionen. Die für dieses Projekt synthetisierten Käme sollten wesentlich längere Rückgrate haben, als die Polystyrole, die mit diesem Syntheseweg bereits hergestellt



**Abbildung 3.4:** Mechanismus der Chlormethylierung von Polystyrol: Trioxan wird durch  $\text{SnCl}_4$  aktiviert und reagiert intermediär als Formaldehyd-Zinntetrachlorid-Komplex mit Chlortrimethylsilan zu Chlormethoxytrimethylsilan. Diese Zwischenstufe substituiert elektrophil in der 4-Position des Phenylringes, wobei Trimethylsiloxan gebildet und die Lewisäure wieder freigesetzt wird [Itsuno 90].



**Abbildung 3.5:** Verknüpfung der lebenden Arme mit dem Rückgrat.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung eines Polystyrolkammes mit statistisch verteilten Armen.

wurden [Itsuno 90, Wright 91].

### 3.3 Charakterisierung der Proben

Die im Labor des MPIP synthetisierten und z. T. auch die aus anderen Laboren erhaltenen Proben wurden auf Polydispersität, Kettenlänge und Anzahl der Arme untersucht. Die dazu benutzten Charakterisierungsmethoden werden hier kurz erläutert und die aus ihnen gewonnenen Ergebnisse diskutiert.

#### 3.3.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Gelpermeationschromatographie (GPC, auch Größenausschlußchromatographie genannt) wird in der Polymerchemie häufig verwendet, um Molmassen und Polydispersitäten zu bestimmen [Skoog 96]. Es handelt sich dabei um eine analytische Trennmethode, bei der die Probe in der *mobilen Phase* gelöst und durch eine *stationäre Phase* bewegt wird, welche sich typischerweise in einer Säule befindet. Die GPC gehört zu den Flüssigkeitschromatographie-Methoden, da die mobile Phase flüssig ist. Die stationäre Phase sind in der GPC Silica- oder Polymerpartikel mit bestimmten Porengrößen. Die beiden Phasen werden so gewählt, daß die verschiedenen Komponenten in der Probe unterschiedliche Aufenthaltszeiten in den beiden Phasen haben. Das bedeutet, daß die Komponenten, die von der stationären Phase stark zurückgehalten werden, später aus der Säule wieder austreten, als diejenigen, die in der mobilen Phase gelöst bleiben und ungehindert durch die Säule wandern können. Idealerweise hängt der Grad der Wechselwirkung der Komponenten mit der stationären Phase von dem hydrodynamischen Volumen ab, sodaß kleinere Moleküle länger in der Säule bleiben, als große. Die Komponenten können beim Austreten aus der Säule getrennt aufgefangen und quantitativ und qualitativ analysiert werden. Dazu ist es nötig, eine Reihe von Standardlösungen mit genauer Kenntnis über ihre Zusammensetzung bzw. über ihr Molekulargewicht zu messen und dann anhand der Kalibrierungskurve die unbekannte Probe einzuordnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die GPC benutzt, um das Molekulargewicht des Rückgrats, der Arme und des gesamten Kammes, sowie die Polydispersität der im MPI hergestellten Proben zu bestimmen. Als stationäre Phase wurde mit Divinylbenzol quervernetztes

Polystyrol (SDV: „Styroldivinylbenzol“) benutzt, als Lösungsmittel für das Polymer Tetrahydrofuran (THF). Es war sowohl ein UV- (254 nm) als auch ein RI(*refractive index*)-Detektor angeschlossen. Die Messungen wurden bei 30°C durchgeführt.

Es ist jedoch zu beachten, daß die Standardlösungen, die für die Kalibrierung gemessen werden, ausschließlich lineare Polystyrole sind. Daher liefert die GPC auch nur vertrauenswürdige Ergebnisse für die linearen Proben (PS170 und PS470). Die Ergebnisse, die für die Kämmen gewonnen werden, sollten durch zusätzliche Charakterisierungsmethoden bestätigt werden. Auch die Anzahl der Arme pro Rückgrat, die man praktischerweise mit  $(M_{wGes} - M_{wR})/M_{nA}$  [Roovers 79c] berechnen könnte, sollte unbedingt mit einer anderen Methode verifiziert werden. Die Polydispersität für die Kämmen ist erwartungsgemäß auch höher als für lineare Polystyrole, da ein Kamm aus unterschiedlich langen Kettensegmenten besteht und somit in sich schon „polydispers“ ist.

Aus der Molekulargewichtsverteilung, die man aus dem Chromatogramm ablesen kann, lassen sich nach folgender Gleichung alle Arten an Molekulargewicht berechnen [Gedde 01]:

$$\bar{M}_x = \frac{\sum_{i=1}^p M_i^x n_i}{\sum_{i=1}^p M_i^{x-1} n_i}; \quad x = 1, 2, 3 \quad (3.1)$$

Hier ist  $M_i$  das Molekulargewicht und  $n_i$  die Anzahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht  $M_i$ . Für  $x = 1$  erhält man das Zahlenmittel  $M_n$ , für  $x = 2$  das Gewichtsmittel  $M_w$  und für  $x = 3$  das Zentrifugemittel  $M_z$ . Aus  $M_w$  und  $M_n$  lässt sich der Polydispersitätsindex

$$P = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.2)$$

ermitteln. Eine ideale, monodisperse Probe hätte eine Polydispersität von  $P = 1$ .

In Tabelle 3.2 sind die GPC-Ergebnisse (des UV-Detektors, der sich in seinen Ergebnissen nur geringfügig vom RI-Detektor unterscheidet) für die Molekulargewichte des Rückgrats, der Arme und der Kämmen, sowie die Polydispersität für sämtliche MPIP-Proben angegeben, wobei die Molekulargewichte der Kämmen je nach experimentellen Möglichkeiten zusätzlich bestimmt wurden. Auf die Angabe der aus  $M_{wGes}$ ,  $M_{wR}$  und  $M_{wA}$  errechneten Anzahl der Arme wurde allerdings verzichtet, da die Ergebnisse zu ungenau sind. Theoretisch ist es zwar möglich, die Molekulargewichte vor und nach der Verknüpfung zum Kamm zu vergleichen und aus der Gewichts Differenz die Anzahl der Arme zu berechnen, aber aufgrund der linearen Standardlösungen können keine exakten Ergebnisse für die Kammstruktur der

Proben erzielt werden. Es ist nur eine grobe Abschätzung möglich. Genauere Daten liefern zusätzliche Meßmethoden, die in den folgenden Abschnitten noch erläutert werden.

Die GPC-Spektren konnten jedoch schon erste Hinweise auf Vernetzungs- oder Abbruchsreaktionen liefern. Dies wurde deutlich beim Vergleich der Ketten und der aus verschiedenen Labors stammenden Kämmen. Beispiele für deren GPC-Spektren werden im Abschnitt 3.3.5 gezeigt und diskutiert.

### 3.3.2 Lösungs-NMR

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR) ist eine der wichtigsten Methoden in der synthetischen Chemie, um Strukturen organischer (oder auch anorganischer) Verbindungen aufzuklären [Hesse 95].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $^1\text{H}$ -NMR benutzt, um nach dem Funktionalisierungsschritt in der Synthese die Anzahl der Verknüpfungsstellen am Rückgrat zu überprüfen und zur Berechnung der Anzahl der Arme mit dem Spektrum des fertigen Kammes zu vergleichen. Dazu wurden die mit einem 250 MHz Spektrometer gemessenen Spektren (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ) integriert. Das Verhältnis des Integrals des Chlormethylsignals (in den Spektren auf 1 normiert) zum Integral der aromatischen Protonen (Tiefeld-Peak) liefert das Verhältnis der Anzahl der Protonen der Chlormethylgruppen einer Kette zur Gesamtzahl der Protonen von Styroleinheiten in der Kette.

Für den Chlormethylierungsgrad  $F$  (in mol%) der chlormethylierten Proben gilt

$$F = \frac{N_{CM}}{N_{\text{Rückgrat}}} = \frac{I_{CM}}{n_{HCM}} \frac{n_{\text{HRückgrat}}}{I_{\text{Rückgrat}}} \quad (3.3)$$

mit

$N_{CM}$ : Anzahl der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen,

$N_{\text{Rückgrat}}$ : Anzahl der Styrolmonomere im Rückgrat,

$I_{CM}$ : Integral des Chlormethylsignals  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,

$I_{\text{Rückgrat}}$ : Integral der aromatischen Protonen des Polystyrolrückgrats  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,

$n_{\text{HRückgrat}} = 5$ : Anzahl der aromatischen H-Atome pro Polystyrolmonomer,

$n_{HCM} = 2$ : Anzahl der Protonen pro  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe.

Damit kann

$$F = 2.5 \frac{I_{CM}}{I_{\text{Rückgrat}}} \quad (3.4)$$



bestimmt werden. Dabei wird bei der Integration des NMR-Signals ein Fehler von etwa 5% gemacht.

Für  $N_{Arme}$  (= Anzahl der Arme pro Rückgrat) gilt dementsprechend

$$N_{Arme} = F - F' \quad (3.5)$$

wobei  $F'$  der Chlormethylierungsgrad nach Reaktion des chlormethylierten Rückgrats mit den Armen ist. Hierbei ist zu beachten, daß

$$I_{Kamm} = I_{Rückgrat} + I_{Arme} \quad (3.6)$$

ist. Es gilt also

$$F' = 2.5 \frac{I'_{CM}}{I_{Kamm}} = 2.5 \frac{I'_{CM}}{I_{Rückgrat} + I_{Arme}} \quad (3.7)$$

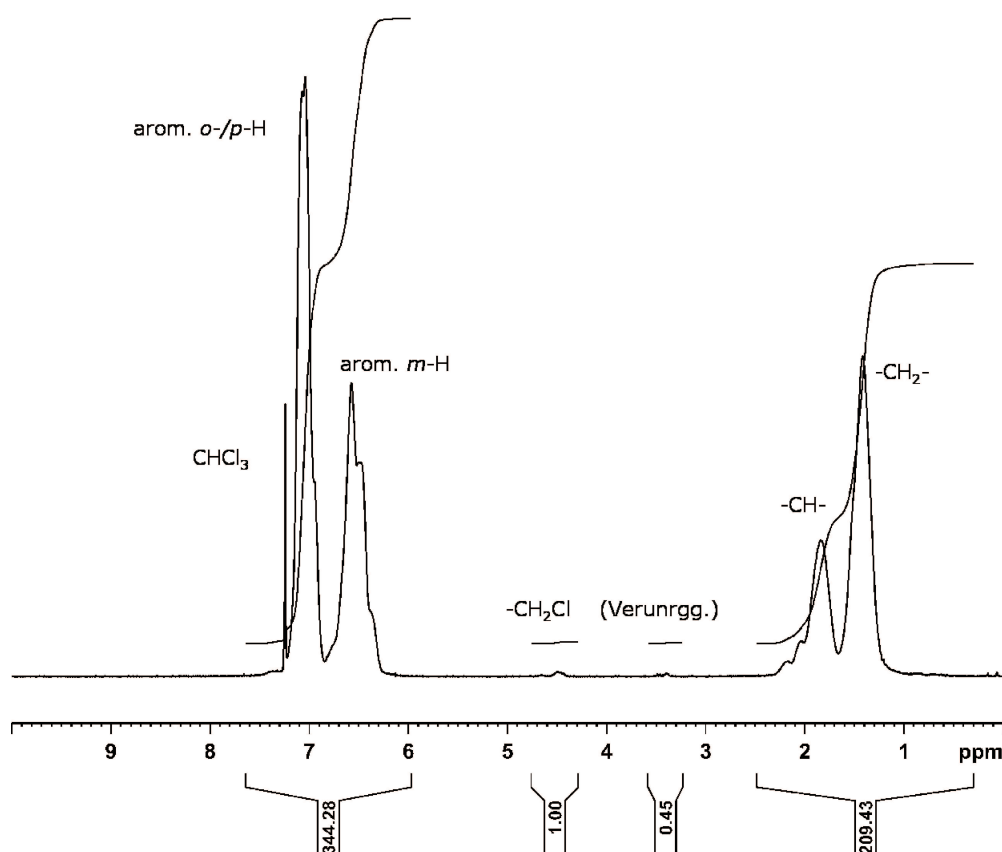
und damit

$$N_{Arme} = 2.5 \left( \frac{I_{CM}}{I_{Rückgrat}} - \frac{I'_{CM}}{I_{Rückgrat} + I_{Arme}} \right). \quad (3.8)$$

Da aber  $I_{Rückgrat} \approx I_{Rückgrat} + I_{Arme}$ , weil  $I_{Arme} \ll I_{Rückgrat}$ , ist schließlich

$$F' = 2.5 \frac{I_{CM} - I'_{CM}}{I_{Rückgrat}} \quad (3.9)$$

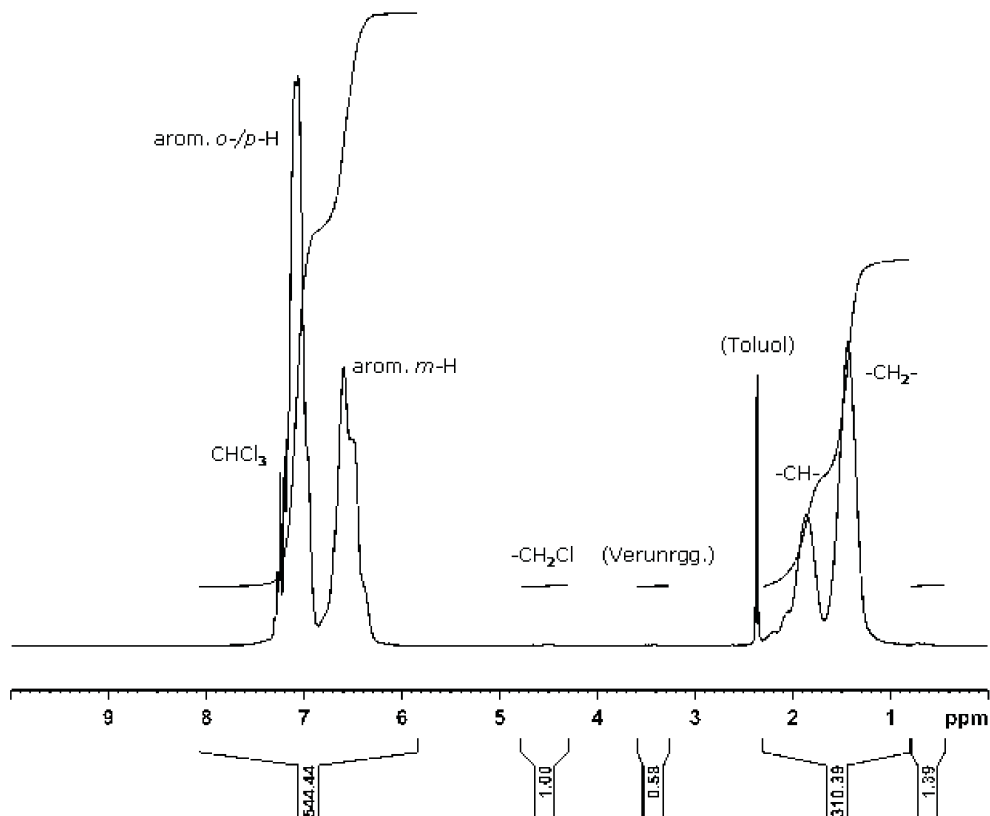
Nach diesem Schema wurden alle  $N_{Arme}$  in Tabelle 3.2 berechnet. Zwei Beispiele für NMR-Spektren zeigen die Abbildungen 3.7 und 3.8. Bei den Kämmen mit kurzem Rückgrat wurde zusätzlich noch eine MALDI-TOF (siehe Abschnitt 3.3.3) Analyse gemacht, die die Ergebnisse aus den NMR-Messungen bestätigen (siehe Tabelle 3.2).



**Abbildung 3.7:** NMR-Spektrum des linearen PS 170, an dem die Verknüpfungsstellen angebracht wurden. 250 MHz-Spektrometer, Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .

### 3.3.3 MALDI-TOF - Massenspektroskopie

Die Matrix unterstützte Laserdesorption und Ionisation Flugzeit-Massenspektrometrie (*matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight, MALDI-TOF*) dient zur Molmassenbestimmung von Polymeren [Arndt 96, Koenig 99, Lechner 03]. MALDI ist eine relativ sanfte Ionisierungsmethode, die auch Makromoleküle ohne Fragmentierung in das Massenspektrometer führen kann. Das gelöste Polymer wird dabei mit einer organischen, niedermolekularen Matrixsubstanz (z. B. Benzoesäure) gemischt und mit einem UV-Laser bestrahlt. Durch die hochenergetische Bestrahlung kommt es punktuell zur Verdampfung des Matrixmaterials, wobei ganze Moleküle der Probe mitgerissen werden. Zusätzlich werden Probenmoleküle durch die UV-Strahlung ionisiert. Die ionisierten, weitgehend unfragmentierten Moleküle, die Anionen oder Kationen sein können, werden durch ein anliegendes elektrisches Feld konstanter Feldstärke beschleunigt. Die Flugzeit bzw. -geschwindigkeit ist deshalb massenabhängig, leichte Partikel erreichen den Detektor schneller als schwere. Mit einem kalibriertem Spektrometer kann man so die Masse genau bestimmen. Die Auftrennung erfolgt nach dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl  $\frac{m}{z}$ .



**Abbildung 3.8:** NMR-Spektrum des Kammes PS170-13k. 250 MHz-Spektrometer, Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .

MALDI-TOF ist eine sehr präzise, gut reproduzierbare und schnelle Analysemethode, die eine hohe Auflösung hat und wenig Substanz benötigt. Für die Analyse von Polymeren ist jedoch von Nachteil, daß sie nur für den Molmassenbereich bis zu 250 000 g/mol zuverlässige Ergebnisse liefert. Für höhere Massen reicht die Sensitivität des Detektors nicht mehr aus.

Aus diesem Grund wurden nur die Polystyrole mit niedrigeren Molekulargewichten mit MALDI-TOF untersucht, das sind PS170 und die zugehörigen Käme (Tabelle 3.2, Werte in Klammern). Die Messungen wurden an einem BRUKER Daltonic Massenspektrometer durchgeführt. Die Proben wurden in einem Standardlösungsmittel (1,8,9-Trihydroxyanthracen) gelöst und mit dem Kationisierungssalz Silbertrifluoracetat versetzt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Anzahl der Arme pro Rückgrat  $N_{Arme}$  konnten durch die aus der NMR gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden. Beim Gesamtgewicht der Käme  $M_{wGes}$  zeigen die MALDI-TOF Ergebnisse deutlich, wie stark die aus der GPC stammenden Werte verfälscht sind (im Gegensatz zu den sehr ähnlichen Ergebnissen für die Molmasse des Rückgrats PS170).

Abbildung 3.9 zeigt ein MALDI-TOF Spektrum für die Probe PS170-5k. Die Molmasse von

205 kg/mol ist wesentlich niedriger als die durch die GPC erhaltenen 267 kg/mol.

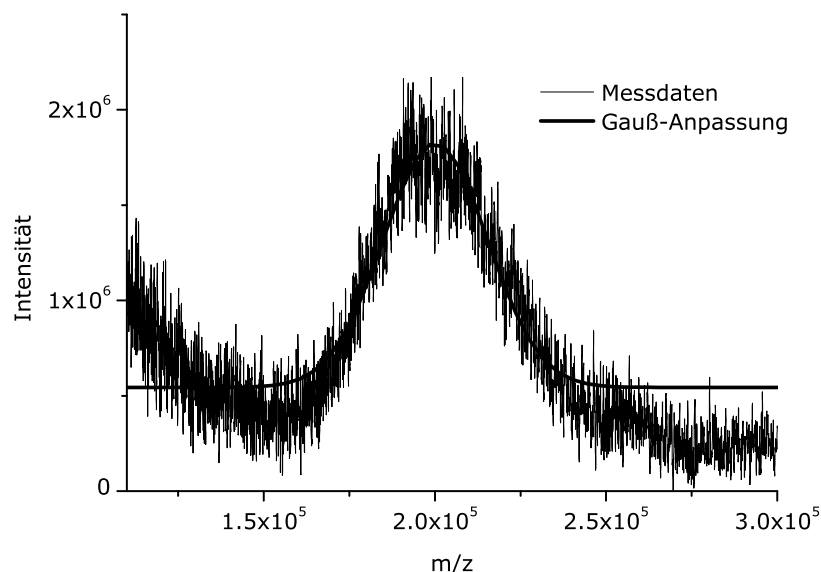


Abbildung 3.9: MALDI-TOF Spektrum von PS170-5k.

### 3.3.4 Dynamische Differentialkalorimetrie

Die Differentialkalorimetrie (*differential scanning calorimetry, DSC*) ist eine elektrothermische Methode, die Heizstromunterschiede einer Probensubstanz zu einer Bezugssubstanz mißt [Skoog 96]. Das Prinzip der DSC ist es, die Probe und die Referenz in getrennten Öfen nach einem bestimmten Temperaturprogramm (lineare Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur) zu erhitzen. Dabei werden die Temperaturen der Probe und der Referenz immer gleich gehalten. Bei thermodynamischen Phasenübergängen in der Probe wird die daraus folgende Änderung der freien Enthalpie durch den Heizstrom zur Probe ausgeglichen. Über einen Vergleichsschaltkreis, in den die Signale der Amperemeter-Thermostaten an Probe und Referenz sowie das Signal der Differenz der Eingangsleistung der Öfen geleitet werden, wird das Spektrum Heizstrom gegen Proben temperatur erzeugt.

In Polymeren ist der Glasübergang  $T_g$  ein wichtiges Merkmal, da er den Übergang von der amorphen zur flexiblen Zone markiert. Er ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung, was im DSC-Spektrum zu einer Stufe in der Heizlinie führt.

Da bei den synthetisierten Kämmen aufgrund der teils widersprüchlichen Charakterisierungen Unsicherheit bestand, wurden von ihnen wie auch von einigen anderweitig zur Verfügung gestellten Proben DSC-Messungen durchgeführt, um zu sehen, ob sich die Proben in ihrem

Name	$T_g [^\circ\text{C}]$
C622	103.97
C722	108.35
PS170	90.52
PS330	107.47
PS170-5k	101.9
PSK170-7k	106.9
PSK170-13k	102.86
PSK470-5k	101.52
PSK470-7k	105.52
PSK470-13k	105.61

**Tabelle 3.3:** Ergebnisse der DSC-Messungen an diversen Polystyrolproben.

Glaspunkt unterscheiden. Die Ergebnisse können der Tabelle 3.3 entnommen werden. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10 K pro Minute von  $20^\circ\text{C}$  auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt, wieder abgekühlt und nochmals erhitzt, um Verfälschungen der Messung durch Lösungsmittel-Verunreinigungen zu eliminieren.

Die erhaltenen Temperaturen für den Glasübergang liegen für beide Aufheiz- und die Abkühlmessung alle, im Rahmen der Meßgenauigkeit, in einem Temperaturbereich von ca.  $104^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ . Die von diesem Wert abweichenden Temperaturen stehen in keinem Zusammenhang mit Rückgrat- oder Armlänge oder einem eventuellen Vernetzungsgrad, sondern beruhen auf eventuellen Meßfehlern.

### 3.3.5 GPC-MALLS

Bei der statischen Lichtstreuung wird ein Primärstrahl mit einer elektrischen oszillierenden Feldstärke auf die Probe gerichtet und induziert in ihr elektrische, ebenfalls oszillierende Dipole. Diese wiederum emittieren richtungsabhängig sekundäre elektromagnetische Strahlung. Über die Zeit gemittelt erhält man also winkelabhängige Intensitäten des gestreuten Lichtes [FZJ 91]. Die reduzierte Streuintensität  $\Delta R_\theta$  kann als

$$\Delta R_\theta = R_{\theta_{\text{Lösung}}} - R_{\theta_{\text{Lösungsmittel}}} = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 cM}{\lambda_0^4 N_A} (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.10)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $M$  die Molmasse,  $N_A$  die Avogadrokonstante,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des einfallenden Lichtes,  $\theta$  der Streuwinkel und  $R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0}$  das Rayleigh-Verhältnis

der Intensität des gestreuten Lichtes  $I_\theta$  zu der Intensität des einfallenden Lichtes  $I_0$  ( $r$  ist der Abstand von der Probe zum Detektor). Der Vorfaktor vor der Klammer im rechten Teil der Gleichung 3.10 ist die sogenannte optische Konstante  $K$ :

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (3.11)$$

Mit  $K$  wird die Lichtstreuungsgleichung ausgedrückt:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_G^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2c \quad (3.12)$$

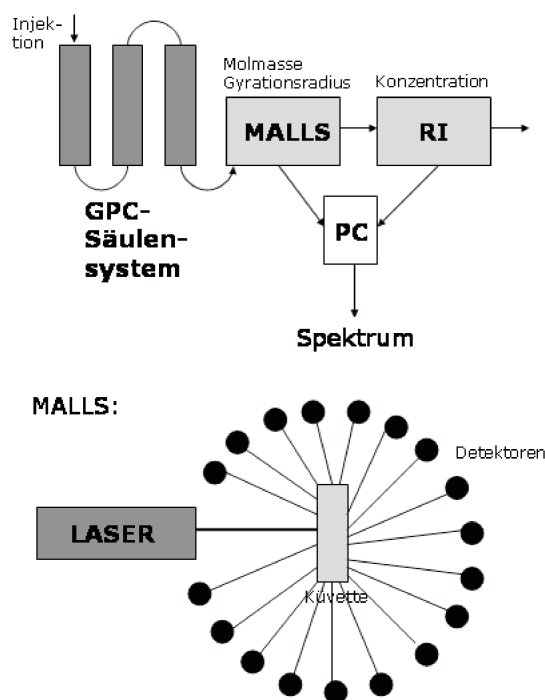
mit der Probenkonzentration  $c$ , dem Gyrationradius  $R_G$  und dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_2$ , der die Wechselwirkung zwischen einem Polymersegment mit dem Lösungsmittel beschreibt. Durch Auftragung von  $\frac{Kc}{\Delta R_\theta}$  gegen  $\sin^2(\frac{\theta}{2}) + qc$  ( $q$  ist der Streuvektor) erhält man den Zimm-Plot. Durch Extrapolation gelangt man zu den Werten von  $M_w$  und  $R_G$  [Zimm 48].

Die GPC-MALLS (*multi-angle laser light scattering*) ist eine Hintereinanderschaltung einer GPC-Messung und statischer Lichtstreuung (siehe Abbildung 3.10). Mit ihr lassen sich das Molekulargewicht  $M_w$ , die Molekulargewichtsverteilung  $D$  und der Gyrationradius  $R_g$  bestimmen. Der Vorteil dieser kombinierten Meßmethode ist, daß man die Problematik der Ungenauigkeit, die man durch Kalibrierungsstandardlösungen hat, umgeht, weil die durch die GPC aufgespaltenen  $M_w$ -Fraktionen mit einer Absolutmethode, der statischen Lichtstreuung, bestimmt werden (siehe auch Abschnitt 3.3.1). Die Konzentration jeder einzelnen Fraktion wird von einem RI-Detektor erfasst, womit man (im Gegensatz zur Lichtstreuung allein) die Molekulargewichtsverteilung in der Probe erhält. Danach werden alle Fraktionen mit MALLS untersucht. Man muß für die Berechnung dieser Größen jedoch vorher die genaue Polymerkonzentration und das Inkrement ( $dn/dc$ ) wissen. Bei der MALLS sind statt einem Detektor, mehrere Detektoren (hier: achtzehn) um die Probe herum installiert. Das ermöglicht die gleichzeitige Messung aller Winkel, bei denen die Detektoren aufgestellt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dawn Eos Wyatt Detektoren benutzt. Die Messungen fanden in THF bei Raumtemperatur statt.

Die Abbildungen 3.11, 3.12 und 3.13 zeigen die erhaltenen Spektren von drei Proben.

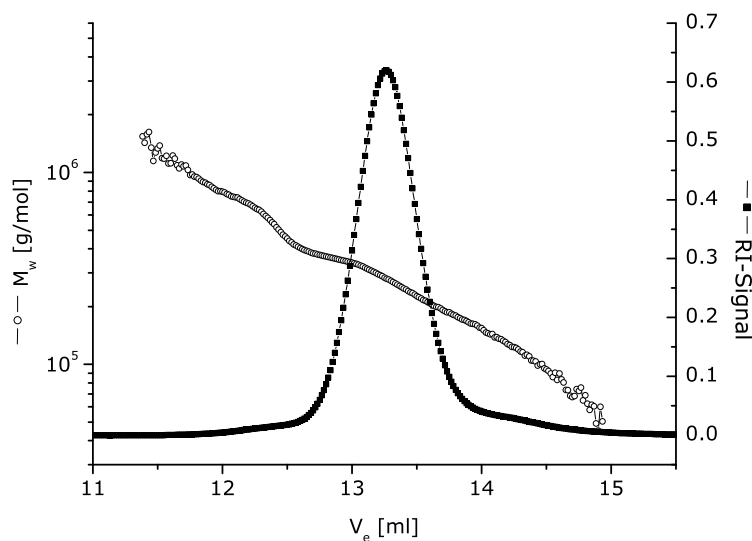
An der linken y-Achse ist jeweils das mit der Lichtstreuung gemessene Molekulargewicht aufgetragen, die rechte y-Achse zeigt die durch die GPC ermittelte Molekulargewichtsverteilung (die der Intensität am RI-Detektor in Abhängigkeit des Elutionsvolumens  $V_e$  entspricht). Die Proben PS330 und C722 (Abbildungen 3.11 und 3.12) zeigen die erwarteten Resultate, d.



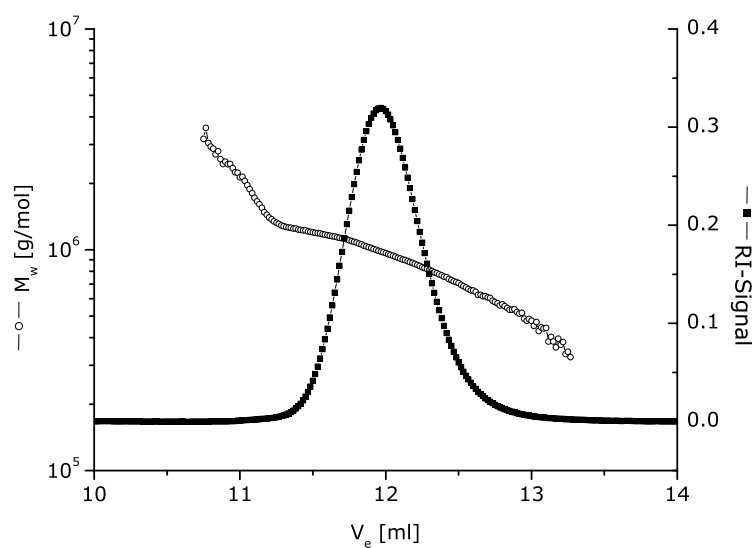
**Abbildung 3.10:** Aufbau eines GPC-MALLS Experiments. Die GPC-Säulen sind vor einer Multi-Angle-Lichtstreuanlage und einem RI-Detektor geschaltet (oben). Die MALLS zeichnet sich durch bei mehreren Winkeln angebrachten Detektoren aus (unten).

h. ein sauberer Peak für die Intensität am RI-Detektor, dem man die entsprechende Molekulargewichtsverteilung entnehmen kann (548 kg/mol mit einem Polydispersitätsindex von 1.09 für PS330 und 1058 kg/mol mit einem Polydispersitätsindex von 1.02 für C722, was gut mit den früher veröffentlichten Ergebnissen übereinstimmt, siehe [Roovers 79c] und Tabelle 3.1). Es liegen, auch im Falle des Kammes C722, schmal verteilte Polymere vor.

Anders ist der Fall bei PSK170-5k (Abbildung 3.13). Hier zeichnet sich im GPC-Spektrum deutlich ein weiterer Peak bei höheren Molekulargewichten ab, was darauf hindeutet, daß bei der Funktionalisierung des Rückgrats die Ketten teilweise vernetzt sind. Zudem läßt sich das Molekulargewicht nicht eindeutig bestimmen, wie bei den anderen Proben, da die Probe so stark gestreut hat, daß die Intensität am Detektor zu gering war. Auch das deutet auf Vernetzung oder doppelten Abbruch durch Sauerstoff hin. Von den Kämmen mit einem Rückgrat von 470 kg/mol Länge konnten keine GPC-MALLS Spektren aufgenommen werden, da die Proben nicht in THF oder anderen geeigneten Lösungsmitteln löslich waren.



**Abbildung 3.11:** Ergebnis aus der GPC-MALLS für die Probe PS330. Das Elutionsvolumen  $V_e$  ist aufgetragen gegen das Molekulargewicht  $M_w$  und der Intensität am RI-Detektor.

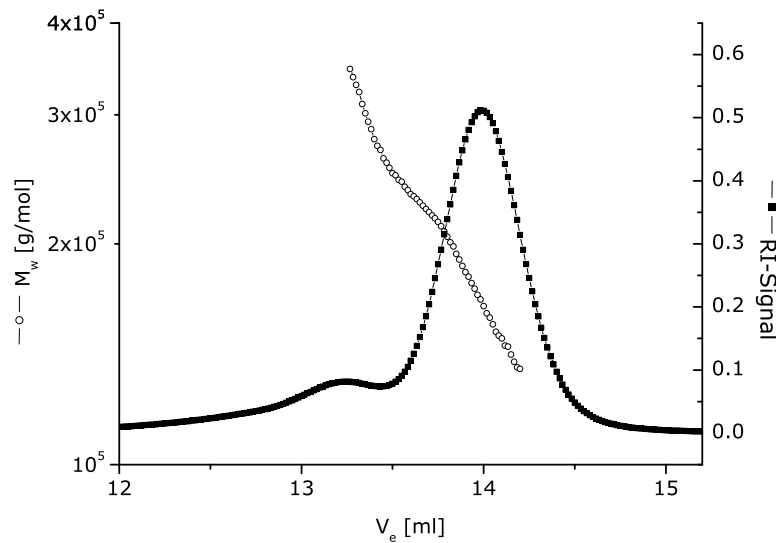


**Abbildung 3.12:** Ergebnis aus der GPC-MALLS für die Probe C722. Das Elutionsvolumen  $V_e$  ist aufgetragen gegen das Molekulargewicht  $M_w$  und der Intensität am RI-Detektor.

### 3.3.6 Übersicht der Charakterisierungsergebnisse

Als Zusammenfassung der vorangegangenen Charakterisierungen der hergestellten Polystyrolkämme sollen hier nochmals die Ergebnisse verglichen werden. In Abbildung 3.14 werden



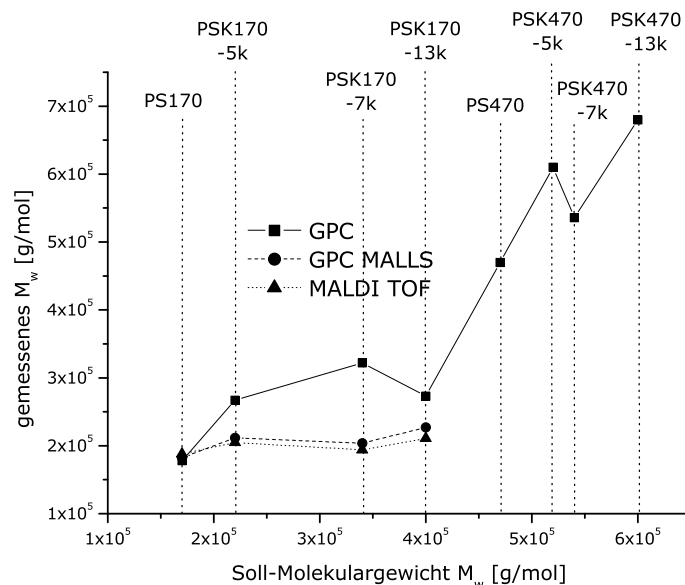


**Abbildung 3.13:** Ergebnis aus der GPC-MALLS für die Probe PSK170-5k. Das Elutionsvolumen  $V_e$  ist aufgetragen gegen das Molekulargewicht  $M_w$  und der Intensität am RI-Detektor.

die Gesamtmolekulargewichte  $M_w$  der im MPIP-Labor hergestellten Kämmen dargestellt, die mit den Methoden GPC, GPC-MALLS und MALDI-TOF gemessen wurden. Auf der x-Achse sind die Soll-Molekulargewichte angegeben, die ursprünglich für die jeweilige Probe geplant waren. Es ist deutlich erkennbar, daß die GPC wesentlich höhere Molekulargewichte detektiert als die beiden anderen Methoden GPC-MALLS und MALDI-TOF (die fehlenden Werte für große Molekulargewichte konnten nicht gemessen werden aufgrund des zu hohen Molekulargewichts für die MALDI-TOF bzw. Löslichkeitsproblemen in der GPC-MALLS). Die oben bereits erläuterte Ursache dafür sind die linearen Referenzproben, die für die Kammstruktur keine exakten Eichkurven darstellen. Die mit GPC-MALLS und MALDI-TOF gemessenen Molekulargewichte stimmen gut überein und sollten als Charakterisierungsmethode vorgezogen werden. Weiterhin ist dieser Abbildung zu entnehmen, daß die gewünschten Molekulargewichte nicht immer erzielt wurden, was darauf schließen lässt, daß die Verknüpfung des Rückgrats mit den Armen nicht erfolgreich war (z. B. PSK170-7k oder PSK470-7k).

In Abbildung 3.15 ist die Anzahl  $N$  der Arme pro Rückgrat zu sehen. Die vorgesehene Anzahl war 10. Die in der Abbildung gezeigten Werte wurden berechnet aus GPC-Messungen des Rückgrats und der Arme, aus NMR-spektroskopischen Messungen des chlormethylierten Rückgrats vor und nach Verknüpfung mit den Armen und aus MALDI-TOF Messungen der fertigen Kämmen und der Rückgrate. Auch bei diesem Charakterisierungsmethodenvergleich fällt auf, daß die GPC weitaus höhere Werte liefert als die anderen beiden Methoden, welche wiederum gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Vertraut man diesen, sieht man außerdem, daß außer den Kämmen PSK170-5k und PSK170-7k alle höchstens 5 Arme ha-

ben. Das heißt, daß für zukünftige Synthesen, mehr Arme geplant werden müßten, um dann die gewünschten 10 zu erhalten.



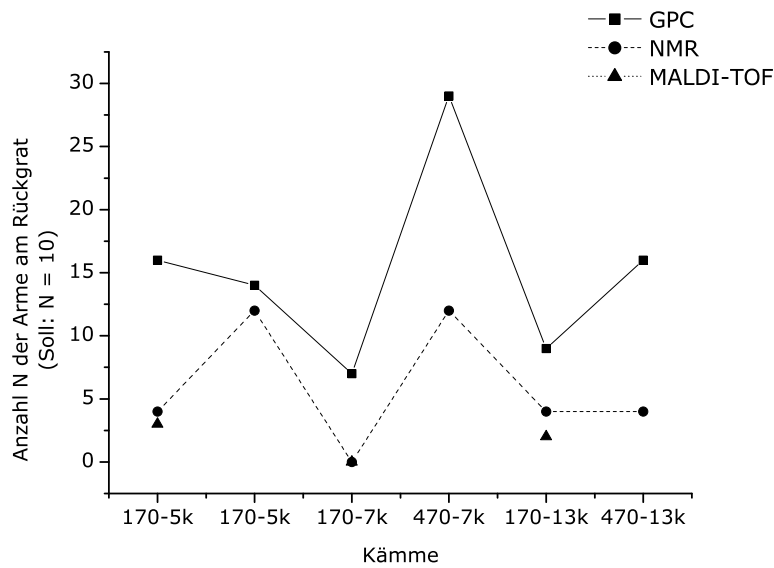
**Abbildung 3.14:** Mit GPC, GPC-MALLS und MALDI-TOF gemessene Molekulargewichte  $M_w$  der Käme in Abhängigkeit der gewünschten Soll-Molekulargewichte.

### 3.4 Polystyrolschmelzen und -lösungen

Die beschriebenen Polystyrolproben wurden - sofern sie als unvernetzte Proben charakterisiert werden konnten - rheologisch zum Teil in der Schmelze, zum Teil als Lösung vermessen.

Für die Messungen der Proben als Schmelze wurden jeweils ca. 40 mg Pulver mit einer hydraulischen Weber-Pressen bei 150°C und 20 bar zu Presslingen verarbeitet. Sie haben einen Durchmesser von 8 mm und eine Dicke von 0.5 bis 1 mm.

In Lösung wurden die Proben C632, C642, C732 und C742 vermessen. Als Lösungsmittel wurde Dioctylphthalat (DOP) verwendet, ein  $\Theta$ -Lösungsmittel (die Flory- $\Theta$ -Temperatur  $T_\Theta$  beträgt für DOP 295.2 K [Berry 67]). Als Co-Solvens diente Dichlormethan, das zusammen mit DOP zu dem Polymer gegeben und nach eintägigem Rühren durch Anlegen eines Vakuums in vier bis fünf Tagen wieder entfernt wurde. Bei der Herstellung von Lösungen muß man die Anzahl der Verschlaufungen in der Lösung beachten. Überschreitet das Polymer das Verschlaufungsmolekulargewicht  $M_e$ , das für Polystyrol 13,3 kg/mol beträgt [Fetters 94], so



**Abbildung 3.15:** Mit GPC, NMR und MALDI-TOF gemessene bzw. berechnete Anzahl an Armen pro Rückgrat. Die gewünschte Anzahl ist  $N = 10$ . Auf der x-Achse sind die Namen der Kämmen (der Übersichtlichkeit halber ohne „PSK“) aufgetragen.

kann man durch Zugabe eines Lösungsmittels die Anzahl der Verschlaufungen genau bestimmen, indem man die geeignete Konzentration wählt. Diese wird mit

$$\frac{Z_L}{Z} = c^{4/3} \quad (3.13)$$

berechnet [Colby 90]. Hier sind  $Z_L$  und  $Z$  die jeweilige Anzahl an gewünschten Verschlaufungen in der Lösung und tatsächlichen in der Schmelze.  $c$  ist die zu berechnende Konzentration (in Gew%).

Bei Kammstrukturen ist jedoch zu beachten, daß die Arme für das Rückgrat wie ein zusätzliches Lösungsmittel wirken. Bei der Berechnung der Verschlaufungen muß man sich demnach entweder ausschließlich auf die Arme, oder, wie in dieser Arbeit, auf das Rückgrat beziehen. Dazu berechnet man den Volumenanteil der Arme in der Probe mit

$$\phi_a = \frac{qM_a}{M_b + qM_a} \quad (3.14)$$

$M_b$  und  $M_a$  sind die jeweiligen Molekulargewichte des Rückgrats bzw. der Arme und  $q$  ist die Anzahl der Arme. Mit dem Konzept der dynamischen Verdünnung [Colby 90] lässt sich nun die Anzahl an Verschlaufungen des Rückgrats berechnen:

<i>Name</i>	Neue Bezeichnung	$c$ [%]	$Z$
C632	C632-35	35.2	3.2
	C632-58	56.3	6.0
C642	C642-35	33.3	3.7
C732	C732-25	23.8	1.6
C742	C742-25	20.7	2.6

**Tabelle 3.4:** Übersicht über die verdünnten Proben zusammen mit den neuen Bezeichnungen, den Konzentrationen  $c$  und der Anzahl der Verschlaufungen  $Z$ .

$$Z_R = \frac{M_b}{M_e} \phi^{4/3}. \quad (3.15)$$

Dieses  $Z_R$  wird nun in Gleichung 3.13 für  $Z$  eingesetzt, um damit die Anzahl der Verschlaufungen in der Lösung zu berechnen. In Tabelle 3.4 werden die in Lösung gemessenen Proben mit der jeweiligen Konzentration und Anzahl an Verschlaufungen aufgeführt.

In den gewählten Konzentrationen sind die Arme der Kämmen nicht verschlauft.

# Kapitel 4

## Finite Element Simulation mit dem Pom-pom Modell

An den in Kapitel 3 beschriebenen Polystyrolen werden SAOS- und LAOS-Experimente durchgeführt und die Antwort der Systeme mit FT-Rheologie analysiert. Die experimentellen Ergebnisse werden daraufhin mit einer numerischen Finite-Element Simulation (durchgeführt von I. Vittorias [Vittorias 06]) verglichen. Diese soll in in diesem Kapitel näher beschrieben werden. Auf die Ergebnisse wird bei der Besprechung der jeweiligen experimentellen Daten eingegangen (Kapitel 5).

### 4.1 Konstitutiv-Gleichungen

Um das Fließverhalten von Polystyrollösungen und -schmelzen unter großen mechanischen Auslenkungen besser zu verstehen, ist es sinnvoll, ein Modell zu verwenden, das Parameter benutzt, die direkt mit dem Polymer in Verbindung gesetzt werden können, wie z. B. Molekulargewicht, Polydispersität oder Topologie. Als geeignet hat sich dafür das *Pom-pom Modell* herausgestellt, das ursprünglich von McLeish und Larson [McLeish 98] eingeführt wurde. Daraus entwickelte sich das „Double-convected“ Pom-pom (DCPP) Modell, das zur Vorhersage von Fließeigenschaften von Polyethylen erfolgreich angewendet wurde [Clemeur 03].

Für das DCPP Modell wird ein Deformationstensor  $\mathbf{T}$  benötigt, der sich aus einer Summe von  $N$  viskoelastischen Anteilen  $\mathbf{T}_i$  und einer rein viskosen Komponente  $\mathbf{T}_V$  zusammensetzt:

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^N \mathbf{T}_i + \mathbf{T}_V. \quad (4.1)$$

$N$  ist die Anzahl der Moden, welche mit Pom-pom Molekülen gleichzusetzen sind, die einen Bereich von verschiedenen Relaxationszeiten und Anzahl an Armen abdecken und deren Struktur nicht gekoppelt ist [Inkson 99]. Der Deformationstensor für jede Mode ist gegeben durch

$$\mathbf{T}_i = \frac{G_i}{1 - \xi_i} (3\Lambda_i^2 \mathbf{S}_i - \mathbf{I}) \quad (4.2)$$

mit dem Orientierungstensor  $\mathbf{S}$ , der Dehnungsvariablen  $\Lambda$  und dem Einheitsvektor  $\mathbf{I}$ .  $G$  ist das Schermodul und  $\xi$  ein nichtlinearer Parameter, der den zweiten Normaldeformationsunterschied beschreibt.  $\mathbf{S}$  und  $\Lambda$  können folgendermaßen beschrieben werden:

$$\lambda_i \left[ \left(1 - \frac{\xi_i}{2}\right) \overset{\nabla}{\mathbf{S}}_i + \frac{\xi_i}{2} \overset{\Delta}{\mathbf{S}}_i \right] + \lambda_i (1 - \xi_i) [2\mathbf{D}_i : \mathbf{S}_i] \mathbf{S}_i + \frac{1}{\Lambda^2} \left[ \mathbf{S}_i - \frac{\mathbf{I}}{3} \right] = 0 \quad (4.3)$$

$$\lambda_{si} \frac{D\Lambda_i}{Dt} - \lambda_{si} (\mathbf{D}_i : \mathbf{S}_i) \Lambda_i + (\Lambda_i - 1) e^{\frac{2(\Lambda_i - 1)}{q_i}} = 0. \quad (4.4)$$

Hier ist  $\mathbf{D}$  der Verzerrungstensor und  $\nabla$  und  $\Delta$  symbolisieren die *upper* und *lower convected* Ableitungen. Außerdem sind in den Gleichungen 4.3 und 4.4 Material beschreibende Parameter enthalten:  $\lambda_i$  und  $\lambda_{si}$  sind die charakteristischen Relaxationszeiten der Orientierung und der Dehnung des Rückgrates,  $q$  ist die jeweilige Anzahl der Arme an den Enden des Rückgrats (daher der Name Pom-pom Modell: die Arme sind nicht statistisch über das ganze Rückgrat verteilt, sondern befinden sich nur an den Enden).

Der rein viskose Anteil des Stresstensors  $\mathbf{T}_V$  (siehe Gleichung 4.1) kann entweder als der Beitrag des Lösungsmittels zur Deformation in Polymerlösungen interpretiert werden oder als die Antwort auf die Deformation der sehr schnell relaxierenden Moden, d. h. kleinen Moleküle, die wie ein Lösungsmittel für die Makromoleküle wirken (in der entsprechenden Zeitskala). Er wird ausgedrückt durch

$$\mathbf{T}_V = 2\eta_V \mathbf{D} \quad (4.5)$$

mit  $\eta_V$  als Viskosität bei stationärer Scherung des rein viskosen Anteils des Materials. Sie korrigiert die tatsächliche Viskosität des DCPM Modells, das bei hohen Scherraten sonst versagen würde.

## 4.2 Materialparameter

Aus den oben genannten Konstitutivgleichungen ergeben sich  $5N + 1$  Parameter für  $N$  Moden. Jede Mode besteht aus dem individuellen Relaxationsmodul  $G_i$ , Relaxationszeiten für Orientierung und Dehnung  $\lambda_i$  und  $\lambda_{si}$ , Anzahl der Arme an den Rückgratenden  $q_i$ , dem Parameter  $\xi_i$  und der Viskosität  $\eta_V$ , die alle bestimmt werden müssen. Zum Teil kann das mit experimentellen Daten erreicht werden. So werden  $\lambda_i$  und  $G_i$  aus den experimentellen Masterkurven bestimmt (aus den Daten von  $G'$ ,  $G''$  und  $\eta^*$ ). Ein Beispiel für einen Fit linearer Daten ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Für  $\eta_V$  existieren Erfahrungswerte ( $\approx \frac{1}{10}\eta_0$ ) und für  $\xi_i$  wurde ein Zusammenhang mit  $q_i$  gefunden [Clemeur 04]

$$\xi_i = \frac{0.2}{\log_{10} q_i + 1}. \quad (4.6)$$

Schließlich wird noch das Verhältnis der Relaxationszeiten  $\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}}$  mit der Anzahl der Verschlaufungen  $N_e$  in Relation gesetzt:

$$\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}} = \frac{4}{\pi^2} N_e. \quad (4.7)$$

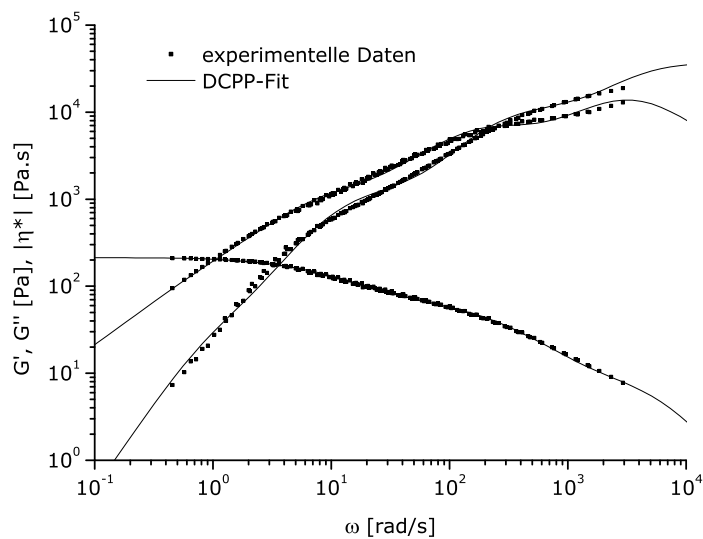
Die Anzahl der Arme  $q_i$  wird durch Fitten der FT-rheologischen Daten  $I_{3/1}$  und  $\phi_3$  als Funktion der Scheramplitude  $\gamma_0$  bestimmt.

Für die hier durchgeführten Simulationen wurden vier Moden benutzt, mit denen die experimentellen Daten ausreichend gefittet werden konnten.

## 4.3 Durchführung der Simulation

Die Simulationen wurden von I. Vittorias mit dem Finite Element Programm POLYFLOW (Fluent Benelux, Wavre) durchgeführt, das ursprünglich für Fließprobleme in der Industrie entworfen wurde, aber auch schon Anwendung für durch LAOS verursachtes Fließen fand [Debbaut 02]. Es wird dabei als Berechnungsgrundlage ein Kasten mit der Seitenlänge  $L$  angenommen, an dem an eine Seite periodisch geschert wird. Daraus resultiert die tangentielle Geschwindigkeit

$$v_x = \gamma_0 \omega \cos(\omega t), \quad (4.8)$$



**Abbildung 4.1:** Die Masterkurve der Probe C642, die mit dem DCPP-Modell (vier Moden im Abstand von ca. 10 rad/s) gefittet wurde.  $T_{ref} = 60^\circ\text{C}$ .

die mit der Scherdeformation korrespondiert:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (4.9)$$

Die verschiedenen Zeitintervalle werden erst groß gewählt, um die langen Relaxationszeiten abzudecken, und dann schrittweise verkleinert, um auch kürzeste Relaxationen zu erfassen („time marching scheme“, siehe auch [Neidhoefer 03b] und Referenzen dort). Mit diesen Ergebnissen wird dann eine FT-rheologische Analyse durchgeführt.



# Kapitel 5

## Polystyrolkämme und ihr rheologisches Verhalten

### 5.1 Untersuchung von Polystyrollösungen

Als Fortsetzung der Untersuchung von Polystyrollösungen mit linearer und sternförmiger Topologie wird hier die Untersuchung der Lösungen von Polystyrolen mit kammartiger Topologie beschrieben. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß relativ wenige Verschlaufungen im Rückgrat verbleiben. Nach den üblichen Messungen im linearen Bereich (Masterkurve), werden die nichtlinearen Eigenschaften  $I_{3/1}$  und  $\Phi_3$  in Abhängigkeit der Deborahzahl  $De$  gemessen.

#### 5.1.1 Rheologisch linearer Bereich

Um die Probenlösungen im linearen Bereich zu vergleichen, bietet sich die Messung von Frequenzsweeps zur Konstruktion einer Masterkurve an. Die Lösungen der Proben C632 und C642 wurden mit einer parallelen Platte-Platte-Geometrie von 8 mm Durchmesser und einem Abstand zwischen 0.5 und 1 mm vermessen, die Lösungen von C732 und C742 mit einer Kegel-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 25 mm, einem Winkel von 0.02 rad und einem Abstand von 0.025 mm. Der Temperaturbereich betrug 80°C bis 25°C. Die Scheramplituden  $\gamma_0$  wurden für jede Temperatur so gewählt, daß sich die Probe gerade noch im linearen Bereich befindet. Die Masterkurven haben eine Referenztemperatur von 60°C, bei der Dioctylphtalat (DOP) die Qualität eines guten Lösungsmittels hat, (die  $\Theta$ -Temperatur von Polystyrol in DOP ist 22.2 °C [Berry 67]) und sind in den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 zu sehen.

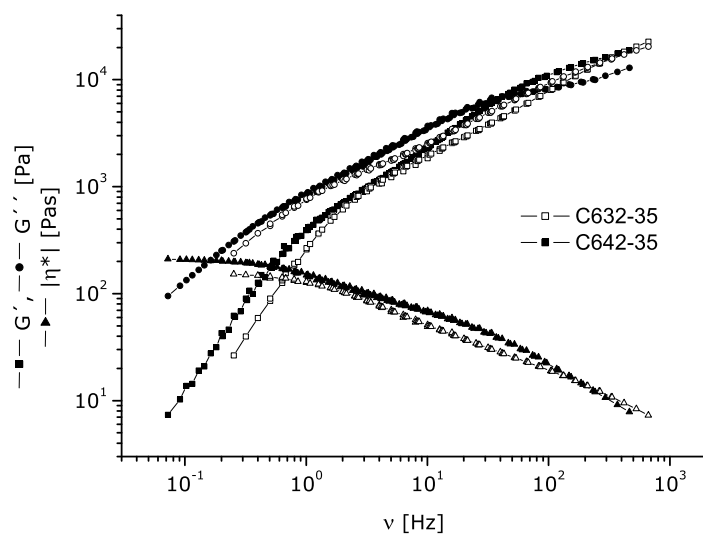


Abbildung 5.1: Masterkurve von C632-35 und C642-35.  $T_{ref}$  ist  $60^{\circ}\text{C}$ .

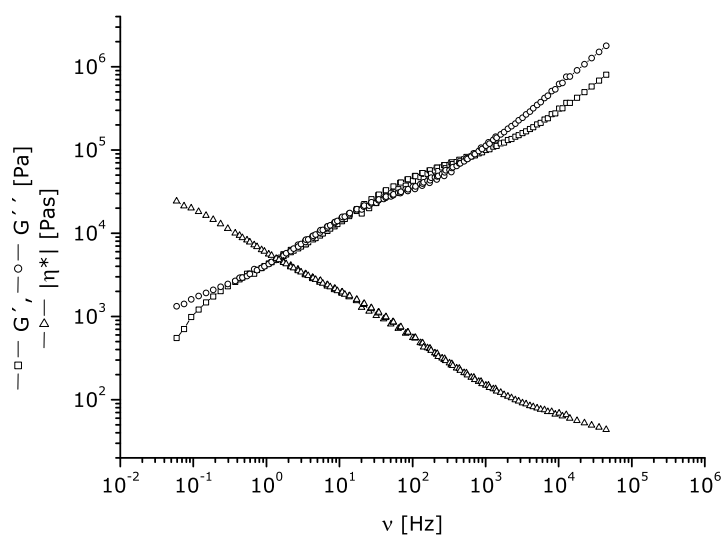
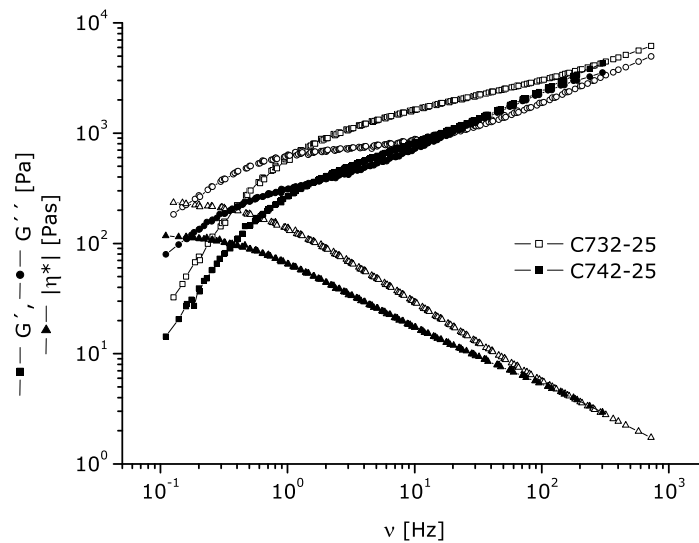


Abbildung 5.2: Masterkurve von C632-58.  $T_{ref}$  ist  $60^{\circ}\text{C}$ .

Die beiden Käme in Abbildung 5.1 unterscheiden sich nur in der Armlänge (25.7 kg/mol für C632 bzw. 47 kg/mol für C642), während Anzahl der Arme (25 bzw. 29), Rückgratlänge (275 kg/mol) und Verschlaufungsgrad  $Z$  des Rückgrats (3.2 bzw. 3.7) und der Arme (0) fast gleich sind. Beide Lösungen zeigen für Käme bzw. schwach verschlaufte Systeme



**Abbildung 5.3:** Masterkurve von C732-25 und C742-25.  $T_{ref}$  ist  $60^{\circ}C$ .

typische Masterkurven. Die Steigungen von  $G'$  und  $G''$  gehorchen bei niedrigen Frequenzen noch dem Proportionalitätsgesetz ( $G' \propto \omega^2$  und  $G'' \propto \omega^1$ ), die Module kreuzen sich allerdings erst, nachdem sie einen Bereich durchlaufen, in dem beide fast die gleiche Steigung von etwa  $\frac{1}{2}$  haben. Dieser Bereich wird Rouse-Zone genannt, und wurde bereits bei Kammschmelzen gefunden [Roovers 81].

Noch deutlicher ausgeprägt ist dieses Verhalten in der höher konzentrierten Lösung C632-58 (Abbildung 5.2) zu sehen, in der das Rückgrat fast doppelt so viele Verschlaufungen zeigt wie in den niedriger konzentrierten Lösungen. Hier verlaufen  $G'$  und  $G''$  in der Rouse-Zone nicht nur parallel, sondern sogar fast auf gleicher Höhe. Die zusätzlichen Verschlaufungen sind deutlich in der Masterkurve erkennbar, da die beiden Module höhere Werte haben. Durch die höhere Anzahl an Verschlaufungen vermindert sich die Kettenlänge zwischen den Verschlaufungen, was wiederum zu einem höheren Plateaumodul  $G_N$  führt (vgl. Gleichung 2.23).

In Abbildung 5.3 macht sich der Unterschied der Armlänge der beiden Käme bemerkbar. C732-25, das die kürzeren Arme (25.7 kg/mol im Gegensatz zu 47 kg/mol in C742-25 bei einer Rückgratlänge von 860 kg/mol in beiden Proben, und einer Anzahl von Armen von 26 bzw. 29) hat, liefert eine Masterkurve, die sich kaum von einer Masterkurve einer unverzweigten Polymerkette unterscheidet. Nach der Fließzone mit den typischen Steigungen der Module findet sich ein Kreuzungspunkt gefolgt von der Plateauzone. In der Masterkurve von C742-25 findet sich im Gegensatz zu C732-25 eine deutliche Rouse-Zone, erzeugt durch die Arme. Dadurch unterscheiden sich auch die Viskositäten der beiden Proben. C742-25 mit ihren längeren Armen ist bei kleinen Frequenzen weniger viskos als C732-25.

Man sieht also, daß die Dynamik von Kämmen nicht nur von Molekulargewicht und Ket-

tenlänge - wie im Falle linearer Systeme - beeinflusst werden, sondern zusätzlich auch von der Anzahl und Länge der Arme. Dadurch erhält man für diese topologisch komplizierteren Systeme keine einheitlichen Masterkurven mehr.

### 5.1.2 FT-rheologische Untersuchungen

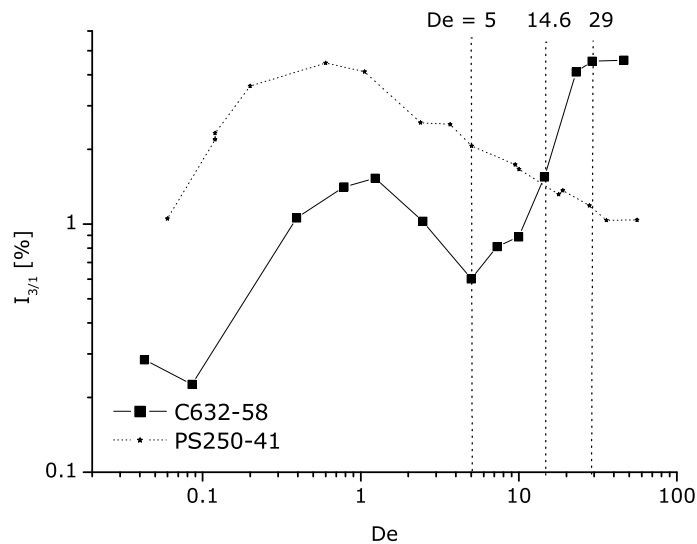
Kämme sind im Gegensatz zu linearen Systemen oder sternförmigen Polystyrolen komplizierte und nicht exakt definierbare Systeme, da die Anzahl der Arme zwar bestimmt, aber deren statistische Verteilung nicht vorhergesagt werden kann. Das führt zu einem komplexen Relaxationsverhalten, das die Interpretation der Daten erheblich erschwert. Da das nichtlineare Verhalten von Ketten und Sternen jedoch schon ausführlich untersucht wurde [Neidhoefer 03a], ist es eine interessante Fragestellung, im Vergleich dazu das Verhalten von Kämmen zu studieren.

Für die FT-rheologischen Messungen wurden dieselben Geometrien wie für die linearen rheologischen Messungen benutzt. Es wurden Zeitsweeps durchgeführt, während derer die Rohdaten von Deformation und resultierendem Drehmoment aufgenommen, und mit der LABVIEW Routine prozessiert wurden. Die Temperaturen wurden zwischen 25°C und 80°C variiert, ebenso wie die Frequenzen im Bereich von 0.1 Hz und 2 Hz. Die Deformationsamplitude betrug bei allen Messungen  $\gamma_0 = 2$ . Bei kleineren Deformationsamplituden war die Intensität der Nichtlinearität  $I_{3/1}$  nicht signifikant, bei größeren  $\gamma_0$  traten Instabilitäten sowie Ausfluß der Proben auf. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit der Deborahzahl  $De$  geplottet. Für C632-35 und C642-35 konnte kein ausreichender  $De$ -Bereich erreicht werden, da man sowohl in der Temperatur Einschränkungen hat, weil nur in dem oben genannten Bereich eine vollständige Mischung mit dem Lösungsmittel besteht, als auch im Frequenzbereich, weil bei höheren Frequenzen als 2 Hz die Reproduzierbarkeit der Daten nicht mehr gewährleistet ist. Deshalb werden nur die Ergebnisse für die drei anderen Lösungen C632-58, C732-25 und C742-25 gezeigt.

Bei Untersuchungen an linearen Ketten und sternförmigen Polystyrolen wurde beobachtet, daß die relative Intensität des dritten Obertones  $I_{3/1}$  bei  $De \approx 1$  (was der längsten Relaxationszeit der Ketten entspricht) ein Maximum von ca. 5% hat, unabhängig von der Topologie. Die zugehörige Phase  $\Phi_3$  hat ein Minimum bei  $De \approx 1$  und ein Maximum bei  $De \approx 10$  (die Rouse-Zeit der Ketten), wobei sich hier die Höhe der Maxima unterscheidet: lineare Systeme haben ein höheres Maximum als Sterne [Neidhoefer 03a]. Das bedeutet, daß die Sterne in diesem Bereich scherverdickender sind als die linearen Systeme. Es wird vermutet, daß der zusätzliche Verzweigungspunkt im Stern zu diesem veränderten Verhalten führt. Es stellt sich die Frage, wie sich die Phase  $\Phi_3$  durch zusätzliche Verknüpfungspunkte wie in Kämmen, ändert.

Als erstes System soll C632-58 betrachtet werden. Diese Polystyrollösung wurde bei

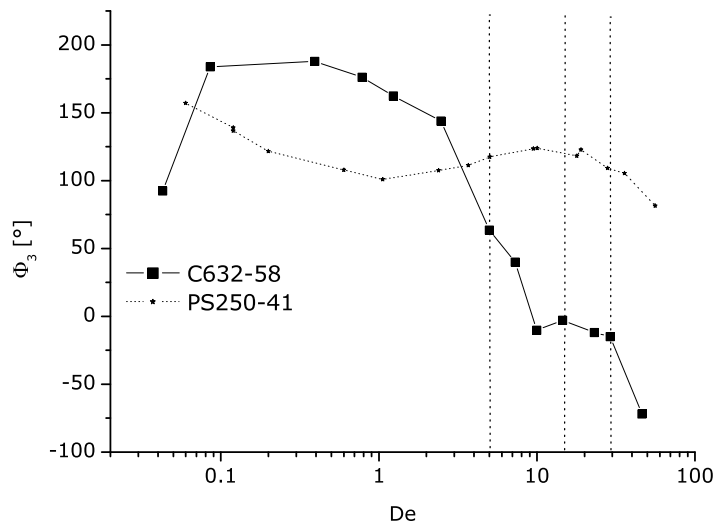
Deborahzahlen zwischen 0.04 und 47 FT-rheologisch vermessen. Die resultierende Intensität  $I_{3/1}$  und Phase  $\Phi_3$  sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 zu sehen. Zum Vergleich wird in diesen Abbildungen auch eine 41%ige Lösung des linearen Polystyrols PS250-41 mit dem Molekulargewicht 250 kg/mol gezeigt, das von T. Neidhoefer unter den gleichen Bedingungen gemessen wurde [Neidhoefer 03a].



**Abbildung 5.4:** Die Intensität des dritten harmonischen Obertons  $I_{3/1}$  als Funktion der Deborahzahl  $De$  für die Probe C632-58 im Vergleich zu PS250-41 (eine 41%ige Lösung eines linearen Polystyrols mit dem Molekulargewicht 250 kg/mol [Neidhoefer 03a]). Die Scheramplitude ist  $\gamma_0 = 2$ .

Schon bei der Intensität  $I_{3/1}$  lässt sich ein Unterschied zu den oben beschriebenen Systemen (lineare Ketten und Sterne, siehe Probe PS250-41) erkennen. Nachdem bei  $De = 1$  das erwartete Maximum von  $I_{3/1}$  mit ca. 2 % auftritt, schließt sich bei  $De \approx 5$  ein Minimum an, nach welchem  $I_{3/1}$  rasch auf Werte von bis zu 5 % ansteigt. Nach diesem Minimum könnte sich ein weiteres Maximum bei höheren  $De$  anschließen. Da diese Probe schon im rheologisch linearen Bereich ein deutlich kammartiges Verhalten zeigte (siehe Abbildung 5.2), ist es naheliegend, daß sich auch im nichtlinearen Bereich die unterschiedlichen Relaxationszeiten von Rückgrat und Armen bemerkbar machen und statt nur zu einem Maximum eventuell zu einem zweiten führen. Das würde die Käme deutlich von den bisher untersuchten Systemen unterscheiden, die in ihrem Verhalten der Intensität  $I_{3/1}$  nicht unterscheidbar waren. Vielleicht könnte man in einem solchen Fall bei einer ausführlichen Untersuchung vieler Käme auch  $I_{3/1}$  zur Unterscheidung der Topologien heranziehen.

Nachdem sich schon  $I_{3/1}$  von den einfacheren Topologien unterscheidet, ist es nicht überraschend, daß auch die Phase  $\Phi_3$  einen unvorhergesehenen Verlauf einnimmt. Statt des erwar-

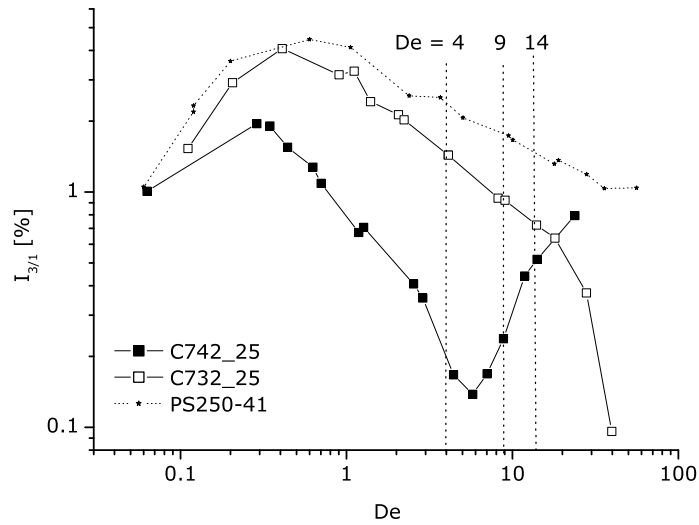


**Abbildung 5.5:** Die Phase des dritten Obertons  $\Phi_3$  als Funktion von  $De$  für die Probe C632-58. Die Scheramplitude ist  $\gamma_0 = 2$  mit der linearen Vergleichsprobe PS250-41 [Neidhoefer 03a].

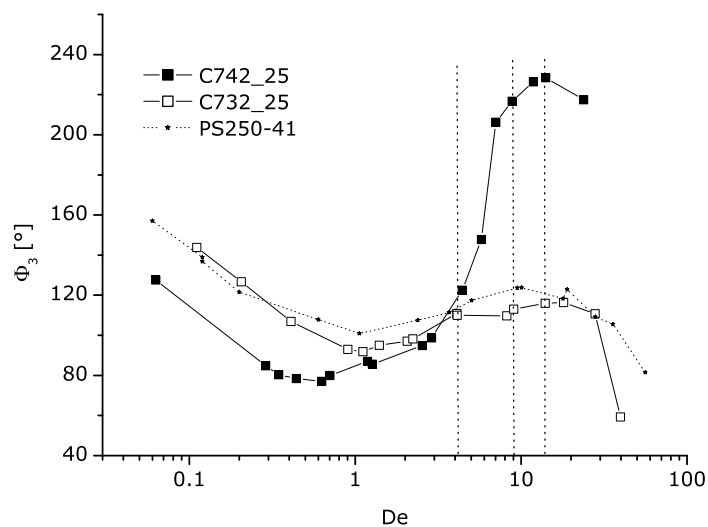
teten Minimums bei  $De \approx 1$  und Maximums bei  $De \approx 10$  (PS250-41), sieht man hier ein recht breites Maximum in dem Bereich von  $De \approx 0.2$  bis  $De \approx 2$  gefolgt von stark abfallenden Werten bei  $De > 4$ . Dieses Verhalten lässt sich in keine Relation zu den bisherigen Ergebnissen setzen und lässt sich aufgrund eines fehlenden molekularen Modells nicht genau erklären. Es wird angenommen, daß die durch die Topologie verursachten, komplexen Relaxationszeiten eine entscheidende Rolle spielen.

Die beiden Lösungen C732-25 und C742-25 können direkt verglichen werden. Ihre Intensitäten und Phasen sind den Abbildungen 5.6 und 5.7 zusammen mit der Vergleichsprobe PS250-41 gezeigt.

Es lässt sich deutlich ein Unterschied im nichtlinearen Verhalten zwischen den beiden Proben erkennen, die bis auf die Armlänge die gleiche Topologie haben. C732-25 mit den kürzeren Armen hat in  $I_{3/1}$  als Funktion von  $De$  ein ähnliches Verhalten wie lineare Ketten (wie hier auch die Beispielprobe PS250-41), nämlich ein Maximum bei  $De \approx 1$  von ca. 4% (Abbildung 5.6). C742-25 hat jedoch, wie die oben gezeigte Probe C632-58, ein Maximum bei  $De \approx 2$  von ca. 2% und ein Minimum bei  $De \approx 30$ . Ein weiteres Maximum bei höheren  $De$  kann angenommen werden. Dieses Verhalten kann man wieder mit den verschiedenen Relaxationszeiten beschreiben. Die beiden Proben zeigen auch in den linearen rheologischen Messungen dieses Verhalten (vergleiche mit Abbildung 5.3): ein kammartiges bei C742-25 und ein eher lineares bei C732-25. Das bedeutet, daß der Kamm mit den kürzeren Armen einem linearen System ähnlicher ist und deshalb auch in der Masterkurve und in der Intensität kaum davon zu unterscheiden ist. Der Kamm mit den längeren Armen wird durch diese



**Abbildung 5.6:**  $I_{3/1}$  als Funktion von  $De$  für die Proben C732-25 und C742-25 im Vergleich zu der linearen Probe PS250-41 [Neidhoefer 03a]. Die Scheramplitude ist  $\gamma_0 = 2$ .



**Abbildung 5.7:**  $\Phi_3$  als Funktion von  $De$  für die Proben C732-25 und C742-25. Die Scheramplitude ist  $\gamma_0 = 2$ . Als Vergleich ist die lineare Probe PS250-41 abgebildet [Neidhoefer 03a].

mehr beeinflusst und reagiert sowohl in der Masterkurve als auch in der Intensität  $I_{3/1}(\gamma_0)$  anders, weil die unterschiedlichen Relaxationszeiten einen größeren Einfluß haben. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Armlängen können sich die beiden Käme aber auch in der

Verteilung ihrer Seitenarme unterscheiden. Da diese statistisch ist, ist es durchaus möglich, daß in einem Kamm die Arme gleichverteilt sind, bei dem anderen beispielsweise alle an einem kurzen Abschnitt des Rückgrates hängen. Somit hätte man deutlich unterschiedlich lange Kettenabschnitte im Rückgrat, deren Relaxationszeiten sich wesentlich unterscheiden. In den hier untersuchten Proben würde eine Gleichverteilung der etwa 30 Arme auf das Rückgrat zu einem mittleren Abstand zwischen den Armen von 275 Monomereinheiten führen. Bei einem  $M_e$  von 13.3 kg/mol kommt es alle 125 Monomereinheiten zu einer Verschlaufung der Kette. Das heißt also, daß bei Annahme einer Gleichverteilung der Arme die zwischen zwei Armen liegenden Rückgratsegmente etwa zwei Verschlaufungen bilden können. Aufgrund der nicht kontrollierbaren inhomogenen Verteilung der Arme am Rückgrat kann es jedoch auch zu Segmenten im Rückgrat kommen, die wesentlich mehr oder gar keine Verschlaufungen aufweisen und dementsprechend eine unterschiedliche Dynamik haben. Zudem spielen die Armlängen eine Rolle, da die Seitenketten, auch wenn sie nicht selbst verschlauft sind, Verschlaufungen mit anderen Kämmen eingehen können (in Anlehnung an das Röhrenmodell, vgl. Abbildung 2.1) und so dazu beitragen, daß das Rückgrat nicht ungehindert reptiert. Abschnitte im Rückgrat zwischen Armen können hingegen intern mobil sein und Translationen aufweisen. Diese Situation ist vergleichbar mit einer heterogenen Schmelze [Rastogi 05] mit beweglichen und unbeweglichen Segmenten aufgrund von ungleichmäßig verteilten Verschlaufungen.

Bei Betrachtung der Phase  $\Phi_3$  erkennt man ebenfalls Unterschiede zwischen den beiden Proben (Abbildung 5.7). Bis zur Deborahzahl  $\approx 1$  fallen die Phasen beider Proben ab zu einem Minimum, welches für C732-25 niedriger ist als für C742-25 (d. h. C732-25 ist in diesem Bereich scherverdünnender). Bei  $De \approx 10$  haben beide Proben ein Maximum, das für C742-25 bei ca.  $240^\circ$  und bei C732-25 bei nur  $120^\circ$  liegt (die für Ketten und Sterne gefundenen Maxima lagen im Bereich von  $\Phi_3 = 120$  bis  $140^\circ$ ). Ob man nun die etwas größere Armlänge des Kamms C742 für dieses extrem hohe Maximum verantwortlich machen kann, ist nicht geklärt. Zusätzlich zur Armlänge kann auch die hohe Anzahl der Arme das nichtlineare Verhalten beeinflussen.

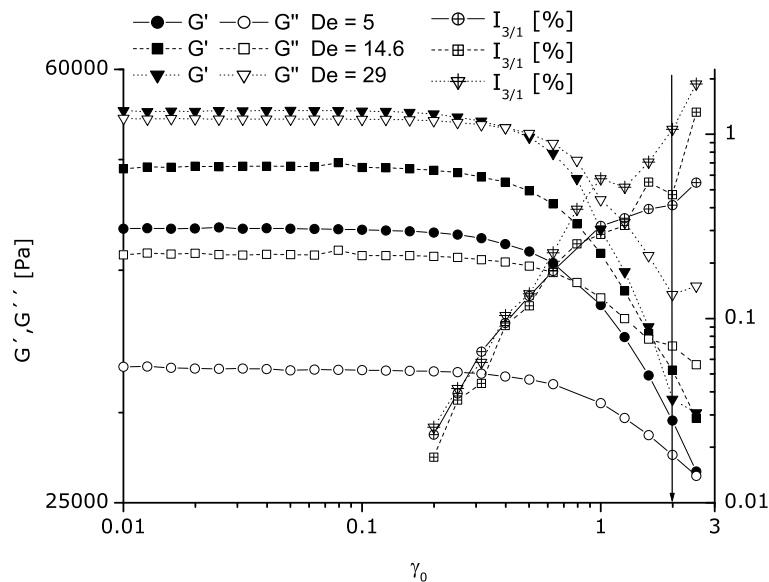
Zu diesem Zeitpunkt kann man noch nicht sagen, nach welcher Systematik sich die Kämmen im nichtlinearen Bereich verhalten. Um dennoch einen etwas tieferen Einblick in das Geschehen v. a. bei höheren  $De$ -Zahlen ( $De \approx 10$ ) zu erhalten, wurden weitere rheologische Messungen vorgenommen. In den Abbildungen 5.4, 5.5, 5.6 und 5.7 sind die  $De$ -Zahlen gekennzeichnet, bei denen sich die Systeme deutlich untereinander und von den früher untersuchten Systemen (Sterne und Ketten) unterscheiden. Bei diesen  $De$  wurden Deformationsamplitudensweeps ( $1 \leq \gamma_0 \leq 3$ , womit  $\gamma_0 = 2$ , mit dem die Proben bei den nichtlinearen Messungen geschert wurden, eingeschlossen ist) durchgeführt, um zu sehen, wie die beiden Module  $G'$  und  $G''$  im Verhältnis zueinander stehen. In den Abbildungen 5.8 bis 5.11 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt. Der Pfeil zeigt jeweils die Deformationsamplitude an, bei der zuvor die  $I_{3/1}$  und  $\Phi_3$  in Abhängigkeit der Deborah-Zahl gemessen wurden.

Wie schon in den Masterkurven liegen die Module für die Probe C632-58 und den beiden



anderen Proben nicht im gleichen Bereich. Während  $G'$  und  $G''$  von C632-58 Werte von etwa  $5 \cdot 10^5$  Pa einnimmt, liegen sie für C732-25 und C742-25 nur bei  $10^3$  Pa. Das ist mit dem um den Faktor 3 kürzeren Rückgrat zu erklären.

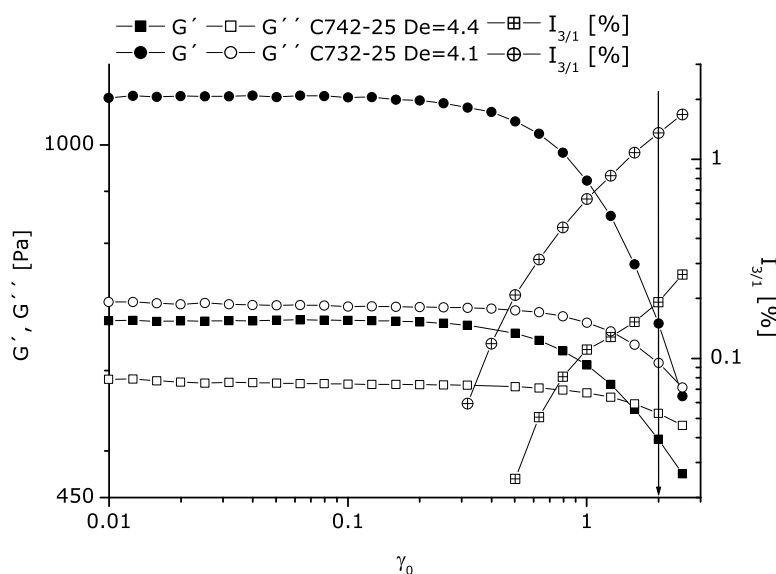
Betrachten wir zuerst die Probe C632-58. Für diese Probe wurden als Vergleichszustände die Deborah-Zahlen 5, 14.6 und 29 gewählt, um dort Deformationsweeps durchzuführen. Das ist der Bereich, in dem die Intensität  $I_{3/1}$  anfängt, ein Minimum zu durchlaufen, und die Phase  $\Phi_3$  einen starken Abfall zeigt. Die erhaltenen Module sind für alle  $De$  in Abbildung 5.8 gezeigt. Dort wird zum Vergleich auch die Deformationsamplituden-abhängige Nichtlinearität  $I_{3/1}$  gezeigt, in dem Bereich, in dem sie signifikant wird und mit wachsendem  $\gamma_0$  ansteigt ( $\gamma_0 = 0.2$ ).



**Abbildung 5.8:**  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Scheramplitude bei verschiedenen  $De$  der Probe C632-58:  $De = 5$  ( $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 1$  Hz),  $De = 14.6$  ( $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 1$  Hz),  $De = 29.0$  ( $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 2$  Hz). Auf der rechten  $y$ -Achse (durchgekreuzte Symbole) ist die Nichtlinearität bei der jeweiligen Deborah-Zahl gezeigt (in dem  $\gamma_0$ -Bereich, in dem sie signifikant ist). Bei  $\gamma_0 = 2$  (Pfeil) überschreitet sie bei allen  $De$  50%.

Man sieht, daß sich mit zunehmender  $De$  einige Trends abzeichnen:  $G'$ , der elastische Anteil der Antwort des Systems, ist, bevor sich die Module kreuzen, immer größer als  $G''$ , der viskose Anteil. Aber der Größenunterschied zwischen den beiden verringert sich, je höher die Deborah-Zahl ist, von 10 500 Pa auf 850 Pa. Beide Module werden gleichzeitig um 20% bzw. 40% größer. Außerdem verschiebt sich der Kreuzungspunkt von  $G'$  und  $G''$  immer weiter zu kleineren Scheramplituden ( $\gamma_0 = 2.5$  bei  $De = 5$  und  $\gamma_0 = 0.4$  bei  $De = 29$ ). Das heißt also, daß bei  $De = 5$ , wo das nichtlineare Verhalten noch einen Verlauf zeigt, der mit dem von

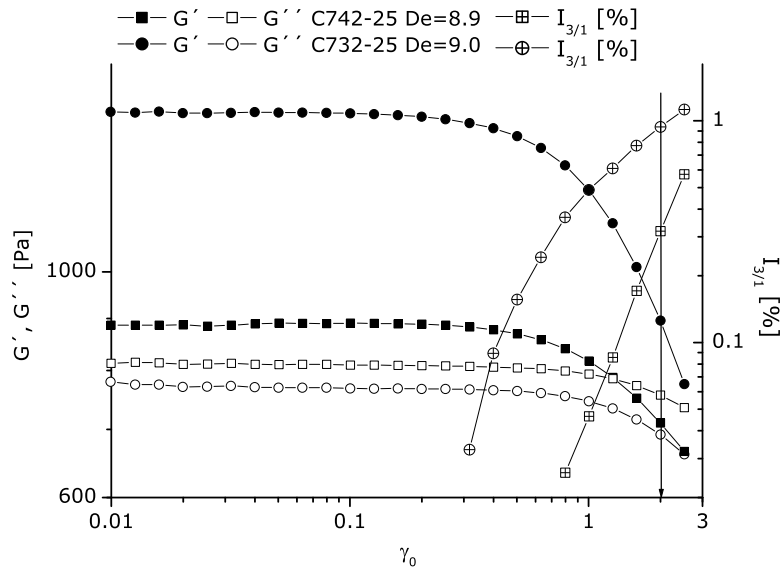
linearen Systemen größtenteils übereinstimmt, C632-58 deutlich elastisch ist. Das ändert sich langsam bis zu  $De = 29$ , wo der viskose Anteil den elastischen übertrifft. Da beide Module während dieser Entwicklung an Wert zunehmen, ist davon auszugehen, daß man sich von der Plateauzone in die Übergangzone bewegt, was wiederum das Verhalten in den nichtlinearen Messungen beeinflussen kann.



**Abbildung 5.9:**  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Scheramplitude bei kleiner  $De$  der Proben C742-25 ( $De = 4.4$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 1\text{ Hz}$ ) und C732-25 ( $De = 4.1$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 1\text{ Hz}$ ). Zum Vergleich sind auch die  $\gamma_0$ -abhängigen Nichtlinearitäten angegeben (durchgekreuzte Symbole).

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der beiden Proben C732-25 und C742-25 (Abbildungen 5.9, 5.10 und 5.11), so findet man Parallelen zwischen C632-58 und C742-25. Diese beiden Kämmen haben schon in ihrer Intensität und Phase ähnliche Trends gezeigt (ein Minimum in  $I_{3/1}$  und eine starke Veränderung von  $\Phi_3$  bei hohen  $De$ ). C732-25 jedoch hat Werte von  $I_{3/1}$  und  $\Phi_3$ , die eher dem einer linearen Kette gleichkommen. In den Deformationssweep Tests nun zeigt dieser Kamm gegensätzliches Verhalten zu den beiden anderen. Sein  $G'$ -Wert ist zwar auch höher als  $G''$ , deren Abstand vergrößert sich aber mit zunehmender  $De$ . Außerdem verschwindet ein bei  $De = 4$  noch sichtbarer Kreuzungspunkt, was darauf schließen läßt, daß er sich zu Scheramplituden, die größer als 3 sind, verschiebt. Diese Probe verläßt also den elastischen Bereich nicht und bleibt wahrscheinlich während sämtlicher Messungen in der Plateauzone. Die Nichtlinearität  $I_{3/1}$  beginnt bei der Probe C742-25 bei höheren Deformationsamplituden ( $\gamma_0 = 0.5$  bis  $0.8$ ) stetig anzusteigen als bei C732-25 ( $\gamma_0 = 0.3$ ).

Wir konnten mit den Deformationssweeps bestätigen, daß die Probe C732-25 anders auf die Scherung im nichtlinearen Bereich reagiert als die anderen beiden Proben. Wie das mit



**Abbildung 5.10:**  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Scheramplitude bei mittlerer  $De$  der Proben C742-25 ( $De = 8.9$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 2\text{ Hz}$ ) und C732-25 ( $De = 9.0$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 1\text{ Hz}$ ). Zum Vergleich sind auch die  $\gamma_0$ -abhängigen Nichtlinearitäten angegeben (durchgekennzeichnete Symbole).

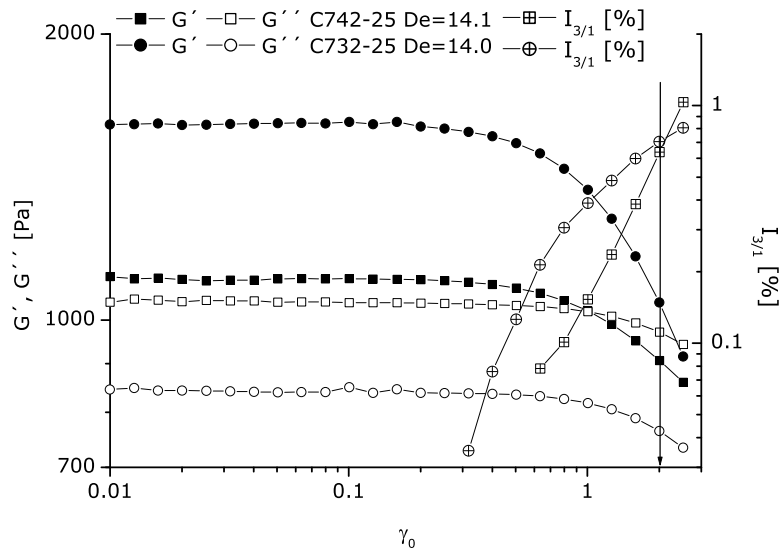
der Topologie, in diesem Fall das Verhältnis von Arm- und Rückgratlänge, in Verbindung gebracht werden kann, muß noch untersucht werden, z. B. mit Simulationen.

Die vorangegangenen Meßergebnisse zeigen, daß es sich bei Kämmen um sehr komplexe Systeme handelt, deren ebenso komplexe Dynamik im linearen und nichtlinearen Bereich zwar quantifizierbar ist, das Verständnis und die Interpretation der Ergebnisse jedoch sehr schwierig sind.

### 5.1.3 Vergleich mit Simulationsdaten

Da man bei den FT-rheologischen Messungen von Polystyrollösungen mit Kammstruktur zwar eindeutige Trends erkennt, diesen allerdings keine molekularen Eigenschaften zuordnen kann, scheint es sinnvoll, die experimentellen Daten mit einem Modell zu simulieren, das molekulare Parameter enthält. Dazu wurde das DCPM Modell gewählt, das in Kapitel 4 eingeführt wurde. Die Simulationen wurden von I. Vittorias durchgeführt.

Obwohl man einige für die Simulation benötigten Parameter durch Fitten der linearen Daten abschätzen kann, ist es trotzdem nötig, einige Parameter zu variieren, um ein möglichst genaues Ergebnis zu erzielen. Dazu gehören die Anzahl der Arme an den Rückgratenden

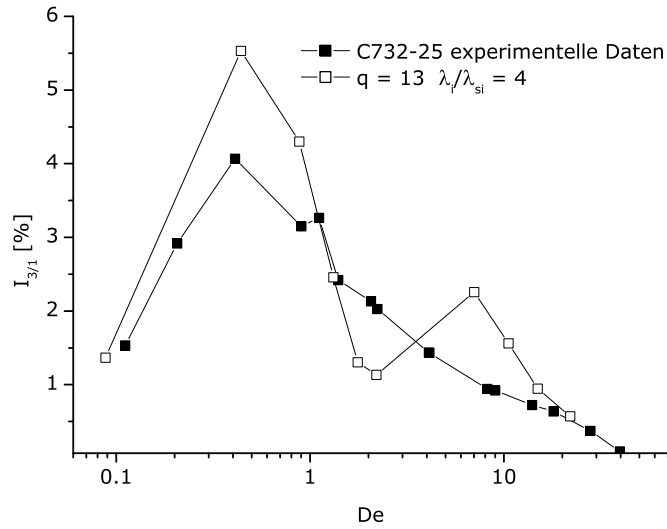


**Abbildung 5.11:**  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Scheramplitude bei großer  $De$  der Proben C742-25 ( $De = 14.1$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 2\text{ Hz}$ ) und C732-25 ( $De = 14.0$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 1\text{ Hz}$ ). Zum Vergleich sind auch die  $\gamma_0$ -abhängigen Nichtlinearitäten angegeben (durchgekennzeichnete Symbole).

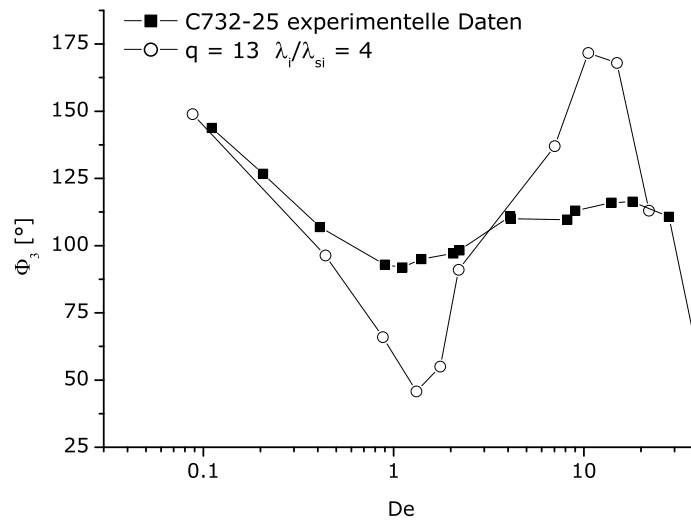
$q_i$  und das Verhältnis der Relaxationszeiten der Orientierung und der Dehnung  $\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}}$  (dieses Verhältnis sollte mit zunehmender Rückgratlänge wachsen). Generell resultieren höhere  $q_i$  und  $\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}}$  in größeren Nichtlinearitäten. Es ist zu beachten, daß  $q_i$  und  $\lambda_{si}$  keinen merklichen Einfluß auf die linearen Eigenschaften ( $G'$ ,  $G''$ ) haben. Auch bei sehr großen Anregungsfrequenzen ist der Einfluß sehr klein.

Wie sich herausgestellt hat, konnten die nichtlinearen Daten der Polymerlösungen nicht vollständig zufriedenstellend simuliert werden, was z. T. auch daran lag, daß die linearen Daten (TTS) nur unzureichend gefittet werden konnten. Für einen besseren Fit bräuchte man mehr Moden, damit hätte man jedoch wiederum zu viele Parameter. Die Ergebnisse für die beiden Proben C732-25 und C742-25 sind in den Abbildungen 5.12 bis 5.15 zu sehen.

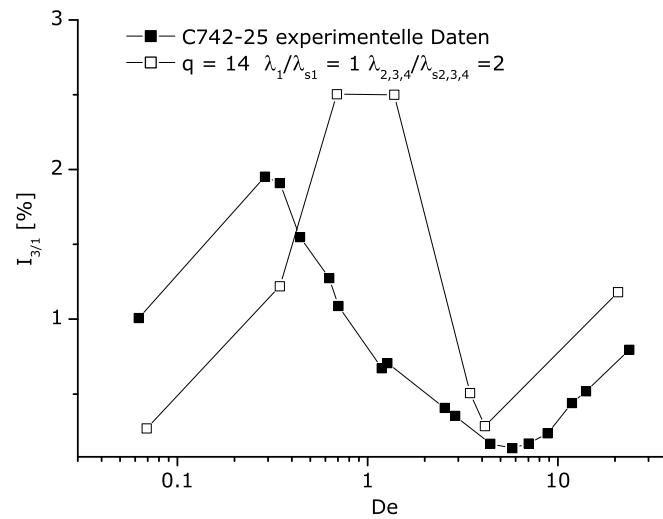
Sowohl bei der Simulation der Intensität wie auch bei der Phase hat sich ein  $q$  von 13 (was insgesamt 26 Armen des Kammes entspricht) und ein  $\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}}$  ( $\propto M_b$ ) von 4 als am günstigsten erwiesen (siehe Abbildungen 5.12 und 5.13). In beiden Fällen sind die simulierten Ergebnisse den experimentellen ähnlich. Das betrifft das Maximum in  $I_{3/1}$  und das Minimum und Maximum in  $\Phi_3$ . In  $I_{3/1}$  zeichnet sich allerdings bei höheren  $De$  noch ein Minimum ab, was genau bei dieser Probe im Experiment nicht beobachtet wurde. Für C742-25 zeigen die Simulationen ebenfalls ein auf das Maximum folgendes Minimum bei  $I_{3/1}$ , was zeigt, daß die Arme tatsächlich dafür verantwortlich zu sein scheinen. Hier liefert die Kombination aus  $q = 14$  und  $\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}} = 1$  für die erste Mode und 2 für die höheren Moden ein gutes Ergebnis (Abbildung



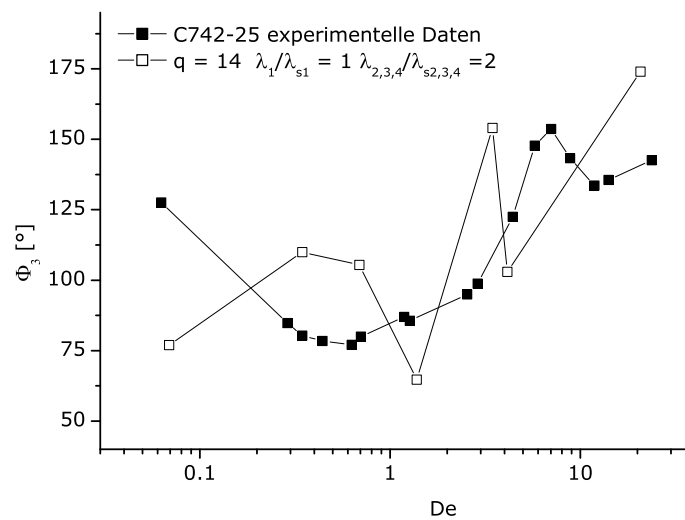
**Abbildung 5.12:** Experimentelle und simulierte Daten für  $I_{3/1}$  als Funktion von  $De$  für C732-25. Bei der Simulation ist  $q$  die Anzahl der Arme an einem Rückgratende und  $\frac{\lambda_i}{\lambda_{si}}$  das Verhältnis der Relaxationszeiten der Orientierung und der Dehnung.  $T_{ref}$  zur Berechnung von  $De$  ist  $60^\circ\text{C}$  (wo DOP ein gutes Lösungsmittel ist),  $\gamma_0=2$ .



**Abbildung 5.13:** Experimentelle und simulierte Daten für  $\Phi_3$  als Funktion von  $De$  für C732-25.  $T_{ref}$  zur Berechnung von  $De$  ist  $60^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_0=2$ .



**Abbildung 5.14:** Experimentelle und simulierte Daten für  $I_{3/1}$  als Funktion von  $De$  für C742-25.  $T_{ref}$  zur Berechnung von  $De$  ist  $60^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_0=2$ .



**Abbildung 5.15:** Experimentelle und simulierte Daten für  $\Phi_3$  als Funktion von  $De$  für C742-25.  $T_{ref}$  zur Berechnung von  $De$  ist  $60^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_0=2$ .

5.14). Die Phase  $\Phi_3$  als Funktion von  $De$  ließ sich allerdings auch für diese Parameter nicht gut simulieren, auch Variationen in  $q$  konnten die experimentellen Daten nicht befriedigend darstellen (Abbildung 5.15). Die Ergebnisse, die mit anderen Werten für die Parameter erzielt

wurden, sind im Anhang C.1 aufgeführt.

Das Pom-pom Modell scheint für diese Problematik zwar ein interessanter Ansatz zu sein, kann aber im Moment noch keine restlose Aufklärung bieten, was den Zusammenhang zwischen der Topologie und dem nichtlinearen Verhalten betrifft. Das liegt auch daran, daß die linearen Daten, die aus der Masterkurve gewonnen wurden, nicht gut gefittet werden konnten, da man in der Anzahl der Moden, die die linearen Daten fitten, beschränkt ist. Zu viele Parameter, die durch mehr Moden entstehen würden, liefern zwar gute Fits, deren Interpretation ist aber limitiert. Außerdem steigt mit zunehmender Modenzahl die Rechnerzeit (CPU) von vier auf 20 Stunden.

Es kommt hinzu, daß das Pom-pom Modell nicht exakt einem Kamm entspricht. Bei Pom-Pom Strukturen befinden sich die Arme an den Enden des Rückgrats, während sie bei einem Kamm statistisch über das ganze Rückgrat verteilt sind. Deshalb sind  $q_i$  und  $\lambda_{si}$  Parameter und keine echten Zahlen und können von den tatsächlichen Werten, also der Anzahl der Arme, erheblich abweichen und trotzdem ein gutes Ergebnis liefern. Die richtigen Parameter zu finden, erfordert ausgiebige Tests und sehr gut definierte Modellsysteme.

Die Simulationen zeigen die gleichen Trends, wie die experimentellen Daten. Das ist ein vielversprechender Ansatz, der hoffen läßt, in Zukunft Vorhersagen bezüglich des nichtlinearen Verhaltens von Kämmen und insbesondere langkettenverzweigten Strukturen machen zu können.

#### 5.1.4 Experimentelle Limitierungen und Lösungsansätze

Die Untersuchung von Polystyrollösungen mit kammartiger Topologie hat gezeigt, daß der Schritt von wohldefinierten Systemen zu solchen mit statistischer Verteilung zu großen Veränderungen sowohl im linearen als auch im nichtlinearen Bereich der rheologischen Messung führt.

Während monodisperse, lineare Ketten und Sterne (die genau einen Verzweigungspunkt und Arme von definierter Länge haben), Systeme mit nichtvariablen Parametern bezüglich Verzweigungspunkten sind, können sich Kämmen, die zwar monodisperse Rückgrate und Arme haben, trotzdem polydispers verhalten, da es keine Syntheseroute gibt, die die Verzweigungsstellen am Rückgrat genau festlegen kann. Dadurch hat man eine statistische Verteilung in der Probe, was schon in linearen Messungen (Masterkurve) sichtbar ist. Hier führen die im System unterschiedlichen Relaxationszeiten zu einer von linearen Ketten abweichenden Form der Masterkurve, die aber unter den Kämmen konsistent und auch verstanden ist [Roovers 79a, Roovers 79b, Roovers 81, Roovers 87]. Es ist allerdings zu beachten, daß für nichtlineare Systeme, die zusätzlich eine statistische Verteilung haben, wie es bei Kämmen der Fall ist, nicht immer durch die klassischen Masterkurven darstellbar sind. Das bedeutet, daß man zwar eine Überlagerung der Frequenzsweeps erzielt, dazu die einzelnen Kurven jedoch nicht nur horizontal, sondern zusätzlich vertikal verschieben muß, je nach Struktur der Probe

unterschiedlich stark. In diesem Punkt unterscheiden sich die so erhaltenen Masterkurven von denen linearer, monodisperser Systeme.

Im nichtlinearen Bereich sind die Verhältnisse allerdings komplizierter. Die Kämmen haben sowohl in  $I_{3/1}$  als auch in  $\Phi_3$  ein von linearen Polystyrolen abweichendes Verhalten. Es kann aber auch kein Trend unter den Kämmen ausgemacht werden, mit dem man den Zusammenhang mit der Topologie erklären könnte. Die unterschiedlichen Relaxationszeiten, die wie zusätzliches Lösungsmittel wirkenden Arme und das Verhältnis von Rückgrat zu Armen führen zu einer sehr komplexen Dynamik, deren unterschiedlichen Einflüsse bis jetzt nicht in den Spektren diversifiziert werden konnten. Die DCPD-Simulationen zeigen zwar ähnliche Trends wie die experimentellen Daten, jedoch ist sie noch nicht auf dem Stand, Vorhersagen über die Topologie machen zu können. Dazu bedarf es eines besseren Modellsystems, das der Struktur und der vorhandenen statistischen Verteilung der Arme am Rückgrat gerechter wird. Das Pom-Pom Modell vernachlässigt vor allem die Verteilung der Arme, die sich dort nur an den Rückgrat-Enden befinden und somit das System wieder exakt definiert ist.

Will man die bestehenden Probleme lösen, so scheint das oberste Ziel zu sein, die oben aufgeführten Einflüsse auf die Dynamik zu reduzieren. Das kann man zuallererst dadurch erreichen, indem man statt Lösungen Schmelzen mißt. Damit werden durch das Lösungsmittel zusätzlich verursachte Fluktuationen, die außerdem auch durch die Temperaturabhängigkeit der Qualität des Lösungsmittels variieren können, verhindert, man mißt nur noch das reine Polymer. Es bleibt nur noch der nicht zu unterbindende Einfluß der Arme, die auf das Rückgrat, ab einer gewissen Anzahl und bis zu einer gewissen Länge, wie ein Lösungsmittel wirken. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, neue Kämmen zu messen, deren Eigenschaften speziell auf unsere Problemstellung ausgerichtet sind. Das bedeutet, daß sie so „linear“ wie möglich sein sollten, also ein langes Rückgrat gegenüber wenigen, kurzen Armen haben (höchstens 10 Arme, deren Länge ca. 5% der Länge des Rückgrats entspricht, auf ein Rückgrat von mindestens 1500 Monomereinheiten). Damit könnte man erreichen, daß die Einflüsse der Kammstruktur nur wenig, im linearen Bereich womöglich überhaupt nicht sichtbar sind, und daß man dadurch die Veränderung gegenüber einfacheren Topologien im nichtlinearen Bereich besser quantifizieren kann.

Man hat bei Kämmen viele Variablen, die man auf möglichst wenige beschränken sollte. Der Ansatz dazu wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

## 5.2 Untersuchung von Polystyrolschmelzen

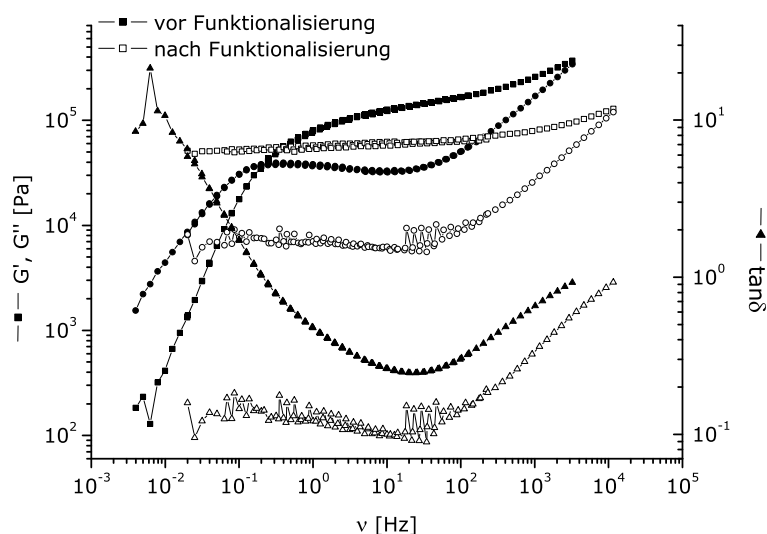
Es hat sich herausgestellt, daß die Synthese der speziell hergestellten Polystyrolkämme zu fehlerhaft war, als daß man die Kämmen für die Messungen hätte verwenden können. Offensichtlich sind während der Reaktion Vernetzungen aufgetreten, was in den GPC- und GPC-MALLS-Messungen in Form von Peaks bei sehr hohen Molekulargewichten deutlich wurde.



Da man aber auf exakt definierte Systeme angewiesen ist, um deren Topologie mittels FT-Rheologie zu differenzieren, wurde auf Messungen der am MPIP hergestellten Proben verzichtet.

Um die Synthese für die Zukunft zu optimieren, wurde allerdings untersucht, welcher Schritt zu den Vernetzungen führt. Dazu wurden Rückgrate und Arme verschiedener Länge hergestellt, und ohne Weiterverarbeitung charakterisiert. Man konnte damit ausschließen, daß hier schon ungewünschte Nebenreaktionen auftreten.

Beim nächsten Schritt, der Funktionalisierung der Rückgrats, wurde jedoch deutlich, daß außer der Einführung der Chlormethylgruppe noch Nebenreaktionen stattgefunden haben. Die GPC-MALLS Spektren weisen mehrere Peaks bei höheren Molekulargewichten auf, was für die Anwesenheit von hochmolekularen (oder vernetzten) Ketten spricht. Die Vernetzung wird auch in der Rheologie, besonders in der Masterkurve, gesehen. Vernetzte Systeme führen zu einer extremen Verbreiterung des Plateau-Moduls, bis hin zu völligem Verschwinden des Kreuzungspunktes von  $G'$  und  $G''$ . Das wird am Beispiel von PS230 in Abbildung 5.16 gezeigt. Diese Probe zeigt ein völlig normales Verhalten, bevor sie funktionalisiert wurde. Die Masterkurve nach der Funktionalisierung macht deutlich, daß die Probe vernetzt ist, und zu einem unsauberen, nicht auswertbarem Ergebnis führt.



**Abbildung 5.16:** TTS von PS230 vor und nach dem Funktionalisierungsschritt.  $T_{ref} = 180^{\circ}C$ .

Es konnte also der Funktionalisierungsschritt als der für die fehlgeschlagene Synthese von Kämmen verantwortliche identifiziert werden. Danach wurde die Chlormethylierung in verschiedenen Konzentrationen durchgeführt, und die Reaktionszeiten variiert, um die Nebenreaktionen zu minimieren. Für eine Kettenlänge (ein Testpolystyrol mit  $M_w = 700$  kg/mol) konnte die ideale Kombination aus Verdünnung und Reaktionsdauer gefunden werden (siehe

Anhang B), diese ist aber nicht übertragbar auf andere Kettenlängen, da sich hier die optimalen Verdünnungen und Reaktionszeiten aufgrund des unterschiedlichen Molekulargewichts ändern.

Das bedeutet, die Synthese von Polystyrolkämmen muß weiterhin für weitere Molekulargewichte optimiert werden.

Da die Mengen der von Roovers zur Verfügung gestellten Proben nicht ausreichend waren, blieben für die Messungen in der Schmelze nur noch die beiden Proben C622 und C722. Beide haben jeweils ca. 30 Arme mit einer Länge von 11.7 kg/mol. Ihre Rückgratlängen betragen 275 kg/mol (C622) und 860 kg/mol (C722). Als Vergleichssysteme wurden außerdem noch PS330 und PS580 untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

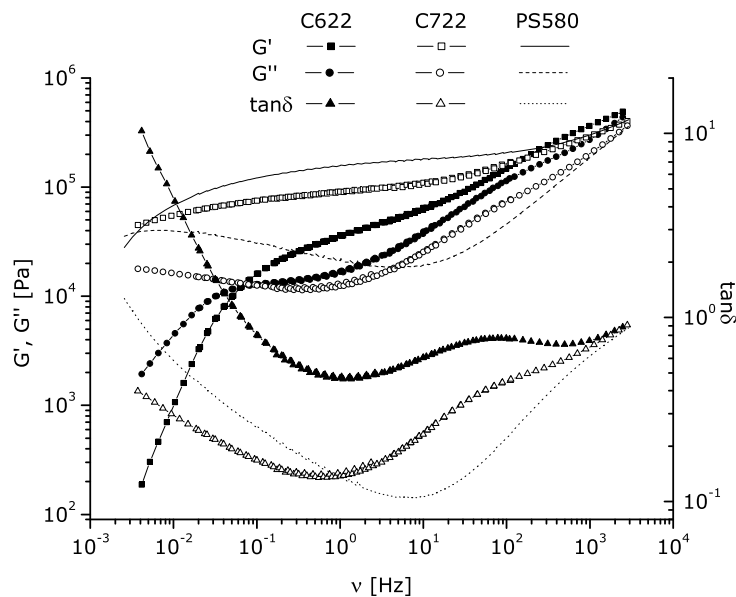
Sämtliche Messungen in der Schmelze wurden mit einer parallelen Platte-Platte-Geometrie durchgeführt, mit einem Durchmesser von 8 mm und einem Abstand von 0.5 mm bis 1 mm. Der Temperaturbereich war 140°C bis 200°C, der Frequenzbereich für die Frequenzsweeps 0.1 Hz bis 15 Hz, für die nichtlinearen Messungen 0.01 Hz bis 2 Hz. Für die Deformationsweeps wurde die Deformationsamplitude  $\gamma_0$  zwischen 0.01 und 1.5 variiert.

### 5.2.1 Linearer Bereich

Die beiden Kämmen C622 und C722 haben gemäß den Gleichungen 3.14 und 3.15 jeweils 9.6 (C622) und 11.6 (C722) Verschlaufungen im Rückgrat unter Berücksichtigung der lösungsmittelartigen Wirkung der Arme.

Ihre Masterkurven sind zusammen mit dem linearen Polystyrol PS580 in Abbildung 5.17 zu sehen.

Man erkennt sofort das wesentlich größere Molekulargewicht von C722, da man bei dieser Probe in dem erreichbaren Frequenzbereich keinen Kreuzungspunkt der Module bei niedrigen Frequenzen mehr sieht. Bei den Proben C622 und PS580 sieht man einen solchen Kreuzungspunkt bei Frequenzen von ca. 0.066 Hz und 0.003 Hz. Das entspricht längsten Relaxationszeiten von 15.2 s für C622 und 312.5 s für PS 580. Die im Vergleich zum Rückgrat von C622 wesentlich längere Kette von PS580 lässt eine deutlich größere Relaxationszeit auch erwarten. Aus der Masterkurve geht hervor, daß der Kreuzungspunkt von C722 bei noch kleineren Frequenzen (längeren Relaxationszeiten) erscheinen wird, was wiederum stimmig mit dem noch längeren Rückgrat ist. Außerdem scheint das Verhältnis von Rückgrat zu Armen in der Probe C722 so groß zu sein, daß der Einfluß der Arme im TTS kaum noch auszumachen ist:  $G'$  und  $G''$  haben einen Verlauf, der dem von linearen Systemen sehr ähnlich ist. Im Gegensatz dazu hat C622 ein deutlich kammartiges Verhalten der Module mit einem stark verbreiterten Plateaumodul, in dem sich die Module bei großen Frequenzen stark aneinander annähern, sich jedoch nicht kreuzen. Auch im  $\tan \delta$ , dem Verhältnis der beiden Module zueinander, machen sich die Verzweigungen im Kamm bemerkbar. Statt eines einzigen Minimums



**Abbildung 5.17:** Masterkurven für die Kämmen C622 und C722, sowie für das lineare PS580.  $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$ .

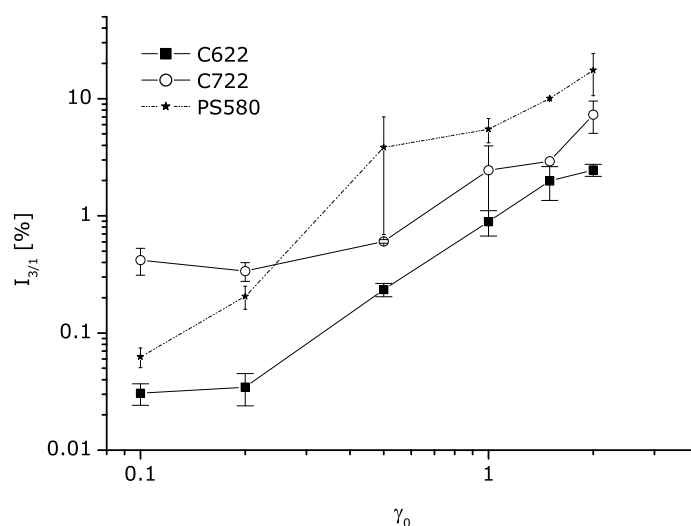
wie in der Probe PS580 sieht man davon in der Probe C622 zwei, die in der Probe C722 immerhin noch andeutungsweise erscheinen.

Wie schon in den Kammlösungen sieht man also bereits im linearen Bereich starke Unterschiede zwischen linearen und kammartigen Systemen, sowie auch unter den Kämmen, in Abhängigkeit des Molekulargewichts des Rückgrates und dessen Verhältnis zu dem Molekulargewicht und der Anzahl der Arme.

### 5.2.2 Nichtlinearer Bereich in Polystyrolschmelzen

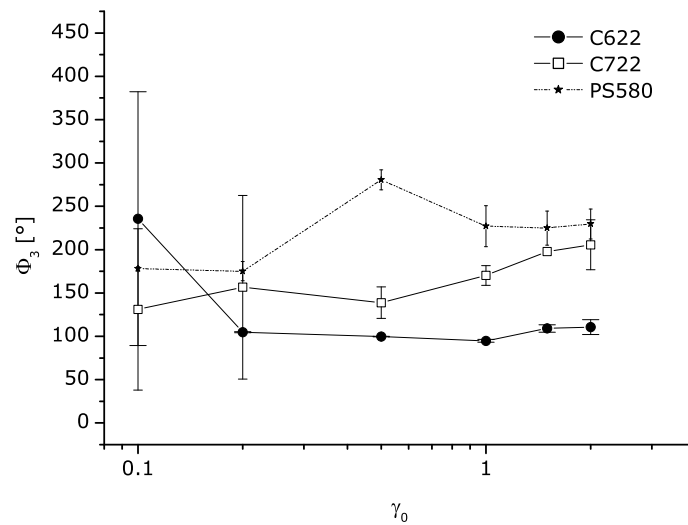
Im Falle der Polystyrolschmelzen wurde davon abgesehen, mit der Untersuchung der Debo-rahzahlabhängigkeit zu beginnen. Um zu testen, wann die Proben in den nichtlinearen Bereich übergehen und wie sie sich dort verhalten, wurden zunächst Deformations- und Frequenzsweeps vorgenommen. Die Deformationsamplitude wurde dabei zwischen  $\gamma_0 = 0.1$  und 2 variiert bei einer Frequenz von 0.1 Hz. Der Frequenzsweep umfasste einen Bereich 0.01 Hz bis 5 Hz bei einer Deformationsamplitude von  $\gamma_0 = 0.5$ . Für die Probe C722 (mit dem wesentlich höheren Molekulargewicht) wurde eine Frequenz von 0.01 Hz für den Deformationsweep, und eine Deformationsamplitude von 0.2 für den Frequenzsweep gewählt. Alle Messungen fanden bei einer Temperatur von  $180^{\circ}\text{C}$  statt. Die für die Untersuchung der Proben herangezogenen Meßparameter Frequenz und Deformationsamplitude wurden derart gewählt,

daß die Ergebnisse reproduzierbar waren, und dabei die Nichtlinearität deutlich genug war. Bei zu großen oder schnellen Auslenkungen können Meßfehler auftreten und die Probe kann ausfließen. Bei zu kleinen oder langsamen Auslenkungen wiederum ist die Nichtlinearität  $I_{3/1}$  nicht signifikant und kann demnach nicht für eine Interpretation des nichtlinearen Verhaltens herangezogen werden. Durch Deformationsamplitudensweep- und Frequenzsweep-Tests, bei denen die Frequenz bzw. Deformationsamplitude variiert wurde, konnten die oben genannten Parameter ausgewählt werden. Da die Reproduzierbarkeit vor allem bei rheologischen Messungen von Schmelzen eine sehr bedeutende Rolle spielt, werden in den Abbildungen 5.18, 5.19, 5.20 und 5.21 für die beiden Käme jeweils die statistischen Fehler mit angegeben (es wurden jeweils zwei Meßreihen durchgeführt, zwischen denen die Presslinge einer Probe ausgewechselt wurden; einzelne Punkte wurden dann noch ein drittes Mal gemessen). Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse von einem linearen Polystyrol (PS580) in den Plots mit aufgeführt.

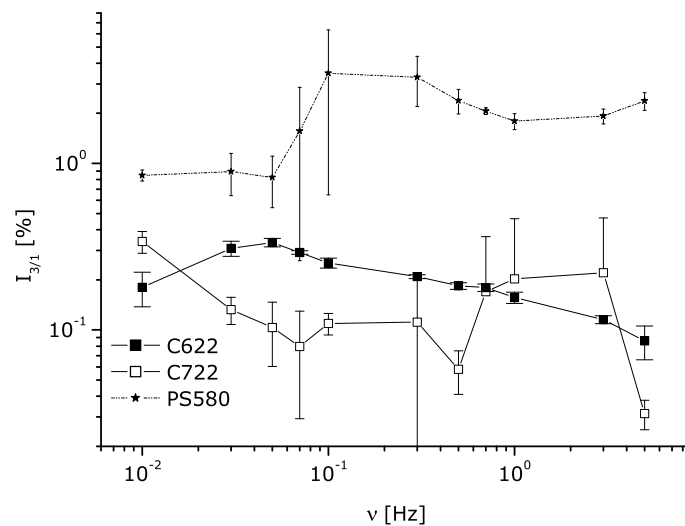


**Abbildung 5.18:** Die Intensität  $I_{3/1}$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Deformation für die Proben C622, C722 und PS580. Die Temperatur während der Messungen betrug  $180^\circ\text{C}$ , die Frequenz  $0,1\text{ Hz}$  bei den Proben C622 und PS580,  $0,01\text{ Hz}$  bei der Probe C722.

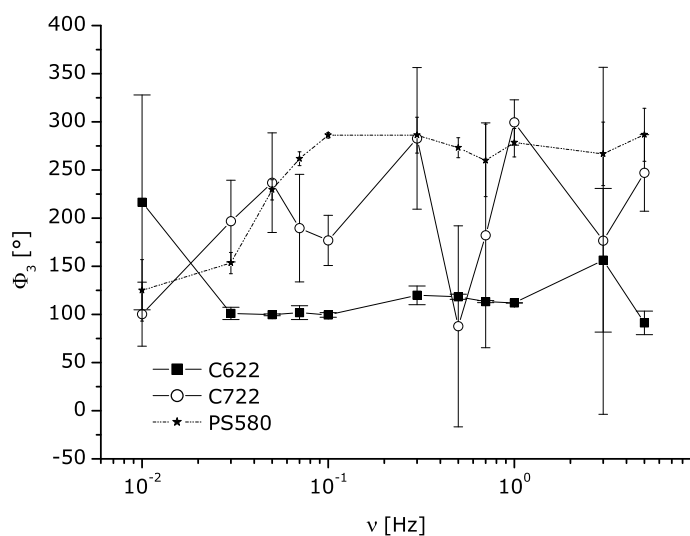
Die relative Intensität  $I_{3/1}$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Deformationsamplitude zeigt für alle drei Proben den gleichen Trend: bei kleinen Deformationsamplituden ist in der Nichtlinearität noch leichtes Rauschen zu erkennen (leicht erhöhte Werte), sie steigt dann aber mit zunehmender Deformationsamplitude stetig an. Für PS580 beginnt dieser Anstieg bei  $\gamma_0 = 0,1$ , für die Käme C622 und C722 bei  $\gamma_0 = 0,2$ . Der Skalierungsexponent für die Steigung von  $I_{3/1}$  in diesem Bereich ist für alle Proben 2. Das ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß bei kleinen Deformationsamplituden der Grundton linear ist, während der dritte Oberton mit einem Exponenten von 3 ansteigt [Helfland 82]. Bei Betrachtung der



**Abbildung 5.19:** Die Phase  $\Phi_3$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Deformation für die Proben C622, C722 und PS580. Die Temperatur während der Messungen betrug  $180^\circ\text{C}$ , die Frequenz 0.1 Hz bei den Proben C622 und PS580, 0.01 Hz bei der Probe C722.



**Abbildung 5.20:** Die Intensität  $I_{3/1}$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Frequenz für die Proben C622, C722 und PS580. Die Messungen wurden für alle Proben bei  $T=180^\circ\text{C}$  durchgeführt,  $\gamma_0$  betrug 50% bei C622 und PS580, 20% bei C722.



**Abbildung 5.21:** Die Phase  $\Phi_3$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Frequenz für die Proben C622, C722 und PS580. Die Messungen wurden für alle Proben bei  $T=180^\circ\text{C}$  durchgeführt,  $\gamma_0$  betrug 50% bei C622 und PS580, 20% bei C722.

relativen Intensität  $I_{3/1}$  ergibt das einen Exponenten von 2. Die Reproduzierbarkeit für beide Kämmen ist sehr gut.

Die Deformationsamplituden-abhängige Phase  $\Phi_3(\gamma_0)$  ist nur für C622 gut reproduzierbar. Ab einem  $\gamma_0 = 0.2$  hat sie einen konstanten Wert von ca.  $100^\circ$ , die Phase von PS580 hat einen Wert von etwa  $250^\circ$ . C722 liefert schlecht reproduzierbare Meßergebnisse für  $\Phi_3$ . Approximativ hat diese Probe ab einem  $\gamma_0 = 0.5$  ein  $\Phi_3$  von etwa  $200^\circ$ . Generell ist die Phase  $\Phi_3$  empfindlicher gegenüber Meßungenauigkeiten als die Intensität  $I_{3/1}$ . Besonders, wenn die Probe nicht vollständig relaxiert ist, kann sich das in der Phase durch stark fluktuierende Werte bemerkbar machen. Da die Probe C722 das mit Abstand größte Molekulargewicht unter den untersuchten Proben hat, ist es bei ihr auch am wahrscheinlichsten, daß ihre Relaxationen noch nicht ausgeklungen sind, wenn die nächste Messung begonnen wird, obwohl bei den Messungen sorgfältig auf lange Pausen (mindestens 15 Minuten) zwischen den Messungen geachtet wurde. Mehr Wartezeit konnte nicht aufgebracht werden, da eine Schädigung der Probe durch zu langes Verweilen bei hohen Temperaturen nicht riskiert werden sollte.

Die frequenzabhängige  $I_{3/1}(\omega)$  ist für das lineare PS580 ab 3 Hz konstant bei ca. 2% Nicht-linearität. Für C622 scheint  $I_{3/1}$  leicht zu fallen, und hat Werte um 0.2%.  $I_{3/1}$  von C722 ist ab einer Frequenz von 0.07 Hz mit großen Fehlern behaftet, was auf Instabilitäten (mechanisch oder aufgrund Probenausfluß oder Einschnüreffekte) während der Messung bei hohen Frequenzen zurückzuführen ist. Die Phase  $\Phi_3$  ist für PS580 ( $\Phi_3 = 300^\circ$ ) und für C622 ( $\Phi_3 = 100^\circ$ ) konstant, unabhängig von den Frequenzen. Über das Phasenverhalten von C722

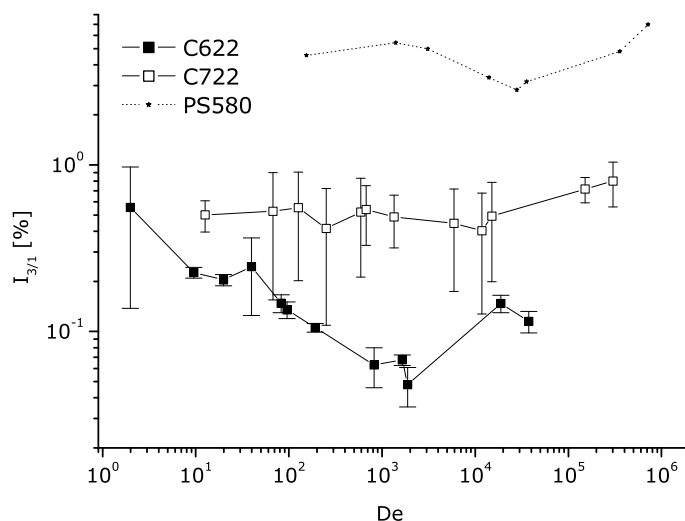
kann man auf Grund der sehr stark fluktuierenden und nicht reproduzierbaren Daten keine Aussage machen.

Die Probleme sowohl bei den deformationsamplituden- als auch frequenzabhängigen Messungen von C722 haben ihre Ursache größtenteils in dem sehr großen Molekulargewicht dieser Probe. Auch in linearen Systemen kommt es in so einem Fall zu schlechten Reproduzierbarkeiten. Die Gefahr des Einschnüreffektes während der Messung ist bei einer so zähen Probe wesentlich größer als bei kürzerkettigen Proben, die schneller auf die mechanische Belastung reagieren. Zudem haben hochmolekulare Systeme sehr lange Relaxationszeiten, die in einem Experiment nicht vollständig abgewartet werden können. Sind noch Relaxationen im Gange, kann es besonders in der Phase des dritten Obertons zu Meßungenauigkeiten kommen, da dieser Parameter extrem empfindlich auf eine derartige Störung reagiert.

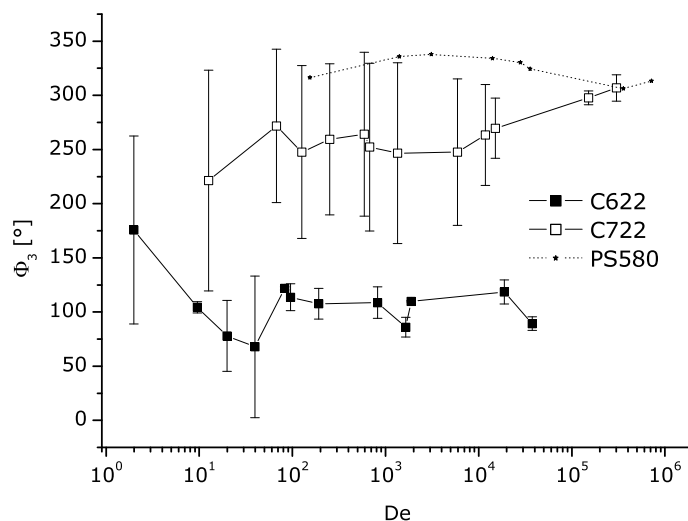
Die Probe C622 scheint aber für eine FT-rheologische Messung geeignete Molekularmasse zu haben, da die Daten reproduzierbar sind und einen klaren Verlauf haben. Ein Vergleich mit linearen Systemen wie PS580 lässt sich gut ziehen. Die beiden Proben zeigen in  $I_{3/1}$  und  $\Phi_3$  die gleichen Trends, unterscheiden sich allerdings in ihren genauen Werten. Ob dieser Unterschied nur auf den verschiedenen Molekulargewichten der beiden Proben beruht, oder ob auch das Vorliegen von Verzweigungen in einer Probe eine Rolle spielt, wird durch zukünftige Vergleichsmessungen mit weiteren Modellsystemen festgestellt werden. Um sich auch Zugang zu hochmolekularen Systemen zu verschaffen, muß eventuell doch auf die Vermessung in Lösung zurückgegriffen werden, oder die Proben müssen mit Additiven stabilisiert werden, um sie auch bei höheren Temperaturen, bei denen sich die Relaxationszeiten verkürzen, untersuchen zu können.

Schließlich wurden die beiden Kämmen noch in Abhängigkeit der Deborahzahl gemessen. Dazu wurde die Temperatur zwischen  $140^\circ\text{C}$  und  $200^\circ$  variiert, die Frequenz zwischen 0.1 Hz und 2 Hz. Die Deformationsamplitude betrug  $\gamma_0 = 0.5$ . Für die Probe C722 wurde durch Anpassen der Masterkurve eine längste Relaxationszeit  $\tau$  geschätzt, um damit die Deborahzahl zu berechnen. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 5.22 und 5.23 gezeigt. Zum Vergleich ist das lineare PS580, das unter denselben Bedingungen gemessen wurde, mit angegeben.

Wie schon in den oben beschriebenen Messungen zeigt sich, daß C622 sehr gut, C722 hingegen nicht reproduzierbare Meßergebnisse liefert. Das erschwert einen Vergleich zwischen den Proben. Zudem ist der experimentell erreichbare  $De$ -Bereich für die Polymer-schmelzen anders als für die Polystyrollösungen. Dort wurde in einem Bereich von  $0.01 < De < 50$  gemessen, nun ist der Bereich  $2 < De < 10^6$ . Aufgrund der Beschaffenheit bezüglich Temperaturstabilität, Temperaturabhängigkeit der Lösungsmittelqualität und Relaxationsdynamik von Schmelzen und Lösungen kann man experimentell nicht einen beliebigen  $De$ -Bereich erreichen, weil man im Temperatur- und Frequenzbereich eingeschränkt ist. Bei Lösungen müssen Temperaturen gewählt werden, in deren Bereich das Solvens seine Qualität beibehält und keine Entmischung entsteht. Bei Schmelzen wird bei (höheren) Temperaturen gemessen, um die Schmelze überhaupt deformieren zu können. Die Wahl der Frequenzen ist



**Abbildung 5.22:** Die Intensität  $I_{3/1}$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Deborahzahl für die Proben C622, C722 und PS580 als Vergleich. Die der Berechnung der Deborahzahl zugrundeliegende Referenztemperatur ist  $180^\circ\text{C}$ , die Deformationsamplitude ist  $\gamma_0 = 0.5$ .



**Abbildung 5.23:** Die Phase  $\Phi_3$  des dritten Obertons in Abhängigkeit von  $De$  für C622 und C722. Zum Vergleich ist das lineare PS580 gezeigt. Die Meßbedingungen sind die gleichen wie in Abbildung 5.22.

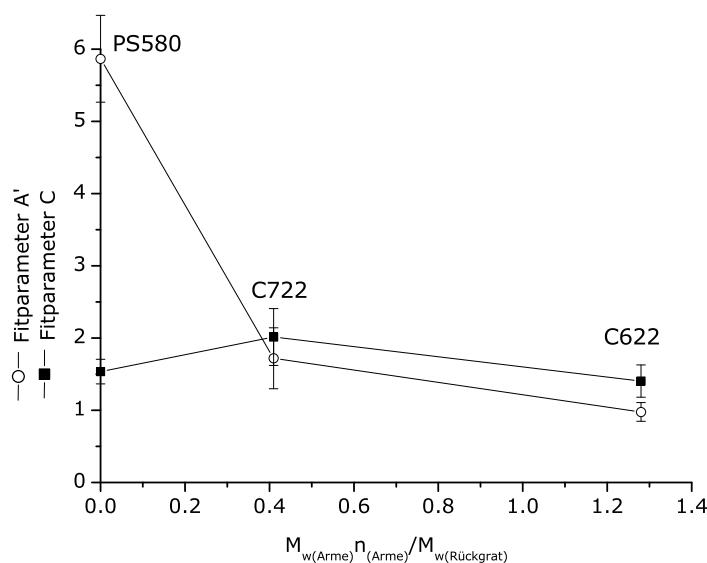
in Lösungen und Schmelzen abhängig von der mechanischen Stabilität und der Reproduzierbarkeit. Somit ist in den Abbildungen 5.22 und 5.23 ein völlig anderer  $De$ -Bereich zu sehen,



als in den Lösungsmessungen. Es sind auch weder in der Intensität noch in der Phase deutliche Maxima oder Minima zu erkennen. Die Intensität von C622 deutet aber das Minimum bei  $De = 1$  noch an und ein zweites Maximum bei großen  $De$  ist zu vermuten. In jedem Fall liegen sowohl  $I_{3/1}$  als auch  $\Phi_3$  von C722 deutlich über denen von C622. Die Probe mit dem längeren Rückgrat zeigt also höhere Nichtlinearitäten und ist zudem stärker scherverdickend. Die lineare Probe PS580 hat sowohl in der Intensität als auch in der Phase höhere Werte als beide Käme. Betrachtet man das Verhältnis von Armen zu Rückgrat, so ist das für diese Probe 0, für C722 deutlich größer und C622 am größten. In dieser Reihenfolge nimmt die kammartige Struktur in der Probe also zu. In der gleichen Reihenfolge nehmen  $I_{3/1}$  und  $\Phi_3$  in Abhängigkeit von  $De$  ab. Das bedeutet, daß mit zunehmender Topologieänderung die Nichtlinearität abnimmt, sowie die Probe scherverdünnender reagiert.

Eine Messung der  $De$ -Abhängigkeit der nichtlinearen Parameter ist für Schmelzen allerdings eher ungeeignet. Zum einen ist die Gefahr der Meßungenauigkeiten viel größer, wenn man sowohl Temperatur als auch Frequenz variiert, v. a. für die sehr trägen Polymerschmelzen, die nach jeder Meßparameteränderung sehr lange Relaxationszeiten haben. Zum anderen ist der  $De$ -Bereich, den man für Schmelzen erreichen kann, ungünstig, um Vergleiche zu bereits in Lösung untersuchten Topologien [Neidhoefer 04] zu ziehen. Ob bei den hohen Deborahzahlen, bei denen in der Schmelze gemessen wird, auch Unterschiede zwischen den Topologien in den nichtlinearen Parametern zu sehen sind, muß noch untersucht werden. Ein wesentlich einfacherer und vielversprechenderer Weg sind die Frequenz- und Deformationssweeps, die man in künftigen Projekten an vielen Vergleichssystemen durchführen sollte.

Um das nichtlineare Verhalten der Polystyrolschmelzen zu quantifizieren, ist es sinnvoll, die erhaltenen Daten von  $I_{3/1}$  in Abhängigkeit der Deformationsamplitude (siehe Abbildung 5.18) mit Gleichung 2.48 anzupassen. Da im Rahmen der untersuchten Polystyrolschmelzen und experimentellen Limitierungen jedoch keine so großen Deformationen angewandt werden konnten, daß  $I_{3/1}$  einen Plateauwert erreicht, wird Gleichung 2.48 für den Grenzfall sehr kleiner Deformationsamplituden umgeformt, so daß sich  $I_{3/1} = A' \gamma_0^C$  ergibt. Hier ist  $C$  das gleiche wie in der ursprünglichen Gleichung und beschreibt die Steigung von  $I_{3/1}$  bei kleinen  $\gamma_0$ .  $A'$  hingegen ist nicht mehr der Plateauwert bei großen  $\gamma_0$ , sondern enthält zusätzlich einen Faktor, der umgekehrt proportional zu  $\gamma_0$  bei  $I_{3/1} = \frac{A}{2}$  ist (der ursprüngliche Parameter  $B$ ). Die Parameter  $A'$  und  $C$  werden durch Anpassung der Daten erhalten und gegen das Verhältnis aus Anzahl und Gewicht der Arme zum Gewicht des Rückgrats aufgetragen. In Abbildung 5.24 ist diese Auftragung zu sehen: der Parameter  $C$  verhält sich wie vorhergesagt und hat im Rahmen der Meßgenauigkeit einen Wert nahe 2 [Wilhelm 02]. Der Parameter  $A'$  nimmt mit größer werdendem Arme-zu-Rückgrat-Verhältnis um etwa 80% ab, was bedeutet, daß sich das Verhältnis aus Plateauwert und kritischem  $\gamma_0$  verändert.

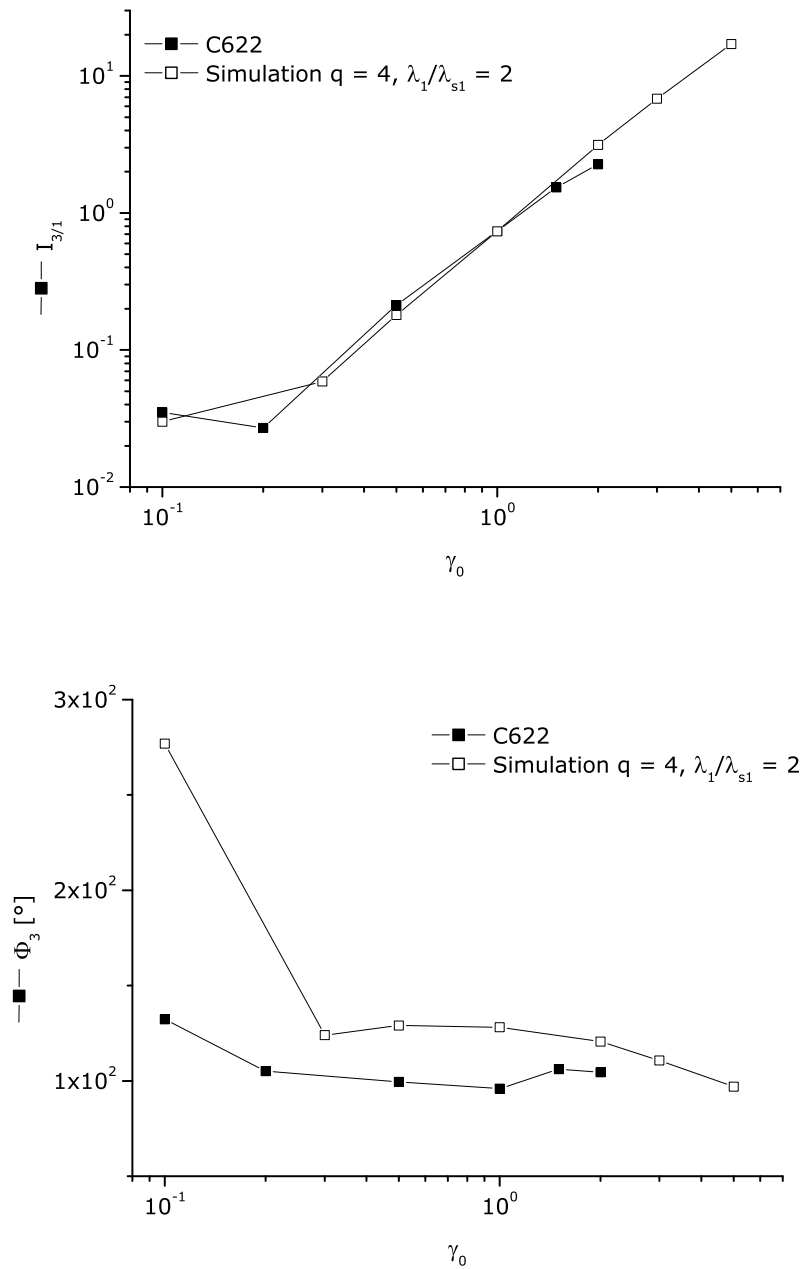


**Abbildung 5.24:**  $I_{3/1}(\gamma_0) = A' \gamma_0^C$  führt zu den Parametern A' und C und ihrer Abhängigkeit des Verhältnisses der Arme zum Rückgrat für die Proben C622, C722 und PS580. Der Anpassung zugrunde liegen die Deformationsamplitudensweeps aus Abbildung 5.18.

### 5.2.3 Simulation der Experimente

Die Deformationsweeps von C622 und C722 wurden mit dem DCP-Modell simuliert. Die experimentellen Daten von C622 können gut berechnet werden (Abbildung 5.25), die Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Daten von C722 ist nicht zufriedenstellend. Daher wird hier die Simulation für C622 gezeigt. Die Rechnung basiert auf der Annahme von 8 Armen ( $q = 4$ ) und einem Verhältnis der Relaxationszeiten von  $\lambda_1/\lambda_{s1} = 2$ . Auch, wenn die tatsächliche Anzahl der Arme (30) nicht mit der in der Simulation angenommenen Anzahl übereinstimmt, können die Simulationsergebnisse dennoch für einen Vergleich herangezogen werden. Da das Pom-Pom Modell nicht mit der realen Verteilung der Arme am Rückgrat übereinstimmt, kann es durchaus sein, daß gute Ergebnisse mit einer anderen als der realen Anzahl an Armen erzielt werden. Bei einem Rechenmodell, das die Kammstruktur besser beschreibt, würde so eine Differenz eher auf einen Fehler hindeuten. Die Annahme von  $q = 4$  wurde nach einigen Simulationstests gemacht und hat sich am geeignetsten für die Simulation herausgestellt.

Die Abbildung 5.25 zeigt, daß sowohl die Intensität als auch die Phase in Abhängigkeit der Deformationsamplitude mit diesem Modell sehr gut simulierbar sind. Gerade bei  $I_{3/1}(\gamma_0)$  können die experimentellen Werte sehr genau nachgerechnet werden. Die Phasenwerte aus der Simulation sind zwar gegenüber den experimentellen Ergebnissen leicht verschoben, folgen aber den gleichen Trends (die Unterschiede zwischen experimentellen und simulierten



**Abbildung 5.25:** Die Intensität  $I_{3/1}$  und die Phase  $\Phi_3$  des dritten Obertons in Abhängigkeit der Deformationsamplitude für die Probe C622. Die Anregungsfrequenz ist 0.1 Hz, die Temperatur ist 180°C. Die offenen Kästchen sind die Simulationen der experimentellen Ergebnisse.

Daten liegen jedoch im gleichen Bereich wie früher durchgeführte Simulationen mit einem Giesekus-Modell von Polystyrollösungen [Neidhoefer 03b]). Bemerkenswert ist zudem, daß sich Vorhersagen für noch größere Deformationsamplituden machen lassen können.

Dieses Ergebnis bestätigt, daß für zukünftige Untersuchungen von Polystyrolschmelzen die Betonung auf die Deformations- und Frequenzabhängigkeit (im Gegensatz zur  $De$ -Abhängigkeit) gelegt werden sollte.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick: FT-Rheologie an Polystyrolkämmen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Untersuchung von Polystyrolkämmen beschrieben. Dazu war es zunächst nötig, die dafür benötigten Proben, die in den Laboren des MPI hergestellt wurden, eingehend zu charakterisieren. Die anionische Polymerisation, mit der die Kämmen hergestellt wurden, liefert für lineare Systeme sehr gute Proben, weil sie es ermöglicht, monodisperse Ketten von exakt definierbarer Länge zu produzieren.

Im Falle von Kämmen kommen jedoch weitere synthetische Schritte hinzu, nämlich die partielle Chlormethylierung des Rückgrats und seine Verknüpfung mit den anionisch hergestellten Armen. Diese ist äußerst sensitiv bezüglich Zeit und Konzentration und führt leicht zu Vernetzungen in der Probe. Das konnte u. a. mit rheologischen Frequenzsweeps gezeigt werden. Damit konnten diese Proben nicht für die rheologische Quantifizierung der Topologie verwendet werden.

Zunächst wurden an ihnen jedoch verschiedene Methoden zur Charakterisierung angewandt, die z. T. die vernetzte Struktur aufdecken konnten. Die GPC erwies sich dabei als fehlerbehaftet für die Bestimmung des Molekulargewichts der Kämmen und der Anzahl der Arme. Genauere Daten konnten, bei kleineren Molekulargewichten, aus der MALDI-TOF Analyse sowie aus der GPC-MALLS gewonnen werden. Letzere gab auch die entscheidenden Hinweise auf die vorliegende Vernetzung in den Proben. Durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie schließlich konnten Abschätzungen über die Anzahl der Arme bzw. der Verknüpfungsstellen machen. Es wurde zwar festgestellt, daß die Proben Vernetzungen aufweisen und somit für die vorgesehene rheologische Analyse unbrauchbar sind, dennoch konnte daraus eine Charakterisierungsprozedur entwickelt werden, die man auf zukünftig synthetisierte Kämmen anwenden sollte. Es ist unerlässlich, nach jedem Syntheseschritt das Produkt zu kontrollieren: mit der Rheologie und der GPC(-MALLS) kann die Vernetzung von Armen oder Rückgrat nach deren Synthese und v. a. nach dem Funktionalisierungsschritt überprüft werden. MALDI-TOF liefert genaue Angaben zum Molekulargewicht und seine Verteilung und schließlich kann die tatsächliche

Anzahl der Arme mit NMR bestimmt werden. Bei der Optimierung der Synthese muß die sorgfältige Charakterisierung parallel durchgeführt werden.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben aus anderen Laboren teils als Lösung, teils in der Schmelze FT-rheologisch untersucht. In beiden Formen haben Polystyrolkämme ein unterschiedliches Verhalten im linearen Bereich. Die Masterkurven dieser Proben haben eine Plateauzone, in der die beiden Module  $G'$  und  $G''$  parallel verlaufen und sehr ähnliche Werte haben. Es zeichnet sich jedoch ab, daß die Masterkurven von Kämmen, die eher „linear“ aussehen, also ein langes Rückgrat im Gegensatz zu wenigen, kurzen Armen (teilweise auch mit  $M_a < M_c$ ) haben, fast nicht mehr von Masterkurven von linearen Polystyrolen zu unterscheiden sind.

Im nichtlinearen Bereich wurden die Polystyrolösungen in Anlehnung an Vorgängerarbeiten [Neidhoefer 03a] in Abhängigkeit der Deborahzahl gemessen. In der Intensität des dritten Obertons  $I_{3/1}$  zeichnet sich hier ein deutlich unterscheidbares Verhalten gegenüber linearen Systemen ab, wobei die Kämmen mit wenigen, kurzen Armen wiederum kaum Abweichungen gegenüber linearem Polystyrol zeigen. Es ist zu vermuten, daß hier die unterschiedlichen Relaxationszeiten von Rückgrat und Armen eine große Rolle spielen und damit der Verlauf von  $I_{3/1}$  stark abhängig ist von den Längen der beiden Komponenten, ihr Verhältnis zueinander und die Statistik, mit der die Arme auf dem Rückgrat verteilt sind. Die zu  $I_{3/1}$  zugehörige Phase  $\Phi_3$  zeigt bei den Kämmen teilweise ähnliche Trends wie lineare Ketten, z. T. jedoch mit deutlich höheren Maxima bei  $De \approx 10$ . Wie jedoch der Zusammenhang zwischen vorhandenen Armen und der Höhe des Maximums ist, kann anhand der vorhandenen Meßergebnisse noch nicht gesagt werden. Dazu müssen noch mehr Vergleichssysteme untersucht werden. In den bisherigen Untersuchungen verschiedener Topologien (lineare Ketten und sternförmige Systeme, [Neidhoefer 04]), wurde gesehen, daß der Verzweigungspunkt in einem Stern zu einer Reduktion in  $\Phi_3$  führt. Demnach wurde angenommen, daß weitere Verzweigungspunkte, wie in Kämmen, zu einer noch stärkeren Reduktion führen. Da dies offensichtlich nicht der Fall ist, wird davon ausgegangen, daß die Anzahl der Verzweigungen nicht allein entscheidend für den Betrag von  $\Phi_3$  (und damit über die Aussage, wie scherverdickend oder -verdünnend sich die Probe unter LAOS-Bedingungen verhält) ist, sondern noch weitere Parameter, wie z. B. die Verteilung der Arme auf dem Rückgrat, eine Rolle spielen. Diese zu identifizieren und zu quantifizieren sollte Inhalt zukünftiger Untersuchungen von Polystyrolen unterschiedlicher Topologien werden.

Auch die DCP-Simulationen von diesen Daten konnten die Trends der Experimente zwar bestätigen, für Vorhersagen des Verhaltens von Ketten mit unterschiedlicher Anzahl von Armen und deren Länge müssen noch weitere Kämmen untersucht und simuliert werden. Dabei ist zu beachten, daß die heterogene Verteilung der Arme auf dem Rückgrat nicht der Pom-pom Struktur entspricht und für eine quantitative Analyse der experimentellen Daten ein genaueres Modell entwickelt werden müsste.

Bei der Untersuchung der Polystyrolschmelzen wurden zunächst

Deformationsamplituden- und Frequenzsweeps gemessen, die Aufschluß darüber geben konnten, bei welcher Frequenz bzw. Deformationsamplitude die Proben in den nichtlinearen Bereich übergehen ( $I_{3/1} > 0.5\%$ ). Dies scheint ein sinnvoller Ansatz zu sein, unterschiedliche Topologien zu untersuchen, und sollte auf eine breitere Palette von Kämmen ausgeweitet werden. Es wurde anhand der Messung der Nichtlinearität  $I_{3/1}$  in Abhängigkeit der Deformationsamplitude deutlich, daß der Eintritt in den nichtlinearen Bereich für die verschiedenen Schmelzen unterschiedlich ist. Das wird deutlich in dem Fitparameter  $A'$ , der mit zunehmendem Verhältnis von Armen zu Rückgrat um etwa 80% abnimmt. Der Parameter  $A'$  korreliert mit dem Plateauwert von  $I_{3/1}(\gamma_0)$  und dem Kehrwert von  $\gamma_0$ . und wird aus der Anpassung von Deformationsamplitudensweeps erhalten. Er eignet sich somit gut, die Topologie der Polystyrolschmelzen zu quantifizieren.

Auch die Phase  $\Phi_3$  nimmt in den unterschiedlichen Proben verschiedene Werte an. Diese Daten lassen sich gut simulieren und zudem noch auf experimentell nicht mehr zugängliche Bereiche ausweiten. Ein Problem bei der Messung von Schmelzen ist das Molekulargewicht  $M_w$ , da Messungen von Proben mit einem sehr hohen  $M_w$  schlecht reproduzierbar sind aufgrund von mechanischen Instabilitäten, Ausfluß der Probe und auftretenden Normalkräften. Das zeigt v. a. auch die Messung der nichtlinearen Parameter in Abhängigkeit der Deborah-Zahl.

Die beschriebenen Untersuchungen der Polystyrolkämme zeigen, daß es deutlich schwieriger ist, die komplizierte Topologie eines Kamms mittels FT-Rheologie zu bestimmen. Im Gegensatz zu der genau definierten Struktur einer Kette oder eines Sterns mit nur einem Verknüpfungspunkt, werden an das Rückgrat eines Kamms eine schwierig genau festzulegende Anzahl Arme statisch über die ganze Länge verteilt. Damit ist die Kamm-Probe in sich schon ein polydisperses System, mit unterschiedlichen Relaxationszeiten der Segmente.

Um die damit verbundenen Ungenauigkeiten in Messungen möglichst einzudämmen, ist es auf jeden Fall besser, Schmelzen zu messen, um nicht durch das Lösungsmittel zusätzliche Dynamik in der Probe zu erzeugen, die schwierig zu interpretieren ist. Am vielversprechendsten sind die Messungen in der Schmelze, bei denen Deformations- und Frequenzsweeps durchgeführt wurden. Diese Daten sind - bei nicht zu hochmolekularen Proben - reproduzierbar und simulierbar. Für künftige Projekte sollte eine breite Auswahl an Kämmen untersucht werden, angefangen von solchen, mit wenigen, kurzen Armen, bis hin zu „richtigen“ Kämmen mit langen und zahlreichen Armen. Zusammen mit der DCCP-Simulation, die dieses Experiment besonders gut simulieren kann, sollten damit langfristig Vorhersagen über das Verhalten von Kämmen in Abhängigkeit ihrer genauen Struktur (Armlänge und -anzahl) möglich sein.





## **Teil II**

# **Kombination von Dielektrischer Spektroskopie mit LAOS**



# Kapitel 7

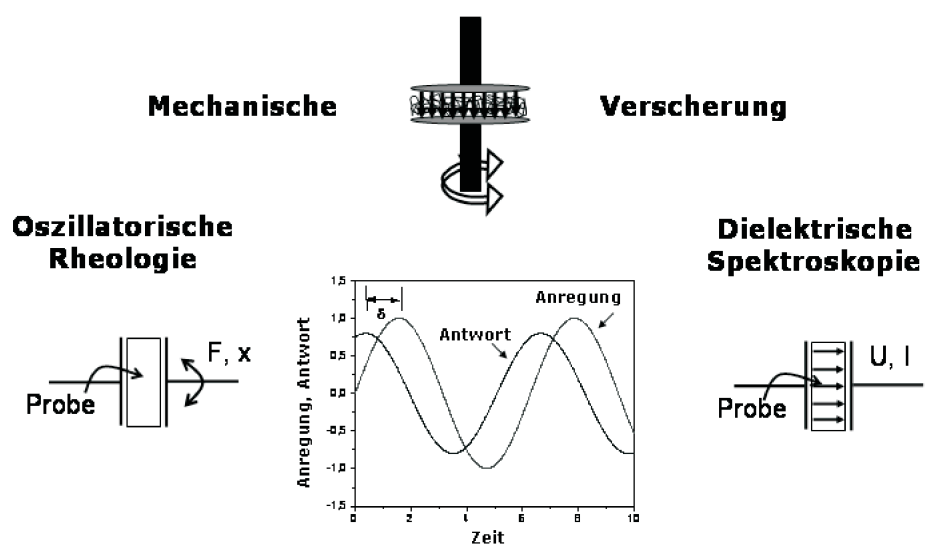
## Motivation

Mit rheologischen Messungen können Polymere auf ihre Dynamik, Viskosität und ihr Molekulargewicht hin untersucht werden [Macosko 94, Larson 99]. Zusätzlich ermöglicht es die FT-Rheologie, mechanische Nichtlinearitäten bzgl. der Intensität und der Phase der Obertöne zu quantifizieren [Wilhelm 98, Wilhelm 99, Wilhelm 00].

Es stellt sich nun die Frage, welchen Einfluß die mechanischen Kräfte auf die lokale molekulare Relaxationsdynamik der Polymere haben. Um das herauszufinden, muß der Verscherungsprozess auf molekularer Ebene gemessen werden, was bedeutet, daß das LAOS-Experiment *in situ* mit einer weiteren Meßmethode kombiniert werden sollte. Dafür eignet sich die dielektrische Spektroskopie optimal, auf Grund ihrer Breitbandigkeit, Sensitivität und der Möglichkeit, in einer gleichen Geometrie ähnliche Relaxationen zu detektieren wie in der Rheologie (siehe Abbildung 7.1) [Kremer 03].

Bei der Durchführung eines solchen Experiments bedarf es einer Probe mit Dipolmoment. Im Rahmen dieser Arbeit wurde 1,4-*cis*-Polyisopren gewählt, ein sowohl rheologisch als auch dielektrisch häufig untersuchtes Polymer (z. B. [Watanabe 93, Watanabe 96]), das einen Typ-A Dipol [Stockmayer 69] (ein Dipolmoment entlang der gesamten Kette) besitzt. Dieser erlaubt es, den sogenannten „Normal Mode“-Prozeß zu messen, der die längste Relaxationszeit im Polymer angibt und deswegen mit dem Kreuzungspunkt von  $G'$  und  $G''$  in der rheologischen Masterkurve korreliert werden kann. Dadurch eignet sich diese Probe zur Untersuchung des Einflusses von LAOS auf die Polymerdynamik, die man mit der dielektrischen Spektroskopie mißt.

In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie kurz aufgeführt und Versuchsaufbau sowie -durchführung der neuen Rheo-Dielektrik detailliert beschrieben. Desweiteren wird die Beschaffenheit der Probe ausführlich diskutiert, und die ersten Ergebnisse werden präsentiert und diskutiert.



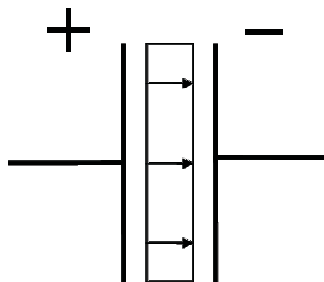
**Abbildung 7.1:** Grundidee der Kombination von LAOS-Anregung und FT-rheologischer Analyse mit dielektrischer Spektroskopie.

# Kapitel 8

## Theoretische Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

### 8.1 Dielektrische Spektroskopie

In den vergangenen Jahren hat sich aus der dielektrischen Spektroskopie eine extrem breitbandige (bis zu 18 Frequenzdekaden) und hochauflösende Methode entwickelt, und es existiert mittlerweile eine Vielzahl kommerzieller Aufbauten. Die theoretischen Grundprinzipien der dielektrischen Spektroskopie sollen hier kurz zusammengefasst werden. Detaillierte Ausführungen finden sich in der Literatur, z. B. [McCrum 91, Kremer 03].



**Abbildung 8.1:** Die Probe in einem Kondensator mit angelegter Spannung.

Während einer dielektrischen Messung befindet sich eine nichtleitende Probe mit Dipolmoment in einem elektrischen Kondensator (siehe Abbildung 8.1), an den eine oszillierende Spannung

$$U = U_0 \sin(\omega t) \quad (8.1)$$

angelegt wird. Sie erzeugt einen ebenfalls oszillierenden Strom  $I$ , der um  $\varphi$  phasenverschoben ist:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (8.2)$$

Es entsteht das vom Abstand  $d$  der beiden Platten abhängige elektrische Feld

$$\mathbf{E} = \frac{U}{d}. \quad (8.3)$$

Die in der Probe vorhandenen molekularen Dipolmomente  $\boldsymbol{\mu}$  orientieren sich dabei in Richtung des Feldes  $\mathbf{E}$ , d. h. das Anlegen von  $\mathbf{E}$  erzeugt in der Probe eine Polarisation  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1)\mathbf{E}. \quad (8.4)$$

Hier sind  $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und  $\varepsilon^*$  die sogenannte komplexe, dielektrische Funktion oder dielektrische Permittivität. Führt man die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0\varepsilon^*\mathbf{E} \quad (8.5)$$

ein, so ergibt sich für die Polarisation

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \mathbf{D}_0 = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} = \chi^*\varepsilon_0\mathbf{E}. \quad (8.6)$$

$\chi^*$  ist die komplexe dielektrische Suszeptibilität. Das bedeutet, die Polarisation drückt die dielektrische Verschiebung, die aus der Materialantwort auf das externe Feld entsteht, aus. Die Polarisation kann auch auf die mikroskopischen Dipolmomente in der Probe bezogen werden:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i + \mathbf{P}_\infty. \quad (8.7)$$

Hier sind  $V$  das Volumen,  $\mu_i$  die einzelnen permanenten Dipole und  $P_\infty$  die induzierte Polarisation.

Die Relaxationsphänomene, die mit der dielektrischen Spektroskopie beobachtet werden, begründen sich in den Fluktuation der orientierten, permanenten Dipole. Um das zu beschreiben, ist es nötig, vom elektrostatischen Bild wegzugehen und sich der *Linear Response Theory* (Lineare Antwort) zuzuwenden.

Die dielektrische Relaxation ist die zeitabhängige Antwort eines Systems auf eine äußere Störung, die einer linearen Funktion gehorcht (für kleine Feldstärken und ein isotropisches System). Sie gehorcht dem Boltzmann-Superpositions-Prinzip, das aussagt, daß eine Serie von Störungen in dem System eine Antwort hervorrufen, die sich auf die Summe der Störungen bezieht. In der Dielektrik ist die Störung das zeitabhängige elektrische Feld  $\mathbf{E}(t)$  und die Antwort die Polarisation  $\mathbf{P}(t)$ . Das ergibt:

$$\mathbf{P}(t) = P_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{d\mathbf{E}(t')}{dt'} dt'. \quad (8.8)$$

Gleichung 8.8 gehorcht dem Linearitätsprinzip, d. h. die Antwort des Systems auf zwei Störungen ist gleich der Summe der Antworten auf zwei einzelnen Störungen. Außerdem ist Gleichung 8.8 kausal, es tragen also nur Störungen in der Vergangenheit zu der Antwort bei einer Zeit  $t$  bei.

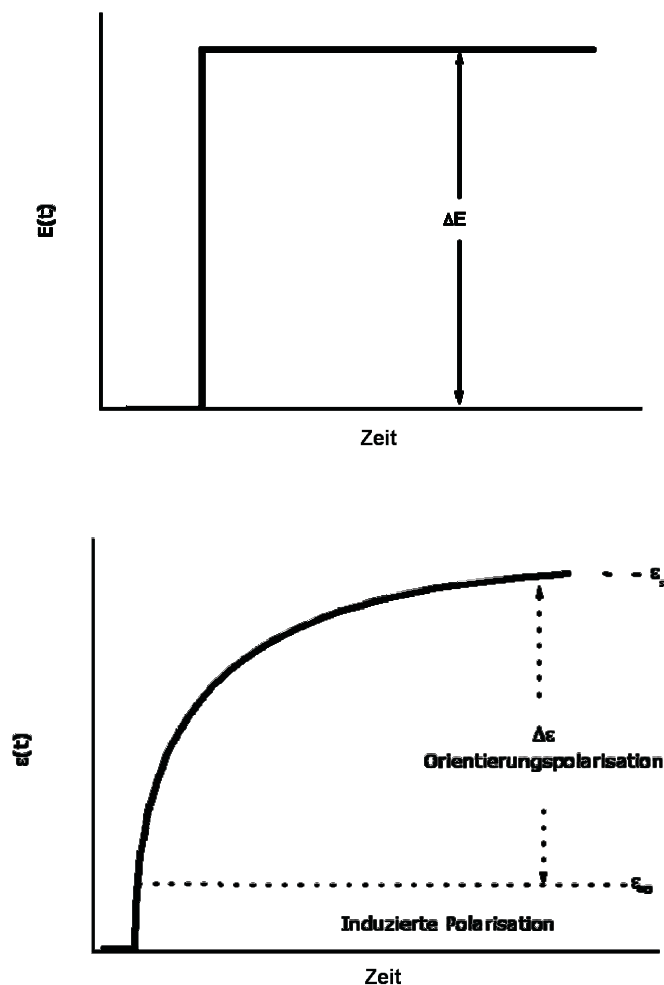
$\varepsilon(t)$  kann als zeitabhängige Antwort direkt gemessen werden, indem das äußere Feld in einem Stufenschritt verändert wird. Der Zusammenhang zwischen äußerem Feld, Polarisation und dielektrischer Funktion ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

Wird eine stationäre periodische Störung  $\mathbf{E}(t)(\omega) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  appliziert, so kann man Gleichung 8.8 auch folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{P}(t)(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\mathbf{E}(t)(\omega) \quad (8.9)$$

mit der komplexen dielektrischen Funktion  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ . Der reale Teil  $\varepsilon'(\omega)$  ist proportional zu der reversibel gespeicherten Energie, der Imaginärteil  $\varepsilon''(\omega)$  ist proportional zu der dissipierten Energie. Der Zusammenhang mit der zeitabhängigen dielektrischen Funktion ist über eine halbseitige Fourier Transformation gegeben:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt. \quad (8.10)$$



**Abbildung 8.2:** Schematischer Zusammenhang zwischen dem zeitabhängigen elektrischen Feld  $\Delta E$  (oben) und der Polarisation  $P$ , die sich aus Orientierungspolarisation und der induzierten Polarisation (beides ausgedrückt durch  $\epsilon(t)$ ) zusammensetzt (unten). Adaption aus [Kremer 03].

$\epsilon_\infty$  ist der Grenzwert von  $\epsilon'(\omega)$  für unendlich große  $\omega$ . Im Gegensatz dazu ist  $\epsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega)$ . Die Differenz der beiden ist die sogenannte dielektrische Stärke  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  (siehe Abbildung 8.2).

Die fluktuierende Polarisation wird durch eine Autokorrelationsfunktion ausgedrückt

$$f(t) = \frac{\langle \Delta P(t) \Delta P(0) \rangle}{\langle \Delta P^2 \rangle}, \quad (8.11)$$

mit der man nun auch die komplexe dielektrische Funktion beschreiben kann:



$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = \int_0^\infty \exp\{i\omega t\} f(t) dt. \quad (8.12)$$

Die inverse Fourier Transformation der Autokorrelationsfunktion lautet

$$(\Delta P^2)_\omega = \frac{\langle \Delta P^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty f(t) \exp\{i\omega t\} dt \quad (8.13)$$

und ist ein Ausdruck für die spektrale Dichte, also die Frequenzverteilung der Fluktuation. Über das Fluktuation-Dissipations-Theorem kann man diese wieder mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Verbindung bringen:

$$(\Delta P^2)_\omega = \frac{1}{kT} \frac{\varepsilon''(\omega) - 1}{\pi\omega} \quad (8.14)$$

(k ist die Boltzmannkonstante).

## 8.2 Relaxationsmodelle

Relaxationsprozesse zeigen im dielektrischen Spektrum in  $\varepsilon''(\omega)$  einen Peak und in  $\varepsilon'(\omega)$  eine Stufe. Um die Spektren zu analysieren, bedient man sich in der Regel verschiedener Modell-Funktionen.

Der einfachste Ansatz ist das Debye-Modell, in dem angenommen wird, daß die Polarisationsänderung proportional zu dem aktuellen Wert der Polarisation ist:

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \mathbf{P}(t). \quad (8.15)$$

Die Proportionalitätskonstante ist das negativ Inverse der charakteristischen Relaxationszeit  $\tau_D$ . Dieser Ansatz führt zu einer exponentiell abfallenden Autokorrelationsfunktion  $f(t)$

$$f(t) = \exp\left\{-\frac{t}{\tau_D}\right\} \quad (8.16)$$

und einer komplexen dielektrischen Funktion, die im Fourier-Raum

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \quad (8.17)$$

lautet. Die dielektrische Stärke ist  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$  und die Debye Relaxationszeit ist  $\tau_D = 1/\omega_D$ .

Dieses Modell beschreibt die realen Relaxationen jedoch nur ungenügend, da die Peaks in  $\varepsilon''(\omega)$  meistens breiter als durch das Debye-Modell beschrieben und zudem asymmetrisch sind, was mit dem Debye-Modell nicht berücksichtigt werden kann.

Ein Modell, das die Peakverbreiterung mit einschließt, ist das Cole/Cole-Modell [Cole 41]:

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\alpha} \quad (8.18)$$

Der Parameter  $\alpha$  führt für  $0 < \alpha \leq 1$  zu einer symmetrischen Verbreiterung des Peaks, je kleiner  $\alpha$  desto breiter der Peak, für  $\alpha = 1$  wird die Funktion wieder zur Debye-Funktion. Eine asymmetrische Verbreiterung des Peaks wird im Cole/Davidson-Modell angenommen, durch die Einführung des Parameters  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) [Davidson 51]:

$$\varepsilon_{CD}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\beta} \quad (8.19)$$

Es ist zu beachten, daß hierbei die Relaxationszeiten  $\tau_{CD}$  nicht mit dem Peakmaximum von  $\varepsilon''(\omega)$  zusammenfällt.

Das häufig verwendete [Adachi 85] Havriliak-Negami Modell schließlich kombiniert sowohl das Cole/Cole- und als auch das Cole/Davidson Modell [Havriliak 67]:

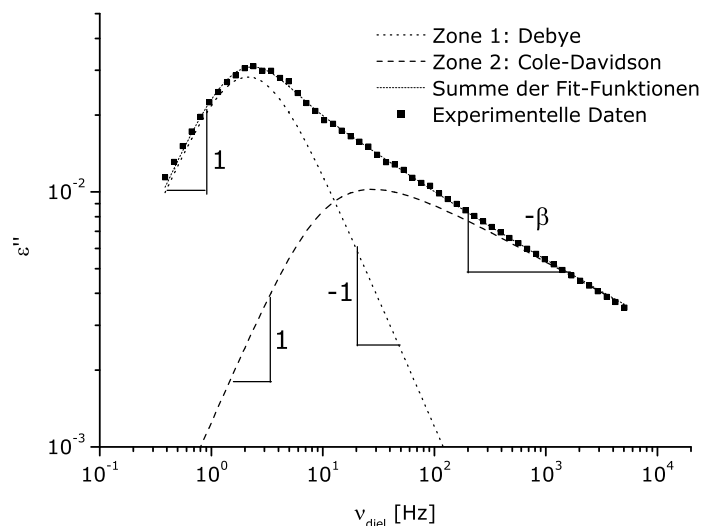
$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} \quad (8.20)$$

Hier ist  $\alpha > 0$  und beschreibt die Peak-Breite: je kleiner  $\alpha$ , desto breiter der Peak. Die Steigung der niedrigfrequenten Flanke des Peaks von  $\varepsilon''$  (in einer logarithmischen Skala) geht mit  $\omega^\alpha$ . Die hochfrequente Flanke hat eine Steigung proportional zu  $\omega^{-\alpha\beta}$  mit  $\alpha\beta \leq 1$ . Der Parameter  $\beta$  beschreibt die Asymmetrie des  $\varepsilon''$ -Peaks. Für  $\beta = 1$  ist er symmetrisch, für kleinere  $\beta$  nimmt die Symmetrie ab.

Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten dielektrischen und rheo-dielektrischen Untersuchungen beschränken sich auf die Messung der längsten Relaxationszeit, also des *Normal Mode*. Das ist der Peak bei den niedrigen Frequenzen. Um nur den Normal Mode alleine mit einem Modell zu fitten, eignet sich eine Superposition von einer Debye- und einer Cole/Davidson-Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{(1 + i\omega\tau_D)} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\beta}. \quad (8.21)$$

Hier wird die Hochfrequenz-Flanke mit dem Exponenten  $-\beta$  beschrieben,  $\tau_D = \tau$  ist die charakteristische Relaxationszeit (die mit der Frequenz am Peakmaximum korreliert ist),  $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2$  ist die dielektrische Stärke der Prozesse, d. h. die gesamte Fläche unter dem Peak von  $\varepsilon''(\omega)$  bzw. die Höhe der Stufe in  $\varepsilon'(\omega)$ . Diese Superposition berücksichtigt, daß das dielektrische Spektrum auf mehreren ungeraden Eigenmoden basiert [Watanabe 01], die keine reinen Rouse-Moden, sondern eine Mischung aus Rouse-, Reptations- und anderen Moden sind. Die erste Mode ( $p = 1$ ) wird mit der Debye-Funktion gefittet. Die Moden höherer Ordnung ( $p = 3, 5, 7, \dots$ ) haben abnehmende Intensität. Sie werden superponiert. Das Spektrum, das sie zusammengenommen ergeben, wird durch die Cole/Davidson-Funktion gut beschrieben. Ein Beispiel für solch eine Anpassung ist in Abbildung 8.3 gegeben.



**Abbildung 8.3:** Beispiel für die Superposition einer Debye- und einer Cole/Davidson-Funktion (die Probe ist 1,4-cis-Polyisopren mit einem  $M_w$  von 55 kg/mol,  $T = 283$  K).

### 8.3 Dipolmomente von polymeren Modellsystemen und ihre Dynamik

Gemäß der *Stockmayer-Klassifizierung* [Stockmayer 69], gibt es drei Klassen von Dipolen in Polymeren: den Typ A, der sein Dipolmoment entlang des Rückgrats hat, den Typ B, der seine Dipolmomente senkrecht zum Rückgrat hat und schließlich den Typ C, der Dipole in den Seitenketten hat. Diese drei Möglichkeiten sind zusammen mit Beispielen in Abbildung 8.4 dargestellt. In Typ C Polymeren können mittels dielektrischer Spektroskopie die Seitengruppen anhand ihrer Relaxationen differenziert werden [Zentel 84], Typ A Polymere werden mit dielektrischer Spektroskopie weitgehend auf die Dynamik entlang der Kette oder ihrer Segmente hin untersucht. Weitere Vertreter des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Typ A Polymers sind Poly( $\epsilon$ -Caprolacton), Poly(propylen oxid), oder Poly(2,6-dichloro-1,4-phenylen oxid). 1,4-*cis*-Polyisopren ist unter den Typ A Polymeren eines der meist untersuchten und dielektrisch charakterisierten (siehe u. a. [Adachi 93, Kremer 89, Kremer 03, Watanabe 93, Watanabe 96, Matsumiya 98]). Die Fluktuation dieser Dipole führt nun dazu, daß wir die Be-

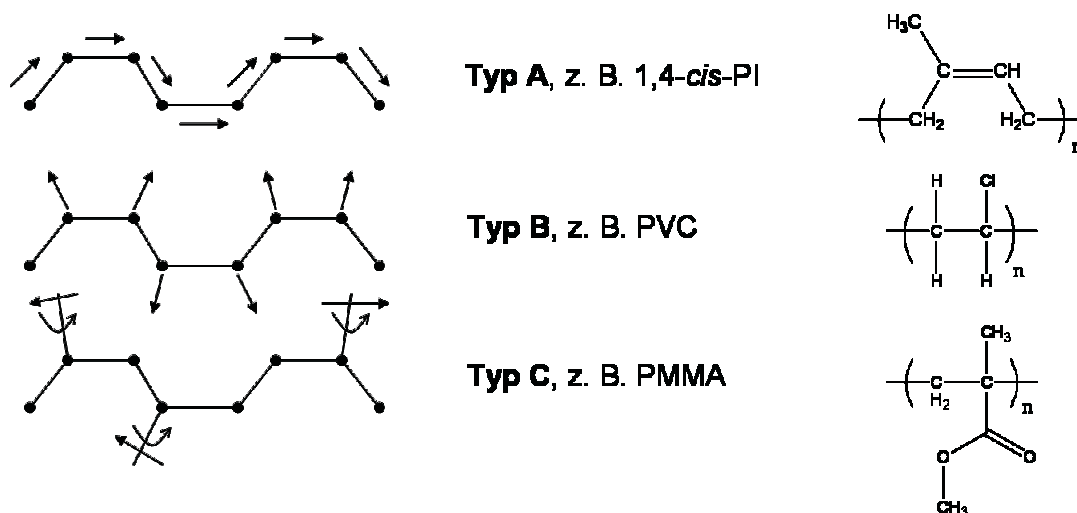


Abbildung 8.4: Die Dipol-Typen von Polymeren gemäß der Stockmayer-Klassifizierung.

wegungen oder Reorientierungen einer amorphen Polymerkette oder ihrer Segmente messen können. Dabei ist es nur bei einem Typ A Dipol möglich, die Relaxation der gesamten Kette zu beobachten. Deshalb wurde ein Typ A Dipol, 1,4-*cis*-Polyisopren, in dieser Arbeit verwendet. Sein mittleres Dipolmoment ist

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mu_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \langle \mu_i \mu_j \rangle, \quad (8.22)$$

in dem der erste Term die Eigenkorrelation des Dipolmoments in einem Kettensegment,

der zweite Term die Kreuzkorrelationen der Dipole zwischen verschiedenen Segmenten beschreibt. Das gesamte Dipolmoment einer Polyisoprenkette korreliert mit dem End-zu-End-Abstand des Polymers:

$$\mathbf{P}(t) = \mu_0 \sum_{\text{Kette}} \sum_{n=1}^N \mathbf{u}(n, t) \quad (8.23)$$

mit dem Bindungsvektor  $\mathbf{u}(n, t)$  und dem Dipolmoment  $\mu_0$  der Submoleküle (oder Monomeinheiten). Die Bewegung der ganzen Polymerkette, genauer gesagt die Fluktuation des End-zu-End-Vektors, führt in einem dielektrischen Spektrum zu dem *Normal Mode*, dessen Peakmaximum (von  $\varepsilon''(\omega)$ ) die längste Relaxationszeit des Moleküls angibt. Diese globale Bewegung der Kette hängt (in einem gewissen  $M_w$ -Bereich) mit dem Skalierungs-Exponenten 4 vom Molekulargewicht ab [Kremer 03, Boese 90b, Boese 90a, Schönhals 93, Abdel-Goad 04] mit  $\tau \propto M^4$ .

In einem mechanischen Spektrum ist dieser Prozess ebenfalls detektierbar. Dort heißt er terminale Zone. Da es das Ziel dieses Projektes ist, die mechanische und die dielektrische Spektroskopie gleichzeitig durchzuführen, ist es entscheidend, daß mit beiden Methoden der gleiche Prozess im Polymer gemessen wird.

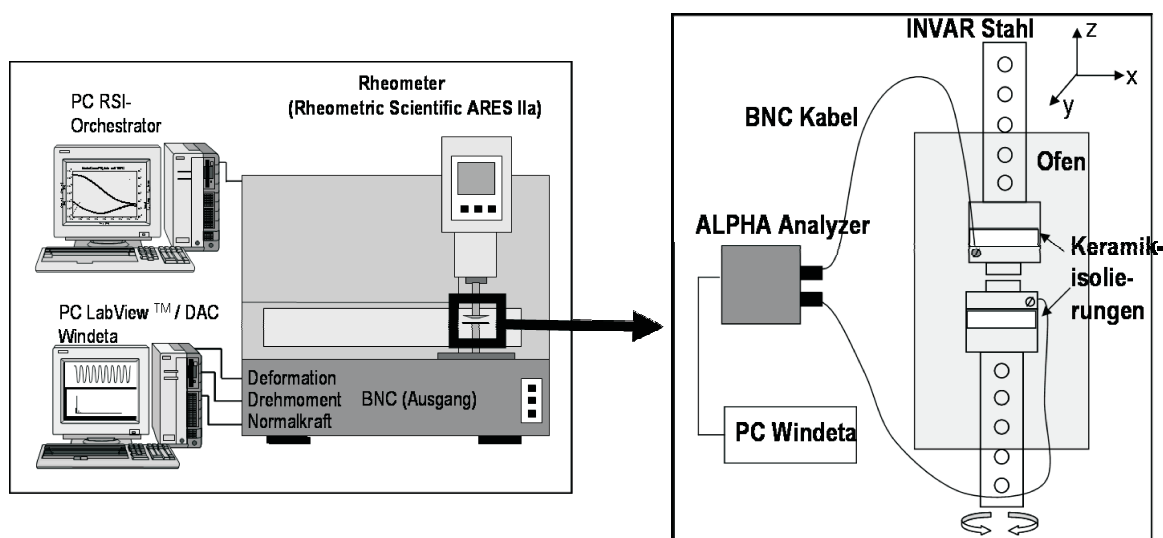
# Kapitel 9

## Experimenteller Teil

### 9.1 Versuchsaufbau

Für die Experimente wurde ein neuer Aufbau konstruiert, der ein ARES-Rheometer (TA Instruments) und den dielektrischen ALPHA-Analyzer (Novocontrol Technologies) verbindet (siehe Abbildung 9.1). Beide Geräte zeichnen sich durch höchste Auflösung und Sensitivität aus. Der ALPHA-Analyzer macht es möglich, in einem Gerät 12 Dekaden Frequenzbereich zu messen ( $3 \cdot 10^{-5}$  Hz bis  $2 \cdot 10^7$  Hz), 16 Dekaden Impedanzbereich ( $10^{-2} \Omega$  bis  $10^{14} \Omega$ ) und 15 Dekaden Kapazitätsbereich ( $10^{-15}$  F bis 1 F). Diese Meßbereiche übertreffen um einige Dekaden die Meßbereiche, die durch frühere rheo-dielektrische Messungen mit Kapazitätsbrücken erreicht wurden [Watanabe 99a, Watanabe 02]. Abhängig von der angelegten Kapazität erreicht dieser neue Versuchsaufbau eine  $\tan \delta$ -Auflösung von  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  bis  $\pm 10^{-3}$ . Technische Details des Rheometers wurden bereits in Kapitel 2.3.5 erläutert.

Der ALPHA Analyzer ist mit einem der Computer verbunden, die das Rheometer kontrollieren bzw. die Rohdaten für die FT-Rheologie aufnehmen und verarbeiten, um die dielektrischen Ergebnisse mit der Novocontrol Windeta Software aufzunehmen und auszuwerten. Der Ofen des Rheometers dient als Probenzelle für die *in situ* Messungen und schirmt gleichzeitig vor elektrischen Feld-Störungen, Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ab. Die Messungen werden unter Inertbedingungen (Stickstoffatmosphäre) durchgeführt. Für diesen Zweck war es nötig, sowohl neue Geometrien als auch Halterungen zu entwerfen und herzustellen. Die Geometrien, zwei Platten von 15 mm Durchmesser, wurden mit Kabeln verbunden und haben eine Isolierung zu den Halterungen. Details und Abbildungen dazu finden sich im Anhang A. Der Abstand der Platten während der Messungen betrug 0.1 mm.



**Abbildung 9.1:** Versuchsaufbau: das ARES Rheometer wird mit einem ALPHA Analyzer kombiniert, der Ofen ist die Probenzelle für die in situ-Messungen. Das Koordinatensystem gibt die Scherrichtung ( $x,y$ ) und die Richtung des angelegten Feldes ( $z$ ) an.

## 9.2 Untersuchte Proben

Die Proben sind anionisch [McGarth 81] synthetisierte, lineare 1,4-*cis*-Polyisoprene mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Jede Probe zeichnet sich durch geringe Polydispersität aus. Ihre Mikrostruktur wurde mit  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie bestätigt (siehe Tabelle 9.1). Um unerwünschte Leitfähigkeit durch Verunreinigungen mit  $\text{Li}^+$ -Ionen zu vermeiden, wurden die in THF gelösten Proben mit Methanol so lange gefällt, bis keine Trübung in der Lösung mehr auftrat. Zur Kontrolle wurde mit DSC auch die Glasübergangs-Temperatur  $T_g$  bestimmt.

Name	$M_w$ [kg/mol]	$M_w/M_n$	1,4- <i>trans</i> -Isomer	1,4- <i>cis</i> -Isomer	3,4-Isomer	$T_g$ [°C]
PI 55	54.8	1.03	23.6%	70.9%	5.5%	-63
PI 80	79.1	1.04	23.6%	70.9%	5.5%	-64
PI 70	68.5	1.02	24.5%	69.5%	6.0%	-62

**Tabelle 9.1:** Überblick über die untersuchten Proben. PI 55 und PI 80 wurden in den Labors des MPIP hergestellt, PI 70 ist eine kommerzielle Probe der Firma PSS.

### 9.3 Prinzip der rheo-dielektrischen Messung

Bevor die Proben mit der neuen, rheo-dielektrischen Methode vermessen wurden, wurden an ihnen rein linear oszillatorisch-rheologische und ausschließlich dielektrische Untersuchungen durchgeführt.

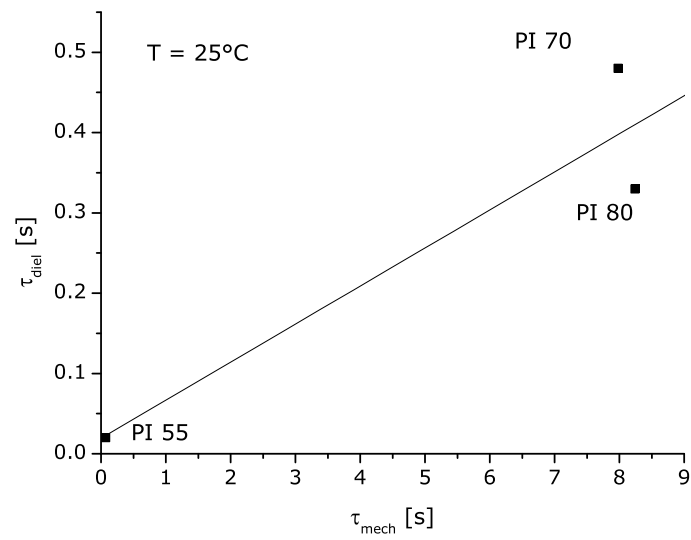
Zuerst wurden Frequenzsweeps von den Proben gemacht, um daraus mittels der Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) eine Masterkurve zu erhalten. Ziel dieser Messung ist es, die Temperatur und zugehörige Frequenz herauszufinden, bei der sich die Module  $G'$  und  $G''$  kreuzen, um daraus die mechanische längste Relaxationszeit der Reptation zu bestimmen. Diese Frequenz sollte so gewählt werden, daß sie gut im dielektrischen Meßfenster zu sehen ist, also zwischen 0.1 Hz und 100 Hz. Beachtet man noch, daß die Verscherung für die später durchzuführenden rheo-dielektrischen Messungen bei einer nicht zu großen Frequenz stattfinden sollte, um die mechanische Stabilität zu sichern, verkleinert sich der anzuwendende Meßbereich auf 0.1 Hz bis 20 Hz.

Außerdem wurden noch FT-rheologische Messungen durchgeführt, um den nichtlinearen Bereich der Proben auszutesten. Die Kenntnis darüber, ob sich die Probe im linearen oder nichtlinearen Bereich der rheologischen Messung befindet, könnte für das Verständnis und die Interpretation der mit der neuen Methode erhaltenen Daten wichtig sein. Es ist zu erwarten, daß sich die Probe dielektrisch unter kleiner mechanischer Störung weniger verändert, als unter großen mechanischen Scheramplituden, durch die die Probe nichtlinear reagiert. Wie sich die mechanische Nichtlinearität auf die dielektrische Relaxation auswirkt, ist ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung molekularer Dynamik in Polymeren.

Bei der aus der Masterkurve erhaltenen Temperatur wurden anschließend dielektrische Spektren aufgenommen, um zu verifizieren, daß der Normal Mode, also der Peak, der durch die längste Relaxationszeit der Ketten verursacht wird, tatsächlich im dielektrischen Meßbereich liegt (siehe Abbildung 9.2), da sich die Relaxationszeiten aus der Rheologie und aus der Dielektrik voneinander unterscheiden aufgrund der unterschiedlichen Deformations- und Feldfluktuationen unter Einfluß von äußeren Störungen.

Schließlich werden weitere dielektrische Spektren gemessen, diesmal unter rheologischer Verscherung. Die Scheramplituden  $\gamma_0$  werden dabei zwischen 0.2 und 1.6 variiert (größere Scheramplituden sind unter den gewählten Temperaturen und Frequenzen nicht möglich, da Instabilitäten aufgrund von Ausfluß der Probe auftreten). Die Frequenz und die Temperatur werden der Masterkurve am Kreuzungspunkt entnommen. Die genauen Werte dieser Parameter werden bei der Vorstellung der jeweiligen Ergebnisse erläutert. Sowohl die ungestörten dielektrischen Spektren als auch die rheo-dielektrischen Spektren werden mit einer Überlagerung einer Debye- und einer Cole/Davidson-Funktion angepasst (siehe Kapitel 8.2), und die erhaltenen Parameter werden diskutiert.





**Abbildung 9.2:** Zusammenhang zwischen den längsten Relaxationszeiten  $\tau$ , die aus den rheologischen ( $\tau_{\text{rheo}}$ ) und den dielektrischen ( $\tau_{\text{diel}}$ ) gewonnen werden.

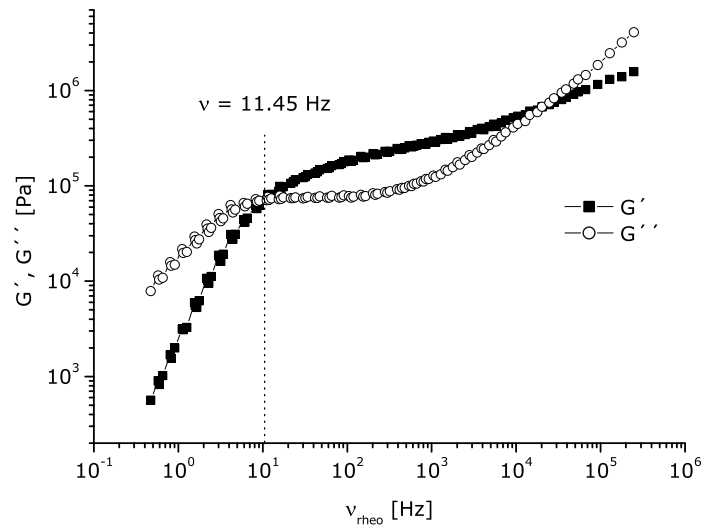
# Kapitel 10

## Kombination von LAOS und dielektrischer Spektroskopie an 1,4-*cis*-Polyisopren

### 10.1 Rheologische Messungen an 1,4-*cis*-Polyisopren

Um das rheologische Verhalten der Polyisoprene zu charakterisieren, wurden alle Proben bei verschiedenen Temperaturen (je nach Probe im Bereich von 10°C bis 25°C) in einem Frequenzbereich von 0.02 Hz bis 15 Hz vermessen. Diese Daten wurden mittels TTS-Verschiebungsfaktoren zu einer Masterkurve vereinigt, in der man einen resultierenden Frequenzbereich von  $4 \cdot 10^{-1}$  Hz bis  $2 \cdot 10^5$  Hz erreicht. Abbildung 10.1 zeigt am Beispiel PI 55 solch eine Masterkurve bei der Referenztemperatur 10°C. Bei dieser Temperatur liegt der Kreuzungspunkt der beiden Module bei  $\nu_{rheo} = 11.45$  Hz. Für die beiden anderen Proben ergaben sich jeweils  $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$  für PI 70 und PI 80, sowie  $\nu_{rheo} = 7.98$  Hz (PI 70) und  $\nu_{rheo} = 8.24$  Hz (PI 80).

Im Hinblick darauf, daß bei diesen Temperaturen und Frequenzen bei variierenden Scheramplituden von  $0.2 \leq \gamma_0 \leq 1.6$  später die rheo-dielektrischen Messungen durchgeführt werden, wurden unter diesen Bedingungen rheologische Zeitsweeps durchgeführt und die Module betrachtet. Das Ergebnis dieses Tests ist für alle drei Proben (unter den jeweiligen Meßbedingungen) in Abbildung 10.2 gezeigt. Aus experimentellen Gründen konnte die Probe PI 80 nur bis zu einer Scheramplitude von  $\gamma_0 = 1.2$  vermessen werden. Bei höheren Scheramplituden begann die Probe auszufließen. Stellvertretend für die linearen rheologischen Messungen wird das Modul  $G''$  gezeigt. Alle drei Proben fallen in  $G''$  mit zunehmender Scheramplitude um etwa zwei Größenordnungen ab, sobald die Probe das nichtlineare Regime bei  $\gamma_0 \simeq 0.4$  erreicht.

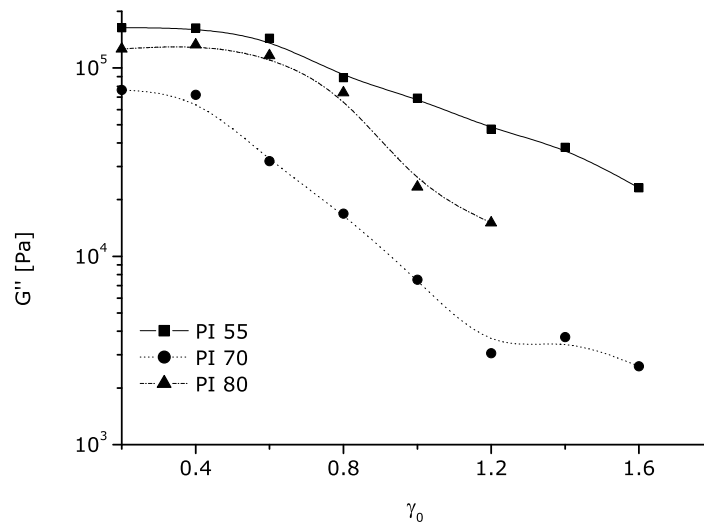


**Abbildung 10.1:** Masterkurve der Probe PI 55. Die Referenztemperatur ist  $10^{\circ}\text{C}$ . Der Kreuzungspunkt der beiden Module liegt bei 11.45 Hz.

Auffällig ist, daß sich PI 70 trotz des sehr ähnlichen Molekulargewichtes und Glaspunktes von den anderen beiden Proben unterscheidet und einen deutlich niedrigeren Wert in  $G''$  hat. Da es zur Etablierung der neuen Methode jedoch nötig ist, in ihren Eigenschaften zuverlässige Proben zu haben, wurde PI 70 nicht mituntersucht. In Abschnitt 10.4 wird diese Probe noch genauer diskutiert.

Um die Nichtlinearität der Probe quantitativ zu bestimmen, wird mittels FT-Rheologie die Intensität des dritten Obertons  $I_{3/1}$  in Abhängigkeit der Scheramplitude gemessen. Die Ergebnisse der Proben PI 55, PI 70 und PI 80 sind in Abbildung 10.3 gezeigt. Für diese Messung mußten abweichende Bedingungen gewählt werden ( $T = -5^{\circ}\text{C}$  für PI 55 und  $T = 20^{\circ}\text{C}$  für PI 70 und PI 80,  $\nu_{rheo} = 1.6$  Hz für PI 55 und PI 80,  $\nu_{rheo} = 1.6$  für PI 70), da die Reproduzierbarkeit der FT-rheologischen Ergebnisse für Frequenzen, die größer als 2 Hz sind, nicht mehr gewährleistet ist, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu klein wird und außerdem die Proben ausfließen oder Einschnüreffekte auftreten können. Damit sich die Proben jedoch trotzdem im gleichen Bereich in der Masterkurve befinden, wie sie es in den übrigen Messungen sind, muß die Temperatur entsprechend verändert werden.

Die Proben PI 55 und PI 80 zeigen aufgrund ihres ähnlichen Molekulargewichts auch ein ähnliches Verhalten bzgl. der Nichtlinearität. Ihr  $I_{3/1}$  steigt mit zunehmender Scheramplitude von ca. 0% linear an und erreicht bei einer Scheramplitude von  $\gamma_0 \simeq 0.6$  eine signifikante Nichtlinearität von 0.6%. PI 80 erreicht dabei etwas höhere Werte für  $I_{3/1}$  aufgrund der etwas größeren Kettenlänge. Unerwarteterweise weicht die Probe PI 70 von diesem Verhalten ab. Zwar steigt auch ihre Nichtlinearität mit zunehmender Scheramplitude an, erreicht jedoch



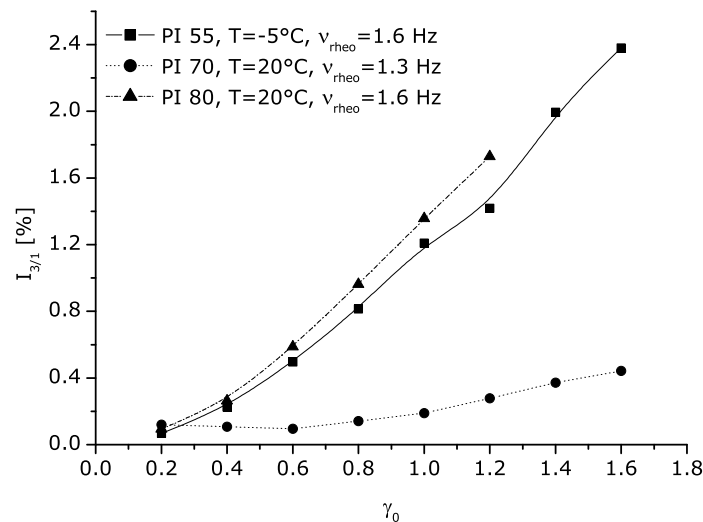
**Abbildung 10.2:** Das Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit der Scheramplitude  $\gamma_0$ . PI 55:  $T_{ref} = 10^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{rheo} = 11.45\text{ Hz}$ , PI 70:  $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{rheo} = 7.98\text{ Hz}$ , PI 80:  $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{rheo} = 8.24\text{ Hz}$ .

selbst bei einer Scheramplitude von  $\gamma_0 = 1.6$  nur ein  $I_{3/1}$  von etwa 0.4%. Anscheinend gibt es zwischen den speziell hergestellten Polyisoprenen und dem kommerziell erhältlichen strukturelle oder andere Unterschiede, die vor allem das mechanische nichtlineare Verhalten der Proben entscheidend beeinflusst. Eine Diskussion über mögliche Ursachen findet sich in Abschnitt 10.4.

Mit diesen Informationen über das mechanische Verhalten der Polyisoprene kann nun zu der dielektrischen Charakterisierung übergegangen werden, um schließlich die rheodielektrischen Messungen vorzubereiten.

## 10.2 Dielektrische Charakterisierung der Proben

Zur Überprüfung, ob mit den rheologisch herausgefundenen Parametern Temperatur und Scherfrequenz tatsächlich der Normal Mode im dielektrischen Spektrum gemessen wird, werden die beiden Proben zuerst rein dielektrisch (ohne gleichzeitige Verscherung) untersucht. Die resultierenden Normal-Mode-Peaks des Imaginärteils der dielektrischen Permittivität  $\epsilon''$  sind in Abbildung 10.4 dargestellt. Sie liegen in Übereinstimmung mit den rheologischen Ergebnissen im Bereich  $1\text{ Hz} \leq \nu_{diel} \leq 10\text{ Hz}$ . Das Maximum von PI 80 ist aufgrund des größeren Molekulargewichts ein wenig zu kleineren Frequenzen hin verschoben, da die Kettenbewegung langsamer abläuft. Aus dem Peakmaximum, das durch die Debye-Funktion gefittet



**Abbildung 10.3:** Die Nichtlinearität  $I_{3/1}$  in Abhängigkeit der Scheramplitude. Die Proben PI 55 und PI 80 erreichen das nichtlineare Regime bei  $\gamma_0 \simeq 0.6$ , während die Probe PI 70 auch bei hohen Scheramplituden eine geringe Nichtlinearität zeigt.

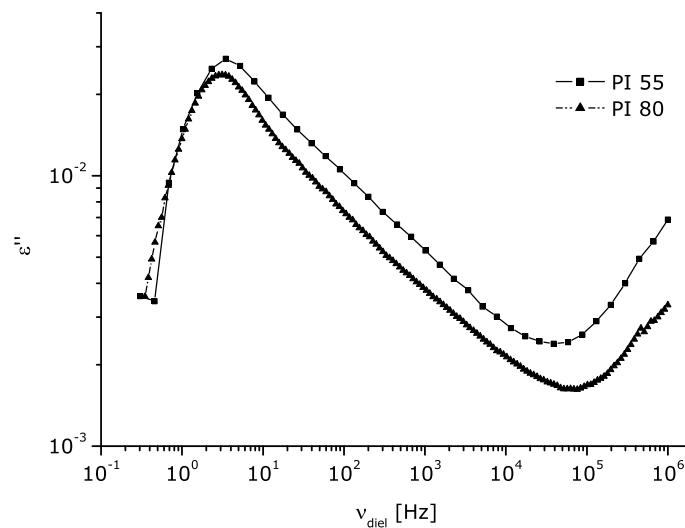
wird, wird mit  $\omega_{max} = 1/\tau$  [Kremer 03] die charakteristische Relaxationszeit  $\tau$  bestimmt. Für die beiden in Abbildung 10.4 gezeigten Proben ist  $\tau = 0.31\text{ s}$  (PI 55) und  $\tau = 0.33\text{ s}$  (PI 80).

Es ist zu beachten, daß die dielektrische Relaxationszeit nicht genau mit der mechanischen übereinstimmt, sondern vielmehr etwa eine Dekade kleiner ist. Der Grund dafür ist, daß bei den beiden Methoden unterschiedliche Mittelungen vorgenommen werden [Watanabe 99a]. Außerdem reagieren Deformations- und Feldfluktuationen unterschiedlich auf äußere Störungen.

Ein Beispiel für eine Anpassung an die Meßdaten wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

### 10.3 Ergebnisse der rheo-dielektrischen Messungen

Durch rheologische und dielektrische Messungen wurden die experimentellen Parameter, bei denen die rheo-dielektrische Methode angewandt werden soll, bestimmt. Im nächsten Schritt werden mechanische Verscherung und dielektrische Spektroskopie *in situ* durchgeführt.



**Abbildung 10.4:** Dielektrische Spektren der Proben PI 55 ( $T_{ref} = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu_{rheo} = 11.45\text{ Hz}$ ) und PI 80 ( $T_{ref} = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu_{rheo} = 8.24\text{ Hz}$ ). Beide Peakmaxima liegen im gewünschten Bereich von  $1\text{ Hz} \leq \nu_{diel} \leq 10\text{ Hz}$ .

### 10.3.1 Überlagerung von Frequenzen

Bevor die Scheramplituden- und die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Spektren getestet werden, muß untersucht werden, ob und gegebenenfalls wie stark sich die mechanische und die dielektrische Frequenz gegenseitig beeinflussen. Damit soll auch gezeigt werden, wie groß der Einfluß der Phasenverschiebung der beiden Frequenzen auf die rheo-dielektrischen Daten sind. Da es im Rahmen des verwendeten Versuchsaufbaus nicht möglich ist, die mechanische und die dielektrische Frequenz zu synchronisieren, kann davon ausgegangen werden, daß in sämtlichen Messungen unterschiedliche Phasenverschiebungen vorhanden sind. Um sich diesem Problem zu nähern, werden rheologische und dielektrische Zeitsweeps aufgenommen. Das heißt, während das Rheometer die Probe bei konstanter Frequenz und Scheramplitude verschert, mißt der ALPHA-Analyzer simultan bei einer einzigen Frequenz. Dieses Experiment wird jeweils 1800 s bei verschiedenen Scheramplituden durchgeführt. Die Frequenzen  $\nu_{rheo}$  und  $\nu_{diel}$  werden gleich gewählt.

In einem dielektrischen Frequenzsweep muß es nicht unbedingt dazu kommen, daß ein Punkt bei der exakt gleichen mechanischen und dielektrischen Frequenz gemessen wird, da die dielektrische Frequenz kontinuierlich verändert wird, und die Meßpunkte nur in bestimmten Abständen aufgenommen werden. Kommt es allerdings zu einem Meßpunkt, bei dem die beiden Frequenzen gleich sind, addieren sich ihre Amplituden und führen somit zu höheren Werten von  $\epsilon''$ . Dieses Phänomen ist andeutungsweise in Abbildung 10.7 zu sehen. In den Normal Moden unter einer Verscherung von  $\gamma_0 = 1.2, 1.4$  und  $1.6$  sieht man, daß sich der Punkt bei der

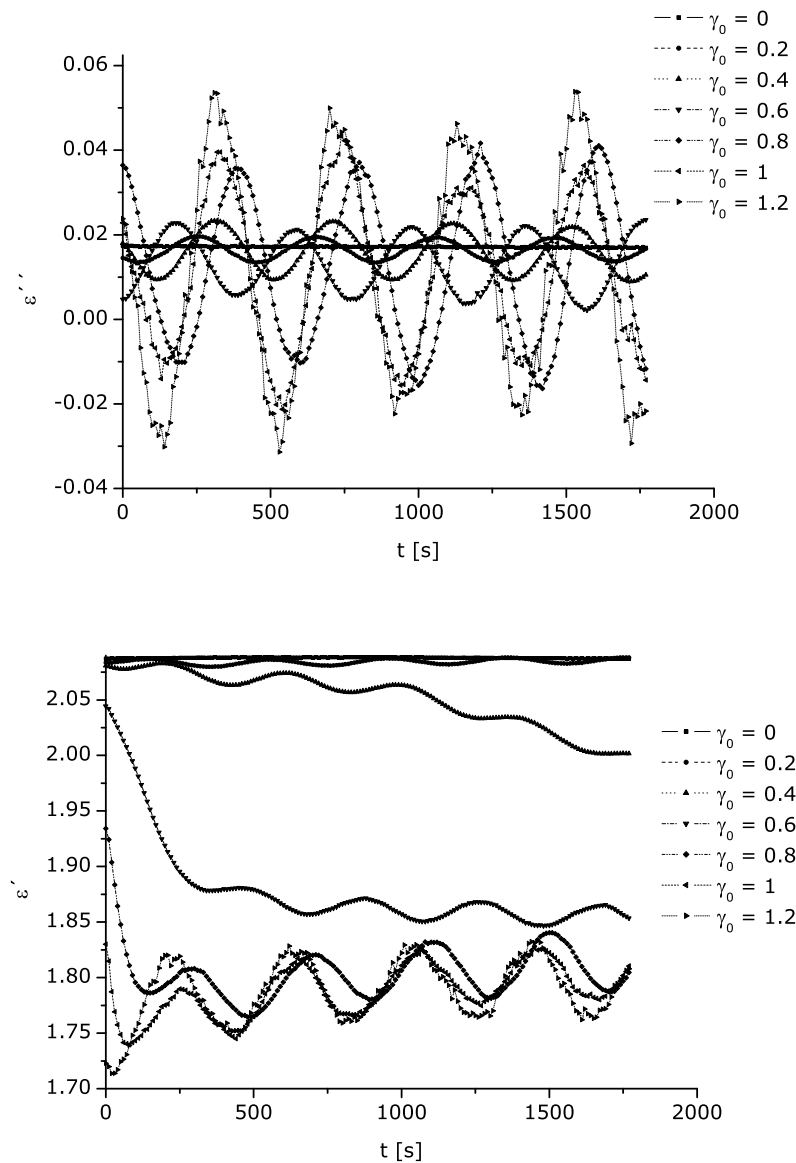
Frequenz 11.45 Hz nach oben verschiebt. Bei den restlichen Normal Mode-Kurven treffen die Frequenzen nicht exakt aufeinander, so daß der Meßpunkt bei 11.45 Hz unverändert bleibt.

Nun sollen die dielektrische und mechanische Frequenz gleich gewählt werden, um ihr Zusammenwirken zu überprüfen. Idealerweise wird dafür die Frequenz gewählt, die der mechanischen längsten Relaxationszeit entspricht. Stellvertretend für alle Proben werden hier die Ergebnisse von PI 70 gezeigt, die die gleichen Trends zeigen wie diejenigen von PI 55 und PI 80. Die Messungen werden bei 25°C durchgeführt, die Frequenzen  $\nu_{rheo}$  und  $\nu_{diel}$  betragen jeweils 7.98 Hz. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.5 gezeigt. Es ist sinnvoll, sowohl  $\epsilon''$  als auch  $\epsilon'$  zu diskutieren.

Wie zu erwarten war, haben sowohl der Imaginärteil der Permittivität  $\epsilon''$  als auch der Realteil  $\epsilon'$  für die Zeitsweeps ohne Scherung konstante Werte. Dieser ist für  $\epsilon''$  ungefähr 0.08, für  $\epsilon'$  etwa 2.1. Wird die Probe während der Datenaufnahme nun verschert, fangen  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  an zu oszillieren. Dabei oszilliert  $\epsilon''$  um den Wert 0.08, während bei  $\epsilon'$  die Oszillation mit einem Abfallen der Werte von etwa 2.1 auf 1.8 einhergeht. Die Amplituden werden dabei mit zunehmender Scheramplitude größer. Der größte Amplitudenunterschied ist bei den  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  zu sehen, die mit  $\gamma_0 = 0.6$  und  $\gamma_0 = 0.8$  gemessen wurden. Danach werden die Unterschiede zwischen den Amplituden wieder kleiner. Bei  $\epsilon'$  ist zudem bei diesen Scheramplituden der Abfall des Wertes am größten.

Weder das Rheometer noch der ALPHA-Analyzer arbeiten so genau, daß sich ihre Frequenzen exakt gleichen. Es ist durchaus möglich, daß sich die dielektrische und die mechanische Frequenz einige Stellen hinter dem Komma unterscheiden. Dieser minimale Unterschied reicht jedoch aus, um bei Interferenz der Frequenzen zu einer Schwebung zu führen [Tipler 94]. Gemäß den Additionstheoremen resultiert aus zwei Schwingungen mit unterschiedlicher Frequenz eine neue Schwingung, deren Amplitude mit  $\frac{1}{2}\Delta\nu$  oszilliert und deren Schwebungsfrequenz gleich dem Frequenzunterschied der beiden ursprünglichen Schwingungen ist. Die Maxima der Schwebung treten auf, wenn beide ursprünglichen Schwingungen exakt aufeinanderliegen. Bei einem Phasenunterschied von 180° der beiden Schwingungen löschen sie sich gegenseitig aus (siehe Abbildung 10.6). In Abbildung 10.5 ist die Periodendauer  $T$  der oszillierenden  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  etwa 500 s. Das bedeutet, die Schwebungsfrequenz und damit der Frequenzunterschied zwischen mechanischer und dielektrischer Schwingung beträgt  $\Delta\nu = 0.002$  Hz.

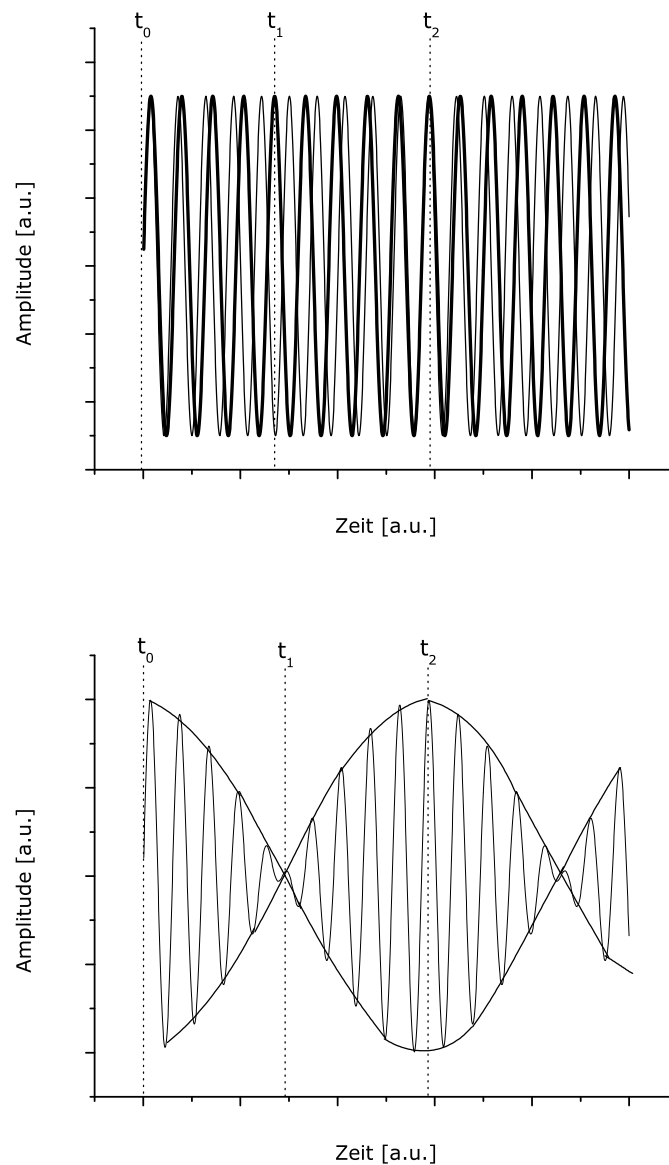
Bemerkenswerterweise haben die gemessenen  $\epsilon''$  auch negative Werte. Unter „normalen“ Umständen wäre das gemäß des zweiten Gesetzes der Thermodynamik nicht erlaubt, weil die Interpretation dieser Werte bedeuten würde, daß Energie gewonnen wird. In diesem Fall jedoch muß man die Überlagerung der Frequenzen bedenken. Die dielektrische Spektroskopie nimmt zeitabhängige Fluktuationen der elektrischen Polarisation  $P(t)$  auf. Diese werden durch die Anordnung der Dipole beeinflusst [Watanabe 01]. Die Dipole werden in der Rheo-Dielektrik jedoch mechanisch oszillatorisch bewegt. Das bedeutet, es vermischen sich zwei Fluktuationen, und die Summe daraus führt zu neuen, auch ins Negative oszillierenden



**Abbildung 10.5:** Rheo-dielektrische Zeitsweeps von PI 70. Die Frequenzen  $\nu_{rheo}$  und  $\nu_{diel}$  sind 7.98 Hz, die Scheramplituden wurden von  $\gamma_0 = 0$  auf  $\gamma_0 = 1.2$  erhöht. Oben ist der Imaginärteil der Permittivität  $\varepsilon''$  zu sehen, unten der Realteil  $\varepsilon'$ .

Werten der Permittivität. Daraus wird klar, daß keine Energie gewonnen wird, sondern vielmehr ein Energietransfer von den mechanischen zu den Dipol-Fluktuationen stattfindet. Mit anderen Worten, wird mechanische in elektrische Energie umgewandelt. Das erkennt man auch daran, daß die Phasen der in Abbildung 10.9 gezeigten Kurven nie gleich sind. Je nachdem, bei welcher mechanischen Auslenkung die dielektrische Datenaufnahme einsetzt, fängt





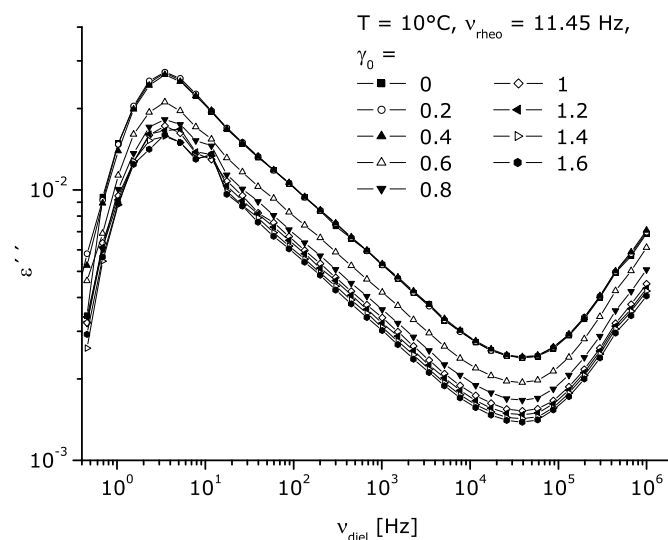
**Abbildung 10.6:** Oben: Zwei übereinanderliegende Schwingungen, die anfangs phasengleich sind ( $t_0$ ), sich gegenseitig auslöschen ( $t_1$ ) und schließlich die maximale Amplitude erzeugen ( $t_2$ ). Unten: Die resultierende Schwebung, die aus den beiden Schwingungen entsteht.

die Permittivität an zu oszillieren. Das führt zu unterschiedlichen und auch bezüglich der Phase nicht reproduzierbaren Kurven, da es im Moment experimentell noch nicht möglich ist, die Scherung und die dielektrische Messung extrem genau bezüglich der Anregungsfrequenz und der Phase zu korrelieren. Könnte man die beiden Messungen relativ zueinander triggern, wäre der Phasenunterschied genau bestimmbar.

Man sieht also in diesem Experiment, daß sich die Frequenzen der mechanischen, oszillierenden Scherung und die der dielektrischen Abtastung gegenseitig beeinflussen und zu veränderten Dipolfluktuationen führen. Diese werden zweifach angeregt, durch die Verscherung und die Wechselfspannung, was in Zeitsweeps in Form von oszillierenden Werten der dielektrischen Permittivität  $\epsilon^*$  sichtbar wird.

### 10.3.2 Normal Mode unter mechanischer Deformation

Bei den aus den rheologischen Tests herausgefundenen Temperaturen und Frequenzen und den Scheramplituden von  $0.2 \leq \gamma_0 \leq 1.6$  (bzw. 1.2 für PI 80) werden die Polymere verschert, während gleichzeitig ein dielektrisches Spektrum aufgenommen wird. Nachdem man in Abbildung 10.4 die ungestörten Normal Modes sehen konnte, wird in Abbildung 10.7 der Normal Mode Peak ohne und mit Verscherung der Probe PI 55 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, daß die  $\epsilon''$ -Werte mit zunehmender Scheramplitude absinken. Die Peakform und die Frequenz, bei der der Peak sein Maximum hat, bleiben von der mechanischen Störung in erster Näherung jedoch unberührt (eine detaillierte Untersuchung erfolgt später). Die Proben PI 70 und PI 80 zeigen unter Verscherung ähnliches Verhalten und die gleichen Trends. Daher werden diese Spektren hier nicht abgebildet (siehe Anhang C.3 und C.4).



**Abbildung 10.7:** Dielektrische Spektren der Probe PI 55 unter Verscherung. Mit zunehmender Scheramplitude ist ein Absinken von  $\epsilon''$  zu sehen.

Um sicher zu gehen, daß dieses Phänomen der absinkenden  $\epsilon''$ -Peaks kein Artefakt ist, wird ein Test mit einer Polyisopren-Probe gemacht, die ein niedrigeres Molekulargewicht

( $M_w = 21$  kg/mol) hat als die Proben PI 50, PI 70 und PI 80. Diese wird bei  $25^\circ\text{C}$  mit einem  $\gamma_0 = 1$  und Frequenzen von 0 Hz bis 20 Hz verschert und gleichzeitig ein dielektrisches Spektrum aufgenommen. Bei dieser Temperatur ist die Relaxationszeit der Probe in der Größenordnung von etwa 0.001 s (entnommen aus der Normal Mode Messung dieser Probe). Das bedeutet, daß man durch die mechanische Frequenz den Normal Mode, der bei etwa 610 Hz sein Maximum hat, nicht beeinflussen kann. Ein Absinken der  $\epsilon''$ -Peaks wurde nicht beobachtet. Hätte man eine Veränderung der Spektren beobachtet, wäre das ein Anzeichen für ein Artefakt gewesen. Diese Möglichkeit konnte jedoch ausgeschlossen werden, da die dielektrischen Spektren der niedermolekularen Probe unter Scherung unverändert blieben.

In diesem Abschnitt werden nur die beiden Proben PI 55 und PI 80 diskutiert. Die in der nichtlinearen, rheologischen Antwort abweichende Probe PI 70 wird im nächsten Abschnitt besprochen.

Sämtliche dielektrische Spektren werden mit der im Kapitel 8.2 erläuterten Anpassungsprozedur gefittet. Die so erhaltenen Parameter  $\tau$  und  $\beta$  sind in Tabelle 10.1 aufgeführt. Im Rahmen der Meßfehler ist der Asymmetrie-Parameter  $\beta$  für beide Proben und bei allen Scheramplituden, auch in dem Spektrum ohne mechanische Störung, konstant bei einem Wert von etwa 0.26. Auch die charakteristische Relaxationszeit  $\tau$  ist offenbar Scheramplituden-unabhängig. In der Probe PI 55 gibt es eine Zunahme von etwa 15% in  $\tau$  in den Spektren mit  $\gamma_0 = 0$  und  $\gamma_0 = 1.6$ , was aber noch im Bereich der Meßfehler liegt. Die Probe PI 80 hingegen hat ein unverändertes  $\tau$  bei den Scheramplituden, die experimentell zugänglich waren.

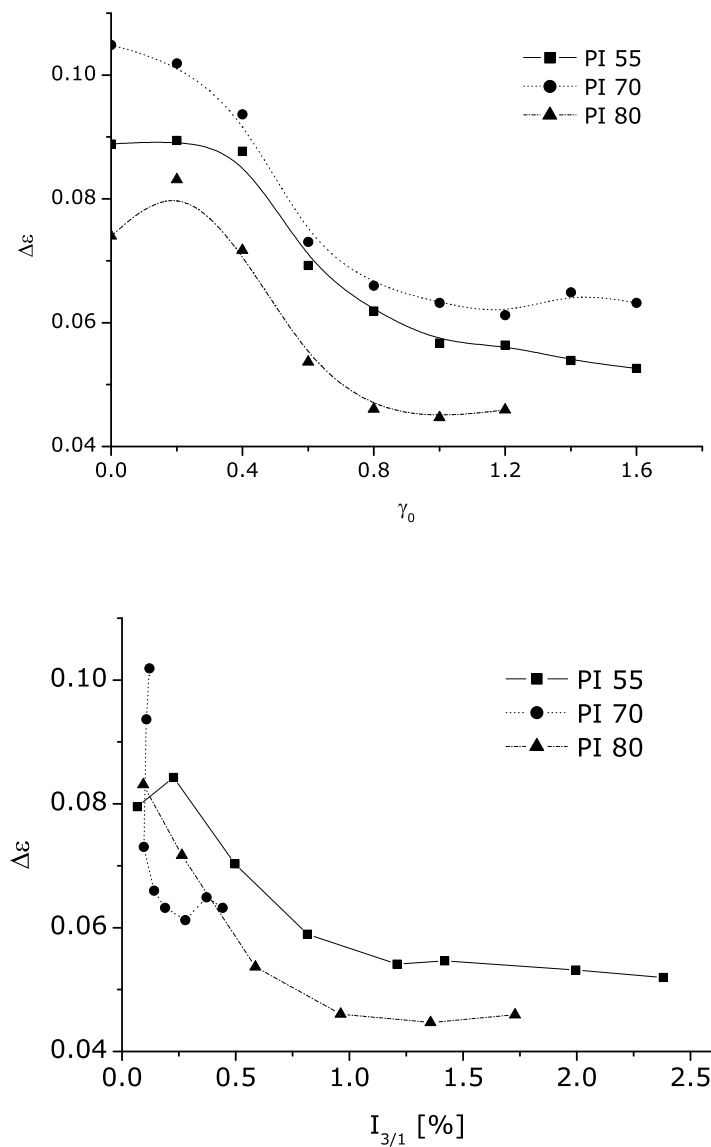
$\gamma_0$	PI 55		PI 80	
	$\beta$	$\tau$ [s]	$\beta$	$\tau$ [s]
0	0.26	0.31	0.27	0.33
0.2	0.26	0.31	0.27	0.33
0.4	0.26	0.30	0.26	0.33
0.6	0.26	0.30	0.22	0.33
0.8	0.23	0.32	0.26	0.34
1.0	0.25	0.32	0.27	0.33
1.2	0.24	0.31	0.26	0.34
1.4	0.25	0.35	-	-
1.6	0.25	0.37	-	-
Abgeschätzter Fehler	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$

**Tabelle 10.1:** Die Fit-Parameter  $\tau$  und  $\beta$  für PI 55 ( $T=10^\circ\text{C}$ ) und PI 80 ( $T=25^\circ\text{C}$ ) ohne und unter Verscherung.

Das bedeutet, daß das LAOS-Experiment die Relaxationszeit und die Form im dielektrischen Spektrum nicht wesentlich beeinflussen kann. Die genaue Fit-Analyse bestätigt, was schon in den Meßdaten in einer ersten Analyse zu sehen war: das Peakmaximum verschiebt

sich weder nach höheren noch niedrigeren Frequenzen, die Form des Spektrums bleibt unverändert.

Im Gegensatz dazu zeigt die dielektrische Stärke,  $\Delta\varepsilon$  eine deutliche Änderung, wenn die Probe mechanisch gestört wird. Ihre Abhängigkeit von der Scheramplitude bei oszillatorischer Scherung ist in Abbildung 10.8 zu sehen.



**Abbildung 10.8:** Die dielektrische Stärke  $\Delta\varepsilon$  in Abhängigkeit der Scheramplitude  $\gamma_0$ . Sie nimmt sowohl mit wachsender Scheramplitude (oben) als auch mit größer werdender Nichtlinearität  $I_{3/1}$  (unten) ab.

Es wird ein signifikanter Unterschied in  $\Delta\epsilon$  deutlich, das mit zunehmendem  $\gamma_0$  um ca. 40% abnimmt. Die Abnahme beginnt bei  $\gamma_0 = 0.4$  und endet bei  $\gamma_0 = 0.8$ , wo  $\Delta\epsilon$  einen Plateauwert annimmt. Der Abfall um 40% ist um den Faktor 4 größer als in früheren Arbeiten für lineares Polyisopren in Lösung unter stationärer Scherung beobachtet wurde [Watanabe 02]. In jener Arbeit handelte es sich um 15 Gew%-ige Lösungen von Polyisoprenen ( $M_w = 1190$  kg/mol) in einem Butadien-Oligomer. Es ist zwar schwierig, ein oszillatorisches mit einem stationären Experiment zu vergleichen an Proben, die sich in ihrem Molekulargewicht um den Faktor 10 unterscheiden. Trotzdem kann man den Trend erkennen, daß Lösungen, die wesentlich schneller als Schmelzen relaxieren, unter Verscherung eine deutlich geringere Veränderung von  $\Delta\epsilon$  hervorrufen. Eine Veränderung der charakteristischen Relaxationszeit  $\tau$  wurde auch in den Lösungen nicht beobachtet.

Die Abhängigkeit von  $\Delta\epsilon$  von der Nichtlinearität  $I_{3/1}$  (Abbildung 10.8, unten) zeigt einen sehr ähnlichen Trend wie in Abhängigkeit von der Scheramplitude. Bis zu einer Nichtlinearität von 1% fällt die dielektrische Stärke  $\Delta\epsilon$  stark ab, danach erreicht sie einen Plateauwert.

### 10.3.3 Rheo-Dielektrik an einer kommerziellen Probe

In Abbildung 10.2 wurde beobachtet, daß sich die kommerzielle Probe PI 70 etwas anders verhält als die beiden anderen Proben, obwohl sie sich im Molekulargewicht kaum unterscheidet. Mißt man PI 70 FT-rheologisch und untersucht sie auf ihre Nichtlinearität hin (Abbildung 10.3), so stellt man noch einen viel größeren Unterschied fest. Während die Intensität des dritten Obertons  $I_{3/1}$  von PI 55 und PI 80 von ca. 0% auf über 1.6% bei größer werdender Scheramplitude (vgl. Abbildung 10.3) anwächst, erreicht PI 70 unter gleichen Bedingungen nicht einmal eine signifikante Nichtlinearität. Sein  $I_{3/1}$  kann einen Wert von 0.4% nicht überschreiten.

Das bedeutet, daß sich diese Probe von den anderen beiden unterscheiden muß, da sie rheologisch und FT-rheologisch eine andere Antwort auf die Störung zeigt. Obwohl es sich bei allen drei Proben um 1,4-*cis*-Polyisopren handelt, können sie dennoch Unterschiede haben, die nicht sofort erkennbar sind. Zum einen betrifft das die Mikrostruktur. Bei der Synthese entstehen außer 1,4-*cis*-Isomere auch 1,4-*trans*-, 1,2- oder 3,4-Isomere. Der jeweilige Anteil kann mit NMR-Spektroskopie abgeschätzt werden. In Tabelle 9.1 sind diese Ergebnisse aufgeführt. Es ist jedoch nur ein kleiner Unterschied zwischen der kommerziellen Probe und den speziell synthetisierten festzustellen. Letztere haben einen um wenige Prozent höheren *cis*-Anteil. Es ist jedoch möglich, daß die Abfolge der Sequenzen große Unterschiede aufweist. Auch wenn alle Proben einen ähnlich hohen Anteil an 1,4-*cis*-Isomeren haben, kann man nicht abschätzen, ob diese statistisch über die gesamte Kettenlänge verteilt sind, oder sich nur in einem Kettenabschnitt befinden. Was in der NMR-Spektroskopie außerdem nicht sichtbar wird, sind eventuell geringe Anteile an quervernetzten oder verzweigten Polyisopren-Ketten. Diese würden sich allerdings in der Rheologie bemerkbar machen in Form von stark verbreiterten Plateauzonen, was in den untersuchten Proben nicht festgestellt werden konnte.

Die kommerzielle Probe enthält einen geringen Anteil an Stabilisator (0.1% BHT, Butylhydroxyltoluol). Bei den eigens für dieses Projekt hergestellten Proben wurde auf die Zugabe von Additiven verzichtet, da die Messungen in Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden und eine Zersetzung der Proben nicht beobachtet wurde (auch nicht nach mehrstündigen Messungen bei Temperaturen von 10°C und 25°C). Ein solcher Zusatz kann eine Antwort auf mechanische Störung jedoch beeinflussen und auch zu den unterschiedlichen Resultaten führen.

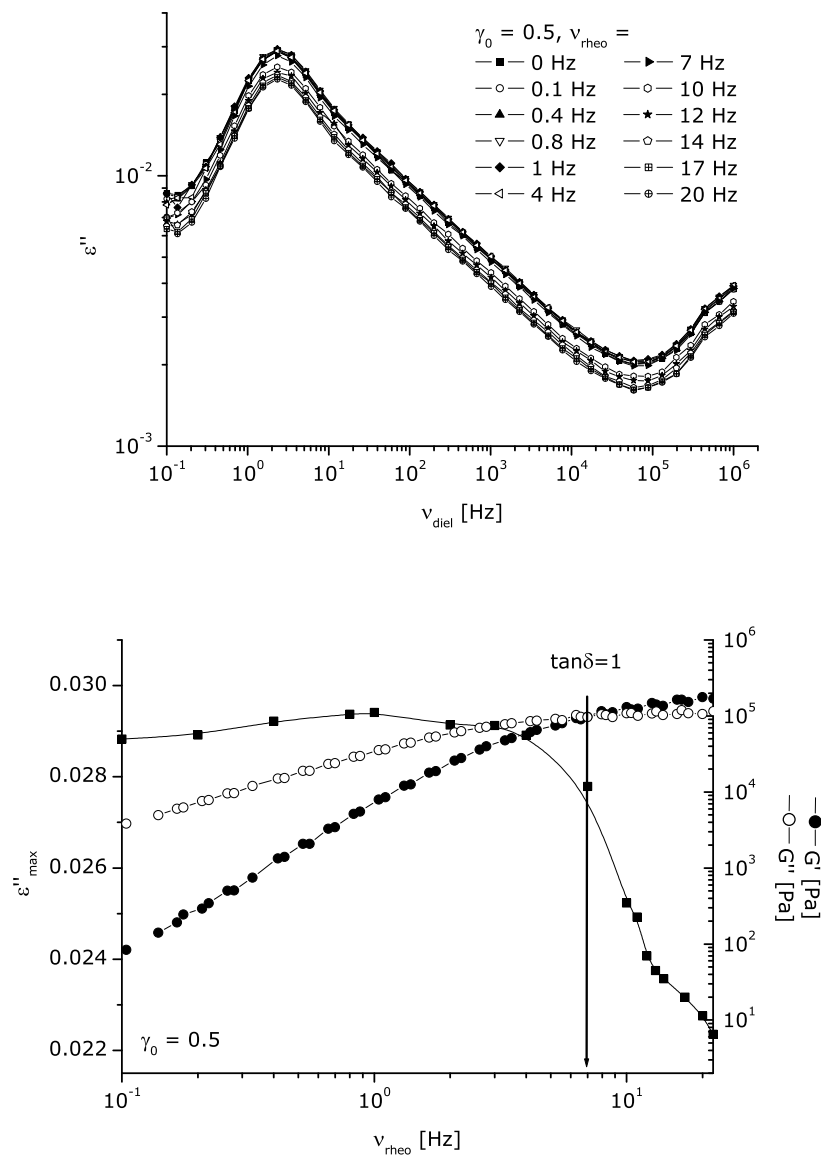
Die Probe PI 70 zeigte in der Dielektrik und in der Rheo-Dielektrik die gleichen Trends wie die beiden anderen Proben. Der Normal Mode in  $\varepsilon''$  von PI 70 hat eine ähnliche Position und Form wie PI 55 und PI 80. Die gleichzeitige Verscherung führt zu einem  $\beta$ -Parameter von im Mittel 0.25 für alle Scheramplituden. Die Relaxationszeit  $\tau$  ist ebenfalls konstant während der Experimente, hat mit einem Durchschnittswert von 0.48 s (bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ) jedoch eine etwas langsamere Kettenbewegung als die Proben PI 55 und PI 80 mit  $\tau \simeq 0.33$  s (vergleiche Tabelle 10.1). Das ist konsistent mit den FT-rheologisch unterschiedlichen Ergebnissen von PI 70.

Die dielektrische Stärke dieser Probe zeigt ebenso das gleiche Verhalten wie die beiden anderen Proben (siehe Abbildung 10.8 oben). Ihr  $\Delta\varepsilon$  hat einen geringfügig höheren Wert, aber die gleichen Trends bzgl. Abfall und Plateau-Wert. Das heißt natürlich, daß hier die Nichtlinearität der Probe eine andere Rolle spielt, als bei den anderen beiden Proben (vgl. Abbildung 10.8 unten). In der Probe PI 70 führt schon ein geringer Anstieg der Nichtlinearität zu einem starken Abfall von  $\Delta\varepsilon$ . Daher sollte hier davon abgesehen werden, beide Effekte, Nichtlinearität der Probe und dielektrisches Verhalten unter Verscherung, in direktem Zusammenhang zu stellen.

Da PI 70 offensichtlich in der Rheo-Dielektrik mit den anderen Proben vergleichbar ist, wurde mit ihr ein weiterer Versuch durchgeführt. Anstatt die Scheramplitude zu variieren, wurde sie konstant bei  $\gamma_0 = 0.5$  gehalten und dabei die Frequenz in kleinen Schritten von  $\nu_{rheo} = 0$  Hz bis  $\nu_{rheo} = 20$  Hz erhöht. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.9 zu sehen. Offenbar haben die Polymerketten bei kleinen Frequenzen noch genug Zeit zu relaxieren, so daß die dielektrischen Spektren unverändert bleiben. Ab einer bestimmten Frequenz, die in Übereinstimmung mit der rheologischen längsten Relaxationszeit ist (siehe Pfeil in Abbildung 10.9, unten) können die Ketten jedoch nicht mehr ihre ursprüngliche Orientierung zurückgewinnen, womit die Dielektrik ein verändertes Spektrum mißt. Je höher die Frequenz, desto ausgeprägter ist dieses Verhalten.

## 10.4 Diskussion der Ergebnisse

Die kombinierte Messung von Rheologie und dielektrischer Spektroskopie konnte zum ersten Mal in einem Stockmayer A Polymer unter oszillierender Scherung und an Polymerschmelzen durchgeführt werden. Sowohl bei Erhöhung der Scheramplitude (bei konstanter mechanischer



**Abbildung 10.9:** Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Spektren unter mechanischer Verscherung. Bei einer konstanten Scheramplitude von  $\gamma_0 = 0.5$  und mechanischen Frequenzen von 0 Hz bis 20 Hz, verliert das Peakmaximum in  $\epsilon''$  an Höhe. Die Frequenz, bei der der Abfall beginnt, korreliert mit der rheologischen längsten Relaxationszeit, bzw. dem  $\tan \delta = 1$  (unten, Pfeil). Die Temperatur während der Messung betrug  $25^\circ\text{C}$ .

Frequenz) als auch bei Erhöhung der mechanischen Frequenz (bei konstanter Scheramplitude) wird das dielektrische Spektrum durch diese Störung beeinflusst. In beiden Fällen ist der einzig sichtbare Effekt eine Verringerung der Fläche unter dem  $\epsilon''$ -Peak. Das entspricht einer Abnahme der dielektrischen Stärke  $\Delta\epsilon$ , die durch den Fit der Daten mit einer Debye- und

Cole/Davidson-Funktion erhalten wird.

Zur Diskussion und Interpretation dieses Phänomens ist es sinnvoll, sich die experimentelle Situation nochmal vor Augen zu führen: Die Probe wird in der x-y-Ebene verschert, während die dielektrische Antwort nur in der z-Richtung aufgenommen wird. Das bedeutet, daß nur die z-Komponente der Dipole, also die Komponenten parallel zum angelegten Feld  $E_z$ , zur Polarisation beiträgt.

#### 10.4.1 Statisches Bild

In dem ungestörten Polymer liegen zwei verschiedene Verteilungen vor. Zum einen sind die Ketten derart angeordnet, daß jede die Form eines ellipsoiden Balls hat („Gaußsches Knäuel“, [Strobl 96]). Diese Knäuel sind andererseits in sämtliche Richtungen ausgerichtet, was wiederum die Verteilung der Dipole beschreibt, die aufgrund der Typ-A Natur der Probe der Verteilung der End-zu-End Vektoren entspricht. Diese sind in einem ungestörten System völlig gleichverteilt, die Dipole sind kugelförmig angeordnet. Es ist zu beachten, daß dies natürlich nur für die Verteilung der End-zu-End-Vektoren gilt. Die Konformation von Kettensegmenten entspricht keinesfalls einer kugelförmigen Anordnung, siehe z. B. [Everaers 04].

Wird nun die Probe verschert, orientieren sich die Ellipsoide in x-y-Richtung, womit die Verteilung der End-zu-End-Vektoren anisotrop wird. Die Polarisierung in z-Richtung nimmt dementsprechend ab. Dieses statische Bild konnte durch Computersimulationen bereits bestätigt werden [Svaneborg 04].

Ohne genaue Berechnungen durchzuführen, kann die Orientierungspolarisation in den Ketten abgeschätzt werden und eine Korrelation zu den experimentellen Ergebnissen gezogen werden.

Ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$  hat in einem elektrischem Feld  $E$  die potentielle Energie  $U = -\mu E = -\mu E \cos \vartheta$ , wobei  $\vartheta$  den von  $\mu$  und  $E$  eingeschlossenen Winkel bezeichnet. Da  $E$  in z-Richtung zeigt, gibt  $\vartheta$  die Neigung von  $\mu$  gegen die z-Achse an.

Das statistische Gewicht eines Zustandes der Energie  $U_j$ , der mit der Wahrscheinlichkeit  $p_j$  auftritt, ist durch den Boltzmannfaktor  $\exp\left\{\frac{-U_j}{kT}\right\} = \exp\left\{\frac{\mu E \cos \vartheta_j}{kT}\right\}$  gegeben:

$$\frac{p_j \exp\left\{-\frac{U_j}{kT}\right\}}{\sum_i p_i \exp\left\{-\frac{U_i}{kT}\right\}} = \frac{p_j \exp\left\{-\frac{\mu E \cos \vartheta_j}{kT}\right\}}{\sum_i p_i \exp\left\{-\frac{\mu E \cos \vartheta_i}{kT}\right\}} \quad (10.1)$$

In diesen geht nur die z-Komponente  $\mu_z = \mu \cos \vartheta$  des Dipolmoments ein. Die Mittelwerte  $\langle \mu_x \rangle$  und  $\langle \mu_y \rangle$  verschwinden deshalb aus Symmetriegründen. Der Mittelwert  $\langle \mu_z \rangle$  ist die auf ein einzelnes Molekül bezogene Orientierungspolarisation. Ist die Verteilung von  $\mu$  vor Anlegen des  $E$ -Feldes isotrop, so ist  $\langle \mu_z \rangle$  gegeben durch [Hentschel 78, Hentschel 81, Schmidt-Rohr 94]:



$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu \cos \vartheta \exp \left\{ \frac{\mu E \cos \vartheta}{kT} \right\} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp \left\{ \frac{\mu E \cos \vartheta}{kT} \right\} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}. \quad (10.2)$$

$\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  ist das durch Kugelkoordinaten ausgedrückte Flächenintegral der Kugeloberfläche. Die  $\varphi$ -Integration ergibt jeweils einen Faktor  $2\pi$ . Die verbleibenden Integrale über  $\vartheta$  werden durch die Substitution  $x = \cos \vartheta$  umgeformt:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\int_{-1}^1 x \exp \{ \lambda x \} dx}{\int_{-1}^1 \exp \{ \lambda x \} dx}. \quad (10.3)$$

mit  $\lambda = \frac{\mu E}{kT}$  ( $\lambda$  drückt somit die Energie des Dipolmoments im Feld im Vergleich zur Teilchenenergie aus). Zähler und Nenner werden getrennt ausgewertet. Dazu wird  $\exp \{ \lambda x \}$  nach Potenzen von  $\lambda$  entwickelt. Abgebrochen wird nach dem ersten Term, der zu einem nicht-verschwindenden Integral führt, d. h. nach dem linearen Term im Zähler und nach dem konstanten im Nenner. Damit ergibt sich

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\lambda}{3} = \frac{\mu^2 E}{3kT}, \quad (10.4)$$

was einem sehr geringen Anteil an Dipolen in z-Richtung entspricht.

Ist die Verteilung der Dipole anisotrop, so muß Gleichung 10.3 durch einen  $\vartheta$ -abhängigen Faktor  $P(\cos \vartheta)$  modifiziert werden (die Kugelkoordinaten werden so gewählt, daß der Winkel zum angelegten Feld unabhängig von  $\varphi$  ist). Es bietet sich an,  $P(x)$  durch geradzahlige Legendre-Polynome auszudrücken:

$$P(x) = 1 + 5\langle P_2 \rangle P_2(x) + 9\langle P_4 \rangle P_4(x) + \dots \quad (10.5)$$

Damit ergibt sich:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\int_{-1}^1 x P(x) \exp \{ \lambda x \} dx}{\int_{-1}^1 P(x) \exp \{ \lambda x \} dx} = \mu \frac{\frac{d}{d\lambda} f(\lambda)}{f(\lambda)} \quad (10.6)$$

mit

$$f(\lambda) = \int_{-1}^1 P(x) \exp \{ \lambda x \} dx. \quad (10.7)$$

Zähler und Nenner hängen jeweils nur von  $\lambda$  ab, welches viel kleiner als 1 ist. Deshalb bietet es sich an, sowohl Zähler als auch Nenner an der Stelle  $\lambda = 0$  nach Potenzen von  $\lambda$  zu entwickeln.

$$f(\lambda) = f(0) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{f^{(i)}(0) \lambda^i}{i!} \quad (10.8)$$

wobei  $f^{(i)}$  die  $i$ -te Ableitung nach  $\lambda$  bezeichnet. Aus Symmetriegründen verschwindet  $f^{(i)}(0)$  für ungeradzahliges  $i$ . Für  $f(0)$  und  $f^{(2)}(0)$  folgert man aus Gleichung 10.7 (jede Ableitung nach  $\lambda$  erzeugt dort einen Faktor  $\lambda$  im Integranden):

$$f(0) = \int_{-1}^1 P(x) dx \quad (10.9)$$

$$f^{(2)}(0) = \int_{-1}^1 x^2 P(x) dx \quad (10.10)$$

Zum Auswerten dieser Integrale werden die Orthogonalitätsrelationen

$$\int_{-1}^1 P_k P_l dx = \frac{2}{2k+1} \delta_{kl} \quad (10.11)$$

der Legendre-Polynome verwendet. Wegen  $P_0 = 1$  und  $x^2 = \frac{1}{3}P_0 + \frac{2}{3}P_2$  erhält man mit Gleichung 10.5

$$f(0) = 2 \quad (10.12)$$

$$f^{(2)}(0) = \frac{1}{3} + \frac{4}{3} \langle P_2 \rangle. \quad (10.13)$$

Die ersten nicht-verschwindenden Terme von  $f(\lambda)$  sind demnach

$$f(\lambda) = 2 + \frac{1 + 2\langle P_2 \rangle}{3} \lambda^2 + \dots \quad (10.14)$$

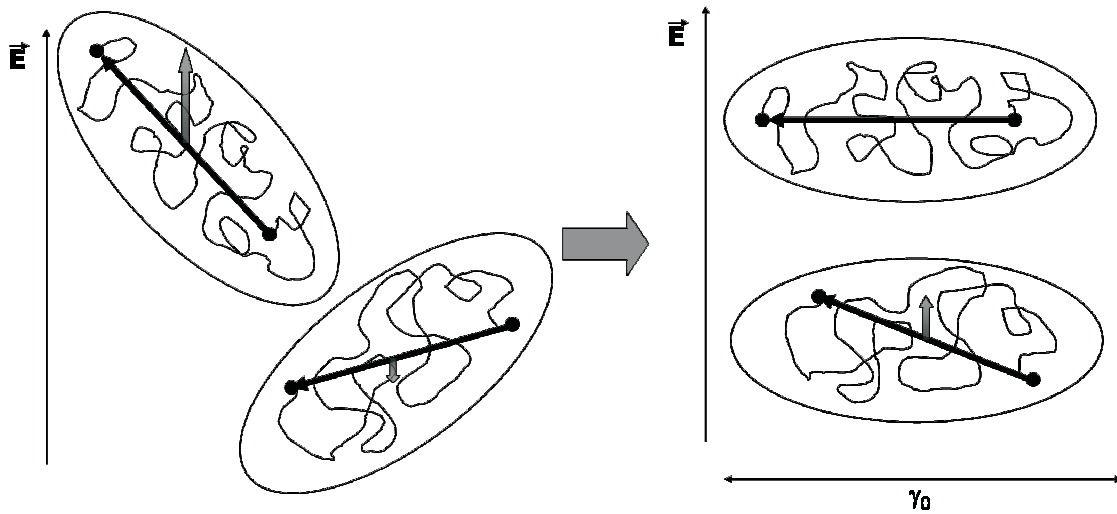
Gemäß Gleichung 10.6 ist  $\langle \mu_z \rangle$  in linearer Näherung gegeben durch

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{1 + 2\langle P_2 \rangle}{3} \lambda \quad (10.15)$$

mit dem zweiten Moment der Verteilung  $\langle P_2 \rangle$  und dem statischen Dipolmoment  $\mu$ . Es ist ein wichtiges Ergebnis, daß nur das zweite Moment in die Orientierungspolarisation eingeht, höhere Momente spielen in dieser Näherung keine Rolle. Gleichung 10.15 beschreibt die intrinsische Orientierungsverteilung des End-zu-End-Vektors im Polymer. Hätte  $\langle P_2 \rangle$  einen Wert von  $-\frac{1}{2}$ , würden alle Dipolmomente in der x-y-Ebene liegen und  $\Delta\epsilon$  auf 0 abfallen. Daß im Experiment die dielektrische Stärke  $\Delta\epsilon$  sich jedoch nur um etwa 40% verringert, wird damit erklärt, daß die Dipolmomente der Knäuel bezüglich deren Hauptachsen nicht einheitlich orientiert sind, sondern eine Verteilung aufweisen. Diese wird in kommenden Projekten durch Computersimulationen ermittelt werden.

Würden die ellipsoidalen Polymerknäuel nicht nur durch die Scherung orientiert, sondern zusätzlich auch noch gestreckt werden, könnte die Polarisation im Grenzfall vollständiger Verstreckung völlig verschwinden. Es ist denkbar (wenn auch unwahrscheinlich), daß das bei noch höheren Scheramplituden der Fall ist, und der Plateauwert in den hier besprochenen Ergebnissen nur auf einen bestimmten Scheramplitudenbereich beschränkt ist.

In Abbildung 10.10 wird die experimentelle Situation nochmals dargestellt. Die Polymere liegen als ellipsoidale Knäuel vor, die unter einem angelegten Feld  $\mathbf{E}$  jeweils ein Dipolmoment  $\mu$  proportional zum End-zu-End-Abstand der Ketten haben. Das effektive Dipolmoment ist für die unterschiedlichen Knäuel jedoch nicht gleich groß, da es abhängig von der Lage der Kettenenden ist (siehe Abbildung 10.10, links). Diese Dipolmomente tragen zur dielektrischen Stärke bei, die mit der dielektrischen Spektroskopie gemessen wird. Wird nun zusätzlich eine Scherung mit der Scheramplitude  $\gamma_0$  angelegt (Abbildung 10.10, rechts), richten sich die Ellipsoide in Scherrichtung, senkrecht zum  $\mathbf{E}$ -Feld aus. Nun sind die End-zu-End-Abstände in Scherrichtung orientiert, haben aber nach wie vor eine gewisse Verteilung um die Längsachse des Knäuels, was zu intrinsischen Dipolmomenten führt. Dadurch ist die detektierte, resultierende dielektrische Stärke ungleich 0 aber deutlich niedriger als in einem mechanisch ungestörten Zustand. Der Orientierungsgrad der Dipolmomente hängt dabei auch davon ab, wie weit die Kettenenden in dem Knäuel voneinander entfernt liegen. Die Länge der End-zu-End-Abstände beeinflusst die Größe des effektiven Dipolmoments.



**Abbildung 10.10:** Polymerknäuel mit angelegtem elektrischen Feld mit (links) und ohne (rechts) Scherung. Die durch die Scherung senkrecht zum  $\vec{E}$ -Feld stehenden Knäuel können intrinsisch noch ein Dipolmoment aufweisen.

#### 10.4.2 Dynamisches Bild

Möchte man die experimentellen Ergebnisse in ihrem gesamten Verlauf erklären, muß man ein dynamisches Bild heranziehen, in dem nur die Fluktuationen in z-Richtung analysiert werden. Aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) [Landau 87, Kremer 03] ergibt sich, daß die dielektrische Relaxationsstärke proportional zum mittleren Quadrat der Polarisationsfluktuationen ist:

$$\langle \delta P^2 \rangle \propto \Delta \epsilon. \quad (10.16)$$

Das kann qualitativ den Abfall von  $\Delta \epsilon$  mit größer werdenden Scheramplituden erklären. LAOS Experimente haben also einen großen Einfluß auf die Stärke der dielektrischen Relaxation. Überraschend ist, daß dieser Einfluß nicht nur für die längste Relaxationszeit, also den Normal Mode gilt, sondern auch die Bewegung der Segmente davon betroffen zu sein scheint, da sich  $\Delta \epsilon$  auch bei großen Frequenzen unter Scherung verändert. Das bedeutet, daß die Scherkraft die Topologie nicht nur in Längenskalen des ganzen Polymers verändert, sondern auch in Längenskalen von einigen Segmenten. Um diese Vermutung zu verifizieren, sollte man den Peak der  $\alpha$ -Relaxation untersuchen und bei geeigneter Frequenz verscheren, da in den bisherigen Experimenten nur die Niederfrequenz-Flanke dieses Peaks zu sehen ist.

# Kapitel 11

## Zusammenfassung und Ausblick: Rheo-Dielektrik

Die Kettendynamik des Typ-A Polymers 1,4-*cis*-Polyisopren wurde mit Rheologie, Dielektrik und der *in situ* Durchführung beider Methoden gemessen. Es ist das erste Mal, daß oszillatorische Scherung und hochauflösende dielektrische Spektroskopie simultan durchgeführt und damit Polyisopren-Schmelzen untersucht werden. Dafür wurde eine neue Apparatur konstruiert, die das Rheometer und den dielektrischen ALPHA-Analyzer verbindet. Beide Geräte zeichnen sich durch ihre hohe Auflösung aus. Die Art und Weise, wie die Probe im Rheometer mit dem dielektrischen Analyzer verknüpft ist, erlaubt oszillatorische Scherung, was in früheren Ansätzen, rheo-dielektrische Untersuchungen durchzuführen, nicht der Fall war [Matsumiya 98, Watanabe 99b, Watanabe 02, Watanabe 03, Hoefl 06].

Das LAOS-Experiment führt mit wachsenden Scheramplituden zu größer werdenden Nicht-linearitäten in der Probe, was durch abfallende Schermodule  $G'$  und  $G''$ , sowie einer steigenden Intensität des dritten Obertons  $I_{3/1}$  zu erkennen ist. In der rheo-dielektrischen Messung verändert sich der Normal Mode Peak unter mechanischer Verscherung nicht, auch die charakteristische dielektrische Relaxationszeit bleibt unberührt. Die dielektrische Stärke  $\Delta\varepsilon$  hingegen nimmt in ihrer Intensität ab, je höher die mechanische Deformationsamplitude ist, allerdings nur, wenn eine passende Frequenz in der Größenordnung der längsten Relaxationszeit (oder größer) gewählt wird, da zu kleine Frequenzen zu einer vollständigen Relaxation der Ketten führen.

Die abnehmende Intensität von  $\Delta\varepsilon$  kann durch eine Orientierungsverteilung der End-zu-End-Vektoren erklärt werden, die durch die Verscherung so ausgerichtet werden, daß ihre z-Komponente abnimmt.

In weiterführenden Projekten könnte diese Orientierungsverteilung, die bereits abgeschätzt werden konnte, genau berechnet werden. Dabei wird es Ziel sein, die neue Rheo-Dielektrik zur Messung von Orientierungsverteilungen der End-zu-End-Vektoren in Typ-A

Polymeren anzuwenden.

Zudem sind weitere Experimente interessant, die noch tieferen Einblick in die Dynamik von Polymeren gewähren sollen. Z. B. wäre es sinnvoll, diese Experimente auch am  $\alpha$ -Peak, der durch die Segmentbewegung entsteht, durchzuführen, um zu sehen, inwieweit auch die lokale Orientierung von einigen Segmenten in der Polymerkette durch die mechanische Verscherung betroffen ist.

Die Abhängigkeit des Verhaltens von  $\Delta\varepsilon$  vom Molekulargewicht oder der Vernetzung in der Probe ist ebenso eine interessante Fragestellung. Zur Etablierung dieser Methode wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Proben von ähnlichem Molekulargewicht vermessen. Als nächster Schritt sollten Proben von weitaus größerem und auch kleinerem Gewicht, u. U. sogar unter dem Verschlaufungsmolekulargewicht  $M_e$  untersucht werden.

Die Untersuchung der Probe PI 70 hat gezeigt, daß Mikrostruktur oder Additive das Verhalten einer Probe stark beeinflussen können. In diesem Fall war es allein die nichtlineare mechanische Antwort, die einen Unterschied der Proben gezeigt hat, während Rheologie und Rheo-Dielektrik die gleichen Trends wie PI 55 oder PI 80 zeigen. Die Ursache dafür zu suchen (Mikrostruktur, Vernetzung, Zusätze) und zu quantifizieren, scheint lohnenswert, um die Sensitivität der einzelnen Meßmethoden auf bestimmte Probenbeschaffenheiten auszutesten.

# Kapitel 12

## Zusammenfassung

Die FT-Rheologie wurde im Rahmen dieser Arbeit in zwei Projekten eingesetzt und weiterentwickelt.

In früheren Arbeiten [Neidhoefer 04] konnte gezeigt werden, daß sich die FT-Rheologie zur Unterscheidung verschiedener Topologien in Polystyrollösungen eignet. Diese an linearen und sternförmigen Systemen durchgeführte Studie sollte auf kammartige Topologien ausgeweitet werden.

Dazu wurden Polystyrollösungen verschiedener Kämmen hergestellt und in Abhängigkeit der Deborahzahl  $De$  unter LAOS-Bedingungen, also großen Scheramplituden, vermessen. Die Meßergebnisse zeigten, daß der Schritt von wohldefinierten Systemen zu solchen mit statistischer Verteilung wie in Kämmen zu großen Veränderungen sowohl im linearen als auch im nichtlinearen Bereich der rheologischen Messungen führt. Sowohl die Masterkurven, als auch die Intensitäten und Phasen der Nichtlinearitäten  $I_{3/1}$  und  $\Phi_3$  der einzelnen Kammlösungen wiesen jeweils deutliche Unterschiede untereinander auf. Diese sind im Moment noch nicht vollständig mit topologischen Merkmalen in Verbindung zu bringen.

Um die Komplexität der Kämmen, die offensichtlich großen Einfluß auf ihre Dynamik hat, einzudämmen, wurde dazu übergegangen, auf das Lösungsmittel zu verzichten und Polystyrolschmelzen zu messen. Dafür wurden Kämmen mit einem möglichst großem Verhältnis von Rückgrat- zu Armlänge gewählt. Die spezielle Synthese von Kämmen, die außer kurzen auch noch sehr wenige Arme haben, hat aufgrund von Schwierigkeiten bei dem Funktionalisierungsschritt des Rückgrats keine verwendbaren Proben geliefert. Es konnten aber bereits Optimierungsparameter für die Synthese herausgearbeitet werden.

Die Nichtlinearität der Polystyrolschmelzen wurde zunächst in Abhängigkeit der Scheramplitude und der Frequenz gemessen. Dadurch konnten wertvolle Informationen über den nichtlinearen Bereich sowie über die Reproduzierbarkeit gewonnen werden. Diese Messungen wurden mit dem von McLeish eingeführten Pom-pom Model [McLeish 98] und daraus weiterentwickelten *double convected*-Pom-pom Model (DCPP) simuliert und lieferten gute Überein-

stimmung sowie auch Vorhersagen über den experimentell nicht mehr zugänglichen Bereich. Da die  $De$ -abhängigen Messungen keinen weiteren Aufschluß über die Topologie der Proben brachte, scheinen die scheramplituden- und frequenzabhängigen Messungen zusammen mit der Simulation ein guter Ansatz zu sein, kammartige Systeme zu vergleichen und ihr Verhalten zu quantifizieren.

Die LAOS-Messung wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig *in situ* mit der dielektrischen Spektroskopie zur Untersuchung von Polyisoprenschmelzen kombiniert. Dazu wurde eine neue Apparatur entwickelt, die das hochsensitive ARES-Rheometer mit dem hochauflösenden dielektrischen ALPHA-Analyzer verbindet. Mit dieser Apparatur wurde das Typ-A Polymer 1,4-*cis*-Polyisopren, mit einem Dipolmoment entlang des Rückgrats, bei oszillatorischer Scherung unter gleichzeitiger Aufnahme eines dielektrischen Spektrums vermessen. Es konnte gezeigt werden, daß die oszillatorische Verscherung weder die charakteristische Relaxationszeit noch die Form des Normal Mode Peaks beeinflusst, wohl aber die dielektrische Stärke  $\Delta\epsilon$ . Diese entspricht der Fläche unter dem  $\epsilon''$ -Peak und kann mit einer Debye- und einer Cole/Davidson-Funktion angepasst werden. Die Abnahme von  $\Delta\epsilon$  mit zunehmender Scheramplitude kann durch die Orientierungsverteilung der End-zu-End-Vektoren in der Probe erklärt werden. Die Quantifizierung dieser Orientierungsverteilung der Polymerketten sollte in einem sich an dieser Arbeit anschließenden Projekt durch Simulation genau berechnet werden. Damit könnte aus der Rheo-Dielektrik eine Methode zur Messung der Orientierungsverteilung der End-zu-End-Vektoren in statistischen Polymerknäueln von Typ-A Polymeren entwickelt werden.



# Appendix

## A Technische Details zu den Geräten

### A.1 Dielektrischer ALPHA-Analyzer

Für die rheo-dielektrischen Messungen wurde ein dielektrischer ALPHA-Analyzer der Firma Novocontrol verwendet. Der ALPHA-Analyzer macht es möglich, in einem Gerät 12 Dekaden Frequenzbereich zu messen ( $3 \cdot 10^{-5}$  Hz bis  $2 \cdot 10^7$  Hz), 16 Dekaden Impedanzbereich ( $10^{-2}\Omega$  bis  $10^{14}\Omega$ ) und 15 Dekaden Kapazitätsbereich ( $10^{-15}$  F bis 1 F). Abhängig von der angelegten Kapazität erreicht der Analyzer eine  $\tan \delta$ -Auflösung von  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  bis  $\pm 10^{-3}$ .

Der ALPHA Analyzer ist mit einem der Computer verbunden, die das Rheometer kontrollieren bzw. die Rohdaten für die FT-Rheologie aufnehmen und verarbeiten, um die dielektrischen Ergebnisse mit der Novocontrol Windeta Software aufzunehmen und auszuwerten. Der Ofen des Rheometers dient als Probenzelle für die *in situ* Messungen und schirmt gleichzeitig vor elektrischen Feld-Störungen, Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ab. Die Messungen werden unter Inertbedingungen (Stickstoffatmosphäre) durchgeführt.

Die Wechselspannung beträgt zwischen 0 V und 3 V ( $< 10$  MHz) und zwischen 0 V und 1 V ( $> 10$  MHz); die Auflösung ist 0.7 mV bei 3 V bis 100 mV und 0.7  $\mu$ V unter 100 mV. Die abgehende Impedanz beträgt 50  $\Omega$ .

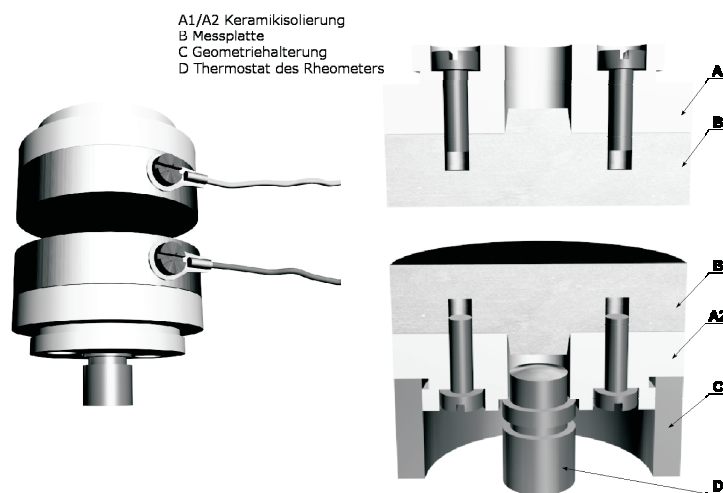
Der ALPHA-Analyzer verbraucht 100 W und ist bei Temperaturen von 0°C bis 40°C einsetzbar.

### A.2 Design der Geometrien

Die Platte-Platte-Geometrien wurden komplett neu entworfen und gebaut, um die *in situ* rheologischen und dielektrische Messungen zu ermöglichen (siehe Abbildung A.1). Mit ihnen ist es möglich, die Kabel des dielektrischen Analyzers zu befestigen. Diese gut geschirmten BNC-Kabel führen von den Platten aus dem Rheometer-Ofen zum Analyzer. Zwischen den Platten und den Geometriealterungen befinden sich Keramikisolierungen. Die Platten haben einen Durchmesser von 15 mm, der sich als guter Kompromiß zwischen großer Fläche für

die Dielektrik und kleiner Fläche für die Rheologie herausgestellt hat. Die Platten bestehen aus INVAR-Stahl, der sich durch einen extrem niedrigen thermischen Expansionskoeffizienten von  $1.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  auszeichnet (im Vergleich zu  $3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  bei konventionellem Stahl). Die Platten sind für den Gebrauch zu rheo-dielektrischen Messungen gedacht, können aber auch für rein rheologische Untersuchungen verwendet werden.

Aufgrund der räumlich etwas anspruchsvolleren neu konstruierten Platten mußten außerdem auch Geometriehalterungen entworfen werden, damit der Ofen verschließbar (und damit nutzbar) bleibt. Es war nötig, die untere Halterung kürzer (7.75 cm) als die obere (9.75 cm) zu machen. Bei ihrem Entwurf hat man sich aber an die herkömmlichen Halterungen für Wechselgeometrien gehalten (siehe Abbildung A.2).



**Abbildung A.1:** Schema der Platte-Platte-Geometrie mit den Verbindungen zum dielektrischen ALPHA-Analyzer und den Keramikisolierungen.

Die Platten sowie die Geometriehalterungen wurden in der hauseigenen Werkstatt des MPIP hergestellt. Die technischen Zeichnungen zur Geometriehalterung und zur Platte-Platte-Geometrie können den Abbildungen A.3 und A.4 entnommen werden. Sämtliche dort angegebenen Maße sind in der Einheit mm.

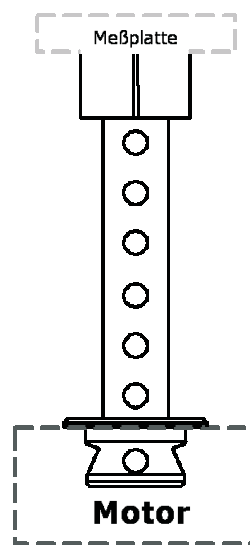


Abbildung A.2: Schematischer Aufbau der Geometriehalterung.

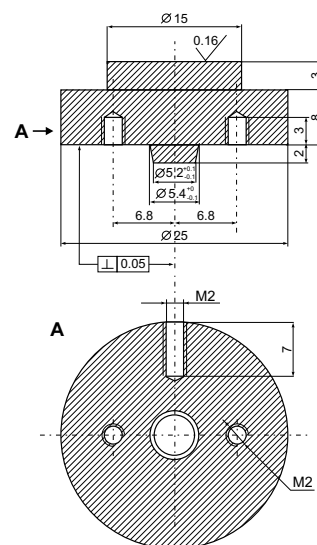
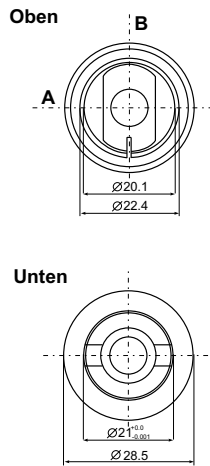


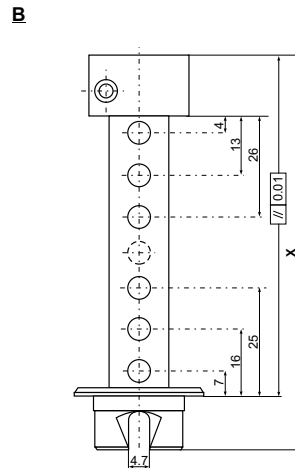
Abbildung A.3: Technische Zeichnung der Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 15 mm.

Skala - 2:1

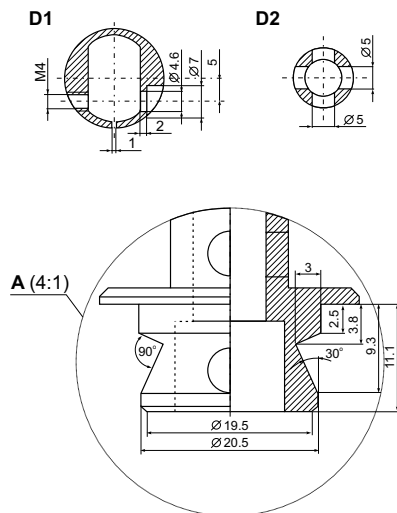


Skala - 2:1

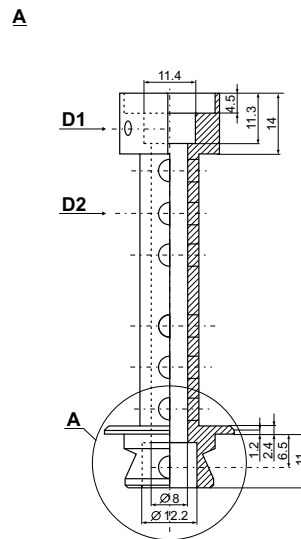
X: einmal = 77.5 mm und einmal = 97.5 mm  
längerer Halter mit einem zusätzlichen Loch in der Mitte.



Skala - 2:1



Skala - 2:1



**Abbildung A.4:** Technische Zeichnung Geometriehalterungen. Die obere und untere Halterung unterscheiden sich lediglich in ihrer Länge von einmal 7.75 cm und einmal 9.75 cm.

## B Synthese der Polystyrolkämme

### B.1 Anionische Polymerisation des Rückgrats und der Arme

Zur Entfernung des Stabilisators (0.005% 4-tert-butylcatechol) im Styrol wird 3 g Fluoren mit 10 ml *n*-BuLi-Lösung (1,3 M in Cyclohexan) unter Argonatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß versetzt. Sauerstoffreste werden durch mehrfaches sequentielles Einfrieren der Lösung in flüssigem Stickstoff, Evakuieren des Reaktionsgefäßes und Auftauen der Lösung im Vakuum entfernt. Absolutes THF wird zugegeben, wobei nach einiger Zeit eine klare Lösung entsteht. 100 ml Styrol werden zugegeben, die Mischung wird entgast, und das Styrol wird im Wasserbad bei 100°C in eine Ampulle überkondensiert.

Zur Synthese der Arme wird frisch destilliertes Cyclohexan durch mehrfaches sequentielles Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Auftauen im Vakuum absolutiert. Styrol wird darin gelöst, anschließend wird *sec*-BuLi (1.3 M in Cyclohexan mit einer Verdünnung von 0.01 mol/l) zugegeben, die orange-rote Mischung wird kurz umgeschwenkt und anschließend 2-3 Tage geschüttelt.

Zur Synthese des Rückgrats wird frisch destilliertes THF durch mehrfaches sequentielles Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Auftauen im Vakuum absolutiert. *sec*-BuLi (1.3 M in Cyclohexan) wird darin gelöst, auf -78°C (Trockeneis/Aceton-Bad) gekühlt und mit vorgekühltem Styrol versetzt. Die gelbe Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Zum Abbruch der Reaktion werden 1-2 ml entgastes Methanol bei Raumtemperatur zugegeben. Das Polymer wird mit Methanol gefällt.

Eingesetzte Mengen:

PS 170: 30 g Styrol, 200 ml Cyclohexan, 17.9 ml Starterlösung

PS 470: 30 g Styrol, 200 ml Cyclohexan, 6.4 ml Starterlösung

PS 5: 5 g Styrol, 90 ml Cyclohexan, 0.96 ml Starterlösung

PS 7: 5 g Styrol, 120 ml Cyclohexan, 0.54 ml Starterlösung

PS 13: 5 g Styrol, 130 ml Cyclohexan, 0.35 ml Starterlösung

### B.2 Chlormethylierung des Rückgrats

Die Chlormethylierung des Rückgrats wurde nach Literaturvorschrift [Itsuno 90] durchgeführt. Da dieser Schritt sehr empfindlich gegenüber Konzentration und Zeit ist, werden hier exemplarisch die eingesetzten Mengen für ein PS 700 angegeben, wobei durch GPC-MALLS bestätigt werden konnte, daß keine Vernetzung stattgefunden hat, und durch NMR-Spektroskopie 10 Verknüpfungsstellen am Rückgrat identifiziert werden konnten.

Für diese Chlormethylierung wurden auf 1 g Polystyrol 105 ml  $CHCl_3$ , 0.09 g Trioxan, 0.38 ml Trimethylchlorsilan und 0.05 ml  $SnCl_4$  eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 4 h.

### B.3 Verknüpfung des Rückgrats und der Arme

Zur Verknüpfung des Rückgrats mit den Armen wird frisch eingewogenes Polystyrol (Rückgrat) einen Tag im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel (Cyclohexan oder THF) auf das Rückgrat destilliert. Das lebende Polystyrol (Arme) wird mit einer Spritze unter Argonatmosphäre zur Rückgratlösung zugegeben. Die farblose Mischung wird 1-2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Reaktion wird durch Zugabe von entgastem Methanol gequencht. Das Polymer wird mit Methanol gefällt, getrocknet und in Toluol gelöst. Aus dieser Lösung erhält man durch fraktionierte Fällung mit Methanol den Kamm mit der gewünschten Molmasse.

PSK170-5k: 13.4 ml Arme auf 2.5 g Rückgrat

PSK170-7k: 24 ml Arme auf 2.4 g Rückgrat

PSK170-13k: 65 ml Arme auf 3.2 g Rückgrat

PSK470-5k: 11.5 ml Arme auf 2.0 g Rückgrat

PSK470-7k: 21.4 ml Arme auf 2.0 g Rückgrat

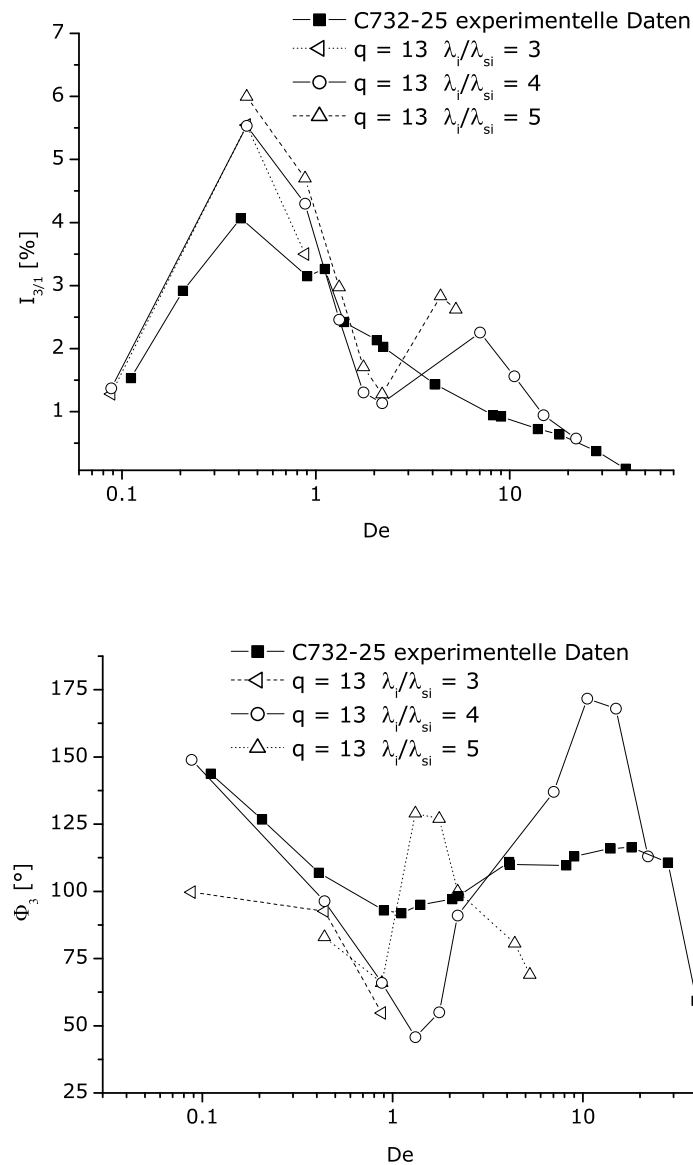
PSK470-13k: 46.8 ml Arme auf 1.8 g Rückgrat

## C Komplementäre Graphiken

### C.1 Simulation zu FT-Rheologie an Polystyrolen

In Kapitel 5.1.3 wurden die experimentellen Daten der FT-rheologischen Untersuchungen an Polystyrollösungen mit kammartiger Topologie präsentiert und diskutiert. Zur Vervollständigung der Simualtionsdaten sollen hier nun noch Simulationsreihen aufgeführt werden, die mit anderen Werten für die Parameter  $q$  und  $\lambda_i/\lambda_{si}$  durchgeführt wurden.

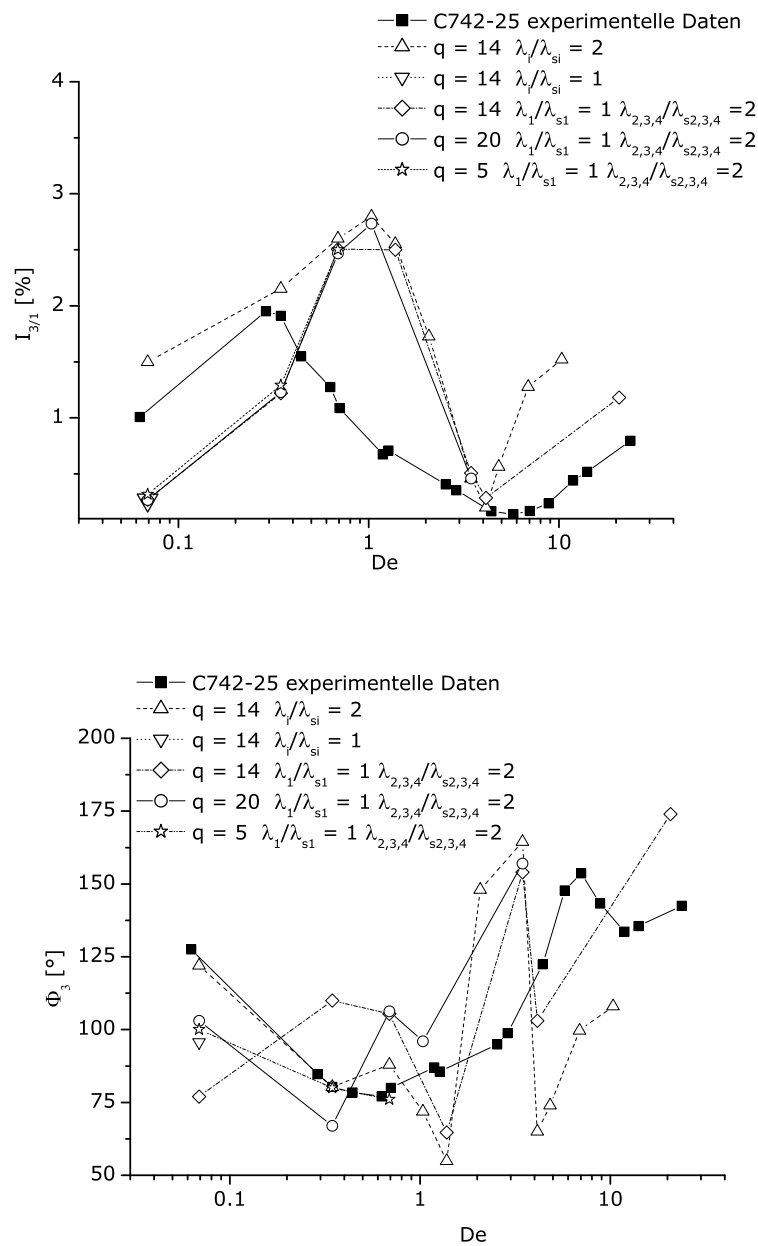
In Abbildung C.1 sieht man, daß die unterschiedlichen Parameterwerte kaum Einfluß auf die Daten der Intensität der Nichtlinearität haben, während die Phase auf die Variation von  $\lambda_i/\lambda_{si}$  unterschiedlich reagiert. Das Maximum bei hohen  $De$ -Zahlen kommt bei einem größeren Wert für  $\lambda_i/\lambda_{si}$  bei kleineren  $De$ . In Abbildung C.2 ist der gleiche Trend zu sehen: eine geringe Parameter-Sensitivität in der Intensität, aber eine deutliche Sensitivität in der Phase. Da die Phase der Probe C742-25 allerdings generell schlecht simuliert werden konnte, trägt auch die Veränderung der Parameter kaum zu geringeren Abweichungen von den experimentellen Daten bei.



**Abbildung C.1:** Experimentelle und simulierte Daten für  $I_{3/1}$  (oben) und  $\Phi_3$  (unten) als Funktion von  $De$  für C732-25. Die für die  $De$ -Zahl zugrunde liegende Referenztemperatur ist  $60^\circ\text{C}$ , die Scheramplitude ist 2. Bei den Simulationen wurde die Anzahl der Arme  $q$  bei 13 konstant gehalten, während das Verhältnis  $\lambda_i/\lambda_{si}$  variiert wurde.

## C.2 Rheo-Dielektrik

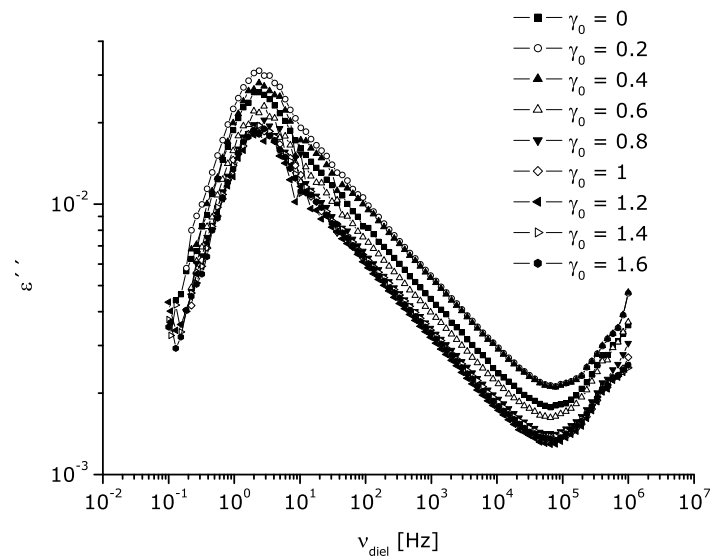
Meßdaten der rheo-dielektrischen Untersuchungen der Proben PI 70 und PI 80 (Abbildungen C.3 und C.4) haben die gleichen Trends wie die Probe PI 55, wenn man unter mechanischer



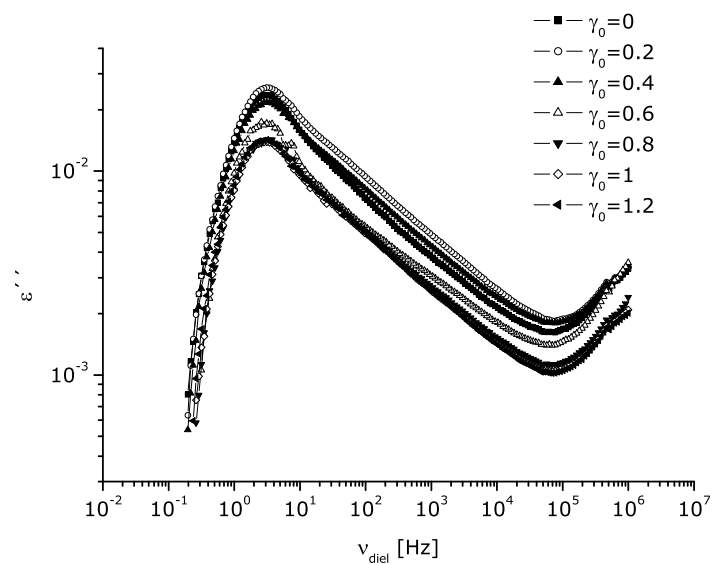
**Abbildung C.2:** Experimentelle und simulierte Daten für  $I_{3/1}$  (oben) und  $\Phi_3$  (unten) als Funktion von  $De$  für C742-25. Die für die  $De$ -Zahl zugrunde liegende Referenztemperatur ist  $60^\circ\text{C}$ , die Scheramplitude ist 2. Bei den Simulationen wurden sowohl die Anzahl der Arme  $q$  als auch das Verhältnis  $\lambda_i/\lambda_{si}$  variiert.

Scherung ein dielektrisches Spektrum aufnimmt (vergleiche Kapitel 10).





**Abbildung C.3:** Dielektrische Spektren unter mechanischer Verscherung an der Probe PI 70. Die Scheramplituden waren  $0 \leq \gamma_0 \leq 1.6$ , die Temperatur betrug  $25^\circ\text{C}$ , die mechanische Frequenz  $\nu_{rheo} = 7.98\text{ Hz}$ .



**Abbildung C.4:** Dielektrische Spektren unter mechanischer Verscherung an der Probe PI 80. Die Meßbedingungen sind  $0 \leq \gamma_0 \leq 1.2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{rheo} = 8.24\text{ Hz}$ .

## Literaturverzeichnis

- [Abdel-Goad 04] M. Abdel-Goad, W. Pyckhout-Hintzen, S. Kahle. Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range. *Macromolecules* **37**, 8135–8144 (2004).
- [Adachi 85] K. Adachi, T. Kotaka. Influence of Entanglement on the Dielectric Normal Mode Process of *cis*-Polyisoprene. *Macromolecules* **18**, 466–472 (1985).
- [Adachi 93] K. Adachi, T. Kotaka. Dielectric Normal Mode Relaxation. *Prog. Polym. Sci.* **18**, 585–622 (1993).
- [Arndt 96] K.-F. Arndt, G. Müller. Polymercharakterisierung. Hanser, München (1996).
- [Bartsch 98] H.-J. Bartsch. Taschenbuch mathematischer Formeln. Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig (1998).
- [Berry 67] G. C. Berry. Thermodynamic and conformational properties of polystyrene. 2. Intrinsic viscosity studies on dilute solutions of linear polystyrenes. *J. Chem. Phys.* **46**, 1338 (1967).
- [Boese 90a] D. Boese, F. Kremer, L. J. Fetters. Further investigation on the molecular dynamics in linear and multiarmed star polymers of *cis*-polyisoprene studied by dielectric spectroscopy. *Polymer* **31**, 1831–1837 (1990).
- [Boese 90b] D. Boese, F. Kremer, L. J. Fetters. Molecular Dynamics in Linear and Multiarmed Star Polymers of *cis*-Polyisoprene As Studied by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **23**, 1826–1830 (1990).
- [Clemeur 03] N. Clemeur, R. P. G. Rutgers, B. Debbaut. On the evaluation of some differential formulations for the pom-pom constitutive model. *Rheol. Acta* **42**, 217–231 (2003).
- [Clemeur 04] N. Clemeur, R. P. G. Rutgers, B. Debbaut. Numerical simulation of abrupt contraction flows using the double convected pom-pom model. *J. Non-Newton. Fluid. Mech.* **117**, 193–209 (2004).
- [Colby 90] R. H. Colby, M. Rubinstein. Two-Parameter Scaling for Polymers in  $\theta$  Solvents. *Macromolecules* **23**, 2753–2757 (1990).
- [Cole 41] K. S. Cole, R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics. *J. Chem. Phys.* **9**, 341–351 (1941).
- [Collyer 98] A. A. Collyer, D. W. Clegg. Rheological measurements. Chapman Hall, London (1998).
- [Cox 58] W. P. Cox, E. H. Merz. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities. *J. Polym. Sci.* **28**, 619–622 (1958).
- [Davidson 51] D. W. Davidson, R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and *n*-propanol. *J. Chem. Phys.* **19**, 1484–1490 (1951).
- [Debbaut 02] B. Debbaut, H. Burhin. Large amplitude oscillatory shear and Fourier-transform rheology for a high-density polyethylene: Experiments and numerical simulation. *J. Rheol.* **46**, 1155–1176 (2002).

- [deGennes 71] P. G. deGennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.* **55**, 572–579 (1971).
- [Doi 78a] M. Doi, S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. 1. Brownian motion in equilibrium state. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **74**, 1789–1801 (1978).
- [Doi 78b] M. Doi, S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. 2. Molecular motion under flow. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions II* **74**, 1802–1817 (1978).
- [Doi 78c] M. Doi, S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. 3. Constitutive equation. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions II* **74**, 1818–1832 (1978).
- [Doi 79] M. Doi, S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. 4. Rheological properties. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions II* **75**, 38–54 (1979).
- [Dusschoten 01] D. van Dusschoten, M. Wilhelm. Increased torque transducer sensitivity via oversampling. *Rheol. Acta* **40**, 395–399 (2001).
- [Elias 85] H.-G. Elias. Große Moleküle. Springer, Berlin (1985).
- [Ernst 90] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun. Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions. Clarendon Press, Oxford (1990).
- [Everaers 04] R. Everaers, S. K. Sukumaran, G. S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian, K. Kremer. Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science* **303**, 823–826 (2004).
- [Fetters 94] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules* **27**, 4639–4647 (1994).
- [FZJ 91] FZJ. Physik der Polymere. 22. IFF-Ferienkurs, Vorlesungsmanuskripte. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (1991).
- [Gedde 01] U. W. Gedde. Polymer Physics. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001).
- [Giacomin 98] A. J. Giacomin, J. M. Dealy. Large amplitude oscillatory shear. In A. A. Collyer, D. W. Clegg (eds.), Rheological measurements. Chapman Hall, London (1998).
- [Havriliak 67] S. Havriliak, S. Negami. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **8**, 161–210 (1967).
- [Helfland 82] E. Helfland, D. S. Pearson. Calculation of the non-linear stress of polymers in oscillatory shear fields. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **20**, 1249–1258 (1982).
- [Hentschel 78] R. Hentschel, J. Schlitter, H. Sillescu, H. W. Spiess. Orientational distributions in partially ordered solids as determined from NMR and ESR line shapes. *J. Chem. Phys.* **68**, 56–66 (1978).
- [Hentschel 81] R. Hentschel, H. Sillescu, H. W. Spiess. Orientational distribution of polymer chains studied by  $^2\text{H}$  n.m.r. line shapes. *Polymer* **22**, 1516–1521 (1981).
- [Hesse 95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart (1995).

- [Hoefl 06] S. Hoefl, M. Wilhelm, F. Kremer, H. W. Spiess, S. Kahle. Effect of large amplitude oscillatory shear (LAOS) on the dielectric response of 1,4- *cis*-polyisoprene. *Polymer* (2006). accepted.
- [Inkson 99] N. J. Inkson, T. C. B. McLeish, O. G. Harlen, D. J. Groves. Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with „pom-pom” constitutive equations. *J. Rheol.* **43**, 873–896 (1999).
- [Itsuno 90] S. Itsuno, K. Uchikoshi, K. Ito. Novel Method for Halomethylation of Cross-Linked Polystyrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8187–8188 (1990).
- [Kauppinen 01] J. Kauppinen, J. Partanen. *Fourier Transforms in Spectroscopy*. Wiley-VCH, Berlin (2001).
- [Klein 05] C. Klein. *Rheology and Fourier-Transform Rheology on water-based systems*. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (2005).
- [Koenig 99] J. L. Koenig. *Spectroscopy of polymers*. Elsevier Science Inc., New York (1999).
- [Kremer 89] F. Kremer, D. Boese, G. Meier, E. W. Fischer. Broadband dielectric spectroscopy on the molecular dynamics in polymer model-systems: polyphenylmethylsiloxane and linear and star-branched poly(*cis*-1,4-*isoprene*). *Prog. Colloid Polym. Sci.* **80**, 129–139 (1989).
- [Kremer 03] F. Kremer, A. Schoenhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Berlin (2003).
- [Krieger 73] I. M. Krieger, T. F. Niu. A rheometer for oscillatory studies of nonlinear fluids. *Rheol. Acta* **12**, 567–571 (1973).
- [Landau 87] L. D. Landau, E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Akademie-Verlag, Berlin (1987).
- [Larson 99] R. G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, Inc., Oxford (1999).
- [Lechner 03] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel (2003).
- [Macosko 94] C. W. Macosko. *Rheology, Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-VCH, Inc., New York (1994).
- [Matsumiya 98] Y. Matsumiya, H. Watanabe, T. Inoue, K. Osaki. Rheo-Dielectric Behavior of Oligostyrene and Polyisoprene. *Macromolecules* **31**, 7973–7975 (1998).
- [McCrum 91] N. G. McCrum, B.E. Read, G. Williams. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. Dover, New York (1991).
- [McGarth 81] J. E. McGarth. *Anionic Polymerisation - Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*. American Chemical Society, Washington, D. C. (1981).
- [McLeish 98] T. C. B. McLeish, R. G. Larson. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer. *J. Rheol.* **42**, 81–110 (1998).
- [Neidhoefer 01] T. Neidhoefer, M. Wilhelm, H.-W. Spiess. Fourier-transform rheology on linear polystyrene melts. *Appl. Rheol.* **11**, 126–133 (2001).

- [Neidhoefer 03a] T. Neidhoefer. *Fourier-transform rheology on anionically synthesised polymer melts and solutions of various topology*. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (2003).
- [Neidhoefer 03b] T. Neidhoefer, M. Wilhelm, B. Debbaut. Fourier-transform rheology experiments and finite-element simulations on linear polystyrene solutions. *J. Rheol.* **47**, 1351–1371 (2003).
- [Neidhoefer 04] T. Neidhoefer, S. Sioula, N. Hadjichristidis, M. Wilhelm. Distinguishing Linear from Star-Branched Polystyrene Solutions with Fourier-Transform Rheology. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1921–1926 (2004).
- [Ramirez 85] R. W. Ramirez. *The FFT Fundamentals and Concepts*. PH PTR, Enlewood Cliffs, New Jersey (1985).
- [Rastogi 05] S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. M. Peters, R. Graf, Y. Yao, H. W. Spiess. Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals. *Nat. Mat.* **4**, 635–641 (2005).
- [Ritter 03] H. Ritter, M. Tabatabai, W. Kaminsky, C. Staudt-Bickel, T. Dreier. Trendbericht Makromolekulare Chemie 2002. *Nachr. Chem.* **51**, 340–345 (2003).
- [Roovers 79a] J. Roovers. Melt rheology of model branched polystyrenes. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **20**, 144–148 (1979).
- [Roovers 79b] J. Roovers. Model star and comb systems: Characterization and Properties. *Polymer News* **5**, 248–253 (1979).
- [Roovers 79c] J. Roovers. Synthesis and dilute characterization of comb polystyrenes. *Polymer* **20**, 843–849 (1979).
- [Roovers 81] J. Roovers, W. W. Graessley. Melt Rheology of Some Model Comb Polystyrenes. *Macromolecules* **14**, 766–773 (1981).
- [Roovers 87] J. Roovers, P. M. Poporowski. Relaxation by Constraint Release in Combs and Star-Combs. *Macromolecules* **20**, 2300–2306 (1987).
- [Schmidt-Rohr 94] K. Schmidt-Rohr, H.-W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London (1994).
- [Schönhals 93] A. Schönhals. Relation between main and normal mode relaxations for polyisoprene studied by dielectric spectroscopy. *Macromolecules* **26**, 1309–1312 (1993).
- [Skoog 96] D. A. Skoog, J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik*. Springer, Berlin (1996).
- [Stockmayer 69] W. H. Stockmayer, J. J. Burke. Dielectric Dispersion in Branched Polypropylene Oxides. *Macromolecules* **2**, 647–650 (1969).
- [Strobl 96] G. Strobl. *The physics of polymers*. Springer, Berlin (1996).
- [Svaneborg 04] C. Svaneborg, G. S. Grest, R. Everaers. Strain-dependent localization, microscopic deformations, and macroscopic normal tensions in model polymer networks. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257801–1–257801–4 (2004).
- [Tanner 00] R. I. Tanner. *Engineering Rheology*. Oxford University Press, Inc., Oxford (2000).
- [Tietze 90] U. Tietze, C. Schenk. *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer-Verlag, Berlin (1990).

- [Tipler 94] P. A. Tipler. Physik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994).
- [Vittorias 06] I. Vittorias, M. Parkinson, K. Klimke, B. Debbaut, M. Wilhelm. Detection and quantification of polyethylene branching topologies via Fourier-transform rheology, NMR, and finite element simulation, using the pom-pom model. submitted (2006).
- [Watanabe 93] H. Watanabe, O. Urakawa, T. Kotaka. Slow dielectric relaxation of entangled linear cis-polyisoprenes with asymmetrically inverted dipoles. 1. Bulk systems. *Macromolecules* **26**, 5037–5083 (1993).
- [Watanabe 96] H. Watanabe, M.-L. Yao, K. Osaki. Comparison of Dielectric and Viscoelastic Relaxation Behavior of Polyisoprene Solutions: Coherence in Subchain Motion. *Macromolecules* **29**, 97–103 (1996).
- [Watanabe 99a] H. Watanabe. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Progr. Polym. Sci.* **24**, 1253–1403 (1999).
- [Watanabe 99b] H. Watanabe, T. Sato, Y. Matsumiya, T. Inoue, K. Osaki. Rheo-Dielectrics: Its Applicability. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **27**, 121–125 (1999).
- [Watanabe 01] H. Watanabe. Dielectric Relaxation of Type-A Polymers in Melts and Solutions. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 127–175 (2001).
- [Watanabe 02] H. Watanabe, S. Ishida, Y. Matsumiya. Rheodielectric Behavior of Entangled cis-Polyisoprene under Fast Shear. *Macromolecules* **35**, 8802–8818 (2002).
- [Watanabe 03] H. Watanabe, Y. Matsumiya, T. Inoue. Rheo-dielectrics in oligomeric and polymeric fluids: a review of recent findings. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 909–921 (2003).
- [Wilhelm 98] M. Wilhelm, D. Maring, H.-W. Spiess. Fourier-transform rheology. *Rheol. Acta* **37**, 399–405 (1998).
- [Wilhelm 99] M. Wilhelm, P. Teinheimer, M. Ortseifer. High sensitivity Fourier-transform rheology. *Rheol. Acta* **38**, 349–356 (1999).
- [Wilhelm 00] M. Wilhelm, P. Reinheimer, M. Ortseifer, T. Neidhöfer, H.-W. Spiess. The crossover between linear and non-linear mechanical behaviour in polymer solutions as detected by Fourier-transform rheology. *Rheol. Acta* **39**, 241–246 (2000).
- [Wilhelm 02] M. Wilhelm. Fourier-Transform Rheology. *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 83–105 (2002).
- [Williams 55] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and other Glass-Forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701–3707 (1955).
- [Wright 91] M. E. Wright, E. G. Toplikar, S. A. Svejda. Details Concerning the Chloromethylation of Soluble High Molecular Weight Polystyrene Using Dimethoxymethane, Thionyl Chloride, and a Lewis Acid: A Full Analysis. *Macromolecules* **24** (1991).
- [Zachmann 94] H. G. Zachmann. Mathematik für Chemiker. VCH, Weinheim (1994).

- 
- [Zentel 84] R. Zentel, G. R. Strobl, H. Ringsdorf. Dielectric relaxation of liquid crystalline polyacrylates and polymethacrylates. *Macromolecules* **18**, 960–965 (1984).
- [Zimm 48] B. H. Zimm. The scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.* **16**, 1093–1099 (1948).