

Thermodynamisches Verhalten von verzweigten im Vergleich zu linearen Polymeren

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Fatemeh Samadi

geb. in Tehran

Mainz 2008

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Unterschieden zwischen linearen und verzweigten Oligomeren/ Polymeren mit praktisch gleichem chemischem Bau. Untersucht wurden eine Reihe von ungeladenen Polymeren in Hinsicht auf deren Wechselwirkungsparameter mit Lösungsmitteln sowie peripher geladene Dendrimere im Hinblick auf deren Staudingerindices in Wasser.

Bei den ungeladenen Oligomeren/ Polymeren handelt es sich um Oligoisoprene, Polyglycerine und Oligo-Dimetylsiloxane. Vor den thermodynamischen Messungen war es notwendig, die verzweigten Produkte durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von linearen Bestandteilen zu befreien. In diesem Zusammenhang wurden die Phasendiagramme der Ausgangsproben und der fraktionierten Proben bestimmt und mit denen der entsprechenden linearen Polymeren verglichen. Die Ergebnisse zeigen deutliche Einflüsse der Molekulararchitektur, wobei Mischungen aus linearen und verzweigten Polymeren plus niedermolekularen Flüssigkeiten infolge der Unverträglichkeit der hochmolekularen Komponenten ungewöhnliches Verhalten zeigen.

Die Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter χ von linearen und verzweigten Polymeren wurden mit Hilfe von Dampfdruckmessungen (Headspace-Gaschromatographie) und dampfdruckosmometrischen Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Es zeigt sich, daß die χ -Werte in komplexer Weise von der Konzentration abhängen und mit einem Ansatz nach Wolf (Gleichung 26 und 31) quantitativ modellierbar sind. Allgemein gilt die folgende Ungleichung: $\chi_{\text{bra}} > \chi_{\text{lin}}$.

Die Untersuchungen bezüglich der Staudingerindices von Polyelektrolyten wurden an vier Generationen von peripher geladenen Dendrimern durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die $[\eta]$ Werte mit zunehmender Generation deutlich sinken. Bei der 1. Generation verhält sich das Dendrimer noch sehr ähnlich wie lineare Polyelektrolyte. Mit steigender Zahl der Generationen nimmt der Staudingerindex trotz zunehmendem Molekulargewicht deutlich ab, da der Polyelektrolyteffekt (Aufweitung der Knäuel durch elektrostatische Wechselwirkung) an Bedeutung verliert. Der Grund dafür liegt in einer Zunahme des Abstands der Ladungen zur Hauptkette und der Tatsache, dass der Zahl der Ladungen pro Molekül bei konstantem n entsprechend einer quadratischen Reihe zu (2, 4, 8, 16) zunimmt. Wie aus Messungen an der

ETH Zürich bekannt ist, verhalten sich ungeladene Dendrimere in organischen Lösungsmitteln wie die Lösungen von linearem Polystyrol.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG.....	3
INHALTSVERZEICHNIS	5
1 EINLEITUNG.....	7
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
2.1 THERMODYNAMIK VON POLYMERLÖSUNGEN	9
• <i>Ideale niedermolekulare Mischungen</i>	<i>9</i>
• <i>Reale niedermolekulare Mischungen</i>	<i>9</i>
• <i>Polymerhaltige Mischungen.....</i>	<i>10</i>
2.2 FRAKTIONIERUNG VON POLYMEREN.....	23
2.3 POLYMERCHARAKTERISIERUNG.....	30
• <i>Kapillarviskosimetrie</i>	<i>30</i>
• <i>Gelpermeationschromatographie.....</i>	<i>33</i>
• <i>Dampfdruckosmometrie</i>	<i>34</i>
• <i>Headspace-Gaschromatographie.....</i>	<i>36</i>
3 EXPERIMENTELLER TEIL	41
3.1 SUBSTANZEN	41
• <i>Niedermolekulare Substanzen</i>	<i>41</i>
• <i>Ungeladene Polymere</i>	<i>43</i>
• <i>Geladene Polymere</i>	<i>48</i>
3.2 CHARAKTERISIERUNG.....	51
• <i>Kapillarviskosimetrie</i>	<i>51</i>
• <i>GPC.....</i>	<i>52</i>
• <i>Dampfdruckosmometrie</i>	<i>54</i>
• <i>Dampfdruckmessungen</i>	<i>54</i>
3.3 PHASENDIAGRAMME.....	56
• <i>Trübungskurven.....</i>	<i>56</i>
• <i>Konoden</i>	<i>60</i>
• <i>Kritische Punkte</i>	<i>61</i>
• <i>Quellpunkte</i>	<i>62</i>
4 FRAKTIONIERUNG.....	63
4.1 OLIGOISOPRENE.....	64

4.2	POLYGLYCERINE.....	76
4.3	OLIGO-DMS	87
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION FÜR UNGELADENE POLYMERE.....	90
5.1	OLIGOISOPRENE.....	90
	• <i>Phasendiagramme</i>	90
	• <i>Dampfdrücke</i>	93
	• <i>WWP</i>	95
5.2	POLYGLYCERINE.....	98
	• <i>Phasendiagramm</i>	98
	• <i>Dampfdrücke</i>	101
	• <i>WWP</i>	103
5.3	OLIGO-DMS	107
	• <i>Phasendiagramme</i>	107
	• <i>Dampfdrücke</i>	110
	• <i>WWP</i>	112
5.4	GEMEINSAME BEWERTUNG	116
6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION FÜR GELADENE POLYMERE	117
7	AUSBLICK	126
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	128
9	DANKSAGUNG	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
10	ANHANG	135
10.1	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN, SYMBOLE UND INDIZES	135
10.2	GERÄTEBESCHREIBUNG	138
10.3	MESSDATEN.....	140

1 Einleitung

Das physiko-chemische Verhalten von Polymeren ist entscheidend für die Verarbeitbarkeit und für die spätere Anwendung. Daher wurde das physiko-chemischen Verhalten schon seit dem Anbeginn der Polymerwissenschaften untersucht. Das Verhalten von linearen Polymeren und Oligomeren gilt heutzutage allgemein als gut verstanden und es bleiben fast keine offenen Fragen. Dies gilt insbesondere für das Verhalten von Polymeren in Lösung. Dafür gelten verschiedene Theorien, die dieses Verhalten beschreiben oder auch vorhersagen können. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Flory-Huggins-Theorie^{1,2}, die schon 1953 von P.J. Flory und M. Huggins aufgestellt wurde. Obwohl diese Theorie einige offensichtliche Fehler aufweist – so geht sie zum Beispiel davon aus, dass sich die Polymersegmente über das gesamte Volumen ausbreiten können, obwohl sie doch als Kette zusammenhängen – ist sie in der Lage, viele Phänomene qualitativ zu beschreiben. Allerdings blieben einige Unstimmigkeiten, die über die Jahre hinweg nicht erklärt werden konnten, wie zum Beispiel Beobachtungen zur Molekulargewichtsabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten³ oder das Auftreten von mehr als einem kritischen Punkt für binäre Systeme Lösungsmittel/Polymere⁴. Durch einen neuen Ansatz^{3,5,6} konnten einige dieser Unstimmigkeiten nun theoretisch erklärt und verstanden werden. Dieser neue Ansatz unterteilt den Verdünnungsprozess einer Polymerlösung hypothetisch in zwei klar voneinander getrennte Prozesse und trägt dabei explizit dem Kettenzusammenhang der einzelnen Polymermoleküle und ihrer Fähigkeit, sich ihrer veränderten Umgebung anzupassen, Rechnung. Mithilfe dieses Ansatzes lassen sich sogar Besonderheiten wie zum Beispiel die Existenz von zwei kritischen Punkten, dem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten von 1,2-Polybutadien und 1,4-Polybutadien, der Existenz von zwei unterschiedlichen Theta-Temperaturen bei binären Polymerblends und den Molekulargewichtseinflüssen bis hin zur Polymerschmelze erklären⁷⁻¹¹.

Im Gegensatz zum physiko-chemischen Verhalten von ungeladenen und linearen Polymer und Oligomeren, ist das Verhalten von Copolymeren oder verzweigten bzw. geladenen Polymeren wegen der hier auftretenden Komplexität nur unzureichend untersucht und kaum verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher zum einen der Einfluss der Molekulararchitektur von ungeladenen Polymeren bzw. Oligomeren auf ihre Lösungseigenschaften und zum anderen die rheologischen Eigenschaften von geladenen Dendrimern untersucht werden.

Verzweigte Polymere finden heutzutage verstärkt Anwendung in Bereichen wie z. B. in Biomembranen, Detergentien, pharmazeutischen Produkten, Lebensmitteln und Kosmetika.¹²⁻¹⁴ Die Kenntnis über ihre Lösungseigenschaften ist daher auch von praktischer Bedeutung. Zur Ermittlung dieses Verhaltens werden etablierte Meßmethoden, wie zum Beispiel Dampfdruckosmometrie, Lichtstreuung und Headspace-gaschromatographie verwendet¹⁵⁻²⁴. Die Kombination dieser Methoden ermöglicht es, die Wechselwirkungsparameter über den gesamten Zusammensetzungsbereich zu bestimmen. Die Ergebnisse für die verzweigten Polymere werden mit denen ihrer linearen Vertreter verglichen, um so die Einflüsse der Molekulararchitektur zu studieren. Diese Untersuchungen setzen einen hohen Reinheitsgrad der Polymere voraus. Da verzweigte Polymere synthesebedingt oft noch einen Rest an linearen Vertretern beinhalten, mussten die hier synthetisierten Polymere zunächst durch Fraktionierung gereinigt werden. Bei der verwendeten Methode handelt es sich um die „Continuous Spin Fractionation“ (CSF); sie basiert auf der Einstellung von flüssig-flüssig Phasengleichgewichten und ermöglicht die Herstellung von Proben in ausreichender Reinheit und Menge.

Die Bestimmung von Staudingerindices für geladene Polymere in Wasser ohne weitere Salzzusätze stellte lange Zeit ein großes Problem dar. Die etablierten Methoden - wie zum Beispiel nach Huggins oder Schulz-Blaschke - die für ungeladene Polymere in organischen Lösungsmitteln und auch für geladene Polymere in wässrigen Lösungen in Anwesenheit von Salzen verlässliche Werte liefern, versagen bei Polyelektrolytlösungen in reinem Wasser. Der Grund hierfür liegt darin, dass im Falle geladener Polymere die Viskosität bei starker Verdünnung aufgrund von Ladungseffekten keinen linearen Verlauf mehr aufweist. Die zur Bestimmung der Staudingerindices benötigte Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist daher und aufgrund der großen Fehler bei stark verdünnten Lösungen für geladene Polymere in reinem Wasser sehr fehlerhaft oder sogar unmöglich. Ein phänomenologischer Ansatz von Wolf^{25,26}, der die Viskosität als Zustandsgröße betrachtet, bietet die Möglichkeit den Staudingerindex aus der logarithmischen Auftragung der relativen Viskosität gegen die Konzentration aus der Anfangssteigung zu bestimmen. Diese Methode, die frei von Annahmen ist, läßt sich sowohl auf geladene als auch auf ungeladene Polymere in beliebigem Lösungsmittel anwenden. Bisher wurden mit Hilfe dieses relativ neuen Ansatzes nur lineare Polymere untersucht. In dieser Arbeit wird nun der Ansatz auf verzweigt Polyelektrolyte angewendet, wobei Dendrimere unterschiedlicher Generation vermessen und die Ergebnisse miteinander verglichen werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen

- *Ideale niedermolekulare Mischungen*

Zur thermodynamischen Beschreibung^{27,28} isothermer und isobarer Vorgänge untersucht man die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie (ΔG) des Systems.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

ΔG : Gibbs'sche Mischungsenergie

ΔH : Mischungsenthalpie

ΔS : Mischungsentropie

T : Temperatur

Mischt man zwei niedermolekulare Substanzen, für die $\Delta H = \Delta V = 0$ gilt, so spricht man von einer perfekten Mischung. In diesem Fall sind die Mischungsenthalpie ΔH und auch das Mischungsvolumen ΔV gleich Null. Die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie wird deshalb nur durch den Entropieterm ΔS bestimmt. Aus der statistischen Thermodynamik erhält man für die molare Mischungsenergie (molare Größen werden durch einen einfachen Strich über den Symbolen gekennzeichnet):

$$\overline{\Delta G}^{\text{perfekt}} = -T\overline{\Delta S}^{\text{perfekt}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, und x_i sind die Molenbrüche der Komponenten in der Mischung. Zur Bestimmung der Gibbs'schen Mischungsenergie eines perfekten Systems ist also nur die Zusammensetzung der Mischung zu berücksichtigen.

- *Reale niedermolekulare Mischungen*

In einer realen Mischung verschwinden im Allgemeinen weder ΔH noch ΔV . Die Abweichung vom perfekten Verhalten wird durch die sogenannte Exzessgröße der molaren Gibbs'schen Mischungsenergie $\overline{\Delta G}^E$ ausgedrückt:

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta G}^{\text{perfekt}} + \overline{\Delta G}^E = \overline{\Delta G}^{\text{perfekt}} + \overline{\Delta H} - T\overline{\Delta S}^E \quad (3)$$

Die Gibbs'sche Exzessenergie kann dabei auch zusätzliche entropische Anteile $\Delta\bar{S}^E$ enthalten.

- *Polymerhaltige Mischungen*

Für Polymerlösungen und -mischungen haben Flory und Huggins eine^{1,2,29} Theorie entwickelt, die dem Unterschied in der Molekülgröße zwischen niedermolekularen Substanzen (z.B. Lösungsmitteln) und Polymeren Rechnung trägt. Dabei wird das Polymer als Kette aus gleich großen, aneinanderhängenden Segmenten betrachtet. Das Volumen eines solchen Segments wird dabei dem Volumen des kleinsten beteiligten Moleküls (meist dem Lösungsmittelmolekül) gleichgesetzt. Das Volumen eines Moleküls erhält man aus dessen Molekulargewicht M und der temperaturabhängigen Dichte $\rho(T)$:

$$\bar{V}_i = \frac{M_i}{\rho_i(T)} \quad (4)$$

Die Anzahl der Segmente N_i , eines Polymermoleküls, lässt sich dann durch folgende Gleichung berechnen:

$$N_i = \frac{\bar{V}_i}{V_s} \quad (5)$$

wobei \bar{V}_s das Volumen eines Segments ist.

Bei der Berechnung der Gibbs'schen Mischungsenergie benutzt man für Polymermischungen zweckmäßigerweise Volumenbrüche φ_i als Konzentrationsvariable. Man erhält sie aus den verwendeten Stoffmengen n_i und den Segmentzahlen N_i :

$$\varphi_i = \frac{n_i N_i}{\sum n_j N_j} \quad (6)$$

Die Gibbs'sche Mischungsenergie lässt sich für unterschiedliche Stoffmengenangaben ineinander umrechnen.

$$\Delta G = \overline{\Delta G} \sum n_j = \overline{\overline{\Delta G}} \sum n_j N_j \quad (7)$$

ΔG beschreibt die Gibbs'sche Mischungsenergie des Gesamtsystems, $\overline{\Delta G}$ gilt für ein Mol Teilchen und $\overline{\overline{\Delta G}}$ für ein Mol an Segmenten (segmentmolare Größen werden durch einen doppelten Strich über dem Symbol gekennzeichnet).

Für eine Mischung zweier Substanzen, die aus verschiedenen Anzahlen an Segmenten bestehen, lässt sich die Gibbs'sche Mischungsenergie als Summe eines kombinatorischen und eines Restgliedes schreiben:

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta G}^{\text{komb}} + \overline{\Delta G}^{\text{R}} \quad (8)$$

Den kombinatorischen Anteil $\overline{\Delta G}^{\text{komb}}$, erhält man wiederum aus der statistischen Thermodynamik:

$$\overline{\Delta G}^{\text{komb}} = -T \Delta S^{\text{komb}} = RT \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 \right) \quad (9)$$

Die restlichen Beiträge, welche die reale Mischung charakterisieren, werden in der Restgröße $\overline{\Delta G}^{\text{R}}$ zusammengefasst.

Zur mathematischen Beschreibung von $\overline{\Delta G}^{\text{R}}$ verwendet man den integralen Wechselwirkungsparameter g , der ein Maß für die Energiebilanz bei der Mischung zweier Komponenten (Trennung gleichartiger Kontakte und Ausbildung von Mischkontakten) darstellt:

$$\overline{\Delta G}^{\text{R}} = RT g_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (10)$$

Beim Übergang zur thermodynamischen Beschreibung von Mehrkomponentensystemen, die auch höhere als binäre Wechselwirkungen g_{ij} aufweisen können, gilt für die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsenergie:

$$\frac{\overline{\Delta G}}{RT} = \sum_{i=1}^m \frac{\varphi_i}{N_i} \ln \varphi_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m g_{ij} \varphi_i \varphi_j + \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m g_{ijk} \varphi_i \varphi_j \varphi_k \quad (11)$$

Sind die binären (g_{ij}) und ternären (g_{ijk}) Wechselwirkungsparameter des Systems aus m Komponenten bekannt, so lässt sich für jede Zusammensetzung der Mischung die Gibbs'sche Mischungsenergie berechnen. Für die Lösung eines Polymers mit N Segmenten vereinfacht sich Gleichung 11 zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{\overline{\Delta G}}{RT} = (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + g(1 - \varphi) \varphi \quad (12)$$

in dem φ der Volumenbruch des Polymers ist (das Lösungsmittel ist ein Segment).

Die ersten zwei Terme der Gleichung 12 beschreiben den kombinatorischen Anteil $\overline{\Delta G}^{\text{=komb}}$, während alle Abweichungen der realen Systeme von diesem Bezugszustand im dritten Term enthalten sind. Entsprechend der ursprünglichen Theorie von Flory und von Huggins sollte der integrale Wechselwirkungsparameter g von den Zustandsvariablen abhängen, aber weder von der Zusammensetzung des Systems noch von der Kettenlänge des Polymers.

Da die Gibbs'sche Mischungsenergie nicht direkt bestimmbar ist, wird im Allgemeinen die Messung des chemischen Potentials des Lösungsmittels dazu verwendet, um systemspezifische Parameter zu bestimmen³⁰. Die folgende Gleichung gilt für die Gibbs'sche Mischungsenergie des Lösungsmittels:

$$\frac{\overline{\Delta G}_1}{RT} = \ln(1 - \varphi) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \varphi + \chi \varphi^2 \quad (13)$$

wobei χ für den ursprünglichen Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter¹ steht. Gleichung 13 ist die Basis zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters, da $\overline{\Delta G}_1$ mittels Osmose oder Dampfdruck relativ einfach zu bestimmen ist. Die folgende Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen $\overline{\Delta G}_1$ und dem reduzierten Dampfdruck wieder:

$$\frac{\overline{\Delta G_1}}{RT} = \ln \frac{p}{p_o} \quad (14)$$

χ ist dann gegeben durch:

$$\chi = \frac{\ln(p/p_o) - \ln(1-\varphi) - (1-1/N)\varphi}{\varphi^2} \quad (15)$$

In den obigen Gleichungen steht p für den Gleichgewichtsdampfdruck des Lösungsmittels, der über der Polymerlösung eingestellt wird, und p_o ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels. Für die meisten Systeme von praktischer Relevanz besteht keine Notwendigkeit Fugazitäten anstelle des Dampfdrucks zu verwenden.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind die Wechselwirkungsparameter g und χ für ein gegebenes System normalerweise nicht identisch. Der folgende phänomenologische Zusammenhang ermöglicht die gegenseitige Umwandlung von g und χ :

$$\chi = g - (1-\varphi) \frac{\partial g}{\partial \varphi} \quad (16)$$

- Binäre Systeme

Das Phasenverhalten realer polymerhaltiger Mischungen wird durch die Änderungen der freien Gibbs'schen Mischungsenergie ΔG des Systems beim Mischen der Komponenten bestimmt. Bei Kenntnis der binären und höheren Wechselwirkungsparameter lässt sich die Gibbs'sche Mischungsenergie als Funktion der Zusammensetzung berechnen. Dabei ist das System bestrebt, den Zustand mit der niedrigsten Gibbs'schen Mischungsenergie einzunehmen, was entweder durch vollständige Mischung oder durch Zerfall in zwei oder mehr homogene Phasen erreicht werden kann. Aus der Abhängigkeit der Gibbs'schen Mischungsenergie von der Zusammensetzung lassen sich (zum Beispiel mittels der Methode der direkten Minimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie nach Horst^{31,32}) Phasendiagramme berechnen. Ein schematisches Phasendiagramm eines tieftemperaturentmischenden binären Systems ist in Fig. 1 gezeigt, sowie der dazugehörige Verlauf der Gibbs'schen Mischungsenergie bei einer konstanten Temperatur.

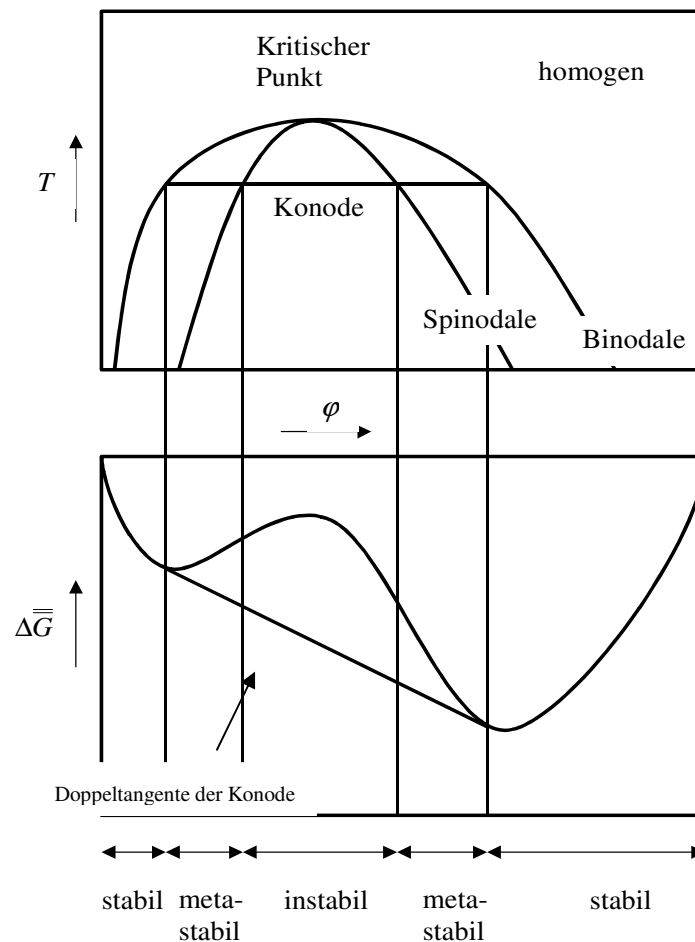


Fig. 1: Zusammenhang zwischen der Gibbs'schen Mischungsenthalpie und dem Phasendiagramm eines binären Systems mit Tieftemperaturmischung³³.

Betrachtet man den Verlauf der Gibbs'schen Mischungsenthalpie, so erkennt man, dass ΔG als Funktion der Zusammensetzung ausgehend von den Reinsubstanzen drei Extrema und zwei Wendepunkte durchläuft. Die Doppeltangente an dieser Kurve ergibt die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen. Das Zweiphasengebiet unterteilt sich in Bereiche der Metastabilität (zwischen den Tangentialpunkten und den Wendepunkten) und einen Bereich der Instabilität (zwischen den Wendepunkten). Bei währendem Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale μ der Komponenten in den koexistierenden Phasen gleich. Es gilt:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (17)$$

$$\mu'_i = \mu''_i \quad (18)$$

Die Linie, welche die beiden koexistierenden Zusammensetzungen im Phasendiagramm (oberer Teil von Fig. 1) verbindet, heißt Konode. Werden die Konodenendpunkte für alle Temperaturen miteinander verbunden, erhält man die Binodale.

Den nicht-stabilen Bereich innerhalb der Binodalen unterteilt man in den metastabilen und den instabilen Bereich. Die Abgrenzung zwischen diesen beiden Bereichen wird Spinodale genannt und ergibt sich durch das Verbinden der Wendepunkte von ΔG (die zweite Ableitung von ΔG nach der Zusammensetzung ist Null) für sämtliche Temperaturen. Der Punkt, in dem sich Binodale und Spinodale berühren, wird Kritischer Punkt genannt. In ihm haben die Konoden die Länge Null. Die mathematische Bedingung für den Kritischen Punkt ist, dass sowohl die zweite als auch die dritte Ableitung der Gibbs'schen Mischungsenergie nach der Zusammensetzung Null wird (s. Gleichung 19), da in ihm die beiden Spinodal- und die beiden Binodalpunkte zusammenfallen.

$$\frac{\partial^2 \overline{\Delta G}}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial^3 \overline{\Delta G}}{\partial \phi_2^3} = 0 \quad (19)$$

In vielen binären Systemen hat man die Möglichkeit, durch Temperaturänderung bei einer gegebenen Zusammensetzung vom homogenen ins inhomogene Gebiet zu gelangen. Hierbei unterscheidet man zwei Fälle, je nachdem ob die Phasenseparation, erkennbar z.B. durch eine Eintrübung der Lösung, beim Aufheizen oder Abkühlen eintritt. Man spricht von einem hochtemperaturentmischenden (oder LCST – Lower Critical Solution Temperature) bzw. tieftemperaturentmischenden (oder UCST – Upper Critical Solution Temperature) System.

Es ist wichtig anzumerken, dass die Eintrübungskurve nicht mit der Binodalen identisch ist³⁴. Nur in dem Fall von Polymeren, die eine Uneinheitlichkeit (s. Gleichung 36) von Null besitzen und somit nur aus Molekülen mit einem einzigen Molekulargewicht bestehen, fallen die beiden zusammen. Besitzt das Polymer eine Molekulargewichtsverteilung, findet bei dem Zerfall in die koexistierenden Phasen eine Fraktionierung des Polymers statt (s. Kapitel

2.2). Dabei reichert sich der hochmolekulare Anteil des Polymers in der höher konzentrierten Phase – der sogenannten Gel-Phase (GL) – an, während der niedermolekulare Anteil überwiegend in der verdünnten Sol-Phase (SL) zu finden ist. Da im Allgemeinen die Ausdehnung des inhomogenen Gebietes bei Erhöhung des Molekulargewichts zunimmt, führt dies dazu, dass der Endpunkt der Konode auf der konzentrierten Seite außerhalb und auf der verdünnten Seite innerhalb der Trübungskurve liegt. Diese Eigenschaft wird bei der Fraktionierung von Polymeren ausgenutzt (s. Kapitel 2.2).

- Ternäre Systeme

Im Fall einer Polymerlösung in einem gegebenen guten Lösungsmittel kann man eine Phasenseparation nicht nur aufgrund von Temperaturänderung, sondern auch durch Zugabe einer weiteren, thermodynamisch ungünstigeren, Komponente (Fällungsmittel FM), bzw. eines Hilfspolymers erreichen.

Ternäre Systeme lassen sich, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt, mit Gibbs'schen Phasendreiecken beschreiben. Dabei gibt man die Konzentrationen üblicherweise in Gew.-%, da diese unabhängig von der Temperatur sind, an. Im Folgenden wird ein ternäres System aus Lösungsmittel, Fällungsmittel und Polymer betrachtet. Dabei sind das Polymer und das Lösungsmittel sowie das Lösungsmittel und das Fällungsmittel bei der gewünschten Temperatur über den gesamten Zusammensetzungsbereich mischbar, während das binäre System des Polymers und des Fällungsmittels eine Mischungslücke aufweist. Die Reinstoffe befinden sich dabei in den Ecken, die binären Mischungen auf den Seiten und die ternären Mischungen innerhalb des Dreiecks. Die Trübungskurve trennt dabei den homogenen vom inhomogenen Bereich. Zusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke separieren in eine verdünnte Sol-Phase (geringe Polymerkonzentration) und in eine höherviskose Gel-Phase (hoher Polymergehalt). Die Zusammensetzungen von Sol und Gel sind durch die Konodenendpunkte gegeben. Dabei ist das Verhältnis der Längen der beiden Konodenabschnitte zu beiden Seiten der Gesamtzusammensetzung umgekehrt proportional zum Verhältnis der Volumina an gebildetem Sol und Gel („Hebelgesetz“). Je näher eine mehrphasige Mischung am kritischen Punkt ist, desto kürzer wird die Konode, d.h. umso ähnlicher wird die Zusammensetzung von Sol und Gel. Am kritischen Punkt ist die Konodenlänge gleich Null.

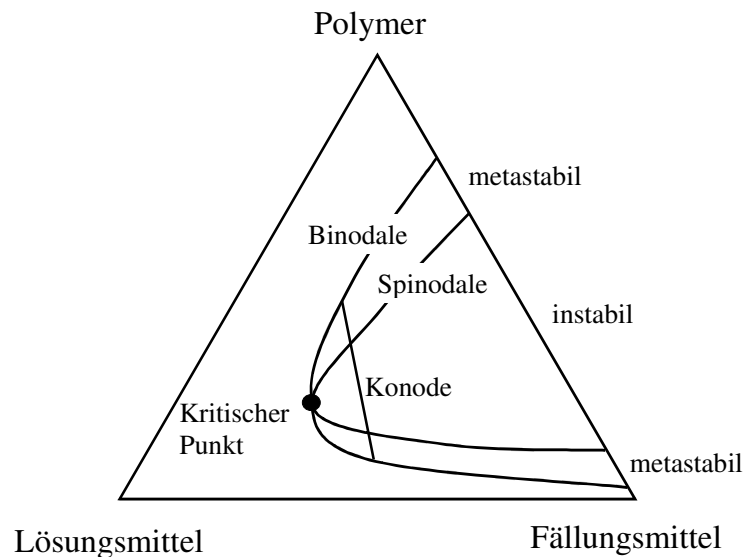


Fig. 2.: Schematisches Phasendiagramm eines ternären Systems bei konstanter Temperatur und Druck³³.

Weitere Informationen zur Thermodynamik der Entmischung von Polymerlösungen finden sich im Kapitel 2.2 und in der Literatur³⁵.

- Ansatz nach Wolf

Die ursprüngliche Flory Huggins-Theorie vernachlässigt zwei charakteristische Eigenschaften von Kettenmolekülen. Eine von ihnen ist die Tatsache, dass sich die Segmente eines gegebenen linearen Makromoleküls nicht über das gesamte Volumen verbreiten können. Die andere Besonderheit der Kettenmoleküle besteht in ihrer Veränderlichkeit der räumlichen Anordnung, die es ihnen ermöglicht, auf Änderungen in ihrer molekularen Umwelt zu reagieren. Prof. Wolf hat die Flory-Huggins-Theorie in einer Weise modifiziert, die diesen Eigenschaften Rechnung trägt^{3,5,6}. Im Folgenden soll diese Theorie kurz vorgestellt werden.

Um die Beiträge dieser zwei Eigenschaften zum Wechselwirkungsparameter zu erhalten, wird der Verdünnungsprozess, dem der Wechselwirkungsparameter χ zugrunde liegt, begrifflich in zwei klar getrennte Schritte unterteilt. Der erste Schritt besteht in der Öffnung eines Kontaktes zwischen zwei Segmenten, die verschiedenen Polymermolekülen angehören, durch Einsetzen eines Lösungsmittelmoleküls, wobei die räumliche Anordnung unverändert bleibt. Dieser Schritt ist normalerweise noch nicht ausreichend, um das Gleichgewicht herzustellen, weil die Makromoleküle (und in geringerem Ausmaß auch das Lö-

sungsmittel) in der Lage sind, auf Änderungen in der Nachbarschaft zu reagieren. Erst beim zweiten Schritt, bei dem sich die Kettenmoleküle neu anordnen, erreicht das System das Minimum der Gibbs'schen Energie.

Ein wichtiges Element im Ansatz nach Prof. Wolf stellt die Quantifizierung der Effekte, die durch den Kettenzusammenhang entstehen, dar. Um den erforderlichen Parameter zu erhalten, wird das Gleichgewicht in einer „Mikrophase“ betrachtet, die durch ein isoliertes Polymerknäuel in einem Meer von reinem Lösungsmittel gebildet wird. Bei dieser Betrachtungsweise wird die Gleichgewichtsgröße eines isolierten Knäuels nicht wie sonst üblich von der entropischen Betrachtungsweise (Abweichung vom ungestörten Verhalten) hergeleitet. In diesem Fall werden die Gleichgewichtszustände der phänomenologischen Thermodynamik dazu benutzt, um die endgültige Ausdehnung des Polymerknäuels zu erhalten.

Wenn wir den Volumenbruch von Segmenten innerhalb solch eines isolierten Knäuels durch Φ_0 bezeichnen, kann das chemische Potenzial des Lösungsmittels innerhalb der Mischphase durch Analogie zu Gleichung 13 formuliert werden.

$$\frac{\overline{\Delta G_1}}{RT} = \ln(1 - \Phi_0) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \Phi_0 + \lambda \Phi_0^2 = 0 \quad (20)$$

Der Parameter λ , der auf diese Weise definiert wird, stellt einen intramolekularen Wechselwirkungsparameter dar. Er misst den Effekt des Öffnens eines Kontaktes durch die Einfügung eines Lösungsmittelmoleküls zwischen zwei Polymersegmenten, die dem gleichen Makromolekül angehören, für den Fall, dass bereits das Gleichgewicht hergestellt ist. Größere Φ_0 Werte erfordern größere λ Werte, um das chemische Potenzial des Lösungsmittels innerhalb der Mischphase (definiert durch die Ausdehnung des isolierten Knäuels) auf den Wert für das reine Lösungsmittel (welches das Knäuel umgibt) anzuheben. Aufgrund der Tatsache, dass sich der Volumenbruch von Segmenten innerhalb des Gleichgewichtsknäuels erhöht, wenn die molare Masse des Polymers sinkt, muss das intramolekulare Wechselwirkungsparameter λ größere Werte für kürzere Ketten annehmen; mit anderen Worten: die Beschränkungen des Kettenzusammenhangs sind für kurze Ketten zwingender als für höhere Molekulargewichte, bei denen sich die Segmente über beträchtlich größere Volumen verteilen können. Gleichung 21 gibt die allgemeingültige Gleichung für λ wieder.

$$\lambda = \frac{-\ln(1 - \Phi_0) - \left(1 - \frac{1}{N}\right)\Phi_0}{\Phi_0^2} \quad (21)$$

Um Φ_0 von experimentell leicht zugänglichen Informationen zu gewinnen, beziehen wir sie auf den Staudingerindex des Polymers. Wegen der niedrigen Φ_0 Werte, die normalerweise unter 0.01 liegen, können wir den Logarithmus in Gleichung 22 in einer Taylor-Reihe entwickeln und erhalten den folgenden vereinfachten Ausdruck:

$$\lambda = \frac{1}{2} + \kappa N^{-(1-\alpha_{KM})} + \dots \quad (22)$$

Hierbei steht α_{KM} für den Kuhn-Markierung-Houwink Exponenten der entsprechenden Viskosität-Molekulargewichts-Beziehung, während κ eine Systemkonstante darstellt, die den Vorfaktor der Exponentialfunktion beinhaltet.

Das zweite zentrale Element des neuen Ansatzes besteht in der Einbeziehung der Effekte, welche aus der Anpassbarkeit der Kettenmoleküle resultieren. Um diese Beiträge quantitativ zu bestimmen wurde ein Parameter ζ eingeführt. Für (pseudo-ideale) Thetazustände nimmt ζ den Wert Null an. Dies heißt, dass keine Neuordnung der Segmente im zweiten Schritt der Verdünnung wie oben besprochen auftritt. Positive ζ Werte tragen vorteilhaft und negative Werte nachteilig zur mischenden Tendenz der Bestandteile bei.

Die Betrachtungen, die oben beschrieben werden, haben zu dem folgenden Ausdruck für den differentiellen Wechselwirkungsparameter χ geführt:

$$\chi = \frac{\alpha}{(1 - \nu \varphi)^2} - \zeta (\lambda + 2(1 - \lambda)\varphi) \quad (23)$$

Wegen der Tatsache, dass der Parameter λ in der großen Mehrheit von Fällen sehr nah bei 0.5 liegt, ist es möglich, die Zahl der veränderlichen Parameter von vier auf drei zu verringern, indem man ζ und λ in einem Parameter zusammenfasst und den verbleibenden λ Ausdruck mit 0.5 festsetzt. In dieser Weise wird aus Gleichung 23 der folgende Ausdruck:

$$\chi \approx \frac{\alpha}{(1-\nu\varphi)^2} - \zeta\lambda(1+2\varphi) \quad (24)$$

Die Anzahl der veränderlichen Parameter kann noch um eins verringert werden, wenn ein gemessener χ_0 Wert vorhanden ist, weil Gleichung 24 den folgenden Ausdruck für χ_0 enthält, so dass Gleichung 26 entsteht.

$$\chi_0 = \alpha - \zeta\lambda \quad (25)$$

$$\chi \approx \frac{\chi_0 + \zeta\lambda}{(1-\nu\varphi)^2} - \zeta\lambda(1+2\varphi) \quad (26)$$

Für den integralen Wechselwirkungsparameter g , der für die Direktminimierung der Gibbs'schen Energie benötigt wird, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$g = \frac{\alpha}{(1-\nu)(1-\nu\varphi)} - \zeta(1+(1-\lambda)\varphi) \quad (27)$$

Der erste Term von Gleichung 23 stellt eine frühere Modifikation³⁰ der ursprünglichen Flory-Huggins Theorie dar und beschreibt die Tatsache, dass die Oberflächen des Lösungsmittelmoleküls und des Polymersegments (mit dem gleichen Volumen) normalerweise unterschiedlich sind. Der Parameter α quantifiziert den Effekt, der mit der Öffnung eines Kontaktes zwischen zwei Polymersegmenten bei unendlicher Verdünnung verbunden ist. Es bildet die Basis der Löslichkeit und beeinflusst die anderen spezifischen Parameter des Systems, vor allem ζ . Der Parameter ν beschreibt die Tatsache, dass die Formen der Lösungsmittelmoleküle und der Polymersegmente die Zahl der intermolekularen Kontakte beeinflussen, die nach Zusatz weiteren Lösungsmittels bei höheren Polymerkonzentrationen geöffnet werden können; ν hängt mit dem geometrischen Parameter γ (s. Gleichung 28) zusammen, ist aber nicht identisch.

$$\gamma = 1 - \frac{(s/v)_{polymer}}{(s/v)_{solvent}} \quad (28)$$

s und v sind Oberflächen und Volumen der Bestandteile. Der Parameter γ kann aus Tabellen für Oberflächeninkremente der unterschiedlichen chemischen Gruppen³⁶, im Gegensatz zu ν leicht berechnet werden, welches die effektiven Verhältnisse von Oberfläche zu Vo-

lumen misst und auch von der bestimmten thermodynamischen Situation abhängt. Einige experimentelle Beobachtungen deuten an, dass ν mit γ für Thetazustände identisch werden können ($\alpha = 0.5$ und $\zeta = 0$). In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass die originale Flory-Huggins Theorie für den besonderen Fall von Theta-Systemen die gleichen Ergebnisse liefert wie der Ansatz nach Wolf, vorausgesetzt, dass die Bestandteile die gleichen Oberfläche zur Volumenverhältnisse besitzen, d.h. dass sowohl $\zeta = 0$ also auch $\nu = 0$ gilt.

Alle Beiträge des neuen Ansatzes sind im zweiten Term von Gleichung 23 enthalten. Entsprechend dem oben Gesagten liegt es auf der Hand, dass ζ nicht vollständig unabhängig von α sein kann: In welchem Umfang das Anpassen der Kettengeometrie zu χ beiträgt, wird durch die Flexibilität der Polymerkette und durch α beschrieben, der Effekt, der den ersten Schritt der Verdünnung kennzeichnet. Ähnlich ändert α auch den Kettenzusammenhangparameter λ , der hauptsächlich durch N festgestellt wird. Wird das Volumen eines isolierten Knäuels mittels des Staudingerindices ($[\eta]$) abgeschätzt, so wird der Einfluss von α sofort offensichtlich: Kleinere α Werte führen zu größerem $[\eta]$ und vermindern die Beschränkungen des Kettenzusammenhangs wegen des größeren Volumens, das für die Segmente vorhanden ist. Entsprechend Gleichung 23 erfordert eine quantitative Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens von Polymerlösungen vier systemspezifische Parameter. Es zeigt sich jedoch, dass α und $\zeta\lambda$ für eine gegebene Kategorie von Polymeren so reproduzierbar voneinander abhängen, dass ein Parameter eliminiert werden kann, sobald diese Funktionalität einmal hergestellt ist. Angesichts der Vielseitigkeit und des häufig komplexen Verhaltens solcher Systeme scheint die Notwendigkeit der drei restlichen Parameter angemessen und gerechtfertigt. Auf jeden Fall hat der Ansatz nach Wolf einige bisher unverstandene experimentelle Beobachtungen erklären können, wie z.B. die Molekulargewichtseinflüsse bis zur Polymerschmelze⁷, die Gründe für die Löslichkeit von Polybutadien 1,2 im n-Hexan und die Unlöslichkeit von Polybutadien 1.4 in diesem Lösungsmittel⁸, die Existenz von zwei kritischen Punkten für eine binäre Polymerlösung⁹, zwei verschiedene Thetatemperaturen für binäre Polymerblends¹⁰, und die Inversion der Wärmeeffekte von Polymerlösungen¹¹.

Das erste Beispiel für die Anwendbarkeit von Gleichung 23 bezieht sich auf die Molekulargewichtabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 . Dieses Maß für

die Paar-Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen hängt mit χ_0 , dem Wechselwirkungsparameter bei unendlicher Verdünnung, zusammen.

$$A_2 = \frac{0.5 - \chi_0}{\rho_2^2 \bar{V}_1} \quad (29)$$

In der oben genannten Gleichung ist ρ_2 die Dichte des Polymers und \bar{V}_1 ist das molare Volumen des Lösungsmittels. Setzt man in Gleichung 23 $\varphi = 0$ so erhält man Gleichung 25 für χ_0 .

Das Problem im Bereich der hohen Verdünnung bestand in der Beobachtung (wie bereits durch Flory³⁷ berichtet), dass A_2 im Gegensatz zu allen theoretischen Betrachtungen eventuell mit steigendem Molekulargewicht auch zunehmen kann. Dies führt automatisch dazu, dass der zweite osmotische Virialkoeffizient für unendliches Molekulargewicht nicht den Wert Null annehmen muss. Experiment und Theorie lassen sich durch einen negativen ζ Wert wieder in Einklang bringen. Entsprechend des Ansatzes von Wolf verschwindet A_2 nur in Ausnahmefällen für unendlich lange Ketten; in den normalen Fällen nimmt es einen kleinen aber endlichen Wert (positiven oder negativen) an.

Die Abhängigkeit von χ von der Zusammensetzung, wie sie in Gleichung 23 formuliert wird, hat sich inzwischen als sehr nützlich für die quantitative Beschreibung von zahlreichen Systemen mit sehr verschiedenen Abhängigkeiten von der Zusammensetzung - einschließlich dem Durchgang von Extrema⁵ - gezeigt. Außerdem ist das neue Konzept geeignet, die Änderung im Vorzeichen der Verdünnungswärme zu erklären, die für einige Polymerlösungen¹¹ beobachtet wird. Es wurde auch erfolgreich dazu verwendet, die Bedingungen zu erklären, unter denen Polymer/Lösungsmittel-Systeme ein anomales Entmischungsverhalten (Vorhandensein von zwei kritischen Punkten) aufweist⁹. Im Falle von Polymerblends sagt das neue Konzept im Gegensatz zur originalen Flory-Huggins Theorie definierte kritische Zusammensetzungen (normalerweise bei verschiedenen Temperaturen) im Grenzfalle von unendlichem Molekulargewicht für beide Polymere¹⁰ voraus.

Es hat sich gezeigt, dass für einige Systeme (Pullulan/Wasser und Dextran/Wasser) der Ansatz von Wolf nicht in der Lage ist, die experimentellen Daten korrekt wiederzugeben. Es zeigte sich, dass der Vorschlag, dass $\zeta\lambda$, ν oder sogar beide Parameter unabhängig von der Polymerkonzentration sind, nicht realistisch war. Aus diesem Grund wurde ein weiterer

Ausdruck in Gleichung 26 eingefügt, der zusätzliche Beiträge zur Gibbs'schen Mischungsenergie beinhaltet. Die quadratische Abhängigkeit von der Zusammensetzung dieses Terms wurde unter der Annahme gewählt, dass besondere Wechselwirkungen zwischen Paaren der Polysaccharidmoleküle herrschen³⁸.

$$g = \frac{\alpha}{(1-\nu)(1-\nu\varphi)} - \zeta(1+(1-\lambda)\varphi) + \varpi\varphi^2 \quad (30)$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir mittels Gleichung 16 für den differentiellen Wechselwirkungsparameter folgenden Ausdruck:

$$\chi = \frac{(\chi_0 + \xi\lambda)}{(1-\nu\varphi)^2} - \xi\lambda(1+2\varphi) + \varpi\varphi(3\varphi-2) \quad (31)$$

wenn wir die gleichen Substitutionen und Vereinfachungen wie vorher durchführen. Mit dem Einführen dieses weiteren Parameters war es möglich, die experimentellen Daten der Polysaccharide korrekt wiederzugeben.

2.2 Fraktionierung von Polymeren

Im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen bestehen Polymere meist aus einer Mischung unterschiedlicher Moleküle. Für viele pharmazeutische und technische Anwendungen sind solche Uneinheitlichkeiten oft störend oder gar schädlich^{39,40}. Auch für die Grundlagenforschung ist die Verfügbarkeit von engverteilten Polymeren notwendig, um die korrekte Interpretation von Messergebnissen zu ermöglichen, wenn es darum geht, den Einfluss des Molekulargewichts auf die Messgröße (z.B. Viskosität⁴¹⁻⁴³ oder Grenzflächenspannung⁴⁴⁻⁴⁶) zu untersuchen.

Aus diesen Gründen kommt der Molekulargewichtsverteilung eines Polymers eine besondere Bedeutung zu. Bei ihrer Kenntnis lassen sich verschiedene mittlere Molekulargewichte erhalten, die sich in der Art der Mittelwertbildung unterscheiden. Am gebräuchlichsten sind das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n (Gleichung 32), das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w (Gleichung 33) und das viskositätsmittlere Molekulargewicht M_η (Gleichung 34).

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (32)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (33)$$

$$M_\eta = \left(\frac{\sum_i n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i n_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (34)$$

mit α als Kuhn-Mark-Houwink-Konstante aus Gleichung 40. Bei Kenntnis des zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichts erhält man nach Gleichung 35 die Polydispersität D . Je größer sie ist, desto uneinheitlicher ist das Polymer. Besitzen dagegen alle Moleküle die gleiche Kettenlänge, so hat das Polymer die Polydispersität 1 und wird als monodispers bezeichnet.

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (35)$$

Anstelle der Polydispersität wird häufig auch die Uneinheitlichkeit U verwendet. Sie hängt mit der Polydispersität über folgende Gleichung zusammen:

$$U = D - 1 \quad (36)$$

Zur Bestimmung der unterschiedlich gemittelten Molekulargewichte stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Einige sind in

Tabelle 1 aufgelistet. Von besonderer Bedeutung sind die Gelpermeationschromatographie (s. Kapitel 2.3) und die MALDI-TOF-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionisation-time of flight-mass spectrometry^{47,48}), da mit diesen Methoden nicht nur einzelne Mittelwer-

te des Molekulargewichts bestimmt werden können, sondern die vollständige Molekulargewichtsverteilung erhalten wird.

Tabelle 1: Methoden der Molekulargewichtsbestimmung⁴⁹.

Methode	Ergebnis	Bevorzugter M-bereich	Auswertung
Viskosimetrie	M_n	10^3 - 10^7	(Relativmethode) durch Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung 21
Endgruppenbestimmung	M_n	10^2 - 10^4	(Äquivalentmethode) durch bekannte Stöchiometrie
Membran-Osmometrie	M_n	10^4 - 10^6	(Absolutmethode) van't Hoff'sches Gesetz
Dampfdruck-Osmometrie	M_n	10^2 - 10^4	zweckmäßigerweise mittels einer Eichkurve
Lichtstreuung	M_w	10^3 - 10^7	(Absolutmethode) Debye und Zimm-Plots
Röntgenkleinwinkelstreuung	M_n	10^3 - 10^6	(Absolutmethode) Kratky, Porrod
Ultrazentrifuge	M_z	10^2 - 10^6	(Absolutmethode) Svedberg-Gleichung

Die überwiegende Mehrheit der Polymere lässt sich nicht mit einer niedrigen Polydispersität herstellen oder gewinnen. Wird ein Polymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung benötigt, gibt es daher meist keine Alternative, als von einer breitverteilten Probe auszugehen und diese zu fraktionieren. Es gibt dafür verschiedene Methoden, die auf unterschiedlichen Trennprinzipien basieren. Beispiele sind die HPLC (high Performance liquid Chromatographie, Trennung aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkung des Polymers mit einem Säulenfüllmaterial)^{50,51}, die GPC (Gel Permeations Chromatographie, Trennung aufgrund unterschiedlicher hydrodynamischer Radien)⁵²⁻⁵⁴ und die FFF (field flow fractionation, Trennung aufgrund unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit in einem Kraftfeld, wie zum Beispiel einem elektrischen Feld, einem Schergefälle oder einem Querfluss^{55,56}).

Für präparative Fraktionierung steht die flüssig-flüssig Extraktion zur Verfügung. Dabei kann die herkömmliche Extraktion für niedermolekulare Stoffe allerdings nicht genutzt werden. Bei dieser wird aus einer Lösung mittels eines zweiten Lösungsmittels, das mit dem ersten nicht mischbar ist, ein Stoff extrahiert. Für Polymere ist dieses Verfahren nicht tauglich, da die Lösungsunterschiede für unterschiedliche Molekulargewichte bei weitem nicht ausreichen. Das gesamte Polymer würde sich nur in einem Lösungsmittel befinden. Die Lösungsmittelgüte der beiden Phasen darf sich nur geringfügig unterscheiden, um effizient geringste Unterschiede in der Löslichkeit auszunutzen. Dies wird bei einer flüssig-flüssig Entmischung erreicht. Diese Methoden zur Fraktionierung von Polymeren beruhen auf der Verteilung der Polymermoleküle abhängig von ihrer Größe oder Struktur auf zwei Phasen, dabei wandern die kurzen Ketten in die verdünnte Phase (Sol) und die langkettigen Moleküle in die konzentrierte Phase (Gel).

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Fraktionierung von Polymeren beschrieben. Die meisten von ihnen kann man in fraktionierte Auflösung, fraktionierte Fällung und Fraktionierung aufgrund der flüssig-flüssig Entmischung unterteilen. Die kontinuierliche Polymerfraktionierung (CPF⁵⁷⁻⁵⁹) stellt eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Fraktionierung aufgrund der flüssig-flüssig Entmischung dar. Bei ihr wird eine homogene polymerhaltige Abgeber-Phase (das sogenannte Feed; FD) in eine homogene polymerfreie Aufnehmer-Phase (das sogenannte Extraktionsagens; EA) gepumpt. Die Zusammensetzung der beiden Lösungen sowie deren Flüsse werden derart gewählt, dass die resultierende Zusammensetzung (der sogenannte Betriebspunkt, BP) innerhalb der Mischungslücke liegt, was zu einer makroskopischen Phasentrennung führt. Obwohl dies prinzipiell schon mit einem quasibinären System zu realisieren ist (s. Fig 3), wird meist mit einem quasiternären System gearbeitet. Die Vorsilbe „quasi“ ergibt sich aus der Vereinfachung, dass man das Polymer als eine einzige Komponente betrachtet. In Wirklichkeit besteht es aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Molekülen, die sich in ihrer Kettenlänge unterscheiden.

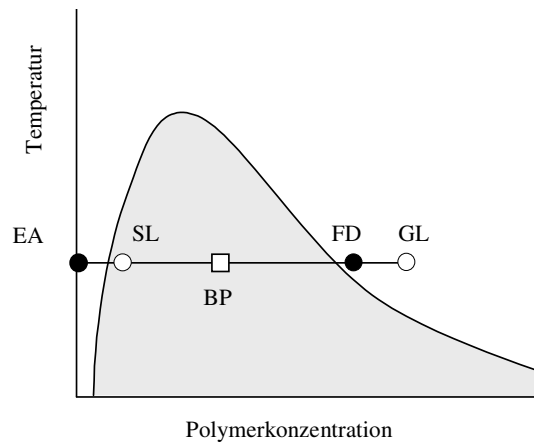


Fig 3: Schematisches Phasendiagramm zur Erläuterung der Funktionsweise der CPF in einem binären System⁶⁰.

Dadurch gewinnt man einen weiteren Freiheitsgrad, der es ermöglicht, fast jedes lösliche Polymer bei moderaten Temperaturen und handhabbaren Polymerkonzentrationen im Feed zu fraktionieren. Das Prinzip bleibt jedoch das gleiche wie im binären Fall und ist in Fig. 4 dargestellt.

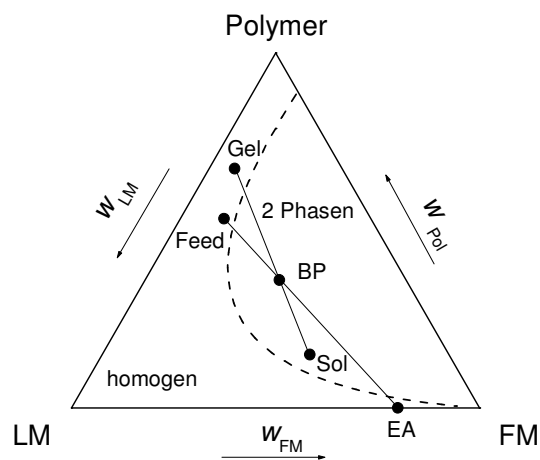


Fig. 4: Schematische Darstellung des ternären Phasendiagramms und der wichtigsten Kennpunkte der CPF⁶⁰.

Ein Nachteil der CPF liegt allerdings darin, dass sie nur mit vergleichsweise niedrigen Polymerkonzentrationen erfolgreich angewendet werden kann. Die Ursache für diese Beschränkung auf verdünnte Lösungen ist die Viskosität, die für die Fraktionierung so niedrig

gehalten werden muss, dass der Stoffaustausch zwischen den koexistenten Phasen mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen kann.

Die neuentwickelte Fraktionierungsmethode CSF⁶⁰⁻⁶² (Continuous Spin Fractionation) ermöglicht es, diesen Nachteil zu umgehen, so dass auch konzentrierte Polymerlösungen fraktioniert werden können. Beim neuen Verfahren wird das Feed durch eine Spinndüse in ein Rührgefäß gepumpt. Fig. 5 zeigt zwei Spinndüsen: links aus Tantal, rechts aus Gold/Platin-Legierung (die Skalierung ist in cm).

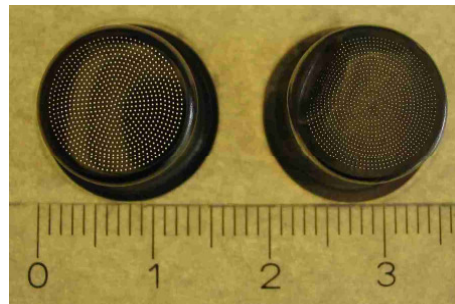


Fig. 5: Spinndüsen aus Tantal (links) und Gold/Platin (rechts); Maßstab in cm³³.

Die Spinndüse, wie sie bei der Faserherstellung in der Textilindustrie verwendet wird, besteht meist aus Edelmetallen wie zum Beispiel Tantal oder Gold-Platin-Legierungen. Sie enthält einige hundert Löcher von weniger als 100 μ m Durchmesser auf wenigen Quadratzentimetern. Durch gleichzeitige Zugabe von Extraktionsagens wird wiederum ein Betriebspunkt innerhalb der Mischungslücke des Systems realisiert. Die entscheidende Neuerung ist, dass das Feed in Form von dünnen Strängen, die bei Austritt aus der Spinndüse einen Durchmesser von etwa 60 μ m haben, injiziert wird. Diese zerfallen aufgrund der Rayleigh-Instabilität^{63,64} schon nach sehr kurzer Zeit in kleine Tropfen. Im Vergleich zur CPF wird ein wesentlich höheres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erzielt, was wiederum zur Folge hat, dass die Transportwege der kurzkettigen Anteile aus dem Feed heraus in die entstehende Sol-Phase gering sind.

Das thermodynamische Gleichgewicht wird aufgrund der kleinen Transportwege äußerst schnell eingestellt. Die Verweilzeit der Lösungen im Rührgefäß kann deshalb kurz gewählt werden. Die heterogene Mischung wird in dem Maße kontinuierlich abgepumpt,

wie Feed und Extraktionsagens zugepumpt werden. Anschließend werden die Sol- und Gel-Phase infolge der Dichteunterschiede getrennt. Im einfachsten Fall geschieht dies wie bei der CPF durch eine Trennsäule, wie in Fig. 6 schematisch dargestellt ist.

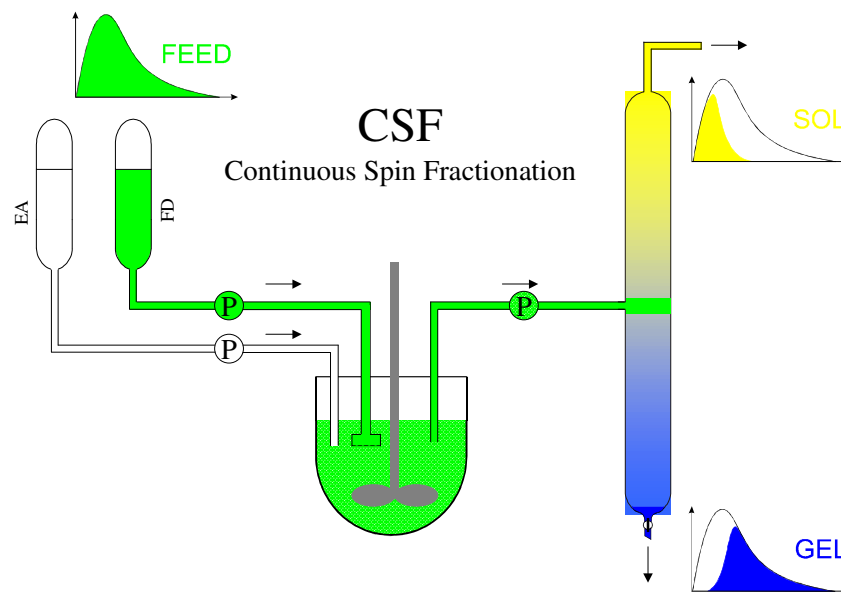


Fig. 6: Schematischer Aufbau der CSF mit Molekulargewichtsverteilungen des Ausgangspolymer und der gewonnenen Fraktionen⁶⁰.

Um geeignete Bedingungen (z.B. Betriebstemperatur, Zusammensetzung am Betriebspunkt, Zusammensetzung des Feed und des Extraktionsagens) für die kontinuierliche Fraktionierung zu ermitteln, dient die diskontinuierliche Fraktionierung als Vorversuch, als Koexistenzversuch oder direkt zur Produktgewinnung, wenn nur geringe Polymermengen fraktioniert werden sollen.

In bestimmten Fällen, z.B. bei besonders hochmolekularen Polymeren kann es beim Pressen durch die Spinndüse zum Scherabbau kommen. Dies kann vermieden werden, indem man den Prozess invers durchführt. Dabei wird das Extraktionsagens durch die Spinndüse in das stark gerührte Feed gepresst.

2.3 Polymercharakterisierung

- *Kapillarviskosimetrie*

Aus der Viskosität verdünnter Lösungen von Makromolekülen kann auf das Molekulargewicht geschlossen werden. Die Viskosität⁶⁵ einer Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels nimmt stark zu, wenn darin makromolekulare Stoffe gelöst werden. Die Viskositätszunahme, die schon bei sehr geringen Polymerkonzentrationen beträchtlich sein kann, ist charakteristisch für das vorliegende System (Molekulargewicht, Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel) und hängt außerdem von den Messbedingungen (Konzentration, Temperatur, Schergefälle) ab. Schon Staudinger erkannte^{66,67}, dass Viskositätsmessungen eine leicht anwendbare Methode zur Charakterisierung von Polymeren darstellen.

Bei der Kapillarviskosimetrie⁶⁸ bestimmt man die Durchlaufzeiten von unterschiedlich konzentrierten Polymerlösungen und die des reinen Lösungsmittels. Mit der Annahme, dass die Dichte zwischen der verdünnten Polymerlösung und dem reinen Lösungsmittel fast identisch ist, erhält man aus dem Verhältnis der Durchlaufzeiten direkt die spezifische Viskosität η_{sp} ²⁷:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_L - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t_L}{t_0} - 1 \quad (37)$$

$\eta_{L/0}$: dynamische Viskosität der Lösung/des Lösungsmittels
 $t_{L/0}$: Durchlaufzeit der Lösung/Lösungsmittels eines bestimmten Volumens durch die Kapillare

Wird η_{sp} für verschiedene Polymerkonzentrationen c gemessen, dann fällt der Wert für $\frac{\eta_{sp}}{c}$ mit abnehmendem c ab. Durch Extrapolation auf unendlich verdünnte Polymerlösungen erhält man den sogenannten Staudingerindex $[\eta]$. Er besitzt die Einheit mL/g und gibt an, welches Volumen ein Gramm Polymer bei gegebener Temperatur in der Lösung einnimmt. Zur Auswertung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die beiden gebräuchlichsten sind:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + \dots \quad \text{Huggins}^{69} \quad (38)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} + \dots \quad \text{Schulz-Blaschke}^{70} \quad (39)$$

k_H und k_{SB} werden als Huggins- bzw. Schulz-Blaschke-Konstante bezeichnet. Im Allgemeinen wird nach dem zweiten Term des Polynoms abgebrochen.

Sind die Kuhn-Mark-Houwink-Konstanten⁷¹ bekannt, lässt sich aus dem Staudingerindex nach Gleichung 40 das viskositätsmittlere Molekulargewicht berechnen.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (40)$$

Normalerweise werden gemessene Viskositäten (Kapillarviskosimeter) nach Huggins (Gleichung 38) ausgewertet. Dabei entsteht aber bei der Extrapolation gegen unendliche Verdünnung eine „Null/Null“ Situation. Das führt im Falle der Polyelektrolyte zu extrem großen Fehlern im Bereich hoher Verdünnung.

Der Staudingerindex $[\eta]$ eines Polymers in einem gegebenen Lösungsmittel kann auf zwei alternative Arten von η , der Viskosität bei einer gegebenen Polymerkonzentration c (Masse/Volumen), im Vergleich mit η_s , der Viskosität des Lösungsmittels bei ausreichend niedriger Scherrate $\dot{\gamma}$, bestimmt werden. Eine ist die traditionelle Extrapolation entsprechend Huggins⁷²:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{spec}}{c} \equiv [\eta] \quad (41)$$

Eine Reihenentwicklung von η_{spec} in Bezug auf die dimensionslose reduzierte Konzentration \tilde{c}

$$\tilde{c} = [\eta] c \quad (42)$$

liefert die normalerweise verwendete Huggins Gleichung:

$$\frac{\eta_{spec}}{c} = [\eta] (1 + k_H c [\eta] + \dots) \quad (43)$$

k_H ist die Huggins Konstante; die Extrapolation auf endlose Verdünnung wird in diesem Fall durch die „null-dividiert-durch-null“ Situation erschwert.

Für Polyelektrolyte hat Wolf daher einen neuen Ansatz erstellt. Er behandelt die Viskosität als vollständiges Differential^{25,26}.

$$d \ln \eta = \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial c} \right)_{T, p, \dot{\gamma}} dc + \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial T} \right)_{c, p, \dot{\gamma}} dT + \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial p} \right)_{c, T, \dot{\gamma}} dp + \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial \dot{\gamma}} \right)_{c, T, p} d\dot{\gamma} \quad (44)$$

Wenn in den Messungen Temperatur, Druck und Scher-Rate konstant sind, muss daher nur das erste Glied betrachtet werden. Die partielle Ableitung stellt das spezifische hydrodynamische Volumen des Polymers bei der jeweiligen Konzentration dar.

$$\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial c} \right)_{T, p, \dot{\gamma}} = \{\eta\} \quad (45)$$

Sein Grenzwert für c gegen Null ist der Staudingerindex.

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \{\eta\} = [\eta] \quad (46)$$

Dieser Ansatz vermeidet eine Null/Null Situation. Hier wird der Staudingerindex durch die Bestimmung einer Steigung ermittelt.

Die quantitative Beschreibung von Polyelektrolyten²⁶ benötigt in der Regel einen Parameter mehr als die Huggins Gleichung : $[\eta]^*$.

$$\ln \eta_{rel} = \frac{c[\eta] + Bc^2[\eta][\eta]^{\bullet}}{1 + Bc[\eta]} \quad (47)$$

Dabei entspricht die Konstante B der Huggings-Konstanten und besteht aus einem Coulomb- und einem Nicht-Coulomb-Term (s. Gleichungen 48 und 49). $[\eta]^{\bullet}$ ist für ungeladene Polymere Null⁷³.

$$B = B_{coulomb} + B_{non-coulomb} \quad (48)$$

$$k_H = \frac{1}{2} - B \quad (49)$$

Gleichung 49 gilt nur im Bereich von Paarwechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen. Die besondere Situation von $B=0$ (keine Krümmung in $\ln [\eta]_{rel}$ vers. c) entspricht folglich $k_H=0.5$.

- *Gelpermeationschromatographie*

Die Gelpermeationschromatographie (GPC^{53,68}) wird als Relativmethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren verwendet. Sie ist eine spezielle Form der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Dabei wird eine verdünnte Polymerlösung (2-4 mg mL⁻¹) unter Druck (50-100 bar) durch Säulen gepresst, die mit einem porösen Gel gefüllt sind. Im Gegensatz zur HPLC erfolgt die Trennung nicht durch unterschiedlich starke Adsorption an das Füllmaterial der Säulen, sondern aufgrund von Größenausschluss. Abhängig vom hydrodynamischen Radius (und damit auch vom Molekulargewicht) steht den Polymermolekülen unterschiedlich viel Volumen innerhalb der Trennsäule zur Verfügung, je nachdem ob sie in die Poren des Trägermaterials eindringen können oder nicht. Diejenigen Moleküle, die den größten hydrodynamischen Radius besitzen, werden als erste aus der Säule eluiert. Um die Molekulargewichtsverteilung ermitteln zu können, werden Detektoren verwendet, welche die Abhängigkeit der Polymerkonzentration im Eluat registrieren können (z.B.: UV-, RI-, Viskositäts- oder Lichtstredetektoren). Die Auftrennung erfolgt nicht nach dem Molekulargewicht,

sondern nach dem hydrodynamischen Radius. Daher muss eine Kalibrationskurve mittels engverteilten Polymerstandards erstellt werden.

Engverteilte Polymerstandards sind nur für die wenigsten Polymere verfügbar. Trotzdem lassen sich für viele Substanzen die Molekulargewichtsverteilungen mittels GPC bestimmen, wenn die Kuhn-Mark-Houwink-Konstanten K und α aus Gleichung 40 bekannt sind. Das molare hydrodynamische Volumen V_h ist über Gleichung 50 mit dem Molekulargewicht verknüpft.

$$V_h = [\eta]M \quad (50)$$

Die Gelpermeationschromatographie trennt nach dem molaren hydrodynamischen Volumen. Zwei chemisch unterschiedliche Makromoleküle der Polymere 1 und 2, die zwar ein unterschiedliches Molekulargewicht haben, aber in dem verwendeten Eluent das gleiche molare hydrodynamische Volumen besitzen, eluieren zur gleichen Zeit. Es gilt folgende Gleichung:

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \quad (51)$$

Sind die Kuhn-Mark-Houwink-Konstanten aus Gleichung 40 für beide Polymere 1 und 2 bekannt, lässt sich Gleichung 51 in Gleichung 52 umformen und man erhält aus der Kalibrationskurve von Polymer 1 (für das Standards verfügbar sind) eine Kalibrationskurve für das gewünschte Polymer 2. Dieser Vorgang wird als Universelle Kalibrierung bezeichnet.

$$M_2 = \left(\frac{K_1}{K_2} M_1^{\alpha_1+1} \right)^{\frac{1}{\alpha_2+1}} \quad (52)$$

- *Dampfdruckosmometrie*

Die Dampfdruckosmose kann zur Bestimmung der Molmasse von niedermolekularen Stoffen in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln verwendet werden. Um die Löslichkeit des Stoffes im Lösungsmittel zu gewährleisten, kann der Osmomat normalerweise von 30°-130°C temperiert werden. In der Messzelle, in der sich Lösungsmittel befindet, stellt sich ein konstanter Lösungsmitteldampfdruck ein. Im Dampfraum der Messzelle befinden

sich zwei abgegliche Thermistoren, auf die mit einer Spritze ein Tropfen Lösungsmittel bzw. ein Tropfen einer Lösung der zu untersuchenden nicht flüchtigen Substanz gebracht wird. Der Dampfdruck der Lösung ist geringer als der des reinen Lösungsmittels. Daher kondensiert aus dem Dampfraum so viel Lösungsmittel auf dem Lösungstropfen, dass sich seine Temperatur durch die Kondensationswärme um ΔT_D so weit erhöht, dass sich die Dampfdruckdifferenz zwischen Lösungs- und Lösungsmitteltropfen gerade aufhebt: Die chemischen Potentiale des Lösungsmittels sind dann im Lösungs- und Lösungsmitteltropfen gleich. Dabei stellt sich meist nach 5-10 Minuten zwischen den beiden Thermistoren einer zur anfänglichen Dampfdruckdifferenz der beiden Tropfen proportionale Temperaturdifferenz ΔT_D ein. Sie wird aus der Differenz der Thermistorenwiderstände berechnet und zur Bestimmung des Zahlenmittelwertes des Molekulargewichtes M_n verwendet²⁴ Fig. 7.

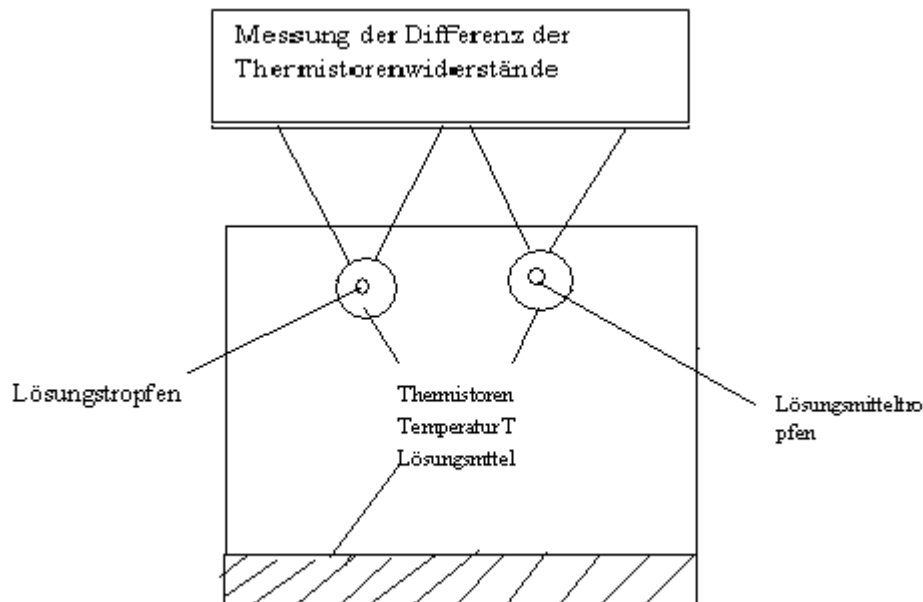


Fig. 7: Schematische Darstellung eines Dampfdruckkosmometers²⁴.

Wenn die chemischen Potentiale des reinen Lösungsmittels (μ_L^0) und der Lösung (μ_L) gleich sind, gilt folgende Beziehung:

$$\mu_L(P) = \mu_L(P_0 + \Pi) = \mu_L^0(P_0) = \mu_L^0 + RT \ln a_L + \int_p^{p+\pi} \overline{V}_L dp \quad (53)$$

Über Integration erhält man aus Gleichung 54 die folgende Beziehung für die Aktivität:

$$\ln a_L = -\frac{\pi \overline{V}_L}{RT} \quad (54)$$

Dabei entspricht π dem osmotischen Druck und \overline{V}_L dem partiellen molaren Volumen des Lösungsmittels. Für verdünnte Lösungen kann a_L durch x_L angenähert und nach einer Reihenentwicklung des Logarithmus der osmotische Druck über einen Virialansatz beschrieben werden (Gleichung 55).

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (55)$$

Der zweite osmotische Virialkoeffizient und χ_0 lassen sich nach Gleichung 56 ineinander umrechnen³⁵:

$$\chi_0 = \frac{1}{2} - A_2 V_L \rho_2^2 \quad (56)$$

ρ_2 : Dichte des Polymers
 V_L : Volumen Lösungsmittel

- *Headspace-Gaschromatographie*

Dampfdruckmessungen wurden mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) durchgeführt. Es handelt sich ebenso wie bei der Osmose um eine kolligative Eigenschaft, jedoch müssen hohe Polymerkonzentrationen eingesetzt werden, um einen ausreichend großen Messeffekt zu erreichen. Diese Methode²⁰⁻²³ wurde im Arbeitskreis entwickelt und hat den Vorteil der Automatisierung der Messungen sowie der Tatsache, dass man Fremdgase nicht entfernen muss. In Fig. 8 ist ein Schema dieser Apparatur dargestellt.

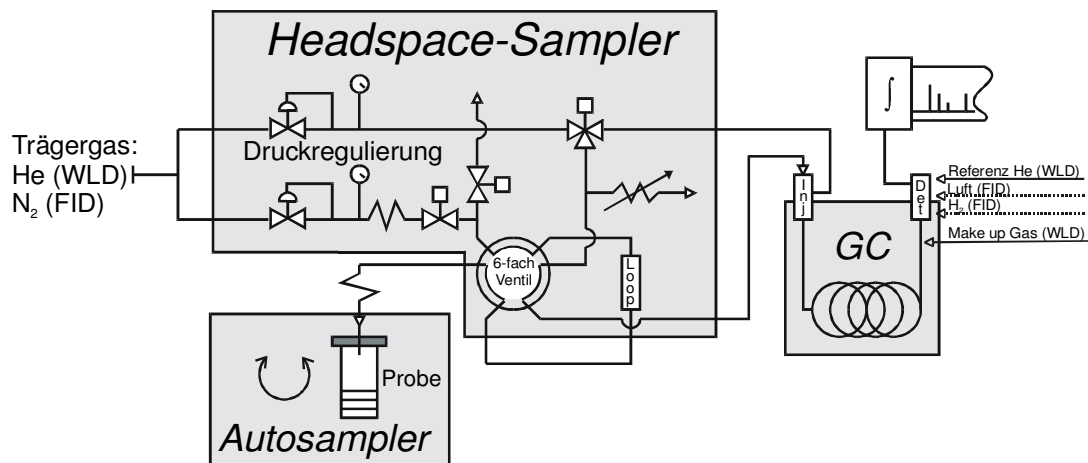


Fig. 8: Schematische Darstellung der HS-GC-Apparatur zur Bestimmung von Dampfdrücken von Flüssig-Dampf-Gleichgewichten. Loop: Probenschleife; Inj: Injektor; Det: Detektor; WLD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor; FID: Flammenionisationsdetektor⁷⁴.

In einem Thermostatisierbad werden die Proben in das thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Ein pneumatischer Probenwechsler leitet das Probengefäß zu einer Nadel, die dann durch dessen Septum in den Dampfraum über der Lösung eingeführt wird. Über den Injektor gelangt die Probe auf die Säule, in der die Substanzen getrennt und durch den nachfolgenden Detektor quantitativ erfasst werden. Das Messsignal wird verstärkt, integriert und in Abhängigkeit der Retentionszeit aufgezeichnet. Dabei sind die Flächen unter der Kurve proportional zum Dampfdruck der detektierten Substanz.

Experimentelle Untersuchungen an realen Mischungen zur Bestimmung thermodynamischer Größen liefern im Allgemeinen die Aktivitäten a_i einer oder mehrerer Komponenten des Systems. Aus den Aktivitäten a_i der einzelnen Substanzen lassen sich deren chemische Potentiale μ_i bestimmen, die den entsprechenden Beitrag zur Gibbs'schen Mischungsenthalpie des Gesamtsystems liefern.

Das chemische Potential der Komponente i in einer Mischung ist in der Gleichung 17 definiert. Unter Berücksichtigung der Gibbs-Duhem-Beziehung:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (57)$$

gilt für das totale Differential der Gibbs'schen Energie:

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (58)$$

Aus der Definition des chemischen Potentials der Komponente i bezogen auf einen Standardzustand μ_i^0 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (59)$$

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (60)$$

folgt für die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie des Gesamtsystems:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_i n_i \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \frac{1}{RT} \sum_i n_i \Delta\mu_i = \sum_i n_i \ln a_i \quad (61)$$

Mit Hilfe von Gleichung 61 lässt sich die Gibbs'sche Mischungsenergie eines Gesamtsystems aber nur berechnen, wenn die Aktivitäten aller beteiligten Komponenten experimentell zugänglich sind.

Der größte Teil der experimentellen Untersuchungen an polymerhaltigen Systemen erlaubt lediglich die Bestimmung der Aktivität, d.h. des chemischen Potentials der niedermolekularen Bestandteile in den Mischungen. Durch Ableitung der Gleichung 11 für die Gibbs'sche Mischungsenergie nach der Stoffmenge der Komponente 1, für die Messdaten vorliegen, erhält man im Falle eines binären Systems:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi_{12} N_1 \varphi_2^2 \quad (62)$$

wobei χ_{12} der differentielle Wechselwirkungsparameter der binären Mischungen für das chemische Potential der Komponente 1 ist.

Wie die Gibbs'sche Mischungsenergie lässt sich auch das chemische Potential in einen kombinatorischen Anteil und eine Restgröße zerlegen, wobei die beiden Beiträge durch folgende Terme gegeben sind:

$$\frac{\overset{=}{\Delta\mu_1}}{RT} = \frac{\overset{=}{\Delta\mu_1}^{\text{comb}}}{RT} + \frac{\overset{=}{\Delta\mu_1}^{\text{R}}}{RT} \quad (63)$$

$$\frac{\overset{=}{\Delta\mu_1}^{\text{comb}}}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right)\varphi_2 \quad (64)$$

$$\frac{\overset{=}{\Delta\mu_1}^{\text{R}}}{RT} = \chi_{12} N_1 \varphi_2^2$$

Der Zusammenhang zwischen dem integralen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter g_{12} (Gleichung. 10) und den differentiellen Größen χ_{12} (auch mit χ bezeichnet) und χ_{21} (auch ξ) führt daher zu:

$$\begin{aligned} \chi_{12} &= g_{12} + \varphi_1 \frac{\partial g_{12}}{\partial \varphi_1} = \frac{\overset{=}{\Delta\mu_1}^{\text{R}}}{RT N_1 \varphi_2^2} \\ \chi_{21} &= g_{12} + \varphi_2 \frac{\partial g_{12}}{\partial \varphi_2} = \frac{\overset{=}{\Delta\mu_2}^{\text{R}}}{RT N_2 \varphi_1^2} \\ g_{12} &= \chi_{12} \varphi_2 + \chi_{21} \varphi_1 \end{aligned} \quad (65)$$

Um Wechselwirkungsparameter mit der Dampfdruckmessung zu bestimmen, wird aus dem Dampfraum einer sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindenden fluiden Mischung eine bestimmte Gasmenge entnommen und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht. Auf diese Weise erhält man unabhängig voneinander Informationen über alle leichtflüchtigen Komponenten des Systems. Betrachtet man zunächst das Gleichgewicht einer reinen Flüssigkeit 1 mit ihrem Dampf, so gilt für das chemische Potential μ_1^{1*} der reinen flüssigen Phase:

$$\mu_1^* = \mu_1^v = \mu_1^{v0} + RT \ln \frac{p_1}{p^0} \quad (66)$$

mit μ_1^v : chemisches Potential der Dampfphase von 1
 μ_1^{v0} : chemisches Potential des reinen Dampfes 1 bei Standardbedingungen
 p_1^0 : Dampfdruck der reinen Flüssigkeit 1
 p^0 : Standarddruck

Untersucht man ein binäres Gemisch aus einem Lösungsmittel 1 und einer darin gelösten Komponente 2, so gilt in diesem Fall für das chemische Potential μ_1^l des Lösungsmittels in der flüssigen Phase:

$$\mu_1^l = \mu_1^{v0} + RT \ln \frac{p_1}{p^0} \quad (67)$$

wobei p_1 den Dampfdruck von 1 über der Lösung beschreibt. Bildet man die Differenz der Gleichungen 66 und 67, so erhält man für die Änderung $\Delta\mu_1^l$ des chemischen Potentials der Komponente 1 beim Mischen bzw. Zulösen der Komponente 2:

$$\Delta\mu_1^l = \mu_1^l - \mu_1^* = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (68)$$

Im Falle einer idealen Mischung kann man hieraus sofort das Raoult'sche Gesetz ablesen, nach dem die Dampfdruckerniedrigung einer Substanz 1 durch Zumischen weiterer Komponenten ihrem Molenbruch x_1 in der flüssigen Phase entspricht.

$$\frac{p_1}{p_1^0} = x_1 \quad (69)$$

Für reale Mischungen gilt hingegen (vgl. Gleichungen 60 und 68):

$$\frac{p_1}{p_1^0} = a_1 = f_1 x_1 \quad (70)$$

wobei die Proportionalitätskonstante f_1 den Aktivitätskoeffizienten der Komponente 1 darstellt. Bei leichtflüchtigen Substanzen formuliert der Fugazitätskoeffizient die Proportionalität zwischen Fugazität und Dampfdruck. Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung ei-

nes Lösungsmittels 1 beim Zumischen verschiedener Mengen einer oder mehrerer Substanzen (2, ...) lässt sich über die Aktivität des Lösungsmittels in den Mischungen (Gleichung 70) dessen chemisches Potential und entsprechend Gleichung 62 der differentielle Wechselwirkungsparameter χ_{12} direkt bestimmen:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi_{12} N_1 \varphi_2^2 \quad (71)$$

Untersucht man Mischungen aus nur niedermolekularen Bestandteilen, so können über die Partialdampfdrücke der einzelnen Komponenten alle differentielle Wechselwirkungsparameter χ_{ij} bestimmt und daraus auch der integrale Wechselwirkungsparameter g_{ij} berechnet werden (Gleichung 65). Bei derartigen Experimenten lässt sich der gesamte homogene Mischungsbereich vermessen. Im Falle von Polymerlösungen sind Dampfdruckmessungen nur über einen Zusammensetzungsbereich zwischen etwa 30 wt% und 80 wt% an Polymeren sinnvoll, denn bei geringerer Konzentration beobachtet man keine merkliche Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels, und bei sehr hochkonzentrierten Mischungen kann die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in einem endlichen Zeitrahmen nicht gewährleistet werden.

$$\chi = \frac{\overset{=R}{\Delta G_1}}{RT \varphi_2^2} = \frac{\ln(a_1) - \ln(1 - \varphi_2) - (1 - 1/N_2) \varphi_2}{\varphi_2^2} \quad (72)$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Substanzen

- *Niedermolekulare Substanzen*

Tabelle 2 gibt die in dieser Arbeit verwendeten niedermolekularen Chemikalien, deren Hersteller, Reinheitsgrade und wichtige physikalische Eigenschaften sowie deren Verwendungszweck wieder. Die aufgeführten Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Tabelle 2: Verwendete Lösungsmittel und Gase.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit	Eigenschaften	Verwendung
Aceton (AC)	MERCK	99.8%	$K_p = 55.5-56.5^\circ\text{C}$; $d^{20} = 0.79 \text{ g/mL}$; $n_D^{20} = 1.358-1.36$	Fällungsmittel für O-I und θ Lösungsmittel für O-DMS
Cyclohexan	Fisher Scientific	99.9%	$K_p=80.7^\circ\text{C}$ $d^{20} = 0.785 \text{ g/mL}$	Lösungsmittel für O-I
THF	ROTH	99.5%	$K_p = 65-67^\circ\text{C}$; $d^{20} = 0.89 \text{ g/mL}$;	Lösungsmittel für O-DMS
2-Propanol (2POH)	ROTH	99.8%	$K_p = 81-83^\circ\text{C}$ $d^{20} = 0.785 \text{ g/mL}$; $n_D^{20} = 1.362$	Fällungsmittel für PG
Wasserstoff (H ₂)	Westphalen	3.0	$K_p = -252.76^\circ\text{C}$; $d = 0.07079 \text{ kg/L}$	Dampfdruckmessungen
Stickstoff (N ₂)	Westphalen	4.0	$K_p = -195.79^\circ\text{C}$; $d = 0.8085 \text{ kg/L}$	Dampfdruckmessungen
Helium (He)	Westphalen	4.6	$K_p = -268.93^\circ\text{C}$; $d = 0.1785 \text{ kg/L}$	Dampfdruckmessungen

- Wasser

Sämtliche Untersuchungen im wässrigen Milieu wurden mit destilliertem Wasser durchgeführt, dessen temperaturabhängige Dichte bei Rauscher⁷⁵ nachgesehen werden kann.

Zur Durchführung der kapillarviskosimetrischen Messungen wurde bidestilliertes Wasser verwendet, das von AK. Janshoff bezogen wurde⁷³. Für einige im Rahmen dieser Arbeit interessante Temperaturen sind die Dichten von Wasser in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Dichte von Wasser bei einigen ausgewählten Temperaturen.

T / °C	25	50	70
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0.99704	0.98803	0.97776

- *Ungeladene Polymere*

In Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl ungeladene als auch geladene Polymere verwendet. Zu den ungeladenen Polymeren gehören ein lineares und zwei verzweigte Oligo-Isoprene (O-I), zwei verzweigte Polyglycerine und ein lineares sowie ein verzweigtes Oligo-Dimethylsiloxan (Tabelle 4). Die verzweigten Ausgangspolymere wurden durch einen Stern gekennzeichnet. Als geladene Polymere wurden vier unterschiedliche PMMA-Dendrimere verwendet.

Tabelle 4: Charakteristische Daten den Ungeladenen Polymeren.

Ungeladene Polymere		M_w kg/mol	M_n kg/mol	U
O-I (Dr.Lopez-Villanueva)	verzweigte	11.9	5.1	1.35
	linear	21.6	20.0	0.08
O-I (Herr F.Wurm)	verzweigte	9.95	4.5	1.2
PG(Dr.Nieberle)	verzweigte	11	5.25	1.1
		29.5	1.71	16.2
	linear	4.8	4.25	0.13
O-DMS (Frau Dr. Schüle)	verzweigte	5.8	1.8	2.22
	linear	5.6	2.9	0.9

- *Oligo-Isoprene*

In dieser Arbeit wurden zwei Oligo-Isoprene mit unterschiedlicher Struktur verwendet, die von Dr. Lopez-Villanueva aus dem AK Frey synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurden⁷⁶.

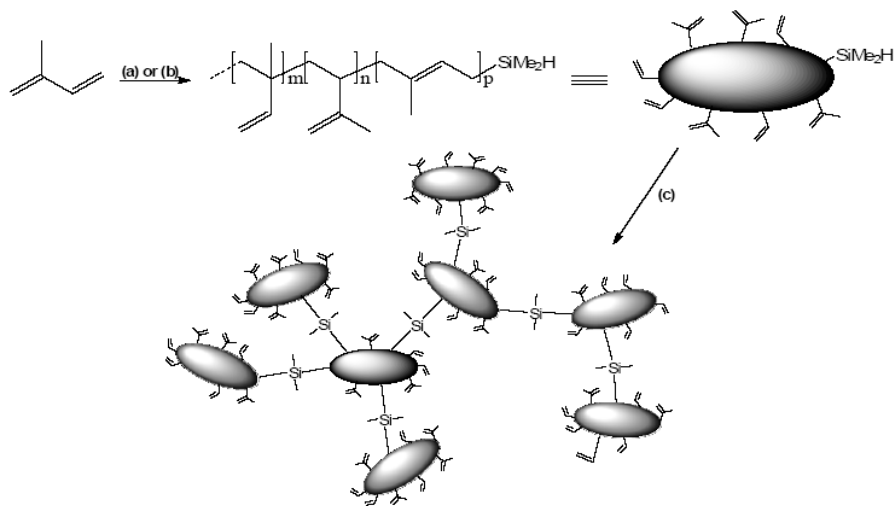


Fig. 9: Polymerisationsprozess und Struktur des verzweigten Oligo-Isoprens. Bei der Reaktion wurden folgende Reaktionsbedingungen eingehalten: a) *s*-BuLi, HSiMe₂Cl, Cyclohexan; b) BuLi, HSiMe₂Cl, THF; c) Karstedt's catalyst, T = 100°C (die Reaktion wurde in einer Lösung mit 50 wt% Toluol durchgeführt, mit $m=36$, $n=55$ und $p=14$ ⁷⁶).

Synthese und Charakterisierung des *linearen* Oligo-Isoprens

Zum einen wurde ein lineares Oligo-Isopren mittels klassischer anionischer Polymerisation verwendet. Die mittels GPC bestimmten charakteristischen Daten des linearen Oligo-Isoprens sind $M_n = 20\text{kg/mol}$, $M_w = 21.6\text{kg/mol}$, und $M_w/M_n = 1.08$.

Synthese, Struktur und Charakterisierung des *verzweigten* Oligo-Isoprens

Weiterhin wurde ein verzweigtes Oligo-Isopren mittels Platin-katalysierter Polyaddition eines Silan-funktionalisierten linearen Oligo-Isoprens dargestellt. Fig. 9 zeigt schematisch die Synthese des linearen Makromonomers und des daraus hergestellten verzweigten Oligo-Isoprens⁷⁶.

Die mit Hilfe der GPC in THF erhaltenen charakteristischen Daten des verzweigten Oligo-Isoprens sind $M_n = 5\text{kg/mol}$, $M_w = 12\text{kg/mol}$, und $M_w/M_n = 1.4$.

- Polyglycerine

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Polyglycerine (PG) verwendet, die alle von Dr. Nieberle aus dem AK Frey synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurden.

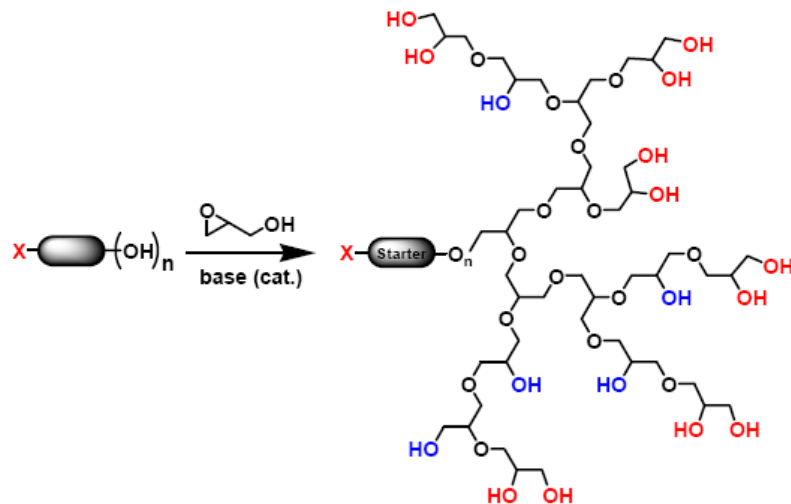


Fig. 10: Polymerisationsprozess und Struktur verzweigter Polyglycerine (Starter bedeutet so viel wie Initiator). Hier kann es sich um irgendeinen (normalerweise polyfunktionellen) Alkohol handeln. Das X stellt also nur einen Platzhalter dar, der symbolisiert, dass hier eine große Bandbreite von Initiatoren verwendet werden kann. Üblicherweise wurde TMP (Trimethylolpropan) als Starter verwendet⁷⁷.

Struktur und Charakterisierung des *linearen* Polyglycerins

Zum einen wurde ein lineares PG verwendet. Die mittels GPC bestimmten charakteristischen Daten des linearen PG sind $M_n = 4.25 \text{ kg/mol}$, $M_w = 4.8 \text{ kg/mol}$, und $M_w/M_n = 1.13$.

Synthese, Struktur und Charakterisierung des *verzweigten* Oligo-Isoprens

Ausgehend von einem polyfunktionellen Initiator (Starter) konnte unter anionischen Bedingungen Glycidol durch langsame Monomerzugabe kontrolliert polymerisiert werden.

Fig. 10 zeigt das Reaktionsschema⁷⁷.

Es handelt sich dabei zum einen um ein relativ niedermolekulares PG mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 5.25 \text{ kg/mol}$, $M_w = 11 \text{ kg/mol}$ und $M_w/M_n = 1.1$ und um ein hochmolekulares PG mit einem Molekulargewicht von $M_n = 1.71 \text{ kg/mol}$, $M_w = 29.5 \text{ kg/mol}$ und $M_w/M_n = 16.2$.

- Oligo-DMS

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin ein lineares sowie ein verzweigtes Oligo-Dimethylsiloxan untersucht. Das lineare Oligo-DMS wurde von Firma Sigma-Aldrich bezogen, während das verzweigte wiederum von Dr. Schüle des AK Frey hergestellt und zur Verfügung gestellt wurde.

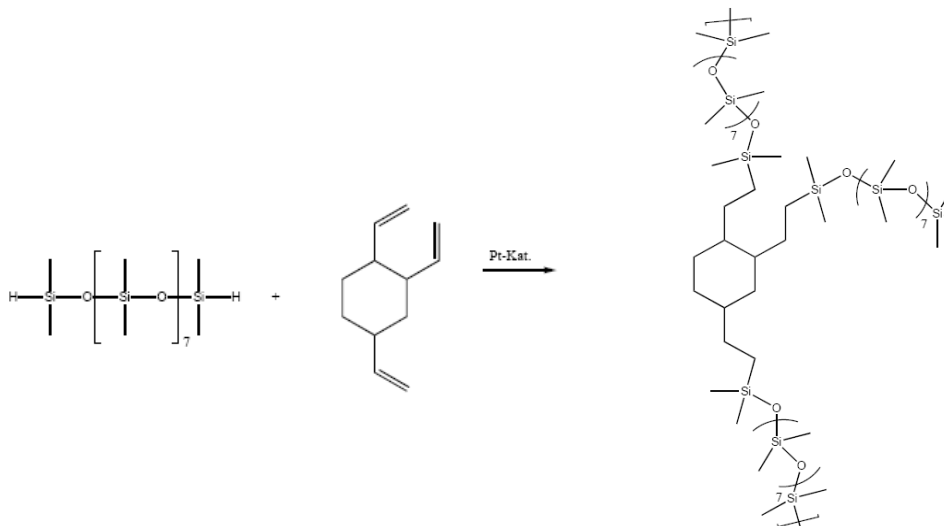


Fig. 11: Polymerisationsprozess und Struktur des verzweigten Oligo-Dimethylsiloxans.

Synthese und Charakterisierung des *verzweigten* Oligo-DMS

Zur Synthese von Oligo-DMS wurden zunächst 100g PDMS (0.172 mol) und 9.79g Trivinylcyclohexan (0.06 mol) unter Stickstoffatmosphäre in 300ml Toluol gelöst (Tabelle 5). Unter Rühren und Kühlung mit einem Eisbad wurden 200 μ l Karstedt-Katalysator zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von Minuten/Stunden bei einer Temperatur von 25°C wurden 10 mL Methanol zur Beendigung der Reaktion zugegeben.

Das Lösungsmittel wurde abrotiert und das Rohprodukt in 100mL Ether aufgenommen. Das Produkt wurde durch Ausfällen aus 1.3 l Acetonitril gereinigt. Tabelle 5. stellt die Charakteristika der Synthese dar.

In dieser Arbeit wurden 100g PDMS (0.172 mol) und 9.79g Trivinylcyclohexan (0.06 mol) unter Stickstoffatmosphäre in 300mL Toluol gelöst (Tabelle 5). Unter Rühren und Kühlung mit einem Eisbad wurden 200 μ L Karstedt-Katalysator zugegeben. Zum Beenden der Reaktion wurden 10 mL Methanol zugegeben. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und das Rohprodukt in 100 mL Ether aufgenommen. Das Produkt wurde durch Ausfällen aus 1.3 L Acetonitril gereinigt.

Tabelle 5: Die Substanzmengen zur verzweigten O-DMS Synthese.

SiH bedeutet die molare Menge an Si-H Gruppen und DB die Anzahl an Doppelbindungen. SiH/DB ist das molare Verhältnis dieser beiden Gruppen in der Polymerisationsmischung. Es musste immer ein Überschuss an Si-H Gruppen vorhanden sein, damit es funktioniert.

PDMS		TVC		SiH/DB
m [g]	SiH [mmol]	m [mg]	DB [mmol]	
100	344	9.79	181	1.9

Schutz der Endgruppen gegen Vernetzung bei höheren Temperaturen:

Im Rahmen der Fraktionierung trat das Problem auf, dass die Endgruppen der hochmolekularen Gel-phase zur Vernetzung neigen. Daher wurden nach erfolgter Phasenseparation in einer weiteren Reaktion die Endgruppen des Gels mit einer Schutzgruppe verschlossen. Dazu wurden 6.0g des hyperverzweigten Polysiloxans und 1.6g 1-Hexen (25mmol) in 7.5mL Chlorbenzol gelöst. Unter Rühren wurden 15 μ L Karstedt Katalysator unter Eiskühlung zugegeben. Nach kompletter Umsetzung der Si-H Gruppen (IR Kontrolle) wurden 2mL Methanol zum Beenden der Reaktion zugegeben. Das Produkt wurde an der Vakuumlinie getrocknet, und durch Ausfällen aus Acetonitril gereinigt. Ausbeute: 80%.

Die von AK. Frey durch GPC in CHCl_3 bestimmten charakteristischen Daten des so synthetisierten O-DMS lauten: $M_n = 1.8 \text{ kg/mol}$, $M_w = 5.8 \text{ kg/mol}$ und $M_w/M_n = 9.0$. Fig. 11 zeigt ein Schema zur Synthese des verzweigten Oligo-Dimethylsiloxan.

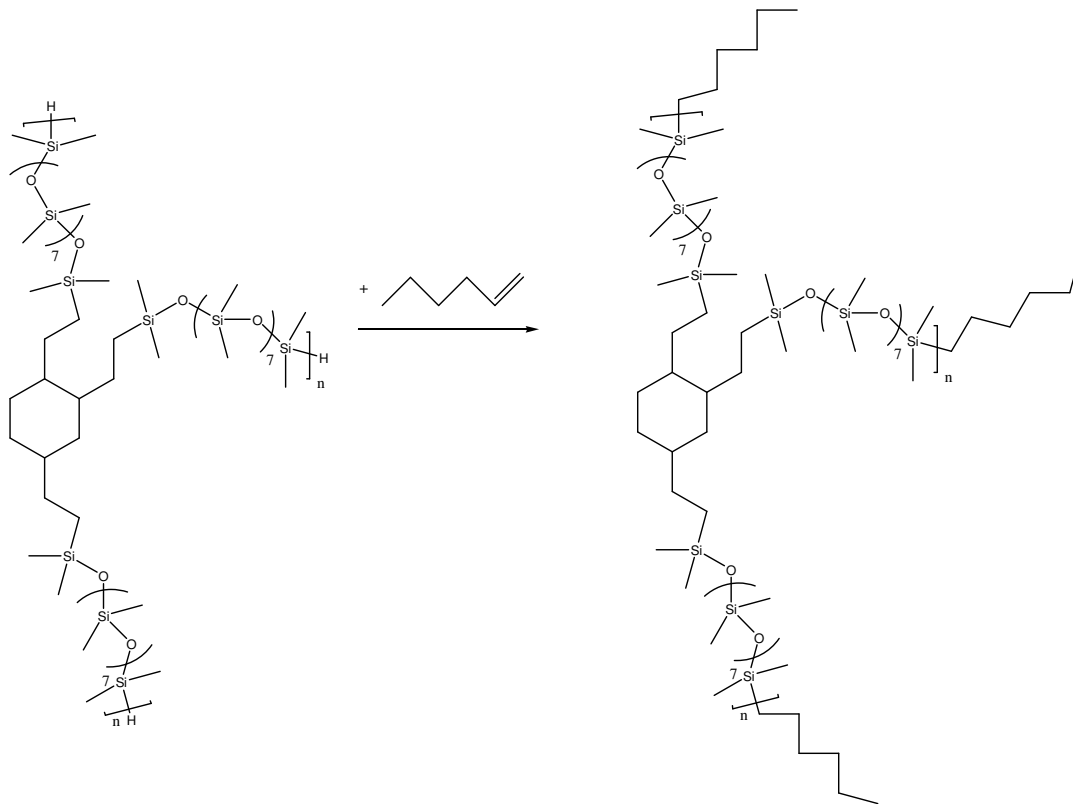


Fig. 12: Von Frau Dr. Schüle (AK. Frey) durchgeführte Umsetzung der Endgruppen des O-DMS_{bra}.

- *Geladene Polymere*

In dieser Arbeit wurden vier Generationen von Charged Dendrimerized Poly(methyl methacrylate)s (CDPs) mit zwei verschiedenen Kettenlängen und unterschiedlichen Strukturen sowie Molekulargewichten untersucht. Die elektrischen Ladungen liegen an der Peripherie der einzelnen Polymere⁷⁸. Die Dendrimere mit geringerem Molekulargewicht wurden mit L und die Dendrimere mit höherem Molekulargewicht mit H gekennzeichnet.

Die von AK. Schlüter durch GPC in DMF bestimmten charakteristischen Daten der verwendeten Dendrimere lauten:

Tabelle 6: Charakteristischen Daten der verschiedenen PMMA-Dendrimere. Die Zahlen der Probenbezeichnungen geben die Generation der Dendrimere an und die Buchstaben L- bzw. H kennzeichnen die Polymeren mit niedrigem (low) bzw. hohem (high) Molekulargewicht; n ist die Zahl Monomereinheiten.

	Bezeichnung der Probe	M_n kg/mol	n
Erste Generation $2\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	1L	360	1130
	1H	2210	6820
zweite Generation $4\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	2L	880	1060
	2H	5540	6730
Dritte Generation $8\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	3L	1790	980
	3H	11690	6400
Vierte Generation $16\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	4L	4410	1150
	4H	21400	5580

In den folgenden Abbildungen werden die Strukturformeln der in Tabelle 6 beschriebenen Dendrimere gezeigt.

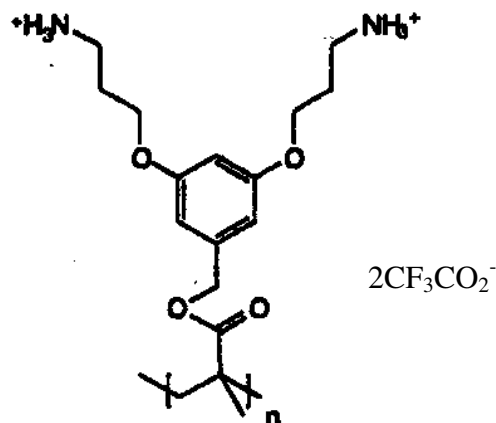


Fig. 13: Erste Generation⁷⁸.

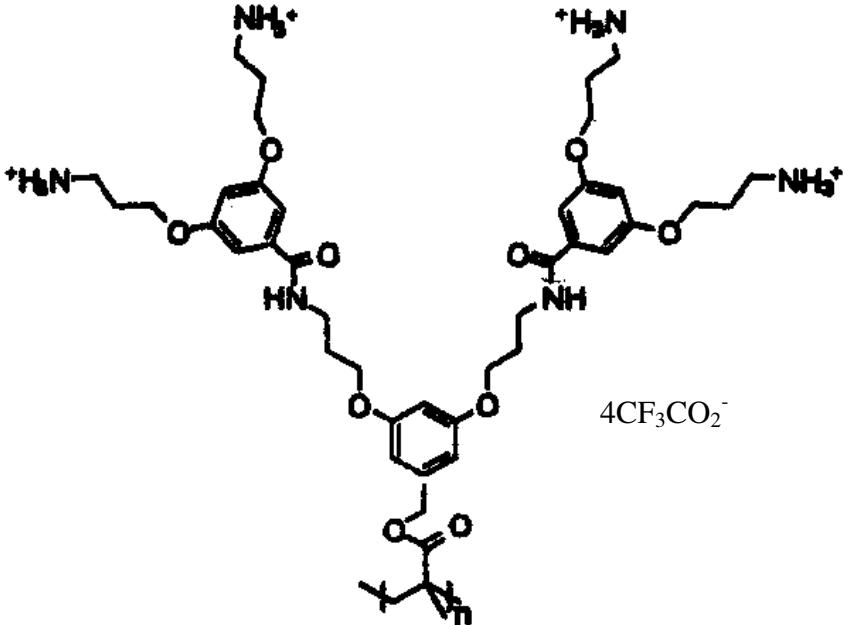


Fig. 14: Zweite Generation⁷⁸.

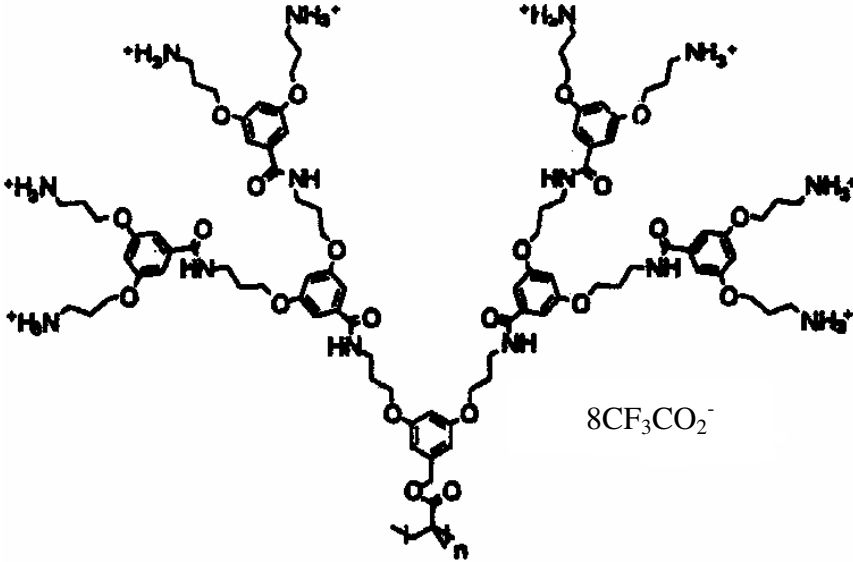
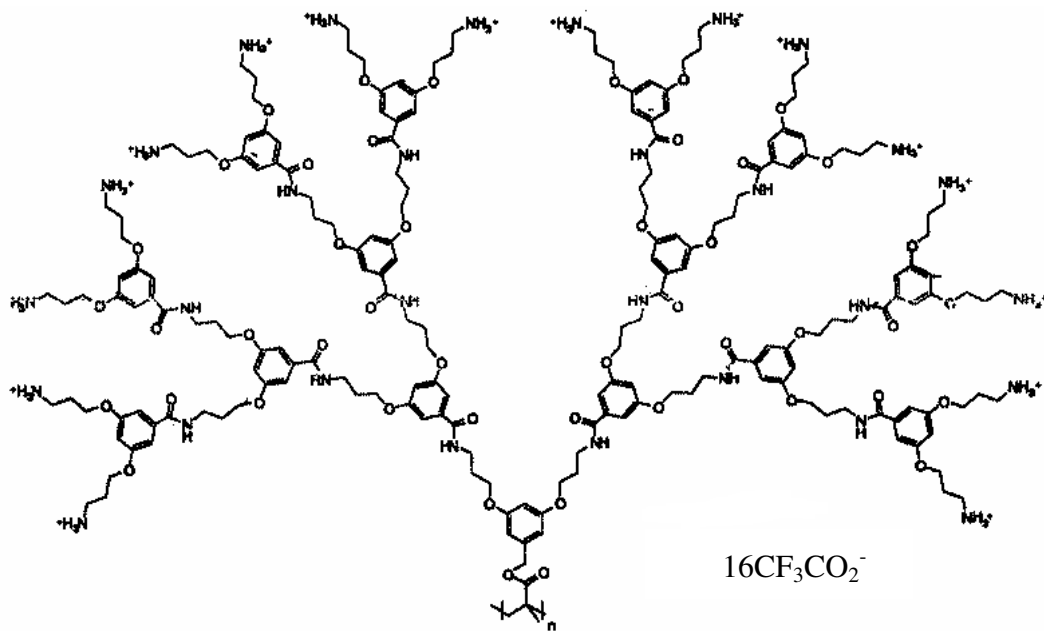


Fig. 15: Dritte Generation⁷⁸.

Fig. 16: Vierte Generation⁷⁸.

3.2 Charakterisierung

- *Kapillarviskosimetrie*

Mit Hilfe kapillarviskosimetrischer Messungen in einem Mikro-Ubbelohde-Viscosimeter der Firma Schott-Geräte (Typ 53110/I ($\varnothing = 0.63$ mm)) wurden die Staudingerindices⁶⁵ der Dendrimer-Proben gemessen. Die Durchlaufzeiten wurden dabei mit Hilfe einer Lichtschranke bestimmt (Steuereinheit: AVS 300, Schott-Geräte; Schreiber: P22, Schott-Geräte).

Die Messungen wurden bei 25 und $50^\circ\text{C} \pm 0.5$ für verschiedene Konzentrationen (zwischen 0.03 und 0.1 g mL^{-1}) durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von etwa 20 mg Dendrimer im 20 g Lösungsmittel (bi-distilliertes Wasser) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert. Da nur sehr wenig Polymer zur Verfügung stand, wurde in der Kapillare durch Verdünnen mit Lösungsmittel zu jeder Ausgangskonzentration eine weitere Konzentrationsreihe vermessen. Die Kapillare wurde dabei im Wasserbad auf 25 und 50°C

temperiert. Zum Filtrieren wurde ein Einwegfilter (Porengröße 0.2 μm) der Firma Schleicher und Schüll verwendet. Für jede Konzentration und Temperatur wurden mindestens drei Messungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Die Ergebnisse der kapillarviskosimetrischen Messungen sind in den Fig. 70 bis Fig. 72 dargestellt.

- *GPC*

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen der Polymere wurden GPC-Analysen im Institut für Organische Chemie durchgeführt.

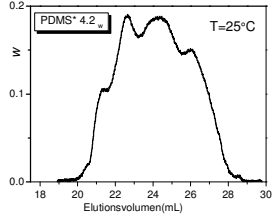
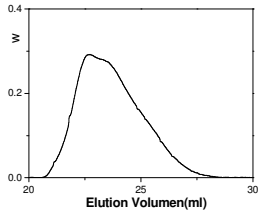
Sowohl für das lineare als auch für das verzweigte O-I wurde als Lösungsmittel THF bei $T=30^{\circ}\text{C}$ und PS als Standard eingesetzt (Polymerkonzentration = 1.000g/L, Detektor 1: TSP UV 254 nm; Detektor 2: Optilab DSP; Detector 3: WGE iP. Delay; Detector 4: WGE dP. Delay: MHK – K(Kal.): 1.363E-2 mL/g, Int.Stand- M: 34.410 mL, Flussrate: 1.000 mL/min, Pumpe: TSP P100, Injektvolumen: 150.000 μl , Messintervall: 1.000sec). Es ergeben sich die folgenden Elutionsdiagramme, die in Tabelle 7 zu sehen sind.

Die GPC für PG wurde in dem Lösungsmittel DMF bei 80°C und PS als Standard durchgeführt. (Polymerkonzentration = 2.400g/L, Detektor 1: UV 275 nm, Detektor 2: RI, MHK – K(Kal.): 1.000E+0 mL/g, Int. Stand.- M: 32.091 mL, Pumpe: HP1100, Flussrate: 1.000 mL/min, Injektvolumen: 100.000 μl , Messintervall: 1.000sec, PEG- Standard). Die Elutionsdiagramme für die drei Polyglycerine sind in Tabelle 7 dargestellt.

Im Falle des O-DMS wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet und die GPC bei Raumtemperatur und PS als Standard durchgeführt. (Polymerkonzentration = 1.000g/L, Detektor 1: TSP UV 254 nm, Detektor 2: Optilab DSP, MHK – K(Kal.): 0.000E+0 mL/g, Int.Stand.-M: 32.614 mL, Pumpe: TSP P100, Flussrate: 1.000 mL/min, Injektvolumen: 150.000 μl , Messintervall: 1.000sec). Die Elutionsdiagramme für O-DMS sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Elutionsdiagramme für die ungeladenen Polymere.

Ungeladene Polymere		M_w kg/mol	M_n kg/mol	GPC Graph
O-I	verzweigte	11.9	5.1	
		9.95	4.5	
	linear	21.6	20.0	
PG	verzweigte	11	5.25	
		29.5	1.71	
	linear	4.8	4.25	

O-DMS	verzweigte	5.8	1.8	
	linear	5.6	2.9	

- *Dampfdruckosmometrie*

Die Dampfdruckosmometrie-Messungen wurden am MPI für Polymerforschung durchgeführt. Für eine Polymerprobe werden mindestens fünf Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0.2 wt% bis 10 wt% vermessen. Die Messungen wurden für die Systeme CH/O-I_{lin} und CH/O-I_{bra} bei T= 25, 50, 65°C, H₂O/PG_{lin} und H₂O/PG_{bra} bei T= 25, 50, 70°C und THF/O-DMS_{lin} und THF/O-DMS_{bra} bei T= 25, 40°C durchgeführt. Es wurden jeweils 5 voneinander unabhängige Messungen durchgeführt. Die anschließende Auswertung bezüglich des Molekulargewichtes des Polymeren und des A₂-Wertes des Systems erfolgt nach Gleichung 55. Die Ergebnisse der Dampfdruckosmometrie sind in Fig. 84 bis Fig. 95 und Tabelle 34 bis Tabelle 45 dargestellt.

- *Dampfdruckmessungen*

Dampfdruckmessungen wurden für die Polymer-Lösungsmittel Systeme CH/O-I, H₂O/PG und THF/O-DMS durchgeführt.

Apparativ stehen im Arbeitskreis Wolf zwei unterschiedliche HS-GC-Systeme²⁰⁻²³ zur Verfügung; die einzelnen Komponenten sind: (DANI HSS 3950, Flüssigkeitstemperierung, 24 Probenhalterungen permanent im Bad, Mailand, Italien; DANI HSS 3950, Lufttemperierung, 6 Probenhalterungen temperiert, Rest der Proben bei Raumtemperatur) sowie im Detektor (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD, Flammenionisationsdetektor, FID) unterschied-

den. Sie wurden mit einem Gaschromatographen (GC14A, Shimadzu, Kyoto, Organische Lösungsmittel) oder mit einem anderen Gaschromatographen (Shimadzu GC 14B, Kyoto, Japan, Wasser als Lösungsmittel) kombiniert.

Kombination HSS 3950/WLD

Bei Kombination HSS 3950/WLD wird Helium als Trägergas eingesetzt. Die Funktionsweise des WLD ist bei Gottwald⁷⁹ beschrieben.

Dazu wird eine Kapillarsäule in Kombination mit einem Splitter verwendet. Der Splitter hat dabei die Aufgabe, Druckschwankungen, die bei der Probenaufgabe auftreten, auszugleichen. Die Betriebsbedingungen sind im Anhang (Tabelle 28, Tabelle 29, Tabelle 30) aufgeführt. Diese Kombination wird für die Systeme CH/ O-I_{lin} und O-I_{bra} bei T= 25, 45 und 65°C bzw. für THF/O-DMS_{lin} und THF/O-DMS_{bra} bei T= 25, 40 und 60°C verwendet.

Kombination HSS 3950/FID

Bei einem FID als Detektor wird Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Die flüchtigen Bestandteile verbrennen in einer Wasserstoffflamme unter Zusatz. Die genaue Funktionsweise ist bei Gottwald⁷⁹ beschrieben. Beim Gerät des Typs HSS 3950/FID wird der Trägergasstrom permanent über den Injektor auf die Säule geleitet.

Auch hier sind die Betriebsbedingungen im Anhang (Tabelle 31, Tabelle 32, Tabelle 33) zusammengestellt. Diese Kombination wird für die Systeme H₂O/PG_{lin} und PG_{bra} bei T= 25, 50 und 70°C verwendet.

Probenpräparation und Überprüfung der Messwerte

Als Probengefäße für die Dampfdruckmessung aller vermessenen Mischungen dienten 5 mL-Rollrandampullen, die mit Septen aus Butylkautschuk mit einer zusätzlichen Teflonschicht auf der Innenseite (Alltech, Deerfield, USA) luftdicht verschlossen wurden. Das Volumen des Dampfraums beeinflusst das Detektorsignal, wie aus der Literatur^{80,81} bekannt ist. Die Füllmenge der Probengefäße wurde daher immer konstant gehalten.

Die Dampfdruckerniedrigung ist für kleine Polymerkonzentrationen zu gering, so dass eine Anfangskonzentration von 30-40 wt% gewählt wurde.

Für O-DMS wurde eine Konzentrationsreihe von 30 wt% bis 95 wt% Polymergehalt angesetzt. Die zu vermessenden Lösungen wurden in 5 mL Rollrandgläser gefüllt und mit Septen verschlossen. Die Füllhöhe (1 mL) blieb dabei über die ganze Konzentrationsreihe gleich, um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden. Anschließend erfolgte eine Homogenisierung der Proben für etwa zwei Tage auf dem Taumel-Rollen-Mischer bei Raumtemperatur und anschließend bei der gewünschten Temperatur für 2-3 Tage.

Die HSGC-Proben der Systeme PG und O-I konnten nicht nach dieser Vorgehensweise hergestellt werden, da sich die Gleichgewichte nicht innerhalb einer vernünftigen Zeit einstellen ließen. Daher wurde eine andere Methode zur Probenpräparation gewählt. Dabei wird das Polymer zunächst vollständig gelöst (8-15 wt%), auf Glaskugeln (Durchmesser 4mm) aufgetragen und wieder vollständig getrocknet. Dadurch entstehen Filme mit Schichtdicken von etwa 100µm. Die gewünschten Zusammensetzungen wurden dann durch Zugabe des Lösungsmittels über die Gasphase hergestellt. Auf diese Weise lassen sich relativ schnell homogene Lösungen auch in hohen Polymerkonzentrationen herstellen. Die Proben wurden anschließend 2-5 Tage thermostatisiert.

Um über eine ausreichende Datenmenge zu verfügen und statistische Fehler sowie Fehler in der Gleichgewichtseinstellung zu berücksichtigen, wurde jede Probe achtmal injiziert. Anschließend wurde für jede Temperatur der Mittelwert der Meßdaten für die betreffende Probe gebildet. Zur Auswertung wurden die reduzierten Dampfdrücke p/p_0 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung anhand der integrierten Peakflächen ermittelt.

3.3 Phasendiagramme

- *Trübungskurven*

Binäre Systeme

Die binären Systeme AC/O-DMS_{lin} und AC/O-DMS_{bra} wurden mittels Eintrübungskurven untersucht. Diese zwei Systeme sind tieftemperaturentmischende Systeme mit einer Upper Critical Solution Temperatur (UCST) von etwa 59°C.

Das Phasendiagramm der binären Systeme konnte durch die Aufnahme von Eintrübungskurven bestimmt werden. Der Aufbau der verwendeten Apparatur ist in Fig. 17 schematisch dargestellt.

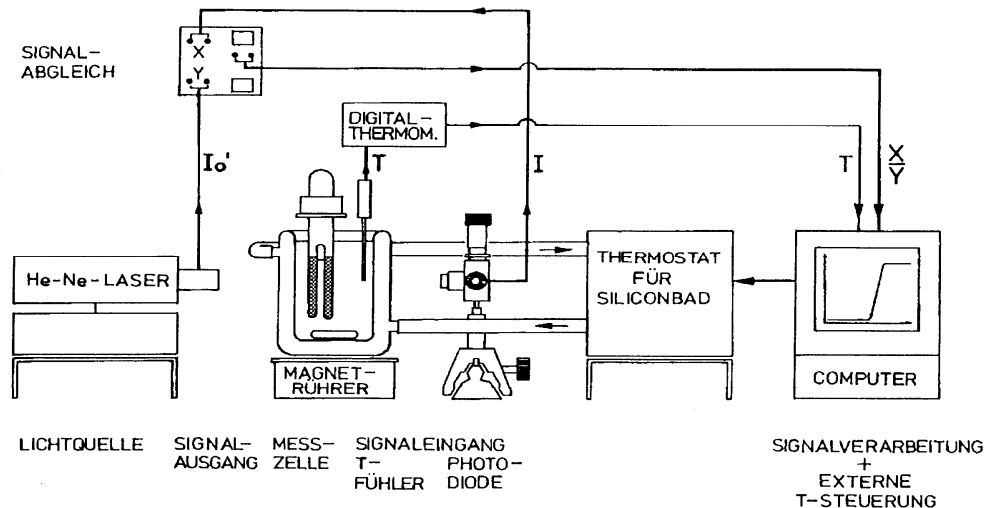


Fig. 17: Apparatur zur Messung von Eintrübungskurven⁸²

Die Messzelle der im AK. Wolf konstruierten Trübungsapparatur besteht aus einer temperierten Küvette, durch die der Strahl eines Lasers ($\lambda = 670 \text{ nm}$) geleitet wird. Durch die Temperierung kann die Heiz- (LCST-Systeme) oder Kühlrate (UCST-Systeme) konstant gehalten werden. Die Probe befindet sich in einer Glasküvette, die in einem Glasdoppelmantelgefäß temperiert wird, damit das Lösungsmittel nicht verdampfen kann. Ausgehend von einer Temperatur, bei der die jeweilige Polymerlösung homogen ist, wird im Falle eines hochtemperaturentmischenden Systems (LCST) mit konstanter Heizrate, im Falle eines tief-temperaturentmischenden Systems (UCST) mit konstanter Kühlrate gearbeitet.

Während des Heiz- oder Kühlvorgangs wird die Intensität eines Laserstrahles vor und hinter der Probe mit Hilfe einer Photodiode gemessen und das Verhältnis der beiden Intensitäten gegen die Temperatur aufgezeichnet. Der experimentelle Temperaturbereich liegt zwischen 10°C und 130°C . Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde für alle Proben eine Kühlrate von $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ gewählt. Die Temperaturschwankung des Temperierbades lag bei $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Fig. 64 bis Fig. 66 zeigen exemplarisch drei im Rahmen dieser Arbeit nach der oben genannten Methode aufgenommene Eintrübungskurven. Dabei kann man zwei Temperaturen bei der Auswertung unterscheiden: T_0 entspricht der beginnenden (obere) Eintrübung, T_u steht für vollständige (untere) Eintrübung. Ein Vergleich der Abbildungen zeigt, dass bei den untersuchten Polymer/Lösungsmittelsystemen ebenso wie bei Polymerblends⁸³ der Bereich der Eintrübung ΔT ($\Delta T = T_0 - T_u$) von der Zusammensetzung der Probe abhängt, wenn auch nicht in einer Größenordnung bis zu 50°C , wie bei den Blends. Bei den unter-

suchten Polymerlösungen liegt ΔT zwischen 0.1°C und 6.0°C . In dieser Arbeit wurde die obere Temperatur als Trübungspunkt für die Auswertung definiert⁸³. Wiederholungsmessungen ergaben eine Reproduzierbarkeit der oberen Eintrübungstemperaturen von $\pm 1^\circ\text{C}$.

Ternäre Systeme

Im Fall ternärer Systeme werden zur Bestimmung der Trübungskurve homogene Lösungen des Polymers im Lösungsmittel bei konstanter Temperatur mit Fällungsmittel titriert, bis eine entstehende Trübung nicht mehr verschwindet. Es reicht für viele Zwecke, wenn diese Messungen visuell durchgeführt werden, das heißt, der Trübungspunkt nur mit bloßem Auge bestimmt wird. Soll die Trübungskurve genauer bestimmt werden, kann man eine Trübungsapparatur benutzen.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Trübungsapparatur³³ (s. Fig. 18) besteht aus einer temperierten Küvette, durch die der Strahl eines Lasers ($\lambda = 632 \text{ nm}$) geleitet wird. Das Fällungsmittel kann durch einen Dosimaten zur Polymerlösung zugegeben werden. Die Intensität des Laserstrahls wird als Funktion der Fällungsmittelmenge detektiert. Man erhält I/I_0 als Funktion des zugegebenen Volumens an Fällungsmittel bei konstanter Temperatur. Dabei definiert I die Durchlichtintensität des Laserstrahles nach Durchgang durch die Probe und I_0 die Intensität des Strahls durch die homogene Ausgangsprobe. Um Fehler durch Dichteschwankungen (der Dosimat kann nicht temperiert werden) zu minimieren, erfolgt die Auswertung nicht über das zutitrierte Volumen, sondern durch die Ermittlung der Gewichts-differenz vor und nach der Titration. Aus dieser Kurve lässt sich der Trübungspunkt bestimmen. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Messung wird die Geschwindigkeit der Fällungsmittelzugabe automatisch von der Software angepasst, wenn die Lösung anfängt trüb zu werden.

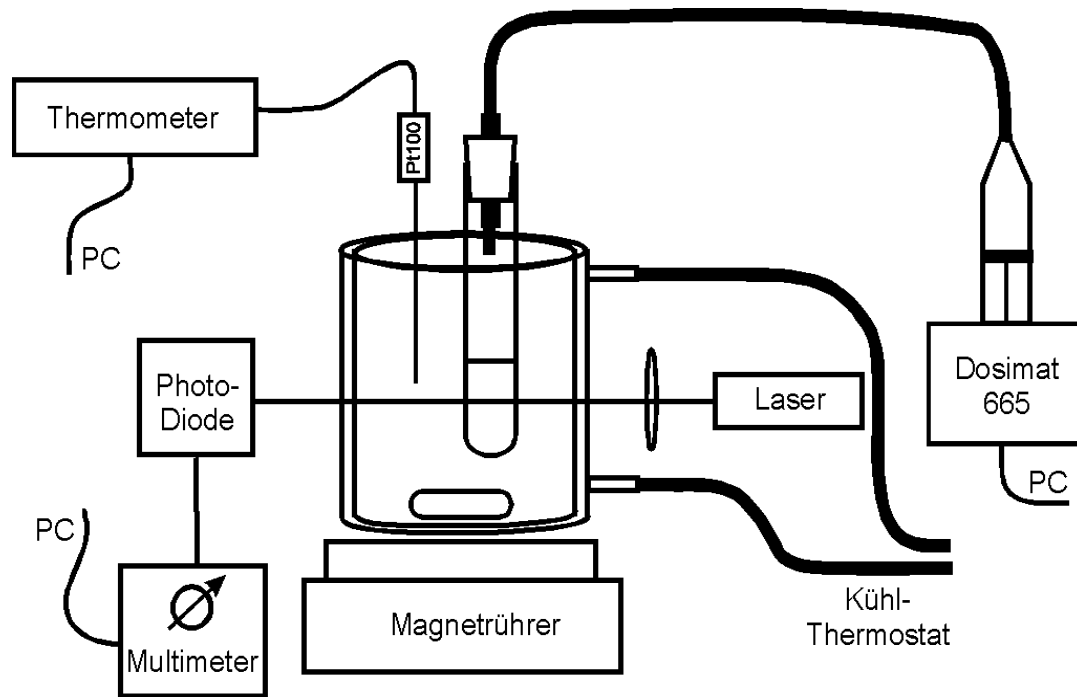


Fig. 18: Schematischer Aufbau der Trübungsapparatur^{84,85}.

Fig. 19. stellt eine typische Eintrübungskurve dar. Dabei handelt es sich um eine Lösung von CH/O-I^* , die mit Aceton titriert wurde. Auf der Eintrübungskurve gibt es drei markante Punkte, die als Eintrübungspunkte definiert werden können. Dabei bezeichnet V_1 die Volumenzugabe an Fällungsmittel, bei der die erste bemerkbare Eintrübung eintritt. Hier treten die ersten direkt beobachtbaren Dichtefluktuationen auf, die allerdings noch nicht zu einer makroskopischen Phasentrennung führen. V_3 bezeichnet den Wendepunkt und damit die Stelle, an der die stärkste Intensitätsänderung bei Fällungsmittelzugabe stattfindet. V_5 ist das Volumen, bei dem die Probe vollständig eingetrübt ist. Man erhält zwei weitere Punkte, wenn man die Wendetangente mit der reduzierten Ausgangsintensität (liefert V_2) bzw. der Endintensität (liefert V_4) schneidet. In dieser Arbeit wurde V_2 als Trübungspunkt für die Auswertung definiert.

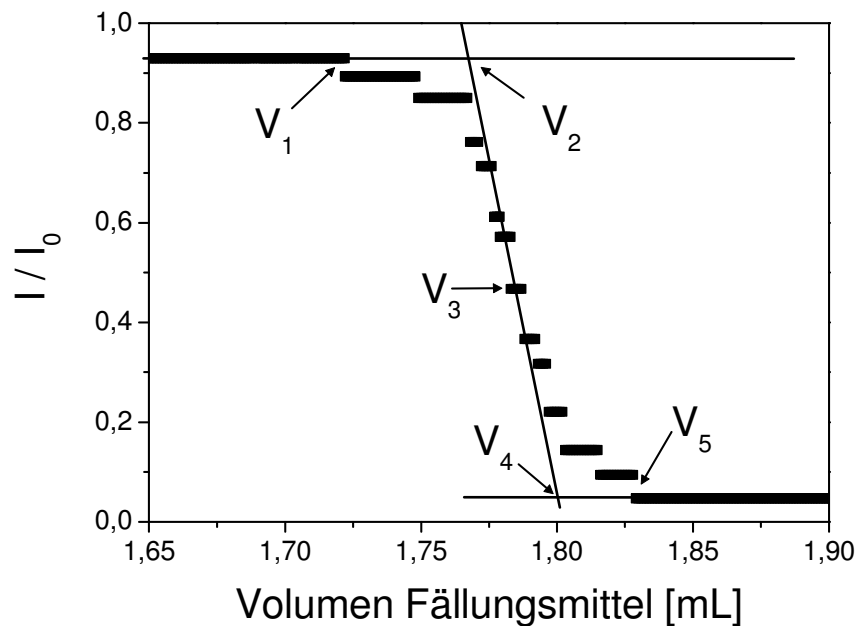


Fig. 19: Typische Eintrübungskurve: Man sieht die Intensitätsabnahme als Funktion der Fällungsmittelzugabe³³.

Die Lösungen von O-I*, O-I_{bra} und O-I_{jin} wurden in CH im Konzentrationsbereich von 1% bis 40% bei einer konstanten Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ hergestellt und mit dem reinen Fällungsmittel (Aceton) titriert.

Für das System Wasser/2-Propanol/PG ist die Trübung sehr deutlich zu erkennen. Daher ist es nicht nötig, die Trübungspunkte mittels der Trübungsapparatur zu bestimmen. Diese Messungen konnten visuell durchgeführt werden, das heißt, der Trübungspunkt wird nur mit bloßem Auge bestimmt.

- *Konoden*

Die Konoden eines Systems lassen sich durch so genannte Koexistenzversuche bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Mischungen im inhomogenen Bereich eines Phasendiagramms hergestellt. Es findet eine Phasenseparation in Sol- und Gel-Phase statt. Die beiden resultierenden Phasen wurden getrennt und bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert. In dieser Arbeit wurden Konoden für die Systeme Wasser/2-Propanol/PG, CH/AC/O-I und Aceton/O-DMS bestimmt.

Im Fall des Systems Aceton/O-DMS wurden zunächst beide Komponenten in einer fest verschließbaren Druckkuvette aus Glas eingewogen und bei 60°C oberhalb der kritischen Temperatur homogenisiert. Anschließend wurde die Probe schrittweise abgekühlt, wobei eine Phasentrennung bei 25°C erreicht wurde. Diese Phasen wurden vollständig voneinander getrennt und gewogen. Anschließend wurde das Lösungsmittel beider Phasen (Sol und Gel) im Trockenschrank bei 50°C entfernt. Die Zusammensetzung der Phasen ergibt sich aus der Massenbilanz. Die Sol-Phase wies, wie die GPC-Messung zeigte, nach dem Trocknen niedermolekulare Verunreinigungen auf und wurde daraufhin zentrifugiert.

Die Bestimmung der Konoden für das System Wasser/2-Propanol/PG* und CH/AC/O-I* wurde wie folgt durchgeführt: Zunächst wurde eine homogene Polymerlösung bei Raumtemperatur durch eine Spinndüse in ein Bad mit Fällungsmittel gesponnen. Dabei entstand eine inhomogene Mischung. Nach vollständiger Phasenseparation unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge wurden die Phasen getrennt und das Mischlösungsmittel vollständig abdestilliert. Der Anteil an Polymer wurde gravimetrisch bestimmt. Die Zusammensetzung des Lösungsmittel/Fällungsmittel-Gemisches wurde über den Brechungsindex bei 25°C bestimmt.

Für die Systeme Wasser/2-Propanol/PG* bzw. CH/AC/O-I* wurden die invers diskontinuierlichen Spinn-Fraktionierungen gleichzeitig auch zur Bestimmung der Konoden benutzt (zum Vorgehen s. Kapitel 2.2). Der Anteil an PG* und der O-I* wurden gravimetrisch bestimmt, die Zusammensetzung des Wasser/2-Propanol-Gemisches bzw. des CH/AC-Gemisches wurde über den Brechungsindex bei 25°C bestimmt.

- *Kritische Punkte*

Durch die Methode der Phasenvolumenverhältnisse wird die Zusammensetzung des Kritischen Punktes gewonnen⁸⁶. Dazu werden homogene Lösungen der Polymere im Lösungsmittel bzw. im Mischlösungsmittel hergestellt. Diese Lösungen werden mit Fällungsmittel titriert, bis die entstehende Trübung nicht mehr verschwindet. Um sicherzustellen, dass man sich wirklich im zweiphasigen Bereich befindet und eine makroskopische Phasentrennung zu gewährleisten, werden noch zwei weitere Tropfen Fällungsmittel hinzugegeben. Die Phasenvolumina der Sol- und der Gel-Phase sind bei der kritischen Konzentration gleich groß ($V_{\text{Sol}}/V_{\text{Gel}}=1$). Man erhält sie, indem man die Phasenvolumenverhältnisse $V_{\text{Sol}}/V_{\text{Gel}}$ gegen den Gewichtsbruch des Polymers aufträgt. Dabei sollten sowohl unter- als auch überkritische Zusammensetzungen gewählt werden, um eine Interpolation zu ermögli-

chen. Durch lineare Regression erhält man die kritische Polymerkonzentration als x-Achsenabschnitt. Als Beispiel für eine solche Ermittlung des kritischen Punktes sei auf Fig. 19 verwiesen⁸².

- *Quellpunkte*

Der Quellpunkt zeigt, wie viel Fällungsmittel in einem Polymer maximal gelöst werden kann und stellt somit einen Koexistenzpunkt im binären System Polymer/Fällungsmittel dar. Aus kinetischen Gründen ist es vorteilhaft, einen dünnen Film herzustellen und diesen dem Fällungsmittel auszusetzen, um den Quellpunkt zu bestimmen.

Zur Herstellung des Films wird das Polymer zunächst in einem Lösungsmittel gelöst, diese Lösung in eine Petrischale gegossen und das Lösungsmittel vorsichtig wieder entzogen. Zu Beginn wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft, um störende Blasenbildung zu vermeiden, und der Film anschließend bei erhöhten Temperaturen und reduziertem Druck getrocknet. Die vollständige Trocknung erfolgt bei 40°C im Ölpumpenvakuum.

Der getrocknete Film, der typischerweise eine Dicke von etwa 80-100 μm hat, wird gewogen und bei konstanter Temperatur vollständig mit Fällungsmittel bedeckt. Durch Wiegen läßt sich feststellen, wieviel Fällungsmittel der Polymerfilm aufgenommen hat. Zu diesem Zweck wurde der Film aus dem Fällungsmittel genommen und die Reste des Fällungsmittels durch vorsichtiges Abtupfen entfernt. Der Polymerfilm wurde wieder in das Fällbad gegeben und der Vorgang so lange wiederholt, bis das Gewicht des gequollenen Films konstant war. Dies dauert meist ein bis zwei Tage.

Im Falle des Oligo-Isoprens wurde das Polymer in CH gelöst (ca. 30 wt % Polymer in CH). Anschließend wurde das Lösungsmittel in einer Petrischale bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Trocknung abgedampft. Der getrocknete Film, der eine Dicke von etwa 100-150 μm hat, wurde gewogen und bei konstanter Temperatur mit einem Überschuss an Fällungsmittel (AC) überschichtet. Nachdem man die Einstellung des Quellungsgleichgewichts abgewartet hatte, wurde das Aceton entfernt.

4 Fraktionierung

In dieser Arbeit wurden O-DMS*, PG* und O-I* fraktioniert. Die Fraktionierung von O-DMS* wurde dabei mit Hilfe eines θ -Lösungsmittels durchgeführt (Tabelle 8). Die Fraktionierungen von PG* und O-I* erfolgten ausschließlich nach der Methode der inversen Spinn-Fraktionierung.

Tabelle 8: Zur Fraktionierung verwendeter Systeme.

Polymer	Lösungsmittel	Fällungsmittel
O-DMS	AC	AC
PG	Wasser	2-POH
O-I	CH	Aceton

Die für diese Fraktionierungen benutzte Spinndüse wurde von der Firma Lenzing, Österreich, zur Verfügung gestellt. Sie bestand aus einer Gold/Platin-Legierung (50/50) und besitzt 1053 Öffnungen mit jeweils einem Durchmesser von $60 \mu\text{m}$ auf einer Fläche von etwa 1.33 cm^2 (Fig. 6). Wegen der geringen Substanzmengen wurden alle Polymere nur diskontinuierlich fraktioniert.

Um geeignete Bedingungen (z.B. Betriebstemperatur, Zusammensetzung am Betriebspunkt, Zusammensetzung des Feed und des Extraktionsagens) für die kontinuierliche Fraktionierung zu ermitteln, diente die diskontinuierliche Fraktionierung als Vorversuch, als Koexistenzversuch oder direkt zur Gewinnung der Sol- und Gel-Phase, wenn nur geringe Polymermengen fraktioniert werden sollten. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Menge der Polymere wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung zur Fraktionierung eingesetzt.

Grundsätzlich wird die Spinn-Fraktionierung folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wird eine Feed-Lösung, deren Zusammensetzung innerhalb des homogenen Gebietes im Phasendiagramm liegt, hergestellt. Diese Lösung wird in eine Glasspritze (vorzugsweise eine „Gastight“-Spritze der Firma Hamilton, Schweiz) gefüllt und temperiert. Für Vorversuche wird auf eine Temperierung verzichtet und bei Raumtemperatur gearbeitet. Die Feed-Lösung wird durch die Spinndüse in das stark gerührte Extraktionsagens gesponnen und so

der gewünschte Betriebspunkt eingestellt. Im Falle des Oligo-Isoprens und Polyglycerins wurde invers fraktioniert, um Scherabbau zu vermeiden (s. Kapitel 2.2).

Da die Transportwege bei der Spinn-Fraktionierung sehr kurz sind, sollte sich das Gleichgewicht („Sortierung“ der Moleküle nach dem Molekulargewicht auf die beiden entstehenden Phasen) rasch einstellen. Um das Gleichgewicht tatsächlich zu erreichen, wird das Zweiphasengemisch vorsichtshalber mindestens zwei Stunden gerührt, da keine Erkenntnisse darüber vorliegen, wie lange der Stoffaustausch wirklich dauert. Danach wird das Rühren eingestellt und gewartet, bis die beiden Phasen vollständig separiert sind. Je unterschiedlicher die Dichten der Sol- und Gel-Phase sind, umso schneller erfolgt die vollständige makroskopische Phasenseparation. Für die Aufarbeitung gibt es zwei unterschiedliche Methoden: Wenn die Phasenseparation rasch erfolgt, wird die inhomogene Lösung einfach ohne Rühren (eventuell über Nacht) stehen gelassen. Wenn die vollständige Phasenseparation länger als einen Tag dauert, werden die beiden Phasen mittels einer Zentrifuge separiert. Schließlich werden die beiden Phasen getrennt, indem die obere Phase abdekantiert oder mittels einer Spritze entnommen wird. Im Fall des O-I* wurde das Lösungsmittelgemisch (hauptsächlich Aceton) der Sol- und der Gel-Phase weitestgehend mittels Rotationsverdampfer entfernt. Im Fall der PG*-Fraktionierung wurde das Lösungsmittelgemisch von Sol- und Gel-Phase abdestilliert, so dass die Zusammensetzung des Mischlösungsmittels über den Brechungsindex bestimmt werden konnte. Die Eichkurven (Brechungsindex als Funktion des Gewichtsbruches für das System CH/AC/O-I* bzw. für das System H₂O/2-propanol/PG*) befinden sich in Fig. 97 und Fig. 98 im Anhang. Schließlich wurde das Polymer vollständig mittels Gefriertrocknung getrocknet. Eine GPC-Analyse der so gewonnenen Polymerproben gab Auskunft über deren Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilungen.

Da die Gel-Phase des Systems CH/AC/O-I* bzw. AC/O-DMS* bei 50°C vernetzt, wurden die Endgruppen nach der Phasenseparation mittels einer im AK. Frey entwickelten Methode geschützt.

4.1 Oligoisoprene

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung auf zwei Ausgangsproben O-I* 12_w (18 g) bzw. O-I* 10_w (36 g) angewendet. Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse vorgestellt werden.

Ziel war es, durch Fraktionierung aus O-I* lineare Anteile vom verzweigten O-I (O-I_{bra}) zu entfernen. Zunächst wurde nach einem geeigneten Mischlösungsmittel gesucht. Cyclohexan und Toluol sind Lösungsmittel und Aceton bzw. Wasser sind Fällungsmittel. Die Fraktionierung erfolgt mit Cyclohexan und Aceton, weil das Polymer in diesem Fall einfacher wiederzugewinnen ist.

Für die Systeme CH/Aceton/O-I* und CH/Aceton/O-I_{bra} wurde die Trübungskurve mit Hilfe der Trübungsapparatur (s. Kapitel 3.3) bei 25°C sowie der Quellpunkt bestimmt (s. Fig. 19 und Fig. 25, die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 47 und Tabelle 48 im Anhang). Das Phasendiagramm für das System CH/AC/O-I* hat eine ungewöhnliche Mischungslücke. Vermutlich kommt der linke Teil der Mischungslücke durch eine Unverträglichkeit des linearen und des verzweigten O-I zustande.

Zur Bestimmung der Konoden wurde dieselbe Methode wie bei den diskontinuierlichen Spinn-Fraktionierungen angewendet und die gewonnenen Phasen analysiert (die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen befinden sich in Tabelle 49 im Anhang). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienten auch zur Festlegung der Fraktionierstrategie. Das Phasendiagramm ist in Fig. 20 dargestellt. (Tabelle 47)

O-I* 12 w Fig. 20 zeigt das Phasendiagramm, das der Fraktionierung dieser Oligoisoprenprobe zugrunde liegt.

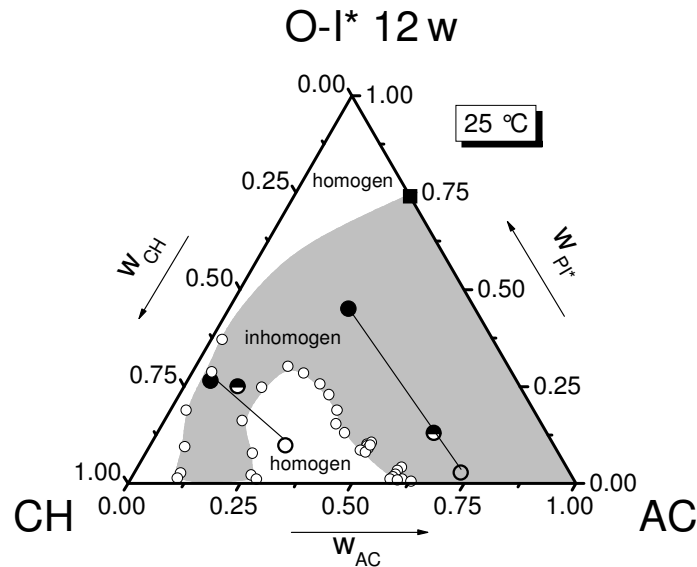


Fig. 20: Phasendiagramm⁸⁷ des Systems CH/AC/O-I* ($M_n=5$ kg/mol, $M_w=12$ kg/mol) und der Konode der ersten Spinn-Fraktionierung bei 25°C; —: Trübungspunkte, \bullet : der Betriebspunkt der 1.SF, —: Zusammensetzung der Sol-Phase, \circ : der Gel-Phase!, \circ : Quellpunkt von O-I* in Aceton.

Die Fraktionierung des O-I* wurde in zwei Schritten durchgeführt. Der erste Fraktionierschritt ist in Fig. 20 dargestellt, er sollte die niedermolekularen, linearen Anteile des Ausgangspolymers entfernen. Da die Abtrennung nicht vollständig war, wurde ein weiterer Fraktionierschritt durchgeführt um die linearen Anteile so weit wie möglich abzutrennen; auf diese Weise wurde Gel-II gewonnen.

Als Feed wurde eine binäre Mischung von CH/O-I* und als Extraktionsagens reines Aceton gewählt. Insgesamt wurden 18g O-I* fraktioniert. Davon gelangten 17 wt% (3g) in die Sol-Fraktion und 83 wt% (15g) in die Gel-Fraktion. Für die Fraktionierung wurde ein Betriebspunkt gewählt, der im rechten Teil der Mischungslücke liegt. Die wichtigsten Parameter für diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von O-I sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Lage des Feed, des Extraktionsagens und der koexistierenden Phasen im Phasendreieck sind in Fig. 21 wiedergegeben.

Tabelle 9: Betriebsbedingungen des ersten SF-Laufs (bei Raumtemperatur).

	Zusammensetzung [gew.%]		
	CH	O-I*	Aceton
FD	66.0	34.0	--
EA	--	--	100.0
BP	25.2	13.0	61.8
Sol-I	24.3	2.8	72.9
Gel-I	28.2	45.1	26.7

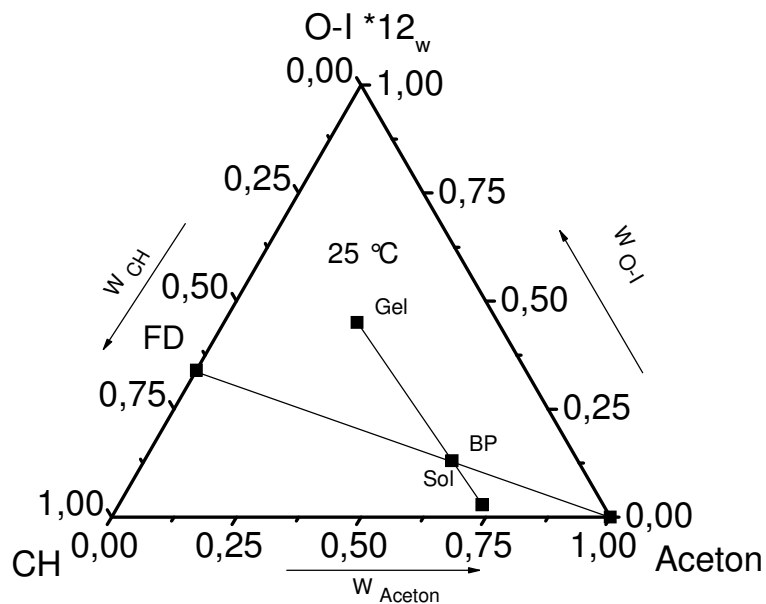


Fig. 21: Lage der Betriebslinie der ersten Spinn-Fraktionierung und der gewonnenen Phasen.

Die Konoden verlaufen erwartungsgemäß, d.h. fast parallel zur rechten Seite des Gibbs'schen Phasendreiecks. Im Bereich der Halbinsel der Mischungslücke (s. Fig. 20) drehen sich die Konoden und werden vermutlich in Bereich sehr kleiner Polymerkonzentrationen parallel zur Basislinie auch hier findet eine vergleichbare Fraktionierung statt.

Die Molekulargewichte der gewonnenen Fraktionen sowie die Aufteilung des O-I auf die Sol- und Gel-Phase sind in Tabelle 10 aufgelistet. Man sieht, dass die Gel-Fractionen in etwa gleiche Molekulargewichtsverteilungen aufweisen wie das O-I*. Dagegen hängt die Molekulargewichtsverteilung der Sol-Fractionen stark von der Lage des Betriebspunktes ab. Fig. 22 gibt die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangsprobe sowie der erhaltenen Fraktionen wieder.

Tabelle 10: Molekulargewichte der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von O-I* erhaltenen Fraktionen.

	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	D	Anteil
O-I*	5.06	11.9	2.35	--
Gel-I	7.28	15.55	2.14	0.83
Sol-I	2.65	4.25	1.60	0.13

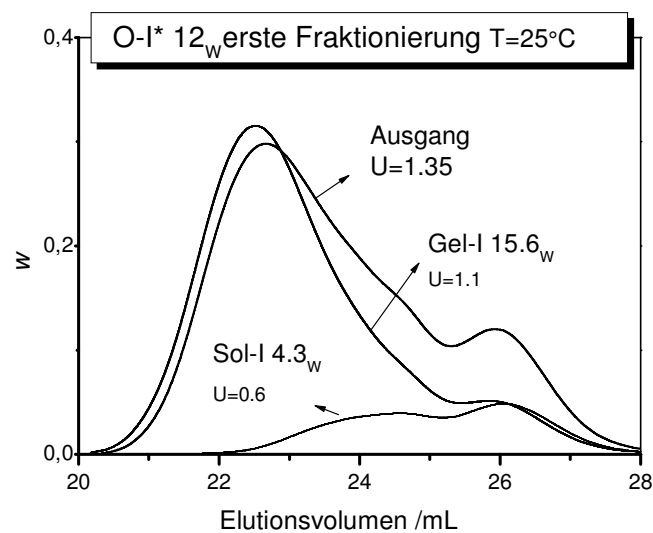


Fig. 22: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von O-I* erhaltenen Fraktion sowie des Ausgangspolymers.

Mittels der diskontinuierlichen Spinn-Fraktionierung konnte eine Sol-Fraktion gewonnen werden, die praktisch kein O-I mit einem höheren Molekulargewicht mehr enthält. Die Gel-Fraktion hingegen besitzt immer noch eine Molekulargewichtsverteilung, die jener der Ausgangsprobe recht ähnlich ist. Lediglich der Anteil an niedermolekularer Substanz ist etwas erniedrigt. Der GPC-Plot des ersten SF-Laufs zeigt, dass der Anteil an linearem O-I von 18.3 auf 10.2% reduziert wurde. Anschließend an den ersten Lauf sollte ein zweiter Lauf unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden. Das Ziel des zweiten Laufs war, von der hochmolekularen Fraktion weiteres niedermolekulares(linear) O-I abzutrennen.

Daraufhin wurde ein weiterer diskontinuierlicher Spinn-Versuch unter den Betriebsbedingungen des ersten SF-Laufs durchgeführt. Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Fraktionen sind in Fig. 23 dargestellt.

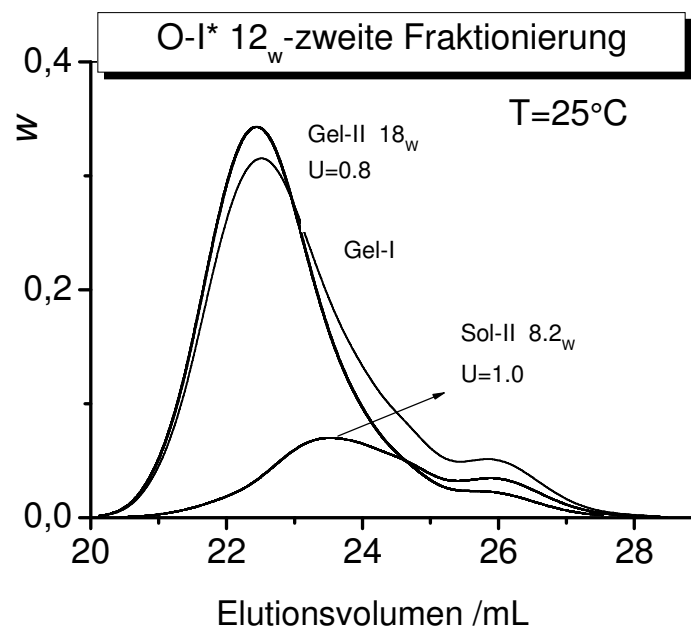


Fig. 23: Flächennormierte Elutionsdiagramme der beim zweiten Lauf erhaltenen Fraktionen sowie des Gels von SF Lauf 1. Die gewählten Betriebsbedingungen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Betriebsbedingungen des zweiten SF-Laufs zur Fraktionierung von O-I* 12_w (bei Raumtemperatur).

	Zusammensetzung [gew.%]		
	CH	Gel-1	Aceton
FD	66.2	33.8	—
EA	—	—	100.0
BP	25.3	13.0	61.7
Sol-II	24.0	4.0	72.0
Gel-II	29.3	39.0	31.6

Die zwei Fraktionierschritte ergaben drei Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Fig. 24 zeigt das Fraktionierschema.

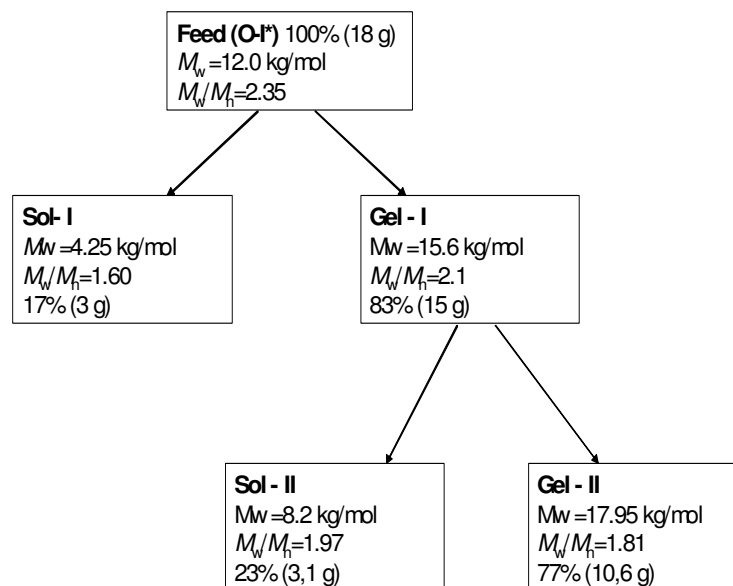


Fig. 24: Schema für zwei Spinn-Fraktionierungen von O-I* 12_w mit Hilfe des Mischlösungsmittels CH/AC.

Der GPC-Plot der zweiten Fraktionierung zeigt, dass der Anteil an niedermolekularen O-I auf 3.5% reduziert werden konnte und dass die Originalprobe O-I* etwa 83 wt% verzweigtes Polymer enthält, während der Anteil dieses Produkts im Gel-II (O-I_{bra}) mehr als 96

wt% beträgt. Eine weitere Fraktionierung würde wahrscheinlich die niedermolekularen Anteile fast vollständig entfernen. Allerdings würde gleichzeitig die Substanzmenge noch weiter verringert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt. Die entsprechenden Molekulargewichtsverteilungen sind der Fig. 25 zu entnehmen.

Tabelle 12: Molekulargewichte der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung erhaltenen Fraktionen und deren Anteil am eingesetzten O-I* 12_w (Gel von SF Lauf 1).

	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	D	Anteil
Gel von SF1	7.28	15.55	2.14	--
Gel-II	9.91	17.95	1.81	0.77
Sol-II	4.15	8.18	1.97	0.23

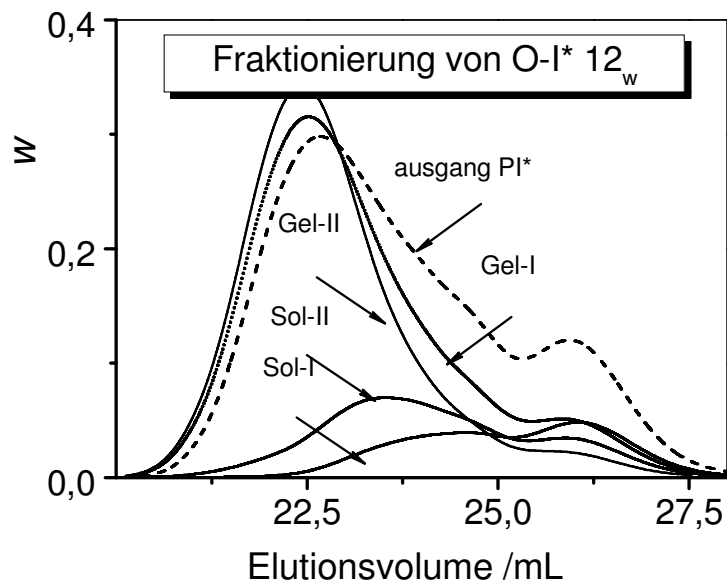


Fig. 25: Flächennormierte Elutionsdiagramme für die vier Fraktionen und den Feed (O-I* 12_w).

Um zusätzliche thermodynamische Information zu gewinnen, wurde für das Gel-II das Phasendiagramm im Mischlösungsmittel Cyclohexan/Aceton bestimmt. Fig. 26 zeigt, dass die Mischungslücke durch die Abtrennung der niedermolekularen, linearen Anteile kleiner

wird und dass die Halbinsel verschwindet. (Die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 48 im Anhang.).

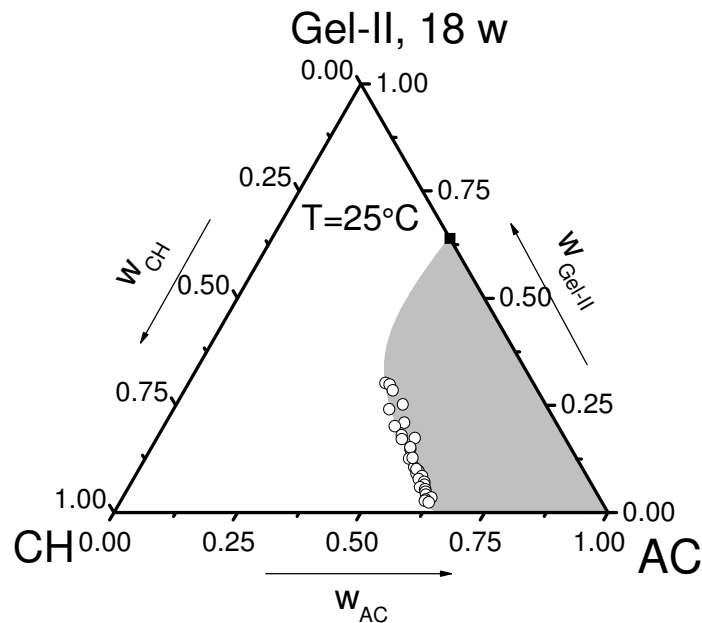


Fig. 26: Phasendiagramm des Systems CH/AC/O-I_{bra}(Gel-II, $M_n=9.9$ kg/mol $M_w=18$ kg/mol) bei 25°C; –: Trübungspunkte, !: Quellpunkt für Gel-II in Aceton.

O-I* 10 w Eine weitere O-I* Probe, von der genügend Substanz zur Verfügung stand, wurde analog zum beschriebenen Verfahren fraktioniert. Fig. 27 gibt die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangsprobe sowie der erhaltenen Fraktionen wieder.

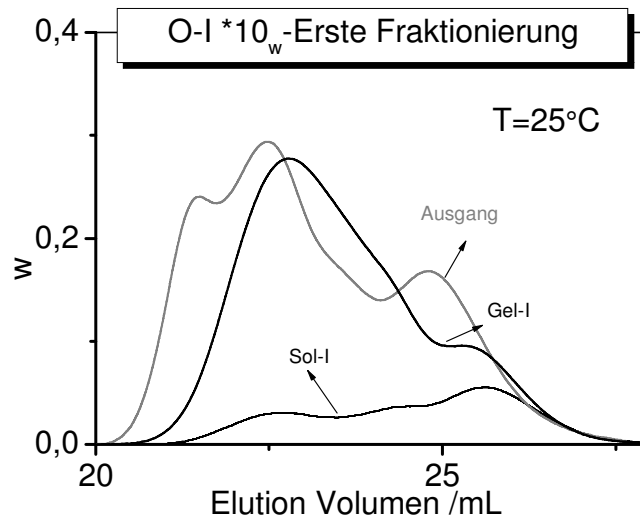


Fig. 27: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von O-I*10_w erhaltenen Fraktion sowie des Ausgangspolymers.

Daraufhin wurde ein SF-Versuch unter den Betriebsbedingungen des ersten SF-Laufs durchgeführt. Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Fraktionen sind in Fig. 28 dargestellt.

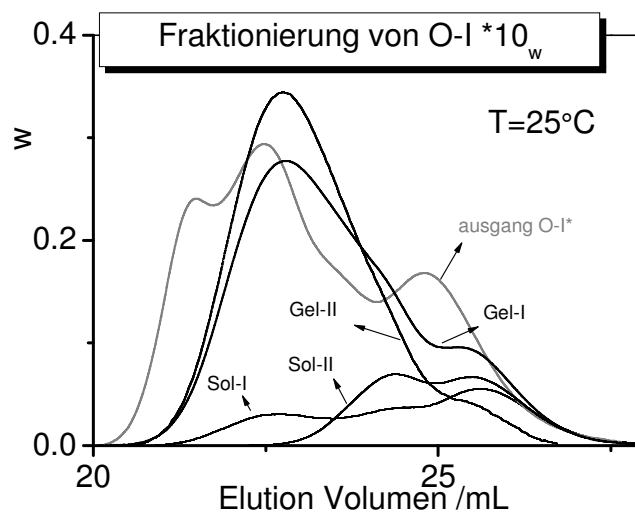


Fig. 28: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von Gel-II erhaltenen Fraktion sowie des Gels von SF Lauf 1 des O-I*10_w.

Der GPC-Plot der zweiten Fraktionierung zeigt, dass der Anteil an linearem O-I auf 4.5% reduziert werden konnte, O-I* 70 wt% verzweigtes Polymer besitzt und Gel-II mehr als 95 wt% verzweigtes Polymer hat. Eine weitere Fraktionierung würde wahrscheinlich die linearen Anteile fast vollständig entfernen. Allerdings würde gleichzeitig die Substanzmenge noch weiter verringert werden. Das Ergebnis ist eine Gel-Fraktion mit einem etwas höheren Molekulargewicht als die Gel-Fraktion des ersten SF-Laufs, die noch weiter an niedermolekularem Anteil verarmt ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Molekulargewichte der durch SF erhaltenen Fraktionen und deren Anteil am eingesetzten Polymer.

	Betriebspunkt			Polymer total auf g	gel fraction auf g		M_w kg/mol	U
	W _{O-I}	W _{CH}	W _{AC}					
erste Fraktionierung	0.09	0.13	0.77	36.14	30.80	Sol-I	7.05	1.12
						Gel-I	11.78	0.93
zweite Fraktionierung	0.130	0.253	0.617	29.9	24.00	Sol-II	3.90	0.30
						Gel-II	13.6	0.60

Durch die zwei Fraktionierschritte wurden drei Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten erhalten. Fig. 29 zeigt das Fraktionierschema.

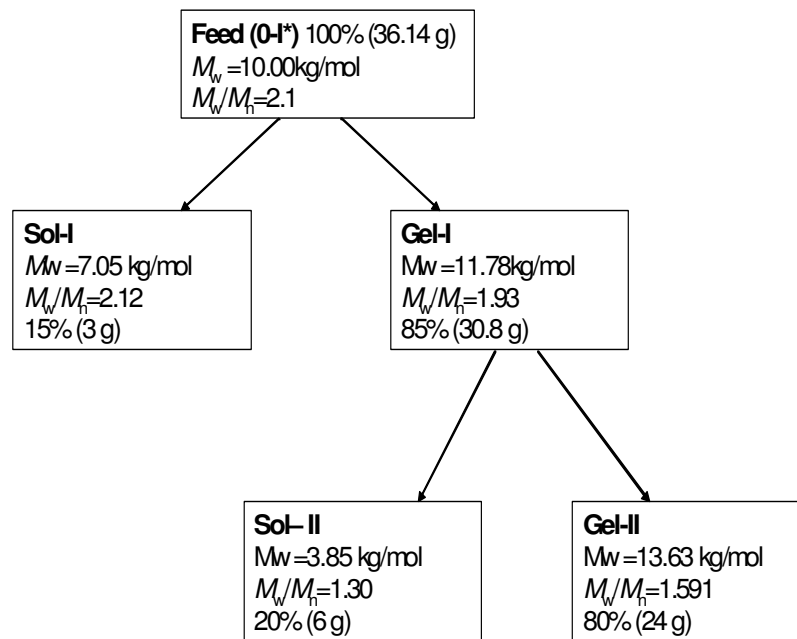


Fig. 29: Schema für zwei Spin-Fraktionierungen O-I* mit Hilfe des Mischlösungsmittels CH/AC.

Sowohl das lineare als auch das verzweigte Oligoisopren sind in Dioxan im T-Bereich zwischen 12°C und 60°C löslich, unterhalb von 12°C kristallisieren sie. n-Pentanon zeigt für beide Polymere eine Tieftemperatur-Entmischung, wie aus Fig. 30 zu ersehen ist, wobei n-Pentanon für das verzweigte Produkt ein besseres Lösungsmittel ist. (Die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 50 und Tabelle 51 in Anhang.).

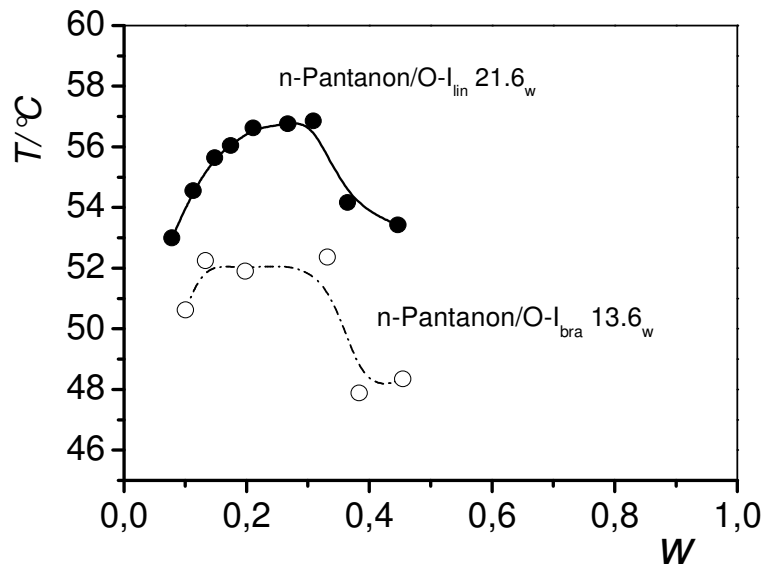


Fig. 30: Vergleich der TK von den Systemen n-Pentanone/O-I_{lin} (volle Symbole) und n-Pentanone/O-I_{bra} (offene Symbole).

4.2 Polyglycerine

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung auf zwei Ausgangsproben PG* 11_w (14.4g) bzw. PG* 29.5_w(8g) angewendet. Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse vorgestellt werden.

Ziel war es, durch Fraktionierung aus PG* lineare Anteile vom verzweigten PG(PG_{bra}) zu entfernen. Zunächst wurde nach einem geeigneten Mischlösungsmittel gesucht. Wasser, Methanol, Glycerin und Ethylenglykol sind Lösungsmittel und 2-Propanol, Ethanol, Cyclohexan, THF, TL bzw. CHCl₃ sind die Fällungsmittel. Die Fraktionierung erfolgt mit Wasser und 2-Propanol, weil das Polymer in diesem Fall einfacher wiederzugewinnen ist.

Für die Systeme H₂O/2-Propanol/PG*11_w und H₂O/2-Propanol/PG_{bra}14.3_w wurden die visuellen Trübungspunkte bei 25°C sowie der Quellpunkt bestimmt (s. Fig. 31 und Fig. 36), die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 53 und Tabelle 55 im Anhang. Das Phasendiagramm für diese Systeme hat eine gewöhnliche Mischungslücke.

PG* 11 w Fig. 31 zeigt das Phasendiagramm, das der Fraktionierung dieser Polyglycerinprobe zugrunde liegt.

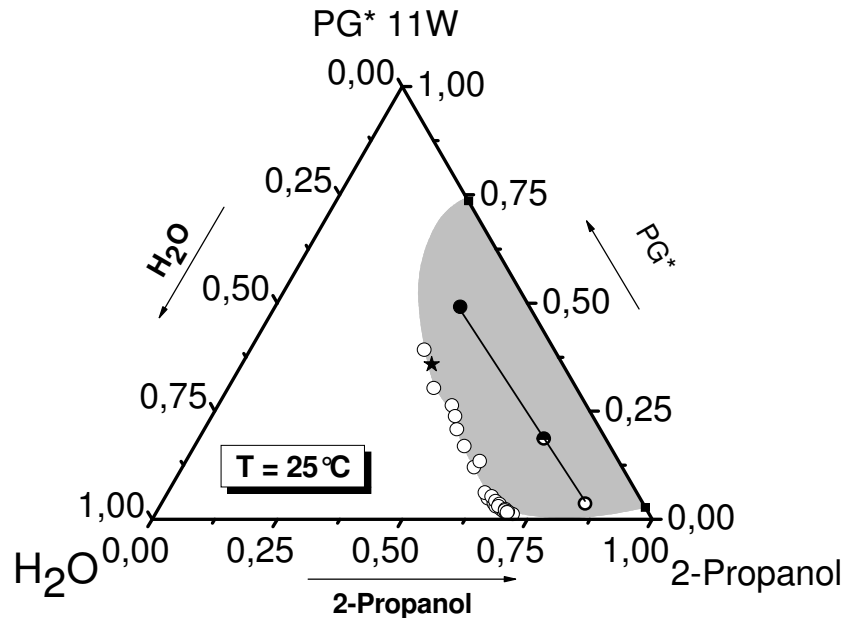


Fig. 31: Phasendiagramm des Systems H₂O/2-Propanol/PG* ($M_n=4.3$ kg/mol $M_w=10.95$ kg/mol) bei 25°C; ξ Kritischer

Punkt, -: Trübungspunkte, 3 der Betriebspunkt des SF,-:

Zusammensetzung der Sol-Phase,,: der Gel-Phase, !: Quellpunkt von PG*11_w in 2-Propanol.

Die kritische PG*11_w Konzentration wurde nach der Methode der Phasenvolumenverhältnisse gewonnen (s. Fig. 32), die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 53 im Anhang. Das Phasendiagramm ist in Fig. 31 dargestellt.

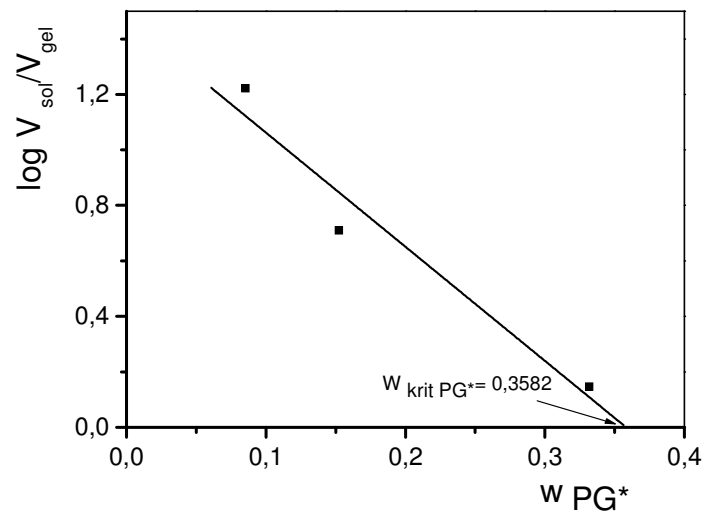


Fig. 32: Abschätzung des kritischen Punktes von PG* im Mischlösungsmittel H₂O/2-Propanol nach der Methode der Phasenvolumenverhältnisse.

Zur Bestimmung der Konoden wurde dieselbe Methode wie bei den diskontinuierlichen Spinn-Fraktionierungen angewendet und die gewonnenen Phasen analysiert (Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen befinden sich in Tabelle 54 im Anhang.). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen auch zur Festlegung der Fraktionierstrategie.

Die Fraktionierung des PG*11_w wurde in einem Schritt durchgeführt. Die Fraktionierung ist in Fig. 31 dargestellt. Als Feed wurde eine binäre Mischung von H₂O/PG* und als Extraktionsagens reines 2-Propanol gewählt. Insgesamt wurden 14.37g PG* fraktioniert. Davon gelangten 3 wt % (1.46g) in die Sol-Fraktion und 90 wt % (12.9g) in die Gel-Fraktion. Für die Fraktionierung wurde ein Betriebspunkt gewählt, der vergleichsweise tief in der Mischungslücke liegt. Die Konoden verlaufen erwartungsgemäß, d.h. fast parallel zur rechten Seite des Gibbs'schen Phasendreiecks (s. Fig. 31).

Die Zusammensetzungen am Betriebspunkt, und die Zusammensetzungen des Feed und des Extraktionsagens befinden sich in Tabelle 54 im Anhang. Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Fraktionen sind in Fig. 33 dargestellt. Die wichtigsten Parameter für diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von PG sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Lage des

Feed, des Extraktionsagens und der koexistierenden Phasen im Phasendreieck sind in Fig. 33 wiedergegeben.

Tabelle 14: Betriebsbedingungen des SF-Laufs (bei Raumtemperatur).

	Zusammensetzung [gew.%]		
	H ₂ O	PG*	2-Propanol
FD	39.86	60.14	--
EA	--	--	100.0
BP	12.36	18.66	68.97
Sol	11.63	3.59	84.78
Gel	13.86	49.07	37.07

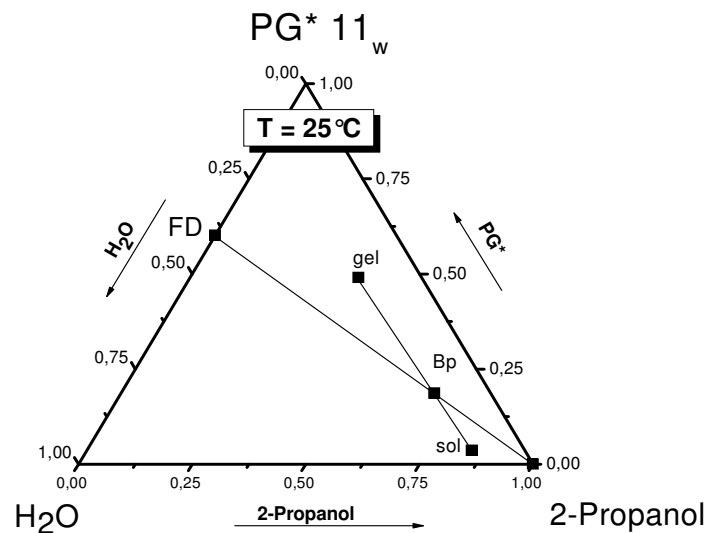


Fig. 33: Lage der Betriebslinie und der Konode des SF-Laufs.

Durch die Fraktionierung erhielt ich zwei Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Fig. 34 zeigt das Fraktionierschema.

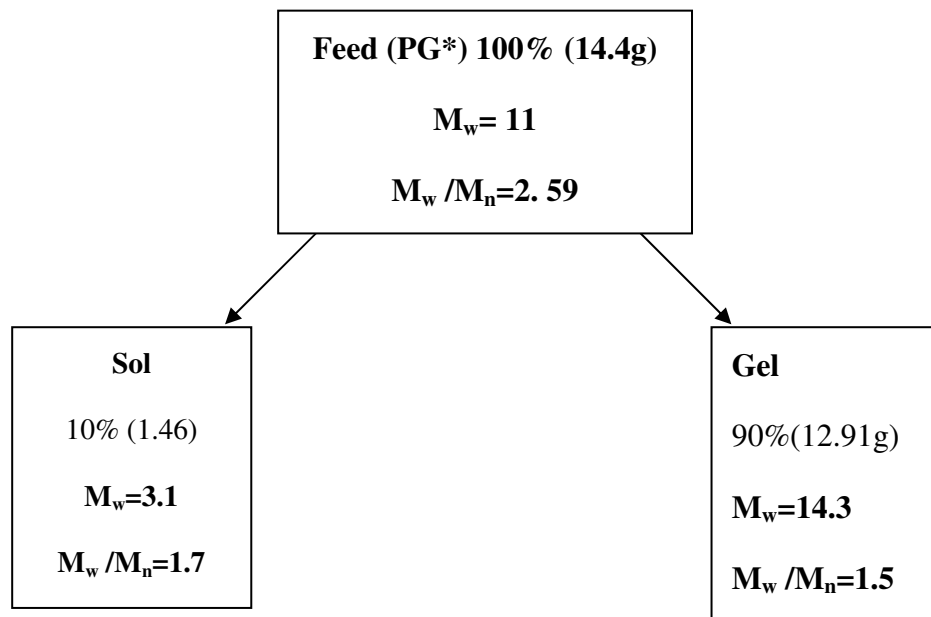


Fig. 34: Schema für Spinn-Fraktionierung PG*11_w mit Hilfe des Mischlösungsmittels H₂O/2-Propanol.

Die Molekulargewichte der gewonnenen Fraktionen sowie die Aufteilung des PG auf die Sol- und Gel-Phase sind in Tabelle 15 aufgelistet. Man sieht, dass die Gel-Fractionen in etwa gleiche Molekulargewichtsverteilungen aufweisen wie das PG*. Dagegen hängt die Molekulargewichtsverteilung der Sol-Fractionen stark von der Lage des Betriebspunktes ab. Fig. 35 gibt die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangsprobe sowie der erhaltenen Fraktionen wieder.

Tabelle 15: Molekulargewichte der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von PG* 11_w erhaltenen Fraktionen.

	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	D	Anteil
PG*	5.25	10.96	2.087	--
Gel	9.27	14.29	1.54	0.89
Sol	1.86	3.14	1.69	0.11

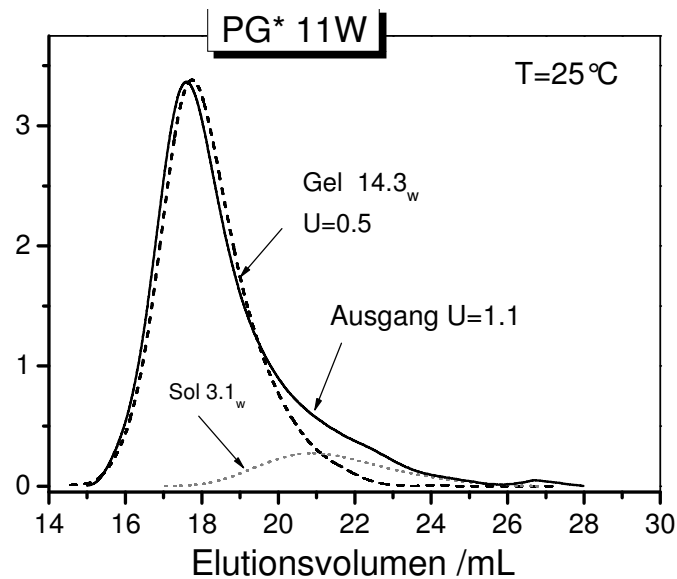


Fig. 35: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von PG*11_w erhaltenen Fraktion sowie des Ausgangspolymers.

Der GPC- Plot dieses SF-Laufs zeigt, dass der Anteil des Gels an linearem PG auf 3.5% reduziert wurde. Eine weitere Fraktionierung würde wahrscheinlich die niedermolekularen Anteile fast vollständig entfernen. Allerdings würde gleichzeitig die Substanzmenge noch weiter verringert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt. Die entsprechenden Molekulargewichtsverteilungen sind der Fig. 35 zu entnehmen.

Um zusätzliche thermodynamische Information zu gewinnen, wurden für das Gel das Phasendiagramm im Mischlösungsmittel H₂O/2-Propanol sowie der Quellpunkt bestimmt (s. Fig. 36). Die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 55 im Anhang.

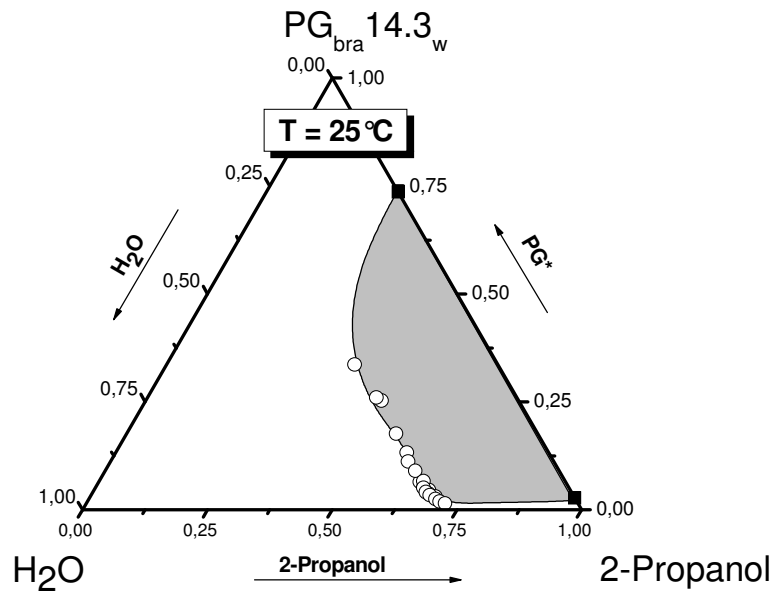


Fig. 36: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/2\text{-Propanol}/\text{PG}_{\text{bra}} 14.3_{\text{w}}$ bei 25°C ; –: Trübungspunkte,!: Quellpunkt für PG_{bra} in 2-Propanol.

PG* 29.5 w Eine weitere O-I* Probe, von der genügend Substanz zur Verfügung stand, wurde analog zum beschriebenen Verfahren fraktioniert. Fig. 37 gibt die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangsprobe sowie der erhaltenen Fraktionen wieder. Die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 57 im Anhang.

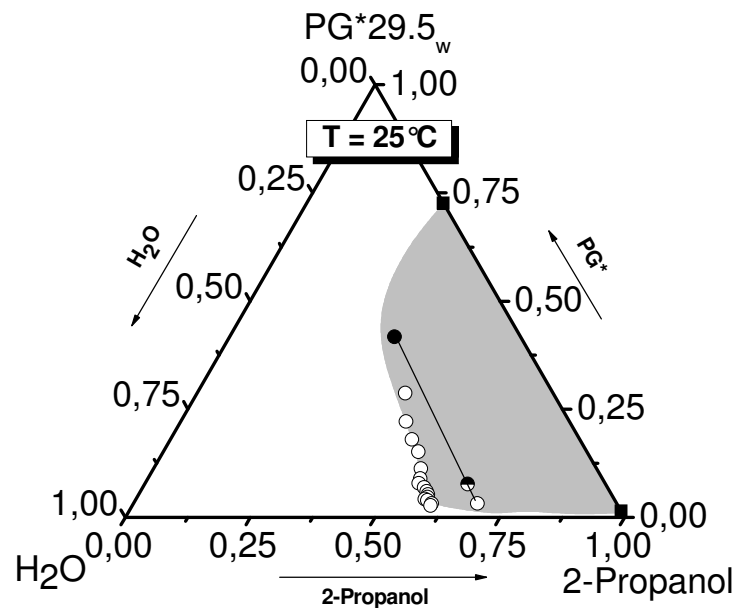


Fig. 37: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/2\text{-Propanol}/\text{PG}^* 29.5_w$ bei 25°C —: Trübungspunkte, \bullet der Betriebspunkt des SF,—: Zusammensetzung der Sol-Phase, \circ : der Gel-Phase, $!$: Quellpunkt $\text{PG}^* 29.5_w$ in 2-Propanol.

Von diesem Polymer wurde eine Lösung mit einem Anteil von 22 wt% Polymer in Wasser bei 25°C mit 2-Propanol als Fällungsmittel fraktioniert. Zur Bestimmung der Konoden wurde dieselbe Methode wie bei den diskontinuierlichen Spinn-Fraktionierungen angewendet und die gewonnenen Phasen analysiert (Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen befinden sich in Tabelle 56 im Anhang.). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen auch zur Festlegung der Fraktionierstrategie. Das Phasendiagramm ist in Fig. 37 dargestellt.

Als Feed wurde eine binäre Mischung und als Extraktionsagens reines 2-Propanol gewählt. Insgesamt wurden 8g PG^* fraktioniert. Davon gelangten 40 gew % (3.2g) in die Sol-Fraktion und 60 gew % (4.8g) in die Gel-Fraktion. Für die Fraktionierung wurde ein Betriebspunkt gewählt, der in dem rechten Teil der Mischungslücke liegt. Die Konoden verlaufen

fen erwartungsgemäß, d.h. fast parallel zum rechten Seite des Gibbs'schen Phasendreiecks (s. Fig. 37).

Die wichtigsten Parameter für diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von PG sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die Lage des Feed, des Extraktionsagens und der koexistierenden Phasen im Phasendreieck sind in Fig. 38 wiedergegeben.

Tabelle 16: Betriebsbedingungen des SF-Laufs PG* 29.5_w (bei Raumtemperatur).

	Zusammensetzung [gew.%]		
	H ₂ O	PG*	2-Propanol
FD	78.19	21.81	--
EA	--	--	100.0
BP	27.57	7.69	64.74
Sol	27.88	3.17	68.95
Gel	25.22	41.76	33.02

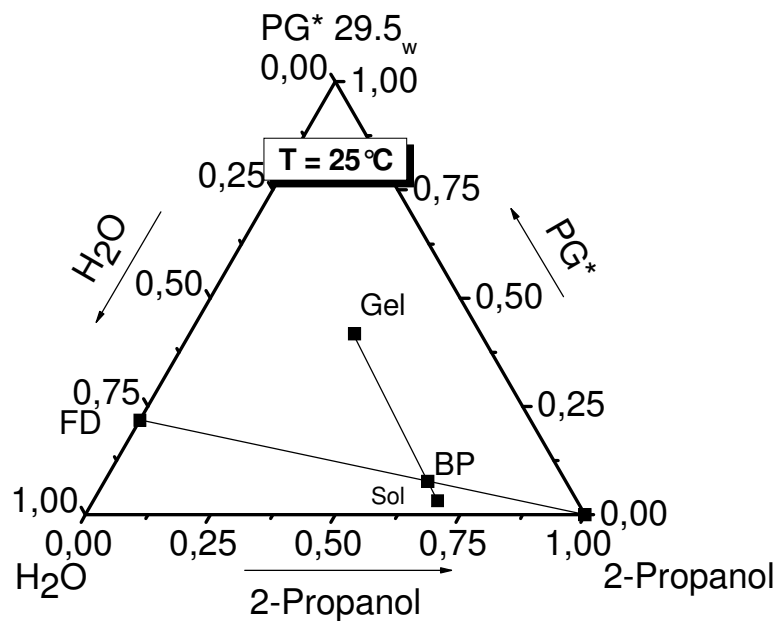


Fig. 38: Lage der Betriebslinie und der Konode des SF-Laufs.

Durch die Fraktionierung erhielt ich zwei Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Fig. 39 zeigt das Fraktionierschema.

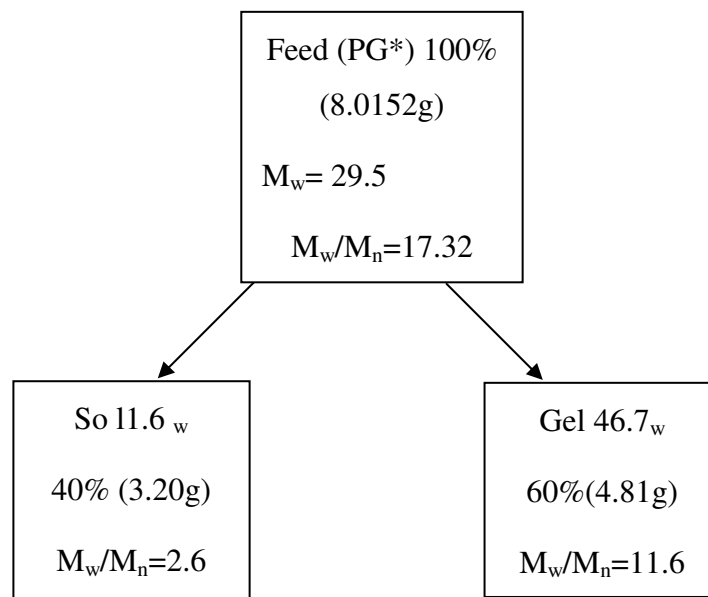


Fig. 39: Schema für Spinn-Fraktionierung PG*29.5_w mit Hilfe des Mischlösungsmittels H₂O/2-Propanol.

Die Molekulargewichte der gewonnenen Fraktionen sowie die Aufteilung des PG auf die Sol- und Gel-Phase sind in Tabelle 17 aufgelistet. Man erkennt, dass die linearen Anteile von PG* deutlich reduziert werden konnten. Fig. 40 gibt die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangsprobe sowie der erhaltenen Fraktionen wieder.

Tabelle 17: Molekulargewichte der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von PG* 29.5_w erhaltenen Fraktionen.

	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	D	Anteil
PG*	1.719	29.5	1.713	--
Gel	4.03	46.74	1.16	0.60
Sol	0.629	1.606	2.552	0.40

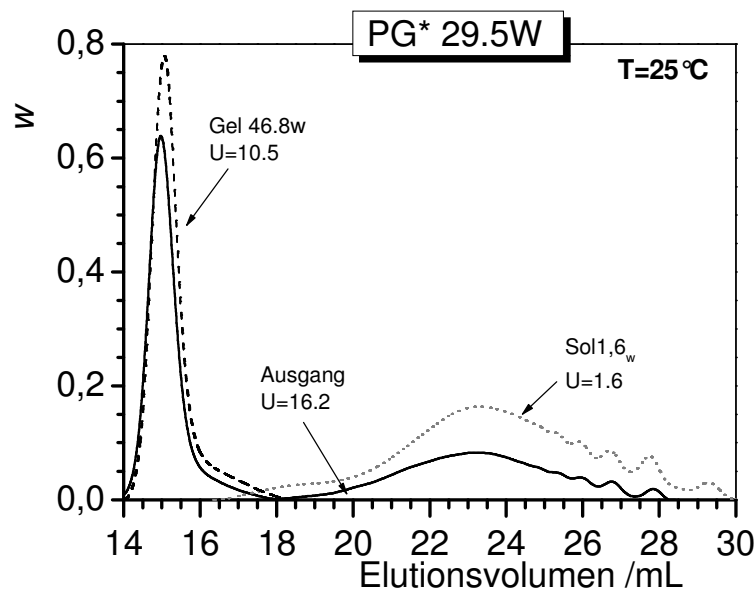


Fig. 40: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung von PG*29.5_w erhaltenen Fraktion sowie des Ausgangspolymers.

Mittels der diskontinuierlichen Spinn-Fraktionierung konnte eine Sol-Fraktion gewonnen werden, die praktisch kein PG mit einem höheren Molekulargewicht mehr enthält. Die Gel-Fraktion hingegen besitzt immer noch eine Molekulargewichtsverteilung, die jener der Ausgangsprobe recht ähnlich ist. Lediglich der Anteil an niedermolekularer Substanz ist etwas erniedrigt. Der GPC-Plot des SF-Laufs zeigt, dass der Anteil an linearem PG* auf 3 % reduziert wurde und dass die Originalprobe PG* etwa 97 wt% verzweigtes Polymer enthält. Eine weitere Fraktionierung würde wahrscheinlich die niedermolekularen Anteile fast vollständig entfernen. Allerdings würde gleichzeitig die Substanzmenge noch weiter verringert werden.

Um zusätzliche thermodynamische Information zu gewinnen, wurden für das Gel das Phasendiagramm im Mischlösungsmittel H₂O/2-Propanol sowie der Quellpunkt bestimmt (s. Fig. 41). Die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 58 im Anhang.

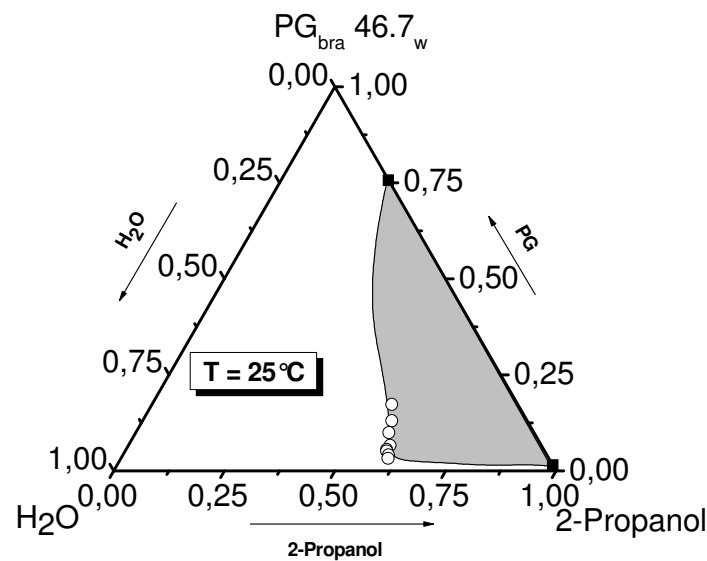


Fig. 41: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/2\text{-Propanol}/\text{PG}_{\text{bra}} 46.7_w$ bei 25°C ; —: Trübungspunkte, !: Quellpunkt für PG_{bra} in 2-Propanol.

4.3 Oligo-DMS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die diskontinuierliche Spinn-Fraktionierung auf zwei Ausgangsproben des verzweigten Oligo-DMS (O-DMS *) mit unterschiedlichem Molekulargewicht angewendet. Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse vorgestellt werden.

Ziel war es, durch Fraktionierung aus O-DMS* lineare Anteile zu entfernen. Zunächst wurde nach einem geeigneten Mischlösungsmittel gesucht. Aceton, THF und Toluol sind Lösungsmittel und Wasser ist ein Fällungsmittel. Es wurde klar, dass das System Aceton/ODMS* eine UCST aufweist, weil die Mischung unterhalb von 32°C trüb ist und beim Aufheizen klar wird.

Die verzweigte Ausgangspolymerprobe mit einem Anteil von 30% Polymer in Aceton wurde bei Raumtemperatur angesetzt und dann auf 60°C zum Homogenisieren erhitzt. Anschließend wurde schrittweise abgekühlt, wobei eine Phasentrennung bei 25°C erreicht wurde. Diese Phasen wurden voneinander getrennt, die Gel Lösung enthält 60% Polymer und die Sol Lösung enthält 15% Polymer. Das Lösungsmittel wurde im Trockenschrank bei

50°C abgedampft, wobei 70% Polymer in der Gel-Phase und 30% Polymer in der Sol-Phase enthalten sind. Mit diesen Gel- bzw. Sol-Phasen (komplett in Aceton löslich) wurden ebenfalls Temperatur abhängige Trübungsmessungen durchgeführt (Fig. 42). Die Gel Phase vernetzte bei hoher Temperatur (50°C), deshalb hat Frau Schüle von AK Frey die Endgruppen mit Hexen geschützt. In Fig. 43, Fig. 44. zeigen die GPC Plots von beiden (vernetzter und geschützter) Gel-Fractionen bzw der Sol-Fraktion sowie des Ausgangspolymer.

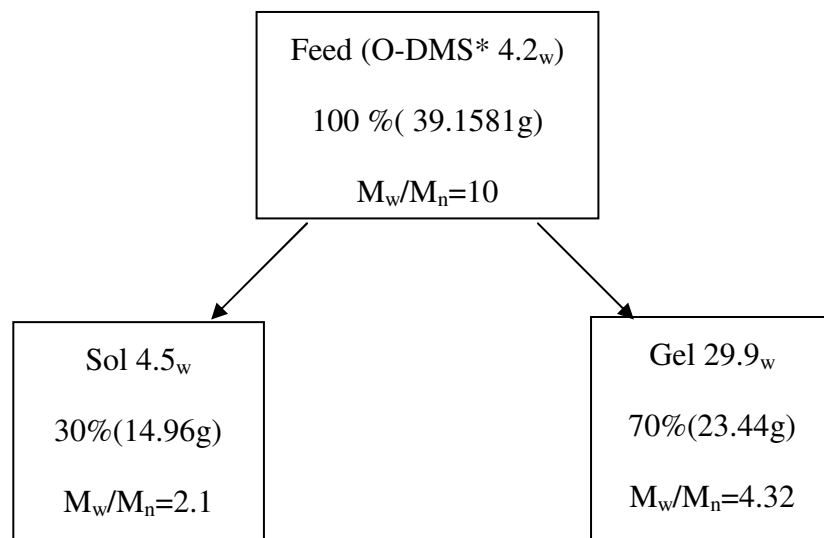


Fig. 42: Schema für die Fraktionierung O-DMS* mit Hilfe des Θ Lösungsmittels Ac.

Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Fraktionen sind in Fig. 43 dargestellt.

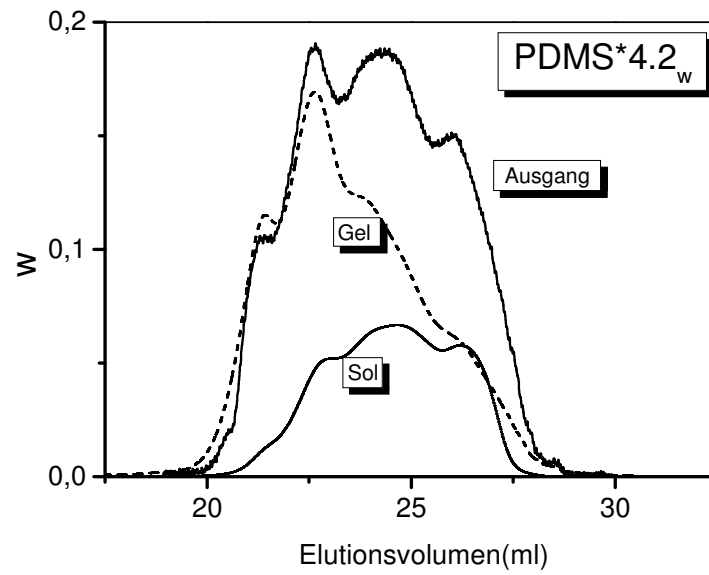


Fig. 43: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch Fraktionierung von O-DMS* erhaltenen Fraktion sowie des Ausgangspolymeres.

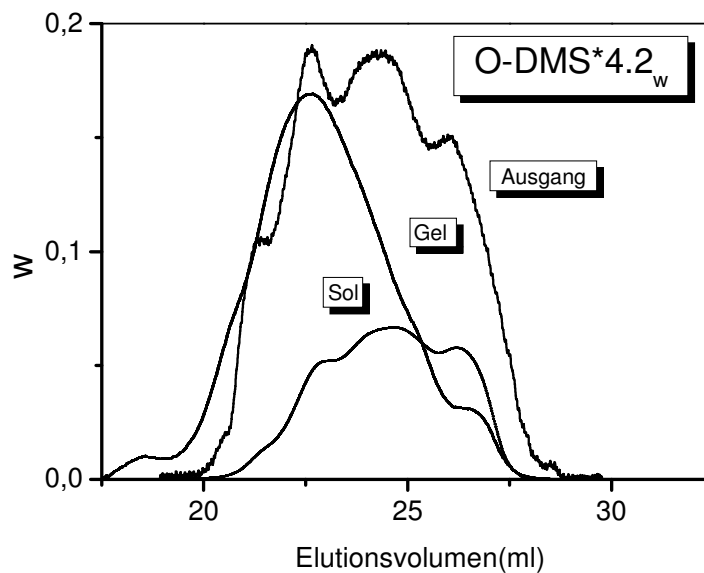


Fig. 44: Flächennormierte Elutionsdiagramme der durch Fraktionierung von O-DMS* erhaltenen Fraktion mit geschützten Gel-Fraktion sowie des Ausgangspolymeres.

5 Ergebnisse und Diskussion für ungeladene Polymere

In diesem Kapitel sollen die Unterschiede im thermodynamischen Verhalten von verzweigten bzw. linearen Oligomeren bzw. Polymeren anhand von Phasendiagrammen und Wechselwirkungsparametern (vorwiegend aus Dampfdruckdaten) genauer untersucht werden. In den folgenden Abschnitten werden meist nur exemplarische Abbildungen gezeigt, sofern die anderen Daten (weitere Molekulargewichte, Temperaturen oder Lösungsmittel) keine grundsätzlichen Unterschiede aufweisen.

5.1 Oligoisoprene

- *Phasendiagramme*

Hier geht es um den Vergleich der Zweiphasengebiete von linearen bzw. verzweigten Produkten sowie der ursprünglichen Mischung daraus im Mischlösungsmittel Cyclohexan/Aceton. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das in Fig. 45 dargestellte Phasendiagramm für O-I_{lin} 21.6w bestimmt. Die kritische O-I Konzentration wurde nach der Methode der Phasenvolumenverhältnisse abgeschätzt (s. Anhang Fig. 96). Außerdem sollte die Vermutung (s. Fig. 20), dass lineares und verzweigtes OI unverträglich sind, überprüft werden.

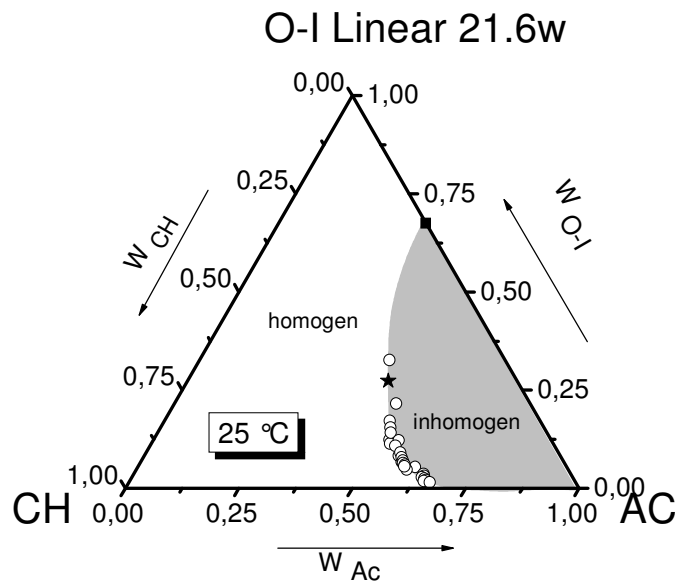


Fig. 45: Phasendiagramm des Systems CH/AC/O-I_{lin} ($M_n=20$ kg/mol $M_w=21.6$ kg/mol) bei 25°C; -: Trübungspunkte, ξ : Kritischer Punkt.

Das Phasendiagramm für die Lösungen des unfraktionierten Oligoisoprens in CH/AC hat eine ungewöhnliche Mischungslücke und wurde bereits in Fig. 20 im Zusammenhang mit der Fraktionierung gezeigt. Wie aus Fig. 26 und Fig. 45 zu ersehen ist, beobachtet man im Unterschied zum Ausgangspolymer für das fraktionierte verzweigte und für das lineare Oligomer keine Halbinsel mehr.

Um einen direkten Vergleich der Phasendiagramme für die verschiedenen O-I-Proben zu ermöglichen, werden die verschiedenen Zweiphasenbereiche in Fig. 46 gemeinsam gezeigt. Entsprechend diesem Diagramm ist die Löslichkeit des verzweigten Produktes etwas größer als die der linearen Probe, was aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte nicht überrascht.

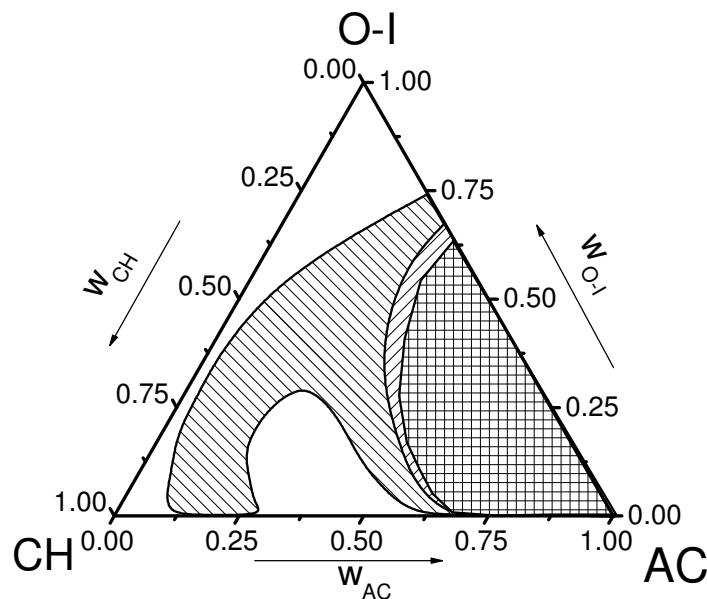


Fig. 46: Vergleich der Zweiphasengebiete von drei O-I Proben bei 25°C. Von links nach rechts: Ausgangprobe O-I 12_w, lineares O-I, verzweigtes O-I⁸⁷.

Als Ursache für das Auftreten der ungewöhnlichen Halbinsel der Unmischbarkeit im Falle des unfraktionierten Oligomeres wurde eine starke Unverträglichkeit zwischen dem linearen und verzweigten Material angenommen. Um zu prüfen, ob dies tatsächlich der Fall ist, wurde das Phasendiagramm des Systems Cyclohexan/O-I_{bra}/O-I_{lin} bestimmt. Dazu wurden Lösungen des linearen Produkts in CH mit Lösungen des verzweigten Produkts bis zur visuell beobachteten Trübung titriert und umgekehrt. Wegen der geringen verfügbaren Substanzmengen wurden einige Trübungspunkte auch durch Abdampfen von CH aus verdünnten Lösungen der beiden Oligomersorten bestimmt. Das daraus resultierende Phasendiagramm ist in Fig. 47 dargestellt; es bestätigt die eingangs geäußerte Vermutung, dass die Oligomere trotz ihres chemisch praktisch identischen Aufbaus nur eine geringe gegenseitige Löslichkeit aufweisen.

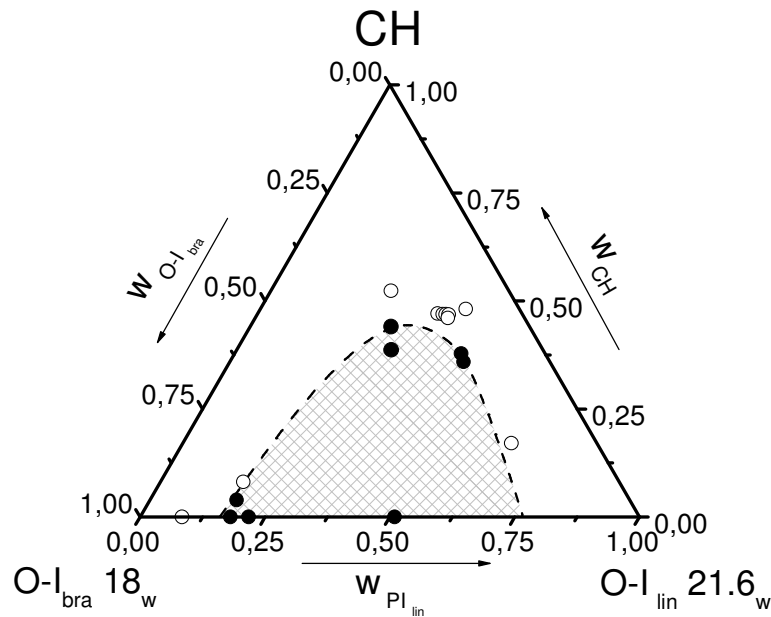


Fig. 47: Phasendiagramm des System CH/O-I_{bra}/O-I_{lin} bei 25°C.

Offene Symbole: homogen, volle Symbole: zweiphasig⁸⁷.

- *Dampfdrücke*

Die Dampfdrücke wurden in einem Temperaturbereich von 25°C bis 65°C für alle drei Systeme (Ausgangspolymer, verzweigtes und lineares OI) gemessen. Die Proben wurden vor der Messung 2-3 Tage bei konstanten Temperaturen gehalten, um das Gleichgewicht einzustellen. Fig. 48 und Fig. 49 zeigen die reduzierten Dampfdrücke für die Systeme CH/O-I_{lin}, und CH/O-I_{bra} in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers und den angegebenen Temperaturen. (Die experimentellen Daten befinden sich in Tabelle 59 bis Tabelle 62 im Anhang). Die reduzierten Dampfdrücke für das System CH/O-I* sind im Anhang als Fig. 99 gezeigt und die Daten befinden sich in Tabelle 63 und in Tabelle 64.

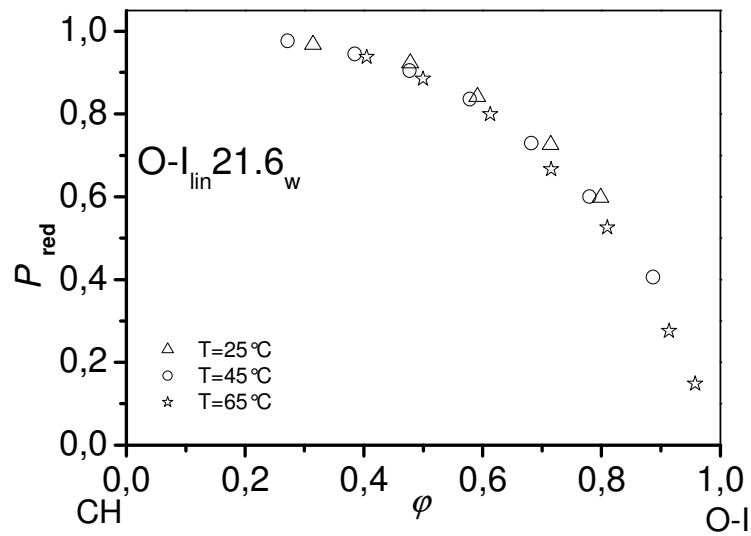


Fig. 48: Reduzierte Dampfdrücke von CH für das Systems CH/O-I_{lin} in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers φ für verschiedene Temperaturen. \triangle : T=25°C, \circ : T=45°C und \star : T=65°C.

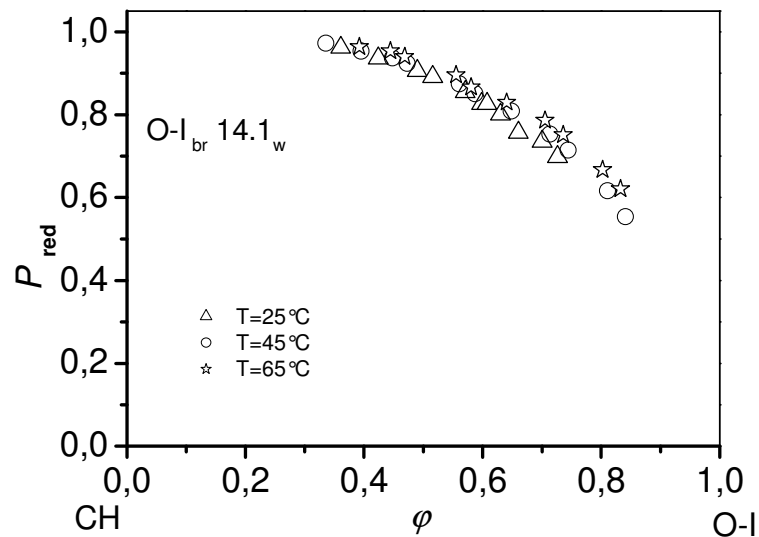


Fig. 49: Reduzierte Dampfdrücke von CH für das Systems CH/O-I_{bra} in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers φ für verschiedene Temperaturen. \triangle : T=25°C, \circ : T=45°C und \star : T=65°C.

- WWP

Die Dampfdruckosmometrie des O-I_{lin} bei niedrigen Konzentrationen wurde zur Bestimmung seines zahlenmittleren Molekulargewichtes M_n in CH als gutem Lösungsmittel bei 25°C im MPI für Polymerforschung durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt ein Ergebnis als Beispiel für die Messungen in einer Auftragsung nach Gleichung 55. Die χ_0 -Werte wurden nach Gleichung 56 bestimmt. Die Primärdaten für alle untersuchten Polymere befinden sich im Anhang. (Für PG und O-DMS wurden vom MPI für Polymerforschung Dampfdruckosmose-Messungen durchgeführt (s. Tabelle 34 bis Tabelle 45 und A_2 und χ_0 bestimmt). Die Primärdaten befinden sich in Tabelle 59 bis Tabelle 64 im Anhang.

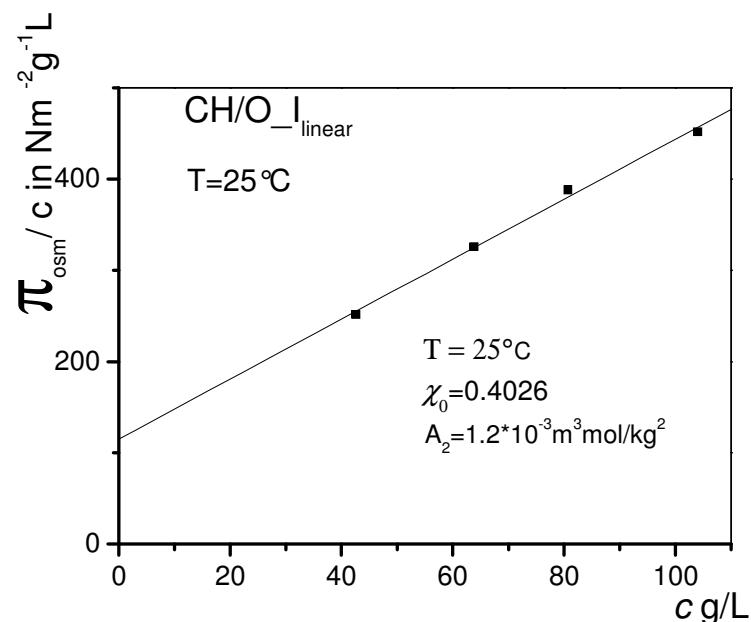


Fig. 50: Auswertung der Osmosemessung am System O-I_{lin} bei 45°C.

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ wurde nach Gleichung 15 aus den reduzierten Dampfdruckdaten direkt berechnet. Fig. 51 bis Fig. 53 zeigen die Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ vom Volumenbruch des Polymers bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei der durchgezogenen Kurve handelt es sich um eine Anpassung nach Gleichung 15 an die χ -Werte, wobei die χ_0 -Werte aus der Dampfdruckosmometrie stammen.

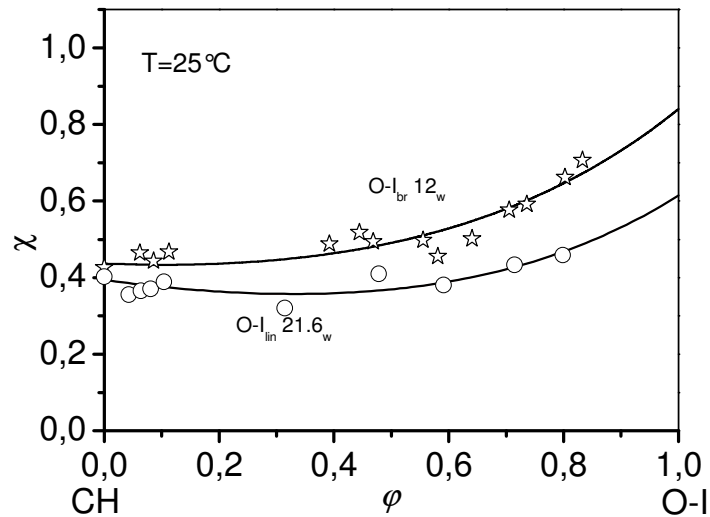


Fig. 51: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme CH/O-I_{lin} (—) und O-I_{bra} (ψ) in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers ϕ bei 25°C .

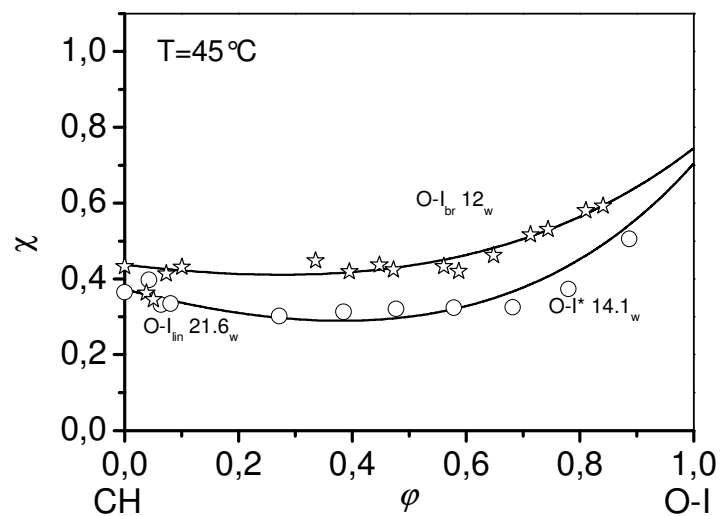


Fig. 52: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme CH/O-I_{lin} (—) und O-I_{bra} (ψ) in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers ϕ bei 45°C .

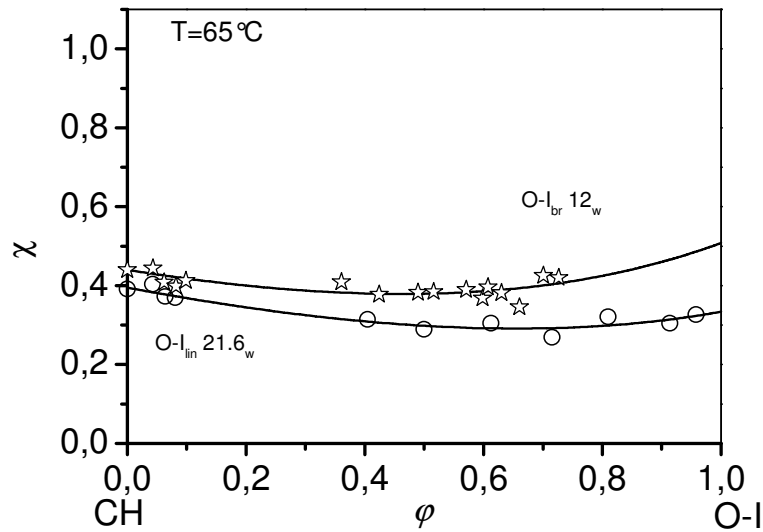


Fig. 53: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme CH/O-I_{lin} (-) und O-I_{bra} (ψ) in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers φ bei 65°C.

Die aus den reduzierten Dampfdruckdaten berechneten Werte für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ liegen für alle Systeme in der gleichen Größenordnung. Als wesentliches Ergebnis dieser Messungen lässt sich festhalten, dass die Wechselwirkungsparameter der verschiedenen Systeme durch Gleichung 15 gut beschrieben werden (s. Fig. 51 bis Fig. 53). Allgemein gilt $\chi_{bra} > \chi_{lin}$. Das bedeutet, dass CH für verzweigtes O-I ein schlechteres Lösungsmittel ist als für das lineare Produkt.

Tabelle 18: WWP für das System CH/O-I bei 25°C.

System/25°C	CH/O-I _{bra}		CH/O-I _{lin}	
		Fehler		Fehler
χ_0	0.437	0	0.394	0
$\zeta\lambda$	0.276	0.07	0.349	0.07
ν	0.346	0.02	0.331	0.02
α	0.713	--	0.743	--

Tabelle 19: WWP für das System CH/O-I bei 45°C.

System/45°C	CH/O-I _{bra}		CH/O-I _{lin}	
		Fehler		Fehler
χ_0	0.438	0	0.373	0
$\zeta\lambda$	0.36	0.05	0.54	0.05
ν	0.34	0.01	0.373	0.006
α	0.803	--	0.912	--

Tabelle 20: WWP für das System CH/O-I bei 65°C.

System/65°C	CH/O-I _{br}		CH/O-I _{lin}	
		Fehler		Fehler
χ_0	0.44	0	0.395	0
$\zeta\lambda$	0.346	0.06	0.329	0.03
ν	0.287	0.03	0.26	0.01
α	0.786	--	0.724	--

5.2 Polyglycerine

Bei diesem Produkt handelt es sich im Unterschied zu den Oligoisoprenen und Oligodimethylsiloxanen um höhermolekulare Produkte; ein weiterer Unterschied liegt in seiner hohen Polarität infolge der zahlreichen OH-Gruppen.

- *Phasendiagramm*

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von PG_{lin} mit dem unfraktionierten PG* bzw. PG_{bra} verglichen.

Für das System H₂O/2-Propanol/PG_{lin} wurden lediglich zwei visuelle Trübungspunkte bei 25°C sowie die Konode für das Subsystem H₂O/PG bestimmt (Fig. 54). Die Gründe für die geringe Zahl von Trübungspunkten liegen in der geringen zur Verfügung stehenden Menge des Polymers und der hohen Viskosität der konzentrierten Lösungen.

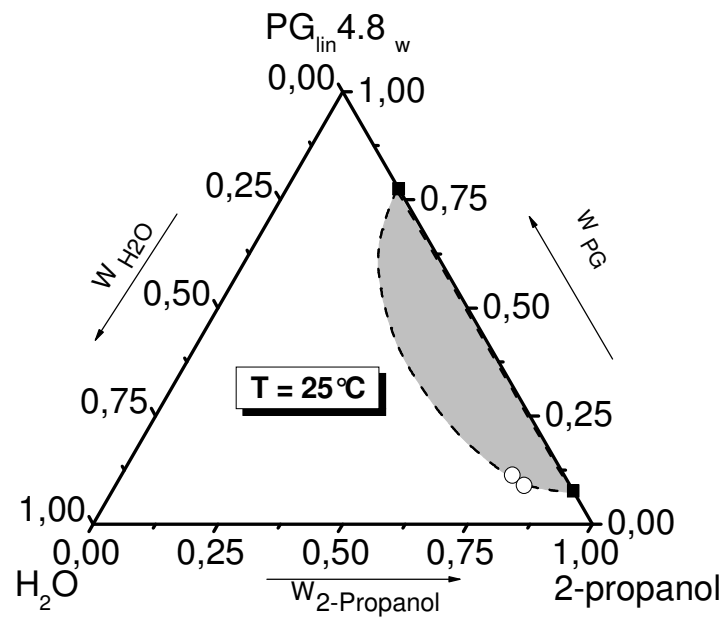


Fig. 54: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/2\text{-Propanol}/\text{PG}_{\text{lin}} 4.8_w$ ($M_n=4.3$ kg/mol, $M_w=4.8$ kg/mol) bei 25°C ; -: Trübungspunkte, !: Quellpunkt von PG_{lin} in 2-Propanol.

In Fig. 55 und Fig. 56 werden die Phasendiagramme der PG^*11_w , $\text{PG}_{\text{bra}} 14.3_w$ bzw. $\text{PG}_{\text{lin}} 4.8_w$ und $\text{PG}^* 29.5_w$, $\text{PG}_{\text{bra}} 46.7_w$ bzw. $\text{PG}_{\text{lin}} 4.8_w$ im Mischlösungsmittel aus Wasser und 2-Propanol verglichen. Diese Abbildung zeigt, dass alle 3 Produkte eine normale Mischungslücke haben und keine Besonderheiten aufweisen, ähnlich wie O-I. Nach diesen Ergebnissen ist das lineare Produkt besser löslich als das verzweigte. Für das Ausgangspolymer ist die Mischungslücke am größten. Dies kann wieder als Hinweis auf die Unverträglichkeit von linearen und verzweigten Polymeren gedeutet werden.

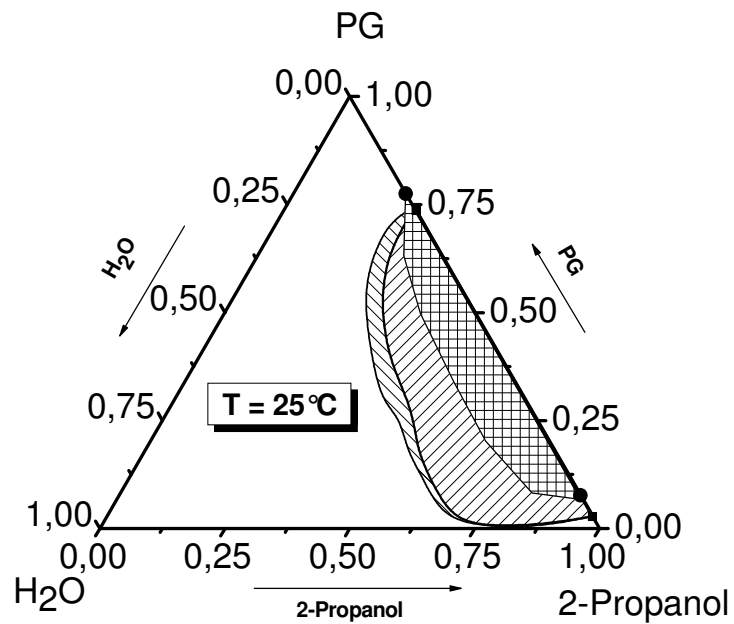


Fig. 55: Vergleich der Zweiphasengebiete für das niedermolekulare verzweigte PG (PG^*11_w und $PG_{bra} 14.3_w$) und das lineare $PG_{lin.} 4.8_w$ bei 25°C Von links nach rechts: PG^*11_w , $PG_{bra} 14.3_w$, $PG_{lin.} 4.8_w$.

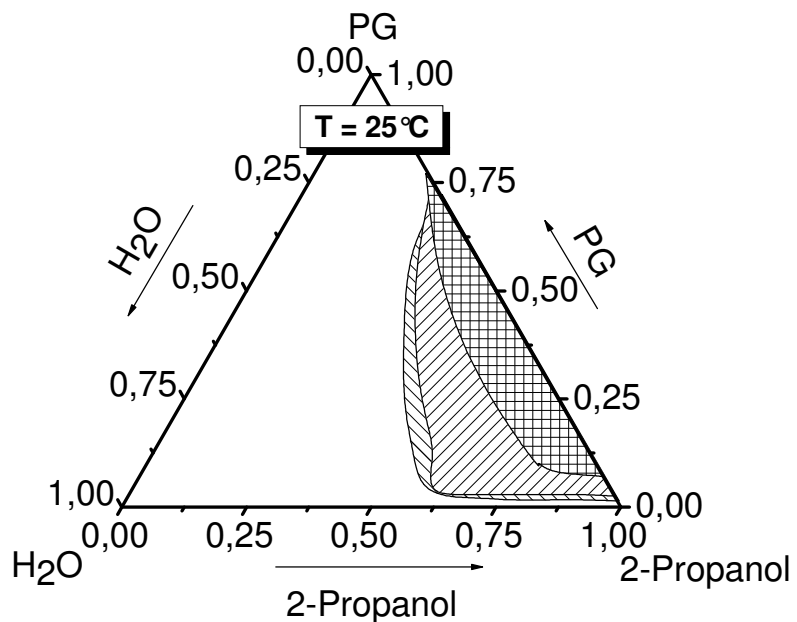


Fig. 56: Vergleich der Zweiphasengebiete für das höhermolekulare verzweigte PG ($PG^* 29.5_w$ und $PG_{bra} 46.7_w$) und das lineare $PG_{lin.} 4.8_w$ bei 25°C Von links nach rechts : $PG^*29.5_w$, $PG_{bra} 46.7$, $PG_{lin.}$

- *Dampfdrücke*

Die Dampfdrücke wurden bei 25°C und 50°C für alle drei Systeme (Ausgangspolymer, verzweigtes und lineares PG) gemessen; nur im Falle des linearen Produkts konnten zusätzliche Messungen auch bei 70°C durchgeführt werden, da die verzweigten Polymere bei höheren Temperaturen vernetzen. Die Proben wurden vor der Messung 3-5 Tage bei konstanten Temperaturen gehalten, um das Gleichgewicht einzustellen. Die folgenden Abbildungen beinhalten die reduzierten Dampfdrücke in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers bei den gewählten Temperaturen.

Fig. 57 bis Fig. 59 zeigen die Ergebnisse für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}^*$ sowie für $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra}14\text{w}}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra}47\text{w}}$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers. Die Daten befinden sich im Anhang in Tabelle 65 bis Tabelle 69.

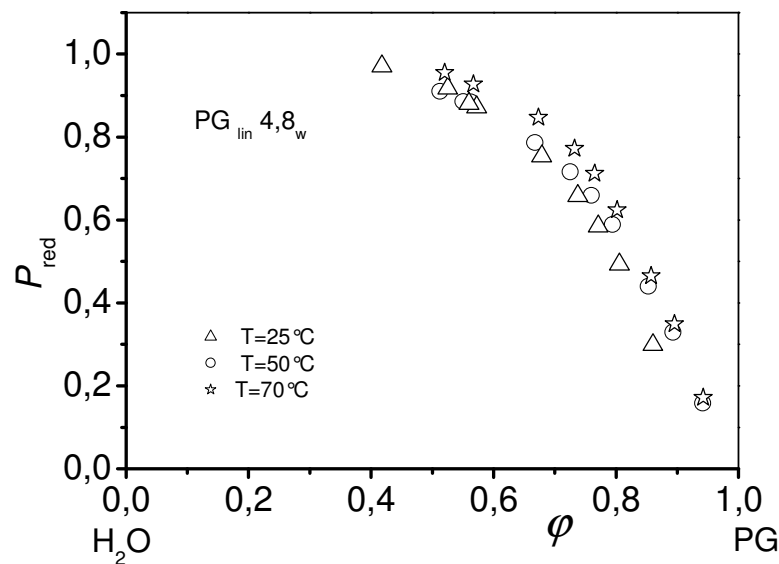


Fig. 57: Reduzierte Dampfdrücke von H_2O für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}}$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ und der Temperatur. 8:

T=25°C, \circ : T=50°C und ψ : T=70°C.

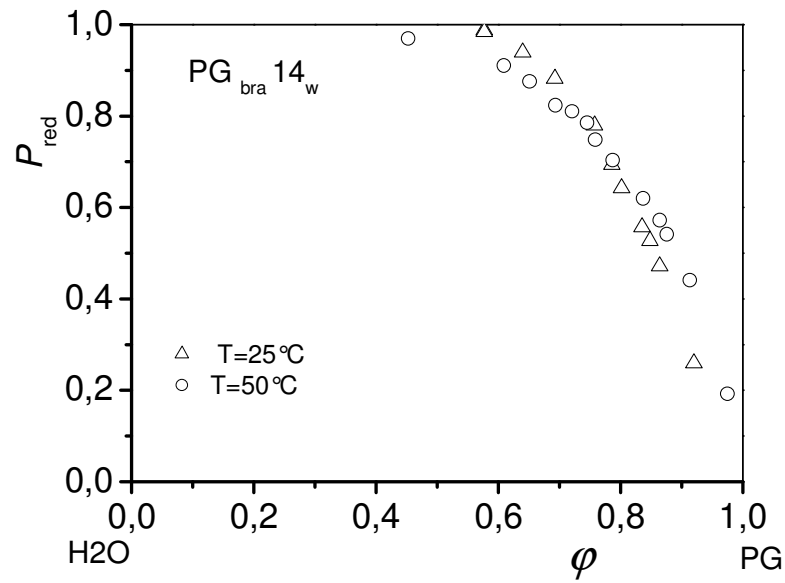


Fig. 58: Reduzierte Dampfdrücke von H₂O für das System CH/PG_{bra} 14_w in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ und der Temperatur. 8: T=25°C, -: T=50°C.

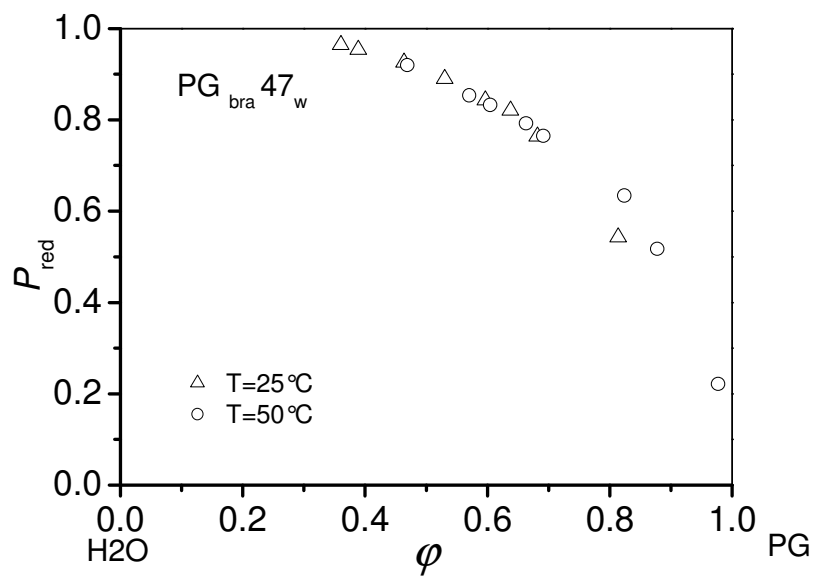


Fig. 59: Reduzierte Dampfdrücke von H₂O für das System CH/PG_{bra} 47_w in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ und der Temperatur. 8: T=25°C, -: T=50°C.

- *WWP*

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ wurde nach Gleichung 15 aus den reduzierten Dampfdruckdaten direkt berechnet. Für das verzweigte Produkt wurden zwei unterschiedliche Molmassen vermessen.

Fig. 60 bis Fig. 62 zeigen die Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ vom Volumenbruch des Polymers bei unterschiedlichen Temperaturen. Die χ_0 -Werte aus der Osmosemessung wurden dabei mit einbezogen. Die Primärdaten finden sich im Anhang in Tabelle 65 bis Tabelle 69. Die beiden Kurven mit Maximum wurden nach Gleichung 31 (vier Parameter) berechnet. Die für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}}$ eingezeichnete lineare Abhängigkeit zeigt eine Anpassung nach Gleichung 26 (zwei anpassbare Parameter). Sie belegt, dass es ohne zusätzliche Parameter nicht möglich ist, die Daten richtig wiederzugeben.

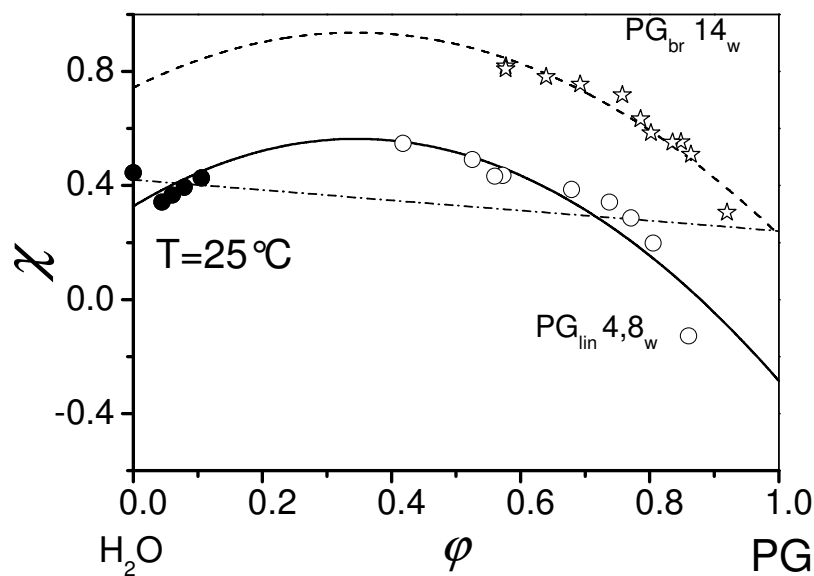


Fig. 60: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}}$: —, VPO : •, und für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra}} 14_{\text{w}}$: —*, in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ bei 25°C .

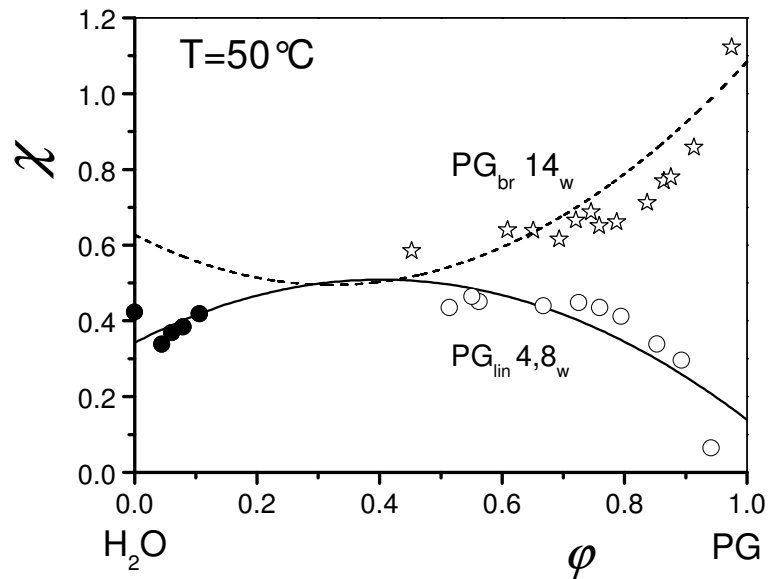


Fig. 61: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}}$: \circ , VPO : \star , und für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra}} 14_w$: ψ in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ bei 50°C .

Als wesentliches Ergebnis dieser Messungen an der niedermolekularen, verzweigten Probe von PG lässt sich festhalten, dass die Wechselwirkungsparameter der verschiedenen Systeme durch Gleichung 15 gut beschrieben werden (Fig. 57 bis Fig. 59). Sowohl bei 25°C als auch bei 50°C gilt innerhalb der Fehlergrenzen:

$$\chi_{\text{bra}14w} > \chi_{\text{lin}}$$

d.h. Wasser ist für das verzweigte Polymer immer ein schlechteres Lösungsmittel als für das lineare. Allerdings laufen die Kurven $\chi(\phi)$ bei 25°C über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd parallel, während diese Unterschiede bei 50°C auf den verdünnten und den konzentrierten Bereich beschränkt sind.

Fig. 58 zeigt die Wechselwirkung des höhermolekularen $\text{PG}_{\text{bra}} 47_w$ mit Wasser bei 25°C und 50°C und zum Vergleich auch die des linearen Produkts bei der höheren Temperatur. Im Falle von $\text{PG}_{\text{bra}} 47_w$ lässt sich $\chi(\phi)$ mit demselben Parametersatz von Gleichung 31 bei beiden Temperaturen beschreiben. Die Kurven des linearen und des verzweigten Polymers schneiden sich zweimal, wobei der größte Unterschied im Grenzfall sehr hoher Polymerkonzentrationen auftritt. Für das verzweigte Produkt ist Wasser ein extrem schlechtes Lösungsmittel, während es für das lineare ein besonderes gutes darstellt. Dieser Befund ist

insofern überraschend, als das verzweigte Polymer pro Molekül sehr viel mehr –OH Gruppen aufweist als das lineare.

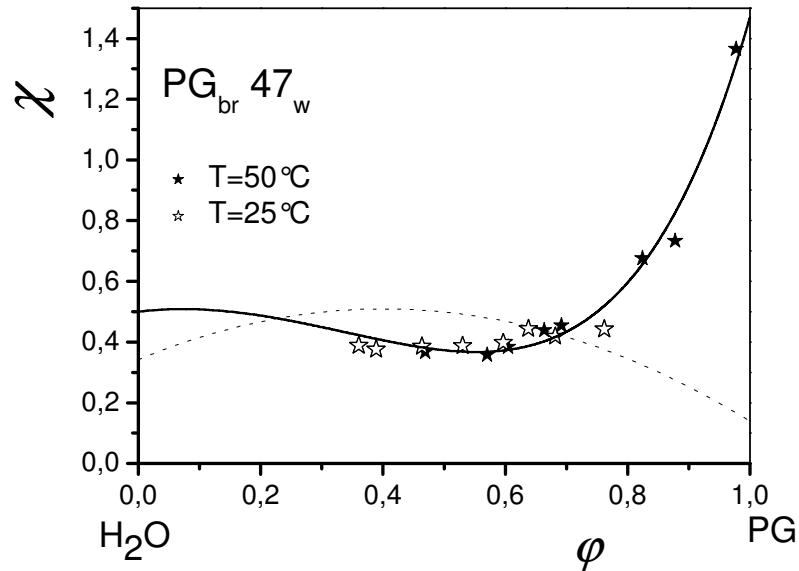


Fig. 62: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme H₂O/PG_{bra} 47_w, in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ bei 25°C: ψ und bei 50°C: ξ . Die gepunktete Kurve gilt für das lineare Polymer und 50°C.

Die systemspezifischen Parameter werden in der folgenden Tabelle dargestellt. Die bestmögliche Anpassung ergab sich, wenn in Gleichung 31 ζ und ν Null gesetzt wurden.

Tabelle 21: WWP für das System H₂O/PG_{lin} und H₂O/PG_{bra} 14_w bei 25°C.

χ_0	0.739±0.02	0.327±0.04
λ	0.5	0.5
ζ	0	0
ν	0	0
ϖ	-0.551±0.05	-0.66±0.1
α	0.739	0.3

Tabelle 22: WWP für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra } 14_{\text{w}}}$ bei 50°C .

χ_0	0.627 ± 0.01	0.342 ± 0.03
λ	0.5	0.5
ζ	0	0
ν	0	0
ϖ	0.426 ± 0.03	-0.345 ± 0.08
α	0.627	0.27

Die χ -Werte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra } 14_{\text{w}}}$ bei 25°C und 50°C werden in Fig. 63 verglichen. Dieser Graph zeigt, dass sich das Polymer im Bereich höherer Polymerkonzentrationen in H_2O bei höheren Temperaturen besser löst als bei niedrigeren. Bei niedriger Polymerkonzentration verhält es sich genau umgekehrt.

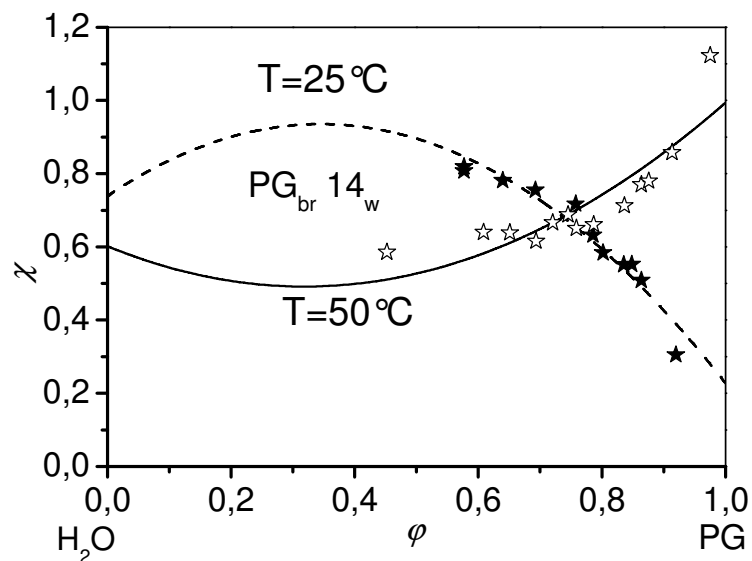


Fig. 63: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{bra } 14_{\text{w}}}$, in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ bei 25°C : ψ und bei 50°C : ξ .

Tabelle 23: WWP für das System H₂O/PG_{bra} 47_w bei 25°C und 50°C gesamt modelliert.

System/50°C	H ₂ O/PG _{bra} 47 _w	
		Fehler
χ_0	0.5	0
λ	0.5	0
ζ	4.82	0.4
ν	0.4577	0.004
ϖ	-1.195	0.2
α	2.91	--

5.3 Oligo-DMS

- *Phasendiagramme*

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von Oligo-DMS_{bra} mit Oligo-DMS_{lin} und dem unfraktionierten Oligo-DMS* verglichen. Die Phasendiagramme der binären Systeme AC/ODMS*, AC/ODMS_{lin} und AC/ODMS_{bra} wurden mit Hilfe von Eintrübungskurven bestimmt. Die Ergebnisse in Fig. 64 und Fig. 65 zeigen, dass das Temperaturintervall ΔT ($T_{\text{oben}} - T_{\text{unten}}$, s. Fig. 64) beim Ausgangs-O-DMS* wesentlich kleiner ist ($\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$) als im Falle des verzweigten Oligomers ($\Delta T \approx 37^\circ\text{C}$).

Zudem zeigt der Vergleich der Fig. 64 und Fig. 66, dass im Falle des linearen die Eintrübungskurve steiler verläuft. Außerdem ist die obere Eintrübungstemperatur zu kleineren Temperaturen (26.35°C im Vergleich zu 39.35°C, wobei sich die Werte für w_2 geringfügig unterscheiden) hin verschoben. Dies entspricht der Erwartung, wonach die Mischungslücke mit abnehmendem Molekulargewicht in einer Lösung kleiner wird (vgl. Fig. 67).

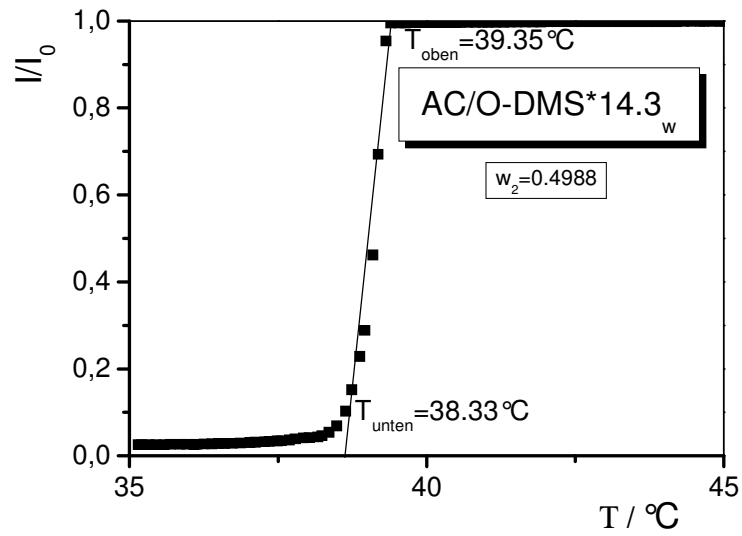


Fig. 64: Eintrübungskurve von AC/O-DMS* bei einem Gewichtsbruch von $w_2 = 0.4988$.

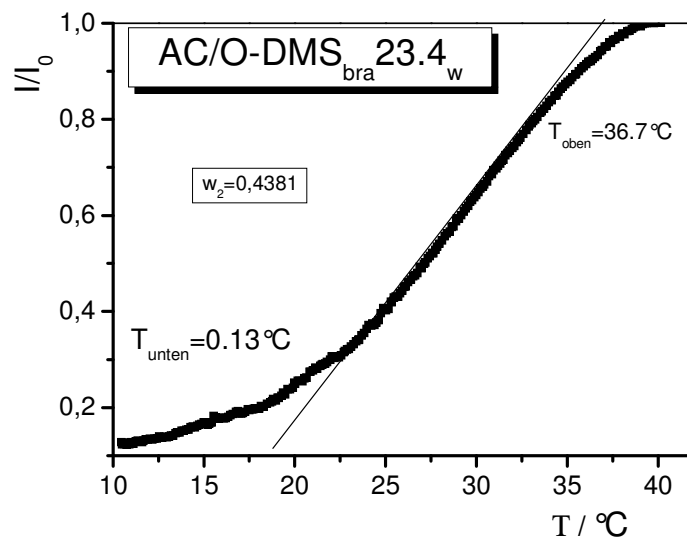


Fig. 65: Eintrübungskurve von AC/O-DMS_{bra} bei einem Gewichtsbruch von $w_2 = 0.4381$.

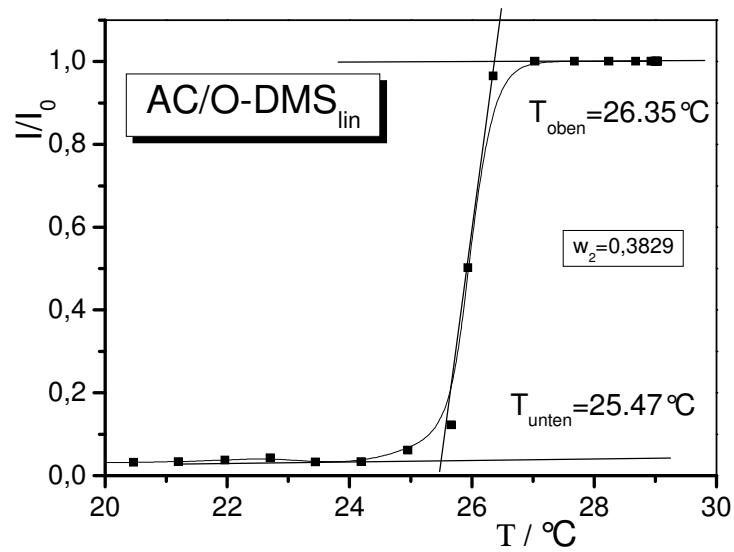


Fig. 66: Eintrübungskurve von AC/O-DMS_{lin} bei einem Gewichtsbruch von $w_2 = 0,4317$.

Eine Auftragung der Eintrübungstemperatur gegen den Gewichtsbruch des Polymeren liefert die Trübungskurve des Systems (Fig. 67). Die Trübungskurven der Sol-Fraktion bzw. des O-DMS_{lin} liegen bei niedrigeren Temperaturen. Die Trübungskurve der Gel-Phase ist fast identisch mit der des Ausgangsoligomer (Daten in Tabelle 71 bis Tabelle 74 im Anhang).

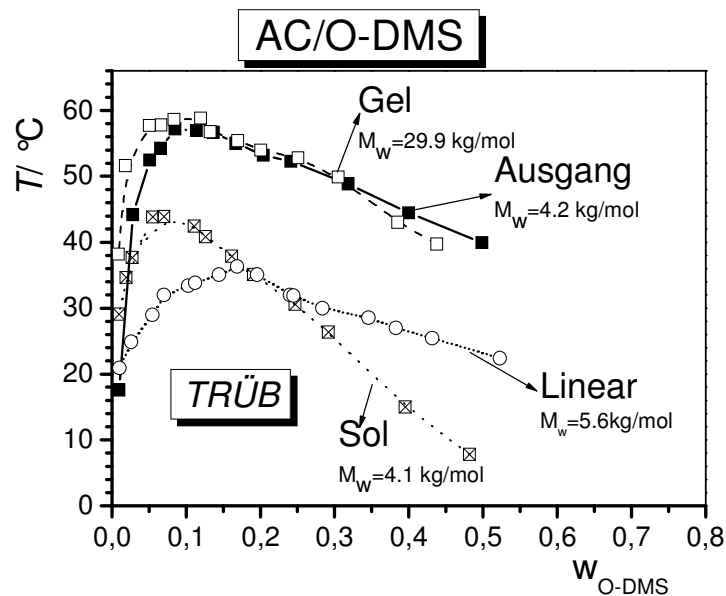


Fig. 67: Vergleich der TK von linearen und verzweigten O-DMS* in Aceton mit der daraus gewonnenen Sol- und Gel-Fraktion.

Laut Fig. 67 liegt die Trübungskurve von O-DMS_{lin} bei niedrigeren Temperaturen als die von O-DMS_{bra}. Die Sol-Fraktion (Gemisch aus linearem und verzweigtem Polymer) wird in seinem Phasenverhalten bei niedrigen Konzentrationen von den verzweigten Anteilen und bei höheren Konzentrationen von den linearen Anteilen dominiert.

- *Dampfdrücke*

Die Dampfdrücke wurden in einem Temperaturbereich von 25°C bis 60°C für alle drei Systeme gemessen. Die Proben wurden vor der Messung zwei bis drei Tage bei konstanten Temperaturen gehalten, um das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Die folgenden Abbildungen zeigen die reduzierten Dampfdrücke in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers bei den gewählten Temperaturen.

Fig. 68 und Fig. 69 enthalten die reduzierten Dampfdrücke für die Systeme THF/O-DMS_{lin} und THF/O-DMS_{bra} in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polymers und von der Temperatur (Daten in Tabelle 76 bis Tabelle 81 im Anhang).

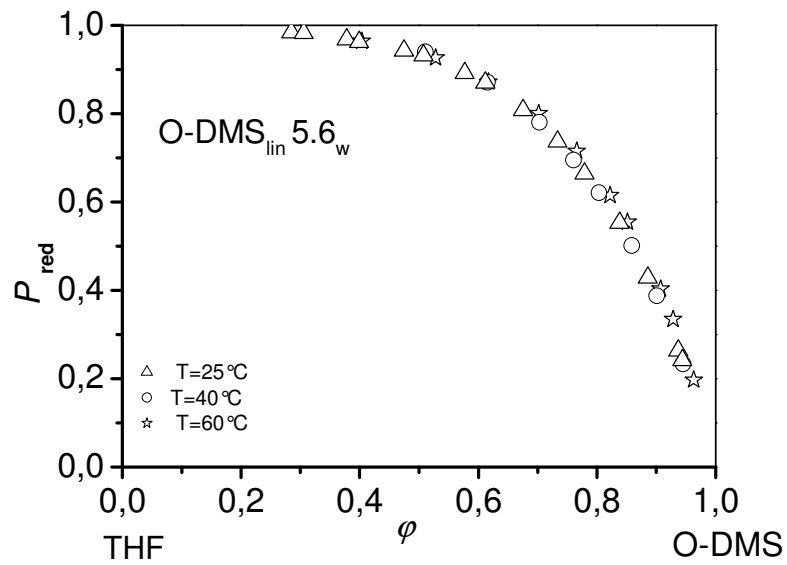


Fig. 68: Reduzierte Dampfdrücke von THF für das System THF/O-DMS_{lin} in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ und der Temperatur.

8: T=25°C, ○: T=40°C und ☆: T=60°C.

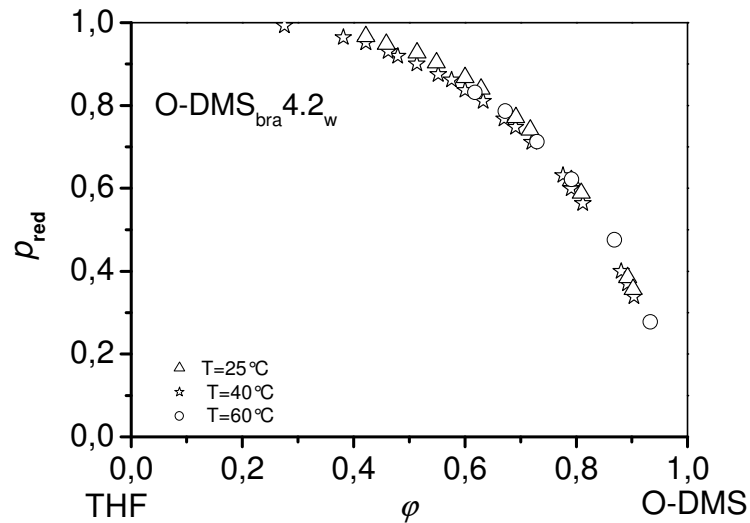


Fig. 69 : Reduzierte Dampfdrücke von THF für das System THF/O-DMS_{bra} in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ und der Temperatur.

8: T=25°C, ☆: T=40°C und ○: T=60°C.

- WWP

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ wurde nach Gleichung 15 aus den reduzierten Dampfdruckdaten direkt berechnet. Die Fig. 70 bis Fig. 72 zeigen die Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ vom Volumenbruch des Polymers für die unterschiedlichen Temperaturen. Bei den durchgezogenen Kurven handelt es sich um eine Anpassung nach Gleichung 48 an die χ -Werte, wobei die Werte für χ_0 aus der Dampfdruckosmometrie stammen (Daten in Tabelle 76 bis Tabelle 81 im Anhang). Die Parameter χ , ζ , λ und ν wurden nach Gleichung 18 bis 22 aus den reduzierten Dampfdruckdaten direkt berechnet.

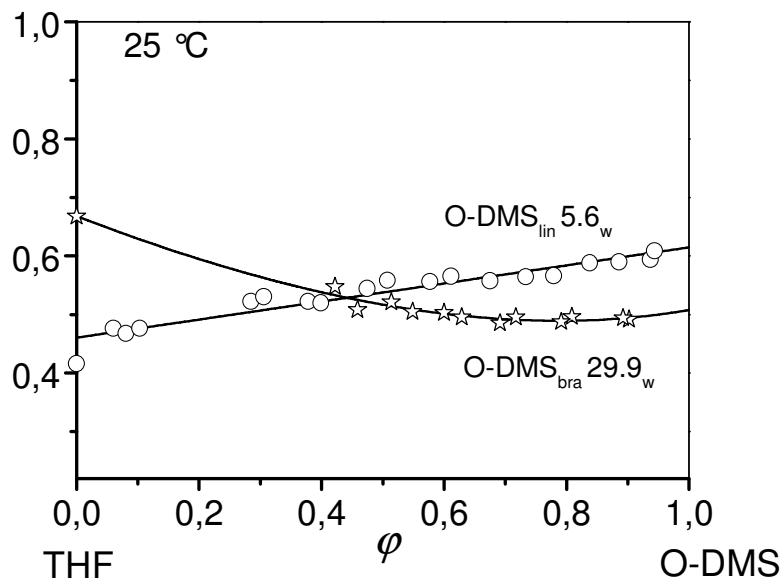


Fig. 70: □ Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter □ χ für die Systeme THF/O-DMS_{lin} (–) bzw. O-DMS_{bra} (ψ) in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ □ bei 25°C.

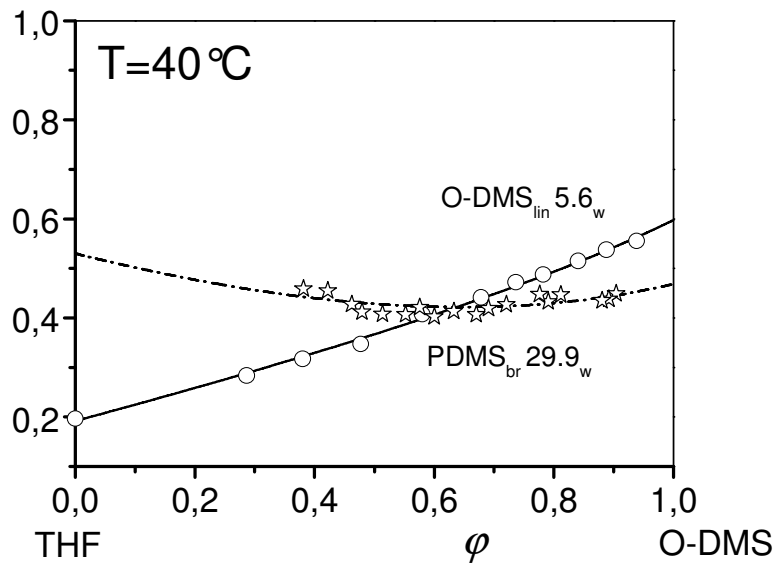


Fig. 71: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme THF/O-DMS_{lin} (—) bzw. O-DMS_{bra} (ψ) in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ bei 40°C .

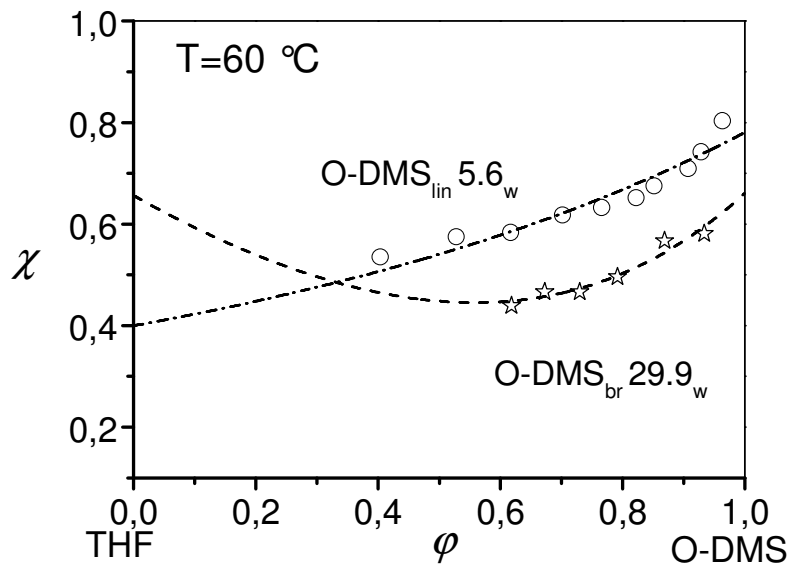


Fig. 72: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für die Systeme THF/O-DMS_{lin} (—) bzw. O-DMS_{bra} (ψ) in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ bei 60°C .

Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 24: WWP für das System THF/O-DMS bei 25°C.

System/25°C	THF/O-DMS _{bra}		THF/O-DMS _{lin}	
		Fehler		Fehler
χ_0	0.668	0.008	0.461	0.007
$\zeta\lambda$	0.455	0.028	-0.077	0.006
ν	0.226	0.007	0	0
α	1.123	--	0.383	--

Tabelle 25: WWP für das System THF/O-DMS bei 40°C.

System/40°C	THF/O-DMS _{bra}		THF/O-DMS _{lin}	
		Fehler		Fehler
χ_0	0.58	0.04	0.192	0.007
$\zeta\lambda$	0.526	0.11	-0.138	0.02
ν	0.269	0.01	0.457	0.04
α	1.106	--	0.054	--

Tabelle 26: WWP für das System THF/O-DMS bei 60°C.

System/60°C	THF/O-DMS _{bra}		THF/O-DMS _{lin}	
		Fehler		Fehler
χ_0	0.656	0	0.4	0
$\zeta\lambda$	0.777	0.04	0.008	0.05
ν	0.308	0.007	0.288	0.03
α	1.433	--	0.409	--

Als wesentliches Ergebnis dieser Messungen lässt sich festhalten, dass die reduzierten Dampfdrücke der verschiedenen Systeme durch Gleichung 15 gut beschrieben werden können (Fig. 68 und Fig. 69), wobei für den Bereich niedriger Polymerkonzentrationen die für die anderen hier untersuchten Systeme beobachtete Ungleichung

$$\chi_{\text{bra}} > \chi_{\text{lin}}$$

gilt. Während für die hohen Konzentrationen

$$\chi_{\text{bra}} < \chi_{\text{lin}}$$

beobachtet wird. Das bedeutet, dass THF bei niedrigen Polymerkonzentrationen für verzweigtes O-DMS ein schlechteres Lösungsmittel darstellt als für lineares O-DMS. Die Verhältnisse bei hohen Polymerkonzentrationen sind genau umgekehrt.

5.4 Gemeinsame Bewertung

Abschließend wird noch untersucht (Fig. 73), ob auch für die verzweigten Oligomere bzw. Polymere eine ähnliche Interrelation der Parameter zu beobachten ist, wie im Falle der linearen Produkte³⁸.

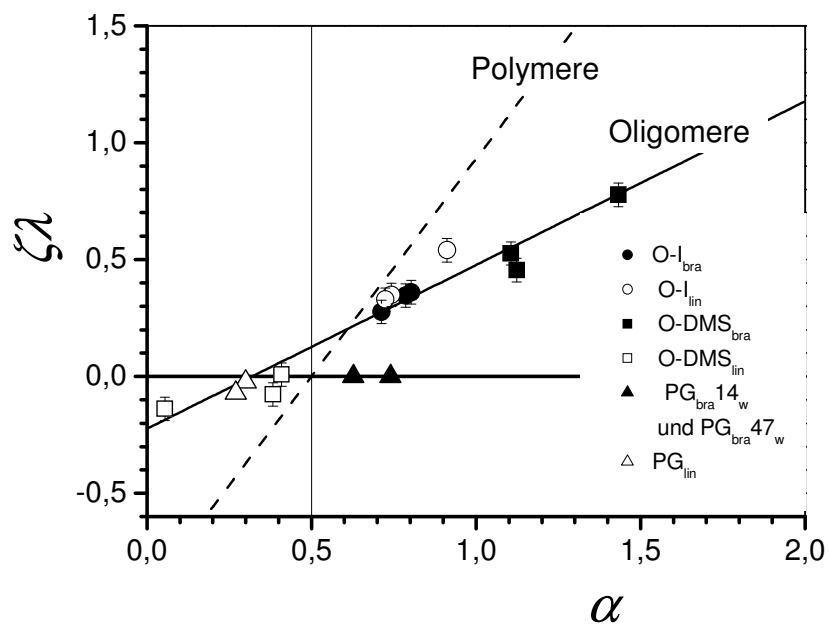


Fig. 73: Wechselseitige Abhängigkeit der systemspezifischen Parameter α und $\zeta\lambda$ im Falle der linearen bzw. verzweigten Oligomere Isoprene und Dimethylsiloxane. Ebenfalls eingezeichnet sind die Ergebnisse für das lineare bzw. verzweigte Polyglycerin und Literaturdaten für andere lineare Systeme (gestrichelte Kurve³⁸).

Fig. 73 zeigt, dass die $\zeta\lambda$ Werte für die linearen Polymere kleiner sind als die der verzweigten:

$$\zeta\lambda_{\text{lin}} < \zeta\lambda_{\text{bra}}$$

Die geringere Steigung der Auftragung für die linearen bzw. verzweigten Oligomere ist qualitativ verständlich. Für ein gegebenes α sind die Relaxationsmöglichkeiten ($\zeta\lambda$) infolge der niedrigen Zahl von Monomereinheiten sowie der geometrischen Verhältnisse im Falle der verzweigten Produkte deutlich eingeschränkt. Die Daten für PG, die erwartungsgemäß auf der Linie für die Polymere liegen sollten, weichen davon deutlich ab. Die Frage, ob dies eine Folge der experimentellen Unsicherheiten oder der vielen H-Brücken dieses Polymers ist, lässt sich derzeit nicht beantworten.

Aus Fig. 73 lässt sich auch ablesen, dass die folgenden Beziehungen zwischen den α bzw. ν Werten von verzweigten bzw. unverzweigten Produkten gelten

$$\alpha_{\text{bra}} \geq \alpha_{\text{lin}}$$

$$\nu_{\text{bra}} \geq \nu_{\text{lin.}}$$

Wobei diese Parameter nur für CH/O-I bei 25°C und 50°C innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.

6 Ergebnisse und Diskussion für geladene Polymere

Zur Ermittlung der Staudinger-Indices $[\eta]$ von peripher geladenen Dendrimern wurden die Viskositäten von Lösungen unterschiedlicher Konzentration sowie des reinen Lösungsmittels gemessen. Der Staudingerindex, der die Einheit mL g⁻¹ besitzt, ist ein Maß für das Volumen, das 1 Gramm des Polymers in einem bestimmten Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung einnimmt. Die Zahlen der Probenbezeichnungen geben die Generation der Dendrimere an und die Buchstaben L- bzw. H kennzeichnen die Polymere mit niedrigem (low) bzw. hohem (high) Molekulargewicht.

Die mittels Kapillarviskosimetrie erhaltenen Daten wurden nach Gleichung 38 ausgewertet. In Fig. 74 bis Fig. 76 und Tabelle 82 bis Tabelle 85 sind die Ergebnisse im Anhang dargestellt.

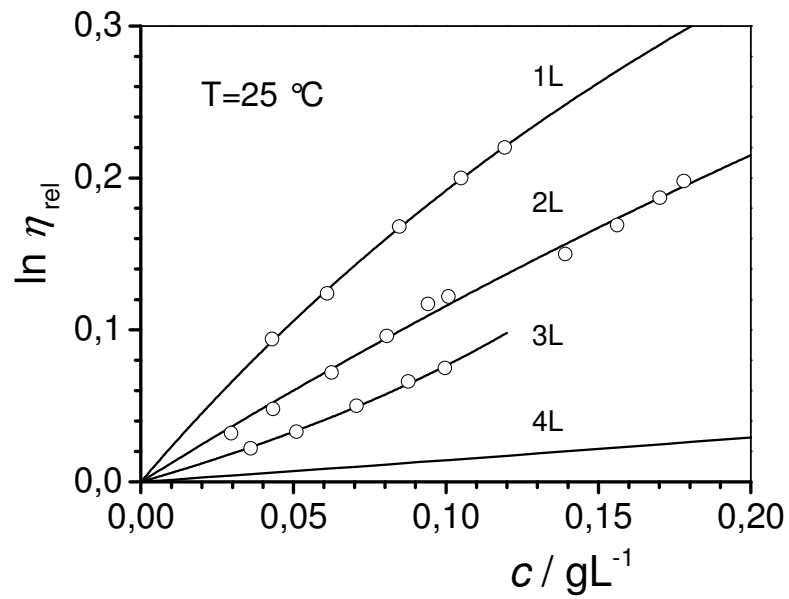


Fig. 74: Auswertungen der kapillarviskosimetrischen Messungen (H_2O , 25 °C) an den Dendrimeren⁷³.

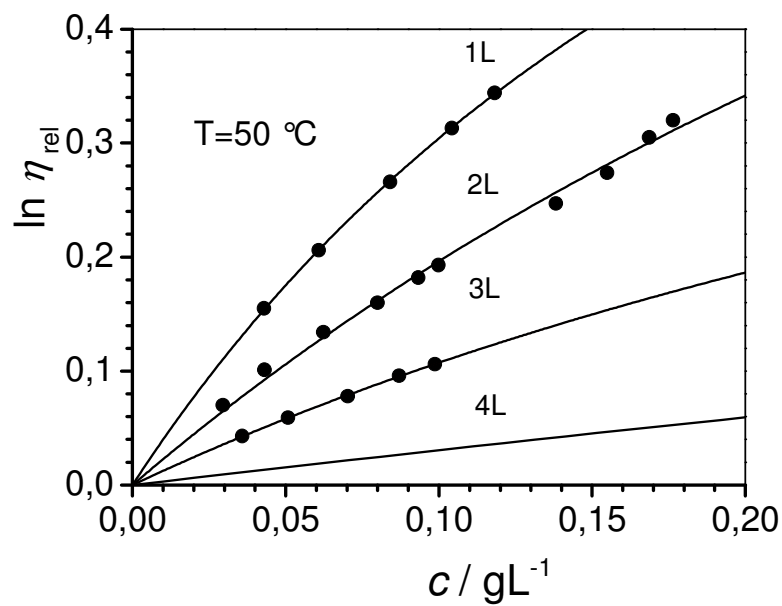


Fig. 75: Auswertungen der kapillarviskosimetrischen Messungen (H_2O , 50 °C) an den Dendrimeren⁷³.

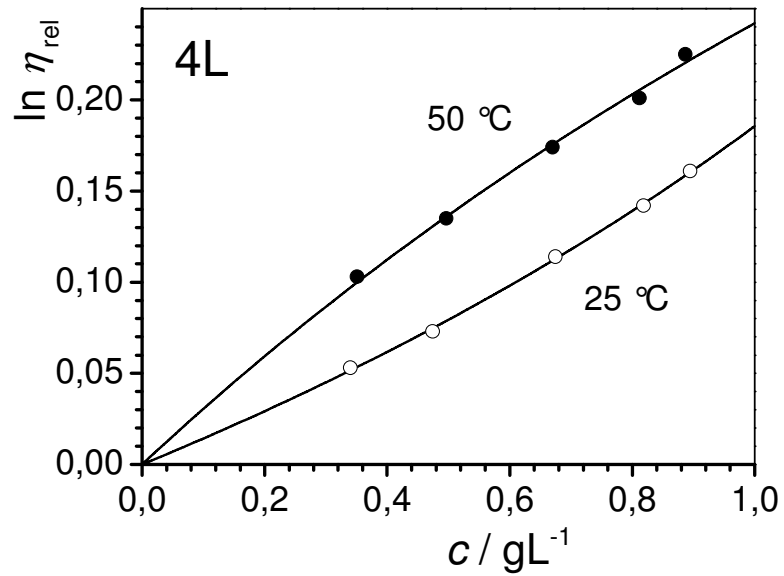


Fig. 76: Auftragung nach Gleichung 47 zur Bestimmung der Staudingerindizes des Dendrimers 4L (niedermolekulare Probe der vierten Generation) in Wasser bei 25 und 50°C.

$[\eta]$ und B für die Lösungen der Dendrimere in Wasser erhält man mittels Gleichung 47. Die Daten für 25°C und 50°C finden sich in Tabelle 27, welche auch die Molekulargewichte und die Zahl der Polymersegmente für die verschiedenen Generationen angibt.

Tabelle 27: Charakteristische Daten der verschiedenen Dendrimeren. Die Probennummer gibt die Generation an; L: niedrigeres Molekulargewicht, H: höheres Molekulargewicht, n: Zahl der Monomereinheiten.

Probenname	M_n kg/mol	n	[η] mL/g				[η] mL/g			
			25°C		50°C		25°C		50°C	
			Fehler	B	Fehler	B	Fehler	B	Fehler	B
1L	360	1 130	2 366	6	0.99	0.10	4 137	42	0.87	0.026
1H	2210	6820	5 414	12	0.42	0.005	8 200	73	0.48	0.013
2L	880	1 060	1 253	6	0.66	0.28	2 305	102	0.76	0.137
2H	5 540	6 730	1 901	4	1.71	0.11	2 930	78	1.25	0.024
3L	1 790	980	578	3	-4.21	0.91	1 265	26	1.41	0.20
4L	4 410	1 150	139	4	-1.82	0.26	314	18	0.95	0.25

In Fig. 77 wurde $\ln \eta_{\text{rel}}$ für die Dendrimeren mit dem niedrigen Molekulargewicht als Funktion der Konzentration aufgetragen. Die ausgefüllten Kreise sind die Viskositäten bei 50°C und die geöffneten Kreise sind die Viskositäten bei 25°C. Die Steigung der Kurven nimmt mit zunehmender Generation ab.

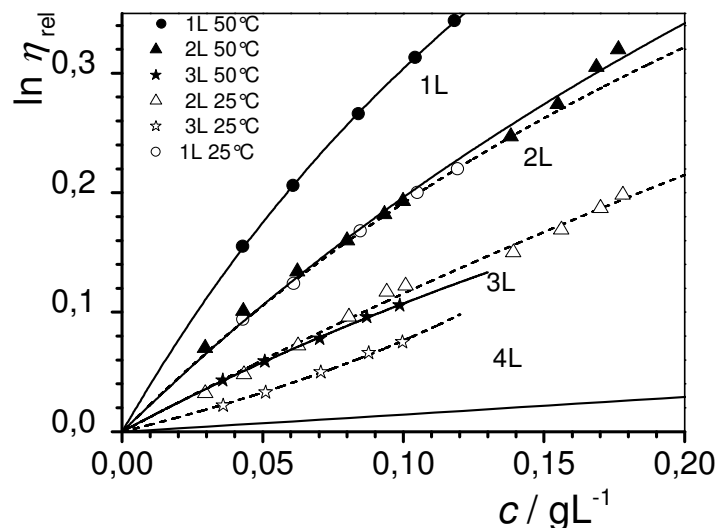


Fig. 77: Gemessene Viskositäten von Dendrimeren bei 25°C und 50°C⁷³.

Die 4. Generation wird in Fig. 78 genauer gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt die Viskosität als Funktion der Konzentration bei $\Pi = 41.5^\circ\text{C}$. Bei $B=0$ handelt es sich um ein besonderes Verhalten. Dies bedeutet, dass der Coulomb und der nicht Coulomb Term (vgl. Gleichung 48) zahlenmäßig gleich sind und entgegengesetzte Vorzeichen haben.

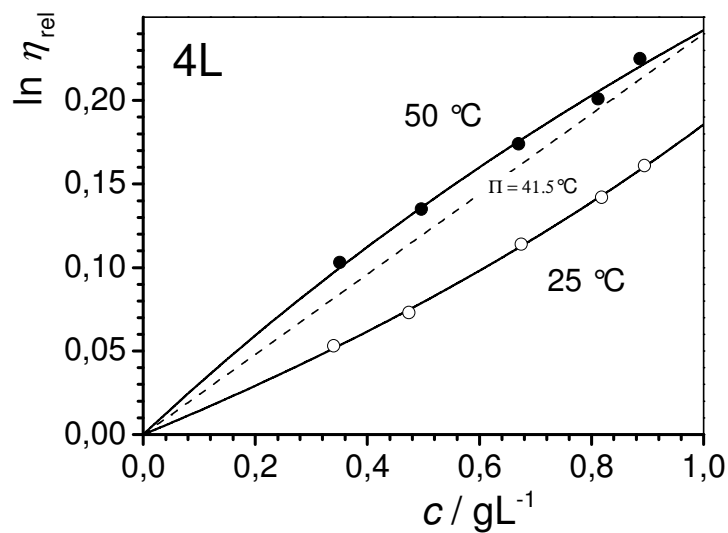


Fig. 78: Gemessene Viskositäten der vierten Generation der Dendrimere bei 25°C und 50°C ⁷³.

In Fig. 79 wird $\ln \eta_{\text{relativ}}$ der Dendrimere mit höherem Molekulargewicht als Funktion der Konzentration aufgetragen. Die ausgefüllten Kreise sind die Viskositäten bei 50°C und die geöffneten Kreise sind die Viskositäten bei 25°C . Auch hier nimmt die Steigung der einzelnen Kurven mit zunehmender Generation ab.

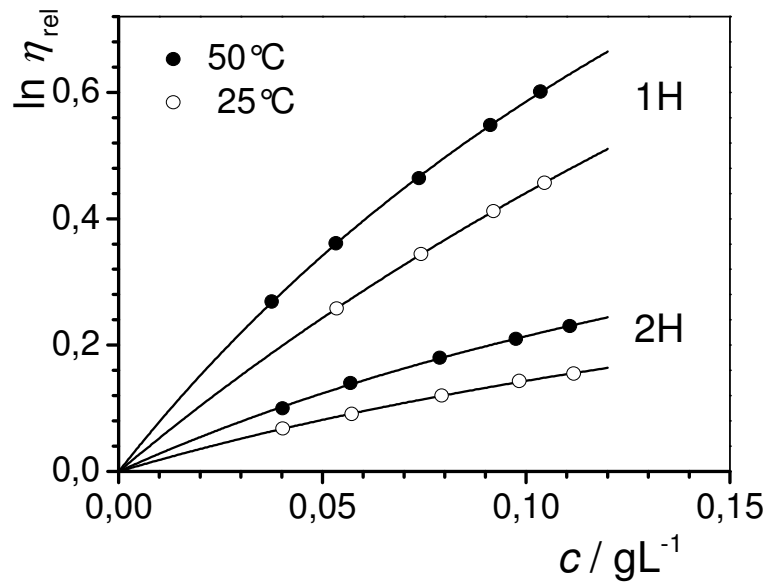


Fig. 79: Gemessene Viskositäten von Dendrimeren bei 25°C und 50°C⁷³.

In Fig. 80 sind die Daten der 3. Generation des Dendrimers als Funktion der Polymerkonzentration dargestellt und werden mit den Auswertungen nach Huggins bzw. Wolf in einer Huggins-Auftragung verglichen.

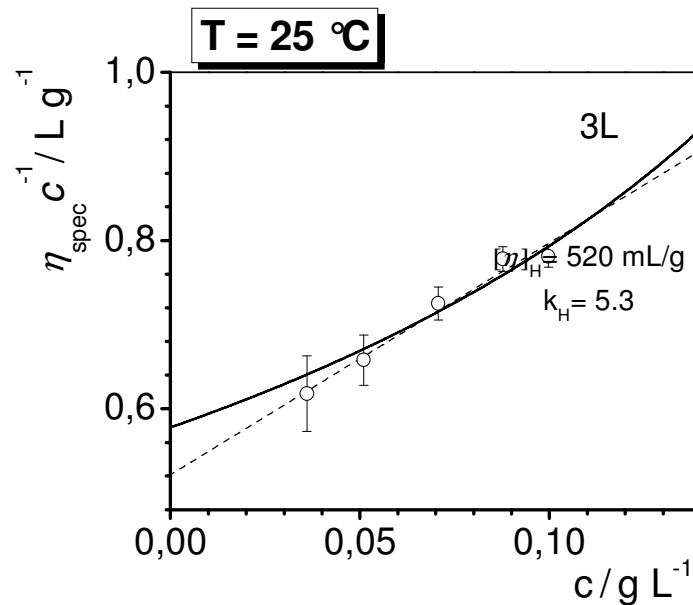


Fig. 80: Huggins Auftragung für 3L und 25°C. Die volle Linie wird entsprechend Gleichung 47 unter Verwendung der Parameter von Tabelle 27 gezeichnet. Der k_H -Wert von 5.3, resultierend aus diesem Diagramm, entspricht nach Gleichung 49 einem B-Wert von -4.2^{73} .

Fig. 81 zeigt eine doppellogarithmische Auftragung der Staudinger-Indices und der Zahl der Monomereinheiten der Dendrimere. Die Punkte der hoch- bzw. niedermolekularen Produkte liegen hier fast parallel zur Ordinate und belegen, dass die $[\eta]$ Werte mit zunehmender Generation deutlich sinken. Zum Vergleich sind in dieser Auftragung auch die Ergebnisse für lineares Natrium-Polystyrolsulfonat²⁶ eingetragen. Bei der 1. Generation verhält sich das Dendrimer noch sehr ähnlich wie lineare Polyelektrolyte. Mit steigender Zahl der Generationen nimmt der Staudingerindex trotz zunehmendem Molekulargewicht deutlich ab, da der Polyelektrolyteffekt (Aufweitung der Knäuel durch elektrostatische Wechselwirkung) an Bedeutung verliert. Der Grund dafür liegt in einer Zunahme des Abstands der Ladungen zur Hauptkette und der Tatsache, dass die Zahl der Ladungen pro Molekül bei konstantem n entsprechend einer quadratischen Reihe zu (2, 4, 8, 16) zunimmt. Wie aus

Messungen an der ETH Zürich bekannt ist, verhalten sich ungeladene Dendrimere wie lineares PS in organischen Lösungsmitteln.

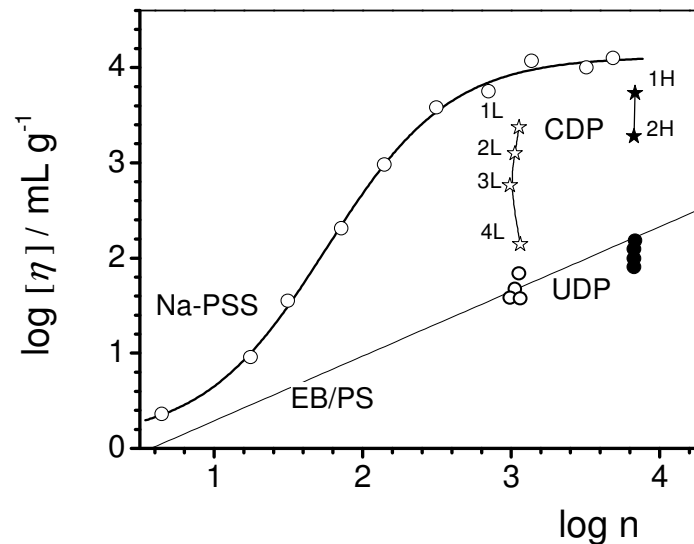


Fig. 81: Doppeltlogarithmische Auftragung der Staudingerindizes von peripher geladenen Dendrimeren (CDP) unterschiedlicher Generationen in reinem Wasser als Funktion der Zahl von Monomereinheiten. Ebenfalls eingetragen ist die Kuhn-Mark-Houwink Beziehung für wässrige Lösungen von Na-PSS Polystyrolsulfonat²⁶ und Ergebnisse für die Lösungen von ungeladenen Dendrimeren in Chloroform von der ETH Zürich. Die Gerade gilt für das System Ethylbenzol/Polystyrol⁸⁸. Die Temperatur ist in allen Fällen 25°C⁷³.

In Fig. 82 und Fig. 83 werden die molaren hydrodynamischen Volumina bei unendlicher Verdünnung – das Produkt aus Staudinger-Index und Molekulargewicht – diskutiert.

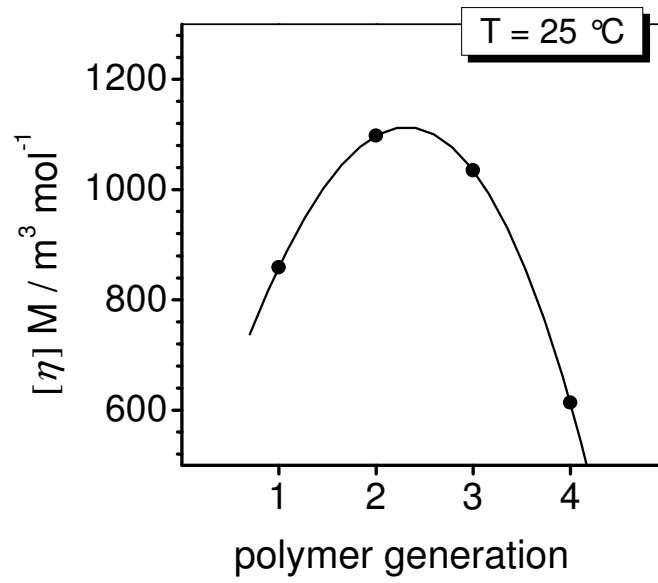


Fig. 82: Molares hydrodynamisches Volumen der niedermolekularen Dendrimere bei unendlicher Verdünnung und 25°C als Funktion der Zahl der Generationen.

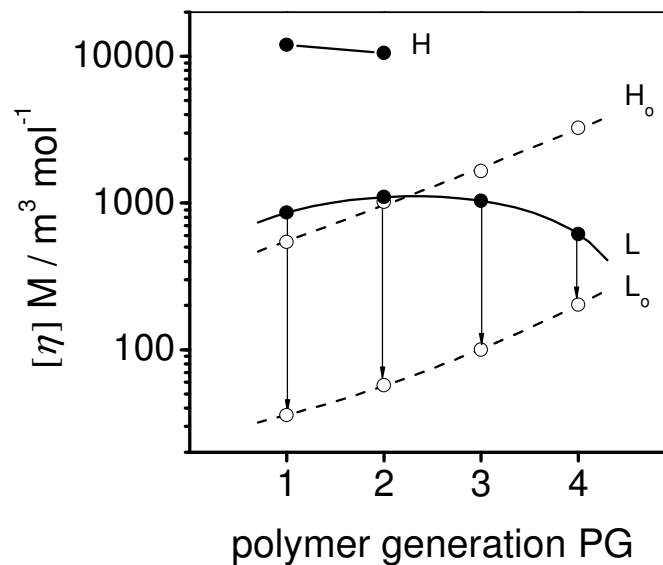


Fig. 83: Vergleich der molaren hydrodynamischen Volumina der geladenen Dendrimere unterschiedlicher Molmasse in Wasser bei unendlicher Verdünnung (volle Symbole, L: niedrigeres Molekulargewicht, H: höheres Molekulargewicht,) und der entsprechenden ungeladenen Produkte in Chloroform (offene Symbole, Ergebnisse der ETH Zürich). Die Pfeile weisen darauf hin, dass die Knäuel durch Entfernung der Ladung um mehr als einen Faktor 10 schrumpfen können⁷³.

7 Ausblick

Unter den experimentellen Beobachtungen sind das Auftreten einer ungewöhnlichen Mischungslücke für das System Cyclohexan/Aceton/Oligo-Isopren sowie die Unverträglichkeit von verzweigten und linearen Produkten besonders zu erwähnen. Es wäre interessant, dieses Verhalten näher zu untersuchen, um herauszufinden, worauf diese Unverträglichkeit zwischen linearen und verzweigten Oligo-Isoprenen zurückzuführen ist. Insbesondere bieten sich hier zum einen systematische Untersuchungen von Phasendiagrammen zum anderen HSGC-Messungen zur Bestimmung von Wechselwirkungsparametern an. Die Phasendiagramme könnten zeigen, ob dieses besondere Verhalten auch für wirklich hochmolekulare Polyisoprene gültig ist oder ob es sich um eine Eigenart der Oligomere handelt. Des

Weiteren könnte untersucht werden, ab welchem Anteil von linearem Oligo-Isopren es im Falle von Mischungen aus verzweigten und linearen Polymeren zu Besonderheiten im Phasendiagramm kommt. Die HSGC-Messungen könnten die Daten liefern, die dazu nötig sind, das quaternäre System CH/AC/O-I_{lin}/O-I_{bra} zu modellieren und so zu überprüfen, inwieweit die HSGC-Daten das Auftreten der ungewöhnlichen Mischungslücke vorhersagen könnten. Allgemein wäre es wichtig, die Untersuchungen auf Systeme zu erweitern, bei denen sowohl die verzweigten als auch die linearen Polymere hohe Molmassen besitzen.

Im Bereich der Polyelektrolyte wurden Staudingerindices von Dendrimeren unterschiedlicher Generation nach einer neuen Methode bestimmt. Dieses Auswerteverfahren vermag die Staudingerindices sowohl von ungeladenen Polymeren in organischen Lösungsmitteln als auch die von geladenen Polyelectrolyten in Wasser ohne Salzzusätze zu bestimmen. Es besteht die Aufgabe, durch weitere Messungen das Wissen über Staudingerindices von Polyelektrolyten in reinem Wasser zu erweitern. Dazu müssten möglichst viele unterschiedliche Polymere vermessen werden. In Frage kämen zum Beispiel Polyacrylsäure, Polysulfonsäure, sulfoniertes Polyetheretherketon, oder Biopolymere wie Hyaluronsäure oder Proteine.

8 Literaturverzeichnis

1. Flory PJ *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, Ithaca USA (1953)
2. M.L. Huggins *J. Phys. Chem.* **46** (1942) 151
3. M. Bercea, M. Cazacu, B.A. Wolf "Chain connectivity and conformational variability of polymers: Clues to an adequate thermodynamic description of their solutions I: Dilute solutions" *Macromolecular Chemistry and Physics* **204** (2003) 1371-1380
4. H. Schäfer-Soenen, R. Moerkerke, H. Berghmans, R. Koningsveld, K. Dušek, K. Šolc *Macromolecules* **30**, (1997) 410-416
5. B.A. Wolf "Chain connectivity and conformational variability of polymers: Clues to an adequate thermodynamic description of their solutions II: Composition dependence of Flory-Huggins interaction parameters " *Macromolecular Chemistry and Physics* **204** (2003) 1381-1390
6. S. Stryuk, B.A. Wolf "Chain connectivity and conformational variability of polymers: Clues to an adequate thermodynamic description of their solutions III: Modeling of phase diagrams " *Macromolecular Chemistry and Physics* **204** (2003) 1948-1955
7. S. Jiang, W. Jiang, B.A. Wolf, L. An, B. Jiang "Pressure-Induced Compatibility in Peo/P(Eo-B-Dms) Polymer Mixtures" *Macromolecules* **35** 15(2002) 5727-5730
8. S. Stryuk, B.A. Wolf "Liquid/gas and liquid/liquid phase behavior of n-butane/1,4-polybutadiene versus n-butane/1,2-polybutadiene" *Macromolecules* **38** 3(2005) 812-817
9. B.A. Wolf "On the reasons for an anomalous demixing behavior of polymer solutions" *Macromolecules* **38** 4(2005) 1378-1384
10. B.A. Wolf "Polymer-Polymer Interaction: Consistent Modeling in Terms of Chain Connectivity and Conformational Response" *Macromolecular Chemistry and Physics* **207** (2006 Jan) 65-74
11. M. Bercea, B. A. Wolf "Enthalpy and Entropy Contributions to Solvent Quality and Inversions of Heat Effects with Polymer Concentration" *Macromolecular Chemistry and Physics* **207** (2006 Sep) 1661-73
12. D. Nelson, M. Cox "Lehninger Biochemie 3" (Auflage 2001) Springer- Verlag, Berlin, Germany

13. W. Huck *Chem Soc Rev* **34**, (2005) 191
14. A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick "Chem Unserer Zeit" **39**, (2005) 262
15. Debye *Journal of Applied Physics* **15**, (1944) 338
16. Debye *Journal of Physical Chemistry* **51**, (1947) 18
17. B.H. Zimm, Stein and Dorty *Polym. Bull. (Berlin)* **1**, (1945) 90
18. R. Greiner, F.R. Schwarzl *Rheologica Acta* **23**, (1987) 378
19. B.H. Zimm *Journal of Chemical Physics* **16**, (1948) 1099
20. H.-M. Petri, N. Schuld, B.A. Wolf "Hitherto Ignored Influences of Chain Length on the Flory-Huggins Interaction Parameter in Highly Concentrated Polymer Solutions" *Macromolecules* **28** (1995) 4975-4980
21. H.-M. Petri, B.A. Wolf "Concentration Dependent Thermodynamic Interaction Parameters for Polymer solutions: Quick and Reliable Determination via Normal Gas Chromatography" *Macromolecules* **27** (1994) 2714-2718
22. H.-M. Petri, R. Horst, B.A. Wolf "Determination of interaction parameters for highly incompatible polymers" *Polymer* **37** (1996) 2709-2713
23. C. Barth, R. Horst, B.A. Wolf "Vapour-liquid equilibria of water/dimethylformamide-mixtures: application of the headspace-gaschromatography for the determination of thermodynamic interactions" *J. Chem. Thermodyn.* **30** (1998) 641-652
24. U. Guhr, S. Jovanovic, R. Heering "Makromolekulare Chemie" M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier (2) Verlag, Basel. Boston. Berlin (1996) 225-226
25. B.A. Wolf "Polyelectrolytes revisited: Reliable determination of intrinsic viscosities " *Macromolecular Rapid Communications* **28** (2007) 164-170
26. J. Eckelt, A. Knopf, B.A. Wolf "Polyelectrolytes: Intrinsic Viscosities in the Absence and in the Presence of Salt" *Macromolecules* **41** (2008) 912-918
27. G. Wedler "Lehrbuch der Physikalischen Chemie" VCH, Weinheim (1987)
28. P.W. Atkins "Physikalische Chemie" VCH, Weinheim (1990)

29. P.J. Flory *J. Chem. Phys.* **12** (1944) 425
30. R. Koningsveld, W.H. Stockmayer, E. Nies "Polymer Phase Diagrams" (First edition) Oxford University Press, Inc., New York (2001)
31. R. Horst "Calculation of phase diagrams not requiring the derivatives of the Gibbs energy for multinary mixtures" *Macromolecular Theory and Simulations* **5** (1996) 789-800
32. R. Horst "Calculation of phase diagrams not requiring the derivatives of the Gibbs energy demonstrated for a mixture of two homopolymers with the corresponding copolymer" *Macromolecular Theory and Simulations* **4** (1995) 449-458
33. J. Eckelt "Fraktionierung und Membranbildung von Polysacchariden", Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2004)
34. G. Rehage, D. Moller, O. Ernst "Entmischungerscheinungen in Lösungen von Molekularuneinheitlichen Hochpolymeren" *Makromol. Chem.* **88** OCT(1965) 232
35. B.A. Wolf "Zur Thermodynamik der enthalpisch und der entropisch bedingten Entmischung von Polymerlösungen" *Advances in Polymer Science* **10** (1972) 109-171
36. A. Bondi "*Physical Properties of molecular crystals, liquids, and glasses*" I. John Wiley & Sons (first) New York, London, Sydney (1968)
37. P.J. Flory, L. Mandelkern, J.B. Kinsinger, W.B. Shultz "Molecular dimensions of polydimethylsiloxane" *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3346-3367
38. J. Eckelt, R. Sugaya, B.A. Wolf "Pullulan and dextran: Uncommon composition dependent Flory-Huggins interaction parameter of their aqueous solutions" *Biomacromolecules* **9** (2008) 1691-1697
39. K. Sommermeyer, F. Cech, U. Hildebrand, E. Pfitzer, C. Baumbach "Chromatographic Studies on the Polydispersity of Hydroxyethyl Starch" *Starch-Starke* **44** 6(1992) 215-218
40. B. Weidler, B. Vonbormann, K. Sommermeyer, E. Lohmann, J. Peil, G. Hempelmann "Pharmacokinetic Parameters as Criteria for Clinical Use of Hydroxyethyl Starch Preparations" *Arzneimittel-Forschung/Drug Research* **41-1** 5(1991) 494-498
41. G.V. Schulz "Über Die Bestimmung Des Mittleren Molekulargewichts (Mn) Von Polymolekularen Stoffen" *Zeitschrift Für Elektrochemie* **60** 3(1956) 199

42. G. Meyerhoff *Advances in Polymer Science* **3** (1961) 59-105
43. H. Staudinger, W. Heuer *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Für Physikalische Chemie* **B63** (1930) 222
44. T. Shi, V.E. Ziegler, I.C. Welge, L. An, B.A. Wolf "Evolution of the interfacial tension between polydisperse immiscible' polymers in the absence and in the presence of a compatibilizer" *Macromolecules* **37** 17(2004) 1591-1599
45. C.A. Fleischer, J.T. Koberstein, V. Krukonis, P.A. Wetmore "The effect of end groups on thermodynamics of immiscible polymer blends. 1. Interfacial tension" *Macromolecules* **26** 16(1993) 4172-4178
46. D.G. LeGrand, G.L.Jr. Gaines "Immiscibility and interfacial tension between polymer liquids: Dependence on molecular weight" *J. Colloid Interface Sci.* **50** 2(1975) 272-279
47. H.J. Rader, W. Schrepp "Maldi-Tof Mass Spectrometry in the Analysis of Synthetic Polymers" *Acta Polym.* **49** 6(1998) 272-293
48. M.J. Stump, R.C. Fleming, W.H. Gong, A.J. Jaberet al. "Matrix-Assisted Laser Desorption Mass Spectrometry" *Applied Spectroscopy Reviews* **37** 3(2002) 275-303
49. Vorlesungsskrip "Einführung in die Makromolekulare Chemie" von Prof. Rehan
50. V.R. Meyer *Practical High-performance Liquid Chromatography* Wiley, New York (1994)
51. L.R. Snyder, J.J. Kirkland *Introduction to Modern Liquid Chromatography* Wiley, New York (1979)
52. M. Potschka, P.L. Dubin (Editor) *Strategies in Size Exclusion Chromatography* American Chemical Society, Washington DC (1996)
53. G. Glöckner *Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie* Hüthig, Heidelberg (1982)
54. L.H. Tung, J.C. Moore "Gel Permeation Chromatography" In: L.H. Tung (Editor) *Fractionation of synthetic polymers* (Marcel Dekker) New York (1977)
55. M.E. Schimpf "Advances in Field-Flow Fractionation for Polymer Analysis" *Trends in Polymer Science* **4** 4(1996) 114-121
56. H. Colfen, M. Antonietti "Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis" *New Developments in Polymer Analytics I* **150** (2000) 67-187
57. B.A. Wolf "Continuous Polymer Fractionation" In: D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings, S. Mahajan

- (Eds.) *Encyclopedia of advanced materials* Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo (1994) 881-885
58. B.A. Wolf "Sortieren von Polymermolekülen nach ihrer Kettenlänge im technischen Maßstab" *Forschungsmagazin Der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* Sonderausgabe aus Anlaß der Hannover Messe (1997) 38-43
59. K. Meißner, B.A. Wolf "Continuous Polymer Fractionation - How does it function and how can it be applied to celluloses?" *Das Papier* **52** (1998) 749-755
60. J. Eckelt, T. Haase, S. Loske, B.A. Wolf "Large Scale Fractionation of Macromolecules" *Macromolecular Materials and Engineering* **289** 5(2004) 393-399
61. J. Eckelt, T. Haase, S. Loske, B.A. Wolf; Clariant GmbH. "Verfahren und Vorrichtung zur technischen Fraktionierung von Polymeren" (2002), Deutschland
62. J. Eckelt, T. Haase, S. Loske, B.A. Wolf; Wolf BA. "Spinning process and apparatus for the technical fractionation of oligomers and polymers" Patent application PCT/EP03/00755, worldwide
63. J.W.S. Rayleigh "On the Instability of Jets" *Proc. Lond. Math. Soc.* **10** (1879) 4
64. S. Tomotika "Breaking up of a Drop of Viscous Liquid Immersed in Another Viscous Fluid which is Extending at a Uniform Rate" *Proc. R. Soc. London, A* **A153** (1936) 302-318
65. W.-M. Kulicke "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen" Hüthig u. Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1986)
66. H. Staudinger "Die hochmolekularen Verbindungen" Springer verlag, Berlin (1932)
67. H. Staudinger "Organische Kolloidchemie" (3. Auflage) Vieweg & Sohn, Braunschweig (1950)
68. H.-G. Elias "Makromoleküle" Hüthig & Wepf Verlag (Sechste) Wiley-VCH
69. M.L. Huggins "The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration" *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 2716
70. G.V. Schulz, F. Blaschke *J. Prakt. Chem.* **158** (1941) 130
71. R. Houwink "Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymersiationsgraden bei Hochpolymeren" *J. Prakt. Chem.* **157** (1940) 15
72. M.L. Huggins *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 2716

73. F. Samadi , Y. Gua, A. Zhang, A. Schlüter, B.A. Wolf "Branched versus linear polyelectrolytes: Intrinsic viscosities of peripherically charged dendronized poly(methyl methacrylate)s and of their uncharged analogues " *Macromolecules* (submitted)
74. C.J. Barth "Untersuchungen zum thermodynamischen Phasenverhalten membranbildender Systeme", Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (1999)
75. K. Rauscher, J. Voigt, I. Wilke, K.-T. Wilke, R. Friebe "Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis" *Verlage Harri Deutsch, Thun und Frankfurt a. M* (1993)
76. F.J. Lopez-Villanueva, F. Wurm, A.F.M. Kilbinger, F. Frey "A Facile Two-Step Route to Branched Polyisoprenes via AB_n-Macromonomers" *Macromol. Rapid Commun* **28** (2007) 704-709
77. J. Nieberle "Synthese und Charakterisierung von komplexen hypervverzweigten Polymeramphiphilen", Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2004)
78. A. Zhang, B. Zhang, E. Wächtersbach, M. Schmidt, A.D. Schlüter "Efficient Synthesis of High Molar Mass, First- to Fourth-Generation Dendronized Polymers by the Macromonomer Approach" *Chem. Eur. J* 9(2003) 6083-6092
79. W. Gottwald "GC für Anwender" VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1995)
80. A. Eich "Vergleich des thermodynamischen Verhaltens von Systemen aus Toluol und unvernetztem Polystyrol bzw. Polystyrol-Mikronetzwerken", Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (1995)
81. H. Hachenberg, K. Beringer "Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode" Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1996)
82. C. Krause "Schereinflüsse auf die Entmischung von Lösungsmittel/Polymer A/Polymer B-Systemen", Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (1996)
83. A. Stammer "Phasenverhalten und Grenzflächenspannungen von Polysiloxanmischungen", Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (1997)
84. Schneider A, Wunsch M, Wolf BA "An Apparatus for Automated Turbidity Titrations and its Application to Copolymer Analysis and to the Determination of Phase Diagrams" *Macromolecular Chemistry and Physics* **203** (2002 Mar) 705-11

85. M. Wunsch "Ternäre polymerhaltige Lösungen-Phasenverhalten und Grenzflächenspannung", Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2001)
86. C. Krause, B.A. Wolf "Shear Effects on the Phase Diagrams of Solutions of highly Incompatible Polymers in a Common Solvent 1: Equilibrium Behavior and Rheological Properties" *Macromolecules* **30** (1997) 885-889
87. F. Samadi, J. Eckelt, B.A. Wolf, F.-J. López-Villanueva, H. Frey "Branched versus linear polyisoprene: Fractionation and phase behavior" *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 4236–4243
88. C.E.H. Bawn, C. Freeman, A. Kamaliddin *Transactions of the Faraday Society* **46** (1950) 677-684

9 Anhang

9.1 Verwendete Abkürzungen, Symbole und Indizes

Abkürzungen:

Fig	Abbildung
lin	Linear
bra	Verzweigte
2POH	2-Propanol
AC	Aceton
CH	Cyclohexan
THF	Tetrahydrofuran
n-Pentanon	normal-Pentanon
O-I	Oligo-Isopren
O-DMS	Oligo-Dimethylsiloxan
PG	Polyglycerin
PMMA	Polymethylmethacrylat
CSF	Kontinuierliche Spinn-Fraktionierung (continuous spin fractionation)
CPF	Kontinuierliche Polymerfraktionierung (Continuous Polymer Fractionation)
Na-PSS	Natrium Polystyrolsulfonat
EB/PS	Ethylbenzol/Polystyrol
CDP	<u>C</u> harged <u>D</u> endrimeren <u>P</u> oly (methyl methacrylate)
UDP	<u>U</u> ncharged <u>D</u> endrimeren <u>P</u> oly (methyl methacrylate)
UCST	<u>U</u> pper <u>C</u> ritical <u>S</u> olution <u>T</u> emperture
LCST	<u>L</u> ower <u>C</u> ritical <u>S</u> olution <u>T</u> emperature
wt%	Gewichtsprozent

Symbole:

Einfach überstrichene Symbole kennzeichnen molare, doppelt überstrichene segmentmolare Größen.

BP	Betriebspunkt
\bar{c}	Konzentration
D	Polydispersität ($D = M_w/M_n$), Diffusionskoeffizient
d	Dichte
EA	Extraktionsagens
FD	Feed
F_p	Flammpunkt
G	Gibbs'sche Mischungsenergie
H	Mischungsenthalpie, Henrysche Koeffizient
I	Intensität
K	Kuhn-Mark-Houwink-Koeffizient
K_p	Siedepunkt
A	Virialkoeffizient
k	Konstante
LM	Lösungsmittel
FM	Fällungsmittel
M	Molekulargewicht
N	Segmentzahl
n	Stoffmenge
n_D	Brechungsindex
p	Druck
R	Retention, universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
S	Selektivität, Entropie
T	Temperatur
t	Zeit
U	Uneinheitlichkeit ($U = D - 1$)

V	Volumen
B	Huggings-Konstanten
M	Molekulargewicht
\bar{V}	partiellen molaren Volumen
x	Gewichtsbruch, Ortskoordinate
α	Kuhn-Mark-Houwink-Koeffizient
η	Viskosität
μ	Chemisches Potential
φ	Volumenbruch
ρ	Dichte
χ	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter
ζ	Wechselwirkungsparameter
λ	Wechselwirkungsparameter
α	Wechselwirkungsparameter
ϖ	Wechselwirkungsparameter
ν	Wechselwirkungsparameter

Indizes:

0	Anfangsintensität, reines Lösungsmittel
H	Huggins
h	hydrodynamisch
L	Lösung
n	Zahlenmittel
R	Retentat
SB	Schulz-Blaschke
w	Gewichtsmittel
η	Viskositätsmittel
*	Ausgang verzweigte Polymer

9.2 Gerätebeschreibung

Tabelle 28: Verwendete Gerätekombination DANI 3950/WLD

Headspace-Sampler	DANI 3950 Probenschleife 1 mL
Gaschromatograph	<ul style="list-style-type: none"> • Shimadzu GC-14B • Detektor: WLD • Splitter: Splitverhältnis 1 : 10 • Kapillarsäule AT-WAX, Länge 15 m, \varnothing 0,53 mm, Filmdicke 2.5 μm, Alltech Associates Inc., Deerfield, USA)
Trärgas	Helium 4.6 (99,996 %, Messer-Griesheim)

Tabelle 29: Betriebsbedingungen von Headspace-Sampler und Gaschromatograph (DANI 3950/WLD).

Headspace-Sampler DANI HSS 3950	Druckeinstellungen	Trärgas [bar]	0.75
		Servo Air [bar]	4
		Hilfsdruck [bar]	0.9
	Backflush	[mL/min]	11
Probenentnahme- und Einspritzse- quenz	Hilfsdruck [s]	1	
	Entspannen[s]	6	
	Einspritzen [s]	7	
Gaschroma- tograph Shimadzu GC-14B	Druck- und Fluss- einstellungen	Trärgas [bar]	0.55
		Make up-Gas [bar]	0.28
		Trärgas + Make up-Gas [mL/min]	9.1
		Referenzgas [bar]	2.3
		Splitverhältnis	1 : 11
Purge [mL/min]	\approx 0		

Tabelle 30: Substanzabhängige Einstellungen für die Gerätekombination DANI 3950/WLD.

zu vermessende Substanz bzw. Mischung	Detektorstrom [mA]	Temperatureinstellungen von		
		Säule [°C]	Injektor [°C]	Detektor [°C]
MEK	120	90	120	120
MEK/MeOH	120	90	120	120
MEK/n-PropOH	150	80	150	150
TL	120	150	170	120
TL/EtOH	120	80	140	140

Tabelle 31: Verwendete Gerätekombination DANI HSS 86.50/FID

Headspace-Sampler	DANI 86.50 Probenschleife 50 μ L
Gaschromatograph	<ul style="list-style-type: none"> • Shimadzu GC-14A • Detektor: FID • Gepackte Säule; 1 % AT-1000 auf 60/80 Carbograph 1; 2.4 m x 2 mm (Alltech Associates Inc., Deerfield, USA)
Gase	<ul style="list-style-type: none"> • Stickstoff 4.0 (> 99.99 %, Messer-Griesheim) • Wasserstoff 3.0 (> 99.9 %, Messer-Griesheim)

Tabelle 32: Betriebsbedingungen von Headspace-Sampler und Gaschromatograph (DANI HSS 86.50/FID).

Headspace-Sampler DANI HSS 86.50	Druckeinstellungen	Trärgas (N ₂) [bar]	
		Hilfsdruck [bar]	
	Backflush	[mL/min]	11
Probenentnahme- und Einspritzsequenz		Hilfsdruck [s]	3
		Entspannen[s]	7
		Einspritzen [s]	20
Gaschromatograph Shimadzu GC-14A	Druck- und Fluss-einstellungen	Trärgas [mL/min]	500
		Wasserstoff [mL/min]	60
		Luft, getrocknet [mL/min]	500

Tabelle 33: Substanzabhängige Einstellungen für die Gerätekombination DANI HSS 86.50/FID.

zu vermessende Substanz bzw. Mischung	Verstärkung	Temperatureinstellungen von		
		Säule [°C]	Injektor [°C]	Detektor [°C]
MEK	10 ³	100	160	160
MEK/n-PentOH	10 ²	100	160	160
TL	10 ²	120	140	140
TL/EtOH	10 ²	120	140	140

9.3 Messdaten

Tabelle 34: Daten der Osmosemessung des Systems CH/O_I_{lin.} 21.5_w bei 25°C.

c [kg/mol]	Π/c [Pa m ³ /kg]
4.26	251.5214
6.38	325.7857
8.07	388.3372
10.4	451.6148

Tabelle 35: Daten der Osmosemessung des Systems CH/O-I_{lin.} 21.5_w
bei 50°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
4.26	222.2280
6.38	391.3142
8.07	472.3543

Tabelle 36: Daten der Osmosemessung des Systems CH/O-I_{lin.} 21.5_w
bei 65°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
4.26	229.9130
6.38	352.1828
8.07	436.2063

Tabelle 37: Daten der Osmosemessung des Systems CH/O-I_{bra.} 14_w
bei 25°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
5.03	396.9581
7.35	478.3574
10.07	479.3250

Tabelle 38: Daten der Osmosemessung des Systems CH/O-I_{bra.} 14_w
bei 50°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
3.86	397.0149
5.03	466.6614
7.35	456.6666

Tabelle 39: Daten der Osmosemessung des Systems CH/O-I_{bra.} 14_w
bei 60°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
3.86	99.0795
5.03	197.1708
7.35	271.6330
10.07	308.3366

Tabelle 40: Daten der Osmosemessung des Systems H₂O/PG_{lin} bei
25°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
4.43	1611.7880
6.05	1842.1164
7.89	2001.6017

Tabelle 41: Daten der Osmosemessung des Systems H₂O/PG_{lin} bei
50°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
4.43	1771.8832
6.05	1969.1366
7.89	2283.0016
10.57	2463.9371

Tabelle 42: Daten der Osmosemessung des Systems H₂O/PG_{lin} bei
70°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
4.43	2190.3053
6.05	2308.8671
7.89	2602.1669

Tabelle 43: Daten der Osmosemessung des Systems THF/O-DMS_{lin}
bei 25°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
6.04	899.6901
8.08	966.7771
10.31	1008.6556

Tabelle 44: Daten der Osmosemessung des Systems THF/O-DMS_{lin}
bei 40°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
3.68	557.4596
6.04	777.6509
10.31	1209.1292

Tabelle 45: Daten der Osmosemessung des Systems THF/O-DMS_{bra}
bei 25°C.

c [kg/mol]	Π / c [Pa m ³ /kg]
3.42	2875.2
7.76	2088.3178
9.13	1836.0695

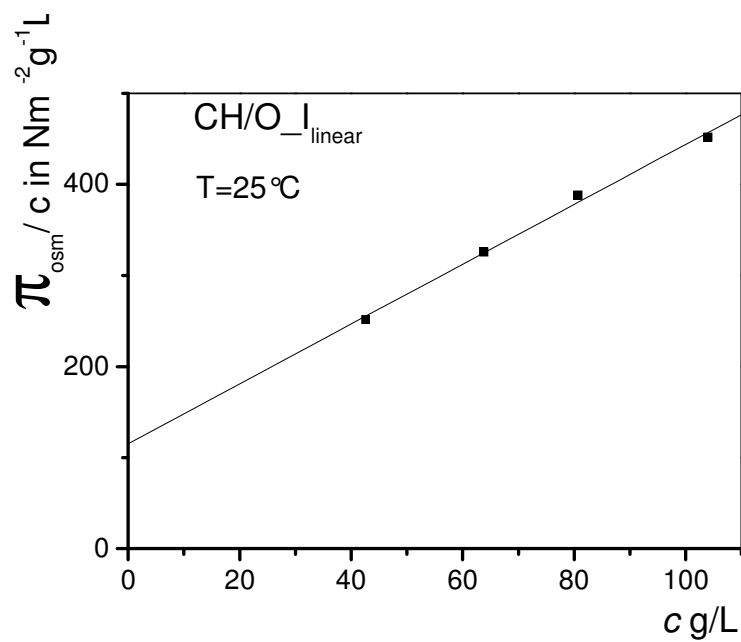
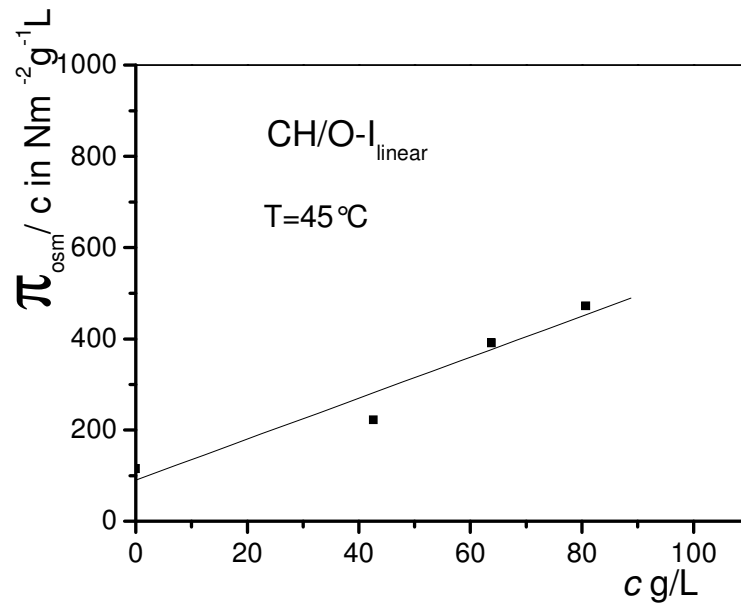
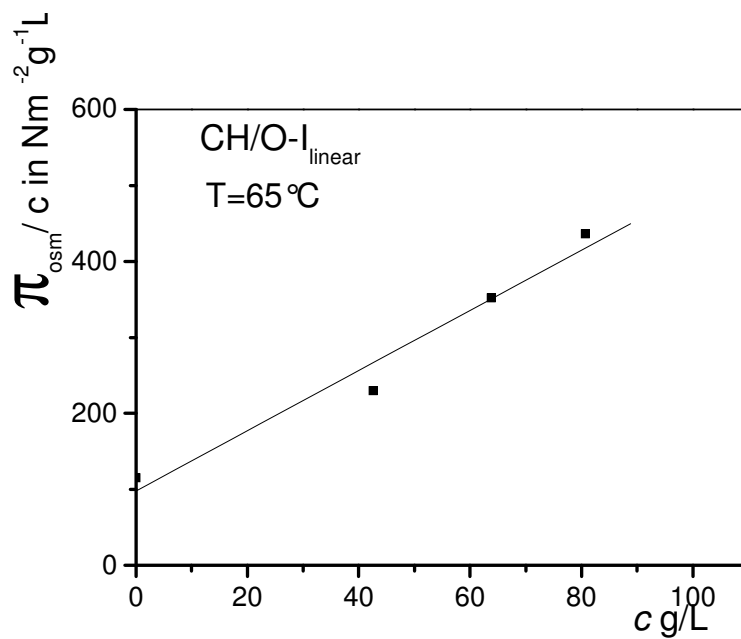


Fig. 84: Auswertung der Osmosemessung am System O-I_{lin} bei 25°C.

Fig. 85: Auswertung der Osmosemessung am System O-I_{lin} bei 45°C.Fig. 86: Auswertung der Osmosemessung am System O-I_{lin} bei 65°C.

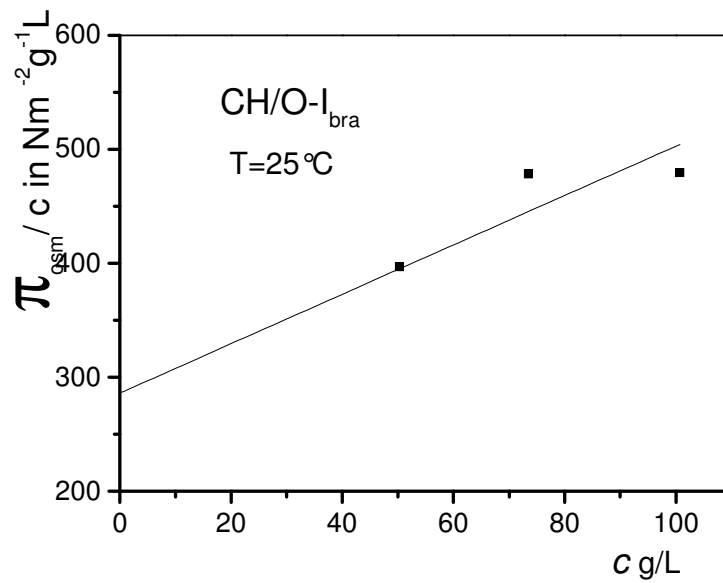


Fig. 87: Auswertung der Osmosemessung am System $\text{O-I}_{\text{bra}14_w}$ bei 25°C .

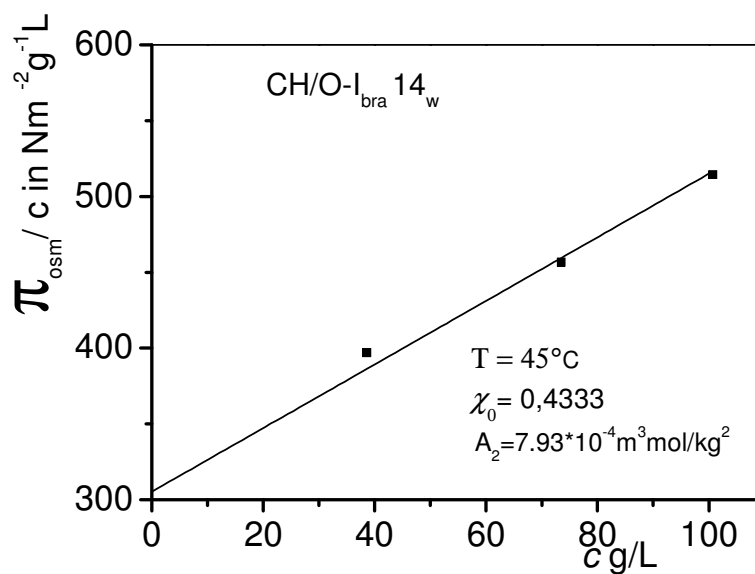


Fig. 88: Auswertung der Osmosemessung am System $\text{O-I}_{\text{bra}14_w}$ bei 45°C .

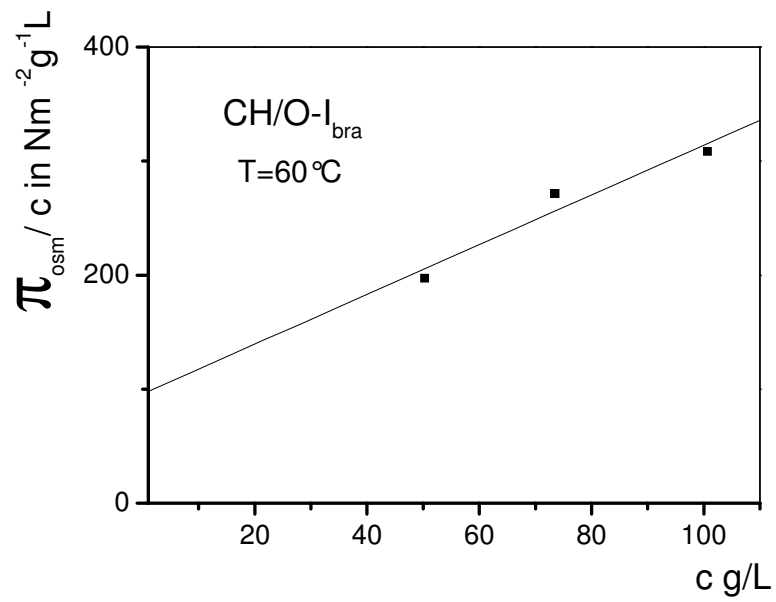


Fig. 89: Auswertung der Osmosemessung am System O-I_{bra} 14_w bei 60°C.

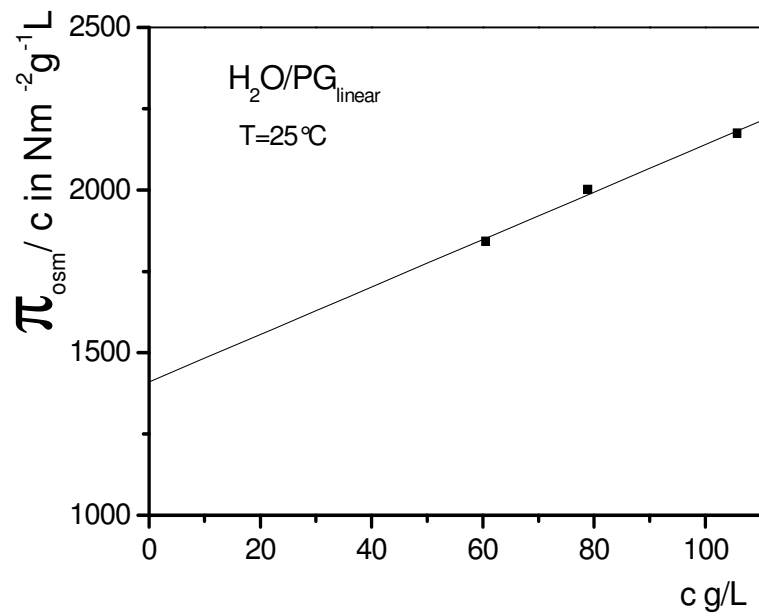


Fig. 90: Auswertung der Osmosemessung am System PG_{lin}12_w bei 25°C.

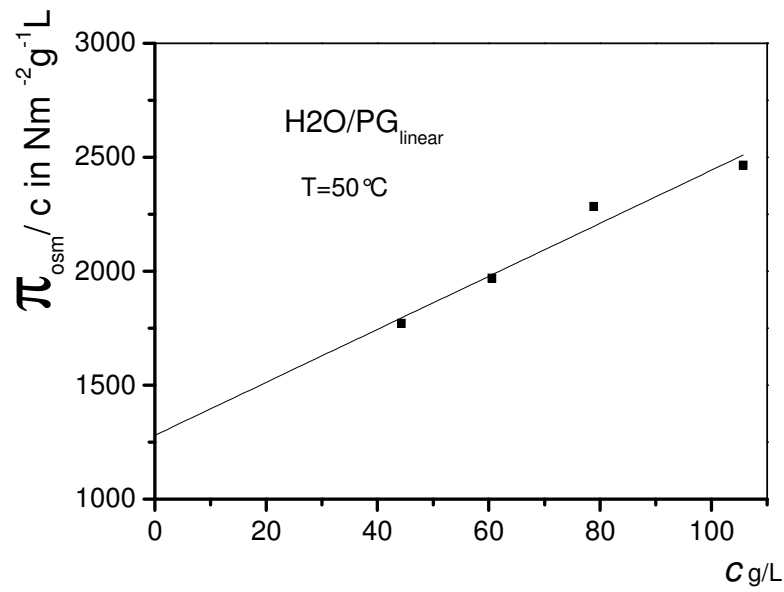


Fig. 91: Auswertung der Osmosemessung am System PG_{lin} 12_w bei 50°C.

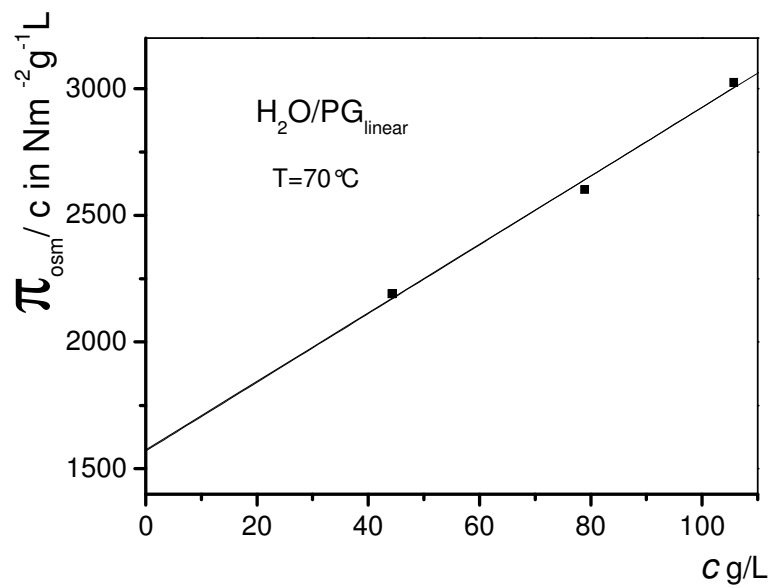


Fig. 92: Auswertung der Osmosemessung am System PG_{lin} 12_w bei 70°C.

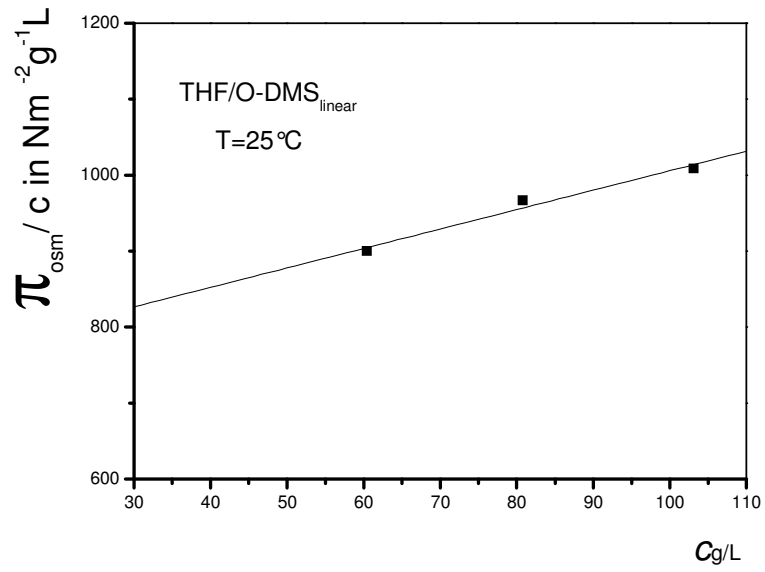


Fig. 93: Auswertung der Osmosemessung am System O-DMS_{lin} bei 25°C.

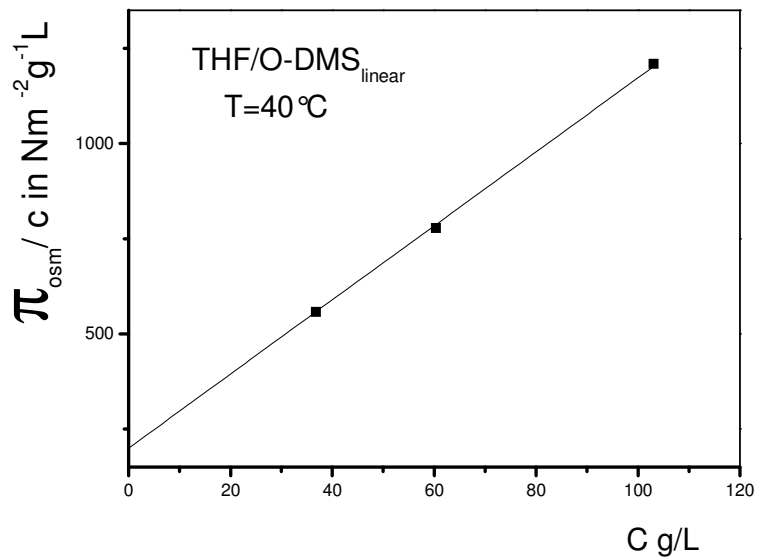


Fig. 94: Auswertung der Osmosemessung am System O-DMS_{lin} bei 40°C.

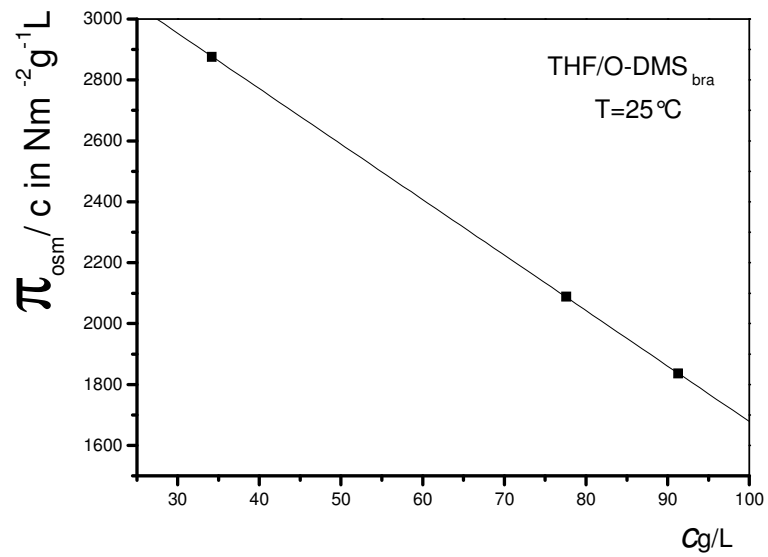


Fig. 95: Auswertung der Osmosemessung am System O-DMS_{bra} bei 25°C.

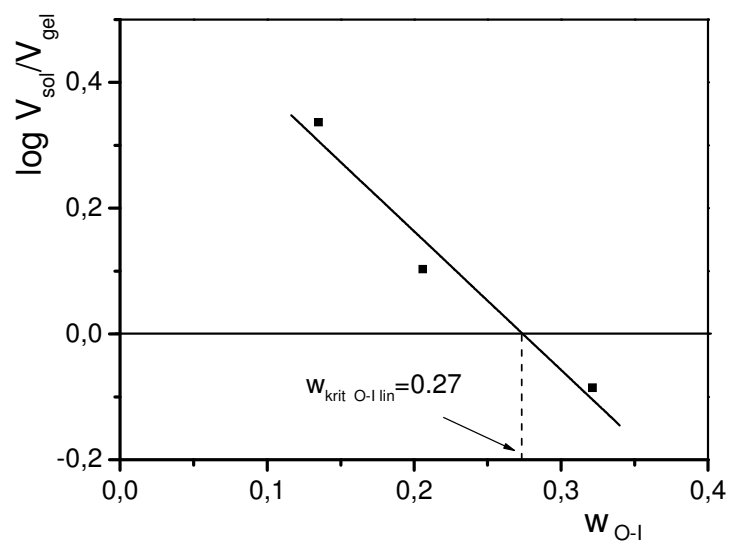


Fig. 96: Abschätzung des kritischen Punktes von O-I_{lin} im Mischlösungsmittel CH/Aceton nach der Methode der Phasenvolumenverhältnisse.

Tabelle 46: Trübungspunkte, Kritischer Punkt und Quellpunkt des Systems CH/AC/O-I_{lin} bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden visuell detektiert (s. Fig. 45).

	W_{AC}	W_{O-I}	W_{CH}	
	Trübungspunkte	0.5206	0.1237	0.3693
0.5267		0.1139	0.3711	
0.5612		0.0829	0.3622	
0.5759		0.0669	0.3614	
0.6119		0.0538	0.3371	
0.5964		0.0473	0.3584	
0.6391		0.0367	0.3255	
0.6429		0.0318	0.3263	
0.6396		0.0279	0.3332	
0.6468		0.0249	0.3289	
0.6523		0.0207	0.3275	
0.6487		0.0186	0.3331	
0.6628		0.0159	0.3216	
0.4188		0.3267	0.335	
0.489		0.2157	0.3336	
0.4969		0.1723	0.3562	
0.5076		0.1545	0.3586	
0.5141		0.1418	0.3617	
0.5414		0.1222	0.3497	
0.5413		0.1083	0.361	
0.5603		0.0913	0.356	
0.5692		0.0791	0.3575	
0.5766		0.0706	0.3575	
0.5802		0.0644	0.3593	
0.5861		0.0598	0.3575	
0.5873		0.0558	0.3598	
Kritische Punkt		0.4426	0.274	0.2834
Quell Punkt		0.3249	0.6751	0

Tabelle 47: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems CH/AC/O-
I* bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden mit Hilfe der
Trübungsapparatur detektiert (s. Fig. 20).

	W_{AC}	W_{O-I}	W_{CH}
Trübungspunkte	0.079	0.095	0.826
	0.239	0.078	0.683
	0.5896	0.0420	0.3684
	0.5846	0.0340	0.3814
	0.585	0.024	0.391
	0.583	0.017	0.4
	0.579	0.012	0.409
	0.035	0.189	0.776
	0.174	0.162	0.664
	0.4825	0.1019	0.4156
	0.485	0.097	0.418
	0.491	0.091	0.418
	0.476	0.086	0.438
	0.489	0.081	0.43
	0.043	0.288	0.669
	0.1742	0.2482	0.5776
	0.372	0.189	0.439
	0.387	0.154	0.459
	0.418	0.131	0.451
	0.4905	0.1059	0.4036
	0.491	0.099	0.41
	0.104	0.027	0.869
	0.264	0.022	0.714
	0.606	0.012	0.382
	0.597	0.009	0.394
	0.103	0.014	0.883
	0.281	0.011	0.708
	0.629	0.006	0.365
	0.025	0.371	0.604
	0.206	0.302	0.492
	0.25	0.285	0.465
	0.3	0.257	0.443
0.334	0.229	0.437	
Quell Punkt	0.2598	0.7402	0

Tabelle 48: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems CH/AC/O-
I_{bra} bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden mit Hilfe der
Trübungsapparatur detektiert (s. Fig. 26).

	W_{AC}	W_{O-I}	W_{CH}
Trübungspunkte	0.3989	0.3020	0.2990
	0.459	0.2524	0.2886
	0.48368	0.2094	0.3069
	0.5224	0.1737	0.3039
	0.5269	0.1474	0.3257
	0.5344	0.1263	0.3393
	0.5552	0.1062	0.3386
	0.5683	0.0971	0.3346
	0.5677	0.0904	0.3419
	0.4093	0.2987	0.292
	0.42229	0.2849	0.2928
	0.4367	0.2412	0.3220
	0.4680	0.2012	0.3307
	0.4924	0.1805	0.3271
	0.4975	0.1713	0.3312
	0.5247	0.1520	0.3233
	0.5411	0.1276	0.3313
	0.5625	0.1010	0.3364
	0.5810	0.0851	0.3339
	0.5778	0.0780	0.3443
	0.5926	0.0715	0.3358
	0.5963	0.0650	0.3387
	0.5904	0.0594	0.3501
	0.6031	0.0544	0.3424
	0.6068	0.0483	0.3449
	0.6109	0.0415	0.3475
	0.6252	0.0349	0.3399
	0.6156	0.0311	0.3533
	0.6161	0.0273	0.3566
	0.6253	0.0238	0.3509
Quell Punkt	0.3611	0.6389	0

Tabelle 49: Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen im System CH/AC/O-I* bei 25°C (Fig. 21). Die Daten wurden durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierungen gewonnen.

Nr.		w_{AC}	w_{O-I}	w_{CH}
1	Sol	0.7287	0.0284	0.2429
	BP	0.6176	0.13	0.2524
	Gel	0.2667	0.4508	0.2824
2	Sol	0.7201	0.0398	0.24
	BP	0.6166	0.1297	0.2537
	Gel	0.3158	0.3908	0.2933

Tabelle 50: Trübungspunkte für O-I_{bra}/n-Pentanon ⊖ LM. (Fig. 30)

w_{O-Ibra}	$T/°C$
0.4546	48.34
0.3834	47.88
0.3315	52.36
0.1977	51.9
0.1332	52.24
0.1005	50.62

Tabelle 51: Trübungspunkte für O-I_{lin}/n-Pentanon ⊖ LM. (Fig. 30)

w_{O-Ilin}	$T/°C$
0.4465	53.42
0.3649	54.16
0.3085	56.85
0.2672	56.76
0.2108	56.62
0.174	56.04
0.1482	55.64
0.1129	54.55
0.0783	52.99

Tabelle 52: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems H₂O/2-Propanol/PG_{in} bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden visuell detektiert (s. Fig. 54)

	<i>W2-Propanol</i>	<i>WPG</i>	<i>WH2O</i>
TrübungsPunkte	0.7837	0.1129	0.1035
	0.819	0.0894	0.099
Quell Punkte	0.2249	0.7751	0
	0.9919	0.0819	0

Tabelle 53: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems H₂O/2-Propanol/PG*11_w bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden visuell detektiert (s. Fig. 31 und Fig. 32).

	<i>W2-Propanol</i>	<i>WPG</i>	<i>WH2O</i>
TrübungsPunkte	0.4681	0.2629	0.2689
	0.5248	0.2155	0.2979
	0.5537	0.1732	0.2987
	0.5911	0.1221	0.3001
	0.6482	0.0494	0.3047
	0.6651	0.0375	0.2987
	0.6728	0.0297	0.2983
	0.6861	0.023	0.2914
	0.6939	0.0185	0.2879
	0.7002	0.0154	0.2847
	0.7091	0.0134	0.2776
	0.7151	0.0117	0.2734
	0.3478	0.3922	0.26
	0.4115	0.3029	0.2856
	0.511	0.2498	0.2891
	0.5973	0.1365	0.2827
	0.6366	0.0619	0.3052
	0.6545	0.053	0.2952
	0.6669	0.042	0.2927
	0.6779	0.0351	0.2883
0.6775	0.0305	0.2929	
0.6947	0.0234	0.2825	
Quell Punkte	0.9726	0.0274	0
	0.2647	0.7359	0
Kritische Punkt	0.38	0.3582	0.2618

Tabelle 54: Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen im System H₂O/2-propanol/PG*11_w bei 25°C (Fig. 31). Die Daten wurden durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierungen gewonnen.

	<i>W_{2-propanol}</i>	<i>W_{PG}</i>	<i>W_{H₂O}</i>
Sol	0.8478	0.0359	0.1163
BP	0.6897	0.1866	0.1236
Gel	0.3707	0.4907	0.1386

Tabelle 55: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems H₂O/2-Propanol/PG_{bra} 14.3_w bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden visuell detektiert (s. Fig. 36).

	<i>W_{2-Propanol}</i>	<i>W_{PG}</i>	<i>W_{H₂O}</i>
TrübungsPunkte	0.6753	0.0376	0.2885
	0.6917	0.0311	0.2782
	0.4145	0.37	0.3155
	0.486	0.2756	0.2979
	0.5926	0.1349	0.2886
	0.6034	0.113	0.2951
	0.6265	0.0904	0.2905
	0.6524	0.0667	0.2851
	0.6595	0.0509	0.2921
	0.6686	0.041	0.2921
	0.6799	0.0339	0.2873
	0.6953	0.0247	0.2806
	0.7063	0.0191	0.275
	0.7191	0.0147	0.2664
Quell Punkte	0.9726	0.0274	0
	0.2647	0.7359	0

Tabelle 56: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems H₂O/2-Propanol/PG* 29.5_w bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden visuell detektiert (s. Fig. 37).

	<i>W_{2-Propanol}</i>	<i>W_{PG}</i>	<i>W_{H₂O}</i>
TrübungsPunkte	0.4471	0.3079	0.3175
	0.4709	0.2309	0.3415
	0.4978	0.1855	0.3457
	0.5214	0.1545	0.3448
	0.5421	0.1136	0.3559
	0.5501	0.0903	0.367
	0.5513	0.0793	0.3752
	0.5664	0.0698	0.3684
	0.5756	0.0603	0.3675
	0.5813	0.0528	0.3686
	0.5829	0.0471	0.3722
	0.58	0.0424	0.3793
	0.5864	0.0389	0.3761
	0.5978	0.0318	0.3714
	0.598	0.0271	0.3757
Quell Punkte	0.2732	0.7268	0
	0.9852	0.0148	0

Tabelle 57: Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen im System H₂O/2-Propanol/PG*29.5_w bei 25°C (Fig. 38). Die Daten wurden durch diskontinuierliche Spinn-Fraktionierungen gewonnen.

	<i>W_{2-propanol}</i>	<i>W_{PG}</i>	<i>W_{H₂O}</i>
Sol	0.6895	0.0317	0.2788
BP	0.6474	0.0769	0.2757
Gel	0.3302	0.4176	0.2522

Tabelle 58: Trübungspunkte und Quellpunkt des Systems H₂O/2-Propanol/PG_{bra} 46.7_w bei Raumtemperatur. Die Trübungspunkte wurden visuell detektiert (s. Fig. 41).

	<i>W_{2-Propanol}</i>	<i>W_{PG}</i>	<i>W_{H₂O}</i>
Trübungspunkte	0.5574	0.1773	0.292
	0.5727	0.1324	0.3104
	0.5782	0.1006	0.3304
	0.5942	0.0666	0.3434
	0.5915	0.056	0.3555
	0.5936	0.0517	0.3573
	0.6019	0.0413	0.3585
	0.6053	0.0326	0.3632
Quell Punkte	0.2432	0.7568	0
	0.9852	0.0148	0

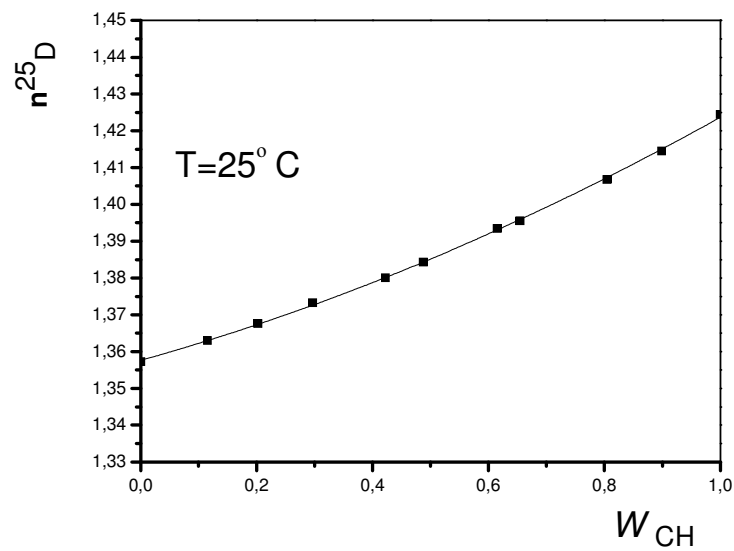


Fig. 97: Eichkurve (Brechungsindex als Funktion des Gewichtsbruches) für System CH/AC.

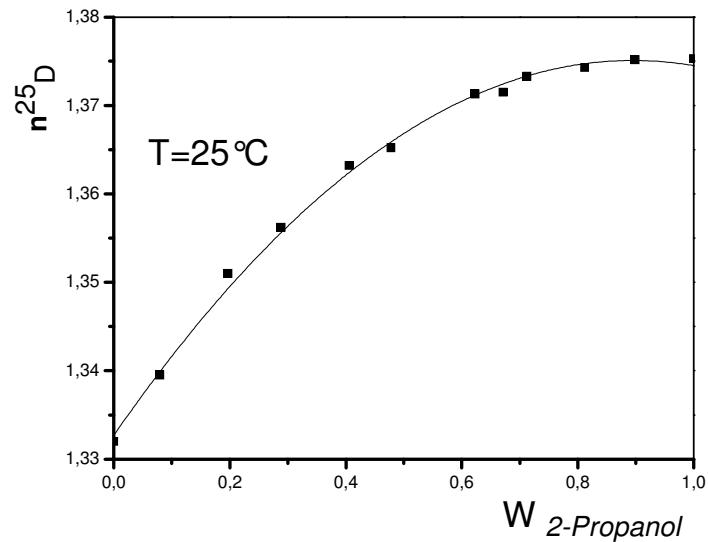


Fig. 98: Eichkurve (Brechungsindex als Funktion des Gewichtsbruches) für System 2-Propanol/Wasser.

Tabelle 59: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von CH für das Systems CH/O-I_{in} bei $T=25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 48)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.4026
0.0426	--	0.3561
0.0638	--	0.3657
0.0807	--	0.3710
0.104	--	0.3888
0.3147	0.9676	0.3199
0.4778	0.9226	0.4095
0.5912	0.8412	0.3806
0.7145	0.7255	0.4336
0.7987	0.5974	0.4587

Tabelle 60: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von CH für das Systems CH/O-I_{bra} bei T=25°C
in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 49)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.4264
0.0623	--	0.4646
0.0857	--	0.4433
0.1126	--	0.4675
0.392	0.9643	0.4883
0.4442	0.9536	0.5177
0.4683	0.9399	0.4939
0.5552	0.8961	0.4979
0.5808	0.8663	0.4554
0.6408	0.8299	0.502
0.7054	0.7866	0.5771
0.736	0.7512	0.5919
0.8025	0.667	0.6621
0.8326	0.6205	0.7066

Tabelle 61: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von CH für das Systems CH/O-I_{in} bei T=45°C
in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 48)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.3649
0.0426	--	0.3975
0.0638	--	0.3316
0.0807	--	0.3353
0.2716	0.9761	0.3022
0.385	0.9451	0.3128
0.477	0.9046	0.3208
0.5784	0.8358	0.3244
0.682	0.7295	0.3254
0.7799	0.6004	0.3733
0.8871	0.4059	0.5054

Tabelle 62: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von CH für das Systems CH/O-I_{bra} bei T=45°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 49)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.4333
0.0386	--	0.3628
0.0503	--	0.3454
0.0735	--	0.4138
0.1007	--	0.4310
0.3356	0.9726	0.4482
0.395	0.9532	0.4191
0.448	0.9369	0.4366
0.4728	0.9235	0.4237
0.5608	0.8745	0.433
0.5871	0.8510	0.4199
0.6483	0.8089	0.4621
0.7135	0.7528	0.5167
0.7443	0.7144	0.5309
0.8106	0.6162	0.5802
0.8408	0.5540	0.5923

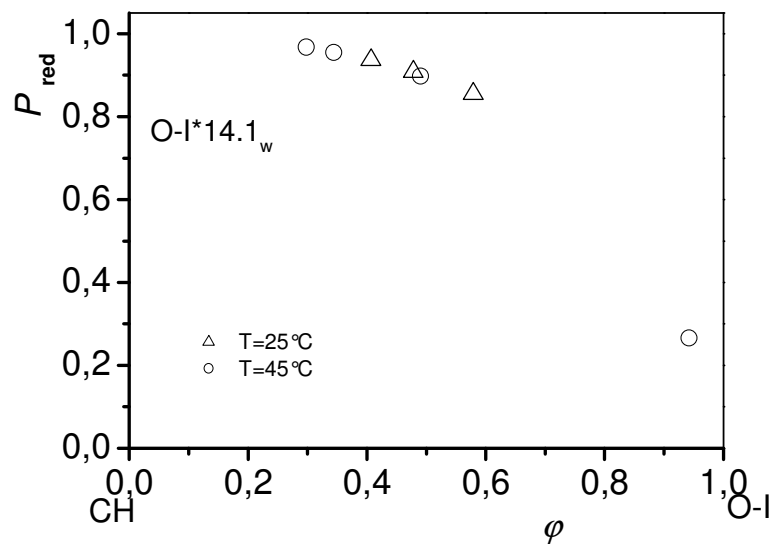


Fig. 99: Reduzierter Dampfdrucke von CH für das Systems CH/O-I* in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ und der Temperatur.

Tabelle 63: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von CH für das Systems CH/O-I* bei $T=25^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 99)

φ	p/p_0	χ
0.4068	0.9366	0.332
0.4781	0.9089	0.3612
0.5791	0.8551	0.4082

Tabelle 64: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von CH für das Systems CH/O-I* bei $T=45^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 99)

φ	p/p_0	χ
0.4903	0.8976	0.3395
0.3444	0.9549	0.3023
0.298	0.9674	0.2968
0.942	0.2662	0.6694

Tabelle 65: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von H_2O für das Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}_{\text{lin}} 4.8_w$ bei $T=25^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 57)

φ	p/p_0	χ
0.1057	--	0.426
0.0789	--	0.3939
0.0605	--	0.3659
0.04434	--	0.3421
0	--	0.445
0.8605	-0.1274	0.2991
0.8057	0.1986	0.4931
0.771	0.2861	0.5849
0.7377	0.3421	0.6586
0.6789	0.3857	0.7541
0.5725	0.4349	0.8718
0.5601	0.4323	0.88
0.5253	0.491	0.9171
0.4179	0.5475	0.971

Tabelle 66: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von H₂O für das Systems H₂O/PG_{bra} 14_w bei T=25°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 58)

φ	p/p_0	χ
0.5771	0.8189	0.9883
0.5771	0.8077	0.9845
0.6398	0.7812	0.9391
0.6924	0.7547	0.8821
0.7574	0.7174	0.7797
0.7857	0.6324	0.6936
0.8019	0.5841	0.6425
0.8353	0.5512	0.5568
0.8483	0.5525	0.527
0.8639	0.5085	0.4717
0.92	0.3049	0.2594

Tabelle 67: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von H₂O für das Systems H₂O/PG_{bra} 47_w bei T=25°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 59)

φ	p/p_0	χ
0.3604	0.9645	0.3881
0.3888	0.9542	0.3756
0.4638	0.9260	0.3847
0.5303	0.8900	0.3875
0.597	0.8433	0.3972
0.6378	0.8208	0.4436
0.6816	0.7644	0.4186
0.7619	0.6594	0.4425
0.8139	0.5430	0.3882

Tabelle 68: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von H₂O für das Systems H₂O/PG_{lin} 4.8_w bei T=50°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 57)

φ	p/p_0	χ
0.1057	--	0.4191
0.0789	--	0.3841
0.0606	--	0.3693
0.0443	--	0.3381
0	--	0.423
0.9416	0.0647	0.1579
0.8931	0.2962	0.3292
0.8529	0.3389	0.4399
0.7943	0.4124	0.5884
0.7593	0.4351	0.6587
0.7254	0.4484	0.7159
0.6677	0.4408	0.7861
0.5623	0.4507	0.8835
0.5503	0.4645	0.8851
0.5124	0.4353	0.9099

Tabelle 69: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von H₂O für das Systems H₂O/PG_{bra} 14_w bei T=50°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 58)

φ	p/p_0	χ
0.4525	0.5851	0.9695
0.6088	0.6398	0.9105
0.6513	0.6387	0.8758
0.6935	0.6156	0.8237
0.7207	0.666	0.8104
0.7452	0.6873	0.7853
0.7586	0.6506	0.7487
0.787	0.6609	0.7038
0.8367	0.7122	0.62
0.864	0.7695	0.5719
0.8758	0.7795	0.5413
0.9134	0.8582	0.4409
0.975	1.1227	0.1923

Tabelle 70: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von H₂O für das Systems H₂O/PG_{bra} 47_w bei T=50°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 59)

φ	p/p_0	χ
0.4694	0.9198	0.3671
0.5705	0.8536	0.3578
0.6049	0.8326	0.3843
0.6639	0.7920	0.439
0.6919	0.7649	0.4546
0.8244	0.6340	0.6762
0.8777	0.5173	0.7332
0.9774	0.2212	1,3658

Tabelle 71: Trübungspunkte für O-DMS*/Aceton @ LM. (Fig. 67)

w_{O-DMS}	$T/^\circ\text{C}$
0.4988	39.95
0.3999	44.44
0.3186	48.86
0.2411	52.27
0.2038	53.22
0.1672	55.03
0.1369	56.68
0.1139	56.94
0.085	57.2
0.0656	54.25
0.0512	52.46
0.0278	44.17
0.0096	17.57

Tabelle 72: Trübungspunkte für O-DMS_{sol}/Aceton Θ LM. (Fig. 67)

$w_{\text{O-DMS}}$	$T/^\circ\text{C}$
0.4817	7.8
0.3953	15.17
0.2915	26.36
0.2469	30.58
0.1906	35.11
0.1615	37.90
0.1259	40.83
0.1109	42.43
0.07	43.9
0.0274	37.68
0.055	43.84
0.0191	34.67
0.0095	29.1

Tabelle 73: Trübungspunkte für O-DMS_{lin}/Aceton Θ LM. (Fig. 67)

$w_{\text{O-DMS}}$	$T/^\circ\text{C}$
0.01	20.92
0.0258	24.91
0.0546	28.97
0.07	32.00
0.103	33.4
0.112	33.85
0.1444	35.07
0.1687	36.33
0.1957	35.08
0.24	32.00
0.2448	31.89
0.2837	29.97
0.3458	28.53
0.3829	27.00
0.4317	25.43
0.5228	22.41

Tabelle 74: Trübungspunkte für O-DMS_{bra}/Aceton Θ LM. (Fig. 67)

$w_{\text{O-DMS}}$	$T/^\circ\text{C}$
0.4381	39.7
0.3851	43
0.3052	49.9
0.251	52.8
0.2005	54
0.1695	55.44
0.1324	56.8
0.1194	58.84
0.0839	58.64
0.0662	57.8
0.0503	57.7
0.018	51.6
0.0088	38.2

Tabelle 75: Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen im System AC/O-DMS bei 25°C. (Fig. 67)

	w	$T/^\circ\text{C}$
BP	0.3	25
Sol	0.13	25
Gel	0.68	25

Tabelle 76: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von THF für das Systems THF/O-DMS_{lin} 5.6_w bei T=25°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ .(Fig. 70)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.4162
0.0604	--	0.4764
0.0808	--	0.4681
0.1031	--	0.4765
0.2849	0.9845	0.5228
0.3056	0.9824	0.5306
0.3781	0.9682	0.5225
0.3992	0.9626	0.5202
0.4747	0.9426	0.5444
0.5076	0.9318	0.5584
0.5772	0.8924	0.5563
0.6119	0.8701	0.5657
0.6753	0.808	0.5578
0.7336	0.7372	0.5648
0.7792	0.6649	0.5666
0.8382	0.553	0.5883
0.886	0.4292	0.59
0.9371	0.2637	0.5938
0.9438	0.2421	0.6089

Tabelle 77: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von THF für das Systems THF/O-DMS_{bra} 29.9_w bei T=25°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ .(Fig.

71)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.6676
0.422	0.9669	0.5475
0.4587	0.9479	0.5083
0.5139	0.927	0.5212
0.5487	0.9035	0.5045
0.6003	0.8673	0.5035
0.6292	0.8402	0.4955
0.6912	0.771	0.4855
0.7171	0.7414	0.4956
0.7912	0.6193	0.4878
0.8088	0.5884	0.4964
0.8924	0.3852	0.4943
0.9022	0.356	0.4914

Tabelle 78: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von THF für das Systems THF/O-DMS_{lin} 5.6_w bei T=40°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 70)

φ	p/p_0	χ
0	--	0.1966
0.2866	0.9651	0.2834
0.3802	0.9394	0.3173
0.4772	0.9002	0.347
0.5801	0.8469	0.4071
0.6783	0.7625	0.4409
0.7366	0.6968	0.4719
0.7821	0.6285	0.4874
0.8408	0.5194	0.5151
0.8881	0.4059	0.5378
0.9385	0.2499	0.5553

Tabelle 79: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von THF für das Systems THF/O-DMS_{bra} 29.9_w bei T=40°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 71)

φ	p/p_0	χ
0.3814	0.964	0.4588
0.4218	0.9511	0.4546
0.462	0.9305	0.4275
0.4794	0.9191	0.4116
0.5136	0.8999	0.408
0.5522	0.875	0.4068
0.5758	0.8618	0.4216
0.6	0.8366	0.4027
0.6327	0.81	0.4132
0.6703	0.7676	0.4066
0.6909	0.7474	0.4192
0.7205	0.7111	0.427
0.7761	0.6313	0.4477
0.7909	0.599	0.4332
0.8117	0.5639	0.4468
0.8806	0.3996	0.4351
0.8922	0.3692	0.4383
0.9041	0.3385	0.4493

Tabelle 80: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von THF für das Systems THF/O-DMS_{lin} 5.6_w bei T=60°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 70)

φ	p/p_0	χ
0.4035	0.9638	0.5351
0.5277	0.9264	0.5752
0.6167	0.8721	0.5835
0.7017	0.8006	0.6181
0.7657	0.7154	0.6327
0.8223	0.6148	0.6518
0.8516	0.5547	0.6753
0.907	0.4029	0.7093
0.9285	0.3348	0.7422
0.9634	0.197	0.8034

Tabelle 81: Reduzierter Dampfdrucke und Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter von THF für das Systems THF/O-DMS_{bra} 29.9_w bei T=60°C in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ . (Fig. 71)

φ	p/p_0	χ
0.6182	0.8319	0.4393
0.6727	0.7859	0.4666
0.7297	0.7127	0.4666
0.7916	0.6218	0.4961
0.8685	0.4757	0.5668
0.9334	0.2779	0.5811

Tabelle 82: Daten der Kapilarviskosimetrie für das System Denderiemere mit niedrigem Molekulargewicht/reines H₂O bei 25°C. (Fig. 74)

1L		2L		3L		4L	
c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$
0.119 3	0.22	0.100 8	0.12 2	0.099 7	0.07 5	0.894 8	0.16 1
		0.094 1	0.11 7				
0.105	0.2	0.080 6	0.09 6	0.087 7	0.06 6	0.818 5	0.14 2
		0.062 6	0.07 2				
0.084 7	0.16 8	0.043 3	0.04 8	0.070 7	0.05	0.674 6	0.11 4
		0.029 6	0.03 2				
0.061 1	0.12 4	0.178	0.19 8	0.051	0.03 3	0.474 4	0.07 3
		0.170 1	0.18 7				
0.043	0.09 4	0.156 2	0.16 9	0.036	0.02 2	0.339 9	0.05 3
		0.139 1	0.15				

Tabelle 83: Daten der Kapilarviskosimetrie für das System Denderiemere mit höherem Molekulargewicht/reines H₂O bei 25°C. (Fig. 79)

1H		2H	
c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$
0.1045	0.457	0.1117	0.155
0.092	0.412	0.0983	0.143
0.0742	0.344	0.0793	0.12
0.0535	0.258	0.0572	0.091
--	--	0.0403	0.068

Tabelle 84: Daten der Kapilarviskosimetrie für das System Denderiemere mit niedrigem Molekulargewicht/reines H₂O bei 50°C. (Fig. 75)

1L		2L		3L		4L	
c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$
0.1182	0.344	0.0999	0.193	0.0987	0.106	0.8867	0.225
		0.0933	0.182				
0.1042	0.313	0.08	0.16	0.087	0.096	0.8117	0.201
		0.0623	0.134				
0.0841	0.266	0.0431	0.101	0.0703	0.078	0.67	0.174
		0.0295	0.07				
0.0608	0.206	0.1764	0.32	0.0508	0.059	0.4966	0.135
		0.1686	0.305				
0.0429	0.155	0.1549	0.274	0.0358	0.043	0.3511	0.103
		0.1382	0.247				

Tabelle 85: Daten der Kapilarviskosimetrie für das System Denderiemere mit höherem Molekulargewicht/reines H₂O bei 50°C. (Fig. 79)

1H		2H	
c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$	c/ gmL^{-1}	$\ln \eta_{\text{red}}$
0.1035	0.601	0.1107	0.23
0.0912	0.548	0.0975	0.21
0.0737	0.464	0.0788	0.18
0.0533	0.361	0.0569	0.14
0.0376	0.269	0.0402	0.1