

**Konformation, Struktur und lokale Kettendynamik starrer  
knäueiförmiger Polymere am Beispiel von Polynorbornenen:  
Computersimulation und Experiment**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Florian Raubacher**  
aus Bad Oeynhausen

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am  
4. September 2000, angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Tag der mündlichen Prüfung am 4. September, 2000

---

<b>INHALT.....</b>	<b>I</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Kettenstatistik von Makromolekülen .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Konformationsbehinderte Polymere .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Glasübergang von Makromolekülen .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Simulationsmethoden .....</b>	<b>13</b>
2.4.1 Atomistische Methoden - ab initio Rechnungen .....	13
2.4.2 Kraftfeldmethoden .....	16
2.4.2.1 Kraftfeldterme .....	16
2.4.2.2 Reichweite der nichtbindenden Wechselwirkungen .....	18
2.4.2.3 Energieminimierung und Annealing .....	19
2.4.2.4 Molekulardynamik-Simulationen.....	20
2.4.2.5 Vakuumrandbedingungen .....	21
2.4.2.6 Periodische Randbedingungen .....	21
<b>2.5 Experimentelle Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>22</b>
2.5.1 Radiale Verteilungsfunktionen.....	22
2.5.1.1 Untergrundkorrektur.....	23
2.5.1.2 Polarisationsfaktor.....	24
2.5.1.3 Absorptionskorrektur .....	24
2.5.1.4 Mehrfachstreuung und inkohärente Streuung .....	25
2.5.1.5 Atomformfaktor .....	27
2.5.1.6 Normalisierung und Fouriertransformation .....	27
2.5.1.7 Abbrucheffekte.....	29
2.5.2 Radiale Verteilungsfunktionen aus Computer-Simulationen.....	30
<b>2.6 Röntgenweitwinkelstreuung .....</b>	<b>31</b>
2.6.1 Dichtefluktuationen .....	31
<b>2.7 Differentialkalorimetrie .....</b>	<b>32</b>
<b>2.8 Modellsysteme und Polymere .....</b>	<b>33</b>
2.8.1 Modellsysteme .....	33
2.8.2 Polymere.....	34
2.8.3 Abkürzungen .....	35
<b>3 KRAFTFELDENTWICKLUNG .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Van-der-Waals-Wechselwirkungen.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Coulomb-Wechselwirkungen .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3 Torsionspotentiale .....</b>	<b>43</b>

---

<b>4</b>	<b>KETTENKONFORMATION UND FLEXIBILITÄT</b> .....	<b>49</b>
4.1	Eindimensionale Rotationspotentiale – Dimere .....	49
4.2	Zweidimensionale Rotationspotentiale – Trimere .....	51
4.3	Zweidimensionale Rotationspotentiale – Pentamere .....	56
4.4	Zweidimensionale Rotationspotentiale – effektives Potential .....	59
4.5	RIS-Rechnungen: Q-Zustand .....	64
4.6	Molekulardynamik-Simulationen: Einzelketten im Vakuum .....	67
<b>5</b>	<b>STRUKTUR IM KONDENSIERTEN ZUSTAND</b> .....	<b>72</b>
5.1	Experimentelle Bestimmung von radialen Verteilungsfunktionen .....	72
5.2	Simulation des kondensierten Zustandes .....	78
5.3	Simulation von radialen Verteilungsfunktionen .....	80
5.4	Vergleich der experimentellen und simulierten radialen Verteilungsfunktionen .....	81
5.4.1	Polynorbornen .....	81
5.4.2	Poly(norbornen-ethylen) .....	83
5.4.3	Polynorbornencarbonsäuremethylester .....	84
5.5	Paarverteilungen .....	87
5.5.1	Intra- und intermolekulare Paarverteilungsfunktionen .....	87
5.5.2	Partielle Paarverteilungen .....	89
<b>6</b>	<b>GLASÜBERGANG UND LOKALE KETTENDYNAMIK</b> .....	<b>95</b>
6.1	Experimentelle Bestimmung des Glasüberganges .....	95
6.1.1	Differentialkalorimetrische Messungen .....	95
6.1.2	Messungen von Dichtefluktuationen - Röntgenweitwinkelstreuung .....	96
6.2	Simulation des Glasüberganges .....	98
6.3	Mechanismus der Glasumwandlung .....	104
6.4	Effektive Torsionspotentiale – Nichtergodizität .....	108
6.5	Torsionswinkelverteilung .....	112
6.6	Lokale Kettendynamik .....	114
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>120</b>

## 1 Einleitung

Die makroskopischen Eigenschaften polymerer Materialien werden maßgeblich durch die mikroskopischen Charakteristika der zugrunde liegenden Polymerketten bestimmt<sup>1,2</sup>. Die Gestalt und Flexibilität der Polymerketten kontrollieren die Strukturbildung und Dynamik im kondensierten Zustand. Daher ist eine genaue Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der chemischen Struktur, der Kettenbeweglichkeit und der Kettenkonformation für die Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe wichtig.

Auf Grund ihrer Kettenstruktur und Beweglichkeit lassen sich Makromoleküle in zwei Klassen einteilen: flexible knäuelartige Polymere und starre stäbchenartige Polymere. Flexible Kettenmoleküle wie Polyethylen und Polystyrol liegen in der Regel thermodynamisch günstig als statistische Knäuel vor. Niedrige Torsionsbarrieren im Kettenrückgrat bewirken ein hohes Maß an Kettenflexibilität. Durch Verhakungen kommt es zu viskoelastischen Eigenschaften. Je nach Stereoregularität treten amorphe bis teilkristalline Strukturen auf. Äußere mechanische Belastungen können durch Veränderungen der Torsionswinkel leicht dissipiert werden. Eine aus entropischen Gründen gute Löslichkeit und niedrige Glastemperaturen bedingen eine gute Verarbeitbarkeit.

Anisotrope starre Kettenmoleküle wie Polyparaphenylene oder Polyparaphenylterephthalamid neigen zur Ausbildung lyotroper bzw. thermotroper flüssigkristalliner Phasen. Neben der Orientierungsordnung zeigen diese Polymere krümmungselastische Eigenschaften. Durch die starre stäbchenartige Struktur kommt es zusammen mit intermolekularen Wechselwirkungen zu einer geringen Löslichkeit und hohen Schmelztemperaturen, die zu einer schlechten Verarbeitbarkeit führen.

Es ist offensichtlich, daß sich neuartige Materialeigenschaften ergeben, wenn durch einen geeigneten chemischen Aufbau dafür gesorgt wird, daß die Kettenkonformation zwar einer Knäuelgestalt entspricht, aber dieses Knäuel nicht flexibel sondern starr ist und selbst bei hohen Temperaturen keinen Konformationsänderungen unterliegt.

Die Kettenkonformation und -flexibilität wird durch die Torsionspotentiale des Kettenrückgrates bestimmt. Diese lassen sich durch die rotationsisomeren Zustände nach *Flory* beschreiben. Die relativen Energien der Minima legen deren Besetzung als Funktion der Temperatur fest und damit die Kettengestalt. Die Potentialbarrieren kontrollieren die Flexibilität durch die Häufigkeit der möglichen Torsionssprünge zwischen den einzelnen Minima. Werden die Barrierenhöhen gegenüber der thermischen Energie stark erhöht, erfolgt eine Fixierung der Kettenkonformation, da nur noch Torsionswinkel fluktuationen im Minimum möglich sind.

An den Potentialverlauf (Abb. 1.1) ergeben sich damit folgende Anforderungen: Er muß von hohen Potentialbarrieren geprägt sein und die Verteilung der Minima muß es der Polymerkette ermöglichen, eine Knäuelgestalt einzunehmen – d.h. die Torsionswinkel müssen ungleich  $180^\circ$  sein.

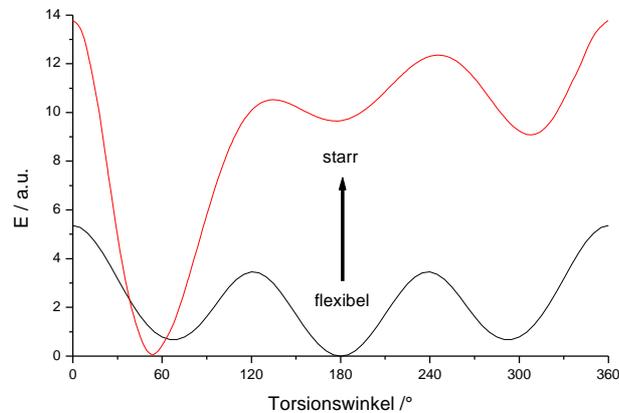


Abb. 1.1: Anforderungen an das Torsionspotential eines starren Knäuels

Zur Konstruktion einer rotationsbehinderten Polymerkette gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten (Abb. 1.2): die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in ein flexibles Kettenrückgrat oder eine direkte Versteifung innerhalb der Hauptkette. Dies läßt sich beispielsweise durch Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Monomers oder durch Konjugation realisieren.



- sterisch anspruchsvolle Seitengruppen
- sterisch anspruchsvolles Monomer

Abb. 1.2: Rotationsbehinderte Polymere

Konformationsbehinderte knäuelartige Polymere sollten ungewöhnliche Eigenschaften besitzen, die zwischen denen von flexiblen knäuelartigen Polymeren und starren stäbchenförmigen Polymeren liegen.

Es kann eine gute Löslichkeit im Gegensatz zu starren linearen Systemen erwartet werden, da die Konformationsstatistik mit der flexibler Knäuel übereinstimmt. Andererseits kann durch die Kettensteifigkeit von einer weitgehenden Unabhängigkeit der Kettengestalt von der Qualität des Lösemittels (geringes Quellvermögen, kein Kettenkollaps) ausgegangen werden. Durch die eingeschränkte Beweglichkeit kommt es zu hohen Glastemperaturen, die mit geringen Konformationsänderungen und einer geringen Zunahme des freien Volumens einhergehen. Durch die statische Struktur weisen starre Knäuel eine geringe Permeabilität und damit gute Barriereigenschaften auf. Die Abwesenheit von Reptationsprozessen führt zu entsprechenden Einschränkungen im Diffusions- und Fließverhalten.

Die Kettengestalt wird bereits während der Synthese vorgegeben und fixiert, so daß eine gezielte Einstellung der Struktur über geeignete Katalysatoren möglich scheint. Dieser Vorgang entspricht dem Einfrieren einer einzelnen Polymerkette, so daß von einem Einzelkettenglas im Sinne von *de Gennes* gesprochen werden kann. Das mechanische Verhalten sollte mit der Energieelastizität anorganischer Festkörper vergleichbar sein.

Als Modellsystem für ein starres knäueförmiges Polymer eignet sich Polynorbornen (Poly(2,3-bicyclo[2.2.1]hept-2-en)). Bei der bicyklischen Monomereinheit (Abb. 1.3) handelt es sich um eine sterisch sehr anspruchsvolle Struktur, die zu äußerst hohen Torsionsbarrieren führt. Durch Nachbargruppenwechselwirkungen wird die Kettengestalt auf wenige energetisch günstige Konformationen festgelegt<sup>3</sup>. Zusätzlich kommt es zu einer Verringerung der Anzahl an flexiblen Bindungen im Kettenrückgrat, da jede zweite Bindung durch Inkorporation in den Bicyklus immobilisiert ist.

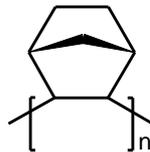


Abb. 1.3: Polynorbornen

Die Rotationsbehinderung des Polynorbornens zeigt sich in ungewöhnlichen Materialeigenschaften<sup>4</sup>. Die Kettenkonformation in Lösung ist weitgehend unabhängig von den individuellen Lösungseigenschaften des jeweiligen Lösemittels<sup>5</sup>. Dabei nimmt die Kettengestalt ungestörte Dimensionen ein. Für den kondensierten Zustand werden unterschiedliche Werte für die Glas temperatur (siehe Kapitel 6.1) angegeben, die aber überwiegend oberhalb von 300 °C liegen. Dabei zeigen differentialkalorimetrische Untersuchungen nur eine geringe Änderung der spezifischen Wärme im Bereich des Glasüberganges. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen zwei scharf ausgeprägte Halos ohne Hinweise auf Teilkristallinität<sup>6</sup>. Die große Kettensteifigkeit äußert sich auch in schlechten Filmbildungseigenschaften selbst bei hohen Molekulargewichten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluß der Architektur des Kettenrückgrates auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Polynorbornens untersucht. Neben der Kettengestalt im kondensierten Zustand wird die lokale Kettendynamik im Bereich des Glasüberganges betrachtet. Besonders im Vordergrund steht dabei der Taktizitätseinfluß auf die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Kettenkonformation und -flexibilität.

Um weitergehende Informationen über die zugrunde liegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei Polynorbornen zu erhalten, wird eine Kombination von experimentellen Untersuchungen und Computersimulationen an Modellsystemen eingesetzt.

---

Zur Untersuchung des Glasüberganges und der strukturellen Eigenschaften wurde für die Beschreibung von Polynorbornen im kondensierten Zustand ein spezielles Kraftfeld entwickelt. Dabei wurden die Torsionspotentiale und die nichtbindenden Wechselwirkungen optimiert.

Um die Nachbargruppenwechselwirkungen für unterschiedliche Verknüpfungen im Hinblick auf ihren Beitrag zur Rotationsbehinderung zu untersuchen, wurden die Energie-Hyperflächen von gekoppelten Rotationen in Oligomeren berechnet. Daraus wurden RIS-Modelle für die Beschreibung der Kettenkonformationen im ungestörten Zustand aufgebaut und mit Einzelkettensimulationen zur Untersuchung des Matrixeinflusses verglichen.

Auf Basis von Streuexperimenten und Modellen von amorphen Zellen wurden ausgewählte Eigenschaften des kondensierten Zustandes betrachtet. Zur Bestimmung der Struktur wurden radiale Verteilungsfunktionen experimentell bestimmt und mit Simulationen an Modellsystemen verglichen, um so detaillierte Informationen zur Mikrostruktur zu erhalten. Der Einfluß der hohen Torsionsbarrieren auf den Glasübergang und die lokale Kettendynamik wurde in Molekulardynamik-Simulationen an amorphen Zellen untersucht.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen dieser Arbeit und die verwendeten Methoden beschrieben. Neben der Theorie der Kettenstatistik und einem Überblick über die verschiedenen Theorien bezüglich des Glasüberganges werden die eingesetzten Simulationsmethoden erläutert und die Berechnung von radialen Verteilungsfunktionen beschrieben.

### 2.1 Kettenstatistik von Makromolekülen

Makroskopische Eigenschaften polymerer Materialien werden auf atomarer Ebene von der Kettenkonformation und der Flexibilität der einzelnen Polymerketten bestimmt. Bezogen auf eine Polymerklasse kann bei zunehmender Flexibilität in den thermodynamischen Eigenschaften die Tendenz abnehmender Glas- und Schmelztemperaturen und eine Zunahme der Löslichkeit beobachtet werden. Auch findet sich in den mechanischen Eigenschaften ein Übergang von sprödem zu duktilem Verhalten. Steifkettige Polymere weisen im Gegensatz zu flexiblen Polymeren oft eine teilkristalline oder flüssigkristalline Phase auf, während bei letzteren amorphe Strukturen dominieren. Neben grundlegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen lassen sich durch detaillierte Untersuchungen der Kettenkonformation und –flexibilität auch anwendungsrelevante Aspekte wie Materialeigenschaften und Verarbeitbarkeit polymerer Werkstoffe bereits auf atomarer Ebene abschätzen.

Ein Makromolekül kann im Vergleich zu einem kleinen, im wesentlichen starren Molekül auf Grund der hohen Anzahl innerer Freiheitsgrade sehr viele Konformationen einnehmen, von denen zahlreiche die gleiche potentielle Energie besitzen. Infolge dieses unüberschaubaren Konformationsraumes ist es unmöglich, jeden einzelnen Konformationsbeitrag zur molekularen Zustandssumme im Detail genau zu beschreiben. Um dennoch Aussagen über unterschiedliche Konformationen und damit auch die Flexibilität machen zu können, erfolgt die Beschreibung einer mittleren Kettenkonformation über die statistische Mechanik<sup>1</sup>.

Dabei wird eine vereinfachte Darstellung, losgelöst von der chemischen Struktur der zugrundeliegenden Polymerkette, gewählt. Eine Modellkette besteht aus  $n$  Bindungsvektoren  $l_i$ . Diese Bindungsvektoren sind im allgemeinen rein virtuelle, modellhafte Größen. Durch die Reduktion der realen Polymerkette auf ein Vektormodell erfolgt eine Renormierung der Kettendimensionen, so daß unterschiedliche Polymerketten über eine einheitliche Kettenstatistik beschrieben werden können. Diese Skalierung ist ein Maß für die Länge einzelner linearer Segmente der realen Kette, die durch den virtuellen Bindungsvektor ersetzt werden und ermöglicht somit Aussagen über die Kettenflexibilität.

Zur Beschreibung der mittleren Kettenkonformation dienen zwei Parameter: der mittlere Kettenendenabstand  $\langle r \rangle$  und der mittlere Gyration- bzw. Trägheitsradius  $\langle s \rangle$ , die sich jeweils aus den entsprechenden Vektorsummen bilden lassen. Da nur der jeweilige Betrag von Interesse ist, wird nur das Skalarprodukt betrachtet. Für den Kettenendenabstand gilt:

$$\langle r^2 \rangle = \left( \sum_{i=1}^n \langle l_i \rangle \right)^2 = \sum_{i=1}^n \langle l_i^2 \rangle + 2 \sum_{i < j}^n \langle l_{ij} \rangle \quad (1.)$$

Für den Gyrationradius ergibt sich entsprechend:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^n \langle s_i^2 \rangle \quad (2.)$$

wobei  $s_i$  der Vektor von Atom  $i$  zum Kettenschwerpunkt ist.

Im einfachsten Kettenmodell, der frei verbundenen Kette (freely jointed chain)<sup>7</sup>, werden die einzelnen Bindungsvektoren  $l_i$  als starr, mit gleicher Länge angenommen, während alle auftretenden Bindungswinkel und Torsionen jeden möglichen Wert mit gleicher Wahrscheinlichkeit einnehmen können. Daher werden sämtliche Wechselwirkungen der Segmente untereinander vernachlässigt. Bei unkorrelierten Bindungsvektoren gleicher Länge ergibt sich somit für  $\langle r^2 \rangle$ :

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle l_i^2 \rangle = nl^2 \quad (3.)$$

Aus dieser Betrachtung folgt eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der Kettenkonformation: das charakteristische Verhältnis  $C_{\infty}$ , welches im Grenzfall unendlich langer Ketten das Verhältnis des mittleren quadratischen Kettenendenabstands einer realen Kette  $\langle r^2 \rangle_0$  zum entsprechenden Kettenendenabstand einer frei verbundenen Modellkette darstellt:

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} \quad (4.)$$

Es dient als Maß für die Kettenflexibilität. Für eine frei verbundene Kette ist es definitionsgemäß eins, für lineare steifkettige Polymere entspricht es im Idealfall dem Polymerisationsgrad  $n$ . Typische Werte sind 6.9 für Polyethylen und 10.0 für semiflexible Polymere wie ataktisches Polystyrol<sup>8</sup>.

Die inneren Bewegungsfreiheitsgrade einer Polymerkette lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste beinhaltet Änderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel, die mit einer hohen Energieänderung verbunden sind. Die zweite Gruppe von Bewegungsmöglichkeiten wird durch die Rotationsmöglichkeit um eine Bindung gegeben. Eine Änderung solch eines Torsionswinkels erfordert wesentlich geringere Energien, so daß die Kettenkonformation im wesentlichen von den Freiheitsgraden der Bindungsrotation bestimmt wird.

Die Flexibilität einer Polymerkette kann somit durch die Leichtigkeit der Drehung um die einzelnen Bindungen definiert werden. Infolge der Abhängigkeit der Energie vom Torsionswinkel (Rotationspotential) sollten bevorzugt Winkel eingenommen werden, die einem Minimum des Rotationspotentials entsprechen. Dem Rotationspotential der einzelnen Bindungen im Kettenrückgrat kommt damit eine zentrale Rolle bei der Betrachtung der Kettenkonformation bzw. -flexibilität zu. Die Höhe der Energiebarrieren bestimmt als Aktivierungsenergie die Übergangsrate zwischen den einzelnen Torsionswinkeln, während die Breite der voneinander getrennten Minima die Fluktuationmöglichkeiten des Torsionswinkel um den Gleichgewichtswert bestimmt. Die Verteilung der Minima liefert die bevorzugten Torsionswinkel, die gemäß einer Boltzmann-Statistik besetzt sind, und steuert dadurch die jeweilige Konformation.

In realistischeren Kettenmodellen werden nun die jeweiligen Bindungswinkel und Rotationspotentiale mit einbezogen. Im Modell der rotationsisomeren Zustände (Rotational Isomeric State, RIS) nach *Flory*<sup>1</sup> werden feste Bindungswinkel und Bindungslängen angenommen, wobei allerdings nur rotationsfähige Bindungen berücksichtigt werden. Das heißt, die die Kette aufbauenden Bindungsvektoren können sich als virtuelle Bindungen über größere zusammenhängende, als starr zu betrachtende Kettensegmente erstrecken.

Der RIS-Ansatz verwendet ein thermodynamisch äquivalentes Modell für den kontinuierlichen Verlauf eines Rotationspotentials in dem einige diskrete Rotationszustände die am häufigsten auftretenden Torsionswinkel des Kontinuums im Konformationsraum ersetzen. Gemittelt über einen langen Zeitraum bzw. ein großes Ensemble sind die Torsionswinkel im Torsionspotential entsprechend ihrer relativen Energie  $E_i - E_0$  (bezogen auf das globale Minimum) über eine Boltzmann-Verteilung besetzt.

$$N_i = N_0 e^{\frac{E_i - E_0}{kT}} \quad (5.)$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $N_i/N_0$  die relative Besetzungszahl. Diese Boltzmann-Verteilung führt zu bevorzugten Torsionswinkeldomänen im Bereich der Minima im Potentialverlauf, die über einzelne diskrete Rotationszustände mit einem statistischem Gewicht entsprechend der Boltzmann-Gewichtung angenähert werden können. Die Gesamtenergie  $E_{f_i}$  einer Kette und damit auch die Wahrscheinlichkeit der damit verbundenen Konformation setzt sich im RIS-Modell additiv aus den Energiebeiträgen der einzelnen Segmente  $E_i$  zusammen:

$$E_{f_i} = \sum E_i \quad (6.)$$

Die Energie eines Rotationszustands wird nur durch Wechselwirkungen im Nahbereich bestimmt. Es werden nur das Rotationspotential und die nicht-bindenden kurzreichweitigen Wechselwirkungen durch Nachbargruppeneffekte (meist nur nächste oder übernächste

Monomereinheiten) erfaßt. Weitreichende Wechselwirkungen von Monomereinheiten, die entfernt entlang der Kette liegen, werden nicht berücksichtigt. Dabei wird der Effekt eines ausgeschlossenen Volumens vernachlässigt, so daß sich die Kette selbst durchdringen kann. Dieses Außerachtlassen des Volumenausschlußeffectes basiert auf der Annahme eines ungestörten Grenzfalls ohne äußere Kräfte, dem Theta( $\Theta$ )-Zustand. Im  $\Theta$ -Zustand erfolgt eine Kompensation aller weitreichender Wechselwirkungen, so daß der Einfluß des ausgeschlossenen Volumens aufgehoben wird. Experimentell wird dieser ideale Zustand durch ein  $\Theta$ -Lösemittel bei einer bestimmten  $\Theta$ -Temperatur realisiert. Auch im Festkörper kommt es zu einem Ausgleich der weitreichenden Wechselwirkungen.

## 2.2 Konformationsbehinderte Polymere

Die Kettenkonformation wird im wesentlichen, wie oben beschrieben, durch die jeweiligen Rotationspotentiale zwischen den Monomereinheiten bestimmt. Ein Rotationspotential wird charakterisiert durch die energetische Lage und die Verteilung der Potentialminima bzw. -maxima. Im allgemeinen treten in aliphatischen Polymeren dabei drei Minima im Torsionspotential auf (gauche<sup>+</sup>/gauche<sup>-</sup> - 60°/300°- und trans - 180°). Die wichtigsten Energieparameter hierbei sind die Energiedifferenzen zwischen den Minima  $\Delta e$  und die Energiebarrieren  $\Delta E$ , die diese Minima voneinander trennen.

Falls  $\Delta e$  kleiner als die thermische Energie  $RT$  ist, liegt ein Grenzfall vor, der von *de Gennes* als statische Flexibilität<sup>9</sup> bezeichnet wird: alle Potentialminima werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt, so daß die Kettenkonformation als statistisches Gauß-Knäuel beschrieben werden kann. Mit zunehmenden Energieunterschieden zwischen den einzelnen Minima kommt es zur bevorzugten Besetzung einzelner Minima (trans) gemäß der Boltzmann-Verteilung. Dabei wird die Anzahl der bei Raumtemperatur besetzten zugänglichen Minima verringert, so daß die Zahl der möglichen Konformere stark eingeschränkt wird. Es kommt zur Aufweitung der Kettenkonformation, die nun nicht mehr als Gauß-Knäuel beschrieben werden kann, sondern als mehr oder weniger gestreckte Kette.

Die Übergangsrates zwischen den einzelnen Minima wird durch die Barrierenhöhe  $\Delta E$  bestimmt. Wenn  $\Delta E$  im Bereich der thermischen Energie liegt, hat die Barrierenhöhe keinen Einfluß auf die Kettenkonformation, da die trans/gauche Isomerisierung auf einer Zeitskala von  $10^{-11}$  Sekunden erfolgt. Es liegt der Fall der dynamischen Flexibilität vor. Mit zunehmender Barrierenhöhe steigt die Relaxationszeit nach einem Arrhenius-Gesetz exponentiell an.

Betrachtet man Kettenmoleküle, die vom statischen Gesichtspunkt flexibel sind, jedoch sehr hohe Energiebarrieren aufweisen, also bei dynamischer Betrachtungsweise starr sind, so liegt eine Situation vor, in der die Kettenkonformation zwar als Gauß-Knäuel beschrieben werden kann, die Kettenkonformation aber auf Grund der eingeschränkten Dynamik in einer Konformation eingefroren ist. Es liegt ein Zustand vor, der nach *de Gennes* als dynamisch

unflexibel<sup>9</sup> bezeichnet wird. Dynamische Prozesse erfolgen nur noch als Torsionswinkelfluktuationen im jeweiligen Potentialminimum. Torsionsübergänge unterbleiben selbst bei höheren Temperaturen. Nach *de Gennes* wird solch ein Kettenmolekül als Einzelkettenglas<sup>9</sup> bezeichnet. Durch die statistische Kettengestalt in Verbindung mit der eingefrorenen Dynamik sollten diese Polymere ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. Im weiteren wird folgende Begriffsbildung nach *de Gennes* verwendet: ein flexibles Knäuel wird als dynamisch flexibel charakterisiert, ein starres Knäuel hingegen als dynamisch unflexibel.

Zur Realisierung dieses Konzeptes müssen die Barrierenhöhen im Rotationspotential angehoben werden. Dieses läßt sich einerseits durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten in das Kettenrückgrat in direkter Nachbarschaft zur betreffenden Torsion erzielen oder andererseits über eine aus dem Kettenrückgrat selbst resultierende starke Rotationsbehinderung. Neben der direkten Konformationsbehinderung benachbarter sterisch anspruchsvoller Monomereinheiten treten in einer Polymerkette auch noch zusätzliche Nachbargruppeneffekte zwischen übernächsten und entlang des Kettenrückgrates weiter entfernten Monomereinheiten auf, die zu einer weiteren Rotationsbehinderung führen können.

Dies soll am Beispiel der Torsionspotentiale von Ethan bzw. n-Butan, als kleinste Kettenausschnitte einer Polyethylenkette, gezeigt werden. Der Substituenteneinfluß kann am Beispiel von 1,3-Dichlorbutan als Modellsystem für Polyvinylchlorid erläutert werden. Eine intrinsische Rotationsbehinderung läßt sich in einem hypothetischen n-Butan' erzeugen. Hierbei wird die Torsionsbarriere in Kraftfeld-Rechnungen durch Variation der Kraftfeld-Terme von 2 kcal/mol auf 15 kcal/mol angehoben (Abb. 2.1):

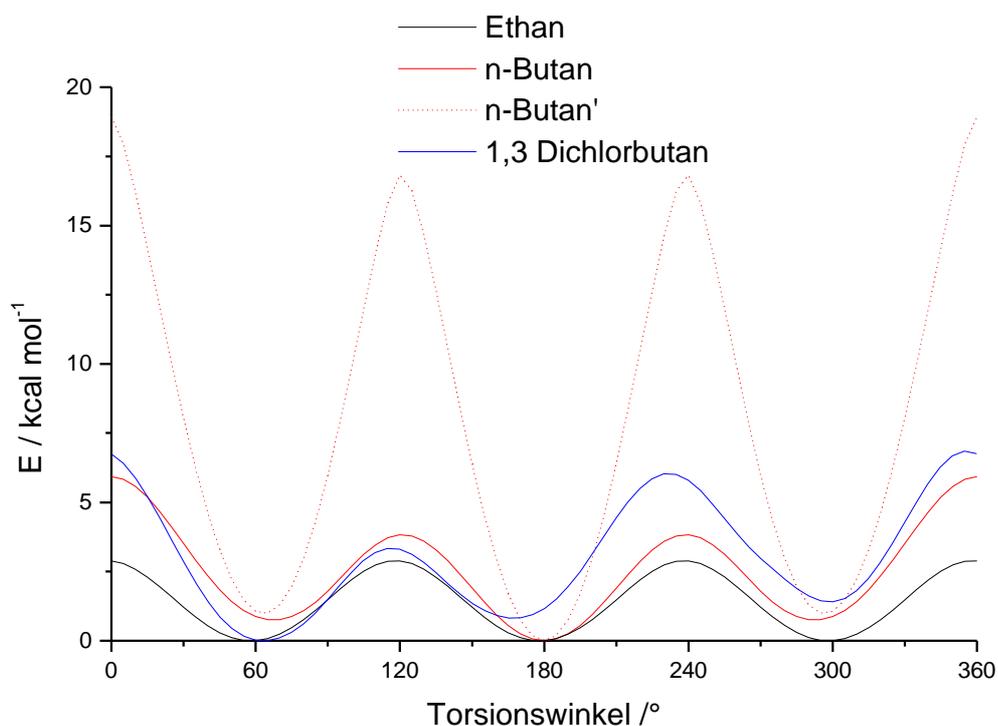


Abb. 2.1: Torsionspotentiale

Alle Potentialverläufe weisen drei breite Minima bei  $60^\circ$  bzw.  $300^\circ$  ( $\text{gauche}^+$  bzw.  $\text{gauche}^-$ ) und  $180^\circ$  (trans) auf. Während im Fall des Ethans alle Minima äquivalent sind kommt es bei den Modellverbindungen n-Butan und 1,3-Dichlorbutan zu einer Anhebung der Minima in  $\text{gauche}$ -Position (lokale Minima) bezüglich des globalen Minimums in trans-Position auf Grund von Nachbargruppeneffekten (Ethan/n-Butan) und zusätzlichen Substituenteneinflüssen (1,3-Dichlorbutan). Durch die Variation der intrinsischen Torsion beim n-Butan<sup>4</sup> werden die Torsionsbarrieren extrem angehoben, gleichzeitig wird der bei Raumtemperatur zugängliche Winkelbereich in den Potentialminima sehr eingeschränkt.

Da die Rotationsbarrieren und auch die Energiedifferenzen zwischen den Minima noch in der Größenordnung der thermischen Energie liegen, handelt es sich um im wesentlichen statisch und dynamisch flexible Systeme. Während Polyethylen gut durch eine statistische Knäuelkonformation beschrieben werden kann, weist Polyvinylchlorid davon abweichend eine expandierte Knäuelstruktur auf.

Im Fall des n-Butans<sup>4</sup> liegt ein statisch flexibles aber dynamisch starres System vor. Die einzelnen Minima sind ihrem Boltzmann-Gewicht entsprechend besetzt, wie im Fall des n-Butans, aber durch die hohen Barrieren ist die Konformation des Systems nahezu eingefroren. Es kann kaum eine Torsionssprung stattfinden.

### 2.3 Glasübergang von Makromolekülen

Im Bereich des Glasübergangs<sup>10</sup> ändern sich die makroskopischen Eigenschaften, wie die Viskosität, eines amorphen polymeren Werkstoffs beträchtlich. Obwohl diese makroskopischen Eigenschaftsänderungen experimentell intensiv untersucht wurden, ist die Natur des Glasübergangs und der damit verbundenen Relaxationsprozesse auf atomarer Ebene immer noch nicht vollständig verstanden.

Als Glasübergang wird der Prozeß des Erstarrens einer unterkühlten Flüssigkeit zum Festkörper bezeichnet. Dabei bleibt die ungeordnete Flüssigkeitsstruktur erhalten. Auf Grund des kinetischen Charakters des Glasübergangs sollte er bei genügend hoher Kühlrate und Unterdrückung der Kristallisation für alle Stoffe möglich sein. Insbesondere Polymere zeigen das Phänomen der Verglasung, da die zur Kristallisation notwendige Orientierung der in der Schmelze ineinander verhakten Ketten oft nicht realisiert werden kann. Zur Beschreibung dieses Übergangs gibt es verschiedene Ansätze.

Bei kinetischer Betrachtungsweise wird die Glasatemperatur  $T_g$  als die Temperatur definiert, bei der kooperative Segmentbewegungen größerer Domänen ( $\alpha$ -Relaxation) in der Polymermatrix einsetzen und der thermische Expansionskoeffizient vom Glaszustand zum kautschukelastischen Zustand wechselt. Unterhalb der Glasatemperatur ablaufende  $\beta$ -Relaxationen sind mit lokalen

Strukturrelaxationen verbunden wie der Rotation von Seitenketten oder Bewegungen einer geringen Anzahl von Monomereinheiten in der Kette.

Unterhalb der Glas temperatur erfolgen die für eine Flüssigkeit charakteristischen Relaxationsprozesse so verlangsamt, daß im Rahmen des experimentellen Zeitraums ein Nichtgleichgewichtszustand (Nichtergodizität) vorliegt. Damit ist die Glas temperatur abhängig von der Zeitdauer des Experiments und wird beispielsweise als die Temperatur definiert, bei der die Viskosität einen Wert von  $10^{12}$  Pa s erreicht. Als schwache Gläser zeigen Polymere abweichend von starken anorganischen Gläsern<sup>11</sup> ein Fließverhalten, dessen Viskosität  $h$  nicht mit einer einfachen thermischen Aktivierung nach dem Arrhenius-Gesetz<sup>12</sup> beschrieben werden kann:

$$h = h_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7.)$$

Statt dessen erfolgt eine Beschreibung über das empirische Vogel-Fulcher-Gesetz<sup>13,14</sup> (VF) mit der Vogel-Fulcher Temperatur  $T_{VF}$ :

$$h = h_0 \exp\left(\frac{E_a}{T - T_{VF}}\right) \quad (8.)$$

Der oben erwähnte  $\alpha$ -Relaxationsprozeß kooperativer Segmentbewegungen wird im Gegensatz zum exponentiellen Zeitverhalten ergodischer Vorgänge:

$$R_f(t) = R_{0f} \exp\left(\frac{-t}{t}\right) \quad (9.)$$

mit einer Zeitkonstanten  $t$  von einer Relaxationszeitverteilung charakterisiert, die einem doppelt exponentiellen Zeitgesetz nach Kohlrausch, Williams & Watts<sup>15,16</sup> (KWW) unterliegt:

$$R_f(t) = R_{0f}(t) \exp\left(\frac{-t}{t}\right)^b \quad (10.)$$

wobei der Exponent  $b$  die unterschiedlichen Zeitkonstanten auf Grund von Unterschieden in der lokalen Umgebung berücksichtigt. Die jeweilige Zeitkonstante ist dabei eine Funktion der Temperatur. Nach dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ergibt sich mit der empirischen Williams-Landel-Ferry-Gleichung<sup>17</sup> (WLF), die auch über die VF-Gleichung erhalten werden kann, folgender Zusammenhang für den Verschiebungsfaktor  $a_T$  bezogen auf eine Referenztemperatur  $T_0$

$$\log a_T = \log \frac{h}{h_0} = \log \frac{t}{t_0} = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (11.)$$

Bei Wahl von  $T_g$  als Referenztemperatur sind die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  für viele Polymere im Temperaturbereich von  $T_g$  bis  $T_g + 100$  K allgemeine Konstanten.

Unter den kinetischen Modellen ist die Theorie des freien Volumens<sup>18, 19</sup> das am weitesten akzeptierte. Dabei wird jeder Kette bzw. jedem Kettensegment ein mittleres freies Volumen  $\bar{V}$  zugeordnet, welches sich aus dem eigentlichen Raumbedarf  $V_0$  und einem mittleren freien Volumen  $\bar{V}_f$  zusammensetzt, so daß gilt:

$$\bar{V}(T) = V_0(T) + \bar{V}_f(T) \quad (12.)$$

Das besetzte Volumen ändert sich linear mit der Amplitude der thermischen Schwingungen über den gesamten Temperaturbereich. Mit abnehmender Temperatur nimmt das freie Volumen als Maß für den Raum, der für kooperative Bewegungen zur Verfügung steht, ebenfalls ab und erreicht bei der Glasstemperatur einen kritischen Wert, ab dem es weitgehend konstant bleibt, da die Ketten nun immobilisiert sind.

Die thermodynamische Theorie nach Gibbs und DiMarzio<sup>20</sup> betrachtet den Glasübergang als Phasenübergang zweiter Ordnung, der als echter Gleichgewichtsprozeß angesehen wird. Da die gemessene Glasstemperatur in vielen Experimenten bei länger werdender Meßdauer weiter abnimmt, wird eine neue Glasstemperatur  $T_2$  definiert, bei der die Konfigurationsentropie des Systems Null ist. Diese Temperatur kann als die eigentliche Grenztemperatur von  $T_g$  betrachtet werden, die diese in einem hypothetischen Experiment nach unendlicher Zeit annehmen würde. In Gitterrechnungen wird die Konfigurationsentropie über die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten von Polymersegmenten auf den vorgegebenen Gitterplätzen berechnet. Nähert sich die Temperatur  $T_2$  an, so nehmen die zur Verfügung stehenden Konfigurationsmöglichkeiten der Polymerkette ab, bis es bei  $T_2$ , nur noch genau einen Freiheitsgrad gibt. Die Temperatur  $T_2$  ist natürlich keine experimentell zugängliche Größe mehr, liegt aber nach Berechnungen ungefähr 50 K unterhalb des experimentellen Wertes von  $T_g$ .

Die molekularkinetische Adam-Gibbs-Theorie<sup>21</sup> versucht sowohl den kinetischen als auch den thermodynamischen Ansatz zu vereinigen. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des Relaxationprozesses mit der Temperaturabhängigkeit einer Domäne, die groß genug ist, um kooperative Segmentumlagerungen unabhängig von den Nachbardomänen zu ermöglichen, in Beziehung gesetzt. Diese kooperative Umlagerung ist groß genug, um einen Übergang in eine neue Konformation zu erlauben. So entspricht die Domänengröße per Definition bei  $T_2$  der gesamten Probengröße, da das System bei dieser Temperatur mit einer Konfigurationsentropie von Null nur noch eine Konformation einnehmen kann. Der Ausdruck für die kooperative Übergangswahrscheinlichkeit wird über die WLF-Gleichung beschrieben, wobei auch die Temperatur  $T_2$  der Gibbs-DiMarzio-Theorie als Parameter mit einbezogen wird. Auch aus dieser Theorie folgt  $(T_g - T_2) \approx 50$  K.

Alle Theorien weisen auf die grundlegende Bedeutung von  $T_2$  als Übergangstemperatur zweiter Ordnung hin und zeigen, daß der experimentelle Wert von  $T_g$  stark von der Zeitdauer des Experimentes beeinflußt wird. Obwohl alle Theorien zum Verständnis der Glasrelaxation beitragen, ermöglichen sie dennoch keine geschlossenen Vorhersage der Glastemperatur in Abhängigkeit von den mikroskopischen Eigenschaften der jeweiligen Polymere. Diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind aber von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe. Detailliertere Informationen auf atomistischer Basis können jedoch durch numerische Simulationsmethoden erhalten werden.

## 2.4 Simulationsmethoden

Zur theoretischen Beschreibung mikroskopischer Größen ist auf Grund der endlichen Rechenkapazitäten ein gewisses Maß an Näherungen erforderlich. Die Berechnung molekularer Systeme mit quantenmechanischen Methoden ist nur für Dreiteilchen-Systeme exakt möglich<sup>22</sup>. Zur Beschreibung ausgedehnterer molekularer Systeme ist die Verwendung geeigneter Näherungsverfahren notwendig. Alle Simulationsmethoden basieren auf der Born-Oppenheimer Näherung<sup>23</sup>, die die Korrelation der Atomkernbewegungen und der Elektronenbewegungen aufhebt. Für die Beschreibung makromolekularer Systeme ist eine weitere Vereinfachung nötig. Anstelle der detaillierten quantenmechanischen Darstellung einzelner Elektronen tritt die Betrachtung ganzer Atome mittels der Gesetze der klassischen Mechanik<sup>24</sup>.

### 2.4.1 Atomistische Methoden - ab initio Rechnungen

In der Quantenmechanik<sup>25,26</sup> erfolgt die Beschreibung des Zustandes eines Teilchens anhand der Schrödinger-Gleichung. Der Zustand eines Systems wird durch eine Wellenfunktion  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ , die eine Funktion der Ortskoordinaten  $q_i$  aller  $N$  Teilchen darstellt, beschrieben. Hängt die Energie nicht explizit von der Zeit ab, werden also stationäre Zustände betrachtet, so wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung stationärer Zustände erhalten. Durch Anwendung des Hamilton-Operators  $H$  eines  $N$ -Elektronensystems auf die Wellenfunktion  $\Psi$  ergibt sich die Gesamtenergie des betrachteten Zustandes als Energieeigenwert  $E$  der Schrödinger-Gleichung:

$$H\Psi = E\Psi \quad (13.)$$

Die Schrödinger-Gleichung ist nur für einfachste Systeme exakt lösbar. Um eine quantenmechanische Behandlung von Vielteilchensystemen zu ermöglichen, müssen Näherungsverfahren eingesetzt werden.

Als grundlegender Ansatz gilt die Born-Oppenheimer-Näherung, die eine Separierung der Kernbewegungen von den Elektronenbewegungen auf Grund ihres großen Massenunterschiedes ermöglicht. Damit kann der Hamilton-Operator in einen Elektronenanteil  $H_e$  und einen Kernanteil  $H_k$  zerlegt werden:

$$H = H_e + H_k \quad (14.)$$

Durch den elektronischen Hamiltonoperator wird die Elektronenbewegung bei konstanten Kernkoordinaten beschrieben, so daß sich aus der entsprechenden Eigenwertgleichung:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (15.)$$

die Wellenfunktionen  $\Psi_e$  als Funktion der Elektronenkoordinaten mit den Kernabständen als Parameter ergeben. Die einfachste Wellenfunktion eines N-Elektronensystems kann über einen Produktansatz aus  $N$  Ein-Elektronen-Spinorbitalen  $f(r_i)$  dargestellt werden, die von den Kernkoordinaten abhängig sind.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = f(r_1) f(r_2) \dots f(r_N) \quad (16.)$$

Durch die Näherung von Fock wird der exakte Hamilton-Operator  $H$  durch den effektiven Hartree-Fock-Operator  $H_{HF}$  ersetzt, der die komplexe N-Elektronen-Problematik auf  $N$  Ein-Elektronen-Probleme reduziert, die über den Ein-Elektronen-Fock-Operator  $F$  beschrieben werden:

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (17.)$$

Für die Hartree-Fock'schen Orbitalenergien  $\epsilon_i$  gilt nun eine vereinfachte Ein-Elektronen-Schrödinger Gleichung :

$$F(1)f_i(1) = \epsilon_i f_i(1) \quad (18.)$$

Um eine analytische Lösung des Hartree-Fock-Ansatzes (HF) zu ermöglichen, werden die Orbitalfunktionen durch einen Satz von analytischen Basisfunktionen  $\chi_s$  ersetzt (LCAO):

$$f_i = \sum_{s=1}^k c_{si} \chi_s \quad (19.)$$

Über das Variationsprinzip erfolgt nun im self-consistent-field-Verfahren<sup>27</sup> eine Bestimmung der Koeffizienten  $c_{si}$ . Jede nicht exakte Wellenfunktion liefert für den Erwartungswert der Energie des Moleküls im Grundzustand eine höhere Energie als bei der Verwendung der exakten Wellenfunktion erhalten wird. Für einen gegebenen Basissatz ergibt sich die jeweils beste Wellenfunktion durch Minimierung des Erwartungswertes der Energie über eine Variation der Entwicklungskoeffizienten.

Aus den Entwicklungskoeffizienten doppelt besetzter Orbitale wird eine Dichtematrix  $P_{1s}$  gebildet, die es erlaubt, die Elektronendichte  $\mathbf{r}(r)$  zu bestimmen.

$$\mathbf{r}(r) = \sum_m^N \sum_n^N P_{mn} \mathbf{f}_m(r) \mathbf{f}_n(r) \quad \text{mit} \quad P_{1s} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{1i} c_{si} \quad (20.)$$

Über die Elektronendichte ist ein elektrostatisches Potential gegeben, das es ermöglicht, den einzelnen Atomen atomare Ladungen zuzuordnen. Dies erfolgt in RESP-Rechnungen, in denen den einzelnen Atomen so Punktladungen angepaßt werden, daß das resultierende elektrostatische Potential mit dem quantenmechanischen Potential übereinstimmt (siehe Kapitel 3.2).

Zur Durchführung der ab initio Rechnungen wurde für diese Arbeit das Programm Gaussian 94<sup>28</sup> verwendet.

### 2.4.2 Kraftfeldmethoden

Ein allgemeines Kraftfeld beschreibt die potentielle Energie  $V$  eines Vielteilchensystems durch Kombination klassischer Ausdrücke von Paarwechselwirkungsenergien :

$$V = V_b + V_{nb} \tag{21.}$$

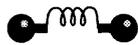
Dabei werden die bindenden Wechselwirkungen  $V_b$  in  $V_{Bindung}$  für die Deformation von Bindungslängen (1,2-Wechselwirkung),  $V_{Winkel}$  für die Deformation von Bindungswinkeln (1,3-Wechselwirkung) und  $V_{Torsion}$  für die Beschreibung des Torsionspotentials (1,4-Wechselwirkung) aufgeteilt. Die nichtbindenden Wechselwirkungen  $V_{nb}$  werden durch die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen  $V_{Coulomb}$  und die kurzreichweitigen Van-der-Waals-Wechselwirkungen  $V_{VdW}$  beschrieben.

$$V_b = V_{Bindung} + V_{Winkel} + V_{Torsion} \tag{22.}$$

$$V_{nb} = V_{VdW} + V_{Coulomb}$$

#### 2.4.2.1 Kraftfeldterme

Die Energierterme (Abb. 2.2) werden im einzelnen für das DREIDING 2.2.1-Kraftfeld<sup>29</sup>, welches gut zur Beschreibung großer organischer Systeme geeignet ist, erläutert:



$$V_{Bindung} = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$$

Bindungsterm



$$V_{Winkel} = \frac{1}{2} C [\cos(\Theta) - \cos(\Theta_0)]^2$$

Bindungswinkelterm



$$V_{Torsion} = \sum_i \frac{1}{2} V_i \{1 - \cos[i(\mathbf{f} - \mathbf{f}_{0i})]\}$$

Torsionsterm



$$V_{VdW (Exp-6)} = D_0 \left[ \left( \frac{6}{z-6} \right) e^{z(1-r)} - \left( \frac{z}{z-6} \right) r^{-6} \right]$$

$$V_{VdW (12-6)} = D_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$V_{Coulomb} = 322.0637 \frac{QQ'}{er}$$

nichtbindende Wechselwirkungen

Abb. 2.2: Kraftfeldterme

- **Bindungsterm**

Der Wechselwirkungsterm  $V_{\text{Bindung}}$  beschreibt die Bindungsdehnung entlang einer kovalenten Bindung durch ein einfaches harmonisches Potential, das von der Kraftkonstanten  $k$  und der Bindungslänge  $r_0$  im Gleichgewichtszustand abhängt.

- **Bindungswinkelterm**

Das Potential  $V_{\text{Winkel}}$  beschreibt über eine Kraftkonstante  $C$  und die Auslenkung des Bindungswinkels aus dem Gleichgewichtszustand  $\Theta_0$  eine Drei-Körper-Wechselwirkung, die zu einer Bindungswinkeldeformation führt.

- **Torsionsterm**

Vier-Körper-Wechselwirkungen  $V_{\text{Torsion}}$ , die den Diederwinkel  $\boldsymbol{f}$  verändern, werden durch ein Torsionspotential beschrieben, das durch eine Fourier-Expansion angesetzt wird. Die Periodizität  $n$  der Torsion berücksichtigt das Auftreten multipler Minima im Rotationspotential der  $n$ -zähligen Drehung mit  $\boldsymbol{f}_0$  als Phasenfaktor und  $\frac{1}{2}V_i$  als Barrierenhöhe. Durch Vorgabe der verwendeten Software wird dabei einer cis-Anordnung ein Torsionswinkel von  $0^\circ$  zugeordnet.

- **Van-der-Waals-Wechselwirkungen**

Diese kurzreichweitigen, nichtbindenden Paar-Wechselwirkungen werden im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Systeme durch ein Exponential-6-Potential  $V_{\text{vdW}(Exp-6)}$  mit  $D_0$  als Energie des Potentialminimums,  $\boldsymbol{r} = r/r_0$  als skaliertem Abstand und als  $\zeta$  Skalierungsparameter beschrieben. (siehe Kapitel 3.1). Alternativ kann auch das Lennard-Jones (12-6) Potential  $V_{\text{vdW}(12-6)}$  verwendet werden.

- **Coulomb-Wechselwirkungen**

Nichtbindende langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen werden durch das Coulomb-Potential  $V_{\text{Coulomb}}$  zwischen zwei Atomen mit den Ladungen  $Q$  und  $Q'$  im Abstand  $r$  berücksichtigt (mit  $\epsilon$  als Dielektrizitätskonstante).

Die Qualität der Ergebnisse von Simulationen hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Parametrisierung des verwendeten Kraftfeldes für die jeweilige Materialklasse ab. Die Parametrisierung erfolgt sowohl an experimentellen Daten als auch an aus ab initio Rechnungen erhaltenen Werten<sup>30</sup>.

### 2.4.2.2 Reichweite der nichtbindenden Wechselwirkungen

Um den Rechenaufwand zu verringern, werden die nichtbindenden Wechselwirkungen nur bis zu einem Cut-off Abstand  $r_c$  explizit berechnet. Zur Vermeidung von Diskontinuitäten im Verlauf der Energie bzw. der resultierenden Kräfte wird statt eines direkten Cut-offs für den Potentialverlauf eine Switching-Funktion (siehe Abb. 2.3) verwendet, die für ein allmähliches Abklingen des Potentials sorgt<sup>31</sup>.

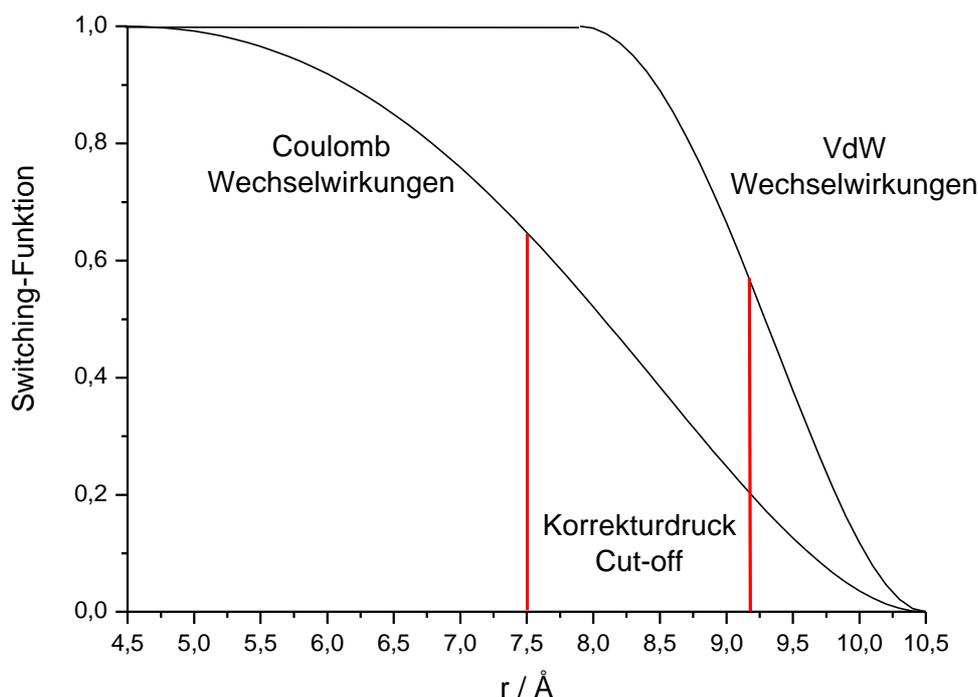


Abb. 2.3: Switching-Funktion für nichtbindende Wechselwirkungen

Als analytische Form wurde eine kubische Spline-Funktion mit  $r_{on}$  und  $r_{off}$  als untere bzw. obere Grenze gewählt:

$$S(r) = \begin{cases} 1.0 & r^2 < r_{on}^2 \\ \frac{(r_{off} - r)^2 (r_{off} + 2r^2 - 3r_{on}^2)}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} & r_{on}^2 < r^2 < r_{off}^2 \\ 0.0 & r^2 > r_{off}^2 \end{cases} \quad (23.)$$

Optimale Werte der Spline-Funktion sind für ungeladene Systeme  $r_{on} = 7.8 \text{ \AA}$  und  $r_{off} = 10.5 \text{ \AA}$ , für geladene Systeme  $r_{on} = 4.5 \text{ \AA}$  und  $r_{off} = 10.5 \text{ \AA}$ <sup>32</sup>.

Die Verwendung eines Cut-offs macht für die Van-der-Waals-Wechselwirkungen die Einführung eines Korrekturdrucks  $P_{Kor}$  notwendig, der den Verlust langreichweitiger Wechselwirkungen ausgleicht<sup>33</sup>:

$$P_{Kor} = \frac{1}{6} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j 4\mathbf{p} \int_{r_c}^{\infty} r^3 g_{ij}(r) \frac{dV_{ij}}{dr} dr \quad (24.)$$

Dabei ist  $V_{ij}$  das Van-der-Waals Potential,  $g_{ij}$  die Paarverteilungsfunktion und  $\mathbf{r}_{ij}$  die Teilchenzahldichte. Zur Vereinfachung wird für Werte von  $r > r_c$  angenommen, daß  $g(r) = 1$  ist.

### 2.4.2.3 Energieminimierung und Annealing

Das Ziel einer Kraftfeldrechnung ist die Berechnung der jeweiligen Energie, die mit einer bestimmten Konformation eines Moleküls verbunden ist. Dabei ist zu beachten, daß Kraftfeldrechnungen keine absoluten Energiewerte liefern, sondern daß nur relative Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformationen zugänglich sind.

In einem Molekül ist die Energie eine Funktion der  $n$  vorhandenen Freiheitsgrade. Diese spannen eine  $n$ -dimensionale Energie-Hyperfläche auf, die durch Kraftfeldrechnungen zugänglich ist. Die konformationsabhängige Energiebestimmung wird verwendet, um energetisch bevorzugte Konformationen eines Moleküls zu finden. Dies ist mathematisch gleichbedeutend mit dem Auffinden lokaler Minima auf der Energie-Hyperfläche durch geeignete Suchalgorithmen. Die Energieminimierung wird durch Differentiation des Ausdrucks der potentiellen Energie nach den Freiheitsgraden des Systems durchgeführt<sup>34, 35</sup>.

Das Vorhandensein vieler lokaler Minima, die oft nur wenig vom globalen Minimum entfernt liegen, führt u.U. zu Problemen. Das absolute Minimum kann nur durch Zufall erreicht werden, da die Geometrieoptimierung einer Startkonformation nur zum jeweilig nächsten Energieminimum führt. Da allerdings die Moleküleigenschaften bei 0 K nur von geringem Interesse sind, ist es meist nicht notwendig, das absolute Minimum zu bestimmen.

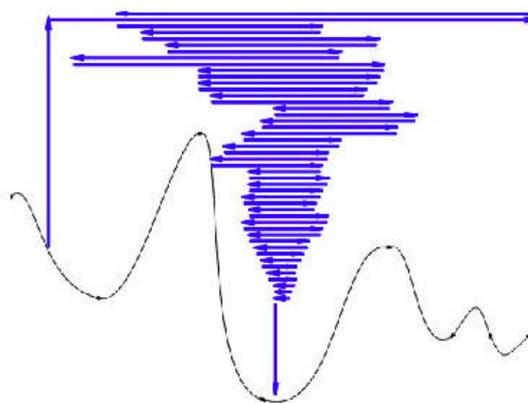


Abb. 2.4: Annealing über Molekulardynamik-Simulationen

Zur Durchmusterung eines größeren Konformationsraumes werden oft sehr hohe, physikalisch unrealistische Temperaturen verwendet, die zu hohen kinetischen Energie führen. So wird es dem System ermöglicht, auch hohe Potentialbarrieren zu überwinden .

Ein System eingefangen in einem Bereich niedriger Potentialenergie umgeben von hohen Energiebarrieren kann so durch wiederholtes Aufheizen und Abkühlen (Annealing<sup>36</sup>) in eine energetisch niedriger liegende Konformation gelangen, die sonst nicht zugänglich ist (siehe Abb. 2.4).

#### 2.4.2.4 Molekulardynamik-Simulationen

Bei Molekulardynamik-Simulationen (MD) löst man gleichzeitig die Newtonsche Bewegungsgleichung (mit der auf ein Atom der Masse  $m$  zur Zeit  $t$  wirkenden Kraft  $F$ ) eines molekularen Systems für jedes einzelne Atom über die Bestimmung des Gradienten seiner Wechselwirkungsenergie  $\frac{-dV}{dr(t)}$  mit allen anderen Atomen.

$$F(t) = \frac{-dV}{dr(t)} \quad (25.)$$

Die Integration der Bewegungsgleichung erfolgt dabei über diskrete Zeitschritte  $\Delta t$  durch die Methode der finiten Differenzen (leap-frog Algorithmus<sup>37</sup> Gl. 26. – Gl. 28.), die die Geschwindigkeit  $v$ , den Ort  $r$  und die Beschleunigung  $a$  in konstanten Zeitintervallen berechnet. Dabei werden die Trajektorien aller im System vorhandenen Atome erhalten.

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + a(t)\Delta t \quad (26.)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (27.)$$

$$a(t + \Delta t) = \frac{F\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)}{m} \quad (28.)$$

Aus diesen Trajektorien können dynamische Eigenschaften oder Nichtgleichgewichtseigenschaften berechnet werden. Statische Eigenschaften werden durch Mittelung über die gesamte Trajektorie bestimmt<sup>38</sup>.

Um neben dem mikrokanonischen Ensemble (NVE - konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen und konstante Energie) ein kanonisches Ensemble (NVT – konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen und konstante Temperatur) zu simulieren, ist ein zusätzlicher fiktiver Freiheitsgrad für die Wechselwirkung mit einem Wärmebad zur Kontrolle der Temperatur notwendig<sup>39, 40</sup>. Für den Hamiltonian  $H'$  des erweiterten Systems gilt:

$$H' = \sum \frac{p^2}{2m} + V(q) + \frac{Q}{2} \mathbf{z}^2 + gkT \ln S \quad (29.)$$

( $p$ : Impuls des Teilchens der Masse  $m$ ,  $V(q)$ : potentielle Energie,  $S$ : fiktive Koordinate mit dem Impuls  $\mathbf{z}$  und der Masse  $Q$  als Kopplungsparameter,  $g$ : Anzahl der Freiheitsgrade und  $kT$ : thermodynamische Temperatur)

Für ein NPT-Ensemble (konstante Teilchenzahl, konstanter Druck und konstante Temperatur) erfolgt die Kontrolle des Druckes analog der Temperaturkontrolle über einen zusätzlichen Term für die Freiheitsgrade der Zelle<sup>41</sup>.

#### 2.4.2.5 Vakuumrandbedingungen

In einem schlechten Lösemittel kollabieren flexible Polymerketten zu einem Knäuel. Um das Kollabieren zu untersuchen, werden isolierte Einzelketten im Vakuum<sup>42</sup> simuliert. Durch das Fehlen von Wechselwirkungen mit einem umgebenden System treten unter Vakuumrandbedingung in einem ungeladenem System nur weitreichende attraktive Wechselwirkungen auf. Des weiteren hat eine Vakuumrandbedingung den Vorteil, ein Lösemittel mit sehr geringer Viskosität zu repräsentieren, so daß im Rahmen der begrenzten Simulationsdauer größere Segmentbewegungen ablaufen können. Außerdem wird durch das Fehlen einer wechselwirkenden Matrix der Rechenaufwand verringert, was wiederum die Simulation größerer Zeitabschnitte ermöglicht.

#### 2.4.2.6 Periodische Randbedingungen

Um das makroskopische Verhalten von Polymeren im kondensierten Zustand zu simulieren, müssen periodische Randbedingungen<sup>43,44</sup> eingeführt werden, um Oberflächeneffekte zu beseitigen und um eine im Idealfall unendliche Teilchenzahl zu erzeugen. Dabei wird eine zu modellierende Zelle in allen Raumrichtungen so von ihrem eigenem Abbild umgeben, daß Teilchen, die auf einer Seite aus der Zelle austreten auf der anderen Seite wieder in die Zelle eintreten. Um die Struktur eines amorphen Polymersystems ohne Fernordnung zu simulieren, erfolgt die Simulation mit amorphen Zellen, d.h. mit periodischen Strukturen amorpher Inhalts. Dabei wächst eine Polymerkette unter Beachtung periodischer Randbedingungen in eine vorgegebene Zelle hinein. Für das Kettenwachstum können entweder zufällige Kettenkonformationen oder ein RIS-Modell vorgegeben werden.

Die Kraftfeld-Rechnungen erfolgten mit dem Cerius<sup>2</sup>-Programmpaket in den Versionen 2.0 und 3.5<sup>45</sup> auf RS/6000 Workstations. Als Kraftfeld wurde das DREIDING 2.2.1-Kraftfeld in einer modifizierten Form verwendet.

## 2.5 Experimentelle Untersuchungsmethoden

### 2.5.1 Radiale Verteilungsfunktionen

Zur Untersuchung makroskopischer Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene ist eine genaue Beschreibung und Kenntnis der Mikrostruktur unerlässlich. Die Atomanordnung amorpher Strukturen wird durch die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ <sup>46</sup> beschrieben:

$$g(r) = \frac{\mathbf{r}(r)}{\mathbf{r}_0} \quad (30.)$$

Dabei ist  $\mathbf{r}_0$  die durchschnittliche Atomdichte des amorphen Materials und  $\mathbf{r}(r)$  gibt die durchschnittliche Dichte von Atomen in einer Kugelschale mit dem Radius  $r$  und der Dicke  $dr$  um ein beliebiges Atom an.

Die Funktion ist null für Abstände von  $r$  kleiner als der Hartschalen-Durchmesser der Atome und moduliert um den Wert eins für große Werte von  $r$ . Peaks bzw. breite Maxima in der Verteilungsfunktion zeigen häufig auftretende Abstände wie kovalente Bindungsabstände nächster Nachbaratome oder auch entferntere Koordinationssphären auf. Die reduzierte radiale Verteilungsfunktion<sup>47</sup>  $G(r)$  ist gegeben durch:

$$G(r) = 4\pi r \mathbf{r}_0 [g(r) - 1] = 4\pi r [\mathbf{r}(r) - \mathbf{r}_0] \quad (31.)$$

Dabei ist die reduzierte Paarverteilungsfunktion  $G(r)$  über eine Sinus-Fouriertransformation mit der  $s$ -gewichteten reduzierten Interferenzfunktion  $i(s)$ , die den strukturabhängigen Anteil der experimentellen Röntgen-Streudaten repräsentiert, invers verbunden<sup>48</sup>:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s i(s) \sin(sr) ds \quad (32.)$$

Für den geräteunabhängigen Streuvektor  $s$  gilt:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (33.)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und  $2\Theta$  der Streuwinkel.

Das Ziel bei der Untersuchung amorpher Strukturen ist es nun, über eine Fouriertransformation die reduzierte radiale Verteilungsfunktion aus der reduzierten Streufunktion  $i(s)$  zu erhalten. Diese kann wiederum ihrerseits aus den experimentell zugänglichen Streuintensitäten erhalten werden, wobei die im folgenden beschriebenen Korrekturen der experimentellen Daten vorzunehmen sind.

### 2.5.1.1 Untergrundkorrektur

Die totale Streuintensität  $I_{Exp}(2\Theta)$ , die in einem Streuexperiment als Funktion des Streuwinkels  $2\Theta$  gemessen wird, setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$I_{Exp}(2\Theta) = I_{Exp'} + I_{Luft} + I_{Hintergrund} = I_{Exp'} + I_{Untergrund} \quad (34.)$$

$I_{Exp'}$  ist die Streuintensität der untersuchten Spezies,  $I_{Luft}$  ist die Streuintensität, die durch die Gasmoleküle gestreut wird, die sich im Streuvolumen um die Probe befinden und  $I_{Hintergrund}$  ist die Intensität der Hintergrundstrahlung, die bei ausgeblendeter Primärstrahlintensität gemessen wird. Die letzten beiden Beiträge werden in der probenunabhängigen Untergrund-Streuintensität  $I_{Untergrund}$  zusammengefaßt. Während die Hintergrundstrahlung nur einen sehr geringen, winkelunabhängigen Beitrag liefert, muß für die winkelabhängige Luftstreuung eine Korrektur eingeführt werden, die schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt ist:

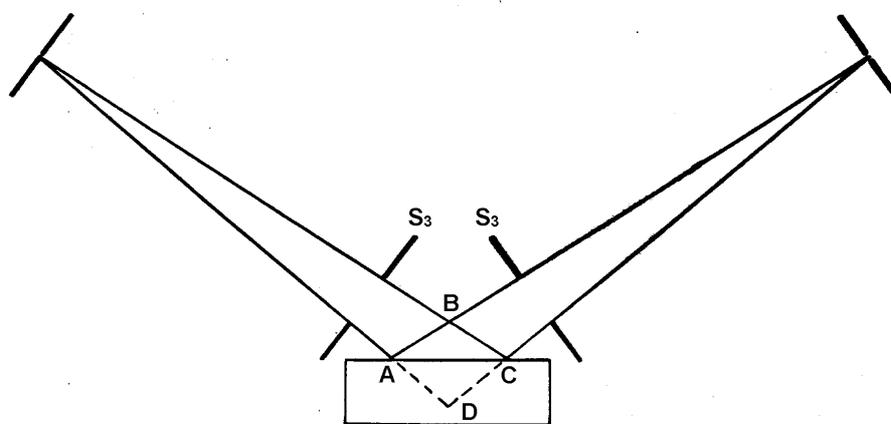


Abb. 2.5: Untergrundkorrektur

Der Primärstrahl wird durch den Divergenzspalt  $S_3$  derart begrenzt, daß nur ein Teil der Probenoberfläche erfaßt wird. Der Divergenzspalt  $S_4$  wird so in den Strahlengang der Streustrahlung platziert, daß der Eintrittsspalt nur den Teil der Probe erfaßt, der von der Primärstrahlung getroffen wird. In dieser Anordnung ist die Luftstreuung  $I_{Luft}$  nur auf das Volumen ABC zurückzuführen. Bei entfernter Probe wird hingegen die Luftstreuung  $I_{Leer}$  des Volumens ABCD gemessen. Dieses Volumen entspricht ungefähr dem Zweifachen des Volumens ABC. Somit gilt:

$$I_{Leer} = 2I_{Luft} + I_{Hintergrund} \quad (35.)$$

Damit ist die gesamte Intensität der Untergrundstrahlung<sup>49</sup> gegeben durch:

$$I_{Untergrund} = I_{Luft} + I_{Hintergrund} = \frac{1}{2}(I_{Leer} + I_{Hintergrund}) \quad (36.)$$

Somit gilt für die korrigierte Streuintensität  $I_{Exp'}$ :

$$I_{Exp'} = I_{Exp} - I_{Untergrund} \quad (37.)$$

### 2.5.1.2 Polarisationsfaktor

Unpolarisierte Röntgenstrahlung erfährt durch den Streuprozess eine winkelabhängige Polarisation der Streustrahlung. Zur Berücksichtigung dieses Polarisierungseffektes wird ein Polarisationsfaktor  $P$  eingeführt, der den Intensitätsverlauf um diesen Beitrag korrigiert. Für Röntgenstreuung in Bragg-Brentano Reflexionssymmetrie ohne Kristallmonochromator gilt folgender Polarisationsfaktor<sup>50</sup>:

$$P = \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \quad (38.)$$

Dadurch ergibt sich die untergrund- und polarisationskorrigierte Streuintensität als:

$$I_{Exp'} = [I_{Exp} - I_{Untergrund}] / P \quad (39.)$$

### 2.5.1.3 Absorptionskorrektur

Röntgenstrahlung erfährt im Streuprozess eine Absorption der einfallenden und der gestreuten Strahlung in der Probe. Die geringen Absorptionskoeffizienten polymerer Materialien führen im Vergleich zu anorganischen Gläsern zu einer beträchtlich erhöhten Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe, so daß es zu einer nicht vernachlässigbaren Volumenstreuung kommt, die eine winkelabhängige Absorptionskorrektur nötig macht, da das ausgeleuchtete Volumen eine Funktion des Streuwinkels ist. Im allgemeinen Fall gilt für die Volumenstreuung in einem Material mit dem lineare Massenschwächungskoeffizienten  $m$

$$I = I_0 \int e^{-m} dV = I_0 A \quad (40.)$$

$I_0$  ist die Primärstrahlintensität pro Einheitsvolumen,  $I$  die durch den Absorptionsprozess verringerte Streuintensität und  $s$  die Weglänge der Strahlung in der Probe. Die Integration über das Streuvolumen wird im Absorptionsfaktor  $A$  zusammengefaßt. In dem Sonderfall, daß die Detektionsanordnung die ausgeleuchtete Fläche auf der Probenoberfläche genau abdeckt (siehe Abb. 2.6), vereinfacht sich der Ausdruck für  $A$ <sup>51</sup> (unter der Voraussetzung, daß für die Probendicke  $t$  gilt:  $t \geq \sec(\Theta)$ ) zu:

$$A = K \left\{ 1 - \frac{1}{a} [1 - \exp(-a)] \right\} \quad a = 2mB \csc(2\Theta) \quad (41.)$$

$K$  ist eine Proportionalitätskonstante und  $B$  die Profilbreite der Primärstrahlung.

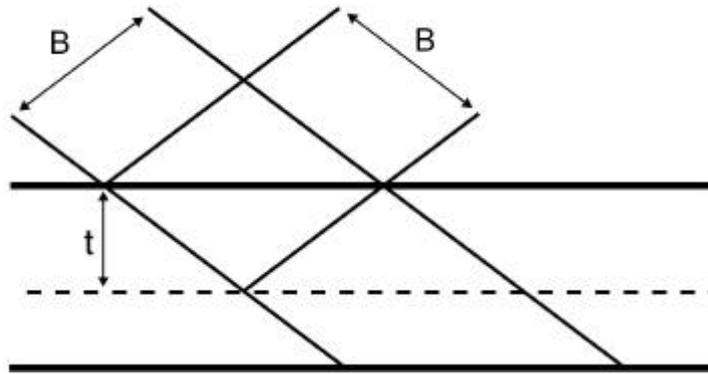


Abb. 2.6: Absorptionskorrektur

Der lineare Massenschwächungskoeffizient  $\mathbf{m}$  der Probe wird über Multiplikation des Massenschwächungskoeffizienten  $\mathbf{m}_m$  mit der Probendichte  $\mathbf{r}$  erhalten. Somit kann der jeweilige Aggregatzustand der Probe berücksichtigt werden.

$$\mathbf{m} = \mathbf{r}\mathbf{m}_m \quad (42.)$$

Der Massenschwächungskoeffizient der Probe ist die über den Massenanteil  $x_i$  gewichtete Summe der konstituierenden elementspezifischen Massenschwächungskoeffizienten  $\mathbf{m}_{mi}$ <sup>50</sup>:

$$\mathbf{m}_m = \sum_i x_i \mathbf{m}_{mi} \quad (43.)$$

#### 2.5.1.4 Mehrfachstreuung und inkohärente Streuung

Auf Grund der oben erwähnten Volumenstreuung enthält die gestreute Intensität einen mehrfach gestreuten Anteil, während die Streutheorie zur Berechnung des Fourierintegrals nur Einfachstreuung voraussetzt. Um diesen winkelabhängigen Anteil zu entfernen, muß der Anteil an Mehrfachstreuung bestimmt werden. Da die Wahrscheinlichkeit der Mehrfachstreuung mit der Ordnung der Mehrfachstreuung stark abnimmt, reicht es in der Regel aus, nur die Zweifachstreuung zu berücksichtigen. Für die Bestimmung des Verhältnisses von Zweifach- zu Einfachstreuung,  $B=I_2/I_1$ , wurden die von *Warren & Mozzi*<sup>52</sup> tabellierten Werte von  $B$  benutzt, um durch Interpolation  $B$ -Werte für die entsprechenden Proben zu erhalten. Da die Probenkörper ausreichende Größe aufwiesen, konnte auf eine Korrektur für begrenztes Probenvolumen<sup>53</sup> verzichtet werden.

Ein Teil der Primärstrahlintensität wird auf Grund des Teilchencharakters der elektromagnetischen Strahlung inkohärent gestreut. Dabei kommt es zu einer winkelabhängigen Impuls- und Energieübertragung, die zu einer Wellenlängenverschiebung  $\Delta I$  und somit zur inkohärenten Streuung<sup>54</sup> führt:

$$\Delta I = \frac{2h}{m_0 c} (1 - \cos^2 2\Theta) \quad (44.)$$

Da der Massenabsorptionskoeffizient eines Elementes eine Funktion der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist, muß für die inkohärente Streuung ein separater Massenschwächungskoeffizient  $\mathbf{m}_{ink}$  verwendet werden. Die Wellenlängenabhängigkeit von  $\mathbf{m}$  zwischen den einzelnen Absorptionskanten wird durch folgende empirische Gleichung<sup>55</sup> wiedergegeben:

$$\mathbf{m} = a + b\mathbf{l}^3 \quad (45.)$$

Durch Ableiten des Ausdrucks für die Wellenlängenabhängigkeit von  $\mathbf{m}$  (Gl. 44.) und Kombination mit dem Ausdruck für die Wellenlängenverschiebung der inkohärenten Streuung (Gl. 44.) ergibt sich für den Massenschwächungskoeffizienten der inkohärenten Strahlung somit folgender Ausdruck:

$$\mathbf{m}_{ink} = \mathbf{m}_{ko} \left( 1 + \frac{6h}{m_0 c \mathbf{l}} \sin^2 \Theta \right) \quad (46.)$$

Für die Beschreibung der inkohärenten Streuintensität  $I_{ink}$  wird folgender Ausdruck<sup>56</sup> verwendet, der auf den Daten von *Cromer & Mann*<sup>57</sup> basiert:

$$I_{ink}(s) = \left( \frac{\mathbf{l}}{\mathbf{l}'} \right)^2 \sum x_i Z_i \frac{(b_i s)^{a_i}}{1 + (b_i s)^{a_i}} \quad (47.)$$

$\mathbf{l}'$  ist die Wellenlänge der inkohärenten Streuung,  $Z_i$  ist die Atomnummer des Elementes  $i$ , das einen Molanteil von  $x_i$  an der Struktureinheit der jeweiligen Probe hat,  $a_i$  und  $b_i$  sind semiempirische Ausdrücke, die durch:

$$\begin{aligned} a_i &= 2.6917Z_i^{-1} + 1.2450 \\ b_i &= 1.1870Z_i^{-1} + 0.1075 + 0.00436Z_i - (0.01543Z_i)^2 + (0.01422Z_i)^3 \end{aligned} \quad (48.)$$

gegeben sind.

Da die inkohärente Streuung keine Strukturinformationen beinhaltet, sondern nur als Untergrundstreuung unabhängiger Streuzentren ohne Interferenzeffekte in Erscheinung tritt, muß diese von der experimentellen Streuintensität abgezogen werden, um den strukturelevanten Streuanteil interferierender Streuzentren zu erhalten.

Des weiteren enthält die kohärente Streuung einen Anteil, der auf die unabhängige Streuung der Streuzentren zurückzuführen ist. Dabei handelt es sich um Streuung an der isotropen Abstandsverteilung der Elektronen innerhalb eines Atoms. Nur aus der Abstandsverteilung von Elektronen unterschiedlicher Atome lassen sich Strukturinformationen gewinnen.

### 2.5.1.5 Atomformfaktor

Die Streuintensität einzelner Atome wird durch den komplexen Atomformfaktor  $f(s)$  beschrieben:

$$f(s) = f_0(s) + f' + if'' \quad (49.)$$

$f_0(s)$  ist der Atomformfaktor,  $f'$  und  $f''$  sind der komplexe Anteil des Atomformfaktors, der sich aus der anomalen Dispersion in der Nähe von Absorptionskanten ergibt.

Da sich bei unabhängigen Streuprozessen die Streuintensitäten der unabhängigen Streuzentren additiv verhalten, ergibt sich die unabhängige kohärente Streuung  $I_{ko}$  als:

$$I_{ko} = \sum_i x_i f_i^2 \quad (50.)$$

Dabei ist  $x_i$  der Molenbruch des jeweiligen Elementes.

### 2.5.1.6 Normalisierung und Fouriertransformation

Um diese Korrekturen durchzuführen, muß die experimentelle Streuintensität  $I_{Exp}$  mit ihrer vom jeweiligen Experiment bedingten beliebigen Skalierung auf eine Skalierung in Elektroneneinheiten pro Atom  $I_{theo}$  normiert werden, um in gleichen Einheiten wie die Korrekturterme vorzuliegen.

$$I_{Exp'} = a I_{theo} \quad (51.)$$

Zur Bestimmung der Normalisierungskonstanten  $a$  wird die „Methode der großen Winkel“<sup>58</sup> verwendet. Dabei wird die korrigierte experimentelle Streuintensität auf die unabhängige Streuung eines einzelnen Atoms, gemittelt über die Struktureinheit, normiert. Für große Streuvektoren (entsprechend einem Abstand der Streuzentren der geringer als der Atomdurchmesser ist) oszilliert die gemessene Streuintensität um die Summe der unabhängigen Streuintensitäten<sup>59</sup>. Da auf Grund der verwendeten Wellenlänge und der gegebenen Meßgeometrie nur ein maximaler Streuvektor von  $7.65 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Gl. 33.) zugänglich ist, zeigt die gemessene Streuintensität noch deutliche Modulationen im Bereich großer Streuvektoren. Deswegen wird eine gemittelte Normalisierungskonstante über das integrale Intensitätsverhältnis gebildet:

$$a = \frac{\int_{s_{min}}^{s_{max}} I_{Exp'}(s) ds}{\int_{s_{min}}^{s_{max}} [1 + B(s)] \left[ \sum x_i f_i^2(s) A_{ko}(s) + I_{ink}(s) A_{ink}(s) \right] ds} \quad (52.)$$

Als Integrationsbereich wird  $s_{min}=5.6 \text{ \AA}^{-1}$  und  $s_{max}=7.65 \text{ \AA}^{-1}$  verwendet.

In Abbildung 2.7 ist schematisch die Normalisierung der experimentellen Streuintensität auf die unabhängige kohärente und inkohärente Streuung abgebildet.

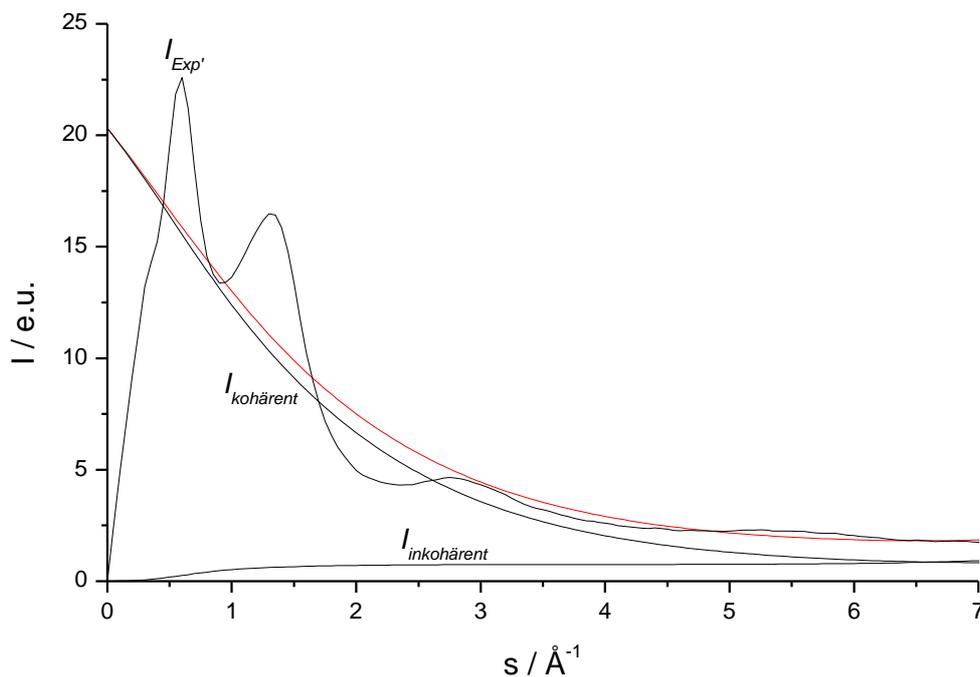


Abb. 2.7: Normalisierung

Somit ergibt sich für die gemessene Streuintensität  $I_{Exp}$ :

$$I_{exp} = a[A_{ko}I_{ko} + A_{ink}I_{ink} + AI_{multi}] \quad (53.)$$

mit

$$AI_{multi} = A_{ko}I_{ko}B + A_{ink}I_{ink}B \quad (54.)$$

Daraus folgt für den Anteil der kohärenten Streuung  $I_{ko}$ <sup>60</sup>:

$$I_{ko} = \frac{1}{aA_{ko}(1+B)} I_{exp} - \frac{A_{ink}}{A_{ko}} I_{ink} \quad (55.)$$

Die reduzierte Streuintensität  $i(s)$ <sup>61</sup>, die nur noch den strukturelevanten Anteil der Streuintensität enthält, ist somit gegeben durch:

$$i(s) = \frac{I_{ko} - \sum x_i f_i^2(s)}{g(s)} \quad (56.)$$

Die Streuintensität interferierender Streuzentren ergibt sich additiv aus den Streuamplituden der interferierenden Streuzentren. Um eine atomare radiale Verteilungsfunktion zu erhalten, wird die Streuintensität der einzelnen Elektronen durch den Schärfungsfaktor  $g(s)$  auf die durchschnittliche Elektronenverteilung eines Atoms der Struktureinheit normiert<sup>62</sup>:

$$g(s) = \left[ \sum_i x_i f_i(s) \right]^2 \quad (57.)$$

Dadurch wird in der folgenden Fouriertransformation statt der Abstandsverteilung von Elektronen unterschiedlicher Atome (elektronische RDF) die interatomare Abstandsverteilung (atomare RDF) erhalten.

$$G(r) = \frac{2}{p} \int_0^{s_{\max}} s i(s) \sin(sr) M(s) ds \quad (58.)$$

Die Fouriertransformation in Gl.58 benötigt zur exakten Bestimmung von  $G(r)$  Intensitätsdaten von  $s = 0$  bis  $s = \infty$ .

Da durch den Primärstrahlabbau die Streuintensität erst ab  $2\Theta = 5^\circ$  zugänglich ist, müssen die fehlenden Intensitätsdaten über folgenden Ausdruck extrapoliert werden<sup>56</sup>:

$$I = as + bs^3 \quad (59.)$$

Dabei wird ausgenutzt, daß für kleine Werte von  $s$  der Ausdruck  $\sin(sr)$  aus Gl. 58 durch  $rs - r^3 s^3$  wiedergegeben werden kann. Diese Kleinwinkelstreuung entspricht der Streuung einer isotropen Probe der Einheitsdichte  $r_0$ . Da amorphe Strukturen keine Fernordnung besitzen, wird der entsprechende Anteil der Streuintensität im Bereich kleiner Streuvektoren vernachlässigbar gering, so daß keine Strukturinformationen durch diese Extrapolation verloren gehen.

### 2.5.1.7 Abbrucheffekte

Die Begrenzung des Integrationsbereichs auf  $s_{\max} = 7.65 \text{ \AA}^{-1}$  statt einer Ausdehnung ins Unendliche führt zu einem Terminierungsfehler in der Fouriertransformation, der zu ausgeprägten Oszillationen mit der Periode  $2p/s_{\max}$  in der so berechneten Verteilungsfunktion führt, da das Integral in einem Bereich abgeschnitten wird, in dem  $i(s)$  noch hohe Werte aufweist.

Um diesen Abbrucheffekt zu minimieren wird üblicherweise ein künstlicher Temperaturfaktor  $M(s)$  eingeführt:

$$M(s) = \exp\left(-\frac{2.303s^2}{s_{\max}}\right) \quad (60.)$$

Dieser Temperaturfaktor nach *Bragg & West*<sup>63</sup> wird als Dämpfungsfunktion mit der reduzierten Streufunktion multipliziert, so daß  $s \cdot i(s)M(s)$  für große Werte von  $s$  monoton abklingt.

Wird Cu-K $_{\alpha}$  Strahlung verwendet, ist der maximal erreichbare Streuvektor mit  $s_{max} = 7.65 \text{ \AA}^{-1}$  so gering, daß bei der zusätzlichen Verwendung einer Dämpfungsfunktion zu viele Strukturinformationen verloren gingen. Da die Schärfungsfunktion  $g(s)$  und die Dämpfungsfunktion  $M(s)$  einen ähnlichen Verlauf haben, resultiert außerdem eine atomare Verteilungsfunktion, die im wesentlichen der elektronischen Verteilungsfunktion entspricht.

Um den Terminierungsfehler für einen beliebigen Wert von  $s_{max}$  zu minimieren, kann statt dessen eine gezielte Fouriertransformation nach *Lovell, Mitchell* und *Windl*<sup>64</sup> an ausgewählten Werten von  $r$  durchgeführt werden. Der oszillierende Terminierungsfehler kann über eine Reihenentwicklung in Cosinus- und Sinuswellen entwickelt werden, wobei die Entwicklung nur bis zum ersten Glied erfolgt. Dabei wird die radiale Verteilungsfunktion nur für Werte von  $r$  berechnet, die den Nullstellen  $r = (2n+1)\mathbf{p}/s_{max}$  der Cosinuswelle entsprechen. Eine anschließende Mittelung über drei benachbarte Datenpunkte minimiert den Fehler durch die Sinuswelle. Die so erhaltene Verteilungsfunktion ist bis auf die Mittelung über drei Datenpunkte nahezu frei von Terminierungsfehlern.

Da das Auflösungsvermögen der experimentellen radialen Verteilungsfunktion durch die obere Grenze der Integration der Fouriertransformation durch  $\mathbf{p}/s_{max}$  gegeben ist, gehen bei diesem Verfahren keine zusätzlichen Strukturinformationen verloren.

Eventuelle Fehler durch eine ungenügende Normalisierung äußern sich in ausgeprägten Peaks, die aber auf den Bereich von 0-1 Å begrenzt sind, der ohnehin keine strukturelevanten Informationen beinhaltet.

### 2.5.2 Radiale Verteilungsfunktionen aus Computer-Simulationen

Da bei einer Computersimulation sämtliche Koordinaten der Atome vorliegen, kann die atomare radiale Verteilungsfunktion direkt aus den berechneten Abständen durch eine einfache Zähloperation aus den Ergebnissen einer Simulation mit periodischen Randbedingungen bestimmt werden<sup>65</sup>:

$$g(r) = \left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{\frac{1}{2} \sum_{i,j} d(r - r_{ij}) \Delta r}{4\mathbf{p}r^2 \Delta r} \quad (61.)$$

Der erste Term gibt dabei die durchschnittliche Teilchenzahldichte der Simulationszelle wieder, der zweite Term summiert die Anzahl der Atome in einer Kugelschale mit dem Radius  $r$  und der Dicke  $\mathbf{D}r$  um ein beliebiges Atom.

## 2.6 Röntgenweitwinkelstreuung

Die Streudaten wurden mit einem Siemens D5000 Goniometer in symmetrischer Bragg-Brentano Reflexionsgeometrie im  $2\Theta/\Theta$  Betrieb gemessen. Dabei wurde strichfokussierte Ni-gefilterte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\bar{I} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) verwendet. Die Röntgen-Intensitäten wurden mit einem Proportionalzähler mit Pulshöhenanalyse detektiert. Dabei wurden die Intensitäten im Bereich von  $2\Theta = 2^\circ$  bis  $140^\circ$  in Schrittweiten von  $0.1^\circ$  im Schrittmodus gemessen. Die Meßzeit betrug jeweils 60 Sekunden pro Winkelschritt.

Die Probenpräparation erfolgte durch Verdichten von fein pulverisiertem Probenmaterial zu Pulverpreßlingen. Es wurden runde Platten mit einem Durchmesser von 28 mm und 2 mm Dicke erhalten. Bei schmelzbaren Substanzen erfolgte das Pressen bei Temperaturen von 50K über der Glas temperatur. Es wurden optisch transparente Filme mit den gleichen Abmessungen wie die Pulverpreßlinge erhalten.

### 2.6.1 Dichtefluktuationen

Thermische Anregungsprozesse in isotropen Strukturen führen zu zeitlichen Schwankungen der Elektronendichte  $Fl_{N,t}$ , so daß Röntgenstrahlung gebeugt wird. Für den Grenzfall, daß der Streuvektor  $s$  gegen Null geht, ist die Streuintensität  $I$  proportional zu  $Fl_{N,t}$ , dabei streut die gesamte Probe als isotrope Struktur mit der durchschnittlichen Dichte  $r_0$ . Um die Streuintensität auf einen Streuvektor von Null zu extrapolieren, sind Röntgenkleinwinkelstreuungs-Experimente erforderlich.

Durch die Temperaturabhängigkeit der Fluktuationen steigt die Streuintensität im Kleinwinkelbereich linear mit der Temperatur an. Da im Bereich einer Relaxation zusätzliche Bewegungsfreiheitsgrade angeregt werden, ändern sich die Dichtefluktuationen und damit die Streuintensität. Damit ist es möglich, die Glas temperatur sehr genau zu bestimmen.

Es konnte gezeigt werden, daß es auch möglich ist, die Messungen der Dichtefluktuationen zur Bestimmung der Glas temperatur mittel Röntgenweitwinkelstreuung<sup>66</sup> durchzuführen. Dabei wird die Streuintensität in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten Streuwinkel registriert. Der gewählte Meßwinkel liegt in einem Bereich zwischen dem Primärstrahlabfall und dem ersten amorphen Halo.

Die Messungen erfolgten bei einem Winkel von  $2\Theta = 4.7^\circ$  und bei einer Heizrate von  $0.6^\circ\text{C}$  pro Minute in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  unter N $_2$ -Schutzgas. Die Meßzeit der Einzelmessungen betrug jeweils 3 Minuten, so daß die Temperaturlösung  $1.8^\circ\text{C}$  betrug.

---

## **2.7 Differentialkalorimetrie**

Differentialkalorimetrische Messungen erfolgten in einer Meßzelle der Firma Mettler vom Typ DSC 30 an pulverförmigen Proben unter Stickstoff-Schutzgas in Aluminiumtiegel. Die Probenmengen betragen ca. 10 mg. Es wurden variable Aufheiz- und Abkühlraten von 10 - 30 K/min realisiert.

## 2.8 Modellsysteme und Polymere

### 2.8.1 Modellsysteme

In den Computersimulationen wurden die unten abgebildeten Monomere als Modellverbindung eingesetzt. Bei der vinylicen Polymerisation von Norbornen sind auf Grund der bicyklischen Struktur verschiedene Verknüpfungen möglich. Experimentelle Untersuchungen zur Kettennatur durch kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) haben gezeigt, daß die Monomere in Polynorbornen und seinen Derivaten ausschließlich cis-exo Verknüpfung zeigen<sup>67,68</sup>.

Dabei sind zwei unterschiedliche Arten der cis-exo Verknüpfung denkbar. Für ein Dimer gibt es die Möglichkeit einer meso- und einer racemischen Anordnungen (siehe Abb. 2.8 und Abb. 2.9). Als Grenzfälle ergibt sich für eine Polymerkette eine rein erythro-diisotaktische oder erythro-disyndiotaktische Taktizität.

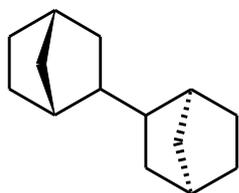


Abb. 2.8: meso-Verknüpfung (m)  
erythro-diisotaktisch

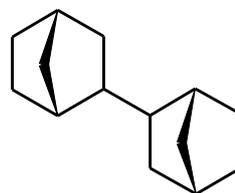


Abb. 2.9: racemische Verknüpfung (rc)  
erythro-disyndiotaktisch

Daneben kann in einer ataktischen Polynorbornenkette ein unterschiedlicher Anteil an meso- und racemischen Monomerverknüpfungen mit jeweils unterschiedlichen Blocklängen vorliegen. Für die Simulationen von ataktischem Polynorbornen wurde eine statistische Zusammensetzung mit einem Verhältnis der meso-Diaden zu racemischen Diaden von 1:1 angenommen.

Ausgehend vom unsubstituierten Norbornen wurde der Einfluß lateraler Seitengruppen<sup>69</sup> auf die Rotationsbehinderung am Beispiel des Polynorbornencarbonsäuremethylesters (Abb. 2.10) und des Polynorbornencarbonsäuredimethylesters untersucht (Abb. 2.11).

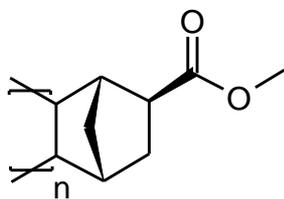


Abb. 2.10: Polynorbornencarbonsäuremethylester

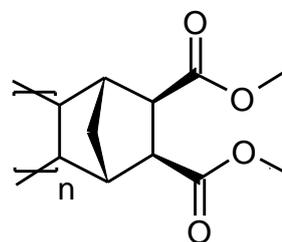


Abb. 2.11: Polynorbornencarbonsäuredimethylester

Um eine einfachere und effizientere Beschreibung über RIS-Modelle zu ermöglichen und qualitativ die Auswirkungen lateraler Substituenten auf die Rotationsbehinderung zu untersuchen, wurde in den Simulationen angenommen, daß die Estergruppen nur in exo-Stellung vorliegen.

Neben der Einführung von Substituenten besteht als weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Eigenschaften starrer Moleküle der Einbau flexibler Grundbausteine in das Kettenrückgrat. So erfolgt beim Übergang von Polyethylen über Poly(norbornen-ethylen) zu Polynorbornen eine zunehmende Versteifung des Kettenrückgrates. (Abb. 2.12 – Abb. 2.14).

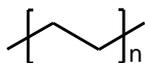


Abb. 2.12: Polyethylen bzw. Polyethylen'

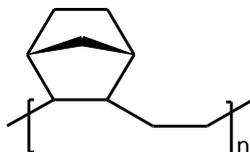


Abb. 2.13: Norbornen-Ethylen-Copolymer

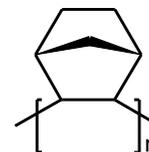


Abb. 2.14: Polynorbornen

Des Weiteren wurde als Modell für den Extremfall einer direkt im Kettenrückgrat hervorgerufenen Rotationsbehinderung ein theoretisches Polyethylen' mit stark erhöhten intrinsischen Torsionsbarrieren untersucht.

Neben den oben beschriebenen Modellverbindungen wurde auch ein Polynorbornen-carbonsäureethylester experimentell untersucht.

## 2.8.2 Polymere

In Tab. 1 sind die experimentell untersuchten Polynorbornene, die freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Heitz zur Verfügung gestellt wurden, aufgelistet.

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Polymere

Probe	$M_n$ (GPC)	$M_w$ (GPC)
PN <sup>70</sup>	872.000	1.757.000
PNMe <sup>71</sup>	54.000	129.000
PNEt <sup>71</sup>	-	-
PNDiMe <sup>72</sup>	75.000	130.000
PN-Et <sup>73</sup>	-	-

### 2.8.3 Abkürzungen

PN	Polynorbornen
PE	Polyethylen
PE'	Polyethylen (intrinsische Torsionsbarriere: 15 kcal/mol)
PN-Et	Poly(norbornen-ethylen)
PNMe	Polynorbornencarbonsäuremethylester
PNEt	Polynorbornencarbonsäureethylester
PNDiMe	Polynorbornencarbonsäuredimethylester
m	meso
rc	racemisch

### 3 Kraftfeldentwicklung

In amorphen Polymeren hat die Verteilung der unterschiedlichen Konformationen des Kettenrückgrates und die Rate der Torsionsübergänge einen großen Einfluß auf Eigenschaften wie die Glastemperatur oder die mechanischen Eigenschaften<sup>74</sup>. Deswegen ist es sehr wichtig, daß ein Kraftfeld, das in Simulationen eines bestimmten Polymeren verwendet wird, sowohl die korrekten relativen Energien der globalen und lokalen Minima wiedergibt, als auch die jeweiligen Barrierenhöhen zwischen den einzelnen Minima. So hat der Torsionsterm eines Kraftfeldes einen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse einer Simulation. In Experimenten kann zwar das Vorhandensein unterschiedlicher lokaler Minima bestimmt werden, aber sehr oft fehlen zuverlässige Daten über die dazugehörigen Energien<sup>75</sup>. Auch weisen die experimentellen Barrierenhöhen in der Regel eine zu große Meßungenauigkeit auf. Um dennoch genaue Daten für die Parametrisierung des Torsionsterms von Polynorbornen zu erhalten, wurden ab initio Rechnungen zur Bestimmung des Rotationspotentials<sup>76</sup> durchgeführt.

Neben der Kettenkonformation haben die nichtbindenden intermolekularen Wechselwirkungen<sup>77</sup> einen großen Einfluß auf die Materialeigenschaften im kondensierten Zustand. Deswegen wurde ebenfalls die optimale analytische Form für die Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen in Polynorbornen-Systemen bestimmt. Für die substituierten Polynorbornene wurden zusätzlich die atomaren Ladungsverteilungen berechnet.

#### 3.1 Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Da in Polynorbornen die Monomereinheit eine unpolare Kohlenwasserstoff-Verbindung ist, wurden keine Coulomb-Wechselwirkungen berücksichtigt, so daß als nichtbindende Wechselwirkungen nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen  $E_{vdW}$  auftreten.

Obwohl das Lennard-Jones 12-6 Potential eine einfachere analytische Form als das Exponential-6 Potential hat (zwei statt drei Parameter) und numerisch effektiv zu berechnen ist, wird das Exponential-6 Potential verwendet, da es die abstoßenden Wechselwirkungen besser beschreibt<sup>78</sup>. Für die Simulation des kondensierten Zustandes ist eine genaue Beschreibung der abstoßenden Wechselwirkungen notwendig, um die experimentelle Dichte und damit das Packungsverhalten realistisch zu modellieren. So liefert das Lennard-Jones 12-6 Potential bei der Simulation amorpher Zellen nur eine Dichte von  $0.96 \text{ g/cm}^3$  für Polynorbornen, während es mit dem Exponential-6 Potential gelingt, die experimentelle Dichte gut zu reproduzieren. Die Überschätzung der abstoßenden Wechselwirkungen durch das Lennard-Jones Potential im Vergleich zum Exponential-6 Potential zeigt sich besonders deutlich im Torsionspotential des racemischen Dimeren von Polynorbornen.

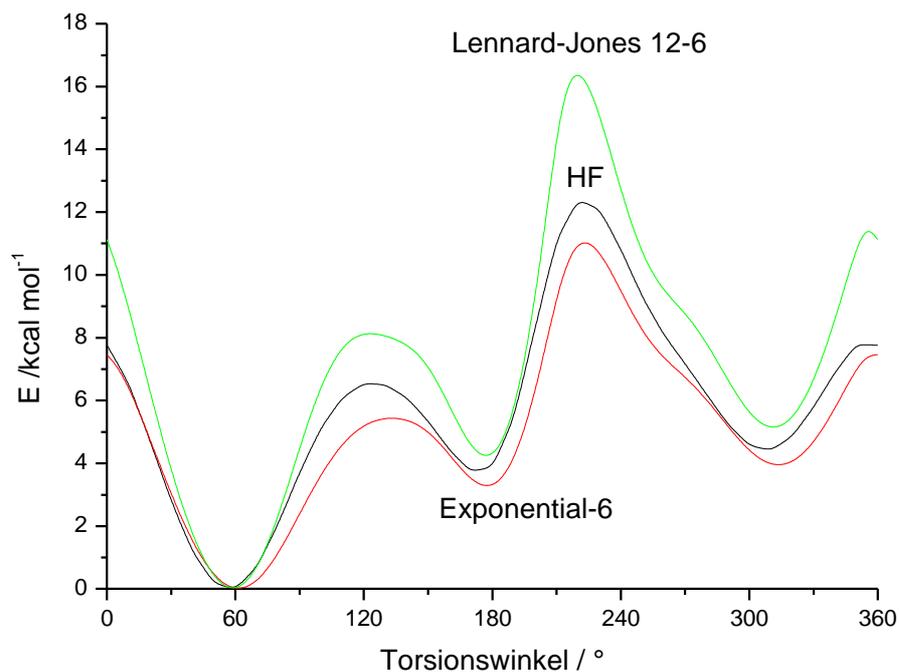


Abb. 3.1: Torsionspotentiale für das racemische Polynorbornen Dimer

In Abbildung 3.1 sind die Torsionspotentiale für Kraftfeldrechnungen mit dem Lennard-Jones 12-6 Potential bzw. dem Exponential-6 Potential bei Standard-Kraftfeldparametern und die Ergebnisse von ab initio HF-Rechnungen (siehe Kapitel 3.3) dargestellt. In den Maxima bei  $130^\circ$ ,  $220^\circ$  und  $360^\circ$  kommt es durch die ekliptische Stellung von H-Atomen zu sehr starken abstoßenden VdW-Wechselwirkungen, die durch das Lennard-Jones Potential deutlich überschätzt werden, während das Rotationspotential bei einem Exponential-6 Term nur geringfügige Abweichungen von den aus ab initio Rechnungen erhaltenen Werten aufweist, die sich aber auf die noch nicht optimierten intrinsischen Torsionsparameter zurückführen lassen.

### 3.2 Coulomb-Wechselwirkungen

Für Simulationen von Systemen mit Heteroatomen (Polynorborenester) sind die Coulomb-Wechselwirkungen nicht mehr zu vernachlässigen. In Kraftfeldrechnungen werden elektrostatische Wechselwirkungen über eine Monopol-Paarwechselwirkung beschrieben. Die so benötigten atomaren Punktladungen sind aber keine Observablen und können deswegen weder gemessen noch direkt berechnet werden. Zur Bestimmung atomarer Ladungen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, z.B. die Mulliken Analyse<sup>79</sup>, die Bader Analyse<sup>80</sup> (AIM) oder auf dem elektrostatischem Potential (ESP) beruhende Ladungen<sup>81</sup>.

ESP-Ladungen eignen sich besonders gut zur Berechnung komplexer kondensierter Systeme, da sie die intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen inhärent optimal reproduzieren. Die atomaren Punktladungen werden so angepaßt, daß sie das an umgebenden Gitterpunkten bestimmte elektrostatische Potential reproduzieren. Dabei ist es vorteilhaft, die einzelnen Ladungen möglichst klein zu halten, da durch die normalen Anpassungsroutinen oft unphysikalisch hohe Ladungen erhalten werden, die bei Verwendung eines Cut-offs für die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen zu großen Abbruchfehlern führen. Dieses Problem tritt besonders bei tief unter der Van-der-Waals-Oberfläche liegenden Atomen, wie Alkyl-Kohlenstoff Atomen, deren Ladungen über die Gitterpunkte oft nur ungenau bestimmt werden, auf. Zur Vermeidung dieser unrealistisch hohen Ladungen werden Randbedingungen eingeführt, die eine möglichst niedrige Partiaalladung erzwingen (RESP)<sup>82</sup>. Dabei können noch zusätzliche Randbedingungen zur Berücksichtigung der systeminternen Symmetrie, wie beispielsweise der H-Atome in einem Methyl-Rotator, verwendet werden, so daß die für Kraftfeldrechnungen benötigte Äquivalenz gewährleistet wird.

Die verwendeten Gitterpunkte liegen auf Kugelschalen, die auf dem Van-der-Waals-Volumen basieren. Dies ist schematisch in Abbildung 3.2 für Norbornan dargestellt.

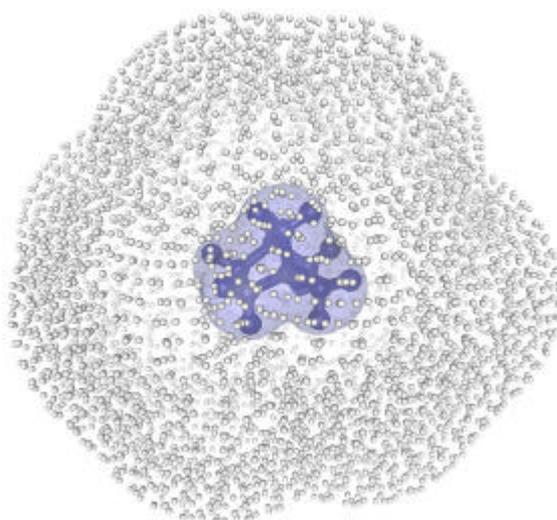


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der RESP-Gitterpunkte für Norbornan

Zur Bestimmung der RESP Ladungen wurde für die jeweiligen Modellsysteme zunächst eine Geometrieoptimierung auf HF/3-21G\* Niveau<sup>83</sup> und danach eine Single-Point Rechnung zur Bestimmung des elektrostatischen Potentials an den einzelnen Gitterpunkten auf HF/6-31G\* Niveau<sup>84</sup> durchgeführt. Für die einzelnen Monomere wurden jeweils 200 Gitterpunkte pro Atom verwendet. Für die Modelltrimere wurden pro Atom 1300 Gitterpunkte ausgewertet. Der 6-31G\* Basissatz wurde ausgewählt, da er die Polarisierbarkeit in der Gasphase um 10 % - 20 % überschätzt<sup>85</sup>. Dieses Verhalten ist wünschenswert für Ladungen, die für Simulationen des kondensierten Zustands benutzt werden sollen, da die Polarisierung in dichten Systemen durch Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix generell höher liegt als in der Gasphase.

Die Berechnung der RESP-Ladungen erfolgte für das in Abbildung 3.3 dargestellte Modelltrimer, das einen repräsentativen Kettenausschnitt des Polynorbornenmethylesters bzw. -dimethylesters darstellen soll.

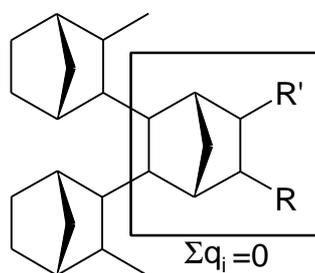


Abb. 3.3: Modellsystem für die RESP-Rechnungen  
 $R=R'=(CO)OMe$  bzw.  $R=(CO)OMe$ ,  $R'=H$

Das Anpassen erfolgte unter der Randbedingung daß die Summe aller atomaren Ladungen  $\sum q_i$  für den markierten Bereich gleich Null ist. Damit wird gewährleistet, daß abgesehen von den Ladungen der terminierenden H-Atome eine Polymerkette, die aus der zentralen Monomereinheit des Modellsystems aufgebaut wird, keine Netto-Ladung trägt. Die Überschuß-Ladung der terminierenden H-Atome wird über die Ladung der entständigen C-Atomen herausgemittelt. Neben der Elektroneutralitätsbedingung für die zentrale Monomereinheit wurden noch zusätzliche Randbedingungen eingeführt, die symmetrieäquivalenten Atomen (im Dimethylester) die gleiche Punktladung anpassen. Des weiteren wurden Atome, die durch ein Kraftfeld nicht unterschieden werden können, beispielweise die H-Atome in einem Methyl-Rotator, ebenfalls als äquivalent betrachtet.

Da sich die atomaren Ladungen mit der Molekülkonformation ändern, würde eine optimale Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkung in Molekulardynamik-Simulationen eine von der jeweiligen Konformation abhängige Atomladung erfordern. Für amorphe Systeme aus langen Polymerketten ist aber eine Neuberechnung der Ladungen für jeden Zeitschritt nicht praktikabel. Aus diesem Grund werden in der Regel gemittelte atomare Ladungen, die sich aus einem gleichzeitigen Anpassen an das ESP unterschiedlicher Konformere ergeben, verwendet<sup>86</sup>.

Um den Einfluß der Konformation auf die atomaren Ladungen qualitativ abzuschätzen, wurden RESP-Rechnungen an Monomeren durchgeführt. Dieses Verfahren wurde aus Gründen des Rechenaufwands nur für die jeweils vier energetisch günstigsten Konformere angewandt, die als starr betrachtete Estergruppe konnte dabei um die C5-C8 Bindung rotieren. Es wurden wiederum zusätzliche Randbedingungen eingeführt, um identischen Atomen in den unterschiedlichen Konformeren die gleiche Ladung anzupassen. Zusätzlich wurden Vergleichsrechnungen durchgeführt, in denen gleichzeitig an alle unterschiedlichen Konformationen eines jeweiligen Monomers unter einer Boltzmann-Gewichtung eine Ladungsanpassung erfolgte. Die für das Monomer bzw. das Modelltrimer erhaltenen atomaren Ladungen sind in Tabelle 1 für den

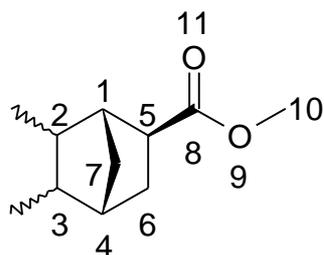


Abb. 3.4: Norbornanmethylester

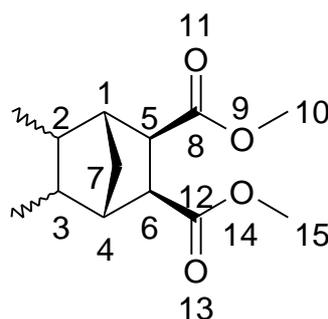


Abb. 3.5: Norbornandimethylester

Norbornanmethylester und in Tabelle 2 für den Norbornandimethylester aufgeführt, dabei wurden die in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 dargestellten Numerierungen für die einzelnen Monomereinheiten verwendet. H-Atome sind als solche gekennzeichnet und tragen die Atomnummer der entsprechenden C-Atome. Symmetrieäquivalente Atome und Atome, die durch das Kraftfeld nicht unterschieden werden können, sind nicht aufgeführt.

Tabelle 2: atomare Ladungen für den Norbornanmethylester  
(ax.:axial, eq: equatorial)

Atom-Nr.	Konformation I	Konformation II	Konformation III	Konformation IV	Konformation gem.	Trimer
1	0.038	0.079	-0.067	-0.096	-0.014	0.028
2	-0.083	-0.036	-0.012	-0.019	-0.075	-0.076
3	-0.109	-0.128	-0.202	-0.208	-0.049	0.040
4	0.122	0.157	0.123	0.112	0.017	0.064
5	-0.263	-0.315	-0.195	-0.167	-0.071	-0.084
6	-0.122	-0.203	-0.112	-0.128	-0.041	-0.170
7	-0.171	-0.226	-0.178	-0.105	-0.052	-0.203
8	0.908	0.930	0.772	0.737	0.738	0.464
9	-0.486	-0.470	-0.239	-0.302	-0.421	-0.245
10	0.046	-0.010	-0.252	-0.073	-0.005	-0.045
11	-0.595	-0.606	-0.612	-0.621	-0.556	-0.313
H1	0.032	0.014	0.059	0.055	0.026	0.009
H2(ax)	0.042	0.030	0.036	0.043	0.038	0.037
H2(eq)	0.040	0.021	0.029	0.034	0.029	--
H4	-0.002	-0.010	0.011	0.008	0.014	0.035
H5	0.097	0.119	0.103	0.120	0.036	0.029
H6	0.051	0.086	0.049	0.050	0.022	0.053
H7	0.062	0.079	0.052	0.072	0.029	0.059
H11	0.067	0.082	0.135	0.097	0.080	0.057

Tabelle 3: atomare Ladungen für den Norbornandimethylester  
(ax.:axial, eq: equatorial)

Atom-Nr.	Konformation I	Konformation II	Konformation III	Konformation IV	Konformation gem.	Trimer
1	0.063	0.156	0.112	0.067	-0.008	-0.114
2	-0.081	-0.087	-0.085	-0.077	-0.010	0.106
5	-0.325	-0.367	-0.334	-0.309	-0.054	-0.163
7	-0.183	-0.308	-0.240	-0.248	-0.013	-0.203
8	0.918	0.821	0.892	0.805	0.824	0.458
9	-0.472	-0.340	-0.419	-0.292	-0.435	-0.228
10	0.021	-0.124	-0.034	-0.171	0.004	-0.039
11	-0.585	-0.586	-0.605	-0.596	-0.620	-0.228
H1	0.035	0.027	0.021	0.031	0.002	0.080
H2(eq)	0.039	0.034	0.037	0.039	0.006	--
H2(ax)	0.043	0.043	0.043	0.041	0.019	0.008
H5	0.133	0.146	0.130	0.148	0.002	0.066
H7	0.078	0.104	0.094	0.082	0.019	0.082
H10	0.074	0.109	0.090	0.119	0.080	0.054

Durch das RESP-Verfahren wird eine physikalisch sinnvolle Ladungsverteilung erhalten, ohne daß überhöhte Ladungen auftreten. Durch geringe konformationsabhängige Ladungsunterschiede tritt bei Atomen mit geringer Partiaalladung ein Vorzeichenwechsel der Ladung auf.

Auffällig ist das hohe Dipolmoment der Carbonylgruppe in den Monomeren. Dies läßt sich auf die geringere Gitterpunktdichte bei den Monomeren zurückführen - um einen Überblick über den Konformationseinfluß auf die Ladungsverteilung zu erhalten, wurde bei den Monomeren auf die maximal mögliche Gitterpunktanzahl verzichtet und zur Minimierung des Rechenaufwandes eine geringere Gitterpunktdichte gewählt.

Die H-Atome zeigen nur eine geringe Konformationsabhängigkeit der Ladungen, während besonders die C- bzw. O-Atome des Methylesters größere Variationen der Ladungen mit der Konformation aufweisen. Beim Dimethylester sind die Schweratome auf Grund der Symmetrie und der daraus resultierenden höheren Anzahl an zur Verfügung stehenden Gitterpunkten besser bestimmt. Die größten Unterschiede treten am C-Atom des Methylrotators auf, da das Methyl-Kohlenstoffatom am stärksten im Van-der-Waals-Volumen eingebettet ist und durch die Äquivalenz der H-Atome die gesamte Methylgruppe nur zwei Ladungsfreiheitsgrade hat.

Im Fall der Norbornenester bringt das Einbeziehen mehrerer unterschiedlicher Konformationen keine wesentliche Verbesserung der RESP-Ladungen. Einerseits wird durch die Boltzmann-Gewichtung der Konformere für die Multi-Konformationsrechnung die gemittelte, konformationsunabhängige Ladung im wesentlichen durch die Konformation im globalen Minimum geprägt und andererseits hat die Rotation der Estergruppe nur einen geringen Einfluß auf die Ladungsverteilung, da dabei die relative Anordnung der Hauptladungsträger nur wenig geändert wird. Im Vergleich zu aus anderen Ladungsberechnungsverfahren erhaltenen atomaren Punktladungen, sind die auf dem RESP-Verfahren basierten die geeignetsten für Kraftfeldrechnungen, da eine Berücksichtigung der speziellen Randbedingungen für den Kraftfeld-Ansatz möglich ist.

### 3.3 Torsionspotentiale

Bei der Polymerisation von Polynorbornen werden durch Variation der Katalysatorsysteme unterschiedliche Taktizitäten in der Polymerkette erhalten. Es ist sowohl eine meso- als auch eine racemische Verknüpfung in einem Dimeren möglich<sup>87</sup>. Ein Kraftfeld für Polynorbornen muß daher in der Lage sein, für beide Stereoisomere adäquate Energieausdrücke zu liefern. Deswegen wurden die intrinsischen Torsionen sowohl für die meso- als auch für die racemische Verknüpfung optimiert.

Die sterisch anspruchsvolle Bicycloheptan-Einheit im Kettenrückgrat verursacht eine sehr starke Rotationsbehinderung. Da durch den starren Bicyklus der Monomereinheit Deformationen des Kettenrückgrates nur über Rotationen um Bindungen möglich sind, muß ein sehr genaues Rotationspotential bestimmt werden, um der hohen Rotationsbehinderung Rechnung zu tragen. Durch die Starrheit des Bicyklus der Monomereinheit haben die Parameter für  $E_{Bindung}$  und  $E_{Winkel}$ , die die Energieterme für Deformationen von Bindungslängen und Bindungswinkeln bestimmen, nur einen geringen Einfluß auf die Struktur. Deswegen werden für die funktionelle Form sämtlicher Energieterme und als Kraftfeldparameter für  $E_{Bindung}$  und  $E_{Winkel}$  die Standardwerte des DREIDING 2.2.1-Kraftfeldes direkt übernommen. Für  $E_{VdW}$  wurde das Exponential-6 Potential verwendet.

Das Rotationspotential einer Torsion setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: die nichtbindenden interatomaren Wechselwirkungen und die Deformation der bindenden Orbitale. In einem Kraftfeld wird die erste Komponente über den abstandsabhängigen Van-der-Waals-Wechselwirkungsterm  $E_{VdW}$  beschrieben, der für Atome gilt, die durch zwei oder mehr Atome voneinander getrennt sind. Die zweite Komponente ist eine explizite Funktion des Torsionswinkels und wird in einem Kraftfeld durch das intrinsische Rotationspotential  $E_{Torsion}$  beschrieben. Außerdem gehen noch zu einem geringem Anteil die  $E_{Bindung}$ - und  $E_{Winkel}$ -Terme ein, die aber nur wenig mit dem Torsionswinkel variieren. Somit ergibt sich das Torsionspotential aus Kraftfeldrechnungen  $E_{FF}$  aus der Summe von  $E_{Bindung}$ ,  $E_{Winkel}$ ,  $E_{VdW}$  und  $E_{Torsion}$ .

$$E_{HF} = E_{FF} + \Delta E = E_{Bindung} + E_{Winkel} + E_{VdW} + E_{Torsion} + \Delta E \quad (62.)$$

Die Differenz  $\Delta E$ , die sich zu den aus ab initio HF-Rechnungen erhaltenen Werten  $E_{HF}$  ergibt, ist die potentielle Energie, die zum intrinsischen Rotationspotential  $E_{Torsion}$  addiert werden muß, um ein neues intrinsisches Rotationspotential  $E_{Torsion}'$  zu erhalten, das zusammen mit den übrigen Kraftfeldtermen dem ab initio Torsionspotential entspricht<sup>88</sup>.

$$E_{Torsion}' = E_{Torsion} + \Delta E = E_{HF} - (E_{Bindung} + E_{Winkel} + E_{VdW}) \quad (63.)$$

Damit werden alle Abweichungen vom ab initio Potentialverlauf über den neuen intrinsischen Torsionsterm korrigiert.

Die komplexe Struktur der Dimere, insbesondere des racemischen Dimers, hat einen unsymmetrischen Verlauf des Torsionspotentials zur Folge, der es erforderlich macht, anstelle der üblichen Beschränkung der Berechnung auf die Energien der einzelnen Minima und Maxima ein komplettes Torsionspotential zu berechnen. Dabei werden sämtliche Freiheitsgrade unter der Randbedingung optimiert, daß der jeweilige Torsionswinkel mit einer Winkelschrittweite von  $10^\circ$  auf dem vorgegebenem Wert festgehalten wurde. Die ab initio Rechnungen erfolgten auf HF/6-31G\* Niveau. Für aliphatische Systeme wie das Polynornonen Dimere ist ein 6-31G\* Basissatz zur Berechnung der Minimums- und Übergangszustandsgeometrien und Energien ausreichend<sup>27</sup>. Ausgehend vom globalen Minimum bei  $180^\circ$  bzw  $60^\circ$  wurde so ein vollständiges Torsionspotential erhalten.

In Abbildung 3.6 bzw. Abbildung 3.7 sind die Torsionspotentiale, die aus ab initio Rechnungen und Kraftfeldrechnungen mit den ursprünglichen und modifizierten Torsionstermen erhalten wurden, sowohl für das meso- als auch das racemische Dimere abgebildet. Durch das Modifizieren der Torsionsterme konnten die Torsionspotentiale aus Kraftfeldrechnungen ( $E_{FF}$ ) optimal an die ab initio Daten ( $E_{HF}$ ) angepaßt werden. Die ursprünglichen Torsionspotentiale ( $E_{FF}$ ) liegen ungefähr 10 % unter diesen Werten. Dieser signifikante Unterschied wirkt sich besonders auf Eigenschaften aus, die von der Barrierenhöhe im Torsionspotential abhängen. Nach Simulationen von *Boyd* und *Gee* an Polyethylen<sup>89</sup> äußert sich ein Anstieg der maximalen Barrierenhöhe um 1 kcal/mol in einer Erhöhung der Glastemperatur um 38 K. Damit würden sich bei racemischen Polynornonenen Unterschiede in den simulierten Glastemperaturen um 50 K ergeben.

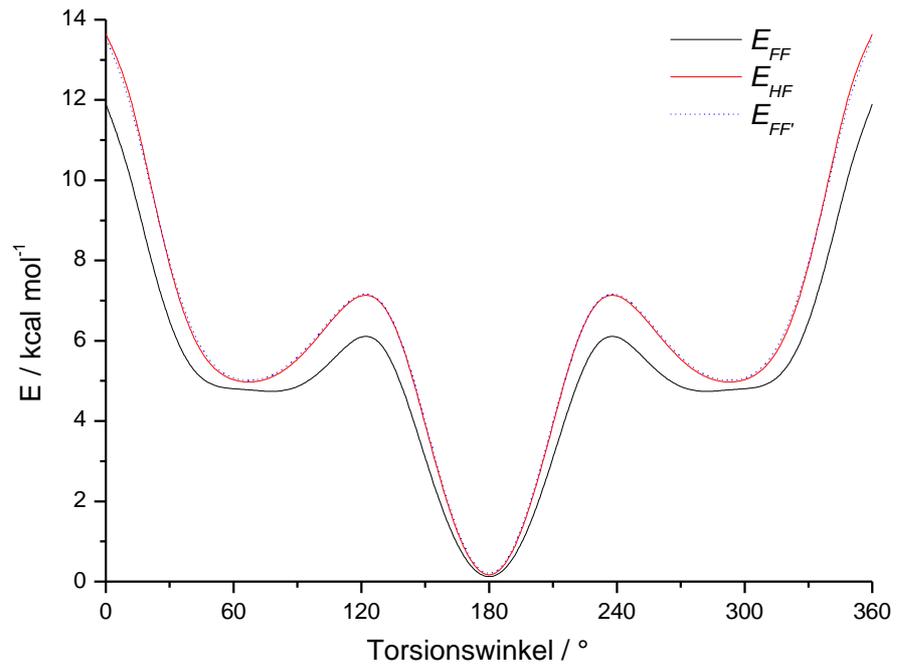


Abb. 3.6: Torsionspotentiale des meso-Dimers

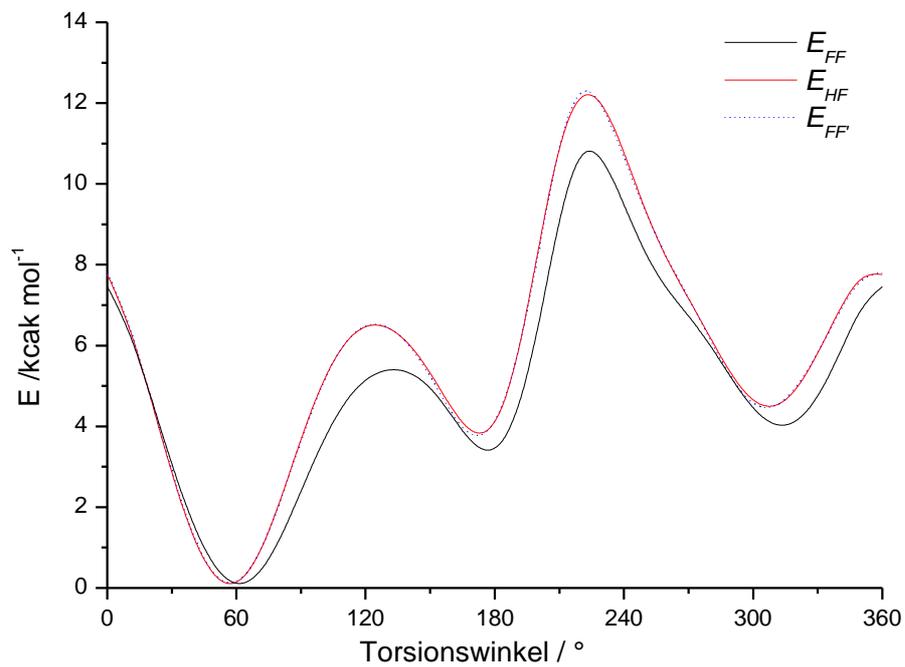


Abb. 3.7: Torsionspotentiale des racemischen Dimers

In Abbildung 3.8 bzw. Abbildung 3.9 sind die intrinsischen Rotationspotentialpotentiale für das meso- bzw. racemische Dimere von Polynorbornen abgebildet.

Beide intrinsischen Torsionspotentiale weisen einen symmetrischen 3-zähligen Potentialverlauf auf. Die maximale Barrierenhöhe beträgt für beide Systeme ungefähr 3.5 kcal/mol, während für den Standardrotationsterm nur eine Barrierenhöhe von 2.0 kcal/mol verwendet wird.

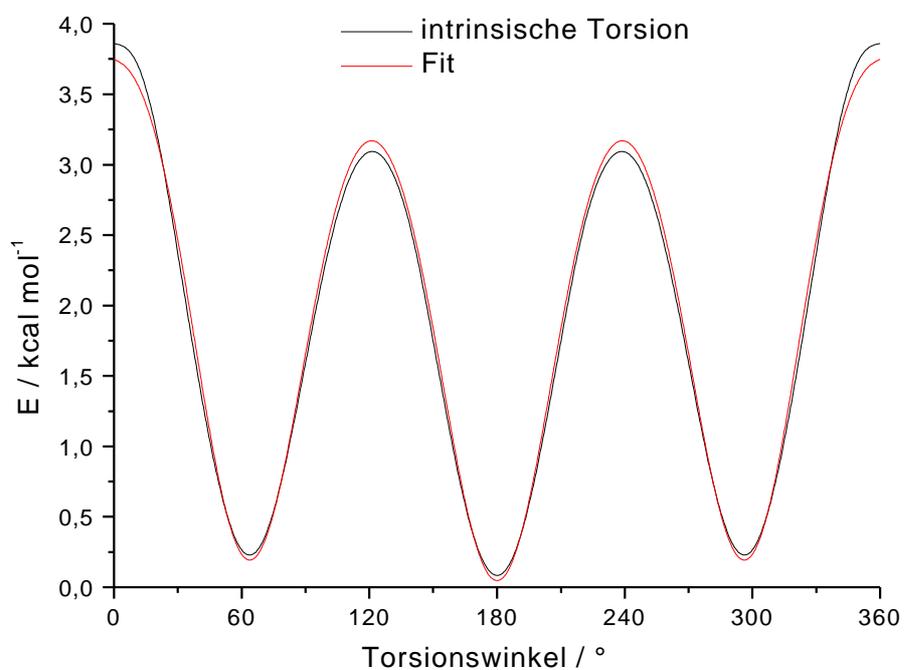


Abb. 3.8: - intrinsisches Torsionspotential des meso-Dimers

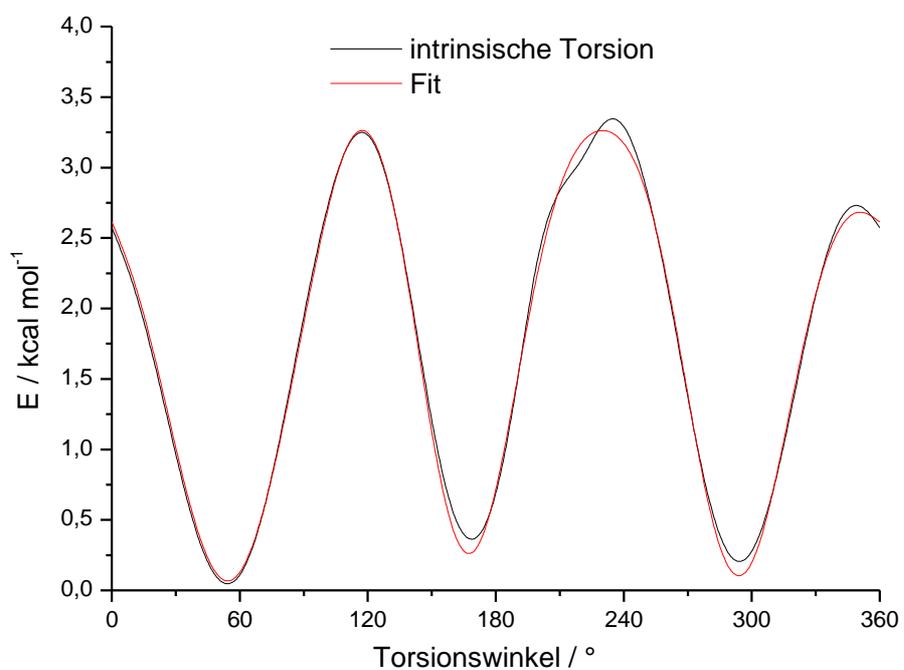


Abb. 3.9: intrinsisches Torsionspotential des racemischen Dimers

Die so erhaltenen modifizierten Terme für die intrinsischen Rotationspotentiale  $E_{Torsion'}$  wurden über einen sechs-gliedrigen Cosinus-Reihenansatz angepaßt:

$$E_{Torsion'} = \sum_i^6 \frac{1}{2} V_i \{1 - \cos[i(\mathbf{f} - \mathbf{f}_{0_i})]\} \quad (64.)$$

Zur Implementierung der neuen Parameter war auf Grund der Limitierung unterstützter Terme in der verwendeten Cerius<sup>2</sup>-Software eine Begrenzung auf sechs Reihenglieder notwendig. Die Koeffizienten für das meso- und das racemische Dimer sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 4: Koeffizienten des sechs-gliedrigen Cosinus-Reihenansatzes für das meso- und das racemische Dimer

Periodizität $i$	meso-Dimer		racemisches Dimer	
	$V_i$	$f_0$	$V_i$	$f_0$
1	0.6159	-0.0007	-0.7195	24.6170
2	0.4543	0.0007	0.1592	69.1569
3	3.2384	-0.0001	3.0331	-22.8018
4	-0.2048	0.0009	0.2830	116.7146
5	-0.1185	0.0119	0.3911	-115.7620
6	-0.2367	0.0042	0.2553	106.8433

Betrachtet man die Größenordnung der Koeffizienten für die Barrierenhöhe, so kann der modifizierte Rotationsterm im wesentlichen aus einer drei-zähligen und einer ein-zähligen Cosinus-Funktion zusammengesetzt werden. Im Gegensatz dazu besteht der ursprüngliche Rotationsterm nur aus einer drei-zähligen Cosinus-Funktion.

Das unmodifizierte DREIDING 2.2.1 liefert zwar generell zu geringe Werte für die Rotationsbehinderung, ist dennoch beachtlich genau unter der Berücksichtigung der einfachen funktionellen Form (z.B. Fehlen von Kreuztermen, allgemeine Energieterme). So geben *Ludovice et al.* ungefähr 10.0 kcal/mol für die maximale Torsionsbarriere des racemischen Dimers an<sup>90</sup> (berechnet mit einem auf semi-empirischen AM1 Rechnungen basierendem Kraftfeld), während die 6-31G\* Rechnungen 12.5 kcal/mol und das unmodifizierte DREIDING-Kraftfeld 11.0 kcal/mol ergeben.

Durch die Kombination von genaueren Van-der-Waals-Potentialen (Exponential-6) mit modifizierten intrinsischen Rotationstermen lassen sich sowohl die intermolekularen Wechselwirkungen als auch der Verlauf der Torsionspotentiale, insbesondere die Barrierenhöhen, gut wiedergeben, so daß das modifizierte DREIDING-Kraftfeld für Simulationen des kondensierten Zustands und des Glasübergangs geeignet ist.

Eine ausführliche Diskussion der Torsionspotentiale der unterschiedlichen Stereoisomere von Polynorbornen-Dimeren erfolgt im folgenden Kapitel.

---

Zur Validierung des neuen Kraftfeldes erfolgte ein Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten radialen Verteilungsfunktionen für Polynorbornen (siehe Kapitel 5).

Angemerkt sei noch, daß es für das Lennard-Jones 12-6 Potential nicht möglich ist, das intrinsische Rotationspotential mit einem sechs-gliedrigem Cosinus-Reihenansatz anzupassen, da der Potentialverlauf zu komplex ist, um über nur sechs Terme angepaßt zu werden.

## 4 Kettenkonformation und Flexibilität

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Untersuchung der Kettenkonformation und der Rotationsbehinderung von Polynorbornen. Die ein-, zwei- und n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperflächen werden über entsprechende Rotationspotentiale charakterisiert. Daraus abgeleitete RIS-Modelle ermöglichen die Bestimmung von Konformationseigenschaften, wie Kettenendenabstand und Gyrationradius im  $\Theta$ -Zustand, so daß Aussagen über das Kettenverhalten im kondensierten Zustand ermöglicht werden. Molekulardynamik-Simulation im Vakuum ermöglichen Rückschlüsse auf die Neigung zum Kettenkollaps in schlechten Lösemitteln.

### 4.1 Eindimensionale Rotationspotentiale – Dimere

Die Konformation einer Polymerkette wird im wesentlichen durch die Verteilung der Torsionswinkel im Kettenrückgrat bestimmt. Dies gilt insbesondere für die Polynorbornensysteme auf Grund der starren Bicycloheptan-Monomereinheit. Aus dem Verlauf der Potentialenergie als Funktion des Torsionswinkels läßt sich die Wahrscheinlichkeit des Auftretens energetisch begünstigter Konformationen ableiten<sup>91</sup>. Eindimensionale Rotationspotentiale (1-D) der Dimere wurden über Kraftfeldrechnungen mit einem speziell für Polynorbornen optimiertem Kraftfeld (siehe Kapitel 2) berechnet. Dabei erfolgte eine Geometrieoptimierung sämtlicher Freiheitsgrade des System unter der Randbedingung, daß der

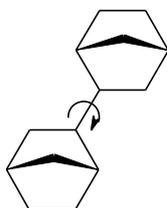


Abb. 4.1: 1-D Rotationspotential – Dimer

betreffende Torsionswinkel auf einem bestimmten vorgegebenem Wert festgehalten wurde (Abb. 4.1). Die Winkelschrittweite betrug  $5^\circ$ . In Abbildung 4.2 sind die 1-D Rotationspotentiale für die verschiedenen Polynorbornen-Systeme zum Vergleich zusammengefaßt.

Das meso verknüpfte Dimer hat ein globales Minimum bei  $180^\circ$  und zwei symmetrieäquivalente lokale Minima bei  $65^\circ$  und  $295^\circ$ , die Potentialenergie der lokalen Minima liegt etwa 5 kcal/mol über dem globalen Minimum. Die Barrierenhöhen für einen Übergang vom globalen Minimum in ein lokales Minimum beträgt 7.2 kcal/mol. Die maximale Barrierenhöhe beträgt 13.5 kcal/mol, so daß ein Übergang zwischen den beiden lokalen Minima über eine Barriere von 6.3 kcal/mol erfolgt. Der Potentialverlauf für die racemische Verknüpfung ist um  $120^\circ$  gegenüber der meso- Verbindung verschoben und weist deutlich ausgeprägtere Minima und Maxima auf. Das asymmetrische Potential hat eine maximale Barrierenhöhen von 12.5 kcal/mol.

Das globale Minimum liegt bei  $60^\circ$ , zwei lokale Minima treten bei  $170^\circ$  und  $310^\circ$  auf. Mit  $3.6 \text{ kcal/mol}$  und  $4.4 \text{ kcal/mol}$  liegen sie deutlich unter den entsprechenden Minima der meso-Verknüpfung. Die Barrieren zwischen dem globalen und den lokalen Minima betragen  $6.6 \text{ kcal/mol}$  bzw.  $7.6 \text{ kcal/mol}$ . Für einen Übergang zwischen den lokalen Minima muß eine Barriere von etwa  $8.5 \text{ kcal/mol}$  überwunden werden.

Die racemisch verknüpften Ester zeigen nur einen um etwa  $1.0 \text{ kcal/mol}$  erhöhten Potentialverlauf gegenüber der unsubstituierten Verbindung auf, da die funktionellen Gruppen keinen direkten Einfluß auf die Rotationsbehinderung haben, sie befinden sich zu weit entfernt von der relevanten Torsion.

Die Rotationsbarrieren ergeben sich durch den sterisch anspruchsvollen Bicyklus, insbesondere durch Wechselwirkungen mit den Brücken-H-Atomen.

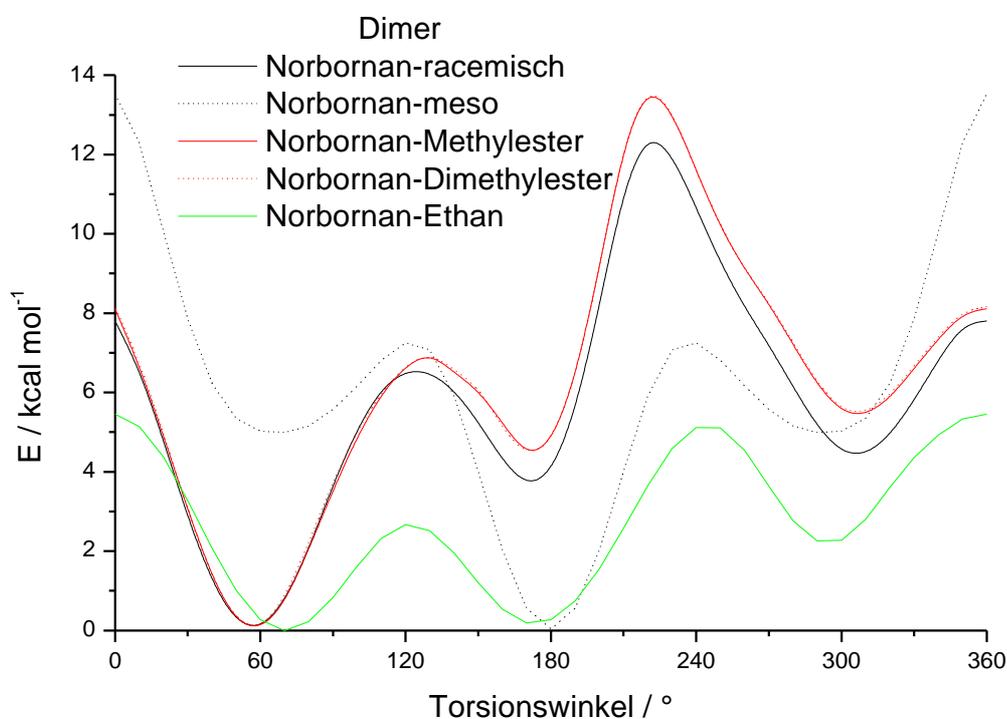


Abb. 4.2: 1-D Rotationspotentiale von Polynorbornenen

Das Norbornan-Ethan System entspricht qualitativ der racemischen Verknüpfung von Norbornan-Einheiten, die Barrierenhöhen sind aber wesentlich geringer. Neben dem globalen Minimum bei  $70^\circ$  treten zwei lokale Minima bei  $170^\circ$  und  $295^\circ$  auf. Mit  $0.2 \text{ kcal/mol}$  und  $2.2 \text{ kcal/mol}$  und einer maximalen Barrierenhöhe von  $5.4 \text{ kcal/mol}$  sind alle Potentialminima bereits bei Raumtemperatur zugänglich. Auch betragen die Barrieren für Übergänge zwischen den einzelnen Minima nur  $2.6 \text{ kcal/mol}$ ,  $2.8 \text{ kcal/mol}$  bzw.  $4.8 \text{ kcal/mol}$ .

Beim Polynorboren kann aus den 1-D Rotationspotentialen noch nicht auf eine maßgebliche Rotationsbehinderung geschlossen werden, die die ungewöhnlichen Eigenschaften erklärt. Die im Vergleich zu rein azyklischen Systemen hohe Barriere für eine freie Rotation um  $360^\circ$  scheint bei Berücksichtigung von zusätzlichen Wechselwirkungen mit im Kettenrückgrat benachbarten Bicyklen jedoch die Kettensteifigkeit zu kontrollieren. Dies soll im weiteren untersucht werden.

#### 4.2 Zweidimensionale Rotationspotentiale – Trimere

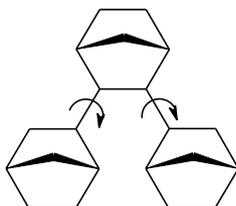


Abb.4.3: 2-D Rotationspotential – Trimer

Um die in einer Polymerkette auftretenden Wechselwirkungen besser zu beschreiben, wurden zweidimensionale Rotationspotentiale (2-D) an Trimeren berechnet. Dadurch wird ein größerer Konformationsraum durchmustert, da nun Nachbargruppeneffekte mit im Kettenrückgrat benachbarten Monomereinheiten berücksichtigt werden können. Dabei wird durch zwei benachbarte Torsionen eine Potentialenergie-Hyperfläche aufgespannt, die das Ankoppeln benachbarter Torsionswinkel verdeutlicht (siehe Abb. 4.3). Die Potentialenergie wird als Funktion der zwei auf einen bestimmten Winkel fixierten Torsionswinkel durch Geometrieoptimierung der verbleibenden Freiheitsgrade erhalten. Die Winkelschrittweite betrug  $15^\circ$ , so daß die Potentialenergie-Hyperfläche über eine  $25 \times 25$  Matrix beschrieben wird. In Abbildung 4.5 bis Abbildung 4.11 sind die 2-D Torsionspotentiale für die Trimere des meso-, racemisch und meso-racemisch verknüpften Norbornans, des racemisch verknüpften Norbornan-Carbonsäuremethylesters, des Ethan-Norbornan-Ethan Trimers und des Pentans bzw. Pentans‘ (intrinsische Torsionsbarriere 15 kcal/mol) abgebildet. Die Legende für die Energieskala der folgenden 2-D Torsionspotentiale ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Energien auf den Potentialenergie-Hyperflächen oberhalb von 60 kcal/mol sind zur besseren Übersicht nicht mehr dargestellt.

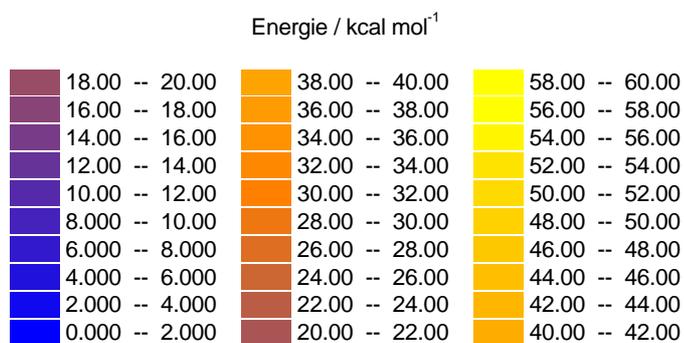


Abb. 4.4: Legende der 2-D Rotationspotentiale

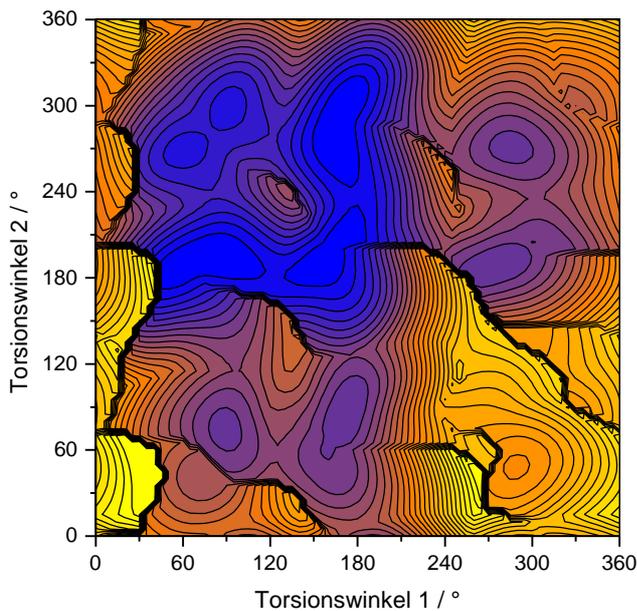


Abb. 4.5: meso-Trimer

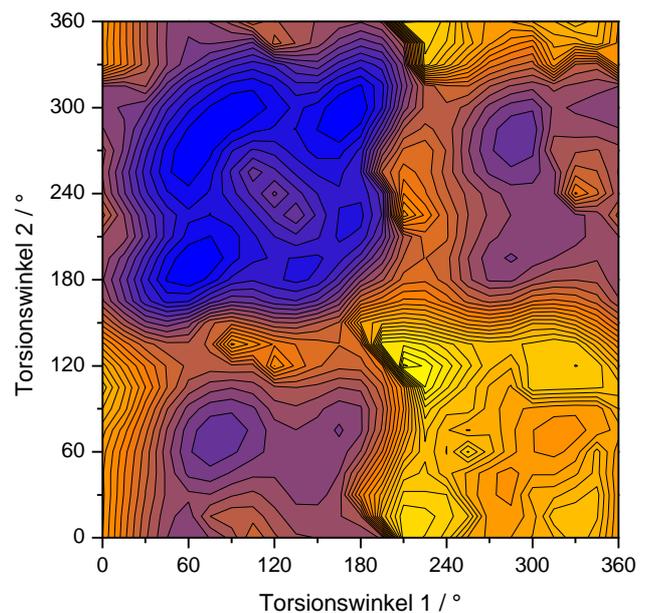


Abb. 4.6: racemisches Trimer

Die extreme Bevorzugung einer linearen Anordnung der Segmente, die schon im 1-D Fall beobachtet werden konnte, zeigt sich auch im 2-D Torsionspotential des meso-Trimers (Abb. 4.5). Obwohl der allgemeine Potentialverlauf dem der racemischen Verknüpfung ähnlich ist, ist der zugängliche Konformationsraum von sehr breiten globalen Minima durch das Zusammenfallen der im racemischen Trimer noch separierten Minima bei  $180^\circ$  geprägt. Für das Trimer ergibt sich so eine nahezu freie Rotation im Winkelbereich von  $60^\circ$  bis  $180^\circ$ , die zunächst zu einer dem Pentan vergleichbaren Flexibilität führen sollte. Trotz eines auf etwa  $120^\circ \times 120^\circ$  um die absolute Minimumskonformation eingeschränkten Konformationsraumes, zeigt das Trimer doch eine extreme Beweglichkeit durch das Fehlen von Rotationsbarrieren in diesem Bereich.

Das racemische Polybornbornen Trimer hat eine asymmetrische Potential-Hyperfläche (Abb. 4.6), die durch einige wenige energetisch bevorzugte Minima charakterisiert ist. Auffällig ist, daß nur ein geringer Teil von  $180^\circ \times 180^\circ$  des gesamten Konformationsraumes bei Raumtemperatur zugänglich ist.

Nachbargruppeneffekte verursachen deutlich höhere Potentialbarrieren, die zu einer starken Einschränkung der Beweglichkeit des trimeren Systems auf einen schmalen Bereich führen. So steigt die maximale Torsionsbarriere für eine vollständige Rotation von rund 13 kcal/mol im 1-D Fall auf über 22 kcal/mol im 2-D Torsionspotential an. Jeweils zwei der Minima lassen sich durch Kombinationen aus den Konformationsminima des 1-D Torsionspotentials generieren ( $180^\circ$  und  $300^\circ$  mit  $60^\circ$ ). Aber es treten noch zusätzlich neue Minima bei  $80^\circ/70^\circ$  und  $135^\circ/180^\circ$  auf, die sich nicht durch eine einfache Kombination aus dem 1-D Torsionspotential erklären

lassen. Durch den sterischen Anspruch des Bicyklus erfolgt eine starke Verschiebung der Minima bei gleichzeitiger Berücksichtigung der 1,3-Nachbargruppen-Wechselwirkungen. Der relative Energieunterschied zwischen dem globalen Minimum und den beiden lokalen Minima niedriger Energie beträgt nur rund 2 kcal/mol, die entsprechenden Barrieren hingegen betragen 4 bzw. 6 kcal/mol. Ein weiteres lokales Minimum liegt bereits bei 20 kcal/mol. Alle energetisch begünstigten Minima treten somit nur in einem schmalen Winkelbereich von  $180^\circ$  auf. Der Nachbargruppeneinfluss führt zu einer komplexen Hyperfläche mit stark erhöhten maximalen Rotationsbarrieren.

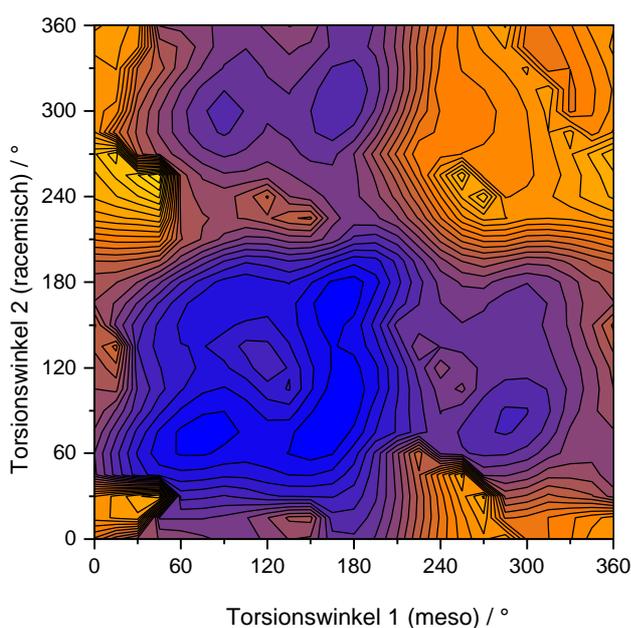


Abb. 4.7: meso-racemisches Trimer

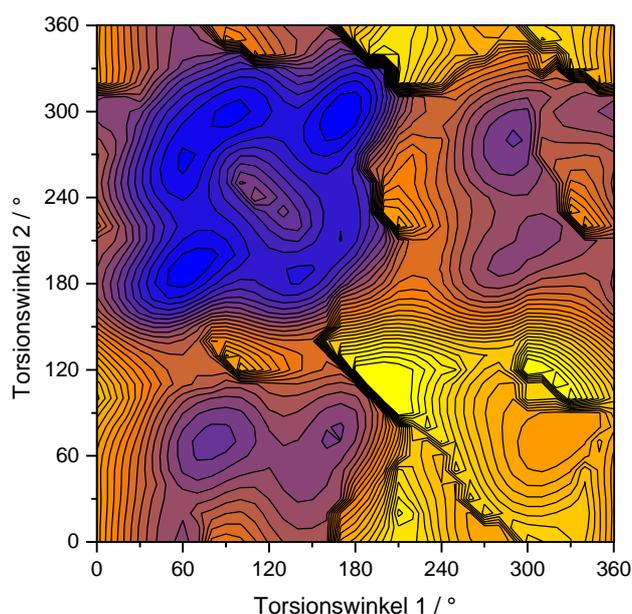


Abb. 4.8: Methylester Trimer (racemisch)

Die Potentialenergie-Hyperfläche für das meso-racemisch verknüpfte Trimer (Abb. 4.7) ergibt sich wie zu erwarten aus einer Überlagerung der einzelnen 2-D Torsionspotentiale der jeweiligen Taktizität. Die meso verknüpfte Torsion zeigt wiederum eine sehr große Beweglichkeit im Bereich von  $60^\circ$  bis  $180^\circ$ , für die racemische Bindung erfolgt eine Aufspaltung in einzelne Minima, so daß für alternierende Taktizität eine Kombination der konformativen Eigenschaften erwartet werden sollte.

Der Potentialverlauf des racemisch verknüpften Methylesters (Abb. 4.8) entspricht im wesentlichen dem der unsubstituierten Ausgangsverbindung, die maximalen Barrierenhöhen werden wie auch schon beim 1-D Torsionspotential um rund 1 kcal/mol angehoben. Die laterale Substitution führt allerdings zu einer stärkeren Lokalisierung der energetisch begünstigten Konformationen. Die Substituenten können zwar nicht direkt auf die jeweilige Torsion einwirken und so zu einer merklichen Rotationsbehinderung beitragen, aber über

1,3-Wechselwirkungen untereinander wird der zur Verfügung stehende Konformationsraum weiter eingeschränkt.

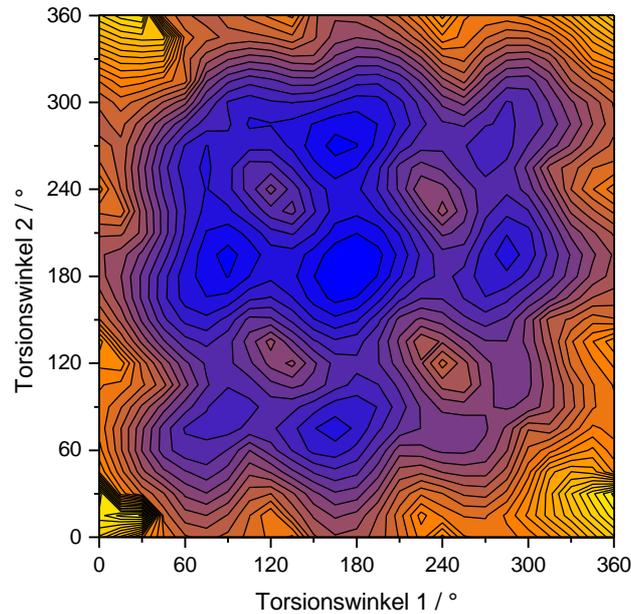


Abb. 4.9: Ethan-Norbornan-Ethan Trimer

Das 2-D Torsionspotential eines Ethan-Norbornan-Ethan Trimers (Abb. 4.9) wird ebenfalls durch eine Überlagerung der einzelnen Potentiale gebildet. Die Kombination des symmetrischen, keinerlei Konformationsbehinderung verursachenden Pentan-Potentials mit dem asymmetrischen, den Konformationsraum einschränkendem Potential des Norbornen Trimers führt zwar zur Bevorzugung einer trans/trans Anordnung bzw. einer gauche<sup>+</sup>/trans bzw. trans/gauche<sup>+</sup>-Anordnung, aber die anderen lokalen Minima sind mit 2 bzw. 3 kcal/mol und mit Barrierenhöhen von 2 bis 4 kcal/mol bei Raumtemperatur immer noch zugänglich.

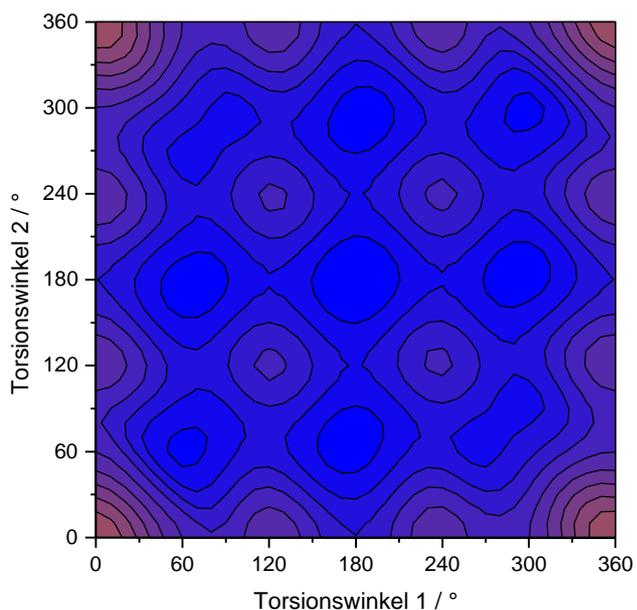


Abb. 4.10: Pentan

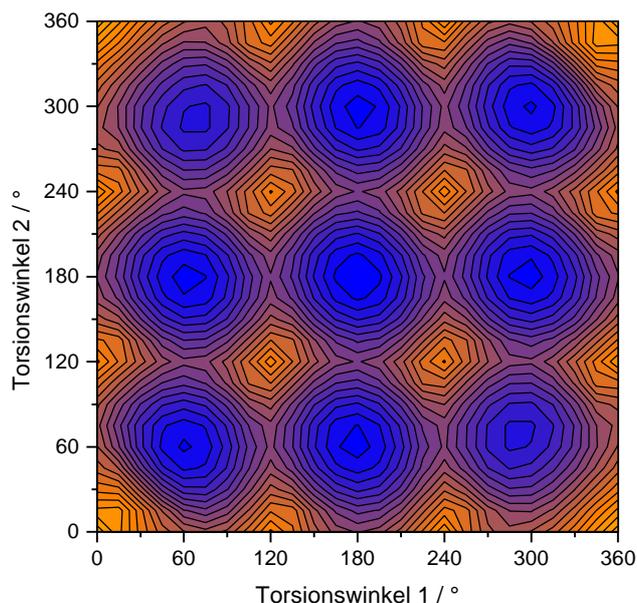


Abb. 4.11: Pentan'

Pentan, als Modellsystem für Polyethylen, zeigt ein symmetrisches Torsionspotential (Abb. 4.10) mit fünf annähernd äquieenergetischen globalen Potentialminima. Sämtliche Minima lassen sich durch Kombination der trans- bzw. gauche<sup>±</sup>-Zustände des 1-D Torsionspotentials ableiten. Die niedrigsten Potentialbarrieren für trans-gauche<sup>±</sup>- und gauche<sup>±</sup>-trans-Übergänge haben eine Barriere von 4.5 kcal/mol. Dieser Wert liegt nur rund 0.5 kcal/mol über der Rotationsbarriere des 1-D Potentials. Ein durch die Hyperfläche gelegter Minimumspfad ergibt, daß für die vollständige Rotation einer Bindung 6.0 kcal/mol aufzuwenden sind. Dieser Wert entspricht der maximalen Barrierenhöhe des n-Butans im 1-D Fall. Durch den Pentaneffekt sind gauche<sup>+</sup>/gauche<sup>+</sup> bzw. gauch<sup>-</sup>/gauche<sup>-</sup> Kombinationen gegenüber gauche<sup>+</sup>/gauche<sup>-</sup> bzw. gauche<sup>-</sup>/gauche<sup>+</sup>-Kombinationen um rund 2.0 kcal/mol bevorzugt. Bei Raumtemperatur sind aber fast alle Potentialminima auf Grund der geringen Barrierenhöhen und der niedrigen Energieunterschiede der Minima einer Boltzmann-Verteilung entsprechend besetzt.

Für Pentan' ergibt sich ein entsprechendes Torsionspotential (Abb. 4.11). Die Verteilung und energetische Lage der Minima ist identisch mit dem Pentan-System, nur sind die einzelnen Minima durch die Erhöhung der intrinsischen Torsion durch sehr hohe Energiebarrieren voneinander isoliert. Bei Raumtemperatur ist kein Übergang von einem Minimum in ein benachbartes möglich, so daß die Konformation eingefroren ist.

Durch den sterisch anspruchsvollen Bizyklus in Polynorboren kommt es zu einer erheblichen Anhebung der maximalen Rotationsbarrieren und zu einer starken Eingrenzung des bei Raumtemperatur zugänglichen Konformationsraumes. Dabei wird der spezielle Potentialverlauf durch die Taktizität der Verknüpfung gesteuert, während durch laterale Substitution das vorgegebene Torsionspotential nur geringfügig variiert werden kann.

### 4.3 Zweidimensionale Rotationspotentiale – Pentamere

Durch die dreidimensionale Gestalt des Norbornans ist die übernächste Nachbarmonomereinheit fast genauso weit wie die nächste Nachbarmonomereinheit entfernt, so daß es zu sehr großen Nachbargruppeneffekten kommt, die sich über einen Trimerblock hinaus erstrecken. Zur Beschreibung des Konformationsraumes von Polyethylen reicht es aus, nur die Nachbargruppenwechselwirkungen in einer Trimereinheit zu erfassen. Um die Reichweite der Ausdehnung der die Mikrostruktur bestimmenden kurzreichweitigen Wechselwirkungen zu untersuchen, wird nun die Berücksichtigung von Nachbargruppenwechselwirkungen auf eine Pentamereinheit ausgedehnt (Abb. 4.12).

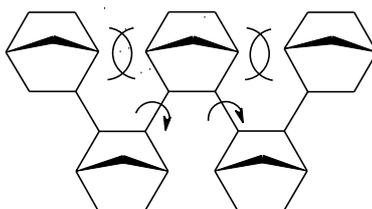


Abb. 4.12: 2-D Rotationspotential – Pentamer

In Polyethylen wird eine 1,3-Nachbargruppenwechselwirkung schon als weitreichende Wechselwirkung klassifiziert<sup>2</sup>, in Polynorbornen kann diese jedoch noch unter die kurzreichweitigen Wechselwirkungen gefaßt werden. Die Berechnung der 2-D Rotationspotentiale für die Pentamere erfolgte analog zu den Trimereinheiten. Dabei ergab sich die Problematik der Abbildung einer vierdimensionalen Energie-Hyperfläche auf eine Ebene, da die äußeren beiden Torsionen auch frei drehbar sind. Eine a priori Fixierung der äußeren Torsionswinkel auf einen bestimmten Wert hätte den zugänglichen Konformationsraum auf Grund des starken Einflusses der äußeren Monomereinheiten auf die zentralen Torsionen zu weit eingeschränkt.

Da die Systeme zu viele Freiheitsgrade für eine 2-D Darstellung haben, erlauben die Abbildungen nur eine Abschätzung der Energien für die lokalen Konformationen, da die durch die beiden inneren Torsionen aufgespannte Energie-Hyperfläche immer nur in Abhängigkeit von den äußeren beiden Torsionswinkel zu sehen ist. Durch die Vorgabe der äußeren Torsionen variiert die lokale Umgebung der zentralen Torsionen entsprechend, so daß eine sehr raue Potentialoberfläche mit sehr vielen lokalen Minima erhalten wird, die die Konformation der inneren Torsionen bei der schrittweisen Winkeländerung in einem ungünstigen Minimum gefangen halten kann.

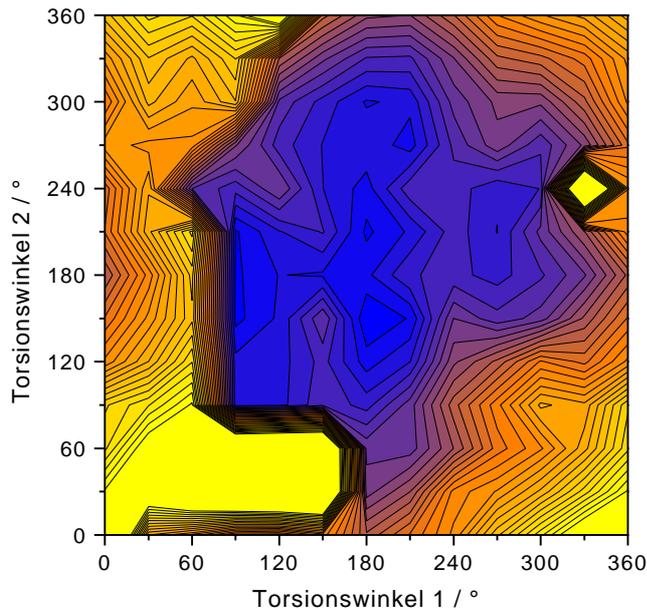


Abb. 4.13: meso-Pentamer

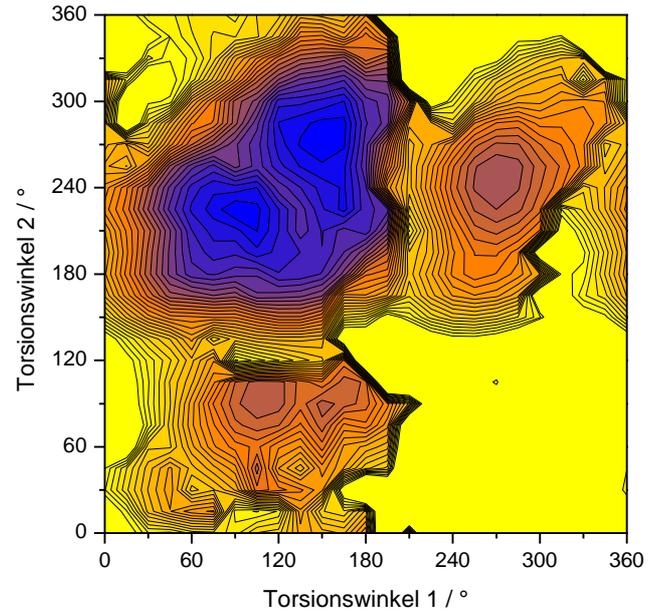


Abb. 4.14: racemisches Pentamer

Bei der meso-Verknüpfung (Abb. 4.13) kommt es zu einer weiteren Aufweitung der Minima beim Übergang vom 2-D Torsionspotential des Trimers zum 2-D Torsionspotential des Pentamers. Im Bereich von  $90^\circ$  bis  $270^\circ$  ist ein ausgedehntes Minimum zu erkennen, so daß das System eine hohe Flexibilität zeigen sollte. Die darin auftretenden Energiebarrieren sind mit 2 kcal/mol sehr gering und können schon bei Raumtemperatur überwunden werden.

Eine racemische Pentade (Abb. 4.14) weist nur noch zwei deutlich ausgeprägte Minima auf: neben dem globalen Minimum bei  $220^\circ/100^\circ$  gibt es nur noch ein mit rund 20 kcal/mol sehr hoch liegendes lokales Minimum bei  $85^\circ/105^\circ$ . Die Barrierenhöhe für einen Übergang in das lokale Minimum liegt mit über 26 kcal/mol in einem Bereich, der ohne Zersetzung des Polymers kaum noch zugänglich ist. Die maximale Torsionsbarriere zeigt eine Barrierenhöhe von weit über 60 kcal/mol (nicht mehr dargestellt). Für diesen Bereich ist die Gültigkeit der Kraftfeldnäherungen für eine genaue Beschreibung des Systemzustandes ohnehin fragwürdig. Damit konzentriert sich der zugängliche Konformationsraum auf einen so engen Bereich, daß die Flexibilität nur noch über Fluktuationen im Potentialminimum gegeben ist.

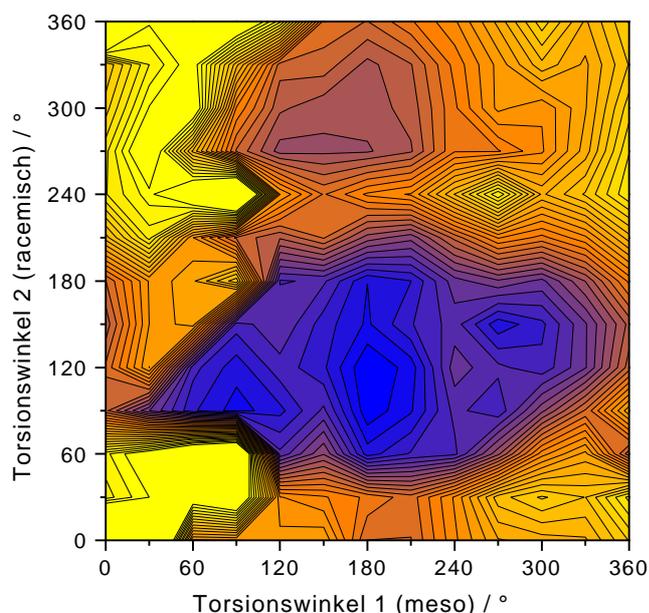


Abb. 4.15: meso-racemisches Pentamer (m-m-rc-rc)

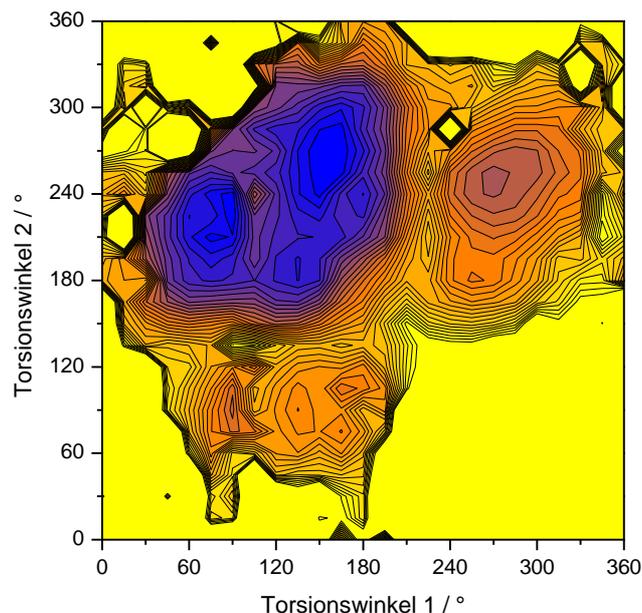


Abb. 4.16: Methylester Pentamer (racemisch)

Für ein ataktisches Pentamer mit zentraler meso-racemisch verknüpfter Einheit wird die Anzahl der Freiheitsgrade noch durch die unterschiedlichen Möglichkeiten für die Taktizität der umgebenden Torsionen erhöht. Es zeigte sich aber, daß der allgemeine Verlauf der Potentialenergie-Hyperfläche weitgehend unabhängig von der jeweiligen Verknüpfung der äußeren Torsionen ist. Es ergeben sich im wesentlichen nur geringfügige Unterschiede in der energetischen Lage der Minima, die Verteilung der Minima entspricht den jeweiligen zugrundeliegenden Taktizitäten. Von Bedeutung ist nur das Vorhandensein einer zusätzlichen sterischen Behinderung durch die benachbarten Bizeyklen. Allen Potentialen gemeinsam sind neben einem breiten globalen Minimum bei  $180^\circ/90^\circ$  noch zwei lokale Minima bei etwa  $90^\circ/100^\circ$  und  $270^\circ/150^\circ$ . In Abbildung 4.15 ist exemplarisch das 2-D Potential eines Pentamers mit m-m-rc-rc Verknüpfung dargestellt.

Der racemisch verknüpfte Methylester (Abb. 4.16) hat im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung eine wesentlich rauhere Potentialenergie-Hyperfläche. Durch die lateralen Substituenten und deren sterischen Wechselwirkungen untereinander hat das System eine Vielzahl zusätzlicher Freiheitsgrade, die sich in vielen lokalen Minima und Maxima äußert. Das abgebildete Potential liefert, wie auch die anderen auf Pentamer-Einheiten basierenden Potentialen, nur einen repräsentativen Ausschnitt eines Ensembles ähnlicher Konformationen.

Zur genauen Beschreibung der Mikrostruktur einer Polynorborenkette müssen die kurzreichweitigen Nachbargruppeneffekte innerhalb eine Pentameruntereinheit berücksichtigt werden, wobei allerdings die Verknüpfung der die zentralen Torsionen umgebende Monomereinheiten keinen Einfluß auf den jeweiligen Potentialverlauf hat.

Durch die enorme Eingrenzung des energetisch begünstigten Konformationsraumes auf wenige besetzte Minima in Verbindung mit den extremen Barrierenhöhen können racemische Polynorbornene als stark rotationsbehinderte Polymere klassifiziert werden, die dynamisch unflexibel sind. Für den Fall einer meso-Verknüpfung ist im Gegensatz hierzu mit einem hohen Maß an Flexibilität zu rechnen.

#### 4.4 Zweidimensionale Rotationspotentiale – effektives Potential

Um einen Eindruck über das Ausmaß der kurzreichweitigen Wechselwirkungen (wie sie *Flory* definiert<sup>1)</sup>) entlang der Polymerkette zu erhalten, wurden aus Molekulardynamik-Simulationen an Heptameren effektive 2-D Torsionspotentiale berechnet. Für die Dynamik-Simulationen wurden anstelle von Pentameren Heptamere verwendet (Abb. 4.17), da wie oben gezeigt werden konnte, sich die Nachbargruppenwechselwirkungen über mindestens einen Pentamerblock erstrecken.

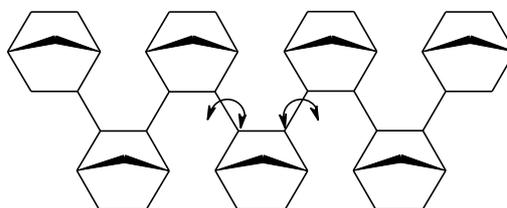


Abb. 4.17: effektives 2-D Rotationspotential – Heptamer

Die Simulationen erfolgten im Vakuum bei 900 K. Diese hohe Temperatur und eine lange Simulationsdauer von 1 ns sollten sicherstellen, daß ein möglichst großer Teil des zugänglichen Konformationsraumes erfaßt wurde. Für die geometrieoptimierten Startstrukturen wurde eine Torsionswinkelverteilung gewählt, die den globalen Minima der 2-D Rotationspotentiale der Pentamere entspricht.

Diskrete 2-D Torsionspotentiale n-dimensionaler Systeme sind durch die hohe Anzahl an Freiheitsgraden und der daraus resultierenden Anzahl äquivalenter benachbarter 2-D Hyperflächen nicht sinnvoll, da die Rauigkeit durch den Umgebungseinfluß zu groß wird. Es wurden die Winkelentwicklungen der beiden zentralen Torsionen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und gegeneinander aufgetragen, so daß eine gekoppelte Häufigkeitsverteilung der beiden Torsionen erhalten wurde. Der Vergleich mit den 2-D Rotationspotentialen der

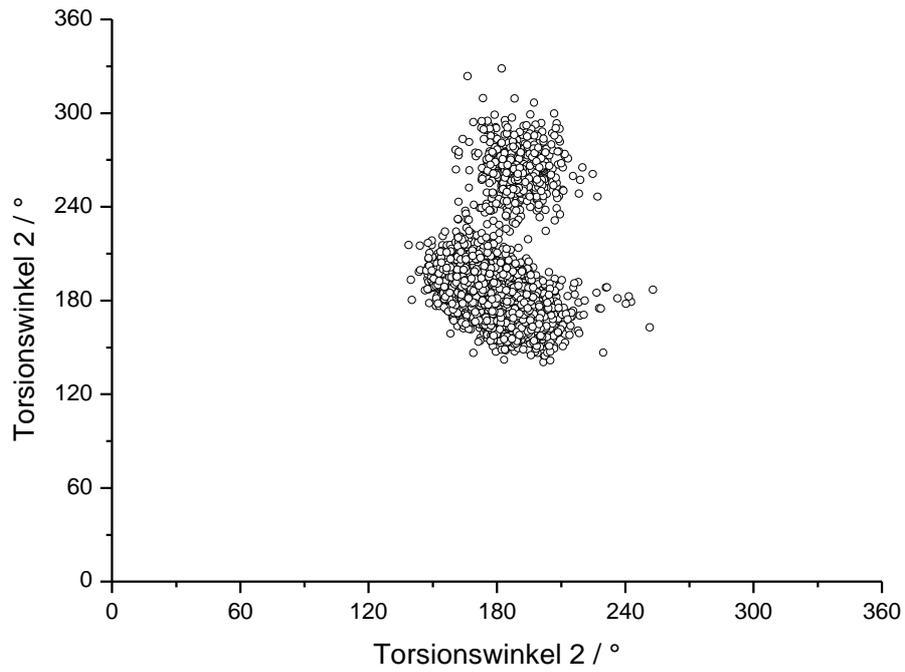


Abb. 4.18: meso-Heptamer

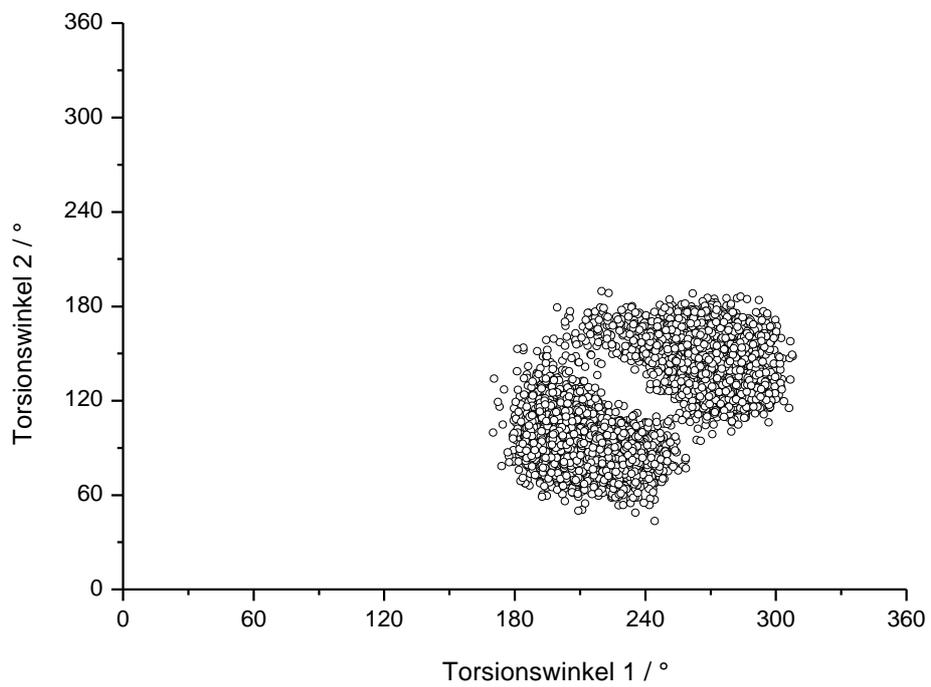


Abb. 4.19: racemisches Heptamer

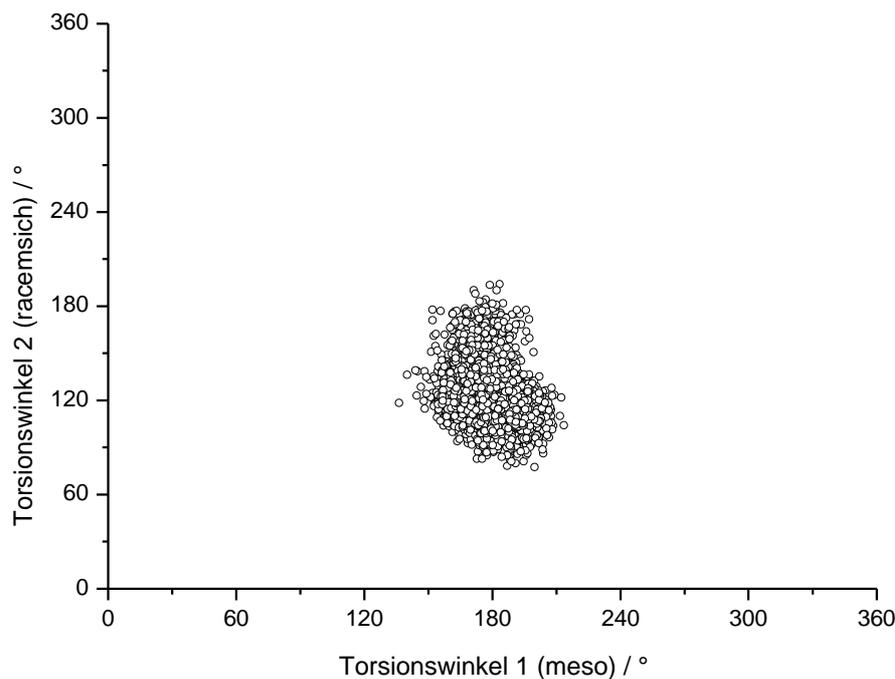


Abb. 4.20: meso-racemisches Heptamer

Pentamere zeigt eine gute Übereinstimmung der in den Molekulardynamik-Simulationen eingenommenen Torsionswinkel in den Heptameren mit den absoluten Minima der 2-D Torsionspotentiale der Pentamere (Abb. 4.18 bis Abb. 4.20). In der meso-Verbindung äußert sich die geringe Höhe der Torsionsbarrieren durch das Auftreten von Torsionsübergängen zwischen zwei Potentialminima (Abb. 4.18).

Die zu berücksichtigende Reichweite der kurzreichweitigen Nachbargruppen-wechselwirkungen kann auf jeweils zwei benachbarte Monomereinheiten bestimmt werden. Diese große Reichweite der Wechselwirkungen ergibt sich aus der sterisch anspruchsvollen Monomerstruktur der starren Bicycloheptan-Einheit und der Fixierung jeder zweiten Torsion im Kettenrückgrat durch die Inkorporation in den Bicyclus. Dies führt dazu, daß sich die übernächste Nachbarmonomereinheit im nahezu gleichen Abstand wie die nächste Nachbarmonomereinheit befindet.

Über Gl. 65 läßt sich nun aus den relativen Häufigkeiten ein effektives Torsionspotential berechnen, das implizit alle Nachbargruppeneffekte erfaßt.

$$\ln P(\mathbf{f}) = -E(\mathbf{f})/RT \quad (65.)$$

Dabei ist  $P(\mathbf{f})$  die Torsionswinkelwahrscheinlichkeit,  $E(\mathbf{f})$  das dazugehörige effektive Potential,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Die Torsionswinkelwahrscheinlichkeit ergibt sich aus der normierten Torsionswinkelverteilung einer Trajektorie.

Der Einfluß der Nachbargruppeneffekte wird besonders anschaulich durch einen Vergleich eines 1-D Torsionspotentials mit einem auf eine Dimension reduzierten effektiven

2-D Torsionspotential (Abb. 4.21 und Abb. 4.22). Dabei wird durch eine effektive 2-D Potentialenergie-Hyperfläche, die aus der Torsionswinkelverteilung berechnet wurde, ein Schnitt durch das globale Minimum gelegt, so daß die Potentialenergie nur als Funktion einer Torsion betrachtet wird, während der andere Torsionswinkel auf einem dem globalen Minimum entsprechenden Wert festgehalten wird.

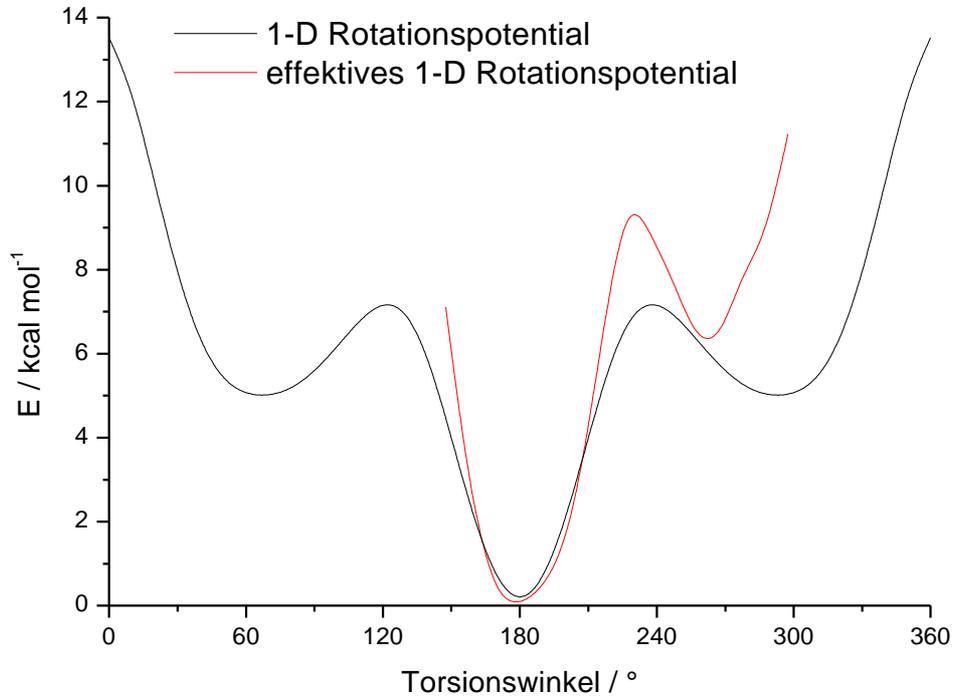


Abb. 4.21: Rotationspotentiale der meso-Verknüpfung

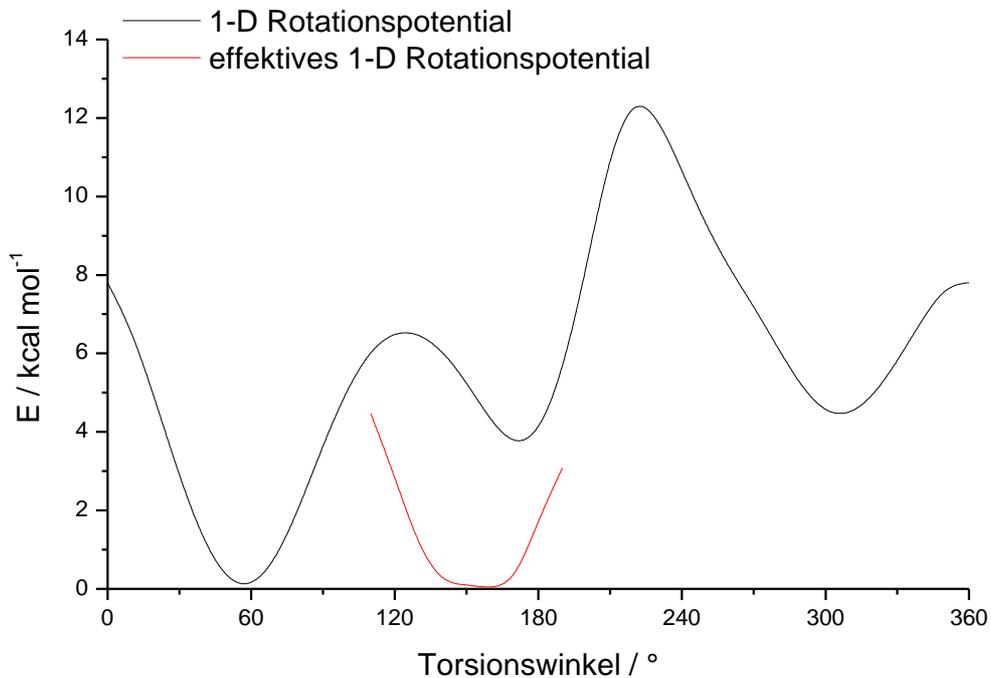


Abb. 4.22: Rotationspotentiale der racemischen Verknüpfung

In den effektiven Torsionspotentialen tritt wiederum jeweils nur ein globales Minimum auf. Die lokalen Minima sind im Fall der racemischen Verknüpfung durch die Nachbargruppenwechselwirkungen so weit angehoben, daß selbst bei physikalisch unrealistischen Temperaturen, weit über der Zersetzungstemperatur von Kohlenwasserstoffen, keine Besetzung mehr erfolgt. In der racemischen Verknüpfung (Abb. 4.22) findet eine drastische Verschiebung des globalen Minimums statt. Im 1-D Torsionspotential eines Dimeren liegt das Minimum bei  $60^\circ$ , während das effektive Torsionspotential unter Einbeziehung aller Wechselwirkungen mit benachbarten Monomereinheiten ein Minimum bei  $155^\circ$  aufweist. Für die meso-Verknüpfung ergibt sich für das effektive Torsionspotential ein ähnlicher Verlauf wie das 1-D Torsionspotential eines Dimeren. Aber auch dort kommt es zur Verschiebung der Minima und zu einer Anhebung der Barrieren. Auffällig ist die Übereinstimmung der Krümmung der Potentialminima in den 1-D Torsionspotentialen und den effektiven Potentialen. Durch die Nachbargruppenwechselwirkungen wird kein steilerer Potentialverlauf verursacht, der zu einer Verringerung der Fluktuationsbreite führen würde.

Die ausgedehnten kurzreichweitigen Wechselwirkungen machen eine genaue Beschreibung des lokalen Konformationsraumes notwendig. Durch die starken Nachbargruppenwechselwirkungen kommt es zu einer Einschränkung des zugänglichen Konformationsraumes und einem Anstieg der Torsionsbarrieren. Der jeweilige Potentialverlauf wird durch die Verknüpfung der sterisch anspruchsvollen Bicycloheptan-Grundeinheit vorgegeben. Eine grundlegende Variation der Potentialenergie-Hyperfläche, wie eine Erhöhung der Rotationsbehinderung, könnte nur durch Substitution in unmittelbarer Nähe zur betreffenden Torsion, beispielsweise in der 7-Position des Brücken-C-Atoms, erreicht werden. Laterale Substituenten in 5- oder 6-Position haben nur einen geringen Einfluß auf den Potentialverlauf<sup>92</sup>.

Die Potentialverläufe der anderen Modellsysteme (Ethylester, Dimethylester) sind nicht dargestellt, da keine grundlegenden Änderungen gegenüber dem Methylester auftreten.

#### 4.5 RIS-Rechnungen: Q-Zustand

RIS-Rechnungen wurden durchgeführt, um neben der Mikrostruktur auch die sich daraus ergebende Kettenkonformation für lange Polymerketten zu untersuchen.

In einem RIS-Modell werden die Torsionspotentiale durch diskrete rotationsisomere Zustände angenähert, die den Minima der Torsionspotentiale entsprechen. Die Besetzung der Minima bzw. Rotationszustände erfolgt nach einer Boltzmann-Statistik. Fluktuationen der Torsionswinkel in den Minima werden durch zufällige Abweichungen von den RIS-Zuständen in einem vordefiniertem Rahmen erlaubt. Für die Bindungslängen und Winkel werden die entsprechenden Gleichgewichtsgrößen eingesetzt. Unter diesen Vorgaben wird die Polymerkette segmentweise aufgebaut. Das für die Computersimulationen verwendete RIS-Modell beruht aus Effizienzgründen auf Wechselwirkungen zweiter Ordnung. Aus den oben berechneten Torsionspotentialen lassen sich die benötigten rotationsisomeren Zustände definieren, die es erlauben, RIS-Tabellen (siehe Tab. 4 bis 6) für gekoppelte Rotationszustände aufzustellen, um die kurzreichweitigen Wechselwirkungen höherer Ordnung zu erfassen<sup>93</sup>. Dabei wird die jeweilige relative Energie einer Torsionswinkelkombination aufeinander abfolgender Torsionswinkel tabelliert. Wie gezeigt werden konnte, müssen Wechselwirkungen höherer Ordnung zwar allgemein erfaßt werden, aber der jeweilige Rotationszustand der höheren Ordnungen hat keinen großen Einfluß auf den entsprechenden rotationsisomeren Zustand. Die Fluktuationsbreiten<sup>94</sup> wurden aus Molekulardynamik-Simulationen bei 300 K erhalten. Die Identifizierung der rotationsisomeren Zustände mit ihren relativen Energien erfolgte ausgehend von den 2-D Torsionspotentialen durch Rechnungen an Pentameren und Heptameren.

Tabelle 5: RIS-Tabelle für Polynorbornen (meso-Verknüpfung)

<b>meso</b>	90°	150°	180°	210°	270°
90°	-	1.65	-	1.65	-
150°	1.65	-	0.00	-	1.65
180°	-	0.00	-	0.00	-
210°	1.65		0.00	-	1.65
270°	-	1.65	-	1.65	-

Der rotationsisomere Zustand bei 180° spaltet in zwei äquivalente Zustände auf, aber durch Vorgaben der verwendeten Software wird nur eine begrenzte Anzahl an Zuständen unterstützt. Dies wurde durch eine vergrößerte Schwankungsbreite des Torsionswinkels ausgeglichen.

Tabelle 6: RIS-Tabelle für Polynorbornen (racemische Verknüpfung)

<b>racemisch</b>	200°	255°
105°	0	-
160°	0	0

Die RIS-Tabelle für Polyethylen wurde Literaturwerten<sup>2</sup> entnommen.

Tabelle 7: RIS-Tabelle für Polyethylen

PE	67° (g <sup>+</sup> )	180° (t)	293° (g <sup>-</sup> )
67° (g <sup>+</sup> )	1.00	0.50	-
180° (t)	0.50	0	0.50
293° (g <sup>-</sup> )	-	0.50	1.00

Beim sukzessiven Kettenaufbau ergibt sich der folgende Torsionswinkel aus dem vorhergehenden Torsionswinkel gemäß den Wahrscheinlichkeiten, die sich aus den Energien der RIS-Tabellen ableiten. Dabei mußte der unterschiedliche Drehsinn alternierender Torsionen bei der Definition des Torsionswinkels und die jeweilige Stereoisomerie berücksichtigt werden, so daß zwei unterschiedliche Torsionen mit jeweils komplementären Winkeln in die Rechnungen eingingen.

Es wurden jeweils Ensembles von 5000 Ketten mit einem Polymerisationsgrad von 100, was einem Molekulargewicht von 10 000 g/mol entspricht) generiert. Dabei wurden Ketten mit einheitlicher meso- bzw. racemischer Verknüpfung und ataktischer, statistisch verteilter meso-racemischer (1:1) Verknüpfung aufgebaut. Zur Gegenüberstellung wurden RIS-Rechnungen für Polyethylen mit einem Polymerisationsgrad von 50 durchgeführt, so daß die Anzahl an drehbaren Torsionen mit der in einer 100er-Kette von Polynorbornen vergleichbar ist.

Um ein quantitatives Maß für die Kettenkonformation und die Steifigkeit zu erhalten, wurden der Gyrationradius, der Kettenendenabstand und das charakteristische Verhältnis  $C_{\infty}$  berechnet. Da in den Polynorbornenen nur jede zweite Torsion frei drehbar ist (die jeweils andere Torsion ist durch den Bicyklus immobilisiert), muß zur Bestimmung des charakteristischen Verhältnisses eine virtuelle Ersatzbindungslänge  $l'$  definiert werden (siehe Abb. 4.23), da in die Berechnung von  $C_{\infty}$  nur frei drehbare Torsionen eingehen. Für die Ersatzbindungslänge  $l'$  ergibt

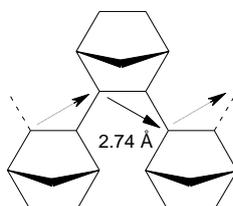


Abb. 4.23: Ersatzbindungslänge

sich als Mittelwert aus Molekulardynamik-Simulationen eine Größe von 2.74 Å. Für Polyethylen wird eine C-C-Bindungslänge von 1.55 Å verwendet.

Ein Maß für die Kettenkonformation ist das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ <sup>95</sup>. Die Werte für ideale Geometrien betragen 2.0 für kollabierte Ketten, 6.0 für statistische Knäuel und 12.0 für starre Stäbchen.

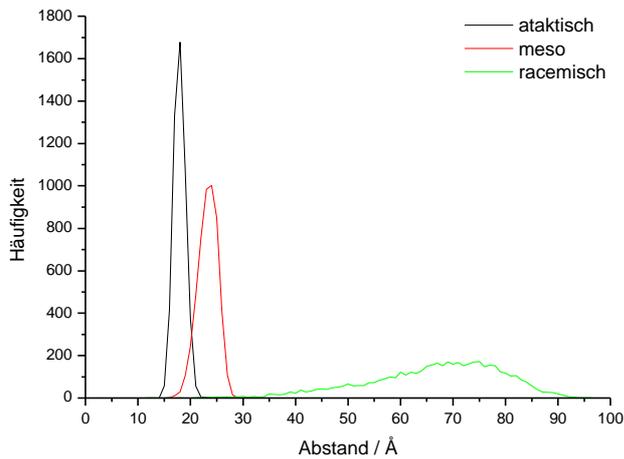


Abb. 4.24: Verteilung der Gyrationradien

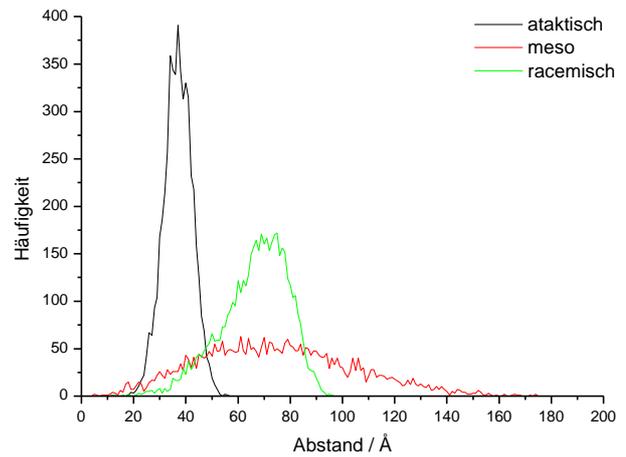


Abb. 4.25: Verteilung der Kettenendenabstände

Die Auswertungen der RIS-Simulationen ergeben für eine meso verknüpfte Polynorbornenkette einen mittleren Kettenendenabstand von  $\langle r \rangle = 74.2 \text{ \AA}$  und einen mittleren Gyrationradius von  $\langle s \rangle = 32.2 \text{ \AA}$ . Daraus berechnet sich das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  zu 5.9, während für das charakteristische Verhältnis ein Wert von  $C_{100} = 7.3$  erhalten wird.

Für die racemische Verknüpfung ergibt sich  $\langle s \rangle = 22.8 \text{ \AA}$ ,  $\langle r \rangle = 65.9 \text{ \AA}$  und für das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  folgt ein Wert von 8.6. Das charakteristische Verhältnis  $C_{100}$  berechnet sich zu 5.8. Für die meso-Verknüpfung entspricht das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  einer Knäuelstruktur, während die racemische Form als semi-starres Stäbchen angesehen werden kann. Für die charakteristischen Verhältnisse gilt gleiches. In der racemischen Form kommt es zur Ausbildung einer helixartigen Struktur, die auch das im Vergleich zur meso-Form geringere charakteristische Verhältnis erklärt.

Die ataktische Polynorbornenkette (meso-racemische Verknüpfung, 1:1 statistisch verteilt) liefert  $\langle r \rangle = 36.4 \text{ \AA}$  und  $\langle s \rangle = 17.4 \text{ \AA}$ , so daß sich für  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  ein Verhältnis von 4.5 ergibt, das in der Größenordnung von einem schwach kollabiertem statistischen Knäuel liegt. Das charakteristische Verhältnis läßt sich mit  $C_{100} = 3.5$  bestimmen. Für eine Knäuelstruktur spricht auch die breite Gaußverteilung der Kettenendenabstände. Die Abstandsverteilung für die gestrecktere racemische Verknüpfung ist im Vergleich dazu asymmetrisch und wesentlich breiter (siehe Abb. 4.24 und Abb. 4.25). Ähnliche Resultate wurden auch aus Monte-Carlo Simulationen an Polynorbornenen unterschiedlicher Taktizität erhalten<sup>96</sup>.

Die Werte von  $\langle r \rangle = 38.9 \text{ \AA}$ ,  $\langle s \rangle = 15.8 \text{ \AA}$  und  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle = 6.7$  für Polyethylen stimmen mit Literaturwerten<sup>2</sup> von Ketten vergleichbarer Größenordnung überein. Für das charakteristische Verhältnis gilt  $C_{50} = 6.9$ . Im  $\Theta$ -Zustand liegt Polyethylen erwartungsgemäß als statistisches Knäuel vor.

Die geringen Knäueldimensionen für das unflexible, ataktische Polynorbornen lassen sich mit dem geringen Molekulargewicht begründen. Während für das flexible Polyethylen schon fast der

Bereich molekulargewichtsunabhängiger Ketteneigenschaften erreicht ist, tritt dies für so extrem rotationsbehinderte Polymere wie Polynorbornen erst für höhere Molekulargewichte ein<sup>97</sup>.

Eine meso-Verknüpfung führt zur Ausbildung einer Knäuelstruktur, während eine racemische Verknüpfung zu einer gestreckteren, helicalen Struktur führt. Auch in der ataktischen Verknüpfung liegt eine Knäuelgestalt vor. Allerdings kann eine ideale Knäuelgestalt durch die geringe Zahl an möglichen Torsionswinkeln erst für erheblich längere Ketten erwartet werden. Aus Gründen des Rechenaufwandes war es aber nicht möglich, eine genauere Untersuchung des Molekulargewichtseinflusses auf die Kettengestalt durchzuführen.

In flexiblen Polymeren wie Polyethylen hingegen kann eine ideal, statistische Knäuelgestalt bereits durch wesentlich kürzere Ketten realisiert werden, da durch die größere Anzahl an energetisch ähnlichen Potentialminima eine Vielzahl an unterschiedlichen Konformationen möglich ist.

#### **4.6 Molekulardynamik-Simulationen: Einzelketten im Vakuum**

Neben dem durch RIS-Rechnungen zugänglichen  $\Theta$ -Zustand als Idealzustand ohne weitreichende Wechselwirkungen entlang der Kette, der zur Ausbildung ungestörter Kettendimensionen führt, kann über Molekulardynamik-Simulationen isolierter Einzelketten zusätzlich zur Konformation auch das dynamische Verhalten einer Polymerkette in einer verdünnten Lösung eines sehr schlechten Lösemittel simuliert werden. Durch die Vakuumrandbedingungen treten nur weitreichende Wechselwirkungen der Monomereinheiten untereinander auf, so daß es für flexible Polymere zum Kettenkollaps kommt.

Für den Fall des flexiblen Polyethylens und des hypothetischen, dynamisch unflexiblen Polyethylens<sup>4</sup> wurden Polymerketten, mit dem Polymerisationsgrad 50, in einer gestreckten all-trans Startkonformation vorgegeben, um den Einfluß der Startstruktur auf die äquilibrierte Kettengestalt zu untersuchen.

Für die drei Polynorbornen-Systeme (meso, racemisch, ataktisch) wurden die Startstrukturen aus RIS-Modellen mit anschließender Geometrieoptimierung aufgebaut. Um das in den RIS-Strukturen vernachlässigte ausgeschlossene Volumen zu berücksichtigen, wurden beim Aufbau allerdings Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit in Betracht gezogen, da durch ungünstige Van-der-Waals-Überlappungen keine stabilen Trajektorien in Molekulardynamik-Simulationen erhalten werden können. Dies führte bei allen Ketten zu einer gestreckteren Kettengestalt.

Für einen besseren Vergleich mit den Polyethylen-Systemen, für die ein Polymerisationsgrad von 50 vorgegeben wurde, wurde für die Polynorbornene ein Polymerisationsgrad von 100 gewählt, da in Polynorbornen nur jede zweite Torsion flexibel ist.

Die Simulationsdauer betrug jeweils 500ps bei 300 K im kanonischen NVT-Ensemble (konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen und konstante Temperatur). Die Auswertung der Kettenparameter erfolgte erst nach einer Äquilibrationsphase. Ausgehend von geometrieoptimierten Systemen (einer Temperatur von 0 K entsprechend) kommt es durch die zusätzliche kinetische Energie nach einer anfänglichen Abnahme der Kettendimensionen erst nach einer Äquilibrationsphase zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes.

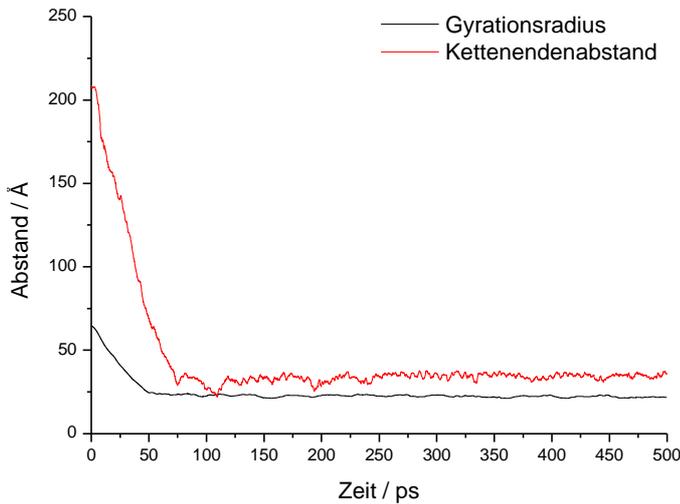


Abb. 4.28: PN (meso-Verknüpfung)

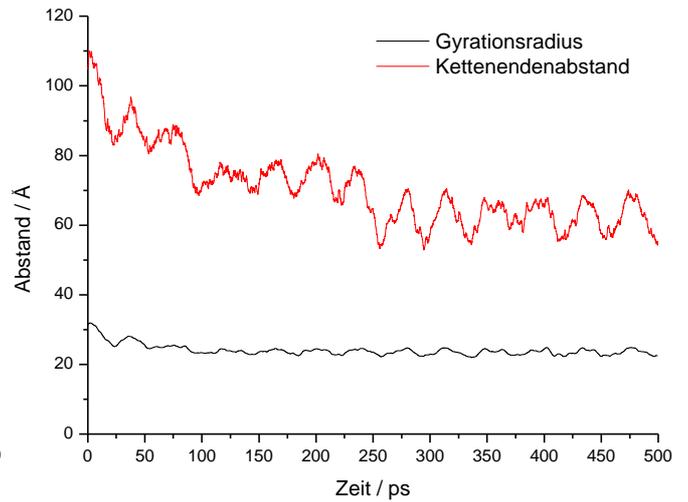


Abb. 4.29: PN (racemische Verknüpfung)

Es ergeben sich für das meso-System (Abb. 4.28) folgende Kettendimensionen:  $\langle r \rangle = 34.2 \pm 1.9 \text{ \AA}$ ,  $\langle s \rangle = 22.3 \pm 0.6 \text{ \AA}$ ,  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle = 2.3$  und  $C_{100} = 1.6$ .

Eine Kette racemischer Verknüpfung (Abb. 2.29) zeigt für den mittleren Kettenendenabstand im Gleichgewicht  $\langle r \rangle$  einen Wert von  $62.4 \pm 4.0 \text{ \AA}$  und für den Gyrationradius  $\langle s \rangle$  einen Wert von  $23.4 \pm 0.8 \text{ \AA}$ . Das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  liefert einen Wert von 7.1; das charakteristische Verhältnis der Kette beträgt  $C_{100} = 5.3$ .

Im Vergleich zu den ungestörten Kettendimensionen der RIS-Rechnungen erfolgt für beide Taktizitäten ein Übergang zu einer weniger ausgedehnten Kettengestalt. Die zusätzlichen attraktiven weitreichenden Wechselwirkungen der Kettensegmente untereinander führen zusammen mit den Torsionswinkelfluktuationen zu einer energetisch günstigeren kompakteren Kettengestalt. Auf Grund der hohen Flexibilität kollabiert die meso-Form, da es hier auf Grund der geringen Torsionsbarrieren zu vereinzelt Torsionssprüngen zwischen einzelnen rotationsisomeren Zuständen kommt.

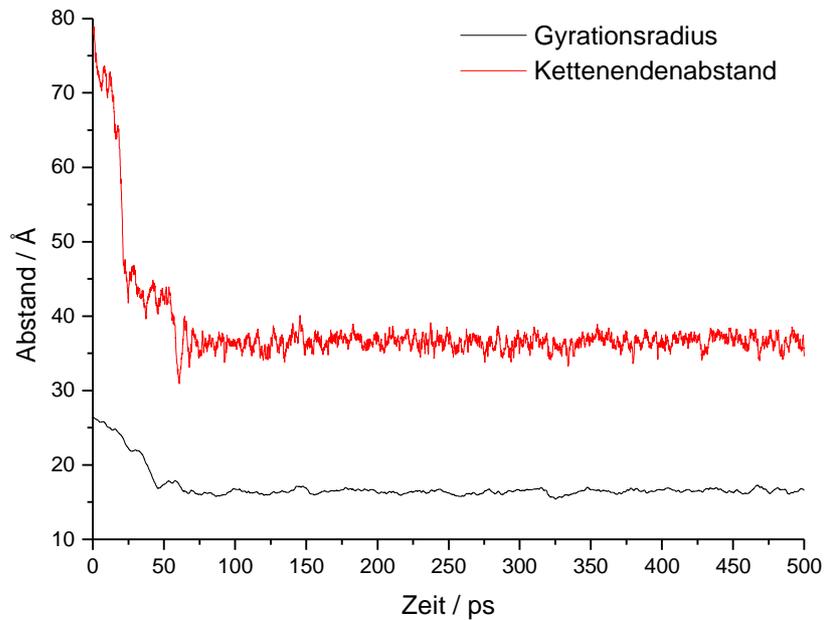


Abb. 4.30: PN (ataktisch)

Die ataktische, meso-racemische Kette (Abb. 4.30) hat im Gleichgewicht folgende Kettenparameter:  $\langle r \rangle = 36.5 \pm 0.9 \text{ \AA}$ ,  $\langle s \rangle = 16.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ,  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle = 4.9$  und  $C_{100} = 3.5$ . Im Gegensatz zu den rein meso bzw. racemisch verknüpften Ketten verändert sich die Kettengestalt kaum. Es kommt nur noch zu Torsionswinkelfluktuationen in den einzelnen Potentialminima. Sowohl im ungestörten  $\Theta$ -Zustand als auch in einem schlechten Lösemittel bleiben die ursprünglichen Knäueldimensionen erhalten. Damit ist für ataktisches Polynorbornen mit einer weitgehend lösemittelunabhängigen Knäuelgestalt zu rechnen.

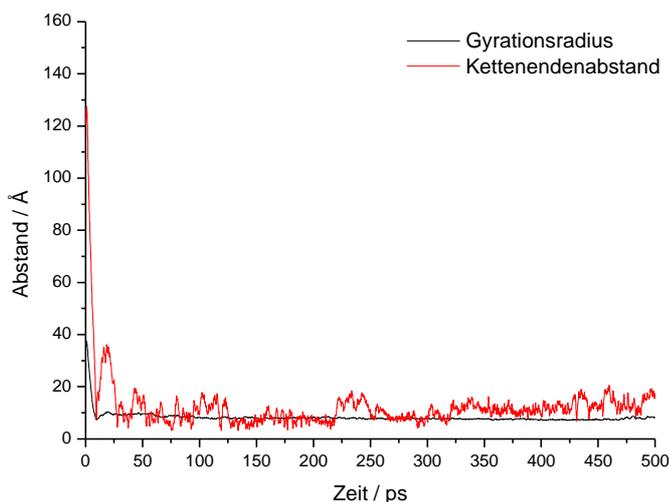


Abb. 4.26: Polyethylen

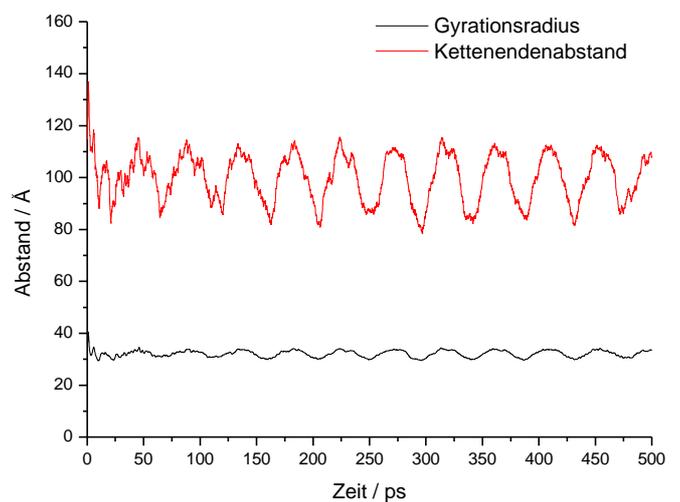


Abb. 4.27: Polyethylen'

Für die flexible Polyethylenkette (Abb. 4.26) ergibt sich ein Kettenendenabstand von  $\langle r \rangle = 19.9 \pm 7.8 \text{ \AA}$ , ein Gyrationradius von  $\langle s \rangle = 8.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$  und ein Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  von 1.9. Das

charakteristische Verhältnis  $C_{50}$  beträgt 1.8. Damit liegt eine kollabierte Kette vor. Obwohl von der energetisch günstigsten all-trans Konformation ausgegangen worden ist, werden durch die zusätzliche kinetische Energie weitere über eine Boltzmann-Verteilung energetisch zugängliche lokale Minima bereits bei Raumtemperatur besetzt, was zusammen mit den attraktiven Wechselwirkungen eine Kontraktion der Kettengestalt bewirkt.

Die auf Grund der hohen Torsionsbarrieren statisch unflexible Polyethylenkette (Abb. 4.27) hingegen hat einen Kettenendenabstand von  $\langle r \rangle = 99.6 \pm 9.3 \text{ \AA}$ , einen Gyrationradius von  $\langle s \rangle = 32.0 \pm 1.2 \text{ \AA}$ , so daß sich für das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  ein Wert von 9.7 ergibt. Der Wert für das charakteristische Verhältnis beträgt  $C_{50} = 9.6$ . Dieser Wert spricht für ein semi-starres Stäbchen. Selbst bei einem dynamisch unflexiblen Polymer kommt es durch Torsionswinkelfluktuationen in den Potentialminima und den attraktiven Wechselwirkungen zu einer Kontraktion der Kettendimensionen. Dennoch wird die Gleichgewichtsstruktur maßgeblich von der ursprünglichen Startgeometrie vorgegeben.

Die Ergebnisse der Simulationen zur Kettenkonformation sind noch einmal zum Vergleich in Tabelle 8 zusammengefaßt:

Tabelle 8: Übersicht der Simulationen zur Kettenkonformation

Method		PN (meso)	PN (racem.)	PN (meso-racem.)	PE	PE'
RIS	$C_{50}$	-	-	-	6.9	
	$C_{100}$	7.3	5.8	3.5	-	
	$\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$	5.9	8.6	4.5	6.7	
MD	$C_{50}$	-	-	-	1.8	9.6
	$C_{100}$	1.6	5.2	3.5	-	-
	$\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$	2.3	7.1	4.9	1.9	9.7

Der größere Wert für  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  von 4.9 aus der Dynamik-Simulation im Vergleich zu 4.5 aus der RIS-Rechnung des ungestörten Zustandes für die ataktische Polynorborkette läßt sich über das Ergodentheorem begründen. Der RIS-Wert ist über ein Kettenensemble gemittelt, während der Wert der Molekulardynamik-Simulation aus einer Einzelkette erhalten wurde. Durch die extreme Rotationsbehinderung stellt eine einzelne Polymerkette ein Einzelkettenglas im Sinne von *de Gennes* dar. Somit befindet sich bereits eine isolierten Polymerkette im Vakuum in einem nichtergodischen Glaszustand, der nur ein Subsystem eines Ensembles darstellt. Des weiteren wurde die Simulation aus einer RIS-Konformation gestartet, die erst noch unter Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens geometrieoptimiert werden und dann in eine neue Gleichgewichtskonformation unter Berücksichtigung der weitreichenden Wechselwirkungen und der zusätzlichen kinetischen Energie äquilibriert werden mußte.

So wie die Startkonformation einer Simulation an einem Einzelkettenglas (ataktisches Polynorbornen bzw. Polyethylen) die endgültige Kettenkonformation festlegt, wird die Kettengestalt bei einem stark rotationsbehinderten Polymer wie Polynorbornen bereits während der Polymerisation festgelegt. Dabei sollte über die Wahl geeigneter Katalysatorsysteme die Taktizität von Polynorbornenen gezielt gesteuert werden können.

Bei einheitlicher meso- bzw. racemischer Verknüpfung wird ein flexibles Knäuel bzw. eine starre, gestreckte Struktur ausgebildet. In der ataktischen Kette kommt es zur Ausbildung einer unflexiblen Knäuelkonformation. Erst durch die Kombination von racemischen Blöcken, die als starrer Spacer wirken, mit meso-Blöcken wird ein starres Gauß-Knäuel ermöglicht.

## 5 Struktur im kondensierten Zustand

Durch die Kombination von experimentellen Röntgenweitwinkelmessungen und Computersimulationen lassen sich anderweitig nicht zugängliche Informationen über die Struktur und Konformation amorpher Polymere gewinnen<sup>98</sup>. Aus den Röntgendiffraktogrammen allein sind nur geringe Informationen über die Struktur amorpher Systeme zugänglich. Erst über die Berechnung der radialen Verteilungsfunktion aus dem Experiment und Vergleich mit verschiedenen Modellen werden weitergehende Strukturinformationen erhalten. So erlauben detaillierte Modelle die zugrundeliegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen amorpher Polymere aufzuzeigen.

Neben einer genauen Analyse des ungewöhnlichen Packungsverhaltens der Polynorbornene soll der molekulare Ursprung der scharfen Ausprägung der beiden amorphen Halos im Röntgendiffraktogramm untersucht werden. Des weiteren erlaubt der Vergleich unterschiedlicher Modellsysteme mit dem Experiment Aussagen über die Taktizität und der damit verbundenen lokalen Kettenkonformation.

### 5.1 Experimentelle Bestimmung von radialen Verteilungsfunktionen

Die Strukturanalyse durch Röntgenweitwinkelstreuung ergab an pulverförmigen Polynorbornenen vollständig amorphe Beugungsdiagramme. Reflexe, die auf Kristallinität hindeuten, wurden nicht gefunden.

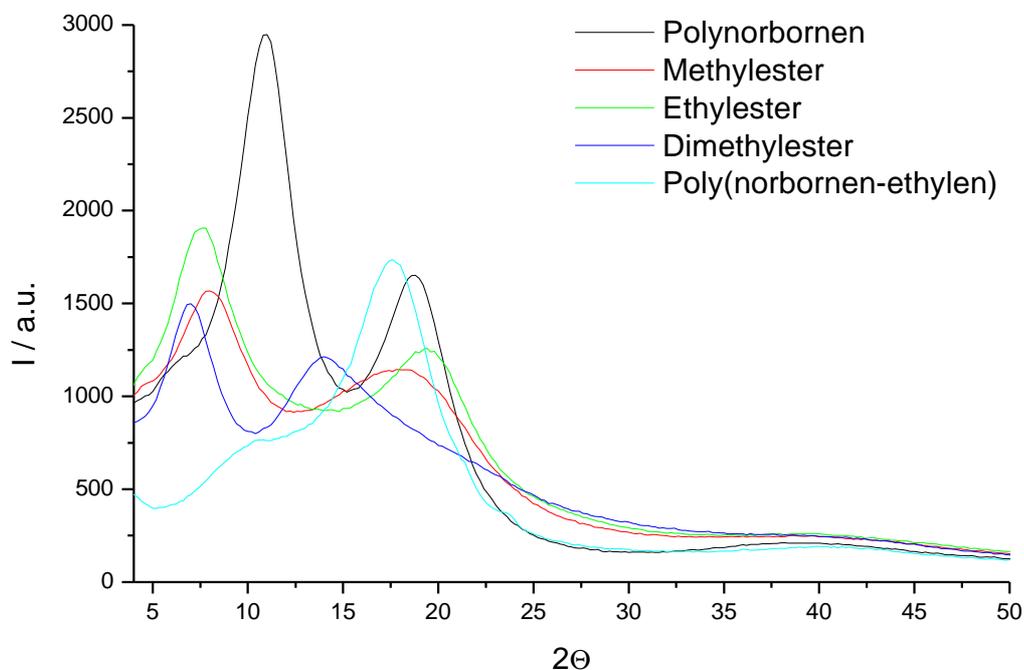


Abb. 5.1: Röntgendiffraktogramme Polynorbornene

Charakteristisch für die erhaltenen Diffraktogramme ist das Auftreten zweier sehr ausgeprägter amorpher Halos bei  $2\Theta = 7^\circ$ - $11^\circ$  bzw.  $14^\circ$ - $20^\circ$  und einer geringen Modulation der Streuintensität im Bereich um  $2\Theta = 40^\circ$ . Im Poly(norbornen-ethylen) Copolymer ist der erste Halo nur als Schulter ausgebildet und beim Polynorbornendimethylester ist noch eine zusätzliche Schulter bei  $2\Theta = 23^\circ$  zu erkennen. Abbildung 5.1 zeigt eine Übersicht der Diffraktogramme für die unterschiedlichen untersuchten Polynorbornene. Über die Bragg-Gleichung<sup>99</sup>  $2R = l / \sin \Theta_{\max}$  lassen sich diesen Maxima Abstände von 15-10 Å bzw. 8-5 Å zuordnen.

Zur Untersuchung der kurzreichweitigen Korrelationen wurde aus den experimentellen Streudaten die jeweilige radiale Verteilungsfunktion berechnet. Obwohl die radiale Verteilungsfunktion nicht mehr Informationen enthalten kann als die dazugehörigen Streudaten, wird durch die Fourier-Transformation eine inverse Beziehung zwischen dem Streuvektor  $s$  und dem Abstand der Streuzentren  $r$  erhalten, so daß in einer radialen Verteilungsfunktion Korrelationen auf lokaler Ebene besonders hervorgehoben werden.

Durch die schlechten Filmbildungseigenschaften der Polynorbornene mußten pulverförmige Proben verwendet werden. Nur für Poly(norbornen-ethylen) war es möglich, Filme zu präparieren. Zur Berechnung der reduzierten Streuintensität war eine genaue Korrektur für den Absorptions- und Polarisationsfaktor notwendig.

Ebenfalls war eine Berücksichtigung der unterschiedlichen Absorptionen für die kohärente und die inkohärente Streuung erforderlich (Abb. 5.22), da zur Normalisierung der Streudaten der genaue Verlauf der Streuintensitäten für große Winkel bekannt sein muß und auf Grund der verwendeten Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung nicht zu vernachlässigende Modulationen in den Intensitäten auftraten.

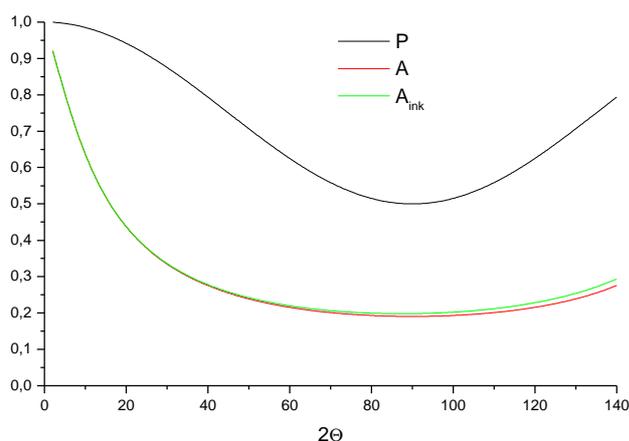


Abb. 5.2: Absorptions- und Polarisationskorrektur

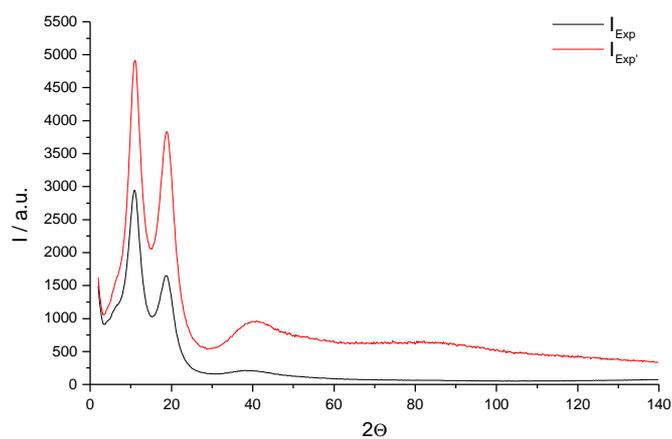


Abb. 5.3: Korrigierte und unkorrigierte Streuintensität von Polynorbornen

Auch mußte die bei Polymeren mit niedrigem Absorptionskoeffizienten auftretende Mehrfachstreuung berücksichtigt werden. Die Auswertung erfolgte nach der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Vorgehensweise. Nach einer Korrektur der experimentellen Daten für Polarisation und Absorption (siehe Abb. 5.3) erfolgte zunächst eine Umrechnung und Interpolation der Streudaten von einer  $2\Theta$ - auf eine  $s$ -Auftragung mit  $\Delta s = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . Die nach Savitzky-Golay<sup>100</sup> geglätteten Daten wurden auf die strukturunabhängige Streuung eines für das System durchschnittlichen Atoms normiert. Dabei wurde neben der unabhängigen kohärenten und inkohärenten Streuung auch jeweils die Mehrfachstreuung berücksichtigt (siehe Abb. 5.4). Die Fourier-Transformation der  $s$ -gewichteten und geschärften Interferenzfunktion (siehe Abb. 5.5), als Differenz der normierten und korrigierten gemessenen Streuintensität und der unabhängigen Streuung, liefert die atomare radiale Verteilungsfunktion. Zur Berechnung der Fourier-Transformation wurde das Programm RAD<sup>101</sup> verwendet.

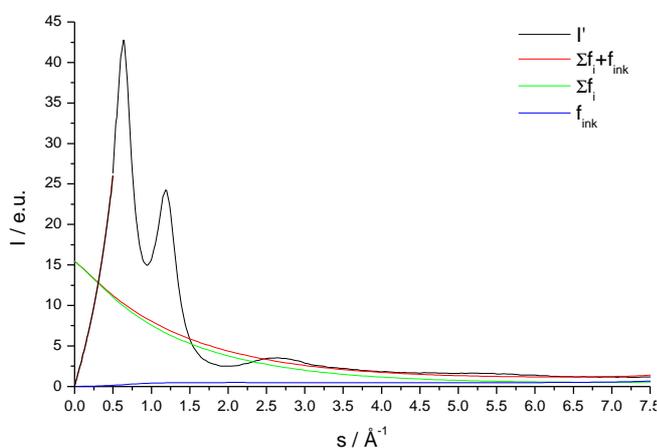


Abb. 5.4: Normalisierung der Streuintensität von Polynorboren

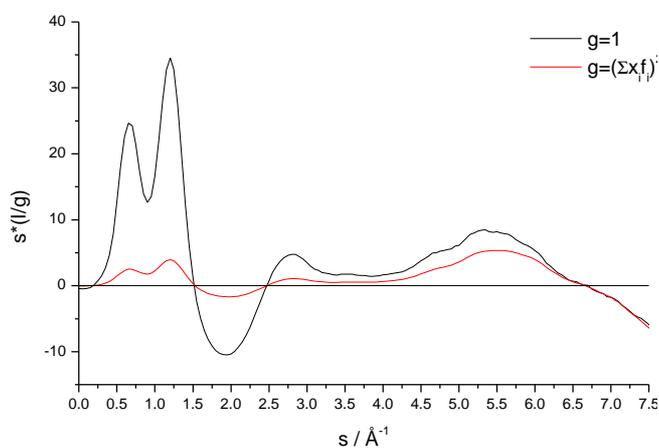


Abb. 5.5: geschärfte und ungeschärfte Streufunktion von Polynorboren

Da Cu- $K_\alpha$ -Strahlung verwendet wurde, ist der maximal erreichbare Streuvektor auf  $s = 7.65 \text{ \AA}^{-1}$  begrenzt. Daher kommt es bei der Fourier-Transformation der unmodifizierten Interferenzfunktion zu einem relativ großen Terminierungsfehler, der sich in ausgeprägten Oszillationen mit der Periode  $0.82 \text{ \AA}$  äußert. Diese sind der radialen Verteilungsfunktion überlagert, so daß der eigentliche Verlauf verdeckt wird. Verstärkt wird die Auswirkung des begrenzten Fourier-Integrals noch dadurch, daß die Interferenzfunktion für  $s = s_{\text{max}}$  einen Wert ungleich Null hat<sup>64</sup>.

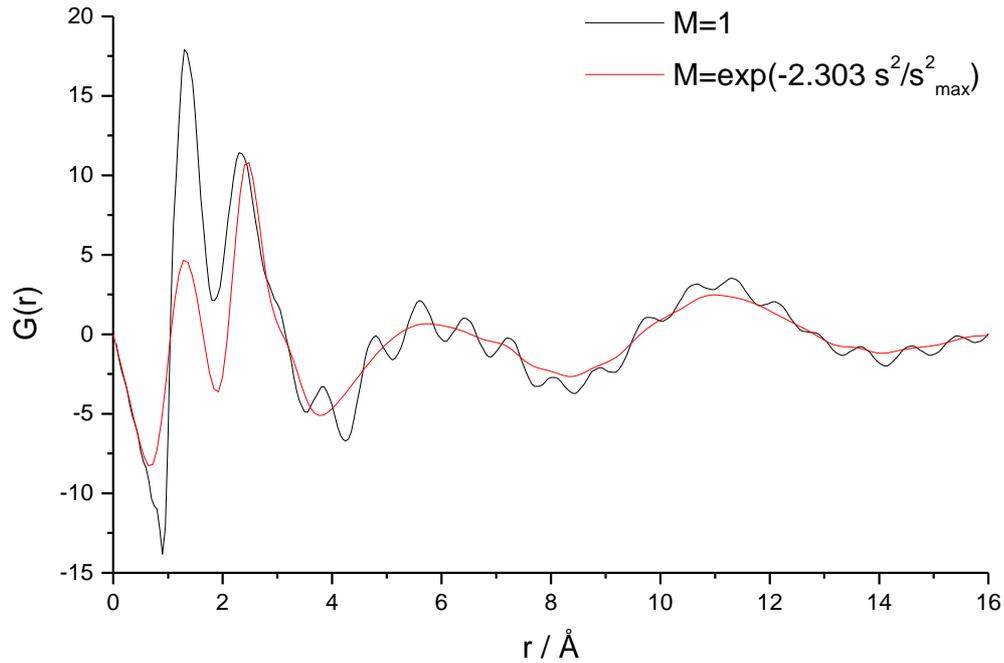


Abb. 5.6: Auflösungsvermögen/Terminierungsfehler

Um diese Oszillationen aus der Verteilungsfunktion zu entfernen, wurde die Interferenzfunktion mit einer Dämpfungsfunktion multipliziert. Einerseits werden dadurch die Oszillationen entfernt, aber andererseits wird das ohnehin auf  $0.4 \text{ \AA}$  begrenzte Auflösungsvermögen noch weiter herabgesetzt. In Abbildung 5.6 ist die radiale Verteilungsfunktion für Polynorbornen mit und ohne Terminierungskorrektur abgebildet. Durch die Verwendung einer Dämpfungsfunktion werden besonders die scharfen Peaks im Bereich kleiner Abstände sehr viel schlechter aufgelöst. Für größere Abstände sind die Peaks bereits durch die Überlagerung vieler unterschiedlicher Abstandsverteilungen so stark verbreitert, daß die Verwendung einer Dämpfungsfunktion nur zu einem geringen Informationsverlust führt.

Für die Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen wurde deswegen ein kombiniertes Verfahren benutzt<sup>102</sup>. Im Bereich von 0 bis  $4 \text{ \AA}$  wurde eine gezielte Transformation ohne Dämpfungsfunktion durchgeführt, wobei das Auflösungsvermögen der Fourier-Transformation berücksichtigt wurde. Das im Bereich von 0 bis  $1 \text{ \AA}$  auftretende Maximum in dem oszillierenden Terminierungsfehler wurde durch Anpassen der Anfangssteigung der Verteilungsfunktion an eine Gerade mit der Steigung  $-4pr_0$  ausgeglichen<sup>103</sup>. Für Abstände größer als  $4 \text{ \AA}$  wurde eine Dämpfungsfunktion benutzt, um die Oszillationen zu entfernen.

In Abbildung 5.7 sind die radialen Verteilungsfunktionen für die untersuchten Polynorbornene abgebildet. Alle Proben weisen scharfe Peaks bei  $1.3$  und  $2.4 \text{ \AA}$  auf. Die korrekte Lage dieser Peaks diente als Kontrolle, daß mögliche Fehler in den Verteilungsfunktionen so gering sind, daß sie die strukturell wichtige Region nicht stören. Der erste Peak entspricht dem Abstand gebundener nächster Nachbaratome. Er setzt sich aus zwei nicht mehr aufgelösten Signalen für

die C-H und C-C Abstände zusammen. Der zweite Peak entspricht dem Abstand von miteinander über eine 1,3-Beziehung verbundenen Atomen. In der radialen Verteilungsfunktion für den Dimethylester treten noch ein dritter und vierter aufgelöster Peak bei 2.7 Å bzw. 3.7 Å auf, die bei den anderen Proben nur als schwach ausgeprägte Schulter auftreten bzw. nicht mehr aufgelöst werden (siehe weiter unten). Diese Abstände können durch zusätzliche Abstandskorrelationen innerhalb und zwischen den Estergruppen erklärt werden.

Eine weitere Zuordnung zu spezifischen interatomaren Abständen ist für größere Abstände durch die große Zahl an möglichen Korrelationen und der weitestgehend zufälligen Anordnung der Segmente in einer amorphen Struktur nicht mehr möglich. Es kann nur noch ein über die Monomereinheiten gemittelter Abstand der statistischen Anordnung angegeben werden, der zwei breiten Maxima im Bereich von 6 und 11 Å entspricht. Mit zunehmendem Substitutionsgrad der Monomereinheit sind beide Maxima zunehmend weniger ausgeprägt, was durch die vielen unterschiedlichen Konformationen der flexiblen Seitengruppen erklärt werden kann. Dadurch ergibt sich eine breitere Abstandsverteilung in der über alle Konformationen gemittelten radialen Verteilungsfunktion. Eine weitere Analyse ist erst über den Vergleich mit unterschiedlichen Modellsystemen möglich.

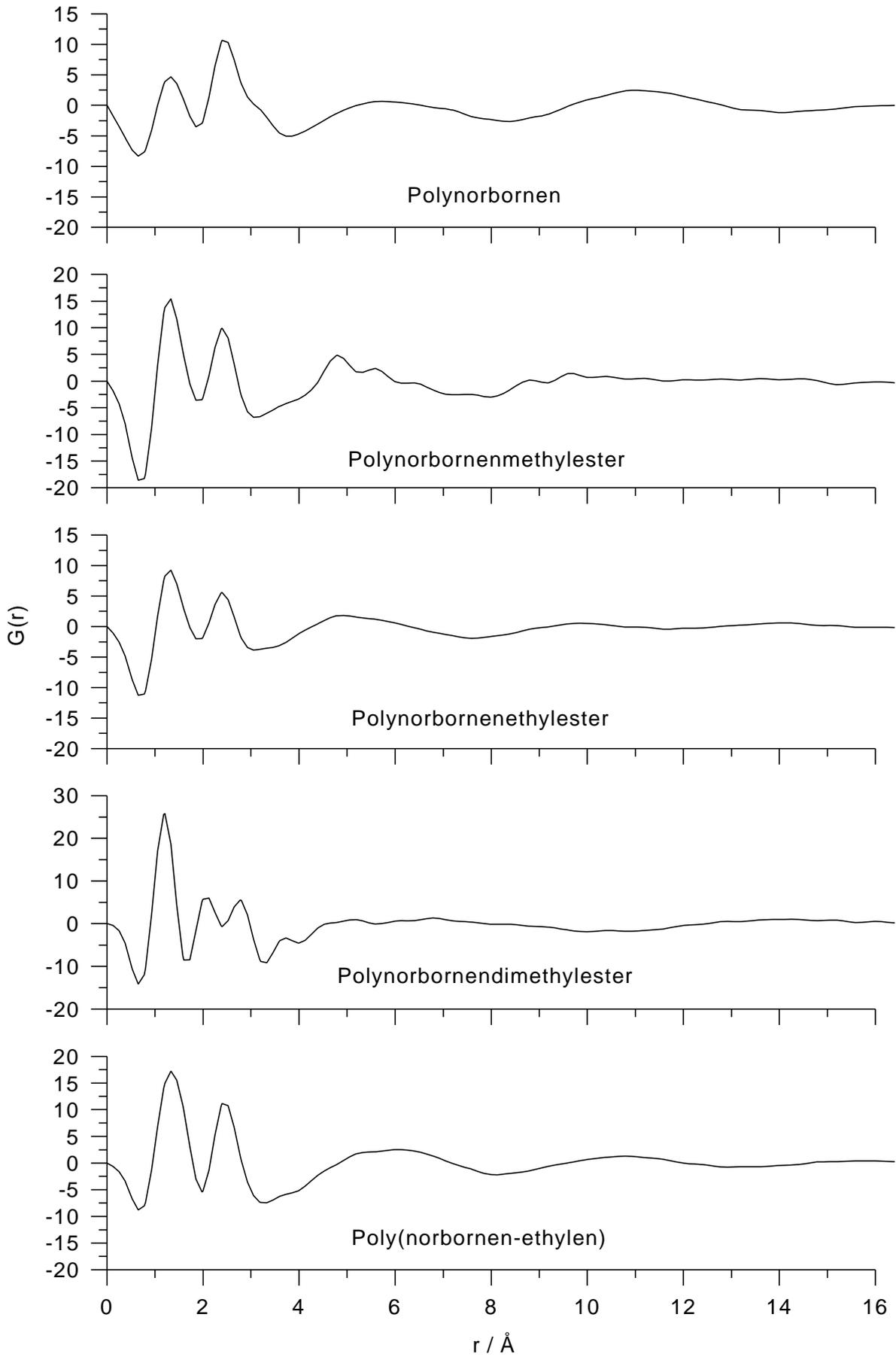


Abb. 5.7: radiale Verteilungsfunktionen

## 5.2 Simulation des kondensierten Zustandes

Die Position von Peaks in der experimentellen radialen Verteilungsfunktion beinhaltet zunächst nur wenige Informationen über die molekulare Anordnung einer Polymerprobe. Erst über den detaillierten Vergleich mit möglichen Strukturmodellen können zusätzliche Aussagen über konformative oder räumliche Orientierungskorrelationen erfolgen<sup>104</sup>.

Ein einfaches RIS-Modell ist zur Simulation von radialen Verteilungsfunktionen ungeeignet, da die durchschnittliche Kettenkonformation nur über rotationsisomere Zustände beschrieben wird, ohne daß Abweichungen durch thermische Vibrationen, weitreichende Segmentwechselwirkungen und intermolekulare Wechselwirkungen erfaßt werden<sup>105</sup>. Um diese von der Röntgenweitwinkelstreuung detektierten lokalen Korrelationen zu berücksichtigen, wurden amorphe Zellen für die Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen verwendet.

Zur Simulation des kondensierten Zustandes wurden periodische Randbedingungen benutzt. Dabei wächst eine Polymerkette Monomer für Monomer in eine kubische Zelle, deren Zelldimensionen über die experimentelle Dichte bestimmt werden. Wenn die Kette dabei die Zelle durch eine Wand verläßt, tritt sie durch die gegenüberliegende Wand wieder in die Zelle ein. Um die Strukturen direkt im Glaszustand generieren zu können, wurde ein modifizierter Markov Monte-Carlo Prozeß verwendet.

Dabei erfolgt eine implizite Berücksichtigung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen über die Vorgabe von rotationsisomeren Zuständen unter gleichzeitiger Beachtung langreichweitiger Wechselwirkungen des ausgeschlossenen Volumens zur Gewichtung der möglichen RIS-Konformationen<sup>106</sup>. Obwohl die Konformationsstatistik ungestörter Ketten durch ein RIS-Modell beschrieben werden kann, sind langreichweitige Volumenausschluß-Effekte, die besonders in dichten Systemen von enormer Bedeutung sind, für eine realistische Startstruktur nicht zu vernachlässigen. Dies ist kein Widerspruch zur Annahme von  $\Theta$ -Bedingungen im kondensierten Zustand: Ketten im kondensierten Zustand verhalten sich über ein Ensemble gemittelt ähnlich wie Ketten unter  $\Theta$ -Bedingungen, aber nicht jede  $\Theta$ -Kette kann ein angemessenes raumerfüllendes Modell eines Polymers unter periodischen Randbedingungen erzeugen<sup>107</sup>.

Zur Erhöhung der Effizienz wurden die Van-der-Waals-Radien in der Aufbauphase auf 30 % verringert. So generierte Startstrukturen weisen sehr hohe potentielle Energien und Inhomogenitäten in der Volumenausfüllung auf. Eine einfache Energieminimierung führt nur zum nächsten lokalen Minimum in der sehr komplexen Potentialenergie-Hyperfläche, so daß das System noch immer in einem unrealistisch hohen Energiezustand gefangen ist.

Da, wie im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte, schon eine Einzelkette als Einzelkettenglas vorliegt, wurde ein Annealing-Verfahren<sup>108</sup> zur dynamischen Relaxierung angewandt.

Für die jeweiligen Polymerketten wurde ein Polymerisationsgrad von 50 vorgegeben. Es wurden jeweils 1000 Startstrukturen generiert und zunächst für 500 Zyklen geometrieoptimiert. Aus diesen voroptimierten Strukturen wurden die fünf mit der niedrigsten potentiellen Energie ausgewählt und in 50 K Schritten von 0 K auf 1200 K aufgeheizt und wieder abgekühlt. Dabei wurde das jeweilige System bei jeder Temperatur über eine Molekulardynamik-Simulation bei konstantem Volumen im kanonischen NVT-Ensemble (konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen und konstante Temperatur) für 20 ps äquilibriert. Dieser Annealing-Zyklus wurde für jede Zelle fünfmal durchlaufen. Danach wurde die amorphe Zelle mit der geringsten Energie als endgültige Zielstruktur ausgesucht und wiederum einem Annealing-Zyklus unterworfen, jetzt unter den realistischen Bedingungen eines isothermisch-isobaren Ensembles, das die Verwendung eines Korrekturdrucks erforderlich machte. Bei einer Endtemperatur von 800 K in der Aufheizphase wurde eine Molekulardynamik-Simulation von 100 ps durchgeführt, bevor wieder auf 300 K abgekühlt wurde.

Die hohen Temperaturen beim thermischen Äquilibrieren durch Annealing sind einerseits notwendig, um dem System genügend kinetische Energie zum Überwinden der hohen Energiebarrieren zwischen lokalen Minima zu geben und andererseits, um die erforderliche Rechenzeit zu verkürzen da bei hohen Temperaturen ein größerer Konformationsraum erfaßt wird. Diese physikalisch unrealistisch hohen Temperaturen sollten nicht mit einem realen Polymersystem in einem entsprechendem Temperaturbereich verglichen werden, da die oben beschriebene Vorgehensweise nur eine Simulationstechnik zur Generierung dichter, relaxierter Polymersysteme im kondensierten Zustand ist, die nur durch das Fehlen eines Bindungsdissoziationssterms und der hohen Dichte bei konstantem Volumen das System stabil hält. Zur endgültigen Äquilibrierung des Systems auf Raumtemperatur erfolgte zum Abschluß eine Molekulardynamik-Simulation von 100 ps Dauer bei 300 K.

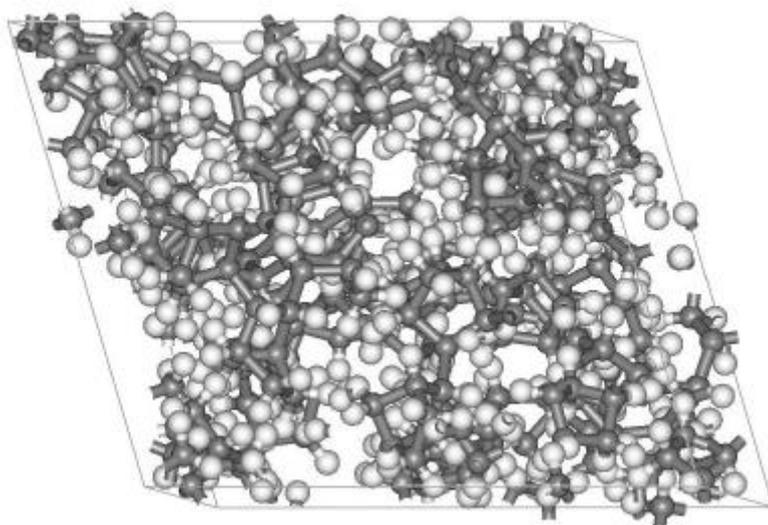


Abb. 5.8: amorphe Zelle von ataktischem Polynorbornen (50 Monomere)

Die so erhaltenen amorphen Zellen (Abb. 5.8) wiesen nach Geometrieoptimierung in ihren Dichten (siehe 6.2 Tab. 9) nur geringe Abweichungen von den experimentellen Werten auf, was aber als finiter Größeneffekt zu deuten ist, da durch das speziell optimierte Kraftfeld die besonders im kondensierten Zustand wichtigen Torsions- und Van-der-Waals-Energien gut modelliert werden konnten.

### 5.3 Simulation von radialen Verteilungsfunktionen

Aus den Atomkoordinaten der simulierten Zellen lassen sich die radialen Verteilungsfunktionen direkt berechnen. Allerdings weichen die berechneten Verteilungsfunktionen von den aus dem Experiment berechneten erheblich in der Schärfe und Intensität der Peaks ab. Die experimentellen Peaks sind stark verbreitert. Dies ergibt sich einerseits aus dem begrenzten Auflösungsvermögen der experimentellen Daten, das sich aus der Begrenzung des maximalen Streuvektors und der Verwendung einer Dämpfungsfunktion ergibt, und andererseits aus einer thermischen Verbreiterung durch Abstandsfluktuationen<sup>109</sup>. Die berechneten Verteilungsfunktionen wurden hingegen direkt aus statischen Strukturen erhalten, so daß sehr ausgeprägte Korrelationen auftraten. Um einen Vergleich der simulierten und experimentellen Verteilungsfunktionen zu ermöglichen wurden die berechneten Daten mit einer Peak-Verbreiterungs-Funktion gefaltet<sup>45</sup>. Die Halbwertsbreite der verwendeten Gauß-Funktion wurde mit  $\sigma = 0.3 \text{ \AA}$  so gewählt, daß sich die bestmögliche Übereinstimmung in den generellen Kurvenverläufen hinsichtlich Breite und Intensität der Peaks zwischen Experiment und Simulation ergab.

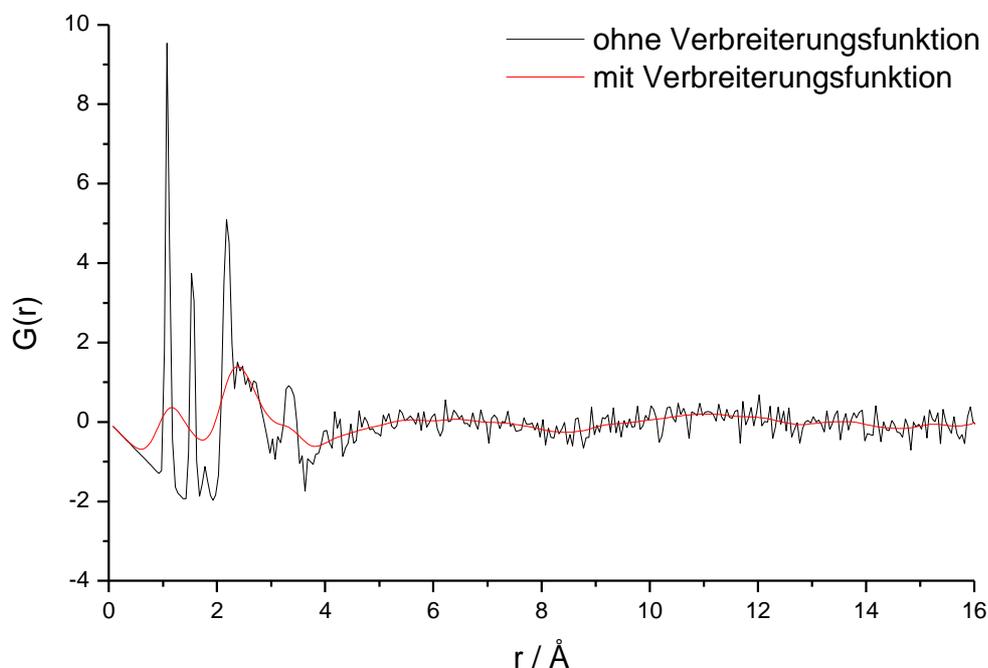


Abb. 5.9: Vergleich der RDF für Polynorbornen mit und ohne Verbreiterungsfunktion

In Abbildung 5.9 ist die radiale Verteilungsfunktion für Polynorbornen sowohl mit als auch ohne Verbreiterungsfunktion dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Verbreiterung der Signale durch die Faltung mit einer Gauß-Funktion. Für große Abstände erfolgt kein wesentlicher Informationsverlust durch die Verbreiterung, da individuelle Peaks durch die Überlagerung einer großen Anzahl sehr ähnlicher Abstandskorrelationen ohnehin nicht mehr aufgelöst werden. Für kleine Abstände im Bereich von Bindungslängen erfolgt eine drastische Verminderung der Auflösung. Die zwei voneinander getrennten Peaks in der, der experimentellen Auflösung entsprechenden, Verteilungsfunktion ergeben sich als Überlagerung mehrerer scharf ausgeprägter Signale. Der erste Peak ergibt sich aus der Überlagerung von drei Signalen. Das erste Signal bei  $1.0 \text{ \AA}$  entspricht dem Abstand einer C-H Bindung während das zweite durch eine C-C Bindungslänge von  $1.5 \text{ \AA}$  vorgegeben wird. Das dritte Signal bei  $1.7 \text{ \AA}$  ist ebenfalls noch scharf ausgebildet und läßt sich auf den H-H Abstand starrer  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Monomereinheit zurückführen. Der zweite Peak in der verbreiterten Verteilungsfunktion ergibt sich als Kombination von drei dicht beieinander liegenden Signalen und eines, eine Schulter verursachenden, vierten Signals. Sie ergeben sich aus 1,3- und 1,4-Bindungskonnektivitäten unterliegenden Abständen, die teilweise durch den starren Bicyklus der Monomereinheit fixiert sind, so daß noch eine deutliche Feinstruktur in Form der drei vorderen aufgelösten Signalen zu erkennen ist.

Dieser Vergleich zeigt, daß die aus experimentellen Daten gewonnenen Strukturinformationen durch das verringerte Auflösungsvermögen erheblich eingeschränkt werden.

#### 5.4 Vergleich der experimentellen und simulierten radialen Verteilungsfunktionen

In den Abbildungen 5.10 bis 5.13 sind die experimentellen und die aus den jeweiligen Modellverbindungen berechneten radialen Verteilungsfunktionen gegenübergestellt.

Die Abweichungen in der Intensität des ersten Peaks ergibt sich aus der vorgegebenen Softwareimplementierung des für die Berechnung der Verteilungsfunktionen benutzten Algorithmus. Im Bereich von  $0 - 2 \text{ \AA}$  wurde dem Kurvenverlauf eine Gerade der Steigung von  $-4pr_0$  unterlegt, während bei den experimentellen Daten dieses nur im strukturlosen Bereich von  $0 - 1 \text{ \AA}$  erfolgte.

##### 5.4.1 Polynorbornen

Für Polynorbornen wurden jeweils die beiden Grenzfälle einer rein meso- bzw. racemischen Verknüpfung als Model berechnet. Zusätzlich wurde noch eine ataktische Polymerkette mit einem meso-racem Verhältnis von 1:1 simuliert und mit den experimentellen Daten verglichen (Abb. 5.10).

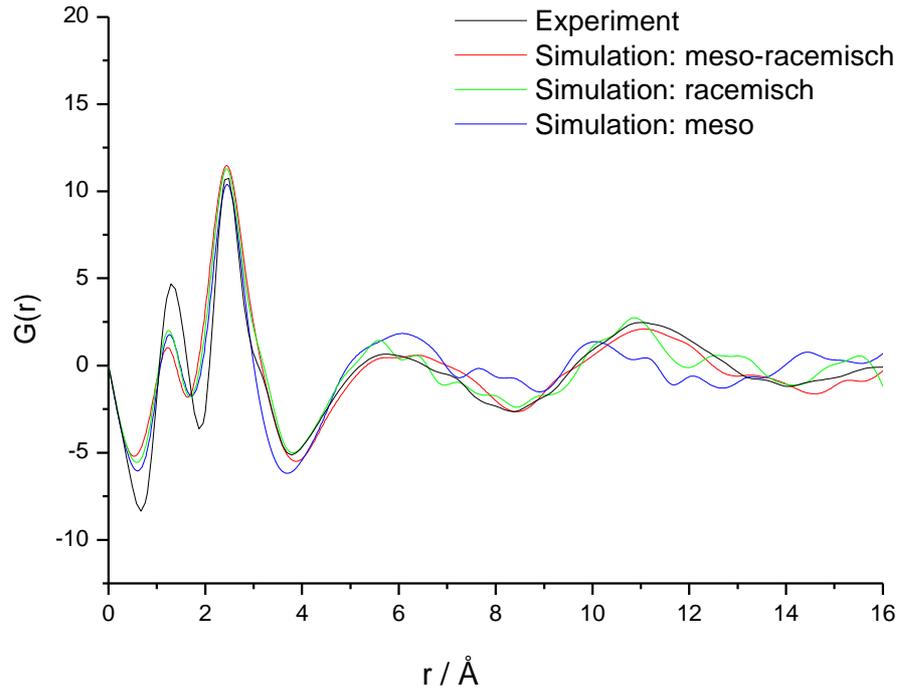


Abb. 5.10: Vergleich Experiment-Simulation Polynorbornen

Abbildung 5.11 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt, um den Taktizitätseinfluß auf die Struktur zu verdeutlichen.

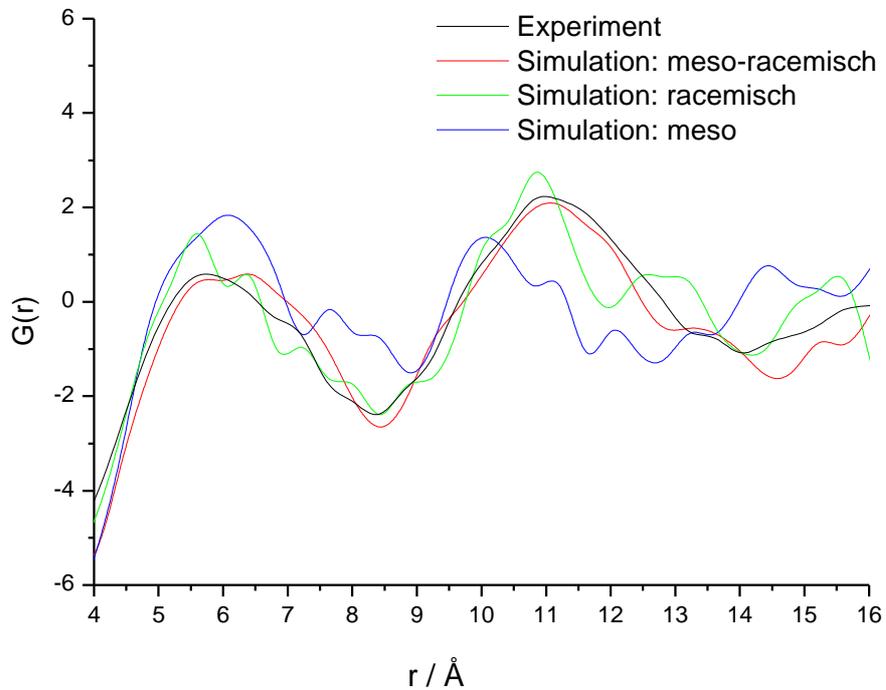


Abb. 5.11: Vergleich des Taktizitätseinflusses bei Polynorbornen

Neben den bereits oben analysierten Peaks auf Grund von Bindungskonnektivitäten wird die Verteilungsfunktion durch breite Hauptmaxima im Bereich von  $6 \text{ \AA}$  und  $11 \text{ \AA}$  charakterisiert. Dabei reproduziert das Modell einer ataktischen Verknüpfung die experimentellen Daten am

besten. Da ataktisches Polynorbornen als statistisches Knäuel vorliegt, weisen die beiden Maxima einen unstrukturierten Verlauf auf, der typisch für eine ungeordnete Struktur ist.

Die beiden Verteilungsfunktionen für eine meso- bzw. racemische Verknüpfung zeigen hingegen deutliche Modulationen der Maxima, die durch die erhöhte lokale Korrelation der Monomereinheiten untereinander hervorgerufen werden. Diese beruhen, wie in Kapitel 3 gezeigt werden konnte, auf dem Vorliegen unterschiedlicher Kettenkonformationen für die racemische Verknüpfung bzw. für die meso-Verknüpfung. Insbesondere variiert die Lage des zweiten Maximums in Abhängigkeit von der Taktizität. Während der Schwerpunkt des zweiten Maximums für die meso-Verknüpfung bei etwa 10 Å liegt, ist für die racemische Verknüpfung der Schwerpunkt des zweiten Hauptmaximums, das in zwei Maxima aufgespalten ist, auf etwa 12 Å verschoben.

Mit der guten Übereinstimmung der experimentellen Verteilungsfunktion mit der Verteilungsfunktion eines statistischen Knäuels des ataktischen Modells kann somit gezeigt werden, daß es sich bei dieser Probe um ataktisches Polynorbornen handelt. Insbesondere ist es möglich, aus der Position des zweiten Hauptmaximums Aussagen über die Taktizität einer Polynorbornenprobe zu treffen.

#### 5.4.2 Poly(norbornen-ethylen)

Für das Copolymer von Norbornen und Ethen wurde eine Zusammensetzung von 1:1 angenommen. Es wurde sowohl ein alternierender als auch eine statistischer Aufbau simuliert, der mit den experimentellen Daten verglichen wird (Abb. 5.12, als Insert ist der für kleine Abstände unmodifizierte Verlauf der simulierten Verteilungsfunktion eingefügt)

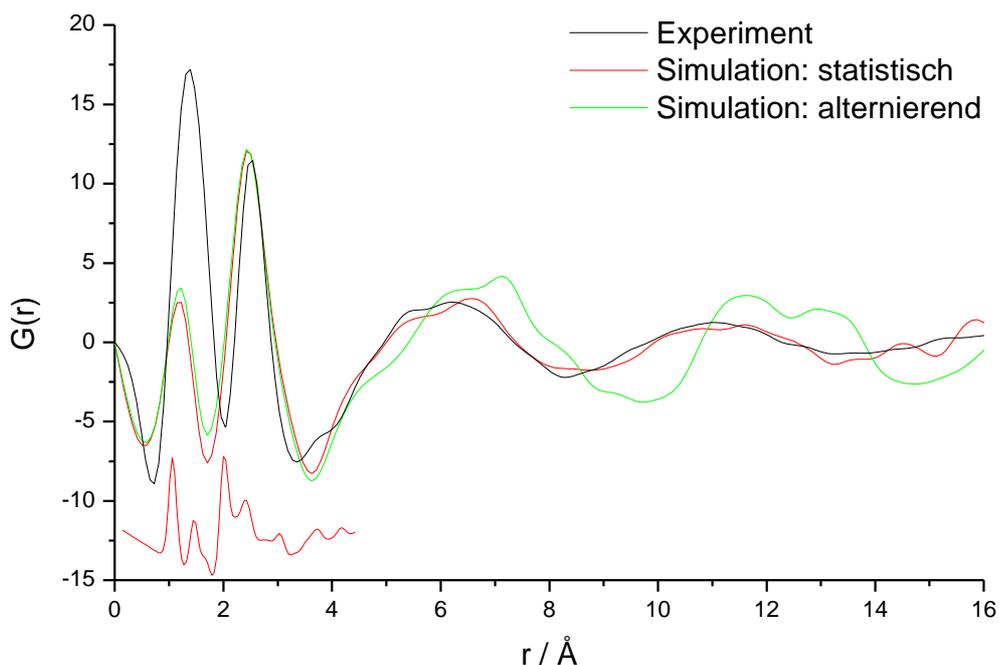


Abb. 5.12: Vergleich Experiment-Simulation Poly(norbornen-ethylen)

Im Bereich des zweiten Peaks bei  $2.5 \text{ \AA}$  ergeben sich aus dem unterschiedlichen Auflösungsvermögen der experimentellen und der simulierten radialen Verteilungsfunktion deutliche Differenzen. Das Insert zeigt den Kurvenverlauf der simulierten Kurve ohne Verbreiterung durch eine Faltung mit einer Gauß-Funktion, so daß eine deutliche Unterscheidung der verschiedenen Peak-Komponenten möglich ist. Während in der simulierten Kurve mehrere aufgelöste Peaks zu erkennen sind, werden diese in der verbreiterten simulierten Kurve nicht mehr aufgelöst, so daß es zu einer Überlagerung der Intensitäten kommt.

Die experimentellen Daten werden sehr gut durch das Modell eines statistischen Copolymers wiedergegeben, ein alternierendes Copolymer unterscheidet sich hingegen erheblich im Kurvenverlauf. So zeigt sich eine ausgeprägte Verschiebung und Modulation der Hauptmaxima in der radialen Verteilungsfunktion für das alternierende Modell.

Das Vorliegen eines statistischen Copolymers in der untersuchten Probe stimmt auch hervorragend mit den Untersuchungen zur Glastemperatur überein (siehe Kapitel 6.1.1).

### 5.4.3 Polynorbornencarbonsäuremethylester

Für den Methylester wurde eine ataktische Verknüpfung (meso-racem Verhältnis 1:1) der Monomere vorgegeben. Außerdem wurde für die Estergruppe nur eine exo-Position angenommen.

In der experimentellen radialen Verteilungsfunktion (Abb. 5.13) fällt besonders die geringe Ausprägung der beiden Hauptmaxima auf.

Dies läßt sich durch die zusätzliche laterale Substitution am starren Bicyklus erklären. Während selbst das Norbornen-Ethen Copolymer noch ein starres Kettenrückgrat im Glaszustand aufweist, zeigen laterale Seitengruppen ein beträchtliches Maß an Flexibilität auch unterhalb der Glastemperatur ( $\beta$ -Relaxation).

In Abbildung 5.13 ist neben der experimentellen und der aus einem statischen Modell berechneten Verteilungsfunktion auch eine Verteilungsfunktion dargestellt, die aus einer Trajektorie einer Molekulardynamik-Simulation an einer amorphen Zelle des Polynorbornenmethylesters erhalten wurde. Dabei wurde die radiale Verteilungsfunktion bei jedem Zeitschritt neu berechnet und eine anschließende Mittelung über alle Verteilungsfunktionen durchgeführt. Die Simulationsdauer betrug 50 ps.

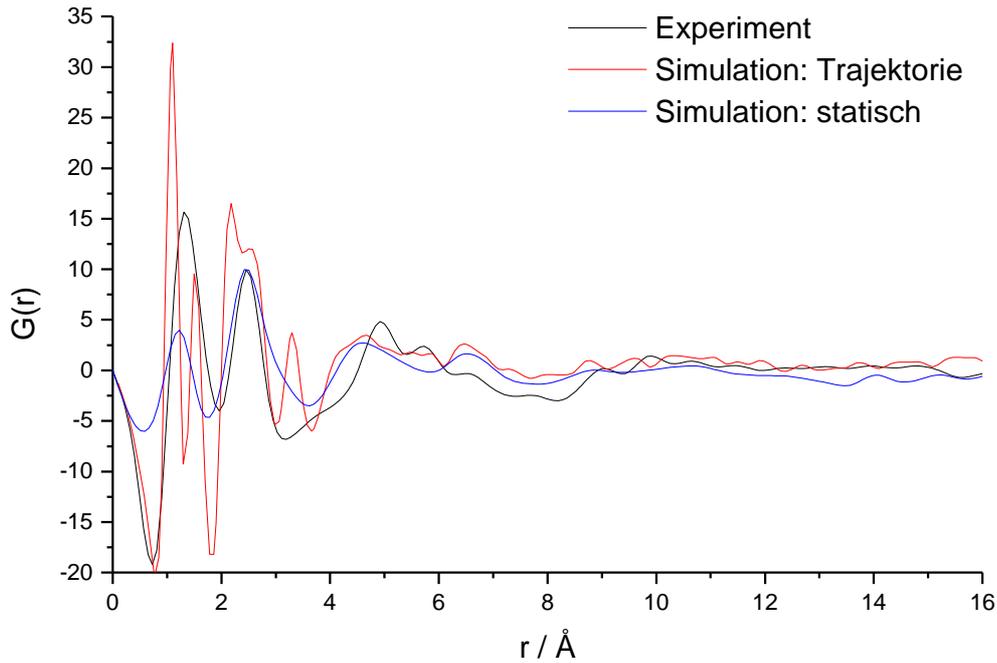


Abb. 5.13: Vergleich Experiment-Simulation Methylester

Die radiale Verteilungsfunktion des statischen Modells zeigt starke Unterschiede zum Experiment in den langreichweitigen Korrelationen, die auf die möglichen unterschiedlichen Konformationen der flexiblen Ester-Seitengruppen zurückzuführen sind. Erst eine Mittelung über eine Vielzahl an unterschiedlichen Konformationen, wie sie in Molekulardynamik-Simulationen auftreten, führt zu einem dem Experiment vergleichbaren Ensemble<sup>110</sup>.

Für die Simulation des Polynorboren-Methylesters wurde davon ausgegangen, daß sämtliche Estergruppen in *exo*-Stellung vorliegen, obwohl die untersuchte Polymerprobe auch einen geringen *endo*-Anteil aufwies<sup>111</sup>. Durch die Vereinfachung der Annahme einer einheitlichen Position der Estergruppe kommt es im Bereich des ersten Hauptmaximums zu erheblichen Abweichungen zwischen den experimentellen und den simulierten Verteilungsfunktionen, die auf die unterschiedlichen Abstandsverteilungen für eine Estergruppe in *exo*- oder *endo*-Position zurückzuführen sind. Für große Abstände im Bereich des zweiten Hauptmaximums ergibt sich bei Berücksichtigung der verschiedenen Konformationen der Estergruppe eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell. Da für die dynamische radiale Verteilungsfunktion keine Verbreiterungsfunktion verwendet wurde, weist sie eine ähnliche Feinstruktur wie eine ungefaltete statische Verteilungsfunktion auf. Allerdings erfolgt durch die implizite Berücksichtigung der thermischen Verbreiterung durch die Molekulardynamik eine Verminderung des Auflösungsvermögens. So wird der erste Peak der experimentellen Verteilungsfunktion noch in zwei Signale aufgelöst, während beim zweiten Peak nur eine schwache Peakaufspaltung zu beobachten ist.

Der allgemeine Verlauf der berechneten radialen Verteilungsfunktionen und die Positionen der Peaks bzw. Hauptmaxima stimmen, bis auf den Methylester aus den oben genannten Gründen, sehr gut mit den experimentellen überein, obgleich geringe Abweichungen in der Intensität der Maxima und Minima auftreten. Dies liegt an der begrenzten Größe der simulierten Zellen. Für zunehmend größere Systeme kann ein ausgeprägterer Verlauf der radialen Verteilungsfunktion erwartet werden. Insbesondere für große Abstände treten Abweichungen auf, da diese Abstände im Bereich der Zelldimensionen liegen und es dadurch zur Artefaktbildung kommt. Große Abstände sind in den Zellen statistisch unterrepräsentiert, während ein Abstand der genau einer Zellachse entspricht durch die periodischen Randbedingungen verstärkt in die Abstandsverteilung eingeht. Auch bleibt abzuwägen, ob eine exakte Übereinstimmung überhaupt möglich ist, da auch die experimentellen Daten durch die Korrekturterme, insbesondere durch das begrenzte Auflösungsvermögen und die Terminierungseffekte, mit einem Fehler behaftet sind. Eine Verbesserung der Modelle kann somit nicht mehr nur allein auf Basis experimenteller Röntgenweitwinkel-Daten erfolgen.

## 5.5 Paarverteilungen

Da in den simulierten radialen Verteilungsfunktionen die Atomkoordinaten sämtlicher Atome bekannt sind, lassen sich auch die partiellen Paarverteilungsfunktionen einzelner Atome berechnen<sup>112</sup>. Die gesamte Paarkorrelationsfunktion ist die Summe über alle intra- und intermolekularen partiellen Paarkorrelationsfunktionen. Dadurch wird eine genaue Zuordnung der auftretenden Abstände möglich.

### 5.5.1 Intra- und intermolekulare Paarverteilungsfunktionen

Auf Grund der Kettennatur von Polymeren ist es sinnvoll, bei der Beschreibung der lokalen Struktur eine Aufteilung in einen intramolekularen Anteil einer Einzelkette und in einen intermolekularen Anteil eines Kettenensembles durchzuführen.

Diese aufwendige und oft nicht eindeutige Zuordnung erfolgt im Experiment über die Peakposition, über Orientierungseffekte oder über das thermische Verhalten. In Computersimulationen ist diese Unterscheidung sehr leicht möglich. Zur Berechnung der intermolekularen Paarverteilungsfunktionen werden die periodischen Randbedingungen der amorphen Zelle entfernt, um die zugrundeliegende Einzelkette zu isolieren. Unter der Annahme, daß die Verteilungsfunktion der freien Einzelkette im wesentlichen nur noch die intramolekularen Korrelationen widerspiegelt, kann die Differenz zur Verteilungsfunktion mit periodischen Randbedingungen als der intermolekulare Anteil zur Paarverteilungsfunktion angesehen werden<sup>113</sup>.

Wenn keine zusätzliche Korrelation zwischen den einzelnen Ketten existiert, entspricht der durchschnittliche Kettenabstand dem Durchmesser einer das Van-der-Waals-Volumen der Kette einschließenden Röhre.

Diese Art der kurzreichweitigen Korrelation entspricht dem Ordnungszustand einer Flüssigkeit. Deswegen wurde zum Vergleich eine dichte Packung aus Norbornan-Monomeren in einer amorphen Zelle simuliert.

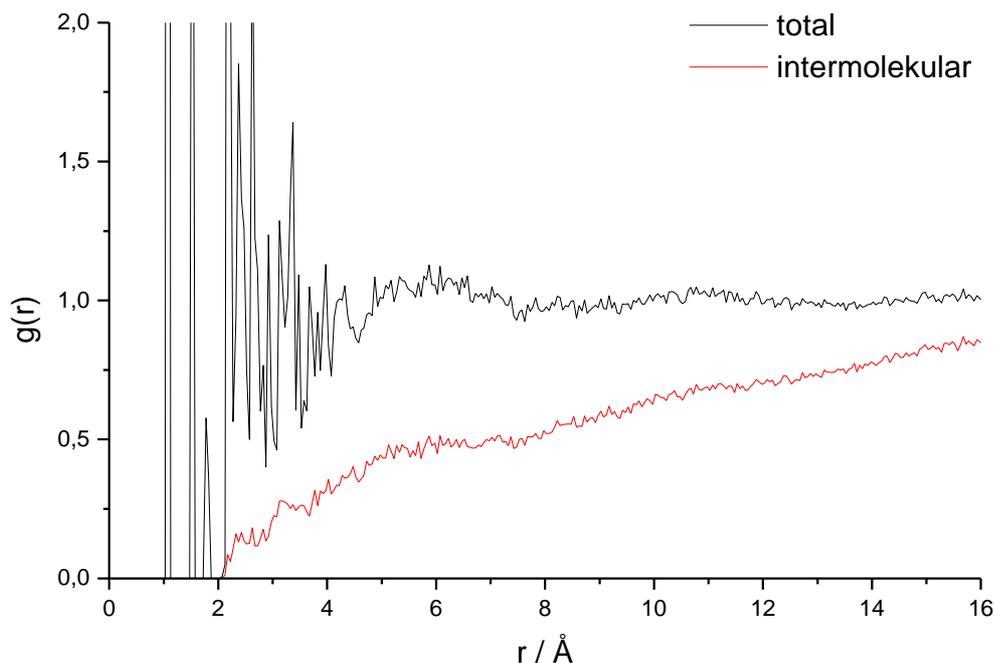


Abb. 5.14: Paarverteilungsfunktion von Norbornan

Abbildung 5.14 zeigt die totale und die intermolekulare Paarverteilungsfunktion von statistisch gepackten Norbornan-Molekülen. Zu erkennen sind die einzelnen Koordinationssphären bei  $5.5\text{\AA}$  und  $10.7\text{\AA}$ , wie sie in einer Flüssigkeit auftreten. Daher ergibt sich diese inhärente, lokale Orientierungskorrelation nur als Resultat einer dichten Packung von Molekülen. Nur darüber hinausgehende Korrelationen können als lokale Ordnung der Konformation oder der räumlichen Anordnung betrachtet werden.

Daraus ergibt sich für das Kettenmodell eines statistischen Knäuels, daß sich zusätzliche Korrelationen erst aus der besonderen chemischen Konfiguration der Kette ergeben. Diese stehen nicht im Konflikt mit einem Modell eines statistischen Knäuels, da in einem Knäuelmodell keine Aussagen über die lokale Anordnung und Packung der Kettensegmente getroffen werden.

Die Korrelation von nahen Nachbarketten ist bei Polymerketten meist nur noch in der ersten Ordnung zu erkennen, da die Korrelation der Monomereinheiten einer Kette untereinander durch ihre chemische Verknüpfung wesentlich ausgeprägter und der intermolekularen Korrelation überlagert ist. Streuung bei größeren Streuvektoren basiert daher nur auf Korrelationen innerhalb einzelner Kettenabschnitte und ist unabhängig von der intermolekularen Korrelation. Insbesondere durch das Vorliegen einer starren Knäuelstruktur und einer unflexiblen Bicycloheptan-Grundeinheit als Monomer ergibt sich bei Polynorbornenen eine weitreichende intramolekulare Nahordnung, die sich auch in der ausgedehnten Reichweite der Nachbargruppenwechselwirkungen äußert (siehe Kapitel 3).

### 5.5.2 Partielle Paarverteilungen

In Abbildung 5.15 bis Abbildung 5.23 sind die Paarverteilungen für Polynorbornen mit einer meso-, einer racemischen und einer ataktischen Verknüpfung abgebildet.

Alle Paarverteilungsfunktionen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Für große Abstände nähern sich alle Paarverteilungsfunktionen asymptotisch dem Wert eins an. Wie von einem vollständig amorphen System zu erwarten ist, treten keine langreichweitigen Korrelationen in der Struktur auf. Die totalen Paarkorrelationsfunktionen lassen sich in zwei Bereiche einteilen. Im vorderen Bereich von 0 Å bis 7 Å variiert der Verlauf sehr stark und weist scharfe Peaks auf. Durch die Aufteilung in einen intra- und einen intermolekularen Anteil wird deutlich, daß die ausgeprägten Korrelationen vollständig intramolekularen Ursprungs sind.

Beiträge von Atompaaren deren Abstand über eine Bindungskonnektivität festgelegt ist, erscheinen als scharfe Dirac-Pulse. Der Peak bei 1.0 Å kann einer C-H Bindung zugeordnet werden, der Peak bei 1.5 Å entspricht dem C-C Bindungsabstand und der leicht verbreiterte Peak bei 1.7 Å kann dem H-H Abstand einer CH<sub>2</sub>-Gruppe im starren Bicyclus zugeordnet werden. Die drei dicht nebeneinander liegenden Peaks, die sich in der experimentellen Verteilungsfunktion zu einem breiten Peak bei 2.3 Å überlagern, ergeben sich, nach zunehmendem Abstand geordnet, als C-C, C-H und H-H Abstandsverteilung innerhalb des Bicycloheptans. Das breite Signal bei rund 4 Å, in der experimentellen Verteilungsfunktion nur als Schulter zu erkennen, beruht im wesentlichen auf H-H Abständen in der Monomereinheit.

Der hintere Bereich mit Abständen über 7 Å variiert nur geringfügig und zeigt zwei breite Hauptmaxima. Da sich alle C-Atome über die Bicycloheptan-Monomereinheit im Prinzip im Kettenrückgrat befinden, kann die kurzreichweitige Ordnung, die in den Kurvenverläufen ersichtlich ist, vollständig auf die lokale Korrelation der einzelnen Monomereinheiten entlang des Kettenrückgrates zurückgeführt werden.

Die intermolekularen Verteilungsfunktionen nähern sich stetig mit steigendem Abstand einer isotropen Verteilung an. Es tritt nur ein schwach definiertes lokales Maximum bei 6 Å auf, was dem Abstand der ersten Koordinationssphäre der Polymerketten untereinander entspricht. Diese erste Koordinationssphäre ist besonders ausgeprägt für die C-C Paarkorrelationen. Teilweise ist dort sogar noch die zweite Koordinationssphäre bei ungefähr 10 Å zu erkennen.

Der scharfe Peak bei 2.4 Å in der partiellen Paarverteilungsfunktion für H-H Paare liegt im Bereich der abstoßenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen zweier H-Atome. Es ist der minimalste Abstand der für die Annäherung zweier Polymerketten möglich ist. Daher wird das Packungsverhalten von Polymerketten im kondensierten Zustand durch diese Wechselwirkungen stark beeinflusst.

Frühere Untersuchungen<sup>6</sup> zum Verhältnis von molarem Volumen zu Van-der-Waals-Volumen zeigen eine ungewöhnlich hohe Packungsdichte für Polynorbornen, die im Bereich kristalliner Polymere liegt.

Mit obigen Ergebnissen läßt sich diese hohe Packungseffizienz allerdings nicht auf eine ungewöhnlich dichte Packung der Polymerketten im kondensierten Zustand zurückführen, sondern ergibt sich aus der dreidimensionalen, kompakten Struktur der Monomereinheit. Der Nahordnungsabstand zwischen den einzelnen Ketten im amorphen Zustand liegt mit ungefähr 6 Å im für aliphatische Polymere üblichen Bereich.

Das ungünstige Signal-Rausch Verhältnis wird durch die geringe Anzahl der Korrelationspaare und die Analyse statischer Systeme, die nur eine Momentaufnahme eines Ensembles liefern, verursacht. Durch die thermische Bewegung und die Mittelung über die unterschiedlichen Konformationen eines Ensembles erfolgt in der Realität eine Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Peaks. Da es sich bei den Polynorbornenen aber um extrem rotationsbehinderte Polymere mit handelt, ist die Betrachtung statischer Strukturen durchaus gerechtfertigt.

Für Abstände, die den Zelldimensionen entsprechen, tritt ein besonders scharfer Peak auf, der als Artefakt der periodischen Randbedingungen zu bewerten ist.

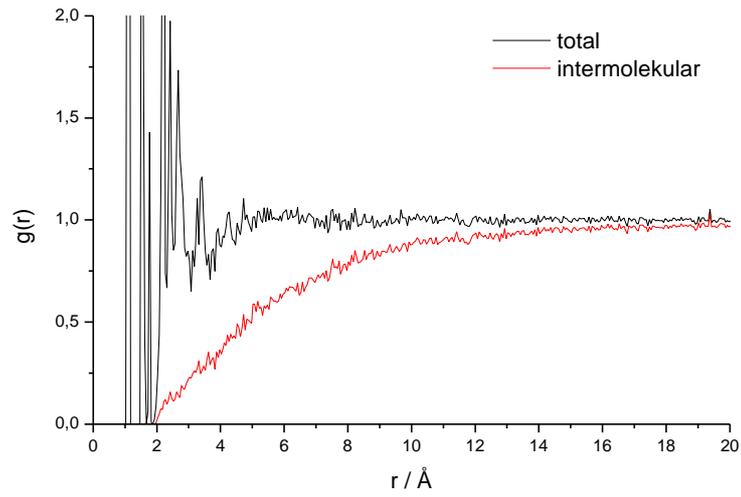


Abb. 5.15: Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (meso)

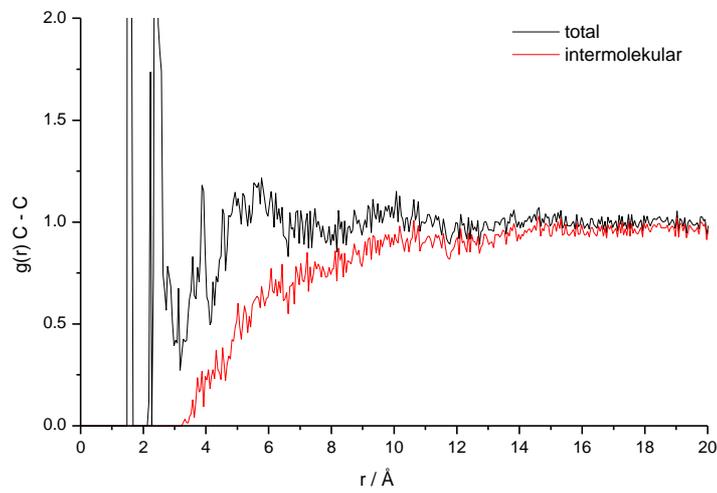


Abb. 5.16: C-C Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (meso)

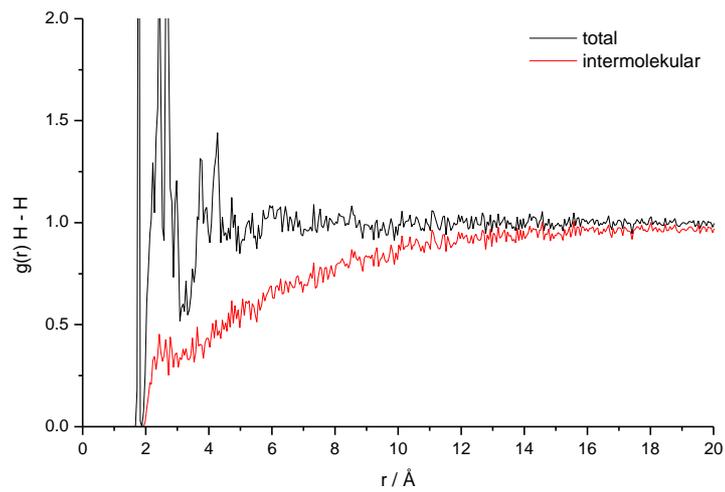


Abb. 5.17: H-H Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (meso)

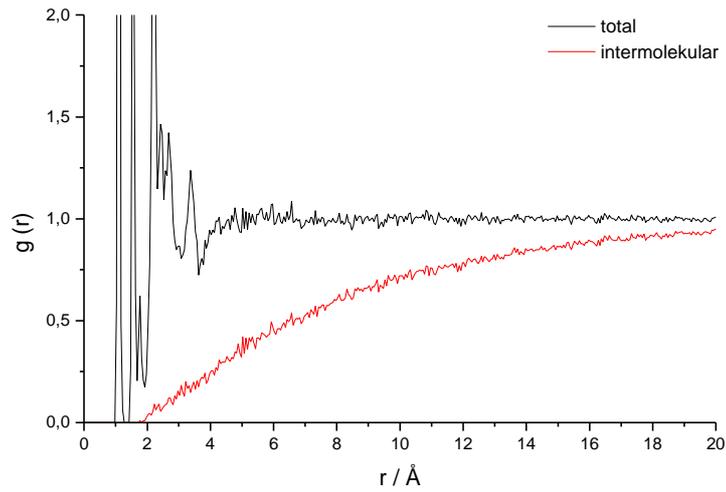


Abb. 5.18: Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (racemisch)

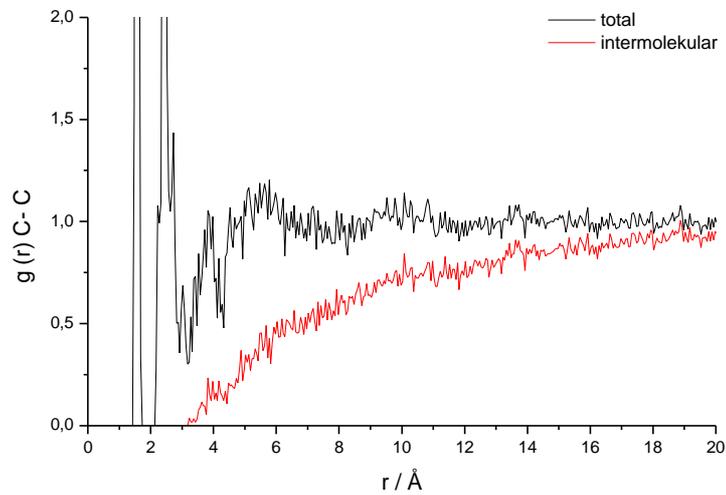


Abb. 5.19: C-C : Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (racemisch)

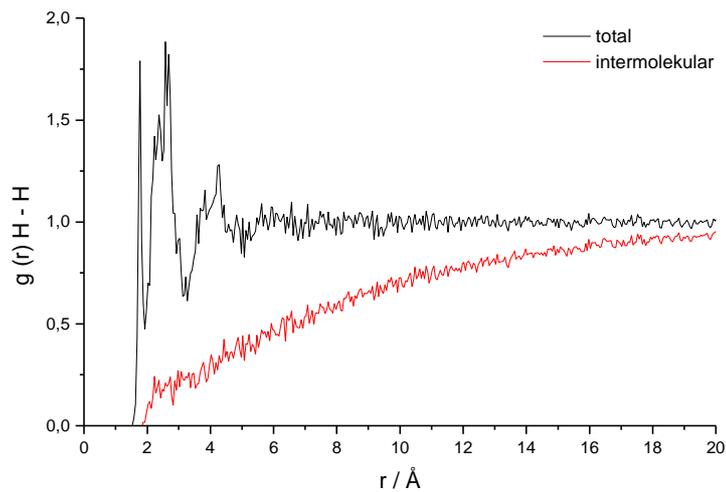


Abb. 5.20: H-H Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (racemisch)

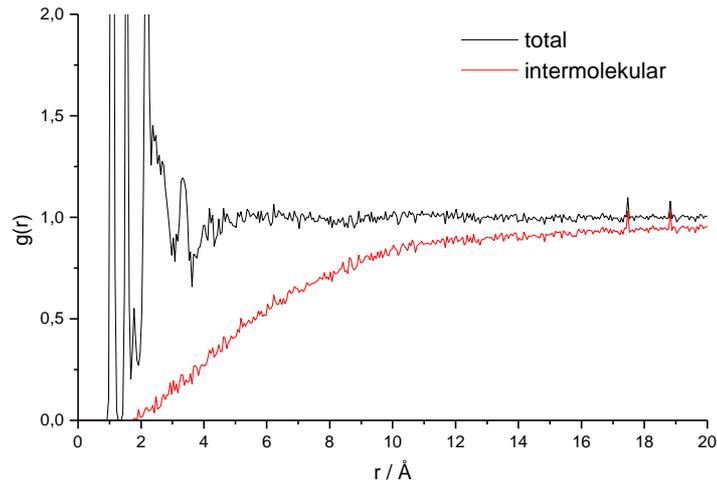


Abb. 5.21: Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (meso-racemisch)

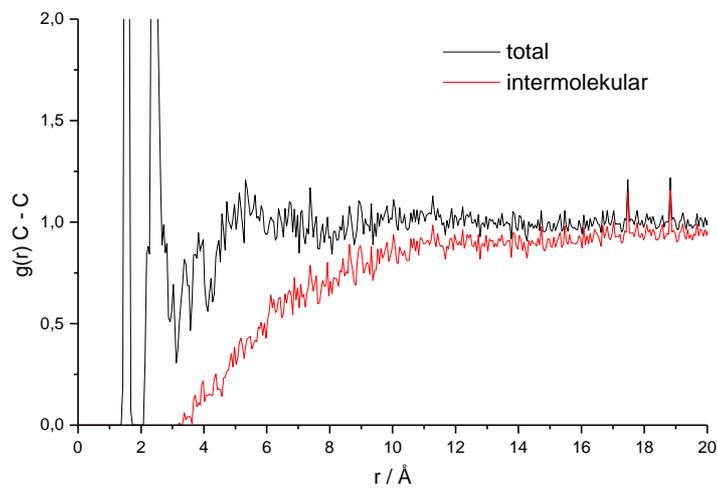


Abb. 5.22: C-C Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (meso-racemisch)

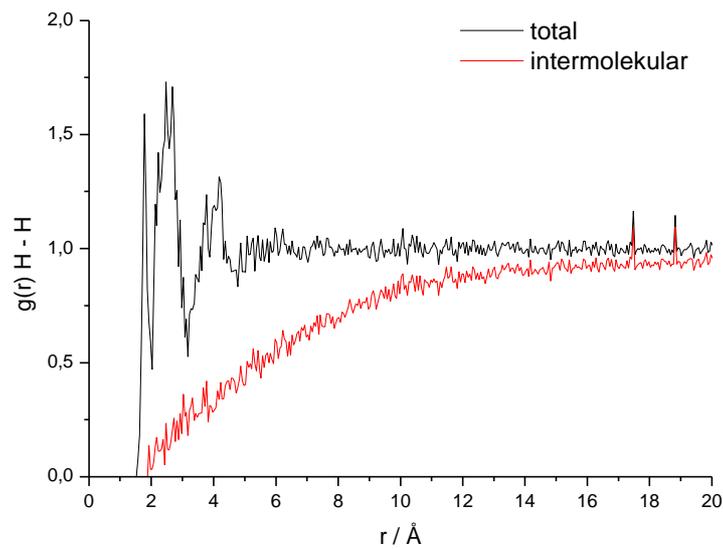


Abb. 5.23: H-H Paarverteilungsfunktion Polynorbornen (meso-racemisch)

Erst durch die Kombination von experimentellen und von verschiedenen Modellen berechneten radialen Verteilungsfunktionen ist eine detaillierte Zuordnung der auftretenden Abstände möglich. Auch kann durch den Vergleich unterschiedlicher Modelle eine Aussage über das Vorhandensein möglicher Taktizität erfolgen.

So ergibt sich für die untersuchten Polynorbornenproben eine ataktische, knäueiförmige Kettenstruktur. Andere eine Vorzugstaktizität in der Kettenstruktur aufweisende Polynorbornene lassen sich über die Lage des zweiten amorphen Halos eindeutig identifizieren. Die radiale Verteilungsfunktion des untersuchten Poly(norbornen-ethylen) Copolymers kann in sehr guter Übereinstimmung durch ein Modell mit statistischer Zusammensetzung wiedergegeben werden. Die deutlich ausgebildeten Halos beruhen auf ausgeprägten intramolekularen Korrelationen der starren Bicyklen entlang der Polymerkette. Es tritt keine zusätzliche Fernordnung der Ketten untereinander, wie etwa durch Teilkristallinität verursacht, auf.

## 6 Glasübergang und lokale Kettendynamik

### 6.1 Experimentelle Bestimmung des Glasüberganges

Zur Glas temperatur für Polynorbornen gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben. Für Polynorbornen, das mittels Palladiumkatalysatoren synthetisiert wurde, wird eine Glas temperatur von etwa 220 °C angegeben<sup>114,115</sup>. Dieser Wert wurde mittels differentialkalorimetrischer sowie dynamisch-mechanisch-thermischer Untersuchungen und Dichtefluktuationmessungen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung an aus Lösung präparierten Filmen erhalten. Über die Extrapolation differentialkalorimetrischer Daten von unter Cobalt-Katalyse dargestellter Norbornen-Makromonomere (mit Ethylen funktionalisiert) wird eine Glas temperatur von etwa 250 °C erhalten<sup>116</sup>. Copolymere von Norbornen-Propylen (Zirkoniumkatalyse) mit Molekulargewichten im Bereich von 10 000 zeigen eine extrapolierte differentialkalorimetrische Glas temperatur von etwa 270 °C<sup>117</sup>. Thermisch-mechanische Analysen von Polynorbornen, das unter Verwendung von Palladiumkatalysatoren synthetisiert wurde, zeigen eine Erweichungstemperatur von 335 °C im Bereich der beginnenden thermischen Zersetzung. Durch Extrapolation der Glas temperaturen von Copolymeren mit 5-Hexylbicyclo[2.2.1]hept-2-en wurde eine Glas temperatur von 330 °C abgeschätzt<sup>118</sup>. Für mittels Zirkonium-Katalyse synthetisiertes Polynorbornen wird eine Glas temperatur von 390 °C angegeben<sup>119</sup>.

Aus den publizierten Daten für Polynorbornen wird ersichtlich, daß die verwendeten Katalysatorsysteme und die damit einhergehende Verknüpfung einen großen Einfluß auf die Glas temperatur haben.

Aus differentialkalorimetrischen Untersuchungen an Blends aus Polynorbornenmethyl- bzw. ethylestern mit Polyvinylchlorid ergibt sich eine Zunahme der Glas temperatur und eine Verbreiterung des Temperaturbereichs für den Glasübergang bei gleichzeitiger Abnahme der Stufenhöhe mit steigendem Esteranteil. Für den Methyl- bzw. Ethylester werden Glas temperaturen von 350 °C bzw. 250 °C extrapoliert<sup>120</sup>. Auch wird für das spezifische Wärmeinkrement  $\Delta c_p$  für die Polynorbornenderivate ein sehr geringer Wert abgeschätzt. Damit wird für den Glasübergang von Polynorbornenen eine extrem geringe Segmentbeweglichkeit erwartet. Auch lassen Alterungsexperimente ebenfalls auf eine stark eingeschränkte Dynamik molekularer Bewegungsprozesse in Polynorbornenen schließen.

#### 6.1.1 Differentialkalorimetrische Messungen

Differentialkalorimetrische Untersuchungen an Polynorbornen und Polynorbornenestern lassen keinen Glasübergang in den DSC-Thermogrammen im Temperaturbereich von 100 °C bis 320 °C erkennen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Dynamik einer starren Knäuelstruktur für eine ataktische Polynorbornenkette. Wird die Rotationsbehinderung durch den Einbau flexibler Spacer verringert, nimmt die Kettenbeweglichkeit soweit zu, daß eine

Glasstufe festgestellt werden kann. Als Modellsysteme wurden Norbornen-Ethylen Copolymere untersucht.

Copolymere aus Norbornen und Ethylen sind unter anderem über Chrom-Katalyse zugänglich<sup>121</sup>. Je nach Katalysatorsystem und Reaktionsbedingungen lassen sich statistische Copolymere und Blockcopolymere erhalten<sup>122</sup>. Bei den untersuchten statistischen Copolymeren<sup>73</sup> läßt sich in Abhängigkeit vom Norbornengehalt die Glasstemperatur in einen Bereich von unterhalb der Raumtemperatur bis auf etwa 100 °C einstellen.

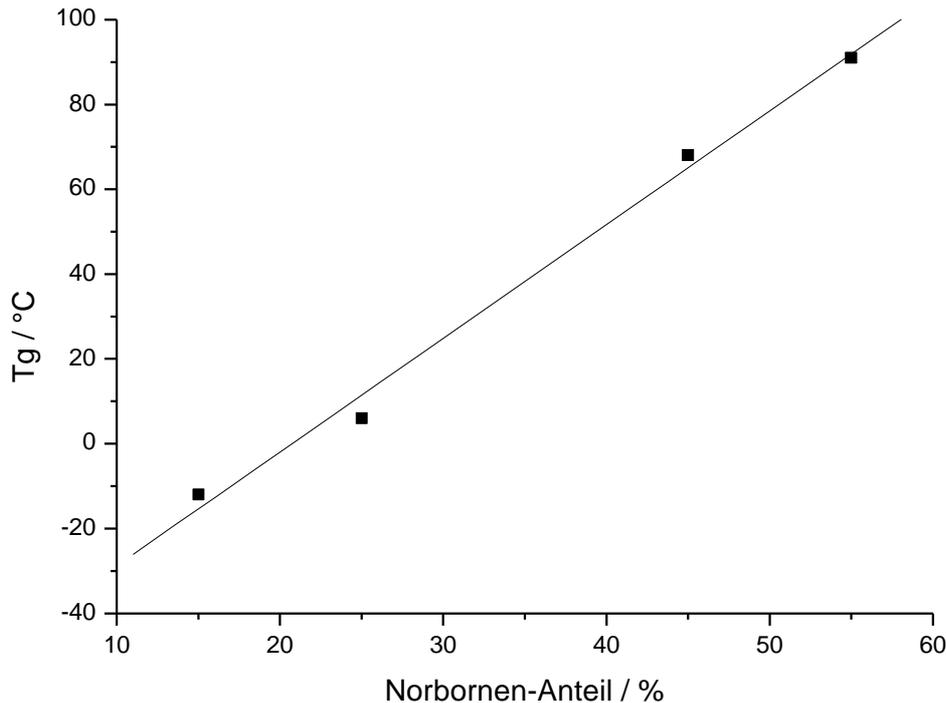


Abb. 6.1: Glasstemperatur von Poly(norbornen-ethylen) in Abhängigkeit vom Norbornen-Anteil

So kann für ein Copolymer der Zusammensetzung 1:1 eine Glasstemperatur von 79 °C interpoliert werden (Abb. 6.1). Die weiter unten beschriebenen Simulationen zum Glasübergang von Norbornen-Ethylen-Copolymeren stimmen sehr gut mit diesem Wert überein.

### 6.1.2 Messungen von Dichtefluktuationen - Röntgenweitwinkelstreuung

Zur Bestimmung der Glasstemperatur von Polynorbornen und den Polynorbornenestern wurden temperaturabhängige Messungen von Dichtefluktuationen mit Röntgenweitwinkelstreuungs-Experimenten durchgeführt.

Im Gegensatz zu früheren Experimenten erfolgten die Messungen der thermischen Dichtefluktuationen an pulverförmigen Proben, um sicherzustellen, daß es zu keinem die Glasstemperatur herabsetzenden Weichmachereffekt durch Lösemittelreste in aus Lösungen erhaltenen Filmen kommt. Durch die geringe molekulare Beweglichkeit und ein statisches freies

Volumen sind Diffusionsprozesse stark behindert, so daß Lösemittelreste nur sehr schwer aus Polynorbornenfilmen zu entfernen sind.

Für Polynorbornen ergibt sich eine Glas temperatur von über 270 °C, da unterhalb dieser Temperatur kein Anstieg der Streuintensität registriert werden konnte. Ab 270 °C setzt bereits der thermische Abbau ein (siehe Abb. 6.2).

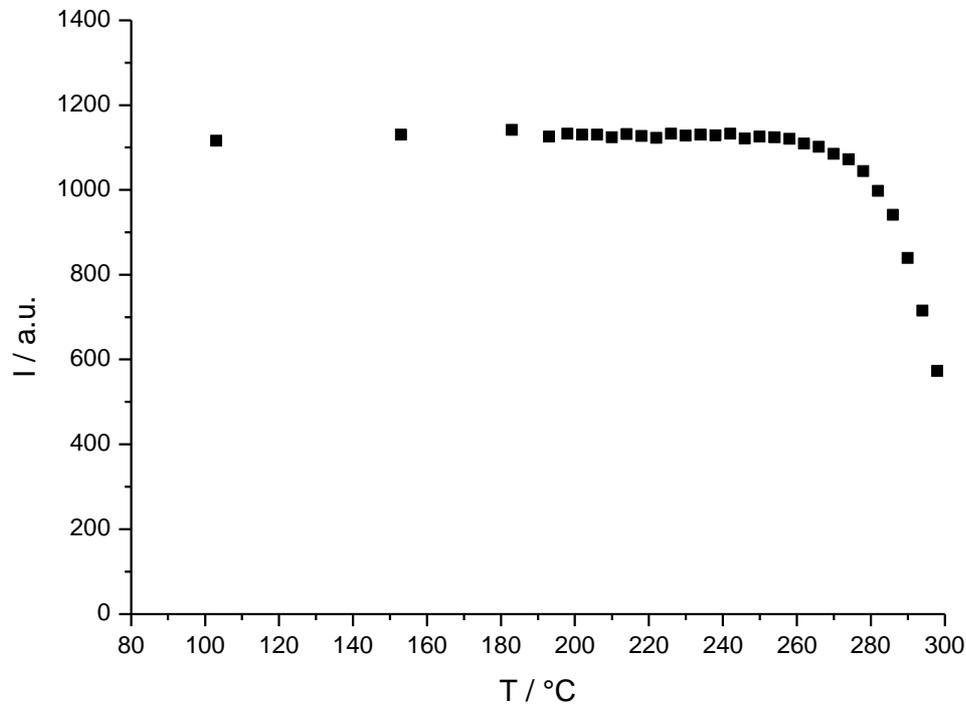


Abb. 6.2: Dichtefluktuationen von Polynorbornen (WAXS)

Auch für die Polynorbornenester konnten keine Glas temperaturen unterhalb der thermischen Zersetzung festgestellt werden.

Zusammenfassend deuten alle experimentellen Befunde für Polynorbornen auf eine Glas temperatur von über 270 °C hin. Auch kann für den Glasübergang eine stark eingeschränkte Dynamik erwartet werden, die sich aus der hohen Rotationsbehinderung ergibt.

Dies soll im folgenden durch Computersimulationen eingehend untersucht werden. Die Simulationen können auch für Temperaturen durchgeführt werden, die bereits im Bereich der thermischen Zersetzung liegen. Auch ist eine Untersuchung der mit dem Glasübergang verbundenen Relaxationsphänome auf mikroskopischer Ebene möglich.

## 6.2 Simulation des Glasüberganges

Molekulardynamik-Simulationen ermöglichen ein grundlegendes Verständnis über die mechanischen und strukturellen Eigenschaften amorpher Polymerer im kondensierten Zustand auf atomarer Ebene<sup>123</sup>. Die dabei auftretenden Relaxationsphänomene erstrecken sich auf der Zeitskala über mehrere Dekaden. Konformationsfluktuationen einzelner Torsionen<sup>124</sup> erfolgen auf einer ps-Zeitskala, während kooperative Segmentbewegungen großräumiger Domänen und Diffusionsprozesse bei hochmolekularen Polymeren in der Schmelze in einem Zeitbereich von Sekunden ablaufen<sup>125</sup>. Daraus ergibt sich, daß durch die gegenwärtig limitierten Rechenkapazitäten eine realistische Simulation von Nichtgleichgewichtsbedingungen in hochmolekularen Schmelzen auf atomarer Ebene noch nicht praktikabel ist. In glasartig erstarrten Polymeren hingegen sind Diffusionsbewegungen fast vollständig eingefroren. Erfolgt das Abkühlen aus der Schmelze wie im Fall von Computersimulationen sehr schnell, so ist das System auf der Zeitskala des Experiments schon im Konfigurationsraum gefangen. Damit werden nur noch Konformationsübergänge, die auf einer in atomistischen Computersimulationen zugänglichen Zeitskala erfolgen, eingefroren. Obwohl die simulierten Kühlraten schneller als alle experimentell realisierbaren Abkühlungsexperimente sind, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von simulierten Systemen mit realen Polymeren. An einer Reihe von polymeren Modellsystemen konnte u. a. von *Soldera*<sup>126</sup> und *Rigby et al.*<sup>127, 128</sup> gezeigt werden, daß sich die temperaturabhängigen volumetrischen Eigenschaften amorpher Polymere erfolgreich in Molekulardynamik-Simulationen untersuchen lassen.

Die Grundlage für die Berechnung temperaturabhängiger Eigenschaften, wie den Glasübergang, ist die Generierung einer relaxierten Struktur für jede Temperatur. Bei einer Molekulardynamik-Simulation muß verhindert werden, daß das System in einem energetisch ungünstigen lokalen Minimum gefangen wird. Daher wurde das im vorherigen Kapitel beschriebene Verfahren zum Aufbau dichter, kondensierter Systeme, die Kombination von Monte-Carlo Kettenwachstum und dynamischer Äquilibration über Annealing, auch bei den Simulationen zum Glasübergang eingesetzt.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde ein der Dilatometrie entsprechendes Experiment simuliert. Dabei wird das Volumen als Funktion der Temperatur erhalten. Im Bereich der Glastemperatur zeigt der Kurvenverlauf im V-T Diagramm eine Unstetigkeit in der Steigung.

Es wurden jeweils Polymerketten mit einem Polymerisationsgrad von 50 aufgebaut. Die so erhaltenen amorphen Strukturen wurden zunächst durch eine Dynamik-Simulation (400 ps) bei sehr hohen Temperaturen ins Gleichgewicht gebracht. Ausgehend von diesem Zustand wurde die Temperatur schrittweise verringert und das System über eine Molekulardynamik-Simulation im NPT-Ensemble, d.h. ein System mit konstanter Teilchenzahl, konstantem Druck und konstanter Temperatur, für jede Temperatur erneut relaxiert. Dadurch wurde gewährleistet, daß das System

ausgehend von einem Gleichgewichtszustand langsam in den Nicht-Gleichgewichtszustand eines Glases abgekühlt wurde.

Wichtig ist, daß das Temperaturinkrement  $\Delta T$  zwischen den einzelnen Annealing-Phasen nicht zu groß gewählt wird, so daß die Konformation in einem metastabilen Zustand gefangen wird. Auch ergeben sich kürzere Äquilibrationsphasen  $\tau_{\text{Äquil.}}$ , wenn die einzelnen Energie-Hyperflächen energetisch nicht zu weit auseinanderliegen. Es zeigte sich, daß für  $\Delta T = 50$  K und  $\tau_{\text{Äquil.}} = 100$  ps eine ausreichende Überlappung der Ensemble gewährleistet war und die kinetische Energie bzw. die Temperatur keinen Drift mehr aufwies. Für die einzelnen Temperaturschritte wurde das Zellvolumen aus dem äquilibrierten Teil der Trajektorie über die Zeit gemittelt, um einen repräsentativen Ensemblemittelwert zu erhalten. Dieser Zeitraum betrug ebenfalls 100 ps, so daß sich für jeden Temperaturschritt eine Simulationsdauer von 200 ps ergab.

Da die Trajektorien beim Abkühlen kontinuierlich fortgesetzt wurden, ergibt sich für das abkühlende System eine immer länger werdende Gesamtsimulationsdauer, die der Verglasung und den damit ansteigenden Relaxationszeiten Rechnung trägt.

In Abbildung 6.3 bis Abbildung 6.7 sind die V-T Diagramme für die simulierten Systeme Polyethylen, Polyethylen (intrinsische Torsionsbarriere auf 15 kcal/mol erhöht), Poly(norbornen-ethylen) (meso-racem Verhältnis 1:1), Polynorbornen und Polynorbornencarbonsäuremethylester abgebildet.

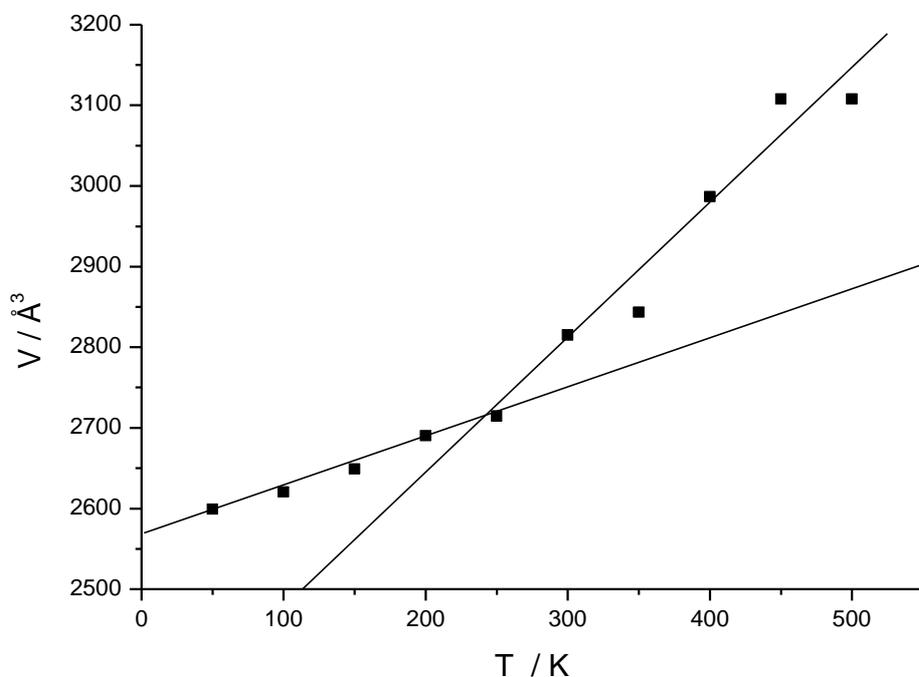


Abb. 6.3: Glasübergang Polyethylen

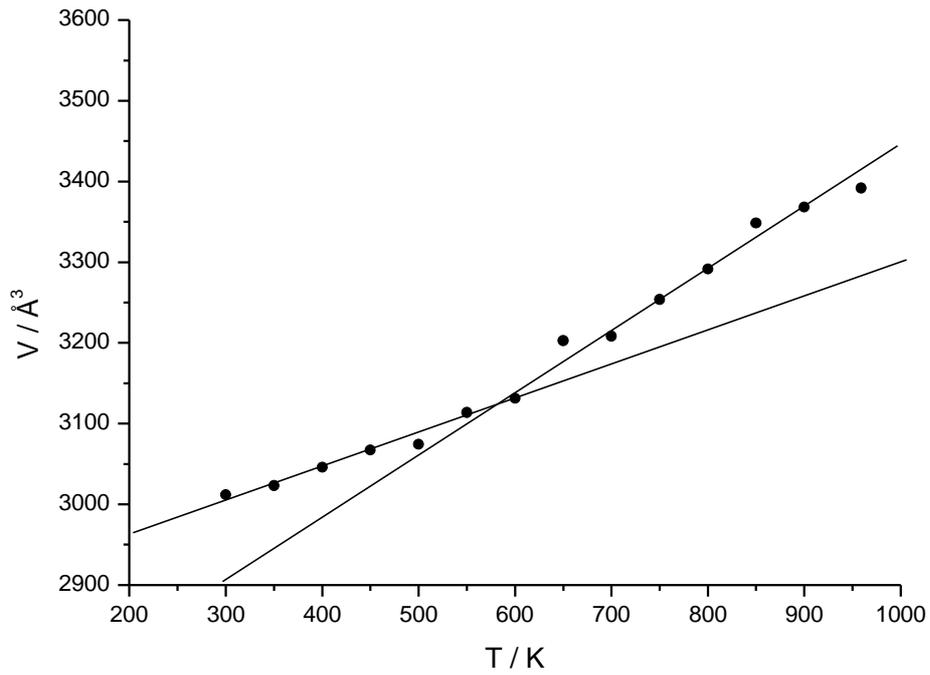


Abb. 6.4: Glasübergang Polyethylen (Torsionsbarriere 15 kcal/mol)

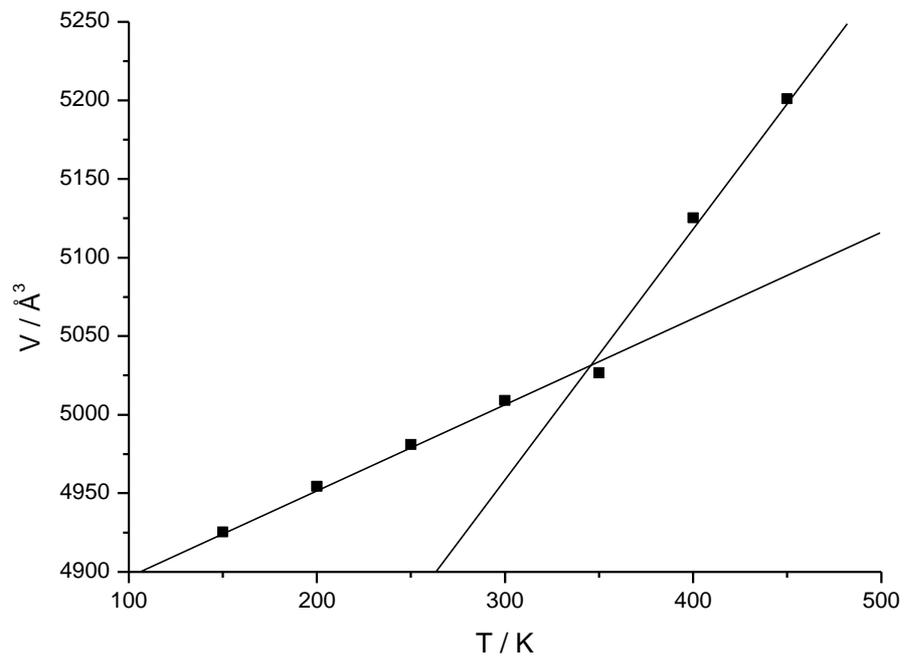


Abb. 6.5: Glasübergang Poly(norbornen-ethylen)

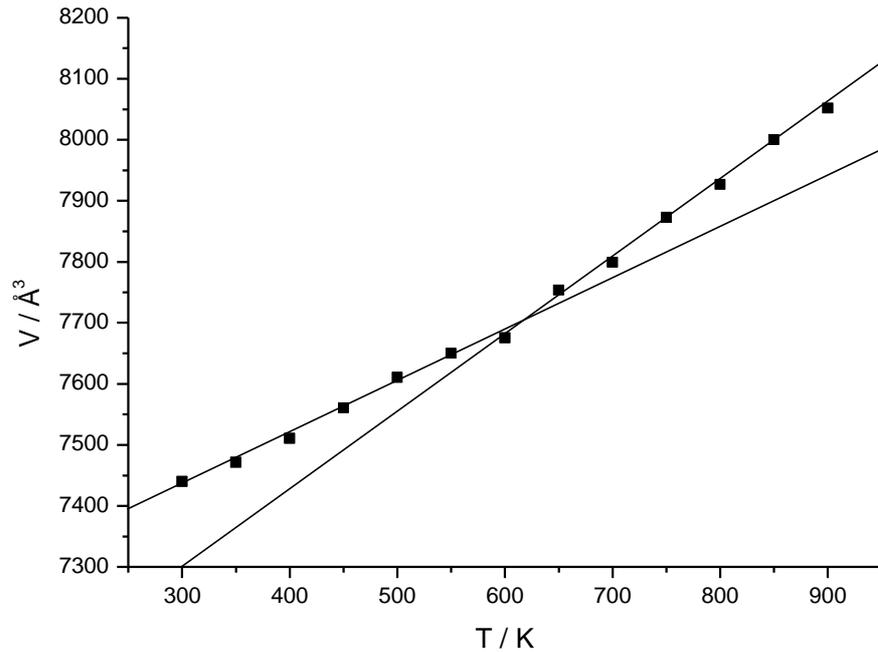


Abb. 6.6: Glasübergang Polynorbornen

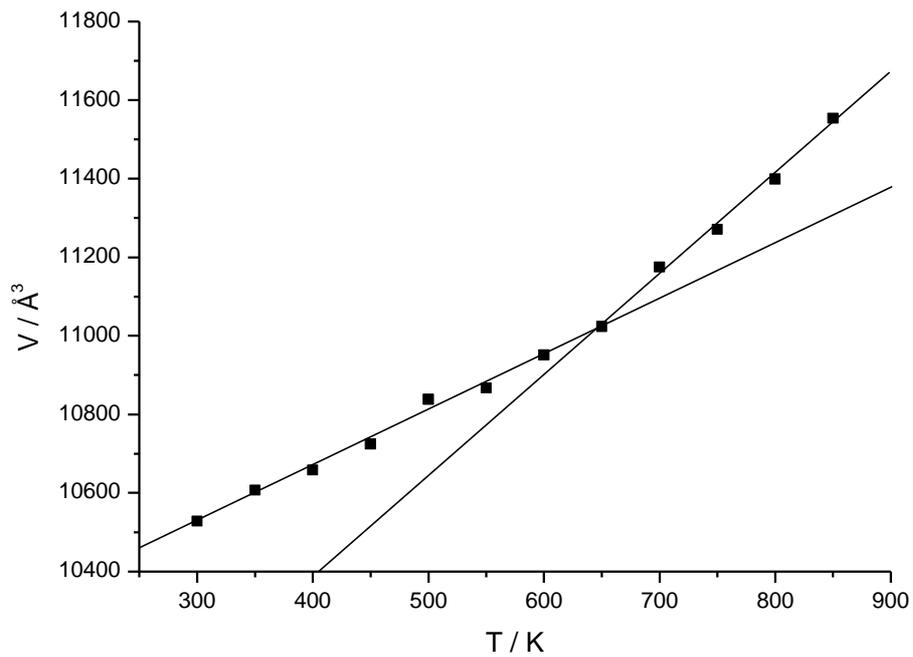


Abb. 6.7: Glasübergang Polynorbornencarbonsäuremethylester

Alle V-T Diagramme zeigen in ihrem Verlauf eine Diskontinuität in der Temperaturabhängigkeit des Volumens. Zur Auswertung wurde analog zu einem Dilatometrie-Experiment eine lineare Regression für die beiden Bereiche durchgeführt und der Schnittpunkt der Geraden als Glastemperatur interpretiert.

In Tab. 9 sind die simulierten und experimentellen (falls verfügbar) Glastemperaturen für die untersuchten Systeme zusammengefaßt.

*Tabelle 9: Experimentelle und simulierte Glastemperaturen*

	<b>PE</b>	<b>PE'</b>	<b>PN-Et</b>	<b>PN</b>	<b>PNMe</b>
<b>T<sub>g</sub></b> (Sim.)/ K	237	586	344	631	650
<b>T<sub>g</sub></b> (Exp.)/ K	220 - 240	-	352	490 - 660	-

Die simulierten Glastemperaturen für Polyethylen und Poly(norbornen- ethylen) stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Für Polyethylen werden in der Literatur zwar unterschiedliche Werte<sup>129, 130, 131</sup> diskutiert, doch liegt der simulierte Wert im Bereich der experimentell bestimmten Werte. Auch zeigen neuere Simulationen mit expliziten Atomen unter ähnlichen Simulationsbedingungen eine Glastemperatur von etwa 225 K<sup>88</sup>.

Für Poly(norbornen-ethylen) wurde in der Simulation ein Norbornenanteil von 50 % vorgegeben. Die simulierte Glastemperatur liegt zwar etwas zu niedrig im Vergleich zur experimentellen Glastemperatur, aber es ist anzumerken, daß bei gleichem Norbornen-Anteil die Glastemperatur in Abhängigkeit der Mikrobloclängen der Norbornen-Domänen variiert. Aus differentialkalorimetrischen Untersuchungen an Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung konnte eine Glastemperatur von 352 K für ein Copolymer mit dieser Zusammensetzung interpoliert werden.

Polynorbornen weist eine simulierte Glastemperatur auf, die im oberen Bereich der experimentell gefundenen Werte liegt.

Ein Vergleich der experimentellen und simulierten Dichten bei Raumtemperatur zeigt ebenfalls eine hervorragende Übereinstimmung. Die Dichte für Polyethylen wurde durch Extrapolation von Literaturwerten für Polyethylen unterschiedlichen Kristallinitätsgrades erhalten<sup>129</sup>. Die Dichten für die Polynorbornenverbindungen wurden nach der Schwebemethode erhalten. Die Abweichungen für Polyethylen ergeben sich aus dem größeren Einfluß der Kettenenden bei kurzkettigen flexiblen Polymeren.

*Tabelle 10: Experimentelle und simulierte Dichten*

	<b>PE</b>	<b>PE'</b>	<b>PN-Et</b>	<b>PN</b>	<b>PNMe</b>
<b>r</b> (Sim.)/ g cm <sup>-1</sup>	0.82	0.77	1.01	1.07	1.20
<b>r</b> (Exp.)/ g cm <sup>-1</sup>	0.84	-	1.02	1.09	1.19

Bei den durchgeführten Simulationen ist zu beachten, daß das Molekulargewicht sehr klein ist und nur eine einzelne Kette pro amorpher Zelle verwendet wurde. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, daß das simulierte Verhalten gleichen atomaren Ursprungs ist wie die experimentellen Befunde. Experimentelle Bestimmungen der Glastemperatur von Polymeren

erfordern Experimente auf einer Zeitskala von  $\mu\text{s}$  oder  $\text{s}$ , während sich die Simulationen über einen Zeitraum von  $\text{ns}$  erstrecken. Dies wirft die Frage auf, ob eine Simulation im  $\text{ns}$ -Bereich überhaupt die gleichen Relaxationsprozesse wie ein Experiment im Sekundenbereich erfassen kann. Auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation kann jedoch eine Korrespondenz der Phänomene angenommen werden.

Durch die Verwendung periodischer Randbedingungen werden unendlich weitreichende, korrelierte Bewegungsprozesse induziert. Die Einzelkette einer amorphen Zelle ist sowohl mit sich selbst im Gleichgewicht als auch mit allen anderen umgebenden Kopien ihrer selbst. Somit hat die Polymerkette auf lokaler Ebene eine amorphe Struktur. Gleichzeitig existiert aber auch eine Fernordnung der Zellen untereinander, so daß sich die gleiche ungeordnete Struktur unendlich wiederholt. Diese Homogenität auf makroskopischer Skala steht im Gegensatz zu experimentellen Proben, die über den gesamten Bereich der Probe amorph sind. Um in solch einem System einen Phasenübergang zu beobachten muß die Zeitskala so groß sein, daß sich die zugeführte Energie über das gesamte Probenvolumen verteilen kann. Für die simulierte Zelle ist auf Grund der Periodizität der zu erwärmende heterogene Bereich sehr viel kleiner als im Experiment, so daß die Verteilung der Energie auch auf einer viel kürzeren Zeitskala erfolgt. Bei einer Geschwindigkeit von  $3000 \text{ m/s}$  (dies entspricht der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit in Polymeren<sup>132, 133</sup>) braucht die Energie  $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$  um sich in einem  $3 \text{ cm}$  großen Probenbereich zu verteilen. Für  $30 \text{ \AA}$ , die den Abmessungen einer amorphen Zelle entsprechen, genügt schon  $1 \text{ ps}$ .

Des weiteren ist das simulierte Polymer monodispers, während experimentelle Proben in der Regel eine Molekulargewichtsverteilung aufweisen, die zusätzliche Heterogenität im experimentellen System erzeugt.

### 6.3 Mechanismus der Glasumwandlung

Im folgenden werden die atomistischen Grundlagen der lokalen Kettendynamik bei der Glasumwandlung beschrieben. Oberhalb der Glastemperatur kann das allgemeine Verhalten von Makromolekülen in der Schmelze als das einer Flüssigkeit beschrieben werden. Das Relaxationsverhalten gestattet es, ein System leicht zu äquilibrieren. Bei weiterer Abkühlung gelangt das System in den Zustand einer unterkühlten Flüssigkeitsphase, in der die Relaxationszeiten zwar ansteigen, es aber dennoch möglich ist, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Im Abkühlprozeß spaltet das globale Minimum der Schmelze in viele lokale Zustände auf, die durch Energiebarrieren getrennt sind. Unterhalb der Glastemperatur kann das Gleichgewicht nicht mehr erreicht werden, das System ist in einem Zustand eingefroren, der einem kleinen Teilbereich des n-dimensionalen Konfigurationsraumes der unterkühlten Flüssigkeit entspricht. Dieser Prozeß<sup>134</sup> ist schematisch in Abbildung 6.8 dargestellt.

Je nach Kühlrate wird die Nichtergodizität dieses Zustands unterschiedlich stark ausgeprägt<sup>11</sup>. Im Verlauf der Verglasung erfolgt eine zunehmende Lokalisierung der Bewegungsprozesse.

Umgekehrt ist der Glasübergang bei Polymeren beim Aufheizen mit dem Einsetzen von Torsionsübergängen verbunden. Als Konsequenz der zunehmenden Beweglichkeit der Polymerkette wächst das freie Volumen an und damit auch der den Segmenten zur Verfügung stehende Raum, so daß auch das spezifische Volumen am Glasübergang charakteristisch ansteigt.

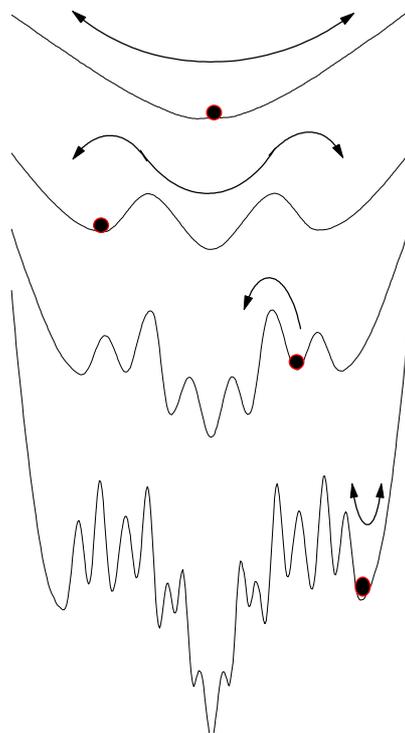


Abb. 6.8: Glasumwandlung (schematisiert)

Da die Glas temperatur für hohe Molekulargewichte unabhängig vom Polymerisationsgrad wird, müssen die für den Glasübergang verantwortlichen Mechanismen lokaler Natur sein. Die lokale Kettendynamik wird durch die Torsionsbarrieren zwischen den einzelnen Kettensegmenten bestimmt. Die globale Kettendynamik wird durch die Torsionsbarrieren nur gering beeinflusst. Dies wird durch die unterschiedlichen Zeitskalen der jeweiligen Relaxationen deutlich. Torsionsübergänge erfolgen im ps-Bereich und führen durch die starke Lokalisierung der Segmentbewegungen zu einer schnellen Gleichgewichtseinstellung. Die globale Kettendynamik ist hingegen durch die großräumige Bewegung ausgedehnter Kettenabschnitte geprägt, so daß die Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist und die Zeitskala im Bereich von Sekunden liegt<sup>135</sup>.

Der Mechanismus der lokalen Kettendynamik im kondensierten Zustand wird somit durch einzelne Torsionsbewegungen bestimmt. Als Aktivierungsenergien für diese Prozesse wurden in Langzeitsimulationen Energien gefunden, die einer einzelnen Torsionsbarriere entsprechen. Dabei unterliegen die einzelnen Torsionsübergänge einem Arrheniusgesetz<sup>136</sup>. Im Bereich der Glas temperatur erfolgen diese Torsionsübergänge nicht mehr statistisch verteilt über das Ensemble, sondern es kommt zu räumlichen Inhomogenitäten, die von der jeweiligen lokalen Umgebung bestimmt werden, so daß das Relaxationsverhalten von einigen wenigen Torsionsübergängen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten bestimmt wird, während andere Torsionen keinen Beitrag liefern – das Relaxationszeitverhalten unterliegt nun einem KWW-Gesetz<sup>137</sup>. Aber auch bei einsetzender Verglasung erfolgen nur einzelne, isolierte Torsionsübergänge. Bei zwei gleichzeitigen Torsionsübergängen, wie in einer Kurbelwellenbewegung, müßten die Aktivierungsenergien doppelt so hoch wie die beobachteten sein.

Dennoch wurde ein hohes Maß an Kooperativität<sup>138</sup> der Torsionsübergänge durch Simulationen nachgewiesen. Nach einem Torsionsübergang erfolgt eine konzertierte Bewegung des Systems, um die Auswirkungen auf die Kettenkonformation zu minimieren und die erforderliche Kettenbewegung zu lokalisieren, die gegen den Widerstand der umgebenden Matrix erfolgen muß. Durch Langzeitsimulationen an vereinfachten Polyethylenketten<sup>139</sup> und NMR-Untersuchungen<sup>140, 141</sup> konnten die dabei auftretenden korrelierten Torsionsübergänge näher untersucht werden. Neben einer Selbstkorrelation, die zu einem Rücksprung in den ursprünglichen Torsionszustand führt, sind Korrelationen zwischen nächsten Nachbarn am zahlreichsten. Die häufigsten dieser korrelierten Torsionsübergänge<sup>142</sup> sind in Polyethylen die Kink-Bildung (trans-trans-trans  $\rightarrow$  gauche<sup>+</sup>-trans-gauche<sup>-</sup>), die Kink-Inversion (gauche<sup>+</sup>-trans-gauche<sup>-</sup>  $\rightarrow$  gauche<sup>-</sup>-trans-gauche<sup>+</sup>), und die gauche-Paarbildung (trans-trans-trans  $\rightarrow$  gauche<sup>+</sup>-trans-gauche<sup>+</sup>), die in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt sind.

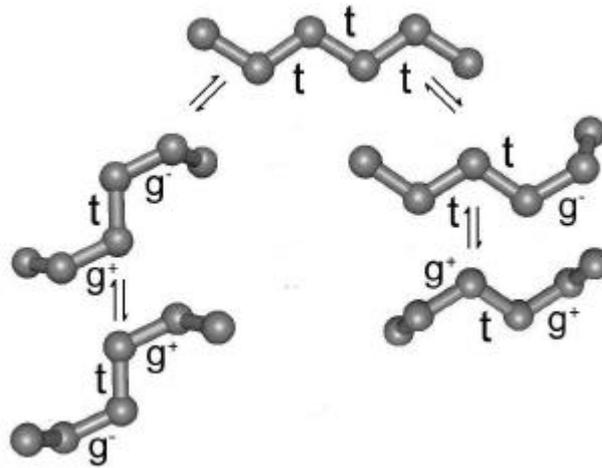


Abb. 6.9: Torsionsübergänge in Polyethylen

Allen Prozessen gemein ist, daß die Auswirkungen auf die Kettenkonformation minimal ist<sup>143</sup>. Die Bewegung der Kettenenden wird so gering wie möglich gehalten, um die Arbeit gegen den Widerstand der umgebenden Matrix zu verringern.

Neben korrelierten Torsionsübergängen wurden aber noch andere Mechanismen für die Minimierung der Segmentbewegungen anhand detaillierter Auswertungen von Simulationen gefunden<sup>144</sup>.

Nachdem ein Torsionsübergang stattgefunden hat, reorientieren sich viele interne Koordinaten, um die Störung in der Kettenkonformation zu lokalisieren. Korrelierte Torsionen sind besonders wichtig in diesem Prozeß. Zwar paßt sich eine Nachbartorsion oft weit genug an, um einen zweiten Torsionsübergang auszuführen, doch ist es für die Kooperativität der Bewegungsprozesse nicht wichtig, ob tatsächlich ein Torsionsübergang zur Neuordnung der Atompositionen erfolgt. Statt dessen muß dieser Prozeß als kontinuierlicher Vorgang angesehen werden, der nicht auf einzelne, isolierte rotationsisomere Zustände beschränkt ist. So wird für Polyethylen der Anteil an isolierten, unkorrelierten Torsionsübergängen bei 450 K mit etwa 75 % angegeben<sup>139</sup>.

Diese Librationsbewegungen<sup>145</sup> in Form von Torsionswinkelfluktuationen und Deformationen von Bindungslängen und -winkeln können eine durch einen vorangehenden Torsionsübergang induzierte Neuorientierung der Konformation genauso effektiv lokalisieren wie ein zweiter Torsionsübergang. Dabei überwiegen die Torsionswinkelfluktuationen auf Grund der geringeren Kraftkonstanten.

In Abbildung 6.10 und Abbildung 6.11 sind beide Mechanismen der lokalen Kettendynamik gegenübergestellt. Entweder induziert ein Torsionssprung einen zweiten Torsionsübergang innerhalb eines engen Zeitfensters von etwa  $1 \text{ ps}^{138}$  oder es erfolgt eine Lokalisierung durch gekoppelte Librationen entlang der Nachbarmonomereinheiten<sup>146</sup>.

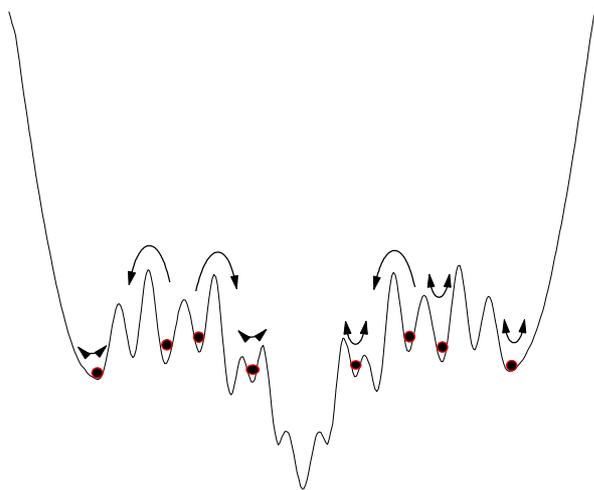


Abb. 6.10 : Torsionsübergänge - Librationen

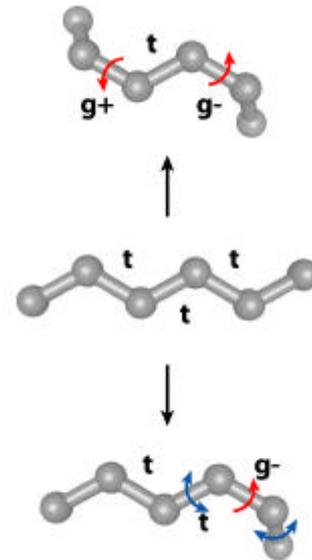


Abb. 6.11: Lokalisierung von Segmentbewegungen durch gekoppelte Torsionen bzw. Librationen

Es konnte gezeigt werden, daß die Längenskala dieser kooperativen Segmentbewegungen auf ungefähr 4 - 6 Nachbarmonomereinheiten begrenzt ist<sup>147</sup>, unabhängig vom zugrundeliegenden Mechanismus und den vorhandenen Torsionsbarrieren. Für flexible und semiflexible Polymere nimmt allerdings die Bedeutung korrelierter Torsionsübergänge mit steigendem Matrixeinfluß zu. So nimmt der Anteil an Librationsbewegungen mit zunehmender Behinderung durch Reibung mit der Umgebung beim Übergang vom Vakuum über die Lösung zur Schmelze ab.

Torsionsübergänge als aktivierte Prozesse weisen eine große Abhängigkeit von der Barrierenhöhe auf, im Gegensatz zu oszillatorischen, nicht aktivierten Librationsbewegungen. Kooperative-Kinematik Rechnungen<sup>148</sup> von *Bahar* zeigen, daß der wahrscheinlichste Mechanismus einer Torsionsbewegung durch die Randbedingung, daß die Summe aller Konformationsenergieänderungen und der gegen die Matrix aufzubringenden Arbeit minimal sein muß, bestimmt wird. Für unendlich hohe Torsionsbarrieren ergibt sich aus diesen Berechnungen, daß nur noch Librationen zur Lokalisierung auftreten können<sup>149</sup>.

Im Extremfall wäre also bei ausreichend kooperativen Bewegungen benachbarter Torsionen ein Glasübergang ohne bzw. nur mit einem geringen Anteil an Torsionsübergängen denkbar.

## 6.4 Effektive Torsionspotentiale – Nichtergodizität

In der Schmelze sind alle Torsionen im Zeitmittel äquivalent. Im Glaszustand hingegen werden die Konformationszustände in durch die jeweilige lokale Umgebung vorgegebenen Zuständen eingefroren, so daß deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Torsionen auftreten können. Als  $\Theta$ -Lösemittel für sich selbst, dominieren in der Schmelze nur noch lokale intramolekulare Wechselwirkungen, die von den Torsionspotentialen geprägt sind. Im Glaszustand entspricht die gemittelte Torsionswinkelverteilung der einer Schmelze bei einer Temperatur oberhalb der Glastemperatur, die von der Abkühlrate vorgegeben wird. Das Ausmaß dieser Nichtergodizität ergibt sich somit aus dem Verhältnis der Abkühlrate zu den auftretenden Torsionsbarrieren, die das Einfrieren in die einzelnen Konformationszustände bewirken.

Um den Konformationsraum eines Glases zu beschreiben, wird die Torsionswinkelverteilung durch ein effektives Potential beschrieben<sup>150</sup>. Dieses Potential ergibt sich als Potential eines Molekülfeldes, das alle lokalen Zustände erfaßt. Aus einer über die gesamte Trajektorie gemittelten Torsionswinkelverteilung läßt sich nach Gl. 65 ein effektives Potential berechnen, dessen absolutes Minimum zum besseren Vergleich auf Null gesetzt wird.

Um die Ergodizität und die  $\Theta$ -Bedingungen der Schmelze sowohl für flexible als auch für rotationsbehinderte Polymerketten zu überprüfen, wurden die effektiven Torsionspotentiale für das flexible Polyethylen (Abb. 6.12) und das rotationsbehinderte Polyethylen' (Abb. 6.13) im kondensierten Zustand und für eine Einzelkette ohne intermolekulare Wechselwirkungen berechnet.

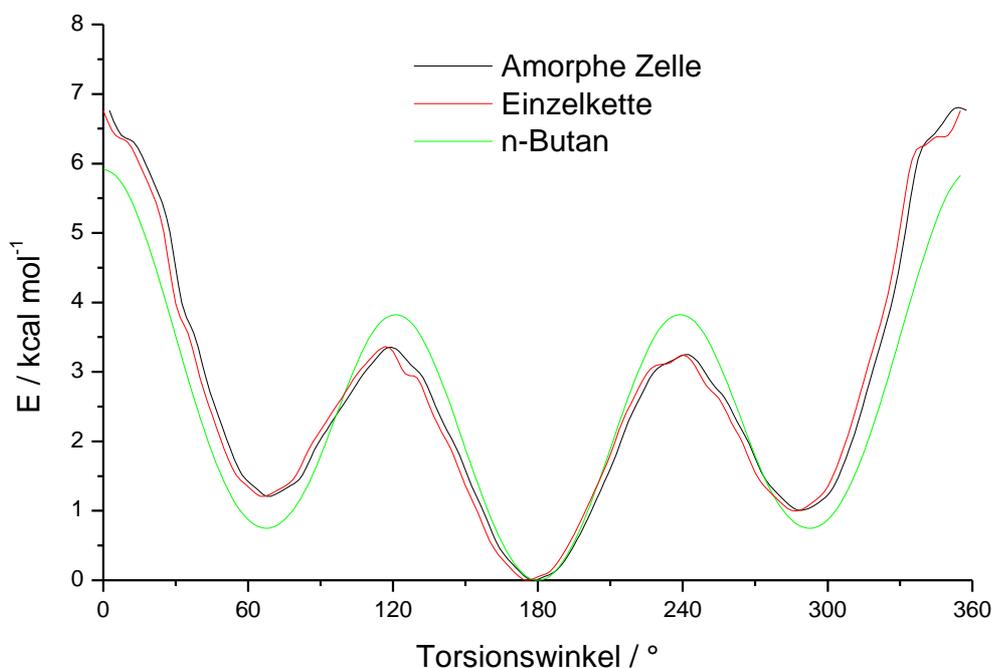


Abb. 6.12: Torsionspotentiale Polyethylen bzw. n-Butan

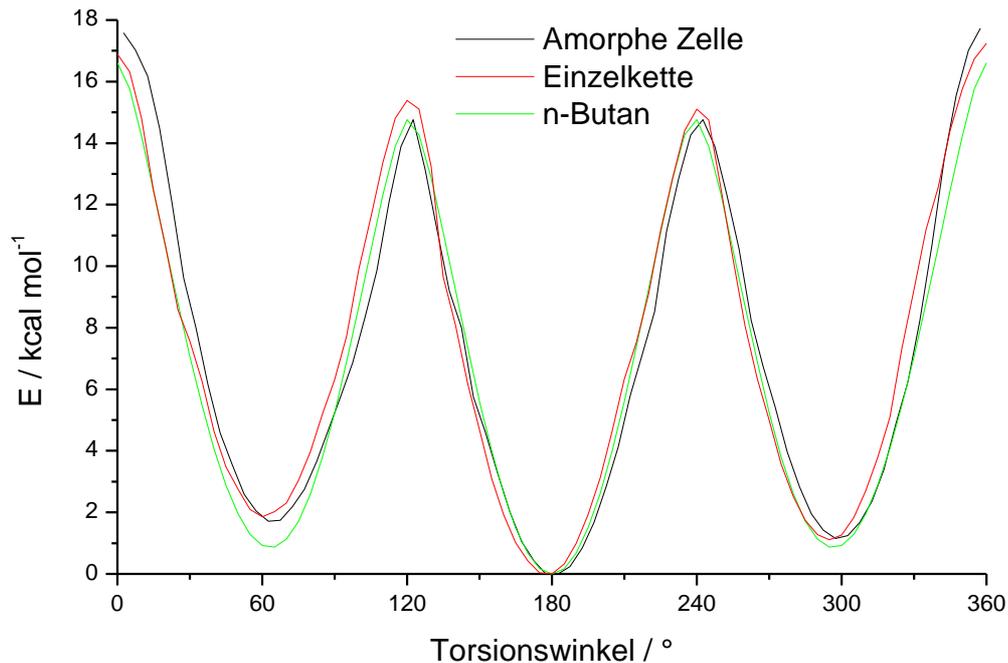


Abb. 6.13: Torsionspotentiale Polyethylen' bzw. n-Butan'

Der allgemeine Verlauf der Potentiale stimmt gut überein. Das Potential einer amorphen Zelle entspricht dem Potential einer Einzelkette. Damit kann gezeigt werden, daß in der Schmelze im Mittel ein Ausgleich der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten erfolgt. Aus der Übereinstimmung mit dem nur die kurzreichweitigen Wechselwirkungen repräsentierenden Potential von n-Butan ergibt sich, daß in der Schmelze auch ein Ausgleich der weitreichenden intramolekularen Wechselwirkungen für die die Kettenkonformation bestimmenden Torsionspotentiale erfolgt.

Die geringen Abweichungen der effektiven Potentiale vom kurzreichweitigen n-Butan bzw. n-Butan' Potential ergeben sich durch die Vernachlässigung des Pentaneffektes in einem 1-D Torsionspotential eines solch kurzen Kettenausschnittes.

Die Schmelze stellt somit auch für stark rotationsbehinderte Polymerketten einen  $\Theta$ -Zustand dar. Es erfolgt ein Ausgleich aller weitreichenden Wechselwirkungen, sowohl inter- als auch intramolekular. Die Torsionspotentiale, die die Kettenkonformation bestimmen, werden nur durch kurzreichweitige Wechselwirkungen vorgegeben. Dabei ist allerdings die Reichweite dieser Wechselwirkungen je nach betrachtetem System unterschiedlich ausgeprägt (siehe Pentaneffekt bei Polyethylen bzw. Polynorbornen).

Um den Vorgang der Verglasung weiter zu untersuchen, wurden für Polynorbornen für die einzelnen Temperatur-Schritte der Glasstufen-Simulation die effektiven Torsionspotentiale berechnet.

In Abbildung 6.14 sind die effektiven Torsionspotentiale für Polynorbornen in einer amorphen Zelle in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet.

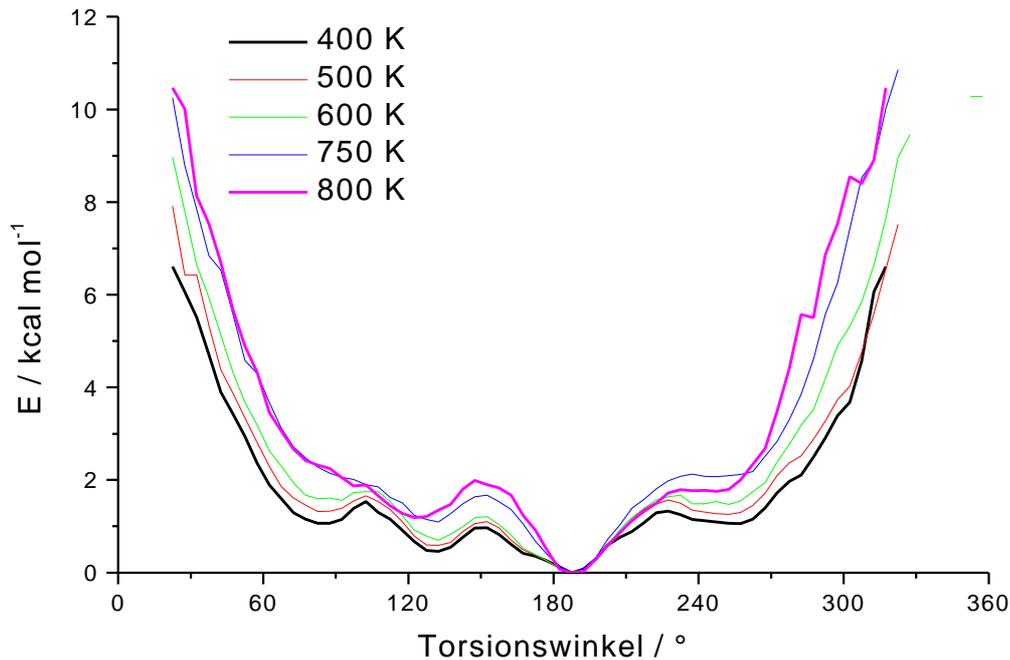


Abb. 6.14: Effektive Torsionspotentiale von Polynorbornen

Durch die Überlagerung der für die unterschiedlichen Verknüpfungen relevanten Torsionspotentiale (siehe RIS-Modell für ataktisches Polynorbornen) ergibt sich ein komplexer Verlauf des effektiven Torsionspotentials (die einzelnen Verknüpfungen werden weiter unten diskutiert werden )

Auffällig ist die gegen unendlich strebende Rotationsbarriere im effektiven Torsionspotential bei  $0^\circ$ . Das effektive Potential ist in diesem Bereich nicht definiert, da die entsprechenden Zustände nicht besetzt sind. Selbst bei hohen Temperaturen ist keine freie Drehbarkeit der Torsionen gegeben. Durch die hohen sterischen Anforderungen der Norbornan-Einheit und die ausgedehnten kurzreichweitigen Wechselwirkungen ist eine cis-Anordnung der Polymerkette ausgeschlossen. Der zugängliche Konformationsraum ist auf wenige rotationsisomere Zustände beschränkt.

Im ergodischen Zustand der Schmelze kann das Auftreten eines Torsionswinkels als Teil einer oszillatorischen Torsionswinkelbewegung angesehen werden und Torsionsübergänge als Sprünge zwischen gemittelten Torsionswinkeln, die den Potentialminima entsprechen. Im Bereich des Glasüberganges als zunehmend nichtergodischem Zustand, können die Verweilzeiten in lokalen Umgebungen so groß werden, daß Übergänge zwischen Torsionszuständen erfolgen, die nicht mehr den Potentialminima entsprechen. Erfolgt nun die Abnahme der Temperatur im Abkühlprozeß nicht unendlich langsam, so wird dieser selbst für die ursprünglich höhere Temperatur nichtergodische Zustand eingefroren. Gleichzeitig erfolgt ein Einfrieren der Besetzungshäufigkeit, die dem Gleichgewichtszustand der höheren Temperatur entspricht.

In der simulierten Polynorbornen-Zelle wird durch das Abkühlen ein nichtergodischer Zustand generiert. In der anfänglichen Annealing-Phase wird durch die hohen Temperaturen ein bei Raumtemperatur nicht zugängliches zusätzliches Minimum bei  $80^\circ$  bzw.  $280^\circ$  besetzt. Dies äußert sich in der Ausbildung zusätzlicher Minima im effektiven Torsionspotential im Verlauf der Abkühlung. Während oberhalb der Glastemperatur nur eine geringe Besetzung dieser zusätzlichen Minima erfolgt, liegt unterhalb der Glastemperatur ein Teil der Torsionswinkel eingefroren in diesen Minima vor. Besonders deutlich wird dieser Sprung in der Abfolge der effektiven Potentiale beim Übergang von 750 K nach 600 K.

Es erfolgt ein Aufspalten einzelner Minima in mehrere lokale Zustände, die durch hohe Torsionsbarrieren getrennt sind. Gleichzeitig frieren die lokalen Konformationen in diesen begrenztem Teilbereich des ursprünglich frei zugänglichen Konformationsraumes ein (vergleiche auch Abb. 6.8).

Mit abnehmender Temperatur verringert sich die Schwankungsbreite der Torsionswinkelfluktuationen, dies sorgt ebenfalls dafür, daß die einzelnen Minima besser ausgebildet werden. Die unterschiedlichen Torsionswinkelverteilungen werden im folgenden weiter untersucht werden.

## 6.5 Torsionswinkelverteilung

In Abbildung 6.9 bis Abbildung 6.14 sind die Torsionswinkelhäufigkeiten für eine meso- bzw. racemische Einzelkette in einer Simulation (200ps) bei 300 K und für eine amorphe Zelle von ataktischem Polynorbornen bei 300 K und 800 K abgebildet. Für die ataktische Kette sind die unterschiedlichen Torsionen getrennt dargestellt.

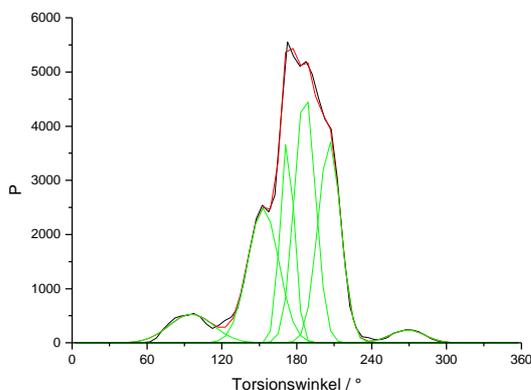


Abb. 6.9: PN – meso  
Einzelkette 300 K

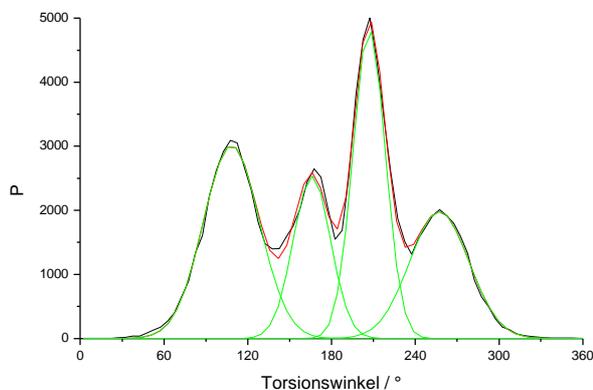


Abb. 6.10: PN - racemisch  
Einzelkette 300 K

Die Torsionswinkelverteilungen der Einzelketten mit einheitlicher Taktizität bei Raumtemperatur (Abb. 6.9 und Abb. 6.10) entsprechen den zugrundeliegenden RIS-Modellen. Zum besseren Vergleich sind in die Winkelverteilungen Gauß-Kurven gelegt, um die einzelnen Rotationszustände hervorzuheben.

Die in der meso-Form auftretenden Torsionsbarrieren sind z.T. so gering, daß selbst bei Raumtemperatur Übergänge zwischen den einzelnen Potentialminima auftreten, während bei der racemischen Verknüpfung nur Fluktuationen in den einzelnen Minima möglich sind. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den Simulationen zur Kettenkonformation (siehe Kapitel 4.6). Während die meso-Kette kollabiert, zeigt die racemische Kette keine Tendenz zum Kollabieren. Die Kettengestalt der Startstruktur bleibt weitestgehend erhalten.

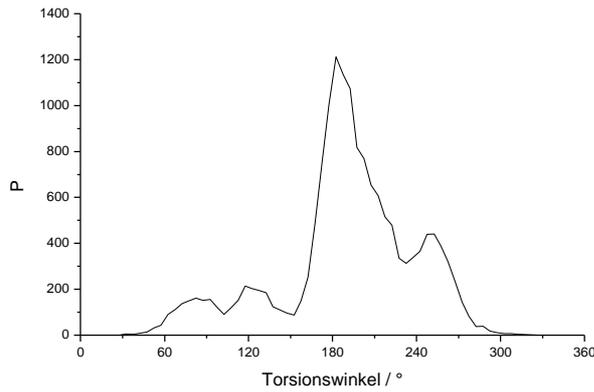


Abb. 6.11: PN - ataktisch (meso-Torsionen)  
amorphe Zelle 800 K

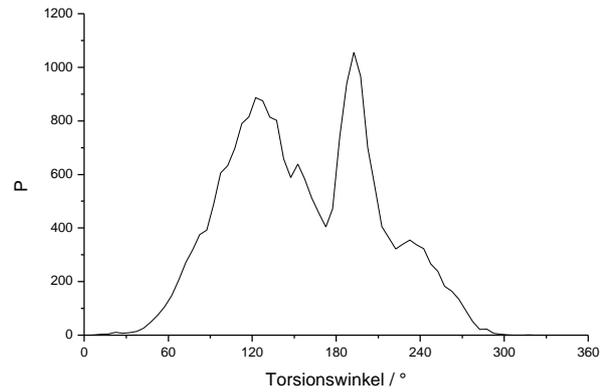


Abb. 6.12: PN - ataktisch (racemische Torsionen)  
amorphe Zelle 800 K

Für die Simulationen amorpher Zellen bei 800 K (Abb. 6.11 und Abb. 6.12) ergibt sich eine größere Schwankungsbreite der Torsionswinkelfluktuationen, so daß es in den effektiven Potentialen zu einer Überlagerung einzelner Zustände kommt. Auch wird hier die Besetzung zusätzlicher, bei hohen Temperaturen zugänglich gewordener Minima sichtbar. Dies äußert sich sowohl für die meso- als auch die racemischen Torsionen in der Ausbildung weiterer Maxima im effektiven Potential – gleichzeitig kommt es durch die stärkeren Fluktuationen zu einer Verbreiterung des Potentialverlaufs.

Die Besetzung zusätzlicher Minima wird besonders bei Abkühlung der amorphen Zellen auf Raumtemperatur deutlich (Abb. 6.13 und Abb. 6.14):

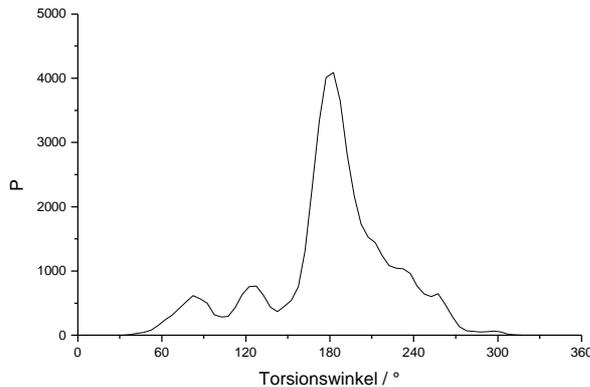


Abb. 6.13: PN - ataktisch (meso-Torsionen)  
amorphe Zelle 300 K

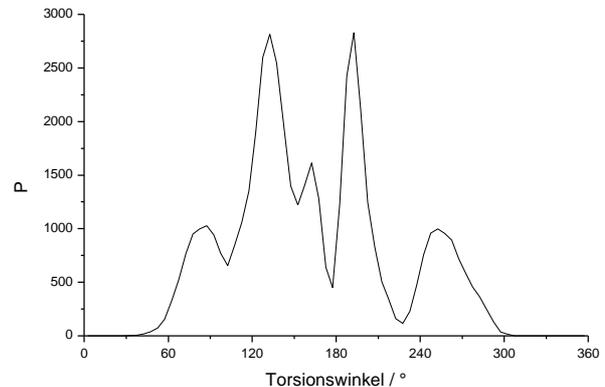


Abb. 6.14: PN - ataktisch (racemische Torsionen)  
amorphe Zelle 300 K

Durch die verringerten Fluktuationen bei tieferer Temperatur treten die einzelnen Maxima jetzt deutlich hervor (vergl. auch Abb. 6.9 und Abb. 6.10). Besonders für die racemischen Torsionen wird jetzt die Lokalisierung in einem zusätzlichen Minimum bei  $135^\circ/80^\circ$  deutlich. Dieses Minimum konnte schon im 2-D Rotationspotential des racemischen Pentameren beobachtet werden.

Durch das in den Simulationen inhärent vorgegebene schnelle Abkühlen von einer Temperatur deutlich über der Glas temperatur auf Raumtemperatur in den Glaszustand hinein, wird das System in einem Zustand eingefroren, der bei dieser tieferen Temperatur nicht mehr dem Gleichgewichtszustand entspricht.

## 6.6 Lokale Kettendynamik

Auf Grund der am Glasübergang dominierenden lokalen Kettendynamik können die zugrundeliegenden Mechanismen selbst mit kürzeren Ketten untersucht werden.

Für eine detaillierte statistische Auswertung der Torsionsübergänge ist die Dauer der einzelnen Trajektorien zu gering. Die in 6.3 beschriebenen Ergebnisse wurden aus Langzeitsimulationen von bis zu 100 ns Länge erhalten<sup>150</sup>. Dabei wurden nur implizite H-Atome eines „united-atom“ Modells mit speziellen Kraftfeldtermen eingesetzt, während in dieser Untersuchung explizit alle Atome berücksichtigt wurden, so daß durch die große Atomanzahl pro Monomereinheit (17 Atome in einer Norbornan-Einheit im Vergleich zu 4 bzw. 2 Atome pro Monomereinheit in Polyethylen) nur kürzere Simulationszeiten möglich waren.

Zur Untersuchung der lokalen Kettendynamik wurde der zeitliche Verlauf einzelner Torsionen betrachtet. Die Abbildung 6.15 bis Abbildung 6.17 zeigen repräsentative Ausschnitte aus einzelnen Trajektorien für aufeinander abfolgende Torsionen.

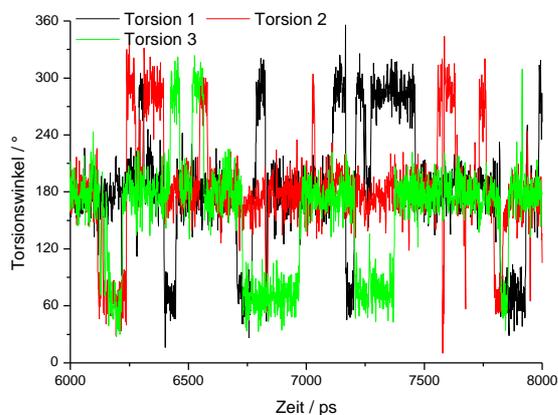


Abb. 6.15: PE amorphe Zelle 450 K

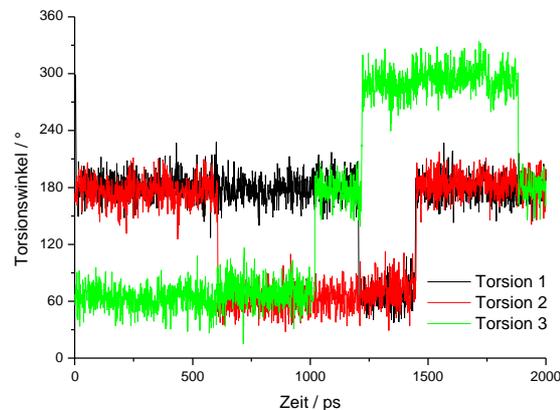


Abb. 6.16: PE' amorphe Zelle 1000 K

In Abb. 6.15 und Abb. 6.16 sind Trajektorien von Simulationen an Polyethylen und Polyethylen' für jeweils drei benachbarte Torsionen dargestellt. In beiden Systemen treten die oben beschriebenen korrelierten Torsionsübergänge auf. Für Polyethylen' ist die Anzahl der Torsionsübergänge allerdings deutlich geringer, obwohl hier die Temperatur etwa 400 K über der Glas temperatur liegt, während es bei Polyethylen nur 200 K sind. Auch ist bei Polyethylen eine starke Zunahme der Torsionsübergänge mit der Temperatur zu beobachten, während bei Polyethylen' eine deutlich geringere Zunahme an Torsionsübergängen verzeichnet wird.

Charakteristisch für beide Systeme ist, daß Torsionsübergänge erst beim Überschreiten der Glasstemperatur einsetzen. Dieser Prozeß konnte auch in anderen Untersuchungen zum Glasübergang beobachtet werden<sup>151</sup>.

Wie theoretisch vorhergesagt, nimmt mit zunehmender Barrierenhöhe die Bedeutung von Torsionsübergängen für Konformationsänderungen zu Gunsten von Librationsbewegungen ab.

Für Polynorbornen ergibt sich aus den hohen Torsionsbarrieren ebenfalls die gleiche Bevorzugung von Librationen gegenüber Torsionsübergängen (Abb. 6.17).

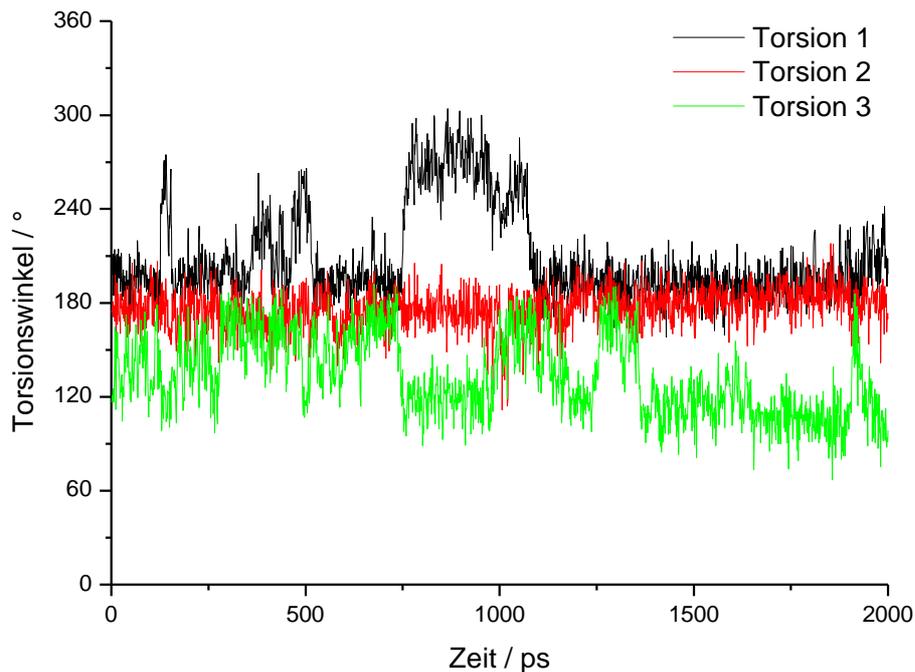


Abb. 6.17: PN amorphe Zelle 900 K

Selbst bei 900 K, 300 K über der Glasstemperatur, ist die Anzahl an Torsionsübergängen deutlich geringer als bei Polyethylen in einem vergleichbaren Temperaturbereich über der Glasstufe. Auch erfolgt nur eine geringe Zunahme der Torsionsübergänge mit der Temperatur. Die Glasstemperatur ist aber ebenfalls mit dem Auftreten von Torsionsübergängen verbunden.

Um bei einer Temperaturerhöhung im Gleichgewicht zu bleiben, sind für die Kettenkonformation Torsionsübergänge erforderlich. Mit der zunehmenden Rotationsrate von Kettensegmenten ist gleichzeitig eine Zunahme des freien Volumens verbunden. Wird andererseits das System abgekühlt, sinkt das freie Volumen unter einen kritischen Wert, so daß nicht mehr ausreichend freies Volumen für Torsionsübergänge zur Verfügung steht, das System verglast. Somit kann der Glasübergang mit dem Auftreten von Torsionsübergängen korreliert werden.

Die Rate der Torsionsübergänge wird durch die Höhe der Torsionsbarrieren bestimmt und ist stark temperaturabhängig. Allgemein ist mit einer Erhöhung der Temperatur eine Steigerung der Sprungrate gemäß einem Arrhenius-Verhalten verbunden. Mit steigenden Barrierenhöhen nimmt allerdings die Anzahl an diskreten Torsionsübergängen ab, während kontinuierliche Torsionsbewegungen in Form von Librationen an Bedeutung gewinnen.

Für die Glasumwandlung extrem rotationsbehinderter Polymere ist somit zu erwarten, daß auf Grund der Barrierenhöhe der Mechanismus der gekoppelten Librationen dominiert. Auf mikroskopischer Ebene ist die Beweglichkeit der Polymerkette auf einen geringen Bereich innerhalb eines Minimums im Torsionspotential beschränkt, ohne daß größere Winkelbereiche durch Torsionssprünge überstrichen werden. Damit ergibt sich die Beweglichkeit starrer Knäuel auf mesoskopischer Skala durch gekoppelte Librationen innerhalb benachbarter Minima.

konnten auch schon in den Simulationen der Einzelketten Fluktuationen in den Gyrationenradien und Kettenendenabständen beobachtet werden, ohne daß es dabei zu diskreten Torsionsübergängen kommt.

In starren Knäueln ist zwar der Glasübergang ebenfalls mit dem Einsetzen von Torsionsübergängen verbunden, aber durch die geringere Anzahl an Torsionssprüngen sind die Segmentbewegungen stärker lokalisiert. Damit ist eine geringere Zunahme des freien Volumens verbunden, so daß der Glasübergang weniger stark ausgeprägt ist.

Dies erklärt auch die makroskopischen Eigenschaften. Die geringen Unterschiede der Wärmekapazitäten am Glasübergang ergeben sich aus dem Mangel an Torsionsfreiheitsgraden, so daß sich der Glasübergang über einen größeren Temperaturbereich erstreckt. Eine merkliche Zunahme an Torsionssprüngen erfolgt im Vergleich zu flexiblen Polymeren erst bei höheren Temperaturen. Durch die geringe Kettenbeweglichkeit auf Grund der Rotationsbehinderung weisen Polynorborene schlechte Filmbildungseigenschaften auf, die aus der geringen Fähigkeit starrer Ketten Verschlaufungen auszubilden, resultiert. Auch werden die mechanischen Eigenschaften geprägt von der fehlenden Möglichkeit, äußeren Deformationskräften durch Kettenumorientierung auszuweichen und so die Energie zu dissipieren. Die geringere Anzahl an Torsionsfreiheitsgraden äußert sich auch im physikalischen Alterungsverhalten. Da der Übergang in den Glaszustand nur mit einer geringen Abnahme des freien Volumens verbunden ist, kann in Alterungsexperimenten keine Relaxation in Richtung einer Gleichgewichtseinstellung festgestellt werden.

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit knäueförmigen und zugleich starren Polymerketten. Eine Kombination von experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurde eingesetzt, um die Auswirkung der extremen Rotationsbehinderung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Architektur des Kettenrückgrates auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften im kondensierten Zustand zu untersuchen. Insbesondere wurden die unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der Monomere und der Einfluß der daraus resultierenden Mikrostruktur auf die Kettenkonformation und –flexibilität betrachtet.

Als Modellverbindungen für starre Knäuel wurden Polynorbornene ausgewählt. Der große sterische Anspruch der Bicycloheptan-Monomereinheit führt zu sehr hohen Torsionsbarrieren, die die Kettengestalt bereits während der Synthese fixieren. Durch die im Torsionspotential vorgegebene Verteilung der Minima, wird dabei eine Knäuelstruktur ausgebildet.

Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen wurden zunächst Computersimulationen zur Kettenkonformation und zum Packungsverhalten im Festkörper durchgeführt. Für eine genaue Modellierung des kondensierten Zustandes wurde ein spezielles Kraftfeld entwickelt, das eine optimale Beschreibung der nichtbindenden Wechselwirkungen ermöglicht. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurden dabei durch die Wahl einer geeigneten analytischen Form angepaßt. Zur Beschreibung der weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen wurden atomare Punktladungen durch quantenmechanische Rechnungen bestimmt.

Mit dem optimierten Kraftfeld ließen sich amorphe Zellen aufbauen, deren berechnete Dichten hervorragend mit experimentellen Werten übereinstimmen.

Zur Simulation des dynamischen Verhaltens, speziell des Glasüberganges, ist eine genaue Kenntnis der Torsionsbarrieren notwendig. Es zeigte sich, daß herkömmliche Kraftfelder den Verlauf der Torsionspotentiale von Polynorbornen nur ungenügend wiedergeben können. Durch quantenmechanische Rechnungen wurden besondere Parameter für die intrinsischen Torsionsterme für sowohl eine racemische als auch eine meso-Verknüpfung von Norbornen bestimmt.

Die berechneten Rotationspotentiale von Oligomeren zeigen extrem hohe Torsionsbarrieren und nur wenig zugängliche Minima in den Potentialenergie-Hyperflächen. Durch das sterisch sehr anspruchsvolle Monomer kommt es zu ausgedehnten kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die zu einer starken Einschränkung des zugänglichen Konformationsraumes führen. Dabei wird der Potentialverlauf und das Ausmaß der Rotationsbehinderung maßgeblich durch die Verknüpfung der bityklischen Grundstruktur vorgegeben. Am Beispiel eines racemisch verknüpften Polynorbornenmethylesters konnte der geringe Einfluß lateraler Substituenten gezeigt werden.

Die relativen Energien der Potentialenergie-Hyperflächen ermöglichten die Aufstellung von RIS-Modellen zur Berechnung der ungestörten Kettengestalt im Idealzustand. Über Einzelkettensimulationen im Vakuum konnte der Lösemiteleinfluß auf die Kettenkonformation abgeschätzt werden. Es zeigte sich, daß eine meso-Verknüpfung eine flexible Knäuelkonformation zur Folge hat, die auf Grund der geringeren Rotationsbehinderung zum Kettenkollaps in schlechten Lösemitteln führt. Eine racemische Verknüpfung hingegen bedingt eine starre, gestreckte Kettengestalt, die nur eine geringe Lösemittelabhängigkeit aufweist. Im ataktischen Polynorbornen kommt es durch die Kombination von meso-Einheiten mit racemischen Einheiten zu einer starren Knäuelstruktur, die nahezu unabhängig von den Eigenschaften des Lösemittels ist. Damit konnte gezeigt werden, daß ataktisches Polynorbornen ein Einzelkettenglas im Sinne von *de Gennes* ist.

Durch Veränderungen des Anteils an meso- und racemischen Einheiten sollten außerdem die Kettenkonformationen und -eigenschaften in einem weitem Bereich einstellbar sein: von einem flexiblen über ein starres Knäuel zu einer gestreckten Konformation.

Das Vorliegen einer starren Knäuelstruktur steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Aus Lichtstreuexperimenten und viskosimetrischen Untersuchungen ergibt sich ebenfalls eine lösemittelunabhängige statistische Knäuelstruktur.

Die detaillierte Analyse von Streukurven über die Berechnung von radialen Verteilungsfunktionen ermöglichte durch den Vergleich mit Modellsystemen eine genaue Bestimmung der lokalen Struktur amorpher Polynorbornene. Die Aufklärung der Mikrostruktur ergab, daß keine intermolekularen Korrelationen vorliegen. Die Herkunft der scharf ausgeprägten Halos in den Streukurven konnte auf intramolekulare Korrelationen innerhalb der starren Bizyklen bzw. der Monomereinheiten untereinander zurückgeführt werden, so daß keine Hinweise auf Teilkristallinität erhalten werden konnten. Durch Vergleiche der experimentellen radialen Verteilungsfunktionen mit simulierten Verteilungsfunktionen war eine Zuordnung der einzelnen Peaks zu entsprechenden Abständen und Struktureinheiten möglich.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Verteilungsfunktionen mit denen von Modellverbindungen statistischer Knäuel bestätigte die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kettengestalt von Polynorbornen. Auch konnte damit die Genauigkeit des entwickelten Kraftfeldes belegt werden. Des weiteren konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, aus der Position des zweiten Hauptmaximums in der radialen Verteilungsfunktion Aussagen über die Taktizität einer Polynorbornenprobe zu treffen.

Zur Simulation des kondensierten Zustandes wurde ein Verfahren zur Generierung amorpher Zellen verwendet, daß es ermöglichte, selbst von stark rotationsbehinderten Polymeren äquilibrierte Systeme zu erhalten.

In den experimentellen Untersuchungen zum Glasübergang konnten für die untersuchten Polynorbornene keine Glastemperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur festgestellt werden. Die Simulationen des Glasüberganges von Polynorbornen ergab eine Glastemperatur 631 K.

Eine Untersuchung der Glasübergänge von flexiblen und unflexiblen Polymeren zeigte, daß der lokalen Kettendynamik jeweils unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Während für flexible Polymere korrelierte Torsionsübergänge dominieren, konnte am Beispiel von Polynorbornen gezeigt werden, daß in stark rotationsbehinderten Polymeren vermutlich die Lokalisierung der Segmentbewegungen über gekoppelte Librationen erfolgt.

Die Experimente und Simulationen zur Kettenkonformation und –flexibilität von Polynorbornen ergaben eine starre Knäuelstruktur. Die hohe Rotationsbehinderung beeinflusst die Mikrostruktur und die lokale Kettendynamik maßgeblich.

Diese Ergebnisse ermöglichten eine Erklärung der makroskopischen Eigenschaften auf atomistischer Ebene. So läßt sich das ungewöhnliche Verhalten von Polynorbornenen auf die extreme Rotationsbehinderung zurückführen: hohe Glastemperaturen, die mit geringen Unterschieden in den Wärmekapazitäten verbunden sind, das Ausbleiben von physikalischen Alterungserscheinungen und eine lösemittelunabhängige Knäuelkonformation.

## 8 Literatur

- <sup>1</sup> P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Hanser Verlag/Gardner Publications Inc., **1988**
- <sup>2</sup> W.L. Mattice, U.W. Suter, *Conformational properties of large molecules*, J. Wiley & Sons, New York, **1994**
- <sup>3</sup> T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromolecules*, **1997**, 30, 5345
- <sup>4</sup> T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 3435
- <sup>5</sup> T. F. A. Haselwander, W. Heitz, M. Maskos, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 689
- <sup>6</sup> S. A. Krügel, Diplomarbeit, Marburg, **1993**
- <sup>7</sup> K. Sturm, in *Physik der Polymere*, Vorlesungsmanuskript, 22. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, **1991**
- <sup>8</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle Bnd. 1*, Hüthig & Wepf, Basel, **1992**
- <sup>9</sup> P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**
- <sup>10</sup> *Encyclopedia of Polymer Science* 2<sup>nd</sup> ed., J. Wiley & Sons, **1987**, 7, 531
- <sup>11</sup> C. A. Angell, *Science*, **1995**, 267, 1924
- <sup>12</sup> P. W. Aitkins, *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**
- <sup>13</sup> H. Vogel, *Phys. Z.*, **1921**, 22, 645
- <sup>14</sup> G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1925**, 6, 339
- <sup>15</sup> G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 80
- <sup>16</sup> G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1323
- <sup>17</sup> M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3701
- <sup>18</sup> D. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 120
- <sup>19</sup> M. H. Cohen, G. S. Grest, *Phys. Rev. B*, **1979**, 20, 1077
- <sup>20</sup> J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 373
- <sup>21</sup> G. Adam, J. H. Gibbs, *jcp*, **1965**, 43, 139
- <sup>22</sup> E. Schrödinger, *Ann. Physik.*, **1926**, 79, 361
- <sup>23</sup> H. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **1927**, 84, 457
- <sup>24</sup> J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, J. Wiley & Sons, New York, **1997**
- <sup>25</sup> A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill, **1989**
- <sup>26</sup> I.N. Levine, *Quantum Chemistry* Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ, **1991**
- <sup>27</sup> W. J. Hehre, Radom, von Rague-Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, J. Wiley & Sons, New York, **1986**
- <sup>28</sup> Gaussian 94 Revision C.2, M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J.

- Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, E. S. Replogle, R. Gomperts, L. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1995**
- <sup>29</sup> S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8897
- <sup>30</sup> J. R. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig, A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.*, **1994**, 15, 162
- <sup>31</sup> D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, **1996**
- <sup>32</sup> H. Ding, N. Karasawa, W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Letters*, **1992**, 193, 197
- <sup>33</sup> W. Göpel, H. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2000**
- <sup>34</sup> M. Levitt, S. J. Lifson, *J. Molec. Biol.*, **1969**, 46, 269
- <sup>35</sup> R. Fletcher, C. M. Reeves, *Comput. J.*, **1964**, 7, 149
- <sup>36</sup> S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science*, **1983**, 220, 671
- <sup>37</sup> D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, **1997**
- <sup>38</sup> J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, J. Wiley & Sons, New York, **1997**
- <sup>39</sup> S. Nosé, *Molec: Phys.*, **1984**, 52, 255
- <sup>40</sup> W. Hoover, *Phys. Rev. A*, **1985**, 31, 1695
- <sup>41</sup> M. Parinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **1981**, 94, 1233
- <sup>42</sup> G. Tanaka, W. L. Mattice, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1049
- <sup>43</sup> D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, **1985**, 18, 1467
- <sup>44</sup> G. D. Smith, D. Y. Yoon, W. Zhu, M. D. Ediger, *Macromolecules*, **1994**, 27, 5563
- <sup>45</sup> Cerius<sup>2</sup>, Version 2.0 und 3.5, Molecular Simulations Inc., **1995** u. **1998**
- <sup>46</sup> G. D. Wignall, G. W. Longman, *Journal of Materials Science*, **1973**, 8, 1439
- <sup>47</sup> G. R. Mitchell, R. Lovell, A. H. Windel, *Polymer*, **1982**, 23, 1273
- <sup>48</sup> J. Waser, *Rev. of Modern Physics*, **1953**, 25, 671
- <sup>49</sup> B. E. Warren, R. L. Mozzi, *Acta Cryst.*, **1966**, 21, 459
- <sup>50</sup> E. Price, *International Tables for Crystallography Vol. C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**
- <sup>51</sup> M. E. Milberg, *J. Appl. Physics*, **1958**, 29, 64
- <sup>52</sup> B. E. Warren, R. L. Mozzi, *J. Appl. Cryst.*, **1970**, 3, 59
- <sup>53</sup> D. W. Dwiggin jr., D. A. Park, *Acta Cryst.*, **1971**, A27, 264
- <sup>54</sup> H. Stroppe, *Physik*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, **1990**
- <sup>55</sup> F. Hadju, G. Palinkas, *J. Appl. Cryst.*, **1972**, 5, 395
- <sup>56</sup> C. J. Thijssse, *J. Appl. Cryst.*, **1984**, 17, 61
- <sup>57</sup> D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst*, **1968**, A24, 321
- <sup>58</sup> G. D. Wignall, R. N. Thonon, G. W. Longman, G. R. Woodward, *Journal of Materials Science*, **1977**, 12, 1039

- <sup>59</sup> H. Mendel, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 113
- <sup>60</sup> H. R. Schubach, E. Nagy, B. Heise, *Colloid and polymer Science*, **1981**, 259, 53
- <sup>61</sup> C. N. J. Wagner, *J. of Non-Cryst. Solids*, **1978**, 31, 1
- <sup>62</sup> J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **1956**, 2, 951
- <sup>63</sup> W. L. Bragg, J. West, *Philos. Mag.*, **1930**, 10, 823
- <sup>64</sup> R. Lovell, G. R. Mitchell, A. H. Windl, *Acta Cryst.*, **1979**, A35, 598
- <sup>65</sup> M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press, Oxford **1987**
- <sup>66</sup> W. Wiegand, Dissertation Marburg, **1977**
- <sup>67</sup> J.D. Roberts, J. B. Grutzner, M. Jantelat, J. B. Deuce, R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 7107
- <sup>68</sup> T. F. A. Haselwander, Dissertation Marburg, **1996**
- <sup>69</sup> B. S. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff, *Acta Polym.*, **1997**, 48, 385
- <sup>70</sup> Synthetisiert von C. Mast, AK Greiner
- <sup>71</sup> Synthetisiert von B. Heinz, AK Heitz
- <sup>72</sup> Synthetisiert von M. Jang, AK Heitz
- <sup>73</sup> Synthetisiert von U. Peuker, AK Heitz
- <sup>74</sup> I. A. Ward, D. W. Hadley, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, Chichester, **1993**,
- <sup>75</sup> J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Macromolecules*, **1981**, 14, 602
- <sup>76</sup> B. Kuhn, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *Macromolecules*, **1996**, 29, 4051
- <sup>77</sup> P. Schuster, *Angew. Chemie*, **1981**, 93, 532
- <sup>78</sup> T. A. Halgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7827
- <sup>79</sup> R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1833
- <sup>80</sup> R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1990**
- <sup>81</sup> D. E. Williams in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry Vol. 2*, VCH, Weinheim, **1991**
- <sup>82</sup> W. D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9620
- <sup>83</sup> J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 939
- <sup>84</sup> R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 724
- <sup>85</sup> W. Cornell, <http://www.amber.ucsf.edu/amber/charges.txt>
- <sup>86</sup> C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 10269
- <sup>87</sup> M. Arndt, Dissertation, Hamburg, **1994**
- <sup>88</sup> G. Gao, Ph.D. Thesis, MSC - CalTech, **1998**
- <sup>89</sup> R. H. Gee, R. H. Boyd, *Comp. and Theor. Polymer Science*, **1998**, 8, 93
- <sup>90</sup> S. Ahmed, S. A. Bidstrup, P. Kohl, P. Ludovice, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 9783
- <sup>91</sup> A. R. Leach, *Molecular Modelling*, Addison Wesley Longman Ltd., London, **1996**
- <sup>92</sup> F. Raubacher, Diplomarbeit, Marburg, **1997**
- <sup>93</sup> W. Kim, W. L. Mattice, *Comp. and Theor. Polymer Science*, **1998**, 8, 339

- <sup>94</sup> M. L. Mansfield, *Macromolecules*, **1983**, 16, 1863
- <sup>95</sup> N.A. Neuburger, W.L. Mattice, in *Computersimulations of Polymers*, R.J. Roe Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1991**
- <sup>96</sup> S. Ahmed, <http://www.chemse.gatech.edu:80/~pete/pjl/proj/elec/results.html>
- <sup>97</sup> J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1997**
- <sup>98</sup> M. Hutnik, F. T. Gentile, P. J. Ludovice, U. W. Suter, A. S. Argon, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5962
- <sup>99</sup> A. Guiner, *X-ray Diffraction in Crystals, imperfect Crystals and amorphous Bodies*, Dover Publications, New York, **1994**
- <sup>100</sup> W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, **1988**
- <sup>101</sup> V. Petkov, *J. Appl. Cryst*, **1989**, 22, 387
- <sup>102</sup> M. Mondello, H. Yang, H. Furuya, R. Roe, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3566
- <sup>103</sup> R. Kaplow, S. L. Strong, B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **1965**, A5, 1336
- <sup>104</sup> G. R. Mitchell, A. H. Windle, *Polymer*, **1984**, 25, 906
- <sup>105</sup> R. Adams, H. H. M. Balyuzi, R. E. Burge, *Journal of Materials Science*, **1978**, 13, 391
- <sup>106</sup> J. I. McKechnie, D. Brown, J. H. R. Clarke, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1562
- <sup>107</sup> N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, **1985**, 18, 1467
- <sup>108</sup> Y. Li, W. L. Mattice, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4942
- <sup>109</sup> J. R. Waring, R. Lovell, G. R. Mitchell, A. H. Windle, *Journal of Materials Science*, **1982**, 17, 1171
- <sup>110</sup> R. Caminiti, M. Gleria, K. B. Lipkowitz, G. M. Lombardo, G. C. Pappalardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2196
- <sup>111</sup> B. Heinz, Dissertation, Marburg, **1998**
- <sup>112</sup> F. D. Smith, R. L. Jaffe, D. Y. Yoon, *Macromolecules*, **1993**, 26, 298
- <sup>113</sup> M. S. Hedenqvist, R. Bharadwaj, R. H. Boyd, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1556
- <sup>114</sup> S. A. Krügel, Dissertation, **1998**, Marburg
- <sup>115</sup> T. F. A. Haselwander, Dissertation, **1996**, Marburg
- <sup>116</sup> F. P. Alt, Dissertation, **1998**, Marburg
- <sup>117</sup> O. Henschke, F. Köller, M. Arnold, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 617
- <sup>118</sup> C. Mehler, Dissertation, **1992**, Marburg
- <sup>119</sup> H. Cherdron, M. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.*, **1994**, 223, 121
- <sup>120</sup> M. D. Roth, Dissertation, **2000**, Marburg
- <sup>121</sup> U. Peuker, Diplomarbeit, **1996**, Marburg
- <sup>122</sup> U. Peuker, Dissertation, **1999**, Marburg
- <sup>123</sup> D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, **1986**, 19, 139
- <sup>124</sup> R. J. Meier, L. C. E. Struik, *Polymer*, **1998**, 39, 31
- <sup>125</sup> M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, **1988**

- <sup>126</sup> A. Soldera, *Macromol. Symp.*, **1998**, 133, 21
- <sup>127</sup> D. Rigby, R. J. Roe, in *Computer Simulation of Polymers*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1991**
- <sup>128</sup> D. Rigby, R. J. Roe, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 7285
- <sup>129</sup> S.S. Chang, *J. Polym. Sci. Symp.*, **1973**, 43, 43
- <sup>130</sup> Y. T. Yang, D. Parikh, P. H. Philipps, *J. Polym. Sci.*, **1985**, 23, 2483
- <sup>131</sup> N. Alberola, J. Y. Cavaille, J. Perez, *Eur. Polym. J.*, **1992**, 28, 935
- <sup>132</sup> A. M. North, R. A. Pethrick, D. W. Philips, *Polymer*, **1954**, 18, 324
- <sup>133</sup> R. H. Boundy, R. F. Boyer, *Styrene, 1<sup>st</sup> Polymers, Copolymers and Derivatives*, Reinhold Publishing Corp., New York, **1952**
- <sup>134</sup> U. Müssel, H. Rieger in R. Esser, P. Grassberger, J. Grotendorst, *Molecular Dynamics on parallel Computers*, World Scientific Publishing, Singapore, **2000**
- <sup>135</sup> R. Roe in *Advances in Polymer Science 116*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**
- <sup>136</sup> R. H. Gee, R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 8028
- <sup>137</sup> E. Kim, W. L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 6242
- <sup>138</sup> H. Takeuchi, R. Roe, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7458
- <sup>139</sup> R. H. Boyd, R. H. Gee, J. Han, Y. Jin, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 788
- <sup>140</sup> D. Schaefer, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 7944
- <sup>141</sup> K. Zemke, B. F. Chmelka, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Macromolecules*, **1991**, 24, 6874
- <sup>142</sup> E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4651
- <sup>143</sup> E. Helfand, *Science*, **1984**, 226, 647
- <sup>144</sup> N. E. Moe, M. D. Ediger, *Polymer*, **1996**, 37, 1787
- <sup>145</sup> G. J. Moro, *Chem. Phys. Letters*, **1990**, 173, 503
- <sup>146</sup> N. E. Moe, M. D. Edinger, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5484
- <sup>147</sup> M. D. Edinger, D. B. Adolf in *Advances in Polymer Science 116*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**
- <sup>148</sup> H. Bahar, *Macromol. Theory Simul.*, **1997**, 6, 881
- <sup>149</sup> T. Haliloglu, I. Bahar, B. Erman, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8942
- <sup>150</sup> Y. Jin, R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 9912
- <sup>151</sup> B. C. F. Fan, T. Cagin, W. Shi, *Macromol. Theory Simul.*, **1997**, 6, 83

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. J. H. Wendorff danke ich für die Übernahme des Hauptreferates. Außerdem danke ich ihm für die interessante Themenstellung und das stete Interesse, sowie für viele wertvolle Anregungen und für den Freiraum bei der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Heitz danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Für die gute Zusammenarbeit danke ich den Arbeitsgruppen Heitz und Greiner; insbesondere gilt mein Dank Beate Heinz, Myoung-Souk Jang, Christian Mast und Uwe Peuker für die Synthese und Bereitstellung der untersuchten Proben.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Besonders möchte ich mich bei Wyneken Fimmen, Mark Roth und Alexander Valenca für sehr fruchtbare Diskussionen und die intensive Zusammenarbeit bedanken.

Für die technische Unterstützung bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung und Förderung während meines Studiums.