

**Netzwerkheterogenität und kooperative Bewegung:
Untersuchung von Netzwerken unterschiedlicher
Vernetzungsmechanismen mit dynamischer Lichtstreuung**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

DER FAKULTÄT MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN

DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

von

Diplomchemikerin Franziska Eckert

geboren am 13. Februar 1980 in Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt
Prof. Dr. rer. nat. habil. Wilhelm Oppermann
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Müller

eingereicht am: 29.08.2008

Tag der Verteidigung: 05.12.2008

Deutlichkeit ist eine gehörige Verteilung von Licht und Schatten

< Johann Georg Hamann >

MEINER FAMILIE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation der Arbeit.....	2
1.2	Lichtstreuung an Gelen - Kenntnisstand.....	3
1.3	Zielstellung.....	7
2	Theoretischer Teil	8
2.1	Polymere Netzwerke.....	9
2.1.1	Synthese polymerer Netzwerke.....	10
2.1.2	Netzwerkcharakterisierung.....	14
2.1.3	Polyelektrolytnetzwerke.....	15
2.2	Statische und dynamische Lichtstreuung.....	17
2.2.1	Lichtstreuung an polymeren Lösungen.....	17
2.2.2	Lichtstreuung an polymeren Netzwerken.....	25
2.3	Verfolgung von Vernetzungsreaktionen.....	32
2.3.1	Verzweigte Polymere.....	32
2.3.2	Größenausschlusschromatografie.....	34
2.3.2.1	Grundlagen der Größenausschlusschromatografie.....	34
2.3.2.2	Verzweigungsanalyse mit Dreifachdetektion.....	35
3	Ergebnisse und Diskussion	37
3.1	Netzwerke durch radikalische Copolymerisation: Polyacrylsäure-Netzwerke.....	38
3.1.1	Synthese und Charakterisierung der Netzwerke.....	38
3.1.2	Dynamische Lichtstreuung im Synthesezustand.....	41
3.1.2.1	Streuintensität und Netzwerkheterogenität.....	42
3.1.2.2	Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung.....	50
3.1.3	Dynamische Lichtstreuung im Quellungsgleichgewicht.....	55
3.1.3.1	Streuintensitäten und Netzwerkheterogenität.....	55
3.1.3.2	Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung.....	66
3.1.4	Charakterisierung des Quellprozesses mit dynamischer Lichtstreuung.....	71

3.1.5	Zusammenfassung.....	76
3.2	Netzwerke aus halbverdünnten Polymerlösungen: Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Netzwerke.....	78
3.2.1	Charakterisierung des Ausgangspolymers.....	78
3.2.2	Synthese und Charakterisierung der Netzwerke.....	81
3.2.3	Dynamische Lichtstreuung im Synthesezustand.....	85
3.2.3.1	Streuintensität und Netzwerkheterogenität.....	86
3.2.3.2	Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung.....	89
3.2.4	Dynamische Lichtstreuung im Quellungs-gleichgewicht.....	91
3.2.4.1	Streuintensität und Netzwerkheterogenität.....	91
3.2.4.2	Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung.....	97
3.2.5	Charakterisierung und Verfolgung der Netzwerkaufbaureaktion durch Größenausschlusschromatografie.....	99
3.3	Vergleich der Ergebnisse beider Netzwerksysteme.....	105
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	109
5	Experimentelle Methoden.....	114
a	Chemikalien.....	115
b	Synthese der Polyacrylsäure-Netzwerke.....	115
c	Synthese der Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Netzwerke.....	117
d	Bestimmung der Quellungsgrade und des Solgehalts.....	119
e	Statische Lichtstreuung.....	119
f	Dynamische Lichtstreuung.....	119
g	Größenausschlusschromatografie.....	120
h	Bestimmung der Vernetzungsdichten (Kompressionsmessungen).....	120
6	Literaturverzeichnis.....	121

Symbole

α	Expansionskoeffizient (KUH-N-MARK-HOUWINK Gleichung)
α	Polarisierbarkeit
β	Kohärenzfaktor
ϕ	Volumenbruch
η	Viskosität
$[\eta]$	Grenzviskosität
λ	Wellenlänge, auch Dehnungsverhältnis
ν_p	Vernetzungsdichte
θ	Winkel
ρ	Dichte
σ	Zugspannung
τ	Korrelationszeit
ξ	Korrelationslänge
Γ	Kummulant
Π	osmotischer Druck

Zeichen

A	Mikrostrukturfaktor
A_2	zweiter Virialkoeffizient
c	Konzentration
c^*	Überlappungskonzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_{app}	scheinbarer Diffusionskoeffizient
D_{coop}	kooperativer Diffusionskoeffizient
D_z	translatorischer Diffusionskoeffizient
f	Funktionalität
F	Kraft
g, g'	Kontraktionsfaktoren
$g^{(1)}(t)$	Zeitkorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g^{(2)}(t)$	Zeitkorrelationsfunktion der Streuintensität
I	Streuintensität
I_f	dynamische Komponente der Streuintensität
$\langle I \rangle_E$	positionsgemittelte Streuintensität
$\langle I \rangle_t$	zeitgemittelte Streuintensität
K	optische Konstante, auch KUH-N-MARK-HOUWINK Koeffizient
k_B	BOLTZMANN-Konstante
M_c	Netzkettenmolmasse

M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
N_A	AVOGADRO-Konstante
q	Streuvektor
Q_m	Massenquellungsgrad
Q_v	Volumenquellungsgrad
R	RAYLEIGH-Verhältnis
R_g	Trägheitsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
t	Zeit
T	Temperatur
V	Volumen
V_h	hydrodynamisches Volumen
X	$\frac{I_f}{\langle I \rangle_E}$

Abkürzungen

BIS	<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylsäureamid
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMAP	4-(Dimethylamino)-Pyridin
EO	Ethylenoxid
Gew%	Gewichtsprozent
MSA	Maleinsäureanhydrid
PAS	Polyacrylsäure
PO	Propylenoxid
PScoMSA	Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)
SANS	small angle neutron scattering (Kleinwinkelneutronenstreuung)
SAXS	small angle X-ray scattering (Kleinwinkelröntgenstreuung)
SLS	statische Lichtstreuung

Indizes

A	Polymer
B	Lösungsmittel
C	zeitunabhängig
E	positionsgemittelt
f	fluktuierend
P	positionsabhängig
t	zeitgemittelt

1 Einleitung

1.1 Motivation der Arbeit

Das besondere Quellverhalten polymerer Netzwerke wird heutzutage nicht mehr nur als Phänomen betrachtet. Vielmehr ist diese Eigenschaft in der Industrie und Forschung ein sehr gefragter und gewünschter Parameter bei der Suche nach neuartigen funktionellen Materialien. Dass Netzwerke große Mengen Lösungsmittel unter Quellung aufnehmen können, ist bereits lange bekannt und auch industriell, z. B. in Form der Superabsorber, kommerzialisiert. In der aktuellen Forschung tritt vor allem die kontrollierte Abgabe des Lösungsmittels in den Vordergrund, um z. B. Wirkstofftransporte an gewünschte Orte im menschlichen Körper zu ermöglichen. Temperatur oder pH-Wert Änderungen können diese kontrollierte Abgabe steuern.

Einige Netzwerksysteme weisen eine hohe Elastizität und Festigkeit auf, obwohl Netzwerke als weiche Materialien charakterisiert werden. Manche sind sogar gegen Schnitte scharfer Objekte resistent. Anwendungen im Bereich künstlicher Gewebe entwickelten sich.

Die Struktur von Netzwerken wird durch die Wahl der Netzwerkaufbaureaktion, der Ausgangsmoleküle und der Reaktionsbedingungen bestimmt. Es ist schwierig, wenn nicht gar unmöglich, geeignete Reaktionsparameter zu finden, die zum Aufbau homogener Netzwerkstrukturen führen. Die unterschiedliche Reaktivität der Ausgangsmoleküle resultiert in unregelmäßigen Netzwerkstrukturen, z. B. durch inhomogene Verteilung der Vernetzungspunkte.

Es ist bereits bekannt, dass die Eigenschaften von Netzwerken, wie mechanische Stabilität, Viskoelastizität, Transparenz und quellkinetisches Verhalten, stark von den Netzwerkunregelmäßigkeiten abhängen. Zum Beispiel können die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren durch die Kontrolle der Vernetzungsheterogenität verbessert und die Trübung von Kontaktlinsen durch die Reduzierung von Netzwerkunregelmäßigkeiten unterdrückt werden.

Obwohl vernetzte Polymere schon eine breite Anwendung finden, sind die Erkenntnisse bezüglich des Quellprozesses noch ungenügend. Ein fundamentales Verständnis dieses Vorgangs würde essentiell zur Produktentwicklung und Produktverbesserung beitragen.

Besonders für die Modellierung der Funktionsweisen mikrofluidischer oder mikroelektronischer Anwendungen auf Gel Basis werden Kennwerte der verwendeten Netzwerke benötigt. Für den Quellvorgang, der in vielen Anwendungen genutzt wird, ist dabei der

Diffusionskoeffizient der Netzketten (kooperativer Diffusionskoeffizient) von Bedeutung. Dieser bestimmt die Quellkinetik des Netzwerkes.

Kooperative Diffusionskoeffizienten können mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden. Die Streueigenschaften der Netzwerken werden dabei durch die Heterogenität der Netzwerke bestimmt. Deshalb ist diese Methode zudem sehr gut zur Charakterisierung dynamischer Eigenschaften geeignet. Dabei ist es möglich, Gele in eingeschränkten räumlichen Bedingungen zu untersuchen und damit den Quellprozess zu verfolgen.

Als Maß für die Heterogenität eines Netzwerkes kann die Streuintensität herangezogen werden. Diese besteht bei Netzwerken aus einem dynamischen und einem statischen Teil. In stark heterogenen Netzwerken überwiegt die statische Komponente der Streuintensität, die dynamischen Beiträge sind gering. Bei homogenen Strukturen überwiegt die dynamische Komponente. Deshalb kann der Beitrag dynamischer Konzentrationsfluktuationen zur Gesamtstreuintensität als Maß für den Grad der Heterogenität dienen.

Die meisten Netzwerke werden durch radikalische Copolymerisation von Monomeren und Vernetzern synthetisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten sind die entstehenden Strukturen stark heterogen. Die Verwendung anderer Mechanismen zum Netzwerkaufbau bietet eine Möglichkeit, homogenere Netzwerke zu erhalten. Vor allem die Vernetzung polymerer Ketten, ausgehend von einer homogenen halbverdünnten Lösung, ist eine strategisch interessante Variante.

1.2 Lichtstreuung an Gelen - Kenntnisstand

Bereits seit den 1930er Jahren werden Gele in Form von Ionenaustauschern kommerziell verwendet. Spätestens mit der Einführung der weichen Kontaktlinsen (1952-1960) sind Gele in das tägliche Leben eingezogen und es erfolgte eine Wandlung von einem passiven zu einem funktionellen Material. Die wegweisenden Arbeiten von STOCKMAYER¹, FLORY und REHNER² zum Sol-Gel-Übergang bzw. zum Quellungs-gleichgewicht trugen dabei maßgeblich zum theoretischen Verständnis dieser viel versprechenden Materialklasse bei. Mit der Einführung der Theorie der kooperativen Bewegung (1973) von TANAKA, HOCKER und BENENDEK³ wurde der Grundstein für Lichtstreuuntersuchungen an polymeren Netzwerken gelegt. Kooperative Diffusionskoeffizienten (D_{coop}) konnten nun durch Lichtstremessungen bestimmt werden. Arbeiten zum Vergleich der

Werte mit den D_{coop} aus Quellkinetikmessungen^{4,5} folgten.⁶⁻¹⁰

Im Mittelpunkt zahlreicher Arbeiten stand die Frage nach dem Einfluss der Netzwerkheterogenität auf die Streueigenschaften von Netzwerken. Die Reduzierung der Anfangsamplitude sowie das Abweichen vom einfachen Exponentialverhalten der Autokorrelationsfunktion in der dynamischen Lichtstreuung führte zu Diskussionen über die Auswertelgorithmen der Lichtstreuendaten. Heutzutage stellen die partial-heterodyn-¹¹ sowie die Nicht-Ergodizitäts-Methode¹² die Standardverfahren dar. Die Charakterisierung der Heterogenität erfolgt meist über die Höhe der Streuintensität. Vergleicht man die Streuintensität von vernetzten und unvernetzten Systemen gleicher Polymerkonzentration, stellt man in Netzwerken stets eine höhere Streuintensität fest. Die Differenz wird der statischen (heterogenen) Struktur der Netzwerke zugeordnet. Eine Besonderheit der heterogenen statischen Struktur ist die Abhängigkeit der Streuintensität von der Position der Probe im Primärstrahl. Rotiert man eine Netzwerkprobe während einer Lichtstremessung, wird an jeder Probenstelle eine unterschiedliche Streuintensität detektiert. Polymere Lösungen zeigen dieses Verhalten nicht. Deshalb ist die Positionsabhängigkeit ebenfalls eine Charakteristik heterogener Strukturen.

Weitere Streumethoden (SAXS und SANS) erlaubten die Visualisierung der Netzwerkheterogenität.¹³ Die Interpretation der Ergebnisse dieser Methoden ist schwierig, da neben den zeitabhängigen dynamischen Fluktuationen auch stets eine zeitunabhängige (statische) Komponente vorhanden ist. Eine Trennung beider Beiträge erlaubt die dynamische Lichtstremessungen.

Wie bereits erwähnt, bestimmt die Netzwerkstruktur (Heterogenität) die Streueigenschaften von Netzwerken. Zahlreiche Arbeiten haben sich deshalb mit dem Einfluss verschiedener Parameter auf die Heterogenität beschäftigt:

- Einfluss der Monomerkonzentration: Es konnte gezeigt werden, dass die Monomerkonzentration der Reaktionslösung (zur Netzwerksynthese) einen signifikanten Einfluss auf die Netzwerkstruktur hat. Bei einer kritischen Konzentration wurde für Polyacrylamid und Polyacrylsäure Netzwerke ein Heterogenitätsmaximum festgestellt.¹⁴⁻¹⁶ Basis für diese Feststellung ist ein Streuintensitätsmaximum bei einer bestimmten Monomerkonzentration. Die dynamischen Beiträge wurden nicht extrahiert bzw. diskutiert. Bei Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Netzwerken nimmt die Streuintensität mit steigender Monomerkonzentration im gesamten untersuchten Bereich ab, unabhängig davon, ob die Gele im Synthesezustand oder im Quellungsgleichgewicht vorliegen.¹⁷ Im Vergleich zum Synthese-

zustand sind die Werte im Quellungsgleichgewicht größer. Die dynamischen Fluktuationen nehmen mit steigender Konzentration ebenfalls ab. Das entspricht dem Verhalten halbverdünnter Polymerlösungen.

- Einfluss der Vernetzerkonzentration: Die Erhöhung der Vernetzerkonzentration führt im allgemeinen zu einem Anstieg der Streuintensität, da die Heterogenität mit der Anzahl der Vernetzungspunkte steigt.¹⁸ Der Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die dynamischen Fluktuationen ist dagegen vernachlässigbar.¹⁹

- Einfluss der Vernetzungsreaktion: Das zunehmende Verständnis der Netzwerkheterogenität und ihrer Ursache führte zu Arbeiten in denen die Heterogenitätskontrolle im Mittelpunkt stand. Durch [2+2]-Fotocycloaddition wurden so z. B. Poly(methymethacrylat) Gele hergestellt, bei denen keine Abhängigkeit der Streuintensität von der Primärstahlposition festgestellt wurde.²⁰ („speckle-free“ Gel) Die kontrollierte Umwandlung einer halbverdünnten Lösung zu einem Netzwerk resultierte demnach in einer homogeneren Netzwerkstruktur.

- Einfluss der Reaktionsbedingungen: In jüngsten Arbeiten wurde weiterhin verdeutlicht, dass die Wahl der experimentellen Parameter den Heterogenitätsgrad beeinflusst. So führt die Verwendung eines thermodynamisch schlechten Lösungsmittels bei der Poly(*N*-isopropylacrylamid) Synthese (Wasser, 45°C) zu einer ungewöhnlichen Abhängigkeit der Streuintensität von der Vernetzerkonzentration.²¹ Dieser als Inversion bezeichnete Effekt äußert sich in der Abnahme der Netzwerkheterogenität mit zunehmender Vernetzungsdichte.

Neben den Untersuchungen zur Netzwerkheterogenität wurde intensiv die Abhängigkeit der D_{coop} von der Polymerfraktion im Netzwerk untersucht. Ziel war die Übertragung der Potenzgesetze halbverdünnter Lösungen²² auf vernetzte Systeme. Alle Untersuchungen ergaben eine Korrelation der Form $D \sim c^n$. Obwohl zur Auswertung jeweils identische theoretische Ansätze verwendet wurden, treten in den veröffentlichten Ergebnissen signifikante Unterschiede auf.^{17,23,24} Beobachtet wurden Exponenten n im Bereich von 0,51 - 0,78, die zum Teil stark vom theoretischen Wert 0,75 abwichen. Es ist zu bemerken, dass fast alle Experimente an Gelen im Synthesezustand durchgeführt wurden. Eigenschaften im Quellungsgleichgewicht wurden bisher nur wenig analysiert. Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Netzwerke weisen im gequollenen Zustand bei gleichem Volumenbruch höhere D_{coop} als im Synthesezustand auf.¹⁷ Gegenteilige Ergebnisse finden sich bei Poly(acrylamid)-Netzwerken.²⁴ Die D_{coop} des Synthesezustands und des Quellungsgleichgewichts weisen eine allgemeine Abhängigkeit von der Polymerfraktion auf: $D \sim c^{0,51}$. Eine detaillierte Bestimmung der kooperativen Diffusionskoeffizienten im gequollenen

Zustand wurde bisher nicht durchgeführt. Weiterhin ist nicht vollständig geklärt, wie die Potenzgesetze polymerer Lösungen durch die Vernetzung beeinflusst werden und ob sie ihre Gültigkeit behalten.

Die Vernetzerkonzentration hat ebenfalls einen Einfluss auf die D_{coop} der Netzwerke. Nachdem ursprünglich keine Abhängigkeit festgestellt wurde^{25,26}, folgten später Veröffentlichungen mit gegensätzlichen Ergebnissen, in denen von einer linearen Abhängigkeit berichtet wird.^{19,27} Mit steigender Vernetzerkonzentration wurde eine Zunahme der D_{coop} beobachtet.

Zahlreiche Arbeiten findet man zu Untersuchungen des dynamischen Verhaltens von Gelen mit einem diskontinuierlichen Phasenübergang²⁷⁻³⁰, sowie zu geladenen Polyelektrolytnetzwerken unter Variation des Ionisationsgrades.^{9,25,31,32} Außerdem konnte bei Untersuchungen von strahlenchemisch vernetzten Gelen gezeigt werden, dass keine signifikanten Unterschiede im dynamischen Verhalten, im Vergleich zu radikalisch vernetzten Gelen, auftreten.^{27,33} Die D_{coop} sind demnach unabhängig davon, ob die Netzwerke strahlenchemisch oder radikalisch hergestellt wurden.

Die Synthese von Netzwerken durch chemische Reaktion modifizierter Polymerketten ist eine weitere Methode zur Herstellung von Gelen. Allerdings existieren im Vergleich zur radikalischen Systemen deutlich weniger Beispiele. Untersuchungen zur Netzwerkdynamik bzw. zur kooperativen Bewegung lassen sich deshalb nur wenige finden. Es konnte aber bereits gezeigt werden, dass bei der Vernetzung definierter Polystyrolketten geringer Polydispersität mit einem trifunktionellen Vernetzer ebenfalls heterogene Strukturen ausgebildet werden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Heterogenität ein generelles Phänomen in einer großen Anzahl von Netzwerksystemen ist.

Einflussgröße	D_{coop}	dynamische Fluktuation	statischer Beitrag
Vernetzerkonzentration ¹⁹	↑	-	↑
Monomerkonzentration ¹⁷	↑	↓	↓
Ionisationsgrad ²⁸	↑	↓	↓
Synthesetemperatur ³⁴	-	-	↑
Beobachtungstemperatur ³⁴	↓	↑	↑
Synthesedruck ³⁵	-	-	↑
Beobachtungsdruck ³⁶	↑↓	-	↑↓

Tab. 1.2.1 Abhängigkeit der Netzwerkparameter von verschiedenen Einflussgrößen³⁷

Eine Zusammenfassung aller bisherigen Erkenntnisse zum Einfluss der Synthese bzw. Umgebungsgrößen auf die Netzwerkparameter gibt Tab. 1.2.1. Pfeile nach oben bzw. nach unten bedeuten eine Zunahme bzw. eine Abnahme des jeweiligen Parameters mit der Erhöhung der Einflussgröße. Konnte kein Einfluss festgestellt werden, ist dies mit einem Querstrich markiert. Wurden bei Erhöhung der Einflussgröße steigende und abnehmende Tendenzen beobachtet, sind beide Pfeile eingetragen.

Neben der Charakterisierung des Gelzustands kann mit dynamischer Lichtstreuung der Vernetzungsprozess von chemisch und physikalisch vernetzenden Systemen untersucht werden.^{38, 39} Der Gelpunkt wird dabei durch ein Potenzgesetz charakterisiert.

1.3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung, der Netzwerkaufbaureaktion, der Polymerkonzentration und der Netzwerkdichte auf die thermodynamischen Eigenschaften (kooperative Diffusionskoeffizienten) und die Netzwerkstruktur (Heterogenität) unterschiedlicher Netzwerksysteme.

Der Einfluss der Polymer- bzw. Vernetzerkonzentration auf die Diffusionskoeffizienten und die Netzwerkheterogenität wird untersucht. Am Beispiel von Polyacrylsäure Netzwerken (radikalische Vernetzung) und Poly(styrol-*c*o-maleinsäureanhydrid) Netzwerken (Vernetzung polymerer Lösungen) werden zwei Netzwerksysteme untersucht, die sich hinsichtlich ihrer Aufbaureaktion unterscheiden. Mittels klassischer Netzwerkanalyse können diese Systeme sehr gut charakterisiert werden. Die kooperativen Diffusionskoeffizienten sowie die Netzwerkheterogenität werden durch dynamische Lichtstreuung bestimmt.

Polyacrylsäure-Netzwerke werden in der HEISENBERG-Arbeitsgruppe Polymere Mikrosysteme der TU Dresden als Aktormaterial verwendet. Die Quellkinetik der Netzwerke ist bei den Anwendungen eine entscheidende Größe. Zur Modellierung der Wirkungsweisen werden deshalb die kooperativen Diffusionskoeffizienten der Netzwerke benötigt. Eine detaillierte Bestimmung der D_{coop} in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter ist für die genaue Modellbildung unerlässlich.

Maleinsäureanhydrid Copolymere werden in an der Professur für Spezielle Physikalische

Chemie der TU Dresden für die Synthese von Graftpolymeren verwendet. Darauf basierend entwickelte sich die Idee der Netzwerksynthese aus polymeren Lösungen durch Verwendung bifunktionaler Vernetzermoleküle. Basierend auf Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) sollen damit Netzwerke erhalten werden, die im Vergleich zu radikalisch vernetzenden Systemen eine homogenere Struktur aufweisen.

Beide ausgewählten Netzwerksysteme werden im Synthesezustand und im Quellungs-gleichgewicht hinsichtlich ihrer dynamischen Eigenschaften untersucht. Dabei ist auf die Polymer- bzw. Vernetzerkonzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und der Heterogenität einzugehen. Zur Überprüfung des Einflusses der Netzwerkaufbaureaktion werden die Ergebnisse beider Systeme verglichen.

Die hohen Quellungsgrade von Polyacrylsäure-Netzwerken bieten zusätzlich die Möglichkeit der Verfolgung des Quellprozesses. Dafür werden Quellungsgrade zwischen dem Synthesezustand und dem Quellungs-gleichgewicht durch eingeschränkte räumliche Quellung eingestellt. Anschließende Lichtstreuuntersuchungen sollen zum Verständnis des Quellvorgangs beitragen.

Die Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Netzwerke sind ein neuartiges System. Deshalb wird der Vernetzungsprozess detailliert durch Größenausschlusschromatografie untersucht. Mittels Dreifachdetektion werden Aussagen über die Strukturentwicklung während der Vernetzungs-reaktion getroffen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polymere Netzwerke

Die Verknüpfung polymerer Ketten durch chemische oder physikalische Bindungen führt zu Netzwerken, die, wenn sie in einer Flüssigkeit gequollen sind, als Gele bezeichnet werden. Auch wenn man in der Literatur viele Definitionen zu Gelen findet⁴⁰⁻⁴², ist es schwierig, Gele als Materialklasse einzuordnen, da sie Feststoff- und Flüssigkeitseigenschaften vereinen. Auch Gele die zu 99% aus Flüssigkeit bestehen, können sich dennoch wie Festkörper verhalten. Sie sind in der Lage, Arbeit zu speichern und nach einer Deformation ihre ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Spätestens seit der Entdeckung des Phasenübergangs in Gelen⁴³, bei dem sich durch Variation äußerer Parameter (Temperatur, pH-Wert, etc.) das Volumen drastisch ändert, ist das Interesse an diesen Materialien stetig gewachsen. Man wusste nun, dass Gele nicht nur große Mengen an Flüssigkeiten aufnehmen können, sondern dass sie auch in der Lage sind, diese wieder kontrolliert abzugeben.

Eine besondere Stellung nehmen die Hydrogele ein; Netzwerke die in Wasser quellen. Das bekannteste Beispiel sind die Superabsorber mit ihren hohen Quellungsgraden. Doch es gibt auch zahlreiche andere Anwendungen von Hydrogelen als funktionelle Materialien (z. B. Trägermaterialien für kontrollierte Wirkstoffabgabe, Wundpflaster, Kontaktlinsen, Membranen mit eingeschränkter Durchlässigkeit, Sensoren oder künstliche Muskeln).

FLORY-Typ	Definition
I	geordnete lamellare Strukturen aus Mesophasen oder silikatischen Phasen
II	ungeordnete kovalente makromolekulare Netzwerke
III	durch physikalische Aggregation gebildete ungeordnete makromolekulare Netzwerke mit enthaltenen geordneten Bereichen
IV	ungeordnete Strukturen aus stark anisotropen Partikeln, Flokkulaten und Koazervaten.

Tab. 2.1.1 Gel Klassifizierung nach FLORY

FLORY klassifizierte 1974 in seiner Einleitung zu einer "Faraday Discussion on Gels and Gelation" Gele in 4 Typen⁴⁰ (Tab. 2.1.1), die sich prinzipiell in 2 Kategorien teilen lassen: kovalent vernetzte Materialien, die als chemische Netzwerke bezeichnet (FLORY-Typ II, dazu zählen die in dieser Arbeit untersuchten Netzwerke) und Gele mit nicht kovalenten Wechselwirkungen, die als physikalische Netzwerke eingeordnet werden (FLORY-Typ I, III und IV). Das besondere an

physikalischen Netzwerken ist die Reversibilität der Vernetzungsreaktion, da die Wechselwirkungen, die das Netzwerk zusammenhalten, stark von äußeren Einflüssen abhängen; die Vernetzungspunkte sind nicht permanent.

2.1.1 Synthese polymerer Netzwerke

Physikalische Netzwerke können durch eine Vielzahl von Wechselwirkungen gebildet werden. Dazu zählen die Kristallisation einzelner Polymerketten, die strukturelle Anordnung von Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen oder die Komplexbildung verschiedener Kettensegmente. Dabei bilden sich geordnete Bereiche, die man als Netzknotenpunkte betrachten kann. Dieser Vorgang ist meist stark temperaturabhängig, so dass man diese Netzwerke als thermoreversible Netzwerke bezeichnet. Diese Gele gehören zum Typ III der F_{LO}RY-Klassifizierung: durch physikalische Aggregation geformte Netzwerke, hauptsächlich ungeordnet doch mit lokal geordneten Bereichen. Physikalisch vernetzen lassen sich z. B. Polyvinylchlorid mit Weichmachern, Gelatine, ataktisches Polystyrol in CS₂ oder PO-EO-PO Triblockcopolymeren in Wasser.⁴⁴

Chemische Netzwerke werden von F_{LO}RY als kovalente polymere Netzwerke mit vollständiger Unordnung charakterisiert (Typ II). Es gibt mehrere Möglichkeiten kovalente Bindungen zum Aufbau chemischer Netzwerke zu knüpfen. Prinzipiell kann man dabei unterscheiden, ob man bereits höher molekulare Polymerketten miteinander verknüpft oder ob man Polymerisation und Vernetzungsreaktion simultan durchführt. Für ersteres benötigt man entweder reaktive Gruppen entlang der Polymerkette, die durch einen geeigneten Vernetzer verbunden werden, oder endgruppenfunktionalisierte Polymerketten und einen multifunktionalen Vernetzer. Außerdem können einige Polymere durch hochenergetische Strahlung (Elektronenstrahlung oder γ -Strahlung) vernetzt werden⁴⁵. Da bei dieser Strategie keine weiteren Additive benötigt werden, sind die entstehenden Netzwerke besonders für biomedizinische Anwendungen interessant.

Möchte man funktionalisierte Polymerketten vernetzen, muss man sich im halbverdünnten Konzentrationsbereich befinden, d. h. oberhalb der Überlappungskonzentration c^* . Ab dieser Konzentration berühren bzw. durchdringen sich die Polymerketten, so dass eine räumliche Nähe der funktionellen Gruppen verschiedener Ketten gewährleistet ist. Die Überlappungskonzentration kann bei bekannter Molmasse (M_w) und Größe (R_g) berechnet werden.⁴⁶(Gl. 2.1.1, N_A = AVOGADRO-Konstante)

Polystyrolketten können z. B. durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen mit *p*-Xylendichlorid vernetzt

werden.⁴⁷ Dafür ist keine Modifizierung der Polymerketten notwendig, da zwei Phenylgruppen direkt verknüpft werden. Durch eine teilweise Aminomethylierung der Phenylgruppen kann man die Vernetzung mit Dicarbaldehyden als Vernetzer durchführen. Je nach Aminomethylierungsgrad kann man so die Vernetzungsdichte steuern.⁴⁸⁻⁵¹

$$c^* = \frac{3M}{4\pi N_A R_g^3} \quad \text{Gl. 2.1.1}$$

Betrachtet man den Mechanismus einer solchen Reaktion, kommt es durch das Stufenwachstum bis zum Erreichen des Gelpunktes zu einer stetigen Erhöhung des Molekulargewichts, da sukzessive Ketten verknüpft werden. Infolgedessen steigt auch die Viskosität an. In Abb. 2.1.1 ist dies schematisch dargestellt. Man startet mit einer halbverdünnten Polymerlösung, in der die Vernetzermoleküle verteilt sind (a). Dann reagieren die Vernetzermoleküle mit den reaktiven Gruppen des Polymers und es bilden sich erste Verknüpfungsstellen (b). Im weiteren Verlauf werden Polymerketten miteinander verbunden und es entstehen Moleküle mit sehr hohen Molmassen (c). Der Gelpunkt ist erreicht, wenn sich eine durchgängige Kette gebildet hat (d). Die Intermediate, die während der Vernetzungsreaktion entstehen, können als verzweigte Polymere betrachtet werden, da durch die Vernetzungsstellen Langkettenverzweigungen entstehen.

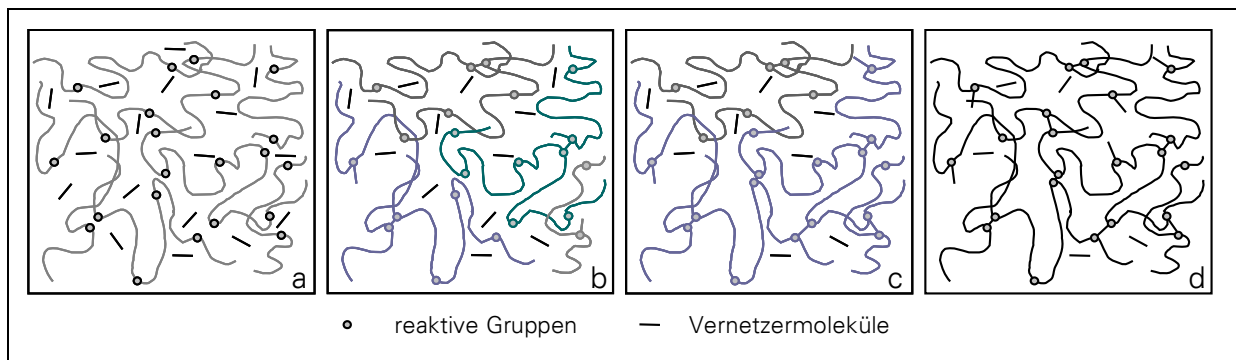


Abb. 2.1.1 Reaktionsverlauf bei der Vernetzung funktionalisierter Polymerketten

Verfolgt man eine solche Vernetzungsreaktion, z. B. durch Charakterisierung der Intermediate (nach erfolgter Sol-Gel Analyse) mittels Größenausschlusschromatografie, kann man Aussagen über den Ablauf und den Mechanismus dieser Reaktion treffen. Auf die besonderen Charakteristika verzweigter Polymere und auf die Grundlagen der Größenausschlusschromatografie wird in gesonderten Kapiteln eingegangen.

Die Netzwerksynthese durch simultane Polymerisation und Vernetzung wird als vernetzende

radikalische Copolymerisation bezeichnet. Monomer und ein meist bifunktioneller Vernetzer werden zeitgleich durch einen Radikalstarter polymerisiert, wobei sich der Vernetzer statistisch in verschiedene Polymerketten einbaut. Dadurch wird das dreidimensionale Netzwerk gebildet. Als Vernetzer werden Moleküle verwendet, die dem Monomer strukturell ähnlich sind, damit eine Copolymerisation gewährleistet ist. In organischen Lösungsmitteln wird meist mit 1,4-Divinylbenzol oder Diethylenglycoldimethacrylat vernetzt; in wässrigen Lösungen arbeitet man häufig mit *N,N'*-Methylenbisacrylsäureamid. Bereits durch Zugabe geringer Mengen Vernetzermoleküle erhält man ein Netzwerk.

Betrachtet man die Copolymerisation im Detail erkennt man, dass sofort nach Reaktionsbeginn eine Polymerkette entsteht, in der einzelne Bausteine mit so genannten "hängenden" Doppelbindungen vorkommen. Im weiteren Reaktionsverlauf können diese Doppelbindungen intra- oder intermolekular in wachsende Ketten eingebaut werden. Ein Teil verbleibt auch unumgesetzt im Netzwerk. Während der intermolekulare Einbau zur erwünschten Vernetzung führt, bilden sich bei intramolekularer Reaktion Kettenschlaufen (Ringe), die keinen Beitrag zur Vernetzung liefern. Infolgedessen entstehen bei der vernetzenden Copolymerisation eine Reihe von Netzwerkdefekten, weswegen das Verhalten realer Netzwerke im allgemeinen stark von dem idealer¹ Netzwerke abweicht. In Abb. 2.1.2 sind die Reaktionen dargestellt, die während einer freien radikalischen Monovinyl-Divinyl-Copolymerisation ablaufen: (1) Intermolekulare Übertragung auf die beiden Monomere, (2) intramolekulare Cyclisierung, die zur Ausbildung von Schlaufen und Ringstrukturen führt (Netzwerkdefekte), (3) intermolekulare Vernetzung mit bereits gebildetem Polymer (Prepolymer) zur Bildung von effektiven Vernetzungspunkten, (4) intramolekulare Vernetzung bildet multiple Vernetzungsstellen, die bei großer lokaler Dichte zur Mikrogelierung führt.

Reaktionen 2 und 4 treten vor allem im frühen Stadium der Reaktion auf, wenn noch keine intermolekulare Vernetzung stattfinden kann. Die erhöhte Reaktivität der hängenden Doppelbindungen gegenüber den räumlich nahen, endständigen Radikalen führt bei geringen Umsätzen zur Bildung von mikrogelartigen Strukturen.

Während eine intramolekulare Ringbildung (2) nur zum Einbau von Ringstrukturen in die Primärkette führt, wird durch die intramolekulare Vernetzung (4) zusätzlich die Netzwerkdicke beeinflusst. Intramolekulare Vernetzung führt zu sterischen Hinderungen der hängenden Doppelbindungen in der Prepolymerstruktur, besonders, wenn sich bereits verzweigte

¹ Ein ideales Netzwerk ist fehlerstellenfrei, d.h. innerhalb der Netzwerkstruktur sind keine freien Kettenenden, Schlingen, Knoten oder Verschlaufungen vorhanden und alle Netzwerkmaschen sind gleich groß.

Strukturen gebildet haben. Doppelbindungen im inneren Teil einer verzweigten Struktur sind nur noch schwer zugänglich. Die verminderte Reaktivität dieser Gruppen trägt signifikant dazu bei, dass die Vergelung in solchen Systemen immer um 1 bis 2 Größenordnungen später eintritt als theoretisch berechnet.⁵²

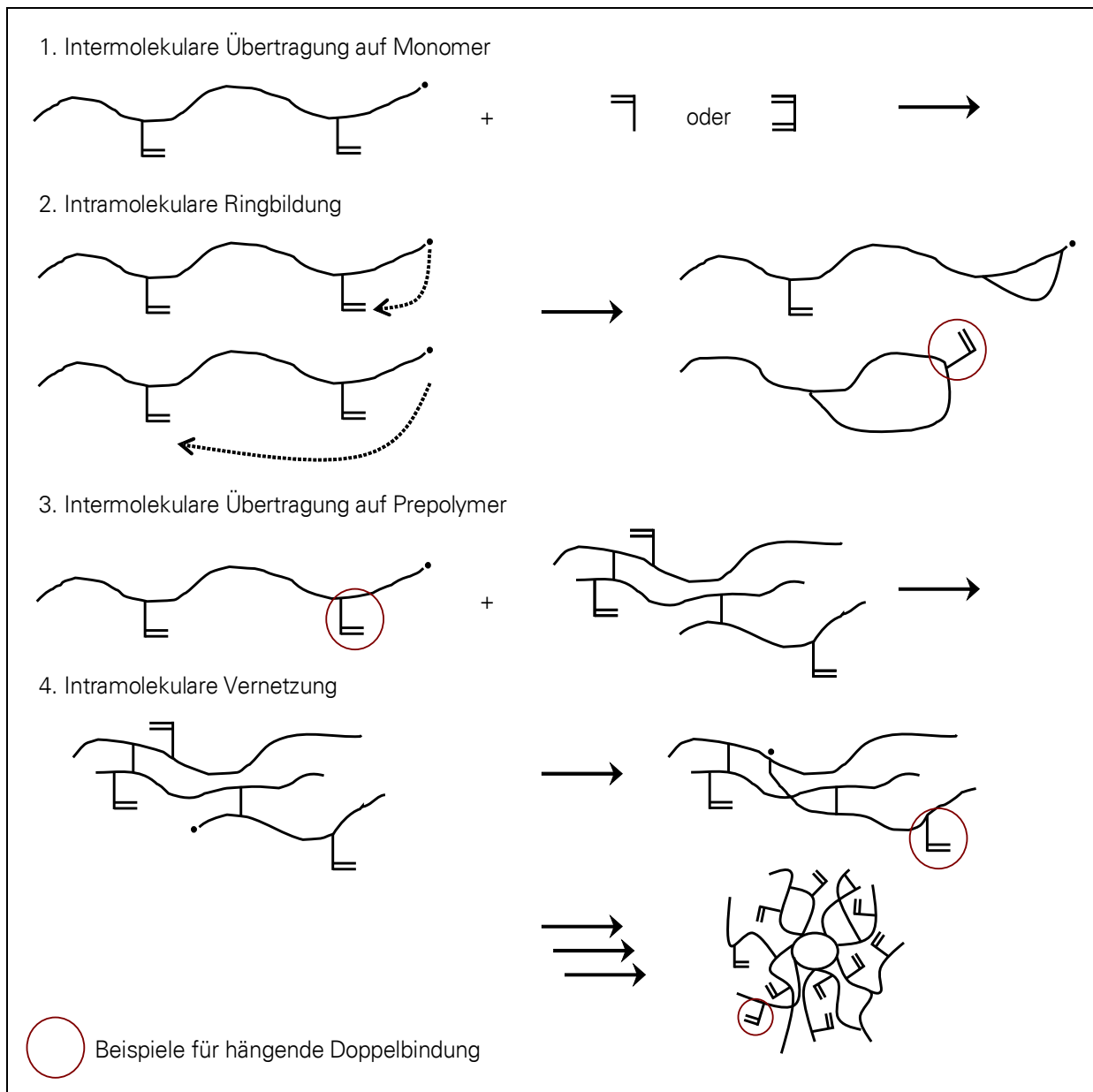


Abb. 2.1.2 Mögliche Reaktionen bei radikalisch vernetzender Copolymerisation

Der Mechanismus einer radikalisch vernetzenden Copolymerisation ist durch die Vielzahl möglicher Reaktionen sehr komplex. Netzwerke, die auf diesem Weg erhalten werden, sind stets sehr inhomogen hinsichtlich der Netzwerkstruktur (Fehlstellen). Allerdings ist die Synthese im Vergleich mit der chemischen Verknüpfung bereits bestehender Polymerketten einfach. Man

kann eine Vielzahl an Monomeren in wässriger oder organischer Phase vernetzen, so dass man diese Systeme auch in zahlreichen Anwendungen findet. Ein wichtiges Beispiel sind die Styrol-Divinylbenzol Netzwerke, die als Ionenaustauscherharze und als Säulenmaterial in der Größenausschlusschromatografie verwendet werden.

2.1.2 Netzwerkcharakterisierung

Die Charakterisierung polymerer Netzwerke erfordert im Vergleich zu unvernetzten linearen Polymeren spezielle Methoden. Ein Netzwerk besteht quasi aus einem Molekül unendlicher Molmasse, bei dem sich die Eigenschaften der polymeren Kette auf das Gesamtsystem übertragen. Aufgrund der chemischen Verknüpfung der Ketten sind Netzwerke unlöslich, sie können jedoch Lösungsmittel unter Quellung aufnehmen.

Netzwerke können durch verschiedene Parameter beschrieben werden. Die mittlere Molmasse der Netzketten M_c gibt Aufschluss über die Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten und steht mit der

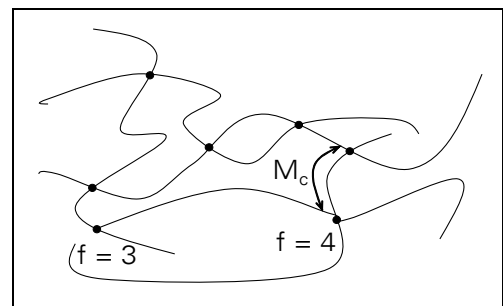


Abb. 2.1.3 Polymeres Netzwerk

zwischen zwei Vernetzungspunkten und steht mit der Vernetzungsdichte ν_p in Zusammenhang (Gl. 2.1.2, ρ_B = Dichte des Polymeren) Die Netzknotenpunkte können außerdem verschiedene Funktionalitäten f aufweisen, je nach Art der Verknüpfung. In Abb. 2.1.3 sind die Netzwerkparameter schematisch verdeutlicht.

Die durch das Netzwerk aufgenommene Lösungsmittelmenge wird durch den Quellungsgrad wiedergegeben. Man unterscheidet dabei zwischen Massenquellungsgrad (Q_m) und Volumenquellungsgrad (Q_v). In der Praxis bedient man sich meist des Massenquellungsgrades, da dieser durch Auswiegen leichter und genauer zu bestimmen ist. Bei bekannter Dichte des Netzwerkes kann Q_m in Q_v umgerechnet werden. Dieser ist dem Volumenbruch des Polymeren ϕ_B umgekehrt proportional, welcher als Angabe für die Konzentration des Polymeren im Netzwerk (auch Netzwerkkonzentration) gebräuchlich ist.

Bei Netzwerken ist zu beachten, dass stets ein Anteil von Monomer- oder Polymermolekülen während der Reaktion nicht eingebaut wird. Diese noch löslichen Moleküle werden als Sol bezeichnet und können durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden (für analytische Zwecke ist dies zwingend notwendig). Sol-Gel-Analysen geben Aufschluss über die Effektivität der Vernetzungsreaktion. Radikalisch vernetzende Copolymerisation führt meist

zu hohen Gelgehalten, wohingegen bei strahlenchemischer Vernetzung meist ein vergleichsweise hoher Solanteil im System verbleibt.

$$\nu_P = \frac{\rho_B}{M_c}$$

Gl. 2.1.2

$$Q_m = \frac{m_a}{m_0} = \frac{m_{LM} + m_o}{m_0}$$

Gl. 2.1.3

$$Q_V = \frac{V_a}{V_0} = \frac{V_{LM} + V_0}{V_0}$$

Gl. 2.1.4

$$Q_V = \frac{1}{\phi_B}$$

Gl. 2.1.5

Übt man mechanische Kraft auf ein Netzwerk aus, wird eine Deformation hervorgerufen, die im Zusammenhang mit der mittleren Molmasse der Netzketten M_c steht. Dadurch ist M_c über Kompressionsmessungen experimentell zugänglich. Es wurden mehre Modellvorstellungen entwickelt, um die elastischen Eigenschaften eines Netzwerkes zu beschreiben. Für gequollene Gele eignet sich besonders das Modell des frei fluktuierenden Phantomnetzwerkes. Es wird eine gegenseitige Behinderung der Netzketten bei Deformation ausgeschlossen, jedoch wird die Fluktuation der Netzknotenpunkte um eine mittlere Lage berücksichtigt. Diese Fluktuationen sind unabhängig von der äußeren Probendeformation und liegen in der Größenordnung der mittleren Netzkettendimension. Die Funktionalität der Netzknotenpunkte wird durch einen Mikrostrukturfaktor A in das Modell einbezogen: $A = (f - 2) / f$. Außerdem korrigiert der Memory-Term η die unterschiedliche Konformation der Ketten vor und nach der Vernetzung. Der Memory-Term wird aus dem Volumenbruch zum Zeitpunkt der Vernetzung ϕ_c berechnet: $\eta \approx \phi^{2/3}$. Unter Einbeziehung aller Faktoren ergibt sich für die Deformation gequollener Proben eine erweiterte RET (rubber elasticity-theory)-Gleichung:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = A \eta \nu_P Q_V^{1/3} R T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Gl. 2.1.6}$$

 σ ... Zugspannung F ... Kraft A_0 ... Fläche im trockenen Zustand R ... Gaskonstante T ... Temperatur λ ... Dehnungsverhältnis

2.1.3 Polyelektrolytnetzwerke

Elektrostatische Wechselwirkungen haben einen starken Einfluss auf die Eigenschaften polymerer Netzwerke. Das bekannteste Beispiel ist die außergewöhnliche Quellfähigkeit von Polyelektrolytnetzwerken. Freie Ladungen in der Netzwerkstruktur ermöglichen eine schnellere und stärkere Quellung als in den korrespondierenden ungeladenen Gelen. Einige Systeme weisen Quellungsgrade in Wasser von über 1000 auf, regelbar durch die Änderung der

Ionenstärke. Ausgenutzt wird diese Eigenschaft in Superabsorbent. Im Jahr 2003 gab es einen weltweiten Bedarf an Superabsorbent von 1,05 Millionen Tonnen, 80% davon wurden zur Herstellung von Babywindeln verbraucht.⁵³

Das Quellverhalten von Polyelektrolytnetzwerken resultiert aus einem Gegenspiel von osmotischem Druck und elastischer Energie. In salzfreien Gelen entsteht der osmotische Druck durch den Kontakt der Gegenionen der Netzwerketten und dem umgebenden Wasser. Eine Salzzugabe beeinflusst den Wert des osmotischen Druckes, ebenso die Intensität der Abschirmung.⁵⁴ Außerdem bewirkt die Quellung des Netzwerkes eine Streckung der Ketten, wodurch ein elastischer Druck entsteht. Man kann diesen als Summe der Änderungen von Konfigurationsverteilungen individueller Kettenstränge verstehen. Für ein perfektes vierfunktionales Netzwerk ohne Kettenverschlaufungen kann der elastische Druck folgendermaßen ausgedrückt werden⁵⁵:

$$\frac{\Pi_{el}}{k_B T} = A \frac{\phi R^2}{N R_0^2} \quad \text{Gl. 2.1.7}$$

N ist die statistische Anzahl der Einheiten zwischen zwei Netzknotenpunkten, A der Mikrostrukturfaktor (für $f = 4$ gilt $A = 0,5$), R der mittlere Fadenendenabstand bei der Konzentration ϕ und R_0 der Fadenendenabstand im Referenzzustand. In der ursprünglichen FLORY-Theorie ist der Referenzzustand der einer GAUSSschen Kette mit $R_0^2 = N\alpha^2$ (α = statistische Segmentlänge). Später wurde der Fadenendenabstand im Reaktionsbad als Referenz verwendet.⁵⁶

Ein wesentlicher Parameter zur Beschreibung von Polyelektrolytsystemen ist die lineare Ladungsdichte entlang der Polymerketten.⁵⁷ In stark geladenen Polymeren, beispielsweise in Polystyrolsulfonat, ist die Ladungsdichte durch die Gegenionenkondensation unabhängig von der Anzahl ionisierbarer Gruppen; der Abstand ionisierbarer Gruppen ist kleiner als die BJERUM²-Länge.⁵⁸ Bei schwachen Elektrolyten dagegen sind die Ladungen voneinander getrennt, so dass eine kleine Variation des Ionisationsgrades bereits eine starke Eigenschaftsänderung des Systems hervorrufen kann. In diesem schwachen Wechselwirkungslimit können ausgeschlossene Volumeneffekte eine große Rolle spielen.⁵⁷

Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sind typische Beispiele für schwach geladene Polymerketten. Der Ionisationsgrad dieser Polymere kann stetig zwischen 0 und 1 variiert werden, was sich in Änderungen der Konformation oder des Trägheitsradius äußert.^{59, 60}

2 Maß für die Reichweite des elektrostatischen Potentials (Abschirmlänge)

2.2 Statische und dynamische Lichtstreuung

Bei der Wechselwirkung von Licht und Materie können verschiedene Streuprozesse beobachtet werden. Analysiert man die Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel (statische Lichtstreuung, SLS) kann die gewichtsmittlere Molmasse M_w absolut bestimmt werden. Außerdem erhält man Aussagen über die Größe der Moleküle (Trägheitsradius R_g) sowie über deren Lösungszustand (zweiter Virialkoeffizient A_2). Aus der Frequenzverschiebung des Streulichts (dynamische Lichtstreuung, DLS) kann man die Diffusionskoeffizienten von Polymeren oder Partikeln bestimmen. Dafür sind im Vergleich zu Transportexperimenten nur sehr geringe Messzeiten nötig.

Ein großer Vorteil von DLS und SLS Messungen ist die Nicht-Destruktivität; das System wird durch das Experiment nicht verändert oder gestört.

Die mit SLS bestimmbaren Eigenschaften sind im Prinzip auch in den Daten der DLS enthalten. Experimentell können deshalb SLS und DLS Messungen simultan durchgeführt werden. Dabei sollte jedoch großer Wert auf die instrumentellen Einstellungen gelegt werden.⁶¹

Eine der Hauptanwendungen von DLS ist die Größenbestimmung von kleinen (kugelförmigen) Partikeln. In einem breiten Bereich (2 - 1000 nm) kann diese einfach und genau ermittelt werden. Weiterhin kann durch mathematische Methoden die Partikelgrößenverteilung von polydispersen Systemen berechnet werden.

Auf die theoretischen Grundlagen, die allgemeine experimentelle Durchführung und die Auswertung von Lichtstremessungen an Lösungen sowie an dem speziellen System der Gele soll in den folgenden Kapiteln eingegangen werden.

2.2.1 Lichtstreuung an polymeren Lösungen

Trifft Licht als elektromagnetische Welle auf ein Molekül, beginnen die Elektronen der Atomhülle mit der Frequenz der Welle zu schwingen. Daraus resultiert eine Ladungsverschiebung; es werden Dipole induziert. Diese emittieren mit der Frequenz des eingestrahlt Lichts Strahlung in alle Raumrichtungen (RAYLEIGH-Streuung). Das Verhältnis der Intensität des Streulichts I zur Intensität der Eingangsstrahlung I_0 wird durch die RAYLEIGHsche Streuformel

beschrieben (Gl. 2.2.1). Die Polarisierbarkeit α ist dabei proportional zum Volumen des Teilchens. Deshalb ist das Streulicht kleiner Moleküle zu schwach, um im sichtbaren Bereich des Lichts detektiert werden zu können, auch wenn viele dieser Teilchen vorhanden sind. Starke Streuung tritt bei großen Molekülen auf. Daher ist Lichtstreuung eine sehr geeignete Methode zur Charakterisierung von Makromolekülen.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\pi^2 \alpha^2 \sin^2 \theta}{\lambda^4 \epsilon_0^2 r^2} \quad \text{Gl. 2.2.1}$$

- α ... Polarisierbarkeit des streuenden Teilchens
- λ ... Wellenlänge des einfallenden Strahls
- ϵ_0 ... Dielektrizitätskonstante im Vakuum ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m)
- θ ... Winkel zwischen dem elektrischen Feld des einfallenden Lichts und des Streulichts
- r ... Abstand des Detektors vom streuenden Teilchen

Innerhalb eines Makromoleküls existieren mehrere Streuzentren, deren Streustrahlung konstruktiv interferiert (homodyne Streuung). Dies wird durch die unterschiedlichen Positionen der Streuzentren entlang des einfallenden Strahls verursacht. Es kommt zu einer Phasenverschiebung der Streustrahlung. Der Gangunterschied zwischen der Streustrahlung unterschiedlicher Streuzentren ist dabei abhängig vom Beobachtungswinkel; es erfolgt eine zunehmende Schwächung der Streuintensität mit steigendem Winkel. Aus dieser Winkelabhängigkeit der Streuintensität kann die Größe der Moleküle ermittelt werden. Da die Verteilung der Streuzentren im Molekül das Interferenzbild bestimmt, können bei hohen Molmassen ($>10^6$ g/mol) auch Aussagen über die Gestalt getroffen werden (DEBYE-Streuung)

Befinden sich mehrere Makromoleküle in Lösung, kommt zu der bereits beschriebenen intramolekularen Interferenz noch intermolekulare Interferenz hinzu. Es erfolgt eine Überlagerung der Streustrahlung unterschiedlicher Moleküle. Ist die Konzentration gering, kann man diese Interferenz vernachlässigen, bei höheren Konzentrationen muss sie zwingend berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung von M_w , R_g und A_2 von Polymermolekülen arbeitet man mit verdünnten Lösungen und misst die Streuintensität unterschiedlicher Konzentrationen an verschiedenen Winkeln. In der Auftragung nach ZIMM^{62, 63} wird auf die Konzentration = 0 (wechselwirkungsfrei) und den Winkel = 0 (interferenzfrei) extrapoliert. Messungen dieser Art werden unter statischen Bedingungen durchgeführt (SLS), d. h. die Bewegung der Moleküle wird nicht betrachtet.

Die Analyse der Molekülbewegungen erfolgt mit dynamischer Lichtstreuung und ist gerätetechnisch deutlich anspruchsvoller. Allerdings können mit dieser Methode, im Vergleich zu

z. B. mikroskopischen Methoden, schnell und mit geringem Aufwand Aussagen über die Molekülgröße in Form des hydrodynamischen Radius R_h getroffen werden.

Betrachtet man die Streuintensität eines definiertes Streuvolumens in sehr geringen Zeitabständen (kleiner als die Zeit der charakteristischen Molekülbewegung), erhält man ein Fluktuationmuster (Abb. 2.2.2, a). Durch die Bewegung der Moleküle in Lösung befinden sich zu jedem Zeitpunkt eine unterschiedliche Anzahl an Streuzentren im Streuvolumen. Die Streuintensität ist zeitabhängig und schwankt um einen Mittelwert $\langle I \rangle_t$, der dem Wert entspricht, der in SLS Experimenten gemessen wird.

Die Bewegung der Moleküle bewirkt außerdem eine Frequenzverschiebung der Streustrahlung. Ein Detektor mit festem Abstand zum Streuvolumen wird in dispersen polymeren Lösungen eine hohe Anzahl verschiedener Frequenzen messen, da sich jedes Teilchen mit einer anderen Geschwindigkeit bewegt.

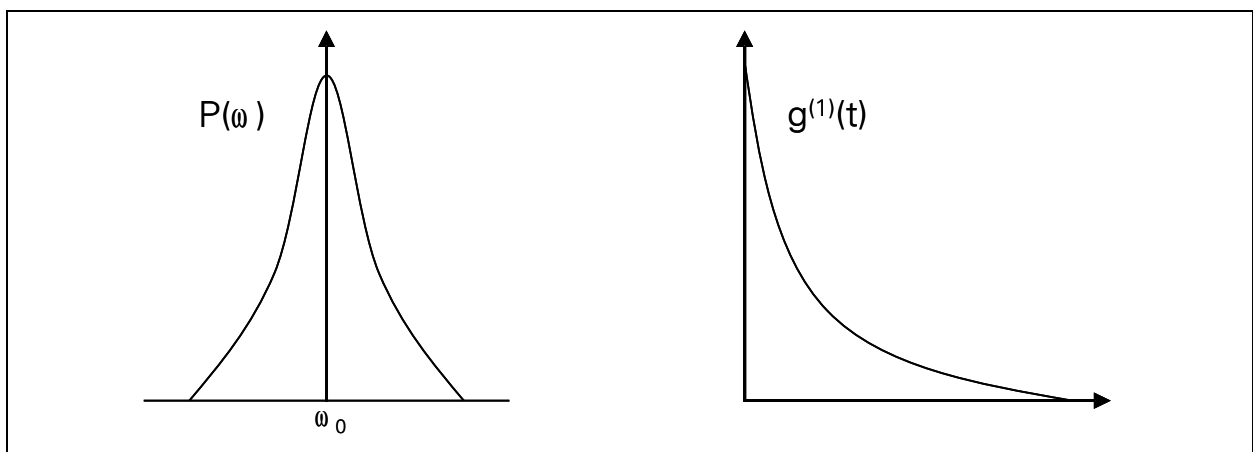


Abb. 2.2.1 *Frequenzspektrum $P(\omega)$ und Zeitkorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$*

Die Wahrnehmung unterschiedlicher Frequenzen bei sich bewegenden strahlenden Quellen wird als DOPPLER-Effekt bezeichnet. Analysiert man das erhaltene Frequenzspektrum $P(\omega)$ (Abb. 2.2.1), liefert dies Informationen über die Diffusionskoeffizienten der in Lösung enthaltenen Teilchen. Zur Beschreibung des Frequenzspektrums verwendet man die normierte Zeitkorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g^{(1)}(q,t)$ (Gl. 2.2.2), die nach dem WIEHNER-KHINTCHINE-Theorem die FOURIER-Transformierte des Frequenzspektrums ist (Gl. 2.2.3).

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{\langle E^*(q,t)E(q,t) \rangle}{\langle E^*(q,0)E(q,0) \rangle} \quad \text{Gl. 2.2.2} \quad g^{(1)}(q,t) = \int P(\omega)e^{i\omega qt} dt \quad \text{Gl. 2.2.3}$$

E ... elektrische Feldstärke
 E* ... konjugiert Komplexe von E

Der jeweilige Beobachtungswinkel wird durch den Streuvektor q berücksichtigt:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{Gl. 2.2.4}$$

- n ... Brechungsindex des Lösungsmittels
- λ_0 ... Wellenlänge des eingestrahnten Lichts
- θ ... Beobachtungswinkel (Streuwinkel)

Da eine direkte Messung der Fluktuationen des elektrischen Feldes nicht möglich ist, benutzt man zur Beschreibung der Molekülbewegung die zeitliche Änderung der Streuintensität. In DLS Messungen wird dazu die Streuintensität I , ausgehend von einem sehr kleinen Streuvolumen, in kurzen Zeitintervallen Δt gemessen. Die auftretenden starken Fluktuationen (Abb. 2.2.2 a) werden durch einen Autokorrelator in eine Zeitkorrelationsfunktion überführt (Abb. 2.2.2, b). Dabei wird die Streuintensität zweier Zeitintervalle, die sich durch eine Zeit τ unterscheiden, miteinander multipliziert. Dieser Prozess wird bis zu 10^6 mal wiederholt, um einen guten Mittelwert zu erhalten. Führt man diesen Vorgang für eine hohe Anzahl an Zeiten durch ($t = j\Delta t$, $j = 1, 2, 3, \dots, n$), erhält man die Zeitkorrelationsfunktion der Streuintensität (Gl. 2.2.5).

$$\frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + \frac{\langle \Delta I(t)\Delta I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta g^{(2)}(t) \tag{Gl. 2.2.5}$$

- $g^{(2)}(q,t)$...basislinienkorrigierte Zeitkorrelationsfunktion der Streuintensität
- β ...optischer Kohärenzfaktor

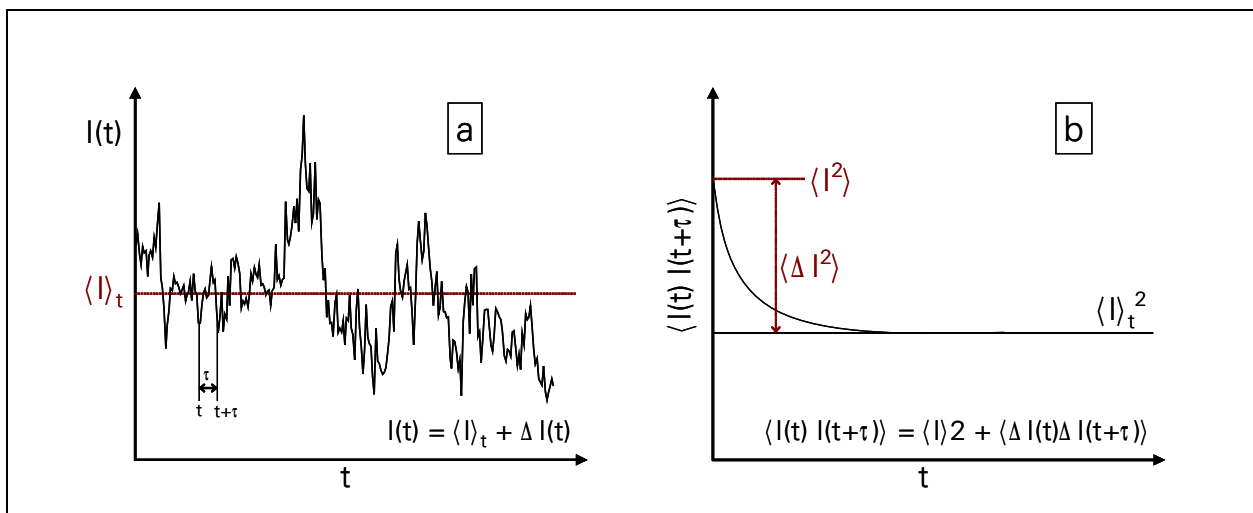


Abb. 2.2.2 a) Fluktuation der Streuintensität um zeitlichen Mittelwert $\langle I \rangle_t$; b) Autokorrelationsfunktion der Streuintensität

Die Kohärenz des auf den Photodetektor fallenden Lichts bestimmt die Größe des Kohärenzfaktors. Er kann in einem Bereich von $0 < \beta < 1$ variieren, hat in modernen Geräten jedoch meist den Wert 1. Das ist der Fall, wenn die Streuung von I dem Quadrat des Mittelwerts von I entspricht⁶⁴: $\beta = \langle \Delta I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$

Die vom Detektor erfassbare Streuintensität ist proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes des einfallenden Lichts. Deshalb kann aus der gemessenen Zeitkorrelationsfunktion der Streuintensität $g^{(2)}(q,t)$ die normierte Zeitkorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g^{(1)}(q,t)$ erhalten werden ⁶⁴: (SIEGERT-Beziehung, $A =$ Basislinie)

$$|g^{(1)}(q, t)|^2 = \frac{g^{(2)}(q, t) - A}{\beta} \tag{Gl. 2.2.6}$$

Betrachtet man die Diffusion monodisperser kugelförmiger Partikel, ist $g^{(1)}(q,t)$ eine exponentiell abfallende Funktion mit einer Abklingkonstanten $\Gamma = D q^2$. Es ist ersichtlich, dass $g^{(1)}(q,t)$ bei höheren Streuwinkeln schneller abfällt.

$$g^{(1)}(q, t) = e^{-\Gamma t} \tag{Gl. 2.2.7}$$

In Abb. 2.2.3 sind Beispiele für Autokorrelationsfunktionen graphisch dargestellt. In der Praxis bedient man sich zweier unterschiedlicher Auftragungen: a) logarithmierte Autokorrelationsfunktion gegen die Abklingzeit oder b) Autokorrelationsfunktion gegen logarithmierte Abklingzeit. Die rot gepunkteten Kurven stellen das Verhalten einfacher Exponentialfunktionen (monodisperse Teilchen) dar.

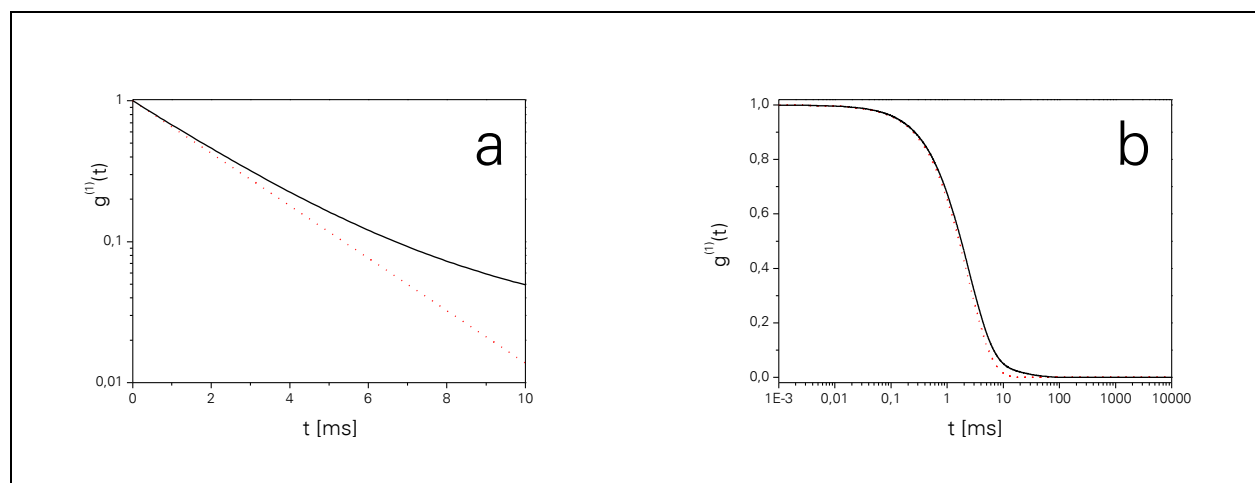


Abb. 2.2.3 Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes für monodisperse und polydisperse Teilchen

Man erkennt, dass $\ln(g^{(1)}(q,t))$ linear mit der Zeit abfällt. Im Fall einer nicht einfachen Exponentialfunktion wird dieser Abfall bei größeren Zeiten schwächer. Das Abweichen von einem einfachen Exponentialverhalten ist auch deutlich in Abb. 2.2.3b, zu sehen. Dieser häufig sehr ausgeprägte Effekt kann nur nach einigen Zeitdekaden beobachtet werden, weshalb die Auftragung nach Abb. 2.2.3b, zu bevorzugen ist.⁶¹

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D wird $g^{(2)}(t)$ bei unterschiedlichen Streuwinkeln gemessen und daraus $g^{(1)}(t)$ berechnet. Aus dem negativen Anstieg der halblogarithmischen Auftragung erhält man Γ für jeden Streuwinkel. Aus dem Anstieg der anschließenden Auftragung von Γ gegen q^2 erhält man D . Verläuft diese Auftragung streng linear durch den Ursprung, sind die Bewegungen rein diffusiv. Bei Abweichungen von der kugelförmigen Geometrie sowie bei Partikeln mit inneren Bewegungen (internal modes, z. B. durch lineare Ketten im Inneren von Partikeln), weicht die Auftragung bei großen Streuwinkeln vom linearen Verlauf ab. Der Diffusionskoeffizient für die allgemeine Bewegung der Moleküle (Bewegung des Massenschwerpunktes) wird dann durch die Beziehung bei kleinen Winkeln definiert.⁶⁴

Neben der Winkelabhängigkeit ist D auch von der Konzentration abhängig. Die bei einer Konzentration bzw. bei einem Winkel bestimmten D sind scheinbare Diffusionskoeffizienten D_{app} . Um den tatsächlichen translatorischen Diffusionskoeffizienten D_z zu bestimmen, muss demnach analog zu SLS Messungen doppelt extrapoliert werden ($q \rightarrow 0, c \rightarrow 0$). Für alle Arten flexibler Ketten, linear oder verzweigt, gilt bei kleinen q ^{65, 66}:

$$D_{app}(q, c) = D_z \underbrace{(1 + C_D R_g^2 q^2 + \dots)}_1 \underbrace{(1 + k_D c)}_2 \quad \text{Gl. 2.2.8}$$

Teil 1 von Gl. 2.2.8 beschreibt die Winkelabhängigkeit. Aus dem Anstieg von D_{app} gegen q^2 erhält man die modellabhängige dimensionslose Konstante C_D , die für spezielle Polymerarchitekturen typische Werte annimmt und Molmassen unabhängig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit wird durch Teil 2 in Gl. 2.2.8 beschrieben. Der Koeffizient k_D wird als zweiter hydrodynamischer Virialkoeffizient bezeichnet. Er ist stark Molmassen abhängig und nimmt im schlechtem Lösungszustand negative Werte an.⁶⁷

In den meisten Fällen liegen in Lösung Moleküle mit unterschiedlichen Größen vor, d. h. R_h folgt einer Verteilung. Daraus resultiert eine Verteilung der Diffusionskoeffizienten und der Abklingkonstanten; $g^{(1)}(q,t)$ kann nicht mehr nur durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, sondern vielmehr durch eine Überlagerung vieler Exponentialfunktionen (Gl. 2.2.9). Jedes Teilchen trägt mit $e^{(-\Gamma t)}$ zur Autokorrelationsfunktion bei. Dabei stellt die Häufigkeits-

verteilung $G(\Gamma)$ den jeweiligen streuintensitätsgewichteten Anteil dar.

$$g^{(1)}(q, t) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad \text{Gl. 2.2.9}$$

Mathematisch gesehen ist $g^{(1)}(q, t)$ die LAPLACE-Transformierte von $G(\Gamma)$. Möchte man die Radienverteilung berechnen, muss man eine inverse LAPLACE-Transformation durchführen. In den meisten kommerziellen DLS Geräten erfolgt dies über das Programm CONTIN.⁶⁸ Reale Verteilungen werden durch vereinfachte symmetrische Verteilungen wiedergegeben. Deshalb spiegelt eine mit CONTIN berechnete Verteilung nicht den exakten Verlauf wieder. Es ist jedoch die gebräuchlichste Methode, vor allem bei breiten oder bimodalen bzw. trimodalen Größenverteilungen. Bei der Anwendung sollte man vor allem die Grenzen der Methode kennen, z. B. kann zwischen unimodaler und bimodaler Verteilung nur dann unterschieden werden, wenn die Peakpositionen durch einen Faktor von mindestens 2 getrennt sind.⁶⁹

Eine deutlich einfachere Methode zur Analyse von $g^{(1)}(q, t)$ ist die Kummulantenmethode⁷⁰, welche auf der Reihenentwicklung von $\ln(g^{(1)}(q, t))$ basiert. Bei relativ engen Größenverteilungen ist diese Variante zu bevorzugen.

$$\ln|g^{(1)}(q, t)| = \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \frac{1}{2} \Gamma_2 t^2 - \frac{1}{3} \Gamma_3 t^3 + \dots \quad \text{Gl. 2.2.10}$$

Die Koeffizienten der Reihenentwicklung Γ_i spiegeln die Polydispersität des Systems wieder. Wie viele Terme zur Berechnung verwendet werden, hängt von der Breite der Verteilung ab. Als Maß dient hier der Polydispersitätsindex $\text{PDI} = \Gamma_2 / \Gamma_1$. Für $\text{PDI} \leq 0,2$ ist ein Kummulantenfit 2. Ordnung ausreichend. Bei $\text{PDI} \geq 0,2$ erfolgt die Anpassung mit einem Fit höherer Ordnung. Das Verwenden zu vieler Terme kann allerdings auch zu einer Überbewertung experimenteller Fehler führen.⁶⁹ Deshalb sollte bei breiten Verteilungen die Kummulantenmethode nicht angewendet werden.

Bestimmt man die Diffusionskoeffizienten von Molekülen oder Partikeln in verdünnten Lösungen kann anschließend mit der STOKES-EINSTEIN-Gleichung der hydrodynamische Radius R_h berechnet werden:

$$R_h = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_{LM} D} \quad \text{Gl. 2.2.11}$$

Für harte kugelförmige Partikel entspricht R_h dem tatsächlichen Kugelradius. Berechnet man R_h für polymere Ketten, spiegelt dieser den Teil des Knäuels wieder, der nicht vom Lösungs-

mittel durchdrungen wird. Bei der Bestimmung von R_h aus D erhält man demnach den geometrischen Radius einer homogenen Kugel mit glatter Oberfläche, die sich mit demselben Diffusionskoeffizienten bewegt, wie die jeweiligen untersuchten Moleküle oder Partikel.

Bei der Untersuchung konzentrierter Lösungen ist zu beachten, dass die Makromoleküle nicht mehr räumlich voneinander getrennt vorliegen. Vielmehr berühren bzw. durchdringen sich die Ketten, es entstehen Verhakungen oder Verschlaufungen. Der Übergang von verdünnten zu so genannten halbverdünnten Lösungen wird durch die Überlappungskonzentration c^* gekennzeichnet. Neben Gl. 2.1.1 existieren weitere Definitionen von c^* . (Gl. 2.2.12 und Gl. 2.2.13)⁷¹ Das entscheidende Kriterium ist die Abschätzung des Volumens, welches ein Polymerknäuel bei c^* einnimmt. Der exakte Wert für c^* ist meist nicht von Bedeutung, da in der Theorie von halbverdünnten Lösungen erst ab Konzentrationen deutlich oberhalb von c^* gesprochen wird.⁷² Experimentell kann c^* durch die Molmasse und den Trägheitsradius sowie durch die Bestimmung der Grenzviskosität $[\eta]$ der Polymerketten abgeschätzt werden.

$$c^* = \frac{M}{N_A R_g^3} \quad \text{Gl. 2.2.12}$$

$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad \text{Gl. 2.2.13}$$

Die Polymerketten in einer halbverdünnten Lösung können sich durch die Verhakungen und Verschlaufungen nicht mehr unabhängig voneinander bewegen. Misst man den Diffusionskoeffizienten einer solchen Lösung, steht dieser für die kooperative Bewegung in dem ausgebildeten physikalischen Netzwerk ($D \rightarrow D_{\text{coop}}$). Mit der STOKES-EINSTEIN-Gleichung berechnet man nun anstelle von R_h den Abstand zwischen zwei Kontaktpunkten ξ_h , also die Maschenweite des Netzwerkes. ξ_h charakterisiert die dynamische Abschirmlänge der hydrodynamischen Wechselwirkungen und ist Molmassen unabhängig.^{22, 73}

$$\xi_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{LM} D_{\text{coop}}} \quad \text{Gl. 2.2.14}$$

Die Korrelation von ξ_h mit der Konzentration der Lösungen wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. Je nach thermodynamischer Güte des Lösungsmittels konnten unterschiedliche Zusammenhänge festgestellt werden. Im Allgemeinen lässt sich ein einfaches Potenzgesetz ableiten:

$$D_{\text{coop}} \sim \xi_h^{-1} \sim \phi^n \quad \text{Gl. 2.2.15}$$

Für ein gutes Lösungsmittel hat der Exponent n den Wert 0,75. Verschlechtert man die

Lösungsmittelqualität (marginaler Bereich) nimmt n einen Wert von 0,5 an. Im θ -Zustand ist $n = 1$. Das Potenzverhalten nach Gl. 2.2.15 wurde für zahlreiche Systeme bestätigt.⁷²

Bei der Berechnung von D_{coop} in halbverdünnten Lösungen darf die Reibung zwischen Lösungsmittel und Polymerknäuelen nicht vernachlässigt werden. Mit steigender Konzentration erfolgt ein Lösungsmittelrückfluss, mit zum Teil erheblichen Einfluss auf den Wert von D_{coop} . Deshalb wird D_{coop} mit der Konzentration korrigiert.^{73, 74}

$$\frac{\Gamma}{q^2} = (1 - \phi)^2 D_{\text{coop}} \quad \text{oder} \quad D_{\text{coop}} = \frac{D_{\text{app}}}{(1 - \phi)^2} \quad \text{Gl. 2.2.16}$$

In einer Vielzahl von Lichtstreuexperimenten in halbverdünnten Lösungen wurden Autokorrelationsfunktion gemessen, die deutlich vom einfach exponentiellen Verhalten abweichen^{20, 72, 75, 76}. Dies wurde mit dem simultane Auftreten von langsamen und schnellen Bewegungen (fast und slow mode) erklärt. Die Diskussionen über deren Bedeutung dauert bis heute an. Die schnelle Bewegung wird allgemein der kooperativen Bewegung der Netzketten innerhalb eines eingeschränkten Volumens zugeordnet.⁷⁷ Für die langsame Bewegung gibt es verschiedene Erklärungen: a) Reptation von Polymerclustern durch die verhakten Knäuele⁷⁸⁻⁸⁰, b) Massenschwerpunktsbewegung von gesamten Polymerketten in ihrer Umgebung^{81, 82}, c) viskoelastische Eigenschaft des Netzwerks^{72, 83, 84}. Deutlich komplizierter wird die Erklärung bei Blockcopolymer-Lösungen, da sich die unterschiedliche thermodynamische Güte des Lösungsmittels für einzelne Blöcke auf das dynamische Verhalten auswirkt. Allgemein wird angenommen, dass die Ursache des slow mode in Blockcopolymer-Lösungen eine andere ist als in Homopolymer-Systemen.⁷⁵ Chemisch völlig unterschiedlich zusammengesetzte Homo- bzw. Blockcopolymeren können aber auch gleichartiges Verhalten in der DLS bezüglich des slow mode zeigen.⁷⁷

2.2.2 Lichtstreuung an polymeren Netzwerken

Die Lichtstreuung an Gelen unterscheidet sich grundlegend von der Lichtstreuung an Lösungen. Dafür sind zwei prinzipielle Charakteristika verantwortlich: 1) der permanente Elastizitätsmodul von Gelen und 2) die statische Überstruktur innerhalb des Netzwerkes, die zur teilweisen Überlagerung von Streulicht führt.⁷⁴ (heterodyne Streuung) In einer polymeren Lösung wird das Licht ausschließlich von sich bewegenden Molekülen gestreut (homodyne Streuung). In Netzwerken existieren zusätzlich statische Vernetzungspunkte, deren Streu-

strahlung mit dem Streulicht der beweglichen Netzketten (Polymerketten zwischen Vernetzungspunkten) überlagert.

Erste Untersuchungen an polymeren Netzwerken mittels DLS erfolgten 1972 an Gelatine-Gelen.⁸⁵ Ein Jahr später führten TANAKA, HOCKER und BENEDEK (THB) auf Basis der Elastizitätstheorie die Vorstellung der kooperativen (kollektiven) Diffusion ein. THB betrachten das Gel als Kontinuum. Die Bestimmung der D_{coop} mit der homodyn-mode-Analyse, wie sie auch für polymere Lösungen Verwendung findet, wurde die Standardmethode, um dynamische Eigenschaften von Gelen zu beschreiben. Die Theorie besagt, dass $g^{(2)}(t)$ auch dann durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden kann, wenn Vernetzungspunkte ungleichmäßig in einer Polymerlösung verteilt sind. Eine Berücksichtigung der lokalen Heterogenität erfolgte nicht. Da die durch die Vernetzungspunkte hervorgerufene inhomogene Substruktur jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf die Streuintensität hat, wurden später heterodyn-Analysen angewendet.^{86, 87} Das Prinzip der Überlagerung heterodyner und homodyner Streuung ist in Abb. 2.2.4 dargestellt. Gezeigt ist ein Gel, bestehend aus Vernetzungspunkten und lokal frei beweglichen Kettensegmenten (homodyne Streuung). Im Gegensatz zu den Kettensegmenten, die der BROWNSchen Bewegung unterliegen, verbleiben die Vernetzungspunkte statisch in ihrer Position (heterodyne Streuung).

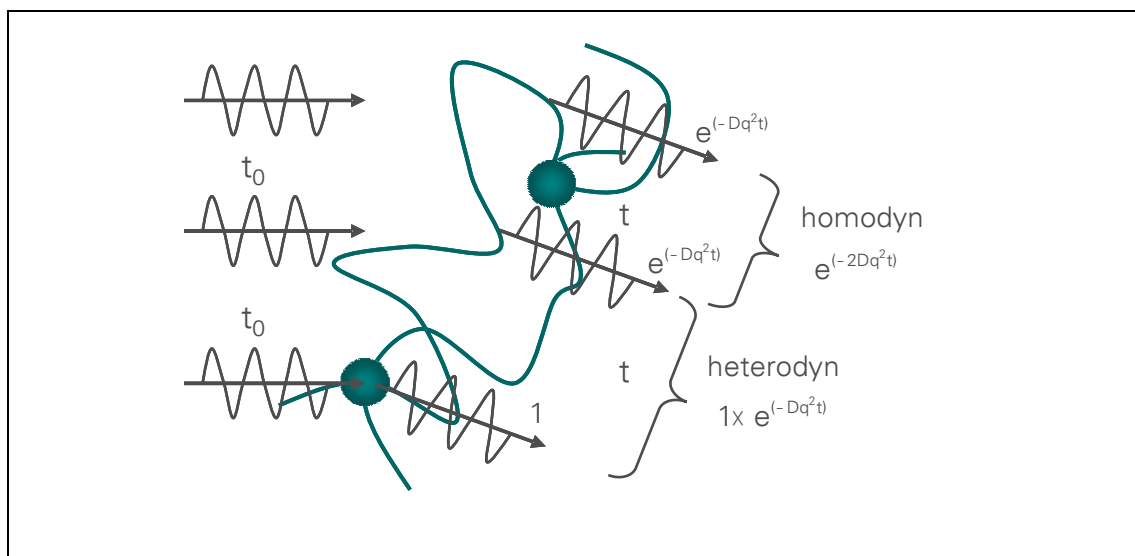


Abb. 2.2.4 Schematische Darstellung von homodyner und heterodyner Streuung

Das Streufeld eines Segments wird mit e^{-Dq^2t} abfallen, da sich das Segment innerhalb einer Zeit t z. B. von links nach rechts bewegt. Vernetzungspunkte verursachen keinen Abfall des Streufeldes; sie verhalten sich wie lokale Oszillatoren. Da $g^{(1)}(q,t)$ aus den Mittelwerten der

Produkte zweier Streufelder berechnet wird, gibt es zwei verschiedene Kombinationsmöglichkeiten: $g^{(1)}(q,t) \sim e^{(-2Dq^2t)}$ oder $g^{(1)}(q,t) \sim e^{(-Dq^2t)}$. Erstere ist die homodyne Streuung, zweite die heterodyne Streuung. Da in einem Gel meist sehr viele Vernetzungspunkte vorliegen, darf der heterodyne Anteil nicht vernachlässigt werden.³⁷ Die Beiträge zur Streuintensität werden demnach einerseits von dynamischen Konzentrationsfluktuationen (flüssigkeitsähnlicher Beitrag) und andererseits von lokalen Unregelmäßigkeiten der statischen Vernetzungspunkte (festkörperähnlicher Beitrag) erbracht. Beide Anteile sind in Abb. 2.2.5. dargestellt. Graph a zeigt die fluktuierende Komponente I_f (dynamisch-thermische Fluktuationen), wie sie in polymeren Lösungen vorliegt. I_f schwankt um einen zeitlich konstanten Mittelwert, der sich mit der Zeit nicht ändert: $\partial I_f(t) = 0$. Anders verhält es sich für die statische Komponente der Streuintensität I_c (Abb. 2.2.5, Graph b). In einem Gel (Graph c) wird man deshalb die Überlagerung beider Anteile beobachten. Die Fluktuationen der höheren Frequenz repräsentieren die thermischen Konzentrationsschwankungen; die niederfrequente Komponente entsteht durch die heterogene Substruktur.^{37, 39}

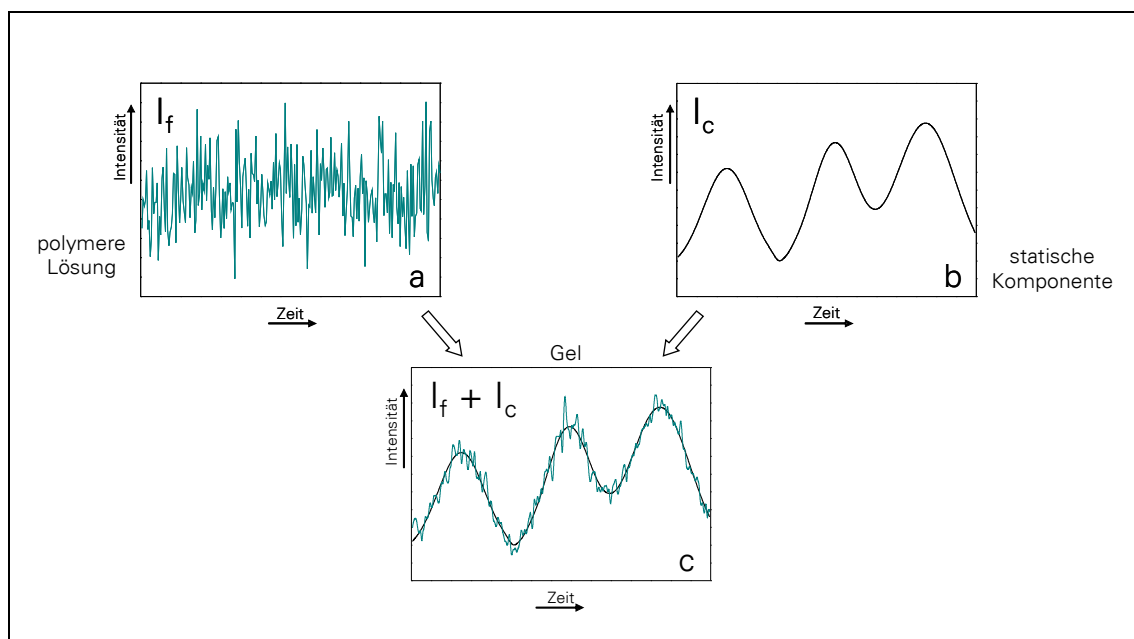


Abb. 2.2.5 Beiträge zur Streuintensität in Netzwerken

Betrachtet man die Ursache der statischen Heterogenität, kann man verschiedene Typen von Netzwerkungleichmäßigkeiten klassifizieren. (Abb. 2.2.6³⁹) Durch unterschiedliche Reaktivitäten der Doppelbindungen vor allem zu Beginn des Netzwerkaufbaus (siehe Kapitel 2.1.1) kommt es zu lokalen Variationen der Vernetzungsdichte (Abb. 2.2.6 a). Dies verursacht das ungewöhnliche Streuverhalten. Netzwerkdefekte wie Verschlaufungen, Verhakungen oder freie Kettenenden

können als topologische Unregelmäßigkeiten zusammengefasst werden (Abb. 2.2.6 b). Das dynamische Verhalten von Gelen sowie die Quelleigenschaften werden durch diese Unregelmäßigkeiten bestimmt. Große Bedeutung am Gelpunkt haben unregelmäßige Verknüpfungen in der Polymerarchitektur (Abb. 2.2.6 c). Sie hängen mit der Clustergrößenverteilung während der Vergelung zusammen. Des Weiteren beeinflusst die unregelmäßige Verteilung der Vernetzungspunkte die Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente. Daraus resultiert eine Mobilitätsheterogenität. Die Summe dieser Unregelmäßigkeiten bestimmt die Eigenschaften von Netzwerken und macht ihre Charakterisierung mit Hilfe der Lichtstreuung zu einer sehr komplexen Aufgabe.

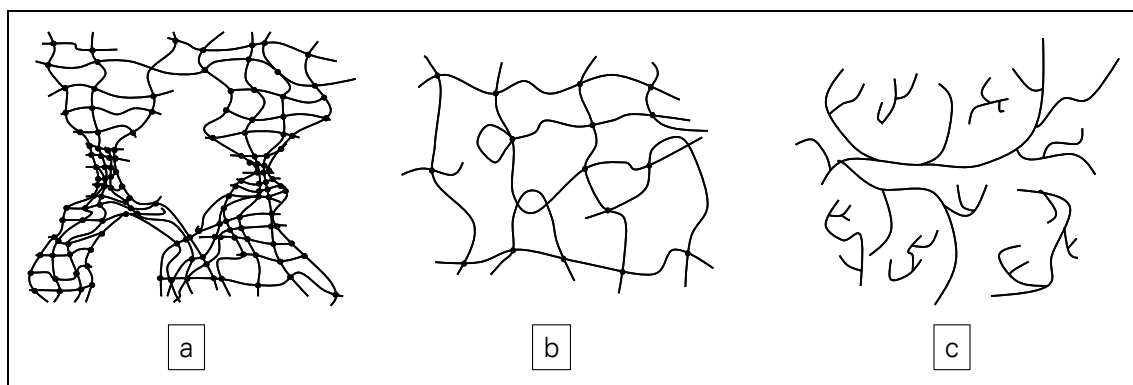


Abb. 2.2.6 Schematische Darstellung der Netzwerkheterogenität

Die in Abb. 2.2.6 gezeigten Heterogenitätstypen können unabhängig voneinander experimentell analysiert werden. Lokale Dichteunterschiede werden meist mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) oder Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) untersucht. Dabei wird allgemein ein Anstieg der Streuintensität mit Erhöhung der Vernetzerkonzentration beobachtet. Netzwerkdefekte wie Verschlaufungen oder freie Ketten wirken sich vor allem auf die mechanischen Eigenschaften des Gels im gequollenen Zustand aus. Im Gegensatz zu eingeschlossenen Ketten tragen sie nicht zur Netzwerkelastizität bei. Vergleicht man z. B. experimentell bestimmte Quellungsgrade mit den nach FLORY und REHNER² berechneten Werten, stellt man zum Teil große Unterschiede fest.⁸⁸ Mit der DLS kann man die Unregelmäßigkeiten bei der Kettenverknüpfung am Gelpunkt untersuchen. Dabei tritt in der Intensitätsautokorrelationsfunktion ein langer Auslauf in den Bereichen langsamer Relaxationszeiten auf. Die damit verbundene selbstähnliche Größenverteilung endlicher Cluster kann mit einem Potenzverhalten beschrieben werden.¹⁸

Resultierend zeigt sich die Netzwerkheterogenität in der Nicht-Ergodizität von Gelen. Die Besonderheit von nicht-ergodischen Medien ist die Ungleichheit von zeitgemittelten $\langle \dots \rangle_t$ und positionsgemittelten $\langle \dots \rangle_E$ Eigenschaften.²² Der Begriff Nicht-Ergodizität wird auch für die

Beschreibung von Gläsern verwendet.⁸⁹ In Abb. 2.2.7 ist die Charakteristik anhand der Streuintensität verdeutlicht. Verändert man die Probenposition einer polymeren Lösung im Primärstrahl (z. B. durch Rotation der Messküvette), wird man für die zeitgemittelte Streuintensität $\langle I \rangle_t$ stets den gleichen Wert messen; polymere Lösungen sind ergodisch. Für Gele ergibt sich ein anderes Bild. Durch die strukturelle Heterogenität misst man an jeder Probenposition eine andere Streuintensität. Trägt man diese für jede Position auf, ergibt sich das für Gele typische Fluktuationmuster (speckle pattern).

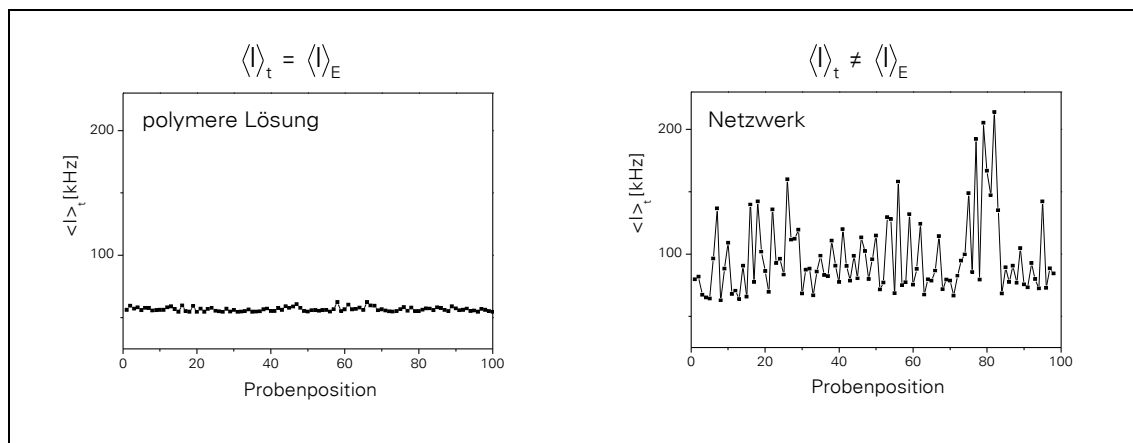


Abb. 2.2.7 Fluktuationmuster der Streuintensität von polymeren Lösungen und Gelen

Die besonderen Streueigenschaften von Netzwerken erfordern geeignete Auswerteverfahren zur Analyse der Lichtstreuerggebnisse. Zwei Methoden sollen an dieser Stelle vorgestellt werden: 1. die Nicht-Ergodizitäts-Methode und 2. die partial-heterodyn Methode

Nicht- Ergodizitäts-Methode

Unter der Berücksichtigung der Ungleichheit von positions- und zeitgemittelter Streuintensität führten PUSEY und VAN MEGEN die so genannte "nonergodic medium method" (Nicht-Ergodizitäts-Methode)¹² zur Auswertung von Lichtstremessungen an Gelen ein. Das Streufeld von Gelen kann demnach als Summe einer fluktuierenden (f) und einer zeitunabhängigen (statischen) Komponente (C) beschrieben werden:

$$E(t) = E_f(t) + E_c \tag{Gl. 2.2.17}$$

Die Streuintensitäten beider Komponenten stehen mit dem jeweiligen Streufeld in folgendem Zusammenhang:

$$\langle E_f(t) E_f^*(t) \rangle_E = \langle E_f(t) E_f^*(t) \rangle_t = I_f \quad \langle E_{c,P} E_{c,P}^* \rangle_E = \langle I_C \rangle_E \quad \langle E_{c,P} E_{c,P}^* \rangle_t = I_{c,P} \tag{Gl. 2.2.18}$$

Positionsgemittelte Werte sind mit dem Index E, zeitgemittelte Werte mit dem Index t versehen. Die fluktuierende Komponente I_f ist positionsunabhängig; die Streuintensität der statischen Komponente hängt von der Messposition ab (Index P).

Mit diesen Definitionen kann die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität für ein nicht-ergodisches Medium $g_{NE}^{(2)}(q,t)$ durch Gl. 2.2.19 ausgedrückt werden.¹² Die Funktion enthält abklingende und nicht abklingende Anteile. Das Verhältnis von positionsgemittelter zu zeitgemittelter Streuintensität wird durch die Variable Y wiedergegeben: $Y = \langle I \rangle_E / \langle I \rangle_t$. Für ein ergodisches System ist $Y = 1$ und Gl. 2.2.20 geht in Gl. 2.2.6 über (Basislinie und Kohärenzfaktor = 1).

$$g_{NE}^{(2)}(q,t) = \sum_P \frac{\langle I_P(q,0) I_P(q,t) \rangle_t}{\langle I(q,0) \rangle_t^2}$$

↓

Gl. 2.2.19

$$g_{NE}^{(2)}(q,t) = \sum_P \frac{\langle I_f(q,0) I_f(q,t) \rangle_t + 2I_{C,P} \langle E_f(q,0) E_f^*(q,t) \rangle_t + 2 \langle I_f(q) \rangle_t I_{(C,P)}(q) + I_{(C,P)}^2(q)}{\langle I(q,0) \rangle_{t,P}^2}$$

$$g_{NE}^{(2)}(q,t) = 1 + Y^2 [(g_{NE}^{(1)}(q,t))^2 - (g_{NE}^{(1)}(q,\infty))^2] + 2Y(1-Y) [g_{NE}^{(1)}(q,t) - g_{NE}^{(1)}(q,\infty)]$$

Gl. 2.2.20

Analog zu Gl. 2.2.7 kann aus $g_{NE}^{(1)}(q,t)$ der Diffusionskoeffizient D_{NE} berechnet werden. Zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften eines Netzwerkes ist D_{NE} nicht geeignet, da es durch die Verwendung des positionsgemittelten Wertes der Streuintensität zur Berechnung von D_{NE} zu einer Verblässung der dynamischen Details kommt. Deshalb hat D_{NE} keine signifikante physikalische Bedeutung.³⁷

Partial-Heterodyn Methode

Die gebräuchlichste Methode zur Beschreibung dynamischer Geleigenschaften mittels DLS ist die partial-heterodyn Methode nach JOOSTEN et al.¹¹ Dabei wird die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität an einer beliebigen Position des Gels gemessen.

$$g_{t,P}^{(2)}(q,t) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle_{t,P}}{\langle I(t) \rangle_{t,P}^2} = [X_P g^{(1)}(q,t)]^2 + 2X_P(1-X_P) g^{(1)}(q,t) + 1$$

Gl. 2.2.21

X_P ist das Verhältnis der durch thermische Fluktuationen hervorgerufenen Streuintensität zur Gesamtstreuintensität an der jeweiligen Probenposition und kann aus der Anfangsamplitude

σ^2 von $g^{(2)}(q,t)$ berechnet werden. σ^2 ist für nicht-ergodische Medien kleiner 1 und positionsabhängig.

$$X_p = \frac{\langle I_f \rangle_t}{\langle I \rangle_{t,P}} \quad \sigma_p^2 = g_{t,P}^{(2)}(q,0) - 1 = X_p(2 - X_p) \quad \text{Gl. 2.2.22}$$

Durch die Zerlegung der Autokorrelationsfunktion in einen homodynem und einen heterodynem Anteil beschreibt $g^{(1)}(q,t)$ in Gl. 2.2.21 die vollständig fluktuierende Komponente. Daraus kann der Diffusionskoeffizient der Netzketten D_{HT} analog zu Gl. 2.2.7 berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen D_{HT} und D_{NE} ist durch Gl. 2.2.23 gegeben.³⁷

$$D_{HT} = \frac{Y}{X} D_{NE} \quad \text{Gl. 2.2.23}$$

Eine modifizierte Form zur Bestimmung von D_{coop} direkt aus $g^{(2)}(t)-1$ wurde von SHIBAYAMA et al. vorgeschlagen.^{13, 19, 34} Dabei wird ein scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} aus dem Anstieg der logarithmierten Auftragung von $g^{(2)}(t)-1$ gegen die Abklingzeit erhalten. (vgl. Abb. 2.2.3, a) Dieser steht mit D_{HT} in Zusammenhang:

$$D_{app} = \frac{1}{2q^2} \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d}{dt} \ln[g^{(2)}(t) - 1] \quad D_{HT} = (2 - X) D_{app} = \frac{\sigma^2}{X} D_{app} \quad \text{Gl. 2.2.24}$$

Durch Umstellung von D_{app} erhält man eine linearisierte Form (Gl. 2.2.25) aus deren Anstieg und Absolutglied man D_{HT} und I_f berechnen kann.

$$\frac{\langle I \rangle_{t,P}}{D_{app,P}} = \frac{2}{D_{HT}} \langle I \rangle_{t,P} - \frac{I_f}{D_{HT}} \quad \text{Gl. 2.2.25}$$

Der Vorteil dieser Auftragung besteht darin, dass direkt messbare Größen zur Bestimmung der dynamischen Parameter verwendet werden können. Es ist jedoch zu beachten, dass für diese Methode ebenfalls an verschiedenen Probenpositionen gemessen werden muss. Da die positionsgemittelte Streuintensität nicht in die Berechnung eingeht, sind jedoch deutlich weniger Positionen im Vergleich zur Nicht-Ergodizitäts Methode notwendig.

Polymere Netzwerke sind konzentrierte Systeme in denen es zu Reibungseffekten zwischen Lösungsmittel und Netzketten kommt. Deshalb müssen die Diffusionskoeffizienten, wie auch bei halbverdünnten Polymerlösungen, mit dem Volumenbruch der Polymerfraktion korrigiert werden (s. Gl. 2.2.16).

2.3 Verfolgung von Vernetzungsreaktionen

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, entstehen bei Netzwerkbildungsprozessen verzweigte Polymere als Zwischenstufen. Diese können mittels Sol-Gel Analyse extrahiert werden. Die Untersuchung der Intermediate kann zum tieferen Verständnis der Netzwerkbildungsreaktion sowie der entstehenden Netzwerkstrukturen beitragen. Deshalb soll in diesem Kapitel kurz auf die Besonderheiten verzweigter Polymere und deren Charakterisierung eingegangen werden.

2.3.1 Verzweigte Polymere

Es gibt zahlreiche verzweigte Polymerarchitekturen, deren Beschreibung zum Teil sehr komplex ist. Prinzipiell kann man jede Einheit an einer linearen Polymerkette als potenziellen Verzweigungspunkt betrachten.

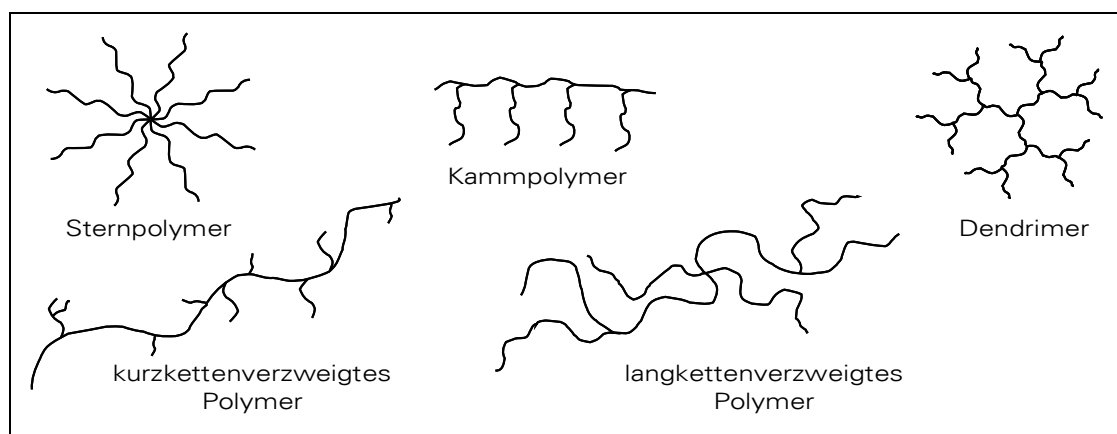


Abb. 2.3.1 Strukturen verzweigter Polymere

Historisch gesehen bildet die Polykondensation f-funktionaler Monomereinheiten den Anfangspunkt verzweigungsanalytischer Untersuchungen, allerdings entstehen dabei Strukturen höchster Komplexität. Für ein tieferes Verständnis der Verzweigungseffekte ist es deshalb sinnvoll, einfache Modelle zu verwenden, die ggf. schrittweise auf kompliziertere Strukturen erweitert werden können. Regelmäßig verzweigte Polymere gehören sicherlich zu den einfacheren Systemen. Dazu zählen regelmäßige Sterne mit identischen Armlängen, regelmäßige Kammpolymere und Dendrimere. Wesentlich häufiger treten zufällig verzweigte

Strukturen (statistische Verzweigung) auf. Sind die Verzweigungen entlang einer Polymerkette nur wenige Monomereinheiten lang, spricht man von Kurzkettenverzweigung, liegt die Verzweigungslänge in der Größenordnung der unverzweigten Kettenstücke, spricht man von Langkettenverzweigung. Auch Stern- und Kammpolymere zählen zu den unregelmäßigen Strukturen, wenn z. B. die Arme eines Sterns nicht identisch aufgebaut oder die Seitenketten eines Kammpolymers statistisch am Polymerrückgrat verteilt sind. Eine kurze Übersicht der genannten Verzweigungsarchitekturen ist in Abb. 2.3.1 gegeben.

Eine Charakteristik statistischer Verzweigungsreaktionen ist die Entstehung sehr breiter Molmassenverteilungen.¹ Die Form dieser Verteilungen unterscheidet sich grundlegend von allen Molmassenverteilungen, die aus Polymerisationskinetiken linearer Ketten bekannt sind. Die Analyse von Verteilungsform und Verteilungsbreite ist deshalb sehr hilfreich bei der Untersuchung des Kettenbildungsmechanismus bei Verzweigungsreaktionen. Freie radikalische Polymerisation und lineare Polykondensation weisen eine breite Verteilung auf ($M_w/M_n = 2$), die unabhängig von der Molmasse ist. Bei lebenden Polymerisationstechniken dagegen wird die Verteilung mit zunehmender Kettenlänge enger. Eine lineare Zunahme von M_w/M_n mit steigendem M_w beobachtet man bei statistischen Verzweigungsreaktionen.⁹⁰

Breite Verteilungen haben zweifellos einen starken Einfluss auf die Materialeigenschaften. Die Erhöhung der Polydispersität bei Verzweigungsreaktionen hat zur Folge, dass die Verzweigungseffekte durch Polydispersitätseffekte ausgeglichen oder sogar völlig maskiert werden. Deshalb sind die Bemühungen zur Bestimmung der Größenverteilungen verständlich.

Größenausschlusschromatografie ist heutzutage die Standardmethode zur Bestimmung von Molmassenverteilungen von Polymeren. Bei der Analyse verzweigter Polymeren ist dabei auf einige Besonderheiten zu achten. Begründet ist dies mit der Kontraktion der Moleküle. Vergleicht man z. B. den Trägheitsradius eines linearen Polymers ($R_{g,lin}$) mit dem eines verzweigten Polymers ($R_{g,verzw}$) gleicher chemischer Zusammensetzung und Molmasse zeigt sich, dass $R_{g,lin} > R_{g,verzw}$. Überträgt man dieses Erkenntnis auf das hydrodynamische Volumen der Polymere in Lösung, muss beachtet werden, dass verzweigte Moleküle bei gleichem Volumen eine höhere Molmasse aufweisen als lineare Moleküle. Schematisch verdeutlicht ist das Problem in Abb. 2.3.2. Das verzweigte und das lineare Molekül würden in der GPC auf Grund ihres Volumens gleichzeitig eluieren. Die Berechnung der Molmasse auf Basis einer Kalibrierung des RI-Detektors mit einem linearen Standard wäre fehlerhaft, da man eine zu kleine Molmasse erhält. Die absolute Bestimmung der Molmasse ist deshalb unerlässlich.

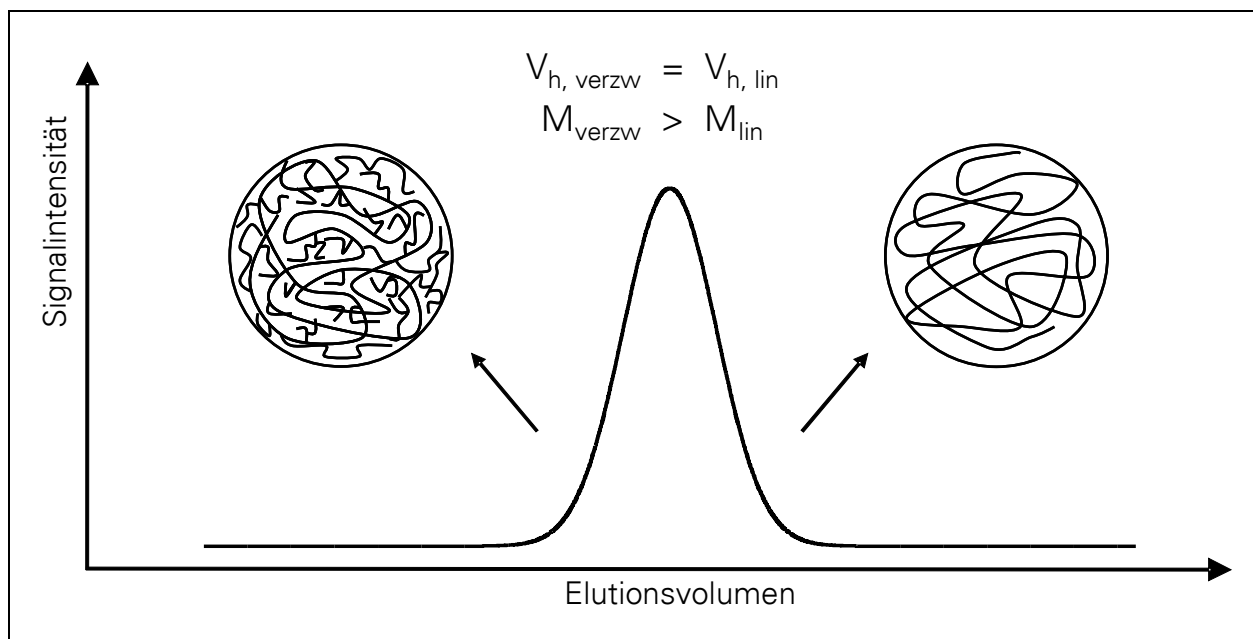


Abb. 2.3.2 Abhängigkeit des Elutionsvolumens von der Polymerarchitektur

2.3.2 Größenausschlusschromatografie

In dieser Arbeit soll die Netzwerkaufbaureaktion von PSc_oMSA-Netzwerken mittels GPC verfolgt werden. Die Analyse der bei der Reaktion entstehenden Intermediate soll zur Charakterisierung des Vernetzungsprozesses und zum Verständnis der entstehenden Netzwerkstruktur beitragen.

2.3.2.1 Grundlagen der Größenausschlusschromatografie

Die GPC wird als spezielle Form der Flüssigchromatografie angesehen, obwohl sie sich in ihrem Wirkprinzip unterscheidet. Bei der Flüssigchromatografie erfolgt die Auftrennung der Probe nach der Affinität zum Trägermaterial der Säule (enthalpische Effekte wie Adsorption, Verteilung oder Ionenaustausch). In der GPC hingegen erfolgt die Trennung entsprechend des hydrodynamischen Volumens (entropische Effekte durch Einschränkung der Kettenkonformation in der stationären Phase). Dadurch ergibt sich eine umgekehrte Elutionsreihenfolge bezüglich der Molmassen. Das hydrodynamische Volumen beschreibt eine Kugel, die vom Polymer in Lösung ausgefüllt ist. Es hängt von der Molmasse und der Mikrostruktur des Polymeren sowie von den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel ab.

Die Trennungen nach dem Ausschlussprinzip unterscheidet sich von den anderen chromatografischen Verfahren dadurch, dass keine chemischen oder physikalischen Wechselwirkungen

zwischen den Analyten und der stationären Phase stattfinden. Treten Wechselwirkungen auf, führt dies zu einer schlechteren Säuleneffizienz.

Verwendet man die einfachste Variante einer GPC (Trennung der Moleküle und Konzentrationsbestimmung bei den jeweiligen Elutionsvolumina) mit einem RI-Detektor, muss der Zusammenhang zwischen Elutionszeit bzw. Elutionsvolumen mit der Molmasse durch eine Kalibrierung bestimmt werden. Eine konventionelle Kalibrierung führt man unter Verwendung von Polymerstandards bekannter Molmasse, die sich strukturell dem zu analysierenden Polymer ähneln, durch. Auch wenn heutzutage Standards für eine Vielzahl an Polymeren existieren, ist diese Art der Kalibrierung stark limitiert. In der Regel wird deshalb das Prinzip der universellen Kalibrierung verwendet. Es basiert auf der Proportionalität von hydrodynamischen Volumen zum Produkt aus Molmasse und Grenzviskosität. Für jedes Elutionsvolumen, unabhängig von der chemischen oder strukturellen Natur des Polymeren, gilt der in Gl. 2.3.1 angegebene Zusammenhang. Allerdings müssen für die universelle Kalibrierung die KUHN-MARK-HOUWINK Parameter des Systems bekannt sein.⁹¹ Dem entsprechend kann für eine chromatografische Säule unter Beibehaltung aller experimenteller Parameter (Lösungsmittel, Temperatur, Flussrate, etc.) eine universelle Kalibriergerade aufgestellt werden, die für alle Polymere gilt.

$$[\eta_1]M_1 = [\eta_2]M_2 \quad \text{Gl. 2.3.1}$$

Die bei der Trennung entstehenden Fraktionen können jedoch aus einer Polymermischung verschiedener Verzweigungsgrade und Molmassen bestehen, die das gleiche hydrodynamische Volumen besitzen. Deshalb ist die absolute Bestimmung der Molmassen häufig unerlässlich. Ermöglicht wird dies durch die Dreifachdetektion (auch SEC³). Neben dem RI-Detektor werden dabei zusätzlich ein Lichtstreuendetektor und ein Viskositätsdetektor verwendet.

2.3.2.2 Verzweigungsanalyse mit Dreifachdetektion

Die grundlegenden Methoden für die Verzweigungsanalytik sind Lichtstreu- und Viskositätsmessungen. Mit ihnen bestimmt man absolute Molmassen, erhält Aussagen über die Molekülgeometrie und kann die Kontraktionsfaktoren berechnen. Strukturaussagen über die Geometrie der Polymere können über die KUHN-MARK-HOUWINK Beziehung getroffen werden:

$$[\eta] = K M^\alpha \quad \text{Gl. 2.3.2}$$

Der Exponent α ist struktursensitiv. Für lineare Polymere ist $\alpha = 1$; sind lineare Moleküle nur teilweise durchspült, nimmt α Werte zwischen 0,6 und 0,9 an. Im θ -Zustand ist $\alpha = 0,5$.

Findet man Werte $< 0,5$, liegen verzweigte Moleküle vor. Je stärker ein Molekül verzweigt ist, desto geringer wird α , da das Lösungsmittel nicht mehr in das Polymer eindringen kann. Im Grenzfall einer homogenen, nicht solvatisierten Kugel konstanter Dichte ist $\alpha = 0$.⁹²

Die bereits erwähnte Kontraktion verzweigter Moleküle lässt sich durch die Kontraktionsfaktoren beschreiben. Es werden R_g bzw. $[\eta]$ des verzweigten Polymers zu den entsprechenden Werten des linearen Polymers gleicher Molmasse ins Verhältnis gesetzt.⁹³

$$g = \left(\frac{R_{g, \text{verzw}}^2}{R_{g, \text{lin}}^2} \right)_M \qquad g' = \left(\frac{[\eta]_{\text{verzw}}}{[\eta]_{\text{lin}}} \right)_M \qquad \text{Gl. 2.3.3}$$

Mit GPC Messungen bestimmt man die Werte der verzweigten Moleküle. Bei bekannter KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung des linearen Moleküls kann $[\eta]$ für jede Molmasse berechnet werden. Die Trägheitsradien der linearen Äquivalente sind häufig nicht bestimmbar, da für SLS-Messungen Moleküle $> \lambda/20$ vorliegen müssen. Es besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen beiden Kontraktionsfaktoren, so dass g aus g' berechnet werden kann⁹⁴: $g = g'^b$. Voraussetzung sind einheitlichen Strukturen (keine stark polydispersen Proben).

Die Größe von b hängt von der Verzweigungsgeometrie ab. Für Stern-Moleküle werden kleine Werte beobachtet; für zufällig verzweigte oder langkettenverzweigte Polymere Werte nahe 1.⁹⁵ Aus den Kontraktionsfaktoren können weitere Charakteristika wie fraktale Dimensionen⁹⁶ und Verzweigungsfrequenzen⁹³ berechnet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Netzwerke durch radikalische Copolymerisation: Polyacrylsäure-Netzwerke

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Netzwerke

Die Synthese der Netzwerke erfolgte durch simultan ablaufende Polymerisation und Vernetzung des Monomers Acrylsäure (AS) mit dem Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylsäureamid (BIS) in Wasser. Eine detaillierte Synthesevorschrift, die Reaktionsbedingungen sowie die verwendeten Chemikalien sind in Kap. 5 zusammengefasst. Durch Variation von Monomer und Vernetzerkonzentration in einem breiten Bereich wurden Netzwerke hergestellt, deren Eigenschaften aus zwei Sichtweisen betrachtet werden können:

1. Einfluss der Monomerkonzentration: Die Konzentration von Acrylsäure im Reaktionsansatz wird variiert, wobei das Verhältnis von Monomer zu Vernetzer konstant gehalten wird. Die Synthesen wurden im Konzentrationsbereich von 2,5 – 40 Gew% Acrylsäure durchgeführt. Der Vernetzeranteil wurde mit 0,5; 1 bzw. 2 mol% bezogen auf die Menge Acrylsäure gewählt.

2. Einfluss der Vernetzerkonzentration (BIS): Bei konstanten Monomerkonzentrationen von 7,5; 15 bzw. 30 Gew% wurde der Vernetzeranteil in einem Bereich von 0,25 – 4 mol% bezogen auf die jeweilige Menge Acrylsäure variiert.

Eine Übersicht aller synthetisierten Netzwerke mit deren Probenbezeichnung ist in Tab. 3.1.1 gegeben. Die grau unterlegten Zellen verdeutlichen Gele, die in beiden Reihen vorkommen. In den meisten folgenden graphischen Darstellungen der Ergebnisse werden immer die Bezeichnungen BIS x bzw. x Gew% verwendet, um die unterschiedlichen Reihen zu identifizieren.

Für alle verwendeten Monomerkonzentrationen wurden außerdem Reaktionen ohne Zugabe von Vernetzer durchgeführt (BIS 0). Die Ansätze wurden analog der Netzwerksynthesen hergestellt und denselben Reaktionsbedingungen unterworfen. Bei diesen Reaktionen entstanden keine Netzwerke, sondern Acrylsäure Polymere.

Alle Netzwerke wurden nach der Synthese hinsichtlich ihres Quellungsgrades und ihres Sol-Gehalts untersucht (Durchführung siehe Kap. 5). Dabei wurde festgestellt, dass erst ab einer Monomerkonzentration von 5 Gew% Gele gebildet werden. Unterhalb 5 Gew% entstehen

hochviskose Polymerlösungen, die sich bei Zugabe von Wasser verdünnen lassen.

Die bei einer Monomerkonzentration von 5 Gew% gebildeten Gele sind nur sehr schwach vernetzt und tragen einen erheblichen Solanteil in ihrer Struktur. Gleiches gilt für die Netzwerke, die bei 7,5 Gew% und einem Vernetzeranteil ≤ 1 mol% hergestellt wurden und für die Gele 10_0,5 und 10_1. Die Gelgehalte aller Netzwerke sind in Tab. 3.1.2 zusammengefasst. Man erkennt, dass mit steigendem Vernetzergehalt der Solgehalt abnimmt und für Vernetzergehalte $> 0,5$ mol% Netzwerke mit einem Gelgehalt $> 90\%$ gebildet werden. Außerdem steigen die Gelgehalte mit Erhöhung der Monomerkonzentration. Eine Ausnahme stellen die Gele, die bei einer Monomerkonzentration von 40 Gew% synthetisiert wurden, dar. Im Vergleich zu den niedrigeren Monomerkonzentrationen sinkt der Gelgehalt bei diesen Gelen leicht ab. Grund dafür sind Konzentrationseffekte. Bei der hohen Monomerkonzentration ist die Reaktion sehr schnell, dadurch werden nicht alle entstandenen Ketten in das Netzwerk eingebaut.

Einfluss der Monomerkonzentration					Einfluss der Vernetzerkonzentration				
AS [Gew%]	ϕ_{Synthese}	konstantes Vernetzerverhältnis			BIS [mol%]	konstante Menge Acrylsäure			
		BIS 0,5	BIS 1	BIS 2		7,5Gew%	15 Gew%	30 Gew%	
2,5	0,0238	2,5_0,5	2,5_1	2,5_2	0,25	7,5_0,25	15_0,25	30_0,25	
5	0,0477	5_0,5	5_1	5_2	0,5	7,5_0,5	15_0,5	30_0,5	
7,5	0,0716	7,5_0,5	7,5_1	7,5_2	1	7,5_1	15_1	30_1	
10	0,0956	10_0,5	10_1	10_2	2	7,5_2	15_2	30_2	
15	0,1438	15_0,5	15_1	15_2	3	7,5_3	15_3	30_3	
20	0,1922	20_0,5	20_1	20_2	4	7,5_4	15_4	30_4	
30	0,2897	30_0,5	30_1	30_2		2,5_0	5_0	7,5_0	10_0
40	0,3881	40_0,5	40_1	40_2		15_0	20_0	30_0	40_0

Tab. 3.1.1 Bezeichnung der synthetisierten Netzwerke

Die Quellungsgrade sind in Tab. 3.1.2 aufgeführt sowie in Abb. 3.1.1 graphisch dargestellt. Für die bereits erwähnten schwach vernetzten Gele konnten teilweise keine Quellungsgrade bestimmt werden, da durch die weiche Struktur der Fehlereinfluss zu groß ist. ($Q_m \gg 10000$)

Mit steigender Monomerkonzentration nehmen die Quellungsgrade ab, was auf eine höhere Vernetzungsdichte deutet. Eine höhere Konzentration führt zu einer effektiveren Vernetzungsreaktion, was sich auch in den Gelgehalten widerspiegelt. Weiterhin erfolgt eine Abnahme der Quellungsgrade mit steigendem Vernetzergehalt, da sich mit steigender Vernetzerkonzentration die Vernetzungsdichte erhöht.

Da für fast alle Netzwerke sehr hohe Gelgehalte nachgewiesen werden konnten, wird in weiteren Darstellungen anstelle der Monomerkonzentration in Gew% der Volumenbruch ϕ der Polymerfraktion im Netzwerk verwendet (Polymerkonzentration). Für die Untersuchungen im Synthesezustand wird dieser aus der Monomerkonzentration bei der Synthese berechnet. Befinden sich die Gele im gequollenen Zustand wird ϕ aus den entsprechenden Quellungsgraden definiert (Gl. 2.1.5).

Q_m		Gelgehalt [%]	Q_m		Gelgehalt [%]
2,5_0,5	keine Gele erhalten		15_0,25	1040	74
2,5_1			15_0,5	232,2	85
2,5_2			15_1	35,0	94
5_0,5	schwache Gele, kein Quellungsgrad bestimmbar		15_2	14,1	94
5_1			15_3	9,2	95
5_2			15_4	6,5	97
7,5_0,25	schwache Gele, kein Quellungsgrad bestimmbar		20_0,5	175,7	75
7,5_0,5			20_1	21,7	91
7,5_1			20_2	9,5	97
7,5_2			145,1	89	30_0,25
7,5_3	71,4	80	30_0,5	85,7	78
7,5_4	45,6	95	30_1	12,2	90
10_0,5	> 10000	-	30_2	5,7	94
10_1	890	70	30_3	4,3	96
10_2	72,5	90	30_4	3,8	96
			40_0,5	21,1	84
			40_1	6,8	85
			40_2	4,0	85

Tab. 3.1.2 Quellungsgrade und Gelgehalte der synthetisierten Netzwerke

Der Ionisationsgrad der Polyacrylsäure-Netzwerke in wässrigem Medium wird durch das Säure-Base-Gleichgewicht bestimmt. Die Dissoziation von Polyacrylsäure ist sehr gering und kann deshalb mit der Dissoziationskonstante von Acrylsäure (Monomer) angenähert werden.⁹⁷ ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-5}$) Potentiometrische Titrations an Polyacrylsäure-Netzwerken konnten diesen Wert bestätigen.⁹⁸ Unter Berücksichtigung der Dichte von Polyacrylsäure lässt sich der Ionisationsgrad aus dem Volumenbruch der Polymerfraktion im Gel berechnen.¹⁵ (Gl. 3.1.1)

Für die in dieser Arbeit untersuchten Netzwerke ergeben sich im Synthesezustand abnehmende Ionisationsgrade in einem Bereich von $7,5 \cdot 10^{-3}$ (5 Gew%) bis $2,6 \cdot 10^{-3}$ (40 Gew%) mit steigender Monomerkonzentration. Höhere Ionisationsgrade liegen bei sehr stark gequollenen Gelen vor (bis 0,05 für Gele mit Quellungsgraden größer 1000). Die Größenordnung von α spiegelt den schwachen Polyelektrolytcharakter der Netzwerke wider.

$$\alpha = \frac{1,63 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{\phi_B}} \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

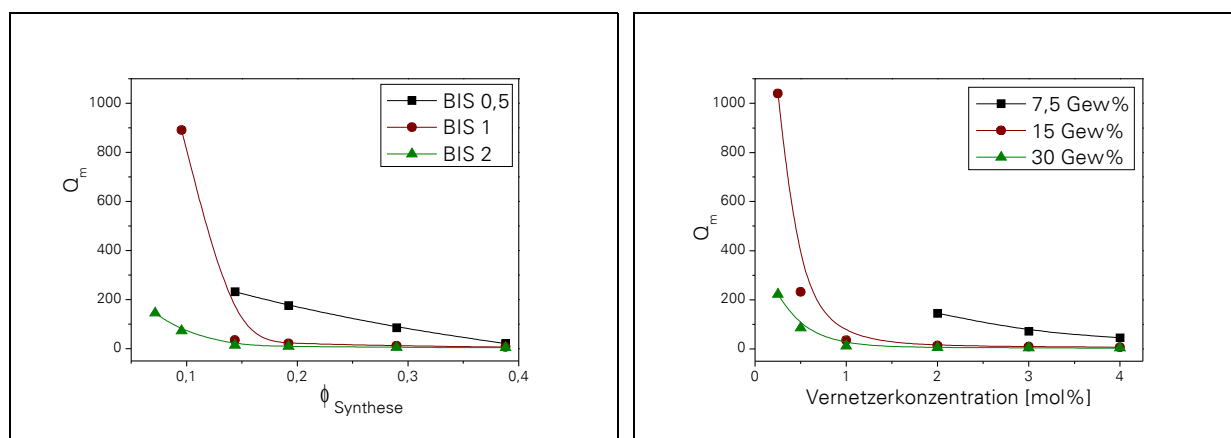


Abb. 3.1.1 Quellungsgrade in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

3.1.2 Dynamische Lichtstreuung im Synthesezustand

Die Synthese der Netzwerke erfolgte in den Messküvetten der DLS (\varnothing 0,86 cm), so dass eine direkte Untersuchung der Gele im Zustand der Herstellung erfolgen konnte. Auf die Extraktion des Sol-Anteils wurde verzichtet, da die meisten Netzwerke nur einen sehr geringen Solgehalt aufweisen. Beiträge von Sol-Molekülen zur Streuintensität sind außerdem nur klein und wirken sich deshalb nur bei sehr gering streuenden Systemen auf die Berechnung der dynamischen Eigenschaften von Gelen aus.³³

Aus den DLS Messungen wurden drei charakteristische Größen zur Beschreibung der Netzwerkstruktur und der Netzwerkdynamik erhalten: 1. die positionsgemittelte Streuintensität $\langle I \rangle_E$; 2. die dynamische Komponente der Streuintensität I_f ; 3. der kooperative Diffusionskoeffizient der Netzketten D_{coop} .

3.1.2.1 Streuintensität und Netzwerkheterogenität

$\langle I \rangle_E$ wurde durch Mittelwertbildung aus den zeitgemittelten Streuintensitäten $\langle I \rangle_t$ jeder vermessenen Probenposition berechnet. Die Vorgehensweise ist in Abb. 3.1.2 dargestellt. Für jede willkürlich gewählte Probenposition (eingestellt durch Rotation der Messküvette) werden die Fluktuationen der Streuintensität über die Messzeit detektiert.

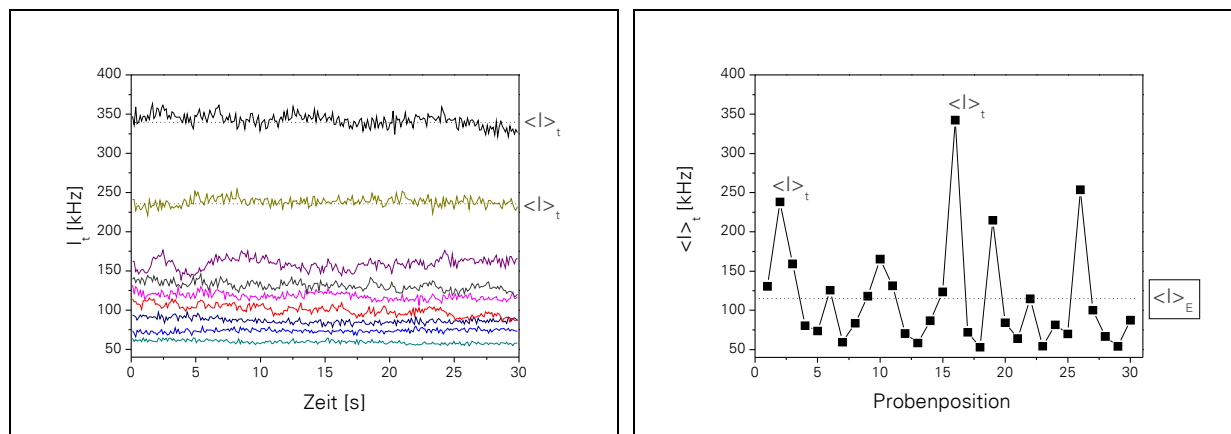


Abb. 3.1.2 Bestimmung von $\langle I \rangle_t$ (links) und $\langle I \rangle_E$ (rechts)

Aus dem Mittelwert der Fluktuationen erhält man $\langle I \rangle_t$ für jede Probenposition. Trägt man $\langle I \rangle_t$ gegen alle vermessenen Probenpositionen auf, erhält man das für Netzwerke charakteristische Bild. (speckle pattern)¹³ Der Mittelwert $\langle I \rangle_t$ über alle Positionen ergibt schließlich $\langle I \rangle_E$. Im Gegensatz zu neutralen Netzwerken ist die positionsgemittelte Streuintensität unabhängig vom Streuvektor.³¹ Für die Reihe BIS 0, bei denen kein Vernetzer verwendet wurde, entstanden keine Netzwerke sondern hochkonzentrierte Polyacrylsäure-Lösungen. Auch für diese Proben wurde die Streuintensität positionsabhängig bestimmt. Dabei ist zu erkennen, dass bis zu einer Monomerkonzentration von 20 Gew% keine Positionsabhängigkeit der Streuintensität auftritt. Bei Monomerkonzentrationen > 20 Gew% ist eine deutliche Positionsabhängigkeit zu beobachten (Abb. 3.1.4 links). Diese hochkonzentrierten Systeme können deshalb nicht mehr als homogene Lösungen betrachtet werden. Die Lösungen lassen sich durch Wasserzugabe vollständig verdünnen. Man kann keine mikroskopische Vernetzung (Mikrogele) erkennen. Allerdings kann die Bildung von verzweigten Strukturen oder kleinen vernetzten Clustern durch Radikalübertragung nicht ausgeschlossen werden. Durch die hohe Konzentration bilden sich während der Reaktion Verschlaufungen bzw. Verhakungen und es entsteht ein physikalisches Netzwerk. Zur homodynen Streuung kommt ein heterodyner Anteil hinzu. Dies spiegelt sich

auch in den Autokorrelationsfunktionen wieder (Abb. 3.1.3 rechts). Die Probe 20_0, sowie alle Proben der Reihe BIS 0 mit kleineren Monomerkonzentrationen, zeigten bei Messungen an 30 unterschiedlichen Probenpositionen 30 identische Korrelationsfunktionen mit einer Anfangsamplitude von 1 (Abb. 3.1.3 links). In diesen Lösungen tritt ausschließlich homodyne Streuung auf. Misst man die Korrelationsfunktionen der Proben 30_0 und 40_0 erhält man für jede Position einen anderen Verlauf. Die Werte der Anfangsamplitude sind deutlich kleiner als 1, was mit dem Auftreten von heterodyner Streuung erklärt werden kann.

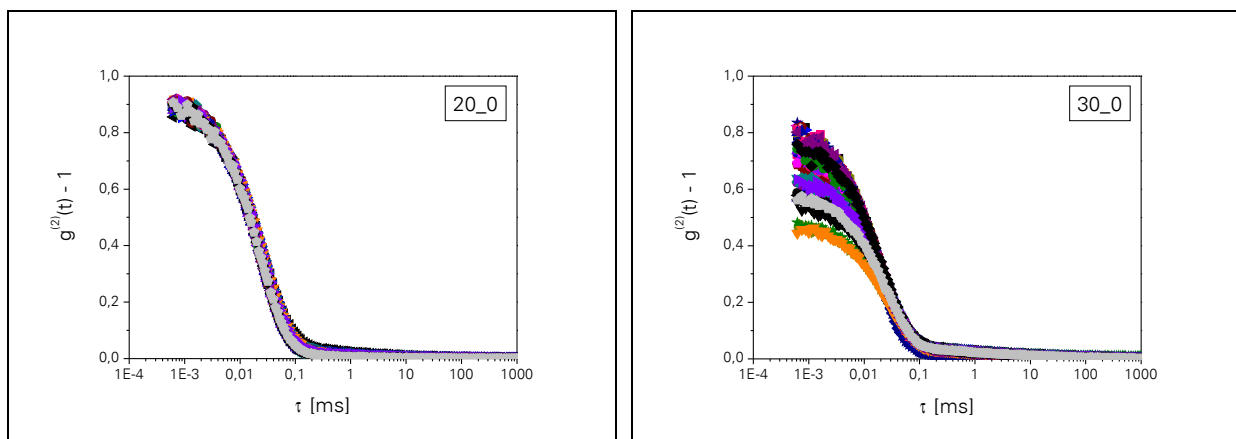


Abb. 3.1.3 Intensitätsautokorrelationsfunktionen der vernetzterfreien Proben

Unvernetzte Proben

Trägt man die $\langle I \rangle_E$ -Werte aller BIS 0 Proben gegen den Volumenbruch der Polymerfraktion auf, erkennt man zuerst eine Zunahme der Streuintensität mit steigender Konzentration. (Abb. 3.1.4 rechts) Dieses Verhalten zeigen polymere Lösungen im verdünnten Konzentrationsbereich. Mit Erhöhung der Konzentration steigt die Zahl der Streuzentren und damit die Streuintensität. Zum Vergleich ist der Verlauf der Streuintensität von Polyacrylsäure ($M_w = 1 \cdot 10^5$ g/mol) aufgeführt. Mit Erhöhung der Konzentration nimmt die Streuintensität bis zu einem Maximalwert zu. Dieser Punkt entspricht der Überlappungskonzentration c^* . Bei weiterer Erhöhung der Konzentration befindet man sich im halbverdünnten Konzentrationsbereich und die Streuintensität nimmt ab. Ursache dafür ist der durch das Polymer verursachte osmotische Druck Π bzw. die osmotische Kompressibilität $\partial \Pi / \partial c_B$. Der Zusammenhang mit dem RAYLEIGH-Verhältnis des dynamisch gestreuten Lichts lautet wie folgt^{78, 99}: (K = optischer Kontrastfaktor)

$$R(\theta) = \frac{K k_B T c_B}{\frac{\partial \Pi}{\partial c_B}} \quad \text{Gl. 3.1.2}$$

In verdünnten Polymerlösungen ist $\partial \Pi / \partial c_B$ proportional zu c_B^0 , im halbverdünnten Bereich gilt $\partial \Pi / \partial c_B \sim c_B^{5/4}$ und in konzentrierten Systemen $\partial \Pi / \partial c_B \sim c_B^2$.⁷⁸ Demnach nimmt die osmotische Kompressibilität nach dem Überschreiten der Überlappungskonzentration zu. Oberhalb von c^* ist der osmotische Druck proportional zur Korrelationslänge der Polymerwechselwirkungen.^{22, 100} Mit steigender Konzentration nimmt die Korrelationslänge ab, da sich die Maschenweite der Überlappungsnetzwerkes stetig verringert. Die Verringerung der Korrelationslänge ist laut Gl. 3.1.3 mit einem Anstieg des osmotischen Drucks verbunden. Die Erhöhung des osmotischen Drucks mit steigender Konzentration im halbverdünnten Konzentrationsbereich resultiert in einer abnehmenden Streuintensität. (Gl. 3.1.2, $R(\theta) \sim \Pi^{-1}$)

$$\frac{\Pi_{\text{Polym}}}{k_B T} \sim \xi^{-3} \quad \text{Gl. 3.1.3}$$

Während die untersuchte Polyacrylsäure eine konstante Molmasse hat, ist bei der Reihe BIS 0 darauf zu achten, dass für jede Probe eine andere Molmasse vorliegt. Deshalb können die Absolutwerte der Streuintensität beider Kurven nicht miteinander verglichen werden. Die Verschiebung des Maximums der Streuintensität zu höheren Konzentrationen ist mit den geringeren Molmassen der Reihe BIS 0 zu erklären.

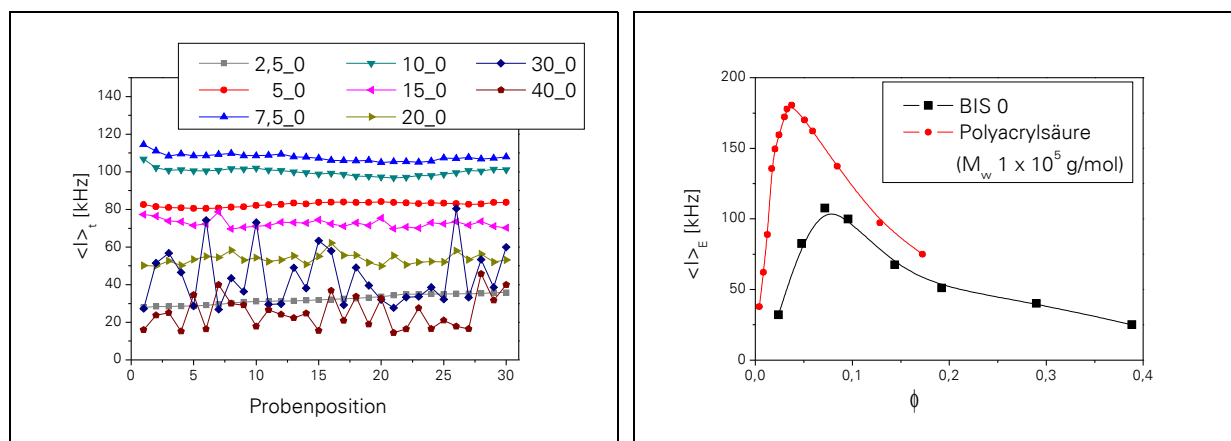


Abb. 3.1.4 Positionsabhängigkeit von $\langle I \rangle_t$ (links) und Konzentrationsabhängigkeit von $\langle I \rangle_E$ (rechts) der Reihe BIS 0

Die Zunahme der Konzentration ist bei Polyelektrolyten mit einer Abnahme des Ionisationsgrades verbunden. Es konnte bereits für Polyacrylsäure-Netzwerke gezeigt werden, dass die Streuintensität mit abnehmendem Ionisationsgrad steigt.¹⁰¹ Dieser Effekt spielt vor allem bei geringen Konzentrationen, in denen der Ionisationsgrad stark beeinflusst wird, eine Rolle. Dadurch ist die steigende Streuintensität in diesem Bereich eine Summe zweier Einflüsse.

Vernetzte Proben

• Diskussion $\langle I \rangle_E$: Bei der Betrachtung der positionsgemittelten Streuintensität der Netzwerke lässt sich die gleiche Abhängigkeit von der Polymerfraktion feststellen (Abb. 3.1.5 links). Bis zu einem kritischen Konzentrationswert ϕ_{krit} nimmt $\langle I \rangle_E$ zu, anschließend sinkt $\langle I \rangle_E$ wieder. Dieser Trend ist unabhängig von der gewählten Vernetzerkonzentration, welche sich nur auf die Höhe der Streuintensität auswirkt. Mit zunehmender Konzentration steigt in den Netzwerken nicht nur die Anzahl der Streuzentren sondern auch die Vernetzungsdichte. Die abnehmenden Quellungsgrade mit steigender Konzentration zeigen, dass die Vernetzungsdichte zunimmt. In der Literatur wurde dies durch Kompressionsmessungen für ein vergleichbares System bestätigt¹⁵. Eine Erhöhung der Anzahl der Vernetzungspunkte ist mit einer Erhöhung der Netzwerkheterogenität verbunden.¹⁸ Das äußert sich in einer Zunahme der Streuintensität. Außerdem nimmt mit steigender Polymerfraktion der Ionisationsgrad ab, was ebenfalls zu einer Zunahme der Streuintensität führt.³¹

Eine gegenläufiger Effekt ist die Erhöhung der mittleren Segmentkonzentration bei steigender Polymerkonzentration. Durch die Abnahme des Quellungsgrades in Gelen hoher Konzentration bewirkt die erhöhte Segmentdichte eine Reduzierung der lokalen Netzwerkheterogenität.¹⁵

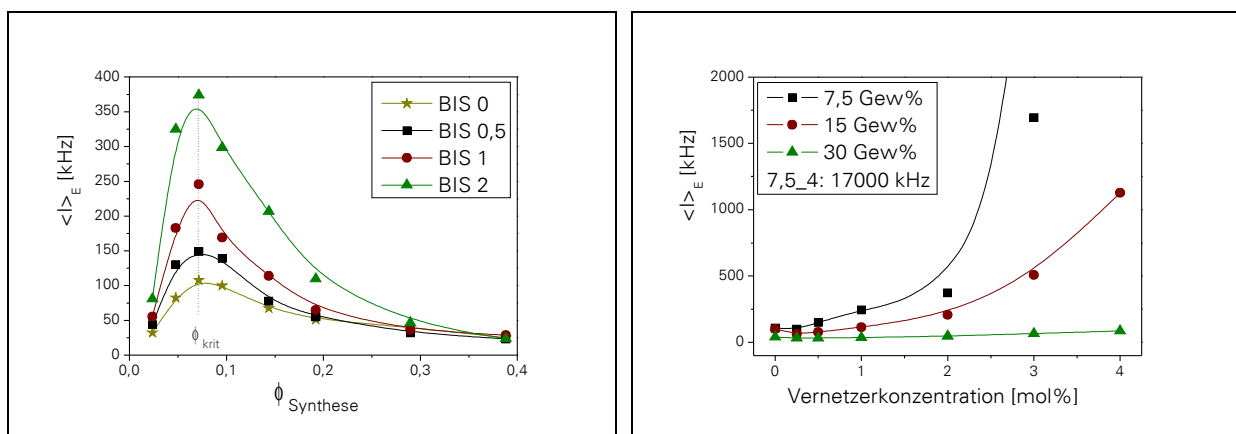


Abb. 3.1.5 $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

Die Abhängigkeit der Streuintensität von der Polymerkonzentration ist somit durch 3 Effekte bestimmt, die bei den jeweiligen Konzentrationen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Die Summe der drei Effekte bestimmt maßgeblich den Grad der Heterogenität in der Netzwerkstruktur. Für kleine Konzentration steigt die Heterogenität durch den überwiegenden

Einfluss vom abnehmenden Ionisationsgrad sowie steigender Vernetzungsdichte. Ist eine kritische Konzentration ϕ_{krit} erreicht, dominiert der Einfluss der wachsenden Segmentdichte und die Heterogenität sinkt. Polyacrylsäure-Netzwerke, die bei einer Monomerkonzentration von 7,5 Gew% hergestellt wurden, weisen den höchsten Grad an Heterogenität auf. Dies gilt für alle gewählten Vernetzerkonzentrationen. Unterhalb von 7,5 Gew% entstanden nur sehr schwach vernetzte Gele, von denen keine Quellungsgrade bestimmt werden konnten. Man kann deshalb die Position der kritischen Konzentration als Übergang von einem nicht formstabilen zu einem formstabilen Zustand betrachten. Ist ein formstabiler Zustand erreicht, bewirkt die Erhöhung der Polymerkonzentration stets eine Reduzierung der Heterogenität durch die steigende Segmentdichte.

Das Intensitätsmaximum bei steigender Polymerfraktion im Netzwerk konnte bereits theoretisch berechnet werden.¹⁵ Durch Anwendung der statischen Theorie nach PANYUKOV und RABIN^{102, 103} wurde das Auftreten einer kritischen Konzentration im Synthesezustand und im gequollenen Zustand bestätigt.

Der starke Einfluss der Segmentkonzentration auf die Heterogenität spiegelt sich auch bei der Betrachtung von $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (Abb. 3.1.5 rechts) wieder. Netzwerke mit einer geringen Polymerfraktion (7,5 Gew%) zeigen bei Erhöhung der Vernetzerkonzentration eine starke Zunahme der Heterogenität; $\langle I \rangle_E$ steigt drastisch an. Eine Verdopplung der BIS Menge bewirkt einen 50-fach höheren Wert von $\langle I \rangle_E$. Da durch die konstante Polymerkonzentration in dieser Reihe weder die Segmentdichte erhöht, noch der Ionisationsgrad erniedrigt wird, wird die steigende Heterogenität ausschließlich durch die Erhöhung der Vernetzungsdichte verursacht. Auch für Netzwerke mit einer Ausgangskonzentration von 15 Gew% ist eine starke Abhängigkeit der Streuintensität von der Vernetzerkonzentration zu beobachten, jedoch nicht so stark wie für die Reihe 7,5 Gew%. Netzwerke, die bei 30 Gew% Monomer hergestellt wurden, weisen keine Vernetzerabhängigkeit auf. Die Segmentdichte in diesen Gelen ist so hoch, dass eine Erhöhung der Vernetzungsdichte keinen Einfluss auf die Heterogenität hat. Bei hohen Monomerkonzentrationen können somit Netzwerke mit variierender Vernetzungsdichte aber gleicher Heterogenität hergestellt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Heterogenitätsgrad im Synthesezustand nur eine scheinbare Größe ist, da durch Quellung der Netzwerke die Segmentkonzentration verändert werden kann. Untersuchungen dazu sind im Kap. 3.1.3 aufgeführt.

• Diskussion I_f : Die Streuintensität von Netzwerken ist, wie in Kap. 2.2.2 beschrieben, aus einer statischen und einer dynamischen Komponente zusammengesetzt. Mit der partial-heterodyn Methode kann die dynamische Komponente bestimmt werden. Aus den probenpositionsabhängig bestimmten Intensitätsautokorrelationsfunktionen erhält man aus dem Anfangsanstieg der halblogarithmischen Auftragung (Abb. 2.2.3, a) die scheinbaren Diffusionskoeffizienten jeder Position. Diese trägt man nach Gl. 2.2.25 gegen die zeitgemittelte Streuintensität auf und erhält I_f sowie D_{coop} der Netzketten.

I_f spiegelt den dynamischen Beitrag der beweglichen Netzketten zur Streuintensität wieder und gibt damit Auskunft über das Verhältnis von Netzkettdynamik zu statischer Substruktur.

Mit steigender Polymerkonzentration nimmt I_f für die untersuchten Gele ab, was auf eine abnehmende Beweglichkeit innerhalb der Netzwerkstruktur deutet. (Abb. 3.1.6 rechts) Dieselbe Abhängigkeit wurde auch für Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Gele beobachtet.¹⁷ Zum Vergleich ist die Streuintensität der Reihe BIS 0 aufgeführt. Da in dieser Reihe kein Vernetzer verwendet wurde, wird die Streuintensität allein durch thermische Konzentrationsfluktuationen hervorgerufen. Man erkennt, dass durch das Einbringen von Vernetzungspunkten (BIS 0,5, BIS 1 und BIS 2) die dynamischen Fluktuationen im Vergleich zum unvernetzten System reduziert werden. Je mehr Vernetzer verwendet wird, desto stärker ist die Änderung (Abnahme) von I_f im Vergleich zur korrespondierenden Lösung der Reihe BIS 0.

Die Konzentrationsabhängigkeit von I_f ist demnach vergleichbar mit der polymerer Lösungen im halbverdünnten Konzentrationsbereich (Abb. 3.1.4 rechts) und wird bestimmt durch den osmotischen Druck der Polymerketten (Gl. 3.1.2 und Gl. 3.1.3).

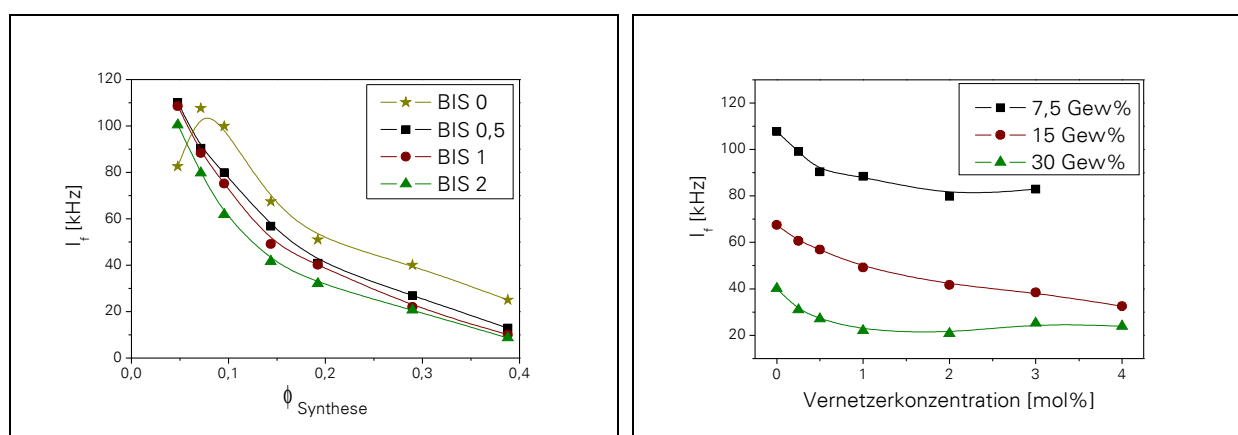


Abb. 3.1.6 I_f in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

Netzwerke, die bei einer Konzentration von 5 Gew% Acrylsäure hergestellt wurden, müssen gesondert betrachtet werden. Scheinbar erfolgte bei diesen Gelen eine Erhöhung der dynamischen Fluktuationen durch die Vernetzungsreaktion. I_f der Gele ist höher als die Streuintensität der 5 Gew%igen Lösung der Reihe BIS 0. Eine Erklärung liegt in der Überlappungskonzentration. Bei der Polymerisation der 5 Gew%igen Lösung ohne Vernetzer befinden sich die entstehenden Polymere unterhalb der Überlappungskonzentration. Die Konzentration im Netzwerk liegt dagegen stets oberhalb von c^* . Deshalb kann I_f der Netzwerke nicht mit der Streuintensität der BIS 0 Lösung verglichen werden.

Von der Vernetzerkonzentration ist I_f nahezu unabhängig. I_f ist die zeitlich fluktuierende Komponente der Streuintensität und kann als Exzessstreuung über der statischen Streuung der Substruktur betrachtet werden. I_f sollte deshalb nicht von der Vernetzungsdichte abhängen, da diese ausschließlich die statische Streuung beeinflusst.¹⁹ Die Konstanz von I_f mit der Vernetzerkonzentration bedeutet, dass bei Erhöhung der Vernetzungsdichte die thermischen Fluktuationen im untersuchten Konzentrationsbereich beibehalten werden.¹³

- Diskussion $I_f / \langle I \rangle_E$: Da die Streuintensität eine Summe aus statischen und dynamischen Beiträgen ist, muss I_f außerdem im Verhältnis zur Gesamtstreuintensität betrachtet werden. Deshalb ist in Abb. 3.1.7 der Anteil von I_f an $\langle I \rangle_E$ gegen die Polymer- bzw. die Vernetzerkonzentration aufgetragen. Bis zur kritischen Polymerkonzentration (0,071) wird der dynamische Beitrag geringer, anschließend steigt er wieder. Bei ϕ_{krit} haben die Netzwerke den höchsten Heterogenitätsgrad, deshalb ist zu erwarten, dass der dynamische Beitrag am geringsten ausfällt. Oberhalb ϕ_{krit} sinkt die Heterogenität, so dass dynamische Fluktuation wieder ausgeprägter sind. Der deutliche Abfall bei einer sehr hohen Polymerfraktion ist als Konzentrationseffekt zu erklären. Diese Gele sind so hoch konzentriert, dass thermische Fluktuationen unterdrückt werden und deshalb ein geringerer Beitrag zur Streuintensität erfolgt. Außerdem konnte anhand der Streuintensität in Abb. 3.1.4 links gezeigt werden, dass auch polymere Lösungen hoher Konzentration nicht mehr ergodisch sind und eine heterogene Struktur aufweisen. Deshalb werden dynamische Beiträge bei hohen Konzentrationen reduziert.

Betrachtet man I_f wie in Abb. 3.1.6 unabhängig von der Gesamtstreuintensität, würde man schlussfolgern, dass mit zunehmender Konzentration die dynamischen Fluktuationen abnehmen, da I_f sinkt. Allerdings sinkt auch $\langle I \rangle_E$ für Konzentrationen $> \phi_{krit}$ (Abb. 3.1.5). Die thermischen Fluktuationen als Beitrag zu $\langle I \rangle_E$ nehmen jedoch bis zu einer Monomerkonzentration von 30 Gew% wieder zu. Deshalb kann man sagen, dass trotz abnehmender I_f

Werte Gele hoher Polymerfraktion eine größere Netzwerkdynamik ausweisen.

Ein Vorteil der Betrachtung von I_f als Teil von $\langle I \rangle_E$ zeigt sich in Abb. 3.1.7 rechts. Man erkennt, dass mit steigender Vernetzerkonzentration immer geringere dynamische Beiträge zu $\langle I \rangle_E$ geleistet werden. Die Absolutwerte von I_f sind unabhängig von der Vernetzerkonzentration (Abb. 3.1.6 rechts), allerdings nimmt mit steigender BIS Menge $\langle I \rangle_E$ vor allem für geringe Polymerkonzentrationen stark zu. Diese Zunahme wird demnach ausschließlich durch die starke Heterogenität und die hohe Anzahl an Vernetzungspunkten verursacht. Bei geringen Vernetzerkonzentrationen wird die Streuintensität fast ausschließlich durch thermische Fluktuationen bestimmt. Die geringe Anzahl an Vernetzungspunkten bewirkt einen hohen Anteil polymer Ketten, die sich im Netzwerk relativ frei bewegen können und somit eine hohe Dynamik erzeugen.

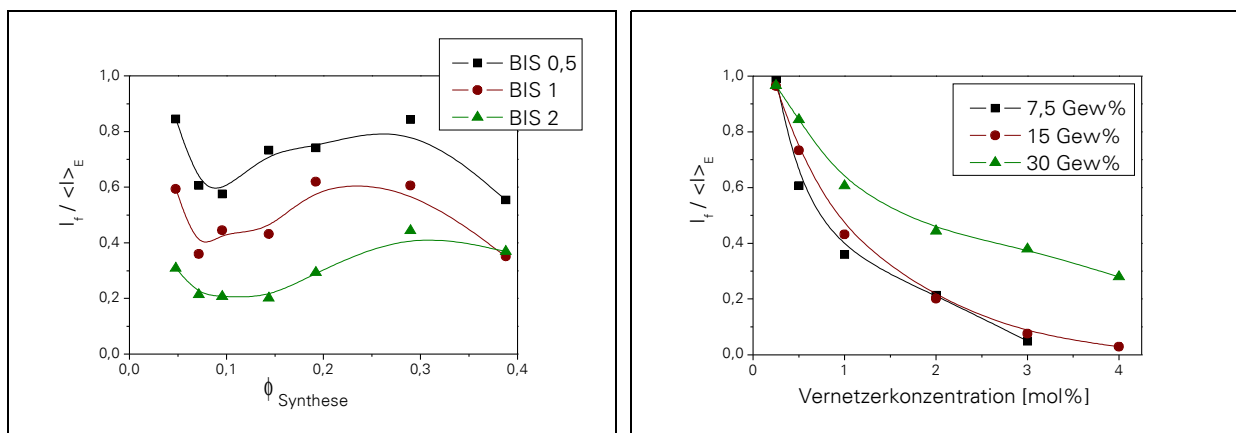


Abb. 3.1.7 Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

Zusammenfassend lassen sich aus den Betrachtungen der Streuintensitäten für die untersuchten Netzwerke im Synthesezustand folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Es existiert eine kritische Monomerkonzentration (Polymerfraktion ϕ_{krit}), bei der Gele mit höchster Heterogenität gebildet werden. Für das untersuchte System ist $\phi_{\text{krit}} = 0,071$ (7,5 Gew%).
- Oberhalb ϕ_{krit} werden bei weiterer Erhöhung der Monomerkonzentration homogenere Netzwerke gebildet.
- Die Erhöhung der Vernetzerkonzentration bewirkt bei geringen ϕ eine starke Zunahme der Heterogenität, bei hohen ϕ hat die Vernetzermenge keinen signifikanten Einfluss auf die Heterogenität.

- Bei ϕ_{krit} gebildete Netzwerke zeichnen sich durch geringe dynamische Beiträge zu $\langle I \rangle_E$ aus. Die statische Substruktur bestimmt die Höhe der Streuintensität.
- Netzwerke hoher Vernetzungsdichte weisen nur geringe thermische Fluktuationen auf und sind sehr heterogen.
- I_f spiegelt die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität halbverdünnter Lösungen wider. Mit steigender Konzentration nimmt diese ab.

Möchte man gezielt homogene oder inhomogene Netzwerke synthetisieren, kann dies über die Vernetzer- und Monomerkonzentration gesteuert werden: Geringe Monomerkonzentrationen in Verbindung mit hohen Vernetzerkonzentrationen führen zu stark heterogenen Strukturen ohne signifikante dynamische Fluktuationen. Höhere Monomerkonzentrationen und geringe Vernetzermengen resultieren in homogeneren Netzwerken mit hohem Anteil dynamischer Bewegungen.

3.1.2.2 Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung

Die Bewegungen innerhalb der Netzwerkstruktur werden durch die kooperativen Diffusionskoeffizienten der Netzketten beschrieben. Sie stehen im direkten Zusammenhang mit der Maschenweite des Netzwerks, wodurch außerdem Aussagen über die Dichte der Netzwerke getroffen werden können.

Bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit DLS muss eine geeignete Messzeit gewählt werden, um alle Bewegungen erfassen zu können. Die lokale Bewegung der Netzketten ist sehr schnell und damit bereits in kurzen Messzeiten zu erfassen ($\tau \sim 0,1$ ms, Messzeiten im Minutenbereich). Bewegen sich größere Teile des Netzwerkes zusammenhängend, werden längerer Messzeiten nötig ($\tau \sim 1 - 10$ ms, Messzeiten in Bereich von mehreren Minuten oder länger). In dieser Arbeit lag das Interesse an der Bestimmung der lokalen Bewegung der Netzketten. Deshalb wurden kurze Messzeiten von 30 s pro Probenposition gewählt. Für einige Proben wurden jedoch zusätzlich Messungen über lange Zeitintervalle bis zu 2 h durchgeführt. Dabei wurden keine zusätzlichen Bewegungsmoden detektiert, so dass auf weitere Untersuchungen dieser Art verzichtet wurde, da den Messungen keine zusätzlichen Informationen entnommen werden konnten.

Die schnelle lokale Bewegung der Netzketten äußert sich in DLS Messungen durch sehr kleine Relaxationszeiten. Diese sind proportional zum Quadrat des Streuvektors q . Die berechneten Diffusionskoeffizienten sind unabhängig vom Beobachtungswinkel.¹⁰⁴ Alle

Messungen wurden deshalb an einem festen Winkel von 90° durchgeführt.

Aus dem Anstieg der Auftragung nach Gl. 2.2.25 wurden die kooperativen Diffusionskoeffizienten aus den scheinbaren Diffusionskoeffizienten der einzelnen Probenpositionen berechnet. Anhand von Abb. 3.1.8 kann man sehen, dass diese Auftragung eine sehr genaue Bestimmung der dynamischen Netzwerkgrößen ermöglicht. An jeder Probenposition wird $g^{(2)}(t)-1$ gemessen und aus der halblogarithmischen Auftragung im Bereich der Abklingzeit D_{app} nach Gl. 2.2.24 berechnet. $\langle I \rangle_t$ und D_{app} folgen einer linearen Abhängigkeit, wie in Abb. 3.1.8 links gezeigt. Für alle Netzwerke konnten lineare Regressionen mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,999$ erhalten werden, was die gute Qualität der Messungen beweist.

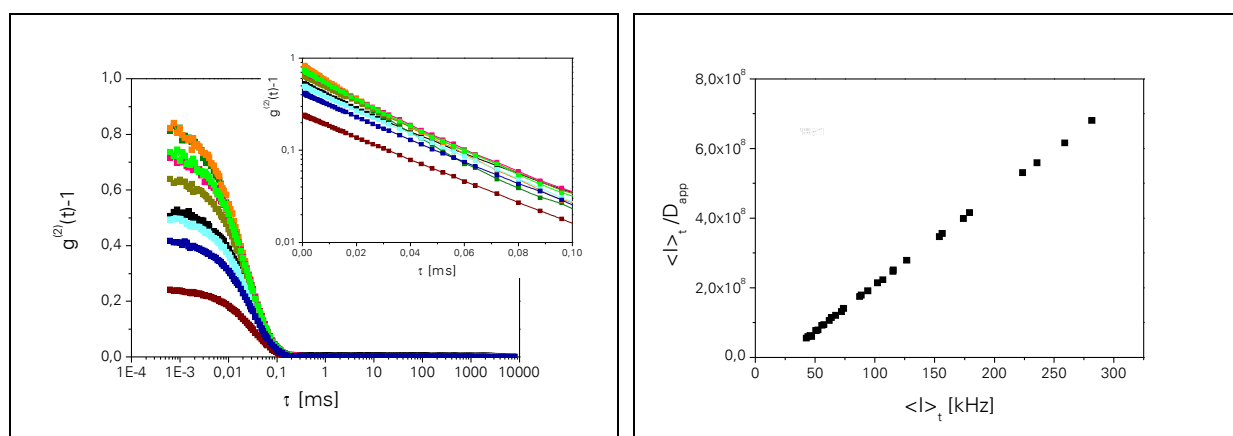


Abb. 3.1.8 Intensitätsautokorrelationsfunktionen verschiedener Probenpositionen (links) und daraus resultierende Auftragung nach Gl. 2.2.25 (rechts)

Analog zu den Betrachtungen der Streuintensität wird die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Polymer- sowie der Vernetzerkonzentration analysiert. Abb. 3.1.9 zeigt die Auftragung von D_{coop} gegen ϕ aller BIS Reihen, einschließlich der Reihe ohne Vernetzer BIS 0. Für alle Netzwerke ist eine Zunahme der D_{coop} mit steigender Polymerkonzentration zu beobachten. Dabei ist erkennbar, dass die Korrelation beider Größen je nach Konzentration mit unterschiedlichen Exponenten beschrieben werden kann:

$$\phi < 0,15 \rightarrow D_{coop} \sim \phi^{0,45}$$

$$\phi > 0,15 \rightarrow D_{coop} \sim \phi^{1,61}$$

Ein Exponent von 0,75 beschreibt den Zusammenhang für halbverdünnte Polymerlösungen mit guter Lösungsmittelqualität. Deshalb wurde als Vergleich Polyacrylsäure ($M_w = 1 \cdot 10^5$ g/mol) mittels DLS charakterisiert (Abb. 3.1.9 rechts). Unterhalb von $\phi = 0,06$ sind die Diffusionskoeffizienten konzentrationsunabhängig und es liegt eine verdünnte Polymerlösung vor. Im halbver-

dünnten Bereich, oberhalb von $\phi = 0,06$, ist D proportional zu $\phi^{0,70}$. Die Abweichung vom theoretischen Wert 0,75 ist durch steife Kettensegmente zu erklären, die durch die partiellen Ladungen entlang der Polyacrylsäure-Ketten entstehen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Diffusionskoeffizienten der Reihe BIS 0 in Abb. 3.1.9 rechts aufgeführt. Diese lassen sich oberhalb von $\phi = 0,09$ ebenfalls mit einem Potenzgesetz der Form $D \sim \phi^{0,70}$ beschreiben. Der Zusammenhang von D_{coop} und Polymerkonzentration ist unabhängig von der Molmasse. Deshalb ist diese Korrelation zu erwarten. Durch die unterschiedlichen Molmassen der BIS 0 Proben erfolgt der Übergang in den halbverdünnten Bereich im Vergleich zur Polyacrylsäure bei höheren Konzentrationen.

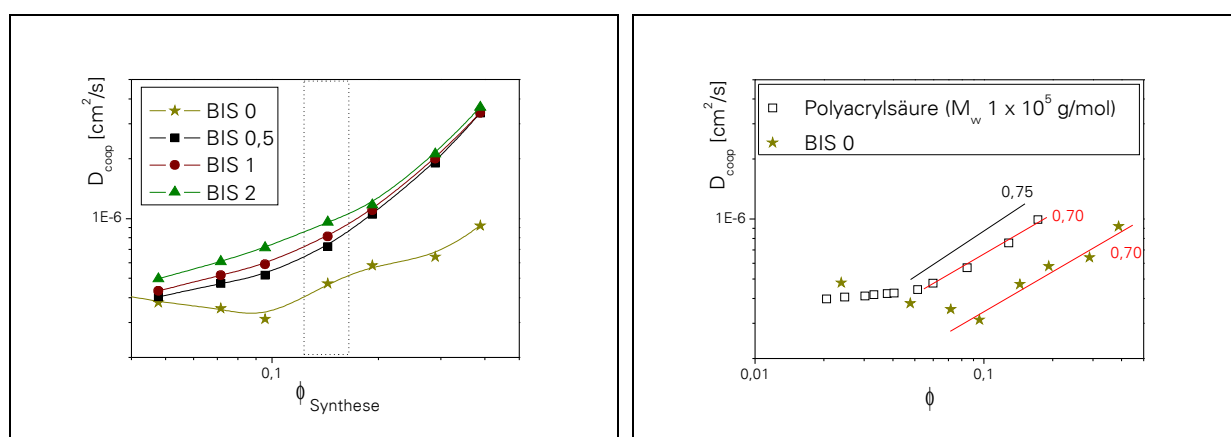


Abb. 3.1.9 Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, links: Netzwerke, rechts: Polyacrylsäure

In den untersuchten Netzwerken ist der Exponent unterhalb von 0,15 deutlich kleiner als der theoretische (0,75) und der für unvernetzte Polyacrylsäure beobachtete Wert (0,70). Die Vernetzung hat demnach einen Einfluss auf die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. Das Einbringen von Vernetzungspunkten kann zu einer Verringerung der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels führen. Die damit verbundene Reduzierung des Exponenten würde diese Vermutung bestätigen. Außerdem werden die Kettensegmente durch die Vernetzung steifer, was im Vergleich zu unvernetzter Polyacrylsäure zu einer weiteren Reduzierung des Exponenten führt.

Ab einer Polymerfraktion von 0,15 liegen die Exponenten deutlich über 1, was den Übergang in eine andere Konzentrationsabhängigkeit der D_{coop} vermuten lässt. Es wurden bereits Exponenten größer 1 in hochkonzentrierten Polymethylmethacrylat-Lösungen beobachtet.¹⁰⁵ Eine Erklärung wurde durch Effekte der lokalen Struktur formuliert. Dabei betrachtet man das Netzwerk als Verknüpfung stäbchenförmiger Segmente, die zwischen ihren Verknüpfungsstellen flexibel

sind. Damit wird die Bewegung der Segmente durch die Anzahl an Monomereinheiten (g_3) zwischen den Kontaktstellen bestimmt (Abb. 3.1.10, a). Die Länge zwischen zwei Vernetzungspunkten nimmt mit steigender Polymerkonzentration ab, wodurch die Bewegung schneller wird. Mathematisch kann dieser Zusammenhang über die Anzahl der Polymerketten sowie die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumen ausgedrückt werden. (Gl. 3.1.4) Demnach müsste die Konzentrationsabhängigkeit der D_{coop} durch einen Exponenten von 2 charakterisiert werden.

$$\xi_h \sim g_3 = \frac{n_{\text{Kette}}}{n_{\text{Vernetzungsstellen}}} \sim \frac{\phi}{\phi^3} = \phi^{-2} \sim D_{\text{coop}}^{-1} \quad \text{Gl. 3.1.4}$$

Untersuchungen von Polystyrol im Bereich halbverdünnter bis stark konzentrierter Lösungen haben gezeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Korrelationslänge $\xi \sim \phi^n$ verschiedene Bereiche durchläuft.¹⁰⁶ Mit steigender Polymerkonzentration werden die Netzwerk-Blobs kleiner und es erfolgt ein zunehmender Einfluss steifer Segmente. Der Übergang erfolgt von halbverdünnt ($n = -0,75$) über marginal ($n = -0,5$), θ -Bereich ($n = -1$) zu flexiblen Stäbchen ($n = -2$). Bei sehr hohen Konzentrationen entspricht ξ der Bindungslänge und man würde einen Exponenten von 0 beobachten (steife Stäbchen). Die in dieser Arbeit bestimmten Exponenten von 1,61 liegen demnach in einem Bereich zwischen θ -Verhalten und höherer Konzentration mit flexiblen Stäbchensegmenten.

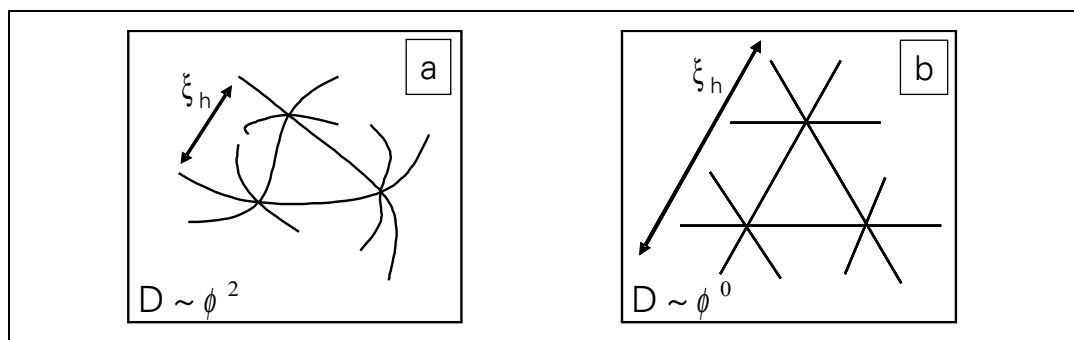


Abb. 3.1.10 Flexibles Segmentmodell (a); kettensteifes Segmentmodell (b)

Betrachtet man ein Netzwerk als Verknüpfung steifer Segmente, würde eine korrelierte Bewegung über die Vernetzungspunkte hinausgehen und die Bewegung wäre dementsprechend langsam (Abb. 3.1.10, b). Die Diffusionskoeffizienten wären kleiner und würden mit der Konzentration deutlich weniger bzw. gar nicht steigen. Das flexible Modell der lokalen Bewegung ist demnach besser geeignet, um die Korrelation von D_{coop} und ϕ im hochkonzentrierten Bereich zu erklären.

Die Verwendung eines flexiblen Segmentmodells wird außerdem durch die bestimmten Streuintensitäten unterstützt. Bei Erhöhung der Polymerkonzentration wurden die dynamischen Beiträge zu $\langle I \rangle_E$ größer, was mit einer fluktuierenden lokalen Bewegung erklärt wurde. Damit kann das flexible Modell bestätigt werden.

Abschließend zu den Untersuchungen der Netzwerke im Synthesezustand ist in Abb. 3.1.11 die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Vernetzerkonzentration aufgeführt. Man erkennt eine leichte Zunahme der D_{coop} mit steigender Vernetzermenge. Für die Reihe 7,5 Gew % erfolgt beim Übergang von 0,25 mol% Vernetzer zu 4 mol% Vernetzer eine Verdoppelung der D_{coop} . Bei den höheren Konzentrationen beträgt die Erhöhung nur das 1,5-fache. Die geringe Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration im Vergleich zur Polymerkonzentrationsabhängigkeit ist auch für andere Netzwerksysteme beschrieben worden.^{19, 31} Untersuchungen von Polyacrylsäure-Netzwerken mit hohen Ionisationsgraden haben außerdem gezeigt, dass D_{coop} unabhängig von der Vernetzerkonzentration bzw. von der Vernetzungsdichte ist.²⁵

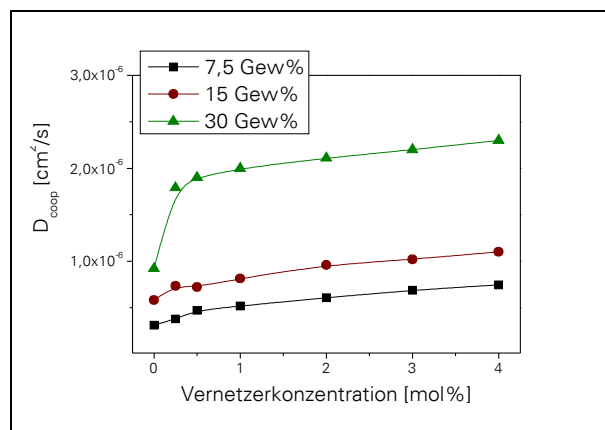


Abb. 3.1.11 Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration

Im Vergleich zu den unvernetzten Lösungen gleicher Konzentration der Reihe BIS 0 erfolgte bei den Netzwerken mit einer Monomerkonzentration von 7,5 und 15 Gew% nur ein geringer Anstieg des Diffusionskoeffizienten. Die Korrelationslängen werden demnach durch die Vernetzung geringfügig verkleinert. Bei 30 Gew% ist ein deutlicher Anstieg der Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Es wurde bereits diskutiert, dass die 30 Gew%ige Lösung der Reihe BIS 0 heterogen ist (Abb. 3.1.3 und Abb. 3.1.4 links). Der Diffusionskoeffizient wird durch die Heterogenität reduziert. Deshalb zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Lösungen und Netzwerk. Wäre keine Heterogenität in der Lösung vorhanden, würde man ebenfalls den Kurvenverlauf der anderen beiden Reihen beobachten.

Zusammenfassend können aus den Untersuchungen hinsichtlich der kooperativen Diffusionskoeffizienten folgende Aussagen über Polyacrylsäure-Netzwerke getroffen werden:

- Es existieren zwei Konzentrationsbereiche, in denen die D_{coop} unterschiedlich von der Polymerkonzentration im Synthesezustand abhängen.
- Unterhalb $\phi = 0,15$ kann man diese Abhängigkeit mit der halbverdünnter Lösungen beschreiben. Kettensteifigkeit durch Ladungen entlang der Kette sowie Lösungsmittelleffekte verringern dabei den theoretischen Wert von 0,75 in der $D_{\text{coop}} - \phi^\alpha$ Korrelation
- Oberhalb $\phi = 0,15$ erfolgt der Übergang in eine andere Konzentrationsabhängigkeit. Die D_{coop} steigen deutlich stärker mit der Konzentration an, was mit dem Zusammenhang $D_{\text{coop}} \sim \phi^{1,61}$ beschrieben werden kann. Ursache ist die lokale Bewegung der Ketten-segmente, die sich mit einem flexiblen Segmentmodell erklären lässt. Die Überlegungen werden auch durch die dynamische Komponente der Streuintensität bestätigt.
- Bei Variation der Vernetzerkonzentration wurde nur eine geringe Änderung der D_{coop} festgestellt. Für die Reihen 7,5 und 15 Gew% bleiben die Korrelationslängen der unvernetzten Lösungen erhalten. Bei 30 Gew% Polymerfraktion wird die Korrelationslänge bei der Vernetzung deutlich reduziert.

3.1.3 Dynamische Lichtstreuung im Quellungsgleichgewicht

Nach den Lichtstremessungen im Synthesezustand wurden die Netzwerke aus den Küvetten (\varnothing 0,86 cm) entfernt und in Wasser gequollen. Anschließend wurden sie in Messküvetten mit einem Durchmesser von 1,84 cm überführt. Dadurch konnten die Gele ohne Zerstörung im Quellungsgleichgewicht vermessen werden. Proben mit sehr hohen Quellungsgraden mussten teilweise geschnitten werden, da ihr Quellvolumen das der Küvetten überstieg. Bei den Messungen wurde darauf geachtet, dass die Schnittkanten die Streuintensität nicht beeinflussen.

Netzwerke mit einem Quellungsgrad größer 1000 konnten im Quellungsgleichgewicht nicht untersucht werden (Proben 15_0,25, 10_0,5, 7,5_0,25, 7,5_0,5, 7,5_1). Es ist zu erwarten, dass bei so starker Verdünnung keine Streuintensität von den Netzketten detektierbar ist.

3.1.3.1 Streuintensitäten und Netzwerkheterogenität

- Diskussion $\langle I \rangle_E$: Die positionsgemittelten Streuintensitäten aller Netzwerke im Quellungsgleichgewicht sind in Abb. 3.1.12 a dargestellt. Die Auftragung erfolgte gegen die Polymer-

fraktion im gequollenen Netzwerk. Diese wurde aus den Quellungsgraden berechnet (Gl. 2.1.6). Zum Vergleich ist der Verlauf der Streuintensitäten im Synthesezustand aufgeführt. Man erkennt, dass $\langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht unabhängig von der Vernetzerkonzentration ist. Alle Werte liegen auf einer Kurve mit einem Maximum bei $\phi_B = 0,03$. Bei diesem Wert haben die Netzwerke den höchsten Heterogenitätsgrad. Im Vergleich zum Synthesezustand (ϕ_{krit}) erfolgte eine Reduzierung der kritischen Konzentration. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Quellung und die damit verbundene Konzentrationsänderung einen Einfluss auf die Netzwerkheterogenität hat.

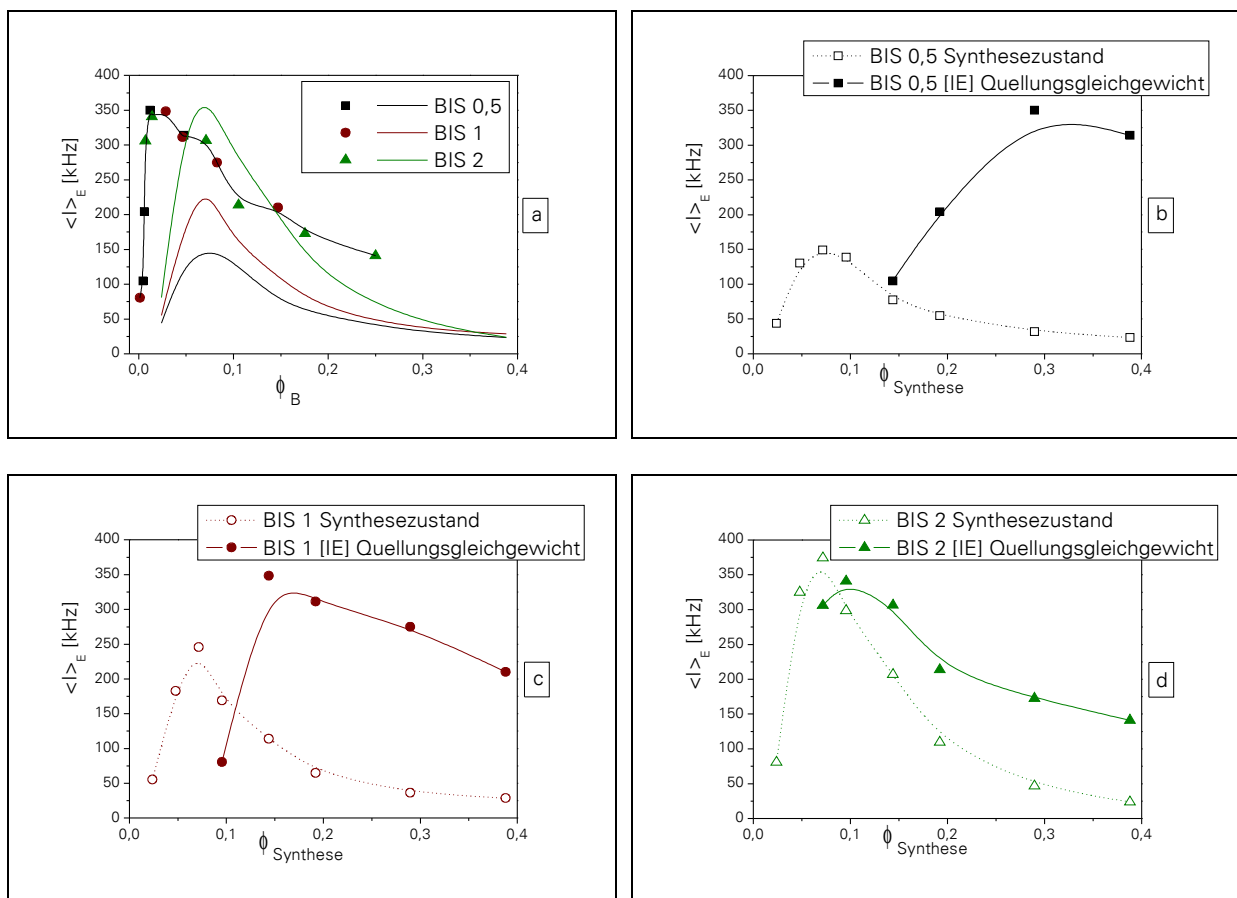


Abb. 3.1.12 a: $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration im Quellungsgleichgewicht (Symbole) und im Synthesezustand (Linien); c - d: $\langle I \rangle_E$ im Synthesezustand und im Quellungsgleichgewicht als Funktion der Polymerfraktion im Synthesezustand: BIS 0,5 (b); BIS 1 (c); BIS 2 (d)

Trägt man $\langle I \rangle_E$ des Synthesezustands und $\langle I \rangle_E$ des Quellungsgleichgewichts gegen die Polymerfraktion bei der Synthese auf (Abb. 3.1.12 c - d), wird dieser Einfluss deutlich. Bei fast allen untersuchten Netzwerken ($\phi > 0,1$) erfolgt durch die Quellung eine Erhöhung der Streuintensität. Die Netzwerke werden heterogener.

Da bei der Quellung die Polymerkonzentration und damit die Anzahl der Streuzentren im Netzwerk reduziert wird, würde man eine Verringerung der Streuintensität erwarten. Der Anstieg der Streuintensität muss deshalb durch die besonderen Eigenschaften der Netzwerk-inhomogenität hervorgerufen werden. Abb. 3.1.13 verdeutlicht dieses Phänomen anhand des frozen-Blob-Modells.¹⁰⁷ Bei der Vernetzungsreaktion durchlaufen die entstehenden Polymerketten den halbverdünnten Konzentrationsbereich. Die Reaktionslösung kann durch ein regelmäßiges Gitter beschrieben werden. Nach dem Erreichen des Gelpunkts sind in dem Gitter Vernetzungspunkte statistisch verteilt (Abb. 3.1.13 a). Dabei entstehen Stellen hoher bzw. niedriger Vernetzungsdichte. Im Synthesezustand kann zwischen diesen unterschiedlich stark vernetzten Stellen nicht unterschieden werden, da sie teilweise durch Nachbarketten überdeckt werden. Bei der Quellung werden dann vor allem die schwach vernetzten Stellen verdünnt und die Heterogenität wird „sichtbar“ (Abb. 3.1.13 b). Deshalb steigt die Streuintensität an.

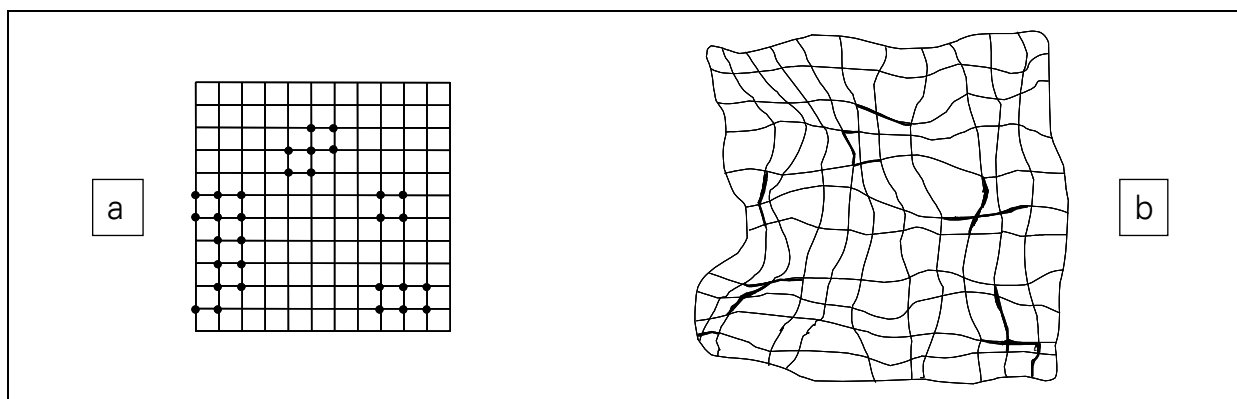


Abb. 3.1.13 Netzwerkmodell für Gele im Synthesezustand (a) und im Quellungsgleichgewicht (b)

Die Zunahme der Heterogenität bei Quellung ist somit eine Charakteristik von Netzwerken. Aus Abb. 3.1.12 wird jedoch auch deutlich, dass die Streuintensität einiger Gele (10_1, 7,5_2) mit der Quellung abnimmt. Diese Netzwerke werden demnach homogener. Beide Proben wurden bei sehr geringen Monomerkonzentrationen hergestellt und weisen bereits im Synthesezustand einen hohen Heterogenitätsgrad auf. Außerdem sind die Quellungsgrade vergleichsweise hoch (145 bzw. 891). In derart schwach vernetzten Gelen werden die Stellen hoher bzw. niedriger Vernetzungsdichte gleichsam stark quellen. Dadurch werden Konzentrationsfluktuationen reduziert und es kommt zu einer Abnahme der Streuintensität. Außerdem wird durch die starke Verringerung der Konzentration der Ionisationsgrad deutlich erhöht und damit die Heterogenität gesenkt.^{9, 97, 101}

Neben der Polymerfraktion hat auch die Vernetzerkonzentration einen Einfluss auf die

Heterogenität im Quellungsgleichgewicht. Netzwerke, die bei einer Monomerkonzentration von 7,5 Gew% hergestellt wurden, wiesen im Synthesezustand den höchsten Heterogenitätsgrad auf. Für das Gel 7,5_2 konnte bereits die Verringerung der Streuintensität durch Quellung gezeigt werden. Netzwerke mit geringerem Vernetzeranteil konnten im Quellungsgleichgewicht wegen der sehr hohen Quellungsgrade nicht untersucht werden. Bei der Charakterisierung der Gele 7,5_3 und 7,5_4 wird ebenfalls eine Reduzierung der Streuintensität beobachtet (Abb. 3.1.14 a). Sie sind jedoch im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben immer noch stark heterogen. Trotz der hohen Vernetzerkonzentration in den Proben 7,5_3 und 7,5_4 weisen diese vergleichsweise große Quellungsgrade auf (71 bzw. 46). Die Verdünnung führt ausschließlich zur Verringerung der Konzentrationsfluktuationen und damit zur Abnahme der Streuintensität.

Bei der Quellung der Netzwerke mit einer Monomerkonzentration von 15 Gew% verändert sich die Streuintensität kaum (Abb. 3.1.14 b). Die Reduzierung der Konzentration gleicht die Zunahme der Heterogenität aus.

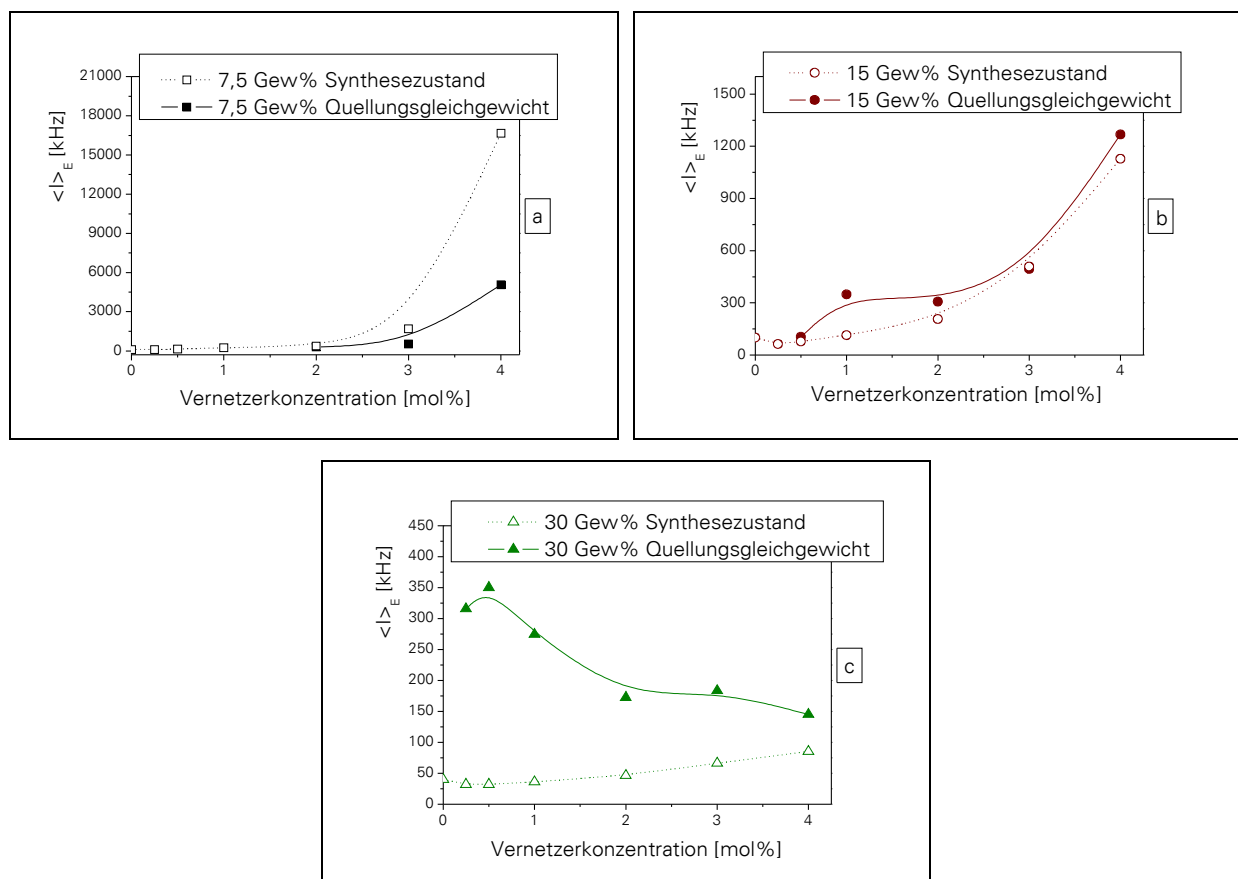


Abb. 3.1.14 $\langle I \rangle_E$ im Synthesezustand und im Quellungsgleichgewicht als Funktion der Vernetzerkonzentration: 7,5 Gew% (a); 15 Gew% (b); 30 Gew% (c)

Hohe Monomerkonzentrationen (30 Gew%) führen zu dichteren Netzwerken, deren Heterogenität im Synthesezustand verdeckt ist. Im Quellungsgleichgewicht wird diese verstärkt, weshalb die Streuintensitäten für alle Vernetzerkonzentrationen zunehmen (Abb. 3.1.14 c). Die Zunahme erfolgt je nach Vernetzerkonzentration in unterschiedlichem Maße. Für geringe BIS Mengen nimmt $\langle I \rangle_E$ am stärksten zu. Bei hohen BIS Konzentrationen ist die Zunahme geringer. Kleine Vernetzerkonzentrationen führen zu einem unregelmäßigen Einbau der Vernetzungspunkte im Netzwerkgerüst. Der Unterschied zwischen stark und schwach vernetzten Stellen ist größer, als bei der Verwendung hoher Vernetzerkonzentrationen. Die stärkere Aufweitung der schwächer vernetzten Stellen bei der Quellung verstärkt die Heterogenität. Da nur geringe Mengen Quellungsmittel aufgenommen werden (sehr geringe Quellungsgrade), erfolgt keine ausreichende Verdünnung zur Abnahme der Konzentrationsfluktuationen.

Abb. 3.1.15 fasst den Einfluss von Polymer- und Vernetzerkonzentration auf die Netzwerkheterogenität zusammen. Aufgetragen ist das Verhältnis der Streuintensität im Quellungsgleichgewicht zur Streuintensität im Synthesezustand $\Delta \langle I \rangle_E$. Der linke Graph zeigt $\Delta \langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung $\Delta \phi$ (Verhältnis von ϕ im Quellungsgleichgewicht zu ϕ im Synthesezustand). Man erkennt, dass in allen drei Reihen $\Delta \langle I \rangle_E$ für Gele mit geringem $\Delta \phi$ am größten ist. Demnach nimmt bei hohen Polymerkonzentrationen die Streuintensität bei der Quellung am stärksten zu.

Würde man allein die Höhe der Streuintensität mit der Heterogenität korrelieren, könnte man vermuten, dass bei diesen Netzwerken die Heterogenität am meisten ansteigt. Aus der Höhe der Streuintensität im Synthesezustand könnte demnach keine Aussage über die Inhomogenität getroffen werden. Durch Konzentrationseffekte werden Unterschiede in der Netzwerkdichte überdeckt und die Netzwerke erscheinen homogen. Erst im Quellungsgleichgewicht wird die tatsächliche Netzwerkstruktur ausgeprägt. Besonders bei geringen Vernetzerkonzentrationen erfolgt ein deutlich unregelmäßiger Einbau der Vernetzungspunkte im Netzwerk. Die dabei gebildeten Bereiche unterschiedlicher Vernetzungsdichte bestimmen im Quellungsgleichgewicht maßgeblich den Heterogenitätsgrad. Deshalb ist die Zunahme der Streuintensität bei diesen Gelen (z. B. 30_0,5 und 40_0,5) maximal.

Im linken Graph der Abb. 3.1.15 wird der Einfluss der Polymerkonzentration ebenfalls deutlich. Innerhalb der Reihe 30 Gew% nimmt $\langle I \rangle_E$ mit der Quellung stark zu ($\Delta \langle I \rangle_E \gg 1$). Die höchsten Werte für $\Delta \langle I \rangle_E$ treten bei der Verwendung geringer Vernetzerkonzentrationen auf.

Netzwerke mit hohen Polymerkonzentrationen im Synthesezustand und geringen Vernetzeranteilen zeichnen sich demnach durch eine stark heterogen verteilte Vernetzungsdichte aus. Im Synthesezustand wird diese heterogene Struktur jedoch durch die hohe Konzentration an benachbarten Netzwerketten verdeckt. Die Netzketten werden bei der Quellung einerseits gestreckt, andererseits wird durch Aufnahme von Quellungsmittel die Beweglichkeit der Ketten erhöht. Der dynamische Beitrag zur Streuintensität sollte sich demnach im Quellungsgleichgewicht ändern.

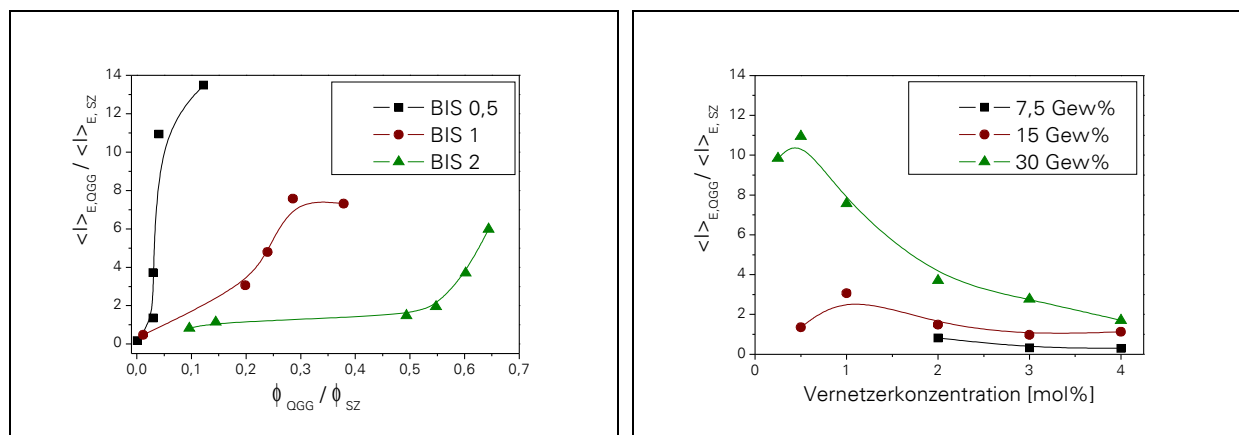


Abb. 3.1.15 Verhältnis der Streuintensität im Quellungsgleichgewicht $\langle I \rangle_{E,OGG}$ zur Streuintensität im Synthesezustand $\langle I \rangle_{E,SZ}$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentrationsänderung (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

- Diskussion I_f : Aus Abb. 3.1.16 erkennt man, dass auch die Abhängigkeit von I_f von der Polymerfraktion mit einer Funktion beschrieben werden kann. Sehr geringen Polymerkonzentrationen ausgenommen, liegen alle Werte, unabhängig von den verwendeten Vernetzermengen, auf einer Kurve. Mit steigender Polymerkonzentration im Netzwerk nimmt I_f zu. Dieses Verhalten ist gegensätzlich zu dem polymerer Lösungen, sowie zu den Beobachtungen im Synthesezustand. Oberhalb der Überlappungskonzentration ist die Streuintensität eine abnehmende Funktion der Polymerkonzentration. Für die Netzwerke im Synthesezustand wurde eine Abnahme von I_f über den gesamten Konzentrationsbereich beobachtet. Untersuchungen von Poly-(N-isopropylacrylamid)¹⁷ und Polyacrylamid-Netzwerken²⁴ im gequollenen Zustand zeigten ebenfalls abnehmende dynamische Komponenten der Streuintensität mit steigender Polymerfraktion für $\phi < 0,12$.

Bei der Quellung erfolgt eine Verdünnung der Polymerketten im Netzwerk. Durch die Heterogenität bilden sich dabei stark und weniger stark verdünnte Bereiche aus. Diese Bereiche haben aufgrund der Konzentrationsunterschiede unterschiedliche Ionisationsgrade. Es konnte

bereits gezeigt werden, dass der Ionisationsgrad einen Einfluss auf die Streuintensität hat. Mit abnehmendem Ionisationsgrad steigt die Streuintensität.¹⁰¹ Möglicherweise wirkt sich dieses Verhalten auf die lokale Netzwerkdynamik aus. Da der Ionisationsgrad mit steigender Konzentration sinkt könnte dies eine Erklärung für die steigenden I_f -Werte sein. Damit würden die dynamischen Fluktuationen innerhalb von Polyacrylsäure-Netzwerken vom dem Polyelektrolytcharakter bestimmt werden. Das Verhalten halbverdünnter Polymerlösungen kann nicht zur Beschreibung herangezogen werden.

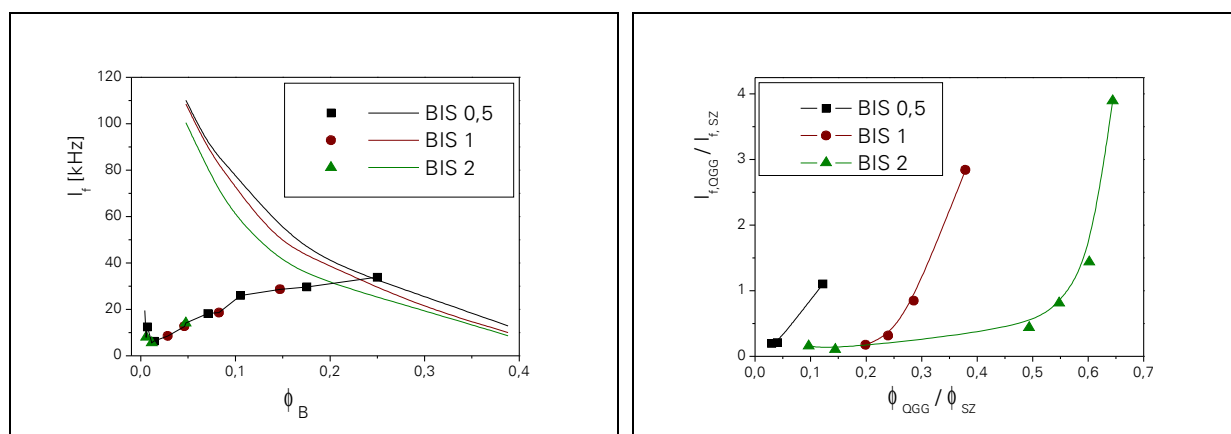


Abb. 3.1.16 I_f im Synthesezustand (Linien) und im Quellungsgleichgewicht (Symbole) in Abhängigkeit von der Polymerfraktion (links), Verhältnis von I_f im Quellungsgleichgewicht zu I_f im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Polymerkonzentrationsänderung (rechts)

Eine andere, eher spekulative Erklärung für die ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit von I_f lässt sich ohne Berücksichtigung des Polyelektrolytverhaltens herleiten: Möglicherweise bestimmt nicht die Gesamtpolymerkonzentration des Netzwerks die dynamischen Konzentrationsfluktuationen, sondern die lokalen Konzentrationsunterschiede innerhalb der Netzwerk-Blobs. Durch die Aufnahme von Quellmittel kann innerhalb der Blobs die Überlappungskonzentration unterschritten werden. Damit kann die Zunahme von I_f mit steigender Konzentration mit dem Verhalten polymerer Lösungen unterhalb von c^* erklärt werden.

Die Änderung von I_f beim Übergang in den gequollenen Zustand zeigt weiterhin (Abb. 3.1.16 rechts), dass I_f für Netzwerke mit hohen Ausgangskonzentrationen bei der Quellung zunimmt. Geringe Konzentrationen führen zu einer deutlichen Reduzierung der dynamischen Komponente. Bedenkt man eine Vergrößerung der Maschenweite durch die Expansion des Netzwerkes, ist dieses Verhalten zu erwarten. Der reziproke Zusammenhang von Streuintensität und osmotischer Kompressibilität ($R(\theta) \sim (\partial \Pi / \partial \phi)^{-1}$), sowie Korrelationslänge und osmotischen Druck ($\xi \sim \Pi^{-3}$), bedingt eine Zunahme der Streuintensität bei Erhöhung der

Korrelationslänge. (Gl. 3.1.2 und Gl. 3.1.3) Eine Verringerung von I_f , wie für die meisten der untersuchten Netzwerke beobachtet, kann demnach nicht über die einfache Annahme der Vergrößerung der Maschenweite erklärt werden. Vielmehr erfolgt eine Änderung der Dimension korrelierter Bewegungen, so dass die Maschenweite im Synthesezustand nicht im direkten Verhältnis zur Korrelationslänge im Quellungsgleichgewicht steht. Eine detaillierte Diskussion ist im Kapitel 3.1.3.2 bzw. 3.1.4 zu finden.

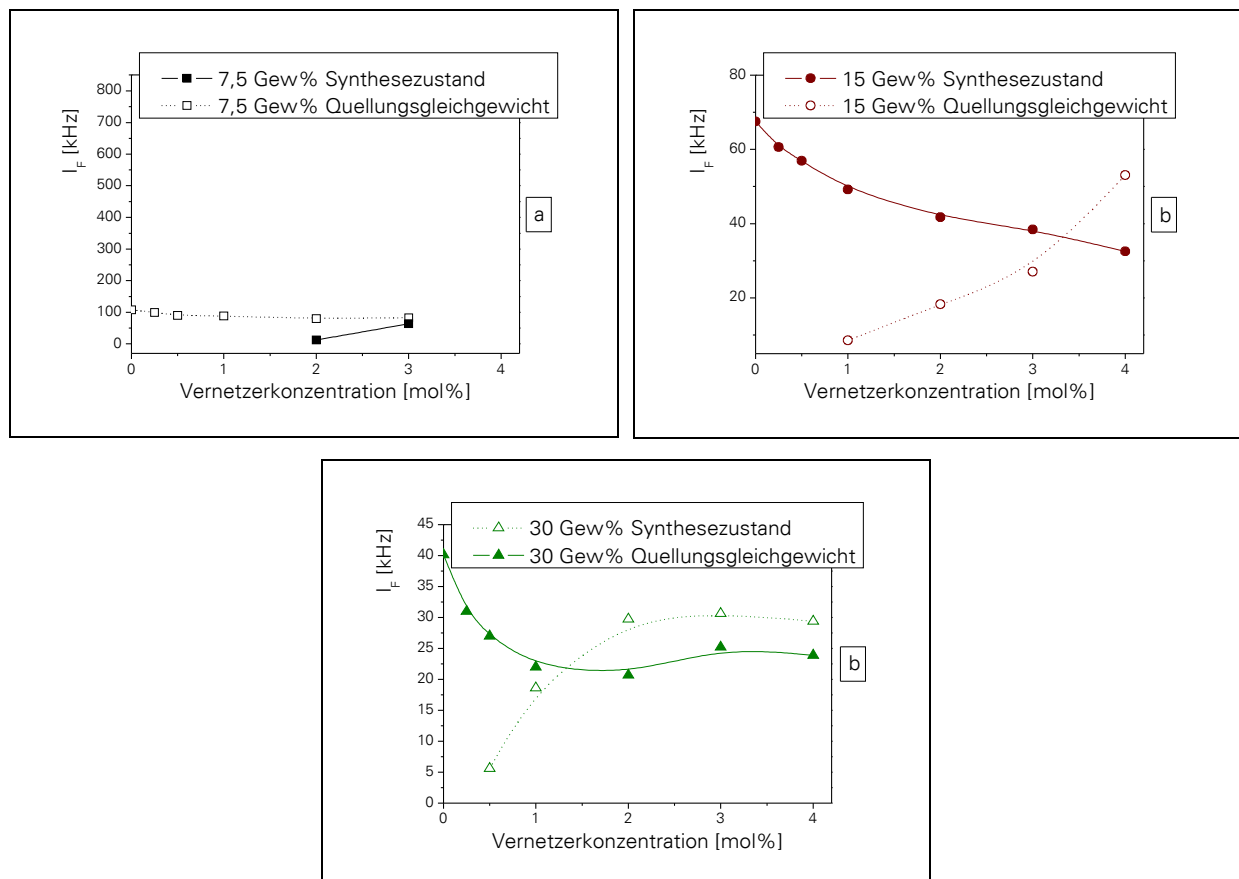


Abb. 3.1.17 I_f im Synthesezustand und im Quellungsgleichgewicht als Funktion der Vernetzerkonzentration: 7,5 Gew% (a); 15 Gew% (b); 30 Gew% (c)

Den Einfluss der Vernetzerkonzentration zeigt Abb. 3.1.17. Je nach BIS Menge steigt oder sinkt der dynamische Beitrag zur Streuintensität. Der Übergang ist für jede gewählte Monomerkonzentration unterschiedlich. Bei 7,5 Gew% konnte im Synthesezustand für die höchste Vernetzerkonzentration kein dynamischer Beitrag bestimmt werden. Dieses Gel (7,5_4) hatte die höchste Netzwerkheterogenität. Alle dynamische Beiträge waren durch den hohen statischen Anteil überlagert bzw. maskiert. Beim Übergang in den gequollenen Zustand sank $\langle I \rangle_E$. Dynamische Fluktuationen konnten dennoch nicht bestimmt werden, da die statische Komponente stark dominiert. Bei einer Monomerkonzentration von 15 Gew% erfolgt nur bei

der höchsten BIS Menge einer Zunahme der dynamischen Komponente. Unterhalb von 4 mol% BIS nimmt I_f bei der Quellung ab.

Der Übergang zwischen Zunahme und Abnahme von I_f liegt bei den Netzwerken der Reihe 30 Gew% bei geringeren BIS Konzentrationen (1 mol%). Oberhalb von 1 mol% ist die Zunahme konstant. Die Vernetzermenge hat bei hohen Polymerfraktionen keinen Einfluss mehr auf die Höhe der dynamischen Beiträge.

- Diskussion $I_f / \langle I \rangle_E$: Bei der Diskussion der Streuintensitäten der Gele im Synthesezustand wurde deutlich, dass die dynamische Komponente I_f allein keine Aussagen über die Netzwerkdynamik liefern kann. Deutlich aussagekräftiger ist das Verhältnis von I_f zur Gesamtstreuintensität $\langle I \rangle_E$. In Abb. 3.1.18 ist dieses gegen die Polymerfraktion aufgetragen. Die Werte zeigen unabhängig von der verwendeten Vernetzermenge eine einheitliche Abhängigkeit von ϕ_B .

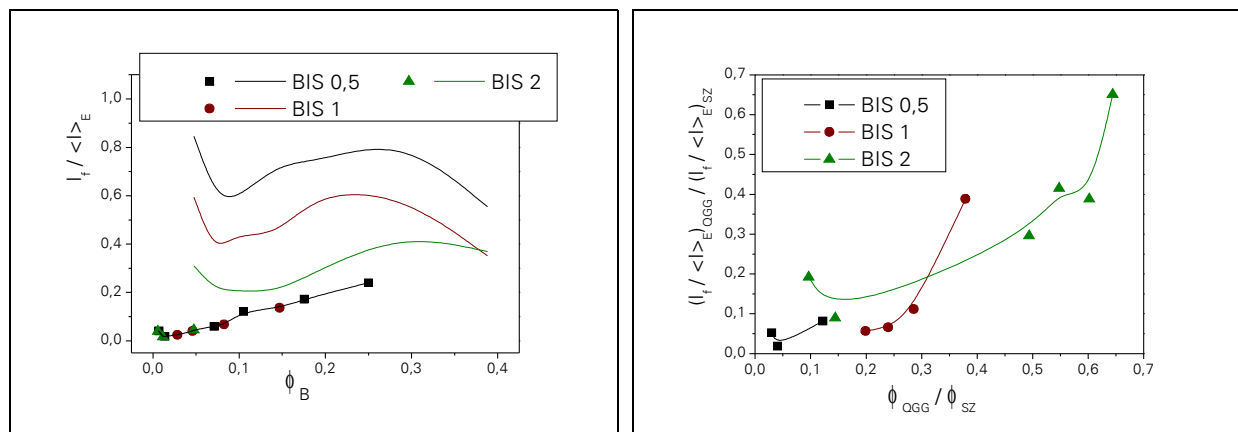


Abb. 3.1.18 $I_f / \langle I \rangle_E$ im Synthesezustand (Linien) und im Quellungsgleichgewicht (Symbole) in Abhängigkeit von der Polymerfraktion (links), Verhältnis von $I_f / \langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht (QGG) zu $I_f / \langle I \rangle_E$ im Synthesezustand (SZ) in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung (rechts)

Aus der Auftragung rechts erkennt man, dass die Beiträge von I_f zu $\langle I \rangle_E$ für alle Netzwerke abnehmen. Alle Werte für das Verhältnis von $I_f / \langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht zu $I_f / \langle I \rangle_E$ im Synthesezustand sind kleiner 1. Die stärkste Abnahme erfolgt bei der Reihe BIS 0,5. Innerhalb einer Reihe ist bei den Netzwerken der höchsten Ausgangskonzentrationen die geringste Abnahme zu beobachten. Diese Netzwerke zeigten bei der Quellung die stärkste Erhöhung von $\langle I \rangle_E$ und I_f . Deshalb sinkt das Verhältnis beider Größen weniger als bei den anderen Netzwerken. Man kann demnach aus der Zunahme von $\langle I \rangle_E$ nicht allgemein auf eine Heterogenitätszunahme schließen. Vielmehr ändert sich die Heterogenität der Netzwerke hoher Ausgangskonzentrationen nur geringfügig bei der Quellung. Eine deutlichere Steigung erfolgt bei den Netzwerken niedrigerer Ausgangskonzentrationen.

Nur bei den Netzwerken 7,5_3 und 15_4 erhöht sich das Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$. (Abb. 3.1.19 a) Bei diesen Netzwerken kann man von einer Heterogenitätsabnahme sprechen. Ansonsten wird vor allem bei niedrigen Vernetzerkonzentrationen der dynamische Beitrag deutlich verringert. Dies gilt für alle gewählten Monomerkonzentrationen.

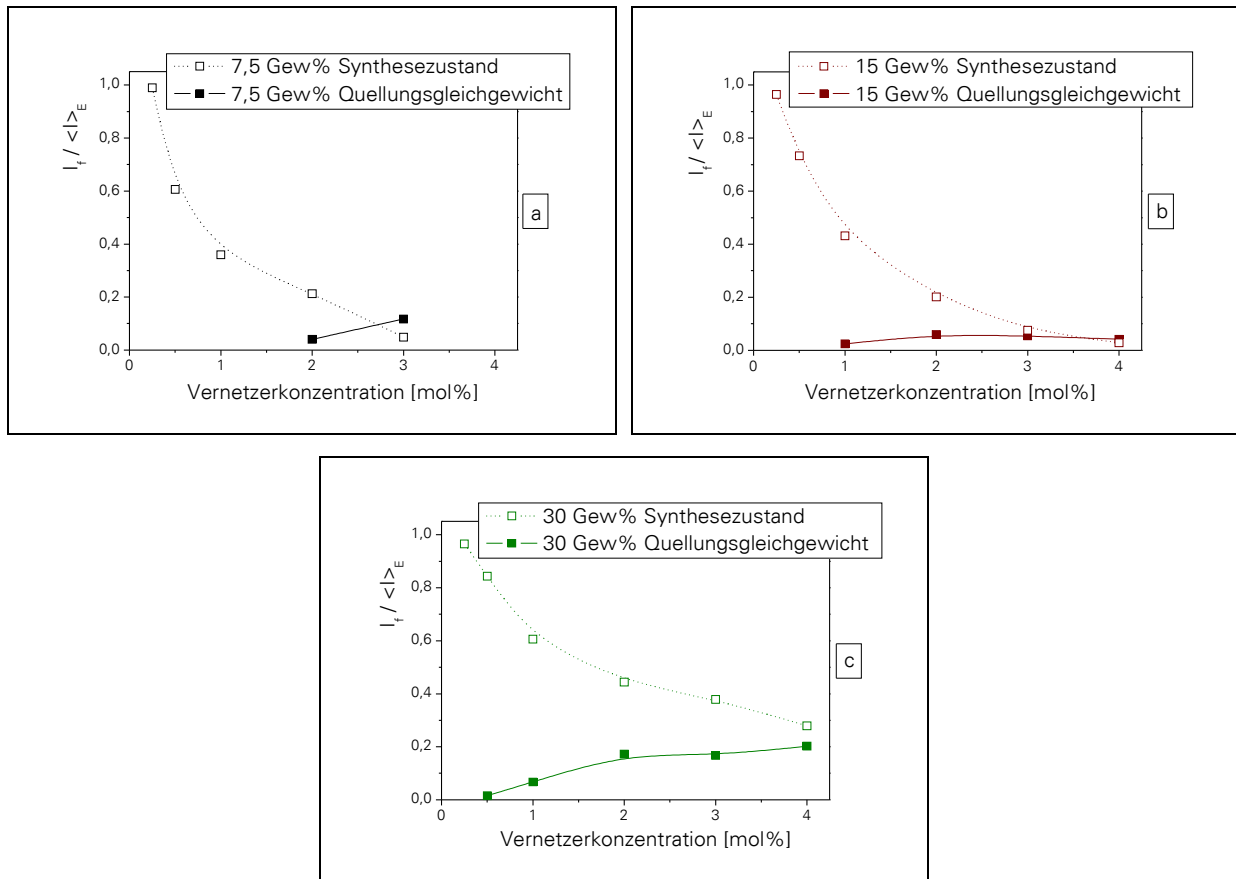


Abb. 3.1.19 $I_f / \langle I \rangle_E$ im Synthesezustand und im Quellungsgleichgewicht als Funktion der Vernetzerkonzentration: 7,5 Gew% (a); 15 Gew% (b); 30 Gew% (c)

Der Vergleich von $I_f / \langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht und $I_f / \langle I \rangle_E$ im Synthesezustand macht deutlich, dass bei der Aufnahme von Quellschlüsseln die dynamischen Beiträge zur Gesamtstreuung stark reduziert werden. Ausnahme sind die Netzwerke 7,5_3 und 15_4. Diese Proben zeigten beim Übergang in den gequollenen Zustand entweder keine Änderung bzw. eine Abnahme von $\langle I \rangle_E$. Das wurde auch für die Proben 7,5_2 und 10_1 beobachtet. Von der Probe 10_1 konnte im gequollenen Zustand durch den hohen Quellungsgrad keine dynamische Komponente bestimmt werden. Für 7,5_2 wird keine Zunahme der dynamischen Beiträge beobachtet. Trotzdem kann vermutet werden, dass für Netzwerke, die im Quellungsgleichgewicht homogenere Netzwerkstrukturen aufweisen als im Synthesezustand,

eine Erhöhung der dynamischen Beiträge zur Gesamtstreuintensität erfolgt.

Alle anderen Netzwerke zeichnen sich durch eine Verstärkung der Netzwerkheterogenität im gequollenen Zustand aus. Das ist mit einer Reduzierung der dynamische Beiträge verbunden.

Aus den Betrachtungen der Streuintensitäten im gequollenen Zustand und dem Vergleich mit den Ergebnissen des Synthesezustands können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Im Quellungsgleichgewicht wird der Heterogenitätsgrad durch die Polymerkonzentration im Netzwerk bestimmt. Bei einer Konzentration von $\phi_B \sim 0,03$ ist die Heterogenität am größten. Demnach haben Gele mit einem Quellungsgrad von 33 im vollständig gequollenen Zustand die höchste Netzwerkheterogenität.
- Alle Netzwerke sind im Quellungsgleichgewicht heterogener als im Synthesezustand. Das ist eine besondere Charakteristik der Netzwerkinhomogenität (frozen-Blob-Modell).
- Die größte Zunahme der Heterogenität wird bei Quellung von Gelen niedriger Monomerkonzentration und geringer Vernetzerkonzentration beobachtet. Im Synthesezustand ist die unregelmäßige Netzwerkstruktur durch die hohe Konzentration überlagert und deshalb verdeckt.
- Die dynamische Komponente ist im Quellungsgleichgewicht meist kleiner als im Synthesezustand. Durch die höhere Streuintensität ist der dynamische Beitrag im Netzwerk jedoch deutlich geringer.
- Eine Erhöhung der dynamischen Beiträge erfolgt ausschließlich in Netzwerken, die im Quellungsgleichgewicht eine geringere positionsgemittelte Streuintensität aufweisen als im Synthesezustand.
- Aussagen über Netzwerkstruktur und Heterogenität aus Untersuchungen der Netzwerke im Synthesezustand sind verfälscht. Die tatsächliche Netzwerkinhomogenität kann nur im gequollenen Zustand bestimmt werden.

Aus den Streuintensitäten des Synthesezustands wurde abgeleitet, dass man homogene Netzwerke bei der Verwendung hoher Monomerkonzentrationen und geringer Vernetzerkonzentrationen erhält. Diese Netzwerke sind nur scheinbar homogen. Ein besseres Kriterium für die Synthese homogener Netzwerke ist die Netzwerkdichte. Hohe Vernetzungsdichten führen zu kleinen Quellungsgraden und damit zu vergleichsweise hohen Polymerfraktionen im gequollenen Netzwerk. Im untersuchten System weisen Gele mit Quellungsgraden kleiner 10 die geringsten Streuintensitäten auf. Eine Ausnahme sind die Gele 15_3 und 15_4. Hohe Vernetzerkonzentrationen in Verbindung mit relativ geringen Monomerkonzentrationen

resultieren ebenfalls in stark heterogenen Netzwerken.

Gele mit sehr hohen Quellungsgraden streuen ebenfalls nur schwach im Quellungs-gleichgewicht. Diese Netzwerke nehmen sehr viel Wasser auf. Die starke Verdünnung der Polymerketten führt zur Reduzierung der Konzentration. Man kann nicht ausschließen, dass diese Netzwerke ebenfalls stark heterogen sind. Mit der Lichtstreuung kann man die Heterogenität jedoch nicht detektieren.

3.1.3.2 Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung

Beim Übergang in das Quellungs-gleichgewicht erfolgt mit Ausnahme der Gele 7,5_2, 7,5_3 und 10_2 eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten. Der Verlauf der Abhängigkeit von der Polymerkonzentration unterscheidet sich stark vom dem im Synthesezustand. (Abb. 3.1.20)

Für $\phi < 0,1$ ($Q > 10$) nehmen die D_{coop} mit steigender Konzentration ab. Das ist im Vergleich zu neutralen Netzwerken ein gegensätzliches Verhalten. Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Gele zeigen im Quellungs-gleichgewicht steigende D_{coop} über den gesamten Konzentrationsbereich.¹⁷ Auch für Polyacrylamid-Gele ist dieser Zusammenhang beschrieben.²⁴

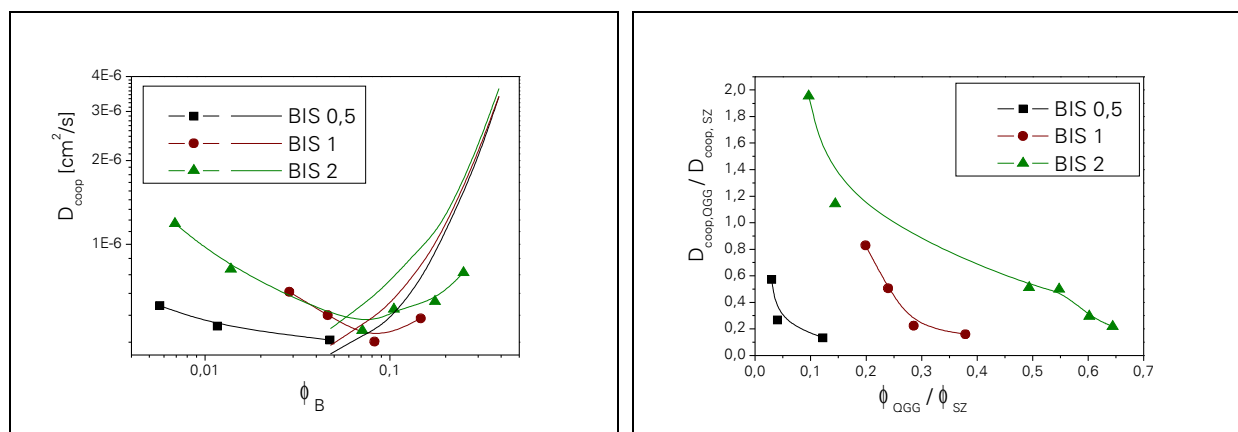


Abb. 3.1.20 D_{coop} im Quellungs-gleichgewicht (Symbole) und im Synthesezustand (Linien) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links); Verhältnis von D_{coop} im Quellungs-gleichgewicht zu D_{coop} im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung (rechts)

Diffusionskoeffizienten von Polyelektrolytnetzwerken mit konstantem Verhältnis von Vernetzer zu Polymerfraktion können im Quellungs-gleichgewicht als Funktion von Q ausgedrückt werden.⁹ (Gl. 3.1.5) Untersuchungen dieser Korrelation mittels dynamischer Lichtstreuung an Polyacrylsäure-Netzwerken haben gezeigt, dass der Anstieg der D_{coop} mit Q bei hohen Ionisationsgraden ca. 1 ist. Für geringe Ionisationsgrade ($\alpha = 0,1$) wurde ein geringerer Anstieg beobachtet. Der Wert unterschied sich jedoch deutlich von 0,3.

$$D_{\text{coop}} \sim \alpha^{-1} Q^{\frac{1}{3}} \sim \phi^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 3.1.5}$$

Die Ionisationsgrade der in dieser Arbeit untersuchten Netzwerke sind sehr gering (deutlich kleiner als 0,1). Eine Korrelation von D_{coop} mit der Konzentration sollte deshalb durch Gl. 3.1.5 gekennzeichnet sein.

Für die Reihen BIS 1 und BIS 2 erhält man einen Exponenten von 0,37. Dieser Wert entspricht sehr gut dem theoretischen Zusammenhang. In der Reihe BIS 1 liegt der Exponent mit 0,13 unter dem theoretischen Wert.

Unterhalb von $\phi = 0,1$ sind die Netzwerke bereits so stark verdünnt, dass keine kooperative Bewegung der Blobs gemessen wird. Vielmehr wird die lokale Bewegung einzelner Netzketten detektiert. Diese können sich in stark verdünnten Gelen ungestörter und damit schneller bewegen. Deshalb beobachtet man für Netzwerke mit hohen Quellungsgraden höhere D_{coop} .

Oberhalb der kritischen Konzentration ist die Bewegung kooperativ und mit steigender Konzentration nehmen die D_{coop} durch die abnehmende Maschenweite zu. Für die Reihe BIS 2 kann ein Zusammenhang der Form $D_{\text{coop}} \sim \phi^{0,52}$ festgestellt werden. Das Potenzverhalten ist vergleichbar mit dem im Synthesezustand für $\phi < 0,15$ und entspricht demnach dem Verhalten halbverdünnter Polymerlösungen. Die Abweichung vom theoretischen Wert 0,75 wurde bereits in Kap. 3.1.2.2 erläutert.

Im Synthesezustand wurde für $\phi = 0,15$ ein Übergang zwischen zwei Konzentrationsbereichen festgestellt. Diese kritische Konzentration findet sich auch im Quellungsgleichgewicht wieder. Allerdings nehmen die D_{coop} im Synthesezustand über den gesamten Konzentrationsbereich zu. Ursache ist die Verringerung der Maschenweite mit steigender Konzentration. Die lokale Bewegung innerhalb eines ausgeschlossenen Volumens wird bei einer Verkleinerung dieses Volumens (Maschenweite) schneller und die D_{coop} nehmen zu.

Der Vergleich der Gele mit der Reihe BIS 0 und der untersuchten Polyacrylsäure lässt den Schluss zu, dass bei $\phi = 0,1$ der Übergang vom verdünnten zu halbverdünnten Zustand erfolgt. Allerdings liegt die Konzentration in einem Netzwerk immer über der Überlappungskonzentration. Beide beobachteten Bereiche zeichnen sich dennoch durch unterschiedliche Wechselwirkungen aus. Die Bewegung, die im „verdünnten“ Bereich detektiert wird, ist nicht kooperativ. Erst im halbverdünnten Lösungszustand bewegen sich die Netzwerketten kooperativ und die Diffusionskoeffizienten steigen, analog zu halbverdünnten

Polymerlösungen, mit der Konzentration an.

Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten im Quellungsgleichgewicht zum Synthesezustand in Abb. 3.1.20 rechts zeigt die Abnahme bzw. Zunahme der D_{coop} in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung. Geringe Änderungen von ϕ stehen für kleine Quellungsgrade. Kleine Quellungsgrade sind charakteristisch für Gele mit hohen Polymerkonzentrationen im Synthesezustand und für hohe Vernetzerkonzentrationen. Für alle 3 Reihen ist die stärkste Reduzierung der D_{coop} bei den Netzwerke der höchsten Synthesekonzentration zu beobachten. Diese haben geringe Quellungsgrade und erfahren bei der Quellung eine leichte Aufweitung der Netzwerkmaschen. Die damit verbundene Größenänderung resultiert in abnehmenden D_{coop} .

Die Abhängigkeit der D_{coop} von der Vernetzerkonzentration ist für jede untersuchte Reihe unterschiedlich (Abb. 3.1.21 links). Bei der Reihe 7,5 Gew% konnten im gequollenen Zustand nur für die Proben 7,5_2 und 7,5_3 Werte bestimmt werden. Diese zeigen einen abnehmenden Trend mit steigender Vernetzerkonzentration. Im Vergleich zum Synthesezustand sind die Werte größer. Die Abnahme der D_{coop} mit steigender Vernetzermenge ist auch für die Reihe 15 Gew% zu beobachten. Die Abhängigkeit ist vergleichsweise schwach. Innerhalb der Reihe 30 Gew% erfolgt eine leichte Zunahme der D_{coop} mit steigender Vernetzerkonzentration. Vergleicht man die D_{coop} des Synthesezustands und des Quellungsgleichgewichts (Abb. 3.1.21 rechts) erkennt man, dass die Abnahme der D_{coop} für hohe Polymerkonzentrationen am stärksten ist. Für Vernetzerkonzentrationen größer 1 mol% ist das Verhältnis von D_{coop} im Quellungsgleichgewicht zu D_{coop} Synthesezustand konstant. Nur für die zwei Netzwerke der Reihe 7,5 Gew% ist ein Anstieg der D_{coop} zu beobachten.

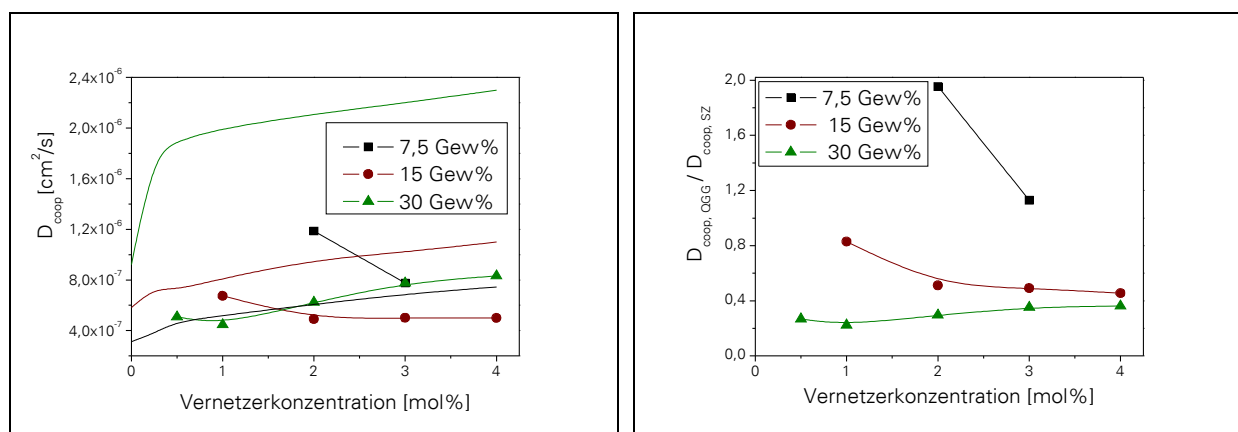


Abb. 3.1.21 D_{coop} im Quellungsgleichgewicht (Symbole) und im Synthesezustand (Linien) in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (links); Verhältnis von D_{coop} im Quellungsgleichgewicht (QGG) zu D_{coop} im Synthesezustand (SZ) in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (rechts)

Folgende Aussagen für die kooperative Bewegung und die damit verbundene Netzwerkstruktur lassen sich zusammenfassen:

- Auch im gequollenen Zustand existieren zwei Konzentrationsbereiche, in denen die D_{coop} unterschiedliche Abhängigkeiten von ϕ zeigen.
- In Netzwerken mit Quellungsgraden größer 10 ($\phi < 0,1$) wird keine korrelierte Bewegung der Netzwerkketten detektiert; D_{coop} sinkt mit steigendem ϕ .
- Die D_{coop} der Netzwerke mit Quellungsgraden kleiner 10 nehmen mit steigender Konzentration zu, die Abhängigkeit entspricht der halbverdünnter Lösungen mit einem Exponenten von 0,52.
- Die D_{coop} von Netzwerken mit geringer Polymerkonzentration im Synthesezustand (7,2_2, 7,5_3 und 10_2) nehmen bei der Quellung zu, man detektiert eine lokale schnelle Bewegung von Netzwerkketten oder Mikrogel ähnlichen Bereichen.
- Alle anderen Netzwerke zeigen abnehmende D_{coop} beim Übergang ins Quellungsgleichgewicht, durch die Verdünnung wird die Maschenweite vergrößert und die Bewegung wird langsamer.

Die Zunahme der D_{coop} für einige Netzwerke beim Übergang vom Synthesezustand zum Quellungsgleichgewicht ist mit einem Netzwerkmodell in Abb. 3.1.22 erklärt. Bei der Verwendung geringer Monomerkonzentrationen und einem hohen Vernetzeranteil bilden sich gleich zu Beginn der Reaktion lokal stark vernetzte Cluster aus. Diese können als Mikrogel ähnelnde Strukturen verstanden werden. Da nur geringe Mengen an Monomer vorhanden sind, werden die Cluster nur schwach miteinander vernetzt und es bildet sich eine Netzwerkstruktur, wie in Abb. 3.1.22 links, aus.

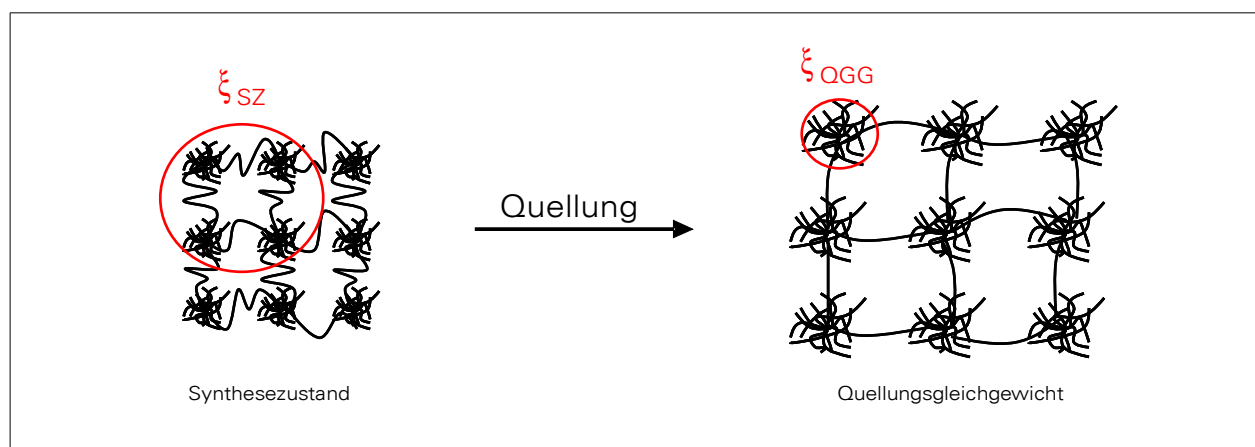


Abb. 3.1.22 Vergleich der Korrelationslängen im Synthesezustand (ξ_{SZ}) und im Quellungsgleichgewicht (ξ_{QGG}) für Netzwerke mit geringer Polymerfraktion

Die Cluster haben unterschiedliche Größen und sind unregelmäßig im Netzwerk verteilt (Abb. 3.1.22 ist ein stark idealisiertes Bild). Bestimmt man den D_{coop} eines solchen Netzwerks, beschreibt dieser die Bewegung eines Netzwerk Blobs, wie er in der Abbildung mit dem roten Kreis gekennzeichnet ist. Die Bewegung ist kooperativ und schließt benachbarte Cluster mit ein. Quillt ein derartiges Netzwerk bis zum Quellungsgleichgewicht, werden die stark vernetzten Cluster nur wenig quellen. Deutlich stärker werden die gering vernetzten Bereiche aufquellen. Im gequollenen Zustand kann man sich das Netzwerk wie in Abb. 3.1.22 rechts vorstellen. Die Ketten, die die einzelnen Cluster mit einander verbinden werden stark aufgeweitet und es kann viel Quellmittel aufgenommen werden. Dabei geht die kooperative Bewegung mehrerer verbundener Cluster verloren. Detektiert wir nur noch die Bewegung der Cluster (oder Mikrogele) innerhalb einer lokalen Umgebung. Die dazugehörige Korrelationslänge ist im Vergleich zum Synthesezustand geringer und deshalb werden größere D_{coop} gemessen.

Netzwerke, die bei hoher Monomerkonzentration synthetisiert werden, bestehen ebenfalls aus stark und gering vernetzten Bereichen. Diese Bereiche sind durch die hohe Anzahl polymerer Ketten dichter miteinander verknüpft, so dass im Synthesezustand eine homogenere Netzwerkstruktur vorliegt. Die mittlere Netzwerkdicke ist im Vergleich zu Gelen niedriger Polymerfraktion deutlich höher. Bei der Quellung wird die gesamte Netzwerkstruktur aufgeweitet. Die Verdünnung der gering vernetzten Bereiche bewirkt eine Ausprägung der Heterogenität, da die dichter vernetzten Cluster im Quellungsgleichgewicht unregelmäßiger im Netzwerk verteilt sind als im Synthesezustand. Die Quellungsgrade dieser Netzwerke sind gering, so dass die Quellung nur eine Vergrößerung der Maschenweite ($\xi_{\text{SZ}} < \xi_{\text{QGG}}$) bewirkt und die kooperative Bewegung erhalten bleibt. Größere Blobs bewegen sich langsamer und man detektiert im Quellungsgleichgewicht kleiner D_{coop} .

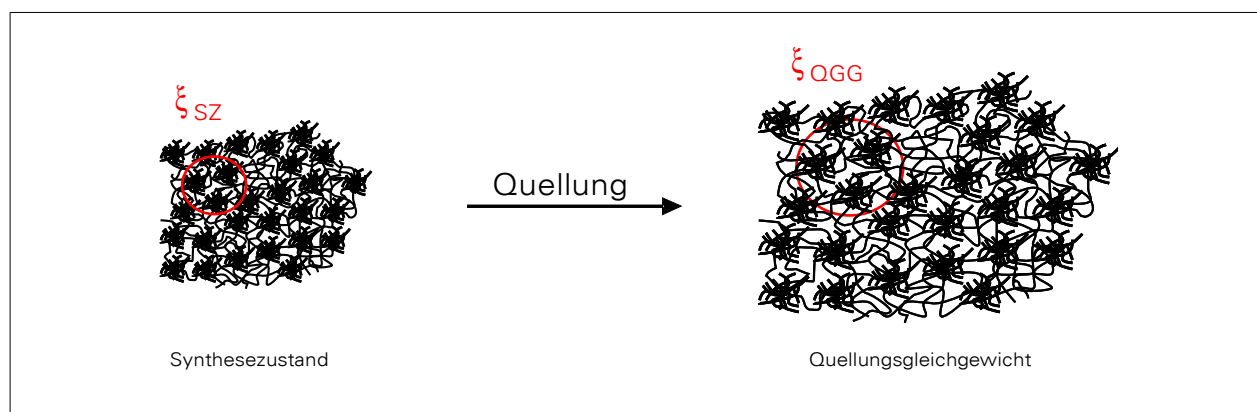


Abb. 3.1.23 Vergleich der Korrelationslängen im Synthesezustand (ξ_{SZ}) und im Quellungsgleichgewicht (ξ_{QGG}) für Netzwerke mit hoher Polymerfraktion

Auch bei Gelen geringer Polymerfraktion vergrößert sich die Maschenweite der Netzwerke während der Quellung. Die Aufweitung ist dabei so stark, dass die Gesamtstruktur des Netzwerks ein anderes Bild ergibt. Durch die hohen Quellungsgrade erfolgt ein Übergang von kooperativer zu nicht kooperativer Bewegung und man detektiert lokale Cluster und nicht die Netzwerk Blobs. Dieser Übergang kann mit dynamischer Lichtstreuung verfolgt werden.

3.1.4 Charakterisierung des Quellprozesses mit dynamischer Lichtstreuung

Für einige Netzwerkproben wurden im Quellungsgleichgewicht höhere D_{coop} als im Synthesezustand bestimmt. In Abb. 3.1.22 wurde dafür ein Netzwerkmodellvorschlag formuliert, der den Übergang von kooperativer zu nicht kooperativer Bewegung beinhaltet. Zur Unterstützung dieses Modells soll dieser Übergang mit DLS verfolgt werden. Dabei stellt sich die Frage, ob der Übergang bei einer bestimmten Polymerkonzentration (Verdünnung durch Quellung) eintritt.

Möchte man den Übergang von kooperativer zu nicht kooperativer Bewegung verfolgen, muss man den Quellvorgang vor dem Erreichen des Quellungsgleichgewichts anhalten. Da die Netzwerke, in denen so ein Übergang stattfindet, hohe Quellungsgrade aufweisen, kann man eine große Anzahl unterschiedlicher Quellstufen einstellen und untersuchen. Von den in dieser Arbeit hergestellten Netzwerken wurden die Proben 7,5_0,5, 7,5_2, 10_0,5 und 10_2 ausgewählt.

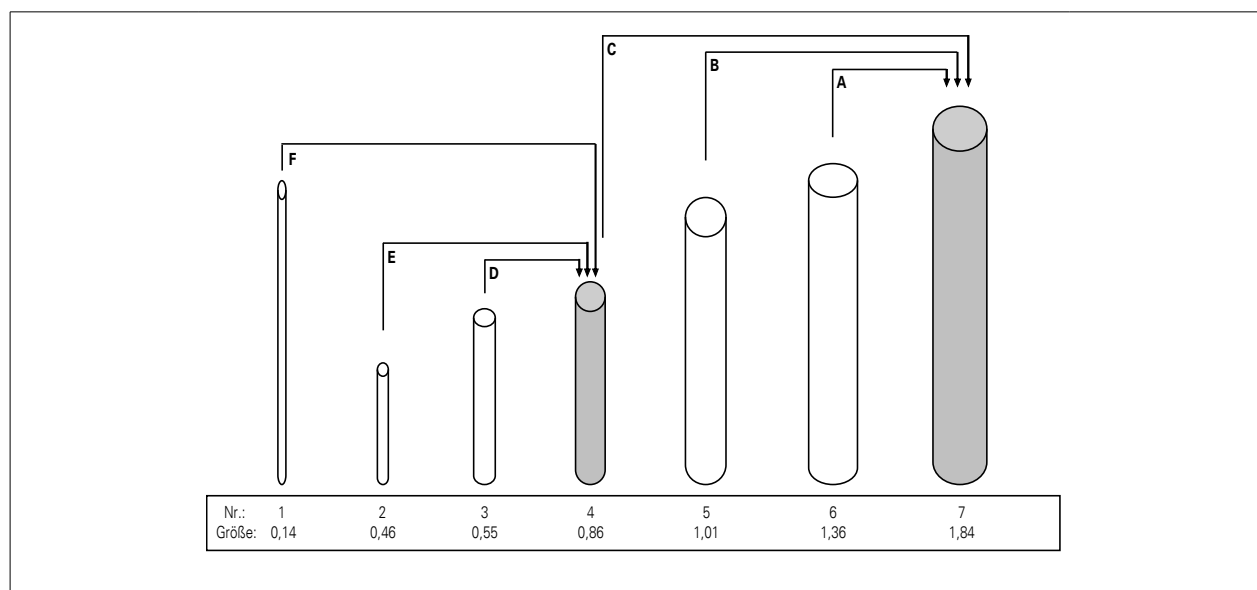


Abb. 3.1.24 Syntheseröhrchen zur Herstellung von Netzwerken unterschiedlicher Dimensionen, Größenangaben in cm; grau gefüllt: Messküvetten

Die Synthese erfolgte in zylinderförmigen Probenröhrchen mit unterschiedlichen Durchmessern. Nach der Synthese wurden die Gele aus diesen entfernt und in die Messküvetten überführt. Es standen zwei Messküvetten zur Verfügung, so dass ein breiter Quellungsgradbereich eingestellt werden konnte. Die Vorgehensweise und die gewählten Probenröhrchen mit den dazugehörigen Größen sind in Abb. 3.1.24 schematisch dargestellt. Grau unterlegt sind die beiden Messküvetten.

Da die Netzwerke isotrop quellen, kann der Quellungsgrad aus der Änderung des Durchmessers (d) zylindrischer Proben berechnet werden. In Tab. 3.1.3 sind die jeweiligen Quellungsgrade der untersuchten Konzentrationsreihen für alle Übergänge (A-F) zusammengefasst. Je nach Probe konnten einige Übergänge wegen zu geringer Gleichgewichtsquellungsgrade nicht eingestellt werden.

Durch diese experimentelle Durchführung konnten die dynamischen Eigenschaften der Netzwerke konzentrationsabhängig detektiert werden. Die Probe 7,5_2 wies im Quellungsgleichgewicht eine niedrigere Streuintensität auf als im Synthesezustand. Es erfolgte eine Reduzierung der Netzwerkheterogenität. Bei der Probe 10_2 ist $\langle I \rangle_E$ im gequollenen Zustand leicht größer als im Synthesezustand, die Heterogenität stieg an. Die D_{coop} beider Proben nahmen bei der Quellung zu. Im Vergleich zu allen anderen untersuchten Netzwerken ist dieses Verhalten gegensätzlich, weshalb die Verfolgung des Quellvorgangs dieser Proben von besonderem Interesse war. Weiterhin wurden die Proben 7,5_0,5 und 10_0,5 ausgewählt, da von diesen Netzwerken wegen der hohen Gleichgewichtsquellungsgrade keine Untersuchungen im gequollenen Zustand durchgeführt werden konnten. Die Charakterisierung des Quellprozesses soll Aussagen über die strukturellen Änderungen bei der Lösungsmittel-aufnahme ermöglichen.

Übergang	d nach der Synthese (entspricht $d_{\text{Röhrchen}}$)	d nach der Quellung (entspricht $d_{\text{Küvette}}$)	resultierender Quellungsgrad	
			7,5 Gew%	10 Gew%
A	1,36	1,84	34,6	25,9
B	1,01	1,84	84,4	63,2
C	0,86	1,84	136,7	102,4
D	0,55	0,86	53,4	40,0
E	0,46	0,86	91,2	68,4
F	0,14	0,86	3240	2420

Tab. 3.1.3 Übersicht der einstellbaren Quellungsgrade, d in cm

Aus Abb. 3.1.25 links erkennt man, dass $\langle I \rangle_E$ für alle vier untersuchten Netzwerke mit steigendem Quellungsgrad (abnehmender Volumenbruch) erst zu- und nach Überschreiten einer kritischen Konzentration ϕ_{krit} wieder abnimmt. Der Wert von ϕ_{krit} (0,03-0,04) entspricht dem kritischen Konzentrationswert, der für $\langle I \rangle_E$ im Gleichgewichtsquellungsgrad beobachtet wurde ($\phi_{\text{krit}} = 0,3$). Demnach wird die Heterogenität hauptsächlich durch die Polymerkonzentration im Netzwerk bestimmt. Bei einem Quellungsgrad von 25-33 ist die Heterogenität am größten, unabhängig davon ob das Gel im Quellungs-gleichgewicht vorliegt oder nicht. Gele mit Gleichgewichtsquellungsgraden größer 33 durchlaufen einen Zustand größter Heterogenität und werden bei weiterer Verdünnung homogener. Bei sehr großen Quellungsgraden führt die Verdünnung zu einer Reduzierung der Streuintensität unterhalb des Wertes des Synthesezustands. Dieses gilt für die Netzwerke 7,5_0,5, 7,5_2 und 10_0,5. Der Gleichgewichtsquellungsgrad der Probe 10_2 ist mit 73 zu gering für eine ausreichende Verdünnung. Deshalb ist $\langle I \rangle_E$ im gequollenen Zustand größer als im Synthesezustand.

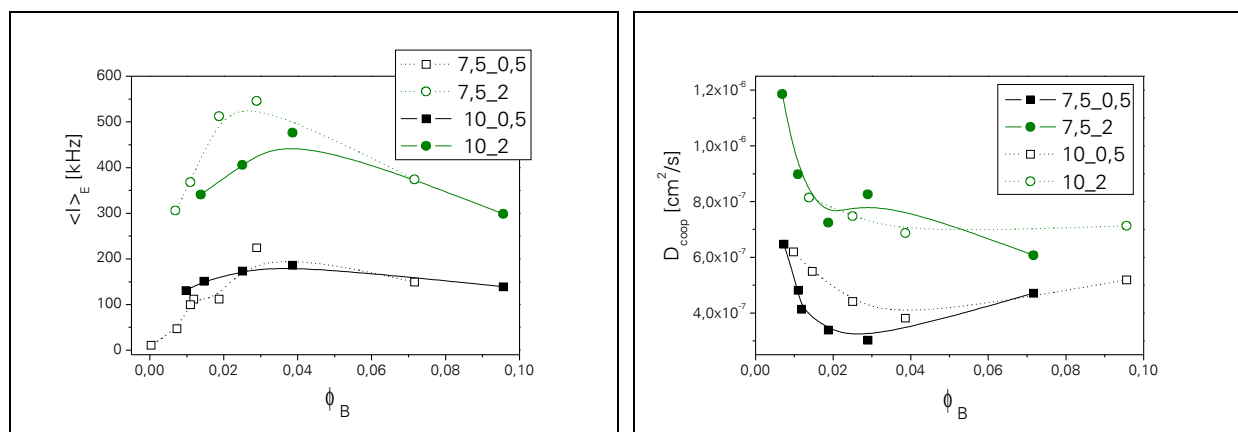


Abb. 3.1.25 $\langle I \rangle_E$ (links) und D_{coop} (rechts) als Funktion der Polymerkonzentration bei Änderung des Quellungsgrades

Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Polymerkonzentration während der Quellung (Abb. 3.1.25 rechts) bestätigt die am Ende von Kap. 3.1.3.2 aufgestellte Vermutung. Auch bei Netzwerken geringer Polymerkonzentration kommt es zu Beginn der Quellung zu einer Vergrößerung der Maschenweite unter Erhalt einer kooperativen Bewegung. Die D_{coop} müssen wegen der langsameren Bewegung abnehmen. Nach dem Überschreiten von ϕ_{krit} erfolgt eine Zunahme der D_{coop} bis zu Werten oberhalb des Synthesezustands. Daraus kann man schließen, dass bei Polymerkonzentrationen kleiner ϕ_{krit} keine kooperative Bewegung der Netzwerk-Blobs detektiert wird. Die Aufweitung des Netzwerkes ist bereits so groß, dass man die lokalen

Konzentrationsfluktuationen von Clustern (oder Mikrogelen) detektiert. Die Größe dieser Cluster bestimmt die Werte der D_{coop} . Deshalb wird für alle Netzwerke mit einem Gleichgewichtsquellungsgrad größer 25 ($\phi < 0,04$) eine Abnahme der D_{coop} mit steigender Polymerkonzentration beobachtet. (Abb. 3.1.20 links)

In Abb. 3.1.26 ist die Änderung der Netzwerkstruktur während des Quellvorgangs schematisch zusammengefasst. Zu Beginn der Quellung wird die Maschenweite des Netzwerkes durch das Eindringen von Quellmittel vergrößert (ξ_1). Die kooperative Bewegung benachbarter Blobs bleibt erhalten und die Diffusionskoeffizienten sind kleiner als im Synthesezustand. Die Heterogenität ist im Vergleich zum Synthesezustand gestiegen, da der Unterschied zwischen gering und stark vernetzten Bereichen deutlich ausgeprägter ist. Beim Überschreiten der kritischen Konzentration ($Q = 25 - 33$) ist das Netzwerk bereits so verdünnt, dass die geringen Konzentrationsfluktuationen einzelner Cluster eine Reduzierung der Streuintensität bewirken. Die kooperative Bewegung benachbarter Blobs ist in eine lokale Bewegung einzelner Cluster übergegangen. Da die Ketten, die die Cluster verbinden, noch nicht vollständig gestreckt sind, ist die Korrelationslänge (ξ_2) im Vergleich zum Gleichgewichtszustand größer. Erst im Quellungs-gleichgewicht ist die minimale Korrelationslänge (ξ_{QGG}), die der Größe der stärker vernetzten Bereiche entspricht, erreicht, und die Diffusionskoeffizienten erlangen maximale Werte.

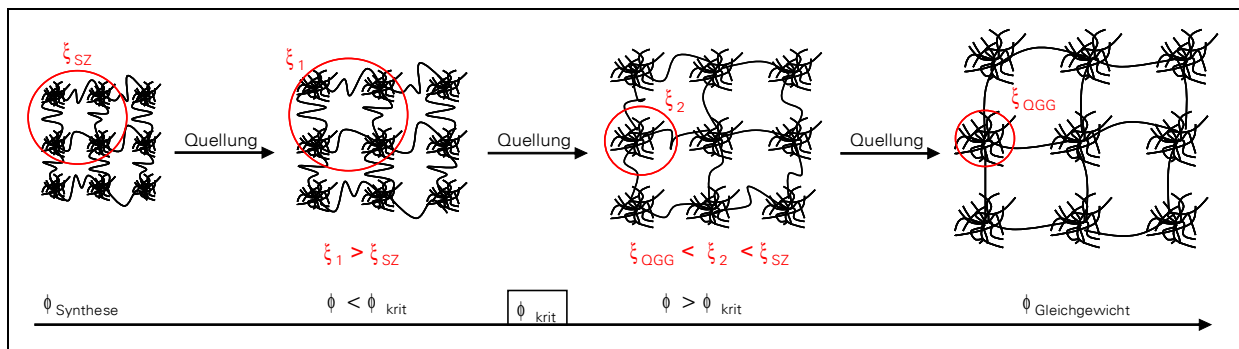


Abb. 3.1.26 Änderung der Korrelationslängen während der Quellung für Netzwerke mit hohen Q

Netzwerke mit hoher Polymerkonzentration im Synthesezustand weisen nur geringe Quellungsgrade auf. Während der Quellung wird ϕ_{krit} nicht unterschritten. Deshalb steigt die Streuintensität und die Diffusionskoeffizienten nehmen ab. Eine schematische Darstellung der Quellung solcher Netzwerke wurde bereits in Abb. 3.1.23 gegeben.

3.1.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Polyacrylsäure-Netzwerke haben gezeigt, dass die Polymerkonzentration und die Vernetzerkonzentration einen signifikanten Einfluss auf die Netzwerkheterogenität und die kooperative Bewegung der Netzketten haben. Das gewählte System bot die Möglichkeit, Polymer- und Vernetzerkonzentration in einem breiten Bereich zu variieren, wodurch Netzwerke mit unterschiedlichen dynamischen Eigenschaften entstanden.

Es konnte vor allem gezeigt werden, dass die im Synthesezustand bestimmte Netzwerkheterogenität nur eine scheinbare Größe ist. Der tatsächliche Heterogenitätsgrad ist erst im Quellungsgleichgewicht sichtbar. Besonders bei hohen Polymerkonzentrationen im Synthesezustand werden Unterschiede zwischen Bereichen geringer und starker Vernetzungsdichte durch Überlagerungen benachbarter Ketten nicht deutlich. Deshalb erscheinen diese Netzwerke im Synthesezustand homogen. Die Bereiche geringer Vernetzungsdichte quellen stärker, wodurch im Quellungsgleichgewicht die Heterogenität ausgeprägt und detektierbar wird.

Netzwerke mit geringen Polymerkonzentrationen weisen im Synthesezustand eine hohe Heterogenität auf, die durch Quellung teilweise reduziert wird.

Die Streuintensitäten der Gele im Quellungsgleichgewicht haben gezeigt, dass bei einem Quellungsgrad von 25 - 33 die maximale Heterogenität vorliegt.

Dieser Wert konnte durch Verfolgung des Quellprozesses bestätigt werden. Untersucht wurden Netzwerke mit Quellungsgraden größer 33. Erreichen diese im Verlauf der Quellung einen Quellungsgrad von 25-33 wird ein Maximum der Streuintensität gemessen. Oberhalb von $Q = 33$ nimmt die Streuintensität ab.

Es wurde geschlussfolgert, dass alle Netzwerke in einem Quellungsgradbereich von 25-33 die höchste Heterogenität aufweisen. Netzwerke mit hoher Vernetzungsdichte erreichen diesen Wert während der Quellung nicht. Die Heterogenität nimmt im Vergleich zum Synthesezustand zu. Bei Netzwerken mit Gleichgewichtsquellungsgraden größer 33 nimmt die Heterogenität erst zu. Oberhalb von $Q = 33$ wird das Netzwerk so stark verdünnt, dass die Streuintensität sinkt und die Gele homogener erscheinen. Die Netzwerke zeichnen sich trotzdem durch eine heterogene Struktur aus. Man kann sich solche Strukturen als vernetzte Mikrogelcluster vorstellen.

Die Konzentrationsfluktuationen innerhalb des Netzwerks werden durch die kooperative

Bewegung benachbarter Blobs bestimmt. Im Synthesezustand kann diese bis zu einer kritischen Konzentration durch die Gesetze halbverdünnter Lösungen beschrieben werden. Die Vernetzung führt dabei zu einer Abnahme der Lösungsmittelqualität und deshalb zur Reduzierung des theoretischen Exponenten der Konzentrations- Diffusionskoeffizient- Beziehung. Bei hohen Polymerkonzentrationen ist diese Beziehung durch einen deutlich größeren Exponenten beschreibbar. Ein Netzwerkmodell, das eine flexible Bewegungen zwischen einzelnen Netzknotenpunkten berücksichtigt, erklärt diesen Zusammenhang.

Auch im Quellungsgleichgewicht sind zwei Bereiche der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Für Quellungsgrade kleiner 25 steigen die Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration an. Der Anstieg ist mit dem im Synthesezustand vergleichbar. Die Polymerketten befinden sich im halbverdünnten Zustand.

Gele mit höheren Quellungsgraden zeigen Diffusionskoeffizienten, die mit zunehmender Konzentration abnehmen. Ein theoretischer Zusammenhang für Polyelektrolytnetzwerke mit einem Exponenten von 0,3 konnte nachvollzogen werden.

Alle Netzwerke zeigen im Verlauf der Quellung eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten. Wird der kritische Quellungsgrad von 33 überschritten (gilt für Netzwerke mit geringen Vernetzungsdichten), steigen die Diffusionskoeffizienten an und es werden höhere Werte als im Synthesezustand erreicht. Oberhalb des kritischen Quellungsgrades wird keine kooperative Bewegung detektiert. Die starke Aufweitung des Netzwerkes resultiert in einem verdünnten Lösungszustand in dem die Konzentrationfluktuationen durch die lokale Bewegung von Netzketten oder Clustern bestimmt wird.

Beim Übergang in das Quellungsgleichgewicht werden im allgemeinen die dynamischen Beiträge zur Streuintensität reduziert. Die Verdünnung führt zur partiellen Streckung der Netzwerkketten weshalb dynamische Fluktuationen abnehmen.

Eine steigende Vernetzerkonzentration bewirkt eine zunehmende Netzwerkheterogenität durch die höhere Anzahl an Streuzentren. Im Quellungsgleichgewicht ist dieser Effekt bei hohen Polymerkonzentrationen nicht mehr ausgeprägt. Auf die Diffusionskoeffizienten hat die Vernetzermenge weder im Synthesezustand noch im Quellungsgleichgewicht einen signifikanten Einfluss.

3.2 Netzwerke aus halbverdünnten Polymerlösungen: Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Netzwerke

Die Untersuchungen der Polyacrylsäure-Netzwerke haben gezeigt, dass radikalisch vernetzte Systeme eine hohe Heterogenität in der Netzwerkstruktur aufweisen. Unterschiedliche Reaktivität von Monomer und Vernetzer sowie die hohe Geschwindigkeit der Reaktion führen zur Ausbildung von Bereichen unterschiedlicher Netzwerkdichte. Besonders im gequollenen Zustand ist die Heterogenität stark ausgeprägt und bestimmt die Eigenschaften der Netzwerke. Je nach Wahl der Monomer- und Vernetzerkonzentration ist die Heterogenität unterschiedlich stark ausgeprägt.

Eine Variante möglichst homogene Netzwerke zu synthetisieren, ist die Änderung der Netzwerkaufbaureaktion. Bei der radikalischen Vernetzung laufen Polymerisation und Vernetzung simultan ab. Durch unterschiedliche Reaktivitäten von Monomer und Vernetzer kann die Ausbildung einer heterogenen Struktur nicht vermieden werden. Startet man eine Vernetzungsreaktion ausgehend von einer polymeren Lösung, kann eine homogenere Verteilung der Vernetzungspunkte erwartet werden. Die Vernetzung erfolgt ohne die Störung der Konzentrationsfluktuationen der Pregel-Lösung. Für die strahlenchemische Vernetzung von Polymerketten mit γ -Strahlen konnte dies bereits gezeigt werden.^{27, 108}

Neben der strahlenchemischen Vernetzung können Polymerlösungen auch durch Reaktion funktioneller Gruppen entlang der Polymerketten vernetzt werden. Für diese Arbeit wurde ein Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid gewählt, welches durch Ethylenglycol (EG) vernetzt werden kann. Das kommerziell erhältliche Copolymer muss zur Reaktion nicht weiter modifiziert werden, wodurch eine aufwendige Netzwerksynthese vermieden wird.

3.2.1 Charakterisierung des Ausgangspolymers

Der Anteil von Maleinsäureanhydrid in Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (PScMSA) kann in einem breiten Bereich variiert werden. Ist der Anteil groß genug, sind diese Copolymere wasserlöslich.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Durch die Reaktion mit Aminen^{112, 113} oder Polyethylenglycolmonomethyl-ether^{109, 114} können Graftpolymere hergestellt werden. Analoge Arbeiten wurden auch mit einem

ähnlichen Copolymer (Polyinylmethylether) durchgeführt.¹¹⁵ Über die Vernetzung von PScMMSA wurde bisher keine Arbeit veröffentlicht.

In dieser Arbeit wurde PScMMSA mit einem MSA-Anteil von 14 mol% (Herstellerangabe) verwendet. Aufgrund des geringen MSA-Anteils ist das Polymer nicht mehr wasserlöslich, so dass Dioxan bzw. THF als Lösungsmittel für die Synthese der Netzwerke verwendet wurden. Ein höherer MSA-Gehalt sollte vermieden werden, da bei einer kleinen Anzahl von funktionellen Gruppen eine homogenere Verteilung der Vernetzungspunkte erwartet wurde.

Die Bestimmung der genauen Zusammensetzung des PScMMSA Copolymers (Überprüfung der Herstellerangabe) erfolgte zunächst durch UV-Absorptionsmessungen. Wegen Dispersionswechselwirkungen der Phenylringe benachbarter Styroleinheiten lieferte diese Methode verfälschte Ergebnisse. Bei einer Unterbrechung der Styroleinheiten durch Maleinsäureanhydrid-Gruppen wird der relative Extinktionskoeffizient verringert.¹¹⁶ Dadurch erfolgt eine geringere Absorption. Bei einer Kalibrierung gegen reines Polystyrol wird deshalb ein zu geringer Styrol-Gehalt berechnet.

Eine geeignetere Methode für die Bestimmung der Zusammensetzung ist die ¹H-NMR-Spektroskopie. Aus der Berechnung der Protonenanteile der jeweiligen Strukturelemente können die Stoffmengenanteile von Styrol und MSA berechnet werden. Die Herstellerangabe von 14 mol% MSA wurde bestätigt.

Die Durchführung einer Triadenanalyse mittels DEPT-NMR-Spektroskopie (distortionless enhancement by polarization transfer) bei einem Pulswinkel von 35° bzw. 145° gab außerdem Aufschluss über die Verteilung der Monomereinheiten innerhalb des Copolymers. Das DEPT-NMR-Spektrum wird über eine Auswahl von Polarisationstransfer-Pulsfolgen erhalten, die unter ¹H-Entkopplung für alle Arten ¹³C-Resonanzen zu Singulett-

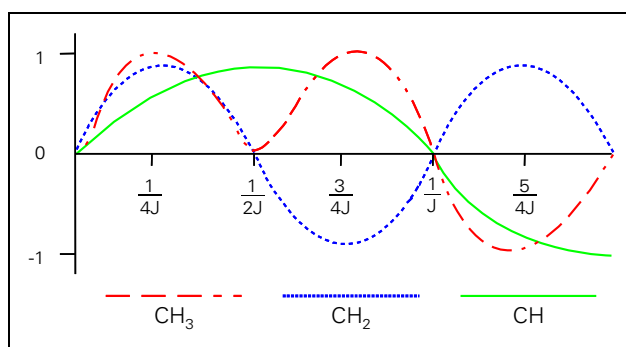


Abb. 3.2.1 Zeitabhängigkeit der ¹³C-Magnetisierung in der Refokussierungsperiode

signalen oder zu phasengleichen Multipletts führen. Darüber erhält man Teilspektren für CH, CH₂ und CH₃-Resonanzen, die über die Refokussierung der ¹³C-Magnetisierung abgeleitet werden können.¹¹⁷ In Abb. 3.2.1 wird deutlich, dass die CH sowie CH₃-Gruppen ein positives Signal bei 1/4 J (45°) und bei 3/4 J (135°) zeigen. Die CH₂-Gruppen weisen dagegen bei 3/4 J ein negatives Signal auf. Deshalb werden nur die CH-Signale

bei einer Differenz der DEPT-Spektren des Pulswinkels bei 45° und 135° eliminiert. Aus der Verschiebung und dem Integral der CH_2 -Singale kann auf ein statistisch-verteiltes Copolymer geschlossen werden, da SSS-, SSM-, MSS- und MSM-Triaden nachweisbar sind (S = Styrol, M = Maleinsäureanhydrid).

Die Molmasse des verwendeten Ausgangspolymeres wurde mit statischer Lichtstreuung (in Dioxan) und Größenausschlusschromatografie (in THF) bestimmt (Abb. 3.2.2). Beide Methoden ergaben vergleichbare Werte: $1,98 \cdot 10^5$ g/mol (SLS), $1,94 \cdot 10^5$ g/mol (GPC). Die Polydispersität liegt mit einem Wert von 2,1 im typischen Bereich frei radikalisch synthetisierter Polymere. Aus der Molmasse und dem Trägheitsradius erhält man eine Überlappungskonzentration für PScoMSA von 1 Gew% bzw. 8,5 g/l (Gl. 2.1.1).

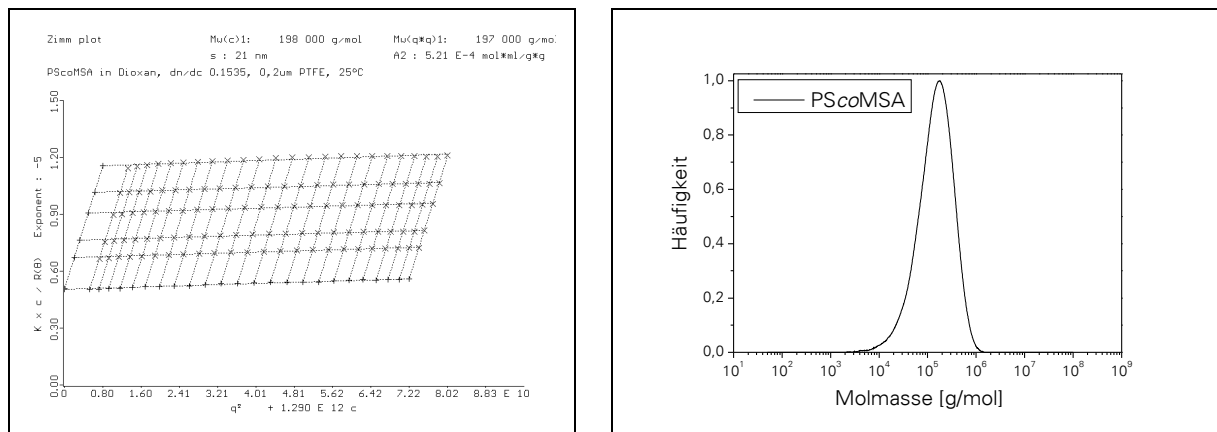


Abb. 3.2.2 ZIMM-Auftragung zur Bestimmung von M_w , R_g und A_2 von PScoMSA in Dioxan (links), Molmassenverteilung von PScoMSA, bestimmt mit GPC (rechts)

Mit dynamischer Lichtstreuung wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität bestimmt. Es zeigt sich der für polymere Lösungen charakteristische Verlauf (Abb. 3.2.3 links). Unterhalb von c^* nimmt die Streuintensität mit steigender Konzentration zu. Ab einer Polymerfraktion von 0,0174 wird die Streuintensität bei weiterer Konzentrationserhöhung geringer. Der Wert des Übergangs (entspricht einer Konzentration von 2 Gew%) stimmt gut mit dem berechneten Wert aus den SLS Daten überein.

Die Diffusionskoeffizienten sind unterhalb von c^* nahezu konzentrationsunabhängig. Oberhalb c^* folgen sie einem Potenzverhalten: $\phi \sim D^{0,60}$ (Abb. 3.2.3 rechts). Die Abweichung vom theoretischen Wert 0,75 lässt sich mit dem Anteil unpolarer Segmente (Styrol) in der Polymerkette erklären. Dioxan ist ein vergleichsweise polares und damit für die Styrol-Gruppen schlechtes Lösungsmittel. Die reduzierte Lösungsmittelqualität spiegelt sich in dem verringerten Exponenten wieder.

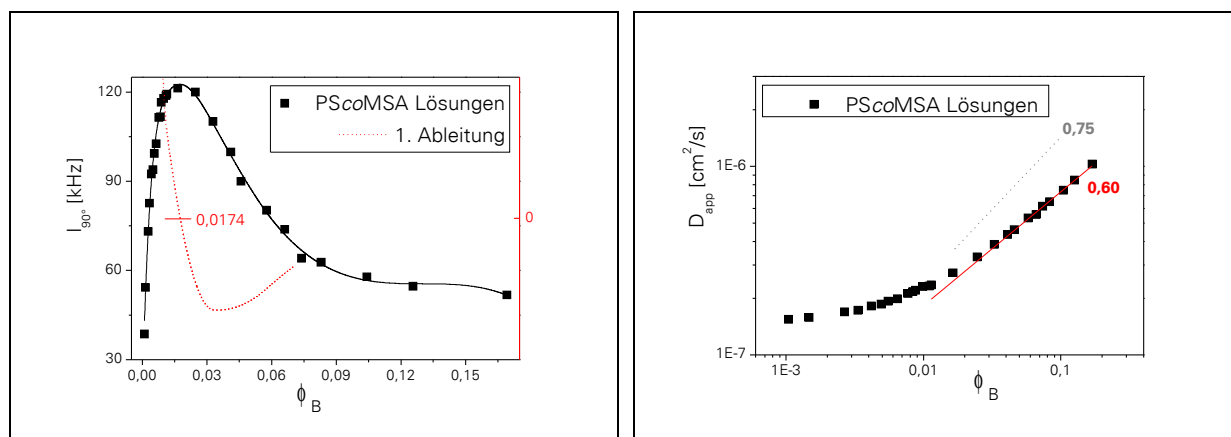


Abb. 3.2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität (links) und der Diffusionskoeffizienten (rechts) von PScoMSA-Lösungen

Alle bestimmten Kenngrößen des Ausgangspolymer sind in Tab. 3.2.2 zusammengefasst.

	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	$D = M_w / M_n$	R_g [nm]	R_h [nm]	R_g / R_h (ρ -Parameter)	A_2 [mol ml /g ²]
SLS	198000			21			
DLS					13	1,62	
GPC	194000	91800	2,1				$5,21 \cdot 10^{-4}$

Tab. 3.2.1 Kenngrößen des Ausgangspolymer PScoMSA

3.2.2 Synthese und Charakterisierung der Netzwerke

Da in der Literatur noch keine Vernetzungsreaktion von PScoMSA beschrieben ist, wurden die Reaktionsbedingungen auf Grundlage der bereits bekannten Verzweigungsreaktionen mit Aminen oder Monomethylethern abgeleitet. Vorangegangene Arbeiten zur Synthese von Graftpolymeren basierend auf Polyvinylmethylether) haben gezeigt, dass 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) ein geeigneter Katalysator zur Aktivierung der MSA-Gruppen ist.^{115, 118}

Die Synthese der Netzwerke erfolgte in Dioxan als Lösungsmittel. Alle Reaktanden (PScoMSA, Ethylenglycol, DMAP) wurden in Form von Stammlösungen in den jeweiligen Verhältnissen zusammen gegeben. Für die Untersuchungen der Netzwerke im Synthesezustand wurde die Reaktion in den Lichtstreuküvetten durchgeführt. Um die Netzwerke auch im gequollenen Zustand untersuchen zu können, wurden zusätzlich Synthesen in Polypropylen-Küvetten gleicher Größe durchgeführt, da die PScoMSA-Netzwerke im Gegensatz zu Glas an diesem Material nicht haften. Die Reaktionen erfolgten im Trockenschrank bei 70°C. Eine

detaillierte Synthesevorschrift ist in Kap. 5c aufgeführt. Ein allgemeines Schema für den Reaktionsverlauf zeigt Abb. 3.2.4. Die Bifunktionalität von EG ermöglicht eine Reaktion mit einer weiteren MSA-Gruppe. Je nach dem, ob die zweite MSA Gruppe derselben oder einer anderen Polymerkette angehört, bilden sich intra- oder intermolekulare Vernetzungsstellen aus.

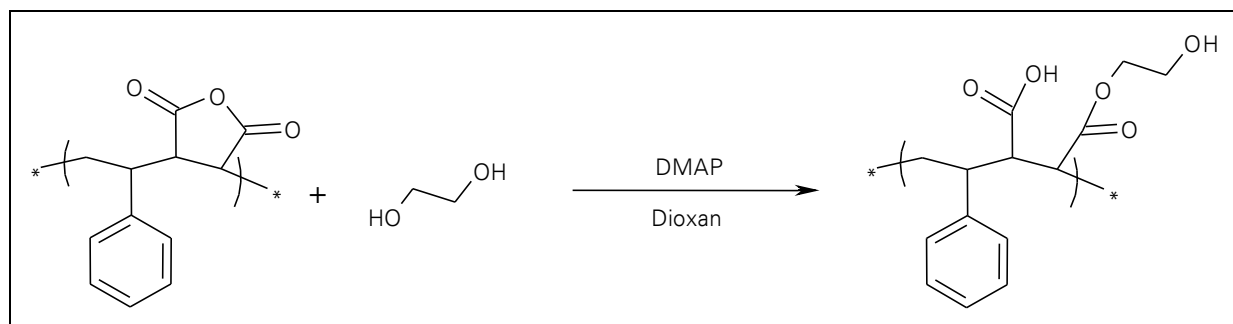


Abb. 3.2.4 Vereinfachtes Reaktionsschema der Netzwerkaufbaureaktion von PScMSA mit EG

Während der Netzwerkreaktion entstehen zuerst verzweigte Moleküle steigender Molmasse, die sich am Gelpunkt zu einem unendlichen Netzwerk verbinden. Das Prinzip dieser Art von Netzwerkaufbaureaktion ist in Abb. 2.1.1 dargestellt. Auf die Verfolgung und Charakterisierung der Netzwerkbildungsreaktion wird in Kap. 3.2.5 eingegangen.

Theoretisch können an eine MSA-Gruppe zwei OH-Funktionalitäten addieren. Während das Öffnen des Anhydrids unter Katalyse gut gelingt, ist die entstehende Carboxylatgruppe sehr unreaktiv. Eine Reaktion mit einem weiteren EG-Molekül ist nahezu ausgeschlossen.

Analog zu den Polyacrylsäure-Netzwerken wurden auch für die PScMSA-Netzwerke die Polymer- und die Vernetzerkonzentration variiert. Die Vernetzerkonzentration wurde im Bezug zum MSA Anteil im Ausgangspolymer gewählt. In der Probenbezeichnung ist das jeweilige Verhältnis von EG zu MSA in mol angegeben. Ein Netzwerk der Bezeichnung 15_0,5 wurde demnach bei einer Polymerkonzentration von 15 Gew% und einem Verhältnis von EG zu MSA von 0,5:1 hergestellt (1 mol MSA Gruppen + 0,5 mol EG). Alle synthetisierten Netzwerke sind in Tab. 3.2.2 zusammengefasst. Die grau unterlegten Proben ergaben keine Netzwerke.

Die Quellungsgrade in Abhängigkeit von der Polymer- bzw. Vernetzerkonzentration sind in Abb. 3.2.5 graphisch dargestellt. Mit steigender Polymerkonzentration nehmen die Gleichgewichtsquellungsgrade ab. Daraus kann man auf eine steigende Vernetzungsdichte schließen.

Das Verhältnis von EG zu MSA hat nur dann einen Einfluss auf die Quellungsgrade, wenn EG im Überschuss verwendet wurde. Unterhalb eines Verhältnisses von 1:1 steigen die Quellungsgrade mit abnehmender Vernetzerkonzentration. Die Verwendung geringer Vernetzer-

mengen resultiert in geringen Vernetzungsdichten und deshalb in höheren Quellungsgraden. Ist das Verhältnis von EG zu MSA 1:1 oder größer sind die Quellungsgrade nahezu konstant. Bei der geringsten untersuchten Polymerkonzentration von 7,5 Gew% nimmt Q_v mit weiterer Erhöhung der Vernetzermenge sogar leicht zu. Demnach müsste die Vernetzungsdichte mit steigender Vernetzerkonzentration wieder sinken. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Reaktion der Vernetzermoleküle mit den funktionellen Gruppen des Polymers. Im Gegensatz zur radikalischen Reaktion von Doppelbindungen erfolgt in diesem System eine Kondensationsreaktion von Alkoholgruppen mit Anhydridgruppen. Bei einer Erhöhung der Vernetzerkonzentration über das stöchiometrische Verhältnis können nicht alle Moleküle in das Netzwerk eingebaut werden. Deshalb nimmt die Vernetzungsdichte nicht weiter zu.

Probe	c_B [Gew%]	Verhältnis EG : MSA	Gelgehalt [%]	Q_v	Probe	c_B [Gew%]	Verhältnis EG : MSA	Gelgehalt [%]	Q_v
7,5_0,1	7,5	0,1 : 1			12,5_0,1	12,5	0,1 : 1	79	32,0
7,5_0,25	7,5	0,25 : 1			12,5_0,25	12,5	0,25 : 1	92	20,0
7,5_0,5	7,5	0,5 : 1	68	33,3	12,5_0,5	12,5	0,5 : 1	92	15,0
7,5_0,75	7,5	0,75 : 1	83	29,1	12,5_0,75	12,5	0,75 : 1	94	12,9
7,5_1	7,5	1 : 1	80	24,6	12,5_1	12,5	1 : 1	95	13,5
7,5_1,5	7,5	1,5 : 1	86	25,0	12,5_1,5	12,5	1,5 : 1	94	13,5
7,5_2	7,5	2 : 1	95	27,0	12,5_2	12,5	2 : 1	92	14,0
10_0,1	10	0,1 : 1			15_0,1	15	0,1 : 1	80	31,8
10_0,25	10	0,25 : 1	84	22,7	15_0,25	15	0,25 : 1	89	13,0
10_0,5	10	0,5 : 1	90	19,5	15_0,5	15	0,5 : 1	88	11,2
10_0,75	10	0,75 : 1	88	17,7	15_0,75	15	0,75 : 1	83	10,5
10_1	10	1 : 1	85	17,3	15_1	15	1 : 1	90	9,8
10_1,5	10	1,5 : 1	83	17,0	15_1,5	15	1,5 : 1	92	10,7
10_2	10	2 : 1	87	17,9	15_2	15	2 : 1	90	10,9

Tab. 3.2.2 Zusammensetzung der synthetisierten Netzwerke, Gleichgewichtsquellungsgrade in Dioxan und Gelgehalte

Die Zunahme der Quellungsgrade bei hohen Vernetzerkonzentrationen kann ebenfalls mit dem Überschuss an EG Molekülen erklärt werden. Stehen zu viele Alkoholgruppen zur Verfügung, wird ein EG Molekül nur noch sehr selten mit zwei MSA Gruppen reagieren. Vielmehr verbleibt die zweite OH-Gruppe unreaktiv im Netzwerk. Je höher die EG-Konzentration, desto weniger effektive Vernetzungsstellen werden gebildet und die Vernetzungsdichte ist geringer als bei kleineren Vernetzerkonzentrationen.

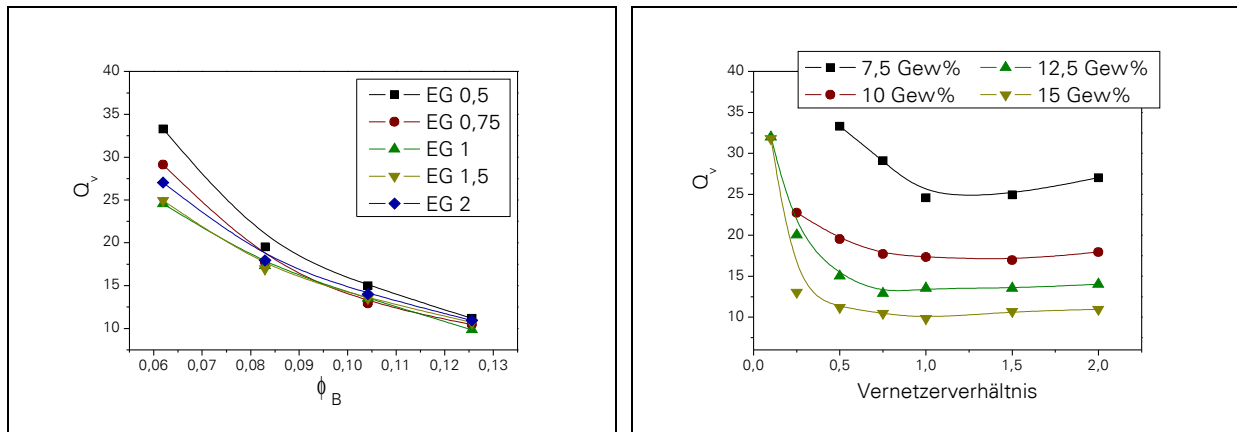


Abb. 3.2.5 Volumenquellungsgrad in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

Vergleicht man die Gleichgewichtsquellungsgrade mit den Quellungsgraden im Synthesezustand fällt auf, dass nach dem Fixieren der polymeren Lösung keine großen Mengen zusätzlichen Lösungsmittels mehr aufgenommen werden. Die bei der Synthese gewählte Polymerfraktion bestimmt bereits den Gleichgewichtsquellungsgrad. Je nach Vernetzerkonzentration gibt es nur kleine Variationen (besonders bei kleinen EG-Konzentrationen).

Probe	7,5_0,1	7,5_0,25	7,5_0,5	7,5_0,75	7,5_1	7,5_1,5	7,5_2
dQ			2,1	1,8	1,5	1,6	1,7
Probe	10_0,1	10_0,25	10_0,5	10_0,75	10_1	10_1,5	10_2
dQ		1,9	1,6	1,5	1,4	1,4	1,5
Probe	12,5_0,1	12,5_0,25	12,5_0,5	12,5_0,75	12,5_1	12,5_1,5	12,5_2
dQ	3,3	2,1	1,6	1,4	1,4	1,4	1,5
Probe	15_0,1	15_0,25	15_0,5	15_0,75	15_1	15_1,5	15_2
dQ	4,0	1,6	1,4	1,3	1,2	1,3	1,4

Tab. 3.2.3 Verhältnis des Quellungsgrades im Quellungsgleichgewicht Q_{QGG} zum Quellungsgrad im Synthesezustand $Q_{Synthese}$ ($dQ = Q_{QGG} / Q_{Synthese}$)

Für ein tieferes Verständnis der Vernetzungsreaktion und der entstandenen Netzwerkstrukturen wurden exemplarisch Kompressionsmessungen durchgeführt³. (Methode und Messbedingungen sind im Kap. 5 aufgeführt) Damit konnten die Vernetzungsdichten bestimmt werden. Abb. 3.2.6 zeigt die erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Polymer- und der Vernetzerkonzentration. Man erkennt eine Zunahme der Vernetzungsdichte mit steigender

³ Die Bestimmung der Vernetzungsdichten erfolgte in Rahmen eines Forschungspraktikums von Matthias Graf im Arbeitskreis Prof. K.-F. Arndt unter der Betreuung der Autorin an der TU Dresden

Polymerfraktion bis zu einer Konzentration von 12,5 Gew%. Danach bleibt ν_p konstant. Aus den Quellungsgraden könnte man auf eine abnehmende Vernetzungsdichte schließen (Abb. 3.2.5 links). Die Erhöhung der Polymerkonzentration oberhalb von 12,5 Gew% hat aber keinen reduzierenden Einfluss auf ν_p .

Variiert man die Vernetzerkonzentration bei konstanter Polymerkonzentration beobachtet man eine Zunahme von ν_p bis zu einem stöchiometrischen Verhältnis von EG zu MSA. Ist EG im Überschuss vorhanden, werden, wie bereits diskutiert, weniger Vernetzungsstellen geknüpft; ν_p sinkt. Die Erhöhung der Vernetzermenge führt deshalb nicht zu einer weiteren Erhöhung der Vernetzungsdichte. Hohe Vernetzermengen resultieren in einem uneffektiven Einbau von EG, so dass deutlich schwächer vernetzte Strukturen gebildet werden.

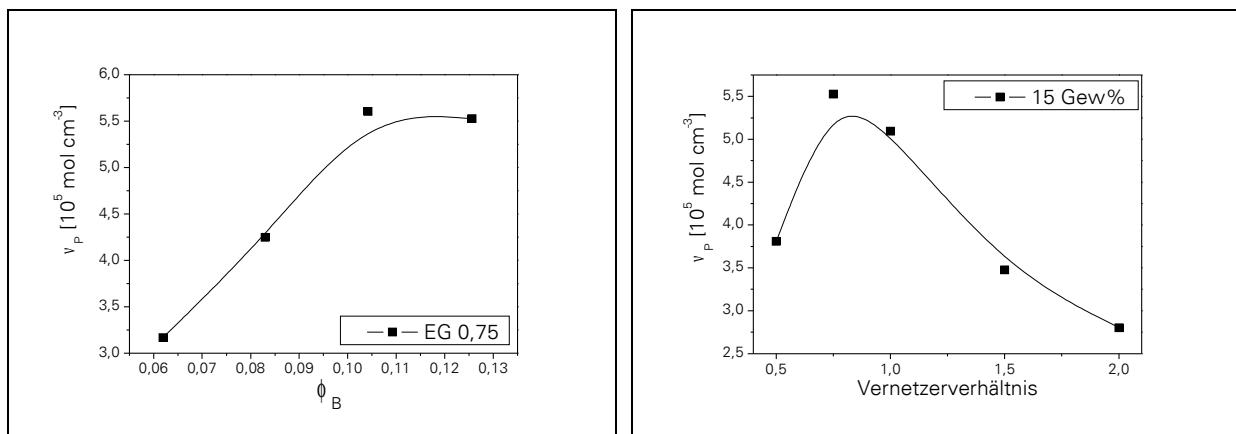


Abb. 3.2.6 Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration bei einem festen Verhältnis EG zu MSA von 0,75:1 (links) und der Vernetzerkonzentration bei einer Polymerkonzentration von 15 Gew% (rechts)

3.2.3 Dynamische Lichtstreuung im Synthesezustand

Bei den Untersuchungen der PScMSA-Netzwerke im Synthesezustand wurden vergleichsweise geringe Abhängigkeiten der positionsgemittelten Streuintensität von der Polymer- bzw. Vernetzerkonzentration beobachtet. Die geringen Unterschiede der $\langle I \rangle_E$ -Werte verlangten Messungen an mehr als 30 Probenpositionen, um eine bessere Statistik zu erhalten. Mittels einer Rotationseinheit wurde deshalb an 100 Positionen gemessen.

3.2.3.1 Streuintensität und Netzwerkheterogenität

• Diskussion $\langle I \rangle_E$: $\langle I \rangle_E$ ist bis zu einer Polymerfraktion von 0,105 (12,5 Gew%) eine abfallende Funktion der Polymerkonzentration (Abb. 3.2.7 links). Die Netzwerke verhalten sich wie polymere Lösungen. Die Streuintensitäten sind im Vergleich zu den korrespondierenden Lösungen nur wenig erhöht. Es scheint, als würde durch die Vernetzungsreaktion keine (oder nur eine geringe) zusätzliche Heterogenität entstehen. Bei der höchsten Vernetzerkonzentration sind Streuintensität von Lösung und Netzwerk nahezu identisch.

Auffällig ist der Anstieg von $\langle I \rangle_E$ bei der höchsten untersuchten Polymerkonzentration. Die Werte steigen deutlich an und unterscheiden sich stark von dem der unvernetzten Lösung. Demnach entsteht bei hohen Konzentrationen eine zusätzlich streuende Komponente, deren Ursache in der Vernetzung liegt. Es wird eine heterogene statische Substruktur in das Netzwerk eingebaut.

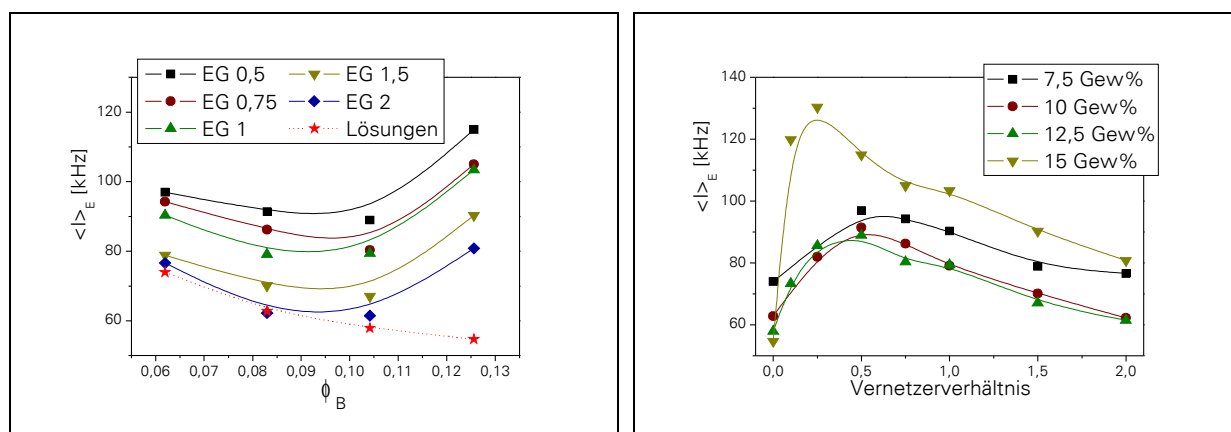


Abb. 3.2.7 $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und der Vernetzerkonzentration (rechts)

DLS Untersuchungen an Polystyrol-Netzwerken, die durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion aminomodifizierter Polystyrolketten synthetisiert wurden, ergaben steigende $\langle I \rangle_E$ Werte mit steigender Polymerkonzentration.⁵¹ Begründet wurde dies mit dem steigenden Vernetzungsgrad. Die Vernetzungsdichte der PScMSA-Netzwerke nimmt ebenfalls mit steigender Konzentration zu (Abb. 3.2.6 links). Es wird jedoch eine Abnahme der Streuintensität beobachtet. Wie bereits bei den Polyacrylsäure-Netzwerken diskutiert, wird bei steigender Konzentration die Segmentdichte sowie der osmotische Druck erhöht. Beides reduziert die Streuintensität bzw. die Heterogenität im Synthesezustand. Beim Übergang von 12,5 zu 15 Gew% steigt $\langle I \rangle_E$ bei gleich bleibender Vernetzungsdichte. Dieser Effekt wird ausschließlich

durch die Netzwerkheterogenität verursacht.

Für ein Vernetzerverhältnis $\leq 0,5:1$ (EG:MSA) nimmt $\langle I \rangle_E$ wie bei radikalisch vernetzten Systemen mit steigender Vernetzerkonzentration zu. Vernetzungspunkte verhalten sich wie lokale Oszillatoren und bewirken eine zusätzliche Streuung. Je mehr Vernetzer verwendet wird desto höher ist deshalb die Streuintensität. Ist das Verhältnis $> 0,5$, sinkt $\langle I \rangle_E$ mit weiterer Erhöhung der Vernetzermenge. Daraus kann man schlussfolgern, dass trotz höherer Vernetzerkonzentration weniger Vernetzungspunkte entstehen. Dies wurde bereits bei der Bestimmung der Quellungsgrade beobachtet. Oberhalb eines Verhältnisses von 1:1 blieben diese konstant oder stiegen mit Erhöhung der EG-Konzentration an. Die damit in Verbindung stehenden geringeren Vernetzungsdichten (Abb. 3.2.6 rechts) bestärken die Annahme, dass weniger Vernetzungspunkte vorhanden sind.

- Diskussion I_f und $I_f / \langle I \rangle_E$: Die dynamische Komponente der Streuintensität nimmt mit steigender Polymerkonzentration über den gesamten untersuchten Bereich ab (Abb. 3.2.8 links). Derselbe Verlauf wurde auch für die Polyacrylsäure-Netzwerke im Synthesezustand beobachtet. Die fluktuierende Komponente der Streuintensität eines Gels und einer polymeren Lösung sind demnach ähnlich. I_f der Netzwerke ist ein wenig geringer als die Streuintensität der unvernetzten Lösungen. Der Unterschied zwischen $I_{\text{Lösung}}$ und I_f nimmt mit steigender Konzentration zu.

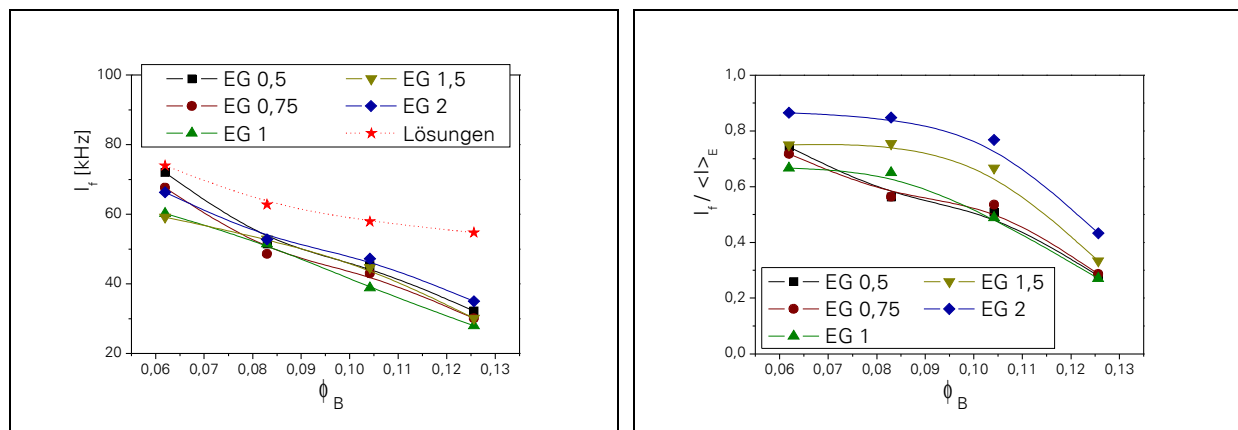


Abb. 3.2.8 I_f in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links); Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (rechts)

Mit steigender Polymerkonzentration nimmt außerdem das Verhältnis von I_f an der positionsgemittelten Streuintensität ab (Abb. 3.2.8 rechts). Für die höchste Polymerkonzentration ist weniger als die Hälfte der Streuintensität dynamischen Ursprungs.

Daraus kann man schlussfolgern, dass bis zu einer Polymerkonzentration von 12,5 Gew% $\langle I \rangle_E$ und I_f mit steigender Konzentration abnehmen, analog zu polymeren Lösungen. Das Verhältnis der beiden Größen ist über den Konzentrationsbereich nahezu konstant (leicht abnehmende Tendenz). Die durch die Vernetzung entstehenden Vernetzungspunkte bewirken einen leichten Anstieg der Streuintensität im Vergleich zur unvernetzten Lösung und die dynamischen Fluktuationen werden durch die Strukturfixierung leicht reduziert. In der Summe sind die Netzwerke im Vergleich zu den PAS-Netzwerken homogen.

Ist die Polymerkonzentration größer 12,5 Gew% entstehen Netzwerkheterogenitäten. $\langle I \rangle_E$ ist deutlich größer als die Streuintensität der korrespondierenden Lösung und hat einen hohen statischen Beitrag. Bei hohen Polymerkonzentrationen führt demnach diese Vernetzungsreaktion ebenfalls zu heterogenen Netzwerkstrukturen.

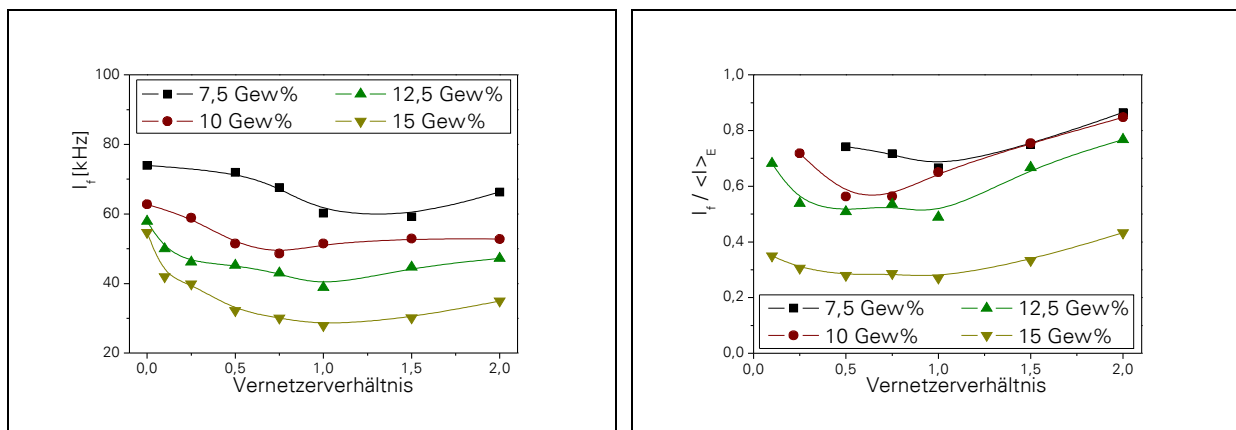


Abb. 3.2.9 I_f in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (links); Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (rechts)

Das Verhältnis von Vernetzer zu MSA-Gruppen hat nur einen geringen Einfluss auf die dynamische Komponente der Streuintensität. I_f ist für alle Vernetzerkonzentrationen nahezu konstant (Abb. 3.2.9 rechts). Man kann eine leichte Abnahme von I_f bis zu einem Verhältnis EG zu MSA von 1:1 diskutieren. Bei EG-Überschuss steigt I_f mit der EG-Konzentration. Das Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ ist für den Bereich EG:MSA 0,5:1 – 1:1 konstant. Bei kleinen bzw. großen Vernetzerkonzentrationen ist der dynamische Beitrag größer. Dies lässt ebenfalls darauf schließen, dass bei hoher Vernetzerkonzentration weniger Vernetzungspunkte entstehen und deshalb mehr dynamische Konzentrationsfluktuationen im Netzwerk auftreten.

Für die Netzwerkstruktur lässt sich aus den Betrachtungen der Streuintensität im Synthesezustand folgendes zusammenfassen:

- Im Vergleich zu den korrespondierenden polymeren Lösungen erfolgt nur eine geringe Zunahme der Streuintensität.
- Bis zu einer Polymerkonzentration von 12,5 Gew% nimmt $\langle I \rangle_E$ ab; steigende Segmentdichte und osmotischer Druck reduzieren $\langle I \rangle_E$; die Netzwerke erscheinen homogen.
- Oberhalb von 12,5 Gew% Polymerkonzentration erfolgt keine weitere Erhöhung der Vernetzungsdichte; es entsteht eine heterogene Substruktur; $\langle I \rangle_E$ steigt.
- I_f sinkt mit steigender Polymerkonzentration, die fluktuierende Komponente der Streuintensität bleibt demnach beim Übergang von Lösung zu Netzwerk erhalten.
- Das Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ bleibt bis 12,5 Gew% Polymerkonzentration konstant. Oberhalb von 12,5 Gew% sinkt der Wert, die statische Substruktur dominiert die Streuintensität.
- Die Verwendung hoher Vernetzerkonzentrationen führt bei den PScMSA-Netzwerken nicht zu höheren Vernetzungsdichten. Bei einem Verhältnis EG zu MSA von 0,5:1 werden maximale Vernetzungsdichten erzielt. Deshalb sinkt $\langle I \rangle_E$ mit steigender Vernetzermenge.
- I_f wird durch die Polymerkonzentration bestimmt, deshalb hat die Vernetzermenge keinen signifikanten Einfluss auf die dynamische Komponente der Streuintensität.

Der Ansatz, homogene Netzwerkstrukturen durch die Vernetzung polymerer Lösungen zu erhalten, ist scheinbar gelungen. Bei PScMSA Konzentrationen unterhalb von 12,5 Gew% und einem leichten EG Überschuss wurden Gele synthetisiert, die im Vergleich zur korrespondierenden polymeren Lösung nur geringfügig höhere Streuintensitäten aufweisen. Die dynamischen Fluktuationen dominieren mit ca. 80%. Damit können die leicht erhöhten $\langle I \rangle_E$ -Werte ausschließlich den Vernetzungspunkten zugeschrieben werden.

3.2.3.2 Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung

Abb. 3.2.10 links zeigt die Abhängigkeit der D_{coop} von der Polymerkonzentration. Zum Vergleich ist der Verlauf für die unvernetzten Polymerlösungen sowie der theoretische Anstieg aufgeführt. Man erkennt, dass die D_{coop} einem Potenzverhalten der Form $\phi \sim D_{coop}^{0,72}$ folgen. Im Vergleich zu den Werten der polymeren Lösungen ist der Anstieg größer und entspricht nahezu dem theoretischen Wert von 0,75. Die Erhöhung des Exponenten deutet auf eine thermodynamisch bessere Lösungsmittelqualität im vernetzten Zustand hin. Durch die Vernetzermoleküle werden Etherfunktionalitäten in das System eingebaut. Außerdem entstehen Carbonsäuregruppen. Das System wird im Laufe der Reaktion polarer. Damit besteht die Möglichkeit

besserer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Dioxan. Dies spiegelt sich in der Konzentrationsabhängigkeit der D_{coop} wieder. Der theoretische Wert für ein gutes Lösungsmittel beschreibt die $D_{\text{coop}}-\phi$ -Beziehung.

Die Zunahme der D_{coop} mit steigender Polymerkonzentration ist mit den abnehmenden Korrelationslängen begründet und wurde bereits bei den Polyacrylsäure-Netzwerken diskutiert.

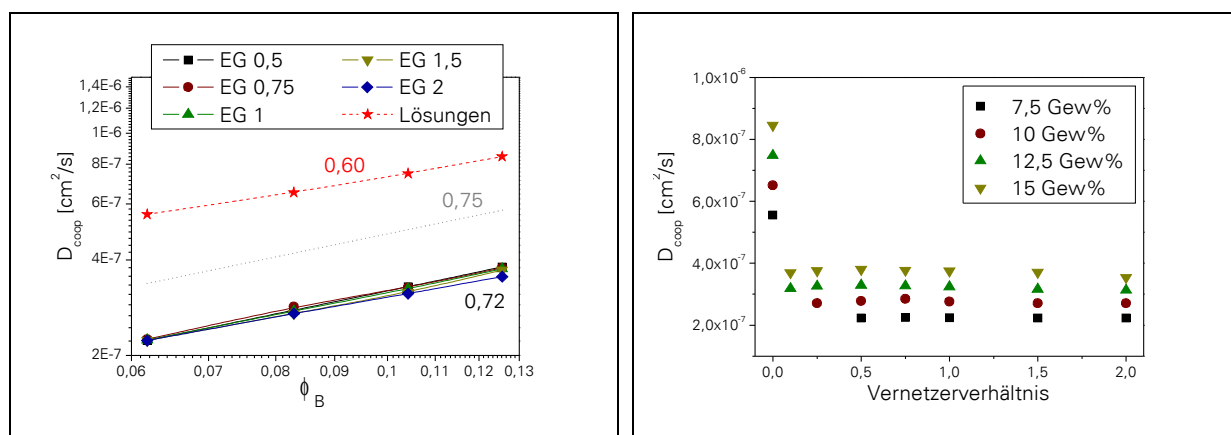


Abb. 3.2.10 D_{coop} in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (links) und von der Vernetzerkonzentration (rechts)

In dem linken Teil von Abb. 3.2.10 wird deutlich, dass die Vernetzerkonzentration keinen Einfluss auf die Diffusionskoeffizienten der Netzwerke hat. Einzig bestimmender Faktor ist die Polymerkonzentration. Durch die Vernetzung werden die D_{coop} im Vergleich zur korrespondierenden Lösung deutlich reduziert. Daraus folgt, dass die Korrelationslänge während der Reaktion steigt und man eine langsamere Bewegung detektiert. Im Mittel erfolgte eine Reduzierung der Diffusionskoeffizienten um 58%. Überführt man eine halbverdünnte Polymerlösung in ein Gel würde man erwarten, dass die Korrelationslänge sich nicht besonders stark ändert. In Lösung entspricht die Korrelationslänge der Maschenweite, welche im Gelzustand erhalten bleiben sollte. Für die PScMSA-Netzwerke nimmt die Korrelationslänge jedoch stark zu ($\xi \sim D^{-1}$). Bedenkt man aber, dass sich durch das Einbringen von permanenten Vernetzungspunkten der osmotische Druck verringert⁴⁸, muss die Korrelationslänge wegen des Zusammenhangs $\Pi \sim \xi^{-3}$ steigen. Selbst geringe Änderungen des osmotischen Drucks haben dabei einen starken Einfluss auf die Korrelationslänge. Die Reduktion der Diffusionskoeffizienten beim Vernetzen halbverdünnter Polymerlösungen ist somit verständlich. Über eine ähnliche Beobachtung wurde auch für modifizierte vernetzte Polystyrolketten berichtet.⁴⁸ In diesem System wurde die Differenz zwischen den D_{coop} der Lösung und den D_{coop} der Gele mit steigender Polymerkonzentration geringer. Einen ähnlichen Trend kann man für die PScMSA

Netzwerke diskutieren, allerdings ist der Unterschied nur sehr gering und nicht so stark ausgeprägt.

Die Korrelationslängen der Netzwerke und die damit verbundenen Diffusionskoeffizienten werden durch eine Variation der Vernetzerkonzentration nicht beeinflusst. Die Vernetzermenge hat demnach nur einen Einfluss auf die Netzwerkdichte, die Heterogenität und die Reaktionszeit (vgl. Kap. 3.2.5), jedoch nicht auf die Diffusionskoeffizienten.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurde bereits über zunehmende D_{coop} mit steigender Vernetzerkonzentration berichtet.⁵¹ Die untersuchten Polystyrol-Netzwerke wurden bei deutlich geringeren Polymer- bzw. Vernetzerkonzentrationen synthetisiert. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist deshalb nicht möglich, da bei geringeren Polymer- bzw. Vernetzerkonzentrationen keine PScMSA-Netzwerke erhalten wurden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die kooperativen Diffusionskoeffizienten der PScMSA-Netzwerke werden ausschließlich durch die gewählte Polymerkonzentration bestimmt. Die Abhängigkeit von der Konzentration lässt sich mit der polymeren Lösungen beschreiben.

3.2.4 Dynamische Lichtstreuung im Quellungsgleichgewicht

Die Untersuchungen der gequollenen Netzwerke erfolgte an Proben, die in Polypropylen-Küvetten synthetisiert wurden. Aus diesen konnten die Netzwerke zerstörungsfrei entfernt werden. Als Quellmittel diente Dioxan. Die Lichtstremessungen wurden in Küvetten mit einem Durchmesser von 1,84 cm durchgeführt.

3.2.4.1 Streuintensität und Netzwerkheterogenität

Einfluss der Polymerkonzentration

- Diskussion $\langle I \rangle_E$: Der Übergang vom Synthesezustand zum vollständig gequollenen Zustand ist bei den PScMSA-Netzwerken nur mit einer geringen Änderung des Quellungsgrades verbunden (s. Tab. 3.2.3). Trotzdem erfolgt für alle Gele mindestens einer Verdopplung der Streuintensität.

Abb. 3.2.11 links zeigt die Abhängigkeit der Streuintensität von der Polymerkonzentration. $\langle I \rangle_E$ nimmt mit steigender Konzentration ab. Im Vergleich zum Synthesezustand sind die $\langle I \rangle_E$ -Werte der gequollenen Netzwerke deutlich größer. Sie übersteigen außerdem zum Teil die Werte der

Polyacrylsäure-Netzwerke (vgl. Abb. 3.1.12 a). Man kann vermuten, dass durch die Quellung die Heterogenität zugenommen hat bzw. erst ausgeprägt wurde. Die größte Zunahme der Streuintensität wurde bei den Netzwerken hoher Konzentrationsänderung festgestellt (Abb. 3.2.11 rechts). Ist die Änderung des Quellungsgrades nur gering beim Übergang vom Synthesezustand ins Quellungsgleichgewicht erfolgte ein geringerer Anstieg von $\langle I \rangle_E$. Dieses Verhalten ist gegensätzlich zu dem der Polyacrylsäure-Netzwerke. Bei diesen erfolgte die größte Intensitätserhöhung immer bei den geringsten Konzentrationsänderungen einer Reihe. (vgl. Abb. 3.1.15)

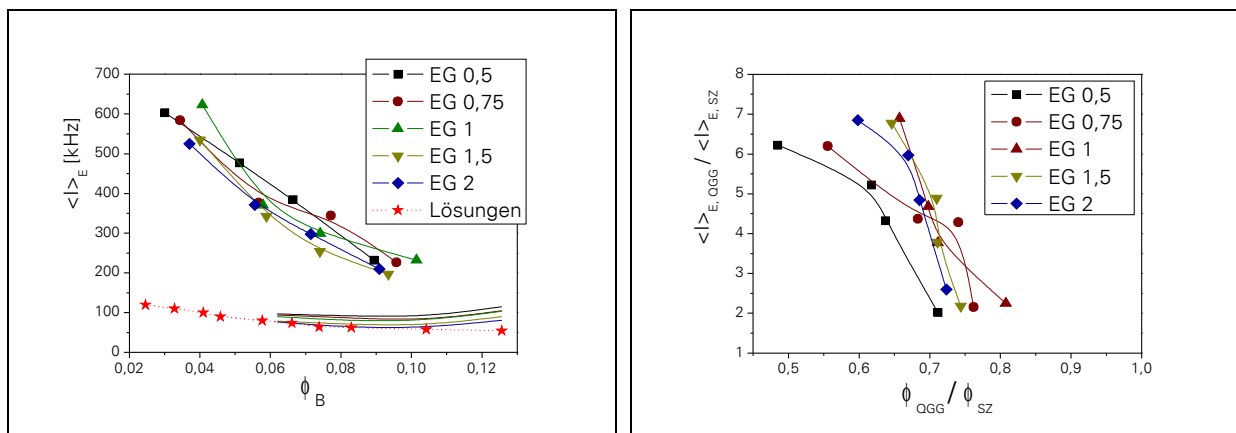


Abb. 3.2.11 $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration im Quellungsgleichgewicht, zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph (links), Verhältnis von $\langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht (QGG) zu $\langle I \rangle_E$ im Synthesezustand (SZ) in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung (rechts)

- Diskussion I_f : Die dynamischen Konzentrationsfluktuationen sind im gequollen Zustand leicht höher als im Synthesezustand. Analog zu polymeren Lösungen nimmt I_f mit der Konzentration ab (Abb. 3.2.12 links). Für ϕ kleiner 0,06 entspricht I_f dem Wert der korrespondierenden Lösung. Demnach ist die Dynamik der polymeren Lösung in dem Netzwerk "gespeichert" und bleibt auch bei Konzentrationsänderungen erhalten. Bei hohen Polymerkonzentrationen werden die dynamischen Fluktuationen unterdrückt und I_f wird geringer als die Streuintensität der Lösung.

Das Verhältnis von I_f im Quellungsgleichgewicht zu I_f im Synthesezustand (Abb. 3.2.12 rechts) zeigt, dass nur eine geringe Zunahme erfolgt. Bei den geringen Änderungen ist es schwer einen eindeutigen Trend festzulegen, da die Schwankungen im Fehlerbereich liegen. Zum Vergleich ist deshalb die Kurve der unvernetzten Lösungen aufgeführt. Die Werte wurden aus der Differenz der Streuintensitäten unterschiedlicher Konzentrationen erhalten. Die Konzentrationsänderungen wurden entsprechend der Quellungsgradänderung der Netzwerke

gewählt. Man erkennt einen abnehmenden Trend in Richtung geringer Konzentrationsänderung. Es ist zu vermuten, dass auch die Netzwerke diesem Trend folgen. Bedenkt man einen statistischen Fehler bei der linearisierten Auswertung der Messdaten, bei der I_f aus dem Achsenabschnitt erhalten wird (Gl. 2.2.25), kann diese Schlussfolgerung gezogen werden. Bei einer geringen Änderung des Quellungsgrades erfolgt demnach nur eine geringe Erhöhung von I_f . Bei größeren Änderungen nimmt I_f stärker zu. Im allgemeinen ist die Zunahme von I_f nicht signifikant und folgt dem Verhalten polymerer Lösungen.

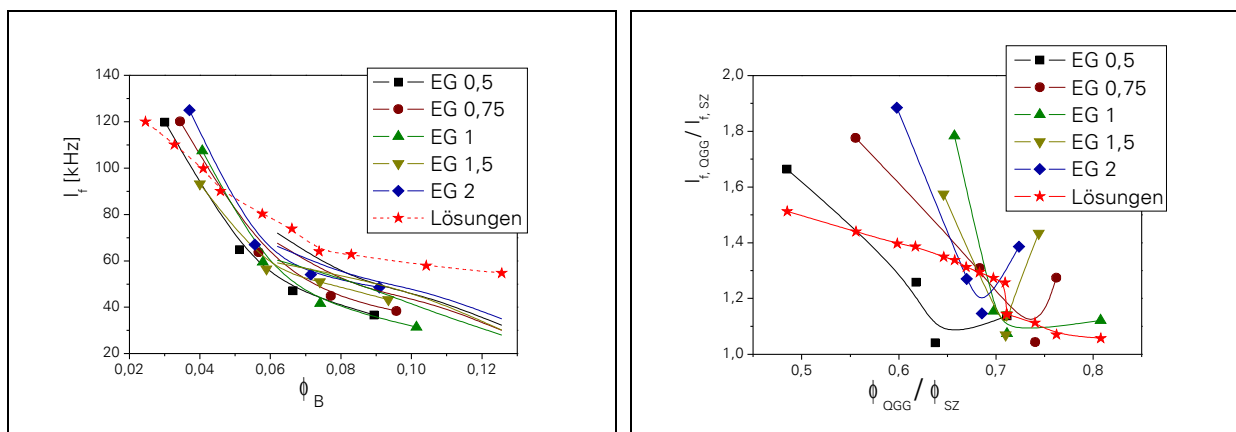


Abb. 3.2.12 I_f in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration im Quellungsgleichgewicht, zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph (links), Verhältnis von I_f im Quellungsgleichgewicht zu I_f im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Polymerkonzentrationsänderung (rechts)

- Diskussion $I_f / \langle I \rangle_E$: Die geringe Zunahme von I_f bei gleichzeitig deutlicher Zunahme von $\langle I \rangle_E$, resultiert in einem kleinen Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$. Im Vergleich zum Synthesezustand ist der dynamische Beitrag deutlich gesunken (Abb. 3.2.13). Der Beitrag dynamischer Fluktuationen zu $\langle I \rangle_E$ beträgt nur noch 10-20%. Damit kann die Vermutung, dass durch Quellung eine Zunahme der Heterogenität erfolgt, bestätigt werden. Die Streuintensität hat einen hohen statischen Anteil, der durch eine eingefrorene Substruktur hervorgerufen wird. Diese bestimmt das Streuverhalten. Die dynamischen Fluktuationen werden durch die Polymerkonzentration bestimmt und entsprechen annähernd der polymerer Lösungen. Allerdings kann durch die Vernetzung die Ausbildung einer heterogenen Struktur nicht verhindert werden. Diese ist erst im Quellungsgleichgewicht ausgeprägt und verursacht hohe Streuintensitäten.

Die geringste Änderung des Verhältnisses von I_f zu $\langle I \rangle_E$ kann man bei geringen Konzentrationsänderungen beobachten. Erst bei einem Wert von 0,7 erfolgt eine sprunghafte Reduzierung. Ist der Gleichgewichtsquellungsgrad 1,5 mal größer als der Quellungsgrad des

Synthesezustands werden die dynamischen Beiträge deutlich reduziert und der statische Anteil dominiert. Die 1,5-fache Verdünnung ist demnach nötig, um die durch Überlagerung benachbarter Ketten homogen erscheinende Netzwerkstruktur zu zerstören. Bei der Aufweitung wird deutlich, dass sich auch bei der Vernetzung polymerer Lösungen Bereiche unterschiedlicher Vernetzungsdichte ausbilden. Im Synthesezustand sind diese durch Konzentrationseffekte nicht sichtbar. Erst bei ausreichender Verdünnung wird die heterogene Struktur mittels DLS detektierbar.

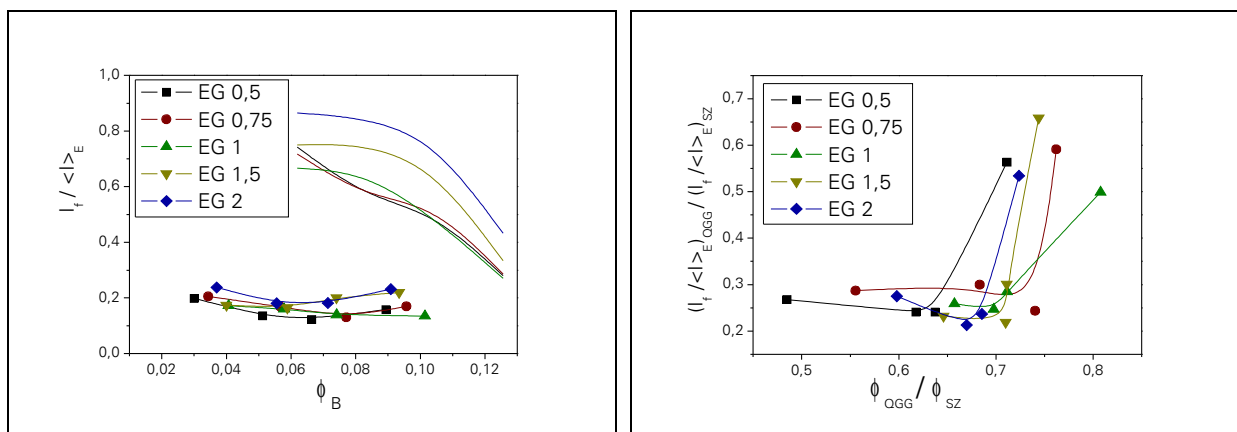


Abb. 3.2.13 $I_f / \langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration im Quellungsgleichgewicht, zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph (links), Verhältnis von $I_f / \langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht zu $I_f / \langle I \rangle_E$ im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Polymerkonzentrationsänderung (rechts)

Einfluss der Vernetzerkonzentration

- Diskussion $\langle I \rangle_E$: Der Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Streuintensität ist vernachlässigbar. $\langle I \rangle_E$ variiert nur schwach bei einer Änderung des Verhältnisses von EG zu MSA (Abb. 3.2.14 links). Man kann eine leichte Abnahme von $\langle I \rangle_E$ mit steigender EG Menge diskutieren. Ein Grund dafür sind die abnehmenden Vernetzungsdichten mit steigender EG Konzentration. Es sind weniger Vernetzungspunkte vorhanden, weshalb die Streuintensität sinkt. Die Polymerfraktion hat einen deutlich höheren Einfluss auf $\langle I \rangle_E$.

Im Vergleich zum Synthesezustand ist $\langle I \rangle_E$ für alle Vernetzerkonzentrationen gestiegen. Aus Abb. 3.2.14 rechts erkennt man, dass das Verhältnis von $\langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht zu $\langle I \rangle_E$ im Synthesezustand jeweils für alle Vernetzerkonzentrationen einer Polymerkonzentrationsreihe gleich ist. Der Anstieg von $\langle I \rangle_E$ erfolgte unabhängig von der Vernetzerkonzentration im gleichen Maße.

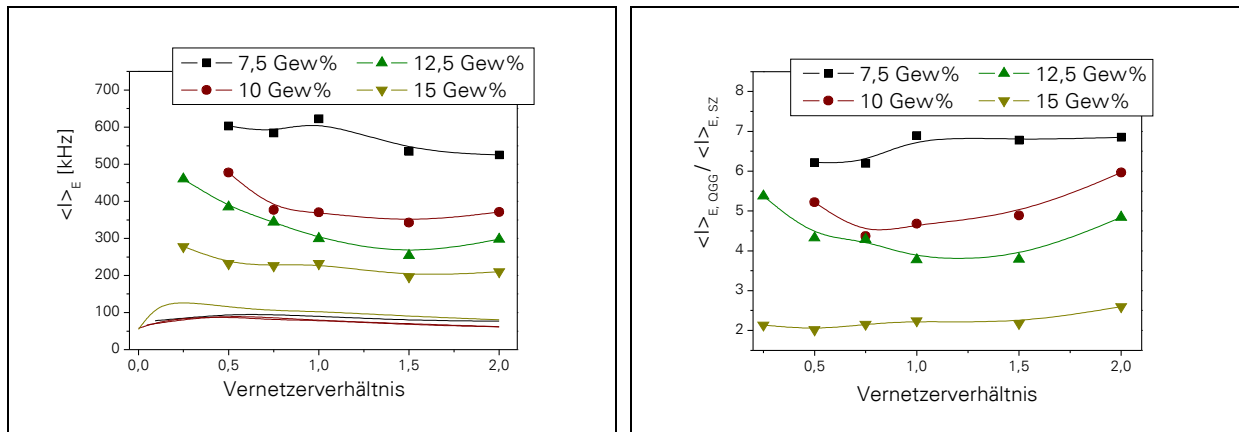


Abb. 3.2.14 $\langle l \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration im Quellungsgleichgewicht, zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph (links), Verhältnis von $\langle l \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht zu $\langle l \rangle_E$ im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (rechts)

- Diskussion I_f und $I_f / \langle l \rangle_E$: Auch die dynamische Komponente der Streuintensität zeigt im Quellungsgleichgewicht nur eine schwache Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (Abb. 3.2.15 links). I_f ist eine Exzessgröße über der statischen Streuung und wird deshalb von der Vernetzungsdichte nicht beeinflusst. Die Vernetzungsdichte beeinflusst nur die statische Komponente der Streuintensität. Die thermischen Fluktuationen werden ausschließlich durch die Polymerkonzentration bestimmt.

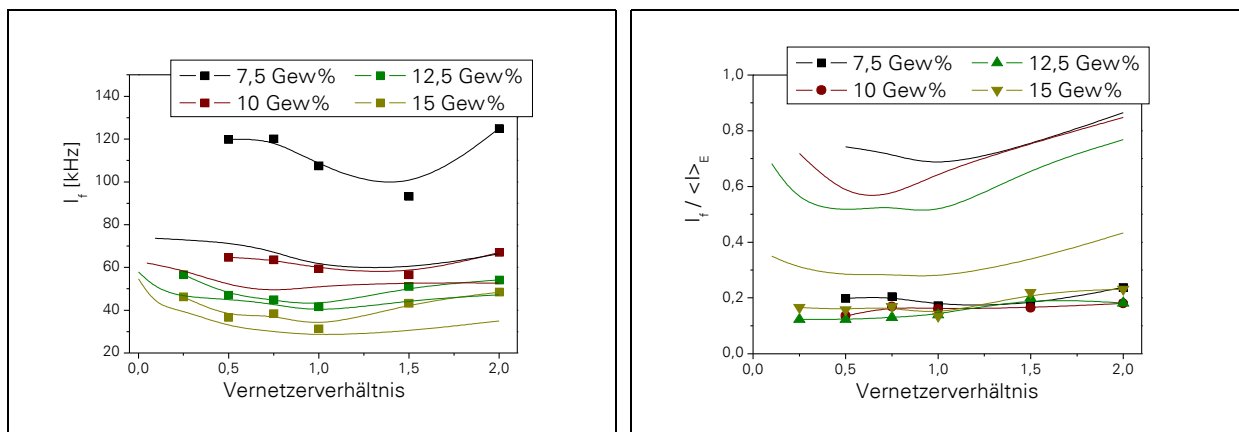


Abb. 3.2.15 I_f in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration im Quellungsgleichgewicht, (*links*), $I_f / \langle l \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration im Quellungsgleichgewicht (*rechts*), zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph (*rechts*),

Der dynamische Beitrag zur Gesamtstreuintensität ist in allen Netzwerken gleich und liegt zwischen 10-20% (Abb. 3.2.15 rechts). Da $\langle l \rangle_E$ und I_f keine Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration zeigen, muss das Verhältnis beider Größen konstant sein. Damit haben weder

Polymer- noch Vernetzerkonzentration einen Einfluss auf das Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$. Im Quellungsgleichgewicht weisen alle Netzwerke den gleichen Anteil dynamischer Fluktuationen im Verhältnis zur Gesamtstreuintensität auf. Netzwerke mit einem hohen statischen Anteil müssen deshalb auch eine vergleichsweise hohe dynamische Komponente haben. Ist der statische Beitrag gering, ist auch I_f gering. Nur dann kann das Verhältnis beider Größen konstant sein. Die Heterogenität der Netzwerke kann damit als konstant angesehen werden. Alle PSc \backslash MSA-Netzwerke weisen einen gleichen Heterogenitätsgrad in ihrer Struktur auf.

Vergleicht man I_f bzw. $I_f / \langle I \rangle_E$ im Quellungsgleichgewicht mit den Werten im Synthesezustand erkennt man erneut, dass die Polymerkonzentration die beeinflussende Größe ist. Die geringe Zunahme von I_f wird nur durch die Konzentrationsänderung verursacht. Die Vernetzermenge hat keinen signifikanten Einfluss (Abb. 3.2.16 links). Ebenso ist es bei dem Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ (Abb. 3.2.16 rechts).

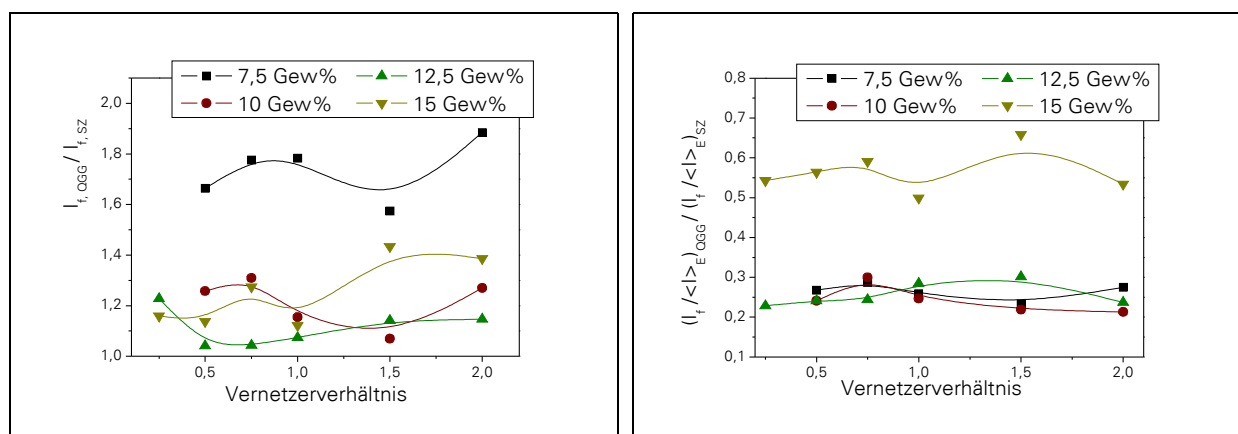


Abb. 3.2.16 Verhältnis von I_f im Quellungsgleichgewicht zu I_f im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (links), Verhältnis von X im Quellungsgleichgewicht zu X im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (rechts)

Für die Netzwerkstrukturen und die Heterogenität lassen sich aus den Betrachtungen der Streuintensitäten mit ihren statischen und dynamischen Anteilen folgende Aussagen treffen und zusammenfassen:

- Die Annahme, homogene Netzwerke durch die Vernetzung polymerer Lösungen zu synthetisieren, konnte nicht bestätigt werden.
- Im Synthesezustand erscheinen die Netzwerke homogen (geringes $\langle I \rangle_E$, hohe I_f , dynamische Anteile größer 50% für $\phi < 0,1$).
- Beim Übergang ins Quellungsgleichgewicht erfolgte eine deutliche Zunahme der Netzwerkheterogenität.

- Unabhängig von der gewählten Polymer- bzw. Vernetzerkonzentration beträgt der dynamische Anteil in den Netzwerken nur 10-20%, das bedeutet, der Heterogenitätsgrad aller Netzwerke ist gleich groß!
- Die Polymerkonzentration bei der Netzwerksynthese ist die eigenschaftsbestimmende Größe; der Einfluss der Vernetzerkonzentration ist vernachlässigbar.
- Die fluktuierende Streuintensität (I_f) der Gele verhält sich wie die Streuintensität der unvernetzten korrespondierenden polymeren Lösung.

3.2.4.2 Diffusionskoeffizienten und kooperative Bewegung

Die D_{coop} aller PScM-SA-Netzwerke sind im Quellungsgleichgewicht kleiner als im Synthesezustand. Da sich bei dem Übergang die Quellungsgrade nur geringfügig ändern, kann dieses Verhalten mit der Vergrößerung der Maschenweite erklärt werden. Bei der Quellmittelaufnahme wird das Netzwerk aufgeweitet; die Maschenweite steigt. Die Bewegung der Netzwerk-Blobs verlangsamt sich und die Diffusionskoeffizienten sinken. Bei den Netzwerken mit der größten Änderung der Quellungsgrade erfolgt die höchste Abnahme der D_{coop} . Ändert sich die Konzentration nur schwach, werden die D_{coop} geringfügig kleiner. Die Änderung der D_{coop} folgt einem allgemeinen Verhalten, unabhängig von Polymer- bzw. Vernetzerkonzentration. In Abb. 3.2.17 links erkennt man, dass das Verhältnis der D_{coop} in Abhängigkeit der Konzentrationsänderung mit einer Funktion beschrieben werden kann. Hohe Konzentrationsänderungen sind mit einer stärkeren Aufweitung des Netzwerkes verbunden. Deshalb müssen die D_{coop} dieser Netzwerke am stärksten sinken.

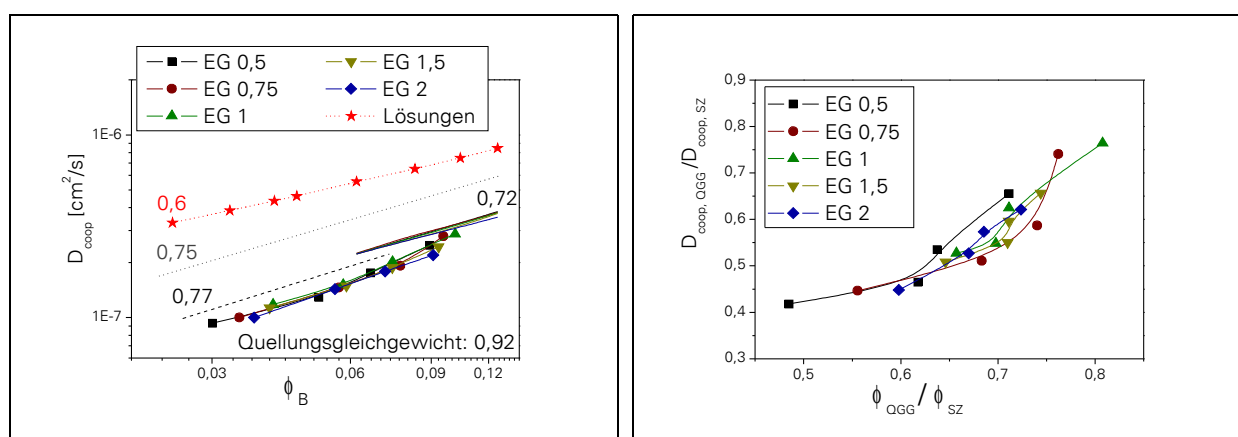


Abb. 3.2.17 D_{coop} in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph sowie Kurve mit theoretischem Anstieg aus Scalingtheorie (links), Verhältnis von D_{coop} im Quellungsgleichgewicht zu D_{coop} im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Polymerkonzentrationsänderung (rechts)

Die Abhängigkeit der D_{coop} von der Polymerkonzentration (Abb. 3.2.17 rechts) lässt sich durch ein Potenzgesetz der Form $D \sim \phi^{0,92}$ beschreiben. Damit zeigen die D_{coop} im Quellungsgleichgewicht eine stärkere Abhängigkeit von der Konzentration als im Synthesezustand. Der Exponent liegt über dem theoretischen Wert von 0,75 für halbverdünnte Polymerlösungen. Ein Exponent von 1 beschreibt das Verhalten in einem θ -Lösungsmittel.¹⁰⁶

Der hohe Exponent wird ausschließlich durch die schwankenden Werte bei hohen Konzentrationen verursacht. Ignoriert man diese bei der linearen Kurvenanpassung, erhält man einen Exponenten von 0,77 (gestrichelte schwarze Linie). Dieser entspricht dem theoretischen Wert von 0,75. Eine Diskussion der Lösungsmittelqualitätsänderung (θ -Zustand) erscheint deshalb nicht sinnvoll. Vielmehr bleibt die gute Lösungsmittelqualität auch im gequollenen Zustand erhalten. Die $D_{\text{coop}}-\phi$ -Relation entspricht der theoretischen Beziehung für eine gutes Lösungsmittel. Die Abweichungen des Exponenten sind mit dem Messfehler (Messwertschwankungen) zu erklären.

Die Vernetzerkonzentration hat auch im Quellungsgleichgewicht nur einen geringen Einfluss auf die Werte der Diffusionskoeffizienten. Bei einem Verhältnis von EG zu MSA von 1:1 liegt ein Maximum vor (Abb. 3.2.18 links). Dieses Maximum wird mit zunehmender Polymerkonzentration ausgeprägter. Beim Übergang vom Synthesezustand in das Quellungsgleichgewicht ändern sich die Quellungsgrade der Netzwerke mit einem Vernetzerverhältnis von 1:1 jeweils am geringsten (Tab. 3.2.3). Im Vergleich zu den Netzwerken mit anderem Vernetzerverhältnis erfolgt eine geringere Aufweitung des Netzwerkes. Die resultierenden Korrelationslängen sind geringer und deshalb werden die D_{coop} maximal.

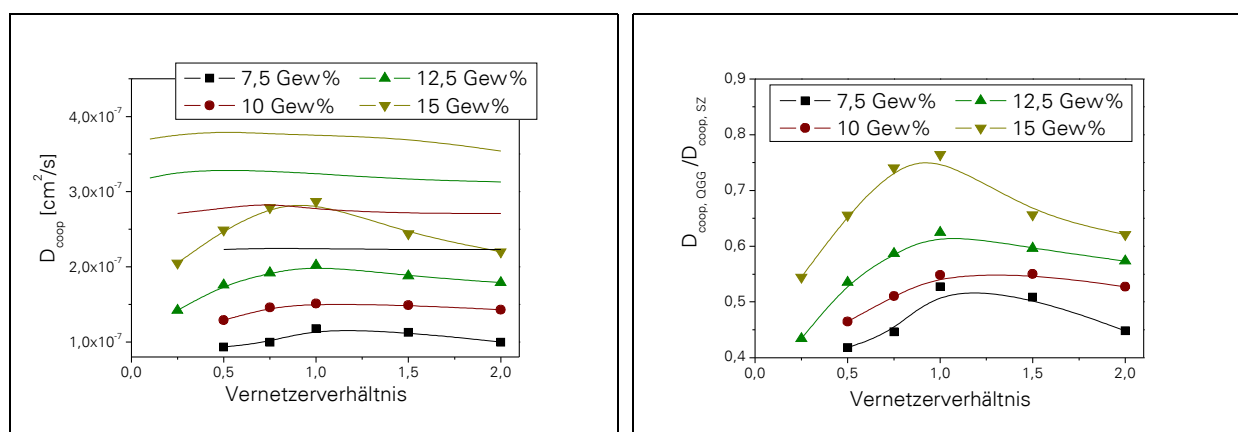


Abb. 3.2.18 D_{coop} in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration, zum Vergleich: Synthesezustand als Liniengraph (links), Verhältnis von D_{coop} im Quellungsgleichgewicht zu D_{coop} im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration (rechts)

Besonders deutlich wird der Effekt bei der Auftragung des Verhältnisses der D_{coop} im Quellungsgleichgewicht zu den Werten im Synthesezustand (Abb. 3.2.18 rechts). Bei einem EG zu MSA Verhältnis von 1:1 zeigen die Kurven aller Konzentrationen ein Maximum. Bei dieser Vernetzerkonzentration nahmen die D_{coop} bei der Quellung am wenigsten ab. Dies korreliert mit der geringen Änderung der Quellungsgrade. Die Netzwerke mit der geringsten Vernetzerkonzentration zeigen in den jeweiligen Polymerkonzentrationsreihen die stärkste Reduzierung der D_{coop} . Ursache dafür ist die deutlich stärkere Aufweitung der Netzwerke ($dQ > 3$). Höhere Änderungen in der Maschenweite resultieren in den geringeren D_{coop} -Werten im Quellungsgleichgewicht.

Die Diffusionskoeffizienten der PScMSA-Netzwerke werden hauptsächlich durch die gewählte Polymerkonzentration bestimmt. Dabei lässt sich die Abhängigkeit von der Konzentration sehr gut mit den Potenzgesetzen halbverdünnter Polymerlösungen unterschiedlicher Lösungsmittelgüte beschreiben. Besonders markant ist die deutliche Reduzierung der D_{coop} beim Übergang von Polymerlösung zu Netzwerk. Das Einbringen von Vernetzungspunkten und die Ausbildung von Netzwerk-Blobs hätte eine lokal schnellere Bewegung vermuten lassen. Eine mögliche Ursache könnte in dem Vernetzungsmechanismus liegen. Entstehen während der Reaktion Moleküle hoher Molmassen können diese eine Zunahme der Diffusionskoeffizienten bewirken. Die Verfolgung der Netzwerkaufbaureaktion kann darüber Aufschluss geben. Im folgenden Kapitel wird Charakterisierung des Vernetzungsprozesses mittels dreifach detektierter GPC beschrieben.

3.2.5 Charakterisierung und Verfolgung der Netzwerkaufbaureaktion durch Größenausschlusschromatografie⁴

Zur Untersuchung des Vernetzungsprozesses wurden die Reihen der höchsten und niedrigsten verwendeten Polymerkonzentrationen ausgewählt (7,5 und 15 Gew%). Im Verlauf der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch nach bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, verdünnt und mittels GPC analysiert. Durch die verwendete Dreifachdetektion konnten die Grenzviskosität, der Trägheitsradius sowie die Molmasse bestimmt werden. Die Molmassen sind Absolutwerte, da ein Lichtstreuendetektor verwendet wurde. Aus den charakteristischen Molekülgrößen konnte anschließend für jeden Zeitpunkt der Reaktion die KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung aufgestellt werden. Weiterhin waren die Kontraktionsfaktoren zugänglich.

⁴ Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Dipl.-Chem. Susanne Krüger im Arbeitskreis Prof. K.-F. Arndt unter der Betreuung der Autorin an der TU Dresden erhalten.

Abb. 3.2.19 links zeigt die typische Entwicklung der Elugramme während der Vernetzungsreaktion. Zu Reaktionsbeginn wird ein Signalpeak mit einer bestimmten Breite detektiert. Mit fortschreitender Reaktionszeit erfolgt eine Verbreiterung dieses Signals verbunden mit einer Verschiebung des Peakmaximums zu kleineren Elutionsvolumen. Da während der Reaktion einzelne Polymermoleküle durch den Vernetzer miteinander verknüpft werden, sollte die Molmasse ansteigen. Deshalb kommt es zur Verschiebung zu kleineren Elutionsvolumen. Bei weiterem Voranschreiten der Reaktion bildet sich ein zweiter Signalpeak aus. Daraus wird deutlich, dass größere Polymercluster höherer Molmassen entstehen. Unter dem ursprünglichen Teil des Signals können sich neben dem Ausgangspolymer auch bereits entstandene verzweigte Polymere verbergen. Grund dafür ist die Kontraktion verzweigter Moleküle und die damit verbundene Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina. (vgl. Abb. 2.3.2)

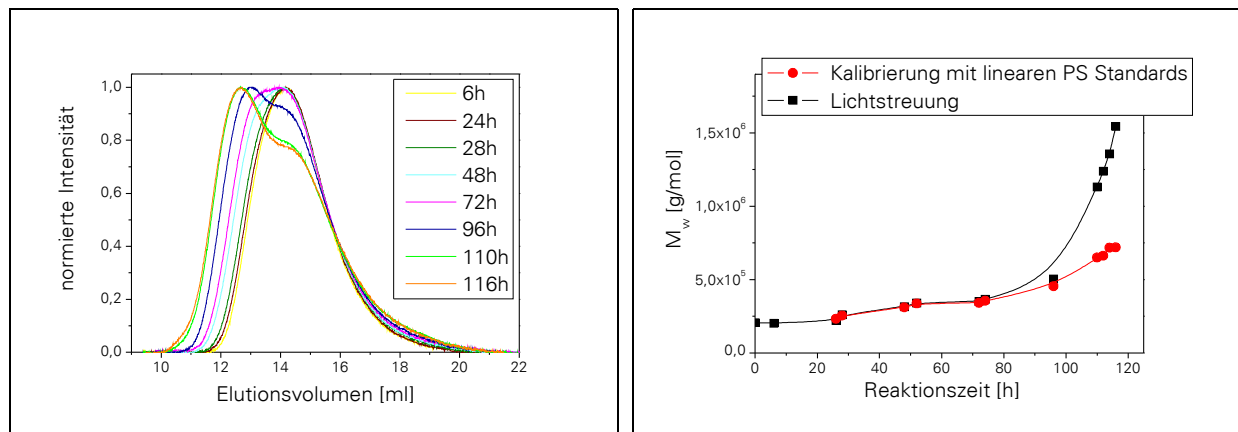


Abb. 3.2.19 Elugramme (RI-Detektor) nach verschiedenen Reaktionszeiten (links); Molmassenentwicklung während der Vernetzungsreaktion, Vergleich zwischen Absolutbestimmung und der Verwendung von Kalibrierstandards (rechts)

Ein deutliches Indiz für das Entstehen verzweigter Strukturen ist die Diskrepanz zwischen der absolut bestimmten Molmasse und der Molmasse, die durch Kalibrierung mit linearen Standards aus dem RI-Signal berechnet wurde (Abb. 3.2.19 rechts). Ab einer Reaktionszeit von 100 h ergeben die Absolutmessungen deutlich höhere Werte. Das entspricht dem Zeitpunkt, an dem der zweite Peak ausgebildet wird. Mit einer Kalibrierung werden demnach zu geringe Molmassen berechnet. In der Reaktionsmischung befinden sich verzweigte Moleküle, die durch Kontraktion ein im Vergleich zum korrespondierenden linearen Polymer gleicher Molmasse geringeres Volumen aufweisen. Deshalb werden scheinbar geringere Molmassen detektiert.

Die Entwicklung der Molmasse mit steigender Reaktionszeit spiegelt weiterhin den Charakter einer Kondensationsreaktion wieder. Zu Beginn steigt die Molmasse nur sehr

geringfügig mit der Zeit an. Erst bei hohen Umsätzen (lange Reaktionszeit) erfolgt ein steiler Anstieg in der Molmassenentwicklung und die Molmasse nimmt in kurzen Zeitabständen deutlich zu.

Die Zunahme der Molmasse mit der Reaktionszeit ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion. Je nach Polymer- bzw. Vernetzerkonzentration verläuft die Reaktion schneller oder langsamer. Für beide untersuchte Reihen (7,5 und 15 Gew%) sind die Molmassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abb. 3.2.20 aufgetragen. Dabei erkennt man, dass die Lösungen der Reihe 7,5 Gew% deutlich langsamer reagieren und dass sich im Vergleich zur Reihe 15 Gew % erst nach längeren Zeiten hohe Molmassen ausbilden. Diese Beobachtung wurde bereits bei der Netzwerksynthese gemacht. Je kleiner die Polymerkonzentration, desto länger waren die Reaktionszeiten bis zur Vergelung.

Ist die Polymerkonzentration konstant, beobachtet man für die verschiedenen Vernetzerkonzentrationen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. In der Reihe 7,5 Gew% (Abb. 3.2.20 links) erfolgt die langsamste Zunahme der Molmasse bei der Probe 7,5_0,25. Bei der Reaktion dieser Lösung trat keine Vergelung auf. Es entstehen aber hochmolekulare Polymerstrukturen. Mit steigender Vernetzerkonzentration (bis EG : MSA 1:1) wird die Reaktion schneller. In der Probe 7,5_1 sind bereits in der Hälfte der Reaktionszeit der Probe 7,5_0,25 vergleichbar hohe Molmassen zu beobachten. Wird Ethylenglycol im Überschuss verwendet (EG > 1) wird die Reaktion wieder langsamer. Der Überschuss an Vernetzermolekülen verringert die Effektivität der Verknüpfungsreaktion. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Vernetzermolekül zwei MSA-Einheiten unterschiedlicher Polymerketten verbindet wird geringer. Vielmehr verbleibt die zweite OH-Funktion unreaktiert. Deshalb steigt auch die Molmasse langsamer an.

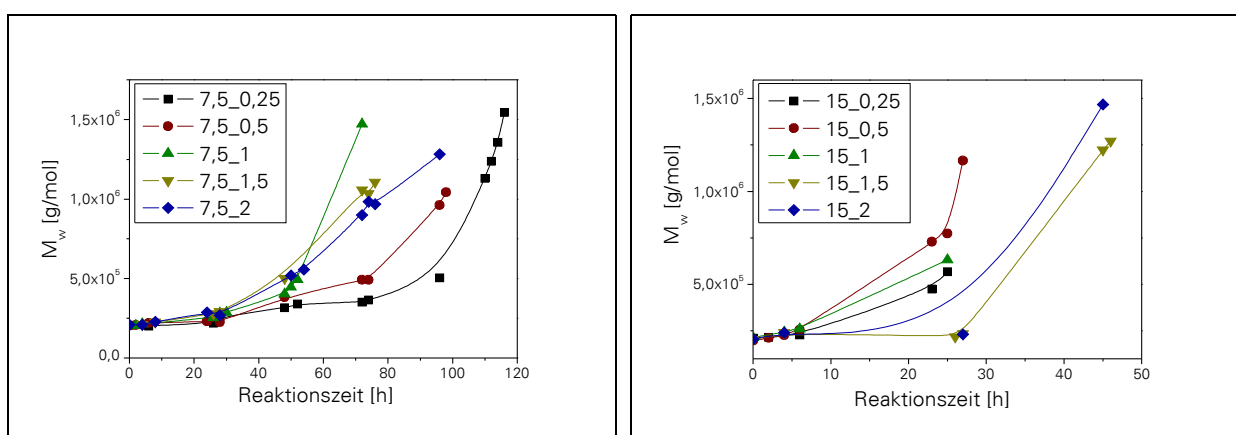


Abb. 3.2.20 Molmassenentwicklung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für unterschiedliche Vernetzerkonzentrationen: links: 7,5 Gew%; rechts: 15 Gew%

Bei 15 Gew% Polymerkonzentration zeigt sich eine andere Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Vernetzerkonzentration (Abb. 3.2.20 rechts). Am langsamsten reagieren die Lösungen mit Vernetzerüberschuss. Der schnellste Molmassenzuwachs ist bei einem Verhältnis EG zu MSA von 0,5:1 zu verzeichnen. Kommen auf 1 mol MSA 0,5 mol Ethylenglycol bedeutet das, dass für 1 mol MSA-Einheiten 1 mol OH-Gruppen zur Verfügung stehen. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis der funktionellen Gruppen findet demnach die schnellste Reaktion statt.

Während der Vernetzungsreaktion steigen neben der Molmasse auch die Trägheitsradien und die Grenzviskositäten an. Aus der Molmassenabhängigkeit der Grenzviskosität erhält man den KUHN-MARK-HOUWINK Exponenten α . Vergleicht man Trägheitsradius und Molmasse der jeweils entstandenen Polymerstrukturen mit den Werten des linearen Polymers erhält man über g und g' Aussagen über die Molekülkontraktion.

Die Entwicklung des Expansionsfaktors α während der Vernetzungsreaktion ist in Abb. 3.2.21 graphisch dargestellt. Zu Beginn der Reaktion liegt das Ausgangspolymer in Lösung vor. Dieses hat einen α -Wert von $\sim 0,68$, was einem linearen knäuelartigen Polymer entspricht, welches teilweise von Lösungsmittel durchspült ist. Im Verlauf der Reaktion verringert sich α . Bei $\alpha = 0,5$ befinden sich die Moleküle im θ -Zustand. Die Verringerung von α auf Werte kleiner 0,5 deutet auf die Ausbildung kompakter kugelförmiger Strukturen hin.

Bei der Vernetzungsreaktion entstehen demnach durch die Verknüpfung der Polymerketten verzweigte Moleküle. Die damit verbundene Erhöhung der Molmasse resultiert in einer abnehmenden Lösungsmittelqualität und die Moleküle knäueln sich ein. Deshalb sinken die α -Werte während der Reaktion.

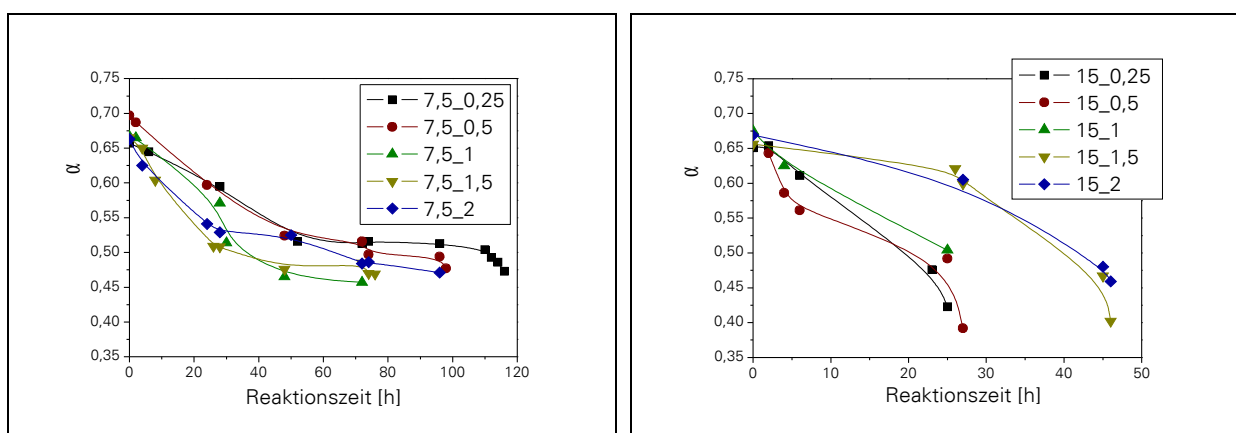


Abb. 3.2.21 KUHN-MARK-HOUWINK Exponent α in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für unterschiedliche Vernetzerkonzentrationen: links: 7,5 Gew%; rechts: 15 Gew%

Ein Maß für das Einküelen (Kontraktion) der Moleküle sind die Kontraktionsfaktoren g und g' . Der Vergleich der Größe bzw. der Viskosität eines verzweigten und eines linearen Moleküls gleicher Molmasse gibt Aufschluss über die Stärke der Verzweigungen. Abb. 3.2.22 zeigt g und g' in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die beiden untersuchten Polymerkonzentrationsreihen.

Besonders aus dem Kontraktionsfaktor g , der aus dem Verhältnis der Trägheitsradien berechnet wird (Gl. 2.3.3), erkennt man deutlich die Ausbildung stark verzweigter Strukturen kurz vor dem Erreichen des Gelpunktes. Die Trägheitsradien der verzweigten Moleküle entsprechen nur noch einem Drittel des Wertes des linearen Polymers gleicher Molmasse ($g \sim 0,3$).

Bedenkt man, dass zu diesem Zeitpunkt bereits sehr hohe Molmassen erreicht wurden, kann man von sehr kompakten Molekülen ausgehen.

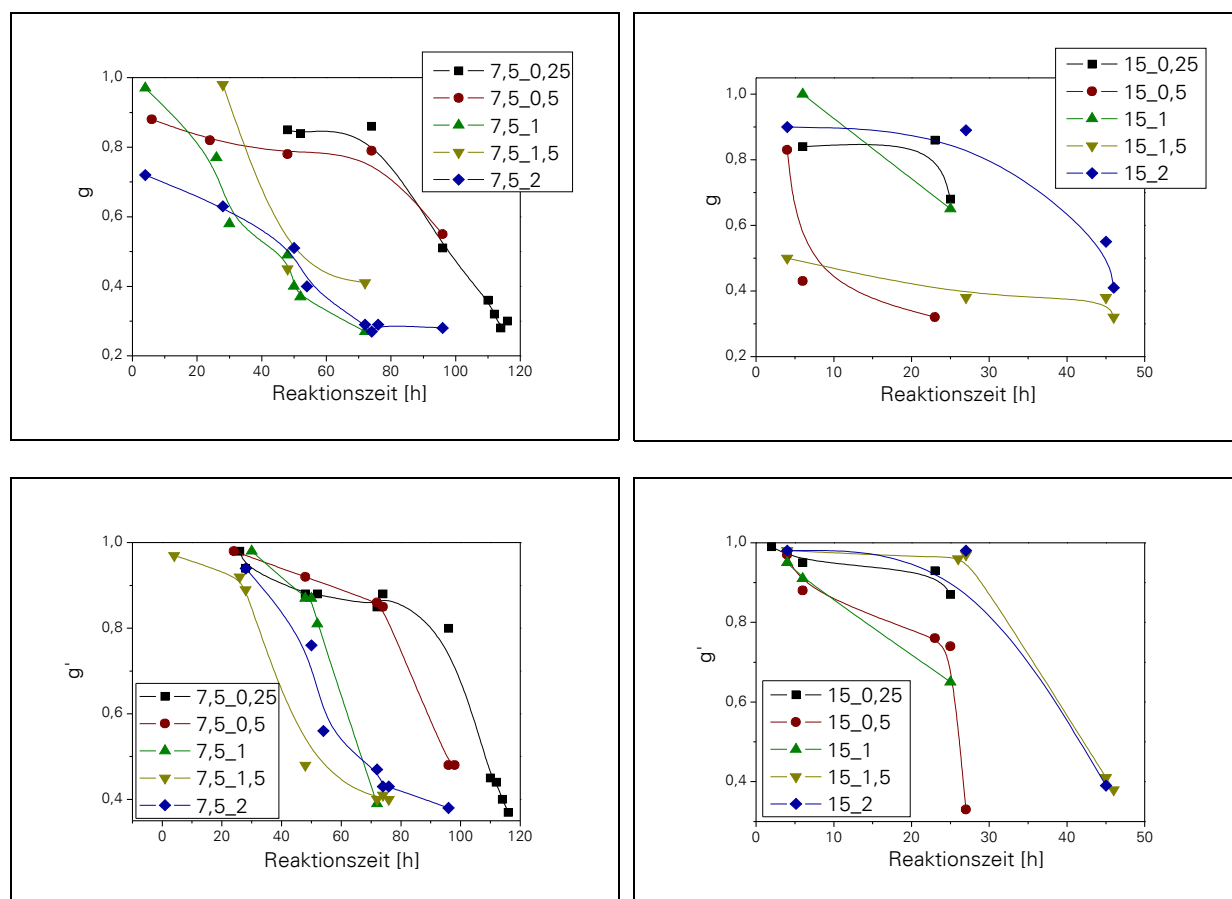


Abb. 3.2.22 Kontraktionsfaktoren g (oben) und g' (unten) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für unterschiedliche Vernetzerkonzentrationen: links: 7,5 Gew%; rechts: 15 Gew%

Auch der Kontraktionsfaktor g' zeigt eine deutliche abnehmende Tendenz im Verlauf der Reaktion. Die Viskosität der verzweigten Moleküle ist kleiner als die der korrespondierenden linearen Polymere. Durch die starke Kontraktion kann weniger Lösungsmittel in die Moleküle eindringen. Die Wechselwirkungen werden verringert und die Viskosität erniedrigt. Die Ergebnisse der Verfolgung der Vernetzungsreaktion zeigen, dass es während der Reaktion zu einer starken Kontraktion der Moleküle kommt. Kurz vor dem Gelpunkt ist die Kontraktion besonders ausgeprägt. Allerdings liegen auch nach kurzen Reaktionszeiten bereits kontrahierte Strukturen vor. Die Struktur der Lösung ändert sich demnach bereits zu Beginn der Reaktion und man kann durch die Vernetzung nicht den Originalzustand der Lösung fixieren. Ebenso wie bei radikalisch vernetzten Systemen entstehen während der Reaktion heterogene Strukturen, die zur Ausbildung schwach und stark vernetzter Bereiche im Netzwerk führen. Deshalb wurde auch bei den PScMSA-Netzwerken eine Netzwerkheterogenität detektiert, die sich nicht signifikant von den Polyacrylsäure-Netzwerken unterscheidet.

3.3 Vergleich der Ergebnisse beider Netzwerksysteme

Ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden untersuchten Netzwerksystemen besteht in der Definition der Vernetzerkonzentration. Bei den Polyacrylsäure-Netzwerken wurde die Vernetzermenge in mol% bezogen auf die Monomerkonzentration eingesetzt. Eine steigende Vernetzerkonzentration bedeutete dabei stets eine Erhöhung der Vernetzungsdichte. Die Vernetzermenge der PScMSA-Netzwerke wurde als Molverhältnis zu den im Polymer enthaltenen MSA-Gruppen eingesetzt. War die Menge kleiner oder größer als das stöchiometrische Verhältnis lagen geringere Vernetzungsdichten vor. Eine steigende Vernetzerkonzentration bedeutet deshalb nicht, dass auch die Vernetzungsdichte stetig zunimmt.

Synthesezustand

Die PAS-Netzwerke weisen im Synthesezustand ein Streuintensitätsmaximum bei einer Polymerfraktion von 0,07 auf. Oberhalb dieser Konzentration nimmt $\langle I \rangle_E$ mit steigender Polymerkonzentration ab. Auch bei den PScMSA-Netzwerken sinkt $\langle I \rangle_E$ mit steigender Polymerkonzentration. Für $\phi > 0,11$ steigt $\langle I \rangle_E$ wieder an. Ein Maximum von $\langle I \rangle_E$, wie bei den PAS-Netzwerken, ist nicht vorhanden. Es wurden allerdings nur Netzwerke in einem Bereich bis $\phi = 0,06$ hergestellt, da bei kleineren Konzentrationen zu lange Reaktionszeiten auftreten. Da für die Synthese der PScMSA-Netzwerke Polymerkonzentrationen oberhalb von c^* nötig sind, kann man jedoch davon ausgehen, dass $\langle I \rangle_E$ über den gesamten Polymerkonzentrationsbereich ($\phi < 0,11$) eine abfallende Funktion ist.

Vergleicht man die Streuintensität der unvernetzten Lösungen mit $\langle I \rangle_E$ der Netzwerke stellt man unterschiedliche Tendenzen fest. Bei geringen Polymerkonzentrationen ist $\langle I \rangle_E$ der PAS-Netzwerke deutlich größer als die Streuintensität der BIS 0 Reihe. Mit steigender Polymerkonzentration wird dieser Unterschied geringer und ist bei der höchsten untersuchten Konzentration vernachlässigbar. Je höher die Vernetzerkonzentration desto größer ist die Differenz der Streuintensitäten. Die PScMSA-Netzwerke zeigen eine umgekehrte Abhängigkeit. Mit steigender Polymerkonzentration wird der Unterschied zwischen Lösungen und Netzwerken größer. Der geringste Unterschied ist bei kleinen Polymer- und hohen Vernetzerkonzentrationen zu beobachten.

Im allgemeinen gilt für die PAS-Netzwerke, dass $\langle I \rangle_E$ mit sinkender Vernetzungsdichte stark zunimmt. Hohe Vernetzerkonzentrationen führen zu hohen $\langle I \rangle_E$ -Werten. PSc_oMSA-Netzwerke weisen keine starke Vernetzerkonzentrationsabhängigkeit auf. Dies ist mit dem Vernetzungsmechanismus begründbar, der sich grundlegend von der radikalischen Vernetzung unterscheidet.

Die dynamische Komponente der Streuintensität nimmt bei beiden Netzwerksystemen mit steigender Polymerkonzentration ab und folgt somit dem Verhalten halbverdünnter polymerer Lösungen. Im Vergleich zur Streuintensität der korrespondierenden unvernetzten Lösungen ist I_f geringfügig kleiner. Von der Vernetzerkonzentration ist I_f nahezu unabhängig. Demnach werden bei beiden Netzwerksystemen die dynamischen Konzentrationsfluktuationen allein durch die Polymerkonzentration bestimmt.

Das Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ zeigt bei den Netzwerken unterschiedliche Tendenzen. Da $\langle I \rangle_E$ und I_f mit steigender Polymerkonzentration abnehmen, variiert das Verhältnis beider Größen nur schwach ($\pm 10\%$). Einzige Ausnahme ist die höchste Konzentration der PSc_oMSA-Netzwerke. Die Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration ist dagegen gänzlich verschieden. PSc_oMSA-Netzwerke weisen keine Abhängigkeit des Verhältnisses von der eingesetzten Vernetzermenge auf. Bei den PAS-Netzwerken erfolgt eine starke Reduzierung mit steigender Vernetzerkonzentration. Für die höchsten Vernetzerkonzentrationen konnte zum Teil kein dynamischer Beitrag detektiert werden.

Über den Heterogenitätsgrad der Netzwerke lässt sich zusammenfassen, dass dieser bei den PAS-Netzwerke fast ausschließlich durch die Vernetzerkonzentration bestimmt wird. Die Polymerkonzentration spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bei den PSc_oMSA-Netzwerken ist weder bei Variation der Polymer- noch der Vernetzerkonzentration eine Änderung des Heterogenitätsgrades zu beobachten. Ursache dafür ist vor allem die geringe Variation der Vernetzungsdichte. Nur bei der höchsten verwendeten Polymerkonzentration wird die Heterogenität im Vergleich zu den anderen Netzwerken deutlich erhöht.

Die Diffusionskoeffizienten beider Systeme korrelieren mit der Polymerkonzentration in Form eines Potenzgesetzes ($D \sim c^n$). Gegenüber den unvernetzten Lösungen erfolgte bei den PAS-Netzwerken eine Reduzierung und bei den PSc_oMSA-Netzwerken eine Erhöhung des Exponenten.

Ein Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Diffusionskonstanten kann vernachlässigt werden.

Quellungsgleichgewicht

Bei dem Übergang in den gequollenen Zustand erfolgt für alle Netzwerke eine Erhöhung der Streuintensität. Eine Ausnahme bilden die PAS-Netzwerke mit sehr geringen Vernetzungsdichten. Vergleicht man die Absolutwerte von $\langle I \rangle_E$, liegen diese bei den PSc_oMSA-Netzwerken teilweise deutlich über den Werten der PAS-Netzwerke. Allerdings ist die stärkste Zunahme von $\langle I \rangle_E$ gegenüber dem Synthesezustand bei den PAS-Netzwerken festzustellen. Für diese gilt: Gele mit der geringsten Konzentrationsänderung zwischen Synthesezustand und Quellungsgleichgewicht innerhalb einer Vernetzerreihe (BIS X) weisen die höchste Zunahme der Streuintensität auf. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich bei den PSc_oMSA-Netzwerken. Je größer die Konzentrationsänderung, desto stärker nimmt $\langle I \rangle_E$ zu. Gleiches gilt für die dynamische Komponente der Streuintensität. Bei den PAS-Netzwerken erhöht sich I_f nur bei Gelen mit geringer Konzentrationsänderung innerhalb einer Vernetzerreihe. Ansonsten ist I_f im Quellungsgleichgewicht kleiner als im Synthesezustand

Besonders auffällig ist die unterschiedliche Abhängigkeit der dynamischen Komponente von der Polymerkonzentration. Für die PSc_oMSA-Netzwerke korreliert der Verlauf mit den korrespondierenden halbverdünnten Lösungen und nimmt mit steigender Konzentration ab. I_f der PAS-Netzwerke nimmt im Quellungsgleichgewicht mit steigender Konzentration zu. Möglicherweise liegt dies an einem Einfluss der Polyelektrolyteigenschaften.

Das Verhältnis von I_f zu $\langle I \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration lässt sich im Quellungsgleichgewicht für alle Netzwerke eines Systems mit einer Funktion beschreiben. Je höher die Konzentration desto höher ist auch die Heterogenität der PAS-Netzwerke. Im Vergleich zum Synthesezustand erfolgte ein starker Heterogenitätszuwachs. Die Heterogenität aller PSc_oMSA-Netzwerke ist im Quellungsgleichgewicht ungefähr gleich stark ausgeprägt und ebenfalls größer als im Synthesezustand. Beide Systeme weisen im gequollenen Zustand einen dynamischen Anteil zwischen 0 und 20% auf.

Die Diffusionskoeffizienten der PSc_oMSA-Netzwerke wurden durch die Quellung reduziert. Dies korreliert mit der Vergrößerung der Maschenweite und der damit verbundenen langsameren Bewegung. Ein Potenzgesetz der Form $D \sim c^{0,98}$ beschreibt die Abhängigkeit von der Polymerkonzentration. Für einige PAS-Netzwerke sind die Diffusionskoeffizienten im Quellungsgleichgewicht größer als im Synthesezustand. Diese Netzwerke werden bei der Quellung so stark verdünnt, dass keine kooperative Bewegung mehr vorliegt. Ein derartiges Verhalten kann nur bei sehr hohen Quellungsgraden beobachtet werden und ist deshalb bei den

PScoMSA-Netzwerken nicht zu finden.

Beide Netzwerksysteme zeigen auch im Quellungsgleichgewicht keine signifikante Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

Zusammenfassung

Bezüglich der Heterogenität kann man feststellen, dass die untersuchten Netzwerksysteme keine deutlichen Unterschiede aufweisen. Im Synthesezustand erscheinen alle Netzwerke homogener als im Quellungsgleichgewicht. Diese Eigenschaft kann mit dem Blob-Modell sehr gut erklärt werden und ist eine Charakteristik von Netzwerken.

Die Diffusionskoeffizienten der Netzketten entsprechen dem Verhalten polymerer Lösungen. Im Exponent der Konzentrationsabhängigkeit werden die Wechselwirkungen zwischen Quellmittel und Netzketten widerspiegelt. Bei den PAS-Netzwerken kommt ein zusätzlicher Einfluss des Polyelektrolytcharakters hinzu.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung, der Netzwerkaufbaureaktion, der Polymerkonzentration und der Netzwerkdichte auf die thermodynamischen Eigenschaften (kooperative Diffusionskoeffizienten D_{coop}) und die Netzwerkstruktur (Heterogenität) unterschiedlicher Netzwerksysteme.

Kooperative Diffusionskoeffizienten beschreiben die Quellkinetik polymerer Netzwerke, welche für die aktorische Anwendung von Gelen von Bedeutung ist. Die Netzwerkheterogenität beeinflusst z. B. das mechanische oder optische Verhalten von Netzwerken. Für die Produktentwicklung ist deshalb eine Heterogenitätskontrolle von Interesse.

Als Netzwerksysteme wurden Polyacrylsäure (radikalische Vernetzung) und Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Netzwerke (Vernetzung polymerer Lösungen) gewählt. Beide Systeme unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Aufbaureaktion.

Polyacrylsäure-Netzwerke wurden durch radikalische Copolymerisation mit BIS synthetisiert. Die Monomerkonzentration (Acrylsäure) wurde zwischen 5 – 40 Gew % (in Wasser) und die Vernetzerkonzentration zwischen 0,25 – 4 mol % (bezogen das Monomer) variiert. Dies ermöglichte die Synthese von Netzwerken mit stark unterschiedlichen Quellungsgraden. ($4 \leq Q_v \leq 10000$)

Ein zweites neuartiges Netzwerksystem, basierend auf Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid), konnte durch die Vernetzung halbverdünnter Polymerlösungen mit Ethylenglycol erhalten werden. Die Polymerkonzentration wurde im Bereich von 7,5 - 15 Gew% (in Dioxan) gewählt. Das molare Verhältnis von Ethylenglycol zu Maleinsäureanhydrid-Gruppen variierte von 0,1 - 2:1. Im Vergleich zu den PAS-Netzwerken weisen die PScMSA-Netzwerke geringere Gleichgewichtsquellungsgrade auf. ($10 \leq Q_v \leq 33$)

Radikalisch vernetzende Systeme sind wegen Reaktivitätsunterschieden der Reaktionspartner sehr heterogen. Die neuartigen PScMSA-Netzwerke sollten weniger heterogene Strukturen aufweisen, da bei der Vernetzungsreaktion eine homogene polymere Lösung fixiert wird.

Beide Netzwerksysteme wurden im Synthesezustand und im Quellungsgleichgewicht mit dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Aus den Fluktuationen der Streuintensität konnten vier charakteristische Größen erhalten werden: 1. die positionsgemittelte Streuintensität $\langle I \rangle_E$; 2. die dynamische Komponente der Streuintensität I_F ; 3. das Verhältnis von I_F zu $\langle I \rangle_E$; 4. der

kooperative Diffusionskoeffizient D_{coop} . Das Verhältnis von I_F zu $\langle I \rangle_E$ wurde als Maß für die Heterogenität herangezogen, da es den Beitrag dynamischer Konzentrationsfluktuationen zur Gesamtstreuintensität widerspiegelt. Ist der dynamische Beitrag zur Streuintensität groß kann man von einer homogenen Netzwerkstruktur sprechen.

Polymer- und Vernetzerkonzentration zeigen einen Einfluss auf die untersuchten dynamischen Eigenschaften der Netzwerke. Im Vergleich zu den unvernetzten polymeren Lösungen wurde eine Erhöhung der Streuintensität beobachtet. Dies ist mit dem zusätzlichen Beitrag einer statischen Komponente zu erklären. Die dynamische Komponente I_F spiegelt im Synthesezustand die Polymerkonzentrationsabhängigkeit der unvernetzten polymeren Lösungen wieder; I_F nimmt mit steigender Konzentration ab. Im Quellungsgleichgewicht bleibt dieses Verhalten bei den PscMSA-Netzwerken erhalten. Die PAS-Netzwerke zeigen dagegen eine andere Abhängigkeit (I_F steigt mit der Konzentration), was mit den Polyelektrolytcharakter dieses Systems erklärt werden kann.

Die Heterogenität der Netzwerke ist im Synthesezustand geringer als im Quellungsgleichgewicht. Diese besondere Charakteristik wird durch Konzentrationseffekte hervorgerufen und kann mit dem frozen-Blob Modell beschrieben werden. Bei den PAS-Netzwerken bestimmt im Synthesezustand die Vernetzerkonzentration den Heterogenitätsgrad. Je höher die Vernetzerkonzentration desto geringer ist der Anteil dynamischer Fluktuationen. Die Heterogenität der PscMSA-Netzwerke wird durch Polymer- und Vernetzerkonzentration gleichermaßen beeinflusst. Die Abhängigkeit von beiden Konzentrationen ist nicht stark ausgeprägt. Im Vergleich zu den PAS-Netzwerken sind die PscMSA-Netzwerke im Synthesezustand homogener.

Im Quellungsgleichgewicht erfolgt eine deutliche Reduzierung der dynamischen Beiträge und die statische Substruktur der Netzwerke bestimmt die Streueigenschaften. Beide Netzwerksysteme sind stark heterogen.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Vernetzung halbverdünnter Polymerlösung ebenfalls heterogene Netzwerke ergibt. Erwartet wurden homogenere Strukturen, da eine homogene Lösung fixiert wird. Die Ursache wurde im Ablauf der Vernetzungsreaktion vermutet, welche deshalb mittels dreifach detektierender GPC analysiert wurde. Es konnte festgestellt werden, dass während der Reaktion verzweigte Polymerstrukturen entstehen, die mit steigender Molmasse (steigender Reaktionszeit) kontrahieren. Kurz vor dem Erreichen des Gelpunktes liegen stark kontrahierte Strukturen vor, deren Vernetzung zur Ausbildung von

Bereichen hoher und niedriger Vernetzungsdichten führt. (heterogene Netzwerke)

Eine besondere Charakteristik des Quellungsgleichgewichts ist die einheitliche Polymerkonzentrationsabhängigkeit der bestimmten dynamischen Größen festgestellt. Der Verlauf von $\langle l \rangle_E$, l_F , und $l_F / \langle l \rangle_E$ von der Polymerkonzentration aller Netzwerke eines Systems lässt sich, unabhängig von der Vernetzerkonzentration, jeweils mit einer Kurve beschreiben. Daraus kann man schlussfolgern, dass Aussagen über die Heterogenität und die dynamischen Eigenschaften von Netzwerken nur aus Untersuchungen im Quellungsgleichgewicht getroffen werden können. Im Synthesezustand werden nur scheinbare Größen bestimmt, die besonders durch Überlagerung benachbarter Ketten (durch hohe Konzentration) beeinflusst sind. Die tatsächliche Netzwerkstruktur ist erst im Quellungsgleichgewicht ausgeprägt. Dynamische Eigenschaften werden allein durch die Polymerkonzentration im Netzwerk bestimmt.

Die kooperative Bewegung der Netzketten wird durch die kooperativen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Diese wurden durch Auswertung der Autokorrelationsfunktionen nach der partial-heterodyn Methode bestimmt. Dabei wird der dynamische Anteil der Autokorrelationsfunktion extrahiert.

Bestimmenden Einfluss auf die D_{coop} -Werte hat die jeweilige Polymerkonzentration. Die Abhängigkeit lässt sich mit der halbverdünnter Polymerlösungen vergleichen: $D_{coop} \sim c^n$. Bei beiden Systemen wurden Exponenten beobachtet, die vom theoretischen Wert 0,75 abweichen. Dies konnte mit dem Einfluss der Lösungsmittelqualität (ändert sich durch die Vernetzung) oder der Ausbildung steifer Segmente erklärt werden.

Im Quellungsgleichgewicht sind die D_{coop} kleiner als im Synthesezustand, was mit der Erhöhung der Maschenweite (ξ) korreliert ($D_{coop} \sim \xi^{-1}$). Für einige PAS-Netzwerke ($Q_V > 100$) waren die D_{coop} im Quellungsgleichgewicht größere als im Synthesezustand. Es wurde ein Verlust der kooperativen Bewegung durch die starke Aufweitung der Netzwerke vermutet. Eine Bestätigung der Vermutung erfolgte bei der Untersuchung dieser Netzwerke in verschiedenen Quellstufen. Durch die gezielte Einstellung verschiedener Quellungsgrade und der anschließenden DLS Analyse konnte der Quellvorgang charakterisiert werden. Dabei wurde für die PAS-Netzwerke zuerst eine Reduzierung der D_{coop} mit steigendem Quellungsgrad festgestellt. Bei PAS-Netzwerken mit sehr hohen Quellungsgraden erfolgte ab einem Quellungsgrad von 33 ein Anstieg der D_{coop} bei weiterer Verdünnung. Die Aufweitung des Netzwerkes ist so stark, das keine kooperative Bewegung mehr detektiert wird sondern die lokale Bewegung von Cluster-Strukturen. Bei den PscMSA-Netzwerken findet ein derartiger

Übergang nicht statt, da die Quellungsgrade zu gering sind.

Die Vernetzerkonzentration hat keinen signifikanten Einfluss auf die D_{coop} .

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass DLS eine hervorragende Methode zur Netzwerkcharakterisierung darstellt. Aus den Messungen sind Aussagen über den Heterogenitätsgrad und die dynamischen Fluktuationen in der Netzwerkstruktur möglich. Die Bestimmung der D_{coop} erlaubt die Untersuchung des Zusammenhangs der kooperativen Bewegung mit der Polymerkonzentration. D_{coop} werden generell für die Vorhersage (Simulation) von Quell- und Entquellvorgängen benötigt. Die Bestimmung dieser Werte mittels DLS ist sehr genau und im Vergleich zu Quellkinetikmessungen mit deutlich geringerem Aufwand verbunden.

Ausblick

Für zukünftige Arbeiten sollte die Modifizierung der PSc_oMSA-Netzwerksynthese zur Herstellung homogener Netzwerkstrukturen im Vordergrund stehen. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration könnte die Reaktionszeiten verringern und damit die Ausbildung stark kontrahierter Strukturen verhindern. Bei radikalisch vernetzenden Systemen wirken sich die kurzen Reaktionszeiten nachteilig auf die Homogenität der Netzwerke aus. Möglicherweise ist die Reaktionszeit der PSc_oMSA-Netzwerke jedoch zu lang und sollte reduziert werden.

Bei einer Verringerung der Reaktionszeit ist außerdem die Verfolgung der Vernetzungsreaktion mittels dynamischer Lichtstreuung möglich. (bisher wurde wegen der langen Reaktionszeiten auf diese Verfolgung verzichtet) Damit wäre eine genaue Bestimmung des Gelpunktes möglich. Außerdem kann der Vergelungsprozess mit dem radikalisch vernetzender Systeme verglichen werden.

Weiterhin sollte überprüft werden, ob der MSA-Gehalt im Ausgangspolymer einen Einfluss auf die Heterogenität entstehender Netzwerke hat. PSc_oMSA-Polymere können mit verschiedenem MSA-Gehalt kommerziell erworben bzw. synthetisiert werden, wodurch eine breite Ausgangspolymer Auswahl zur Verfügung stellt.

Statt Ethylenglycol können länger-kettige Polyole als Vernetzermoleküle verwendet werden. Dadurch lässt sich die Kontraktion der entstehen Intermediate verringern.

Neben der Charakterisierung der Netzwerke mittels dynamischer Lichtstreuung sollten auch statische Lichtstremessungen an den Netzwerken durchgeführt werden. Die Bestimmung der statischen Korrelationslänge sowie des mittleren Schwankungsquadrates des Brechungsindex als Strukturparameter können eine detaillierte Einsicht in die Netzwerkstruktur ermöglichen.

5 Experimentelle Methoden

a Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinigung
Acrylsäure	SIGMA-ALDRICH, 99%, stabilisiert mit 0,02 % Hydrochinonmonomethylether	Vakuumdestillation bei 10 mbar, Badtemperatur: 50°C Kopftemperatur: 35°C
<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylsäureamid (BIS)	MERCK	-
Kaliumperoxidisulfat (KPS)	SIGMA-ALDRICH, 99+ %,	-
Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)	SIGMA-ALDRICH	-
4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP)	MERCK-SCHUCHARDT	-
Ethylenglycol (EG)	MERCK-SCHUCHARDT	-
Dioxan	VWR	KOH

Tab. 5.1 *Verwendete Chemikalien*

Chemikalien ohne Eintrag in der rechten Spalte wurde ohne weitere Bearbeitung oder Reinigung verwendet.

b Synthese der Polyacrylsäure-Netzwerke

Die Reaktionslösungen für die Netzwerksynthese wurden durch Mischung entsprechender Stammlösungs-Volumina mittels EPPENDORF-Pipetten hergestellt. Die Konzentrationen aller Stammlösungen sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Aufgrund der moderaten Löslichkeit von BIS in Wasser konnte keine höher konzentrierte BIS-Stammlösung hergestellt werden. Deshalb wurden einige Proben durch direkte Einwaage von BIS synthetisiert (Tab. 5.4). Alle anderen Netzwerke konnte durch Mischung aller Komponenten in Form ihrer Stammlösungen erhalten werden. Die Volumina sind in Tab. 5.3 verzeichnet. Die Ansatzmenge betrug 20 g.

Stammlösung	Acrylsäure	BIS	KPS
Konzentration	55 Gew%	0,1 mol/l	0,1 mol/l
Dichte [g/cm ³]	1,027	0,998	1,015

Tab. 5.2 *Konzentrationen der verwendeten Stammlösungen (Polyacrylsäure-Netzwerke)*

Nach einer guten Durchmischung der Reaktionslösungen wurden diese durch einen Spritzenvorsatzfilter (modifizierte Cellulosemembran CME, 0,45 µm) in die Reaktionsgefäße (Lichtstreu Küvetten) überführt und verschlossen.

Probe	Acrylsäure Stammlösung [ml]	BIS Stammlösung [ml]	KPS Stammlösung [ml]	Wasser [ml]
2,5_0	0,8848	0	0,1369	18,9519
2,5_0,5	0,8848	0,3475	0,1369	18,6049
2,5_1	0,8848	0,6951	0,1369	18,2579
2,5_2	0,8848	1,3901	0,1369	17,5640
5_0	1,7697	0	0,2739	17,9038
5_0,5	1,7697	0,6951	0,2739	17,2098
5_1	1,7697	1,3901	0,2739	16,5159
5_2	1,7697	2,7802	0,2739	15,1280
7,5_0	2,6545	0	0,4108	16,8556
7,5_0,25	2,6545	0,5213	0,4108	16,3352
7,5_0,5	2,6545	1,0426	0,4108	15,8147
7,5_1	2,6545	2,0852	0,4108	14,7738
7,5_2	2,6545	4,1703	0,4108	12,6920
7,5_3	2,6545	6,2555	0,4108	10,6101
7,5_4	2,6545	8,3406	0,4108	8,5283
10_0	3,5393	0	0,5477	15,8075
10_0,5	3,5393	1,3901	0,5477	14,4196
10_1	3,5393	2,7802	0,5477	13,0317
10_2	3,5393	5,5604	0,5477	10,2559
15_0	5,3090	0	0,8216	13,7113
15_0,25	5,3090	1,0426	0,8216	12,6704
15_0,5	5,3090	2,0852	0,8216	11,6294
15_1	5,3090	4,1703	0,8216	9,5479
15_2	5,3090	8,3406	0,8216	5,3839
15_3	5,3090	12,5109	0,8216	1,2202
20_0	7,0786	0	1,0955	11,6151
20_0,5	7,0786	2,7802	1,0955	8,8393
20_1	7,0786	5,5604	1,0955	6,0635
20_2	7,0786	11,1208	1,0955	0,5119
30_0	10,6179	0	1,6432	7,4226
30_0,25	10,6179	2,0852	1,6432	5,3407
30_0,5	10,6179	4,1703	1,6432	3,2589
40_0	14,1573	0	2,1909	3,2301

Tab. 5.3 Zusammensetzungen der Reaktionslösungen, BIS als Stammlösung

Probe	Acrylsäure Stammlösung [ml]	BIS [g/l]	KPS Stammlösung [ml]	Wasser [ml]
15_4	5,3090	0,2567	0,8216	13,4546
30_1	10,6179	0,1283	1,6432	7,2942
30_2	10,6179	0,2567	1,6432	7,1659
30_3	10,6179	0,3850	1,6432	7,0376
30_4	10,6179	0,5133	1,6432	6,9092
40_0,5	14,1573	0,0856	2,1909	3,1445
40_1	14,1573	0,1711	2,1909	3,0590
40_2	14,1573	0,3422	2,1909	2,8879

Tab. 5.4 Zusammensetzungen der Reaktionslösungen, direkte BIS-Einwaage

Es wurde mit 0,2 mol% KPS, bezogen auf die Acrylsäurekonzentration, gearbeitet. Die Reaktionen erfolgten im Trockenschrank über 24 h bei 70°C. Alle erhaltenen Netzwerke waren farblos, durchsichtig und klar.

c Synthese der Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Netzwerke

Zur Synthese der PScMSA-Netzwerke wurde alle Reaktanden in Form von Stammlösungen (Tab. 5.5) in den entsprechenden Mengen miteinander gemischt. Die Stammlösungen von Ethylenglycol und DMAP konnten durch EPPENDORF-Pipetten abgemessen werden. Die PScMSA Stammlösungen waren für volumetrische Abmessungen zu viskos, so dass die Lösungen eingewogen wurden. Alle Ansätze sind in Tab. 5.6 zusammengefasst.

Stammlösung	PScMSA	Ethylenglycol	DMAP
Konzentrationen			
7,5er Reihe:	10 Gew%	132,7 g/l	10,4 g/l
10er Reihe:	12 Gew%	131,8 g/l	10,9 g/l
12,5er Reihe:	16 Gew%	131,8 g/l	10,9 g/l
15er Reihe:	20 Gew%	143,4 g/l	10,2 g/l
Dichte [g/cm ³]	-	1,04	1,03

Tab. 5.5 Konzentrationen der verwendeten Stammlösungen (PScMSA-Netzwerke)

Das Überführen in die Reaktionsgefäße (Glas- und Polypropylenküvetten) erfolgte durch einen 5 µm PTFE-Spritzenfilter. Die Reaktion wurde bei 60°C im Trockenschrank in Schraubgläsern mit einer gesättigten Dioxan-Atmosphäre durchgeführt. Dadurch konnte dem Verdampfen des Lösungsmittels vorgebeugt werden. Die Reaktionszeiten waren für jede Probe sehr unterschiedlich. Bei manchen Ansätzen trat die Vergelung erst nach einigen Tagen auf. Als

Reaktionszeit wurde deshalb generell die doppelte Vergelungszeit gewählt. Trat die Vergelung nach 4 Tagen auf, verblieb die Probe danach weitere 4 Tage im Trockenschrank.

Probe	PScoMSA Stammlösung [g]	Ethylenglycol Stammlösung [ml]	DMAP Stammlösung [ml]	Dioxan [ml]	Reaktionszeit [h]
7,5_0,1	10,039	0,064	0,320	2,951	kein Gel
7,5_0,25	10,491	0,166	0,334	2,979	kein Gel
7,5_0,5	9,918	0,315	0,316	2,652	360
7,5_0,75	10,185	0,485	0,325	2,554	288
7,5_1	10,253	0,651	0,327	2,401	192
7,5_1,5	10,180	0,969	0,325	2,046	144
7,5_2	10,049	1,276	0,320	1,686	144
10_0,1	11,502	0,088	0,421	1,774	kein Gel
10_0,25	11,631	0,223	0,426	1,656	288
10_0,5	12,544	0,481	0,459	1,536	96
10_0,75	11,989	0,690	0,439	1,230	96
10_1	11,770	0,903	0,431	0,973	96
10_1,5	11,674	1,343	0,427	0,501	96
10_2	11,786	1,808	0,31	0,038	96
12,5_0,1	10,450	0,107	0,510	2,289	240
12,5_0,25	12,254	0,313	0,598	2,489	96
12,5_0,5	12,375	0,633	0,604	2,186	96
12,5_0,75	13,232	1,015	0,646	1,986	96
12,5_1	12,446	1,273	0,607	1,538	96
12,5_1,5	12,412	1,904	0,606	0,876	96
12,5_2	11,583	2,360	0,563	0,203	96
15_0,1	10,895	0,128	0,709	2,768	192
15_0,25	10,144	0,298	0,660	2,390	144
15_0,5	10,028	0,589	0,653	2,055	96
15_0,75	10,454	0,922	0,680	1,822	72
15_1	10,443	1,227	0,680	1,499	72
15_1,5	10,175	1,794	0,662	0,837	72
15_2	10,021	2,356	0,652	0,209	72

Tab. 5.6 Zusammensetzungen der Reaktionslösungen und Reaktionszeiten

Die DMAP Konzentration betrug 2 mol% bezogen auf die Konzentration der Maleinsäureanhydridgruppen in der Reaktionslösung.

Bei den Proben 10_0,1; 7,5_0,1 und 7,5_0,25 wurden auch nach Reaktionszeiten von mehreren Wochen nur hochviskose Lösungen erhalten. Die vergelten Proben waren farblos, durchsichtig und klar.

d Bestimmung der Quellungsgrade und des Solgehalts

Die Netzwerke wurden nach der Synthese aus den Reaktionsgefäßen entfernt und getrocknet. Nach der Bestimmung der Trockenmasse ($m_{\text{trocken, unextrahiert}}$) wurden die Probenkörper über mehrere Wochen in Wasser (PAS-Netzwerke) bzw. in Dioxan (PScoMSA-Netzwerke) gequollen. Während dieser Zeit wurde das Quellmittel mehrfach gewechselt. Anschließend konnte die Masse im gequollenen Zustand ($m_{\text{gequollen}}$) bestimmt werden. Danach wurden die Proben erneut getrocknet, um die extrahierte Trockenmasse zu bestimmen ($m_{\text{trocken, extrahiert}}$). Der Gelgehalt und die Quellungsgrade wurden mit Gl. 5.1 und Gl. 5.2 berechnet. Für alle Netzwerke wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

$$Q_m = \frac{m_{\text{gequollen}}}{m_{\text{trocken, extrahiert}}} \quad \text{Gl. 5.1}$$

$$\text{Gelgehalt} = \frac{m_{\text{trocken, extrahiert}}}{m_{\text{trocken, unextrahiert}}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 5.2}$$

e Statische Lichtstreuung

Geräte: FICA 50 und SOFICA (modifiziert durch SLS Systemtechnik, G. Baur, Denzlingen), Wellenlänge 632,8 nm

Molmassenbestimmungen erfolgten durch Detektion der Streuintensität in einem Winkelbereich von 20-150°. Die Konzentrationen der Polymerlösungen variierten von 1-5 g/l. Vor der Messung wurde durch 0,22 µm Membranen filtriert. Die Auswertung erfolgte durch Auftragung nach ZIMM.^{62, 63}

f Dynamische Lichtstreuung

Gerät: Lichtstreuспекrometer (ALV / DLS / SLS-5000), ausgestattet mit einem digitalen Zeitkorrelator (ALV-5000 / EPP) und einem Goniometersystem (ALVCGS-8F S / N 025); Lichtquelle: Helium-Neon-Laser (einphasig 1145 P, Leistung 22 mW, Wellenlänge 632,8 nm)

Die mit Toluol gefüllte Messzelle wurde durch einen externen Thermostat auf 25°C temperiert. Alle Netzwerke wurden vor den DLS-Messungen mehrere Stunden in einem Temperierbad bei 25°C aufbewahrt, um ein Temperaturgleichgewicht zu gewährleisten.

Für die Messungen an verschiedenen Probenpositionen erfolgte die Rotation der Messküvette

manuell oder durch Verwendung einer in der Arbeitsgruppe konstruierten Rotationseinheit. Diese besteht aus einem Schrittmotor, der mit einer Küvettenhalterung verbunden ist. Die Küvetten konnten mit der Halterung in das DLS Gerät eingesetzt werden. Eine separate Steuereinheit erlaubt die schrittweise Rotation in verschiedenen Zeitintervallen. Die kleinstmögliche Winkeländerung beträgt $0,45^\circ$.

g Größenausschlusschromatografie

Aufbau der verwendeten Anlage: 1. Pumpe (Modell PU-980 von JASCO), 2. Entgaser (DG-980 50, 3 line von JASCO), 3. Säulenofen mit einer Vorsäule und zwei Trennsäulen, temperiert auf 50°C , 4. Lichtstredetektor (DAWN-DSP von WYATT-Technology Corporation), Wellenlänge $632,8\text{ nm}$; 5. Dualdetektor (Modell 250 von VISCOTHEK) mit Brechungsindex- und Viskositätsdetektor, temperiert auf 30°C

Eluent: *N,N'*-Dimethylacetamid (<99% (GC) von Riedel-de Haën) mit $0,42\text{g/l LiBr}$.

Volumenstrom: 1 ml/min ; Injektionsvolumen: $20\ \mu\text{l}$.

Säulen: PSS Gram 10 mm (Vorsäule), PSS Gram $10\text{ mm}/30\ \text{Å}$ (1. Trennsäule) und PSS Gram $10\text{ mm}/3000\ \text{Å}$ (2. Trennsäule) von Polymer Standards Service GmbH

Auswertesoftware: ASTRA 4.9, CORONA und PSS WinGPC

Die untersuchten Reaktionslösungen wurden vor der Injektion mit *N,N'*-Dimethylacetamid verdünnt und durch einen $0,45\ \mu\text{m}$ PTFE-Filter filtriert.

h Bestimmung der Vernetzungsdichten (Kompressionsmessungen)

Kompressionsmessungen wurden an zylindrischen Probenkörpern im Quellungs-gleichgewicht bei 25°C durchgeführt. Die Proben wurden mit Gewichten zwischen 10 und 50 g belastet. Nach jeweils 5 min Belastungszeit wurden die Auslenkung mit einem Wegaufnehmer detektiert. Zwischen den einzelnen Belastungen wurde 10 min ohne Gewicht relaxiert. Die Auswertung erfolgte nach Gl. 2.1.6. ($A = 0,5$, $\eta = 1$)

6 Literaturverzeichnis

-
- (1) W. H. Stockmayer *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45.
 - (2) P. J. Flory; J. Rehner Jr. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521.
 - (3) T. Tanaka; L. O. Hocker; G. B. Benedek *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5151.
 - (4) T. Tanaka; D. J. Fillmore *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1214.
 - (5) Y. Li; T. Tanaka *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1365.
 - (6) E. Geissler; A.-M. Hecht; F. Horkay; M. Zrinyi *Macromolecules* **1988**, *21*, 2594.
 - (7) F. Horkay; W. Burchard; E. Geissler; A.-M. Hecht *Macromolecules* **1993**, *26*, 1296.
 - (8) M. Shibayama; T. Takeuchi; S. Nomura *Macromolecules* **1994**, *27*, 5350.
 - (9) R. Skouri; F. Schosseler; J. P. Munch; S. J. Candau *Macromolecules* **1995**, *28*, 197.
 - (10) I. Milimouk; A.-M. Hecht; D. Beysens; E. Geissler *Polymer* **2001**, *42*, 487.
 - (11) J. G. H. Joosten; J. L. McCarthy; P. N. Pusey *Macromolecules* **1991**, *24*, 6690.
 - (12) P. N. Pusey; W. van Megen *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* **1989**, *157*, 705.
 - (13) M. Shibayama *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1.
 - (14) M. Y. Kizilay; O. Okay *Polymer* **2004**, *45*, 2567.
 - (15) I. Yazici; O. Okay *Polymer* **2005**, *46*, 2595.
 - (16) N. Gundogan; O. Okay; W. Oppermann *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 814.
 - (17) M. Shibayama; Y. Shirotani; Y. Shiwa *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 442.
 - (18) F. Ikkai; M. Shibayama *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 617.
 - (19) M. Shibayama; T. Norisuye; S. Nomura *Macromolecules* **1996**, *29*, 8746.
 - (20) T. Ngai; C. Wu *Macromolecules* **2003**, *36*, 848.
 - (21) M. Shibayama; F. Ikkai; Y. Shiwa; Y. Rabin *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5227.
 - (22) P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1979**.
 - (23) F. Horkay; W. Burchard; A.-M. Hecht; E. Geissler *Macromolecules* **1993**, *26*, 3375.
 - (24) H. Furukawa; K. Horie; R. Nozaki; M. Okada *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 031406.
 - (25) F. Ilmain; S. J. Candau *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1989**, *30*, 119.
 - (26) L. Q. Fang; W. Brown; C. Konak *Polymer* **1990**, *31*, 1960.
 - (27) T. Norisuye; Y. Kida; N. Masui; Q. Tran-Cong-Miyata; Y. Maekawa; M. Yoshida; M. Shibayama *Macromolecules* **2003**, *36*, 6202.
 - (28) M. Shibayama; Y. Fujikawa; S. Nomura *Macromolecules* **1996**, *29*, 6535.
 - (29) M. Shibayama; M. Tsujimoto; F. Ikkai *Macromolecules* **2000**, *33*, 7868.
 - (30) K. Laszlo; K. Kosik; C. Rochas; E. Geissler *Macromolecules* **2003**, *36*, 7771.
 - (31) A. Moussaid; S. J. Candau; J. G. H. Joosten *Macromolecules* **1994**, *27*, 2102.
 - (32) F. Ilmain; S. J. Candau *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **1989**, *79*, 172.
 - (33) T. Norisuye; Q. Tran-Cong-Miyata; M. Shibayama *Macromolecules* **2004**, *37*, 2944.
 - (34) M. Shibayama; S. Takata; T. Norisuye *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* **1998**, *249*, 245.
-

-
- (35) C. Nakamoto; T. Motonaga; M. Shibayama *Macromolecules* **2001**, *34*, 911.
- (36) M. Shibayama; K. Isono; S. Okabe; T. Karino; M. Nagao *Macromolecules* **2004**, *37*, 2909.
- (37) M. Shibayama *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *76*, 1799.
- (38) V. Boyko; S. Richter *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 724.
- (39) M. Shibayama; T. Norisuye *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 641.
- (40) P. J. Flory *Faraday Discussions* **1974**, *57*, 7.
- (41) P. H. Hermans, *Gels* in: *Colloid Science II*, H. R. Kruyt (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **1949**.
- (42) D. L. Lloyd, *The Problem of a Gel Structure* in: *Colloid Chemistry*, J. Alexander (Ed.), Chemical Catalogue Co. New York, **1926**.
- (43) T. Tanaka *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 823.
- (44) K. Nijenhuis *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *130*, 1.
- (45) J. M. Rosiak; P. Ulanski; L. A. Pajewski; F. Yoshii; K. Makuuchi *Rad. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 161.
- (46) J. des Cloizeaux; G. Jannink, *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*; Clarendon Press: Oxford, **1990**.
- (47) V. Shantarovich; T. Suzuki; C. He; V. Davankov; A. Pastukhov; M. Tsyurupa; K. Kondo; Y. Ito *Macromolecules* **2002**, *35*, 9723.
- (48) E. Mendes; P. Lindner; M. Buzier; F. Boué; J. Bastide *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1595.
- (49) M. Geoghegan; F. Boué; G. Bacri; A. Menelle; D. Bucknall *Eur. Phys. J. B* **1998**, *3*, 83.
- (50) A. Ramzi; F. Zielinski; J. Bastide; F. Boué *Macromolecules* **1995**, *28*, 3570.
- (51) R. Liu; W. Oppermann *Macromolecules* **2006**, *39*, 4159.
- (52) A. Matsumoto *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 41.
- (53) www.nexant.ecnext.com (02.07.2008).
- (54) J. F. Joanny; P. Pincus *Polymer* **1980**, *21*, 274.
- (55) P. J. Flory, *The Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY, **1953**.
- (56) K. Dušek; W. Prins *Adv. Polym. Sci.* **1969**, *6*, 1.
- (57) V. Borue; I. Erukhimovich *Macromolecules* **1988**, *21*, 3249.
- (58) G. Manning *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 924.
- (59) T. Kitano; A. Taguchi; I. Noda; M. Nagasawa *Macromolecules* **1980**, *13*, 57.
- (60) Y. Muroga; I. Noda; M. Nagasawa *Macromolecules* **1985**, *18*, 1576.
- (61) W. Burchard, *Combined Static and Dynamic Light Scattering* in: *Dynamic Light Scattering*, W. Brown (Ed.), Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- (62) B. H. Zimm *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093.
- (63) B. H. Zimm *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1099.
- (64) I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*; Wiley-Interscience, **2002**.
- (65) W. Burchard *Adv. Polym. Sci.* **1983**, *48*, 1.
- (66) G. D. Patterson *Adv. Polym. Sci.* **1983**, *48*, 125.
-

-
- (67) E. Nordmeier; H. Xing; M. D. Lechner *Macromol. Chem. Phys.* **1993**, *194*, 2923.
- (68) S. W. Provencher *Macrom. Chem.* **1979**, *180*, 201.
- (69) C. Wu; B. Chu, *Light Scattering in: Experimental Methods in Polymer Science*, T. Tanaka (Ed.), Academic Press., **2000**.
- (70) D. E. Koppel *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814.
- (71) Q. Ying; B. Chu *Macromolecules* **1987**, *20*, 362.
- (72) W. Brown; T. Nicolai *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 977.
- (73) P.-G. de Gennes *Macromolecules* **1976**, *9*, 594.
- (74) E. Geissler, *Dynamic Light Scattering from Polymer Gels in: Dynamic Light Scattering*, W. Brown (Ed.), Clarendon Press. Oxford, **1993**.
- (75) T. Ngai; C. Wu; Y. Chen *Macromolecules* **2004**, *37*, 987.
- (76) P. Štěpánek; Z. Tuzar; P. Kadlec; J. Kriz *Macromolecules* **2007**, *40*, 2165.
- (77) G. Yuan; X. Wang; C. C. Han; C. Wu *Macromolecules* **2006**, *39*, 3642.
- (78) T. Nose; B. Chu *Macromolecules* **1979**, *12*, 590.
- (79) B. Chu; T. Nose *Macromolecules* **1980**, *13*, 122.
- (80) Y. H. Lin; B. Chu *Macromolecules* **1981**, *14*, 385.
- (81) E. J. Amis; C. C. Han *Polymer* **1982**, *23*, 1403.
- (82) E. J. Amis; C. C. Han; Y. Matsushita *Polymer* **1984**, *25*, 650.
- (83) W. Brown; P. Štěpánek *Macromolecules* **1992**, *25*, 4359.
- (84) W. Brown; P. Štěpánek *Macromolecules* **1993**, *26*, 6884.
- (85) W. Prins; L. Rimai; A. J. Chompff *Macromolecules* **1972**, *5*, 104.
- (86) E. Geissler; A.-M. Hecht *Macromolecules* **1981**, *14*, 185.
- (87) E. Geissler; A.-M. Hecht *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 103.
- (88) M. Shibayama; Y. Shirotani; H. Hirose; S. Nomura *Macromolecules* **1997**, *30*, 7307.
- (89) W. van Megen; S. M. Underwood; P. N. Pusey *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1586.
- (90) W. Burchard *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 113.
- (91) Z. Grubisic; H. Benoit; P. Rempp *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1967**, *B5*, 753.
- (92) K.-F. Arndt; G. Müller, *Polymercharakterisierung*; Carl Hanser Verlag München Wien, **1996**.
- (93) B. H. Zimm; W. H. Stockmayer *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301.
- (94) M. Kurata; M. Abe; M. Iwama; M. Matsushima *Polym. J.* **1972**, *3*, 729.
- (95) M. Weismüller; W. Burchard *Acta Polym.* **1997**, *48*, 571.
- (96) T. H. Mourey *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2004**, *9*, 97.
- (97) F. Schosseler; F. Ilmain; S. J. Candau *Macromolecules* **1991**, *24*, 225.
- (98) M. T. A. Ende; N. A. Peppas *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 673.
- (99) P. Schutenberger, *Static Properties of Polymers in: Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, P. Linder; T. Zemb (Eds.), Elsevier, **2002**.
-

- (100) E. Geissler; A.-M. Hecht; F. Horkay *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 267801.
- (101) A. Moussaid; J. P. Munch; F. Schosseler; S. J. Candau *J. Phys. II* **1991**, *1*, 637.
- (102) S. Panyukov; Y. Rabin *Macromolecules* **1996**, *29*, 7960.
- (103) Y. Rabin; S. Panyukov *Macromolecules* **1997**, *30*, 301.
- (104) B. J. Berne; R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*; Wiley NY, **1976**.
- (105) T. Uematsu; C. Svanberg; M. Nyden; P. Jacobsson *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 051803.
- (106) T. Uematsu; C. Svanberg; P. Jacobsson *Macromolecules* **2005**, *38*, 6227.
- (107) J. Bastide; L. Leibler *Macromolecules* **1988**, *21*, 2647.
- (108) T. Norisuye; N. Masuia; Y. Kida; D. Ikuta; E. Kokufuta; S. Ito; S. Panyukov; M. Shibayama *Polymer* **2002**, *43*, 5289.
- (109) X. Yin; H. D. H. Stöver *Macromolecules* **2002**, *35*, 10178.
- (110) J. R. Koppers *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, *2*, 5239.
- (111) T. Okuda; N. Ohno; K. Nitta; S. Sugai *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 749.
- (112) G. H. Hu; J. T. Lindt *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 357.
- (113) M. Rätzsch; N. Thi Hue *Acta Polymerica* **1979**, *30*, 93.
- (114) S. S. Hou; P. L. Kuo *Polymer* **2001**, *42*, 2387.
- (115) J. Weber; V. Boyko; K.-F. Arndt *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 643.
- (116) R. J. von Brüssau; D. J. Stein *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *12*, 59.
- (117) H. Günther, *NMR-Spektroskopie - Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*; Thieme Verlag Stuttgart, **1992**.
- (118) J. Weber, *Synthese und Charakterisierung von Kammterpolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydridcopolymeren und Polyethern*; Diplomarbeit TU Dresden, **2005**.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung zahlreicher Personen nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich bei einigen von Ihnen an dieser Stelle bedanken:

Prof. KARL-FRIEDRICH. ARNDT gilt mein Dank für die wissenschaftliche Betreuung meiner Promotion. Vor allem die von Ihm gewährte wissenschaftliche Freiheit sowie die Möglichkeit zum internationalen Austausch haben maßgeblich zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. VOLODYMYR BOYKO für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Denkanregungen sowie der immer währenden Motivation. Für die Betreuung und die Freundschaft trotz der räumlichen und dienstlichen Entfernung bin ich zutiefst dankbar.

Das gute Arbeitsklima, die freundliche Atmosphäre und die Arbeitsgruppen übergreifende Zusammenarbeit im HEMPEL-Bau habe ich sehr genossen. Deshalb möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. ADLER und Prof. ARNDT recht dafür herzlich bedanken. Ein besonderes Dankeschön gehen an Dipl.-Ing. STEPHAN KLATT und Dipl.-Ing. CHRISTIAN KLENKE für die stets geduldige Lösung aller computertechnischen Probleme. Bei Frau CHARLOTTE MEISSNER möchte ich mich für statische Lichtstremessungen und für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten bedanken.

Ein weiterer Dank gilt Dipl.-Chem. SUSANNE KRÜGER, Dipl.-Chem YVONNE MÜLLER und cand.-Chem. MATTHIAS GRAF für deren unterstützende Arbeiten im Rahmen von Diplomarbeiten und Praktika.

Durch den internationalen Austausch mit anderen Wissenschaftlern bot sich mir die Möglichkeit zur Diskussion meiner Ergebnisse. Einige von Ihnen gaben mir hilfreiche Anregungen und Ideen für meine Arbeit. Dafür möchte ich mich insbesondere bei Prof. CHI WU (Hongkong), Prof. MITSUHIRO SHIBAYAMA (Tokio), Prof. PETER N. PUSEY (Edinburgh), Prof. WALTER BURCHARD (Freiburg), Prof. OGUZ OKAY (Istanbul) und Prof. ERIC GEISSLER (Grenoble) bedanken.

Meiner lieben Freundin ANTJE BRITZE danke ich ganz besonders für das Interesse an dem schriftlichen Teil der Arbeit.

Auf die Unterstützung meiner Familie während des gesamten Promotions- und auch Studienzeitraums konnte ich mich immer verlassen. Dafür empfinde ich unendliche Dankbarkeit. Letztendlich ist auch dadurch diese Arbeit überhaupt erst möglich gewesen.

Und Micha: Vielen Dank - für alles und für Dich.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt und Dr. rer. nat. Volodymyr Boyko in der Zeit von Oktober 2004 bis August 2008 an der Professur für Spezielle Physikalische Chemie / Physikalische Chemie der Polymere der Technischen Universität Dresden angefertigt.

Versicherung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.