

# Der Einfluss der Ketten- und der Persistenzlänge auf den Soret-Effekt in verdünnten Polymerlösungen

Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)  
genehmigte Abhandlung

angefertigt von  
Dominik Stadelmaier  
geboren am 19.05.1980  
in Bayreuth

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Rössler

Tag der Einreichung: 26.11.2009  
Tag des Kolloquiums: 23.02.2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Thermodynamik der irreversiblen Prozesse . . . . .	5
2.1.1	Phänomenologische Gleichungen . . . . .	5
2.1.2	Beziehungen zwischen Onsager- und Transportkoeffizienten . . . . .	6
2.2	Polymerdynamik . . . . .	7
2.2.1	Molmassenverteilungen und Polydispersität . . . . .	7
2.2.2	Charakteristisches Verhältnis . . . . .	8
2.2.3	Kuhnsches Segment und Persistenzlänge . . . . .	9
2.2.4	Lösungsmittelqualität und Skalengesetze . . . . .	10
2.3	Thermodiffusion in binären Systemen kleiner Moleküle . . . . .	13
2.4	Thermodiffusion in Polymerlösungen . . . . .	14
2.4.1	Verdünnte Polymerlösungen . . . . .	14
2.4.2	Konzentrierte Polymerlösungen . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>17</b>
3.1	Transiente holographische Gitter . . . . .	17
3.1.1	Messprinzip . . . . .	17
3.1.2	Heterodyne Detektion . . . . .	17
3.1.3	Aktive Phasenstabilisierung . . . . .	19
3.1.4	Experimenteller Aufbau . . . . .	19
3.1.5	Messsignal . . . . .	20
3.1.6	Polydisperse Proben . . . . .	23
3.2	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . . . . .	23
3.3	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ . . . . .	24
3.4	Probenherstellung . . . . .	25
3.5	Auswahl der Proben . . . . .	25
3.5.1	Polymere . . . . .	25
3.5.2	Lösungsmittel . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Einfluss der Kettenlänge: Polystyrol-Oligomere</b>	<b>33</b>
4.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	33
4.1.1	Thermodiffusionskoeffizient . . . . .	35
4.1.2	Soret-Koeffizient . . . . .	38
4.2	Diskussion . . . . .	38

4.2.1	Monomere, Oligomere und kurze Ketten . . . . .	41
4.2.2	Lange Polymerketten . . . . .	41
4.2.3	Übergang von Monomer zu Polymer . . . . .	42
4.3	Zusammenfassung . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Einfluss der Kettenlänge: lineare Alkane</b>	<b>47</b>
5.1	Verdünnte Lösungen linearer Alkane . . . . .	47
5.2	Konzentrationsabhängige Lösungen linearer und verzweigter Alkane . . .	56
5.3	Äquimolare Alkanmischungen . . . . .	59
5.4	Zusammenfassung . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Einfluss der Kettensteifheit und Molekülgröße</b>	<b>61</b>
6.1	Einfluss der Kettensteifheit: PDMS, PE, PMMA und PtBMA . . . . .	61
6.1.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	61
6.1.2	Zusammenfassung . . . . .	66
6.2	Einfluss der Molekülgröße . . . . .	67
6.2.1	Klassifizierung der Systeme . . . . .	68
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	74
6.2.3	Zusammenfassung . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Molekulardynamiksimulationen</b>	<b>81</b>
7.1	Grundlagen . . . . .	81
7.1.1	Kraftfeld . . . . .	81
7.1.2	RNEMD-Algorithmus . . . . .	84
7.2	Details zur Simulation . . . . .	85
7.3	Auswertung der Daten . . . . .	86
7.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	87
7.5	Zusammenfassung . . . . .	91
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen aller Messwerte</b>	<b>101</b>
A.1	Brechungsindizes . . . . .	101
A.2	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . . . . .	110
A.3	Transportkoeffizienten $S_T$ , $D$ , $D_T$ , $D_{th}$ . . . . .	116
<b>B</b>	<b>Eingabedateien für YASP</b>	<b>129</b>
B.1	Topologie-Datei . . . . .	129
B.1.1	Das Programm jointp . . . . .	130
B.2	Koordinaten-Datei . . . . .	130
B.2.1	Das Programm position . . . . .	131
B.3	Einheiten in YASP . . . . .	131

**Erklärung**

**145**



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Modell einer Polymerkette und Definition der Kuhnschen Länge . . . . .	9
2.2	Potentialfunktion $U(r)$ . . . . .	11
2.3	Mayersche $f$ -Funktion . . . . .	12
3.1	Prinzip der heterodynen Detektion . . . . .	18
3.2	TDFRS-Versuchsaufbau . . . . .	19
3.3	Interferometer zur Bestimmung von $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ . . . . .	24
3.4	Wiederholeinheiten der Polymere . . . . .	27
3.5	Strukturformeln der Lösungsmittel . . . . .	31
4.1	Strukturformeln von Ethylbenzol und 3,3'-Dimethylbutylbenzol. . . . .	35
4.2	$D_T(M_W)$ der PS-Oligomere . . . . .	36
4.3	$\eta D_T(M_W)$ der PS-Oligomere. . . . .	37
4.4	$S_T(M_W)$ der PS-Oligomere . . . . .	39
4.5	$S_T(M_W)$ der PS-Oligomere für kurze Ketten . . . . .	40
4.6	Schematische Darstellung von PS-Oligomeren verschiedener Kettenlänge	43
5.1	$D_T(M_W)$ der verdünnten Alkanlösungen . . . . .	48
5.2	$S_T(M_W)$ der verdünnten Alkanlösungen . . . . .	49
5.3	$\eta D_T(M_W)$ der PS-Oligomere und der linearen Alkane im Vergleich . . . .	51
5.4	umskalierte Darstellung der PS-Oligomere und der linearen Alkane . . . . .	53
5.5	feste und Schlupf-Randbedingungen . . . . .	55
5.6	$D_T(M_W)$ konzentrationsabhängig gemessener Literaturdaten . . . . .	58
6.1	$D_T(\eta^{-1})$ der Polymere PDMS, PMMA und PtBMA . . . . .	63
6.2	$\eta D_T(C_\infty M_m)$ verschiedener Polymere im hochpolymeren Grenzfall . . . .	65
6.3	Erläuterung der Klassifizierung der herangezogenen Literaturdaten . . . . .	69
6.4	$\eta D_T(M_W)$ der PS-Oligomere und der herangezogenen Literaturdaten . .	74
6.5	Histogramm aller Literaturdaten sowie der linearen Alkane . . . . .	77
6.6	Histogramme von Teilmengen aus Literaturdaten und linearen Alkanen . .	78
7.1	$D_T((M/M_0)^{1/2})$ der simulierten Polymerlösungen . . . . .	88
7.2	$(M/M_0)^{1/2} D_T(l_p)$ der simulierten Polymerlösungen . . . . .	89
7.3	$S_T(l_p)$ der simulierten Polymerlösungen . . . . .	90





# Tabellenverzeichnis

3.1	Gewichtsmittel und Polydispersitäten der verwendeten Proben . . . . .	26
3.2	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel . . . . .	30
4.1	$D_T$ und $S_T$ der PS-Oligomere . . . . .	34
5.1	$D_T$ und $S_T$ der linearen Alkane . . . . .	50
5.2	Fitparameter der PS-Oligomere und der linearen Alkane . . . . .	53
6.1	Polymer-Parameter $C_\infty$ , $M_m$ und $C_\infty M_m$ . . . . .	62
6.2	$D_T$ und $S_T$ der Polymere PDMS, PMMA und PtBMA . . . . .	64
6.3	Literaturdaten der Kategorie 1 . . . . .	70
6.4	Literaturdaten der Kategorie 2 . . . . .	70
6.5	Literaturdaten der Kategorie 3 . . . . .	71
6.6	Literaturdaten der Kategorie 4 . . . . .	72
6.7	Literaturdaten nichtextrapolierter Systeme . . . . .	72
6.8	$M_W$ und $\eta$ der Lösungsmittel . . . . .	73



# 1 Einleitung

Im Jahre 1856 entdeckte Carl Ludwig, dass ein Temperaturgradient in einem mehrkomponentigen System einen Konzentrationsgradienten hervorruft [49]. Unabhängig davon wurde dieses Phänomen etwa ein Vierteljahrhundert später von Charles Soret systematisch untersucht [89]. Der Kreuzeffekt zwischen Temperatur und Konzentration wird heute nach seinen Entdeckern Ludwig-Soret-Effekt oder einfach Soret-Effekt genannt. Obwohl seit der Entdeckung der Thermodiffusion mittlerweile mehr als 150 Jahre vergangen sind, existiert bis heute keine Theorie, die diesen Transportprozess in Flüssigkeiten auf mikroskopischer Ebene erklären kann. In Gasmischungen hingegen wurde Thermodiffusion bereits theoretisch beschrieben [14, 23, 24], bevor eine Verifizierung durch Experimente erfolgte [15].

Obwohl der Soret-Effekt im Bewusstsein der Allgemeinheit praktisch keine Rolle spielt, gibt es dennoch zahlreiche Beispiele für in der Natur ablaufende Prozesse, die durch Thermophorese maßgeblich beeinflusst werden. Aus wirtschaftlicher Sicht sind Transportprozesse bei der Erschließung neuer Erdöllagerstätten von Bedeutung. Die Tatsache, dass trotz langer Zeitperioden verschiedene Erdölkomponenten in unterschiedlichen Tiefen gefunden werden, kann unter anderem auf Thermodiffusion zurückgeführt werden. Zur Zeit des zweiten Weltkrieges wurde der Effekt der Thermodiffusion zur Urananreicherung genutzt [98]. Auch für die Entstehung des Lebens auf der Erde spielt die Thermodiffusion möglicherweise eine entscheidende Rolle [10]. Ohne Berücksichtigung des Soret-Effekts kann nicht erklärt werden, wieso sich in der Ursuppe ausreichend viele Reaktionspartner in hinreichender Konzentration anhäufen konnten.

In den genannten Beispielen handelt es sich, abgesehen von der Urananreicherung, jeweils um Vielkomponenten-Systeme. Tatsächlich ist es nicht einmal in binären Flüssigkeitsmischungen möglich, die Stärke oder auch nur die Richtung des Soret-Effekts zuverlässig vorherzusagen.

Die aktuelle Forschung wird daher nach wie vor vom Wunsch nach einem tiefergehenden Verständnis der Nichtgleichgewichtstransportprozesse motiviert. Dazu wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Arbeiten über theoretische Modelle, Simulationen und experimentelle Untersuchungen veröffentlicht. Bei den dabei untersuchten Systemen handelt es sich in den allermeisten Fällen um binäre Mischungen organischer oder wässriger Systeme sowie um Polymerlösungen bzw. -mischungen. In der Literatur existiert eine erfolgreiche empirische Beschreibung durch Transportgleichungen, deren Parameter allerdings nur durch ein mikroskopisches Modell vorhergesagt werden können. Die Nichtgleichgewichtsthermodynamik stellt die Grundlage für diese Gleichungen dar und ein tieferes Verständnis der thermodynamischen phänomenologischen Theorie ist für das Aufstellen eines jeden Modells unerlässlich. Alle mikroskopischen Theorien müssen widerspruchsfrei mit den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik in Einklang stehen.

Diese Forderung zu erfüllen ist alles andere als trivial und es werden immer wieder Fehler dieser Art in theoretischen Modellen entdeckt. Ausführliche Darstellungen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik finden sich in den Büchern von de Groot und Mazur [18], Haase [29] sowie im Buch von Kluge und Neugebauer [40]. Eine speziell auf den Soret-Effekt eingehende Beschreibung findet sich in der Arbeit von Hartung [31]. Die genannten Publikationen beschäftigen sich mit allgemeinen Formulierungen, die für alle experimentellen Systeme gelten. Daneben existieren Arbeiten, die sich speziell mit dem thermophoretischen Verhalten verdünnter Polymerlösungen beschäftigen. Bei Polymeren mit hinreichend langen Ketten ist der Thermodiffusionskoeffizient von der Molmasse des Polymers unabhängig. Ein vergleichbares Phänomen tritt auch bei Elektrophorese auf und ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen [16, 35, 55, 60, 96]. Dort erhöht sich die Ladung mit steigender Kettenlänge, gleichzeitig nimmt aber auch die effektive Reibung zu und die beiden Mechanismen kompensieren sich gegenseitig [92]. Theoretische Modelle zur quantitativen Beschreibung der Thermodiffusion aus mikroskopischen Größen finden sich in den Arbeiten von Semenov und Schimpf [85], von Khazanovich [37] und Brenner [11]. Erste Erklärungsversuche für die Molmassenunabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten liefern die Arbeiten von Brochard und deGennes [12]. Diese basieren auf der Abwesenheit langreichweitiger hydrodynamischer Wechselwirkungen. Eine systematische theoretische Behandlung des Einflusses der Wechselwirkungen auf die Abstandsabhängigkeit des Strömungsfelds wird von Würger gegeben [106]. Die Behandlung eines Polymers als Kette von einzelnen Kugeln führt demnach zu einer Massen- und Konzentrationsunabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten.

Neben der Modellbildung beschäftigen sich viele Arbeiten mit der Durchführung von Simulationen, um aus Modellsystemen zuverlässige Vorhersagen für reale Systeme machen zu können. Der Unterschied zum Experiment liegt im Wesentlichen darin, dass man in einer Simulation die Kontrolle über alle Parameter hat. Luettmer-Strathmann schlägt ein Zweikammer-Gittermodell vor [50]. Dabei wird aus der Anzahl an Möglichkeiten, Gitterplätze mit einer Polymerkette und Lösungsmittelmolekülen zu besetzen, die Zustandssumme des Systems berechnet, wobei die Temperatur in den beiden Kammern unterschiedlich ist. Die darin eingehenden Wechselwirkungsenergien werden ermittelt, indem an PVT-Daten der Komponenten und der Mischungen Zustandsgleichungen wie etwa die von Sanchez und Lacombe [77] angepasst werden. Ist die Zustandssumme bekannt, kann der Soret-Koeffizient über die Differenz der inneren Energien der beiden Kammern ermittelt werden. Bestimmte Tendenzen bei Alkan/Benzollösungen können damit erfolgreich vorhergesagt werden [65], ebenso ein Vorzeichenwechsel für Poly(Ethylenoxid) in Ethanol/Wasser-Mischungen [17]. Ein weiteres wichtiges und von Theoretikern häufig verwendetes Hilfsmittel zur Behandlung der Thermodiffusion stellen Molekulardynamiksimulationen dar. So wurde etwa Thermodiffusion in binären Alkanmischungen [88], in sogenannten Nanofluiden (sphärische nichtmetallische Nanopartikel in einer Lennard-Jones-Flüssigkeit) [28] oder Mischungen aus Benzol und Cyclohexan [112] untersucht, um nur einige zu nennen.

Jede theoretische Beschreibung der Thermodiffusion besitzt nur dann Gültigkeit, wenn sie auch im Experiment bestätigt werden kann. Zur experimentellen Untersuchung wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Techniken entwickelt, die alle spezielle Stärken

---

und Schwächen haben. In Thermogravitationssäulen wird nach Erreichen des stationären Zustands aus der Säule an verschiedenen Stellen Probensubstanz entnommen, die jeweilige Konzentration wird durch Dichtemessungen bestimmt. Auf diese Weise kann der stationäre Konzentrationsgradient ermittelt werden [47]. Allerdings muss bei dieser Methode der Diffusionskoeffizient separat gemessen werden, um den Thermodiffusionskoeffizienten zu berechnen. Eine weitere Methode ist in der Literatur als optische „beam deflection“, also Strahlablenkung, bekannt. Dabei wird eine Zelle von oben geheizt, so dass sich in der Probe ein stationärer Temperaturgradient einstellt. Ein Laserstrahl, der die Probe durchläuft, erfährt aufgrund des sich einstellenden Brechungsindexgradienten eine dem Temperatur- und Konzentrationsgradienten proportionale Ablenkung, aus der die gesuchten Transportkoeffizienten berechnet werden können. Diese Technik kommt etwa in den Arbeiten von Kolodner [44], Zhang [110, 111], Piazza [62] sowie an der Universität Bayreuth [45, 53, 63, 64] zum Einsatz. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden mit der Methode der transienten holographischen Gitter durchgeführt, die Methode wird genauer in Kapitel 3 beschrieben. Die Zuverlässigkeit der genannten Techniken wurde durch einen Benchmark-Test im Jahr 2003 gezeigt [63]. Eine weitere in dieser Arbeitsgruppe entwickelte Technik ist die von Hartung entwickelte optische Diffusionszelle mit periodischer, resistiver Heizung [33].

Neben den Benchmark-Systemen gehören Ethanol/Wasser-Mischungen zu den am meisten untersuchten Systemen [44, 46, 99]. Es existieren weiterhin zahlreiche Messungen für binäre Alkanmischungen sowie Lösungen linearer und verzweigter Alkane [8, 7, 47, 48, 65, 108]. Aus den zahlreichen Literaturdaten lassen sich einige empirische Gesetzmäßigkeiten ableiten. So wandert in den meisten Fällen die schwerere Komponente auf die kalte Seite [47, 108]. Insbesondere Polymere sind im Allgemeinen weniger thermophil als das umgebende Lösungsmittel. Es gibt jedoch Ausnahmen, wie etwa in [17] berichtet, so dass die genannten Beobachtungen keine universelle Gültigkeit besitzen. Weiterhin lassen sich in Polymerlösungen häufig Skalengesetze formulieren, die theoretisch aus den Gesetzen der Polymerdynamik vorhergesagt werden können [64, 70, 72]. Für binäre Mischungen organischer Lösungsmittel erweisen sich empirische additive Modelle als nützlich [102, 103]. In dieser Arbeitsgruppe wurden neben Mischungen organischer Lösungsmittel vor allem Polymerlösungen [72, 73] und Polymermischungen untersucht [22]. Bei Polymermischungen kritischer Zusammensetzung wurde gezeigt, dass Gleichgewichts-Phasendiagramme bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten ihre Gültigkeit verlieren [95].

Obwohl bei einigen der hier erwähnten Arbeiten Polymere verschiedener Kettenlängen verwendet wurden, existiert bis heute keine systematische Untersuchung des Übergangs von kleinen Molekülen zu Makromolekülen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, diese Lücke zu füllen und, insbesondere bei Polymeren, den Übergang vom Monomer zum Polymer zu beschreiben. Weiterhin wird untersucht, welche Polymereinheiten den Effekt der Thermodiffusion dominieren und welchen Einfluss die Kettensteifheit auf den Soret-Effekt hat. Diese Arbeit wurde von folgenden Fragestellungen motiviert:

- Wie groß muss die Molmasse eines bestimmten Polymers sein, damit in Bezug auf Thermodiffusion Polymereigenschaften sichtbar werden?

- Findet der Übergang zu Polymereigenschaften stets bei etwa der gleichen Kettenlänge statt, wenn verschiedene Messgrößen untersucht werden, oder gibt es für verschiedene Eigenschaften unterschiedliche Bereiche?
- Lassen sich Eigenschaften herausstellen, die entweder nur vom Polymer oder nur vom Lösungsmittel abhängen, können also Eigenschaften der Reinsubstanzen separiert werden?
- Gibt es neben den in der Literatur erwähnten Systemen weitere, in denen Polymere auf die warme Seite wandern?
- Verhalten sich Polymere in Bezug auf die Polymereigenschaften alle gleich, oder sind bei unterschiedlichen Polymeren bestimmte Eigenschaften stärker ausgeprägt als bei anderen?
- Können experimentelle Ergebnisse auch in Molekulardynamiksimulationen, welche Modellpolymerlösungen verwenden, bestätigt werden?

Die Arbeit ist in folgende Abschnitte gegliedert: In Kapitel 2 wird auf die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Thermodiffusion eingegangen und es werden wichtige Skalengesetze zur Beschreibung der Polymerdynamik erläutert. Der experimentelle Aufbau und Details zur Auswertung finden sich in Kapitel 3. In Kapitel 4 werden Ergebnisse der Messungen an Polystyrol-Oligomeren präsentiert und diskutiert. Messungen an linearen Alkanen, die Oligomere des sehr flexiblen Polymers Polyethylen sind, werden in Kapitel 5 besprochen. In diesem Kapitel werden auch Alkanlösungen und -mischungen aus der Literatur diskutiert. Der Einfluss der Kettensteifheit der Polymere auf den Soret-Effekt ist Gegenstand von Kapitel 6. Weiterhin wird eine umfassende Menge an Literaturdaten herangezogen, um den Einfluss der Molekülgröße zu untersuchen. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse der Molekulardynamiksimulationen diskutiert. Tabellierte Werte aller Messungen sind im Anhang aufgeführt, zudem findet sich dort eine Beschreibung der notwendigen Eingabedateien für das Simulationspaket YASP.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Thermodynamik in Polymerlösungen notwendig sind, beschrieben. Zuerst wird auf die Thermodynamik irreversibler Prozesse eingegangen. Im Anschluss daran werden Korrelationslängen und Skalengesetze aufgeführt, die zur Beschreibung der Polymerdynamik erforderlich sind. Da in dieser Arbeit der Übergang von kleinen Molekülen zu Polymerketten untersucht wurde, werden phänomenologische Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik in binären Mischungen kleiner Moleküle und in Polymerlösungen präsentiert.

### 2.1 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Abriss über die lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik gegeben, die zur Beschreibung der Thermodynamik erforderlich ist. Ausführliche Darstellungen finden sich in der Monographie von de Groot und Mazur [18] sowie in der Arbeit von Hartung [31].

#### 2.1.1 Phänomenologische Gleichungen

Nichtgleichgewichtszustände in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts können allgemein durch lineare Gesetze formuliert werden, bei denen ein Fluss  $\vec{J}$  proportional zu einer thermodynamischen Kraft  $\vec{X}$  ist:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (2.1)$$

Für die Entropieproduktion gilt:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i. \quad (2.2)$$

Die sogenannten Onsager-Koeffizienten  $L_{ik}$  erfüllen die Bedingungen  $L_{ii} > 0$ ,  $L_{ii}L_{kk} > \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2$  sowie  $L_{ik} = L_{ki}$ . Alle Diagonalelemente der Matrix sind daher positiv, die Nichtdiagonalelemente beschreiben Kreuzkopplungen zwischen Wärme- und Teilchentransport. In der Form von Gleichung (2.1) können das Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung ( $\vec{J}_Q = -\kappa_0 \vec{\nabla} T/T^2$ ) und das Ficksche Gesetz der Diffusion ( $\vec{J}_m = -\rho D \vec{\nabla} c$ ) beschrieben werden. Hierbei ist  $\kappa_0$  die Wärmeleitfähigkeit,  $T$  die Temperatur,  $\rho$  die Dichte und  $D$  der Diffusionskoeffizient. Ein Temperaturgradient kann neben dem Wärmestrom

$\vec{J}_Q$  auch einen Massenfluss  $\vec{J}_m$  verursachen (Soret-Effekt) und umgekehrt kann ein Massenstrom einen Wärmestrom bewirken (Dufour-Effekt). Im Folgenden werden die phänomenologischen Gesetze zur Beschreibung der Kreuzkopplungen diskutiert. Dabei wird zur Vereinfachung bereits von binären Systemen ohne Einfluss äußerer Kräfte ausgegangen. Die Gleichungen für die Flüsse und die thermodynamischen Kräfte lauten:

$$\vec{J}_Q = -L_{qq} \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - L_{q1} \frac{\{\vec{\nabla}(\mu_1 - \mu_2)\}_T}{T} \quad (2.3)$$

bzw.:

$$\vec{J}_1 = -L_{1q} \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - L_{11} \frac{\{\vec{\nabla}(\mu_1 - \mu_2)\}_T}{T}. \quad (2.4)$$

Dabei sind  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die chemischen Potentiale der beiden Komponenten,  $\vec{J}_1$  steht für den Teilchenstrom von Komponente 1. Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Relation,

$$c(\vec{\nabla}\mu_1)_{p,T} + (1-c)(\vec{\nabla}\mu_2)_{p,T} = 0, \quad (2.5)$$

lässt sich zeigen, dass

$$\{\vec{\nabla}(\mu_1 - \mu_2)\}_{p,T} = \frac{1}{1-c} (\vec{\nabla}\mu_1)_{p,T} \quad (2.6)$$

gilt. Hierbei ist  $c$  der Massenbruch der Komponente 1. Damit lassen sich die Gleichungen (2.3) und (2.4) schreiben als:

$$\vec{J}_Q = -L_{qq} \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - L_{q1} \frac{(\vec{\nabla}\mu_1)_{p,T}}{(1-c)T} \quad (2.7)$$

bzw.

$$\vec{J}_1 = -L_{1q} \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - L_{11} \frac{(\vec{\nabla}\mu_1)_{p,T}}{(1-c)T}. \quad (2.8)$$

### 2.1.2 Beziehungen zwischen Onsager- und Transportkoeffizienten

Für den Zusammenhang mit experimentell zugänglichen Größen werden folgende Koeffizienten eingeführt:

$$\kappa_0 = \frac{L_{qq}}{T^2}, \quad (2.9)$$

$$D'' = \frac{L_{q1}}{\rho c(1-c)T^2}, \quad (2.10)$$

$$D_T = \frac{L_{1q}}{\rho c(1-c)T^2}, \quad (2.11)$$

$$D = \frac{L_{11}(\partial\mu_1/\partial c)_{p,T}}{\rho(1-c)T}. \quad (2.12)$$



Hierbei ist  $D''$  der Dufourkoeffizient,  $D_T$  der Thermodiffusionskoeffizient und  $D$  der kollektive Diffusionskoeffizient. Der Dufour-Effekt kann in Flüssigkeiten vernachlässigt werden. Damit ergeben sich folgende Transportgleichungen für Wärmetransport:

$$\vec{J}_Q = -\kappa_0 \vec{\nabla} T - \rho_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)_{p,T} T D'' \vec{\nabla} c, \quad (2.13)$$

bzw. Massentransport:

$$\vec{J}_1 = -\rho D \vec{\nabla} c - \rho D_T c (1 - c) \vec{\nabla} T. \quad (2.14)$$

$\rho_1$  ist die Dichte der Komponente 1. Im stationären Zustand verschwinden alle Flüsse, und Gleichung (2.14) kann zu

$$\vec{\nabla} c = -S_T c (1 - c) \vec{\nabla} T \quad (2.15)$$

umgeformt werden. Hierbei wurde der Soret-Koeffizient  $S_T$  eingeführt. Er ist definiert als der Quotient aus Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizient:

$$S_T := \frac{D_T}{D}. \quad (2.16)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient ist nur für mehrkomponentige Systeme definiert, er kann im Gegensatz zum Diffusionskoeffizienten sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Das Vorzeichen gibt Aufschluss über die Richtung, in die sich die jeweilige Komponente bewegt. Ein positiver Soret-Koeffizient in Gleichung (2.15) bedeutet, dass der Konzentrationsgradient antiparallel zum Temperaturgradienten ist und die entsprechende Komponente somit zur kalten Seite wandert. Der Betrag von  $S_T$  ist ein Maß für die Stärke eines durch einen Temperaturgradienten induzierten Konzentrationsgradienten.

## 2.2 Polymerdynamik

In diesem Abschnitt werden wichtige Begriffe, die bei der Beschreibung von Polymeren bzw. in der Polymerdynamik auftreten, definiert. Die Beschreibung folgt dabei weitgehend den Darstellungen aus den Lehrbüchern von Strobl [93] sowie Rubinstein und Colby [76].

### 2.2.1 Molmassenverteilungen und Polydispersität

Bei monodispersen Polymeren berechnet sich die Molmasse bei Vernachlässigung der Endgruppen nach

$$M = N M_m. \quad (2.17)$$

$N$  ist dabei der Polymerisationsgrad, also die Zahl der Wiederholeinheiten, und  $M_m$  ist die Molmasse eines Monomers.

Die meisten synthetischen Polymere sind, durch den Herstellungsprozess bedingt, polydispers, d.h. sie bestehen aus Polymerketten unterschiedlicher Länge. Die Polydispersität wird dann durch die Molmassenverteilung bestimmt. Zur Charakterisierung dieser Verteilungsfunktion gibt es bestimmte Mittelwerte der Molmassen, die verschiedene Aspekte der Funktion gewichten.

Das Zahlmittel ist definiert als

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.18)$$

und kann aus allen Experimenten erhalten werden, die ein Signal proportional zur Zahl der vorhandenen Teilchen liefern. Dabei ist  $n_i$  der Molenbruch der Polymermoleküle mit dem Polymerisationsgrad  $i$ .

Das Gewichtsmittel ist wie folgt definiert:

$$M_W = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}. \quad (2.19)$$

Hierbei werden Polymerketten direkt proportional zu ihrer Länge gewichtet. Dynamische Lichtstreuung an verdünnten Polymerlösungen ist ein Beispiel für ein Experiment, welches das Gewichtsmittel liefert.

Die sogenannte Polydispersität ist ein Maß für die Breite der Verteilungsfunktion und definiert als das Verhältnis aus Gewichts- und Zahlmittel:

$$PDI = \frac{M_W}{M_n}. \quad (2.20)$$

Monodisperse Proben haben eine Polydispersität von  $M_W/M_n = 1$ , im Rahmen dieser Doktorarbeit wird bei Polydispersitäten  $< 1,1$  von engen Molmassenverteilungen gesprochen.

### 2.2.2 Charakteristisches Verhältnis

Ein Polymer nimmt in Lösung bzw. in einer Schmelze eine zufällige Knäuelgestalt an. Eine wichtige Größe zur Beschreibung der Kettenkonformation ist der End-zu-End-Vektor  $\vec{R}_N$ , der als die Summe über alle Bindungsvektoren  $\vec{r}_i$  definiert ist. Für den Mittelwert der quadratischen End-zu-End-Distanz gilt:

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle := \langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \vec{r}_i \vec{r}_k \rangle. \quad (2.21)$$

Haben alle  $N$  Bindungsvektoren  $\vec{r}_k$  die gleiche Länge  $l$ , dann gilt:

$$\vec{r}_i \vec{r}_k = l^2 \cos \Theta_{ik}. \quad (2.22)$$

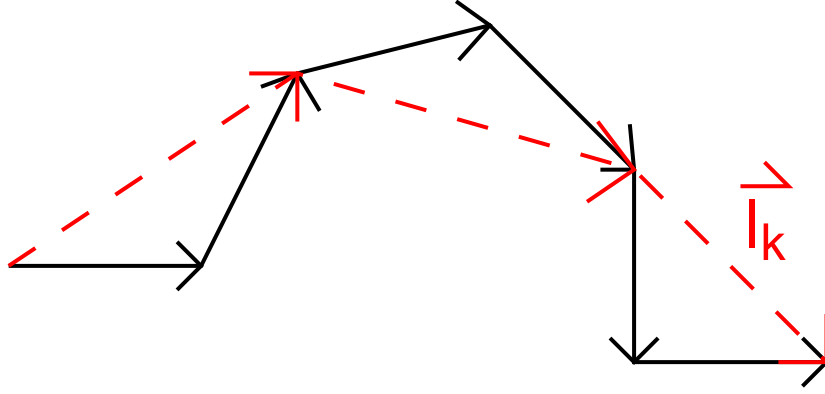


Abbildung 2.1: Eine lokal versteifte Kette (durchgezogene Linien) kann durch eine effektive frei verbundene Kette (gestrichelte Linien) ersetzt werden. Die Segmentlänge der frei verbundenen Kette wird als Kuhnsche Länge bezeichnet.

Dabei ist  $\Theta_{ik}$  der Winkel zwischen den Bindungsvektoren  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_k$ .

Bei einer frei verbundenen Kette wird angenommen, dass der Bindungswinkel zwischen einzelnen Polymersegmenten keinen Zwangsbedingungen durch chemische Beiträge unterworfen ist. Für diesen speziellen Fall ist  $\langle \cos \Theta_{ik} \rangle = \delta_{ik}$  und es folgt:

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2. \quad (2.23)$$

Im Allgemeinen gibt es jedoch Korrelationen zwischen den Bindungsvektoren und für den  $i$ -ten Bindungsvektor konvergiert die Summe über alle anderen Bindungsvektoren  $k$  gegen einen endlichen Wert  $C'_i$ :

$$C'_i \equiv \sum_{k=1}^N \langle \cos \theta_{ik} \rangle. \quad (2.24)$$

Unter dieser Bedingung ergibt sich:

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \cos \Theta_{ik} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N C'_i = C_N Nl^2, \quad (2.25)$$

mit  $C_N := 1/N \sum_{i=1}^N C'_i$ . Für eine unendlich lange Kette definiert man das charakteristische Verhältnis:

$$C_\infty := \lim_{N \rightarrow \infty} C_N = \frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2}. \quad (2.26)$$

$C_\infty$  ist ein Maß für die Steifheit des Polymers, für eine frei verbundene Kette gilt  $C_\infty = 1$ .

### 2.2.3 Kuhnsches Segment und Persistenzlänge

Eine lokal versteifte Kette kann gedanklich durch eine effektive frei verbundene Kette mit der Konturlänge  $L = N'l' \neq Nl$  ersetzt werden, da die Wahl der Bindungsvektoren

frei ist. Dann gilt:

$$\langle R^2 \rangle = N'l'^2 = C_\infty Nl^2. \quad (2.27)$$

Daraus folgt:

$$l' = \frac{\langle R^2 \rangle}{N'l'} = \frac{\langle R^2 \rangle}{L} := l_K. \quad (2.28)$$

Die Größe  $l_K$  heißt Kuhnsches Segment,  $L$  ist die Konturlänge. Das Kuhnsche Segment bezeichnet gerade die Länge, in der ein Polymer als steif betrachtet werden kann. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 2.1 eine Modellkette schematisch dargestellt, bei der  $N = 2N'$  gewählt wurde. Abhängig von der chemischen Bindung zwischen den Monomeren ist eine Polymerkette eher steif oder eher flexibel. Die Persistenzlänge  $l_p$  ist definiert als die Länge, über die Korrelationen in Richtung eines Tangentenvektors verloren gehen. Es sei  $\Theta$  der Winkel zwischen dem Tangentenvektor einer Polymerkette im Koordinatenursprung und dem Tangentenvektor im Abstand  $l$  zum Ursprung. Dann kann gezeigt werden, dass der Erwartungswert des Kosinus des Winkels exponentiell mit wachsender Entfernung abnimmt:

$$\langle \cos \Theta \rangle = e^{-l/l_p}. \quad (2.29)$$

Bei semiflexiblen Polymeren entspricht die Kuhn-Länge der zweifachen Persistenzlänge:

$$l_K = 2 \cdot l_p. \quad (2.30)$$

Für die meisten Polymere gilt die Näherung  $L \approx 0,8Nl \approx Nl$  und somit  $l_K \approx C_\infty l$ . Daraus folgt für die Masse des Kuhnschen Segments:

$$M_K = \frac{l_K M_m}{l} \approx C_\infty M_m. \quad (2.31)$$

## 2.2.4 Lösungsmittelqualität und Skalengesetze

Die Konformation einer realen Polymerkette in Lösung wird durch die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Polymersegmenten sowie zwischen Polymer und Lösungsmittel bestimmt. Der repulsive Anteil der Potentialfunktion  $U(r)$  ( $r$  ist der Abstand zwischen zwei Monomeren) kann bei ungeladenen Teilchen durch das Potential einer harten Kugel beschrieben werden: einzelne Monomere können nicht überlappen. Durch die Anwesenheit der Lösungsmittelmoleküle wird das Potential beeinflusst: Im Allgemeinen ist die Wechselwirkung zwischen Monomeren günstiger als zwischen Polymer- und Lösungsmittelteilchen. Dadurch kommt es zu einer anziehenden Wechselwirkung. In Abbildung 2.2 ist ein typischer Potentialverlauf gezeichnet. Der genaue funktionale Verlauf des Potentials ist von der Lösungsmittelqualität abhängig. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Monomere einer Polymerlösung bei der Distanz  $r$  und der Temperatur  $T$  zu finden, ist proportional zum Boltzmann-Faktor  $\exp[-U(r)/(k_B T)]$ . Für  $r \rightarrow \infty$  nähert sich der Boltzmann-Faktor asymptotisch dem Wert 1. Die Differenz zwischen dem Boltzmann-Faktor im Abstand  $r$  und im Abstand  $\infty$  ist als Mayersche f-Funktion definiert [76]:

$$f(r) = \exp[-U(r)/(k_B T) - 1]. \quad (2.32)$$

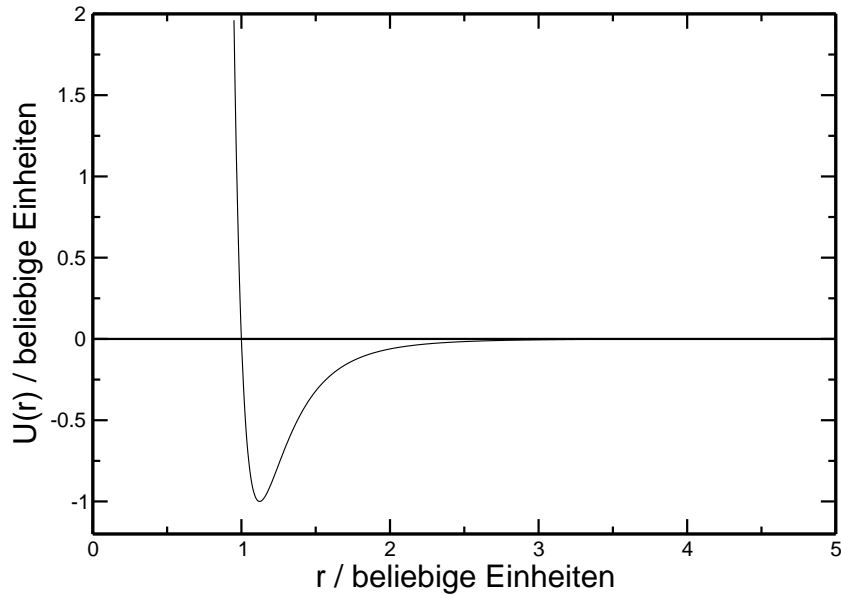


Abbildung 2.2: Typischer Verlauf der Potentialfunktion  $U(r)$  zwischen zwei Monomeren in einer Polymerlösung.

Die Integration der mit  $-1$  multiplizierten Funktion  $f(r)$  über den ganzen Raum liefert das Ausschlussvolumen  $v$ :

$$v = - \int f(r) d^3r. \quad (2.33)$$

Der Wert von  $v$  ist ein Maß für Stärke und Vorzeichen der Wechselwirkung zwischen Monomeren. Negative Werte bedeuten eine Netto-Anziehung, während positive Werte eine Netto-Abstoßung bedeuten. Die Mayersche  $f$ -Funktion ist in Abbildung 2.3 beispielhaft skizziert, das Integral über die Funktion ist durch die grau schraffierten Flächen angedeutet. Gleichung (2.33) besitzt allerdings nur für kugelförmige Monomere Gültigkeit. Im Falle von Kuhnschen Segmenten wird das Monomer besser durch einen Zylinder beschrieben, dessen Höhe gerade  $l_K$  beträgt und dessen Durchmesser  $d$  im Vergleich dazu klein ist. Typische Werte für das Verhältnis  $l_K/d$  liegen zwischen 2 und 3, für steifere Polymere wird das Verhältnis größer. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen kann der Wechselwirkungsanteil der freien Energiedichte  $F_{Ww}/V$  durch eine Virialentwicklung in der Teilchenzahldichte der Monomere beschrieben werden:

$$\frac{F_{Ww}}{V} = \frac{k_B T}{2} (v c_n^2 + w c_n^3 + \dots) \approx k_B T \left( v \frac{N^2}{R^6} + w \frac{N^3}{R^9} + \dots \right). \quad (2.34)$$

Dabei ist der Koeffizient  $c_n^2$  proportional zum Ausschlussvolumen  $v$  und  $c_n^3$  proportional zum Dreikörper-Wechselwirkungskoeffizienten  $w$ . Die Wechselwirkungsenergie muss unabhängig von der Konformation der Wiederholeinheiten sein, d.h. es spielt keine Rolle, ob es sich um  $n$  sphärische Monomere mit dem Durchmesser  $d$  oder um eine Kuhnsche Kette, bestehend aus  $N = nd/l_K$  Zylindern mit dem Durchmesser  $d$  handelt. Daraus

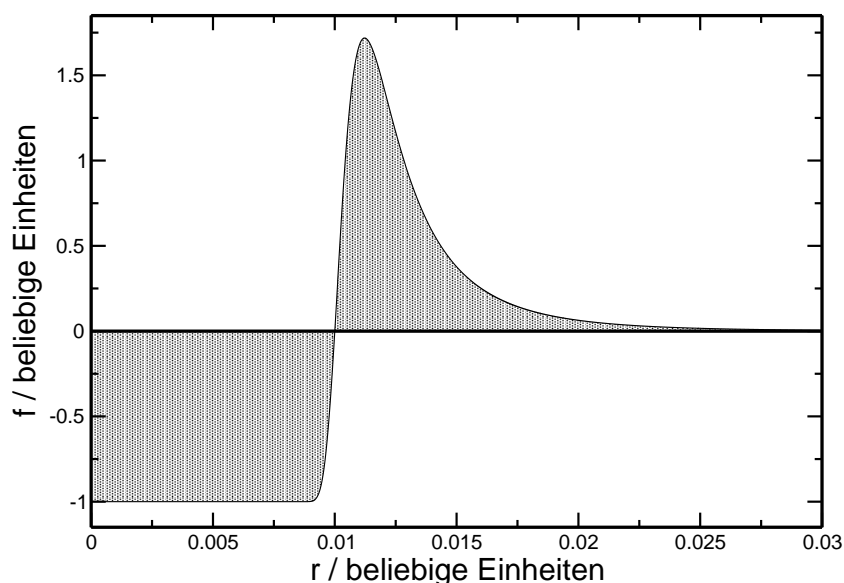


Abbildung 2.3: Mayersche  $f$ -Funktion. Das mit  $-1$  multiplizierte Integral über die Funktion liefert das Ausschlussvolumen, im Bild durch die grau schraffierten Flächen dargestellt.

ergibt sich folgende Bedingung:

$$v_{Kugel}n^2 = v_{Zylinder}N^2. \quad (2.35)$$

Für das Ausschlussvolumen eines Kuhnschen Segments folgt daraus näherungsweise:

$$v_{Zylinder} \approx v_{Kugel} \left(\frac{n}{N}\right)^2 \approx v_{Kugel} \left(\frac{l_K}{d}\right)^2 \approx l_K^2 d. \quad (2.36)$$

Gleichung (2.36) berücksichtigt noch nicht die Eigenschaften des Lösungsmittels. Für das tatsächliche Ausschlussvolumen werden typischerweise folgende Fälle unterschieden:

- **Athermische Lösungsmittel:** Im Grenzfall hoher Temperaturen wird die Mayer'sche  $f$ -Funktion (Gleichung (2.32)) durch den abstoßenden Teil dominiert und das Ausschlussvolumen wird temperaturunabhängig. Für diesen Fall ergibt sich das Ausschlussvolumen zu  $v \approx l_K^2 d$ . Bei endlichen Temperaturen tritt dieser Fall z.B. dann auf, wenn Polymer und Lösungsmittel identische chemische Eigenschaften besitzen. Eine Polymerlösung, die diese Bedingung erfüllt, ist Polystyrol in Ethylbenzol, da Ethylbenzol die effektive Monomereinheit von Polystyrol darstellt (siehe auch Kapitel 4).
- **Gute Lösungsmittel:** Anders als im athermischen Grenzfall ist in den meisten Lösungsmitteln die Anziehung zwischen Polymersegmenten größer als die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung. Die Netto-Anziehung ergibt im Potential einen Bereich  $U(r) < 0$  und führt dadurch zu einem kleineren Ausschlussvolumen als bei athermischen Lösungsmitteln:  $0 < v < l_K^2 d$ . Ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol ist etwa Benzol.

- Theta-Lösungsmittel: Bei der sogenannten Theta-Temperatur heben sich der anziehende und der abstoßende Teil der Potentialfunktion  $U(r)$  gerade auf, und es gilt:  $v = 0$ . Die Polymerkonformation entspricht dabei der einer idealen Kette, d.h. ein Aufquellen der Polymerkette findet nicht statt. Ein Beispiel dafür ist das System Polystyrol/Cyclohexan bei einer Temperatur von 34,5 °C.
- Marginale Lösungsmittel: Für Temperaturen unterhalb der Theta-Temperatur dominiert der anziehende Teil von  $U(r)$ , und die Abstände zwischen Polymersegmenten sind mit größerer Wahrscheinlichkeit klein. Das Ausschlussvolumen ist in diesem Fall negativ:  $-l_K^2 d < v < 0$ . Ein marginale Lösungsmittel für Polystyrol ist z.B. Ethanol.
- Nicht-Lösungsmittel: Der Grenzfall für marginale Lösungsmittel ist durch  $v \approx -l_K d$ , also durch eine starke Anziehung zwischen den Monomeren charakterisiert. In diesem Fall gelangt praktisch kein Lösungsmittel zwischen die Polymersegmente. Ein Beispiel hierfür ist Wasser, welches kein Lösungsmittel für Polystyrol darstellt.

Im Allgemeinen wird die Mayersche f-Funktion bei hohen Temperaturen durch Abstoßung und bei niedrigen Temperaturen durch Anziehung dominiert.

Die Flory-Theorie liefert ein universelles Skalengesetz für den Zusammenhang zwischen Polymergröße  $R$  und dem Polymerisationsgrad  $N$  bzw. Molmasse  $M$  nach Gleichung (2.17):

$$R \sim N^\nu \sim M^\nu. \quad (2.37)$$

Der Flory-Exponent  $\nu$  gibt dabei die reziproke fraktale Dimension der Polymerkette an, ist also vom Ausschlussvolumen  $v$  und somit von der Lösungsmittelgüte abhängig. Für ideale Ketten unter Theta-Bedingungen ist  $\nu = 0,5$ , in einem guten Lösungsmittel nimmt  $\nu$  Werte bis 0,6 an. Da der Diffusionskoeffizient mit  $1/R_h$  skaliert ( $R_h$  ist der hydrodynamische Radius), gelten diese Zusammenhänge auch für  $D$  und, wie in Kapitel 4 noch gezeigt wird, für den Soret-Koeffizienten.

## 2.3 Thermodiffusion in binären Systemen kleiner Moleküle

In dieser Arbeit wird der Soret-Effekt beim Übergang von kleinen Molekülen zu langen Polymerketten untersucht. Für kleine Moleküle existiert keine einfache mikroskopische Theorie zur Beschreibung des Soret-Effektes, allerdings gibt es einige empirische Erkenntnisse. In der Arbeit von Wittko [101] wurde der Einfluss molekularer Parameter auf Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel untersucht. Für den Soret-Koeffizienten wird das folgende additive Modell vorgeschlagen:

$$S_T = a_M \frac{M_y - M_z}{M_y M_z} + b_I \frac{I_y - I_z}{I_y I_z} + S_T^0. \quad (2.38)$$

Der erste Summand ist dabei proportional zur Differenz der Massen der beiden Komponenten, in den zweiten Beitrag geht die Differenz der Trägheitsmomente ein. Der dritte

Term schließlich beinhaltet chemische Wechselwirkungen. Da die Beiträge  $a_M$ ,  $b_I$  und  $S_T^0$  im Allgemeinen nicht bekannt sind, ermöglicht Gleichung (2.38) keine Vorhersage des Soret-Koeffizienten in binären Systemen. Die Abhängigkeit von den additiven Beiträgen kann jedoch durch systematische Variation derselben experimentell sehr gut verifiziert werden. Durch Isotopensubstitution ist es etwa möglich, Massen- und Trägheitsbeitrag zu modifizieren, ohne jedoch die chemische Natur der Moleküle zu verändern. Als Folge davon tritt eine konzentrationsunabhängige Verschiebung des Soret-Koeffizienten auf. Ein additiver Ansatz für den Soret-Koeffizienten lässt sich, wie in Kapitel 4 noch gezeigt wird, auch auf hinreichend kurze Polystyrol-Oligomere anwenden.

## 2.4 Thermodiffusion in Polymerlösungen

### 2.4.1 Verdünnte Polymerlösungen

Für hinreichend große Polymerketten, bei Polystyrol z.B. ab etwa  $M > 10$  kg/mol, wird der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  unabhängig von der Polymermasse. Dieses erstaunliche Ergebnis wurde zum ersten Mal von Meyerhoff und Nachtigall im Jahr 1962 berichtet [54] und später u.a. von Giddings et al. [81, 82], Köhler et al. [41], Wiegand [97], Zhang et al. [111] und Chan [13] bestätigt. Erste theoretische Erklärungsversuche stammen von Brochard und de Gennes [12] und basieren auf dem Fehlen langreichweitiger Wechselwirkungen zwischen entfernten Monomeren einer Kette. Würger untersuchte von Marangonikräften getriebene Thermophorese in kolloidalen Suspensionen [106]. Unter der Annahme von Schlupf-Randbedingungen erhielt er ein Strömungsfeld, durch das keine hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilchen erzeugt werden. Betrachtet man ein Polymer als eine Kette von Kugeln, so die Schlussfolgerung, sollte  $D_T$  sowohl von der molaren Masse als auch von der Konzentration des Polymers unabhängig sein. Zhang und Müller-Plathe untersuchten Thermodiffusion in Polymerlösungen mittels inverser Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen (RNEMD) [114] und fanden einen molmassenunabhängigen Thermodiffusionskoeffizienten für hinreichend große Polymerketten, deren Länge einige Persistenzlängen übersteigt. Sie interpretierten ihre Ergebnisse als in qualitativer Übereinstimmung mit Vorhersagen von Semenov und Schimpf [85] bzgl. einer Proportionalität zwischen  $D_T$  und der Segmentgröße des Polymers. Weitere theoretische Modelle zur Erklärung der Thermodiffusion in verdünnten Polymerlösungen finden sich in den Arbeiten von Khazanovich [37] und Brenner [11]. Bei einem Vergleich der Messdaten von hochpolymerem Polystyrol in ausgewählten organischen Lösungsmitteln mit den Ansätzen von Brenner, Khazanovich und Semenov wurde in [34] von Hartung et al. die Lösungsmittelviskosität als dominierender und sogar einzig relevanter Lösungsmittelparameter identifiziert und folgender Ansatz vorgeschlagen:

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta}. \quad (2.39)$$

Die Gleichung beinhaltet den Parameter  $\Delta_T$ , der eine reine Polymereigenschaft darstellt und nach Hartung ein Indikator für die Steifheit des Polymers ist. Dieser Ansatz ver-



knüpft die Stärke des thermophoretischen Verhaltens mit korrelierten Segmenten und befindet sich somit in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Molekulardynamiksimulationen von Zhang.

## 2.4.2 Konzentrierte Polymerlösungen

Bei der sogenannten Überlappkonzentration  $c \approx c^*$  fangen einzelne Polymere in Lösung an, sich gegenseitig zu berühren. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration überlappen sich die Polymerketten, und die Dynamik der Polymerlösung ändert sich signifikant im Vergleich zu verdünnten Polymerlösungen. Der Diffusionskoeffizient  $D$  wird unabhängig von der Molmasse [72]. Oberhalb von Konzentrationen  $c \approx 0,7$  g/g gelangt bei Raumtemperatur die für den Glasübergang typische  $\alpha$ -Relaxation in das Zeitfenster des holographischen Experiments. Dadurch kommt es zu verstärkten Reibungsprozessen, verbunden mit einer starken Abnahme von  $D$  und  $D_T$ . Der Soret-Koeffizient  $S_T$  hingegen wird vom Glasübergang nicht beeinflusst und folgt den gleichen Skalengesetzen, die für Polymerlösungen ohne Glasübergang erwartet werden. Für den Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D = (1 - \phi)^2 \frac{k_B T}{6\pi\eta_{eff} R_h^a}. \quad (2.40)$$

Dabei ist  $\phi$  der Volumenanteil des Polymers,  $\eta_{eff}$  die effektive Viskosität der Lösung und  $R_h^a$  der effektive hydrodynamische Radius. Da sich der Soret-Koeffizient durch den Glasübergang nicht ändert, sollte der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  von lokalen Reibungsmechanismen auf die gleiche Weise wie der Diffusionskoeffizient  $D$  abhängen:

$$D_T = \frac{\Delta T}{\eta_{eff}}. \quad (2.41)$$



# 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die in der Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten beschrieben. Zuerst wird das Messprinzip der transienten holographischen Gitter erläutert. Dabei wird auf die mathematische Behandlung polydisperser Proben eingegangen. Im Anschluss daran werden die Methoden zur Bestimmung der Kontrastfaktoren beschrieben. Zum Schluss wird auf die Probenpräparation eingegangen.

## 3.1 Transiente holographische Gitter

### 3.1.1 Messprinzip

Das Messprinzip, das dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau zugrunde liegt, heißt Forcierte Rayleigh-Streuung (Forced Rayleigh Scattering, FRS). Dabei wird ein Laserstrahl (Schreiblaser) in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die dann in der Probe überlagert werden und dort aufgrund von Interferenzeffekten ein holographisches Gitter erzeugen. In der Probenküvette befindet sich zusätzlich zu der transparenten Probensubstanz eine geringe Menge eines Farbstoffes, der das Licht des Schreiblasers teilweise absorbiert, ansonsten jedoch das System nicht beeinflusst und auch keine Photoreaktionen ausführt. Die Absorption führt zur Temperaturerhöhung an den Stellen konstruktiver Interferenz und somit zur Ausbildung eines Temperaturgitters. In mehrkomponentigen Systemen bewirkt dies aufgrund des Soret-Effekts die Entstehung eines Konzentrationsgitters. Da der Brechungsindex der Probe sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig ist, kommt es zur Ausbildung eines Brechungsindexgitters, an welchem ein Laserstrahl (Leselaser) in erster Ordnung gebeugt wird. Die Messgröße ist somit die zeitabhängige Entwicklung der Beugungseffizienz beim Einschalten bzw. Invertieren des holographischen Gitters. Bei mehrkomponentigen Systemen wird die Methode wegen der stattfindenden Thermomodiffusion Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS) genannt.

### 3.1.2 Heterodyne Detektion

Bei der in Abbildung 3.1 dargestellten heterodynen Signalverarbeitung wird das zu messende Signal, im Experiment der abgebeugte Leselaserstrahl, mit einem Referenzsignal überlagert. Dieses Verfahren liefert im Vergleich zur homodynen Detektion ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis [42]. Die Grundlagen dieser Methode sowie die Anwendung im TDFRS-Experiment werden in diesem Teilabschnitt erläutert.

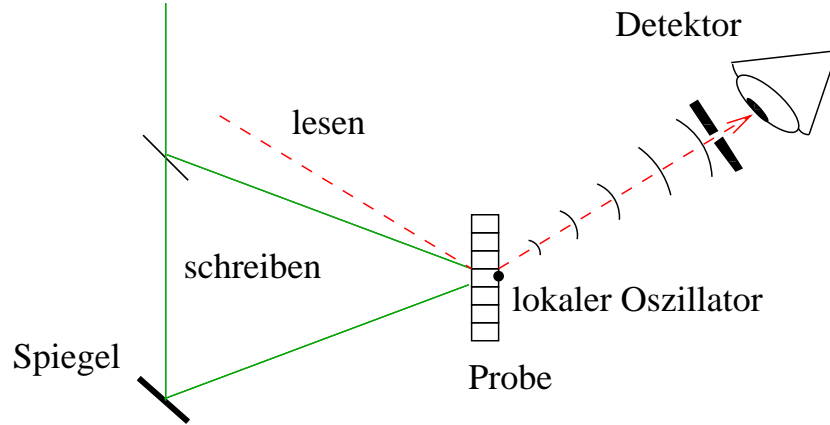


Abbildung 3.1: Prinzip der heterodynen Detektion nach [43].

Die in den Detektor gelangende Intensität  $J$  setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$J = |E_k + E_s e^{i\Phi}|^2 + E_{ink}^2 = E_s^2 + 2E_s E_k \cos \Phi + E_k^2 + E_{ink}^2. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $E_s$  die Amplitude des elektrischen Feldes des abgelenkten Strahls.  $E_k$  und  $E_{ink}$  sind die Amplituden des kohärenten bzw. des inkohärenten elektrischen Feldes der Hintergrundintensität. Kohärente Beiträge entstehen durch Streuung des Primärstrahls an Staub oder Kratzern auf der Küvettenoberfläche, der inkohärente Untergrund setzt sich etwa aus Umgebungslicht und Detektorrauschen zusammen. Der Winkel  $\Phi$  ist die relative Phase zwischen Signal und kohärentem Hintergrund. Da nur die Phasenverschiebung interessiert, kann die Phase von  $E_k$  frei gewählt werden und wird daher zur mathematischen Vereinfachung gleich Null gesetzt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen  $J$  und  $E^2$  wird zur Vereinfachung eins gesetzt. Der Beitrag des abgelenkten Strahls wird als homodynes Signal,  $S_{hom} = E_s^2$ , bezeichnet,  $S_{het} = 2E_s E_k \cos \Phi$  ist das heterodyne Signal. Der komplette Hintergrund ergibt sich zu  $J_b = E_k^2 + E_{ink}^2$ . Homodynes und heterodynes Signal können durch zwei Messungen mit einer Phasenverschiebung von  $\pi$  nach folgender Gesetzmäßigkeit getrennt werden:

$$S_{hom} = \frac{1}{2}(J_\Phi + J_{\Phi+\pi}) - J_b = E_s^2, \quad (3.2)$$

$$S_{het} = \frac{1}{2}(J_\Phi - J_{\Phi+\pi}) = 2E_s E_k \cos \Phi. \quad (3.3)$$

Als Referenz werden in den TDFRS-Experimenten kohärente Untergrundbeiträge verwendet, deren Phasenlage fest ist. Für einen Phasensprung um  $\pi$  wird das holographische Gitter mittels eines beweglichen Piezospiegels invertiert. Aufgrund der Bragg-Beugung erster Ordnung entspricht dies gerade auch einer Phasenverschiebung von  $\lambda/2$  des abgelenkten Strahls. Das heterodyne Signal wird aus der Differenz dieser beiden Schaltzustände nach Gleichung (3.3) berechnet.

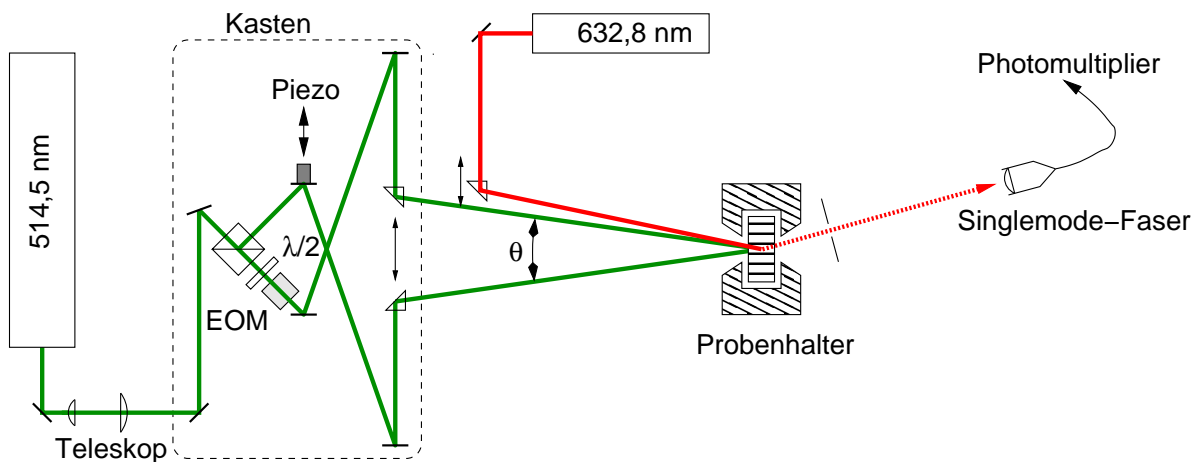


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau für TDFRS-Experimente

### 3.1.3 Aktive Phasenstabilisierung

Während der Messung kann die Phase  $\Phi$  zwischen Signal und kohärentem Untergrund aufgrund thermischer Instabilitäten des Versuchsaufbaus driften. Als Folge davon wird beim Invertieren des Gitters die Amplitude des heterodynen Signals verringert. Zum Erreichen des maximalen heterodynen Signals muss also die Phasenverschiebung bei den zwei Schaltzuständen des Gitters idealerweise genau 0 bzw.  $\pi$  betragen. Die optimale Phasenlage wird im Experiment durch ständige aktive Phasenstabilisierung garantiert. Dazu wird der Piezospiegel nach einer fest einstellbaren Anzahl an Einzelmessungen von einer Startposition, festgelegt durch die Steuerspannung  $U_0$ , bis zu einer Position, die der Steuerspannung  $U_{2\pi}$  entspricht, verschoben. Während der Verschiebung wird die Intensität des heterodynen Signals mehrfach gemessen. Die Intensität als Funktion der Steuerspannung beschreibt dabei eine Sinuskurve, sofern ein messbares Signal vorhanden ist. Die Position, bei der die Intensität ihr Maximum erreicht, wird als neue Startposition des Piezospiegels genommen.

### 3.1.4 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Als Schreiblasers dient ein Argon-Ionenlaser (*Spektra-Physics*, maximale Ausgangsleistung 1,5 W), der auf einer Wellenlänge von  $\lambda_S = 514,5$  nm läuft und linear polarisiert ist. Die Polarisationsrichtung liegt dabei senkrecht zum optischen Tisch. Der Laserstrahl wird zunächst durch ein Teleskop aufgeweitet, so dass der Strahldurchmesser auf der Probe etwa 10 mm beträgt, und danach durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität aufgespalten.

Im Strahlengang des einen Teilstrahls befindet sich ein Piezospiegel, der durch kontrollierte Änderung der Piezospannung einen Phasensprung des Laserlichts um  $\pi$  bewirkt. Er wird zur heterodynen Detektion sowie zur aktiven Phasenstabilisierung (siehe Unterabschnitt 3.1.3) benötigt.

Der andere Teilstrahl durchläuft ein  $\lambda/2$ -Plättchen, wodurch die Polarisation um  $90^\circ$  gedreht und somit horizontal zum optischen Tisch ausgerichtet wird. Hinter dem  $\lambda/2$ -Plättchen befindet sich ein elektrooptischer Modulator (EOM, *Linos Photonics*, LM0202), der während des Experiments zwischen zwei Schaltzuständen geschaltet wird. Dadurch wird die Polarisation des Laserstrahls um  $\pm 90^\circ$  gedreht und wieder senkrecht zum Tisch ausgerichtet. Dies ermöglicht ein Invertieren des auf der Probe erzeugten holographischen Gitters.

Durch zwei Prismen werden die beiden Teilstrahlen auf die Probe gelenkt. Der Einfallswinkel  $\theta_S$  bestimmt dabei die Gitterperiode, sie beträgt bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen typischerweise 10 bis  $15 \mu\text{m}$ . Zur Messung der Gitterperiode kann ein Umlenkspiegel vor den Probenhalter eingebracht werden, der die Schreibstrahlen auf eine CCD-Kamera (*Sanyo*) umlenkt. Vor der Kamera befinden sich eine Skalenplatte mit einem Strichabstand von  $25 \mu\text{m}$  und ein Mikroskopobjektiv, wodurch die Skala scharf auf die Kamera abgebildet wird. Das Kamerabild wird über den Messrechner ausgewertet und die Gitterperiode kann durch den Vergleich des Strichabstands des holographischen Gitters mit den Skalenabständen bestimmt werden.

Der Probenhalter wird durch einen Wasserbadthermostaten (*Julabo*, F32) temperiert, die Genauigkeit beträgt dabei  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Die Probe befindet sich in einer Spektroskopie-Durchflussküvette (*Hellma*, Schichtdicke  $200 \mu\text{m}$ ). Zwischen Probe und Einkoppeleinheit befinden sich eine Lochblende zum Abblocken des Streulichts sowie ein Kantenfilter OG 550 zur Unterdrückung des Anregungslichts.

Als Leselaser dient ein HeNe-Laser (*JDS-Uniphase*, max. Ausgangsleistung  $23 \text{ mW}$ ), der auf einer Wellenlänge  $\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$  läuft. Der Strahl wird über ein Prisma auf die Probe gelenkt, wobei der Einfallswinkel  $\theta_L$  so justiert wird, dass er gerade dem Braggwinkel des durch die Schreiblaserstrahlen erzeugten holographischen Gitters entspricht. Der Strahl wird auf der Probe am erzeugten Brechungsindexgitter gebeugt und der abgebeugte Strahl wird in eine Singlemode-Faser (*Schäfter + Kirchhoff*) eingekoppelt, die mit einem Photomultiplier (PMT, *Electron Tubes*) verbunden ist.

Zur Messung der realen Anregung kann anstelle des Probenhalters eine weitere Lochblende in den Strahlengang eingebracht werden. Anstelle des abgebeugten Leselaserstrahls wird das holographische Gitter mit dem Einkoppler detektiert.

Das vom PMT gelieferte Signal wird über einen Photonen-zähler (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth*, ELUB 0636) ausgelesen und auf den Messrechner übertragen. Die Messung selbst wird durch Skriptprogramme, in welchen die zu messenden Temperaturen, die Laserleistungen, die Anzahl der Einzelmessungen, Anzahl der Messpunkte etc. vorgegeben werden, computergesteuert.

#### 3.1.5 Messsignal

Die Intensitätsverteilung des holographischen Gitters als Funktion des Ortes  $x$  und der Zeit  $t$  ist nach [43] durch

$$I(x,t) = I_0 + I_q(t)e^{iqx} \quad (3.4)$$

gegeben. Dabei ist

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_S} \sin \frac{\theta_S}{2} \quad (3.5)$$

der Betrag des Gittervektors, der von der Wellenlänge  $\lambda_S$  des Schreiblasers und dem Winkel  $\theta_S$  zwischen den Schreibstrahlen abhängt. Durch Absorption in der Probe entsteht ein Temperaturgitter. Für die mathematische Beschreibung wird die Wärmeleitungsgleichung in ihrer eindimensionalen Form verwendet:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) + S(x,t). \quad (3.6)$$

$T(x,t)$  ist die Temperaturverteilung und  $D_{th}$  die thermische Diffusivität. Der Wärmefluss in die Küvettenwand wird hierbei vernachlässigt. Dies ist nach [32] zulässig, solange die Gitterperiode (im Experiment typischerweise im Bereich von 10 bis 15  $\mu\text{m}$ ) hinreichend klein gegen die Probenschichtdicke (200  $\mu\text{m}$ ) ist. Der Quellterm  $S(x,t)$  ist gegeben durch

$$S(x,t) = \frac{\alpha}{\rho c_p} I(x,t) = S_0 + S_q(t) e^{iqx}, \quad (3.7)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , der Dichte  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$ . Gleichung (3.6) wird durch folgenden Ansatz gelöst:

$$T(x,t) = T_0(t) + T_q(t) e^{iqx}. \quad (3.8)$$

$T_0(t)$  ist die mittlere Probentemperatur, die während der Beleuchtung einen stationären Wert erreicht,  $T_q(t)$  ist die Amplitude des Temperaturgitters. Bei Vernachlässigung der Wärmeleitung in die Küvette kann  $T_q(t)$  als lineare Antwort des Systems auf eine beliebige Anregung  $S_q(t) = \alpha/(\rho c_p) I_q(t)$  dargestellt werden:

$$T_q(t) = \int_{-\infty}^t dt' S_q(t') e^{-(t-t')/\tau_{th}}, \quad (3.9)$$

wobei  $\tau_{th} = 1/D_{th}q^2$  die thermische Diffusionszeit ist.

Der Temperaturgradient führt in mehrkomponentigen Systemen aufgrund des Soret-Effekts zur Entstehung eines Konzentrationsgradienten. Für das Konzentrationsgitter  $c(x,t)$  wird von der erweiterten Diffusionsgleichung in ihrer eindimensionalen Form ausgegangen:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x,t) + D_T c_0 (1 - c_0) \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t). \quad (3.10)$$

Dabei ist  $c_0$  die Gleichgewichtskonzentration. Die Lösung dieser Gleichung ist

$$c(x,t) = c_0 + c_q(t) e^{iqx}, \quad (3.11)$$

mit

$$c_q(t) = -q^2 D_T c_0 (1 - c_0) \int_{-\infty}^t T_q(t') e^{-(t-t')/\tau} dt'. \quad (3.12)$$

Hierbei ist  $\tau = 1/Dq^2$  die Diffusionszeitkonstante. Diese Beziehung bleibt nach [32] bei Berücksichtigung des Wärmeflusses in die Küvettenwand gültig, solange die Gitterperiode hinreichend klein gegen die Probenschichtdicke ist.

Aufgrund der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex bildet sich im System ein Brechungsindexgitter aus, welches durch

$$n(x,t) - n_0 = n_q(t)e^{iqx} = \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} T_q(t) + \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} c_q(t) \right] e^{iqx} \quad (3.13)$$

beschrieben werden kann. In dieser Gleichung ist  $n$  der Brechungsindex bei der Wellenlänge des Leselasers.

Die Amplitude des elektrischen Feldes des abgelenkten Strahls  $E_S(t)$  ist proportional zum Sinus des Brechungsindex  $n_q$ :

$$E_S(t) \propto \sin \left( \frac{\pi n_q(t) l_s}{\lambda_L \cos \theta_L} \right). \quad (3.14)$$

Hierbei ist  $l_s$  die Dicke des Gitters, welche der Schichtdicke der Küvette von typischerweise 200  $\mu\text{m}$  entspricht. Da das Argument des Sinus nach [101] im vorliegenden Experiment in der Größenordnung von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  liegt, folgt für die heterodyne Beugungseffizienz aus Gleichung (3.3):

$$\zeta_{het}(t) \propto E_S(t) \propto n_q(t). \quad (3.15)$$

Sie kann auf die Amplitude des stationären Zustands des Temperaturgitters normiert werden:

$$\frac{\zeta_{het}(t)}{\zeta_{het,th}(t \rightarrow \infty)} = \delta T^{-1} \int_{-\infty}^t g(t-t') T_q(t') dt'. \quad (3.16)$$

Dabei ist  $g(t-t')$  die lineare Antwortfunktion des Systems [43]:

$$g(t) = \left( \delta(t) - \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} q^2 D_T c_0 (1 - c_0) e^{-t/\tau} \right) \Theta(t). \quad (3.17)$$

Die Heaviside-Sprungfunktion  $\Theta(t)$  beschreibt das Einschalten des Gitters zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Durch die Normierung muss die absolute Amplitude des Signals zur Berechnung der Transportkoeffizienten  $D_T$  und  $S_T$  nicht bekannt sein. Für eine ideale stufenförmige Anregung kann die heterodyne Beugungseffizienz analytisch berechnet werden [43]. Man erhält die Arbeitsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\zeta_{het}(t)}{\zeta_{het,th}(t \rightarrow \infty)} &= 1 - e^{-t/\tau_{th}} - \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T \frac{c_0(1-c_0)}{\tau - \tau_{th}} \\ &\times [\tau(1 - e^{-t/\tau}) - \tau_{th}(1 - e^{-t/\tau_{th}})]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Aus Gleichung (3.18) können über  $\tau_{th}$  die thermische Diffusivität und über  $\tau$  der Diffusionskoeffizient direkt bestimmt werden. Die Kontrastfaktoren  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  und  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  müssen in separaten Experimenten gemessen werden. Mit den Ergebnissen können dann der Soret-Koeffizient bzw. der Thermoeffusionskoeffizient bestimmt werden.



### 3.1.6 Polydisperse Proben

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Arbeitsgleichung (3.18) sind monoexponentielle Funktionen für die zeitliche Entwicklung des thermischen Signals und des Konzentrationssignals. Bei engen Molmassenverteilungen ( $M_w/M_n < 1,12$ ) der Polymere kann obige Bedingung als hinreichend gut erfüllt angesehen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch auch Proben verwendet, die eine höhere Polydispersität aufweisen. Zur mathematischen Behandlung multiexponentieller Funktionen finden sich verschiedene Methoden in der Literatur, von denen hier zwei kurz vorgestellt werden sollen.

Beim CONTIN-Algorithmus wird eine inverse Laplace-Transformation durchgeführt [67, 68]. Dadurch wird aus der experimentell bestimmten Abklingfunktion die vollständige Ratenverteilungsfunktion  $P(\Gamma)$  numerisch berechnet. Dieses Verfahren kommt häufig bei dynamischen Lichtstreuexperimenten zum Einsatz.

Bei einer nicht zu breiten Ratenverteilungsfunktion kann alternativ auch eine Kumulantenentwicklung angewendet werden [75]:

$$\frac{\zeta_{het}(t)}{\zeta_{het}(0)} = e^{-\langle\Gamma\rangle t + (1/2)\mu_2 t^2 - (1/6)\mu_3 t^3 + \dots} \quad (3.19)$$

Dabei sind  $\langle\Gamma\rangle$  der Erwartungswert,  $\mu_2 = \langle(\Gamma - \langle\Gamma\rangle)^2\rangle$  die Varianz und  $\mu_3 = \langle(\Gamma - \langle\Gamma\rangle)^3\rangle$  die Schiefe der Verteilungsfunktion. Sind bereits die zweite und dritte Kumulante klein gegen den Erwartungswert, können Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden. Bei Anwendung dieser Methode auf die Arbeitsgleichung entspricht die erste Kumulante der mittleren reziproken Diffusionszeitkonstante  $\langle\Gamma\rangle = \langle\tau^{-1}\rangle$ . Für die Bestimmung des mittleren Diffusionskoeffizienten genügt es also, den Erwartungswert der Verteilungsfunktion zu berechnen. Anschaulich bedeutet Gleichung (3.19), dass das Gewichtsmittel des Thermodiffusionskoeffizienten,  $\langle D_T \rangle_w$ , aus der Steigung zu Beginn des Konzentrationsbeitrags im heterodynem Signal gewonnen werden kann.

In dieser Arbeit wurde stets die Methode der Kumulantenentwicklung für polydisperse Proben verwendet.

## 3.2 Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,c}$

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex wird ein Interferometer verwendet. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Ein HeNe-Laser (*Melles-Griot*, Ausgangsleistung 1 mW) der Wellenlänge 632,8 nm durchläuft eine 1 cm dicke Küvette (*Hellma*), die sich innerhalb eines Messingblocks befindet und dadurch thermisch an ein Wärmebad angekoppelt ist. Die Reflexe an den Grenzflächen Luft-Küvettenvorderseite und Luft-Küvettenrückseite werden durch einen Objektträger auf eine Photodiode (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth*) gelenkt. Eine Temperaturänderung in der Probe verursacht wegen der Änderung des optischen Weges in der Probe eine Intensitätsmodulation auf der Photodiode. Die Temperatur in der Probe wird kontinuierlich geändert, indem mit einem Badthermostaten (*Julabo*) eine Temperaturrampe gefahren wird. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug bei den Messungen 3 K/h.

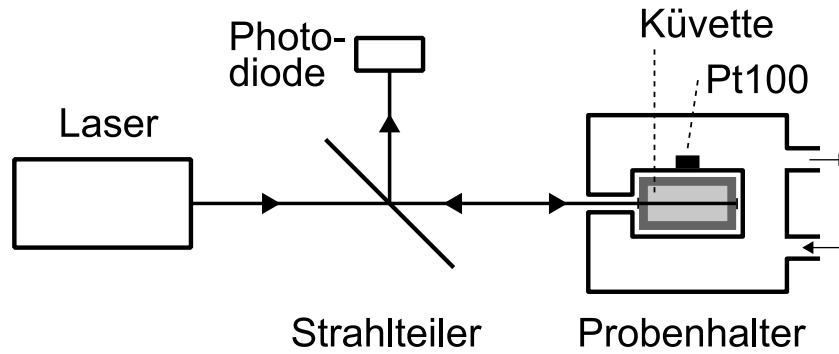


Abbildung 3.3: Interferometer zur Bestimmung von  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ . Der Probenhalter ist thermostatisierbar. Die Temperaturänderung führt zu zeitabhängigen Intensitätsmodulationen auf der Photodiode.

Aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Probe selbst und des umgebenden Messingblocks ist die gemessene Temperatur am Sensor von der Temperatur in der Probe im Allgemeinen leicht verschieden. Dieser Umstand ist im Messprogramm bereits berücksichtigt und wird durch eine sogenannte exponentielle Mittelung [4] ausgeglichen.

Der Probenhalter ist dreifach vorhanden. Intensität und Temperatur an jedem Messplatz werden einmal pro Sekunde durch einen Messrechner aufgezeichnet. Für den Phasenunterschied der beiden auf der Photodiode überlagerten Teilstrahlen gilt:

$$\Phi(T) = \frac{2\pi}{\lambda}(4n_W l_W + 2nl). \quad (3.20)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Laserstrahls,  $n_W$  der Brechungsindex und  $l_W$  die Dicke der Küvettenfenster,  $n$  der Brechungsindex und  $l$  die Schichtdicke der Probe. Der Kontrastfaktor  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  errechnet sich aus der Ableitung von Gleichung (3.20) nach der Temperatur:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\lambda}{4\pi l} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,c} - 2\frac{l_W}{l} \left(\frac{\partial n_W}{\partial T}\right)_{p,c} - 2\frac{n_W}{l} \left(\frac{\partial l_W}{\partial T}\right)_{p,c} - \frac{n}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{p,c}. \quad (3.21)$$

Der erste Term kann aus der Messung berechnet werden, bei den weiteren Beiträgen handelt es sich um Korrekturterme, die von den optischen und mechanischen Eigenschaften der Küvette abhängig sind. Der zweite Term beschreibt die Änderung der optischen Weglänge der Küvettenwand, dritter und vierter Term enthalten die thermische Ausdehnung der Küvettenfenster bzw. die thermische Ausdehnung der Schichtdicke der Probe. Die Korrekturterme wurden dem Datenblatt des Glasherstellers entnommen.

### 3.3 Kontrastfaktor $(\partial n/\partial c)_{p,T}$

Zur Bestimmung des Kontrastfaktors  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  wird der Brechungsindex der untersuchten Probe mit einem Abbe-Refraktometer (ATG, Typ B) gemessen. Das Refraktometer ist für Brechzahlmessungen bei 589 nm geeicht, die Ablesegenauigkeit beträgt  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Die gewünschte Probentemperatur wird über einen Thermostaten (*Julabo*) auf  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  genau eingestellt. Die Beleuchtung des Refraktometers erfolgt durch einen HeNe-Laser (*Melles-Griot*, Ausgangsleistung  $5\text{ mW}$ ) der Wellenlänge  $632,8\text{ nm}$ . Bei Beleuchtung der Probe mit monochromatischem Licht muss sich der Kompensator des Refraktometers in Neutralstellung befinden. Die Umrechnung auf die Wellenlänge  $\lambda = 632,8\text{ nm}$  erfolgt unter Berücksichtigung der Dispersionsrelation der Prismengläser über das Programm „*abbe\_gw*“ [100]. Zur Bestimmung von  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  wird an die gemessenen Brechzahlen als Funktion der Konzentration ein quadratisches Polynom angepasst, die Ableitung liefert dann den Kontrastfaktor. Die Stützstellen werden dabei mittels Zufallszahlen um die Ablesegenauigkeit des Refraktometers, also um  $0$  oder  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  variiert. Jedes Wiederholen dieser Prozedur liefert somit eine andere Fitfunktion. Das Verfahren wird durch das Programm „*dndc\_gw*“ einige tausend Male durchgeführt und liefert Mittelwert und Streuung der Fitparameter. Als Fehler des Kontrastfaktors wird die Streuung genommen.

## 3.4 Probenherstellung

In dieser Doktorarbeit wurde Thermodiffusion an unendlich verdünnten Polymerlösungen untersucht. Dazu wurden für jedes untersuchte System drei Proben mit endlicher Konzentration  $c$  hergestellt und gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden dann auf  $c \rightarrow 0$  extrapoliert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte über Massenbestimmung mit einer Präzisionswaage (*Sartorius, BP 211D*, Genauigkeit  $1\text{ mg}$ ). Den Proben wurde eine geringe Menge des Farbstoffes Chinizarin (*Aldrich*) zugegeben, so dass der Absorptionskoeffizient in der Probe von der Größenordnung  $\alpha = 100\text{ m}^{-1}$  war. Für die TDFRS- und die  $(\partial n/\partial T)$ -Messungen wurden die fertigen Proben in die jeweiligen Küvetten (*Hellma*) der Schichtdicke  $200\text{ }\mu\text{m}$  (TDFRS) bzw.  $1\text{ cm}$  ( $\partial n/\partial T$ ) eingefüllt. Aufgrund der hohen Verdunstungsraten der Lösungsmittel wurden die Küvetten unmittelbar nach der Befüllung mit Teflonstopfen verschlossen und zusätzlich mit Parafilm verklebt. Zur Kontrolle wurden die Proben immer vor und nach der Messung gewogen. Dabei wurde nie ein Gewichtsverlust, der auf eine Änderung der Konzentration in der Probe hindeutet, festgestellt. Die Brechungsindizes wurden von allen gemessenen Proben bestimmt. Zusätzlich wurden jeweils noch zwei weitere Konzentrationen hergestellt, die ausschließlich für die Messung am Refraktometer herangezogen wurden. Die Brechungsindexmessung der Reinsubstanzen wurde für alle verwendeten Lösungsmittel, alle linearen Alkane mit Ausnahme von Eicosan sowie für das Monomer, das Dimer und das Trimer von Polystyrol durchgeführt.

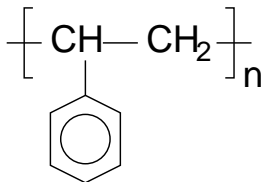
## 3.5 Auswahl der Proben

### 3.5.1 Polymere

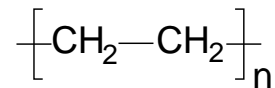
Bei den untersuchten Polymeren handelt es sich um Polystyrol (PS), Polydimethylsiloxan (PDMS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly-t-butylmethacrylat (PtBMA).

Name	$M_W$ (kg/mol)	$M_W/M_n$
<i>PS-Oligomere</i>		
Ethylbenzol	0,106	1,0
PS162	0,162	1,0
PS266	0,266	1,0
PS370	0,370	1,0
PS725	0,725	1,09
PS1560	1,56	1,06
PS10300	10,3	1,03
PS23300	23,3	1,02
<i>PDMS, PMMA, PtBMA</i>		
PDMS	23,153	2,7
PMMA	23,2	1,03
PtBMA	42	1,02
<i>lineare Alkane</i>		
Hexan	0,086	1
Oktan	0,114	1
Dekan	0,142	1
Dodekan	0,17	1
Pentadekan	0,212	1
Hexadekan	0,226	1
Eicosan	0,282	1

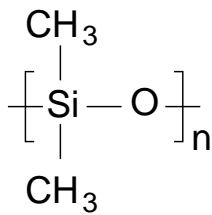
Tabelle 3.1: Gewichtsmittel  $M_W$  und Polydispersitäten  $M_W/M_n$  der verwendeten Polystyrol-Oligomere, der Polymere PDMS, PMMA und PtBMA sowie der linearen Alkane.



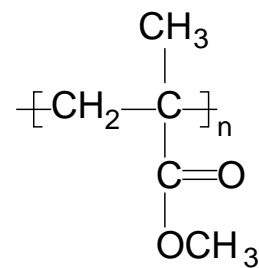
(a) Polystyrol (PS)



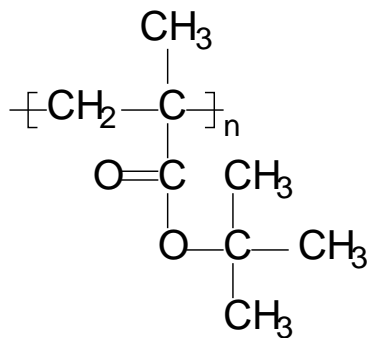
(b) Polyethylen (PE)



(c) Polydimethylsiloxan (PDMS)



(d) Polymethylmethacrylat (PMMA)



(e) Polytertbutylmethacrylat (PtBMA)

Abbildung 3.4: Strukturformeln der Wiederholeinheiten der untersuchten Polymersysteme.

Außerdem wurden lineare Alkane verschiedener Kettenlängen gemessen, die als Oligomere des Polymers Polyethylen (PE) betrachtet werden können. In Abbildung 3.4 sind die Wiederholeinheiten der untersuchten Polymersysteme dargestellt.

Anionisch polymerisiertes Polystyrol verschiedener Polymerisationsgrade und enger Molmassenverteilungen sowie die Polymere PMMA und PtBMA wurden von der Polymer Standards Service GmbH (*PSS*, Mainz) bezogen. Das Softpolymer PDMS stammt von der ABCR GmbH (Karlsruhe). Als lineare Alkane wurden Hexan (> 95%, Fluka), Oktan (> 99%, Merck), Dekan (> 98%, Fluka), Dodekan (> 99%, Aldrich), Pentadekan (> 99%, Aldrich), Hexadekan (> 98%, Fluka) und Eicosan (> 99,8%, Fluka) verwendet.

Die Molmassen und Polydispersitäten der Polymere und der Alkane sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Das nach Kenntnis des Autors flexibelste Polymer ist Polyethylen (PE), welches allerdings in den verwendeten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nicht löslich ist. Aufgrund der unterschiedlichen Molekularstrukturen ist auch das Löslichkeitsverhalten der Polymere verschieden. Daher war es nicht immer möglich, die Messungen in allen Lösungsmitteln durchzuführen. Auch waren die Brechzahlen der binären Systeme in manchen Fällen so ähnlich, dass im TDFRS-Signal keine Thermodiffusion beobachtet werden konnte.

#### 3.5.2 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurden Chloroform (> 99,9%, *Fisher*), Cyclooctan (> 99%, *Aldrich*), Cyclohexan (p.a., > 99,5%, *Acros*), Cyclohexanon (> 99%, *Fluka*) Ethylacetat (> 99%, *Merck*), Ethylbenzol (> 99%, *Fluka*), Methyl-Ethyl-Keton (MEK, > 99,5%, *Merck*), Tetrahydrofuran (THF, > 99%, *Aldrich*) und Toluol (> 99,9%, *Merck*) verwendet. Mit Cyclooctan, Cyclohexan, Ethylacetat, MEK und THF wurde die Arbeit aus [34] fortgesetzt. Cyclohexanon wurde als polares Lösungsmittel mit einer vergleichbaren Viskosität wie Cyclooctan ausgewählt, um Messungen an PMMA und PtBMA durchführen zu können. Diese beiden Polymere sind in Cyclooctan und Cyclohexan nicht löslich.

Ausgewählte physikalische Parameter der Lösungsmittel mit Ausnahme von Cyclooctan sind in Tabelle 3.2 aufgeführt, die Daten stammen aus [52]. Für Cyclooctan existieren nur äußerst wenig Daten in der Literatur. Die Größe intrinsisches Volumen bedarf einer Erläuterung:  $V_{intr.}$  wurde bei Marcus [52] nach einem Modell von Abraham und McGowan bestimmt [1]. Dabei wird ein charakteristisches Volumen  $V_X$  berechnet, welches additiv und ausschließlich von der Anzahl  $N_i$  und Art  $i$  der Atome abhängt, aus denen das Lösungsmittel besteht sowie von der Anzahl der Bindungen  $N_{Bindungen}$  zwischen diesen Atomen. Für die aufgeführten Lösungsmittel wurden folgende Werte für  $V_X$ , jeweils in der Einheit  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , herangezogen [1]: C 16,35, H 8,71, O 12,43, Cl 20,95. Für jede Bindung wurde der Wert 6,56 abgezogen, unabhängig davon, ob es sich um eine Ein- oder Mehrfachbindung handelt.

Die temperaturabhängigen Größen in Tabelle 3.2 sind, sofern nicht anders vermerkt, bei 298 K bestimmt worden. Da die Messtemperatur bei allen in der Arbeit durchgeführten TDFRS-Experimenten immer 295 K betrug, wurde die Viskosität unter Verwendung

der bei Marcus angegebenen Arrhenius-Andrade-Beziehung umgerechnet:

$$(\ln \eta)_{T=295 \text{ K}} = (\ln \eta)_{T=298 \text{ K}} + \left( \frac{d \ln \eta}{dT} \right)_{T=298 \text{ K}} \cdot (295 \text{ K} - 298 \text{ K}). \quad (3.22)$$

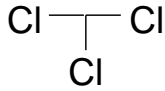
Die notwendigen Daten  $\eta_{T=298 \text{ K}}$  und  $(d \ln \eta / dT)_{T=298 \text{ K}}$  stammen ebenfalls aus [52] und den dort angegebenen Referenzen. Die Viskosität für Cyclooctan von  $\eta = 2.418 \cdot \text{mPas}$  wurde aus [25] entnommen.

Die Strukturformeln der Lösungsmittel sind in Abbildung 3.5 gezeichnet. Cyclohexan, Cyclooctan, Ethylbenzol und Toluol sind reine Kohlenwasserstoffe, die Lösungsmittel Cyclohexanon, MEK und THF enthalten zusätzlich noch ein Sauerstoffatom, Ethylacetat zwei Sauerstoffatome. Chloroform enthält als einziges Lösungsmittel drei Chloratome und hat eine deutlich größere Dichte als die anderen Substanzen. Bei den übrigen in Tabelle 3.2 aufgeführten Parametern weist Chloroform keine signifikanten Unterschiede zu den restlichen Lösungsmitteln auf.

Par.	Einheit	Chloroform	Cyclohexan	Cyclohexanon	Ethylacetat	Ethylbenzol	MEK	THF	Toluol
$M_W$	g/mol	119,3	84,16	98,15	88,11	106,1	72,11	72,11	92,14
$T_m$	K	209,6	279,9	241,1	189,6	178,2	186,5	164,8	178,2
$T_b$	K	334,3	353,9	428,8	350,3	409,3	352,7	339,1	383,8
$T_c$	K	536,6	553,6	654,0	523,3	617,2	536,8	540,2	591,8
$\rho$	$10^3 \text{ kg/m}^3$	1,4793	0,7742	0,9419	0,8945	0,8625	0,7884	0,8837	0,8619
$\gamma_T$	$10^{-3} \text{ K}^{-1}$	1,29	1,23	0,95	1,38	1,02	1,32	1,29	1,07
$\kappa$	$(10^9 \text{ Pa})^{-1}$	1,033	1,140	0,662	1,207	0,865	1,188	0,953	0,922
$\delta$	$\text{J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$	19,5	16,8	19,7	18,2	18,0	18,7	19,0	18,8
$c_p$	J/(Kmol)	117,0	156,0	179,3	167,7	185,5	158,9	123,9	157,2
$O_{VdW}$	$10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$	76,6	81,0	83,5	77,9	88,0	71,9	54,3	74,2
$V_{VdW}$	$\text{cm}^3/\text{mol}$	43,5	61,4	62,9	52,8	69,7	49,3	43,5	59,5
$V_{intr.}$	$\text{cm}^3/\text{mol}$	61,7	84,5	86,1	74,7	99,8	68,8	62,2	85,7
$p$	D	1,15	0,00	3,08	1,78	0,37	2,76	1,75	0,31
$\epsilon$		4,89	2,02	15,50	6,02	2,40	18,11	7,58	2,38
$\sigma$	$10^{-3} \text{ N/m}$	26,5	24,6	35,0	23,1	28,5	23,7	26,4	27,9
$\eta$	$10^{-3} \text{ Pas}$	0,552	0,947	2,127	0,440	0,661	0,391	0,477	0,573
$\kappa_0$	W/(mK)	0,1175	0,1234	0,1403	0,1439	0,1289	0,1450	0,1200	0,1323

Tabelle 3.2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Lösungsmittel nach [52]. Angegeben sind die Größen Molmasse ( $M_W$ ), Schmelz-, Siede- und kritische Temperatur ( $T_m, T_b, T_c$ ), Dichte  $\rho$ , thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\gamma_T$ , Kompressibilität  $\kappa$ , Hildebrand-Löslichkeitsparameter  $\delta$ , spezifische isobare Wärmekapazität  $c_p$ , Van-der-Waals-Oberfläche und Volumen ( $O_{VdW}, V_{VdW}$ ), intrinsisches Volumen ( $V_{intr.}$ ), Dipolmoment ( $p$ ), Permittivität ( $\epsilon$ ), Oberflächenspannung ( $\sigma$ ), dynamische Viskosität ( $\eta$ ) und Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa_0$ ). Die temperaturabhängigen Größen gelten für  $T = 298 \text{ K}$ , mit Ausnahme der Viskosität  $\eta$ , die auf  $T = 295 \text{ K}$  umgerechnet wurde.

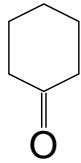




(a) Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ )



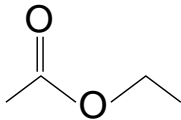
(b) Cyclohexan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )



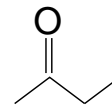
(c) Cyclohexanon ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ )



(d) Cycloooktan ( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ )



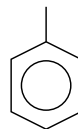
(e) Ethylacetat ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )



(f) MEK ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )



(g) THF ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )



(h) Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )

Abbildung 3.5: Strukturformeln der verwendeten Lösungsmittel. Chloroform enthält als einziges Lösungsmittel drei Chloratome, die übrigen Substanzen bestehen aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und in einigen Fällen (Cyclohexanon, Ethylacetat, MEK, THF) Sauerstoffatomen.



# 4 Einfluss der Kettenlänge: Polystyrol-Oligomere

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an verdünnten Polystyrollösungen verschiedener Kettenlängen diskutiert. Es wurde untersucht, ob der Thermodiffusionskoeffizient durch charakteristische Polymereigenschaften beeinflusst wird und ob signifikante Unterschiede im Vergleich zu binären Systemen kleiner Moleküle erkennbar sind. Weiterhin wurde der Übergang von kleinen Molekülen zu langen Polymerketten betrachtet. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob korrelierte Segmente die für Thermodiffusion relevanten Einheiten darstellen und von welcher Größenordnung diese ggf. sind. Der stationäre Soret-Effekt resultiert aus einem Zusammenspiel zwischen einem Diffusionsprozess mit und einem ohne hydrodynamische Wechselwirkungen. Als Folge davon treten im Soret-Koeffizienten zwei verschiedene Reibungsmechanismen auf, die zu charakteristischen Eigenschaften führen sollten.

Für die durchgeführten Experimente wurden verschiedene Molmassen, angefangen vom Monomer bis hin zu  $M \approx 10^3$  g/mol, untersucht. Im Folgenden werden die verschiedenen Polystyrol-Oligomere mit der Abkürzung PS, gefolgt von der Molmasse in g/mol bezeichnet. Eine Auflistung aller verwendeten Polystyrole mit Angabe der gewichtsgemittelten Molmassen und der Polydispersitäten findet sich in Kapitel 3, Tabelle 3.1. Das organische Lösungsmittel Ethylbenzol kann als Modell für die Wiederholeinheit von Polystyrol angesehen werden und wurde daher sowohl als PS-Oligomer als auch als Lösungsmittel für die Kettenlängen PS266 und PS370 verwendet. 3,3'-Dimethylbutylbenzol (PS162) ist ein PS-Oligomer mit einem Polymerisationsgrad von 1, welches die korrekte *tert*-butyl-Endgruppe enthält. Die Strukturformeln der beiden effektiven Monomereinheiten von Polystyrol sind in Abbildung 4.1 gezeichnet. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Cyclohexan, Cyclooctan, Ethylbenzol, Toluol, Tetrahydrofuran (THF), Ethylacetat und Methyl-Ethyl-Keton (MEK) verwendet. Im Grenzfall unendlicher Verdünnung ist die Viskosität  $\eta$  der Lösung gleich der Viskosität des reinen Lösungsmittels. Die Temperatur betrug bei allen Experimenten 295 K.

## 4.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten der gemessenen PS-Lösungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

System	$D_T/[10^{-12} \text{ m}^2/(\text{sK})]$	$S_T/[10^{-3} \text{ K}^{-1}]$
PS23800 / Chloroform	$5,59 \pm 0,40$	$45,23 \pm 2,49$
Ethylbenzol / Cyclooktan	$-4,48 \pm 1,08$	$-5,71 \pm 0,70$
PS162 / Cyclooktan	$-1,32 \pm 0,98$	$-4,36 \pm 1,45$
PS266 / Cyclooktan	$0,46 \pm 0,14$	$1,33 \pm 0,16$
PS370 / Cyclooktan	$1,24 \pm 0,16$	$4,71 \pm 0,22$
PS725 / Cyclooktan	$1,70 \pm 0,17$	$8,75 \pm 1,80$
PS1560 / Cyclooktan	$2,14 \pm 0,18$	$24,84 \pm 1,73$
PS10300 / Cyclooktan	$2,66 \pm 0,24$	$72,40 \pm 6,32$
Ethylbenzol / Cyclohexan	$-3,84 \pm 0,91$	$-2,92 \pm 0,31$
PS162 / Cyclohexan	$-2,38 \pm 0,84$	$-2,41 \pm 0,61$
PS266 / Cyclohexan	$3,64 \pm 0,34$	$4,47 \pm 0,29$
PS370 / Cyclohexan	$4,56 \pm 0,34$	$8,70 \pm 0,59$
Ethylbenzol / THF	$-3,08 \pm 0,63$	$-1,46 \pm 0,26$
PS162 / THF	$-1,33 \pm 0,68$	$-1,00 \pm 0,29$
PS266 / THF	$6,50 \pm 0,39$	$4,62 \pm 0,21$
PS370 / THF	$7,07 \pm 0,74$	$6,60 \pm 0,85$
PS1560 / THF	$9,98 \pm 1,46$	$19,05 \pm 1,49$
Ethylbenzol / Ethylacetat	$4,38 \pm 1,11$	$0,37 \pm 0,25$
PS162 / Ethylacetat	$1,17 \pm 0,99$	$0,66 \pm 0,28$
PS266 / Ethylacetat	$8,15 \pm 0,38$	$5,47 \pm 0,27$
PS370 / Ethylacetat	$9,40 \pm 0,67$	$9,31 \pm 0,51$
PS266 / Ethylbenzol	$7,10 \pm 0,55$	$7,69 \pm 0,39$
PS370 / Ethylbenzol	$7,75 \pm 0,50$	$9,69 \pm 0,43$
PS1560 / Ethylbenzol	$9,23 \pm 0,53$	$26,45 \pm 1,42$
Ethylbenzol / MEK	$5,64 \pm 0,70$	$1,51 \pm 0,20$
PS162 / MEK	$4,81 \pm 2,01$	$2,41 \pm 0,44$
PS266 / MEK	$10,60 \pm 0,10$	$8,58 \pm 0,81$
PS370 / MEK	$15,80 \pm 0,09$	$11,14 \pm 0,29$
PS725 / MEK	$14,90 \pm 1,30$	$18,37 \pm 1,42$
PS1560 / MEK	$15,67 \pm 1,53$	$29,07 \pm 1,98$
PS10300 / MEK	$13,55 \pm 0,23$	$52,19 \pm 3,64$

Tabelle 4.1: Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten von PS in verschiedenen Lösungsmitteln im Grenzfall unendlicher Verdünnung. Die Zahlen bezeichnen die Molmasse des Polymers (z.B. PS23800 bedeutet PS der Molmasse  $M_W = 23800 \text{ g/mol}$ ).

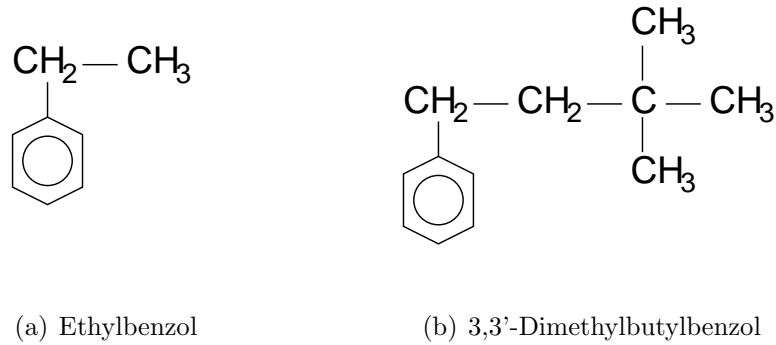


Abbildung 4.1: Strukturformeln von Ethylbenzol und 3,3'-Dimethylbutylbenzol. Ethylbenzol ist die effektive Wiederholeinheit von Polystyrol. 3,3'-Dimethylbutylbenzol beinhaltet zusätzlich noch die korrekte Butyl-Endgruppe.

#### 4.1.1 Thermoeffusionskoeffizient

In Abbildung 4.2 sind die Thermoeffusionskoeffizienten der Polystyrolketten in sieben verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Die Polymerisationsgrade reichen dabei von sehr langen Ketten bis hin zu Ethylbenzol, der effektiven Wiederholeinheit von PS mit einer Molmasse von 106 g/mol. Die eingezeichneten gestrichelten Linien sind empirische Anpassungen der Funktion  $D_T = D_T^\infty - a_1/M$ , mit den Fitparametern  $D_T^\infty$  und  $a_1$ . Für alle Polystyrollösungen existiert im Grenzfall unendlich langer Ketten ein molmassenunabhängiger Plateau-Wert  $D_T^\infty$ . Bei Molmassen unterhalb von  $M \approx 10$  kg/mol nehmen die Thermoeffusionskoeffizienten monoton mit fallender Masse ab. Bei Ethylbenzol und PS162 tritt sogar ein Vorzeichenwechsel in Cyclohexan, Cycloktan und THF auf. In diesen Lösungsmitteln verhalten sich beide „Monomere“ thermophil, wandern also auf die warme Seite. Im Gegensatz dazu verhalten sich sämtliche Oligomere ab PS266 in allen untersuchten Lösungsmitteln thermophob. In [34] wurde gezeigt, dass der Plateau-Wert des Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T^\infty$  für hinreichend lange Ketten in guter Näherung indirekt proportional zur Lösungsmittelviskosität ist:

$$D_T^\infty = \frac{\Delta_T^\infty}{\eta}. \quad (4.1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\Delta_T^\infty$  hängt dabei nur von Polymereigenschaften und nicht vom Lösungsmittel ab. Die Gültigkeit von Gleichung (4.1) wird durch die Auftragung des Produkts  $\eta D_T$  in Abbildung 4.3 überprüft. Wie erwartet laufen alle Kurven für große Molmassen auf einem gemeinsamen Plateau zusammen. Für kurze Ketten hingegen geht diese Universalität vollständig verloren. Obwohl alle Kurven eine ähnliche funktionelle Form aufweisen, enden sie in völlig verschiedenen Punkten für das Monomer. Gleichung (4.1) ist allerdings nur eine empirische Beschreibung und besitzt keine universelle Gültigkeit. Zwar bestätigen neue Daten an Poly-N-isopropylacrylamid (PNiPAM) in organischen Lösungsmitteln die hier beschriebene Beobachtung, es gibt jedoch

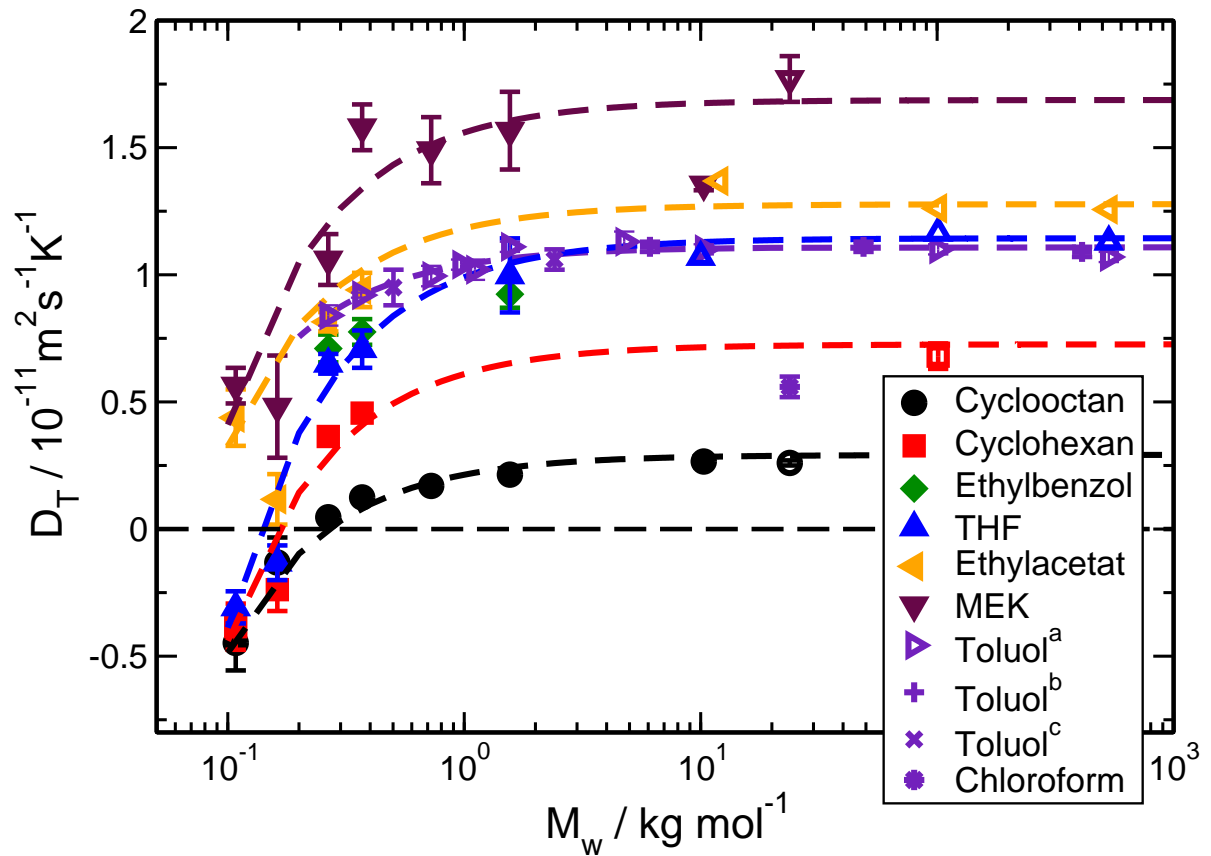


Abbildung 4.2: Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T$  der untersuchten Polystyrol-Oligomere als Funktion der Molmasse  $M_W$ . Ab einer Kettenlänge von etwa 10 kg/mol wird  $D_T$  molmassenunabhängig. Für kürzere Ketten nimmt  $D_T$  monoton ab. In Cyclooctan, Cyclohexan und THF findet ein Vorzeichenwechsel des Thermoeffusionskoeffizienten statt. Die Abbildung beinhaltet Datenpunkte aus [69] (a sowie offene Symbole), aus [41] (b) und [78] (c).

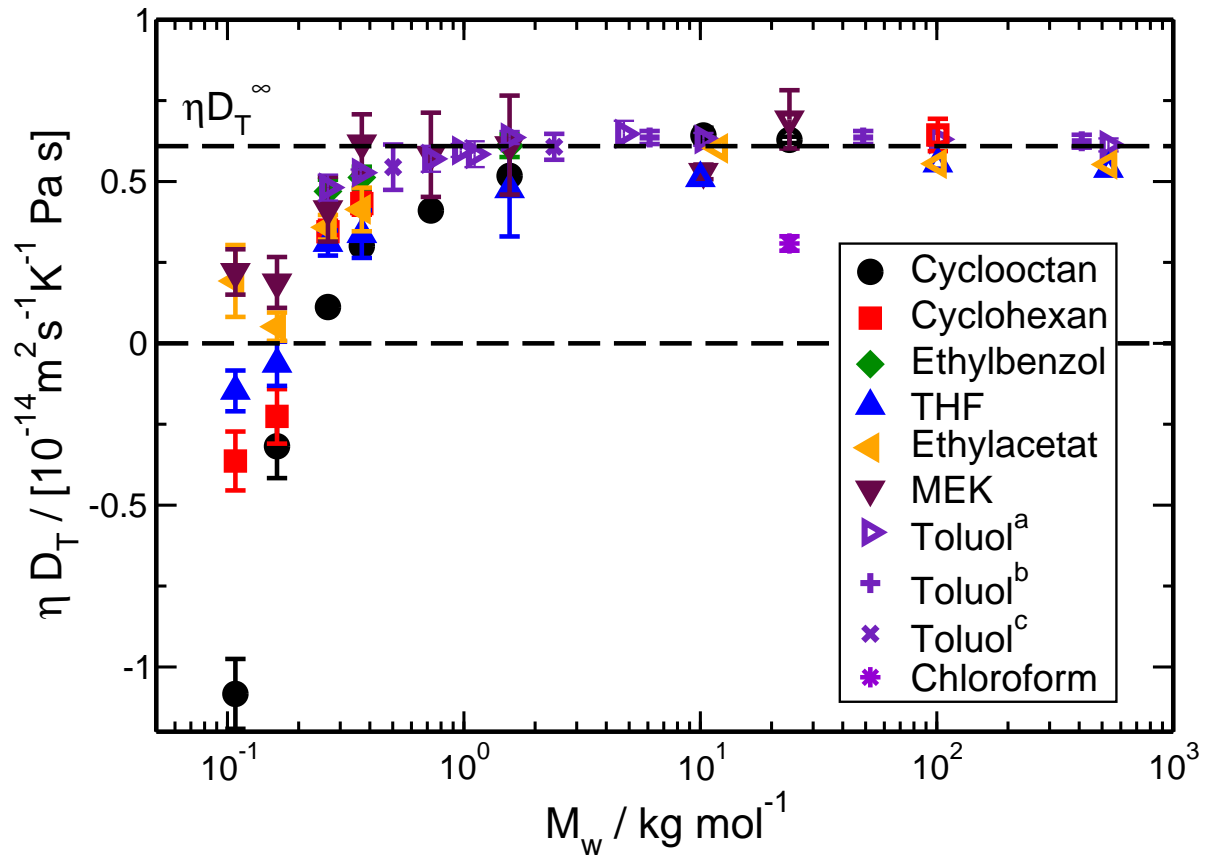


Abbildung 4.3: Produkte aus Thermodiffusionskoeffizienten der PS-Oligomere und Lösungsmittelviskositäten,  $\eta D_T$ , als Funktion der Molmasse  $M_w$ . Für Kettenlängen mit  $M_w > 10 \text{ kg/mol}$  ist ein gemeinsames Plateau erkennbar, mit Ausnahme des Systems PS/Chloroform. Die Abbildung beinhaltet Datenpunkte aus [69] (a sowie offene Symbole), aus [41] (b) und [78] (c).

signifikante Abweichungen für hochpolare und assoziierende Lösungsmittel wie z.B. Polystyrol/Chloroform [79]. Letztgenanntes System zeigt im Experiment nur einen etwa halb so großen Plateau-Wert des Produkts  $\eta D_T$ .

### 4.1.2 Soret-Koeffizient

In Abbildung 4.4 sind die Soret-Koeffizienten der PS-Oligomere als Funktion der Molmasse dargestellt. Der Bereich von 0,1 bis 1 kg/mol unterscheidet sich von dem Verhalten für längere Ketten signifikant und ist daher vergrößert in Abbildung 4.5 aufgetragen.  $S_T$  steigt für kurze Polymerketten bis hin zu etwa 1 kg/mol näherungsweise logarithmisch mit der Molmasse an. Dabei wechselt der Soret-Koeffizient beim Übergang vom Monomer zum Dimer in einigen Lösungsmitteln das Vorzeichen. In der Literatur beschäftigen sich zahlreiche Arbeiten mit Systemen, in denen ein Vorzeichenwechsel auftritt. Zentrale Fragen sind dabei die Bedeutung desselbigen sowie die Vorhersagbarkeit im Rahmen eines theoretischen Modells. Hier tritt der Vorzeichenwechsel allerdings nur im Rahmen einer konstanten Verschiebung von  $S_T$ , also einer Zunahme des thermophoben Verhaltens der PS-Oligomere und somit nicht als etwas Besonderes in Erscheinung. Erstaunlicherweise ist die Steigung des Soret-Koeffizienten  $S_T(\log M)$  konstant und ein Wechsel des Lösungsmittels führt immer zu etwa der gleichen Änderung von  $S_T$ . Diese Tatsache wird in Abbildung 4.5 durch den grau schraffierten Bereich verdeutlicht. Sowohl die absoluten Werte als auch die relativen Änderungen von  $S_T$  von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sind von einer Größenordnung von  $10^{-2} \text{ K}^{-1}$  und somit im Bereich der Soret-Koeffizienten, die typischerweise für kleine Moleküle gemessen werden. Eine vergleichbare Additivität des Soret-Koeffizienten wird auch für andere binäre Systeme kleiner Moleküle in der Arbeit von Wittko [101] beschrieben, insbesondere bei Isotopensubstitution einer der beiden Komponenten. Interessanterweise ist der Molmassenbereich, in denen die additive Gesetzmäßigkeit für  $S_T$  gilt, näherungsweise derselbe Bereich, für den sowohl  $D_T$  als auch  $\eta D_T$  von der Masse und der Wechselwirkung mit dem jeweiligen Lösungsmittel in komplizierterer Art und Weise abhängen. Für Molmassen oberhalb von 10 kg/mol, bei denen der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig von der Kettenlänge ist, wird die Abhängigkeit von  $S_T$  ausgeprägter. Wie in Abbildung 4.4 durch die graue Fläche angedeutet, fallen alle Werte des Soret-Koeffizienten in einen Bereich, dessen Grenzen durch Skalengesetze der Form  $M^\nu$  definiert sind. Der Exponent nimmt dabei Werte von  $\nu = 0,5$  bis  $\nu = 0,6$  an. Bei einer Molmasse von  $M \approx 10^3 \text{ kg/mol}$  beträgt die Änderung des Soret-Koeffizienten für verschiedene Lösungsmittel bereits bis zu  $0,4 \text{ K}^{-1}$ , ist also nahezu um den Faktor 40 größer als die Werte, die für kurze Ketten und Oligomere typisch sind.

## 4.2 Diskussion

In diesem Abschnitt wird eine phänomenologische Beschreibung der Ergebnisse des vorherigen Unterkapitels präsentiert. Man betrachte dasselbe Polymer in zwei verschiedenen Lösungsmitteln  $s$  und  $s'$  im Grenzfall unendlicher Verdünnung. Die zwei Lösungen seien



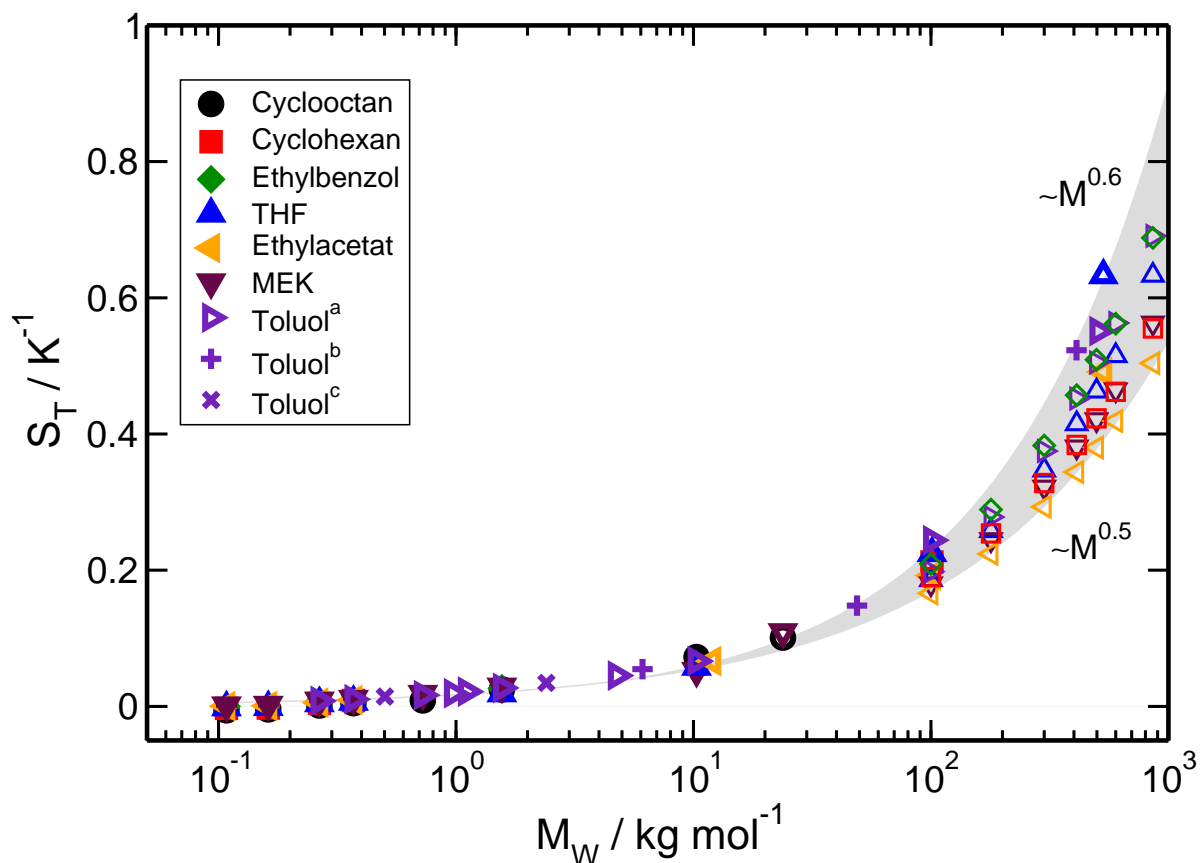


Abbildung 4.4: Soret-Koeffizienten  $S_T$  der PS-Oligomere im gesamten Molmassenbereich. Bei niedrigen Molekulargewichten unterscheiden sich die Werte für  $S_T$  nur um einen additiven Anteil  $\delta S_T$ . Bei hohen Molekulargewichten dominiert ein Skalengesetz der Form  $M^\nu$ , wobei  $\nu$  ein Maß für die Lösungsmittelqualität darstellt. Die Abbildung beinhaltet Datenpunkte aus [69] (a sowie dicke offene Symbole), aus [41] (b) und [78] (c). Die dünnen offenen Symbole (berechnet aus  $D$  und  $D_T$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) stammen aus [82].

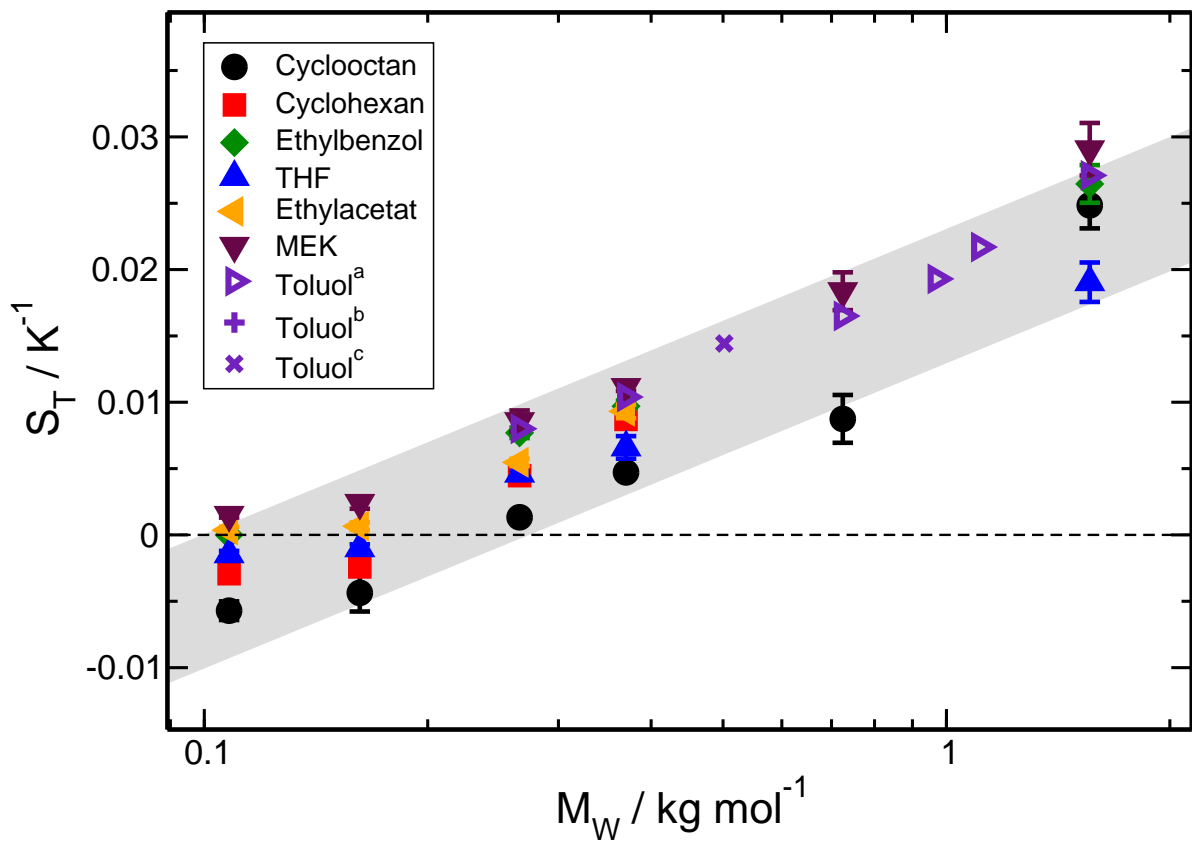


Abbildung 4.5: Soret-Koeffizienten  $S_T$  der kurzen PS-Oligomere als Funktion der Molmasse  $M_W$ . Auf einer logarithmischen x-Achse nimmt  $S_T$  nahezu linear mit der Masse zu. Ein Wechsel des Lösungsmittels führt zu einer von der Masse unabhängigen, additiven Verschiebung des Soret-Koeffizienten. Die Abbildung beinhaltet Datenpunkte aus [69] (a sowie offene Symbole), aus [41] (b) und [78] (c).

durch die Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten  $D$ ,  $D_T$ ,  $S_T$  bzw.  $D'$ ,  $D'_T$  und  $S'_T$  charakterisiert. Weiterhin wird angenommen, dass ein Wechsel des Lösungsmittels von  $s$  zu  $s'$  eine Änderung des Soret-Koeffizienten um  $\delta S_T$  bewirkt:

$$S_T = S'_T + \delta S_T. \quad (4.2)$$

Die aus Abbildung 4.5 ersichtliche konstante Verschiebung des ursprünglichen Wertes von  $S_T$  wurde auch in anderem Zusammenhang beobachtet [102, 103] und legt daher einen derartigen additiven Ansatz nahe. Der Diffusionskoeffizient des Polymers kann durch die Stokes-Einstein-Relation,  $D = k_B T / (6\pi\eta R_h)$ , ausgedrückt werden, wobei  $\eta$  die Lösungsmittelviskosität und  $R_h$  der effektive hydrodynamische Radius der Polymerkette ist. Ein Wechsel des Lösungsmittels führt zu einer Änderung des Diffusionskoeffizienten:

$$D = D' \frac{\eta' R'_h}{\eta R_h}. \quad (4.3)$$

$R'_h$  ist dabei der hydrodynamische Radius des Polymers im Lösungsmittel  $s'$  mit der Viskosität  $\eta'$ . Aus den Gleichungen (4.2) und (4.3) folgt für die Beziehung zwischen den Thermodiffusionskoeffizienten in  $s$  und  $s'$ :

$$D_T = S_T D = D'_T \frac{\eta' R'_h}{\eta R_h} + \delta S_T D. \quad (4.4)$$

Im Folgenden werden kurze Ketten bis hin zum Monomer und der Bereich langer Polymerketten getrennt diskutiert.

### 4.2.1 Monomere, Oligomere und kurze Ketten

Polymere mit Molmassen bis  $M = 10$  kg/mol definieren den Bereich, in dem  $\delta S_T$  unabhängig von  $M$  und somit lediglich eine Funktion der betrachteten Lösungsmittel ist. Ein Aufquellen der Polymerketten aufgrund der Volumenausschlusswechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen tritt bei diesen Kettenlängen noch nicht auf und der hydrodynamische Radius einer gegebenen Polymerkette ist unabhängig vom Lösungsmittel, d.h.  $R_h = R'_h$ . In diesem Fall reduziert sich Gleichung (4.4) auf

$$\eta D_T = \eta' D'_T + \delta S_T \frac{k_B T}{6\pi R_h}. \quad (4.5)$$

Gleichung (4.5) beschreibt das in Abbildung 4.3 dargestellte Verhalten. Bei Zunahme der Masse, jedoch noch unterhalb von  $M = 10$  kg/mol verschwindet der zweite Term mit  $1/R_h$  und es folgt  $\eta D_T = \eta' D'_T$ . Für sehr kurze Ketten mit  $M \ll 10$  kg/mol hingegen wird der zweite Term zunehmend signifikant und dominiert schließlich die Thermodiffusionskoeffizienten der Oligomere und der beiden effektiven Monomere.

### 4.2.2 Lange Polymerketten

Der Molmassenbereich  $M > 10$  kg/mol ist durch die Molmassenunabhängigkeit von  $D_T = D_T^\infty$  charakterisiert sowie durch einen von der Molmasse und dem Lösungsmittel

unabhängigen Wert für  $\eta D_T^\infty \equiv \Delta^\infty$ . Unter dieser Bedingung und unter Verwendung von Gleichung (4.3) ergibt sich das Verhältnis der Soret-Koeffizienten in den Lösungsmitteln  $s$  und  $s'$  zu

$$\frac{S_T}{S'_T} = \frac{D_T D'}{D'_T D} = \frac{\eta' \eta R_h}{\eta \eta' R'_h} = \frac{R_h}{R'_h}. \quad (4.6)$$

Aus diesem Ergebnis folgt, dass das Verhältnis der Soret-Koeffizienten eines langkettigen Polymers in zwei verschiedenen Lösungsmitteln nur vom Verhältnis der hydrodynamischen Radien abhängt. Der hydrodynamische Radius eines flexiblen Polymers folgt einem Skalengesetz der Form  $R_h \propto M^\nu$ . Der Exponent  $\nu$  ist dabei durch die Lösungsmittelgüte bestimmt. Der Wert  $\nu = 0,5$  charakterisiert ideale Ketten in einem Theta-Lösungsmittel, Werte um  $\nu \approx 0,6$  sind typisch für durch Volumenausschlusswechselwirkung gequollene Ketten in einem guten Lösungsmittel. In Abbildung 4.4 ist diese Gesetzmäßigkeit in guter Näherung erkennbar. Der grau unterlegte Bereich definiert die Grenzen des Exponenten von 0,5 bzw. 0,6. Da das Quellen von Ketten nur im Grenzfall langer Polymerketten auftritt, wurde der Vorfaktor willkürlich so gewählt, dass beide Begrenzungen des grau hinterlegten Bereichs bei einem gemeinsamen Wert von  $M = 10 \text{ kg/mol}$  beginnen. Alle Soret-Koeffizienten für große Molmassen befinden sich in diesem Bereich. In Übereinstimmung mit den Erwartungen liegen die Werte der Soret-Koeffizienten für gute Lösungsmittel wie Toluol und THF nahe der oberen Grenze. Marginale und Theta-Lösungsmittel wie Ethylacetat und Cyclohexan führen zu Soret-Koeffizienten an der unteren Grenze, definiert durch  $\nu = 0,5$ .

### 4.2.3 Übergang von Monomer zu Polymer

In der Arbeit von Rauch [73] wurde die Molmassenabhängigkeit von Polystyrol in Toluol untersucht. Die niedriger werdenden Werte für  $D_T$  bei kleinen Molmassen wurden dabei als Endgruppeneffekt interpretiert, zumal sich zusätzlich zur Massenabhängigkeit andere Größen wie Brechungsindex und die Glasübergangstemperatur in vergleichbarer Weise ändern. Quantitativ wurde diese Schlussfolgerung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$D_T(M) = \frac{(M - M_e)D_T^\infty + M_e D_T^e}{M}. \quad (4.7)$$

Dabei ist  $D_T^\infty$  der Thermodiffusionskoeffizient der unendlich langen Polymerkette und  $D_T^e$  der aus der Endgruppe resultierende Beitrag. Es wird davon ausgegangen, dass  $D_T^\infty$  eine Monomereigenschaft ist. Gleichung (4.7) beschreibt im Grenzfall sehr langer Ketten den korrekten molmassenunabhängigen Thermodiffusionskoeffizienten. Die Idee einer solchen linearen Superposition geht zurück auf eine Arbeit von Schimpf und Giddings, in der die Gültigkeit einer solchen Gesetzmäßigkeit für Copolymere gezeigt wurde [80].

Das kürzeste in [73] untersuchte Oligomer war das Dimer, bestehend aus zwei  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Wiederholeinheiten und einer Butyl-Endgruppe. Bei den hier durchgeführten Messungen wurden die zwei effektiven Monomere Ethylbenzol und PS162 dazugenommen. Messungen an den Systemen Ethylbenzol/Toluol und PS162/Toluol waren aufgrund der nahezu identischen Brechungsindizes mit der in dieser Arbeit verwendeten Messmethode nicht möglich. Die Molekularstruktur von Ethylbenzol ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) entspricht bis auf die

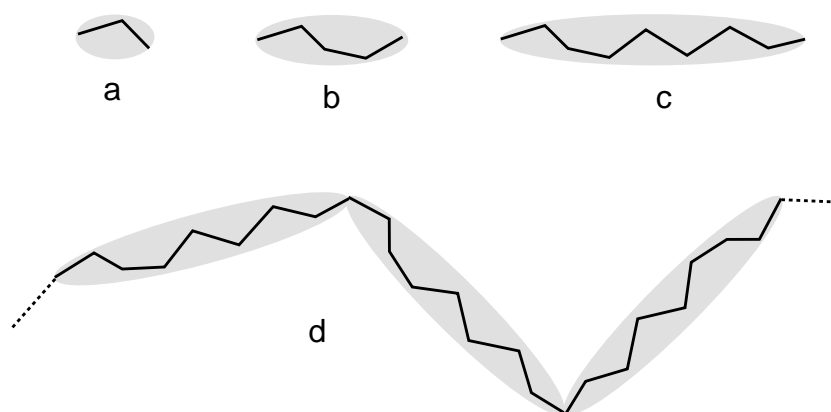


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung von Polystyrol-Oligomeren verschiedener Kettenlänge, angefangen von Ethylbenzol (a) über kurze Oligomere (b) bis zur Länge eines korrelierten Segments (c) und schließlich zu langen Polymerketten (d), die aus voneinander unabhängigen Segmenten bestehen.

beiden terminierenden Wasserstoffatome genau der Wiederholeinheit von Polystyrol. PS162 ( $C_{12}H_{18}$ ) ist Polystyrol des Polymerisationsgrades 1, terminiert durch die richtige Butyl-Endgruppe. Da die lineare Superposition in [73] für die Wiederholeinheit einen Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T = 1,11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/(\text{sK})$  und für die Endgruppe einen Wert  $D_T = -0,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/(\text{sK})$  liefert, wäre für PS162 ein signifikant kleinerer Wert als für Ethylbenzol zu erwarten. Die durchgeführten Messungen zeigen jedoch, dass dies offenbar nicht der Fall ist (Abbildungen 4.2 und 4.3). Vielmehr sind die Thermoeffusionskoeffizienten von PS162 und Ethylbenzol in allen untersuchten Lösungsmitteln nahezu identisch.

In den von Zhang und Müller-Plathe durchgeführten Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen wurde eine Sättigung von  $D_T$  für Kettenlängen erreicht, die einigen Persistenzlängen des Modellpolymers entsprechen. Aufgrund dieser Erkenntnisse und den eigenen Messergebnissen wird gefolgert, dass ein Endgruppenmodell mit einer linearen Superposition keine adäquate Beschreibung darstellt.

Ausgehend von Ethylbenzol wird das systematische Ansteigen von  $D_T$  und  $S_T$  der zunehmenden Masse bzw. Größe der Moleküle zugerechnet. Solange die Polystyrol-Ketten kürzer als das Kuhnsche Segment sind, können sie als starre Einheiten betrachtet werden. Der Anstieg des Thermoeffusionskoeffizienten entspricht der in der Literatur beobachteten Gesetzmäßigkeit, dass schwerere Teilchen sich im Allgemeinen thermophiler verhalten als leichtere [102, 19, 74]. Das Kuhn-Segment von Polystyrol entspricht einer Größe von 8 bis 10 Monomereinheiten [20] und damit einer Masse von  $M \approx 1 \text{ kg/mol}$ . Der Bereich zwischen 1 und 10 kg/mol, in welchem der Plateau-Wert von  $D_T$  für Polymere erreicht wird (siehe Abbildungen 4.2 und 4.3), entspricht somit Kettenlängen von einigen Kuhnschen Segmenten. Eine Zunahme zu noch längeren Polymerketten hat keinen weiteren Anstieg von  $D_T$  mehr zufolge. Die Molmassenunabhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten kann wegen der nahezu gleichen Ergebnisse an den nur durch die unterschiedlichen Endgruppen unterscheidbaren effektiven Monomeren Ethylben-

zol und PS162 keine Monomereigenschaft sein. Aus den Ergebnissen folgt stattdessen, dass Einheiten von der Größe des Kuhnschen Segments die für Thermodiffusion relevanten Segmentlängen sind. Innerhalb dieser Segmente sind die Monomere korreliert und agieren als eine Einheit. Auf Längenskalen, die das Kuhnsche Segment signifikant übersteigen, geht diese Korrelation vollständig verloren. Die Idee ist in Abbildung 4.6 illustriert. Ausgehend vom kleinsten Molekül Ethylbenzol wächst die Molmasse durch das Hinzufügen von  $C_8H_8$ -Wiederholeinheiten und führt zu größeren, aber immer noch starren Einheiten. Schließlich wird die Größe eines korrelierten Segments erreicht. Längere Polymerketten bestehen aus mehreren derartigen Segmenten, welche im Fall von Thermodiffusion als voneinander unabhängige Einheiten agieren, im Fall von Fickscher Diffusion allerdings nicht. Der Übergang von starren Einheiten zu unabhängigen Segmenten ist fließend. Thermodiffusion ist ein Nichtgleichgewichtsprozess, während das Kuhnsche Segment aus statischen Eigenschaften abgeleitet wird. Ohne ein detailliertes mikroskopisches Bild kann somit keine verlässliche Aussage darüber getroffen werden, ob das für Thermodiffusion relevante korrelierte Segment tatsächlich genau dem Kuhnschen Segment entspricht.

Der Bereich unterhalb der Molmasse eines korrelierten Segments,  $M < M_S$ , ist nicht nur durch ein monotones Ansteigen von  $D_T$  und  $S_T$  charakterisiert. Da die absolute Änderung von  $S_T$  in diesem Bereich konstant bleibt, nimmt die relative Änderung ab (siehe Abbildung 4.5). Dies entspricht qualitativ dem Verhalten, welches auch bei Isotopensubstitution in binären Systemen auftritt. An Mischungen aus Cyclohexan/Benzol konnte gezeigt werden, dass  $S_T$  in additive Beiträge aufgespalten werden kann. Ein Beitrag resultiert aus den Differenzen der Massen und Trägheitsmomente, der zweite ist vom Unterschied der chemischen Eigenschaften der zwei Komponenten abhängig [102, 19]. Folgt man dieser Argumentation, so führt das Hinzufügen weiterer Wiederholeinheiten zu einer Zunahme von Masse und Trägheitsmoment, ohne dabei die chemische Natur zu ändern. Dies bewirkt einen größeren Soret-Koeffizienten. Ein Wechsel des Lösungsmittels von  $s$  zu  $s'$  andererseits resultiert immer in der gleichen Änderung  $\delta S_T$ , unabhängig vom Polymerisationsgrad. Nach Gleichung (4.5) ist die direkte Folge der nahezu konstante asymptotische Wert für das Produkt  $\eta D_T$ . Der unterschiedliche Verlauf der Kurven  $\eta D_T(M)$  endet, sobald die Länge des korrelierten Segments erreicht wird. Diese empirische Beschreibung ist allerdings nur näherungsweise gültig. Die Plateau-Werte für das Lösungsmittel THF zum Beispiel liegen geringfügig, aber systematisch unterhalb der in Abbildung 4.3 eingezeichneten Plateau-Linie. Im Lösungsmittel Chloroform scheint die Beschreibung überhaupt nicht zu stimmen.

Der Plateau-Wert  $\eta D_T$  ist in den untersuchten Systemen auch von der Lösungsmittelgüte und somit von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel unabhängig. Die Lösungsmittelqualität bestimmt jedoch das Quellverhalten langer Polymerketten und, wegen der hydrodynamischen Kopplung zwischen einzelnen Polymersegmenten, den effektiven hydrodynamischen Radius. Da hydrodynamische Wechselwirkungen mit einem langreichweitigen Strömungsfeld ( $\propto r^{-1}$ ) nur im Fall von Fickscher Diffusion wirksam sind, nicht jedoch bei Thermodiffusion, bei der das Feld um das Monomer mit  $r^{-3}$  abfällt [106], ergibt sich für große Molmassen nach Gleichung (4.6) eine Abhängigkeit des Soret-Koeffizienten  $S_T = D_T/D$  von der Lösungsmittelgüte.

## 4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Übergang von kleinen Molekülen zu Polymeren für den Nichtgleichgewichtsprozess der Thermodiffusion diskutiert. Dazu wurden TDFRS-Messungen an Polystyrolen verschiedener Kettenlängen in verschiedenen Lösungsmitteln im Grenzfall unendlicher Verdünnung durchgeführt. Der Thermodiffusionskoeffizient ist für Polymere mit molaren Massen oberhalb von  $M \approx 10$  kg/mol unabhängig von der Kettenlänge und in guter Näherung indirekt proportional zur Lösungsmittelviskosität. Als Folge davon ist das Produkt  $\eta D_T$  für alle Lösungsmittel und alle Polymerisationsgrade im Grenzfall sehr langer Ketten konstant. Beim Übergang zu kürzeren Ketten nimmt  $D_T$  systematisch mit fallender Molmasse ab und die Werte  $\eta D_T(M)$  liegen nicht mehr auf einer gemeinsamen Kurve für verschiedene Lösungsmittel. Der direkte Vergleich von Ethylbenzol und PS162 als Modellsysteme für die Wiederholeinheit bzw. eine Polymerkette des Polymerisationsgrades 1 zeigt, dass der von Rauch postulierte Endgruppeneffekt, der die Molmassenabhängigkeit kurzer Ketten erklären soll, nicht auftritt. Der Soret-Koeffizient kurzer Ketten, welche noch als einzelne hinreichend starre Einheiten angesehen werden können, steigt mit zunehmender Kettenlänge monoton an. Dieses Resultat stimmt mit den Vorhersagen aus Molekulardynamiksimulationen und experimentellen Ergebnissen aus isotopensubstituierten Mischungen gut überein. Ein Wechsel des Lösungsmittels bewirkt stets eine konstante Verschiebung von  $S_T$ , unabhängig von der Molmasse.

Bei langen Ketten wird  $S_T$  durch den hydrodynamischen Radius dominiert, welcher ein Maß für ein lösungsmittelabhängiges Aufquellen langer Polymerketten ist. Der lokale Reibungskoeffizient hingegen beeinflusst gleichermaßen  $D_T$  und  $D$  und tritt daher im Soret-Koeffizienten nicht auf. Eine verallgemeinerte weitreichende, jedoch spekulative Schlussfolgerung daraus ist, dass ein Polymer in zwei verschiedenen Lösungsmitteln gleicher Lösungsmittelgüte identische Soret-Koeffizienten besitzt. Diese Aussage basiert allerdings auf den in diesem Kapitel diskutierten Polystyrol-Daten und wird darüber hinaus durch Messungen an Poly-N-Isopropylacrylamid (PNiPAM) in organischen Lösungsmitteln gestützt [38]. Signifikante Abweichungen von dem bei PS erreichten Plateauwert für  $\eta D_T$  treten etwa bei Polystyrol in Chloroform auf. In diesem Fall ist Gleichung (4.1) also keine adäquate Beschreibung mehr. Eine Erweiterung des empirischen Modells, gestützt durch Messergebnisse an anderen Polymeren, ist Gegenstand der Kapitel 5 und 6. Thermodiffusion eines flexiblen Polymers ist durch eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen korrelierten Monomereinheiten charakterisiert. Langreichweitige hydrodynamische Wechselwirkungen, die bei Fickscher Diffusion dominant sind, treten bei Thermodiffusion nicht auf. Als Folge davon sind trotz der Molmassenunabhängigkeit von  $D_T$  korrelierte Segmente mit einer dem Kuhn'schen Segment vergleichbaren Größe die für Thermodiffusion von Polystyrollösungen relevanten Einheiten.





# 5 Einfluss der Kettenlänge: lineare Alkane

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an Alkanlösungen im Grenzfall unendlicher Verdünnung diskutiert. Ergänzend wird eine Zusammenstellung wichtiger Erkenntnisse aus Literaturdaten an Alkanmischungen und -lösungen unterschiedlicher Konzentration präsentiert.

## 5.1 Verdünnte Lösungen linearer Alkane

Die in Kapitel 4 diskutierten Ergebnisse wurden bei Polystyrol beobachtet. Die Resultate ermöglichen allerdings keine Aussage darüber, ob bei Experimenten mit anderen Polymeren vergleichbare Gesetzmäßigkeiten auftreten. Insbesondere bleibt die Frage nach dem Verhalten von Polymeren mit kürzeren und längeren Kuhnschen Segmenten offen.

Nachdem in [34] berichtet wurde, dass der Plateau-Wert des Thermodiffusionskoeffizienten bei flexiblen Polymeren signifikant kleiner ist, wurde in dieser Arbeit die Molmassenabhängigkeit von  $D_T$  eines hochflexiblen Polymers untersucht. Da es hierfür erforderlich ist, sehr kurze Kettenlängen mit wohldefinierten Oligomeren und engen Molmassenverteilungen zu messen, ist die Verfügbarkeit geeigneter, bei Raumtemperatur in den verwendeten Lösungsmitteln löslicher Polymere stark eingeschränkt. Polyethylen (PE) wurde aufgrund der hohen Flexibilität, der geringen Monomermasse sowie der Verfügbarkeit wohldefinierter Oligomere, der n-Alkane, gewählt. Die Masse des Kuhnschen Segments beträgt nur etwa 230 g/mol [76]. Die Löslichkeit hingegen wird für längere Ketten immer schlechter bis hin zur vollständigen Unlöslichkeit bei Raumtemperatur in praktisch allen Lösungsmitteln. Eine Probe aus Oktacosan/Cyclooktan kristallisierte bei Raumtemperatur, als längste Kette wurde daher Eicosan genommen.

In Abbildung 5.1 sind die Thermodiffusionskoeffizienten der untersuchten Alkanlösungen als Funktion der Molmasse dargestellt. Für die zwei signifikant unterschiedlich viskosen Lösungsmittel Cyclooktan und Toluol wurden Messungen an den Systemen Hexan ( $C_6H_{14}$ ), Oktan ( $C_8H_{18}$ ), Dekan ( $C_{10}H_{22}$ ), Dodekan ( $C_{12}H_{26}$ ), Pentadekan ( $C_{15}H_{32}$ ), Hexadekan ( $C_{16}H_{34}$ ) und Eicosan ( $C_{20}H_{42}$ ) durchgeführt. Das längste bei Raumtemperatur noch flüssige Alkan Hexadekan wurde zusätzlich in Cyclohexanon, Ethylacetat, Ethylbenzol und THF gelöst, das niedermolekulare Hexan in Ethylbenzol und THF. Messungen in Cyclohexanon waren aufgrund der zu geringen Brechungsindexunterschiede nicht möglich. Im Gegensatz zu den Messungen an Polystyrol-Oligomeren ist der Thermodiffusionskoeffizient in allen Lösungsmitteln negativ. In Toluol nimmt der Thermodiffusionskoeffizient mit steigender Kettenlänge von Hexan bis Dekan monoton zu.

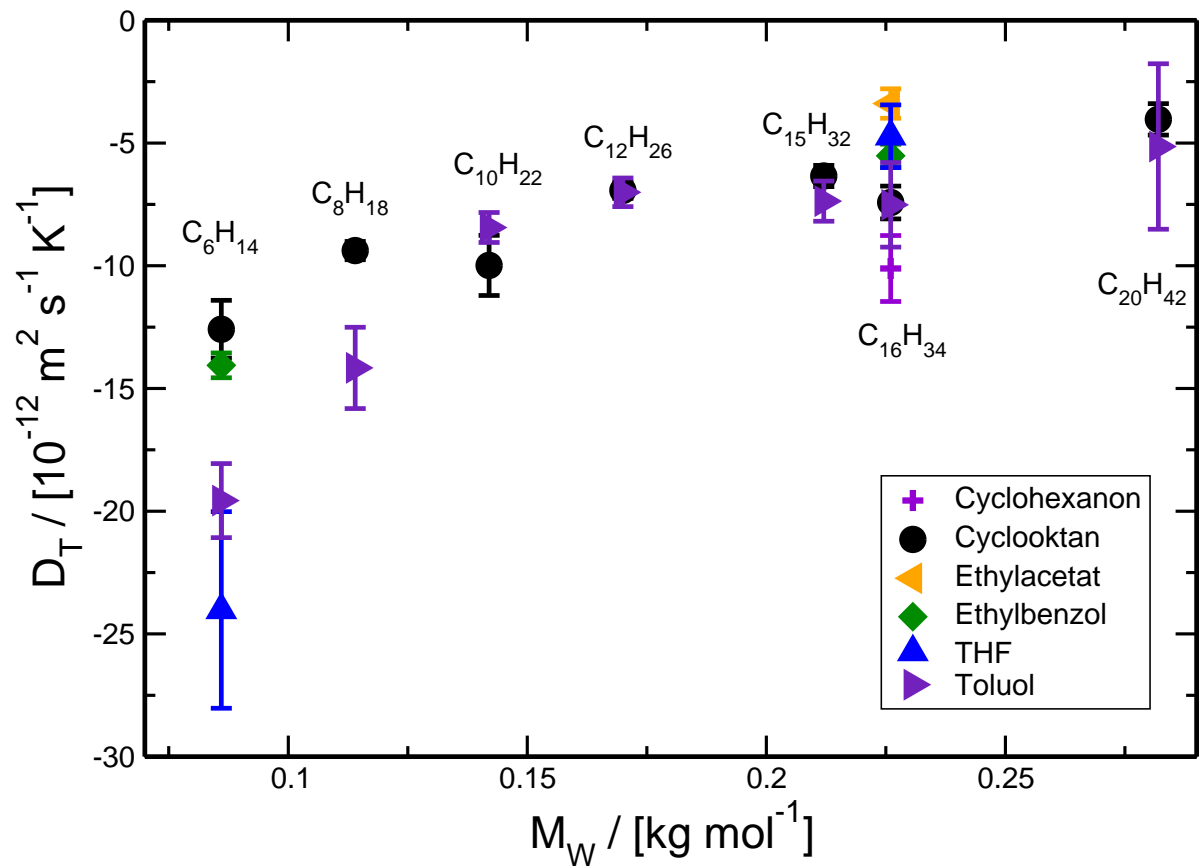


Abbildung 5.1: Thermoeffusionskoeffizienten der verdünnten Alkanlösungen als Funktion der Molmasse. Mit steigender Kettenlänge nimmt auch  $D_T$  zu. Über einen konstanten Plateau-Wert kann aufgrund des kleinen Molmassenbereichs keine verlässliche Aussage getroffen werden.

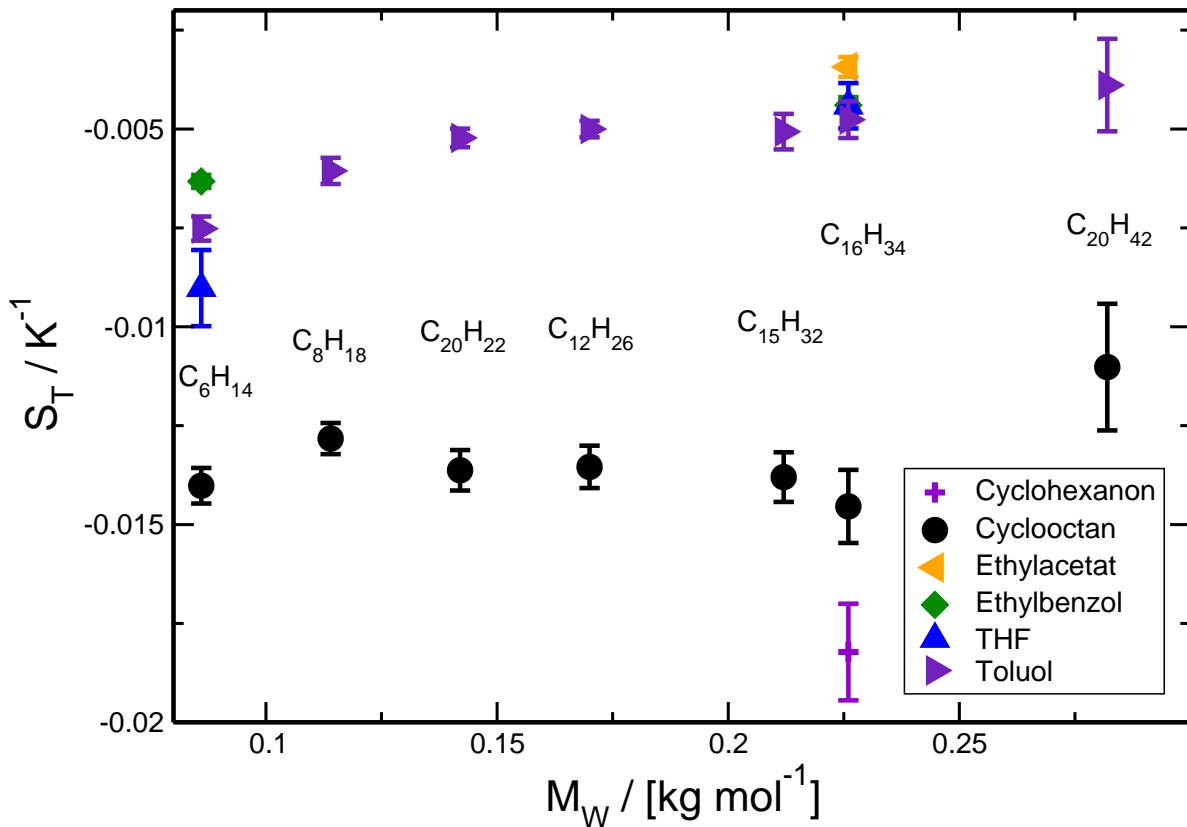


Abbildung 5.2: Soret-Koeffizienten der verdünnten Alkanlösungen als Funktion der Molmasse.  $S_T$  hängt nur schwach von der Kettenlänge der Alkane ab.

Die Werte für Dodekan, Pentadekan, Hexadekan und Eicosan stimmen innerhalb der Fehler überein. Im Lösungsmittel Cyclooctan ist die Zunahme des Thermodiffusionskoeffizienten mit steigender Kettenlänge stärkeren Schwankungen unterworfen, zudem liegt der Wert für Eicosan über dem Wert für Hexadekan. Es kann also hier nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass das zu erwartende Plateau bereits erreicht ist.

In Abbildung 5.2 sind die Soret-Koeffizienten der Alkanlösungen als Funktion der Molmasse aufgetragen. Die Werte für Cyclohexanon und Cyclooctan liegen signifikant unterhalb der Werte der übrigen Alkanlösungen. Weiterhin ändert sich  $S_T$  bei Änderung der Kettenlänge nur schwach, so dass auch die relativen Abstände zwischen den einzelnen Lösungsmitteln mit zunehmender Molmasse nahezu gleich bleiben. Die auf die Alkankonzentration  $c = 0$  extrapolierten Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

In Abbildung 5.3 werden die Ergebnisse der Messungen an den linearen Alkanen (im unteren Teil der Abbildung) mit den PS-Werten (im oberen Teil der Abbildung) aus Kapitel 4 verglichen, die in den gleichen Lösungsmitteln gemessen wurden. Die auffälligste Eigenschaft ist das thermophile Verhalten der gemessenen Alkane in allen Lösungsmitteln, was sich in den negativen Thermodiffusionskoeffizienten ausdrückt. Mit steigender

System	$D_T/[10^{-12} \text{ m}^2/(\text{sK})]$	$S_T/[10^{-3} \text{ K}^{-1}]$
Hexan / Cyclooktan	$-12,59 \pm 1,18$	$-14,02 \pm 0,45$
Oktan / Cyclooktan	$-9,38 \pm 3,73$	$-12,83 \pm 0,39$
Dekan / Cyclooktan	$-9,99 \pm 1,23$	$-13,63 \pm 0,51$
Dodekan / Cyclooktan	$-6,93 \pm 0,33$	$-13,54 \pm 0,54$
Pentadekan / Cyclooktan	$-6,34 \pm 0,43$	$-13,80 \pm 0,63$
Hexadekan / Cyclooktan	$-7,42 \pm 6,68$	$-14,54 \pm 0,92$
Eicosan / Cyclooktan	$-4,03 \pm 6,42$	$-11,02 \pm 1,60$
Hexadekan / Cyclohexanon	$-10,11 \pm 1,34$	$-18,22 \pm 1,22$
Hexadekan / Ethylacetat	$-3,39 \pm 0,60$	$-3,43 \pm 0,25$
Hexan / Ethylbenzol	$-14,06 \pm 0,51$	$-6,33 \pm 0,17$
Hexadekan / Ethylbenzol	$-5,52 \pm 0,47$	$-4,40 \pm 0,20$
Hexan / THF	$-24,02 \pm 4,01$	$-9,02 \pm 0,96$
Hexadekan / THF	$-4,72 \pm 1,28$	$-4,41 \pm 0,57$
Hexan / Toluol	$-19,57 \pm 1,51$	$-7,51 \pm 0,31$
Oktan / Toluol	$-14,16 \pm 1,65$	$-6,06 \pm 0,33$
Dekan / Toluol	$-8,44 \pm 0,61$	$-5,23 \pm 0,23$
Dodekan / Toluol	$-7,01 \pm 0,58$	$-5,00 \pm 0,21$
Pentadekan / Toluol	$-7,37 \pm 0,82$	$-5,07 \pm 0,45$
Hexadekan / Toluol	$-7,56 \pm 1,72$	$-4,76 \pm 0,46$
Eicosan / Toluol	$-5,14 \pm 3,37$	$-3,89 \pm 1,17$

Tabelle 5.1: Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten der Alkane in verschiedenen Lösungsmitteln im Grenzfall unendlicher Verdünnung.

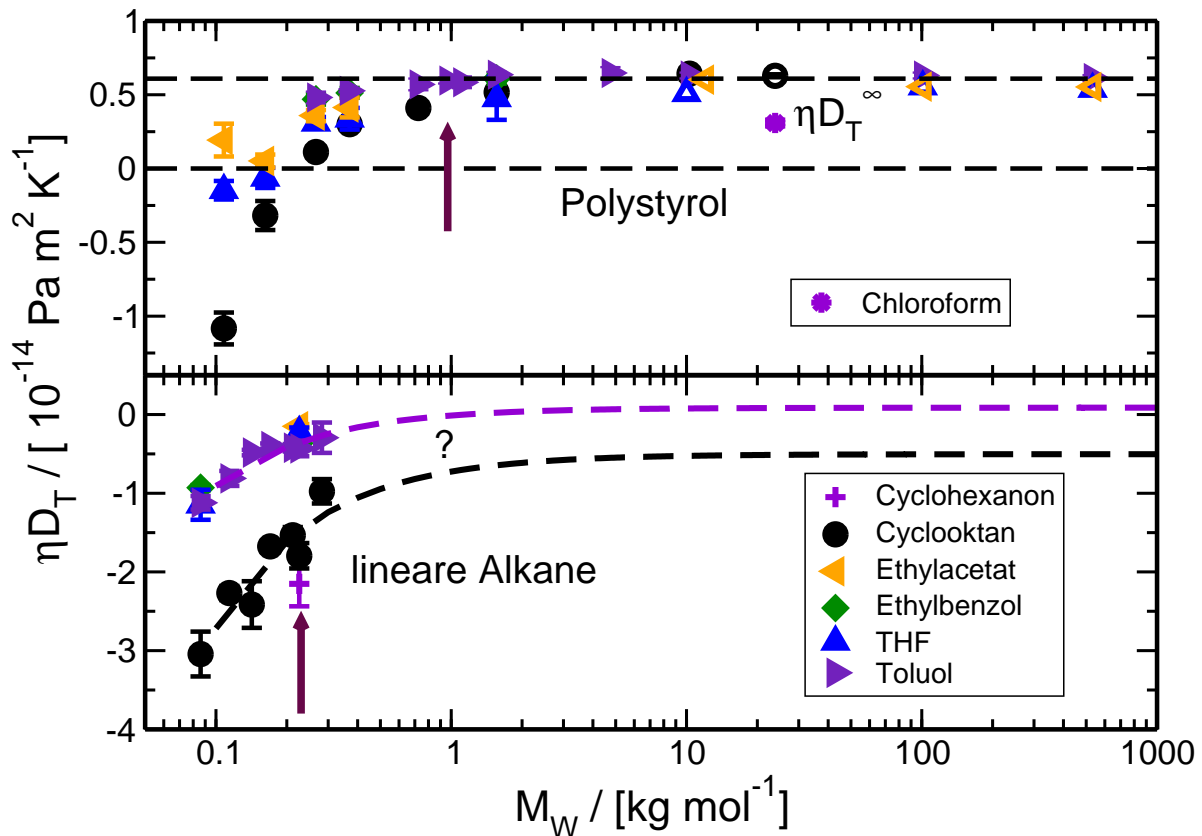


Abbildung 5.3: Die Produkte  $\eta D_T$  der PS-Oligomere (obere Abbildung) und der linearen Alkane (untere Abbildung) als Funktion der Molmasse. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen der Gleichung (5.1) an die Messdaten mit  $\alpha = 1$ . Ein gemeinsames Plateau wird für die Alkane nicht erreicht. Das Fragezeichen weist darauf hin, dass die Extrapolation des Plateau-Wertes spekulativ ist. Die Pfeile markieren die ungefähre Größe des Kuhnschen Segments.

Kettenlänge wird ein ähnliches Verhalten wie bei PS beobachtet:  $D_T$  nimmt monoton zu und längere Alkane verhalten sich somit thermophober. Von einer vergleichbaren Beobachtung wird bei Blanco et al. [7] bei äquimolaren Mischungen von n-Alkanen berichtet. Das wichtigste Ergebnis der in Kapitel 4 durchgeführten Messungen an PS-Oligomeren war die näherungsweise direkte Proportionalität des hochpolymeren Plateau-Werts für  $D_T$  zur reziproken Lösungsmittelviskosität  $\eta$  sowie die Abnahme von  $D_T$  beim Übergang zu kurzen Ketten, deren Länge mit dem Kuhnschen Segment vergleichbar wird. Eine mit den experimentellen Daten gut übereinstimmende phänomenologische Parametrisierung aller PS-Datenpunkte kann durch eine Gleichung der Form

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta} - \frac{a}{M^\alpha} \quad (5.1)$$

erreicht werden. Hierbei ist  $\Delta_T$  die bereits in Gleichung (2.39) eingeführte, für das jeweilige Polymer charakteristische Konstante, die unabhängig vom Lösungsmittel ist. Der zweite Term in Gleichung (5.1) beschreibt die Abhängigkeit von  $D_T$  für kurze Ketten. Im Gegensatz zu  $\Delta_T$  ist die Amplitude  $a$  der Kettenlängenabhängigkeit für verschiedene Lösungsmittel unterschiedlich. In den Systemen PS/Cyclohexan, PS/Cyclohexan und PS/THF ist der zweite Term hinreichend groß, um das Vorzeichen des Thermodiffusionskoeffizienten für das Monomer zu wechseln. Der Exponent  $\alpha$  ist von der Größenordnung 1 und mit der Wahl  $\alpha = 1$  wird eine gute Parametrisierung erreicht. Für diesen Spezialfall sind die Gleichungen (5.1) und (4.7) (letztere aus Kapitel 4) formal identisch. Der Vergleich mit den Ergebnissen für den Soret-Koeffizienten in [90] sowie mit einem von Würger vorgeschlagenen theoretischen Modell [107] legt nahe,  $\alpha$  als den Exponenten des hydrodynamischen Radius  $R_h$  zu identifizieren. Letzterer skaliert im Grenzfall unendlich langer Polymerketten mit  $R_h \sim M^\nu$ , mit dem Flory-Exponenten  $\nu = 0,588$  für gute bzw.  $\nu = 0,5$  für Theta-Lösungsmittel. Für kurze Ketten und Oligomere wird das asymptotische Skalengesetz nicht erreicht und die Molmassenabhängigkeit von  $R_h$  ist komplizierter. Eine Anpassung von Gleichung (5.1) an die PS-Daten liefert  $\alpha \approx 1$ , wenn  $\alpha$  als Parameter frei ist. Eine Anpassung mit  $\alpha = 0,5 \dots 0,6$  zeigt eine nur unzureichende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Daher wird für die folgende Diskussion  $\alpha = 1$  gesetzt. Obwohl der asymptotisch molmassenunabhängige Plateau-Wert bei den Alkanen nicht vollständig erreicht wird, werden auch diese Messwerte durch eine Anpassung von Gleichung (5.1) mit  $\alpha = 1$  gut beschrieben. Dennoch bleibt das extrapolierte Plateau spekulativ. Im Gegensatz zu PS scheint der Plateau-Wert bei Alkanen lösungsmittelabhängig zu sein.

Die aus Gleichung (5.1) erhaltenen Fitparameter der Polystyrol- und Alkanlösungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. In Abbildung 5.4 sind alle bei verschiedenen Molmassen gemessenen Systeme aus Abbildung 5.3 in einer gemeinsamen Masterkurve aufgetragen. Die gemessenen Werte wurden dabei unter Verwendung von Gleichung (5.1) mit den zwei Fitparametern  $\Delta_T$  und  $a$  auf der y-Achse in folgender Form dargestellt:

$$y = \frac{1}{a} \left( D_T - \frac{\Delta}{\eta} \right). \quad (5.2)$$

System	$\Delta_T / [10^{-15} \text{ N/K}]$	$a / [10^{-13} \text{ kg m}^2 / (\text{s K mol})]$
PS / Cyclooctan	6,87	7,37
PS / Cyclohexan	6,93	12,70
PS / Ethylacetat	5,52	11,75
PS / MEK	6,38	13,27
PS / THF	5,38	16,55
PS / Toluol	6,35	7,02
Alkane / Cyclooctan	-5,03	9,15
Alkane / Toluol	0,87	17,35

Tabelle 5.2: Fitparameter  $\Delta_T$  und  $a$  bei Anpassung von Gleichung (5.1) an die gemessenen PS-Oligomere und die linearen Alkane.

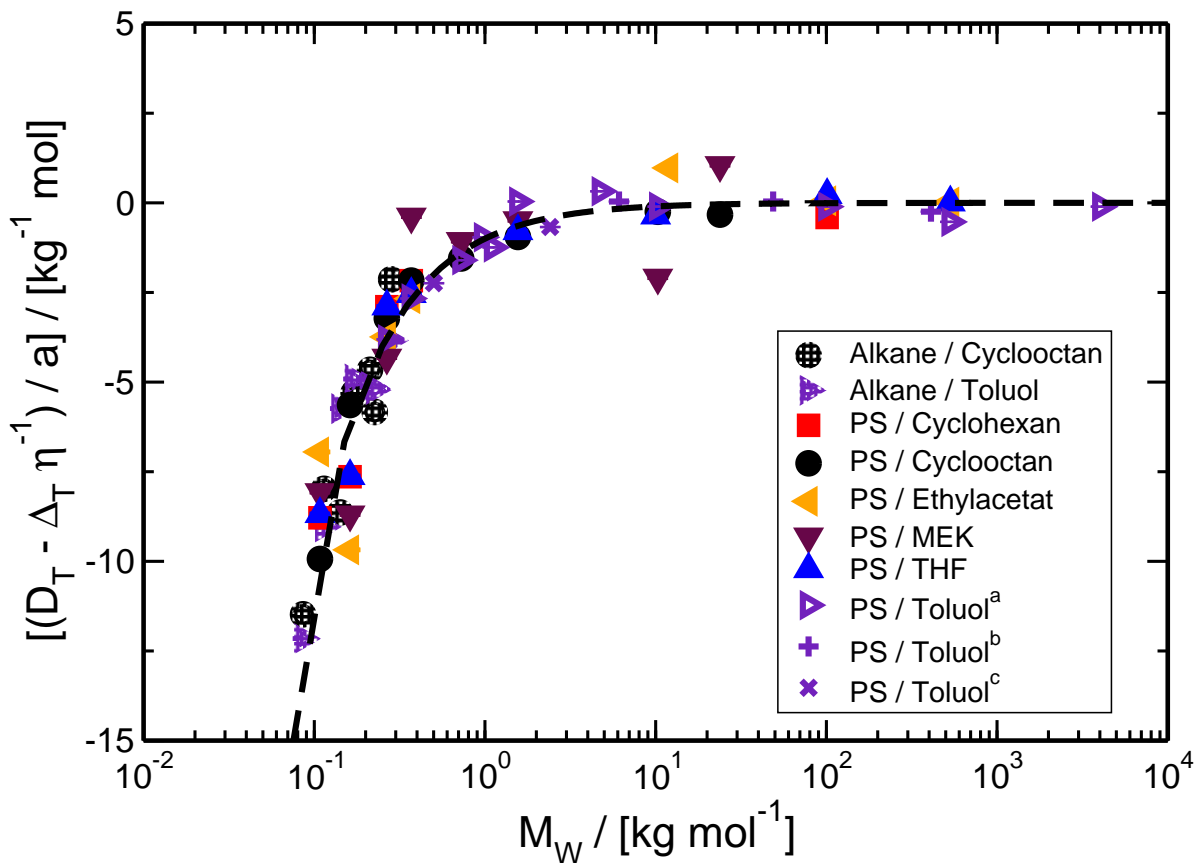


Abbildung 5.4: Nach Gleichung (5.2) umskalierte Auftragung der Thermoeffizienten der PS-Oligomere und der linearen Alkane als Funktion der Molmasse. Für die Alkane wurden nur Lösungsmittel mit hinreichend vielen Datenpunkten (Cyclooctan, Toluol) verwendet. Die Abbildung beinhaltet Daten aus [69] (a sowie nichtgefüllte Symbole), aus [41] (b) und [78] (c).

Lediglich die Werte für PS/MEK besitzen eine auffällige Streuung, da MEK ein marginales Lösungsmittel für Polystyrol darstellt und das Polymer möglicherweise nicht immer vollständig gelöst war. Alle anderen Datenpunkte befinden sich in guter Übereinstimmung mit der Masterkurve, die der reziproken molaren Masse  $M^{-1}$  entspricht und somit ein Maß für die Gültigkeit der Beschreibung der Molmassenabhängigkeit durch Gleichung (5.1) darstellt.

Aus den Experimenten und den angegebenen Literaturdaten lässt sich folgendes Bild entwickeln: Einzelne Monomere oder sehr kurze Oligomere verhalten sich im Wesentlichen wie kleine Moleküle, für die keine einfachen Regeln in Bezug auf Thermodiffusion existieren und für die daher eine Vorhersage von  $D_T$  kaum möglich ist. Abhängig vom Lösungsmittel werden positive und negative Werte für  $D_T$  beobachtet. Werden mehrere Monomere zusammengefügt, nimmt das Molekül, welches jetzt als Oligomer bezeichnet werden kann, in Bezug auf Masse und Größe zu. Der Thermodiffusionskoeffizient dieser größeren Einheiten steigt ebenfalls. Eine vergleichbare Zunahme von  $D_T$  mit zunehmender Molekülmasse wird auch bei anderen Systemen beobachtet wie z.B. beim Isotopeneffekt von Cyclohexan und Benzol [19, 102], Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen einfacher Lennard-Jones-Flüssigkeiten [74] und nicht zuletzt bei Polymerketten variabler Länge [114]. Sowie die Ketten eine bestimmte Länge erreicht haben, nimmt  $D_T$  nicht weiter zu und erreicht einen stationären molmassenunabhängigen Plateau-Wert. Der Übergang findet bei einer Kettenlänge von der Größenordnung eines statistischen Kuhn-Segments statt. Letzteres ist ein Maß für die Distanz, über die Korrelationen zwischen einzelnen Monomeren entlang des Kettenrückgrats existieren (siehe Kapitel 2). Diese effektiven Segmente sind die für Thermodiffusion relevanten Einheiten.

In einer Veröffentlichung von Würger [106] wird ein theoretisches Modell zur Erklärung der Molmassenunabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten für Polymerketten gegeben. Dabei werden die Strömungsfelder um ein einzelnes Teilchen im Fall von festen sowie Schlupf-Randbedingungen miteinander verglichen. Eine Illustration der Felder ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Feste Randbedingungen entsprechen dabei der Situation, dass sich ein Teilchen durch eine externe Kraft angetrieben durch ein flüssiges Medium bewegt. Dieser Fall kann bildlich mit einem Segelboot verglichen werden, welches durch den Wind über das Wasser geschoben wird. Das erzeugte Strömungsfeld besitzt in diesem Fall eine  $r^{-1}$ -Abhängigkeit und ist somit langreichweitig. Auch bei Fickscher Diffusion oder bei Sedimentation fallen die hydrodynamischen Strömungsfelder mit  $r^{-1}$  ab. Bei Thermodiffusion hingegen gibt es keine äußere Kraft, zudem findet sie nur in mehrkomponentigen Systemen statt. Das Teilchen bewegt sich also nur aufgrund des Umstands in dem Medium, dass Moleküle des Lösungsmittels in die Gegenrichtung transportiert werden. Dieser Fall wird im theoretischen Modell von Würger unter Annahme von Schlupf-Randbedingungen realisiert und entspricht bildlich einem Ruderboot, welches sich bewegt, indem das Wasser durch die Ruder in die Gegenrichtung verschoben wird. Das dabei entstehende Geschwindigkeitsfeld besitzt eine  $r^{-3}$ -Abhängigkeit und ist kurzreichweitig.

Wegen dieser kurzreichweitigen hydrodynamischen Strömungsfelder gibt es keine hydrodynamische Kopplung zwischen den Segmenten [12, 106]. Als Folge davon wird  $D_T$  molmassenunabhängig, sobald die Kettenlänge einige Kuhnsche Segmente oder Persis-



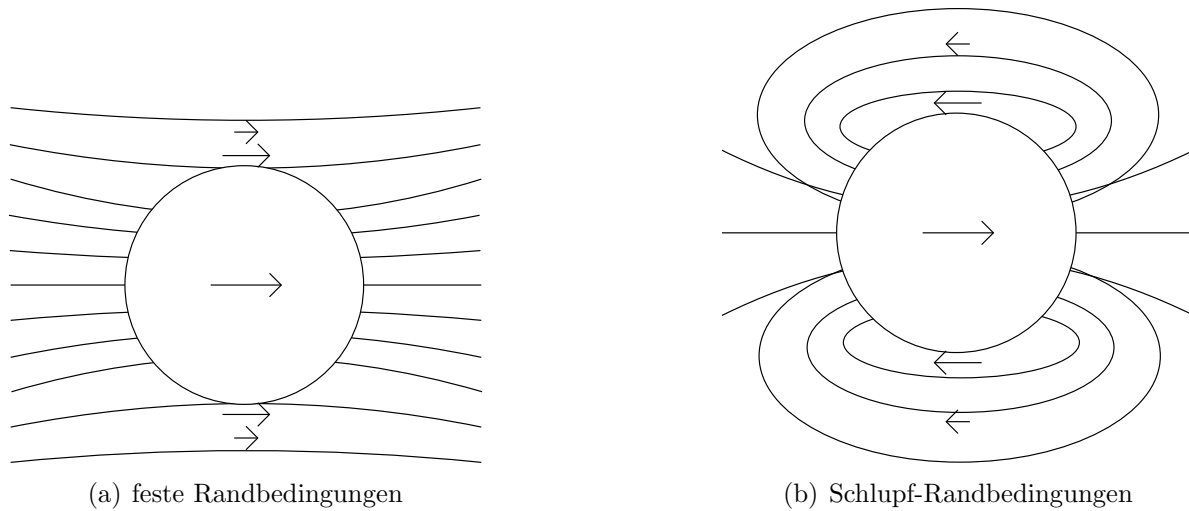


Abbildung 5.5: Ein Teilchen und das umgebende Strömungsfeld nach dem Modell von Würger [106] bei festen Randbedingungen (a) und bei Schlupf-Randbedingungen (b). Wird ein Teilchen von einer externen Kraft angetrieben, ergibt sich ein Strömungsfeld, dessen Abstandsabhängigkeit  $r^{-1}$  beträgt und somit langreichweitig ist. Das Geschwindigkeitsfeld eines von Oberflächenkräften angetriebenen Teilchens fällt mit  $r^{-3}$  ab und ist somit kurzreichweitig.

tenzlängen übersteigt. Dieses Verhalten wurde auch in Molekulardynamiksimulationen festgestellt [114].

Näherungsweise bei derselben Kettenlänge, bei der das Plateau erreicht wird, tritt für PS eine Unabhängigkeit des Produkts  $\eta D_T$  vom Lösungsmittel auf (Abbildung 5.3 und Kapitel 4). Für die linearen Alkane wird das Polymer-Plateau bei den gemessenen Kettenlängen nicht erreicht und längere Ketten sind in den verwendeten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nicht mehr löslich. Wie bei PS werden für kurze Ketten in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Werte für  $\eta D_T$  gemessen. Die Frage, ob eine Extrapolation zu unendlicher Kettenlänge einen gemeinsamen molmassenunabhängigen Plateau-Wert ergeben würde, kann nicht sicher beantwortet werden. Eine Extrapolation basierend auf Gleichung (5.1) ergibt allerdings lösungsmittelabhängige Plateaus.

An dieser Stelle sollen einige kritische Anmerkungen zu Schwierigkeiten gemacht werden, die bei der Definition einer Übergangskettenlänge auftreten. Bei der Verwendung des Begriffs Kuhnsches Segment wurde in dieser Arbeit nicht immer streng zwischen Masse und Länge unterschieden. Für die empirische Beschreibung können beide Größen zur Charakterisierung des Kuhnschen Segments herangezogen werden und in beiden Fällen werden vergleichbare Ergebnisse erhalten, da Masse und Länge stark korreliert sind: ein leichtes Kuhn-Segment ist auch kurz. Von der theoretischen Sichtweise aus ist nicht ganz klar, ob die Länge oder die Masse relevanter ist. Experimente an isotopensubstituierten Systemen [19, 102] und Molekulardynamiksimulationen [3, 66, 74] unterstützen die Annahme, dass sich schwerere Moleküle thermophober ver-

halten. Bezüglich der Bestimmung des Übergangs des Thermodiffusionskoeffizienten von kurzen Ketten zum molmassenunabhängigen Plateau-Wert, welcher für hochpolymere Systeme typisch ist, treten einige prinzipielle Schwierigkeiten auf. Obwohl bei Betrachtung von Abbildung 5.3 klar erscheint, dass das Plateau der PS-Oligomere bei Molmassen erreicht wird, die näherungsweise dem Kuhnschen Segment entsprechen, gestaltet es sich schwierig, diesen Übergang mathematisch sauber zu definieren. Der Grund liegt darin, dass die Parametrisierung der Daten nach Gleichung (5.1) mit einem Skalengesetz  $\propto M^{-1}$  für die Abweichung vom Plateau keine intrinsische Längenskala beinhaltet. Deshalb kann eine Übergangsmolmasse (oder -kettenlänge) nur definiert werden, indem die Absolutwerte der Abweichungen vom Plateau-Wert einiger charakteristischer Datenpunkte verglichen werden. Der Übergang kann dann beispielsweise bei einer Molmasse definiert werden, für welche die Abweichung nur noch 10 % der maximalen Abweichung beträgt. Eine derartige Prozedur entspricht der Vorgehensweise bei Betrachtung mit dem Auge. Basierend auf diesem Kriterium kann der Übergang auf der logarithmischen  $M$ -Achse für PS bei etwa  $M \approx 1$  kg/mol lokalisiert werden. Bei den Alkanen scheint der Übergang zu kleineren Massen hin verschoben zu sein, allerdings sind die Daten für eine klare Unterscheidung nicht ausreichend, wodurch eine eindeutige Bestimmung der Übergangsmolmasse nicht möglich ist.

## 5.2 Konzentrationsabhängige Lösungen linearer und verzweigter Alkane

Während es sich bei den in dieser Arbeit gemessenen Alkanlösungen stets um unendlich verdünnte Systeme handelt, existieren in der Literatur zahlreiche Veröffentlichungen zu Messungen an Alkanlösungen und -mischungen endlicher Konzentration. Die Vergleichbarkeit mit den eigenen Ergebnissen ist dadurch zwar eingeschränkt, charakteristische Eigenschaften wie das Vorzeichen des Thermodiffusionskoeffizienten oder die Abhängigkeit des Soret-Effekts von der Molmasse sind jedoch im gesamten Konzentrationsbereich von Interesse. Weiterhin ist eine Zusammenstellung der vorhandenen Erkenntnisse einer bestimmten Klasse von Molekülen für ein besseres Verständnis der Thermodiffusion stets erforderlich. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Ergebnisse aus Artikeln von Polyakov sowie von Leahy-Dios zusammengefasst. Für eine genauere Darstellung sei direkt auf die Original-Literatur verwiesen.

In der Arbeit von Polyakov et al. [65] wurden lineare und verzweigte Alkane in Benzol gelöst. Die äquimolaren Konzentrationen der linearen Alkane Heptan, Nonan, Undekan, Tridekan und Pentadekan sowie der verzweigten Alkane 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, 2,4-Dimethylpentan, 2,3-Dimethylpentan und 2,2,3-Trimethylbutan wurden bei den Temperaturen 293, 298, 303 und 313 K untersucht. In Abbildung 5.6 sind die Thermodiffusionskoeffizienten der äquimolaren n-Alkan/Benzol-Mischungen bei der Temperatur 298 K als Funktion der Molmasse der Alkane eingezeichnet. Erkennbar ist ein monoton ansteigendes  $D_T$  mit zunehmender Molmasse. Ab einer Masse von etwa 200 g/mol deutet sich ein Plateau-Wert an. Qualitativ stimmt dieses Verhalten mit den

eigenen Messungen an unendlich verdünnten Alkanlösungen überein.

Wie in [65] weiter berichtet wird, nehmen die Thermodiffusionskoeffizienten bei allen linearen Alkanen mit zunehmender Temperatur leicht ab. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten des Soret-Koeffizienten für die verschiedenen Kettenlängen unterschiedlich. Für Heptan, Nonan, Undekan und Tridekan steigt  $S_T$  mit der Temperatur, bei Pentadekan und Heptadekan hingegen nimmt er leicht ab. Die Messkurven der Alkane sind also nicht parallel zur y-Achse verschoben, wie es etwa für isotopensubstituierte Lösungsmittelmoleküle typisch ist, sondern zeigen ein komplizierteres Verhalten. Bei verzweigten Alkanen fällt die Temperaturabhängigkeit von  $D_T$  um so schwächer aus, je stärker die Alkane verzweigt sind. Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten ist auch hier für die jeweiligen Isomere unterschiedlich. Weiterhin wurden die Alkane Heptan, Tridekan, Heptadekan und 2,2,4-TMP in Benzol bei vier verschiedenen Konzentrationen bei einer Temperatur von 313 K gemessen. Sowohl die Thermodiffusions- als auch die Soret-Koeffizienten nehmen mit steigender Konzentration zu. Bei den linearen Alkanen können die experimentellen Ergebnisse durch ein von Luettmer-Strathmann vorgeschlagenes Zweikammer-Gittermodell [50, 51] reproduziert werden. Die Interpretation verzweigter Alkane ist komplizierter, der Soret-Koeffizient wird durch die Verzweigungen stärker beeinflusst als durch das Molekulargewicht selbst. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Wittko an isotopensubstituierten Mischungen [102] lässt sich für die Alkanlösungen keine einfache Separation in additive Beiträge von Masse, Trägheitsmoment und chemischen Eigenschaften durchführen, da die Vorfaktoren von Gleichung (2.38) aus Kapitel 2 nicht unabhängig von der Kettenlänge der Alkane sind.

In den Arbeiten von Leahy-Dios wurden lineare Alkane in Dekan, Isobutylbenzol (IBB), 1-Methylnaphthalin (MN) und Tetrahydronaphthalen (THN) bei bis zu drei verschiedenen Konzentrationen untersucht [47, 48, 87]. Dabei wird von einem monotonen Verhalten des Diffusionskoeffizienten sowohl in den verwendeten Lösungsmitteln als auch in Alkanmischungen berichtet. Die Thermodiffusionskoeffizienten der Messungen sind in Abbildung 5.6 dargestellt, die Temperatur betrug bei den Messungen 298 K. Die Thermodiffusionskoeffizienten der in MN gelösten Alkane liegen systematisch unter den im Lösungsmittel Dekan gemessenen Werten. Weiterhin steigt auch hier  $D_T$  für alle gemessenen Konzentrationen mit zunehmender Kettenlänge an.

In [47] wurde die Massenabhängigkeit normiert auf die Molmasse von Dekan  $M_D$  dargestellt. An die Alkanmischungen wurde ein Polynom zweiten Grades angepasst, bei den Daten im Lösungsmittel MN handelt es sich um einen Fit proportional zu  $M_D^{-1,8}$ . Da ein exponentieller Fit zur Beschreibung der Alkanmischungen nicht möglich war, wurde gefolgert, dass der Thermodiffusionskoeffizient eine nichtmonotone Abhängigkeit von der Molekülgröße aufweist. Ein selbst durchgeführter Fit an die Datenpunkte in Abbildung 5.6 (nicht eingezeichnet) bestätigt qualitativ dieses Verhalten, allerdings würde die Fitfunktion ohne den Datenpunkt für Eicosan ein besseres Ergebnis liefern. Aufgrund der mit steigender Kettenlänge immer schlechter werdenden Löslichkeit kann über das Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten bei noch größeren Alkanmassen lediglich spekuliert werden.

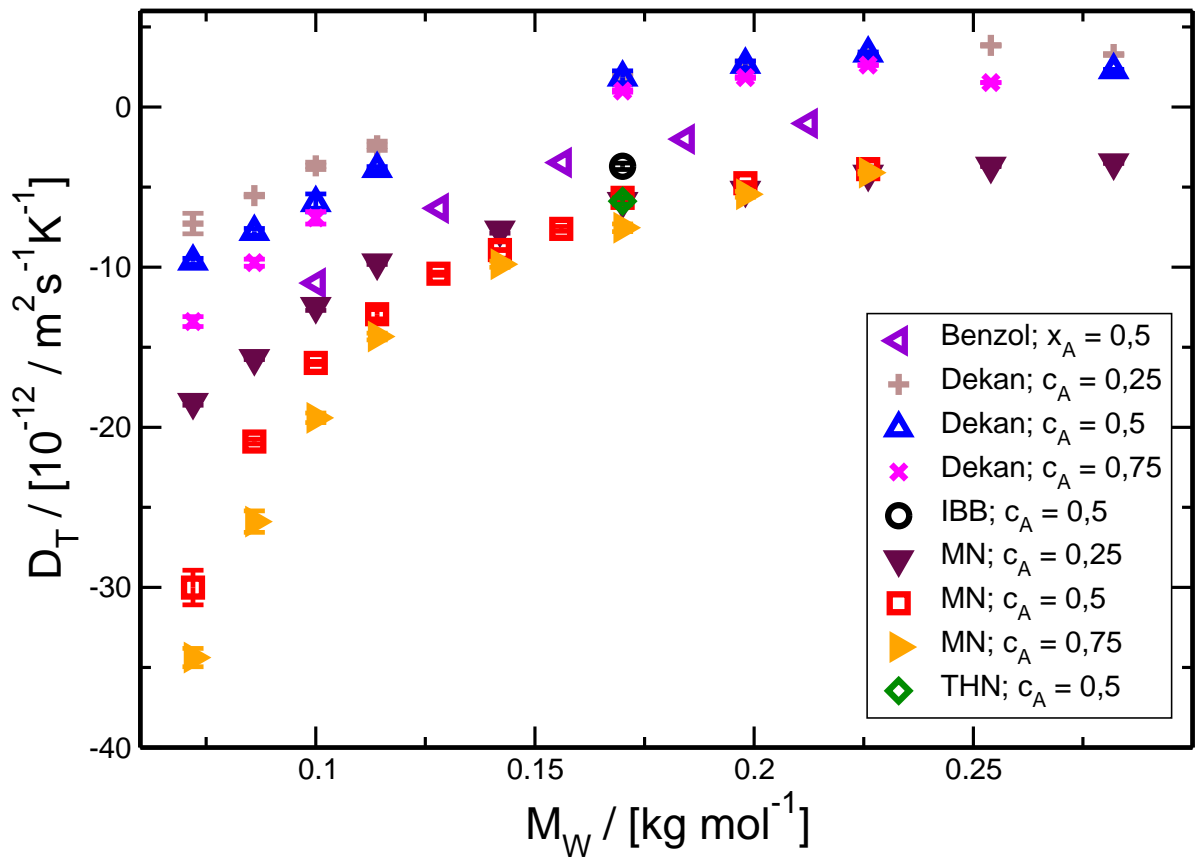


Abbildung 5.6: Konzentrationsabhängig gemessene Thermodiffusionskoeffizienten als Funktion der Molmasse aus den Arbeiten von Polyakov [65] (Benzol) und Leahy-Dios [47, 48] (übrige Daten). Die Temperatur betrug bei den Messungen 298 K. Bei den Daten in Benzol handelt es sich um äquimolare Mischungen, die Konzentrationen der anderen Alkanlösungen sind als Massenbruch angegeben. Erkennbar bei allen Systemen ist für kurze Alkanketten ein Ansteigen des Thermodiffusionskoeffizienten, für längere Ketten deutet sich ein Plateau-Wert an.

## 5.3 Äquimolare Alkanmischungen

In der Arbeit von Blanco et al. wird eine empirische Beschreibung der Thermodiffusion in äquimolaren Mischungen linearer Alkane gegeben [7]. Als Referenzsysteme wurden Hexan, Dekan, Dodekan und Oktadekan gewählt, diese wurden jeweils mit Alkanen verschiedener Kettenlängen gemischt. Für den Einfluss des relativen Massenunterschiedes auf den Thermodiffusionskoeffizienten wurde folgender Ausdruck gefunden:

$$D_T = D_T^0 \delta M (1 + \lambda \delta M). \quad (5.3)$$

Dabei sind  $D_{T0}$  und  $\lambda$  Konstanten, die von der jeweiligen Referenzkomponente abhängig sind,  $\delta M = (M_j - M_i)/(M_j + M_i)$  ist der relative Massenunterschied. Eine universelle Korrelation ist nicht erkennbar. Durch geeignete Interpolation bzw. Extrapolation der Referenzkonstanten ist eine Vorhersage der Thermodiffusionskoeffizienten für beliebige äquimolare Alkanmischungen möglich, sofern die Massenunterschiede bekannt sind:

$$D_T = K(M_j - M_i) \frac{\gamma}{\eta c(1 - c)}. \quad (5.4)$$

Dabei ist  $K$  eine Proportionalitätskonstante von der Dimension einer Geschwindigkeit,  $\gamma$  ist der thermische Ausdehnungskoeffizient und  $\eta$  die dynamische Viskosität. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge gelten lediglich für äquimolare Mischungen. Die Gleichungen können nicht auf beliebige Konzentrationen angewendet werden.

## 5.4 Zusammenfassung

Die an verdünnten Alkanlösungen gemessenen Thermodiffusionskoeffizienten sind in allen verwendeten Lösungsmitteln negativ. Mit zunehmender Kettenlänge verhalten sich die Alkane thermophober, ähnlich den in Kapitel 4 untersuchten PS-Oligomeren. Als längste Kette wurde Eicosan verwendet, da die Löslichkeit bei Raumtemperatur für längeren Ketten immer schlechter wird. Die Extrapolation der Daten auf hohe Molekulargewichte ist daher spekulativ, die Fitfunktionen deuten aber im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Polystyrol auf lösungsmittelabhängige Plateau-Werte hin.

Zu Alkanlösungen bei endlicher Konzentration und insbesondere zu äquimolaren Alkanmischungen existieren in der Literatur zahlreiche Messergebnisse. Dennoch sind die empirischen Beschreibungen dazu sehr lückenhaft. Für Alkan/Benzollösungen nimmt der Thermodiffusionskoeffizient mit steigender Alkankonzentration zu und mit steigender Temperatur ab. Bei äquimolaren Alkanmischungen wandert stets die schwerere Komponente auf die kalte Seite. Dies entspricht den allgemein üblichen Beobachtungen.



# 6 Einfluss der Kettensteifheit und Molekülgröße

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an den Polymeren PMMA, PtBMA und PDMS sowie an den zu großen Molmassen extrapolierten Werten der linearen Alkane aus Kapitel 5 diskutiert. Weiterhin wurde eine umfassende Menge konzentrationsabhängig gemessener Literaturdaten herangezogen, die mit geeigneten Verfahren auf die Konzentrationen  $c = 0$  bzw.  $c = 1$  extrapoliert wurden. Die jeweiligen Produkte  $\eta D_T$  werden statistisch diskutiert und mit den für Polymerlösungen typischen Werten verglichen.

## 6.1 Einfluss der Kettensteifheit: PDMS, PE, PMMA und PtBMA

Die Polymere PtBMA und PMMA wurden von der Polymer Standard Service GmbH (PSS, Mainz) bezogen, PDMS von der ABCR GmbH (Karlsruhe). Die molare Massenverteilung von PDMS wurde durch Größenausschlusschromatographie am Max Planck Institut für Polymerforschung (Mainz) bestimmt. Die Polydispersitäten von PS, PMMA und PtBMA sind nicht größer als 1,03 und können vernachlässigt werden. Die Polydispersität von PDMS beträgt  $PDI = 2,7$  [86]. Ihr wurde durch eine Kumulantenentwicklung, wie in Kapitel 3 bzw. [75] beschrieben, Rechnung getragen.

### 6.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits in [34] berichtet kann der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  von hinreichend langen Polymerketten näherungsweise durch den ersten Beitrag zu Gleichung (5.1), also

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta}, \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Gleichung (6.1) ist identisch zu Gleichung (2.39) aus Kapitel 2 und hier aufgrund ihrer fundamentalen Bedeutung und zur besseren Übersicht erneut angegeben. Abgesehen von PS existierten bisher jedoch nur wenige Literaturdaten und Schlussfolgerungen für andere Polymere waren demzufolge weitestgehend spekulativ. Es gab allerdings eine klare Tendenz zu kleineren Thermodiffusionskoeffizienten für hochflexible Polymere wie Polyisopren und PDMS, wobei für letzteres Polymer nur ein einziger Datenpunkt, gemessen in Toluol, existierte. Zur systematischen Erweiterung und

Name	$C_\infty$	$M_m$ (kg/mol)	$C_\infty \cdot M_m$
PE	8,3	0,028	0,230
PDMS	5,7	0,074	0,422
PI	5,8	0,068	0,394
PS	9,9	0,104	1,030
P $\alpha$ MS	10,5	0,118	1,239
PMMA	8,8	0,100	0,880
PtBMA	12,1	0,142	1,718

Tabelle 6.1: Polymer-Parameter charakteristisches Verhältnis  $C_\infty$ , Monomermasse  $M_m$  und Kuhnmasse  $C_\infty M_m$ .

Vervollständigung der messbaren Systeme wurden drei Polymere unterschiedlicher Steifheitsgrade ausgesucht: PMMA, PDMS und PtBMA. PMMA hat ein Kuhnsches Segment von vergleichbarer Größe wie PS. Von PMMA existieren einige Messungen von Schimpf et al. [82] in den Lösungsmitteln Benzol, Toluol, THF und MEK, welche bei der Diskussion in [34] bereits berücksichtigt wurden und dort eine vergleichsweise starke Streuung aufwiesen. PDMS ist ein Beispiel eines sehr flexiblen Polymers mit einer nur etwa halb so großen Kuhn-Masse wie die von PS oder PMMA. Polymere mit großen Kuhnschen Segmenten werden in dieser Arbeit durch PtBMA repräsentiert. Die charakteristischen Polymereigenschaften sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Die Kuhn-Länge  $l_K$  und die molare Masse  $M_K$  des Kuhnschen Segments sind durch  $l_K \approx C_\infty l / \cos(\theta/2) \approx C_\infty l$  bzw.  $M_K \approx C_\infty M_m$  gegeben, wenn der Einfluss des festgehaltenen Bindungswinkels  $\theta \approx 68^\circ$  auf die Konturlänge vernachlässigt wird [34].  $M_m$  und  $l$  sind die molare Masse und die Länge eines Monomers. Das charakteristische Verhältnis  $C_\infty$  dient als Maß für die Kettensteifheit (siehe auch Kapitel 2).

Für das charakteristische Verhältnis von PtBMA finden sich verschiedene Werte in der Literatur. In [9] wird ein Wert von 23,8 angegeben. Neuere Publikationen berichten jedoch von einem Wert zwischen 12,0 [36] und 12,2 [105]. In [105] korrigiert der Autor seinen früheren Wert von 23,8 aus [104] hin zu dem neuen Wert von 12,2. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde daher  $C_\infty = 12,1$  als Mittelwert für das charakteristische Verhältnis von PtBMA angenommen.

Die Thermodiffusionskoeffizienten für die Systeme PDMS, PMMA und PtBMA sind in Abbildung 6.1 als Funktion der reziproken Lösungsmittelviskosität aufgetragen. Zusätzlich sind die Datenpunkte für PS aus der Arbeit von Hartung [34] dargestellt. Die Polymere PMMA und PtBMA lösen sich nicht in Cyclooctan und Cyclohexan, daher wurde stattdessen Cyclohexanon als Lösungsmittel mit einer vergleichbaren Viskosität wie Cyclooctan verwendet. Bei PMMA sind die Werte für  $D_T$  in allen untersuchten Lösungsmitteln positiv und Gleichung (6.1) bleibt weiterhin gültig. Allerdings ist die Streuung größer als im Fall von Polystyrol. Auch die eingezeichneten Literaturdaten aus der Arbeit von Schimpf und Giddings [82] weisen eine vergleichbare Streuung auf. Die Thermodiffusionskoeffizienten für PtBMA stimmen innerhalb der Fehler mit den Werten für PS überein. Auch für dieses System stellt Gleichung (6.1) eine adäquate Beschreibung dar,



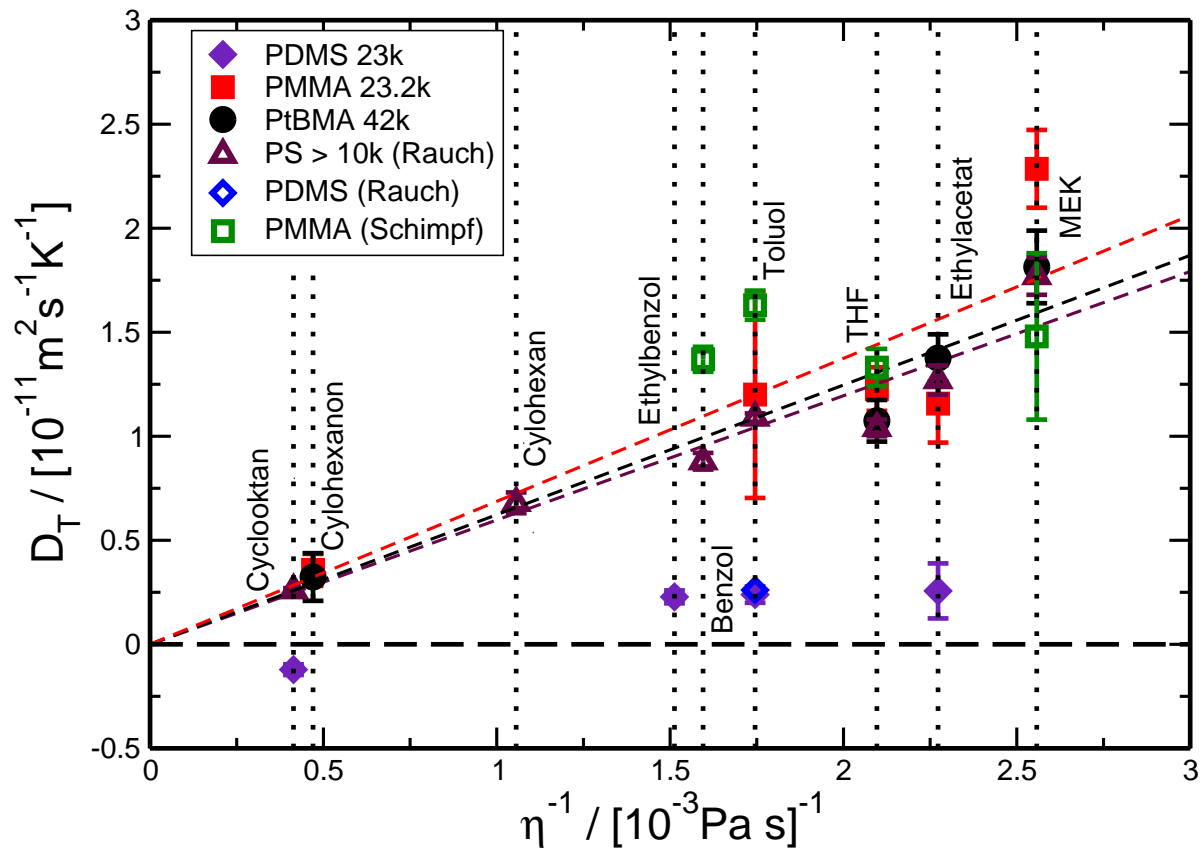


Abbildung 6.1: Thermodiffusionskoeffizienten der Lösungen aus hochpolymerem PDMS, PMMA und PtBMA als Funktion der reziproken Lösungsmittelviskosität. Die mit „Rauch“ gekennzeichneten Daten stammen aus [34], die mit „Schimpf“ gekennzeichneten Werte für PMMA aus [82]. Die Temperatur betrug  $T = 295 \text{ K}$  mit Ausnahme der PMMA-Lösungen von Schimpf ( $T = 298 \text{ K}$ ).

System	$D_T/[10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})]$	$S_T/[10^{-3} \text{ K}^{-1}]$
PDMS23153 / Cyclooktan	$-1,22 \pm 0,26$	$-28,48 \pm 3,26$
PDMS23153 / Ethylbenzol	$2,28 \pm 0,31$	$18,14 \pm 1,41$
PDMS23153 / Toluol	$2,39 \pm 0,40$	$16,63 \pm 1,56$
PDMS23153 / Ethylacetat	$2,57 \pm 1,32$	$15,31 \pm 2,93$
PMMA23200 / Cyclohexanon	$3,58 \pm 0,77$	$111,43 \pm 21,92$
PMMA23200 / Toluol	$12,00 \pm 4,97$	$96,54 \pm 36,21$
PMMA23200 / THF	$12,27 \pm 1,05$	$77,98 \pm 6,06$
PMMA23200 / Ethylacetat	$11,57 \pm 1,87$	$69,94 \pm 9,38$
PMMA23200 / MEK	$22,86 \pm 1,87$	$115,38 \pm 9,77$
PtBMA42000 / Cyclohexanon	$3,24 \pm 1,15$	$107,95 \pm 40,16$
PtBMA42000 / THF	$10,74 \pm 1,00$	$90,29 \pm 6,12$
PtBMA42000 / Ethylacetat	$13,76 \pm 1,14$	$103,96 \pm 7,50$
PtBMA42000 / MEK	$18,14 \pm 1,75$	$127,78 \pm 10,60$

Tabelle 6.2: Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten von PDMS, PMMA und PtBMA in verschiedenen Lösungsmitteln im Grenzfall unendlicher Verdünnung. Die Zahlen geben die Molmasse des Polymers an (z.B. PDMS23153 bedeutet, dass es sich um das Polymer PDMS der Masse  $M_W = 23153 \text{ g/mol}$  handelt).

obwohl wegen der größeren Persistenzlänge höhere Werte für  $D_T$  zu erwarten wären. Gemessen an der Masse des Kuhnschen Segments kann PDMS als sehr flexibles Polymer bezeichnet werden. Die Messungen in den Lösungsmitteln Ethylacetat und Ethylbenzol ergeben niedrigere Thermodiffusionskoeffizienten als bei kettensteiferen Polymeren, in Übereinstimmung mit der in [34] und dieser Arbeit verwendeten Beschreibung. Im Lösungsmittel Cyclooktan ist  $D_T$  allerdings negativ. Als Folge davon kann Gleichung (6.1) nicht mehr für die Thermodiffusionskoeffizienten in diesem Polymer verwendet werden. Für die in Kapitel 5 dargestellten Alkanlösungen gilt die Beschreibung in keinem Lösungsmittel, da dort alle Werte  $D_T < 0$  sind. Die auf die Polymerkonzentration  $c = 0$  extrapolierten Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Abbildung 6.2 zeigt die Plateau-Werte  $\Delta_T = \lim_{M \rightarrow \infty} (\eta D_T)$  im hochpolymeren Grenzfall als Funktion der Masse des Kuhn-Segments  $C_\infty M_m$ . Enthalten sind die gemessenen Werte mit ansteigender Kettensteifheit von PDMS, PMMA und PtBMA, die Daten von PS aus Kapitel 4 sowie Literaturdaten für P $\alpha$ MS und PI aus der Arbeit von Schimpf und Giddings [82]. Die Werte für PE sind auf unendlich große Molmassen extrapoliert, sie entsprechen also den Plateau-Werten des Fits aus Abbildung 5.3, Kapitel 5.

Der generelle Verlauf ähnelt dem Verhalten aus Abbildung 5.3. Für große Massen existiert ein horizontal verlaufender Plateau-Wert des Produkts  $\eta D_T$  und für kleine Massen nimmt der Wert ab. In beiden Abbildungen ist die Abnahme bei niedrigen Massen von einem Auseinanderlaufen der Datenpunkte für unterschiedliche Lösungsmittel begleitet. Die Skalierung auf der x-Achse ist jedoch unterschiedlich. Während die Daten in Abbildung 5.3 als Funktion der Kettenlänge aufgetragen sind, zeigt Abbildung 6.2 die

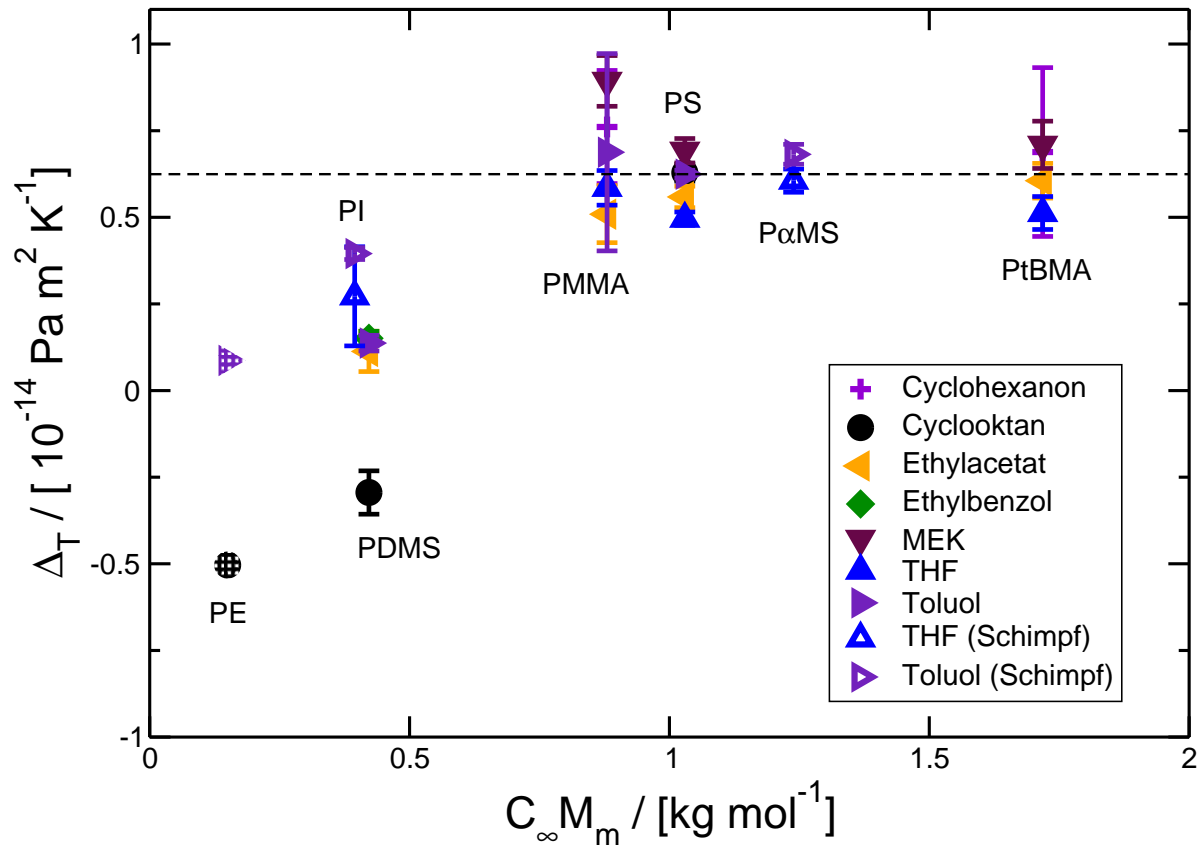


Abbildung 6.2: Plateau-Werte  $\Delta_T = \lim_{M \rightarrow \infty}(\eta D_T)$  im hochpolymeren Grenzfall als Funktion der Masse des Kuhn-Segments  $C_\infty M_m$ . Die Daten für PI und PαMS mit dem Vermerk „Schimpf“ stammen aus [82], die Daten für PS sind die aus Kapitel 4. Die Werte für PE beziehen sich auf die extrapolierten Werte der n-Alkane aus Abbildung 5.3.

Messergebnisse für lange Ketten als Funktion der Masse des Kuhnschen Segments.

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse ergänzen die in den Kapiteln 4 und 5 dargestellte empirische Beschreibung. Bei den Polystyrol-Oligomeren und den linearen Alkanen wurde die Kettenlänge zweier unterschiedlich steifer Systeme variiert und das Verhalten bei Erreichen bzw. Überschreiten der Kuhn-Länge beschrieben. Für PS fallen die Bereiche näherungsweise zusammen, bei denen  $D_T$  molmassen- und  $\eta D_T$  lösungsmittelunabhängig wird. Bei den Alkanen, deren korrelierte Segmente signifikant kleiner sind (siehe Tabelle 6.1), deuten die Ergebnisse auf lösungsmittelabhängige Plateau-Werte hin. Die hier dargestellten Ergebnisse geben Aufschluss über die Lösungsmitteleabhängigkeit bei systematischer Änderung der Masse des Kuhnschen Segments.

Wie in Abbildung 6.2 ersichtlich wird ein näherungsweise lösungsmittelunabhängiger Plateau-Wert für  $\eta D_T$  auch für die Polymere PMMA, P $\alpha$ MS und PtBMA erreicht. Bei diesen Polymeren sind die korrelierten Einheiten - die Kuhnschen Segmente - also hinreichend groß. Bei flexibleren Polymerketten wie PDMS, PI und PE hingegen bleibt das Plateau lösungsmittelabhängig und die kleineren korrelierten Einheiten führen auch zu kleineren Werten des Produkts  $\eta D_T$ . Für die kettensteiferen Polymere ist das Plateau vom Lösungsmittel und erstaunlicherweise auch vom Polymer unabhängig. Damit dieser sowohl vom Polymer als auch vom Lösungsmittel unabhängige asymptotische Wert von  $\eta D_T \approx 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  beobachtet werden kann, müssen offenbar die für Thermodiffusion relevanten Einheiten um mindestens eine Größenordnung größer als die Lösungsmittelmoleküle sein. In den Abbildungen 5.3, 5.4 und 6.2 findet der Übergang stets bei einer Molmasse von etwa 1 kg/mol statt, unabhängig davon ob es sich um kurze Ketten, also einzelne Moleküle, oder um Kuhnsche Segmente innerhalb sehr langer Ketten handelt. Die Molmassen der Lösungsmittel sind von der Größenordnung 0,1 kg/mol. Eine Zunahme der Kuhnschen Masse oberhalb des kritischen Wertes von etwa 1 kg/mol führt nicht zu einer weiteren Steigerung des Thermodiffusionskoeffizienten.

### 6.1.2 Zusammenfassung

Basierend auf den hier gezeigten Ergebnissen, die von Messungen an sieben verschiedenen Polymeren und sieben verschiedenen unpolaren bis schwach polaren Lösungsmitteln stammen, lässt sich folgende Modellbeschreibung formulieren:

Für hinreichend große kooperative Einheiten, die der Thermodiffusion unterliegen, wird der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig von der chemischen Natur des Polymeren. Bei den Einheiten kann es sich sowohl um feste Einzelmoleküle als auch um korrelierte Segmente innerhalb einer Polymerkette handeln. Die Lösungsmitteleabhängigkeit tritt nur über die Lösungsmittelviskosität auf und die Größe  $\Delta_T = \lim_{M \rightarrow \infty} (\eta D_T)$  nimmt einen universellen Wert von  $\Delta_T \approx 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1} := \Delta_T^{Pol}$  an [91]. Insbesondere haben alle langkettigen Polymere mit Kuhnschen Segmenten von mindestens 1 kg/mol in einem Lösungsmittel der Viskosität  $\eta$  einen Thermodiffusionskoeffizienten von

$$D_T \approx 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1} \times \eta^{-1}. \quad (6.2)$$

Diese Annahme ist höchst erstaunlich und es gibt zurzeit kein theoretisches Modell, welches diese Hypothese erklärt. Allerdings wurden qualitative Aspekte dieser experimen-

tellen Arbeiten, wie etwa das Ansteigen von  $D_T$  mit zunehmendem Polymerisationsgrad und die wohlbekannt konstante Molmassenunabhängigkeit im Grenzfall sehr langer Polymere bereits von theoretischen Modellen oder Molekulardynamiksimulationen vorhergesagt bzw. reproduziert [12, 106, 107, 114]. Die Abhängigkeit von der Viskosität in Gleichung (6.2) ist leicht einsehbar und kann als trivialer Faktor angesehen werden, da jegliche Teilchenbewegung, die mit einer Verschiebung von Lösungsmittelmolekülen einhergeht, in linearer Ordnung erwartungsgemäß reziprok von der Viskosität abhängen sollte. Diese Annahme ist für den Thermodiffusionskoeffizienten in Polymerlösungen sogar noch in der Nähe des Glasübergangs gültig, wo die Viskosität um viele Größenordnungen ansteigt [71, 72]. Da der Glasübergang im Soret-Koeffizienten nicht sichtbar ist, hängen offenbar  $D$  und  $D_T$  vom gleichen Reibungsmechanismus ab.

Zur Vereinfachung wurden die kooperativen Einheiten, die für Thermodiffusion relevant sind, mit den Kuhnschen Segmenten gleichgesetzt. Dies ist möglicherweise eine zu stark simplifizierte Modellbeschreibung. In Wirklichkeit ist das Kuhnsche Segment wie auch die Persistenzlänge eine statische Korrelationslänge, die durch die lokale Kettensteifheit bestimmt wird. Dynamische Korrelationslängen weichen davon möglicherweise ab [20, 21], aber die bis jetzt verfügbaren Daten lassen keinerlei derartige Schlussfolgerung zu.

Weitere Experimente, vor allem an „exotischen“ Systemen sind notwendig, um festzustellen, innerhalb welcher Grenzen das Modell Gültigkeit besitzt. Erste Hinweise ergeben sich möglicherweise aus der Messung des Systems PS/Chloroform, wo der Plateau-Wert von  $D_T$  nur etwa die Hälfte des universellen Werts aus Gleichung (6.2) erreicht (Abbildung 5.3). Darüber hinaus sind weitere theoretische Modelle erforderlich. Schimpf und Semenov haben ein Ansteigen von  $D_T$  mit zunehmender Segmentgröße vorhergesagt [83], jedoch ohne einen Plateau-Wert. Obwohl das theoretische Modell von Würger [107] ein Ansteigen von  $D_T$  mit zunehmender Kettenlänge und einen molmassenunabhängigen Beitrag für lange Ketten vorhersagt, sollte der molmassenabhängige Term in diesem Modell mit  $R_h^{-1} \sim M^{-0,5 \dots 0,6}$  skalieren, wohingegen die experimentellen Daten besser durch einen Exponenten von  $\alpha = 1,0$  beschrieben werden, wie in Abbildung 5.4 ersichtlich.

## 6.2 Einfluss der Molekülgröße

In diesem Abschnitt wird das thermophoretische Verhalten unendlich verdünnter Lösungen von Molekülen verschiedener Größe betrachtet. Dafür werden konzentrationsabhängig gemessene Literaturdaten auf den Grenzfall unendlicher Verdünnung extrapoliert und jeweils das Produkt aus Lösungsmittelviskosität  $\eta$  und Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  gebildet. Die erhaltenen Werte werden mit den Ergebnissen der in dieser Arbeit gemessenen Polymerlösungen verglichen. Insbesondere wird untersucht, ob der in Abschnitt 6.1 eingeführte universelle Plateau-Wert  $\Delta_T^{Pol}$  (siehe Gleichung (6.1)) auch von Systemen mit deutlich kleineren Molmassen erreicht wird.

In der Arbeit von Wittko [101] wurde der Isotopeneffekt in binären Mischungen organischer Lösungsmittel untersucht. Dazu wurde der Thermodiffusionskoeffizient ausgewählter Substanzen in Cyclohexan und Cyclohexan-d12 bestimmt. Hartmann unter-

suchte den Isotopen- und Isomereffekt der Transportkoeffizienten von Cyclohexan und Cyclohexan-d12 in cis- und trans-Dekalin [30]. Eine systematische Analyse des Einflusses der Masse linearer Alkane auf den Soret-Effekt wurde durch konzentrationsabhängige Messungen an Alkanlösungen und -mischungen von Leahy-Dios durchgeführt [47, 48].

Neben den organischen Systemen existieren auch Literaturdaten wässriger Lösungen. In der Arbeit von Königer wurden die Thermodiffusionskoeffizienten des Systems Ethanol/Wasser konzentrationsabhängig gemessen [46]. Die Ergebnisse befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von Kolodner [44] und Wiegand [99]. Weiterhin existieren Messungen wässriger Lösungen von Polyethylenglycol (PEG) in der Arbeit von Chan et al. [13] sowie von Poly-N-isopropylacrylamid (PNiPAM) bei Kita und Wiegand [39].

Der Molmassenbereich der hier zusammengestellten Literaturwerte erstreckt sich von 46 g/mol bis hin zu 3000 kg/mol.

### 6.2.1 Klassifizierung der Systeme

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden stets bei kleinen endlichen Konzentrationen durchgeführt ( $c < 0,27$ ), um einen möglichst genauen Wert für den Grenzfall unendlicher Verdünnung zu erhalten. Die in der Literatur verfügbaren Transportkoeffizienten hingegen erstrecken sich über den gesamten Konzentrationsbereich. Eine Extrapolation auf die Ränder  $c = 0$  bzw.  $c = 1$  liefert somit Thermodiffusionskoeffizienten, die nur eingeschränkt mit den eigenen Daten aus diesem Kapitel sowie den Kapiteln 4 und 5 vergleichbar sind. Die dargestellten Ergebnisse ermöglichen jedoch eine Abschätzung der typischen Größenordnungen für die jeweiligen Systeme.

Für die Daten aus [30, 47, 48, 101] wurden stets lineare Regressionsgeraden an die Messwerte angepasst, um ein einheitliches Auswertungsverfahren anzuwenden. Da die Anzahl der gemessenen Konzentrationen für die binären Mischungen unterschiedlich ist, wurden die Systeme in verschiedene Kategorien eingeteilt, um eine Aussage über die Genauigkeit der extrapolierten Werte treffen zu können. Eine eventuell kompliziertere Konzentrationsabhängigkeit wird in diesem Fall zwar nicht berücksichtigt, für die hier beabsichtigte Analyse wird jedoch davon ausgegangen, dass die Annahme einer linearen Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten hinreichend genau ist. Je weniger Konzentrationen bei einem bestimmten System existieren, desto ungenauer wird die Extrapolation von Polynomen höherer Ordnung. Bei Systemen mit vielen verschiedenen Konzentrationen und einem in guter Näherung vorhandenen linearen Zusammenhang können die extrapolierten Werte daher als zuverlässiger eingestuft werden.

Die Einteilung erfolgte nach folgenden Kriterien: Systemen mit weniger als drei gemessenen Konzentrationen wird die Kategorie 4 zugeordnet. Binäre Mischungen, für die Daten bei drei oder vier verschiedenen Konzentrationen existieren gehören zur Kategorie 3. Systeme mit fünf oder sechs Konzentrationen bilden die Kategorie 2 und Systeme mit mehr als sechs Konzentrationen werden der Kategorie 1 zugeordnet.

Ein Beispiel für jede Kategorie ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der Achsenabschnitt der Geraden, also der Wert für  $c = 0$ , liefert den Thermodiffusionskoeffizienten von Komponente A im Lösungsmittel B ( $D_T^A$ ) im Grenzfall unendlicher Verdünnung. Um den

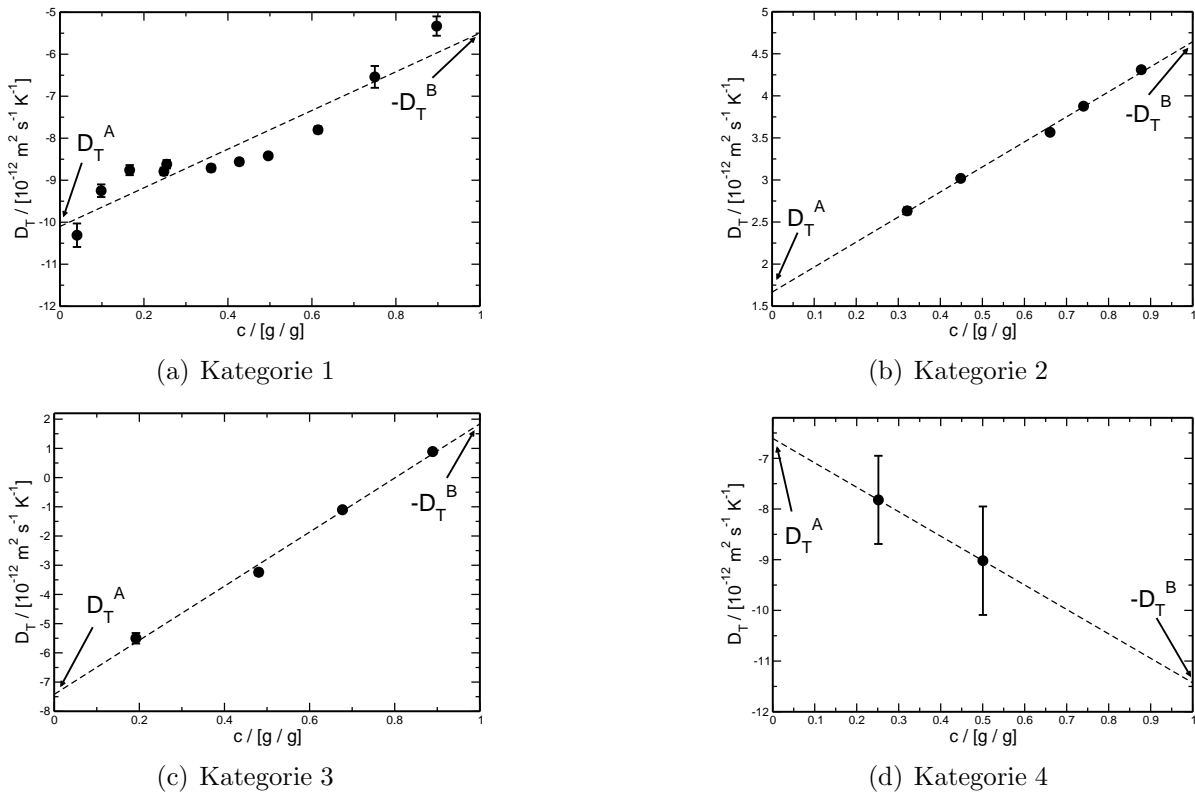


Abbildung 6.3: Einteilung der Systeme nach Kategorien. Kategorie 1 bilden Systeme mit mindestens sieben verschiedenen Konzentrationen, Kategorie 2 Systeme mit fünf oder sechs, Kategorie 3 mit drei bis vier, Kategorie 4 mit weniger als drei verschiedenen Konzentrationen. Die Extrapolation der Daten erfolgte bei den organischen Systemen durch eine lineare Regression. Der erhaltene Wert für  $c = 0$  liefert  $D_T$  der Komponente A in B ( $D_T^A$ ), der mit  $-1$  multiplizierte Wert für  $c = 1$  liefert  $D_T$  von Komponente B in A ( $D_T^B$ ).

Komponente A	$D_T^A$	$D_T^A \eta^B$	Komponente B	$D_T^B$	$D_T^B \eta^A$	Quelle
Aceton	-1,0938	-9.8223	Cyclohexan-d12	0,9093	2.7552	[101]
Aceton	-1,0102	-9.0716	Cyclohexan	0,5497	1.6657	[101]
cis-Dekalin	0,2265	4.3288	trans-Dekalin	-0,1084	-3.2873	[30]
Cyclohexan-d12	-0,1018	-3.0871	cis-Dekalin	0,2243	2.0145	[30]

Tabelle 6.3: Systeme der Kategorie 1 mit mindestens sieben verschiedenen Konzentrationen. Die Thermodiffusionskoeffizienten liegen in der Einheit  $[10^{-11} \text{ m}^2/(\text{s K})]$  vor,  $D_T \eta$  in der Einheit  $[10^{-15} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}]$ . Die Temperatur betrug bei allen Systemen 298K.

Komponente A	$D_T^A$	$D_T^A \eta^B$	Komponente B	$D_T^B$	$D_T^B \eta^A$	Quelle
Benzol-d1	-0,8085	-7,2603	Cyclohexan-d12	-0,0795	-0,4791	[101]
Benzol-d6	-0,6998	-6,2840	Cyclohexan-d12	-0,2164	-1,3047	[101]
Brombenzol	0,1666	1,4963	Cyclohexan	-0,4643	-4,9634	[30]
Cyclohexan	-0,0641	-1,2241	trans-Dekalin	0,1407	1,2639	[30]
Fluorbenzol	-0,4897	-4,3976	Cyclohexan	-0,1150	-0,6316	[30]

Tabelle 6.4: Systeme der Kategorie 2 mit fünf oder sechs verschiedenen Konzentrationen. Die Thermodiffusionskoeffizienten liegen in der Einheit  $[10^{-11} \text{ m}^2/(\text{s K})]$  vor,  $D_T \eta$  in der Einheit  $[10^{-15} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}]$ . Die Temperatur betrug bei allen Systemen 298K.

Thermodiffusionskoeffizienten der Komponente B im Lösungsmittel A ( $D_T^B$ ) zu erhalten, muss der für die Konzentration  $c = 1$  erhaltene Wert mit  $-1$  multipliziert werden.

In den Tabellen 6.3 bis 6.6 sind die Thermodiffusionskoeffizienten für unendliche Verdünnung sowie die daraus berechneten Produkte  $\eta D_T$  der extrapolierten Literaturdaten nach ihren zugeordneten Kategorien zusammengestellt. Die meisten Systeme fallen in die Kategorie 3, so z.B. alle Daten aus [47, 48] und die meisten Daten aus [101], für die jeweils genau drei Datenpunkte existieren.

Für die wässrigen Systeme aus [13, 39, 46] wurden direkt die Thermodiffusionskoeffizienten bei der kleinsten und ggf. größten Konzentration verwendet. Dies geschah für das System Ethanol/Wasser aufgrund der komplizierten Konzentrationsabhängigkeit. Bei den Systemen Polyethylenglycol/Wasser und PNiPAM/Wasser existieren nur die Thermodiffusionskoeffizienten der verdünnten Lösungen. Die Daten dieser Systeme finden sich in Tabelle 6.7.

Die zur Berechnung des Produkts  $\eta D_T$  benötigten Lösungsmittelviskositäten sind zusammen mit den Molmassen in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Die Angaben stammen bis auf die Werte für trans-Dekalin und 1-Methylnaphthalin (MN) aus [52]. In [109] wurde gezeigt, dass unter Normalbedingungen die Viskosität für cis-Dekalin etwa um den Faktor 1,59 größer als der Wert für trans-Dekalin ist. Mit dieser Abschätzung wurde die Viskosität von trans-Dekalin zu 1,91 mPa s bestimmt. Der Wert für MN wurde aus [61] entnommen.



Komponente A	$D_T^A$	$D_T^A \eta^B$	Komponente B	$D_T^B$	$D_T^B \eta^A$	Quelle
Benzol	-0,7420	-6,6633	Cyclohexan	-0,1839	-1,1089	[101]
Benzol-d1	-0,7039	-6,3206	Cyclohexan	-0,3162	-1,9064	[101]
Benzol-d5	-0,7175	-6,4433	Cyclohexan-d12	-0,1316	-0,7937	[101]
Benzol-d5	-0,5699	-5,1175	Cyclohexan	-0,3308	-1,9950	[101]
Benzol-d6	-0,5668	-5,0894	Cyclohexan	-0,3118	-1,8804	[101]
Cyclohexan-d12	-0,0047	-0,0907	trans-Dekalin	0,0296	0,2658	[30]
Dekalin	-0,6657	-19,5707	MN	-0,6657	9,4337	[47, 48]
Dodekan	-0,1749	-0,5300	Aceton	0,0085	0,1177	[101]
Dodekan	0,2470	2,1267	Dekalin	-0,0690	-0,9508	[47, 48]
Dodekan	0,9447	2,7773	Hexan	-0,4954	-6,8265	[101]
Dodekan	-0,4703	-13,8277	MN	0,8023	11,0561	[47, 48]
Hexadekan	0,3637	3,1312	Dekalin	-0,2477	-7,0115	[47, 48]
Hexadekan	-0,4132	-12,1481	MN	0,3972	11,2447	[47, 48]
Hexan	-0,9031	-2,7363	Aceton	1,1739	3,4512	[101]
Hexan	-0,3490	-3,0049	Dekalin	1,1870	3,4898	[47, 48]
Hexan	-1,2883	-11,5689	Cyclohexan-d12	2,5174	7,4012	[101]
Hexan	-1,2695	-11,4001	Cyclohexan	2,0385	5,9933	[101]
Hexan	-0,9250	-10,0173	Ethanol	0,7126	2,0950	[101]
Hexan	-1,0623	-31,2316	MN	3,1023	9,1208	[47, 48]
Oktan	-0,7720	-22,6968	MN	1,6940	8,7241	[47, 48]
Tetralin	1,5966	4,8377	Aceton	-0,4862	-10,4047	[101]
Tetralin	0,0951	0,8541	Cyclohexan-d12	-0,1427	-3,0547	[101]
Tetralin	0,2593	2,3282	Cyclohexan	-0,1752	-3,7502	[101]
Tetralin	0,6228	8,5815	Dodekan	-0,5627	-12,0428	[101]
Tetralin	0,6398	6,9288	Ethanol	-0,1491	-3,1897	[101]
Tetralin	2,4217	7,1198	Hexan	-1,0972	-23,4801	[101]
Toluol	0,4462	1,3519	Aceton	0,0783	0,4328	[101]
Toluol	-0,7784	-6,9901	Cyclohexan-d12	0,2715	1,5014	[101]
Toluol	-0,6880	-6,1782	Cyclohexan	0,0568	0,3142	[101]
Toluol	0,0115	0,1585	Dodekan	-0,6819	-3,7707	[101]
Toluol	1,3059	3,8394	Hexan	-1,4626	-8,0882	[101]
Toluol	-0,3748	-8,0199	Tetralin	0,8173	4,5198	[101]

Tabelle 6.5: Systeme der Kategorie 3 mit drei bis vier verschiedenen Konzentrationen. Die Thermodiffusionskoeffizienten liegen in der Einheit  $[10^{-11} \text{ m}^2 / (\text{s K})]$  vor,  $D_T \eta$  in der Einheit  $[10^{-15} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}]$ . Die Temperatur betrug bei allen Systemen 298K.

Komponente A	$D_T^A$	$D_T^A \eta^B$	Komponente B	$D_T^B$	$D_T^B \eta^A$	Quelle
Dodekan	-0,6607	-5,9331	Cyclohexan	1,1428	15,7481	[101]

Tabelle 6.6: System der Kategorie 4 mit weniger als drei verschiedenen Konzentrationen. Der Thermodiffusionskoeffizient liegen in der Einheit  $[10^{-11} \text{ m}^2/(\text{s K})]$  vor,  $D_T \eta$  in der Einheit  $[10^{-15} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}]$ . Die Temperatur betrug 298K.

Komponente A	$D_T^A$	$D_T^A \eta^B$	Komponente B	Quelle
Ethanol	0,5384	7,9419	Wasser	[46]
Wasser	0,6173	1,3972	Ethanol	[46]
PEG62	0,399	3,5511	Wasser	[13]
PEG106	0,474	4,2186	Wasser	[13]
PEG150	0,530	4,717	Wasser	[13]
PEG194	0,536	4,7704	Wasser	[13]
PEG400	0,578	5,1442	Wasser	[13]
PEG600	0,580	5,162	Wasser	[13]
PEG1k	0,552	4,9128	Wasser	[13]
PEG1,5k	0,571	5,0819	Wasser	[13]
PEG2k	0,575	5,1175	Wasser	[13]
PEG3,4k	0,546	4,8594	Wasser	[13]
PEG4,6k	0,560	4,984	Wasser	[13]
PEG8k	0,546	4,8594	Wasser	[13]
PEG10k	0,515	4,5835	Wasser	[13]
PEG20k	0,516	4,5924	Wasser	[13]
PNiPAM3000k	0,33258	2,96	Wasser	[39]

Tabelle 6.7: Systeme, bei denen direkt der Thermodiffusionskoeffizient der kleinsten vorliegenden Konzentrationen verwendet wurde. Die Thermodiffusionskoeffizienten liegen in der Einheit  $[10^{-11} \text{ m}^2/(\text{s K})]$  vor,  $D_T \eta$  in der Einheit  $[10^{-15} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}]$ . Die Temperatur betrug bei allen Systemen 298K.

---

Name	$M_W$ /[kg/mol]	$\eta$ /[mPa s]
Aceton	0,05808	0,303
Benzol	0,07812	0,603
Brombenzol	0,1570	1,069
Cyclohexan	0,08416	0,898
cis-Dekalin	0,1382	3,034
trans-Dekalin	0,1382	1,911
Dekan	0,1422	0,861
Dodekan	0,1703	1,378
Ethanol	0,04607	1,083
Fluorbenzol	0,09610	0,549
Hexadekan	0,2264	2,831
Hexan	0,08618	0,294
MN	0,142	2,940
Tetralin	0,01322	2,14
Toluol	0,09214	0,553
Oktan	0,1142	0,515
Wasser	0,01802	0,890

Tabelle 6.8: Molmassen  $M_W$  und Viskositäten  $\eta$  der Lösungsmittel bei der Temperatur 298K. Die Daten stammen aus [52] mit Ausnahme von trans-Dekalin und MN. Die Änderung der Viskosität durch Isotopensubstitution von Benzol und Cyclohexan wird vernachlässigt. Die Berechnung der Viskosität von trans-Dekalin ist im Text erläutert, der Wert für MN stammt aus [61].

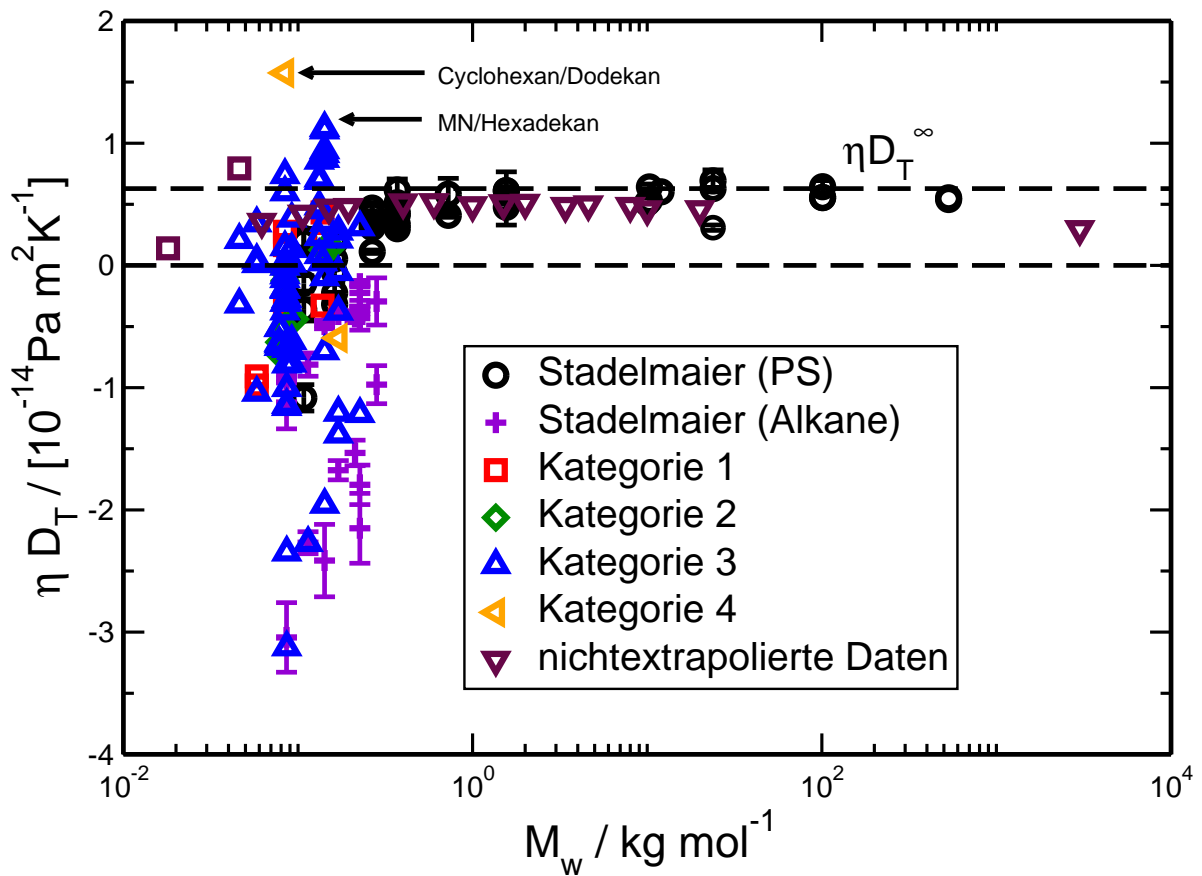


Abbildung 6.4: Produkte  $\eta D_T$  der in den Tabellen aufgeführten Systeme als Funktion der Molmasse. Weiterhin enthalten sind die Polystyrol-Datenpunkte aus Kapitel 4 und die linearen Alkane aus Kapitel 5. Zwei Datenpunkte, die signifikant über dem Polymergrenzwert liegen, sind gekennzeichnet.

### 6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6.4 sind alle in den Tabellen aufgeführten Systeme sowie die Polystyrollösungen aus Kapitel 4 und die Alkanlösungen aus Kapitel 5 dargestellt. Die Datenpunkte sind dabei nach ihren Kategorien geordnet. Erkennbar ist, dass für die kleinen Moleküle, also für Molmassen unterhalb von  $1\text{ kg/mol}$ , die meisten Datenpunkte unterhalb des Polymergrenzwertes  $\Delta_T^{Pol}$  liegen. Bei den negativen Thermodiffusionskoeffizienten hingegen ist keine vergleichbare Schranke erkennbar, d.h. niedrigere Werte als  $-0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  werden signifikant häufiger erreicht als Werte über  $0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Das beobachtete Verhalten entspricht also qualitativ dem Verhalten für kurze PS-Ketten. Ein anderes Bild ergibt sich für große Molmassen. Neben den PS-Daten finden sich dort die Ergebnisse für PEG-Oligomere sowie für PNiPAM. Das System PNiPAM/Wasser liegt signifikant unter dem Polymergrenzwert. Für die PEG-Oligomere werden für das Produkt  $\eta D_T$  Werte in vergleichbarer Größenordnung wie für langkettiges Polystyrol erreicht, und zwar bereits vom effektiven Monomer an.

### Analyse der Datenpunkte

Die Verteilung der Datenpunkte soll im folgenden statistisch unter Verwendung von Histogrammen analysiert werden. Bei der Erstellung der Histogramme wurde ein symmetrischer Wertebereich von  $-4,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$  bis  $4,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$  gewählt. Die Breite eines Histogrammbalkens beträgt  $0,4 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$ . Die Grenzen der Balken liegen daher bei  $\pm 0, \pm 0,4, \dots, \pm 4,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$ . Basierend auf diesen Festlegungen werden die Werte im Histogramm auf folgende Weise mit dem Polymergrenzwert verglichen:

- Datenpunkte im Wertebereich  $\eta D_T < 0,4 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-14}$  werden als Systeme bezeichnet, bei denen das Produkt aus Lösungsmittelviskosität und Thermodiffusionskoeffizient signifikant kleiner als der Polymergrenzwert ist.
- Systeme im Intervall  $0,4 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-14} < \eta D_T < 0,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-14}$  erreichen dem Polymergrenzwert vergleichbare Werte.
- Systeme mit  $\eta D_T > 0,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-14}$  liegen signifikant oberhalb von  $\Delta_T^{Pol}$ .

Zuerst werden alle Datenpunkte zusammen analysiert, im Anschluss werden Teilmengen gebildet. In allen Fällen wird verglichen, welche Datenpunkte unterhalb, oberhalb oder in vergleichbarer Größe des Polymergrenzwertes liegen. Zusätzlich wird die Anzahl der Daten bestimmt, welche einen negativen Thermodiffusionskoeffizienten besitzen und wie viele Systeme im Wertebereich  $\eta D_T < -0,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-14}$ , also signifikant unterhalb des mit  $-1$  multiplizierten Polymergrenzwertes liegen.

In Abbildung 6.5 ist ein Histogramm aus allen Literaturdaten sowie den Alkanlösungen aus Kapitel 5 dargestellt. Insgesamt gehen 121 Datenpunkte ein. 93 Datenpunkte (77%) liegen unterhalb des Polymergrenzwertes. Bei 21 Datenpunkten (17%) erreicht das Produkt  $\eta D_T$  dem Polymergrenzwert vergleichbare Werte. Bei 69 Datenpunkten (57%) ist der Thermodiffusionskoeffizient negativ, für 27 Werte (22%) liegt das Produkt  $\eta D_T$  unterhalb von  $-0,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu liegen lediglich 7 Datenpunkte (6%) oberhalb des Polymergrenzwertes.

Bei 24 Datenpunkten handelt es sich um Systeme, bei denen mindestens ein Mischungspartner teilweise oder vollständig deuteriert ist. Diese Isotopensubstitution wurde in der Arbeit von Wittko [101] gezielt verwendet, um die kleinstmögliche Änderung an einem bestimmten Molekül unter Beibehaltung aller anderen Materialparameter zu erreichen. Wie in [101] gezeigt sind die Auswirkungen auf den Soret-Effekt jedoch erheblich, so kommt es bei einigen Systemen zu einem Vorzeichenwechsel des Thermodiffusionskoeffizienten. Deshalb wird mit dem Histogramm in Abbildung 6.6 untersucht, welche Unterschiede sich bei Nichtberücksichtigung der deuterierten Systeme ergeben. In dieser Abbildung finden sich auch die Histogramme der weiteren gebildeten Teilmengen. 70 Datenpunkte (72%) liegen unterhalb des Polymergrenzwertes. Bei 20 Datenpunkten (21%) sind die Werte von vergleichbarer Größe. 51 Datenpunkte (53%) haben einen negativen Thermodiffusionskoeffizienten und 25 Datenpunkte (26%) liegen unterhalb von  $-0,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$ . 7 Datenpunkte (7%) liegen deutlich oberhalb von  $\Delta_T^{Pol}$ . Der

Vergleich mit der Auswertung sämtlicher Datenpunkte zeigt, dass das Weglassen isotopen-substituierter Systeme die statistische Auswertung der Mischungen kleiner Moleküle praktisch nicht beeinflusst.

Bei 58 Datenpunkten, also etwa der Hälfte aller hier dargestellten Systeme, ist mindestens einer der beiden Mischungspartner ein lineares Alkan. Daher soll geprüft werden, ob eine Trennung von Systemen mit und ohne Beteiligung von Alkanen unterschiedliche Verteilungen liefert. Unterhalb des für Polymere typischen Plateau-Wertes sind 48 Datenpunkte (83%) angesiedelt. 3 Datenpunkte (5%) liegen im Intervall  $0,4 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-14} < \eta D_T < 0,8 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-14}$ . Negative Werte werden bei 39 Alkanlösungen (67%) beobachtet. Im Wertebereich  $\eta D_T < -0,8 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-14}$  befinden sich 23 Systeme (40%). 7 Datenpunkte (12%) liegen über dem Polymergrenzwert. Somit führt die Statistik auch hier zu keinen signifikant anderen Ergebnissen.

Von den übrigen 63 Systemen liegen 45 Datenpunkte (71%) unterhalb von  $\Delta_T^{Pol}$ , 18 Systeme (29%) erreichen dem Polymergrenzwert vergleichbare Werte für  $\eta D_T$ . An 30 Systemen (48%) werden negative Thermodiffusionskoeffizienten beobachtet. Bei 4 Systemen (6%) liegt das Produkt  $\eta D_T$  unterhalb von  $-0,8 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Bei keinem System wird  $\Delta_T^{Pol}$  signifikant überschritten. Somit verhalten sich diese Systeme in der statistischen Auswertung nicht wesentlich anders als die Alkanlösungen bzw. die Gesamtmenge aller ausgewerteten Daten. Auffällig ist lediglich, dass größere Werte als  $0,8 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$  für das Produkt aus Lösungsmittelviskosität und Thermodiffusionskoeffizient nur bei Alkanlösungen oder -mischungen auftreten.

Wasser unterscheidet sich in seinen Materialeigenschaften teilweise fundamental von allen anderen Stoffen, weshalb auch wässrige Lösungen getrennt betrachtet werden. Es handelt sich hierbei um 17 Datenpunkte, die sämtlich positive Thermodiffusionskoeffizienten aufweisen. Bei 14 Datenpunkten ist das Produkt  $\eta D_T$  von vergleichbarer Größe wie bei Polymerlösungen. Es handelt sich dabei um die PEG-Oligomere, also nicht voneinander unabhängige Messwerte, wodurch die Aussagekraft dieser Beobachtung eingeschränkt ist.

### Diskussion

Aus der statistischen Analyse wird ersichtlich, dass die meisten der hier präsentierten binären Systeme für das Produkt  $\eta D_T$  signifikant kleinere Werte aufweisen, als dies etwa bei verdünnten Lösungen der Polymere PS, PMMA und PtBMA der Fall ist. Hinreichend kurze PS-Oligomere auf der anderen Seite verhalten sich, wie aus Abbildung 6.4 ersichtlich, wie kleine Moleküle. Auch sehr flexible Polymere mit kurzen Kuhnschen Segmenten wie PDMS und die linearen Alkane, die als Oligomere von PE angesehen werden können, fallen in die für kleine Moleküle typischen Größenordnungen.

Der Vergleich der zusammengestellten Literaturdaten organischer Lösungsmittel mit den Ergebnissen aus den Kapiteln 4, 5 und 6 unterstützt somit die Annahme, dass das thermophoretische Verhalten stark von der Größe der Moleküle beeinflusst wird. Für kleine Moleküle ist weder eine einfache Aussage für den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  noch für das Produkt  $\eta D_T$  möglich. Bei hinreichend großen Molekülen wird die Lösungsmittelviskosität der dominierende Faktor der Thermodiffusion. Das Produkt

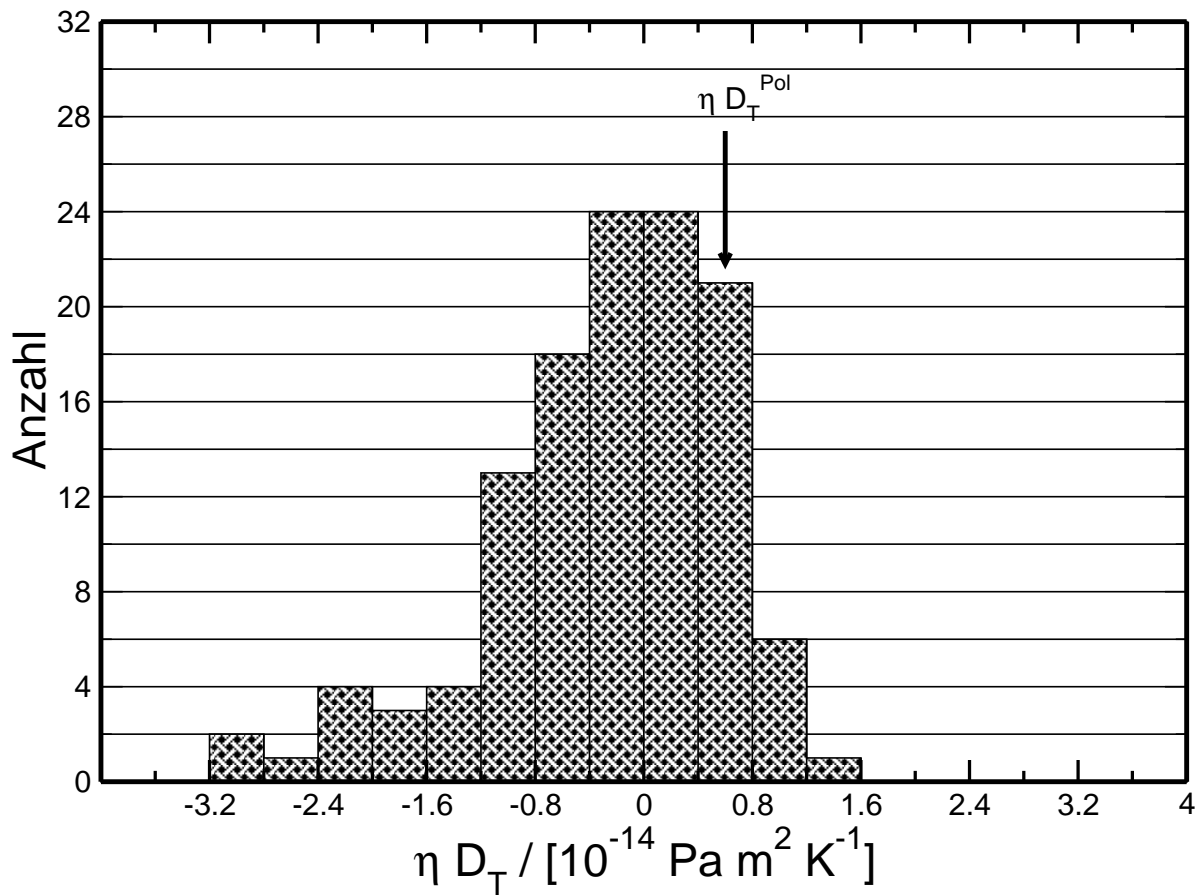


Abbildung 6.5: Histogramm der ausgewerteten Literaturdaten. Zusätzlich enthalten sind die Daten der Alkanlösungen aus Kapitel 5. Auf der x-Achse ist das Produkt  $\eta \cdot D_T$  aufgetragen, auf der y-Achse die Anzahl der Systeme im jeweiligen Intervall.

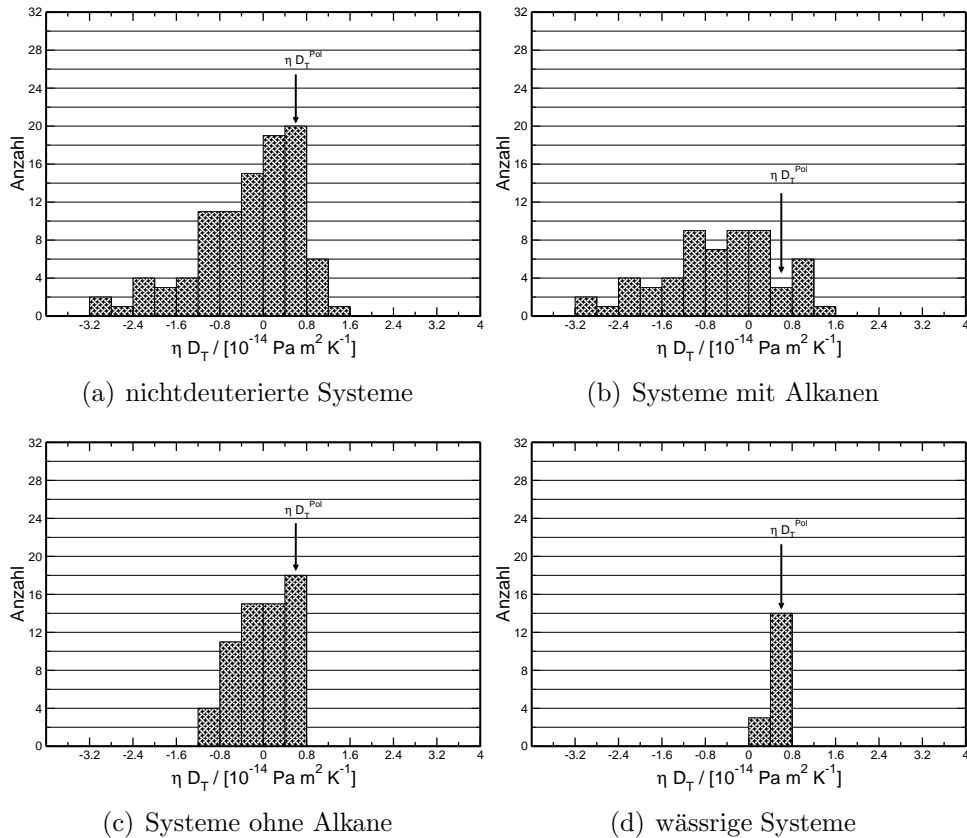


Abbildung 6.6: Histogramme der Daten nach Teilmengen. Ein Vergleich der nichtdeuterierten Systeme, der Systeme mit und der Systeme ohne Alkane mit der Verteilung für alle Datenpunkte zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Die wässrigen Systeme erreichen jedoch überwiegend Werte, die mit dem Polymergrenzwert vergleichbar sind.



$\eta D_T$  nimmt einen möglicherweise universellen Wert an, der von den meisten binären System aus organischen Lösungsmitteln nicht erreicht wird.

Die wässrigen Systeme hingegen zeigen ein anderes Verhalten. Das in [39] untersuchte System PNiPAM erreicht in Wasser einen Wert von  $\eta D_T = 2,96 \cdot 10^{-15} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$ , obwohl die Masse  $3000 \text{kg/mol}$  beträgt und die Molekülgröße mit der von langkettigen Polymeren vergleichbar ist. Der für Polymere typische Wert wird also deutlich unterschritten. Auf der anderen Seite erreichen die PEG-Oligomere selbst für kurze Ketten bis hin zum Monomer Werte in der Größenordnung für Polymere. Die Annahme einer Universalität des Polymergrenzwertes wird daher zumindest für wässrige Systeme nicht hinreichend gestützt.

Daneben existieren auch Systeme organischer Lösungsmittel, für die das Produkt  $\eta D_T$  deutlich größere Werte als den für Polymere typischen Universalwert annimmt. Das Lösungsmittel Cyclohexan etwa erreicht in Dodekan einen Wert von  $\eta D_T \approx 1,6 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$ , welcher mehr als doppelt so groß wie  $\Delta_T^{Pol}$  ist. Für dieses System existierten allerdings nur zwei Datenpunkte bei den Konzentrationen  $0,25$  und  $0,50 \text{ g/g}$ , wodurch der Wert als unzuverlässig einzustufen ist. Allerdings führt auch eine Mittelung der beiden Thermodiffusionskoeffizienten immer noch mit  $\eta D_T \approx 1,2 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$  zu einem signifikant höheren Wert. Bei den anderen Systemen, die oberhalb von  $0,8 \cdot 10^{-14} \text{Pa m}^2 \text{K}^{-1}$  liegen, handelt es sich um Tetralin/Dodekan, MN/Dodekan, MN/Hexadodekan, MN/Hexan und MN/Oktan. Diese Systeme gehören alle zur Kategorie 3. Auffällig ist hierbei, dass es sich bei den Lösungsmitteln stets um ein lineares Alkan handelt und dass die Minoritätskomponente mit einer Ausnahme MN ist. Über die genauen Ursachen dieser Abweichungen von der Mehrzahl der untersuchten Systeme kann aufgrund der fehlenden mikroskopischen Theorie für Thermodiffusion allerdings nur spekuliert werden.

### 6.2.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden ausgewählte binäre Systeme kleiner Moleküle untersucht. Die konzentrationsabhängigen Messungen wurden durch lineare Regression auf die Bereiche unendlicher Verdünnung extrapoliert oder die Thermodiffusionskoeffizienten wurden direkt der Literatur entnommen. Da die Anzahl der gemessenen Konzentrationen für die jeweiligen Mischungen nicht einheitlich war, wurden die Systeme in verschiedene Kategorien eingeteilt. Die erhaltenen Zahlenwerte des Produkts aus Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  und Lösungsmittelviskosität  $\eta$  wurden mit dem in Abschnitt 6.1 eingeführten universellen Wert für Polymere verglichen und statistisch untersucht. Bei Betrachtung aller Systeme erreichen 77% der Datenpunkte den für Polymere typischen Plateau-Wert nicht. Dem Polymergrenzwert  $\Delta_T^{Pol}$  vergleichbare Werte werden vor allem bei wässrigen Lösungen und einigen Alkanlösungen beobachtet. Signifikant oberhalb des Plateau-Wertes finden sich fast ausschließlich Systeme, bei denen das Lösungsmittel ein lineares Alkan ist. Diese Verteilung der Daten kann als Bestätigung für die bereits in Abschnitt 6.1 getroffene Annahmen gesehen werden, dass nicht nur hinreichend kurze kooperative Einheiten innerhalb einer Polymerkette, sondern vielmehr auch kleine Moleküle typischerweise niedrigere Werte für das Produkt  $\eta D_T$  erreichen als hinreichend

starre Polymerketten mit Kuhnschen Massen von mindestens 1 kg/mol. Weitere Experimente könnten das Bild ergänzen. Die hier beschriebene Beobachtung ist zunächst lediglich statistischer Natur. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass diese Gesetzmäßigkeit auch für hier nicht dargestellte Systeme gilt. Nachdem bereits das System PS/Chloroform zeigt, dass auch Polymerlösungen unterhalb des Universalwerts liegen können, wäre die systematische Suche nach kleinen Molekülen interessant, bei denen das Produkt  $\eta D_T$  große Werte annimmt. Erste Hinweise geben die hier präsentierten Ergebnisse von 1-Methylnaphthalin in Dodekan und Hexadekan, das organische Lösungsmittel Cyclohexan in Dodekan und die meisten wässrigen Systeme. Weiterhin könnten neue theoretische Modelle und Messungen an einzelnen Molekülen mit Molmassen oberhalb von 1 kg/mol das Verständnis erweitern.

# 7 Ergebnisse der Molekulardynamiksimulationen

Gegenstand dieses Kapitels sind die Ergebnisse der in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Müller-Plathe in Darmstadt durchgeführten Molekulardynamiksimulationen. Es wurde untersucht, ob die experimentellen Ergebnisse durch Simulationen an einem Modellpolymer bestätigt werden können. Dazu wurden Polymerketten verschiedener Persistenzlängen sowie Lösungsmittelatome verschiedener Massen generiert und mit dem RNEMD-Algorithmus (Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics) [74, 112] studiert. Im Folgenden werden zuerst die physikalischen Gesetze vorgestellt, die in den Algorithmen des Programms YASP (Yet Another Simulation Package) [57] implementiert sind, welches in der Arbeitsgruppe von Müller-Plathe in Darmstadt eingesetzt wird. Im Anschluss daran werden die in der Simulation vorgegebenen Parameter beschrieben und die Datenauswertung erläutert. In den darauffolgenden Abschnitten werden die Resultate diskutiert.

## 7.1 Grundlagen

### 7.1.1 Kraftfeld

Bei MD-Simulationen wird die Dynamik realer Systeme durch möglichst einfache Modellsysteme angenähert. Die physikalischen Gesetze müssen in den Quellcode implementiert sein. Die potentielle Energie wird mathematisch durch das GROMOS-Kraftfeld [6] beschrieben:

$$V = V_{\text{Bindungen}} + V_{\text{Winkel}} + V_{\text{Torsionen}} + V_{\text{Dieder-Potentiale}} + V_{\text{nichtgebunden}}. \quad (7.1)$$

Das Potential  $V$  setzt sich aus Beiträgen zusammen, welche die Bindungen zwischen den Atomen  $V_{\text{Bindungen}}$ , die Bindungswinkel  $V_{\text{Winkel}}$  und die harmonischen Raumwinkel  $V_{\text{Dieder-Potentiale}}$  beinhalten. Für sie werden jeweils harmonische Potentiale eingesetzt:

$$V_{\text{Bindungen}} = \sum_{\text{Bindungen}} \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2, \quad (7.2)$$

$$V_{\text{Winkel}} = \sum_{\text{Winkel}} \frac{1}{2} k_\Phi (\Phi - \Phi_0)^2, \quad (7.3)$$

$$V_{\text{Dieder-Potentiale}} = \sum_{\text{Dieder-Potentiale}} \frac{1}{2} k_\delta (\delta - \delta_0)^2. \quad (7.4)$$

Dabei bezeichnet  $k$  die jeweilige Kraftkonstante,  $r$  den Abstand zwischen zwei Atomen,  $\Phi$  den Bindungswinkel und  $\delta$  den harmonischen Öffnungswinkel. Der Index 0 steht für den jeweiligen Gleichgewichtszustand. Torsionen werden durch ein einfaches Kosinus-Potential beschrieben:

$$V_{Torsionen} = \sum_{Torsionen} \frac{1}{2} k_{\tau} [1 - \cos(\omega\tau - \tau_0)]. \quad (7.5)$$

Dabei bezeichnet  $\tau$  den Torsionswinkel und  $\omega$  die Periodizität des Potentials. Die Wechselwirkung zwischen zwei nichtverbundenen Atomen im Abstand  $r_{ik}$  wird durch folgende Gleichung realisiert:

$$V'(r) = 4\epsilon_{ik} \left[ \left( \frac{\sigma_{ik}}{r_{ik}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ik}}{r_{ik}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_k}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ik}} + \frac{\epsilon_{RF} - 1}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{r_{ik}^2}{r_{cutoff}^3} \right). \quad (7.6)$$

Der erste Summand in Gleichung (7.6) ist dabei ein Lennard-Jones-Potential, dessen Funktion durch die Wechselwirkungsenergie  $\epsilon_{ik}$  und den Kontaktabstand  $\sigma_{ik}$  bestimmt wird. Der zweite Summand stellt ein Coulomb-Potential zwischen zwei Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  mit der elektrischen Feldkonstante des leeren Raums  $\epsilon_0$  und der Permittivität  $\epsilon$  dar. Das Potential wird um einen Abschneideparameter  $r_{cutoff}$  ergänzt: Ab der Entfernung  $r = r_{cutoff}$  wird das Potential gleich Null gesetzt. Die Größe  $\epsilon_{RF}$  bezeichnet die Permittivität eines Kraftfelds außerhalb der Abschneidelänge. Somit ergibt sich für das Potential der nichtbindenden Wechselwirkungen:

$$V_{nichtgebunden}(r) = V'(r) - V(r_{cutoff}). \quad (7.7)$$

Diese Verschiebung der Potentialfunktion um einen konstanten Wert ändert die Dynamik des Systems nicht, weil konstante Beiträge in der Ableitung der Funktion verschwinden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurden ungeladene Atome verwendet, so dass der zweite Term aus Gleichung (7.6) verschwindet und lediglich das Lennard-Jones-Potential übrig bleibt. Daher wird der Beitrag des Coulomb-Potentials in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

Die Lennard-Jones-Parameter für Mischungswechselwirkungen erhält man aus den Mischungsregeln von Lorentz-Berthelot [2]:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad (7.8)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}). \quad (7.9)$$

Es ist jedoch auch möglich, die Mischungsparameter abweichend von obigen Gleichungen einzeln festzulegen. Tatsächlich wurde genau das für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen gemacht. Diese Option erhöht die Flexibilität des Programms.

Das YASP-Programm verwendet zur Integration der Bewegungsgleichungen das Leapfrog-Verfahren [2]:

$$\vec{v}_{n+1/2} = \vec{v}_{n-1/2} + \frac{\Delta t}{m} \vec{f}_n, \quad (7.10)$$

$$\vec{x}_{x+1} = \vec{x}_x + \Delta t \vec{v}_{n+1/2}, \quad (7.11)$$

wobei  $n$  und  $\Delta t$  die Anzahl und die Länge des jeweiligen Zeitschritts darstellen.  $m$  ist die Atommasse,  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit des Atoms,  $\vec{x}$  die Position des Atoms und  $\vec{f}$  die Kraft auf das Atom. Die Koordinaten und die Kräfte werden jeweils zu einem vollen Zeitschritt berechnet, die Geschwindigkeiten zu einem halben Zeitschritt. Zur Vorgabe eines bestimmten Drucks wird eine orthorhombische Simulationsbox mit definierten Abmessungen festgelegt. Für die Simulation eines Systems im Vakuum etwa muss die Box hinreichend groß gegen das simulierte System gewählt werden. Weiterhin werden typischerweise periodische Randbedingungen vorgegeben, wodurch die Berechnung bestimmter Größen vereinfacht wird. Simulationen unter konstantem Druck und konstanter Temperatur können unter Verwendung des sogenannten Berendsen-Thermostats durchgeführt werden, welcher in erster Ordnung eine Kopplung an ein externes Wärmebad sicherstellt [5]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T}(T_{Bad} - T), \quad (7.12)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau_p}(p_{Bad} - p). \quad (7.13)$$

$T$  und  $p$  sind die momentane Temperatur bzw. der momentane Druck im System,  $T_{Bad}$  und  $p_{Bad}$  die Werte für das Wärmebad und  $\tau_T$  bzw.  $\tau_p$  ist die jeweilige Kopplungszeitkonstante. Letztere bestimmt, wie schnell das System auf eine Abweichung von den Badparametern reagieren kann. Durch gleichmäßige Verteilung der Atomgeschwindigkeiten wird eine konstante Temperatur im System erreicht, durch die Größe der Box und eine gleichmäßige Verteilung der Atomkoordinaten wird ein konstanter Druck gewährleistet. Der Druck wird durch ein sogenanntes atomisches Virial berechnet, d.h. Beiträge von allen Atompaaren werden betrachtet. Die Berechnung des Drucks in YASP ist nur für periodische Systeme mit einem endlichen Volumen gültig, nicht jedoch für Vakuumbedingungen. Beiträge von Wechselwirkungen zwischen nichtverbundenen Atomen sowie von Zwangsbedingungen und von harmonischen Bindungen werden berücksichtigt. Vom Virialtensor werden lediglich die Diagonalelemente berechnet, da eine dynamische Scherung der Simulationsbox nicht vorgesehen ist und somit die Nichtdiagonalelemente nicht in den Drucktensor eingehen. Die anderen internen Wechselwirkungen (Bindungswinkel und Dihedrale) tragen nicht zu den Diagonalelementen des Virials bei. Dem Lennard-Jones-Potential wird ein langreichweitiger Korrekturterm zum Virial  $W_{LRC}$  hinzugefügt, welcher den anziehenden  $r^{-6}$ -Teil modifiziert. Dabei wird davon ausgegangen, dass alle Atomsorten jenseits der Abschneidelänge in einer konstanten Zahlendichte  $1/V$  vorliegen. Weiterhin wird angenommen, dass die Korrektur isotrop ist, also dass die Änderung für alle Diagonalelemente des Virials gleich ist. Für jedes Atompaar  $ij$  ergibt sich daher:

$$W_{LRC}(ij) \approx \frac{4\pi}{V} \int_{r>r_{cutoff}} r^2 W(r) dr = \frac{8\epsilon_{ij}\pi\sigma_{ij}^6}{Vr_{cutoff}^3} \left( \frac{2}{3} \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{cutoff}^6} - 1 \right). \quad (7.14)$$

Für die langreichweitige Korrektur zum totalen Virial folgt:

$$W_{LRC} = \sum_{i,j} W_{LRC}(ij). \quad (7.15)$$

Da die Abschneidelänge bekannt ist, kann die langreichweitige Korrektur zu Beginn der Simulation einmal exakt und für alle späteren Zeiten im Fall von konstantem Druck bis auf einen Faktor  $1/V$  berechnet werden.

Der Gesamtimpuls des Systems kann zu festgelegten Intervallen auf Null zurückgesetzt werden. Man kann zeigen, dass bei Verwendung des Berendsen-Thermostats der Gesamtimpuls genau dann erhalten bleibt, wenn er am Anfangszeitpunkt Null ist [57]. Ein Zurücksetzen des Gesamtimpulses zu bestimmten Intervallen ist zwingend erforderlich, da selbst eine kleine Abweichung von Null durch numerische Ungenauigkeiten durch den Thermostat verstärkt werden kann. Jedes Atom kann durch ein harmonisches Potential an eine bestimmte Position  $\vec{x}_0$  im Raum gebunden werden („position restraining“):

$$V_{pr} = \frac{1}{2}k_{pr}(\vec{x} - \vec{x}_0) \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0). \quad (7.16)$$

In diesem Fall ist der Gesamtimpuls jedoch keine Erhaltungsgröße mehr. An jedes Atom kann eine externe Kraft  $\vec{f}_{ext}$  angelegt werden, wodurch Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen ermöglicht werden. Der Gesamtimpuls ist nur dann zeitlich erhalten, wenn der Summenvektor über alle externen Kräfte Null ist. Durch diesen Mechanismus wird dem System ständig Energie zugeführt, so dass die Temperatur ansteigt, falls sie nicht durch die Wahl einer hinreichend kurzen Kopplungszeitkonstante im Thermostat konstant gehalten wird.

### 7.1.2 RNEMD-Algorithmus

Die Grundlage für MD-Simulationen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen bietet der sogenannte „Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics“-Algorithmus (RNEMD). Während im Experiment ein Temperaturgradient angelegt wird und daraus ein Wärmestrom resultiert, werden bei RNEMD Ursache und Wirkung sozusagen vertauscht. Zur Erzeugung eines Wärmestroms im Systems werden die Geschwindigkeitsvektoren geeigneter Teilchen an verschiedenen Orten in der Simulationsbox vertauscht. Dazu wird die Simulationsbox in  $N$  gleichgroße Kammern zerlegt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird für die folgende Beschreibung festgelegt, dass die Trennwände in der  $xy$ -Ebene und somit senkrecht zur  $z$ -Richtung liegen. Die erste ( $n = 0$ ) und die letzte ( $n = N$ ) Kammer werden als kalte Kammern definiert, die  $N/2$ -Kammer wird als heiße Kammer definiert. Nach einer definierten Anzahl von Schritten  $N_{exch}$  wird aus der kalten Kammer das heißeste Atom gesucht. In einem binären System erfolgt dieser Schritt für beide Komponenten. Ebenso wird in der heißen Kammer das kälteste Atom bestimmt. Da die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der atomaren kinetischen Energie sehr breit ist gegenüber der Temperaturdifferenz der beiden Kammern, ist es immer möglich, mindestens ein Teilchen in der kalten Kammer zu finden, welches heißer ist als das kälteste Teilchen in der heißen Kammer [58]. Im Anschluss daran werden die Geschwindigkeitsvektoren der beiden Atome einer Komponente vertauscht. Dieses unphysikalische Vertauschen der Geschwindigkeitsvektoren erzeugt einen physikalischen Wärmestrom von der heißen zur

kalten Kammer:

$$j_z = \frac{1}{2tA} \sum_{\text{Vertauschungen}} \frac{m}{2} (v_{\text{heiß}}^2 - v_{\text{kalt}}^2). \quad (7.17)$$

Dabei ist  $t$  die Dauer der Simulation,  $A$  ist die senkrecht zur Flussrichtung  $z$  liegende Fläche der jeweiligen Trennwand zwischen den Kammern der Simulationsbox,  $v_{\text{heiß}}$  und  $v_{\text{kalt}}$  sind die Geschwindigkeiten der Atome. Der Faktor  $1/2$  ergibt sich aus Symmetriegründen [112]. Die in das System eingebrachte Störung muss klein sein, so dass die Antwort des Systems linear ist. Dies kann etwa durch ein hinreichend großes  $N_{\text{exch}}$  erfolgen, weil dann die Störfrequenz  $1/(N_{\text{exch}}\Delta t)$  klein wird. Dadurch wird in  $z$ -Richtung ein lineares Temperaturprofil aufgebaut. Zur Berechnung des Temperaturgradienten wird die Temperatur in jeder Kammer,  $T_{\text{Kammer}}$ , berechnet:

$$\frac{3Nk_B T_{\text{Kammer}}}{2} = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\substack{\text{Atome } i \text{ in} \\ \text{Kammer}}}^N m_i v_i^2 \right\rangle. \quad (7.18)$$

$N$  ist die Zahl der Atome in der Kammer und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Der Temperaturgradient ( $dT/dz$ ) des Systems wird durch lineare Regression an die Daten  $T$  als Funktion von  $z$  ermittelt. Der vom Temperaturgradienten wegen des Soret-Effekts erzeugte Konzentrationsgradient ( $dx_i/dz$ ) der Teilchensorte  $i$  kann berechnet werden, indem in jeder Kammer die Anzahl der Teilchen jeder Komponente ermittelt wird. Der Soret-Koeffizient kann dann aus Gleichung (2.15) berechnet werden, wobei lediglich der Massenbruch  $c$  durch den Molenbruch  $x$  ersetzt werden muss.

Auch für Moleküle mit holonomen Zwangsbedingungen kann der RNEMD-Algorithmus grundsätzlich angewendet werden [113]. In diesem Fall werden die Geschwindigkeitsvektoren der Schwerpunkte der Moleküle vertauscht und bei der Berechnung der Temperatur in den Kammern müssen die Zwangsbedingungen berücksichtigt werden.

## 7.2 Details zur Simulation

Zur Realisierung von Polymer und Lösungsmittel wurden die Lennard-Jones-Parameter von Argon als Referenz verwendet. Die Eigenschaften eines Polymeratoms wurden somit durch  $\epsilon = 1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\sigma = 0,3405 \text{ nm}$  und  $M = 39,95 \text{ g/mol}$  charakterisiert. Es wurden insgesamt 480 Polymeratome erzeugt, aus denen Ketten mit drei verschiedenen Persistenzlängen gebildet wurden. Die benachbarten Atome einer Kette wurden durch harmonische Federpotentiale mit der Federkonstante  $k_r = 25770 \text{ kJ}/(\text{mol nm}^2)$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_0 = 0,2 \text{ nm}$  verbunden. Der Abstand in reduzierten Einheiten beträgt damit  $l_b^* = r_0/\sigma = 0,58$ . Die Wechselwirkungen zwischen nichtbenachbarten Polymeratomen wurden zu  $\epsilon = 0,5 \text{ kJ/mol}$  und  $\sigma = 0,3405 \text{ nm}$  gewählt. Durch die Halbierung von  $\epsilon$  wird gewährleistet, dass die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel günstiger ist als zwischen gleichen Teilchen. Die Persistenzlängen wurden durch Variation des Winkels zwischen drei benachbarten Segmenten festgelegt und betragen, in Einheiten der Gleichgewichtsbindungslänge  $l_b^*$ , 2,5 für das flexible Polymer, 4,2

für das semiflexible und 7,9 für das steife Polymer. Für das Polymer der Persistenzlänge  $l_p = 2,5$  wurden die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen einem Teilchen und seinem nächsten und übernächsten Nachbarn, also die 1-2- und 1-3-Wechselwirkungen zu Null gesetzt, bei der Persistenzlänge  $l_p = 4,2$  nur die 1-2-Wechselwirkung und für die Ketten mit  $l_p = 7,9$  wurde ein lineares Winkelpotential mit der Federkonstante  $k_\phi = 52,53$  verwendet, um drei benachbarte Segmente in einer nahezu linearen Anordnung zu halten. Die Parameter des Polymers entsprechen somit exakt denen aus der Arbeit von Zhang [114]. Für die Simulation eines flexiblen Polymers wurden 10 Monomere zu einer Kette zusammengefasst, für das semiflexible und das steife Polymer bestand eine Kette aus 32 Monomeren. Für die Lösungsmittelatome wurden die Molmassen auf 10, 20, 30 und 50 g/mol gesetzt, die Lennard-Jones-Parameter waren identisch mit denen der Polymeratome. Es wurden 9120 Lösungsmittelatome erzeugt, so dass die Gesamtzahl der Atome 9600 betrug. Die Abmessungen der Simulationsbox waren  $5,2 \times 5,2 \times 15,6 \text{ nm}^3$ . Die Simulationsbox wurde in 20 gleich große Kammern unterteilt. Die Simulationen wurden bei einer Starttemperatur von 96,3 K durchgeführt. In reduzierten Einheiten, bei denen die Temperatur über  $T^* = k_B T / \epsilon$  definiert ist, entspricht dies einer reduzierten Temperatur von  $T^* = 0,8$  mit dem Referenzwert 119,8 K von Argon [26, 94]. Die Abschneidedistanz betrug 1,1 nm.

Alle Simulationen wurden mit dem Paket YASP durchgeführt. Gleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen wurden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durchgeführt und um sicherzustellen, dass sich das System zum Anfangszeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen wurden zur Ermittlung von  $\vec{\nabla}x$  und  $\vec{\nabla}T$  im stationären Zustand durchgeführt. Die Durchschnittstemperatur wurde durch Verwendung des Berendsen-Thermostats [6] konstant gehalten, die Kopplungszeit betrug 50 ps. Der Zeitschritt für das Leapfrog-Verfahren wurde auf 0,002 ps gesetzt. Um den Wärmefluss in den RNEMD-Simulationen zu erzeugen, wurden die Geschwindigkeitsvertauschungen alle 300 Zeitschritte durchgeführt. Es wurden periodische Randbedingungen gewählt und die Dynamik des Systems wurde für 12000 ps simuliert. Die Simulationen liefen jeweils über einen Zeitraum von mehreren Wochen.

### 7.3 Auswertung der Daten

Aus der Ausgabe der Gleichgewichts-Molekulardynamiksimulation wird das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle(\Delta r_i^{c.m.})^2\rangle/(6t)$  berechnet. Dabei ist  $t$  die Zeit, der Index  $i$  steht für die jeweilige Komponente. Im Folgenden wird nur das Verschiebungsquadrat des Polymers betrachtet. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich aus dem mittleren Verschiebungsquadrat des Schwerpunkts aller Atome einer Teilchensorte nach folgender Formel [84]:

$$D = x_P x_{LM} \left( \frac{1}{x_P M_P} + \frac{1}{x_{LM} M_{LM}} \right)^2 (x_P M_P)^2 \frac{N \langle(\Delta r_P^{c.m.})^2\rangle}{6t}. \quad (7.19)$$

Dabei sind  $x_P$  und  $x_{LM}$  die Molenbrüche von Polymer und Lösungsmittel,  $M_P$  und  $M_{LM}$  sind die Molmassen der Komponenten. Als Fehler des mittleren Verschiebungsquadrats wird die Standardabweichung der  $x$ ,  $y$  und  $z$  Komponente angenommen. Der Fehler



des Diffusionskoeffizienten wird über Fehlerfortpflanzung bestimmt. Aufgrund der geringen Konzentration des Polymers sind die Diffusionskoeffizienten mit großen Fehlern behaftet. Aus diesem Grund wurde für jede Persistenzlänge nur der Diffusionskoeffizient mit dem kleinsten Fehler direkt aus der Simulation genommen und als Referenz verwendet. Für die übrigen Lösungsmittelmassen wurde  $D$  über die Stokes-Einstein-Beziehung  $D = k_B T / (6\pi\eta R_h)$  abgeschätzt, wobei  $\eta$  die Lösungsmittelviskosität und  $R_h$  der hydrodynamische Radius des Polymers ist. Die Viskosität wird in der Simulation nicht direkt berechnet, vielmehr ist nur die Molmasse des Lösungsmittels bekannt. Daher kann auch keine absolute Viskosität ermittelt werden, es ist allerdings möglich, die relative Änderung der Viskosität bei Variation der Masse zu bestimmen. In Simulationen werden einige wenige Basisgrößen definiert und alle anderen Größen werden in Einheiten dieser Basisgrößen ausgedrückt. In YASP handelt es sich dabei um die Länge  $\sigma$ , die Energie  $\epsilon$  und die Masse  $m$ . Mit diesen Festlegungen kann einfach auf reduzierte Größen umgerechnet werden [26]. Die reduzierte Viskosität ist nach [59] definiert über  $\eta^* = \eta\sigma^2(\epsilon m)^{-1/2}$ . Bei einem gegebenen Potential ist die Funktion eindeutig [27, 56]. Eine Änderung der Masse bei Beibehaltung aller anderen Parameter ändert den thermodynamischen Zustand nicht. Die „reale“ Viskosität skaliert also mit der Quadratwurzel der Masse,  $\eta \sim \sqrt{m}$ . Dann kann der Diffusionskoeffizient nach folgender Formel berechnet werden:

$$D' = \sqrt{\frac{M_{LM}}{M'_{LM}}} D. \quad (7.20)$$

Aus der Ausgabedatei der RNEMD-Simulation können Temperatur- und Konzentrationsprofil in der gesamten Simulationsbox bestimmt werden. An die Datensätze werden Geraden angepasst. Dabei werden die Kammern 1 und 11 verworfen. Aus der linearen Regression lassen sich  $\vec{\nabla}x_P$  und  $\vec{\nabla}T$  berechnen. Die Variable  $x_P$  ist die Konzentration des Polymers als Molenbruch. Der Soret-Koeffizient berechnet sich nach folgender Formel:

$$S_T = -\frac{1}{x_P(1-x_P)} \frac{\vec{\nabla}x_P}{\vec{\nabla}T}. \quad (7.21)$$

Der Fehler des Soret-Koeffizienten wird durch Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der Geradensteigungen berechnet.

Damit kann der Thermodiffusionskoeffizient inklusive Fehler bestimmt werden.

## 7.4 Ergebnisse und Diskussion

Bei der folgenden Diskussion wurde für die Transportkoeffizienten  $D_T$  und  $S_T$  auf eine Umrechnung in reduzierte Einheiten verzichtet, da dies nur eine andere Skalierung der y-Achse zufolge hätte, jedoch keine realen Auswirkungen auf die Ergebnisse.

In Abbildung 7.1 sind die Thermodiffusionskoeffizienten der simulierten Systeme aufgetragen. Die Skalierung der x-Achse bedarf einer Erklärung: Die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6 zeigen, dass für hinreichend kettensteife Polymere  $D_T$  näherungsweise eine lineare Funktion der reziproken Lösungsmittelviskosität ist (Abbildung 6.1).

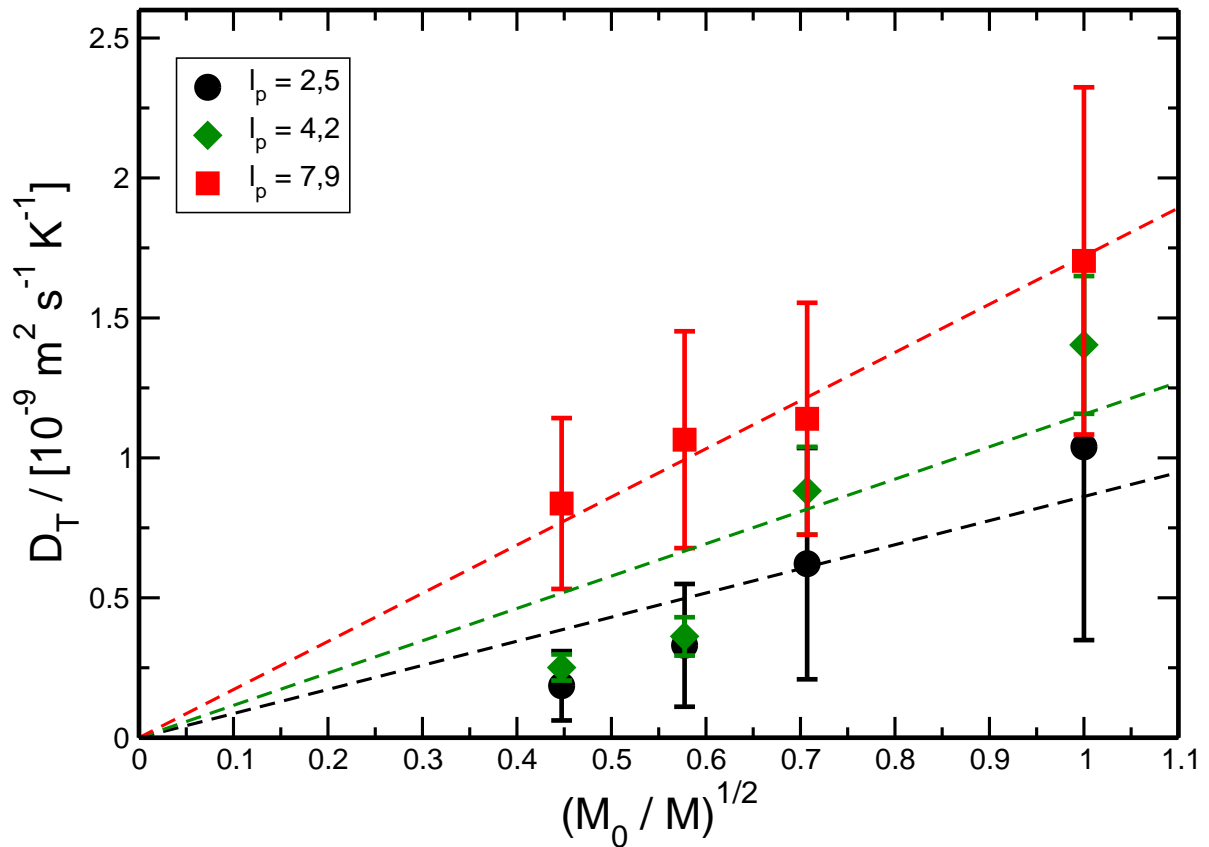


Abbildung 7.1: Thermoeffusionskoeffizienten der simulierten Polymerlösungen. Auf der x-Achse ist die Quadratwurzel des Quotienten aus Referenzmasse und Masse des Lösungsmittels aufgetragen. Als Referenzmasse  $M_0$  wurde das leichteste in der Simulation verwendete Lösungsmittel mit  $M_0 = 10\text{g/mol}$  gewählt. Durch diese Auftragung skaliert die x-Achse mit der reziproken Lösungsmittelviskosität.

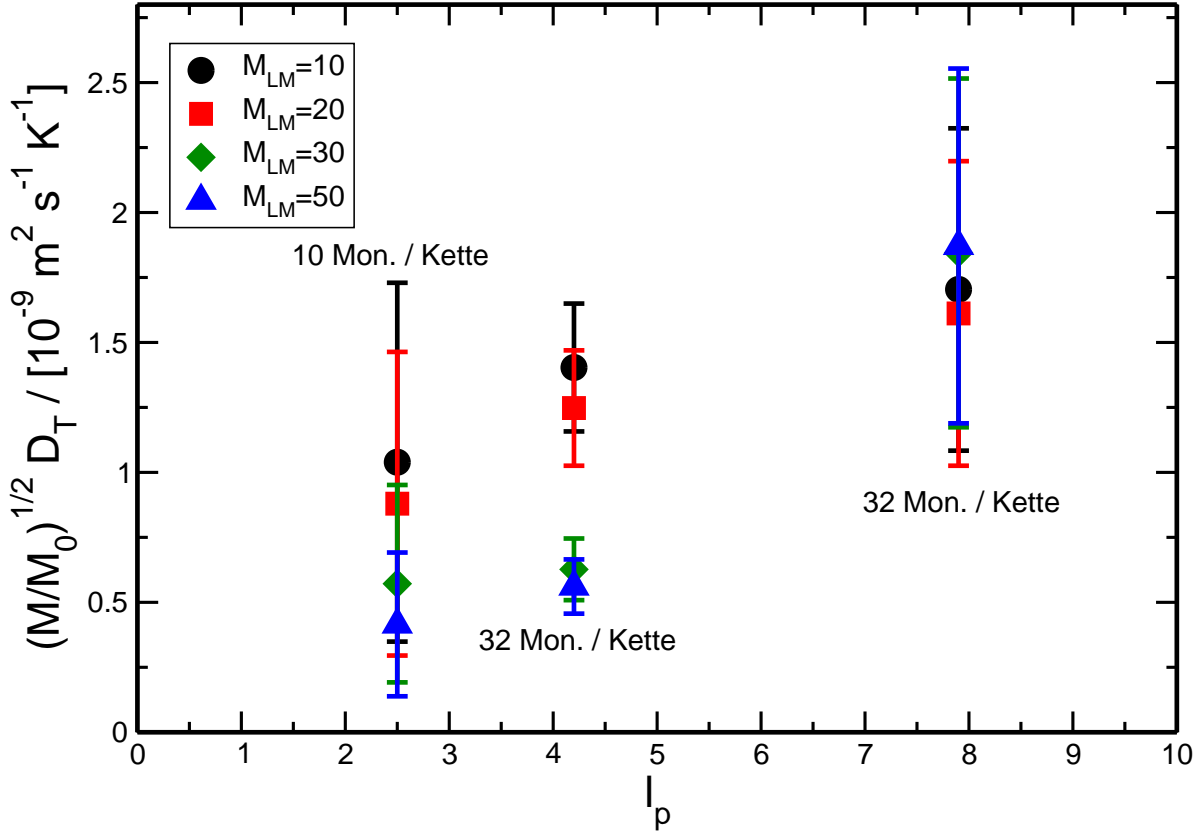


Abbildung 7.2: Das Produkt aus  $\sqrt{M/M_0}$  und  $D_T$  als Funktion der Persistenzlänge. Die y-Achse skaliert mit dem Produkt  $\eta D_T$ .

Da  $\eta$  in der Simulation jedoch nicht direkt zugänglich ist, wurde stattdessen die Masse der Lösungsmittelatome variiert. Die Viskosität skaliert mit der Quadratwurzel der Masse, wie oben beschrieben. Abbildung 7.1 entspricht somit einer Auftragung von  $D_T$  als Funktion von  $\eta^{-1}$ . Da die absoluten Werte der Viskosität aber auch mit dieser Abschätzung nicht berechnet werden können, andererseits aber auch nicht interessieren, wurde auf die Masse  $M_0$  des leichtesten Lösungsmittels (10g/mol) normiert. Für alle Persistenzlängen nehmen die berechneten Werte von  $D_T$  mit abnehmender Viskosität zu, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Anpassung einer Ursprungsgerade an die Datenpunkte zeigt einerseits, dass der Zusammenhang zwischen  $D_T$  und  $\eta^{-1}$  näherungsweise linear ist und dass andererseits Polymere mit größeren Persistenzlängen auch größere Thermoeffusionskoeffizienten besitzen. Problematisch sind allerdings die großen Fehler der Thermoeffusionskoeffizienten. Für das leichteste Lösungsmittel stimmen die Datenpunkte aller drei Persistenzlängen innerhalb der Fehler überein. Weiterhin sind die Fehlerbalken bei den Persistenzlängen  $l_p = 2,5$  und  $l_p = 7,9$  so groß, dass die Behauptung einer direkten Proportionalität  $D_T \propto (1/\eta)$  nicht hinreichend gesichert ist. Lediglich für  $l_p = 4,2$  wächst der Thermoeffusionskoeffizient signifikant, wenn das Lösungsmittel weniger viskos wird.

In Abbildung 7.2 ist auf der x-Achse die Persistenzlänge der Polymere aufgetragen,

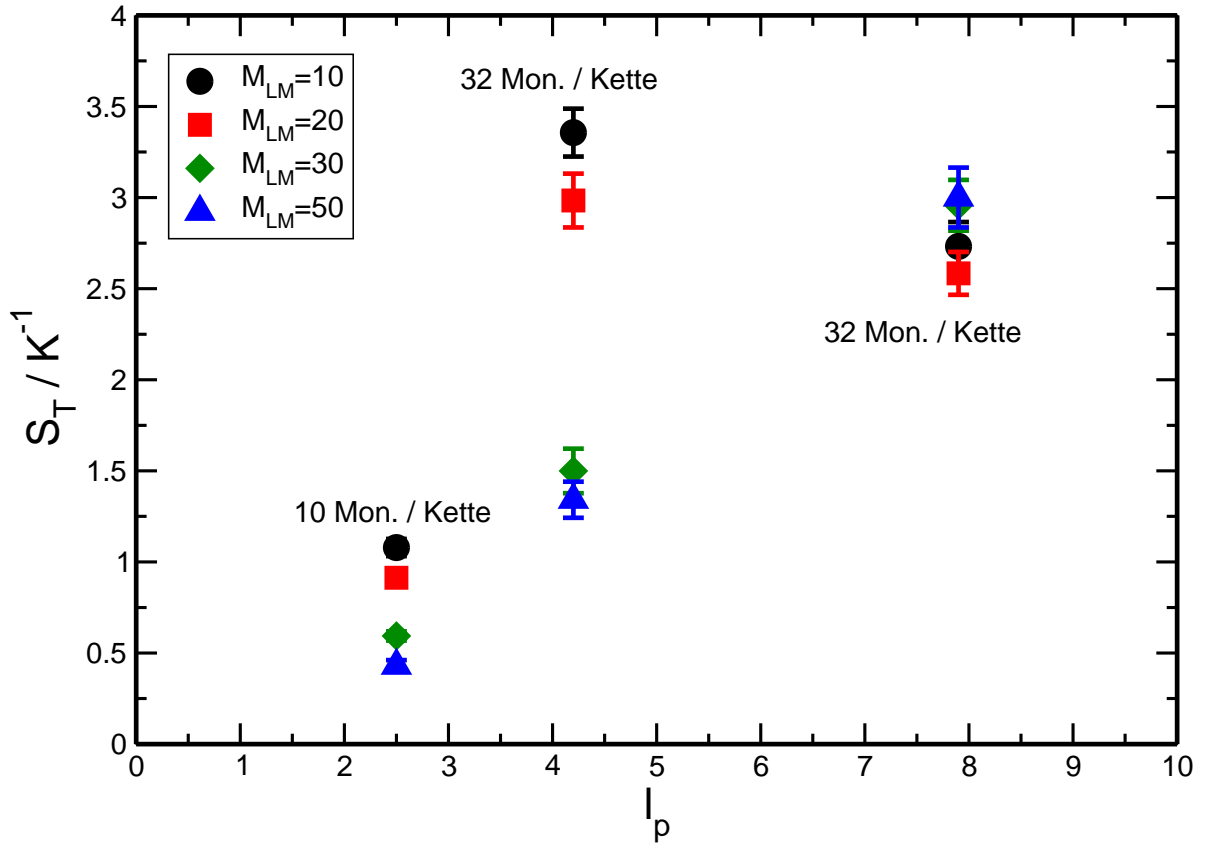


Abbildung 7.3: Soret-Koeffizienten der simulierten Systeme als Funktion der Persistenzlänge.

auf der y-Achse das Produkt  $\sqrt{M/M_0} \cdot D_T$ . Diese Darstellung ist äquivalent zu Abbildung 6.2, bei der das Produkt  $\eta D_T$  als Funktion der Kuhnmasse angegeben ist. Auch diese Auftragung lässt aufgrund der großen Fehler keine sichere Aussage zu, ob die experimentellen Beobachtungen durch die Simulation bestätigt werden. Falls die empirische Beschreibung aus Kapitel 6 gültig ist, sollten die Datenpunkte für die Lösungsmittel bei großen Persistenzlängen einen gemeinsamen Plateau-Wert erreichen und für flexible Polymere weiter auseinander liegen. Da jedoch mit Ausnahme der Persistenzlänge  $l_p = 4,2$  innerhalb der Fehler die Ergebnisse für alle Lösungen übereinstimmen, ist hier eine Beurteilung nicht möglich.

Da in die Berechnung des Thermodiffusionskoeffizienten der mit sehr großen Fehlern behaftete Diffusionskoeffizient eingeht und dadurch gesicherte Aussagen über die Ergebnisse der Simulationen nahezu unmöglich gemacht werden (siehe Abbildungen 7.2, 7.1 und die vorigen Abschnitte), wird im Folgenden eine Abschätzung präsentiert, die zwar nicht exakt  $\eta D_T$  liefert, aber dafür statistisch robuster ist. Experimentell lässt sich der Thermodiffusionskoeffizient für lange Polymerketten mit hinreichend großen Persistenzlängen durch  $D_T = \Delta_T/\eta$  beschreiben. Die darin enthaltene Molmassenunabhängigkeit wird auch in der Simulation reproduziert [114], weshalb die Gültigkeit

dieser Gleichung eine gerechtfertigte Annahme ist. Weiterhin ist der Diffusionskoeffizient  $D = k_B T / (6\pi\eta R_h)$  nach Stokes-Einstein. Für den Soret-Koeffizient folgt dann:

$$S_T = \frac{6\pi R_h \Delta_T}{k_B T}. \quad (7.22)$$

Da in der Simulation nur die Masse des Lösungsmittels, nicht jedoch die Lennard-Jones-Parameter zwischen Polymer und Lösungsmittel variiert wurden, ist der hydrodynamische Radius für eine bestimmte Persistenzlänge in allen Lösungsmitteln näherungsweise gleich. In diesem Fall gilt  $S_T \sim R_h \Delta_T$  und eine Auftragung des Soret-Koeffizienten auf der y-Achse entspricht damit bis auf den hydrodynamischen Radius einer Auftragung des Produkts  $\eta D_T$  aus Abbildung 6.2. In Abbildung 7.3 sind die Soret-Koeffizienten als Funktion der Persistenzlänge gezeichnet. Die Soret-Koeffizienten sind für  $l_p = 2,5$  am niedrigsten. Dies entspricht den Erwartungen, da hier sowohl  $R_h$  als auch  $\Delta_T$  am kleinsten sein sollten. Bei  $l_p = 4,2$  sind sowohl die Anzahl der Monomere pro Polymerkette als auch die Persistenzlänge größer als bei  $l_p = 2,5$ . Beide Faktoren führen jeweils zu größeren hydrodynamischen Radien. Die Kettenlängen sind für  $l_p = 4,2$  und  $l_p = 7,9$  gleich, durch die weitere Erhöhung der Kettensteifheit nimmt aber auch hier  $R_h$  zu. Die Absolutwerte der Soret-Koeffizienten sollten daher in beiden Fällen größer sein als bei der Persistenzlänge  $l_p = 2,5$ , was auch beobachtet wird. Zudem sollte bei Vergrößerung der Persistenzlänge  $\Delta_T$  vom Lösungsmittel unabhängig werden, wodurch die einzelnen Werte enger zusammen liegen sollten. Zumindest beim Vergleich der Persistenzlängen  $l_p = 4,2$  und  $l_p = 7,9$  ist dieser Trend deutlich erkennbar, da die Soret-Koeffizienten für das kettensteifste Polymer innerhalb der Fehler übereinstimmen und für das semiflexible Polymer signifikant unterschiedliche Werte haben. Nicht erklärt werden kann im Rahmen dieser Abschätzung jedoch die Tatsache, dass die Datenpunkte bei  $l_p = 4,2$  weiter auseinander liegen als bei  $l_p = 2,5$ . Da der hydrodynamische Radius nicht auf einfache Weise berechnet werden kann, sind auch aus dieser Auftragung keine eindeutigen, gesicherten Schlussfolgerungen möglich. Ob die Datenpunkte für steife Ketten ein gemeinsames Plateau und für flexible Ketten lösungsmittelabhängige Werte annehmen, kann im Rahmen dieser Auswertung nicht beantwortet werden. Qualitativ entspricht die Zunahme von  $S_T$  mit wachsender Kettensteifheit den experimentellen Beobachtungen.

## 7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Molekulardynamiksimulationen dargestellt und diskutiert. Das Ziel war, zu überprüfen, ob die in den Kapiteln 4, 5 und 6 entwickelte empirische Beschreibung der experimentellen Daten auch durch die Simulation bestätigt wird. Dazu wurde ein Modellpolymer mit den Lennard-Jones-Parametern von Argon realisiert. Die Simulationen wurden mit dem Programm YASP der Arbeitsgruppe Müller-Plathe in Darmstadt durchgeführt. Die erhaltenen Thermodiffusionskoeffizienten lassen aufgrund ihrer großen Fehler keine sichere Aussage darüber zu, inwieweit experimentell beobachtete Gesetzmäßigkeiten in der Simulation auftreten. Die Zunahme der Thermodiffusionskoeffizienten bei steigender Kettensteifheit sowie bei Verringerung der

Viskosität wird qualitativ bestätigt. Es ist jedoch keine Aussage darüber möglich, ob das Produkt  $\eta D_T$  bei kettensteifen Polymeren vom Lösungsmittel oder gar vom Polymer unabhängig wird. Eine Auftragung des Soret-Koeffizienten als Funktion der Persistenzlänge zeigt ebenfalls qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Aufgrund der unbekannt hydrodynamischen Radien ist es allerdings auch hier schwierig, eindeutige Aussagen darüber zu treffen, inwieweit die experimentellen Ergebnisse durch die Simulation bestätigt werden.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Kettenlänge und -steifheit auf den Soret-Effekt in verdünnten Polymerlösungen untersucht. Dazu wurden die Transportkoeffizienten Soret-Koeffizient  $S_T$ , Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  und Diffusionskoeffizient  $D$  an Polymerlösungen im Grenzfall unendlicher Verdünnung bei einer Temperatur von 22 °C bestimmt.

Bei den untersuchten Polymeren handelt es sich um Polystyrol (PS), Polydimethylsiloxan (PDMS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly-*t*-butylmethacrylat (PtBMA). Zudem wurden die linearen Alkane Hexan, Oktan, Dekan, Dodekan, Pentadekan, Hexadekan und Eicosan gemessen, die alle als Oligomere des Polymers Polyethylen (PE) betrachtet werden können. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclooctan, Ethylacetat, Ethylbenzol, Methyl-Ethyl-Keton (MEK), Tetrahydrofuran (THF) und Toluol verwendet.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf den Soret-Effekt wurden Experimente an PS-Oligomeren in einem Molmassenbereich von 10 kg/mol bis hin zum effektiven Monomer Ethylbenzol sowie an den genannten linearen Alkanen durchgeführt. Der Einfluss der Persistenzlänge wurde durch Messungen an hochpolymeren Lösungen der Polymere PDMS, PMMA und PtBMA untersucht, wobei zusätzlich die auf unendlich große Molmassen extrapolierten Werte der *n*-Alkane herangezogen wurden. Neben den Experimenten wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Müller-Plathe aus Darmstadt Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um zu prüfen, inwieweit die experimentellen Schlussfolgerungen durch Simulationen bestätigt werden.

Ficksche Massendiffusion führt in mehrkomponentigen Systemen zum Abbau eines Konzentrationsgradienten. Der Massenstrom ist proportional zum Diffusionskoeffizienten. Thermodiffusion tritt in mehrkomponentigen Systemen bei Anlegen eines Temperaturgradienten auf und führt zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten. Hierbei ist der Massenstrom proportional zum Thermodiffusionskoeffizienten. Der Soret-Koeffizient ist definiert als das Verhältnis aus Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizient und dadurch ein Maß für die Stärke eines durch einen Temperaturgradienten erzeugten Konzentrationsgradienten im stationären Zustand. Thermodiffusions- und Soret-Koeffizient können anders als der Diffusionskoeffizient auch negative Vorzeichen haben. Der Thermodiffusionskoeffizient in binären Systemen ist für die Komponente positiv, die auf die kalte Seite wandert.

Zur Durchführung der Experimente wurde die Messmethode der transienten holographischen Gitter verwendet. Dabei wird in der zu untersuchenden Probe ein Inter-

ferenzgitter erzeugt. Dem binären System ist eine kleine Menge eines absorbierenden Farbstoffes zugegeben, so dass das holographische Gitter zur Ausbildung eines Temperaturgitters führt. Das Temperatur- und das aufgrund des Soret-Effekts entstehende Konzentrationsgitter führen zur Entstehung eines Brechungsindexgitters, dessen zeitliche Entwicklung durch Detektion eines abgelenkten Laserstrahls gemessen werden kann.

Der Thermodiffusionskoeffizient wird, anders als der Diffusionskoeffizient, bei hinreichend langen Polymerketten (ab etwa 10 kg/mol) von der Molmasse unabhängig. Zudem wandern Polymere in den meisten Lösungsmitteln stets auf die kalte Seite. Bei kürzeren Ketten hingegen nimmt der Thermodiffusionskoeffizient mit abnehmender Masse monoton ab. Für kleine Moleküle existieren keine einfachen Regeln zur Vorhersage der Stärke des Soret-Effekts.

Bei den Untersuchungen der PS-Oligomere wurde in dieser Arbeit festgestellt, dass bei großen Polymermassen die Lösungsmittelviskosität der dominierende und einzig signifikante Parameter des Lösungsmittels für Thermodiffusion wird und dass das Produkt  $\eta D_T$  einen gemeinsamen Plateau-Wert erreicht. Bei kürzeren Ketten nehmen die Thermodiffusionskoeffizienten ab, zudem liegen die Datenpunkte für verschiedene Lösungsmittel nicht mehr auf einer gemeinsamen Kurve. In einigen Fällen wird sogar ein Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten beobachtet. Ein Vergleich der Ergebnisse zweier effektiver Monomere, die sich nur bezüglich ihrer Endgruppe unterscheiden, zeigt, dass die Abnahme des Thermodiffusionskoeffizienten bei Verkürzung der Kettenlänge nicht auf einen Endgruppeneffekt zurückzuführen ist. Auch die früher in der Literatur zu findende Annahme, dass die Molmassenunabhängigkeit bei großen Massen eine Monomereigenschaft des Polymers ist, wird durch diese Beobachtung nicht gestützt. Die für Thermodiffusion relevanten Einheiten sind stattdessen korrelierte Segmente mit einer dem Kuhnschen Segment vergleichbaren Größe. Der Soret-Koeffizient steigt bei kurzen Ketten mit zunehmender Masse monoton an. Ein Wechsel des Lösungsmittels führt zu einer nahezu konstanten Verschiebung, unabhängig von der Molmasse. Für lange Polymerketten wird der hydrodynamische Radius die dominierende Eigenschaft für den Soret-Koeffizienten.

Die Messungen der linearen Alkane ergänzen die für PS entwickelte Beschreibung durch Hinzunahme eines Polymers mit signifikant kürzerem korrelierten Segment. Auch für das Polymer PE verhalten sich sehr kurze Oligomere wie kleine Moleküle, d.h. es existieren keine einfachen Regeln zur Vorhersage des thermophoretischen Verhaltens. Anders als bei PS besitzen alle gemessenen Alkanlösungen negative Thermodiffusionskoeffizienten. Der molmassenunabhängige Bereich ist messtechnisch nicht zugänglich, da längere PE-Ketten bei Raumtemperatur in praktisch allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Eine Extrapolation der Messdaten auf unendlich große Molmassen ergibt, anders als bei PS, molmassenabhängige Plateaus für das Produkt  $\eta D_T$ .

Die Untersuchungen der hochpolymeren Polymerlösungen von PDMS, PMMA und PtBMA erweitern das empirische Modell um den Einfluss unterschiedlicher Persistenzlängen auf den Soret-Effekt. Bei hinreichend großen Einheiten, die der Thermodiffusion unterliegen, ergeben sich lösungsmittelunabhängige Plateau-Werte für  $\eta D_T$ . Darüber hinaus wird der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig von der chemischen Natur der Polymere und die Größe  $\Delta_T = \lim_{M \rightarrow \infty} \eta D_T$  erreicht einen universellen Wert von



---

$\Delta_T^{Pol} \approx 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2\text{K}^{-1}$ . Voraussetzung dafür ist offenbar, dass die Masse der korrelierten Segmente um mindestens eine Größenordnung über der Masse des Lösungsmittels liegt. Für sehr flexible Polymere hingegen werden niedrigere Werte für  $\eta D_T$  erreicht und die Plateau-Werte bleiben lösungsmittelabhängig. Auch negative Thermoeffusionskoeffizienten treten auf. Eine Extrapolation der konzentrationsabhängig gemessenen Thermoeffusionskoeffizienten von Literaturdaten zeigt, dass die meisten kleineren Moleküle den für Polymere typischen Plateau-Wert nicht erreichen. Eine mögliche Schlussfolgerung daraus ist, dass die hier formulierte empirische Beschreibung nicht nur für korrelierte Segmente innerhalb einer Polymerkette, sondern auch für Einzelmoleküle gültig ist. Allerdings existieren auch Systeme, bei denen Abweichungen von den genannten Gesetzmäßigkeiten auftreten.

Bei den durchgeführten Molekulardynamiksimulationen wurden Polymerketten mit drei verschiedenen Persistenzlängen untersucht. Eine Auftragung der Thermoeffusionskoeffizienten als Funktion der reziproken Lösungsmittelviskosität bestätigt qualitativ das experimentell beobachtete Verhalten, dass die Thermoeffusion bei zunehmendem Reibungskoeffizient monoton abnimmt. Die Fehler der Thermoeffusionskoeffizienten sind allerdings sehr groß, so dass keine sichere Aussage darüber getroffen werden kann, ob das Produkt  $\eta D_T$  bei zunehmender Kettensteifheit einen gemeinsamen Wert erreicht. Der Soret-Koeffizient hingegen skaliert ebenfalls mit  $\eta D_T$  und eine Auftragung als Funktion der Persistenzlänge zeigt vergleichbare Resultate wie eine Auftragung der experimentellen Ergebnisse von  $\eta D_T$  als Funktion der Kettensteifheit. Allerdings geht auch der hydrodynamische Radius in den Soret-Koeffizienten ein, dessen Bestimmung nicht auf einfache Weise möglich ist. Daher kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, ob die Simulationen die experimentellen Ergebnisse tatsächlich bestätigen.

## Ausblick

Die systematische Untersuchung physikalischer Sachverhalte wirft neben einer Erweiterung des Verständnisses auch stets neue Fragen auf. Auch die Ergebnisse in dieser Arbeit besitzen keine universelle Gültigkeit und erfordern weitere experimentelle und theoretische Forschungsarbeit. Messungen an hochpolymerem PS im Lösungsmittel Chloroform ergeben einen nur halb so großen Wert für  $\Delta_T$  wie die Experimente in den anderen Lösungsmitteln. Eine systematische Untersuchung dieser Abweichung wäre experimentell möglich, indem Messungen für die Lösungsmittel Dichlormethan und Chlormethan durchgeführt würden. Bromiertes und fluoriertes Methan könnten Aufschluss darüber geben, ob die Abweichungen durch die Beteiligung von Halogenen anstelle von Wasserstoff herrühren. Die Experimente könnten, entsprechende Löslichkeit vorausgesetzt, auch an den anderen Polymeren durchgeführt werden. Auch für andere Lösungsmittel, etwa Ethylbenzol, existieren halogenierte Moleküle, die nach Kenntnis des Autors bisher noch nicht als Lösungsmittel für PS in Betracht gezogen wurden.

Die in der Literatur vorhandenen konzentrationsabhängigen Messungen an Alkanen liefern zwar wichtige Erkenntnisse, sind aber für ein besseres Verständnis der Thermoeffusion bei weitem nicht ausreichend. Systematische Messreihen an Alkanlösungen

und -mischungen, etwa mit anderen als in der Literatur verwendeten Referenzalkanen, könnten weitere wertvolle Erkenntnisse liefern.

Eine systematische Variation der Kettenlänge der Polymere PDMS und PtBMA wäre eine sinnvolle Ergänzung zu den hier durchgeführten Messungen. Da PDMS in Cyclooctan selbst für große Massen einen negativen Thermodiffusionskoeffizienten besitzt, wäre hier besonders interessant, ob und falls ja bei welcher Kettenlänge ein Vorzeichenwechsel in den anderen Lösungsmitteln auftritt. Die meisten Polymere wandern auf die kalte Seite und Vorzeichenwechsel sind daher von besonderer Bedeutung. Bei PtBMA wäre die Frage von besonderem Interesse, ob die Bereiche, bei denen der Thermodiffusionskoeffizient molmassenunabhängig und das Produkt  $\eta D_T$  lösungsmittelunabhängig werden, wie bei PS näherungsweise zusammenfallen, oder ob unterschiedliche Bereiche erkennbar sind. Darüber hinaus wären Experimente an sehr steifen Polymeren interessant. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Literaturergebnisse ausgewählter binärer Systeme sind bezüglich ihrer Genauigkeit nicht mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Polymerlösungen vergleichbar. Eine umfassende experimentelle Untersuchung dieser Systeme wäre eine weitere, sehr wichtige Ergänzung für das Verständnis der Thermodiffusion.

Auch bei den Molekulardynamiksimulationen sind noch nicht alle Möglichkeiten ausgeschöpft. Es könnte versucht werden, die Lösungsmittelviskosität durch Änderung chemischer Eigenschaften zu variieren anstatt durch Erhöhung der Masse. Zusätzlich kann die Monomermasse der Polymerketten systematisch geändert werden, um neue Erkenntnisse zu gewinnen.

Die Beschreibung der Thermodiffusion in Polymerlösungen ist also keinesfalls abgeschlossen. Weitere experimentelle und theoretische Arbeit ist erforderlich, um den Soret-Effekt besser verstehen und beschreiben zu können.

## 9 Summary

### The Influence of Chain Length and Chain Stiffness on the Soret Effect in Dilute Polymer Solutions

In this work the influence of chain length and chain stiffness on the Soret effect in dilute polymer solutions has been investigated. For this purpose the transport coefficients Soret coefficient  $S_T$ , thermal diffusion coefficient  $D_T$ , and mutual diffusion coefficient  $D$ , have been measured for polymer solutions in the dilute limit at a temperature of 22 °C.

The investigated systems are polystyrene, (PS), polydimethylsiloxane, (PDMS), polymethylmethacrylate, (PMMA), and poly-*t*-butylmethacrylate, (PtBMA). Additionally, the linear alkanes hexane, octane, decane, dodecane, pentadecane, hexadecane and eicosane, which all can be considered to be oligomers of the very flexible polymer polyethylene (PE) have been measured. As solvents, chloroform, cyclohexane, cyclohexanone, cyclooctane, ethyl acetate, ethylbenzene, methyl ethyl ketone (MEK), tetrahydrofuran (THF) and toluene have been used.

In order to investigate the influence of chain length on the Soret effect, measurements on PS oligomers have been performed for a molar mass range from 10 kg/mol down to the effective monomer ethylbenzene as well as on the mentioned linear alkanes. The influence of chain stiffness has been investigated by measurements on solutions of the polymers PDMS, PMMA PtBMA in the high polymer limit and by extrapolating the measured values of the linear alkanes to infinite mass. Besides the experiments, molecular dynamics simulations have been performed to find out to what extent the experimental conclusions can be confirmed by simulations.

Fickian diffusion decreases a concentration gradient in multicomponent systems. The mass flux is proportional to the diffusion coefficient. Thermal diffusion occurs in multicomponent system under the influence of a temperature gradient and induces a concentration gradient. Hereby the mass flux is proportional to the thermal diffusion coefficient. The Soret coefficient, defined as ratio of thermal diffusion and mutual diffusion coefficient, is therefore a measure for a stationary concentration gradient, induced by a temperature gradient. Contrary to the mutual diffusion coefficient, thermal diffusion and Soret coefficients can have both positive and negative values. In a binary system the thermal coefficient is positive for the component that migrates to the cold side.

The experimental technique employed for the measurements is called thermal diffusion forced Rayleigh scattering. On the sample cell an interference pattern is written. A small amount of an absorbing dye is added to the binary system in order to induce a temperature grating by the holographic grating. Both the temperature and the concentration grating, which is induced by the Soret effect, lead to a refractive index grating

whose time dependent appearance can be measured by detecting a diffracted laser beam.

Contrary to the mutual diffusion coefficient, the thermal diffusion coefficient becomes independent of the polymer molar mass for sufficiently long polymer chains ( $M_W > 10$  kg/mol). Polymers tend to migrate to the cold side in most solvents. For shorter chains, the thermal diffusion coefficient decreases monotonically with decreasing mass. For small molecules no simple rule exists to predict the strength of the Soret effect.

The investigations of PS oligomers in this work have shown that for high polymer masses the solvent viscosity becomes the dominating and only relevant solvent parameter for thermodiffusion and the product  $\eta D_T$  reaches a common plateau value. For shorter chains, the thermal diffusion coefficients decrease and the data points for different solvents are no longer on a common master curve. There is even a sign change of the Soret coefficient for several solvents. A comparison of the results of two effective monomers, only distinguishable by their end groups, shows that the decrease of the thermal diffusion coefficient with decreasing chain length can not be induced by an endgroup effect. Also the formerly founded assumption in literature about the molar mass independence for high polymers being a monomer property is not supported by the observed results. The relevant entities for thermal diffusion are rather correlated segments with a size comparable to the Kuhn segment. The Soret coefficient of short chains increases monotonically with increasing mass. A change of the solvent leads to a molar mass independent, approximately constant shift. For long chains, the hydrodynamic radius becomes the dominating factor for the Soret coefficient.

The measurements on linear alkanes complete the description, which has been developed for PS, by including a polymer with significant shorter chains stiffness. Also the very short oligomers of the polymer PE behave essentially like small molecules, for which no simple rule exists and the prediction of the thermophoretic behaviour is hardly feasible. Contrary to PS the thermal diffusion coefficients are negative for all alkane solutions investigated. Longer chains cannot be dissolved at room temperature and, thus, the plateau could not be measured. An extrapolation to infinite chain length results in molar-mass-dependent plateaus for the product  $\eta D_T$ .

The investigations of solutions of PDMS, PMMA and PtBMA in the high polymer limit extend the empirical model to the influence of different persistence lengths on the Soret effect. For sufficiently large cooperative units undergoing thermodiffusion there are solvent-independent plateaus for  $\eta D_T$ . Furthermore the thermal diffusion coefficient becomes independent of the chemical nature of the polymer and the quantity  $\Delta_T = \lim_{M \rightarrow \infty} \eta D_T$  assumes a universal value of  $\Delta_T = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ Pa m}^2 \text{ K}^{-1}$ . The requirement seems to be that the thermodiffusing entities are at least one order of magnitude larger than the solvent molecules. For very flexible polymers  $\Delta_T$  reaches smaller values and the plateau remains solvent-dependent. Also negative thermal diffusion coefficients are possible. An extrapolation of literature data, which has been measured for finite concentrations, to infinite dilution shows that most small molecules do not reach the plateau value which is typical of polymers. A possible conclusion is that the here presented empirical description is valid not only for correlated segments inside a polymer chain but also for single molecules.

For the molecular dynamics simulations, polymer chains of three different persistence

---

lengths have been investigated. Plotting the thermal diffusion coefficient as a function of the reciprocal solvent viscosity shows an qualitative agreement with the experimentally observed behaviour that thermal diffusion decreases monotonically with increasing friction. The error bars of the thermal diffusion coefficients are, however, large, and no reliable conclusion can be made about the question if the product  $\eta D_T$  reaches a common value for increasing chain stiffness. The Soret coefficient, on the other side, also scales with  $\eta D_T$ , and plotting  $S_T$  as a function of persistence length shows comparable results as a plot of experimental results for  $\eta D_T$  versus chain stiffness. However, the Soret coefficient also contains the hydrodynamic radius for which an determination is not easily feasible. Therefore it is difficult to come to an unambiguous conclusion whether the simulations really confirm the experimental results.



# A Tabellen aller Messwerte

In den folgenden Tabellen sind, als Funktion der Konzentration  $c$ , die Brechungsindizes  $n$ , die Kontrastfaktoren  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  sowie die Transportkoeffizienten Soret-Koeffizient  $S_T$ , Diffusionskoeffizient  $D$ , Thermoeffusionskoeffizient  $D_T$  und thermische Diffusivität  $D_{th}$ , jeweils bei der Temperatur  $T = 295\text{K}$  aufgeführt.

## A.1 Brechungsindizes

### Dekan/Cyclooktan

$c/[\text{g/g}]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4529
0,08	1,4509
0,11	1,4496
0,25	1,4419
0,49	1,4299
1	1,4089

### Dekan/Toluol

$c/[\text{g/g}]$	$n$
0	1,4921
0,05	1,4869
0,10	1,4814
0,15	1,4759
0,21	1,4704
0,46	1,4474
1	1,4089

### Dodekan/Cyclooktan

$c/[\text{g/g}]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4529
0,08	1,4519
0,11	1,4504
0,24	1,4444
0,49	1,4354
1	1,4189

### Dodekan/Toluol

$c/[\text{g/g}]$	$n$
0	1,4921
0,05	1,4874
0,08	1,4849
0,11	1,4814
0,26	1,4684
0,50	1,4496
1	1,4189

### Eicosan/Cyclooktan

$c/[\text{g/g}]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4544
0,08	1,4534
0,11	1,4524
0,19	1,4509
0,38	1,4474

**Eicosan/Hexan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3733
0,05	1,3768
0,07	1,3788
0,11	1,3823
0,24	1,3873
0,46	1,4069

**Eicosan/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,02	1,4909
0,05	1,4889
0,08	1,4869
0,16	1,4819
0,39	1,4729

**Ethylbenzol/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4237
0,10	1,4299
0,15	1,4329
0,20	1,4367
0,25	1,4392
0,78	1,4756
1	1,4919

**Ethylbenzol/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,10	1,4584
0,20	1,4616
0,42	1,4692
0,8	1,4836
1	1,4919

**Ethylbenzol/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,10	1,3832
0,20	1,3969
0,26	1,4060
0,54	1,4404
0,72	1,4627
1	1,4919

**Ethylbenzol/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,09	1,3875
0,15	1,3944
0,20	1,4027
0,25	1,4055
0,51	1,4372
0,78	1,4702
1	1,4919

**Ethylbenzol/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,10	1,4144
0,14	1,4199
0,19	1,4255
0,47	1,4504
0,72	1,4724
1	1,4919



**Hexadekan/Cyclohexanon**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4479
0,05	1,4464
0,08	1,4454
0,11	1,4449
0,24	1,4414
0,43	1,4379
1	1,4319

**Hexadekan/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,05	1,3785
0,08	1,3803
0,11	1,3818
0,24	1,3892
0,48	1,4032
1	1,4319

**Hexadekan/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4539
0,08	1,4529
0,11	1,4519
0,20	1,4492
0,42	1,4434
1	1,4319

**Hexadekan/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,05	1,4057
0,08	1,4067
0,11	1,4075
0,24	1,4112
0,49	1,4187
1	1,4319

**Hexadekan/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,05	1,3728
0,08	1,3745
0,11	1,3765
0,24	1,3853
0,49	1,4022
1	1,4319

**Hexadekan/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,05	1,4882
0,10	1,4841
0,15	1,4802
0,31	1,4686
0,61	1,4502
1	1,4319

**Hexadekan/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4919
0,05	1,4874
0,07	1,4856
0,11	1,4829
0,26	1,4724
0,50	1,4572
1	1,4319

**Hexan/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4516
0,07	1,4494
0,11	1,4469
0,24	1,4369
0,50	1,4172
1	1,3733

**Hexan/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4919
0,05	1,4857
0,08	1,4821
0,11	1,4781
0,21	1,4654
0,48	1,4314
1	1,3733

**Oktan/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,05	1,4856
0,08	1,4819
0,11	1,4791
0,25	1,4619
0,50	1,4359
1	1,3949

**Hexan/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,05	1,4025
0,08	1,4014
0,11	1,4004
0,22	1,3964
0,46	1,3883
1	1,3733

**PDMS23153/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,02	1,4549
0,05	1,4529
0,08	1,4519
0,23	1,4449
0,50	1,4324

**Hexan/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,05	1,4866
0,10	1,4796
0,15	1,4741
0,25	1,4634
0,45	1,4375
1	1,3733

**PDMS23153/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,02	1,3707
0,05	1,3718
0,07	1,3723
0,21	1,3768
0,47	1,3852

**Oktan/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4519
0,08	1,4499
0,11	1,4474
0,18	1,4429
0,45	1,4254
1	1,3949

**PDMS23153/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4919
0,02	1,4901
0,05	1,4874
0,08	1,4852
0,19	1,4757
0,35	1,4619

**PDMS23153/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,02	1,4907
0,05	1,4884
0,08	1,4859
0,17	1,4781
0,39	1,4599

**PMMA23200/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,02	1,3720
0,05	1,3758
0,08	1,3803
0,15	1,3873
0,22	1,3959

**Pentadekan/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4534
0,08	1,4527
0,11	1,4516
0,25	1,4469
0,49	1,4400
1	1,4294

**PMMA23200/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,02	1,3783
0,04	1,3808
0,08	1,3843
0,15	1,3913
0,25	1,4034

**Pentadekan/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,05	1,4884
0,08	1,4854
0,11	1,4834
0,20	1,4764
0,45	1,4594
1	1,4294

**PMMA23200/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,02	1,4064
0,05	1,4094
0,07	1,4115
0,15	1,4182
0,23	1,4239

**PMMA23200/Cyclohexanon**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4479
0,02	1,4484
0,05	1,4494
0,07	1,4504
0,13	1,4527
0,24	1,4574

**PMMA23200/Toluol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4921
0,02	1,4924
0,05	1,4929
0,08	1,4934
0,14	1,4944
0,23	1,4956

**PS10300/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,02	1,4579
0,04	1,4604
0,07	1,4632
0,21	1,4797

**PS1560/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,03	1,3815
0,06	1,3870
0,09	1,3940
0,24	1,4227
0,4	1,4537

**PS10300/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,01	1,3783
0,04	1,3843
0,07	1,3902
0,2	1,4193
0,27	1,4279

**PS1560/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,03	1,4105
0,05	1,4142
0,06	1,4164
0,25	1,4523
0,40	1,4809

**PS1560/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,02	1,4577
0,06	1,4621
0,09	1,4652
0,26	1,4842

**PS162/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4237
0,05	1,4265
0,09	1,4285
0,15	1,4317
0,40	1,4464
0,77	1,4694
1	1,4829

**PS1560/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4919
0,03	1,4939
0,06	1,4969
0,09	1,4996
0,22	1,5111
0,42	1,5289

**PS162/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,05	1,4564
0,10	1,4579
0,15	1,4586
0,40	1,4651
0,74	1,4751
1	1,4829

**PS162/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,05	1,3763
0,10	1,3825
0,13	1,3865
0,4	1,4199
0,75	1,4589
1	1,4829

**PS266/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4237
0,10	1,4334
0,16	1,4390
0,25	1,4489
0,48	1,4721
0,76	1,5024
1	1,5294

**PS162/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,05	1,3813
0,10	1,3873
0,15	1,3928
0,43	1,4234
0,79	1,4627
1	1,4829

**PS266/Cycloktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,08	1,4609
0,16	1,4664
0,21	1,4694
0,39	1,4816
0,81	1,5142
1	1,5294

**PS162/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,04	1,4084
0,10	1,4142
0,15	1,4190
0,43	1,4434
0,78	1,4691
1	1,4829

**PS266/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,09	1,3858
0,15	1,3966
0,2	1,4042
0,50	1,4537
0,75	1,4927
1	1,5294

**PS23800/Chloroform**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4424
0,02	1,4474
0,05	1,4549
0,07	1,4596
0,18	1,4847
0,35	1,5139

**PS266/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4919
0,10	1,4954
0,15	1,4972
0,20	1,4989
0,51	1,5104
0,75	1,5197
1	1,5294

**PS266/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,10	1,3928
0,16	1,4012
0,20	1,4089
0,55	1,4627
0,71	1,4889
1	1,5294

**PS370/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,04	1,3777
0,07	1,3837
0,10	1,3888
0,39	1,4442
0,69	1,4982
1	1,5447

**PS266/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,10	1,4190
0,15	1,4274
0,20	1,4337
0,48	1,4714
0,74	1,5016
1	1,5294

**PS370/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4919
0,04	1,4936
0,07	1,4954
0,1	1,4974
0,4	1,5142
0,68	1,5309
1	1,5447

**PS370/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4237
0,04	1,4280
0,07	1,4317
0,10	1,4350
0,40	1,4621
0,69	1,5069
1	1,5447

**PS370/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,04	1,3828
0,07	1,3877
0,09	1,3918
0,42	1,4482
0,68	1,4929
1	1,5447

**PS370/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,04	1,4586
0,07	1,4609
0,1	1,4637
0,39	1,4882
0,7	1,5174
1	1,5447

**PS370/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,04	1,4112
0,07	1,4160
0,10	1,4205
0,39	1,4669
0,71	1,5122
1	1,5447

**PS725/Cyclooctan**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4559
0,02	1,4569
0,06	1,4611
0,10	1,4647
0,30	1,4839
0,47	1,5014

**PtBMA42000/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,02	1,3778
0,05	1,3810
0,07	1,3833
0,15	1,3898
0,23	1,3979

**PS725/MEK**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3772
0,03	1,3818
0,06	1,3865
0,10	1,3940
0,3	1,4305
0,37	1,4427

**PtBMA42000/THF**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4046
0,02	1,4059
0,04	1,4079
0,08	1,4109
0,15	1,4169
0,36	1,4364

**PtBMA42000/Cyclohexanon**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,4479
0,01	1,4482
0,03	1,4489
0,07	1,4494
0,15	1,4519
0,25	1,4544

**PtBMA42000/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$n$
0	1,3703
0,02	1,3718
0,04	1,3743
0,08	1,3783
0,15	1,3858
0,24	1,3944

## A.2 Kontrastfaktor

$$(\partial n / \partial T)_{p,c}$$

### Dekan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,72 \pm 0,06$
0,08	$-4,69 \pm 0,03$
0,11	$-4,67 \pm 0,06$

### Dekan/Toluol

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,58 \pm 0,05$
0,10	$-5,50 \pm 0,09$
0,15	$-5,43 \pm 0,05$

### Dodekan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,71 \pm 0,05$
0,08	$-4,67 \pm 0,03$
0,11	$-4,65 \pm 0,07$

### Dodekan/Toluol

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,57 \pm 0,05$
0,08	$-5,51 \pm 0,05$
0,11	$-5,45 \pm 0,07$

### Eicosan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,69 \pm 0,08$
0,08	$-4,64 \pm 0,04$
0,11	$-4,60 \pm 0,07$

### Eicosan/Hexan

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,34 \pm 0,04$
0,07	$-5,29 \pm 0,05$
0,11	$-5,23 \pm 0,03$

### Eicosan/Toluol

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,61 \pm 0,08$
0,05	$-5,54 \pm 0,04$
0,08	$-5,47 \pm 0,04$

### Ethylbenzol/Cyclohexan

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,45 \pm 0,03$
0,15	$-5,43 \pm 0,02$
0,25	$-5,41 \pm 0,02$

### Ethylbenzol/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-4,78 \pm 0,05$
0,14	$-4,78 \pm 0,05$
0,20	$-4,80 \pm 0,03$

### Ethylbenzol/Ethylacetat

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,21 \pm 0,02$
0,20	$-5,24 \pm 0,06$
0,26	$-5,26 \pm 0,01$

### Ethylbenzol/MEK

$c/[g/g]$	$(\partial n / \partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,15	$-5,17 \pm 0,01$
0,20	$-5,18 \pm 0,04$
0,25	$-5,19 \pm 0,01$



**Ethylbenzol/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,25 \pm 0,01$
0,14	$-5,26 \pm 0,02$
0,19	$-5,27 \pm 0,03$

**Hexadekan/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,17 \pm 0,05$
0,08	$-5,14 \pm 0,04$
0,11	$-5,11 \pm 0,06$

**Hexadekan/Cyclohexanon**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,46 \pm 0,04$
0,08	$-4,44 \pm 0,03$
0,11	$-4,43 \pm 0,04$

**Hexadekan/Toluol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,55 \pm 0,04$
0,10	$-5,44 \pm 0,08$
0,15	$-5,34 \pm 0,05$

**Hexadekan/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,70 \pm 0,04$
0,08	$-4,65 \pm 0,05$
0,11	$-4,62 \pm 0,02$

**Hexan/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,76 \pm 0,06$
0,07	$-4,77 \pm 0,04$
0,11	$-4,77 \pm 0,08$

**Hexadekan/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,13 \pm 0,04$
0,08	$-5,11 \pm 0,05$
0,11	$-5,08 \pm 0,05$

**Hexan/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,29 \pm 0,05$
0,08	$-5,29 \pm 0,08$
0,11	$-5,29 \pm 0,07$

**Hexadekan/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,21 \pm 0,08$
0,07	$-5,17 \pm 0,05$
0,11	$-5,12 \pm 0,04$

**Hexan/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,25 \pm 0,06$
0,08	$-5,26 \pm 0,04$
0,11	$-5,27 \pm 0,03$

**Hexadekan/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,07 \pm 0,05$
0,08	$-5,05 \pm 0,04$
0,11	$-5,03 \pm 0,04$

**Hexan/Toluol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,64 \pm 0,06$
0,10	$-5,61 \pm 0,04$
0,15	$-5,59 \pm 0,05$

**Okтан/Cycloоктан**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,74 \pm 0,03$
0,08	$-4,72 \pm 0,08$
0,11	$-4,70 \pm 0,07$

**Pentadекан/Cycloоктан**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,70 \pm 0,03$
0,08	$-4,66 \pm 0,04$
0,11	$-4,62 \pm 0,02$

**Okтан/Toluol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,60 \pm 0,03$
0,08	$-5,56 \pm 0,04$
0,11	$-5,53 \pm 0,08$

**Pentadекан/Toluol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,55 \pm 0,08$
0,08	$-5,48 \pm 0,05$
0,11	$-5,42 \pm 0,07$

**PDMS23153/Cycloоктан**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-4,75 \pm 0,02$
0,05	$-4,72 \pm 0,07$
0,08	$-4,70 \pm 0,03$

**PMMA23200/Cyclohexanon**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-4,46 \pm 0,07$
0,05	$-4,42 \pm 0,03$
0,07	$-4,40 \pm 0,06$

**PDMS23153/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,17 \pm 0,04$
0,05	$-5,13 \pm 0,05$
0,07	$-5,11 \pm 0,04$

**PMMA23200/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,14 \pm 0,10$
0,05	$-5,10 \pm 0,15$
0,08	$-5,05 \pm 0,20$

**PDMS23153/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,27 \pm 0,06$
0,05	$-5,23 \pm 0,06$
0,08	$-5,19 \pm 0,07$

**PMMA23200/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,08 \pm 0,12$
0,04	$-5,04 \pm 0,08$
0,08	$-5,00 \pm 0,06$

**PDMS23153/Toluol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,63 \pm 0,07$
0,05	$-5,58 \pm 0,04$
0,08	$-5,52 \pm 0,07$

**PMMA23200/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,19 \pm 0,04$
0,05	$-5,14 \pm 0,14$
0,07	$-5,09 \pm 0,10$

**PMMA23200/Toluol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,61 \pm 0,08$
0,05	$-5,54 \pm 0,07$
0,08	$-5,47 \pm 0,05$

**PS1560/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,03	$-5,21 \pm 0,08$
0,05	$-5,19 \pm 0,04$
0,06	$-5,18 \pm 0,06$

**PS10300/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-4,75 \pm 0,03$
0,04	$-4,73 \pm 0,06$
0,07	$-4,71 \pm 0,05$

**PS162/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,42 \pm 0,06$
0,09	$-5,37 \pm 0,06$
0,15	$-5,32 \pm 0,07$

**PS10300/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,01	$-5,11 \pm 0,06$
0,04	$-5,10 \pm 0,13$
0,07	$-5,07 \pm 0,27$

**PS162/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-4,73 \pm 0,04$
0,10	$-4,70 \pm 0,04$
0,15	$-4,68 \pm 0,06$

**PS1560/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-4,75 \pm 0,05$
0,06	$-4,72 \pm 0,04$
0,09	$-4,69 \pm 0,05$

**PS162/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,16 \pm 0,07$
0,10	$-5,14 \pm 0,08$
0,13	$-5,13 \pm 0,06$

**PS1560/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,03	$-5,26 \pm 0,06$
0,06	$-5,22 \pm 0,06$
0,09	$-5,18 \pm 0,08$

**PS162/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,05	$-5,10 \pm 0,07$
0,10	$-5,09 \pm 0,09$
0,15	$-5,07 \pm 0,08$

**PS1560/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,03	$-5,09 \pm 0,17$
0,06	$-5,08 \pm 0,21$
0,09	$-5,06 \pm 0,17$

**PS162/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,04	$-5,21 \pm 0,08$
0,10	$-5,18 \pm 0,03$
0,15	$-5,15 \pm 0,25$

**PS23800/Chloroform**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,02	$-5,97 \pm 0,22$
0,05	$-5,88 \pm 0,06$
0,07	$-5,82 \pm 0,10$

**PS266/THF**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,16 \pm 0,08$
0,15	$-5,12 \pm 0,07$
0,21	$-5,07 \pm 0,11$

**PS266/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,36 \pm 0,04$
0,16	$-5,30 \pm 0,12$
0,25	$-5,17 \pm 0,31$

**PS370/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,04	$-5,43 \pm 0,12$
0,07	$-5,39 \pm 0,07$
0,10	$-5,36 \pm 0,07$

**PS266/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,08	$-4,70 \pm 0,08$
0,16	$-4,63 \pm 0,08$
0,21	$-4,61 \pm 0,13$

**PS370/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,04	$-4,74 \pm 0,07$
0,07	$-4,71 \pm 0,05$
0,10	$-4,69 \pm 0,06$

**PS266/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,09	$-5,13 \pm 0,08$
0,15	$-5,09 \pm 0,09$
0,20	$-5,06 \pm 0,09$

**PS370/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,04	$-5,16 \pm 0,05$
0,07	$-5,14 \pm 0,06$
0,10	$-5,11 \pm 0,22$

**PS266/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,18 \pm 0,05$
0,15	$-5,13 \pm 0,06$
0,20	$-5,08 \pm 0,08$

**PS370/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,04	$-5,25 \pm 0,07$
0,07	$-5,21 \pm 0,05$
0,10	$-5,18 \pm 0,08$

**PS266/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,10	$-5,07 \pm 0,04$
0,16	$-5,04 \pm 0,04$
0,20	$-5,01 \pm 0,44$

**PS370/MEK**

$c/[g/g]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/K]$
0,04	$-5,09 \pm 0,05$
0,07	$-5,08 \pm 0,08$
0,09	$-5,07 \pm 0,11$

**PS370/THF**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,04	$-5,20 \pm 0,09$
0,07	$-5,18 \pm 0,08$
0,10	$-5,16 \pm 0,07$

**PtBMA42000/THF**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,02	$-5,20 \pm 0,09$
0,04	$-5,15 \pm 0,07$
0,08	$-5,09 \pm 0,10$

**PS725/Cyclooktan**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,02	$-4,75 \pm 0,04$
0,06	$-4,72 \pm 0,08$
0,10	$-4,69 \pm 0,10$

**PS725/MEK**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,03	$-5,10 \pm 0,06$
0,06	$-5,08 \pm 0,05$
0,10	$-5,07 \pm 0,09$

**PtBMA42000/Cyclohexanon**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,01	$-4,49 \pm 0,67$
0,03	$-4,44 \pm 0,08$
0,07	$-4,40 \pm 0,04$

**PtBMA42000/Ethylacetat**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,02	$-5,15 \pm 0,05$
0,04	$-5,10 \pm 0,10$
0,08	$-5,05 \pm 0,06$

**PtBMA42000/MEK**

$c/[\text{g/g}]$	$(\partial n/\partial T)_{p,c}/[10^{-4}/\text{K}]$
0,02	$-5,08 \pm 0,07$
0,05	$-5,04 \pm 0,03$
0,07	$-5,01 \pm 0,08$

### A.3 Transportkoeffizienten $S_T$ , $D$ , $D_T$ , $D_{th}$

#### Dekan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	$-12,55 \pm 0,51$	$71,90 \pm 3,71$	$-9,02 \pm 0,59$	$7,54 \pm 0,09$
0,08	$-11,59 \pm 0,36$	$64,97 \pm 0,78$	$-7,53 \pm 0,25$	$7,52 \pm 0,04$
0,11	$-11,15 \pm 0,35$	$67,81 \pm 0,86$	$-7,56 \pm 0,26$	$7,54 \pm 0,08$

#### Dekan/Toluol

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	$-4,99 \pm 0,23$	$174,37 \pm 9,08$	$-8,70 \pm 0,61$	$8,92 \pm 0,11$
0,10	$-4,93 \pm 0,14$	$179,78 \pm 4,34$	$-8,86 \pm 0,33$	$8,86 \pm 0,05$
0,15	$-4,60 \pm 0,09$	$168,54 \pm 2,95$	$-7,76 \pm 0,20$	$8,86 \pm 0,05$

#### Dodekan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	$-12,70 \pm 0,54$	$55,87 \pm 1,02$	$-7,10 \pm 0,33$	$7,56 \pm 0,04$
0,08	$-11,97 \pm 0,45$	$55,79 \pm 1,10$	$-6,68 \pm 0,28$	$7,58 \pm 0,10$
0,11	$-11,61 \pm 0,46$	$60,38 \pm 1,30$	$-7,01 \pm 0,32$	$7,53 \pm 0,08$

#### Dodekan/Toluol

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	$-4,72 \pm 0,21$	$152,36 \pm 10,41$	$-7,20 \pm 0,58$	$8,93 \pm 0,05$
0,08	$-4,51 \pm 0,15$	$151,04 \pm 8,25$	$-6,82 \pm 0,43$	$8,94 \pm 0,10$
0,11	$-4,37 \pm 0,11$	$160,21 \pm 4,51$	$-7,01 \pm 0,27$	$8,95 \pm 0,03$

#### Eicosan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	$-11,55 \pm 1,60$	$36,99 \pm 2,15$	$-4,27 \pm 0,64$	$7,46 \pm 0,09$
0,08	$-10,91 \pm 1,28$	$35,89 \pm 1,44$	$-3,92 \pm 0,49$	$7,44 \pm 0,09$
0,11	$-10,60 \pm 1,10$	$36,95 \pm 1,37$	$-3,92 \pm 0,43$	$7,55 \pm 0,09$

**Eicosan/Hexan**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	9,94±0,64	199,31±8,19	19,80±1,52	7,85±0,05
0,07	9,00±0,54	189,04±6,77	17,01±1,18	7,93±0,06
0,11	8,55±0,40	188,54±8,31	16,12±1,04	8,00±0,06

**Eicosan/Toluol**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,02	-4,48±1,17	169,38±60,88	-7,59±3,37	8,97±0,13
0,05	-3,55±0,61	102,43±24,22	-3,63±1,06	8,92±0,25
0,08	-3,64±0,26	115,43±5,65	-4,20±0,36	9,10±0,07

**Ethylbenzol/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,10	-3,12±0,31	132,91±9,25	-4,05±0,91	8,44±0,03
0,15	-2,90±0,30	125,37±5,27	-3,64± 0,76	8,48±0,03
0,25	-2,75±0,17	143,35±4,41	-3,83±0,38	8,40±0,03

**Ethylbenzol/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,10	-5,89±0,33	73,72±0,98	-4,44±0,29	7,55±0,01
0,14	-6,01±0,51	83,63±3,42	-4,98±0,52	7,67±0,03
0,20	-5,23±0,70	75,29±10,51	-4,01±1,08	7,70±0,10

**Ethylbenzol/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,10	0,659±0,187	545,52±42,44	3,03±1,11	8,23±0,03
0,20	0,217±0,077	330,10±86,49	0,699±0,360	8,18±0,04
0,26	0,222±0,052	332,43±32,54	0,669±0,149	8,22±0,02

**Ethylbenzol/MEK**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,15	1,64±0,20	279,28±35,71	4,79±0,70	8,29±0,10
0,20	1,38±0,05	264,57±13,98	3,68±0,37	8,27±0,04
0,25	1,51±0,07	271,12±5,78	4,06±0,36	8,29±0,02

### Ethylbenzol/THF

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,10	-1,33±0,26	201,18±24,91	-2,75±0,62	9,76±0,05
0,14	-1,61±0,10	227,81±13,45	-3,59±0,63	9,70±0,06
0,19	-1,44±0,20	203,29±9,76	-2,91±0,30	9,68±0,03

### Hexadekan/Cyclohexanon

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	-18,16±1,22	46,14±2,53	-8,38±0,73	8,16±0,09
0,08	-17,80±1,11	35,63±0,86	-6,34±0,42	8,13±0,06
0,11	-18,71±1,13	31,91±0,83	-5,97±0,39	8,21±0,13

### Hexadekan/Cyclooktan

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	-13,18±0,92	48,23±3,03	-6,36±0,60	7,50±0,05
0,08	-12,07±0,69	43,24±1,27	-5,22±0,34	7,59±0,06
0,11	-11,45±0,64	42,90±1,64	-4,91±0,33	7,59±0,05

### Hexadekan/Ethylacetat

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	-3,33±0,25	114,15±15,86	-3,80±0,60	8,17±0,06
0,08	-3,45±0,14	95,71±7,41	-3,30±0,29	8,12±0,08
0,11	-3,51±0,13	87,26±5,39	-3,07±0,22	8,09±0,08

### Hexadekan/Ethylbenzol

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	-4,01±0,19	117,39±10,39	-4,71±0,47	8,60±0,06
0,07	-3,69±0,11	108,57±5,24	-4,01±0,23	8,53±0,05
0,11	-3,46±0,10	101,79±3,31	-3,52±0,15	8,57±0,07

### Hexadekan/MEK

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,05	-0,75±0,08	14,71±3,89	-0,11±0,03	8,26±0,01
0,08	-0,40±0,06	16,64±12,56	-0,07±0,05	8,23±0,08
0,11	-0,74±0,14	75,17±14,70	-0,55±0,15	8,18±0,03



**Hexadekan/THF**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-4,07 \pm 0,57$	$106,32 \pm 27,56$	$-4,33 \pm 1,28$	$9,82 \pm 0,12$
0,08	$-4,38 \pm 0,33$	$110,27 \pm 7,14$	$-4,83 \pm 0,48$	$9,72 \pm 0,06$
0,11	$-4,78 \pm 0,28$	$104,84 \pm 6,06$	$-5,01 \pm 0,41$	$9,64 \pm 0,07$

**Hexadekan/Toluol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-4,40 \pm 0,29$	$154,09 \pm 16,90$	$-6,78 \pm 0,87$	$8,99 \pm 0,08$
0,10	$-3,54 \pm 0,12$	$118,72 \pm 5,04$	$-4,20 \pm 0,23$	$8,92 \pm 0,07$
0,15	$-3,42 \pm 0,18$	$128,17 \pm 8,80$	$-4,39 \pm 0,38$	$8,91 \pm 0,09$

**Hexan/Cyclooktan**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-14,03 \pm 0,45$	$93,53 \pm 1,70$	$-13,12 \pm 0,48$	$7,59 \pm 0,05$
0,07	$-14,37 \pm 0,36$	$99,60 \pm 1,67$	$-14,31 \pm 0,43$	$7,56 \pm 0,06$
0,11	$-13,67 \pm 0,37$	$104,86 \pm 0,72$	$-14,33 \pm 0,40$	$7,59 \pm 0,05$

**Hexan/Ethylbenzol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-6,30 \pm 0,17$	$224,52 \pm 5,44$	$-14,13 \pm 0,51$	$8,57 \pm 0,06$
0,08	$-6,43 \pm 0,17$	$221,34 \pm 2,72$	$-14,23 \pm 0,41$	$8,54 \pm 0,05$
0,11	$-6,25 \pm 0,14$	$220,90 \pm 3,25$	$-13,81 \pm 0,37$	$8,56 \pm 0,05$

**Hexan/THF**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-8,83 \pm 0,96$	$264,51 \pm 35,02$	$-23,36 \pm 4,01$	$9,78 \pm 0,15$
0,08	$-8,78 \pm 0,48$	$256,38 \pm 11,88$	$-22,50 \pm 1,62$	$9,66 \pm 0,08$
0,11	$-9,46 \pm 0,55$	$277,10 \pm 18,87$	$-26,21 \pm 2,34$	$9,62 \pm 0,08$

**Hexan/Toluol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-7,30 \pm 0,31$	$256,90 \pm 17,66$	$-18,74 \pm 1,51$	$8,93 \pm 0,09$
0,10	$-7,00 \pm 0,21$	$245,40 \pm 7,97$	$-17,19 \pm 0,76$	$8,89 \pm 0,12$
0,15	$-6,82 \pm 0,11$	$245,31 \pm 3,48$	$-16,73 \pm 0,37$	$8,84 \pm 0,05$

**Okтан/Cycloоктан**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-12,15 \pm 0,39$	$76,65 \pm 1,80$	$-9,31 \pm 0,37$	$7,56 \pm 0,05$
0,08	$-11,74 \pm 0,37$	$80,30 \pm 0,89$	$-9,43 \pm 0,31$	$7,58 \pm 0,04$
0,11	$-11,34 \pm 0,31$	$82,94 \pm 0,99$	$-9,40 \pm 0,28$	$7,56 \pm 0,06$

**Okтан/Toluol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-5,74 \pm 0,28$	$221,12 \pm 11,10$	$-12,70 \pm 0,88$	$8,97 \pm 0,12$
0,08	$-5,31 \pm 0,10$	$199,47 \pm 5,26$	$-10,59 \pm 0,34$	$8,90 \pm 0,05$
0,11	$-5,28 \pm 0,16$	$199,37 \pm 9,04$	$-10,53 \pm 0,57$	$8,92 \pm 0,08$

**PDMS23153/Cycloоктан**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$-28,89 \pm 3,26$	$4,40 \pm 0,74$	$-1,27 \pm 0,26$	$7,32 \pm 0,21$
0,05	$-29,40 \pm 2,17$	$4,18 \pm 0,17$	$-1,23 \pm 0,10$	$7,30 \pm 0,17$
0,08	$-27,14 \pm 1,67$	$4,25 \pm 0,16$	$-1,15 \pm 0,08$	$7,47 \pm 0,29$

**PDMS23153/Ethylacetat**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$13,21 \pm 2,93$	$18,13 \pm 9,17$	$2,39 \pm 1,32$	$7,87 \pm 0,12$
0,05	$15,18 \pm 2,11$	$16,56 \pm 2,43$	$2,51 \pm 0,51$	$7,94 \pm 0,14$
0,07	$17,53 \pm 1,82$	$15,93 \pm 1,91$	$2,79 \pm 0,44$	$7,96 \pm 0,17$

**PDMS23153/Ethylbenzol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$18,54 \pm 1,41$	$10,74 \pm 1,46$	$1,99 \pm 0,31$	$8,35 \pm 0,10$
0,05	$18,34 \pm 0,96$	$13,97 \pm 1,29$	$2,56 \pm 0,27$	$8,28 \pm 0,20$
0,08	$17,53 \pm 0,83$	$13,06 \pm 1,39$	$2,29 \pm 0,27$	$8,42 \pm 0,26$

**PDMS23153/Toluol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$17,23 \pm 1,56$	$12,62 \pm 2,00$	$2,17 \pm 0,40$	$8,74 \pm 0,23$
0,05	$17,01 \pm 0,94$	$16,11 \pm 1,95$	$2,74 \pm 0,37$	$8,61 \pm 0,16$
0,08	$15,65 \pm 0,82$	$14,39 \pm 1,17$	$2,25 \pm 0,22$	$8,87 \pm 0,29$

**Pentadekan/Cyclooktan**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-12,63 \pm 0,63$	$46,84 \pm 0,74$	$-5,92 \pm 0,31$	$7,56 \pm 0,07$
0,08	$-11,71 \pm 0,58$	$45,59 \pm 1,22$	$-5,34 \pm 0,30$	$7,57 \pm 0,08$
0,11	$-11,15 \pm 0,52$	$47,48 \pm 0,82$	$-5,30 \pm 0,26$	$7,62 \pm 0,06$

**Pentadekan/Toluol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,05	$-4,54 \pm 0,35$	$139,86 \pm 14,35$	$-6,34 \pm 0,82$	$8,94 \pm 0,07$
0,08	$-4,31 \pm 0,45$	$134,76 \pm 12,82$	$-5,80 \pm 0,82$	$8,94 \pm 0,11$
0,11	$-3,93 \pm 0,12$	$130,88 \pm 6,63$	$-5,14 \pm 0,31$	$8,93 \pm 0,05$

**PMMA23200/Cyclohexanon**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$115,21 \pm 21,92$	$3,27 \pm 0,24$	$3,77 \pm 0,77$	$8,00 \pm 0,29$
0,05	$110,50 \pm 14,95$	$3,30 \pm 0,01$	$3,65 \pm 0,49$	$7,79 \pm 0,04$
0,07	$108,58 \pm 11,47$	$3,05 \pm 0,04$	$3,31 \pm 0,35$	$7,90 \pm 0,12$

**PMMA23200/Ethylacetat**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$75,97 \pm 5,10$	$15,72 \pm 0,34$	$11,94 \pm 0,84$	$7,88 \pm 0,08$
0,05	$98,15 \pm 5,18$	$15,40 \pm 0,15$	$15,12 \pm 0,81$	$7,79 \pm 0,12$
0,08	$102,82 \pm 5,32$	$14,39 \pm 0,22$	$14,80 \pm 0,80$	$7,79 \pm 0,21$

**PMMA23200/MEK**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$121,57 \pm 9,77$	$18,18 \pm 0,48$	$22,10 \pm 1,87$	$8,19 \pm 0,22$
0,04	$116,08 \pm 6,82$	$17,97 \pm 0,18$	$20,86 \pm 1,24$	$8,04 \pm 0,17$
0,08	$108,55 \pm 4,13$	$17,82 \pm 0,07$	$19,35 \pm 0,74$	$7,83 \pm 0,25$

**PMMA23200/THF**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	$80,53 \pm 6,06$	$15,05 \pm 0,64$	$12,12 \pm 1,05$	$9,67 \pm 0,28$
0,05	$76,05 \pm 4,56$	$15,75 \pm 0,14$	$11,98 \pm 0,73$	$9,43 \pm 0,13$
0,07	$77,35 \pm 3,38$	$16,42 \pm 0,16$	$12,70 \pm 0,57$	$9,39 \pm 0,24$

**PMMA23200/Toluol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	97,04±36,21	13,22±1,37	12,83±4,97	8,84±0,17
0,05	95,38±26,86	12,11±0,29	11,56±3,27	8,79±0,17
0,08	97,19±19,36	11,96±0,12	11,63±2,32	8,72±0,10

**PS10300/Cyclooktan**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	68,85±6,32	3,68±0,08	2,53±0,24	7,37±0,17
0,04	71,90±5,01	3,26±0,03	2,35±0,16	7,28±0,14
0,07	76,46±3,56	2,84±0,02	2,17±0,10	7,37±0,21

**PS10300/MEK**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,01	54,53±3,64	24,86±1,01	13,56±1,06	7,96±0,19
0,04	61,20±3,19	21,76±0,70	13,32±0,81	7,61±0,33
0,07	68,21±4,05	20,19±0,25	13,77±0,84	8,00±0,29

**PS1560/Cyclooktan**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	23,46±1,73	9,84±0,19	2,31±0,18	7,27±0,08
0,06	24,99±1,19	8,42±0,09	2,10±0,10	7,27±0,15
0,09	26,09±0,88	7,71±0,06	2,01±0,07	7,24±0,10

**PS1560/Ethylbenzol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,03	26,73±1,42	35,44±0,62	9,47±0,53	8,28±0,23
0,06	26,45±1,13	35,09±0,53	9,28±0,42	8,29±0,18
0,09	26,18±0,98	34,19±0,31	8,95±0,34	8,26±0,08

**PS1560/MEK**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,03	28,03±1,98	59,15±3,32	16,58±1,50	8,02±0,16
0,06	28,74±1,91	54,24±3,91	15,59±1,53	8,06±0,31
0,09	30,43±1,60	48,72±1,04	14,83±0,84	7,90±0,16

**PS1560/THF**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,03	19,47±1,49	55,60±6,16	10,83±1,46	9,64±0,34
0,05	18,70±1,24	49,66±2,00	9,29±0,72	9,45±0,16
0,06	18,98±1,18	51,72±3,13	9,81±0,85	9,60±0,22

**PS162/Cyclohexan**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,05	-2,38±0,61	94,45±25,83	-2,25±0,84	8,40±0,06
0,09	-2,41±0,12	100,99±17,00	-2,44±0,43	8,29±0,11
0,15	-2,45±0,13	100,74±8,48	-2,46±0,24	8,35±0,07

**PS162/Cyclooktan**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,05	-5,32±0,70	39,82±5,61	-2,12±0,41	7,51±0,08
0,10	-4,97±1,41	37,60±10,89	-1,87±0,76	7,75±0,23
0,15	-6,56±0,49	48,68±5,95	-3,19±0,46	7,60±0,09

**PS162/Ethylacetat**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,05	0,83±0,28	189,41±100,30	1,57±0,99	8,17±0,15
0,10	0,59±0,18	141,17±85,56	0,84±0,57	8,13±0,26
0,13	0,56±0,14	195,15±100,63	1,10±0,63	8,00±0,12

**PS162/MEK**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,05	2,38±0,44	205,62±75,34	4,90±2,01	8,20±0,20
0,10	2,37±0,26	197,73±36,13	4,69±1,00	8,21±0,19
0,15	2,48±0,05	195,30±5,85	4,85±0,18	8,18±0,03

**PS162/THF**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,04	-0,94±0,29	144,17±57,02	-1,35±0,68	9,79±0,22
0,10	-1,00±0,14	125,84±21,90	-1,26±0,28	9,77±0,11
0,15	-1,07±0,20	127,34±30,02	-1,36±0,41	9,69±0,18

**PS23800/Chloroform**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,02	39,76±2,49	14,61±0,45	5,81±0,40	7,83±0,14
0,05	29,89±1,01	18,66±0,39	5,58±0,22	7,66±0,15
0,07	25,42±1,01	21,19±0,55	5,39±0,26	7,67±0,09

**PS266/Cyclohexan**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,10	4,44±0,28	73,55±6,15	3,27±0,34	8,27±0,09
0,16	4,36±0,15	63,03±1,04	2,75±0,11	8,70±0,03
0,25	4,61±0,29	55,03±1,02	2,54±0,17	8,22±0,09

**PS266/Cyclooctan**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,08	1,17±0,16	43,37±10,59	0,51±0,14	7,67±0,06
0,16	1,39±0,07	32,34±2,11	0,45±0,04	7,45±0,03
0,21	1,43±0,05	30,40±1,43	0,44±0,03	7,44±0,04

**PS266/Ethylacetat**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,09	6,76±0,20	118,88±2,40	8,03±0,29	8,12±0,07
0,15	7,42±0,20	105,66±2,34	7,84±0,27	8,17±0,05
0,20	8,28±0,22	103,56±2,17	8,57±0,29	8,05±0,08

**PS266/Ethylbenzol**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,10	7,91±0,39	96,83±3,91	7,66±0,49	8,61±0,05
0,15	7,64±0,32	92,49±2,63	7,06±0,36	8,43±0,03
0,20	7,53±0,29	87,21±2,35	6,57±0,31	8,98±0,03

**PS266/MEK**

$c/[\text{g/g}]$	$S_T/[10^{-3}/\text{K}]$	$D/[10^{-11}\text{m}^2/\text{s}]$	$D_T/[10^{-12}\text{m}^2/(\text{s K})]$	$D_{th}/[10^{-8}\text{m}^2/\text{s}]$
0,10	8,16±0,15	131,62±1,55	10,74±0,23	8,13±0,04
0,16	8,51±0,14	122,74±1,14	10,44±0,20	8,13±0,05
0,20	9,06±0,81	118,01±1,10	10,69±0,96	8,15±0,06

**PS266/THF**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,10	4,24±0,19	130,23±7,05	5,52±0,39	9,99±0,14
0,15	3,90±0,11	113,63±1,60	4,43±0,14	9,38±0,07
0,21	3,77±0,12	115,31±2,34	4,34±0,17	9,44±0,07

**PS370/Cyclohexan**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,04	8,36±0,59	54,46±1,50	4,55±0,34	8,40±0,03
0,07	8,95±0,54	52,95±0,82	4,74±0,29	8,39±0,04
0,10	8,80±0,49	49,99±0,75	4,40±0,25	8,55±0,03

**PS370/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,04	4,64±0,22	26,80±1,40	1,24±0,09	7,45±0,04
0,07	4,53±0,18	23,77±0,25	1,08±0,04	7,44±0,04
0,10	4,96±0,20	28,36±1,21	1,41±0,08	7,20±0,03

**PS370/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,04	8,73±0,18	104,12±2,36	9,08±0,28	8,17±0,06
0,07	9,53±0,18	106,80±1,73	10,18±0,26	8,26±0,05
0,10	9,68±0,43	92,42±0,63	8,95±0,40	8,13±0,04

**PS370/Ethylbenzol**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,04	9,80±0,43	84,87±3,02	8,32±0,47	8,52±0,04
0,07	9,51±0,37	77,41±2,71	7,36±0,38	8,50±0,06
0,10	9,78±0,33	77,45±2,21	7,57±0,33	8,51±0,05

**PS370/MEK**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,04	11,14±0,26	130,35±6,29	14,53±0,78	8,18±0,07
0,07	11,06±0,25	116,61±1,17	12,90±0,32	8,43±0,05
0,09	11,23±0,29	113,86±0,91	12,79±0,34	8,46±0,06

**PS370/THF**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,04	6,88±0,85	114,67±7,76	7,89±1,11	9,88±0,09
0,07	6,52±0,20	105,65±1,31	6,89±0,23	9,78±0,04
0,10	6,40±0,17	100,82±1,10	6,45±0,19	10,52±0,08

**PS725/Cyclooktan**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,02	9,09±0,74	17,40±1,24	1,58±0,17	7,58±0,04
0,06	12,82±0,83	14,01±0,16	1,80±0,12	8,39±0,03
0,10	12,89±0,69	13,31±0,23	1,72±0,10	8,27±0,07

**PS725/MEK**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,03	17,91±1,42	87,10±2,91	15,60±1,35	8,23±0,04
0,06	18,17±1,14	81,63±2,23	14,83±1,01	8,15±0,09
0,10	19,03±0,90	75,45±1,66	14,36±0,75	9,68±0,14

**PtBMA42000/Cyclohexanon**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,01	125,40±40,16	2,80±0,18	3,51±1,15	7,82±0,23
0,03	105,78±22,88	3,04±0,07	3,22±0,70	7,84±0,14
0,07	92,67±13,82	3,22±0,07	2,99±0,45	7,87±0,11

**PtBMA42000/Ethylacetat**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,02	102,17±7,50	13,91±0,45	14,22±1,14	7,88±0,16
0,04	93,93±5,13	14,37±0,17	13,50±0,75	7,79±0,16
0,08	90,35±3,20	15,02±0,10	13,57±0,49	7,75±0,11

**PtBMA42000/MEK**

$c/[g/g]$	$S_T/[10^{-3}/K]$	$D/[10^{-11}m^2/s]$	$D_T/[10^{-12}m^2/(s K)]$	$D_{th}/[10^{-8}m^2/s]$
0,02	118,50±10,60	16,03±0,34	19,00±1,75	8,01±0,27
0,05	103,60±6,46	17,52±0,43	18,15±1,22	8,15±0,52
0,07	94,91±4,35	18,20±0,35	17,28±0,86	7,89±0,17



**PtBMA42000/THF**

$c$ /[g/g]	$S_T$ /[ $10^{-3}$ /K]	$D$ /[ $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_T$ /[ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /(s K)]	$D_{th}$ /[ $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s]
0,02	84,28±6,12	13,41±0,67	11,30±1,00	9,56±0,31
0,04	70,12±4,08	15,47±0,36	10,84±0,68	9,38±0,31
0,08	58,10±2,77	17,37±0,18	10,09±0,49	9,37±0,16



## B Eingabedateien für YASP

Hier werden die Eingabedateien für das Molekulardynamiksimulationspaket YASP (Yet Another Simulation Package) beschrieben. Das Simulationsprogramm benötigt eine Eingabedatei, in der sämtliche Simulationsparameter angegeben werden. Daneben erwartet YASP eine Topologie-Datei, in der die Basisgrößen der Komponenten und die Wechselwirkungen zwischen Teilchen festgelegt werden. Weiterhin werden in einer Koordinaten-Datei die kartesischen Koordinaten sämtlicher zu simulierender Teilchen zum Anfangszeitpunkt festgelegt. Die Syntax der Topologie- und Koordinaten-Datei wird im Folgenden gezeigt und die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Optionen werden erläutert.

### B.1 Topologie-Datei

Im Folgenden ist ein einfaches Beispiel einer Topologie-Datei gegeben, die ein einzelnes Polymeratom beschreibt:

```
title:
        Polymer
atoms:
1
1 'P' 39.95 1 0.3405 0.0
basta:
```

Die Datei beginnt mit dem Schlüsselwort *title*. Der Eintrag der darunterliegenden Zeile ist der frei wählbare Name des Atoms und dient nur der besseren Übersicht und Lesbarkeit. Mit dem Schlüsselwort *atoms* werden die Atomeigenschaften festgelegt. In der ersten darunterliegenden Zeile muss die Anzahl der Atome angegeben werden, hier wird demzufolge ein einzelnes Atom simuliert. Die darauffolgenden Zeilen bestehen aus den 6 Spalten fortlaufende Nummer, Bezeichnung (frei wählbar), Masse  $m$  in u, Wechselwirkungsenergie  $\epsilon$  in kJ/mol, Kontaktabstand  $\sigma$  in nm und Ladung  $q$  in  $e$ . Alle Dateien, die für YASP erzeugt werden, müssen mit dem Schlüsselwort *basta* enden.

Für die Simulation von Polymer und Lösungsmittel im Rahmen dieser Arbeit wurden noch die Schlüsselwörter *bonds*, *modified\_nonbonded* und *linear\_angles* verwendet, letzteres nur für das kettensteifste Polymer. In der ersten Zeile unterhalb des jeweiligen Schlüsselworts muss immer die Anzahl der Teilchen stehen, für die die Wechselwirkung gelten soll. Bei *bonds* sind die nachfolgenden Zeilen fünfspaltig und bestehen aus der fortlaufenden Nummer, Teilchen A, Teilchen B, Gleichgewichtsabstand und Federkonstante. Im Folgenden ist eine Zeile unterhalb von *bonds* dargestellt:

```
1 1 2 0.2 25770
```

Hier wird ein harmonisches Potential zwischen den Polymeratomen 1 und 2 mit dem Gleichgewichtsabstand 0,2nm und der Kraftkonstante 25770kJ/(mol nm<sup>2</sup>) erzeugt.

Das Schlüsselwort *modified\_nonbonded* legt nichtbindende Wechselwirkungen zwischen Atomen fest. Die Einträge bestehen aus den sieben Spalten fortlaufende Nummer, Teilchen A, Teilchen B,  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $q_A$  und  $q_B$ . Eine Zeile unterhalb von *modified\_nonbonded* sieht folgendermaßen aus:

```
3 1 4 0.5 0.3405 0 0
```

Hier werden die Wechselwirkungen zwischen den ungeladenen Atomen 1 und 4 zu 0,5 kJ/mol und 0,3405nm vorgegeben.

Für das kettensteifste Polymer wurde ein lineares Winkelpotential mit dem Schlüsselwort *linear\_angles* erzeugt. Die fünf Spalten beinhalten fortlaufende Nummer, Teilchen A, Teilchen B, Teilchen C und Kraftkonstante. Im Folgenden ist eine Zeile unterhalb von *linear\_angles* dargestellt:

```
1 1 2 3 52.53
```

Hier wird ein lineares Winkelpotential zwischen den Atomen 1, 2 und 3 mit der Kraftkonstante 52,53 definiert.

### B.1.1 Das Programm jointp

Mit dem Programm *jointp* wird, ausgehend von der Topologie eines einzelnen Moleküls, die Topologie für die gewünschte Anzahl an Molekülen erzeugt. Ein Programmaufruf kann beispielsweise folgendermaßen aussehen:

```
jointp 100 molekuel.tp > md.tp.
```

Hierbei wird aus der Eingabedatei *molekuel.tp*, welche die Topologie eines einzelnen Atoms enthält, die Datei *md.tp* erzeugt, welche 100 Moleküle enthält.

## B.2 Koordinaten-Datei

Im Folgenden ist ein einfaches Beispiel einer Koordinaten-Datei mit einem Polymeratom gegeben:

```
title:
      Polymer
box:
+1.700000e+00 +1.700000e+00 +1.700000e+00
coordinates:
1
1 0.000000e+00 0.000000e+00 0.000000e+00
basta:
```

Der *title* ist frei wählbar, mit dem Schlüsselwort *box* wird die Simulationsbox erzeugt. In der folgenden Zeile sind die Abmessungen in nm in x-, y- und z-Richtung angegeben. Das Volumen beeinflusst die Teilchendichte und den Druck. Dem Schlüsselwort *coordinates* folgen die kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome. In der Beispieldatei wurde ein Polymeratom in den Ursprung gesetzt.

### B.2.1 Das Programm *position*

Das Programm *position* erzeugt Koordinaten für eine gewünschte Anzahl an Molekülen aus der Koordinaten-Datei für ein einzelnes Molekül. Beispielaufruf:

```
position 100 molekuel.co md.co.
```

Auch hier werden wieder 100 Moleküle generiert.

## B.3 Einheiten in YASP

Die von YASP verwendeten Einheiten sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

Dimension	Einheit
Länge	nm
Volumen	nm <sup>3</sup>
Winkel	deg
Zeit	ps
Energie	kJ/mol
Kraft	kJ/(mol nm)
Kraftkonstante	kJ/(mol nm <sup>2</sup> ) oder kJ/(mol rad <sup>2</sup> )
Masse	Atomare Masseneinheit u
Ladung	Elementarladung <i>e</i>
Geschwindigkeit	nm/ps
Temperatur	K
Druck	kPa
CPU-Zeit	s
Massendichte	kg/m <sup>3</sup>



# Literaturverzeichnis

- [1] M.H. Abraham und J.C. McGowan. The Use of Characteristic Volumes to Measure Cavity Terms in Reversed Phase Liquid Chromatography. *Chromatographia*, 23(4):243, 1987.
- [2] M.P. Allen und D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1987.
- [3] P. Artola, B. Rousseau, und G. Galliéro. A New Model for Thermal Diffusion: Kinetic Approach. *Journal of American Chemical Society*, 130:10963–10969, 2008.
- [4] A. Becker, W. Köhler, und B. Müller. A scanning Michelson interferometer for the measurement of the concentration and temperature derivative of the refractive index of liquids. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 99:600, 1995.
- [5] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, und J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Journal of Chemical Physics*, 81:3684, 1984.
- [6] H.J.C. Berendsen und W.F. van Gunsteren, 1987. GROMOS87 Manual, University of Groningen.
- [7] P. Blanco, M.M. Bou-Ali, J.K. Platten, P. Urteaga, J.A. Madariaga, und C. Santamaria. Determination of thermal diffusion coefficient in equimolar n-alkane mixtures: Empirical correlations. *Journal of Chemical Physics*, 129:174504, 2008.
- [8] P. Blanco, P. Polyakov, M.M. Bou-Ali, und S. Wiegand. Thermal Diffusion and Molecular Diffusion Values for Some Alkane Mixtures: A Comparison between Thermogravitational Column and Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering. *Journal of Physical Chemistry B*, 112:8340–8345, 2008.
- [9] J. Brandrup und E.H. Immergut. *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience, 3rd edition, 1989.
- [10] D. Braun und A. Libchaber. Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection. *Physical Review Letters*, 89(18):188103, 2002.
- [11] H. Brenner. Elementary kinematical model of thermal diffusion in liquids and gases. *Physical Review E*, 74:036306, 2006.

- [12] F. Brochard und P.-G. deGennes. volume 293. C. R. Acad. Sc. Paris, 1981.
- [13] J. Chan, J. J. Popov, S. Kolisnek-Kehl, und D. G. Leaist. Soret Coefficients for Aqueous Polyethylene Glycol Solutions and Some Tests of the Segmental Model of Polymer Thermal Diffusion. *Journal of Solution Chemistry*, 32:197, 2003.
- [14] S. Chapman. The Kinetic Theory of a Gas Constituted of Spherically Symmetrical Molecules. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 211:433–483, 1912.
- [15] S. Chapman und F. W. Dootson. *Philosophical Magazine*, 33(6):248, 1917.
- [16] H. Cottet, P. Gareil, Olivier Theodoly, und C.E. Williams. A semi-empirical approach to the modeling of the electrophoretic mobility in free solution: Application to polystyrenesulfonates of various sulfonation rates. *Electrophoresis*, 21:3529, 2000.
- [17] B. de Gans, S. Wiegand, und J. Luettmer-Strathmann. Unusual Thermal Diffusion in Polymer Solutions. *Physical Review Letters*, 91:245501, 2003.
- [18] S.R. de Groot und P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover Publications, Inc., New York, 1984.
- [19] C. Debuschewitz und W. Köhler. Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene + Cyclohexane Mixtures. *Physical Review Letters*, 87:055901, 2001.
- [20] Y. Ding, A. Kisliuk, und A. P. Sokolov. When Does a Molecule Become a Polymer? *Macromolecules*, 37:161, 2004.
- [21] Y. Ding und A. P. Sokolov. Comment on the Dynamic Bead Size and Kuhn Segment Length in Polymers: Example of Polystyrene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42:3505–3511, 2004.
- [22] W. Enge und W. Köhler. Thermal diffusion in a critical polymer blend. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6:2373, 2004.
- [23] D. Enskog. *Phys. Z.*, 12(56):533, 1911.
- [24] D. Enskog. *Ann. Phys. Lpz.*, 38:731, 1912.
- [25] J. Fischer und A. Weiss. Transport Properties of Liquids. V. Self Diffusion, Viscosity, and Mass Density of Ellipsoidal Shaped Molecules in the Pure Liquid Phase. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 90:896–905, 1986.
- [26] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 1996.



- [27] G. Galliéro, C. Boned, und A. Baylaucq. Molecular Dynamics Study of the Lennard-Jones Fluid Viscosity: Application to Real Fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44:6963–6972, 2005.
- [28] G. Galliéro und S. Volz. Thermodiffusion in model nanofluids by molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 128:064505, 2008.
- [29] R. Haase. *Thermodynamics of irreversible processes*. Dover, New York, 1969.
- [30] S. Hartmann. Isotopen- und Isomereffekt der Transportkoeffizienten des Systems Cyclohexan-Decalin. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2007.
- [31] M. Hartung. *A Detailed Treatment of the Measurement of Transport Coefficients in Transient Grating Experiments*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2007.
- [32] M. Hartung und W. Köhler. The role of heat conducting walls in the measurement of heat and mass transport in transient grating experiments. *European Physical Journal E*, 17:165, 2005.
- [33] M. Hartung und W. Köhler. Optical cell with periodic resistive heating for the measurement of heat, mass, and thermal diffusions in liquid mixtures. *Review of Scientific Instruments*, 78:084901, 2007.
- [34] M. Hartung, J. Rauch, und W. Köhler. Thermal diffusion of dilute polymer solutions: the role of solvent viscosity. *Journal of Chemical Physics*, 125:214904, 2006.
- [35] D.A. Hoagland, E. Arvanitidou, und C. Welch. Capillary Electrophoresis Measurements of the Free Solution Mobility for Several Model Polyelectrolyte Systems. *Macromolecules*, 32:6180, 1999.
- [36] A. Karandinos, J.W. Mays, und N. Hadjichristidis. Solution properties and characteristic ratio of near-monodisperse poly(tert-butyl methacrylate). *Polymer Bulletin*, 24:251–254, 1990.
- [37] T. N. Khazanovich. On the theory of thermal diffusion in dilute polymer solutions. *Journal of Polymer Science, Part C*, 16:2463, 1967.
- [38] R. Kita. Private Mitteilung.
- [39] R. Kita und S. Wiegand. Soret Coefficient of Poly(N-isopropylacrylamide)/Water in the Vicinity of Coil-Globule Transition Temperature. *Macromolecules*, 38:4554–4556, 2005.
- [40] G. Kluge und G. Neugebauer. *Grundlagen der Thermodynamik*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 1994.

- [41] W. Köhler, C. Rosenauer, und P. Rossmannith. Holographic Grating Study of Mass and Thermal Diffusion of Polystyrene/Toluene Solutions. *International Journal of Thermophysics*, 16(1):11, 1995.
- [42] W. Köhler und P. Rossmannith. Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: Heterodyne Detection, Active Phase Tracking, and Experimental Constraints. *Journal of Physical Chemistry*, 99:5838, 1995.
- [43] W. Köhler und R. Schäfer. *Polymer Analysis by Thermal-Diffusion Forced Rayleigh Scattering*. Advances in Polymer Science, 2000.
- [44] P. Kolodner, H. Williams, und C. Moe. Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions. *Journal of Chemical Physics*, 88:6512, 1988.
- [45] A. Königer. Bestimmung der Transportkoeffizienten binärer Mischungen mittels einer optimierten Beamdeflection-Apparatur. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2008.
- [46] A. Königer, B. Meier, und W. Köhler. Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol-water mixtures using a beam deflection technique. *Philosophical Magazine*, 89(10):907, 2009.
- [47] A. Leahy-Dios und A. Firoozabadi. Molecular and Thermal Diffusion Coefficients of Alkane-Alkane and Alkane-Aromatic Binary Mixtures: Effect of Shape and Size of Molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, 111:191–198, 2007.
- [48] A. Leahy-Dios, L. Zhuo, und A. Firoozabadi. New Thermal Diffusion Coefficient Measurements for Hydrocarbon Binary Mixtures: Viscosity and Composition Dependency. *Journal of Physical Chemistry B*, 112:6442–6447, 2008.
- [49] C. Ludwig. Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl.*, 20:539, 1856.
- [50] J. Luettmer-Strathmann. Two-chamber lattice model for thermodiffusion in polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 119:2892, 2003.
- [51] J. Luettmer-Strathmann. Lattice Model for Thermodiffusion in Polymer Solutions. *International Journal of Thermophysics*, 26:1693, 2005.
- [52] Y. Marcus. *The properties of solvents*. Wiley, Chichester, 1998.
- [53] B. Meier. Aufbau einer Beam Deflection Apparatur zur Messung von Transportkoeffizienten in Flüssigkeiten. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2007.
- [54] G. Meyerhoff und K. Nachtigall. Diffusion, thermodiffusion, and thermal diffusion of polystyrene in solution. *Journal of Polymer Science*, 57:227, 1962.

- 
- [55] U. Mohanty und N.C. Stellwagen. Free Solution Mobility of Oligomeric DNA. *Biopolymers*, 49:209, 1999.
- [56] F. Müller-Plathe. TU Darmstadt, Private Mitteilung.
- [57] F. Müller-Plathe. YASP: A molecular simulation package. *Computer Physics Communications*, 78:77–94, 1993.
- [58] F. Müller-Plathe. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *Journal of Chemical Physics*, 106(14):6082, 1997.
- [59] F. Müller-Plathe. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids. *Physical Review E*, 59(5):4894–4898, 1999.
- [60] M. Muthukumar. Theory of electrophoretic mobility of a polyelectrolyte in semidilute solutions of neutral polymers. *Electrophoresis*, 17:1167, 1996.
- [61] Y. Oshmyansky, H.J.M.Hanley, J.F. Ely, und A.J.Kidnay. The Viscosities and Densities of Selected Organic Compounds and Mixtures of Interest in Coal Liquefaction Studies. *International Journal of Thermophysics*, 7(3):599, 1986.
- [62] R. Piazza. Thermal diffusion in ionic micellar solutions. *Philosophical Magazine*, 83(17-18):2067–2085, 2003.
- [63] J.K. Platten, M. Bou-Ali, P. Costesèque, J. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko. Benchmark values for the Soret, thermal diffusion, and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. *Philosophical Magazine*, 83:1965, 2003.
- [64] T. Pollak und W. Köhler. Critical assessment of diffusion coefficients in semidilute to concentrated solutions of polystyrene in toluene. *Journal of Chemical Physics*, 130:124905, 2009.
- [65] P. Polyakov, J. Luettmer-Strathmann, und S. Wiegand. Study of the Thermal Diffusion Behaviour of Alkane/Benzene Mixtures by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering Experiments and Lattice Model Calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:26215, 2006.
- [66] P. Polyakov, M. Zhang, F. Müller-Plathe, und S. Wiegand. Thermal diffusion measurements and simulations of binary mixtures of spherical molecules. *Journal of Chemical Physics*, 127:014502, 2007.
- [67] S.W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, 27:229–242, 1982.

- [68] S.W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, 27:213–227, 1982.
- [69] J. Rauch. *Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2006.
- [70] J. Rauch, M. Hartung, W. Köhler, und A. F. Privalov. Correlation between thermal diffusion and solvent self-diffusion in semidilute and concentrated polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 126:214901, 2007.
- [71] J. Rauch und W. Köhler. Diffusion and Thermal Diffusion of Semidilute to Concentrated Solutions of Polystyrene in Toluene in the Vicinity of the Glass Transition. *Physical Review Letters*, 88(18):185901, 2002.
- [72] J. Rauch und W. Köhler. Collective and thermal diffusion in dilute, semidilute, and concentrated solutions of polystyrene in toluene. *Journal of Chemical Physics*, 119(22):11977, 2003.
- [73] J. Rauch und W. Köhler. On the Molar Mass Dependence of the Thermal Diffusion Coefficient of Polymer Solutions. *Macromolecules*, 38:3571, 2005.
- [74] D. Reith und F. Müller-Plathe. On the nature of thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids. *Journal of Chemical Physics*, 112:2436, 2000.
- [75] P. Rossmanith und W. Köhler. Polymer Polydispersity Analysis by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering. *Macromolecules*, 29:3203, 1996.
- [76] M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York, 2005.
- [77] I.C. Sanchez und R.H. Lacombe. An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids. *Journal of Physical Chemistry*, 80(21):2352, 1976.
- [78] R. Schäfer. Doktorarbeit, MPI Mainz, 1997.
- [79] M. Schimpf. Private Mitteilung.
- [80] M. Schimpf und J. Giddings. Characterization of Thermal Diffusion of Copolymers in Solution by Thermal Field-Flow Fractionation. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 28:2673–2680, 1990.
- [81] M. E. Schimpf und J. C. Giddings. Characterization of Thermal Diffusion in Polymer Solutions by Thermal Field-flow Fractionation: Effects of Molecular Weight and Branching. *Macromolecules*, 20:1561, 1987.

- 
- [82] M. E. Schimpf und J. C. Giddings. Characterization of Thermal Diffusion in Polymer Solutions by Thermal Field-flow Fractionation: Dependence on Polymer and Solvent Parameters. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 27:1317–1332, 1989.
- [83] M. E. Schimpf und S. N. Semenov. Mechanism of polymer thermophoresis in nonaqueous solvents. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:9935, 2000.
- [84] H. Schmitz, R. Faller, und F. Müller-Plathe. Molecular Mobility in Cyclic Hydrocarbons: A Simulation Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:9731–9737, 1999.
- [85] S. Semenov und M. Schimpf. Thermophoresis of dissolved molecules and polymers: Consideration of the temperature-induced macroscopic pressure gradient. *Physical Review E*, 69:011201, 2004.
- [86] S. Seywald. Max Planck Institut für Polymerforschung, Mainz. Private Mitteilung.
- [87] K. Shukla und A. Firoozabadi. A New Model of Thermal Diffusion Coefficients in Binary Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:3331–3342, 1998.
- [88] J.-M. Simon, D.K. Dysthe, A.H. Fuchs, und B. Rousseau. Thermal diffusion in alkane binary mixtures. A molecular dynamics approach. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151:151–159, 1998.
- [89] C. Soret. Etat d'équilibre des dissolutions dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, t. II:48–64, 1879.
- [90] D. Stadelmaier und W. Köhler. From Small Molecules to High Polymers: Investigation of the Crossover of Thermal Diffusion in Dilute Polystyrene Solutions. *Macromolecules*, 41:6205–6209, 2008.
- [91] D. Stadelmaier und W. Köhler. Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Chain Flexibility and the Effective Segment Size. *Macromolecules*, 42:9147–9152, 2009.
- [92] E. Stellwagen, Y. Lu, und N.C. Stellwagen. Unified Description of Electrophoresis and Diffusion for DNA and Other Polyions. *Biochemistry*, 42:11745, 2003.
- [93] G. Strobl. *The physics of polymers*. Springer Verlag, Heidelberg, 2007.
- [94] R. Vogelsang und G. Hoheisel. Shear viscosity and thermal conductivity of the Lennard-Jones liquid computed using molecular dynamics and predicted by a memory function model for a large number of states. *Molecular Physics*, 64(6):1203–1213, 1988.
- [95] A. Voit. *Photothermische Strukturierung binärer Polymermischungen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2007.

- [96] A.R. Völkel und J. Noolandi. On the mobility of stiff polyelectrolytes. *Journal of Chemical Physics*, 102(13):5506, 1995.
- [97] S. Wiegand. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. *Journal of Condensed Matter*, 16:R357, 2004.
- [98] S. Wiegand. 150 Jahre Ludwig-Soret Effekt. *Bunsen-Magazin*, Seite 130, 5/2006.
- [99] S. Wiegand, H. Ning, und H. Kriegs. Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering Setup Optimized for Aqueous Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, 11:14169–14174, 2007.
- [100] G. Wittko. Präzise Bestimmung der Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten ausgewählter organischer Lösungsmittel mittels transients holographischer Gitter. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2001.
- [101] G. Wittko. *Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2008.
- [102] G. Wittko und W. Köhler. Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d12. *Journal of Chemical Physics*, 123:014506, 2005.
- [103] G. Wittko und W. Köhler. Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids. *European Physical Journal E*, 21:283–291, 2006.
- [104] S. Wu. Chain Structure and Entanglement. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 27:723–741, 1989.
- [105] S. Wu. Predicting Chain Conformation and Entanglement of Polymers From Chemical Structure. *Polymer Engineering and Science*, 32(12):823, 1992.
- [106] A. Würger. Thermophoresis in Colloidal Suspensions Driven by Marangoni Forces. *Physical Review Letters*, 98:138301, 2007.
- [107] A. Würger. Molecular-Weight Dependent Thermal Diffusion in Dilute Polymer Solutions. *Physical Review Letters*, 102:078302, 2009.
- [108] Y. Yan, P. Blanco, M.Z. Saghir, und M.M. Bou-Ali. An improved theoretical model for thermal diffusion coefficient in liquid hydrocarbon mixtures: Comparison between experimental and numerical results. *Journal of Chemical Physics*, 129:194507, 2008.
- [109] C.K. Zéberg-Mikkelsen, A. Baylaucq, M. Barrouhou, und C. Boned. The effect of stereoisomerism on dynamic viscosity: A study of cis-decalin and trans-decalin versus pressure and temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5:1547–1551, 2003.

- [110] K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, und J. V. Sengers. Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 104:6881, 1996.
- [111] K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, und J. V. Sengers. Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution. *Journal of Chemical Physics*, 111:2270, 1999.
- [112] M. Zhang und F. Müller-Plathe. Reverse nonequilibrium molecular-dynamics calculation of the Soret coefficient in liquid benzene/cyclohexane mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 123:124502, 2005.
- [113] M. Zhang und F. Müller-Plathe. Thermal Conductivities of Molecular Liquids by Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 109:15060–15067, 2005.
- [114] M. Zhang und F. Müller-Plathe. The Soret effect in dilute polymer solutions: Influence of chain length, chain stiffness, and solvent quality. *Journal of Chemical Physics*, 125:124903, 2006.





# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Werner Köhler bedanken. Er hat mich immer fachlich unterstützt, hatte stets sehr gute Ideen und stand bei Fragen und Problemen jederzeit zur Verfügung. Sein kollegialer Führungsstil war eine der wesentlichen Grundlagen für das äußerst angenehme Arbeitsklima innerhalb der Arbeitsgruppe. Vielen Dank auch für die interessanten Gespräche und Diskussionen, die Einladungen und natürlich für die gute Betreuung.

Bei Ernst Rößler bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die sehr angenehme Prüfungsatmosphäre während des Promotionskolloquiums bedanke ich mich bei Werner Köhler, Ernst Rößler, Alois Seilmeier und Stefan Kümmel.

Für die Zusammenarbeit bei den Molekulardynamiksimulationen danke ich Eddie Rossinsky und Florian Müller-Plathe.

Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe. Was wäre die Doktorarbeit ohne nette Kollegen! Für die unzähligen lustigen, netten und interessanten Unterhaltungen, die vielen Hilfen, die gemeinsamen Kochabende, Filmabende, Weinproben und vieles mehr bedanke ich mich bei Stefan Frank, Steffen Hartmann, Marianne Hartung, Andreas König, Patrick Lichtinger, Börn Meier, Nadine Plack, Thilo Pollak, Jürgen Rauch, Philipp Schleiffer, Florian Schwaiger, Albert Voit, Gerhard Wittko und Heiko Wunderlich.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und Verbesserungsvorschläge bedanke ich mich bei Steffen Hartmann, Andreas König und Kathrin Meyer.

Weiterhin möchte ich mich beim gesamten Lehrstuhl EPIV bedanken. Die Gespräche in der Kaffecke, die Grillabende und diverse weitere gemeinsame Aktivitäten haben dazu beigetragen, dass ich meine Promotionszeit in angenehmer Erinnerung behalten werde. Danke dafür an Hubert Audorff, Martin Baaske, Jürgen Baier, Karin Baier, Sebastian Beyer, Thomas Bezold, Marek Blaszczyński, Paul Böhm, Hanna Engelke, Dominique Ernst, Michael Häckel, Chandrashekara Haramagatti, Michael Heimler, Richard Hildner, Christiane Hofmann, Evelyn Hülsmann, Abey Issac, Waltraud Joy, Marc Jendry, Christoph Jung, Lothar Kador, Dagmar Klostermeier, Jürgen Köhler, Ralf Kunz, Erwin Lang, Silke Oellerich, Martti Pärs, Carmen Pérez Léon, Tobias Pflöck, Werner Reichstein, Martin Richer, Wolfgang Richter, Florian Spreitler.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, Tobi und Kathrin für die uneingeschränkte Unterstützung, den Zuspruch und die schöne Zeit. Ich weiß, dass ich jederzeit auf euch zählen kann.



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bayreuth, den .....

.....  
(Dominik Stadelmaier)