

# Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen

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

von

Jürgen Rauch

aus Kulmain

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

Tag der Einreichung: 27. Juli 2006

Tag des Kolloquiums: 20. Dezember 2006



Diffusion and thermal diffusion  
in  
polymer solutions

by

Jürgen Rauch



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	7
Tabellenverzeichnis .....	11
Kurzzusammenfassung .....	12
Abstract .....	13
<b>1 Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>I GRUNDLAGEN</b>	<b>21</b>
<b>2 Thermodynamik und Bezugssysteme</b>	<b>23</b>
2.1 Lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik . . . . .	23
2.2 Bezugssysteme - reference frames . . . . .	25
2.2.1 Massenfeste Bezugssystem . . . . .	26
2.2.2 Volumenfeste Bezugssystem . . . . .	28
2.2.3 Laborsystem . . . . .	29
2.3 Differentialgleichungen für binäre Systeme . . . . .	30
2.4 Theoretische Formulierungen der Transportkoeffizienten . . . . .	32
2.4.1 $D$ aus linearer Nichtgleichgewichtsthermodynamik . . . . .	32
2.4.2 Thermodynamische Relationen für $D_T$ und $S_T$ . . . . .	35
2.4.3 Äußere Potentiale und Thermodiffusion . . . . .	38
<b>3 Korrelationslängen und Skalengesetze</b>	<b>41</b>
3.1 Statische und dynamische Korrelationslänge . . . . .	41
3.2 Statische Skalengesetze . . . . .	44
3.3 Dynamische Skalengesetze . . . . .	46

---

3.4	Diffusionskoeffizienten nach Schaefer und Han . . . . .	47
3.4.1	Das Pseudo-Gel Regime . . . . .	47
3.4.2	Gute Lösungsmittel . . . . .	48
3.4.3	Marginale Lösungsmittel . . . . .	49
3.4.4	Theta-Systeme . . . . .	50
3.4.5	Vergleich verschiedener Darstellungen des Diffusionskoeffizient . . .	51
<b>4</b>	<b>Physikalische Randbedingungen</b>	<b>53</b>
4.1	Polymere, Polymerlösungen, gute Lösungsmittel und Diffusion . . . . .	54
4.2	Glasübergang und Thermodiffusion . . . . .	58
4.3	Polymerlösungen, Phasendiagramm und Phasentübergang . . . . .	62
<b>II</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>75</b>
<b>5</b>	<b>Experimente und Proben</b>	<b>77</b>
5.1	Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS) . . . . .	78
5.1.1	Messprinzip . . . . .	78
5.1.2	Datenauswertung . . . . .	79
5.1.2.1	Nahe dem Glasübergang . . . . .	81
5.1.2.2	Nahe einem kritischen Punkt . . . . .	83
5.1.2.3	Kurzzeitmessungen . . . . .	83
5.2	Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) . . . . .	84
5.3	Statische Feld Gradienten NMR (SFG-NMR) . . . . .	88
5.4	Interferometrie und Abbe Refraktometer . . . . .	90
5.4.1	$(\partial n / \partial T)_{p,w}$ . . . . .	90
5.4.2	Brechungsindex und $(\partial n / \partial w)_{p,T}$ . . . . .	91
5.5	Probenpräparation . . . . .	93
<b>III</b>	<b>ERGEBNISSE und DISKUSSION</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>Binäre Glasbildner</b>	<b>97</b>
6.1	Hohe Molekulargewichte: Polystyrol/Toluol . . . . .	98
6.1.1	Diffusionskoeffizient . . . . .	100

---

6.1.2	Thermodiffusionskoeffizient . . . . .	106
6.1.3	Soret-Koeffizient . . . . .	107
6.1.4	Schlussfolgerungen für hohe Polystyrol-Molekulargewichte . . . . .	110
6.2	Polystyrol-Oligomere . . . . .	111
6.2.1	Soret-Koeffizient . . . . .	114
6.2.2	Diffusionskoeffizient . . . . .	114
6.2.3	Thermodiffusionskoeffizient - verdünnte Lösungen . . . . .	114
6.2.4	Thermodiffusionskoeffizient - konzentrierte Lösungen . . . . .	116
6.2.5	Schlussfolgerungen für Oligomere . . . . .	118
6.3	Diffusion und Selbstdiffusion von Polymer und Lösungsmittel . . . . .	119
6.4	Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	121
6.4.1	Gute Lösungsmittel: THF und Benzol . . . . .	121
6.4.2	Marginale Lösungsmittel . . . . .	123
<b>7</b>	<b>Phasenübergang 2. Ordnung</b>	<b>129</b>
7.1	Proben, Experimente und Datenauswertung . . . . .	131
7.2	Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit . . . . .	133
7.3	Reduzierte Darstellung . . . . .	140
7.3.1	Bestimmung der kritischen Zusammensetzung . . . . .	141
7.3.2	$\epsilon$ -Skalierung . . . . .	142
7.4	Zusammenfassung Phasenübergang . . . . .	149
<b>8</b>	<b>Softpolymer</b>	<b>151</b>
8.1	Konzentrationsabhängigkeit . . . . .	152
8.2	Temperaturabhängigkeit . . . . .	157
8.3	Zusammenfassung Softpolymer . . . . .	162
<b>9</b>	<b>Selbst- und Thermodiffusion</b>	<b>163</b>
9.1	Lösungsmittel Toluol . . . . .	164
9.2	Verschiedene Lösungsmittel für Polystyrol . . . . .	167
9.2.1	Verdünnte Lösungen . . . . .	167
9.2.2	Konzentrierte Lösungen . . . . .	169
9.3	Verschiedene Lösungsmittel für Polymere - verdünnte Lösungen . . . . .	171
9.4	Zusammenfassung Selbst- und Thermodiffusion . . . . .	175

---

<b>10 Soret-Koeffizient und Korrelationslänge</b>	<b>177</b>
10.1 Dynamische und statische Korrelationslänge . . . . .	177
10.2 $S_T$ und statische Korrelationslänge . . . . .	185
10.3 Schlussfolgerungen . . . . .	187
<b>11 Berechnung des Diffusionskoeffizienten</b>	<b>189</b>
<b>IV ZUSAMMENFASSUNGEN und ANHANG</b>	<b>195</b>
<b>12 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>197</b>
12.1 Zusammenfassung . . . . .	197
12.2 Ausblick . . . . .	200
<b>13 Summary</b>	<b>203</b>
<b>A Beispiele zu Kapitel 2.4.1</b>	<b>207</b>
<b>B Brechungsindexinkremente und Probenparameter</b>	<b>211</b>



# Abbildungsverzeichnis

3.1	Maßstabsänderung bei Polymerketten . . . . .	44
4.1	Konzentrationsbereiche in einem guten Lösungsmittel . . . . .	55
4.2	Blobmodell . . . . .	56
4.3	Strömungsfeld in einer Polymerlösung . . . . .	57
4.4	Spezifisches Volumen $V_{sp}(T)$ Glasbildner und Kristall . . . . .	58
4.5	Viskosität und Diffusion eines einfachen Glasbildners . . . . .	59
4.6	Schematische Phasendiagramme in Polymerlösungen . . . . .	66
4.7	Phasenseparierte Polymerlösung . . . . .	67
4.8	Zellenmodell . . . . .	69
4.9	Osmotischer Druck . . . . .	71
4.10	Skalierung der osmotischen Suszeptibilität . . . . .	72
5.1	Messprinzip TDFRS . . . . .	78
5.2	Heterodyne Beugungseffizienz $\zeta_{het}$ in Polystyrol/Toluol . . . . .	79
5.3	Beispiele heterodyne Beugungseffizienz . . . . .	80
5.4	Steigung Konzentrationssignal aus Kurzzeitmessungen . . . . .	84
5.5	Beispiele Feldautokorrelationsfunktion $g_1(t)$ . . . . .	85
5.6	PCS Feldautokorrelationsfunktion $g_1(t)$ von Polystyrol/Toluol-Lösungen . . . . .	86
5.7	Signalamplituden SFG-NMR in Tristyrol/Toluol(d8) . . . . .	88
5.8	Spin-Gitter Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	89
5.9	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ von Polystyrol/Toluol . . . . .	91
5.10	Brechungsindex von Polystyrol/Toluol . . . . .	92
6.1	Glastemperaturen nach Literatur und Fox-Gleichung . . . . .	99
6.2	Diffusionskoeffizient in Polystyrol/Toluol . . . . .	101

---

6.3	Skalengesetze für $S_T$ im Limes $c \rightarrow 0$ . . . . .	102
6.4	Vergleich $D$ aus TDFRS und PCS mit Literatur . . . . .	103
6.5	Thermodiffusionskoeffizient in Polystyrol/Toluol . . . . .	106
6.6	Soret-Koeffizient in Polystyrol/Toluol . . . . .	107
6.7	Verhalten von $S_T^{-1}$ und $D$ . . . . .	108
6.8	$S_T$ von PS-Oligomere und -Polymere in Toluol . . . . .	112
6.9	$D$ von PS-Oligomere und -Polymere in Toluol . . . . .	113
6.10	$D_T$ als Funktion von $M_W$ in Polystyrol/Toluol . . . . .	115
6.11	Dichte Polystyrol und $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ als Funktion von $M_W$ . . . . .	116
6.12	$D_T$ von PS-Oligomere und -Polymere in Toluol . . . . .	117
6.13	Diffusion und Selbstdiffusion in Polystyrol/Toluol . . . . .	119
6.14	$D$ und $S_T$ im System Polystyrol/THF . . . . .	122
6.15	$D$ und $S_T$ in Polystyrol/Benzol . . . . .	122
6.16	$D_T$ von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	124
6.17	$D$ und $S_T$ in Polystyrol/Ethylacetat . . . . .	125
6.18	$D$ und $S_T$ in Polystyrol/MEK . . . . .	125
6.19	$S_T$ von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	126
6.20	$S_T^0$ von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	128
7.1	Phasendiagramm Polystyrol ( $M_W = 103$ kg/mol) in Cyclohexan. . . . .	131
7.2	Isothermen von $D$ und $S_T$ in Polystyrol/Cyclohexan . . . . .	133
7.3	$D$ und $S_T$ als Funktion der Temperatur in Polystyrol/Cyclohexan . . . . .	134
7.4	Berechnung von $D$ in Polystyrol/Cyclohexan . . . . .	136
7.5	Vergleich $D$ und $S_T$ von Polystyrol in Toluol und Cyclohexan . . . . .	137
7.6	$D_T$ als Funktion der Temperatur in Polystyrol/Cyclohexan . . . . .	139
7.7	Vergleich Viskosität und Thermodiffusionskoeffizient . . . . .	140
7.8	Bestimmung der kritischen Temperatur. . . . .	141
7.9	$D$ und $S_T$ in Polystyrol/Cyclohexan als Funktion der reduzierten Temperatur . . . . .	143
7.10	Korrelationslänge und Literaturvergleich . . . . .	145
7.11	$D_T$ in Polystyrol/Cyclohexan als Funktion der reduzierten Temperatur . . . . .	147
8.1	$D$ von PDMS/Toluol als Funktion der Konzentration . . . . .	153

---

8.2	$D_T$ und $S_T$ von PDMS/Toluol als Funktion der Konzentration . . . . .	154
8.3	Vergleich von $S_T$ in PDMS/Toluol und PS/Toluol . . . . .	156
8.4	Temperaturabhängigkeit von $D$ und $S_T$ in PDMS/Toluol . . . . .	158
8.5	Fitparameter $a$ und $T_c^*$ . . . . .	159
8.6	Temperaturabhängigkeit von $D_T$ in PDMS/Toluol . . . . .	160
9.1	Vergleich Selbstdiffusion $D_s^s$ und $D_T$ in Toluol . . . . .	164
9.2	Vergleich $D_s^s$ und $D_T$ in Toluol (umskaliert) . . . . .	165
9.3	Korrelation $D_T$ und $D_s^s$ im Limes $c \rightarrow 0$ . . . . .	168
9.4	$D_T$ und $D_s^s$ von Polystyrol in Toluol, Benzol und Cyclohexan . . . . .	170
9.5	Vergleich mit Literaturdaten von $D_T$ und $D_s^s$ . . . . .	172
9.6	Korrelation $C_\infty$ mit $\Delta_T^0/\beta$ . . . . .	173
10.1	Mikroskopische Bild einer Polymerlösung (Uematsu et al. [1]) . . . . .	178
10.2	Vergleich hydrodynamische und statische Korrelationslänge . . . . .	181
10.3	Vergleich $\xi_h$ mit $\xi_s$ (umskaliert) . . . . .	182
10.4	$\xi_h$ in PDMS/Toluol . . . . .	183
10.5	Vergleich osmotischer Druck und statische Korrelationslänge . . . . .	184
10.6	Vergleich $S_T$ mit statischer Korrelationslänge . . . . .	186
11.1	Berechnete Diffusionskoeffizienten in PS/Toluol . . . . .	191
11.2	Berechnete Diffusionskoeffizienten in PDMS/Toluol . . . . .	193
A.1	Diffusion und Selbstdiffusion in PDMS/Toluol-Lösungen . . . . .	207
A.2	$D$ und $\xi_h$ in PLMA/Ethylacetat-Lösungen . . . . .	208



# Tabellenverzeichnis

6.1	Virialentwicklung des Diffusionskoeffizienten . . . . .	104
9.1	$D_s^{s0}$ und $D_T^0$ im Grenzfall $w \rightarrow 0$ . . . . .	169
9.2	Transportkoeffizienten Polystyrol in Toluol und Cyclohexan . . . . .	170
B.1	Polystyrole (PS) . . . . .	211
B.2	Brechungsindex Polystyrol/Toluol . . . . .	211
B.3	Daten Polystyrol-Oligomere . . . . .	212
B.4	Brechungsindexinkremente PS/Benzol und Überlappkonzentrationen . . . .	212
B.5	Brechungsindexinkremente PS/THF und Überlappkonzentrationen . . . . .	213
B.6	Brechungsindexinkremente PS/Ethylacetat . . . . .	213
B.7	Brechungsindexinkremente PS101/Cyclohexan . . . . .	213
B.8	Brechungsindexinkremente PS24/MEK und PS24/Cyclooktan . . . . .	214
B.9	Polydimethylsiloxan (PDMS) . . . . .	214
B.10	Brechungsindexinkremente PDMS20/Toluol . . . . .	214

# Kurzzusammenfassung

Diffusionskoeffizient ( $D$ ), Thermodiffusionskoeffizient ( $D_T$ ) und der Soret-Koeffizient ( $S_T$ ) wurden in Polymerlösungen mit TDFRS und PCS unter verschiedenen physikalischen Bedingungen konzentrations- und temperaturabhängig untersucht. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von verdünnten Lösungen bis hin zu den Polymerschmelzen. In den binären Glasbildnern (z.B. Polystyrol/Toluol) sinken  $D$  und  $D_T$  mit steigender Konzentration, und damit bei Annäherung an den Glasübergang, stark ab.  $S_T$  bleibt hingegen von einer Zunahme der lokalen Reibung unbeeinflusst und folgt Skalengesetzen. In den Polystyrol-Oligomeren treten Abweichungen von der etablierten Molmassenunabhängigkeit von  $D_T$  unter zwei Bedingungen auf. Zum einen ist es in den verdünnten Lösungen ein Endgruppeneffekt und zum anderen sind in den konzentrierten Lösungen die unterschiedlichen Glastemperaturen der Oligomerlösungen dafür verantwortlich. Im Gegensatz zum Glasübergang dominiert bei einem Phasenübergang 2. Ordnung (Polystyrol/Cyclohexan) die Thermodynamik.  $D$  und  $S_T$  zeigen kritisches Verhalten und  $D_T$  wird hiervon nicht beeinträchtigt. Durch die Untersuchung eines Softpolymers<sup>a</sup> (PDMS) in einem guten Lösungsmittel (Toluol) können die Effekte von Glas- und Phasenübergang vermieden werden. Vergleiche der Konzentrationsabhängigkeit des  $D_T$  mit der des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Lösungsmittels bestätigten das Bild eines von der lokalen Reibung beeinflussten Thermodiffusionskoeffizienten. Aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten können hydrodynamische Korrelationslängen  $\xi_h$  berechnet werden, die der gleichen Konzentrationsabhängigkeit folgen wie die aus Streuexperimenten (Literaturdaten) bestimmte statische Korrelationslänge  $\xi_s$ . Eine direkte Korrelation des Soret-Koeffizienten mit  $\xi_s$  ist möglich. Mit Hilfe des  $D_s^s$  und des osmotischen Drucks gelingt die Berechnung des Diffusionskoeffizienten für den gesamten Konzentrationsbereich.

---

<sup>a</sup>Der Begriff „Softpolymer“ bezeichnet in dieser Arbeit ein Polymer mit sehr niedriger Glastemperatur.

# Abstract

Diffusion coefficient ( $D$ ), thermal diffusion coefficient ( $D_T$ ) and the Soret coefficient ( $S_T$ ) were determined temperature and concentration dependent in polymer solutions by TDFRS and PCS. The polymer concentrations extend from dilute solutions up to the polymer melts. In binary glass formers (e.g. polystyrene/toluene)  $D$  and  $D_T$  decreased with increasing concentration and therefore with the approaching glass transition.  $S_T$  remains unaffected by the increase of the local friction and obeys scaling laws. Polystyrene oligomers show deviations from the well established molar mass independence of  $D_T$  under two conditions. On the one hand it is an endgroup effect in dilute solutions and on the other hand the different glass transition temperatures of the oligomer solutions are responsible for this deviations.

Contrary to the glass transition thermodynamics is dominating a second order phase transition in polystyrene/cyclohexane solutions.  $D$  and  $S_T$  show critical behavior and  $D_T$  is almost not influenced. The investigation of a soft polymer<sup>a</sup> (PDMS), dissolved in the good solvent toluene, avoids the effects of a glass or a phase transition. A comparison of the concentration dependence of  $D_T$  with the self diffusion coefficient  $D_s^s$  of the solvent confirms the picture of a thermal diffusion coefficient influenced by local friction. Hydrodynamic correlation lengths  $\xi_h$  were calculated from measured diffusion coefficients.  $\xi_h$  follows the same concentration dependence as the static correlation length  $\xi_h$  (literature data) determined by scattering experiments. A direct correlation of the Soret coefficient with  $\xi_h$  can be shown. With the aid of  $D_s^s$  and the osmotic pressure the calculation of the diffusion coefficient is possible for the whole concentration range.

---

<sup>a</sup>The term „soft polymer“ denotes a polymer with a low glass transition temperature in the context of this thesis.





# Kapitel 1

## Einleitung

Es werden Transportprozesse in Polymerlösungen über den gesamten Konzentrationsbereich untersucht. Die Messtemperaturen liegen etwa bei Raumtemperatur, was für die meisten Polymere von Bedeutung ist, da ihre Glastemperaturen häufig weit oberhalb dieser Temperatur liegen. Die Polymerstandards sind relativ eng verteilt und bilden zusammen mit den Lösungsmitteln binäre Systeme. Massendiffusion, oder einfach nur Diffusion genannt, Thermodiffusion und Selbstdiffusion des Lösungsmittels werden mit verschiedenen experimentellen Techniken charakterisiert. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von den verdünnten Lösungen, in denen die Polymere als voneinander unabhängige Einheiten ihre Selbstdiffusion ausführen, bis zu den fast reinen Schmelzen.

In den meisten Fällen ist die Datenbasis für Diffusion und Thermodiffusion in der Literatur auf verdünnte und halbverdünnte Lösungen, d.h. bis etwa 30% Gewichtsanteil Polymer für die Diffusion und weitaus kleinere Konzentrationen (etwa 10 %, meistens viel weniger) für die Thermodiffusion, beschränkt. Die vorliegende Arbeit erweitert diese Datenbasis beträchtlich und charakterisiert in vielen Fällen erstmals Diffusion und Thermodiffusion über das gesamte Spektrum der Polymerkonzentrationen. Dies sind z.B. der Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  und der Soret-Koeffizienten  $S_T$  in Glasbildnern, die Verletzung der Molmassenunabhängigkeit in Oligomer-Lösungen, der Einfluss eines Phasenübergangs auf die Thermodiffusion in Polymerlösungen, die Temperaturabhängigkeit von  $S_T$  in einem sogenannten Softpolymer und die Korrelation des Thermodiffusionskoeffizienten mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels [2, 3, 4, 5, 6].

Der Diffusionskoeffizient<sup>1</sup> charakterisiert in einem binären System den Mischungsprozess der beiden Komponenten. Dieser ist zu unterscheiden von den Selbstdiffusionskoeffizienten der Mischungspartner. Vor allem ist dies von Bedeutung, wenn eine der Systemkomponenten nicht im Übermaß vorhanden ist. In den beiden Grenzfällen einer sogenannten verdünnten Lösung sind Selbst- und Diffusionskoeffizient der verdünnten Komponente identisch. Bei höheren Konzentrationen wird die Selbstdiffusion des Polymers außer Acht gelassen, da sie auf viel größeren Zeitskalen stattfindet als die Massendiffusion. Die Polymerlösungen werden im Sinne von de Gennes [7] als Gel betrachtet. Ein Auftreten sogenannter „slow modes“, also Prozessen die viel langsamer ablaufen als die Massendiffusion, werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Ungeachtet welcher Natur diese langsamen Moden sind [8, 9], werden die untersuchten Lösungen bei konstanter Temperatur und Druck nach

---

<sup>1</sup>Wird auch als Interdiffusionskoeffizient oder kollektiver Diffusionskoeffizient bezeichnet.

dem Abklingen von Temperatur- und Konzentrationsgradienten als im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet.

Der Diffusionskoeffizient aus experimentellen Daten ist in verdünnten Polymerlösungen im Rahmen der Berechnungen von Kirkwood und Riseman (siehe z.B. [10, 11] und Referenzen) gut verstanden. Oberhalb der Überlappkonzentration wird in den halbverdünnten Polymerlösungen der Diffusionskoeffizient unabhängigen vom Molekulargewicht, was durch die Skalenüberlegungen von de Gennes [7] erklärt wurde. In den hochkonzentrierten Lösungen hat sich die Freie-Volumen-Theorie nach Vrentas und Duda [12, 13] als nützlich erwiesen, Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Die Dynamik in den hochkonzentrierten Lösungen wird bestimmt durch die Mobilität des restlichen Lösungsmittels.<sup>2</sup> Zwischen den halbverdünnten und den hochkonzentrierten Lösungen klafft jedoch in den theoretischen Beschreibungen eine Lücke, einmal abgesehen von einfachen Parametrisierungen des Problems. Im Rahmen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass das Modell eines Pseudo-Gels von de Gennes durchaus geeignet ist, Diffusionskoeffizienten von den halbverdünnten bis zu den hochkonzentrierten Lösungen zu berechnen (Kapitel 11).

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Kopplung der Gradienten von Temperatur und Konzentration in Polymerlösungen. Ludwig [14] und Soret [15] entdeckten 1856 bzw. 1879 unabhängig voneinander, dass ein Temperaturgradient eine Massenstrom antreibt. Dieses Phänomen wird deshalb als Ludwig-Soret-Effekt bezeichnet. Der Soret-Koeffizient  $S_T$  charakterisiert das Verhältnis von Konzentrations- zu Temperaturgradient und ist somit ein Maß für das Separationsverhältnis.  $S_T$  ist durch die Relation  $D_T = S_T D$  mit dem Diffusions- und dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  verknüpft. Die entsprechenden Experimente erfordern im einfachsten Fall eine kalte und eine geheizte Oberfläche zwischen denen sich die Polymerlösung befindet. Experimente mit diesem einfachen Aufbau neigen jedoch dazu, bedingt durch den relativ großen Abstand zwischen den Platten und hoher Temperaturunterschiede, die durch Thermodiffusion aufgebauten Konzentrationsgradienten durch Konvektion wieder zu zerstören. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass mit holographischen Gittern arbeitende Thermodiffusionsexperimente (TDFRS) diese Probleme umgehen können. Aufgrund ihrer geringen intrinsischen Fehler und guter Reproduzierbarkeit wird TDFRS als eine der Referenzmethoden zur Bestimmung von Soret-Koeffizienten angesehen [16].

Die im Rahmen dieser Arbeit mit TDFRS durchgeführten Messungen liefern Aussagen über die Diffusions- und Soret-Koeffizient. Dabei ist von großem Vorteil, dass diese Methode unempfindlich ist gegenüber Verunreinigungen wie z.B. Staub. Dieser stellt für die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) das größte Problem dar. Dies gilt vor allem wegen der hohen Viskosität konzentrierter Lösungen, was ein Entfernen der Verunreinigungen erschwert. Trotzdem wurden mit PCS Messungen durchgeführt und zur Verifizierung der aus TDFRS-Messungen gewonnenen Diffusionskoeffizienten herangezogen.

Es existieren eine Reihe von theoretischen Konzepten zur Beschreibung der Thermodiffusion in Polymerlösungen. Dazu zählen z.B. das kinetischen Modelle von Khanzanovich [17] und die neuere Theorie von Schimpf und Semenov [18, 19]. Allen Theorien ist zu eigen, dass sie entweder kaum zugängliche molekulare Parameter enthalten oder sich nur auf verdünnte Lösungen beziehen. Andere Versuche bestanden darin, Thermodiffusionskoeffizienten mit allen denkbaren physikalischen Parametern zu korrelieren und mit statistischen Methoden

---

<sup>2</sup>Im Grenzfall  $w \rightarrow 1$  ist eigentlich das Polymer das „Lösungsmittel“ für die kleineren Moleküle. Es soll jedoch die Bezeichnung „Lösungsmittel“ für die kleineren Moleküle beibehalten werden.

die beste Parametrisierung zu finden [20]. Eine Diskussion der verschiedenen theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Thermodiffusion in Polymerlösungen gibt Schimpf [21]. In der vorliegenden Arbeit wird auf eine reine phänomenologische Beschreibung, auf Basis der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik, zurückgegriffen. Die größte Schwäche dieses Herangehens ist die Einführung eines Parameters ( $\Delta_T$ ), der alle anderen Informationen enthält, außer der lokalen Reibung und der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks.

### Problemstellung und Stand des Wissens

Mit die prominentesten Arbeiten zur Thermodiffusion in Polymerlösungen sind die von Schimpf und Giddings [20, 22, 23]. Dort wurde in verdünnten Lösung festgestellt, dass der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig ist vom Molekulargewicht. Diese Ergebnisse wurden im Laufe der Jahre immer wieder bestätigt [3, 24, 25, 26]. Es gingen jedoch kaum Untersuchungen über die Überlappkonzentration hinaus. Eine der Arbeiten, die bis in den hochkonzentrierten Bereich Thermodiffusionskoeffizienten zum ersten Mal bestimmte, ist die von Schäfer [27]. Dort wurde gezeigt, dass der Thermodiffusionskoeffizient in einem Polymer mit sehr niedriger Glastemperatur (PDMS) als Funktion der Konzentration weniger als eine halbe Größenordnung variiert. Der Soret-Koeffizient war ab den halbverdünnten Lösungen unabhängig vom Molekulargewicht. Schäfer zeigt dies zwar nicht explizit in seiner Arbeit, es geht aber aus der Betrachtung von  $D$  und  $D_T$  hervor. Von Zhang et al. [24] wurde in Polystyrol/Toluol bis weit in den konzentrierten Bereich ( $w < 0.56$ ) Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten bestimmt. Untersuchungen durch den Autor am gleichen System [28] zeigen jedoch erheblich andere Resultate als die Arbeit von Zhang et al. [24]. Der Umstand, dass Polystyrol/Toluol-Lösungen binäre Glasbildner darstellen, schlägt sich in einem dramatischen Absinken von  $D_T$  bei hohen Konzentrationen nieder. Im Vergleich dazu, ist  $D_T$  bei Zhang et al. praktisch konstant. Erstaunlicherweise zeigen die Soret-Koeffizienten von Zhang et al. und der vorliegenden Arbeit nahezu perfekte Übereinstimmung [28]. Die Ursache für diese Stimmig- bzw. Unstimmigkeiten sind bis jetzt noch ungeklärt.

Die Messungen in [28] sollten für andere Molekulargewichte bestätigt werden. Dies gelang und ist in [2, 3] dokumentiert. Untersuchungen mit anderen Lösungsmitteln als Toluol für Polystyrol liefern vergleichbare Resultate. Die untersuchten Polymerlösungen stehen aufgrund der beteiligten Komponenten zwischen den niedermolekularen Mischungen und den Polymerschmelzen. Ein Ergebnis der aktuellen Arbeiten von Enge [29] in Schmelzen ist die Unempfindlichkeit des Thermodiffusionskoeffizienten gegenüber einem Phasenübergang 2. Ordnung. Zur Debatte stand deshalb, auch Messungen an einem schlechten Lösungsmittel für Polystyrol durchzuführen. Den Anknüpfungspunkt zu niedermolekularen Mischungen liefern die Messungen an Polystyrol-Oligomeren in Toluol. Auch die Messungen von Schäfer [27] sollten nachvollzogen werden, da sich erhebliche Änderungen im experimentellen Setup und in der Datenauswertung ergeben hatten.

Der wesentlich Punkt bei allen Ergebnissen ist in dem Wechselspiel zwischen drei Größen und ihrem Auftreten in den Transportkoeffizienten unter verschiedenen physikalischen Gegebenheiten, wie Glas- oder Phasenübergang 2. Ordnung, zu sehen. Der Diffusionskoeffizient wird bestimmt durch die Größen Reibung und treibende Kraft. Im Thermodiffusionskoeffizienten schlägt sich die Reibung nieder und im Soret-Koeffizienten die treibende Kraft der Diffusion.  $D_T$  und  $S_T$  enthalten noch die dritte Größe ( $\Delta_T$ ), die als Parameter eingeführt wird und alle anderen Abhängigkeiten auffängt.

## Kapitelübersicht

Die Arbeit ist in die vier Teile Grundlagen, Experimentelles, Ergebnisse mit Diskussion und einer Zusammenfassung mit nachfolgendem Anhang gegliedert.

### Teil I: Grundlagen

#### Kapitel 2: *Lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik, Bezugssysteme und phänomenologische Gleichungen*

Die Grundlagen der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik werden dargestellt. Die Bedeutung verschiedener Bezugssystem, die phänomenologischen Gleichung und daraus ableitbare Formen für die Transportkoeffizienten  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  werden erläutert.

#### Kapitel 3: *Korrelationslänge und Skalengesetze*

Der Begriff der Korrelationslänge wird zusammen mit einer Darstellung für den Diffusionskoeffizienten eingeführt und Skalengesetze für statische und dynamische Größen werden diskutiert. Herleitungen der Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten, ausgehend vom Pseudo-Gel Ansatz nach de Gennes, werden gegeben.

#### Kapitel 4: *Physikalische Randbedingungen: Polymere, Glas- und Phasenübergang*

Die grundlegenden Eigenschaften von Polymeren und Polymerlösungen werden dargestellt. Da sich wesentliche Teile der Arbeit mit Glasbildnern und dem Phasenübergang 2. Ordnung befassen, werden auch deren Eigenschaften in diesem Kapitel kurz beschrieben.

### Teil II: Experimentelles

#### Kapitel 5: *Experimente und Proben*

Dieses Kapitel erläutert die verwendeten experimentellen Methoden (TDFRS, PCS und SFG-NMR), die Durchführung und Auswertung der Messungen, die Probenpräparation, die Gewinnung der Brechungsindexinkremente und die verwendeten Substanzen.

## Teil III: Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: *Binäre Glasbildner*

Dieses Kapitel ist das umfangreichste und beinhaltet vier eigenständige Unterabschnitte. Der erste Teil stellte die Ergebnisse in hochmolekularen Polystyrol/Toluol-Lösungen dar. Diese Untersuchungen werden im anschließenden Teil auf Polystyrol-Oligomere in Toluol erweitert. Der dritten Abschnitt stellt die Selbstdiffusionskoeffizienten eines Polystyrols und seines Lösungsmittels Toluol dem Diffusionskoeffizienten gegenüber. Der letzte Abschnitt ist eine Sammlung von Ergebnissen, die die Resultate im System Polystyrol/Toluol bestätigen. Unter anderem werden die Auswirkungen einer graduellen Verschlechterung der Lösungsmittelqualität aufgezeigt.

Kapitel 7: *Phasenübergang 2. Ordnung*

Temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen der Diffusion und Thermodiffusion in Polystyrol/Cyclohexan bis weit in den konzentrierten Bereich werden vorgestellt. Die Gegenwart eines Phasenübergangs 2. Ordnung zeigt deutliche Auswirkungen auf die Transportkoeffizienten.

Kapitel 8: *Softpolymer*

An dem Softpolymer PDMS wurden ebenfalls temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Das markante dabei ist, dass in diesem System die Effekte eines Glas- und Phasenübergangs bei den Messbedingungen ausgeschaltet sind.

Kapitel 9: *Selbst- und Thermodiffusion*

Der lokale Charakter des Thermodiffusionskoeffizienten führt in diesem Kapitel zum direkten Vergleich mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels. Dabei ergeben sich Korrelationen in verdünnten wie in konzentrierten Lösungen für verschieden Polymer/Lösungsmittel-Kombinationen.

Kapitel 10: *Soret-Koeffizient und Korrelationslänge*

Die dynamische Korrelationslänge wird aus eigenen Daten berechnet und mit Literaturwerten zur statischen Korrelationslänge verglichen. Ein Modell für konzentrierten Polymerlösungen wird diskutiert und auf die Ähnlichkeit des Soret-Koeffizienten mit der statischen Korrelationslänge bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit wird hingewiesen.

Kapitel 11: *Berechnung des Diffusionskoeffizienten*

Auf Basis der Überlegungen zum Diffusionskoeffizienten von de Gennes [7] und bei Schaefer und Han [11] wird  $D$ , mit Hilfe von experimentellen Daten zum Selbstdiffusionskoeffizienten und des osmotischen Drucks, für den gesamten Konzentrationsbereich in PS/Toluol- und PDMS/Toluol-Lösungen berechnet.

## Teil IV: Zusammenfassungen und Anhang

### Konventionen

- Wenn zur **Messtemperatur** keine weitere Angaben gemacht werden, ist immer Raumtemperatur mit  $T = 295$  K anzunehmen.
- Fettschrift von Symbolen, z.B. **J**, zeigt eine vektorielle Größe an.
- **Messunsicherheit** und **Fehlerbalken**:  
Soweit nicht explizit angegeben oder eingezeichnet, sind die Messunsicherheiten in der Größenordnung der verwendeten Symbole oder kleiner.
- Die Bezeichnung „**Lösungsmittel**“ für die kleinere Lösungskomponente wird beibehalten, auch wenn Polymerkonzentration  $w \rightarrow 1$ .
- „**Binäre Glasbildner**“: Polymerlösungen ohne Kristallisation mit  $T_g^p > T_g^s$ .  $T_g^p$  bzw.  $T_g^s$  sind die Glastemperaturen des reinen Polymers bzw. Lösungsmittels.
- Die Begriffe **Diffusion**, **Interdiffusion**, **kollektive Diffusion** und **Massendiffusion** werden synonym gebraucht; diese sind zu unterscheiden von der Selbstdiffusion (wird explizit als solche bezeichnet).
- **PS**: Polystyrol
- **PDMS**: Polydimethylsiloxan

# Teil I

## GRUNDLAGEN





# Kapitel 2

## Lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik, Bezugssysteme und phänomenologische Gleichungen

Der erste Abschnitt definiert den Zusammenhang zwischen Onsager-Koeffizienten, treibenden Kräften und generalisierten Flüssen im Rahmen der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik und führt den Begriff der Entropieproduktion ein. Die für die Experimente relevanten Bezugssysteme (massen- und volumenfest, Laborsystem) werden im anschließenden Teil erläutert. Darauf folgen die zur Beschreibung der Thermodiffusionsexperimente notwendigen Differentialgleichungen. Der letzte Abschnitt liefert die Darstellung des Diffusions-, Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten auf Basis einer rein phänomenologischen Beschreibung.

---

### 2.1 Lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Die vorliegende Arbeit betrachtet Transportprozesse von Massen und Wärme in binären Polymerlösungen. Bei Transportprozessen erster Ordnung liegen in einem System z.B. nur Gradienten in der Konzentration oder Temperatur vor. Die verursachten Flüsse an Masse oder Wärme sind nicht mit anderen Flüssen gekoppelt. In einer Mischung treten jedoch Konzentrations- und Temperaturgradienten gemeinsam auf, da Kreuzkopplungen zwischen diesen Flüssen wirksam sind. Dies ist der in dieser Arbeit betrachtete Soret-Effekt. Derartige Kreuzkopplungen werden als Effekte zweiter Ordnung bezeichnet.<sup>1</sup> Allgemein können zwischen verschiedenen Gradienten in den treibenden Kräften Kreuzkopplungen auftreten.

---

<sup>1</sup>Es werden zwar Polymerlösungen untersucht, aber an dieser Stelle soll von einem strukturlosen Kontinuum als einer binären Mischung ausgegangen werden, das als weitere Erhaltungsgröße die Konzentration besitzt.

Dies sind z. B. der Peltier- und Seebeck-Effekt. Die Reihe an möglichen Kreuzkopplungen wird durch das so genannte Curie-Prinzip eingeschränkt [30].

Die lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik stellt einen Formalismus zur Verfügung, Effekte erster und zweiter Ordnung geschlossen darzustellen. Außerdem existieren Symmetrierelationen zwischen den auftretenden Transportkoeffizienten, die sogenannten Onsager-Relationen. Ein Transportprozeß kann allgemein durch eine Relation zwischen generalisierten Flüssen ( $\mathbf{J}_k$ ) und treibenden Kräften ( $\mathbf{X}_i$ ) geschrieben werden als

$$\mathbf{J}_k = \underline{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{X}_i, \quad (2.1)$$

wobei die  $\underline{\mathbf{L}}$  die Kopplungskoeffizienten enthält. Dies sind z. B. Diffusionskoeffizient  $D$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  oder auch der Thermoeffusionskoeffizient  $D_T$ . Die generalisierten Kräfte  $\mathbf{X}_i$  sind proportional zu Gradienten der problemspezifischen Potentiale. Im Falle der Thermoeffusion sind das Gradienten im chemischen Potential ( $\mu_i$ ) der  $i$ -ten Komponente und der Temperatur ( $T$ ):

$$\mathbf{X}_i = -\nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T^2} \nabla T \quad (2.3)$$

Der Index  $q$  in Gl. 2.3 zeigt dabei die treibende Kraft für den Wärmestrom an.

Damit die generalisierten Kräfte als Funktionen thermodynamischer Potentiale geschrieben werden können, muss die Bedingung des so genannten „lokalen Gleichgewichts“ erfüllt sein. Das betrachtete System bleibt lokal immer im thermodynamischen Gleichgewicht, so dass die aus der Gleichgewichtsthermodynamik bekannten Potentiale verwendet werden können. Gerade im Bezug auf Glasbildner, deren Kennzeichen im Verlassen des thermodynamischen Gleichgewichts besteht, wird dieser Umstand noch zu diskutieren sein.

Prozesse der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik sind aus Erfahrung irreversibel. Ein makroskopischer Konzentrationsgradient klingt ohne treibende Kraft (z. B. durch den Soret-Effekt) nach einem Vielfachen der Relaxationszeit auf den Gleichgewichtswert der Konzentration ab. Dieser Umstand wird durch die lokale Entropieproduktion  $dS_i/dt$  in der Form

$$\sigma = \frac{dS_i}{dt} = \sum_k \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k, \quad (2.4)$$

dargestellt. Die lineare Beziehung zwischen den generalisierten Flüssen und Kräften ist nach Onsager (Gl. 2.1) für ein  $N$ -Komponenten System:

$$\mathbf{J}_k = \sum_{i=1}^N L_{ki} \mathbf{X}_i + L_{kq} \mathbf{X}_q \quad (2.5)$$

$$\mathbf{J}'_q = \sum_{i=1}^N L_{qi} \mathbf{X}_i + L_{qq} \mathbf{X}_q \quad (2.6)$$

Dies ist bereits die Formulierung, die nötig ist, um Thermoeffusion zu beschreiben.  $\mathbf{J}_k$  ist der Massenfluss der  $k$ -ten Komponente und  $\mathbf{J}'_q$  ist der so genannte reduzierte Wärmefluß. Der eigentliche Wärmefluß, hervorgerufen durch einen Temperaturgradienten in einem

einfachen Fluid, wird in einer Mischung durch die Wärme, die mit den diffundierenden Teilchen transportiert wird, modifiziert. Das Bezugssystem für die Massenflüsse  $\mathbf{J}_k$  ist in obiger Formulierung massenfest. Die Geschwindigkeiten, die hinter den Massenflüsse  $\mathbf{J}_k$  stehen, beziehen sich auf die Geschwindigkeit des Schwerpunktes aller am Diffusionsprozeß beteiligten Teilchen. Die generalisierten Kräfte sind bei Abwesenheit von äußeren Kräften durch Gl. 2.2 und 2.3 gegeben.

Die hier dargelegten Untersuchungen behandeln binäre Systeme mit zwei Massenströmen  $\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_2$ .<sup>2</sup> In einem massenfesten Bezugssystem gilt  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$  und damit lauten die Transportgleichungen 2.5 und 2.6:

$$\mathbf{J}_2 = L_{22} \nabla \left\{ \left( \frac{\mu_1}{T} \right) - \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\} - L_{2q} \frac{1}{T^2} \nabla T \quad (2.7)$$

$$\mathbf{J}_q = L_{q2} \nabla \left\{ \left( \frac{\mu_1}{T} \right) - \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\} - L_{qq} \frac{1}{T^2} \nabla T \quad (2.8)$$

Die beiden diagonalen Onsager-Koeffizienten beschreiben die Ficksche Massendiffusion ( $L_{22}$ ) und die Wärmeleitung ( $L_{qq}$ ). Die außerdiagonalen Koeffizienten zeigen eine Kopplung zwischen Temperatur und Konzentration ( $L_{2q}$ : Ludwig-Soret-Effekt) und den umgekehrten Fall eines Wärmestroms aufgrund eines Konzentrationsgradienten ( $L_{q2}$ : Dufour-Effekt) an. Der Dufour-Effekt (erste Term der rechten Seite von Gl. 2.8) wird meistens in Flüssigkeiten vernachlässigt. Betrachtet man jedoch Thermodiffusion in Gasen, so ist der Dufour-Effekt in die Beschreibung mit einzubeziehen.

## 2.2 Bezugssysteme - reference frames

Durch die Gl. 2.7 und 2.8 werden Massen-, Wärmestrom und die Kopplung zwischen diesen beschrieben. Diese Beschreibung geschieht im so genannten massenfesten Bezugssystem. Dieses ist hier besonders im Rahmen der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik geeignet, da sich die Formulierung der Dissipationsfunktion  $Y = T\sigma$  hier einfacher gestaltet. Die Diffusionskoeffizienten haben z.B. einfache Beziehungen zu den Onsagerschen Transportkoeffizienten und besitzen bestimmte Symmetrieeigenschaften, wenn man sie in Bezug auf theoretisch motivierte Bezugssysteme formuliert.

Betrachtet man irgendeinen Massenfluss  $\mathbf{J}_i$ , dann findet dieser Fluss immer bezüglich einer wählbaren Referenzgeschwindigkeit statt. Diese Geschwindigkeit stellt das Bezugssystem für den Fluss  $\mathbf{J}_i$  dar. Solche Bezugssystem können massenfest, volumenfest, bezüglich der Geschwindigkeit einer Komponente aufgestellt werden oder sich gänzlich auf das Laborsystem beziehen. Es wird zu klären sein, wie die theoretisch bevorzugten Formulierungen der phänomenologischen Gleichungen mit den Messungen der Transportkoeffizienten im Laborsystem verknüpft sind. Die folgenden Darstellungen sind an Luettmer-Strathmann [31] und Tyrrell [32] angelehnt. Beide Autoren greifen aber auf das grundlegende Werk von de Groot und Mazur [30] zurück.

In einem isothermen System ( $\mathbf{X}_q = 0$ ) lässt sich die Entropieproduktion folgendermaßen schreiben:

$$\sigma = - \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \frac{(\nabla \mu_k)_T}{T} \quad (2.9)$$

<sup>2</sup>Da in dieser Arbeit Polymerlösungen behandelt werden, haben die Indizes eine konkrete Bedeutung. Indizes 1 steht für Lösungsmittel und 2 für das Polymer.

Obige Gleichung folgt aus Gl. 2.2 und 2.4 für eine  $K$ -Komponenten Mischung. Da sich die Probe für die Diffusionsexperimente in einem abgeschlossenem Gefäß befindet, herrscht mechanisches Gleichgewicht. Deshalb ist bei der Abwesenheit äußerer Kräfte der Druck konstant. Wendet man das Theorem von Prigogine [30] an, dann kann der Diffusionsfluß  $\mathbf{J}_i$  der Komponente  $i$  einer Mischung in Gl. 2.9 durch einen Diffusionsstrom

$$\mathbf{J}_i^a = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^a) \quad (2.10)$$

ersetzt werden, der sich auf eine beliebige Referenzgeschwindigkeit  $\mathbf{v}^a$  bezieht.  $\rho_i$  ist dabei die Dichte (Masse pro Gesamtvolumen) der Komponente  $i$ . Somit lautet die Gleichung für die Entropieproduktion

$$\sigma = - \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k^a \frac{(\nabla \mu_k)_{T,p}}{T}. \quad (2.11)$$

Die Referenzgeschwindigkeit wird als gewichtetes Mittel der Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i$  der Komponenten  $i$

$$\mathbf{v}^a = \sum_{i=1}^K a_i \mathbf{v}_i, \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^K a_i = 1 \quad (2.12)$$

geschrieben, wobei  $a_1, a_2, \dots, a_K$  die normalisierten Gewichte sind. Als Gewichte treten z.B. auch der Massenbruch auf, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt.

### 2.2.1 Das massenfeste Bezugssystem (barycentric reference frame)

In diesem und dem folgenden Abschnitt werden in allgemeiner Form Mischung aus  $K$  Komponenten betrachtet. Im Abschnitt 2.3 (Seite 30) werden die folgenden allgemeinen Formulierungen auf den Fall einer binären Mischungen reduziert.

Ausgangspunkt ist die Erhaltung der Masse jeder der  $K$  Komponenten der Mischung

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k), \quad k \in \{1, \dots, K\}. \quad (2.13)$$

$\rho_k$  ist die Dichte der Komponente  $k$  und  $\mathbf{v}_k$  ihre Geschwindigkeit im Laborsystem. Zu beachten ist, dass nur  $(K - 1)$  Gleichungen der Gl. 2.13 voneinander unabhängig sind, da im thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebener Zusammensetzung  $\rho$ , Temperatur und Druck die  $k$ -te Dichte

$$\rho_k = \rho_k(T, p, \rho, \rho_1, \dots, \rho_{k-1}, \rho_{k+1}, \dots, \rho_K) \quad (2.14)$$

eine Funktion aller anderen Dichten ist.

Summiert man über alle  $K$  Komponenten in Gl. 2.13 erhält man

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}), \quad (2.15)$$

wobei die Dichte der Mischung  $\rho$  und die Geschwindigkeit des Schwerpunktes  $\mathbf{v}$  gegeben sind durch

$$\rho = \sum_{k=1}^K \rho_k \quad \text{und} \quad \mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{v}_k. \quad (2.16)$$

Der Fluss  $\mathbf{J}_k$  von Komponente  $k$  bezüglich des Schwerpunktes ist gegeben durch

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}). \quad (2.17)$$

Gl. 2.17 erfüllt

$$\sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k = 0 \quad (2.18)$$

und bedeutet, dass z.B. in einem binären System der Massenstrom von Komponente 1 durch einen Massenstrom in entgegengesetzter Richtung ausgeglichen werden muss, damit die Kontinuitätsgleichung (Gl. 2.15) nicht verletzt wird.

Einsetzen des Massenflusses  $\mathbf{J}_k$  (Gl. 2.17) in die Kontinuitätsgleichung Gl. 2.13 liefert

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k - \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}), \quad k \in \{1, \dots, K-1\}. \quad (2.19)$$

Verwendet man  $\rho_k = w_k \rho$  und Gl. 2.15 für die zeitliche Änderung der Dichte, dann erhält man aus Gl. 2.19 die entsprechende Gleichung für den Massenbruch  $w_k$ :

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{J}_k - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\rho w_k \mathbf{v}) + \frac{w_k}{\rho} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}), \quad k \in \{1, \dots, K-1\}. \quad (2.20)$$

Unter bestimmten Bedingungen verschwinden die beiden letzten Terme in Gl. 2.20. Von De Groot und Mazur [30] wurde gezeigt, dass die Rotation der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  Null ist, wenn Einflüsse durch die Scherviskosität vernachlässigt werden können. Die untersuchten Mischungen befinden sich eingeschlossen in Küvetten, so dass die Normalkomponente von  $\mathbf{v}$  an den Rändern verschwindet. Es gilt  $\mathbf{v} = 0$  überall dort wo die Divergenz von  $\mathbf{v}$  verschwindet. Diese ist mit Gl. 2.15 gegeben durch

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \rho \right). \quad (2.21)$$

Letztendlich kann die Eigenbewegung des Schwerpunktes vernachlässigt werden, wenn die Dichte der Mischung nicht zu stark in Raum und Zeit variiert. Dies gilt besonders in verdünnten Lösungen in denen der gelöste Stoff nur in geringer Konzentration vorliegt. Ebenso ist das der Fall für inkompressible Mischungen und in konzentrierten Lösungen, wenn die betrachteten Konzentrationsgradienten sehr klein sind. Diese Bedingung wird von den durchgeführten Diffusionsexperimenten erfüllt, da die erzeugten Konzentrationsmodulationen kleiner als  $10^{-4}$  g/g sind.

Würde man z.B. Diffusionsexperimente durchführen, indem man zwei Mischungen relativ stark unterschiedlicher Konzentration und Dichte in Kontakt bringen, so würde durch den einsetzende Diffusionsprozeß die zuerst scharfe, optische sichtbare Grenzfläche aufgeweicht und im Verlauf des Experiments immer verwaschener. Da aber zu Beginn stark verschiedene Konzentrationsunterschiede und damit große Dichteunterschiede vorlagen, würde ein wandern der Diffusionsfront beobachtet werden. Die Geschwindigkeit dieser Diffusionsfront ist die des Schwerpunktes.

Ist Gl. 2.21 erfüllt, dann lautet die Kontinuitätsgleichung für den Gewichtsbruch  $w$  der Komponente  $k$

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( \frac{1}{\rho} \mathbf{J}_k \right). \quad (2.22)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung werden in dem späteren Abschnitt 2.3 (Seite 30) Arbeitsgleichungen hergeleitet, mit denen die TDFRS-Experimente beschrieben und ausgewertet werden. Eine Darstellung der Kontinuitätsgleichung in Gewichtsbrüchen ist für eine Beschreibung der Diffusionsexperimente besser geeignet, da von experimenteller Seite alle Brechungsindexinkremente und Konzentrationen als Gewichtsbruch ermittelt wurden. Problematisch ist, wie bereits angedeutet, dass die Experimente in einem anderen Bezugssystem stattfinden als dem massenfesten.

### 2.2.2 Volumenfestes Bezugssystem

Die mittlere Geschwindigkeit eines Volumenelements ist definiert durch

$$\mathbf{v}^0 = \sum_{k=1}^K \rho_k v_k \mathbf{v}_k. \quad (2.23)$$

$\rho_k$  und  $\mathbf{v}_k$  sind die Dichte und Geschwindigkeit (Laborsystem) der Komponente  $k$  und  $v_k$  ist ihr partielles spezifisches Volumen. Der Fluss  $\mathbf{J}_k^0$  der Komponente  $k$  im volumenfesten Bezugssystem ist gegeben durch

$$\mathbf{J}_k^0 = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^0). \quad (2.24)$$

Gl. 2.24 erfüllt die Bedingung

$$\sum_{k=1}^K v_k \mathbf{J}_k^0 = 0 \quad (2.25)$$

und gewährleistet im volumenfesten Bezugssystem, dass der Transport von Volumen durch z. B. Komponente 1 durch ein Zurückfließen von Volumen mit den anderen  $N - 1$  Komponenten ausgeglichen wird.

Der Massenfluss  $\mathbf{J}_k^0$  im volumenfesten Bezugssystem steht im Verbindung mit dem Fluss  $\mathbf{J}_i$  im massenfesten System durch die Transformation (de Groot und Mazur [30], Seite 243, Gleichungen (44) und (45))

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^{K-1} \rho \left( \frac{\partial w_j}{\partial \rho_k} \right)_{T,p,c_m} \mathbf{J}_k^0 \quad \text{mit } j \neq m \in \{1, \dots, K-1\}. \quad (2.26)$$

Durch die Definition der Flüsse im volumenfesten Bezugssystem erhält die Kontinuitätsgleichung Gl. 2.13 die Form

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 - \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}^0). \quad (2.27)$$

Unter typischen experimentellen Bedingungen wurde von de Groot und Mazur gezeigt, dass die Rotation von  $\mathbf{v}^0$  verschwindet. Da die Normalkomponente von  $\mathbf{v}^0$  Null an den Grenzen ist, verschwindet die mittlere Volumengeschwindigkeit an jeder Stelle in einem abgeschlossenen Behälter, wenn die Divergenz  $\nabla \cdot \mathbf{v}^0$  verschwindet. Berechnet man die Divergenz von  $\mathbf{v}^0$  wie in Gl. 2.23 definiert mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung Gl. 2.13 und verwendet die Zeitableitung von Gl. 2.25, so erhält man

$$\nabla \cdot \mathbf{v}^0 = \sum_{k=1}^K \rho_k \left( \frac{\partial v_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \nabla v_k \right). \quad (2.28)$$

Das bedeutet, dass die mittlerer Strömungsgeschwindigkeit des Volumens vernachlässigt werden kann, wenn die partiellen spezifischen Volumina in Raum und Zeit nahezu konstant sind. In einem TDFRS-Experiment sind die Modulationen von Temperatur und Konzentration klein, so dass Gl. 2.28 erfüllt ist. Somit reduziert sich Gl. 2.27 für die Erhaltung der Masse im volumenfesten Bezugssystem zu

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k^0. \quad (2.29)$$

### 2.2.3 Das Laborsystem

An dieser Stelle soll geklärt werden, wie die oben diskutierten Bezugssysteme mit dem Laborsystem, in dem letztendlich die Messungen stattfinden, zusammenhängen. Tyrrell und Harris [32] stellen dazu die Verbindung zwischen dem Laborsystem, in ihrer Terminologie „cell-fixed reference frame“, und dem volumenfesten Bezugssystem her. Dazu wird die Transformation zwischen den Massenstromdichten aufgeschrieben:

$$\mathbf{J}_k^c = \mathbf{J}_k^0 + c_k \mathbf{v}_{c0} \quad (2.30)$$

$\mathbf{J}_k^c$  ist die Massenstromdichte der Komponente  $k$  im Laborsystem,  $\mathbf{v}_{c0}$  die Relativgeschwindigkeit zwischen dem volumenfesten Bezugssystem und dem Laborsystem und  $c_k$  die Konzentration in  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Es gelingt Tyrrell und Harris die Relativgeschwindigkeit in folgender Form herzuleiten:

$$\mathbf{v}_{c0} = \int_0^z \frac{D^0}{c_1 v_1} \left( \frac{\partial c_2}{\partial z} \right)_t \left( \frac{\partial v_2}{\partial z} \right)_t dz \quad (2.31)$$

Der Index  $t$  bedeutet, dass alle anderen Variablen konstant gehalten werden und  $z$  ist die Ortskoordinate der Messzelle. Setzt man dieses Resultat in Gl. 2.30 ein, dann ist

$$\mathbf{J}_k^c = \mathbf{J}_k^0 + c_2 \int_0^z \frac{D^0}{c_1 v_1} \left( \frac{\partial c_2}{\partial z} \right)_t \left( \frac{\partial v_2}{\partial z} \right)_t dz. \quad (2.32)$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass der Unterschied zwischen dem volumenfesten und dem Laborsystem verschwindet, wenn mindesten eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist:

- Die Lösungen sind verdünnt ( $c_2 \rightarrow 0$ ).
- Das partielle molare (spezifische) Volumen  $v_2$  ist unabhängig von der Ortskoordinate und somit von der Konzentration.
- Die Konzentrationsgradienten  $(\partial c_2 / \partial z)_t$  sind klein.

Es ist vor allem letzterer Punkt der in den TDFRS-Experimente erfüllt ist, da die Konzentrationsmodulationen kleiner als  $10^{-4} \text{ g}/\text{g}$  sind.

Zusammenfassend kann man zur Problematik der Bezugssystem sagen, dass für ein typisches TDFRS-Experiment der Unterschied zwischen den oben diskutieren Bezugssystemen nachrangig ist. Es sollte allerdings darauf geachtet werden, die passenden Variablen bzw. Notationen in den Differentialgleichungen (siehe Gl. 2.35 und 2.41) zu verwenden, wenn die experimentellen Resultate mit Theorien, die in einem bestimmten Bezugssystem formuliert sind, verglichen werden.

## 2.3 Differentialgleichungen der Thermodiffusion in binären Systemen

In einem binären System werden nach dem Formalismus der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik Massenströme aufgrund von Diffusion und Thermodiffusion mit Onsager-Koeffizienten beschrieben (siehe Gl. 2.7 und 2.8). Gewohnt ist die Darstellung dieses Sachverhalts mit Gleichungen, die den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  enthalten. In einer binären Mischung gibt es nur einen unabhängigen Massenfluss und daher ist auch nur eine Gleichung für die weitere Diskussion relevant. Sie lautet mit dem geeigneten Gradienten (wegen Gl. 2.22) der Konzentration ( $\nabla w_2$ ) für das massenfeste Bezugssystem

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D \nabla w_2 - \rho w_2 (1 - w_2) D_T \nabla T. \quad (2.33)$$

Dabei bezeichnet der Index 2 den Gewichtsbruch  $w_2$  an Polymer. Der Faktor  $w_2(1 - w_2)$  ist aus Gründen der Konvention eingeführt. Er trägt dem Umstand Rechnung, dass keine Thermodiffusion für Grenzfälle der reinen Substanzen ( $w_2 = 0$  und  $w_2 = 1$ ) stattfindet. Gleichung 2.33 liefert im stationären Fall ( $\mathbf{J}_2 = 0$ ) die Definition des Soret-Koeffizienten

$$S_T = -\frac{1}{w_2(1 - w_2)} \frac{\nabla w_2}{\nabla T} = \frac{D_T}{D}. \quad (2.34)$$

Eine erste Konsequenz aus dieser Darstellung von  $S_T$  in Gl. 2.34 bei verschwindendem Massenstrom  $\mathbf{J}_2 = 0$  ist der Umstand, dass der Soret-Koeffizient unabhängig ist vom Bezugssystem. Zur Bestimmung des Soret-Koeffizienten sind volumen- und massenfeste Bezugssystem und damit auch das Laborsystem gleichrangig. Arbeitsgleichungen, die im massenfesten Bezugssystem erstellt wurden, sind zur Auswertung von Messungen und zur Bestimmung von  $S_T$  im Laborsystem geeignet. Um diese Arbeitsgleichungen zu erhalten, müssen die Bewegungsgleichungen für die Thermodiffusion im massenfesten Bezugssystem erstellt werden. Diese folgen aus Gl. 2.22 und 2.33 auf die eindimensionale Geometrie des TDFRS-Experiments reduziert:

$$\boxed{\frac{\partial w_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} + w_2(1 - w_2) D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}} \quad (2.35)$$

Die Herleitung der Arbeitsgleichungen aus Gl. 2.35 ist in [33] ausführlich diskutiert. Es muss aber betont werden, dass Gl. 2.35 für das massenfeste Bezugssystem gilt.

Im volumenfesten Bezugssystem lautet die Gleichung für den Massenfluss

$$\mathbf{J}_2^0 = -D^0 \nabla \rho_2 - D_T^0 \nabla T. \quad (2.36)$$

Um die Transportkoeffizienten in Gl. 2.36 mit denen im massenfesten Bezugssystem zu vergleichen (Gl. 2.33) ist der Fluss  $\mathbf{J}_2^0$  in Gl. 2.36 mit

$$\mathbf{J}_2 = \rho \left( \frac{\partial w_2}{\partial \rho_2} \right)_{T,p} \mathbf{J}_2^0 \quad (2.37)$$



nach Gl. 2.26 für ein binäres System, zu transformieren. Man erhält:

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D^0 \nabla w_2 - \rho D_{\text{T}}^0 \left( \frac{\partial w_2}{\partial \rho_2} \right)_{T,p} \nabla T. \quad (2.38)$$

Vergleicht man dieses Ergebnis<sup>3</sup> mit dem Massenfluss im massenfesten Bezugssystem (Gl. 2.33), dann findet sich

$$D = D^0 \quad \text{und} \quad (2.39)$$

$$D_{\text{T}} w_2 (1 - w_2) = D_{\text{T}}^0 \left( \frac{\partial w_2}{\partial \rho_2} \right)_{T,p}. \quad (2.40)$$

Eine Beschreibung des Diffusionskoeffizienten im massen- und volumenfesten Bezugssystem ist somit gleichwertig und liefern näherungsweise den gleichen Diffusionskoeffizienten. Der Vorfaktor  $(\partial w_2 / \partial \rho_2)_{T,p}$  transformiert die Gradienten der Massendichten in Gradienten des Gewichtsbruchs. Mit den Gl. 2.29 und 2.36 lautet die Bewegungsgleichung der Thermodiffusion im volumenfesten Bezugssystem

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_2}{\partial x^2} + D_{\text{T}}^0 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.41)$$

Durch Lösen der Gl. 2.35 erhält man die funktionale Abhängigkeit  $w_2(t)$  des Gewichtsbruchs von der Zeit  $t$  und hierzu analog die Zeitabhängigkeit der Massendichte  $\rho_2(t)$  aus Gl. 2.41. Betrachtet man kleine Änderungen von  $w_2(t)$  und  $\rho_2(t)$ , d.h.  $\delta w_2(t)$  und  $\delta \rho_2(t)$ , dann ist

$$\delta w_2(t) = \left( \frac{\partial w_2}{\partial \rho_2} \right)_{T,p} \delta \rho_2(t). \quad (2.42)$$

Eine Beschreibung der Thermodiffusion im massenfesten Bezugssystem ist dann zu der im volumenfesten Bezugssystem äquivalent (vgl. Gl. 2.42 und Gl. 2.40).

---

<sup>3</sup>Die Dimension des Flusses  $\mathbf{J}_2$  in Gl. 2.38 ist  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ . Hingegen ist die Dimension von  $D_{\text{T}}^0$  nicht, wie üblich für einen Thermodiffusionskoeffizienten,  $\text{m}^2/(\text{sK})$ . Siehe hierzu auch Gl. 2.40.

## 2.4 Theoretische Formulierungen der Transportkoeffizienten

### 2.4.1 $D$ aus linearer Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Mit einem einfachen Ansatz aus dem Bereich der linearen Nichtgleichgewichtsthermodynamik, soll der Diffusionskoeffizienten in einer Mischung als Produkt aus einer treibenden Kraft und einem Reibungskoeffizienten darstellt werden. Hierfür wird den Ausführungen von Schmitz [34] gefolgt. Allerdings wird später von dessen Darstellung abgewichen, worauf nochmal hingewiesen wird.

Die folgenden Betrachtungen geschehen unter isothermen und isobaren Bedingungen. Es seien zwei Stromdichten

$$\mathbf{J}_2^{lab} = c_2 \mathbf{v}_2^{lab} \text{ und} \quad (2.43)$$

$$\mathbf{J}_1^{lab} = c_1 \mathbf{v}_1^0 \quad (2.44)$$

von Polymer (Index 2) und Lösungsmittel (Index 1) im Laborsystem gegeben.  $\mathbf{v}_2^{lab}$  und  $\mathbf{v}_1^0$  sind die zugehörigen Geschwindigkeiten.  $c_2$  und  $c_1$  sind die Konzentrationen in  $\text{g}/\text{cm}^3$ , d.h. Masse Polymer bzw. Lösungsmittel pro Volumen. Laborsystem und das volumenfeste Bezugssystem sollen als äquivalent betrachtet werden, da nur kleine Konzentrationsänderungen auftreten. Nach Gl. 2.11 ist die Entropieproduktion  $\sigma$  bzw. die Energiedissipation  $T\sigma$  hervorgerufen durch die Massenströme  $\mathbf{J}_2^{lab}$  und  $\mathbf{J}_1^{lab}$  bezüglich einer Referenzgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_1^0$

$$\begin{aligned} T\sigma &= - \sum_{k=1}^2 \mathbf{J}_k^0 \cdot (\nabla \mu_k)_{T,p} \\ &= - \mathbf{J}_2^0 \cdot (\nabla \mu_2)_{T,p} - \mathbf{J}_1^0 \cdot (\nabla \mu_1)_{T,p}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Die Referenzgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_1^0$  ist die Geschwindigkeit des Lösungsmittels im Laborsystem.  $\mathbf{J}_2^0$  und  $\mathbf{J}_1^0$  sind die Massenströme aus den Gl. 2.43 und 2.44 bezüglich eines mit  $\mathbf{v}_1^0$  bewegten Systems. Dies hat zur Konsequenz, dass der Strom des Lösungsmittels in diesem Bezugssystem verschwindet, d.h. es wird

$$T\sigma = - \mathbf{J}_2^0 \cdot (\nabla \mu_2)_{T,p}. \quad (2.46)$$

Zwischen den Strömen im Laborsystem und denen im Referenzsystem des Lösungsmittels besteht der Zusammenhang  $\mathbf{J}_2^{lab} = \mathbf{J}_2^0 + c_2 \mathbf{v}_1^0$  und  $\mathbf{J}_1^{lab} = c_1 \mathbf{v}_1^0$ . Daraus lässt sich ein Ausdruck für die Relativgeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_1^0 = - \frac{\phi_2}{c_2} \mathbf{J}_2^0 \quad (2.47)$$

gewinnen.  $\phi_2$  ist der Volumenbruch an Polymer. Damit ist

$$\mathbf{J}_2^{lab} = \mathbf{J}_2^0 (1 - \phi_2). \quad (2.48)$$

Daraus folgt aus Gl. 2.46 für die Energiedissipation

$$T\sigma = \frac{\mathbf{J}_2^{lab} \cdot (-\nabla \mu_2)_{T,p}}{1 - \phi_2}. \quad (2.49)$$

Andererseits muss die durch Reibung zwischen Polymer und Lösungsmittel dissipierte Energie unabhängig sein vom Bezugssystem, d.h. es ist wegen Gl. 2.46 und 2.49

$$T\sigma = \mathbf{J}_2^0 \cdot \mathbf{X}_2^0 = \mathbf{J}_2^{lab} \cdot \mathbf{X}_2^{lab}. \quad (2.50)$$

Im relativen Bezugssystem war die treibende Kraft für den Massenstrom des Polymers  $\mathbf{X}_2^0 = -(\nabla\mu_2)_{T,p}$ . Daraus folgt mit Gl. 2.49 und 2.50

$$\mathbf{X}_2^{lab} = \frac{1}{1 - \phi_2} \cdot \mathbf{X}_2^0 = -\frac{(\nabla\mu_2)_{T,p}}{1 - \phi_2} \quad (2.51)$$

die treibende Kraft für den Massenstrom des Polymers im Laborsystem. In Anbetracht der Gl. 2.49, 2.50 und 2.51 gibt es keine treibende Kraft für das Lösungsmittel, wenn die treiben Kraft für die gelöste Komponenten, hier das Polymer, wie in Gl. 2.51 definiert ist. Dies wurde bereits von Batchelor [35] angemerkt. Diese Feststellung hat entscheidende Konsequenzen für die Formulierung eines Reibungsansatzes. Nach Batchelor ist  $\mathbf{X}_2^{lab}$  die richtige treibende thermodynamische Kraft und somit ist der kollektive Reibungskoeffizient zwischen Polymer und Lösungsmittel definiert durch

$$-\frac{(\nabla\mu_2)_{T,p}}{1 - \phi_2} = f_m \cdot \mathbf{v}_2^{lab}. \quad (2.52)$$

Dabei ist zu beachten, dass gerade durch die Form von  $\mathbf{X}_2^{lab}$  auf der rechten Seite von Gl. 2.52 nicht die intuitive Differenz, also der Unterschied in den Geschwindigkeiten von Gelöstem und Lösungsmittel,  $(\mathbf{v}_2^{lab} - \mathbf{v}_1^0)$  steht, sondern nur  $\mathbf{v}_2^{lab}$ , da die treibende Kraft auf das Lösungsmittel Null ist.

Der Onsager Koeffizient  $\tilde{L}_{22}$  aus Gl. 2.1 ist dann mit Gl. 2.52 gegeben durch

$$\mathbf{J}_2^{lab} = c_2 \mathbf{v}_2^{lab} = \tilde{L}_{22} \mathbf{X}_2^{lab} = \tilde{L}_{22} f_m \mathbf{v}_2^{lab} \quad (2.53)$$

oder  $\tilde{L}_{22} = c_2 / f_m$ .  $\mathbf{J}_2^{lab}$  ist dann für eine inkompressible Flüssigkeit

$$\mathbf{J}_2^{lab} = -\frac{c_2}{f_m} \cdot \frac{(\nabla\mu_2)_{T,p}}{1 - \phi_2}. \quad (2.54)$$

Aus der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$c_1 \nabla\mu_1 = -c_2 \nabla\mu_2 \quad (2.55)$$

und mit dem chemische Potential des Lösungsmittels

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -v_1 \Pi, \quad (2.56)$$

folgt aus Gl. 2.54

$$\mathbf{J}_2^{lab} = -\frac{c_2}{f_m} \cdot \frac{(\nabla\mu_2)_{T,p}}{1 - \phi_2} = -\frac{1}{f_m} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{T,p} \nabla c_2. \quad (2.57)$$

$\mu_1^0$  ist dabei das chemische Potential des reinen Lösungsmittels und  $\Pi = \Pi(c_2)$  der osmotische Druck als Funktion von  $c_2$ . Außerdem wurde die Relation  $c_1 v_1 = \phi_1 = 1 - \phi_2$  verwendet, wobei  $v_1$  das partielle spezifische Volumen des Lösungsmittels und  $\phi_1$  der Volumenbruch des Lösungsmittels sind. Mit dem ersten Fickschen Gesetz  $\mathbf{J}_2^{lab} = -D \nabla c$  lautet dann der Diffusionskoeffizient:

$$\boxed{D = \frac{1}{f_m} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{T,p}} \quad (2.58)$$

Die bekanntere Form von Gl. 2.58 lautet

$$D = \frac{c_2}{f} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{T,p} \quad (2.59)$$

$$= \frac{K_{os}}{f} \quad (2.60)$$

Dabei wurde  $f = c_2 f_m$  als neuer Reibungskoeffizient definiert und  $K_{os}$  ist der osmotische Modul mit  $K_{os} = c(\partial \Pi / \partial c)_{T,p}$ . Der Reibungskoeffizient  $f$  hat, wenn man ihn mit den Überlegungen von Schaefer und Han [11] vergleicht (siehe auch Abschnitt 3.4.5, Seite 51), die Bedeutung des Produkts aus der Reibung eines Blobs mit der Blobdichte. Oder anders gesagt, ist das Produkt von  $f$  mit einer Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  eine Reibungskraft pro Volumen.  $f$  ist abhängig von der Konzentration, Temperatur und vom Molekulargewicht. Der Quotient in Gl. 2.60 liefert die Skalengesetze für den Diffusionskoeffizienten.

Die Darstellung des Diffusionskoeffizienten in Gl. 2.58 ist von der Form bei Schmitz [34] geringfügig verschieden. Hier wird davon ausgegangen, dass in einem TDFRS-Experiment der äußere Druck konstant gehalten wird und nicht das chemische Potential des Lösungsmittels, da jeweils reversible symmetrische Modulationen der Polymerkonzentration während des Experiments erzeugt werden.

**Abweichende Darstellungen des Diffusionskoeffizienten** In der Literatur gibt es große Unterschiede bezüglich der Form von Gl. 2.58. Dort wird  $D$  häufig mit

$$D \propto \frac{(1 - \phi_2)^n}{f_m} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{T,p} \quad (2.61)$$

dargestellt, wobei der Exponent die Werte 1 und 2 umfasst (siehe hierzu z.B. [36, 37]). Durch den Faktor  $(1 - \phi_2)^n$  wird  $D$  im Grenzfall der Schmelze ( $\phi_2 \rightarrow 1$ ) unphysikalisch, wenn man davon ausgeht, dass alle anderen Größen endlicher Natur sind. Durch Messung des Diffusionskoeffizienten und des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Lösungsmittels in PDMS/Toluol Lösungen wird später gezeigt, dass  $D$  im Grenzfall  $\phi_2 \rightarrow 1$  endlich ist und mit  $D_s^s$  übereinstimmt (siehe Abb. A.1 im Anhang auf Seite 207). Dieses Beispiel legt den Exponenten  $n = 0$  nahe und fordert somit ein Weglassen des Faktors  $(1 - \phi_2)^n$ .

Die unterschiedlichen Darstellungen der Diffusionskoeffizienten können nur in Einklang gebracht werden, wenn die Reibungskoeffizienten z.B. durch Relationen wie

$$f'_m = \frac{f_m}{(1 - \phi_2)^2} \quad (2.62)$$

transformiert werden. Dazu ist es allerdings notwendig, die Forderung fallen zu lassen (Vink [36]), dass die Reibungskoeffizienten unabhängig vom Bezugssystem formuliert werden können. Dies geschieht aber zugunsten der stärkeren Einschränkung, dass die Dissipationsfunktion unabhängig sein muss vom Bezugssystem. Aus diesen Gründen ist der Darstellung von  $D$  in Gl. 2.58 der Vorzug zu geben, weil sie nur endliche Größen enthält und den experimentellen Ergebnissen nicht widerspricht. Im Anhang (Seite 207) ist ein weiteres Beispiel aus der Arbeit von Brown und Stepanek [38] angeführt, zu welchen unphysikalischen Ergebnissen die Verwendung des  $(1 - \phi_2)^2$ -Faktors im Diffusionskoeffizienten führt.

### 2.4.2 Thermodynamische Relationen für $D_T$ und $S_T$

Im vorangegangenen Abschnitt wurde Massendiffusion in einer Mischung unter isothermen Bedingungen betrachtet. Nach Landau und Lifshitz [39] lauten die Bewegungsgleichungen, um Wärme und Massentransport in einem binären System unter nicht isothermen Bedingungen (siehe hierzu de Groot und Mazur [30] und dort die Gleichungen (17) und (19) in Kapitel III) zu beschreiben

$$\rho \frac{\partial w_2}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_2, \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} \rho T \frac{\partial s}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \mu_1 \nabla \cdot \mathbf{J}_1 + \mu_2 \nabla \cdot \mathbf{J}_2 \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_q. \end{aligned} \quad (2.64)$$

$\mathbf{J}'_q$  ist, wie in Gl. 2.6, der reduzierte Wärmestrom und mittels Gl. 2.64 definiert.  $s$  ist die Entropie pro Masseneinheit,  $\rho$  die Dichte der Lösung und  $T$  die Temperatur. Für die Massendiffusion wurde nur Gl. 2.63 angesetzt, da im massenfesten Bezugssystem nur einer der beiden Massenströme  $\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_2$  wegen  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$  unabhängig ist. Außerdem finden in den betrachteten Systemen keine chemischen Reaktionen statt. Es wirken keine äußeren Kräfte und Wärme und Massentransport finden unter isobaren Bedingungen statt. Die Transportkoeffizienten  $\tilde{L}_{qq}$ ,  $\tilde{L}_{q2}$ ,  $\tilde{L}_{2q}$  und  $\tilde{L}_{22}$  sind über die linearen Relationen zwischen den treibenden Kräften und den Strömen definiert (Gl. 2.5 und 2.6):

$$\mathbf{J}_2 = -\tilde{L}_{22} \cdot \nabla \mu - \tilde{L}_{2q} \cdot \nabla T \quad (2.65)$$

$$\mathbf{J}'_q = -\tilde{L}_{q2} \cdot \nabla \mu - \tilde{L}_{qq} \cdot \nabla T \quad (2.66)$$

$\mu$  ist die Differenz der chemischen Potentiale der Komponenten 1 und 2 und es gilt die Onsager-Relation [30]  $\tilde{L}_{q2} = T\tilde{L}_{2q}$ . Die Transportkoeffizienten  $\tilde{L}_{qq}$ ,  $\tilde{L}_{2q}$  und  $\tilde{L}_{22}$  können durch experimentell zugängliche Koeffizienten ausgedrückt werden. Der Koeffizient  $\tilde{L}_{22}$  spielt dabei die Rolle einer Mobilität und lässt sich mit Hilfe des Fickschen Gesetzes  $\mathbf{J}_2 = -\rho D \nabla w_2$  ausdrücken als

$$D = \frac{\tilde{L}_{22}}{\rho} \left( \frac{\partial \mu}{\partial w_2} \right)_{T,p}. \quad (2.67)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient ist dann durch Vergleich von Gl. 2.65 mit Gl. 2.33

$$D_T = \frac{1}{w_2(1-w_2)\rho} \left[ \tilde{L}_{22} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{w_2,p} + \tilde{L}_{2q} \right] \quad (2.68)$$

und aus  $S_T = D_T/D$  folgt für den Soret-Koeffizienten

$$S_T = \frac{1}{w_2(1-w_2)} \left[ \frac{\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{w_2,p}}{\left( \frac{\partial \mu}{\partial w_2} \right)_{T,p}} + \frac{\tilde{L}_{2q}}{\tilde{L}_{22}} \cdot \frac{1}{\left( \frac{\partial \mu}{\partial w_2} \right)_{T,p}} \right] \quad (2.69)$$

Die obigen Darstellungen von  $D_T$  und  $S_T$  sind nicht unproblematisch, da Gl. 2.66 nicht den im Experiment gemessenen Wärmestrom darstellt. Im Verlauf der Rechnung von de Groot und Mazur folgt aus Gl. 2.64 für die Entropieproduktion mit den in dieser Arbeit verwendeten Einschränkungen in einem binären System

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \nabla T - \left\{ \mathbf{J}_1 \nabla \left( \frac{\mu_1}{T} \right) + \mathbf{J}_2 \nabla \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\}. \quad (2.70)$$

Mit  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$  folgt

$$\sigma = -\mathbf{J}_q \frac{1}{T^2} \nabla T - \mathbf{J}_2 \nabla \left\{ \left( \frac{\mu_1}{T} \right) - \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\}. \quad (2.71)$$

Von de Groot und Mazur ([30] Kapitel XI Seite 280) wird bereits festgestellt, dass es nicht der reduzierte Wärmestrom  $\mathbf{J}'_q$  (siehe Gl. 2.66) ist, der im Experiment messbar ist, sondern der absolute Wärmestrom  $\mathbf{J}_q$ . Außerdem ist in Gl. 2.71 zu beachten, dass die Gradienten  $\nabla(\mu/T)$  nicht bezüglich konstanter Temperatur gebildet werden. Der Vergleich mit der allgemeinen Form der Entropieproduktion (Gl. 2.4) liefert die generalisierten Kräfte

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T^2} \nabla T \quad \text{und} \quad (2.72)$$

$$\mathbf{X}_2 = \nabla \left\{ \left( \frac{\mu_1}{T} \right) - \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\}. \quad (2.73)$$

Die Ströme sind Linearkombination aus Onsager-Koeffizienten und den Kräften ( $\mathbf{J}_j = \sum_i L_{ij} \mathbf{X}_i$ ). Damit lauten die phänomenologischen Gleichungen für den Wärme- und Massenstrom im Unterschied zu den Gl. 2.65 und 2.66:

$$\mathbf{J}_2 = L_{22} \nabla \left\{ \left( \frac{\mu_1}{T} \right) - \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\} - L_{2q} \frac{1}{T^2} \nabla T \quad (2.74)$$

$$\mathbf{J}_q = L_{q2} \nabla \left\{ \left( \frac{\mu_1}{T} \right) - \left( \frac{\mu_2}{T} \right) \right\} - L_{qq} \frac{1}{T^2} \nabla T \quad (2.75)$$

Die Verwendung der Identität

$$\begin{aligned} \nabla \left( \frac{\mu_1}{T} \right) &= \frac{1}{T} (\nabla \mu_1)_{T,p} + \left( \frac{\partial(\mu_1/T)}{\partial T} \right)_{w,p} \nabla T \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,p} \nabla w_1 - \frac{h_1}{T^2} \nabla T, \end{aligned} \quad (2.76)$$

hier z. B. für Komponente 1, liefert für den Massenstrom  $\mathbf{J}_2$  aus Gl. 2.74 unter Beachtung der Gibbs-Duhem-Relation  $w_1 \nabla \mu_1 + w_2 \nabla \mu_2 = 0$  und mit der partiellen spezifischen Enthalpie  $h_i$

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{L_{22}}{w_1 T} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial w_2} \right)_{T,p} \nabla w_2 + \left( \frac{h_2 - h_1}{T^2} L_{22} - \frac{1}{T^2} L_{2q} \right) \nabla T. \quad (2.77)$$

Durch Vergleich mit dem Ansatz für den Massenstrom

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D \nabla w_2 - \rho w_2 (1 - w_2) D_T \nabla T, \quad (2.78)$$

der die experimentell zugänglichen Transportkoeffizienten  $D$  und  $D_T$  enthält, findet man

$$D = \frac{L_{22}}{\rho T w_1} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial w_2} \right)_{T,p} \quad \text{und} \quad (2.79)$$

$$D_T = \frac{1}{\rho w_2 (1 - w_2)} \frac{1}{T^2} [(h_2 - h_1) L_{22} - L_{2q}]. \quad (2.80)$$

Der Onsager-Koeffizient  $L_{22}$  spiegelt die Mobilität der Teilchen wieder (Gl. 2.79), dessen Inverses einen Reibungskoeffizienten liefert.  $L_{22}$  ist aber in der obigen Darstellung für  $D$  abhängig vom Molekulargewicht und trägt somit auch Skaleneigenschaften. Da nach

den experimentellen Ergebnissen  $D_T$  aber für hinreichend lange Polymere [4] unabhängig ist vom Molekulargewicht, muss die partielle spezifischen Enthalpie  $h_2$  der Polymere die umgekehrte Abhängigkeit vom Molekulargewicht besitzen wie  $L_{22}$ .

Gl. 2.80 und Gl. 2.68 sind von der Struktur gleich. Sie unterscheiden sich dadurch, dass statt der Differenz  $h_2 - h_1$  in Gl. 2.80 die partielle Ableitung  $(\partial\mu/\partial T)$  bei Luettmer-Strathmann [40] verwendet wird. Die  $1/T^2$  Faktoren spielen keine Rolle, da in Ref. [40] die thermodynamischen Kräfte ohne  $1/T$  bzw.  $1/T^2$  Faktoren aufgeschrieben sind.

Der Wärmestrom  $\mathbf{J}_q$  in Gl. 2.75 ist mit der partiellen Enthalpie  $h_i$  aus Gl. 2.76

$$\mathbf{J}_q = -L_{q2} \frac{(\nabla\mu_1)_{T,p}}{w_1 T} + [L_{q2}(h_2 - h_1) - L_{qq}] \frac{\nabla T}{T^2}. \quad (2.81)$$

Im folgenden sei ein binäres System betrachtet, in dem ein stationärer Temperatur- und Konzentrationsgradient vorherrschen. In einem Thermodiffusionsexperiment kann nun der anliegende Temperaturgradient ausgeschaltet werden. Da die Wärmediffusion wesentlich schneller (2 bis 3 Größenordnungen) als die Massendiffusion erfolgt, bleibt in erster Näherung nur ein Konzentrationsgradient zurück, wenn man von den Gleichungen 2.74 und 2.75 ausgeht.<sup>4</sup> Aufgrund des noch nicht abgeklungenen Konzentrationsgradienten setzt ein Wärmestrom  $\mathbf{J}_q^*$  ein (Dufour-Effekt). Dieser Wärmestrom

$$\mathbf{J}_q^* = -L_{q2} \frac{(\nabla\mu_1)_{T,p}}{w_2 T} \quad (2.82)$$

hält solange an, bis durch Diffusion der Konzentrationsgradient abgebaut ist. Die Darstellung des Thermodiffusionskoeffizienten in Gl. 2.80 kann einfacher gefasst werden durch die Einführung einer neuen Größe, die die beiden Onsager-Koeffizienten  $L_{22}$  und  $L_{q2}$  in Relation setzt. Gl. 2.82 kann auch so interpretiert werden, dass  $\mathbf{J}_q^*$  einen Wärmestrom darstellt, da durch die Massenströme  $\mathbf{J}_1$  bzw.  $\mathbf{J}_2$  die Wärmen  $Q_1$  bzw.  $Q_2$  (Dimension J/kg) transportiert werden. Deshalb wird der Ansatz

$$\mathbf{J}_q^* = Q_1 \mathbf{J}_1 + Q_2 \mathbf{J}_2 = (Q_2 - Q_1) \mathbf{J}_2. \quad (2.83)$$

gemacht.  $Q_i$  wird als spezifische Transferwärme bezeichnet. Einsetzen von  $\mathbf{J}_q^*$  (Gl. 2.83) in Gl. 2.82 und unter Verwendung von Gl. 2.77 für  $\mathbf{J}_2$  mit der oben gemachten Näherung für den von außen angelegten Temperaturgradienten ( $\nabla T = 0$ ) liefert

$$L_{q2} = (Q_2 - Q_1) L_{22}. \quad (2.84)$$

Der Soret-Koeffizient ergibt sich aus Gl. 2.79 und 2.80 zu

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{1}{T w_2 \left( \frac{\partial\mu_2}{\partial w_2} \right)_{T,p}} \left[ (h_2 - h_1) - \frac{L_{2q}}{L_{22}} \right], \quad (2.85)$$

woraus mit der Onsager-Beziehung  $L_{2q} = L_{q2}$  und Gl. 2.84

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{1}{T w_2 \left( \frac{\partial\mu_2}{\partial w_2} \right)_{T,p}} [(h_2 - h_1) - (Q_2 - Q_1)] \quad (2.86)$$

---

<sup>4</sup>In dieser Näherung gilt für die Gradienten der Temperatur in den Gl. 2.74 und 2.75:  $\nabla T = 0$ .

folgt. Definiert man mit  $Q_1^* = (h_1 - Q_1)$  bzw.  $Q_2^* = (h_2 - Q_2)$  die sogenannten Transportwärmen  $Q_1^*$  bzw.  $Q_2^*$ , so lautet der Soret-Koeffizient:

$$S_T = \frac{Q_2^* - Q_1^*}{T w_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial w_2} \right)_{T,p}} \quad (2.87)$$

$Q_i^*$  ist die Wärme, die in einem bestimmten Volumenelement absorbiert werden muss, wenn aus diesem ein Teilchen wegdiffundiert, um dort Temperatur und Druck konstant zu halten [41]. Der Thermodiffusionskoeffizient ist entsprechend:

$$D_T = \frac{1}{\rho w_2 (1 - w_2)} \cdot L_{22} \frac{(Q_2^* - Q_1^*)}{T^2} \quad (2.88)$$

Im Fall einer idealen Mischung [21] ist wegen  $\mu_2 \approx T \ln w_2$  und  $(\partial \mu_2 / \partial w_2) \approx T / w_2$

$$S_T \propto \frac{Q_2^* - Q_1^*}{T^2}. \quad (2.89)$$

Die obigen Gleichungen für  $S_T$  (Gl. 2.87 und 2.89) bzw.  $D_T$  (Gl. 2.88) sind nach ihren Möglichkeiten, den Soret- bzw. den Thermodiffusionskoeffizienten vorherzusagen zu beurteilen. Obwohl in den phänomenologischen Darstellungen von  $S_T$  und  $D_T$  (siehe Gl. 2.80 und 2.85) anstelle der Onsager-Koeffizienten  $L_{2q}$  und  $L_{q2}$  die Transportwärme getreten ist, bleibt diese doch experimentell schwer zu bestimmen (siehe hierzu Diskussion bei Schimpf [21]). Die verbleibenden Größen, wie die Mobilität ( $L_{22}$ ) und die Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration, sollten zumindest durch Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels und des osmotischen Drucks zugänglich sein. Eventuell kann dann dadurch eine Modellierung des Soret-Koeffizienten erfolgen, wenn sich die Transportwärmen ( $Q_2^* - Q_1^*$ ) gutartig verhält, d.h. nur eine geringe Abhängigkeit von der Konzentration besitzt.

Besonders in System in denen die Mobilität (Glasübergang) bzw. das chemische Potential (Phasenübergang) starken Veränderungen als Funktion der Temperatur unterliegen, könnte als erster Ansatz ( $Q_2^* - Q_1^*$ ) als Konstante betrachtet werden. Die dominierenden Effekte wären dann z.B. Glas- oder Phasenübergang. Selbst in Systemen, in denen die physikalischen Randbedingung nicht so starken Abhängigkeiten unterliegen, wird sich Gl. 2.87 als sinnvoll erweisen. Die temperaturabhängigen Messungen des Soret-Koeffizienten im System PDMS-Toluol (siehe Kapitel 8, Seite 151) können mit dieser Gleichung gut beschrieben werden. Eventuell ist es gerade der Unterschied in den Transportwärmen, der für einen Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten verantwortlich ist, sollte dies in einer Polymerlösung gefunden werden.

### 2.4.3 Äußere Potentiale und Thermodiffusion

Thermodiffusion sei hier als vereinfachtes Diffusionsproblem behandelt und durch ein Potential verursacht. Der Preis dafür ist die Einführung eines neuen Parameters  $\Delta_T$ , der alle für die Thermodiffusion notwendigen mikroskopischen Informationen enthält, außer dem eines lokalen Reibungsfaktors  $f$ .



Es sei eine Mischung zweier Komponenten gegeben und es besteht ein stationärer Konzentrationsgradient in der Mischung. Zur Vereinfachung sei die Komponente, die in der Minderzahl als gelöste Komponente auftritt, als kugelförmige Teilchen approximiert, die in einem viskosen Medium Brownsche Bewegung ausführen. Ohne Vorkenntnis über die Art der Potentiale, die den stationären Konzentrationsgradienten verursacht haben, kann ein allgemeines Potential  $U(x)$  vermutet werden, das eine Kraft  $F = -\partial U/\partial x$  auf die Teilchen ausübt, die der Brownsche Bewegung entgegenwirkt. D.h. man tut so als wüsste man nicht, dass ein Temperaturgradient wirksam war, der den Konzentrationstrom getrieben hat.<sup>5</sup> Die Kraft  $F$  führt zu einem nicht verschwindenden Teilchenstrom der Geschwindigkeit  $v$ . Ist  $F$  klein, dann besteht eine lineare Beziehung zwischen  $F$  und  $v$

$$v = -\frac{1}{f} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (2.90)$$

$f$  ist der Reibungskoeffizient, der unter den gewählten Bedingungen dem Stokesschen Reibungskoeffizienten  $f = 6\pi\eta_s R$  eines kugelförmigen Teilchens mit Radius  $R$  in einem viskosen Medium der Viskosität  $\eta_s$  entspricht. Durch das Wirken der Kraft  $F$  entstand ein zusätzlicher Teilchenstrom  $\rho v$ , der in das erste Ficksche Gesetz einbezogen werden muss.

$$J = -\rho D \cdot \nabla w - \frac{\rho}{f} \cdot \nabla U \quad (2.91)$$

$\rho$  ist die Dichte,  $w$  der Gewichtsbruch und  $D$  der Diffusionskoeffizient. Andererseits ist der Strom  $J$ ,

$$J = -\rho D \cdot \nabla w - \rho w(1-w) D_T \cdot \nabla T, \quad (2.92)$$

wenn ein Temperaturgradient die treibende Kraft ist. Für das Potential macht man den Ansatz

$$\nabla U = w(1-w) \Delta_T \cdot \nabla T. \quad (2.93)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Potentiale  $U$  und  $T$  nicht von der Zeit abhängen. Für das Thermodiffusionsexperiment bedeutet das, dass die Zeitkonstanten der thermischen Diffusivität  $\tau_{th}$  und die der Massendiffusion  $\tau_c$  hinreichend auf der Zeitskala voneinander separiert sind. In Polymerlösungen beträgt die Zeitskalenseparation zwischen Wärme- und Massentransport mindesten zwei bis drei Größenordnungen und ist somit ausreichend.

Damit erhält man durch Vergleich der Gl. 2.91 und 2.92

$$\boxed{D_T = \frac{\Delta_T}{f}} \quad (2.94)$$

Durch diese einfache Betrachtung gelingt es, von allen möglichen Eigenschaften der Mischung, die zur Thermodiffusion beitragen, den Reibungskoeffizienten  $f$  abzuseparieren. Werden die experimentellen Bedingungen und untersuchten Systeme entsprechend gewählt, kann der Einfluss von  $f$  isoliert studiert werden. Allen anderen Einflussgrößen auf die Thermodiffusion sind dann mehr oder weniger konstant. In Polymerlösungen geschieht dies z.B. indem der Abstand zur Glasstemperatur über die Konzentration variiert wird oder durch die Untersuchung von Oligomeren in Lösungen. Außerdem zeigt sich, dass in einem Softpolymer mit niedriger Glasstemperatur die Reibung nur geringe Auswirkungen besitzt.

---

<sup>5</sup>Es wird nur ein eindimensionales Problem betrachtet. Der Vektorcharakter wird in diesem Abschnitt unterdrückt.



# Kapitel 3

## Korrelationslängen und Skalengesetze

Die statische und dynamische Korrelationslänge werden im ersten Teil nach der Darstellung von Doi und Edwards [42, 43] eingeführt. Der zweite und dritte Abschnitt stellt Skalenrelationen für die statische Korrelationslänge und für den Diffusionskoeffizienten  $D$  in Polymerlösungen vor. Einige wichtige Ergebnisse der Arbeit von Schaefer und Han [11] bezüglich der Skalengesetze für  $D$  in Polymerlösungen, wenn die Qualität des Lösungsmittels variiert, werden im vierten Abschnitt dargestellt. Der letzte Teil dieses Kapitels zeigt den Zusammenhang der Formulierung des Diffusionskoeffizienten im Blob-Modell nach de Gennes [7] und der Form von  $D$  nach der klassischen Nichtgleichgewichtsthermodynamik auf.

---

### 3.1 Statische und dynamische Korrelationslänge

Zuerst sollen statische Eigenschaften einer Polymerlösung betrachtet werden. Die statische Korrelationslänge  $\xi_s$  und ihre Verbindung zum Experiment ist ein wesentliches Resultat dieses Abschnitts. Dazu wird von Edwards und Doi [42, 43] die Position des  $n$ -ten Segments einer  $a$ -ten Polymerkette mit dem Ortsvektor  $\mathbf{R}_{an}$  beschrieben. Die Verteilungsfunktion  $\Psi[\mathbf{R}_{an}]$  der Positionen  $\mathbf{R}_{an}$  der Segmente wird geschrieben als

$$\Psi[\mathbf{R}_{an}] \propto \exp\left(-\frac{U_0[\mathbf{R}_{an}] + U_1[\mathbf{R}_{an}]}{k_B T}\right). \quad (3.1)$$

Dabei ist  $U_0/k_B T$  die Bindungsenergie der Segmente und  $U_1/k_B T$  ist die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens, die intermolekular und intramolekulare Wechselwirkungen enthält. Um in der Berechnung fortzufahren sind aus Gl. 3.1 Mittelwerte zu berechnen. Dies stellt in dieser Form ein nur begrenzt lösbares Vielteilchenproblem dar. Aus diesem Grund wird zu sogenannte kollektive Koordinaten

$$c(\mathbf{r}) = \sum_{a,n} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{an}) \quad (3.2)$$

übergegangen.  $c(\mathbf{r})$  ist die **lokale Segmentdichte** und im Folgenden ist  $c_k$  die  $k$ -te Komponente der Fouriertransformierten von  $c(\mathbf{r})$ . Die Verteilungsfunktion  $\Psi$  kann in kollektiven Koordinaten hergeleitet werden als

$$\Psi(c_{\mathbf{k}}) \propto \exp \left[ -\frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{b^2}{12c} (\mathbf{k}^2 + \xi^{-2}) c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \right]. \quad (3.3)$$

$\mathbf{k}$  besitzt die Bedeutung des sogenannten Streuvektors. Häufig wird für den Streuvektor in der Literatur auch das Symbol 'q' verwendet [11, 44, 45]. Außerdem wurde die Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen  $\xi$  eingeführt.<sup>1</sup> Der statische Strukturfaktor  $S(\mathbf{k})$  pro Segment ist mit Gl. 3.3 gegeben als

$$S(\mathbf{k}) = \frac{V}{c} \langle c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{12}{a^2 (\mathbf{k}^2 + \xi^{-2})}. \quad (3.4)$$

Die Fouriertransformation von  $S(\mathbf{k})$  liefert die Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}) &= \langle c(\mathbf{r})c(0) \rangle - c^2 = \\ &= c \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} S(\mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] = \\ &= \frac{3c}{\pi a^2 r} \exp(-r/\xi). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Damit ist die physikalische Bedeutung der bereits weiter oben eingeführten Größe  $\xi$  geklärt. Schwankungen in der Konzentration haben eine bestimmte laterale Ausdehnung, die mit ihrer Korrelationslänge  $\xi$  charakterisiert sind.

Von experimenteller Seite wird die Korrelationslänge  $\xi$  mittels Lichtstreuung im Bereich kleiner  $\mathbf{k}$  aus

$$\frac{S(0)}{S(\mathbf{k})} = 1 + \mathbf{k}^2 \xi_{app}^2 \quad (3.6)$$

für  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  bestimmt. Hierbei wurde statt  $\xi$  die scheinbare Korrelationslänge  $\xi_{app}$  eingeführt. Diese gilt im gesamten Konzentrationsbereich und liefert in verdünnten Lösungen den Gyrationradius des Polymers und ist somit abhängig vom Molekulargewicht. In konzentrierten Lösungen ist  $\xi_{app}$  unabhängig vom Molekulargewicht und nimmt als Funktion der Konzentration und des ausgeschlossenen Volumens ab.

Zusätzlich wird die statische Korrelationslänge  $\xi_s$  im Bereich hoher Polymerkonzentrationen oder bei kleinem ausgeschlossenen Volumen definiert. Dies ist der Fall unter  $\Theta$ -Bedingungen, wo eine gaußförmige Verteilung der Kettensegmente gilt. In konzentrierten Lösungen sind die Fluktuationen der Segmentdichte klein, so dass in der obigen Darstellung die random phase approximation (RPA) verwendet werden konnte. Für semi-verdünnte Lösungen ist die RPA hingegen nicht geeignet. Im Abschnitt 3.2 wird gezeigt, wie über die in Gl.3.6 definierte scheinbare Korrelationslänge Aussagen bezüglich ihrer Konzentrationsabhängigkeit in halbverdünnten Lösungen gemacht werden können.

---

<sup>1</sup>An dieser Stelle wird  $\xi$  ganz allgemein eingeführt. Später wird zwischen der statischen  $\xi_s$  und der dynamischen Korrelationslänge  $\xi_h$  unterschieden.

**Dynamik** Der Ansatz, die Eigenschaften einer Polymerlösung mit Hilfe kollektiver Koordinaten zu beschreiben, soll nun auf dynamische Problem angewendet werden. Die Vorgehensweise ist analog zur kritischen Dynamik binärer niedermolekularer Lösungen. Dort wird die Dynamik durch eine phänomenologische Langevin-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c_k = \sum_{k'} -L_{kk'} \frac{\partial U(\{c_k\})}{\partial c_{k'}} + r_k \quad (3.7)$$

beschrieben.  $U(\{c_k\})$  ist die freie Energie,  $L_{kk'}$  sind phänomenologische kinetische Koeffizienten und  $r_k$  ist eine gaußsche Zufallsvariable für die gilt:

$$\langle r_k \rangle = 0, \quad \langle r_k(t) r_{k'}(t') \rangle = 2k_B T L_{kk'} \delta(t - t'). \quad (3.8)$$

Die Gültigkeit obiger Gleichung für die Polymerdynamik ist nicht offensichtlich. Eine Beschreibung eines Polymer-Systems durch die kollektive Koordinate  $c_k$  berücksichtigt nicht die Verbindungen der Segmente und vernachlässigt damit Entanglement-Effekte. Dies ist jedoch keine wesentliche Einschränkung, wenn nur die Dynamik auf einer kurzen Zeitskala betrachtet wird. Topologische Beschränkungen sind auf kurzen Zeitskalen nicht entscheidend. Die anfängliche Steigung des Strukturfaktors wird deshalb durch diese Näherung richtig beschrieben.

Die Langevin-Gleichung 3.7 lässt sich in der Form

$$\frac{\partial}{\partial t} c_k = -\Gamma_k c_k + r_k(t) \quad (3.9)$$

schreiben.  $\Gamma_k$  ist die Relaxationsrate der Konzentrationsfluktuation bei einer bestimmten reziproken Längenskala  $k$ . Ihre explizite Form (siehe [42] dort Gl. 5.110 und Gl. 5.111) lautet

$$\Gamma_k = \frac{k_B T}{4\pi\eta_s \xi} k^2 F(k\xi), \quad (3.10)$$

mit

$$F(x) = \frac{3}{4} \frac{1+x^2}{x^3} (x + (x^2 - 1) \tan^{-1}(x)). \quad (3.11)$$

Mit Gl. 3.9 lässt sich die zeitabhängige Korrelationsfunktion  $\langle c_k(t) c_{-k}(0) \rangle$  berechnen und damit ist der dynamische Strukturfaktor

$$S(\mathbf{k}, t) = \frac{V}{c} \langle c_k(t) c_{-k}(0) \rangle = g(\mathbf{k}) \exp(-\Gamma_k t) \quad (3.12)$$

Zwei Grenzfälle von Gl. 3.10 sind von besonderem Interesse. Der Bereich  $k\xi \gg 1$  ist dominiert vom Verhalten der Einzelkette.  $\Gamma_k$  besitzt dort die Form

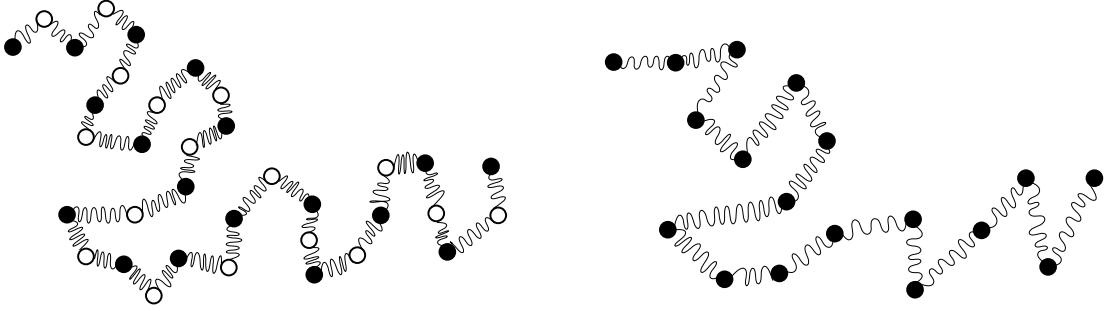
$$\Gamma_k = \frac{k_B T}{16\eta_s} k^3 \quad \text{für } k\xi \gg 1. \quad (3.13)$$

Im Grenzfall  $k\xi \ll 1$  ist  $F(0) = 1$  und somit

$$\Gamma_k = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s \xi} k^2 \quad \text{für } k\xi \ll 1. \quad (3.14)$$

Dies entspricht der Stokes-Einstein Form des Selbstdiffusionskoeffizienten in einer verdünnten Lösung mit einer charakteristischen Länge  $\xi$ . Oder anders geschrieben:

$$\Gamma_k = D_{app} k^2 \quad (k \rightarrow 0). \quad (3.15)$$



**Abb. 3.1:** Zwei Polymerketten, die durch Maßstabsänderung um den Faktor  $\lambda = 2$  auseinander hervorgehen. (a) ist die Ausgangskette und (b) die maßstabsgeänderte Kette. (siehe [42] Seite 33)

$D_{app}$  ist der scheinbare Diffusionskoeffizient. Mit Gl. 3.15 ist dieser für den gesamten Konzentrationsbereich definiert.

In verdünnten Lösungen ist der Selbstdiffusionskoeffizient des Polymerknäuels  $D_s^p$  gleich  $D_{app}$ ,

$$D_s^p = D_{app} \quad (c \rightarrow 0), \quad (3.16)$$

wohin gegen in konzentrierten Lösungen  $D_{app}$  gleich ist dem kooperativen Diffusionskoeffizienten

$$D = D_{app} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s \xi_h} \quad (c \gg c^*). \quad (3.17)$$

Das Formelzeichen  $\xi$  in Gl. 3.14 wurde durch  $\xi_h$  ersetzt, um es von der statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  explizit zu unterscheiden und wird als dynamische Korrelationslänge bezeichnet.

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Polymermoleküls  $D_s^p$  nimmt mit zunehmender Konzentration aufgrund der Verschlaufungen (Entanglements) ab. Wohingegen der Interdiffusionskoeffizient  $D$  mit steigender Konzentration ansteigt, da die rücktreibenden Kräfte für die Konzentrationsfluktuationen bei höheren Konzentrationen stärker werden. Oder anders gesagt, die Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen  $\xi_h$  in Gl. 3.17 nimmt mit zunehmender Konzentration in guten Lösungsmittel ab.

In den obigen Betrachtungen wurde immer vorausgesetzt, dass die lokale Reibung eines Segments durch die Viskosität  $\eta_s$  des Lösungsmittels gegeben ist. Für verdünnte Lösungen ist dies näherungsweise erfüllt. Sobald die Polymerkonzentration aber erhöht wird, ist diese Bedingung in halbverdünnten Lösungen nicht immer gegeben. Später folgende Abschnitte zeigen Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  der Lösungsmittelmoleküle über den gesamten Konzentrationsbereich. Bereits in halbverdünnten Lösungen ist eine Abnahme von  $D_s^s$  zu beobachten.

## 3.2 Statische Skalengesetze

Mit Hilfe von Skalenüberlegungen können grundlegende Zusammenhänge auf sehr einfache Art gefunden werden. Hinter dieser Herangehensweise steckt die Idee, wie sich physikalische

Größen bei Maßstabsänderung verhalten. Die hier diskutierten Beispiele und verwendeten Argumente finden sich bei Doi und Edwards [42] bzw. in ihrer Originaldarstellung bei de Gennes [7]. Abbildung 3.1 zeigt, wie durch eine Maßstabsänderung um den Faktor  $\lambda = 2$  zwei Ketten auseinander hervorgehen. Dabei ergeben sich für die geänderte Kette folgende Transformationsregeln:

$$\begin{aligned} N &\longrightarrow N/\lambda \\ c &\longrightarrow c/\lambda \\ a &\longrightarrow a\lambda^\nu \end{aligned} \tag{3.18}$$

Dabei ist  $c$  die Konzentration der Segmente,  $a$  die Segmentlänge und  $N$  die Zahl der Monomere.  $\lambda$  ist die Anzahl der Segmente, die zusammengefasst werden. Die letzte Transformationsvorschrift in Gl. 3.18 folgt aus der Transformationsinvarianz des End-zu-End-Abstandes  $R_e = aN^\nu$  der Polymerkette. Als Skalenhypothese wird nun angenommen, dass sich jede weitere physikalische Größe, sei sie statisch oder dynamisch, bei Maßstabsänderung transformiert wie

$$S \longrightarrow \lambda^x S \tag{3.19}$$

Ist nun bekannt, wie sich eine physikalische Eigenschaft unter dieser Transformation (Gl. 3.19) verhält, kann man die Abhängigkeit von den anderen Parametern  $N$  und  $c$  ableiten.

Als Beispiel sei hier die scheinbare Korrelationslänge  $\xi_{app}$  (Gl. 3.6) der Konzentrationsfluktuationen diskutiert. Nach Doi und Edwards [42] wird sie als scheinbar bezeichnet, da die theoretisch motivierbare Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen  $\xi$  nur für konzentrierte Lösungen berechenbar ist. Zur Herleitung von  $\xi$  wurde die so genannte „random phase approximation“ verwendet, die eine gaußförmige Verteilung der Segmentdichte  $c$  annimmt. In semiverdünnten Lösungen, in denen große Schwankungen der Segmentdichte auftreten, ist diese Näherung nicht mehr gegeben.  $\xi_{app}$  ist die experimentell über den Strukturfaktor bestimmt Korrelationslänge, die für den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt werden kann. In verdünnten Lösungen ist  $\xi_{app} \approx R_g$ . Dagegen gilt in konzentrierten Lösungen  $\xi_{app} = \xi_s$  und außerdem ist  $\xi_{app}$  dort unabhängig vom Molekulargewicht.

Als Ansatz wählt man sich für  $\xi_{app}$  ein Produkt aus einer dimensionslosen Funktion  $F$ , mit den Argumenten Monomerzahl  $N$  und Konzentration  $c$  und einer charakteristischen Länge  $a$ , der eines Segments.

$$\xi_{app} = a \cdot F(N, ca^3) \tag{3.20}$$

$\xi_{app}$  soll unter den Transformationen Gl. 3.18 invariant bleiben, so ist

$$a\lambda^\nu F(N/\lambda, ca^3\lambda^{3\nu-1}) = aF(N, ca^3). \tag{3.21}$$

Damit diese Bedingung erfüllt werden kann, muss  $\xi_{app}$  die Form haben

$$\xi_{app} = N^\nu aF(ca^3 N^{3\nu-1}). \tag{3.22}$$

Verwendet man den Gyrationradius  $R_g \approx aN^\nu$  und die Segmentdichte  $c^*$  bei der Überlappkonzentration

$$c^* \approx \frac{N}{(R_g)^3} \approx \frac{N^{1-3\nu}}{a^3}, \tag{3.23}$$

so ist

$$\xi_{app} = R_g \cdot F(c/c^*). \tag{3.24}$$

Diese Gleichung ist gültig in verdünnten und semiverdünnten Lösungen. Speziell im semiverdünnten Bereich kann die funktionale Form von  $F$  angegeben werden. Oberhalb der Überlappkonzentration sollte die Korrelationslänge  $\xi_{app}$  nur noch eine Funktion der Segmentdichte  $c$  sein und es gilt dann  $\xi_s = \xi_{app}$ . Damit Gl. 3.22 unabhängig wird von  $N$ , muss sie in der Form

$$\xi_s \approx N^\nu a (ca^3 N^{3\nu-1})^x \quad (3.25)$$

geschrieben werden, mit

$$\nu + (3\nu - 1)x = 0, \quad \text{so daß } x = -\frac{\nu}{3\nu - 1}. \quad (3.26)$$

Die statische Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen  $\xi_s$  wird mit dem Flory Exponenten  $\nu = 0.6$  für gequollene Polymerketten in einem guten Lösungsmittel

$$\xi_s \approx R_g \left( \frac{c}{c^*} \right) \propto c^{-\nu/(3\nu-1)} \propto c^{-3/4} \quad (\text{semiverdünnt}) \quad (3.27)$$

Ganz analog dem obigen vorgehen für  $\xi_s$  kann für den osmotischen Druck folgender Ansatz verwendet werden

$$\Pi = ck_B T \cdot F(N, ca^3). \quad (3.28)$$

$F$  ist wiederum eine dimensionslose Funktion der Konzentration  $c$  und der Anzahl der Monomere  $N$ . Der Vorfaktor  $ck_B T$  liefert die Dimension von  $\Pi$  und entspricht dem van t'Hoff'schen Gesetz für den osmotischen Druck in verdünnten Lösungen.

In semiverdünnten Lösungen wird  $\Pi$  ebenfalls unabhängig von  $N$  und man erhält nach analoger Ableitung wie im Falle von  $\xi_s$

$$\Pi \approx \frac{ck_B T}{N} \left( \frac{c}{c^*} \right)^{1/(3\nu-1)} \propto c^{9/4} \quad (3.29)$$

Die Gültigkeit dieses Skalengesetzes wurde z.B. von Noda et al. gezeigt [46]. Aus Gl. 3.29 und 3.27 ergibt sich der Zusammenhang zwischen osmotischen Druck und der statischen Korrelationslänge

$$\Pi \propto \xi_s^{-3}. \quad (3.30)$$

Dieser Zusammenhang kann gut mit experimentellen Daten aus der Literatur demonstriert werden (siehe Abb. 10.5, Seite 184). Nach dem Bild von de Gennes, kann eine Polymerkette ersetzt werden durch eine Kette aus so genannten Blobs, von denen jeder den Durchmesser  $\xi_s$  besitzt. Damit ist der osmotische Druck proportional zur Anzahldichte der Blobs.

### 3.3 Dynamische Skalengesetze

Für den Diffusionskoeffizienten lassen sich analog zur Vorgehensweise bei den statischen Skalengesetzen Potenzgesetze ableiten. Als Ansatz (analog zu Gl. 3.20) wird für  $D$  in verdünnten Lösungen

$$D = \frac{k_B T}{\eta_s a} F(N) \quad (3.31)$$



gewählt.  $F$  ist wieder eine dimensionslose Skalenfunktion und hängt in den verdünnten Lösungen nur vom Molekulargewicht bzw. von  $N$  ab. Fordert man Transformationsinvarianz für Gl. 3.31, so muss gelten

$$\frac{k_B T}{\eta_s a} F(N) = \frac{k_B T}{\eta_s a \lambda^\nu} F(N/\lambda). \quad (3.32)$$

Dies ist erfüllt, wenn  $F(N) \propto N^{-\nu}$  und somit erhält man das Zimm-Resultat für den Diffusionskoeffizienten in guten Lösungsmitteln:

$$\boxed{D \approx \frac{k_B T}{\eta_s a} N^{-\nu} \propto N^{-3/5}} \quad (3.33)$$

Der Ansatz in Gl. 3.31 ist für den kollektiven Diffusionskoeffizienten  $D$  in semiverdünnten Lösungen zu modifizieren. In einer halbverdünnten Lösung überlappen sich verschiedene Knäuel. Für Relaxationszeiten der Massendiffusion kleiner als die Entschlaufungszeit erscheint die Lösung wie ein Gel. Als Ansatz für die kooperative Relaxation eines solchen Gels wird

$$D = \frac{k_B T}{\eta_s a} \cdot F(a^3 c, N) \quad (3.34)$$

verwendet (siehe Gl. 5.139 in [42]). Durch die Transformationsinvarianz dieser Gleichung, ist  $F = N^{-\nu} F(a^3 c N^{3\nu-1})$  und mit der Überlappkonzentration  $c^*$  (Gl. 3.23) lautet das Skalengesetz für den Diffusionskoeffizienten

$$D \approx \frac{k_B T}{\eta_s a} \cdot F\left(\frac{c}{c^*}\right) N^{-\nu}. \quad (3.35)$$

In halbverdünnten Lösungen ist  $D$  unabhängig vom Molekulargewicht. Dies erfordert von  $F$  die Form eines Potenzgesetzes ( $F = (cb^3 N^{3\nu-1})^x$ ) und damit ist der Diffusionskoeffizient wegen  $-\nu + (3\nu - 1)x = 0$ :

$$\boxed{D \propto c^{\frac{\nu}{3\nu-1}} \propto c^{3/4}} \quad (3.36)$$

## 3.4 Diffusionskoeffizienten nach Schaefer und Han

### 3.4.1 Das Pseudo-Gel Regime

Hinter der kollektive Diffusion in einer halbverdünnten Polymerlösung steckt nach de Gennes [7] das Bild vom Quellen und Entquellen eines Polymergels. Die Polymerknäule überlappen sich in der Lösung. Das Molekulargewicht ist groß genug, so dass sich die Ketten auch untereinander verschlaufen können. Die kollektive Diffusion läuft schneller ab, als die Zeit, die ein Auflösen bzw. ein Neubilden der Verschlaufungen erfordert. Die Verschlaufungen sind damit quasi-statisch und wirken wie die Vernetzungspunkte eines Gels. Aus diesem Grund wird auch vom Pseudo-Gel Regime gesprochen.

Im Folgenden wird der Publikation von Schaefer und Han [11] gefolgt, die wiederum auf der Arbeit von de Gennes [7] aufbaut. Danach ist die Bewegungsgleichung für die Verteilungsfunktion  $P(q, t)$  des Schwerpunktes eines Stückes der Polymerkette zwischen zwei Kontaktpunkten im Pseudo-Gel Regime

$$-E_0 q^2 P(q, t) = \frac{\rho_m}{g_\rho} \zeta_\rho (1 - \phi)^{-1} \dot{P}(q, t). \quad (3.37)$$

Diese Gleichung stellt ein Gleichgewicht zwischen osmotischen und Reibungskräften dar.  $E_0 = \rho_m(\partial\Pi/\partial\rho_m)$  ist der osmotische Modul,  $\rho_m$  ist die Monomerdichte und  $\zeta_\rho$  ist die Reibung eines Blobs mit Radius  $\xi_\rho$ . Es ist  $\zeta_\rho = 6\pi\eta\xi_\rho$ , wobei  $\eta$  die Lösungsmittelviskosität ist.  $g$  ist die Anzahl der Monomere innerhalb eines Blobs und damit ist der Quotient  $\rho_m/g_\rho$  die Blob-Dichte. Der Term  $(1 - \phi)$  sorgt für die Volumenerhaltung zwischen dem Strom des Lösungsmittels und dem der Polymersegmente.<sup>2</sup> Tritt  $\rho$  als Index auf, so ist eigentlich der Index  $\rho_m$  gemeint und zeigt an, dass diese indizierten Größen entscheidend von der Anzahl der Kontakte zwischen den Ketten abhängen. Die Relation  $g_\rho = g_2$  bedeutet, dass die Anzahl der Monomere zwischen zwei Kontakten gleich zwei ist. Außerdem wird der Diffusionskoeffizient bei Schaefer und Han mit  $D_c$  bezeichnet.

Bei de Gennes ([47] Gl. II.8) und bei Geissler und Hecht [48] wird Gl. 3.37 in der Form

$$\frac{\rho_m}{g_\rho}6\pi\eta_s\xi(\dot{\mathbf{r}} - \mathbf{u}) = E_0q^2\mathbf{r} \quad (3.38)$$

verwendet.  $\dot{\mathbf{r}}$  ist die lokale Geschwindigkeit der Kettensegmente und  $\mathbf{u}$  die des Lösungsmittels. Durch Vergleich mit dem zweiten Fickschen Gesetz folgt für den „kooperativen Diffusionskoeffizienten“  $D_c$  nach Schaefer und Han

$$D = D_c(1 - \phi) = (1 - \phi)\frac{E_0g_\rho}{\rho_m6\pi\eta\xi_\rho} \quad (3.39)$$

$D$  ist der im Experiment beobachtete Diffusionskoeffizient, der als  $D = \tau/q^2$  berechnet wird.  $\tau$  ist die Relaxationszeit der Konzentrationsfluktuationen bzw. der Konzentrationsmodulation und  $q$  der Streuvektor. Folgt man den Ausführungen in Abschnitt 2.4.1, dann ist die treibende Kraft für die Diffusion nicht  $E_0 = \rho_m(\partial\Pi/\partial\rho_m)$ , sondern

$$E_0 = \frac{\rho_m}{1 - \phi} \left( \frac{\partial\Pi}{\partial\rho_m} \right)_{T,p} \quad (3.40)$$

Somit lautet der Diffusionskoeffizient<sup>3</sup>:

$$D = \frac{g_\rho}{\rho_m6\pi\eta\xi_\rho}\rho_m \left( \frac{\partial\Pi}{\partial\rho_m} \right)_{T,p} \quad (3.41)$$

Die Parameter in Gl. 3.41 hängen von der Qualität des Lösungsmittels (z. B. über die Temperatur) ab. Um die Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  vorherzusagen, müssen  $g_\rho$ ,  $\xi_\rho$  und  $E_0$  bestimmt werden. Mit Ausnahme von Theta-Systemen hängen alle diese Parameter von der Wahrscheinlichkeit binärer Kontakte ab. Wie bei Schaefer und Han gezeigt wird, lassen sich die Konzentrationsabhängigkeiten dieser Parameter abschätzen. Dadurch gelangt man zu den gleichen Ergebnissen für die Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  wie in den vorhergehenden Abschnitten zu den statischen und dynamischen Skalengesetzen.

### 3.4.2 Gute Lösungsmittel

Die funktionale Abhängigkeit des osmotischen Modul  $E_0$  folgt aus den Skalengesetzen (siehe auch Gl. 3.29) [49]. In semiverdünnten Polymerlösungen wird angenommen, dass der

---

<sup>2</sup> $\phi$  ist der Volumenbruch an Polymer. Üblich war bisher dafür den Index 2 zu verwenden. Dieser wird in diesem Abschnitt unterdrückt.

<sup>3</sup>Diese Darstellung des Diffusionskoeffizienten unterscheidet sich von der hier zitierten Arbeit von Schaefer und Han [11]. Die Gl. 3.41 bildet die Grundlage für die Berechnungen des  $D$  in Kap. 11 (Seite 189).

osmotische Druck einem Potenzgesetz

$$\Pi \propto \frac{\rho_m}{N} \left( \frac{\rho_m}{\rho_m^*} \right)^x; \quad \rho_m \gg \rho_m^* \quad (3.42)$$

folgt.  $\rho_m^* \propto N^{-4/5}$  und der Exponent  $x$  ist durch die Forderung festgelegt, dass  $\Pi$  unabhängig ist von  $N$  für  $\rho_m > \rho_m^*$ . Das führt zu  $x = 5/4$  und damit zu

$$\pi \propto \rho_m^{9/4} \quad (3.43)$$

Für den osmotische Modul gilt  $E_0 \propto \rho_m \frac{\partial \Pi}{\partial \rho_m}$  und somit ist

$$E_0 \propto \rho_m^{9/4}. \quad (3.44)$$

$\Pi$  ist proportional zur Anzahl der binären Kontakte zwischen den Ketten.  $\rho_m/N$  ist die Anzahl der Ketten pro Volumenelement und  $\rho_m^{9/4}(N/\rho_m) = N\rho_m^{5/4}$  ist die Anzahl der binären Kontakte pro Kette<sup>4</sup>. Deshalb ist

$$\frac{N}{g_2} = N\rho_m^{5/4} \quad (3.45)$$

oder

$$g_2 \propto \rho_m^{-5/4}. \quad (3.46)$$

$g_\rho$  in Gl. 3.41 war die Anzahl der Monomer zwischen  $m$  Kontakten des temporären Polymernetzwerks. In guten Lösungsmitteln ist der Index  $m = 2$  und somit ist  $g_2$  die Anzahl der Monomere zwischen zwei binären Kontakten. Die Entfernung  $\xi_\rho \propto \xi_2$  zwischen zwei Kontakten folgt aus

$$\xi_\rho \propto g_2^{3/5} a \propto \rho_m^{-3/4} \quad (3.47)$$

Das folgt aus der Definition von  $g_2$ . Diese ist die Anzahl der Monomere zwischen zwei Kontakten. In einem Blob ist die excluded volume Wechselwirkung nicht abgeschirmt. Die Ketten sind gequollen. Somit verringert sich die Zahl der Monomere zwischen zwei Kontaktstellen und  $g_2$  muss mit dem Flory-Exponenten  $3/5$  geschrieben werden. Trägt man all das Obige zusammen und setzt das in Gleichung 3.41 ein, dann ergibt sich nach den Darlegungen von Schaefer und Han [11]:

$$\boxed{D \propto \rho_m^{3/4} \propto \xi_\rho^{-1}} \quad (3.48)$$

Diese Form von  $D$  entspricht qualitativ der Darstellung des Diffusionskoeffizienten (Gl. 3.17) bei Doi und Edwards [42].

### 3.4.3 Marginale Lösungsmittel

Oberhalb der Überlappkonzentration  $\tilde{\phi}$  sind die Ketten nahezu ideal auf allen Längenskalen. Binäre Wechselwirkungen zwischen den Ketten sind schwach und Kontakte ereignen sich zufällig mit einer Wahrscheinlichkeit, die proportional ist zu  $\rho_m^2 \propto \phi^2$ . Der osmotische

---

<sup>4</sup> $\rho_m^{9/4}$  war die Anzahldichte der binären Kontakte (osmotische Modul). Diese dividiert durch die Anzahldichte der Ketten liefert die Anzahl der binären Kontakte. Dieses Resultat kann auch als Quotient von  $N/g_2$  geschrieben werden.

Druck  $\Pi$  ist immer noch proportional zur Anzahl der binären Kontakte zwischen den Kette und somit ist  $\Pi \propto E_0 \propto \rho_m$ . Das Verhältnis  $\rho_m/N$  ist die Anzahl der Ketten pro Einheitsvolumen und damit ist  $\rho_m^2(N/\rho_m)$  die Anzahl der binären Kontakte pro Kette, was sich auch als

$$\rho_m^2 \left( \frac{N}{\rho_m} \right) \stackrel{!}{=} \frac{N}{g_2} \quad (3.49)$$

schreiben lässt, da  $g_2$  die Anzahl der Monomere zwischen zwei binären Kontakten ist. Die Polymerketten verhalten sich in diesem Lösungsmittelregime nahezu ideal auf allen Längenskalen. Damit ist die Entfernung zwischen zwei Kontakten

$$\xi_\rho \propto g_2^{1/2} \propto \rho_m^{-1/2}. \quad (3.50)$$

Da  $D \propto E_0 g_2 / (\rho_m \xi_\rho)$  war, gilt in den marginalen Lösungsmitteln für den Diffusionskoeffizienten

$$D \propto \phi^{1/2} \quad (3.51)$$

Schaefer und Han [11] führen hierzu Messungen in Polystyrol-Ethylacetat an. Dies kann mit den auf Seite 125 im gleichen System bestätigt werden. Eine Steigung von 0.5 ist eindeutig auszumachen, wobei hier, im Gegensatz zu Schaefer und Han, direkt von den experimentellen Werten ausgegangen wird und die Diffusionskoeffizienten nicht mit dem Faktor  $(1 - \phi)$  umskaliert werden.

### 3.4.4 Theta-Systeme

Diese Systeme liegen vor, wenn die Polymerkonzentration noch weiter erhöht wird oder der binäre Wechselwirkungsparameter  $va^{-3} = 1 - 2\chi$  abnimmt und schließlich Dreiteilchenwechselwirkungen die Zweiteilchenwechselwirkung dominieren. Diese Situation erwartet man bei hohen Konzentrationen oder nahe der  $\Theta$ -Temperatur. Alle diese Systeme seien unter dem Begriff  $\Theta$ -Systeme zusammengefasst.

Der osmotische Modul ist proportional zu Wahrscheinlichkeit ternärer Kontakte.

$$E_0 \propto E_3 \propto \rho_m^3 \quad (3.52)$$

Deshalb muss auch der Reibungskoeffizient für ein „Verbindungsstück“ berechnet werden, dass ternäre Kontakte umfasst.

$$g_\rho \propto g_3 \propto \rho_m^{-2} \quad (3.53)$$

$$\xi_\rho \propto \xi_3 \propto g_3^{1/2} \propto \rho_m^{-1} \quad (3.54)$$

$$\rightarrow D \propto \phi \quad (3.55)$$

Nach Schaefer/Han ist obige Relation für  $D$  gültig in  $\Theta$ -Lösungsmitteln bei allen Konzentrationen oberhalb der Überlappkonzentration  $c^*$  und in anderen Systemen, in denen die Konzentration groß genug ist, so dass Dreiteilchenwechselwirkungen dominieren.

### 3.4.5 Vergleich Diffusionskoeffizient nach Skalenansatz (Schaefer/Han) und der phänomenologischen Form

Im Abschnitt 2.4.1 wurde der Diffusionskoeffizient in der Form

$$D = \frac{c}{f} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (3.56)$$

dargestellt. Bei Schaefer und Han [11] wird  $D$  geschrieben als

$$D \cong \frac{E_0 g}{\rho_m 6\pi\eta\xi} . \quad (3.57)$$

Im Folgenden sollen die linke und rechte Seite von Gl. 3.57 als identisch betrachtet werden. Es ist nun instruktiv zu fragen, was die genaue Bedeutung des Reibungskoeffizienten in Gl. 3.56 ist. Gleichsetzen der Darstellungen des Diffusionskoeffizienten in den Gl. 3.56 und 3.57 liefert mit  $c = \rho_m M_W / (N N_A)$ , wobei  $N_A$  die Avogadrozahl ist,

$$f = \overbrace{6\pi\eta\xi}^{\text{Reibung eines Blobs}} \cdot \underbrace{\frac{\rho_m}{g}}_{\text{Blob-Dichte}} . \quad (3.58)$$

Eine Reibungskraft, die als Produkt aus  $f$  (Gl. 3.58) und einer Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  geschrieben wird, besitzt die Dimension einer Kraftdichte. Die durch diese Reibungskraft dissipierte Energie hat die Dimension Energiedichte.

Die Konsequenz aus der Darstellung des Reibungsfaktors nach Gl. 3.58 ist, dass  $f$  nicht gleich der Reibung eines Blobs ist, wie man es nach einem Ansatz mit der Stokes-Einstein Relation erhalten würde. Ansätze, die den Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen mit einem einfachen Reibungsansatz darstellen, ohne wie in Gl. 3.58 dessen Abhängigkeit von den intrinsischen Längenskalen einer Polymerlösung zu berücksichtigen, sind, zumindest auf der Ebene einer phänomenologischen Beschreibung, nicht ausreichend. Das die Gl. 3.56 zusammen mit Gl. 3.58 für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten in einer Polymerlösung von hoher praktischer Bedeutung sind, wird in Kap. 11 (Seite 189) demonstriert. Dort gelingt es, aus Literaturdaten des osmotischen Drucks und der lokalen effektiven Viskosität (Berechnet aus den Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels) Diffusionskoeffizienten zu berechnen, die die experimentell gewonnenen Werte gut beschreiben.



# Kapitel 4

## Physikalische Randbedingungen: Polymere, Glas- und Phasenübergang

Die Transportkoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme werden mehr oder weniger stark von Variablen wie Temperatur, Konzentration oder Molekulargewicht beeinflusst. Diese drei Variablen wirken in bestimmten physikalischen Phänomenen zusammen. Deshalb wurde für dieses Kapitel die Aufteilung in Eigenschaften vorgenommen, die vom Vorhandensein von Makromolekülen in Lösungen, vom Glasübergang und von einem Phasenübergang zweiter Ordnung herrühren. Der erste Teil reißt einige grundlegende Eigenschaften von Polymeren in Lösungen an. Hierzu zählen die Konzentrationsbereiche, Skaleneigenschaften und das Blob-Modell. Im zweiten Abschnitt geht es um den Glasübergang im allgemeinen und welche Rolle dieser für die Thermodiffusion im Besonderen spielt. Dabei tritt vor allem der Aspekt des Fallens aus dem thermodynamischen Gleichgewicht und die extreme Verlangsamung der Dynamik in den Vordergrund. Der letzte Abschnitt gibt eine kurze Übersicht über Phasenübergänge. Es werden deren spezifische Eigenschaften wie Ordnungsparameter, kritische Exponenten und die Universalitätshypothese dargestellt. Die Verbindung zwischen dem Streuexperiment und der Theorie der kritischen Phänomene wird geknüpft, um danach auf die Flory-Huggins-Theorie und auf den Fall kritischer Polymerlösungen einzugehen.

---

## 4.1 Polymere, Polymerlösungen, gute Lösungsmittel und Diffusion

Dieser Abschnitt soll wesentliche Eigenschaften von Polymer und Polymerlösungen rekapitulieren, wie sie hinsichtlich der dynamischer Eigenschaften von Bedeutung sind. Standardwerke der Polymerphysik sind [7, 42, 50, 51, 52, 53].

Die Dynamik von Polymeren und Polymerlösungen ist außerordentlich facettenreich. Je nach Temperatur und Deformationsgeschwindigkeit (Scherrate) können Polymerlösungen genauso wie Polymere glas-, gummi- oder flüssigkeitsartiges Verhalten zeigen. Die Polymere, die an dieser Stelle betrachtet werden, sollen dabei in ihren Lösungsmitteln gut löslich sein. Einflüsse der Qualität des Lösungsmittels werden im Abschnitt 4.3 diskutiert. Außerdem soll die Auswirkungen eines nahen (konzentrations- ebenso wie temperaturabhängig) Glasübergangs der Polymerlösungen ausgeblendet werden. Die Polymerlösungen sollen auf der Längenskala der Segmente eine Viskosität in etwa gleich der des reinen Lösungsmittels besitzen.

In der vorliegenden Arbeiten werden Polymere und Oligomere mit einem linearen Rückgrat in Lösungen untersucht. Die Anzahl der Monomereinheiten beträgt ein paar wenige bis hin zu einigen zehntausend. Die Ausdehnung einer Kette ist nicht proportional ihrer Anzahl an Monomerbausteinen  $N$ . Im einfachsten Modell folgt die Aneinanderreihung der Monomere entlang einer Polymerkette einem random walk und ist somit statistischer Natur. Diese Verteilung der Monomere ist gaußartig und wird als ideale Kette bezeichnet. Daraus ergibt sich für typische Kenngrößen, wie den End-zu-End Abstand  $R_e$  oder den Gyrationradius  $R_g$  eines Polymers,

$$R_e \propto N^\nu \propto N^{1/2}. \quad (4.1)$$

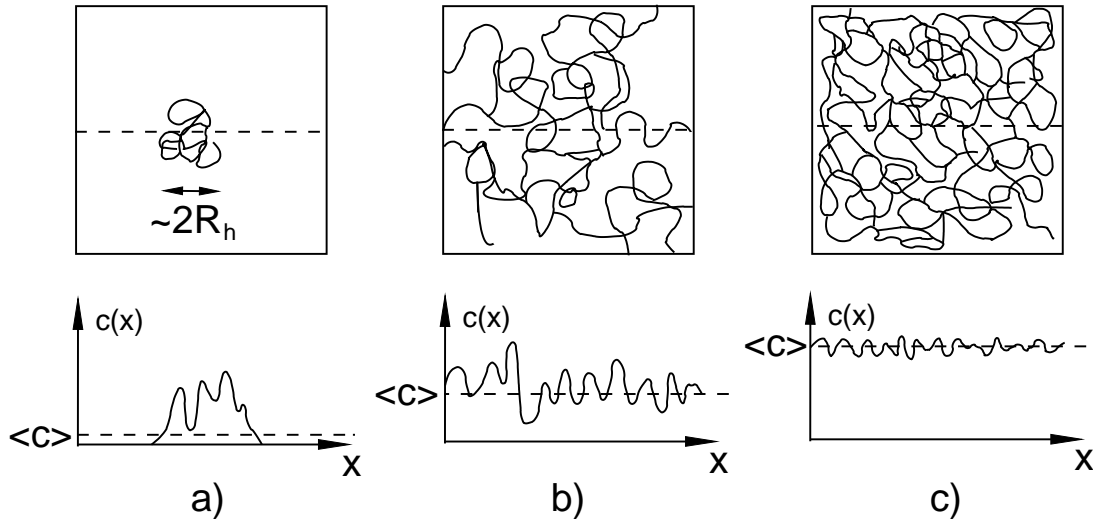
Das besondere an dieser Relation ist, dass sie ihre Gültigkeit beibehält, wenn die Kettenmodelle verfeinert werden. Geht man in der Modellierung einer Polymerkette von der frei verbundenen Kette zu einem Kettenmodell über, das eine gewisse Steifigkeit beinhaltet, so ändert sich die Proportionalitätskonstante in Gl. 4.1. Die generelle Abhängigkeit von  $R_e$  in Form eines Potenzgesetzes bleibt erhalten.

Bei dieser rein statistischen Betrachtung wurde das Eigenvolumen der Polymere nicht berücksichtigt. Die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens („excluded volume interaction“) führt zu einer Korrelation von entfernten Kettensegmenten. Die Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens führt effektiv zu einer Vergrößerung von  $R_e$ . Die Polymerketten quellen in einem guten Lösungsmittel. Der Exponent  $\nu$  ändert sich dadurch von  $1/2$  auf den Flory-Exponenten  $\nu = 3/5$ . Das Ergebnis aus der Renormierungsgruppentheorie ist  $\nu = 0.588$  [54]. Die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens ist aber nicht immer wirksam. In schlechteren Lösungsmitteln, sogenannten  $\theta$ -Lösungsmitteln, wie auch in Polymerschmelzen wird die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens durch die Gegenwart der anderen Polymerketten abgeschirmt. Dadurch verhält sich das einzelne Polymer wie eine ideale Kette.

Untersucht man in verdünnten Lösungen die Diffusion einzelner Polymermoleküle, dann erhält man (siehe z. B. [55, 56] oder Abb. 6.3, Seite 102) eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Molekulargewicht in der Form

$$D \propto M_W^{-0.58}. \quad (4.2)$$





**Abb. 4.1:** Die drei Konzentrationsbereiche in einem guten Lösungsmittel: (a) verdünnt, (b) semiverdünnt und (c) konzentriert.  $\langle c(x) \rangle$  gibt das Konzentrationsprofil entlang der gestrichelten Linie wieder und  $\langle c \rangle$  ist die mittlere Konzentration. (Abbildung entnommen aus Doi und Edwards [42], Seite 141)

Vergleicht man die gefundene Relation für den Diffusionskoeffizienten mit der Ausdehnung (z.B.  $R_e$ ) eines Polymerknäuels in einem guten Lösungsmittel, so ist dies ein Hinweis darauf, dass Polymermoleküle in verdünnter Lösung ein Diffusionsverhalten harter undurchströmter Kugeln besitzen. Ein sehr erstaunliches Resultat, wenn man bedenkt, dass bei großen Molekulargewichten die Monomerdichte in einem Polymerknäuel nur wenige Prozent beträgt. Eine andere Größe zur Charakterisierung von Polymeren in verdünnten Lösungsmitteln ist die intrinsische Viskosität.  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_s) / c\eta_s$ .  $\eta_s$  ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels und  $\eta$  die der Lösung.  $[\eta]$  zeigt ebenfalls ein Potenzgesetz als Funktion des Molekulargewichts (Mark-Houwink-Sakurada-Relation, siehe z.B. [52]). Meyerhoff und Appelt [57] bestimmten  $[\eta]$  von Polystyrol in den guten Lösungsmitteln Toluol und THF bei 20 °C. Sie fanden für beide Lösungsmittel

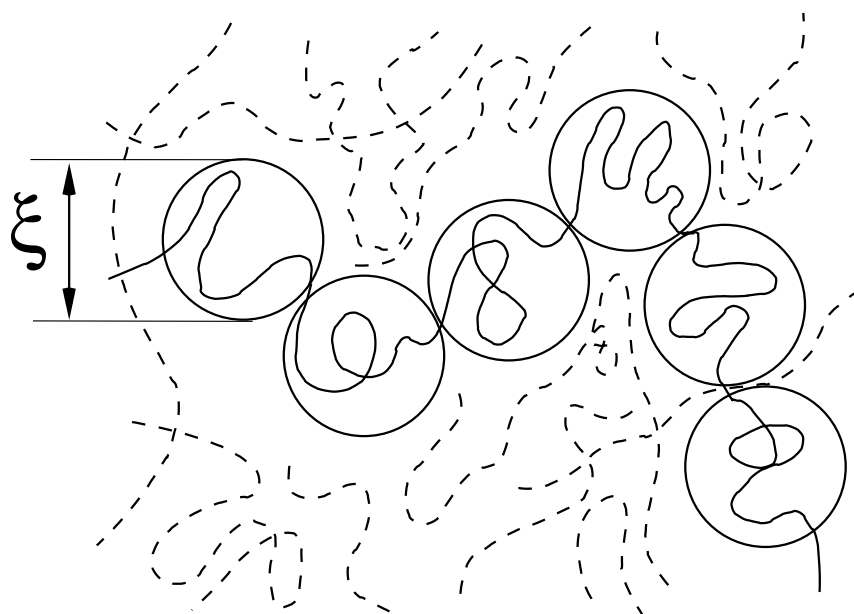
$$[\eta] \propto M^{0.724} \quad (4.3)$$

Einstein berechnete 1906 die Zusatzviskosität durch kugelförmige Teilchen in einer Suspension und erhielt

$$[\eta] = \frac{4\pi R^3}{3M} \propto \frac{N^{3\nu}}{N} = N^{4/5} \quad (4.4)$$

$R$  ist der Radius der Kugel,  $M$  das Molekulargewicht eines Polymers und  $N$  sein Polymerisationsgrad. Überträgt man dieses Resultat auf Polymere, so lässt sich eine Erhöhung der intrinsischen Viskosität proportional zu  $M^{0.8}$  erwarten. Die von Meyerhoff und Appelt experimentell gefundenen Werte liegen nahe dem theoretischen Wert und deuten ebenfalls darauf hin, dass sich Polymere in verdünnten Lösungen wie harte Kugeln verhalten. Man spricht vom undurchspülten Knäuel.

Bis zu diesem Zeitpunkt waren die betrachteten Lösungen verdünnt. Die Abstände zwischen den einzelnen Knäuels waren groß genug, so dass direkte Kontakte zwischen ihnen nur selten vorkamen. Wird die Polymerkonzentration jedoch größer als die Überlappkonzentration  $c^*$ , dann durchdringen sich die Polymerknäule gegenseitig (siehe Abbildung 4.1).

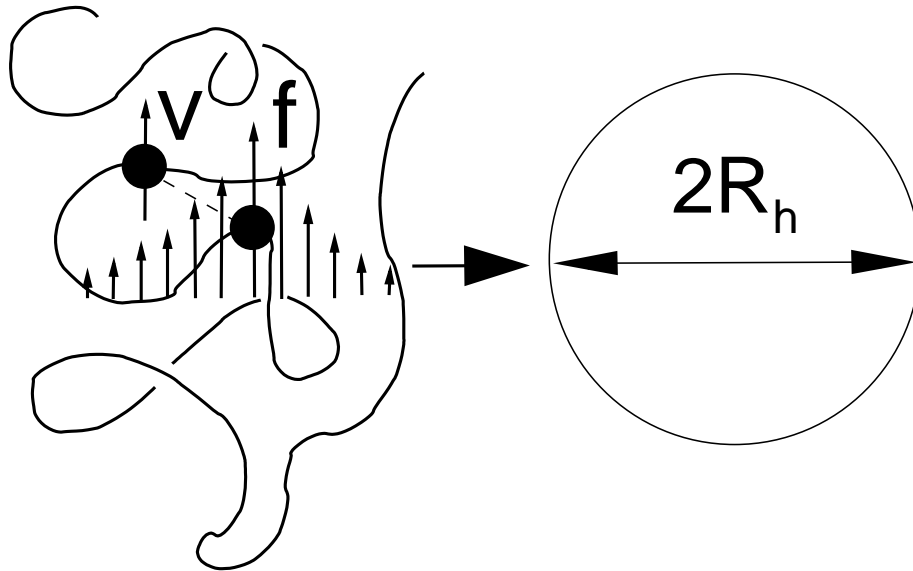


**Abb. 4.2:** Blokkette in einer halbverdünnten Polymerlösung.

Es bildet sich eine gelartige Struktur, die als temporäres Netzwerk aufgefasst werden kann. Dies hat einen Wechsel in der Längenskala zur Folge. Die relevante Größe ist nicht mehr durch die Ausdehnung eines einzelnen Polymerknäuels charakterisiert, sondern in erster Näherungen durch die Maschenweite des Netzwerks. Diese Maschenweite entspricht der Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen  $\xi$ . Diese Länge steht in Relation zum Abstand  $\xi_s$ , über den hinaus die ausgeschlossene Volumen-Wechselwirkung der Ketten abgeschirmt ist.

Für diese Korrelationslängen gelten Potenzgesetze der Form  $\xi \propto c^{-\nu/(3\nu-1)}$ .  $\xi$  ist auch ein Maß für die Größe eines „Blobs“ in der Lösung (Abb. 4.2). Innerhalb eines Blobs liegt eine gequollene Polymerkette vor, während die Statistik der Blobs entlang der Kette gaußartig ist. Das Bild von der Diffusion eines isolierten Polymerknäuels in Lösung wird ersetzt durch die Diffusion von Blobs in den halbverdünnten Lösungsmitteln. Mit zunehmender Polymerkonzentration nimmt die Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen immer weiter ab. In den konzentrierten Lösungen wandeln sich die Lösungen zu Polymerschmelzen in denen noch ein Rest an Lösungsmittel vorhanden ist.

Dem Blob-Modell liegt das Konzept der abgeschirmten hydrodynamischen Wechselwirkung in einer Polymerlösung zugrunde. Schematisch ist das im Abb. 4.3 für den Fall einer einzelnen Kette dargestellt. Die Bewegung eines Monomers ist in einem viskosen Medium mit den Monomeren derselben Kette über das Strömungsfeld gekoppelt. Oberhalb der Überlappkonzentration durchdringen sich die Polymermoleküle. Dies führt dazu, dass nicht nur die Bewegung der Monomere einer Kette korreliert sind, sondern die von Monomeren verschiedener Ketten. Die Reichweite des Strömungsfeldes in einer halbverdünnten Lösung wird als Abschirmlänge  $\xi_h$  der hydrodynamischen Wechselwirkung bezeichnet. Für Distanzen kleiner als  $\xi_h$  sind die Bewegungen der Monomere verschiedener Ketten korreliert und darüber hinaus sind sie voneinander unabhängig. Ein halbverdünnte Lösung kann deshalb dargestellt werden als eine Ansammlung raumausfüllender Kugeln - den sogenannten Blobs - wie das in Abb. 4.2 dargestellt ist. Die Zeitskala auf der dies geschieht ist immer kürzer



**Abb. 4.3:** Schematische Darstellung der hydrodynamischen Wechselwirkung einer Einzelkette. Greift eine Kraft  $f$  an einem Monomer an, dann wird ein Strömungsfeld (Pfeile) erzeugt, das mit  $1/r$  abfällt. Dieses Strömungsfeld koppelt die Bewegung zweier Monomere und sorgt somit dafür, dass sich ein anderes Monomer mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt. Effektiv kann dies durch die Kugel mit Radius  $2R_h$  beschrieben werden. (Text und Darstellung nach Schaefer und Han [11])

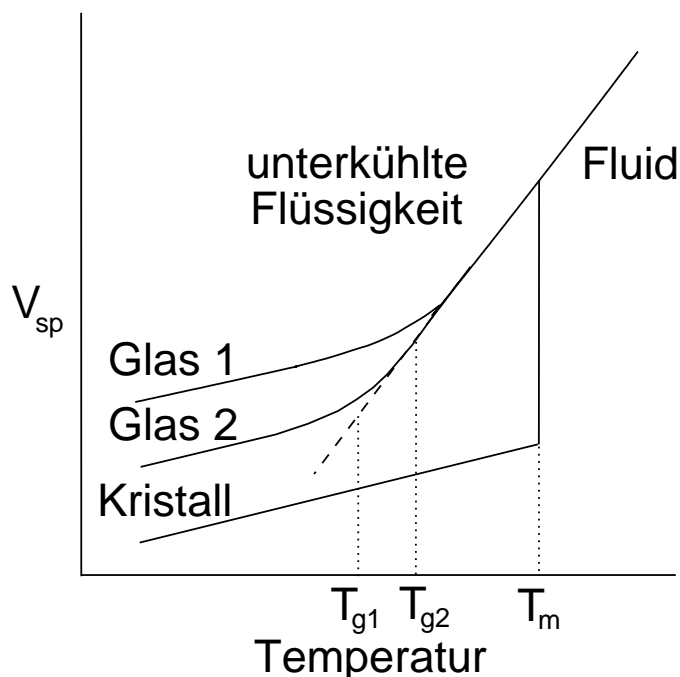
als die der Diffusionszeit einer Einzelkette (Reptation).

Die Dynamik der Konzentrationsfluktuationen wird über den gesamten Konzentrationsbereich mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  charakterisiert. In verdünnter Lösung ist  $D$  gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Polymerknäuels in einem viskosen Medium - seinem Lösungsmittel. In den halbverdünnten und konzentrierten Lösungen steigt dieser Diffusionskoeffizient an, wenn eine Verlangsamung der Dynamik durch einen nahen Glasübergang nicht stattfindet. Mikroskopisch findet das Quellen eines Pseudo-Gels statt. Es müssen nicht komplette Polymerketten einen diffusiven Prozess via Reptation ausführen, sondern es findet im temporären Netzwerk nur eine Umlagerung der Segmente statt. Makroskopisch ist mit einem Anstieg der Polymerkonzentrationen ( $c > c^*$ ) eine Zunahme des osmotischen Moduls verknüpft. Dieser ist die treibende Kraft der Diffusion und führt bei steigender Konzentration zu ihrer Beschleunigung. Im Grenzfall der Schmelze ( $c \rightarrow 1$ ) liefert  $D$  den Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels in der Schmelze. Am Beispiel des Systems PDMS/Toluol (siehe Abb. A.1, Seite 207) kann dies gezeigt werden.

## 4.2 Glasübergang und Thermodiffusion

Die vorliegende Arbeit untersucht binäre Glasbildner. Unter anderem werden Soret-Koeffizienten  $S_T$  bestimmt, die ein Maß für die Stärke eines Konzentrationsgradienten sind und durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen werden. Der Glasübergang bringt die daran beteiligte Materie aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Deshalb werden an dieser Stelle die grundlegenden Eigenschaften der Glasbildner mit Bezug auf die Thermodiffusion erläutert.

Wird eine einfache Flüssigkeit von hohen Temperaturen zu niedrigeren Temperaturen abgekühlt, dann kann diese bei der Temperatur  $T_m$  kristallisieren. Dieser Phasenübergang ist gewöhnlich mit einer Abnahme des spezifischen Volumens verbunden. Flüssigkeiten, die unter die Schmelztemperatur  $T_m$  gekühlt werden ohne zu kristallisieren, werden unterkühlte Flüssigkeiten genannt. Das spezifische Volumen und auch die Entropie folgen Werten, die man durch Extrapolation dieser Eigenschaften von oberhalb  $T_m$  in den Bereich der unterkühlten Flüssigkeit erhält (siehe gestrichelte Linie in Abb. 4.4). Eine weitere Abkühlung

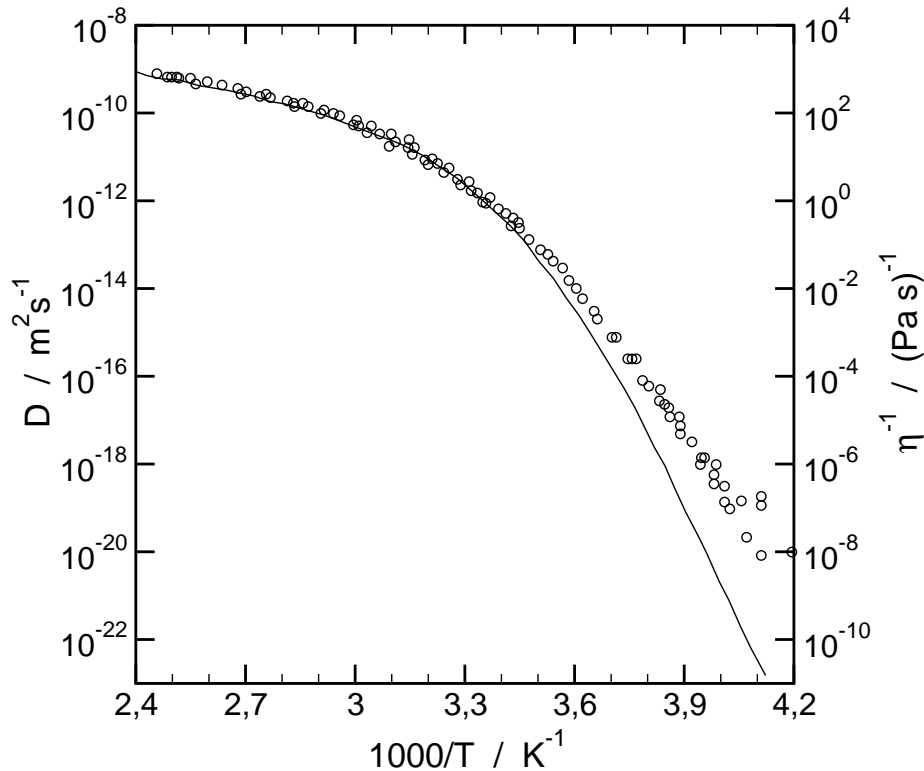


**Abb. 4.4:** Spezifisches Volumen  $V_{sp}$  als eine Funktion der Temperatur für eine Flüssigkeit, die entweder kristallisieren oder ein Glas bilden kann (schematisch). Dynamische und thermodynamische Eigenschaften hängen von den Abkühlgeschwindigkeiten ab. Das Glas 1 bildete sich bei schnellerer Abkühlung als Glas 2. Die Glastemperaturen  $T_g$  wurden definiert durch Extrapolation von  $V_{sp}$  aus dem Glaszustand zurück zur Linie der unterkühlten Flüssigkeit (gestrichelt).

(nach Ediger et al. [58])

der Flüssigkeit lässt die Viskosität immer weiter ansteigen und die Bewegung der Moleküle wird geringer und geringer. Bei einer bestimmten Temperatur ist die Molekülbewegung so langsam, dass keine Möglichkeit besteht eine neue Konfiguration der Moleküle zu erreichen bevor die Temperatur weiter erniedrigt wird. Das System fällt aus dem Gleichgewicht. Da eine Neuordnung der Moleküle zur Anpassung des spezifischen Volumens an den Gleichgewichtswert der unterkühlten Flüssigkeit nicht mehr möglich ist, unterscheidet sich das experimentell beobachtete spezifische Volumen vom Gleichgewichtswert. Die Zeitskala für eine neue Anpassung der Molekülpositionen an den Gleichgewichtswert überschreitet um ein Vielfaches die dem Experiment zugängliche Zeitskala. Die Struktur der Flüssigkeit ist eingefroren und das System befindet sich im Glaszustand.

Das spezifische Volumen nimmt mit weiter sinkender Temperatur ab, aber der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = (d(\ln V_{sp})/dT)_p$  im Glaszustand ist beträchtlich geringer als



**Abb. 4.5:** Diffusionsprozesse in unterkühltem *o*-Terphenyl (OTP). Symbole: Selbst- und Tracerdiffusionskoeffizienten. Durchgezogene Linie: Inverse Viskosität  $1/\eta$ . (Daten nach H. Sillescu [59])

der der Flüssigkeit oder des unterkühlten Zustandes. Die thermische Ausdehnungskoeffizienten des Glases und des kristallisierten Zustandes sind sehr ähnlich, da die thermische Ausdehnung in beiden Zuständen durch Molekülschwingungen bestimmt werden. Die Glastemperaturen können auf verschieden Arten definiert werden. Bei Relaxationsmethoden werden Relaxationszeiten von mehr als 100 Sekunden als charakteristisch für den Glaszustand betrachtet. In Abb. 4.4 wurde die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zur Definition von  $T_g$  herangezogen.

Der Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum Glaszustand geschieht nicht abrupt. Es zeigt sich vielmehr eine mehr oder weniger breite Übergangszone. Vor allem in den hier untersuchten Polymerlösungen sind diese Übergangszonen gewöhnlich breiter als in einfachen Glasbildnern. Daraus ergibt sich die Problematik eventuell mehr als einen Glasübergang in den Übergangszonen identifizieren zu könne. Eine kurze Diskussion am konkreten System Polystyrol-Toluol ist im Abschnitt 6.1 ab Seite 98 gegeben. Unterschiedliche Abkühlraten führen zu verschiedenen Glastemperaturen wie in Abb. 4.4 angedeutet. Eine geringere Abkühlrate ermöglicht es dem Glasbildner länger, im Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit zu bleiben. Die Glastemperatur ist dann niedriger. Eine Änderung der Abkühlgeschwindigkeit um ein Größenordnung ändert die Glastemperatur um etwa 3 – 5 K.

Zum Phänomen des Glasübergangs wurde eine Vielzahl an Modellen entwickelt, die jedes für sich Stärken und Schwächen aufweisen. Die Diskussion darüber, ob existierende Modelle den Glasübergang richtig beschreiben oder nicht, ist nicht abgeschlossen. An dieser

Stelle seien die bekanntesten wie z. B. Freies-Volumen-Theorie (Turnbull, Cohen, Grest), Entropie-Theorie (Adam, Gibbs, DiMarzio) und die Modenkopplungstheorie (Götze, Sjogren) erwähnt und auf entsprechende Übersichtsartikel [60, 61, 62] verwiesen. Die in dieser Arbeit verwendeten Theorien verbleiben auf der rein phänomenologischen Ebene.

In Abb. 4.5 sind Selbst- und Tracerdiffusionskoeffizienten in dem einfachen Glasbildner o-Terphenyl aus Ref. [59, 63] gezeigt. Das charakteristische starke Absinken der Mobilität in unterkühlten Flüssigkeiten kann in der Regel gut durch die Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.5)$$

oder die zu ihr äquivalente Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung)

$$\log_{10} a_T = -\frac{c_{1g}(T - T_g)}{c_{2g} + T - T_g}, \text{ mit} \quad (4.6)$$

$$a_T = \frac{D(T_g)}{D(T)}, \quad (4.7)$$

beschrieben werden, wenn  $D$  hier z.B. der Selbstdiffusionskoeffizient aus Abb. 4.5 wäre.  $a_T$  ist der sogenannte shift-Faktor.  $T_g$  ist die Glasstemperatur und  $T$  die entsprechende Messtemperatur.  $c_{1g}$  und  $c_{2g}$  sind die WLF-Parameter.  $B$  ist eine Konstante und  $T_0$  ist die Vogel-Temperatur.

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind Polymerlösungen. Die meisten Polymere besitzen Glasstemperaturen mit  $T_g \approx 100$  °C. Eine Ausnahme hiervon ist das auch vermesene Polydimethylsiloxan mit einer Glasstemperatur von  $T_g \approx 150$  K. Durch Zugabe eines kleineren Moleküls als Weichmacher lassen sich mechanische Eigenschaften der Polymer, wie z. B. Biegefestigkeit, beeinflussen indem die Glasstemperatur gesenkt wird. Bei hinreichender Qualität des Lösungsmittels für das Polymer, so dass jegliche Phasenseparation unterdrückt wird, lassen sich homogene Lösungen mit verschiedenen  $T_g$  erzeugen, wobei  $T_g$  von der Konzentration des Weichmachers abhängt. Qualitativ kann die Glasstemperatur in den binären Glasbildnern z.B. durch die Fox-Gleichung (Gl. 6.3) beschrieben werden (siehe Abschnitt 6.1, Seite 98).

Bemerkbar macht sich der Einfluss des Glasübergangs auf die Dynamik in der vorliegenden Arbeit auf zweifache Art und Weise. Zuerst ist da die stetig Verlangsamung der Dynamik durch die Abnahme des Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an den Glasübergang. Zum Anderen treten für den Glasübergang spezifische Relaxationsprozesse auf, die einen Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum Glas und umgekehrt im Sinne einer Änderung des spezifischen Volumens (Abb. 4.4) anzeigen. Für die hier durchgeführte Lichtstreuung (PCS) und Forced Rayleigh Scattering (FRS) ist es die räumlich Modulation der Dichte, die detektiert wird. Mit diesen Methoden wird der primäre Relaxationsprozeß, oder auch  $\alpha$ -Relaxation genannt, detektiert. In den Lichtstreuexperimenten sind es spontane Fluktuationen der Dichte an denen Streuung stattfindet und in der FRS erzeugt der Auf- und Abbau eines Temperaturnitters eine zeitliche Variation der Dichte [64].

In der Nähe des Übergangsbereichs von der unterkühlten Flüssigkeit zum Glas erzeugt das Einschreiben einer Temperaturmodulation einen Nichtgleichgewichtszustand, der mit dem Glaszustand gleichzusetzen ist. Die Polymerlösung kann ihre Dichte nicht wie im Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit der Temperaturänderung instantan anpassen.

Vielmehr durchläuft die Polymerlösung mit der Relaxation der Dichte (Strukturrelaxation) auf der Zeitbasis des Experiments den Übergang vom Nichtgleichgewichtszustand des Glases zum Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit. Die beobachtete  $\alpha$ -Relaxation ist sehr breit in der Zeitdomäne (mehrere Größenordnungen) und mit der KWW-Funktion

$$f_{\text{KWW}}(t) \propto \exp \left[ \left( -\frac{t}{\tau_\alpha} \right)^\beta \right] \quad (4.8)$$

gut zu beschreiben.  $\tau_\alpha$  ist die Relaxationszeit der Strukturrelaxation und  $\beta$  der sogenannte KWW-Exponent mit Werten zwischen Null und Eins. Für die hier u.a. untersuchten binären Glasbildner Polystyrol-Toluol wurden relativ niedrige Werte von  $\beta \approx 0.3$  gefunden. Bei den hier auf mesoskopischen Längenskalen (etwa 100 nm bis 10  $\mu\text{m}$ , gegeben durch den Streuvektor  $q$  bzw. durch den Gitterabstand) durchgeführten Experimenten zeigte die Strukturrelaxation auch ihre typische Längenskalenunabhängigkeit.

In den hier untersuchten binären Glasbildnern ist die für den Massentransport verantwortliche Mode stets langsamer als die Strukturrelaxation. Dies gilt für die meisten Messungen mit dem holographischen Aufbau. Bei den PCS-Messungen kommt es aufgrund der kleineren Längenskala zu einem Mischen der  $\alpha$ -Relaxation und der Interdiffusion. Eine Trennung dieser beiden Moden ist mangels geeigneter Modelle nicht möglich und bleibt auf der Ebene einer einfachen Superposition von Fitfunktionen. Es ist jedoch anzumerken, dass die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und die Amplituden der Konzentrationssignale immer im Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit stattfanden, da die Strukturrelaxation auf der Zeitskala der meisten Messungen bereits abgelaufen war. Vom Standpunkt der Strukturrelaxation, als ein rein kinetisches Phänomen, aus betrachtet ist der Soret-Koeffizient  $S_T$ , da er aus der Sättigungsamplitude des Konzentrationssignals und damit in Limes langer Zeiten bestimmt wird, den Gleichgewichtseigenschaften der unterkühlten Flüssigkeit zuzuordnen.

Aus den oben diskutierten Eigenschaften ergeben sich folgende Konsequenzen für die in dieser Arbeit untersuchten Transportkoeffizienten: Der Einfluss des Glasübergangs manifestiert sich in einer Zunahme der effektiven lokalen Reibung  $\eta_{\text{eff}}$ . In der phänomenologischen Beschreibung für den Massentransport wird dies umgesetzt, indem der Diffusionskoeffizient indirekt proportional ist zu  $\eta_{\text{eff}}$ . Der Gegenspieler der lokalen Reibung ist der osmotische Modul in den Polymerlösungen. Aus deren gemeinsamer Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit ergibt sich mehr oder weniger das komplexe Verhalten des Diffusions- bzw. der Transportkoeffizienten der Thermodiffusion.

## 4.3 Polymerlösungen, Phasendiagramme und Phasenübergang

In dieser Arbeit wird Thermodiffusion auch in schlechten Lösungsmitteln untersucht. Polystyrole gelöst in Cyclohexan bilden in einem bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbereich homogene Lösungen. Diese Polymerlösungen können sich aber auch in zwei Phasen verschiedener Konzentration separieren. Die Diffusion zeigt eine sogenannte kritische Verlangsamung. Im Gegensatz zum Glasübergang (siehe Abschnitt 6.1 auf Seite 98) sollte nach theoretischen Vorhersagen der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  von der Annäherung an den Phasenübergang nicht beeinflusst werden. Referenzen für die folgenden theoretischen Grundlagen sind [65, 66, 67, 68]. Insbesondere orientiert sich die Darstellung an [69].

**Phasenübergänge** Der Beginn der Theorie der Phasenübergänge mag die Arbeit von van der Waals sein, der 1873 eine qualitative Deutung dieses Phänomens am Beispiel der realen Gase gab. Bereits vor der Entwicklung der Quantenmechanik gelang Weiß 1907 die Modellierung des Phasenübergangs in einem Ferromagneten. Der Weißsche Ferromagnet ist thermodynamisch äquivalent zum van der Waals-Gas. Beide zählen zu den sogenannten klassischen Theorien des Phasenübergangs. Dazu gehören auch die Ornstein-Zernike-Theorie, mit der sich das Phänomen der kritischen Opaleszenz in der Lichtstreuung verstehen lässt, sowie die Landau-Theorie. Das erste nicht-triviale Modell eines Ferromagneten unter Berücksichtigung mikroskopischer Wechselwirkungen stammt von Ising (1925).

Eine Phase ist eine mögliche Zustandsform eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht. Makroskopische Observable, wie z.B. Dichte, Magnetisierung, elektrisches Dipolmoment, elektrische Leitfähigkeit und Kristallstruktur, grenzen durch unterschiedliche Werte verschieden Phasen voneinander ab. In einem geschlossenen System (konstante Teilchenzahl) mit konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck  $p$  ist im Gleichgewicht die freie Enthalpie  $G$  minimal,  $dG = 0$ . Ein Beispiel ist das Phasendiagramm von Wasser. Entlang der Verdampfungskurve im  $H_2O$ -Phasendiagramm sind die freien Enthalpien der Flüssigkeit ( $G_f$ ) und des Dampfes ( $G_g$ ) gleich. Sie ändern sich also längs der Verdampfungskurve in identischer Weise:  $dG_f = dG_g$ . Daraus leitet sich die bekannte Clausius-Clapeyron-Gleichung ab. Diese enthält die ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach dem Druck und der Temperatur. Beim Überschreiten der Koexistenzlinie ändert sich die freie Enthalpie stetig. Ihre ersten Ableitungen weist hingegen eine Unstetigkeiten auf. Dies charakterisiert einen Phasenübergang erster Ordnung.

Im Experiment werden verschiedene Arten von Phasenübergängen beobachtet. Deren älteste Klassifikation stammt von Ehrenfest (1933), die jedem Phasenübergang eine Ordnung zuschreibt. Ein Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung ist dadurch ausgezeichnet, dass die  $(n - 1)$  ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie  $G$  nach ihren natürlichen Variablen (z.B.  $T$  und  $p$  für Flüssigkeiten) am Übergangspunkt stetig sind, wohingegen mindestens einer der  $n$ -ten Ableitungen dort eine Unstetigkeit aufweist. Das Ehrenfest-Schema hat sich aber nicht durchsetzen können. Im Experiment erscheinen Phasenübergänge, die nicht von erster Ordnung sind, als endliche Sprünge in den Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten. Außerdem führt die exakte Onsager-Lösung des  $d = 2$  Ising-Modells auf eine logarithmische Singularität der Wärmekapazität, die ebenfalls nicht in das Ehrenfest-Schema passt.



Aus diesen Gründen unterscheidet man heute nur noch zwei Typen von Phasenübergängen, die erster Ordnung und die zweiter Ordnung. Phasenübergänge erster Ordnung werden auch als diskontinuierlich bezeichnet, wegen der Unstetigkeit der ersten Ableitung der thermodynamischen Potentiale. Ist mindestens einer der zweiten Ableitungen in der kritischen Temperatur  $T_c$  nicht-analytisch, so liegt ein Phasenübergang zweiter Ordnung vor, der wegen den stetigen ersten Ableitungen auch kontinuierlich genannt wird.

**Ordnungsparameter** Ein weiteres typisches Merkmal der kontinuierlichen Phasenübergängen ist die Existenz von Ordnungsparametern. Der Begriff des Ordnungsparameters wurde von Landau zur phänomenologischen Beschreibung von Phasenübergängen 2. Ordnung eingeführt. Zu Beginn wurde der Begriff des Ordnungsparameters für die Beschreibung der magnetischen Ordnung in ferromagnetischen Phasen benutzt. Während die atomaren magnetischen Momente (Spins) in der paramagnetischen Phase (ohne äußeres Feld) ungeordnet sind, sind sie in der ferromagnetischen Phase vorzugsweise parallel ausgerichtet. Später wurde der Begriff des Ordnungsparameters auch zur Beschreibung von Phasenübergängen herangezogen, die nicht mit Ordnungs-Unordnungs-Phänomenen verbunden sind. Beispiele für Ordnungsparameter sind in Gas-Flüssigkeit-Systemen die Differenz der Teilchendichten von Flüssigkeit und Gas ( $T < T_c$ ), beim Phasenübergang Ferro-Paramagnet die spontane Magnetisierung und im supraleitenden Zustand die Energielücke im Ein-Elektronen-Anregungsspektrum.

**Korrelationsfunktionen und kritische Fluktuationen** Das kritische Verhalten eines thermodynamischen Systems zeichnet sich außerdem durch sogenannte kritische Fluktuationen aus. Diese werden charakterisiert durch Korrelationsfunktionen  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  einer physikalischen Größe  $X$  und einer Korrelationslänge  $\xi$ .  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist gegeben durch

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle x(\mathbf{r})x(\mathbf{r}') \rangle - \langle x(\mathbf{r}) \rangle \langle x(\mathbf{r}') \rangle. \quad (4.9)$$

$x(\mathbf{r})$  ist dabei die Dichte der Größe  $X$  mit  $X = \int d^3r x(\mathbf{r})$ .  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  stellt ein Maß für die Korrelation zwischen den Orten  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  in Bezug auf die physikalische Eigenschaft  $X$  dar. Nur bei räumlicher Homogenität gilt

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (4.10)$$

Existiert keine Korrelation zwischen den Orten  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$ , so faktorisiert der erste Term in Gl. 4.9 und  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  wird Null. Beispiele für Korrelationsfunktionen sind die Dichte- bzw. Paar-korrelation mit  $X$  als Teilchenzahl und  $x(\mathbf{r})$  als Teilchendichte oder die Spin-Korrelation im Ising-Modell, wobei die Dichten  $x(\mathbf{r})$  durch einen Ising-Spin ersetzt werden. In den kritischen Bereichen zeigen die Korrelationsfunktionen  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  häufig Ornstein-Zernike-Verhalten und nehmen näherungsweise die Gestalt

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto \frac{\exp\left\{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi(T)}\right\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.11)$$

an. Die in Gl. 4.11 eingeführt Korrelationslänge  $\xi(T)$  ist ein Maß für die Reichweite der Korrelation.  $\xi(T)$  divergiert im kritischen Bereich. Man spricht von kritischen Fluktuationen, wenn  $\xi(T)$  von makroskopischer Größenordnung ist. Typische Zahlenwerte sind:

$$\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \approx 10^{-2}(10^{-3}, 10^{-4}) \Leftrightarrow \xi \approx 100 (500, 2000) \text{ \AA} \quad (4.12)$$

Die Korrelationslänge wird im Bereich der kritischen Fluktuationen wesentlich größer als die effektive Reichweite der üblichen Teilchenwechselwirkungen, die in der Regel wenige Atomabstände beträgt. Dies hat zur Konsequenz, dass die physikalischen Eigenschaften nicht so sehr durch die spezielle Form der Teilchenwechselwirkung bestimmt werden als vielmehr durch die Ausdehnung  $\xi$  der Fluktuationen dieser Eigenschaft um ihren Mittelwert. Letztendlich führt dies zu dem Begriff der kritischen Phänomene. Verschiedene Eigenschaften unterschiedlicher Systeme besitzen in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_c$  analoges Verhalten.

**Kritische Exponenten und Universalität** Das Verhalten vieler physikalischer Größen lässt sich in den kritischen Bereichen der Phasenübergänge zweiter Ordnung durch eine bestimmte Zahl, den kritischen Exponenten, charakterisieren. Die experimentelle Beobachtung ist häufig, dass eine physikalische Eigenschaft  $F$  als Funktion der reduzierten Temperatur

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (4.13)$$

sehr nahe  $T_c$  einem Potenzgesetz der Form

$$F(\epsilon) \propto \epsilon^\varphi \quad (4.14)$$

folgt. Der Exponent  $\varphi$  bestimmt das Temperaturverhalten im kritischen Bereich und wird als kritischer Exponent bezeichnet. Potenzgesetze wie Gl. 4.14 sind typisch und recht häufig für kritisches Verhalten. Da Abweichungen vom Potenzverhalten existieren, wie z.B. die logarithmische Divergenz der Wärmekapazität im Ising-Modell, verallgemeinert man:

$$\varphi = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\epsilon)|}{\ln \epsilon} \quad (4.15)$$

Es gelten z. B. für die osmotische Kompressibilität  $\chi$  und die Korrelationslänge im Limes  $T \rightarrow T_c$  die Potenzgesetze:

$$\boxed{\xi \propto \epsilon^{-\nu}} \quad (4.16)$$

$$\boxed{\chi \propto \epsilon^{-\gamma}} \quad (4.17)$$

Der Wert des Exponenten  $\varphi$  in Gl. 4.15 hängt von bestimmten Bedingungen ab, die die Universalität physikalischer Eigenschaften beim Phasenübergang widerspiegeln. Von Griffiths [70] wurde die sogenannte Universalitätshypothese aufgestellt. Die kritischen Exponenten sind fast universell, d.h. für praktisch alle thermodynamischen Systeme gleich. Sie hängen nur ab von

- der Dimension  $d$  des Systems,
- der Reichweite der Teilchen-Wechselwirkung und der
- Spindimensionalität  $n$ .

Bei der Reichweite unterscheidet man zwischen kurzreichweitigen und langreichweitigen Wechselwirkungen. Bei den kurzreichweitigen Teilchenwechselwirkungen spielen Details der Wechselwirkung keine Rolle, da die Korrelationslänge divergiert. Der Fall langreichweitiger

Wechselwirkungen wird durch die sogenannten klassischen Theorien, mit einem speziellen Satz von kritischen Exponenten, beschrieben. Zu diese Theorien zählt die Landau-Theorie. Die kritischen Exponenten lauten dann  $\gamma = 1$  und  $\nu = 1/2$  in Gl. 4.16 und 4.17 und entsprechen den Meanfield-Exponenten.

Die Spindimensionalität  $n$  wird bei magnetischen Systemen wichtig. Unter  $n$  versteht man die Zahl der relevanten Komponenten der Spinvektoren  $\mathbf{S}$ . Es wird unterschieden zwischen folgenden Systemen:

- $n = 1$  : Ising – Modell
- $n = 2$  : XY – Modell (zweidimensionale Spinvektoren)
- $n = 3$  : Heisenberg – Modell (dreidimensionale Spinvektoren)

Die für Polymere geltende Universalitätsklasse ist die des 3d-Ising-Modells. Die kritischen Exponenten hierfür sind  $\gamma = 1.24$  und  $\nu = 0.63$ .

Die Universalitätshypothese hat sich bewährt und gilt nach der Entwicklung der Renormierungstheorie von Wilson praktisch als bewiesen. Neben oben erwähnten kritischen Exponenten  $\gamma$  und  $\nu$  existiert noch eine Reihe weiterer Exponenten. Zwischen allen kritischen Exponenten gelten Gleichungen bzw. Ungleichungen. Hier sei auf die Literatur verwiesen [65].

**Streuexperimente** In einem fluiden System lässt sich das kritische Verhalten direkt über Streuexperimente (Röntgen, Neutronen, Licht) untersuchen. Ein Lichtstreuexperiment bestimmt den Strukturfaktor

$$S(\mathbf{q}) = n \frac{I(\mathbf{q})}{I_0}. \quad (4.18)$$

$n$  ist die Anzahl der Teilchen im Streuvolumen und  $I(\mathbf{q})$  die unter einem Streuvektor  $\mathbf{q}$  gestreute Intensität gegenüber der einfallenden Intensität  $I_0$ . Der Streuvektor  $\mathbf{q}$  ist bestimmt durch den Winkel zwischen den Wellenvektoren von  $I_0$  und  $I(\mathbf{q})$ . Im Grenzfall der Vorwärtsstreuung bei einer Polymerlösung ist

$$S(\mathbf{q} \rightarrow 0) = k_B T \chi, \quad (4.19)$$

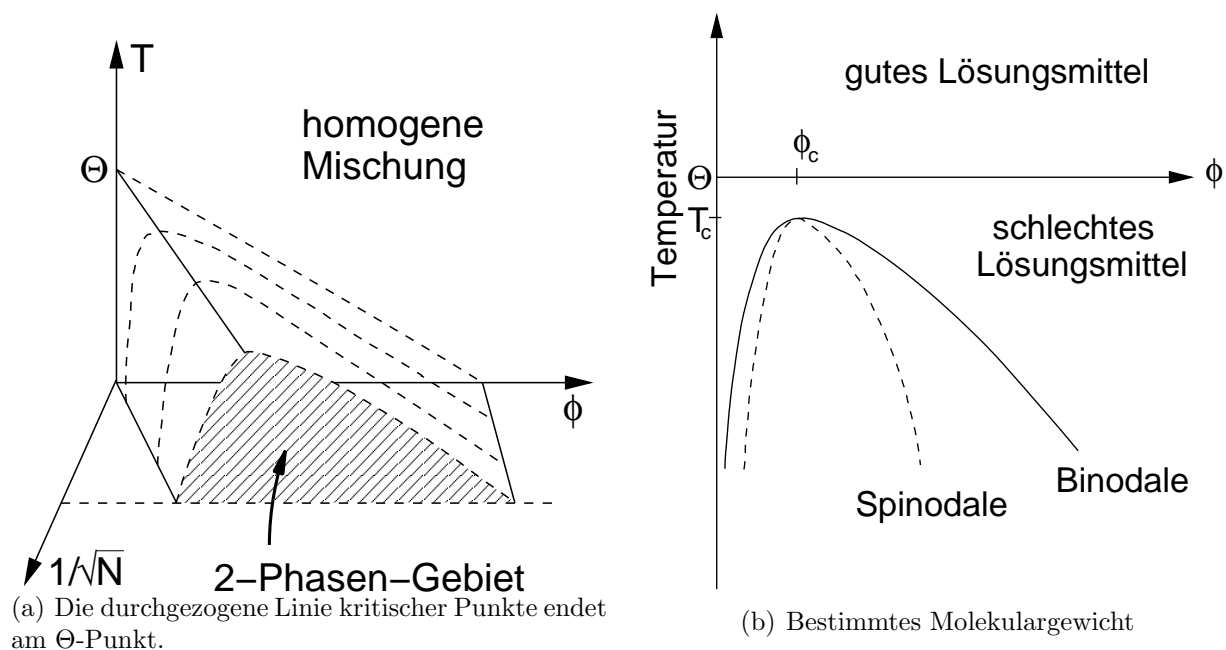
wobei  $\chi$  die osmotische Kompressibilität (bzw. Suszeptibilität) ist mit

$$\chi = \left( \frac{\partial \langle c_m \rangle}{\partial \Pi} \right)_T. \quad (4.20)$$

$\Pi$  ist der osmotische Druck und  $\langle c_m \rangle$  die mittlere Monomerdichte in der Polymerlösung [52]. Die osmotische Kompressibilität folgt im kritischen Bereich dem Potenzgesetz  $\chi \propto \epsilon^{-\gamma}$  (siehe auch die aus Anisimov et al. [71] wiedergegebene Abb. 4.10). Somit zeigt die gestreute Intensität im Grenzfall  $T \rightarrow T_c$  asymptotisch kritisches Verhalten der Form

$$I(\mathbf{q} \rightarrow 0) \propto \epsilon^{-\gamma}, \quad (4.21)$$

mit dem Exponenten  $\gamma = 1.24$  nach der Universalitätsklasse des 3d-Ising-Modells. Die Korrelationslänge  $\xi$  der kritischen Fluktuationen erhält man durch Fouriertransformation der



**Abb. 4.6:** Phasendiagramme in Polymerlösungen (schematisch)

Paarkorrelationsfunktion Gl. 4.11. Da die räumliche Fourier-Transformierte der Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  der statische Strukturfaktor

$$S(\mathbf{q}) = \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} g(r) \quad (4.22)$$

ist, wird mit Gl. 4.18

$$S(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{\xi^{-2} + q^2} \propto \frac{I(\mathbf{q})}{I_0}. \quad (4.23)$$

Die gestreute Intensität besitzt somit die Form einer Lorentz-Kurve als Funktion des Streuvektors  $\mathbf{q}$ . Der Kehrwert  $\xi^{-1}$  ist gerade die halbe Halbwertsbreite der Lorentz-Kurve.

**Gute und schlechte Lösungsmittel für Polymere** Die Qualität eines Lösungsmittels für ein bestimmtes Polymer hängt entscheidend von den Parametern Temperatur  $T$ , Konzentration  $\phi$  und Anzahl  $N$  der Monomere ab. Von Daoud und Jannink stammt der erste Vorschlag eines Temperatur-Konzentrations-Diagramms für Polymerlösungen [72]. In Abb. 4.6(b) ist für ein bestimmtes Molekulargewicht ein solches  $T$ - $\phi$ -Diagramm dargestellt. Die Temperaturachse ist durch die  $\Theta$ -Temperatur in zwei Bereiche geteilt. Für  $T > \Theta$  ist die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens dominierend. Die Polymerknäule sind gequollen und die Qualität des Lösungsmittels wird als „gut“ bezeichnet. Bei der  $\Theta$ -Temperatur halten sich die anziehenden Kräfte zwischen den Monomeren und die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens die Waage. Die Ausdehnung des Polymerknäuels entspricht dem einer idealen Kette. Ist  $T < \Theta$ , dann liegt der Fall eines schlechten Lösungsmittels vor. Die Polymerknäule ziehen sich zusammen (Stichwort: Knäuelkollaps) und lagern sich aneinander.

Die Binodale trennt das Gebiet der homogenen Mischung vom 2-Phasen-Gebiet. In diesem Gebiet ist zwischen dem Bereich innerhalb der sogenannten Spinodalen und dem zwischen

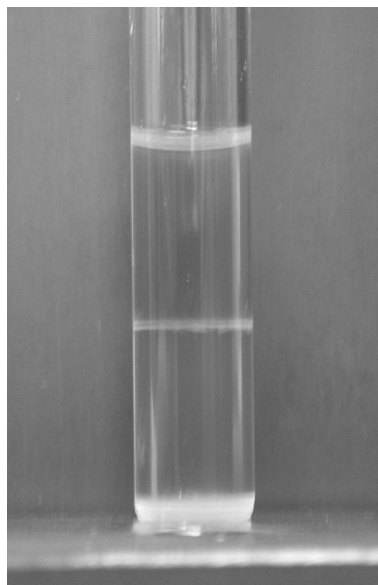
Binodale und Spinodale zu unterscheiden. Unterhalb der Spinodalen geschieht eine spontane Entmischung und zwischen Binodale und Spinodale findet Keimbildung und Keimwachstum statt. In einer Polymerlösung fällt das Polymer im 2-Phasengebiet entweder aus oder im Schwerfeld geschieht eine Separation in zwei wohl unterscheidbare Phasen, deren Volumenanteile durch die Binodale bei einer bestimmten Temperatur gegeben sind. Abb. 4.7 zeigt ein phasensepariertes System aus Polystyrol und Cyclohexan, das bei der kritischen Konzentration knapp unterhalb der kritischen Temperatur zur Entmischung gezwungen wurde. Der gemeinsame Punkt von Binodale und Spinodale ist der kritische Punkt, zu dem eine kritische Konzentration  $\phi_c$  und eine kritische Temperatur  $T_c$  gehören. Eine Abkühlung einer Polymerlösung aus dem Einphasengebiet bei der kritischen Konzentration führt bei physikalischen Größen wie der osmotischen Kompressibilität zum typischen Verhalten in der Nähe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung.

Die Phasendiagramme für Polymerlösungen von Daoud und Jannink [72], in denen nur zwischen guten und schlechten Lösungsmitteln unterschieden wird, wurde von Schaefer et al. [11, 73, 74] um den Bereich der marginalen Lösungsmittel erweitert. An dieser Stelle sei dies erwähnt, da es am konkreten Beispiel des Diffusionskoeffizienten im System Polystyrol/Ethylacetat noch diskutiert wird (siehe entsprechenden Abschnitt auf Seite 123).

Wird in den Phasendiagrammen von Daoud und Jannink [72] zusätzlich noch das Molekulargewicht in Form des Polymerisationsgrades  $N$  aufgetragen, dann ergibt sich das dreidimensionale Phasendiagramm in Abb. 4.6(a). Die Parallelebenen zur  $T$ - $\phi$ -Ebene sind Beispiele für die Koexistenzkurve (Binodale) aus Abb. 4.6(b). Deren Maxima sind die kritischen Punkte, die nach dem Flory-Huggins-Modell bei kritischer Konzentration

$$\phi_c \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.24)$$

liegen. Die durchgezogene Linie in Abb. 4.6(a) verbindet alle kritischen Punkte. Im Limes sehr hoher Molekulargewichte fallen dann die  $\Theta$ -Temperatur und die kritische Temperatur  $T_c$  zusammen. Dies ist der Grenzfall des trikritischen Verhaltens [72].



**Abb. 4.7:** Phasenseparierte Polymerlösung.

**Flory-Huggins Theorie** Eine quantitative Deutung der thermodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen, Polymerschmelzen und einfachen Mischungen wird durch das Flory-Huggins-Theorie [75] gegeben. Sie gehört zur Klasse der Meanfield-Theorien. Das zugrunde liegend Modell ist das Gittermodell zur Entropieberechnung. Dazu werden  $n = n_1 + n_2$  Teilchen der Spezies 1 und 2 auf die Gitterplätze verteilt (Abb. 4.8). Zwischen den Teilchen bestehen vorerst keine Verbindungen. Unter der Voraussetzung, dass keine Gitterplätze doppelt besetzt werden und eine athermische Mischung vorliegt, ist die Entropie gegeben durch

$$S = -nk_B [\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2]. \quad (4.25)$$

$\phi_1 = n_1/n$  und  $\phi_2 = n_2/n$  sind die Volumenbrüche. Die Entropie ist demnach proportional zur Anzahl  $n$  der Gitterplätze. Führt man nun im Gittermodell Abb. 4.8 feste Verbindungen zwischen der Spezies 2 ein, so verringert sich die Anzahl möglicher zugänglicher Gitterplätze. Dies drückt sich in der Mischungsentropie

$$S_m = -R \left[ \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N} \ln \phi_2 \right] \quad (4.26)$$

durch den Quotienten  $\phi_2/N$  aus (Polymerisationsgrad  $N$ ). Der Quotient  $n_2/N$  entspricht der Anzahl der Polymere. Effektiv wird die Mischungsentropie durch die Anwesenheit von Polymeren geringer.  $S_m$  in Gl. 4.26 ist die Entropie pro Mol, d.h. die Anzahl der Gitterplätze wurde gleich der Avogadrozahl gesetzt. Das geeignete thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie. Um eine Aussage über die Mischbarkeit zweier Substanzen zu treffen, ist die Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G_m = G_{12} - \phi_1 G_1 - \phi_2 G_2 \quad (4.27)$$

zu berechnen.  $G_{12}$  ist die freie Enthalpie des Gemisches und  $G_1$  und  $G_2$  sind die freien Enthalpien der Reinsubstanzen. Auf der Basis des oben diskutierten Gittermodells wurde von Flory und Huggins der Ansatz

$$\Delta G_m = \Delta H - TS_m \quad (4.28)$$

für die Änderung der freien Enthalpie bei einer Mischung gewählt.  $S_m$  ist die aus Gl. 4.26 bekannte Positionierungs- oder Mischungsentropie.  $\Delta H$  ist die Mischungswärme, die entweder positiv für einen endothermen Prozess oder negativ im exothermen Fall sein kann. Der Enthalpie- oder Wechselwirkungsterm

$$\Delta H = RT\phi_1\phi_2\chi_{FH} \quad (4.29)$$

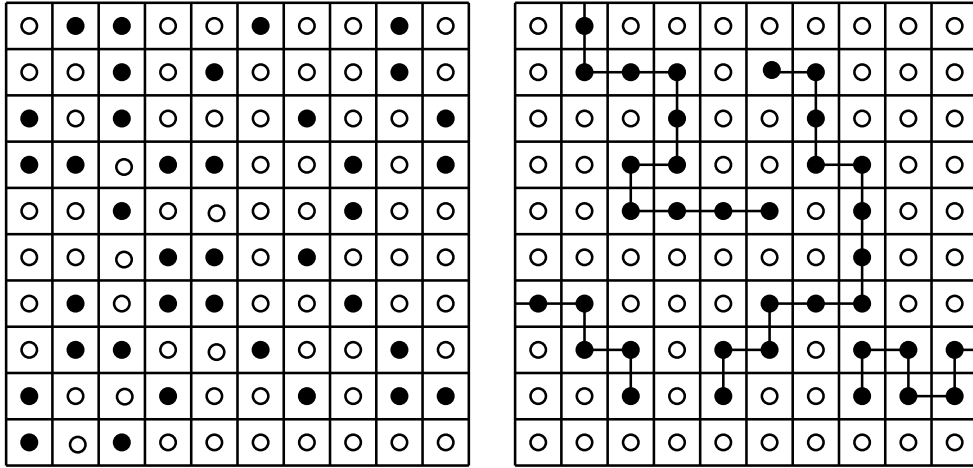
enthält den sogenannten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{FH}$ . Berücksichtigt man nur die Wechselwirkung der  $z$  nächsten Nachbarn, dann kann man  $\chi_{FH}$  schreiben als

$$\chi_{FH} = z \left( \epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{11}}{2} - \frac{\epsilon_{22}}{2} \right). \quad (4.30)$$

Die Indices der Wechselwirkungsenergien  $\epsilon_{ij}$  bedeuten entweder Wechselwirkung gleichartiger ( $ij = 11$  bzw.  $ji = 22$ ) oder verschiedener Teilchen<sup>1</sup>. Ist  $\chi_{FH} > 0$ , dann benachteiligen die Wechselwirkungen ungleiche Paare und eine Entmischung wird begünstigt. Wäre  $\chi_{FH}$  rein energetischer Natur, dann wäre  $\chi_{FH} \propto 1/T$ . Empirisch werden aber noch wesentlich

---

<sup>1</sup>Teilchen im Sinne von Monomeren und Lösungsmittelmolekülen



**Abb. 4.8:** Zellenmodell zur Berechnung der Entropie einer Mischung. Links: Zwei verschiedene Molekülsorten. Rechts: Polymer in einem Lösungsmittel.

kompliziertere Abhängigkeiten festgestellt. So sind z.B. auch entropische Anteile in  $\chi_{\text{FH}}$  zu finden und eine Abhängigkeit von Konzentration und Molekulargewicht [76, 77, 78, 79, 80]. Mit den Gl. 4.26, 4.28 und 4.29 wird

$$\Delta G_m = RT \left[ \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N} \ln \phi_2 + \chi_{\text{FH}} \phi_1 \phi_2 \right]. \quad (4.31)$$

Die Spinodale lässt sich aus

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.32)$$

berechnen. Fallen die beiden Minima von  $\Delta G_m$  zusammen, dann liegt der Fall der kritischen Temperatur vor. Die Koexistenzkurve (Binodale) ergibt sich aus der sogenannten Tangentenkonstruktion [52]. Die allgemeine Tendenz von Gl. 4.31 ist, dass bei hohen Temperaturen der Entropieterm gewinnt, selbst wenn  $\chi_{\text{FH}} > 0$  und somit Mischbarkeit vorliegt.

Das Flory-Huggins Modell besitzt erhebliche Schwächen. Der Wechselwirkungsparameter ist in obiger Form unabhängig von der Polymerkonzentration und dem Molekulargewicht. Dies widerspricht den experimentell gefundenen Abhängigkeiten [76, 81]. Trotzdem bietet die Flory-Huggins-Theorie die Vorhersage wichtiger Eigenschaften von Polymerlösungen, wie im Folgenden noch diskutiert wird. Deshalb werden in der Literatur Verbesserungen vorgeschlagen [82] oder Erweiterung diskutiert, die z.B. kritische Fluktuationen einschließen [83].

**Flory-Huggins-Parameter** Der Flory-Huggins-Parameter  $\chi_{\text{FH}}$  ist vom Charakter her phänomenologisch, da er alle anderen Abhängigkeit der freien Enthalpie, außer die rein statistischer Natur sind, aufnimmt. Wäre er rein enthalpischen Ursprungs, so wäre er proportional  $1/T$ . Ein Ansatz wäre, wenn noch entropische Anteile eingeschlossen sind,

$$\chi_{\text{FH}} = \frac{a}{k_B T} + b, \quad (4.33)$$

mit zwei Parametern  $a$  und  $b$ . Empirisch werden jedoch kompliziertere Abhängigkeiten festgestellt. Obiger Ansatz unterschlägt z.B. die Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Polymerkonzentration. Außerdem wurde von Wolf et al. [76, 79] gezeigt,

dass  $\chi_{\text{FH}}$  eine Funktion des Molekulargewichts ist. Dies ist ein experimentell gesicherter Befund, der theoretisch aber noch nicht verstanden ist. Eine Zerlegung von  $\chi_{\text{FH}}$  in einen entropischen ( $\chi_S$ ) und einen enthalpischen Anteil ( $\chi_H$ ) erhält man durch:

$$\chi_S = \frac{\partial}{\partial T}(T\chi_{\text{FH}}) = \chi_{\text{FH}} + T\frac{\partial\chi_{\text{FH}}}{\partial T} \quad (4.34)$$

Den letzten Term definiert den enthalpischen Anteil mit

$$\chi_H = -T\frac{\partial\chi_{\text{FH}}}{\partial T}. \quad (4.35)$$

Wäre nun  $\chi_{\text{FH}} \propto 1/T$ , dann wäre  $\chi_S = 0$  und  $\chi_{\text{FH}} = \chi_H$ . Wie oben bereits angesprochen, treten im allgemeinen beide Terme auf und sind temperatur- und konzentrationsabhängig.

**Osmotische Druck** Der osmotische Druck liefert wichtige Informationen über die Thermodynamik einer Polymerlösung. In Abb. 4.9 ist eine Situation dargestellt, in der der osmotische Druck auftritt. Eine semipermeable Membran (gestrichelte Linie) lässt nur Lösungsmittelmoleküle durch. Der osmotische Druck  $\Pi$  ist bestimmt durch das Gleichgewicht der chemischen Potentiale ( $\mu_1$  und  $\mu_1^0$ ) des Lösungsmittels auf beiden Seiten der semipermeablen Wand,

$$\mu_1^0(P', T) = \mu_1(P, T). \quad (4.36)$$

Der Index 0 kennzeichnet das reine Lösungsmittel. Den Unterschiede in den chemischen Potentialen mit und ohne gelöstes Polymer erhält man aus

$$\mu_1(P, T) - \mu_1^0(P, T) = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} \right)_{P, T} \quad (4.37)$$

Der osmotische Druck  $\Pi = P - P'$  ist die Druckdifferenz. In linearer Näherung ist

$$\mu_1^0(P', T) - \mu_1^0(P, T) = -\Pi \left( \frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} \right)_{T, n_1}. \quad (4.38)$$

Die Ableitung des chemischen Potentials des reinen Lösungsmittels nach dem Druck ist proportional zur Ableitung der Freien Enthalpie nach dem Druck, oder

$$\left( \frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} \right)_{T, n_1} = V_1 \quad (4.39)$$

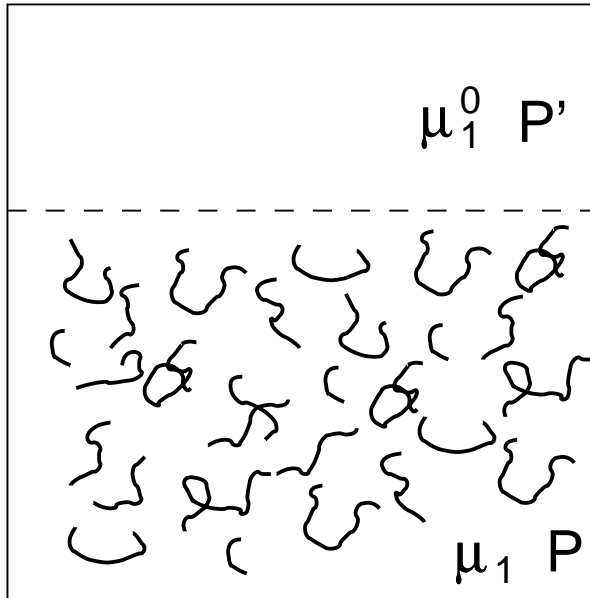
wobei  $V_1$  das Molvolumen des des Lösungsmittels ist. Aus Gl. 4.36 und 4.38 mit Gl. 4.31 für die Freie Enthalpie  $\Delta G_m$  erhält man:

$$\boxed{-\Pi V_1 = RT \left[ \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_2 + \chi_{\text{FH}} \phi_2^2 \right]} \quad (4.40)$$

In einer verdünnten Polymerlösung ist  $\phi_2 \ll 1$ . Deshalb kann der Logarithmus in Gl. 4.40 entwickelt werden,

$$\ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2 + \dots, \quad (4.41)$$





**Abb. 4.9:** Modell zum Osmotischen Druck: Gestrichelte Linie ist eine semipermeable Membran, die das reine Lösungsmittel (chemisches Potential  $\mu_1^0$  bei einem Druck  $P'$ ) von der Polymerlösung trennt.  $\mu_1$  ist das chemische Potential des Lösungsmittel in der Lösung bei einem Druck  $P$ .

und es ist dann

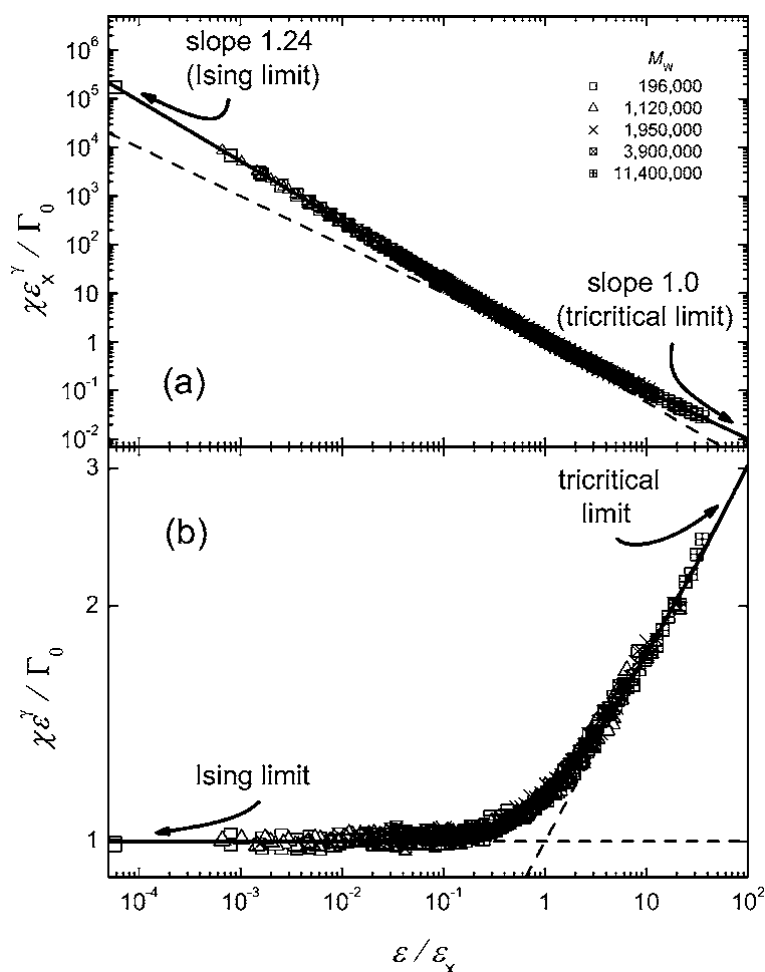
$$\Pi V_1 = RT \left[ \frac{\phi_2}{N} + \left( \frac{1}{2} - \chi_{FH} \right) \phi_2^2 + \dots \right]. \quad (4.42)$$

Im Fall  $\phi_2 \ll 1$  stellt Gl. 4.42 die ideale-Gas-Gleichung dar. Die Flory-Huggins-Theorie ist eine Meanfield-Theorie, die in diesem Konzentrationsbereich ( $\phi_2 \ll 1$ ) eigentlich nicht anwendbar ist. Trotzdem ist es instruktiv, einige Spezialfälle der Gl. 4.42 zu diskutieren.

Bei hohen Temperaturen ist der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{FH}$  gewöhnlich klein und damit ist  $(1/2 - \chi_{FH})\phi_2^2 > 0$ . Der osmotische Druck  $\Pi$  steigt und das Lösungsmittel wird in die Polymerknäule hineingezogen. Der Knäuelradius erhöht sich, das Polymer quillt. Es liegt der Fall des „guten Lösungsmittels“ vor. Umgekehrt ist bei kleinen Temperaturen  $(1/2 - \chi_{FH})\phi_2^2 < 0$ . Das Knäuel schrumpft und die Ketten lagern sich aneinander. Wird die Koexistenzkurve (Binodale) unterschritten fällt das Polymer entweder aus oder es entstehen zwei Phasen unterschiedlicher Polymerkonzentration. Bei der Temperatur  $T = \Theta$  sind Anziehung und Abstoßung zwischen den Polymersegmenten vollständig kompensiert. Der Knäuelradius entspricht einer wechselwirkungsfreien idealen Zufallskette. Der Exponent  $\nu$  in der Relation  $R_e \propto N^\nu$  (Gl. 4.1) für den End-zu-End Abstand ist dann  $\nu = 0.5$ .

**Kritisches Verhalten in Polymerlösungen** Aufgrund der gefundenen Abhängigkeiten der thermodynamischen Größen in kritischen Polymerlösungen wird seit langem angenommen, dass diese binären Systeme nahe der kritischen Temperatur  $T_c$  eines Phasenübergangs durch einen Satz von universellen Exponenten beschrieben werden können [84]. Polymerlösungen gehören zur Universalitätsklasse des 3d-Ising-Modells ( $n = 1$ ). Für Eigenschaften, wie die osmotische Suszeptibilität  $\chi$  und die Korrelationslänge  $\xi$  der Konzentrationsfluktuationen wurden die Zusammenhänge  $\xi \propto \epsilon^{-\nu}$  (Gl. 4.16) und  $\chi \propto \epsilon^{-\gamma}$  (Gl. 4.17) durch statische Streuexperimente ausgezeichnet bestätigt ([71, 85] und Referenzen).  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  ist dabei die reduzierte Temperatur und  $\gamma = 1.239$  und  $\nu = 0.63$  die universellen kritischen Exponenten.

Sind die kritischen Fluktuationen im untersuchten System nur noch sehr klein oder, mit anderen Worten, ist der Abstand zur kritischen Temperatur groß, dann sind die Exponenten



**Abb. 4.10:** Entnommen aus Anisimov et al. [71]:

(a) Skalierte osmotische Kompressibilität  $\chi$  (siehe Gl. 4.19) als Funktion des skalierten Temperaturunterschiedes  $\epsilon/\epsilon_x$  zum kritischen Punkt für fünf Polystyrol-Cyclohexan Lösungen. (b) Skalierte Abweichungen vom Ising-Verhalten.

(Gestrichelte Linien: Grenzfälle des Ising-Verhaltens bzw. des Meanfield-Verhaltens.  $\Gamma_0$ : Konstante;  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ ;  $\epsilon_x = (T_x - T_c)/T$ ;  $T_x$ : Übergangstemperatur)

in den Gl. 4.16 und 4.17 durch Meanfield-Werte gegeben mit  $\gamma = 1$  und  $\nu = 0.5$ . Zwischen diesen beiden Bereichen, dem asymptotischen kritischen Verhalten (Ising Verhalten) bei kleinen  $\epsilon$  und dem Meanfield-Verhalten bei großen  $\epsilon$  existiert der sogenannte Crossover-Bereich oder Übergangsbereich.

Die Lage dieses Übergangsbereichs auf der  $\epsilon$ -Skala unterscheidet kritische Phänomene in hochmolekularen Lösungen von den kritischen Phänomenen in einfachen Flüssigkeiten. Die thermodynamischen Eigenschaften einer Polymerlösung nahe einem kritischen Punkt werden durch die Konkurrenz zweier Längenskalen bestimmt. Eine Längenskala ist die der kritischen Konzentrationsfluktuationen, die geändert werden kann durch den Abstand zum kritischen Punkt, und die zweite ist der Gyrationradius des Polymermoleküls als Funktion des Molekulargewichts [86, 87].

Im asymptotischen Grenzfall des kritischen Punktes wird die Korrelationslänge viel größer als der Gyrationradius des Polymers und die Polymerlösung zeigt Ising-typisches kritisches Verhalten. Erhöht sich jedoch das Molekulargewicht, dann schrumpft der Ising-Bereich und das führt zu  $\Theta$ -Punkt trikritischem Verhalten [87]. Die Ursache für die Konkurrenz zwischen zwei Längenskalen ist die Kopplung verschiedener Ordnungsparameter, die zu zwei verschiedenen statischen Universalitätsklassen gehören. Ein Ordnungsparameter steht in Verbindung mit der Entmischung und der andere mit der „self-avoiding-random-walk“ Singularität langer Polymerketten [7, 88]. Es ist eine allgemeine Eigenschaft von Phasenübergängen mit gekoppelten Ordnungsparametern, dass es einen Übergang von kritischem zu mehrfach kritischem Verhalten gibt, wenn zwei Längenskalen miteinander kon-

kurrieren.

Von Anisimov et al. [71, 85] wurden hierzu beispielhafte Untersuchungen durchgeführt, die das kritische Verhalten von Polymerlösungen demonstrieren. Aus einer dieser Veröffentlichungen von Anisimov et al. ist Abb. 4.10 entnommen [71]. Es handelt sich um Lichtstreuungsmessungen der osmotischen Kompressibilität an Polystyrol/Cyclohexan-Lösungen für verschiedenen Molekulargewichte. Eindeutig sind die zwei Grenzfälle kritischen Verhaltens zu erkennen, dass Ising asymptotische Verhalten und der Meanfield-Bereich.



## Teil II

# EXPERIMENTELLES



# Kapitel 5

## Experimente und Proben

Dieses Kapitel beschreibt die experimentellen Methoden, die Auswertung der Experimente, die Proben und deren Präparation. Das Hauptinstrument ist die „Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering“ (TDFRS), mit der Diffusions- und Soret-Koeffizient bestimmt werden. Daraus leitet sich der Thermodiffusionskoeffizient ab. Zur Absicherung der Diffusionskoeffizienten wurde in Glasbildnern, Systemen nahe einem Phasenübergang und den Softpolymerlösungen dynamische Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS) durchgeführt. Zum Vergleich von Thermodiffusions- mit Selbstdiffusionskoeffizienten waren teilweise keine Literaturdaten vorhanden, so dass statische Gradienten-NMR-Messungen (SFG-NMR) notwendig waren. Damit aus den Amplituden der heterodynen Beugungseffizienz Soret-Koeffizienten berechnet werden können, sind die Brechungsindexinkremente erforderlich. Diese werden mit Interferometern und mit einem Abbe-Refraktometer gemessen. Die verwendeten Polymere sind Polystyrol (PS) und Polydimethylsiloxan (PDMS). Die Spannweite der Polystyrole reichte von den Dimeren bis zu den Hochpolymeren einiger Millionen Gramm pro Mol. Die Polymere wurden in Lösungsmitteln verschiedenster Qualität gelöst, wobei sich die Präparation für die TDFRS-Experimente wesentlich einfacher gestaltet als für die PCS-Messungen.

---

## 5.1 Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS)

### 5.1.1 Messprinzip

Thermal diffusion forced Rayleigh scattering (TDFRS) verwendet transiente holographische Gitter (Abb. 5.1). Diese werden erzeugt durch die Interferenz zweier Teilstrahlen eines Argonionenlasers (488 nm). In der Ebene der Probe überlappen sich die Teilstrahlen und formen eine Interferenzgitter, das von einem Farbstoff innerhalb der Proben absorbiert wird. Es entsteht eine Temperaturmodulation mit der Längenskala des Interferenzgitters. Da Polymerlösungen untersucht werden, liegen binäre Systeme vor. Diese antworten auf einen Temperaturgradienten mit dem Aufbau eines Konzentrationsgradienten aufgrund des Soret-Effekts. Die zeitliche Entwicklung der Gradienten von Temperatur und Konzentration werden durch ihre Modulation des Brechungsindex mittels Bragg-Beugung beobachtet. Dazu wird ein zweiter Laser (Helium-Neon, 632.8 nm) verwendet.

Alle Messungen wurden als heterodyne Beugungsexperimente durchgeführt. Dazu ist eine kohärente Referenzwelle notwendig. Diese kommt durch Streuquellen (Kratzer, Staub) auf der Probenküvette zustande. Außerdem wird eine Phasenverschiebung zwischen abgebeugter und Referenzwelle erzeugt. Die kohärente Überlagerung von gebeugter und Referenzwelle wird über eine Single-Mode-Faser durch einen Photomultiplier detektiert. Aus zwei Messungen mit einer Phasenverschiebung von  $\pi$  wird die heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{\text{het}}$  berechnet. Genaue Beschreibungen und der gegenwärtige Stand der Messtechnik finden sich in [16] und Referenzen.

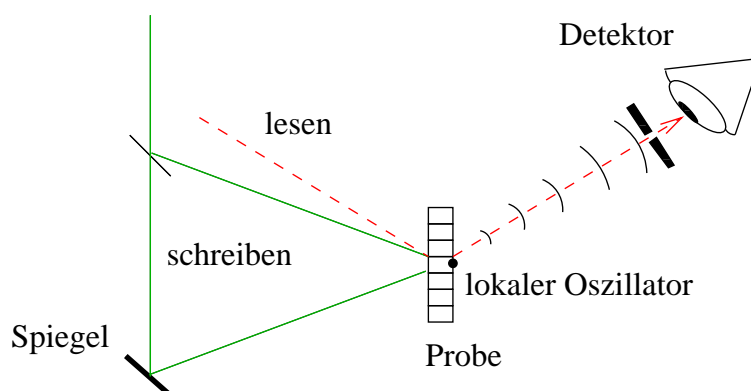
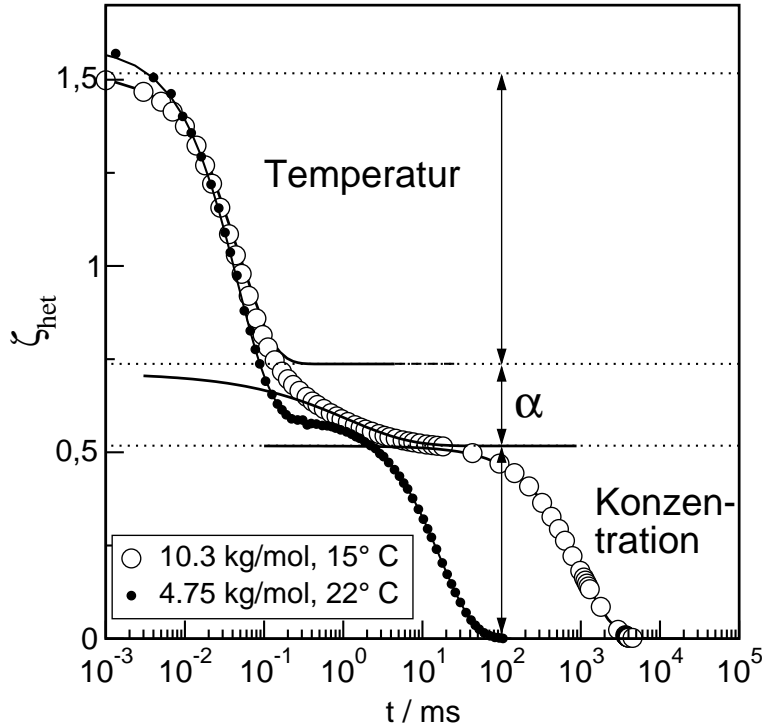


Abb. 5.1: Messprinzip TDFRS

Im Unterschied zu PCS arbeitet TDFRS auf deutlich größeren Längenskalen. Die Streuvektoren sind typischerweise 1 bis 2 Größenordnungen kleiner ( $10^3 < q < 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) als in der PCS ( $7.5 \times 10^4 < q < 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Außerdem unterscheiden sich beide Techniken im Messprinzip. In einem PCS Experiment wird Licht an Fluktuationen des Brechungsindex in alle möglichen Winkel gestreut. Der Streuvektor  $q$  wird nach dem Streuprozess ausgewählt. TDFRS hingegen erfordert die Vorauswahl des Streuwinkels, und die Beugung erfolgt an induzierten Modulation des Brechungsindex. Ein großer Vorteil der TDFRS im Vergleich zur PCS liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegenüber geringen Verunreinigungen der Proben.





**Abb. 5.2:** Zerfall der heterodyn Beugungseffizienz nach einer Stufenanregung (Ausschalten des Gitters) in einem TDFRS-Experiment an Polystyrol/Toluol-Lösungen ( $M_W = 10.3 \text{ kg/mol}$ ,  $c = 0.868 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die  $\alpha$ -Relaxation wurde gefittet mit einer Kohlrausch-Williams-Watts Funktion mit  $\beta = 0.3$ . Die Temperatur- und Konzentrationsmode sind einfach-exponentiell. Zum Vergleich eine niedrigere Konzentration ( $M_W = 4.75 \text{ kg/mol}$ ,  $c = 0.079 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ), wo sich die  $\alpha$ -Relaxation noch außerhalb des experimentellen Zeitfensters befindet (biexponentieller Fit).

Alle TDFRS-Messungen sind thermostatisiert und können in einem Bereich von etwa 15 bis 95 °C durchgeführt werden. Dazu wurden mit Wasser betriebene Thermostate von Julabo verwendet. Die Interferenzgitter verursachen einen Offset zur Messtemperatur. Deshalb ist es notwendig, die Laserleistung zu variieren und Zeitkonstanten und Amplituden im Limes Laserleistung  $P \rightarrow 0$  auszuwerten. Zur Absicherung gegen Verschiebungen der Konzentration z.B. bei temperaturabhängigen Messungen, wurden jeweils am Ende einer Reihe von temperaturabhängigen Messungen eine Kontrollmessung bei der Starttemperatur durchgeführt. Damit der diffusive Charakter der Massendiffusion, selbst in der Nähe des Glasübergangs bei Auftreten des  $\alpha$ -Relaxation, gezeigt werden kann, wurden exemplarisch  $q$ -abhängige Messungen durchgeführt [28, 89].

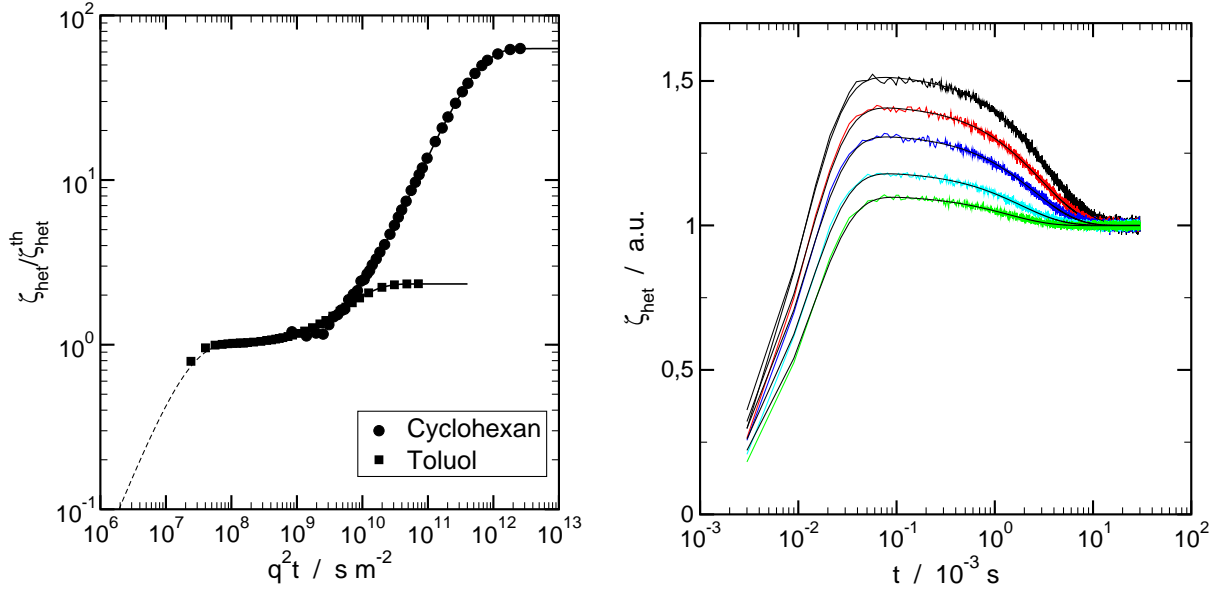
### 5.1.2 Datenauswertung

Weit oberhalb der Glastemperatur  $T_g$  besteht die heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{\text{het}}$ , die proportional ist zur Modulationstiefe des Brechungsindex, aus zwei Moden. Die schnellere ist dem Temperaturgitter und die langsamere dem Konzentrationsgitter zuzuordnen. Für eine monodisperse Probe mit einer einzigen Massendiffusionszeit  $\tau$  kann die heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{\text{het}}$ , nachdem sie auf des Temperatursignal normiert wurde, als Antwort auf eine Stufenanregung berechnet werden [16]:

$$\zeta_{\text{het}}(t) = 1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}}) - \zeta_w(\tau - \tau_{\text{th}})^{-1} [\tau(1 - \exp(-t/\tau)) - \tau_{\text{th}}(1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}}))] \quad (5.1)$$

$$\zeta_w = \left( \frac{\partial n}{\partial w} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,w}^{-1} S_{\text{T}} w(1 - w) \quad (5.2)$$

$\zeta_w(t)$  ist die auf das thermische Signal normierte Amplitude der Konzentrationsmode.  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  und  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  sind die Kontrastfaktoren und  $\tau_{\text{th}} = (D_{\text{th}}q^2)^{-1}$  und  $\tau =$



(a)  $\zeta_{het}$  von Polystyrol ( $M_W = 101 \text{ kg/mol}$ ) in Cyclohexan und Toluol ( $w = 0.113 \text{ g/g}$ ;  $T \approx 295 \text{ K}$ ).  $\zeta_{het}$  wurde auf  $\zeta_{het}^{th}$  (Amplitude Temperaturmode) normiert.

(b)  $\zeta_{het}$  von PDMS in Toluol als Funktion der Temperatur ( $M_W = 20.3 \text{ kg/mol}$ ,  $w \approx 0.3 \text{ g/g}$ ). Messtemperaturen von  $\zeta_{het}$  von oben nach unten: 22, 30, 40, 60 und 80 °C

**Abb. 5.3:** Beispiele heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$ . Fitkurven in den Abbildungen nach Gl. 5.1.

$(Dq^2)^{-1}$  sind entsprechend die Temperatur- und Massendiffusionszeitkonstanten. Durch Fit von Gl. 5.1 erhält man  $\tau_{th}$  bzw.  $\tau$ , womit die thermische Diffusivität  $D_{th}$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnet werden. Aus  $\zeta_w$  und Gl. 5.2 gewinnt man den Soret-Koeffizienten  $S_T$ . Der Thermodiffusionskoeffizient wird dann mit  $D_T = S_T D$  berechnet.

Abb. 5.2 zeigt die heterodyne Beugungseffizienz für eine Lösung aus Polystyrol/Toluol ( $M_w = 4.75 \text{ kg/mol}$ ) weit oberhalb ihres Glasübergangs, nachdem die Anregung ausgeschaltet wurde. Da  $\zeta_{het}(t)$  linear ist in der Modulationstiefe des Brechungsindex, sind das Aus- und Einschalten des transienten holographischen Gitters äquivalent. Um nichtlineare thermische Effekte zu vermeiden, wird die Anregung nicht ein- oder ausgeschaltet. Es wird vielmehr ihre Phase, und damit ihre Position, um  $\pi$  in der Proben geschaltet. Eine Darstellung von  $\zeta_{het}$  wie in Abb. 5.2 ist jedoch leichter mit der Feldautokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  der PCS-Messungen zu vergleichen (siehe hierzu Abb. 5.6, 5.5(a) und 5.5(b)).

Weitere Beispiele für  $\zeta_{het}(t)$  sind in Abb. 5.3 gegeben. Die Amplitude des Konzentrationssignals kann dabei, wie im Fall von Polystyrol/Cyclohexan in der Nähe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung, um Größenordnungen höher sein als das thermische Signal (Abb. 5.3(a)) oder sie kann ein anderes Vorzeichen aufweisen wie in PDMS/Toluol (Abb. 5.3(b)). Dies bedeutet nicht, dass in PDMS/Toluol die Polymere in Gebiete höherer Temperatur diffundieren. Der zugehörige Kontrastfaktor hat ebenfalls das Vorzeichen gewechselt. Dadurch kommt das entgegengesetzte Verhalten von Temperatur- und Konzentrationsmode zustande. Die Temperaturmode in Abb. 5.3(b) steigt an, und die Konzentrationsmode besitzt eine fallende Signalamplitude.

Die Kurvenanpassung von Gl. 5.1 an  $\zeta_{het}(t)$  kann nur bis zu Konzentrationen von  $w \approx 0.8$  in hochmolekularen Polystyrol/Toluol-Lösungen vorgenommen werden. Bei höheren

Konzentrationen tritt die  $\alpha$ -Relaxation in  $\zeta_{het}(t)$  auf und erfordert ein anderes Vorgehen (siehe hierzu den nachfolgenden Abschnitt). Alternativ kann auch das CONTIN-Programm [90, 91] eingesetzt werden, um eine inverse Laplacetransformation von  $\zeta_{het}$  durchzuführen. Die Zeitkonstanten die mit beiden Methoden ermittelt werden, unterscheiden sich nur um etwa ein Prozent. Es wurden auch keine Abweichungen von den einfach exponentiellen Signalen beobachtet ( $w \leq 0.8$ ). Nicht-exponentielle Konzentrationssignale aufgrund der Polydispersität, was in verdünnten Lösungen eine Rolle spielen mag, können wegen der fast monodispersen Proben ausgeschlossen werden.

### 5.1.2.1 Nahe dem Glasübergang

Bei Konzentrationen oberhalb  $w \approx 0.8$  betritt in den hochmolekularen PS/Toluol-Lösungen die  $\alpha$ -Relaxation das Zeitfenster des TDFRS-Experiments und wird als eine zusätzliche Mode zwischen der schnellen Temperatur- und der langsamen Massendiffusionsmode sichtbar. Abb. 5.2 zeigt diese Situation von Polystyrol ( $M_w = 10.3$  kg/mol) in Toluol. Die  $\alpha$ -Relaxation ist als langgezogener Schwanz der Temperaturmode sichtbar. Ähnliche Beobachtungen wurden auch im System Polystyrol/Benzol gemacht, in dem ebenfalls bei Konzentrationen von  $w \approx 0.8$  die  $\alpha$ -Relaxation sichtbar wird.

Die  $\alpha$ -Relaxation ist die hauptsächliche Strukturrelaxation einer glasbildenden Flüssigkeit. Die Relaxation der Dichte geschieht auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Relaxation, welche deshalb den Glaszustand vom Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit trennt. Die charakteristischen Eigenschaften der  $\alpha$ -Relaxation sind eine starke Temperaturabhängigkeit, ein langgestreckter nichtexponentieller Zerfall und die  $q$ -Unabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau_\alpha$ . In dieser Situation, die in Abb. 5.2 dargestellt ist, überlappen die Temperaturmode und die  $\alpha$ -Relaxation. Eine eindeutige Separation der beiden Moden ist schwierig, da der zugrunde liegende Mechanismus, die thermische Ausdehnung und die Strukturrelaxation, gekoppelt sind. Eine einfache Superposition kann nur eine näherungsweise Beschreibung darstellen. Eine detaillierte Behandlung der Kopplung zwischen der Wärmeleitung und der Strukturrelaxation in unterkühlten Flüssigkeiten ist in Ref. [92, 93] gegeben.

Die Zeitskalenseparation zwischen der  $\alpha$ -Relaxation und der diffusiven Konzentrationsmode ist noch ausreichend für eine eindeutige Unterscheidung beider Moden (Abb. 5.2). In den hier vorgelegten Untersuchungen wurde keine Mischung zwischen diesen beiden Moden in den TDFRS-Experimenten beobachtet. Der diffusive Charakter der Konzentrationsmode wurde durch  $q$ -abhängige Messungen bei einigen Konzentrationen exemplarisch überprüft [28]. Da die Zeitkonstante der Massendiffusion  $\tau$  proportional ist zu  $q^{-2}$  und die Zeitkonstante der  $\alpha$ -Relaxation unabhängig ist von  $q$ , ist für die PCS-Experimente die Situation anders, da diese bei größeren  $q$  durchgeführt werden und entsprechenderweise bei kürzeren  $\tau$ . Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Die aktuelle Untersuchung von Schleiffer [89] an dem gleichen Glasbildner Polystyrol/Toluol fand eine Kopplung zwischen Konzentrationsmode und Strukturrelaxation im Rahmen einer einfachen Superposition der Moden. Mit TDFRS ist es deshalb auch möglich, durch geeignete Wahl der Parameter Konzentration, Temperatur und Längenskala, diese Kopplung zu untersuchen. Sie ist jedoch nicht relevant für die weitere Diskussion in dieser Arbeit, da der diffusive Charakter der Konzentrationsmode in der TDFRS bei Raumtemperatur bis mindestens 80 wt% als gesichert gilt [28].

Das Auftreten der  $\alpha$ -Relaxation führt zu neuen Komplikation bei der Bestimmung des

Soret-Koeffizienten  $S_T$ . Sie unterteilt den dynamischen Bereich in einen glasartigen Zustand auf kurzen Zeitskalen ( $t \ll \tau_\alpha$ ) und einen flüssigkeitsähnlichen Zustand bei längeren Zeiten ( $t \gg \tau_\alpha$ ). Ein TDFRS-Experiment wie das in Abb. 5.2 stört das System auf einer Zeitskala von der Größenordnung  $\tau_{th}$  und langsamer. Im flüssigen Zustand oberhalb  $T_g$  ist die  $\alpha$ -Relaxation sehr schnell ( $\tau_\alpha \ll \tau_{th}$ ). Die Dichte, und damit auch der Brechungsindex, folgen instantan der lokalen Temperaturvariation, deren zeitliche Entwicklung bestimmt ist durch  $\tau_{th} = (D_{th}q^2)^{-1}$ . Der thermische Ausdehnungskoeffizient entspricht dann dem der Flüssigkeit. Diese Situation ist für die 4.75 kg/mol Probe in Abb. 5.2 gegeben.

Näher an  $T_g$  wird die  $\alpha$ -Relaxation schließlich langsamer als der Aufbau des Temperaturgitters ( $\tau_\alpha \gg \tau_{th}$ ). In diesem Fall relaxiert die Dichte auf der Zeitskala von  $\tau_{th}$  nur mit dem niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten des Glaszustandes. Der vollständige Übergang zu einer flüssigkeitsähnlichen Änderung der Dichte wird schließlich bei späteren Zeiten erreicht, nachdem die  $\alpha$ -Relaxation abgelaufen ist. Da es keine signifikante Änderung von  $D_{th} = \kappa(\rho c_p)^{-1}$  beim Glasübergang gibt<sup>1</sup>, bleibt  $\tau_{th} = (D_{th}q^2)^{-1}$  fast konstant beim Übergang vom Glaszustand in den der Flüssigkeit [64]. Anzumerken ist auch, dass der dynamische Glasübergang, ausgelöst durch das Temperaturgitter mit einer Zeitkonstante  $\tau_{th}$ , sich bei kürzeren Zeiten ereignet und somit bei höheren Temperaturen als der kalorische Glasübergang bei  $T_g$ , was einem  $\tau_\alpha \approx 10^2$  s entspricht.

Die Situation ist für die 10.3 kg/mol Probe in Abb. 5.2 noch komplizierter, da  $\tau_{th}$  und  $\tau_\alpha$  vergleichbar sind. Dies bedeutet, dass Teile der Dichte während des Aufbaus der räumlichen Temperaturmodulation bereits relaxiert sind. Bei  $t \approx 50$  ms erreicht die Probe den Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit kurz bevor die Massendiffusion im Signal auftritt. Die Bestimmung von  $S_T$  erfordert die Normierung auf die Amplitude des thermischen Signals. Da die Kontrastfaktoren  $(\partial n / \partial w)_{p,T}$  und  $(\partial n / \partial T)_{p,w}$  auf einer langsameren Zeitskala ( $t \gg \tau_\alpha$ ) gemessen werden, muss die Normierung die Amplituden des thermischen Signals und der  $\alpha$ -Relaxation einschließen. Zur Auswertung der Messungen wurde Gl. 5.1 mit einer Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion) der Amplitude  $\zeta_\alpha$ , Zeitkonstante  $\tau_\alpha$  und dem  $\beta$ -Parameter ergänzt. So wird mit der Näherung  $\tau \gg \tau_{th}$  und im Fall des Ausschalten des Temperaturgitters:

$$\zeta_{het}(t) = (1 - \zeta_\alpha) \exp(-t/\tau_{th}) + \zeta_\alpha \exp(-(t/\tau_\alpha)^\beta) + \zeta_w \exp(-t/\tau) \quad (5.3)$$

$\zeta_w$  ist in Gl.5.2 definiert.  $\beta = 0.3 \pm 0.02$  stimmt gut mit Literaturdaten von reinem Polystyrol überein [94]. Die Einführung einer zusätzlichen Mode in Gl. 5.3 erhöht unvermeidlich die Unsicherheiten in den Fitparametern und führt bei höheren Konzentrationen ( $c > 0.8$ ) in den Transportkoeffizienten zu größeren Messunsicherheiten (siehe Tabellen in [3]). Es ist wichtig festzustellen, dass die sehr einfachen Annahmen einer Additivität der beiden schnellen Prozesse (Temperaturmode und Strukturrelaxation) keine Auswirkungen haben auf die richtige Bestimmung von  $S_T$ ,  $D_T$ , und  $D$ , solange wie die Massendiffusion hinreichend von der  $\alpha$ -Relaxation getrennt ist. Gründlichere Behandlungen der dynamischen Kopplung zwischen Wärmeleitung und Strukturrelaxation in einer viskosen Flüssigkeit nahe dem Glasübergang im Rahmen einer generalisierten hydrodynamischen Modells wurden von Jäckle [93] und von Allain und Lallemand et al. [92, 95, 96] durchgeführt, wo ebenfalls FRS (forced Rayleigh scattering) Experimente in einfachen Flüssigkeiten diskutiert werden [92].

---

<sup>1</sup> $\kappa$  ist die Wärmeleitfähigkeit,  $\rho$  ist die Dichte und  $c_p$  ist die spezifische Wärmekapazität.

### 5.1.2.2 Nahe einem kritischen Punkt

Polymerlösungen nahe einem Phasenübergang zweiter Ordnung oder dem Glasübergang zeichnen sich durch eine extreme Verlangsamung der Dynamik aus. Dies erfordert entsprechend lange Messzeiten in den TDFRS-Experimenten. Bei Messzeiten die länger als etwa 30 Sekunden sind, treten in der heterodynen Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  Schwankungen auf, die aufgrund der langen Messzeit schwer durch Aufakkumulieren und Mittelung zu eliminieren sind. Auch in der aktuellsten Arbeit [89] u.a. zur Thematik der Langzeitmessungen konnte nicht geklärt werden, worin die Natur der Schwankungen im Messsignal besteht. Es ist immer noch nicht verstanden, ob diese Schwankungen z.B. statistischer Natur sind oder langfristige Drifts und Relaxationsprozesse beinhalten.

Nahe einem kritischen Punkt werden die Amplituden der Konzentrationsmode sehr viel größer als die Amplitude der Temperaturmode (Abb. 5.3(a)). Die Normierung der Konzentrationsmode auf das thermische Signal wird dadurch erschwert und eine alternative Methode  $\zeta_{het}$  auszuwerten ist erforderlich.  $\zeta_{het}$  besteht in der einfachsten Form aus zwei Teilen, die beide die gleiche Information beinhalten. Beide Teile des Messsignals entstehen durch das Schalten des holographischen Gitters um  $\pi$  [97]. Wird jedoch die feste Phasenbeziehung im Laufe einer heterodynen Messung gestört, dann versagt die Normierung auf das thermische Signal, da dieses bei den Experimenten nahe dem Phasenübergang sehr klein (1 : 10 bis 1 : 400; siehe auch Abb. 5.3(a)) ist. Aus diesem Grund wurde eine direkte Normierung der heterodynen Messsignale durchgeführt, bevor diese zu einem bi-exponentiellen Signal, bestehend aus dem thermischen und dem Anteil der Konzentration, zusammengefasst werden. Diese Normierung geschieht am Punkt, an dem das holographische Gitter um  $\pi$  geschaltet wird. Vor dem Umschalten kann die Sättigungsamplitude des Konzentrationssignals durch lineare Regression bestimmt werden. Da die beiden Anteile von  $\zeta_{het}$  weit genug entfernt sind, kann der erste Anstieg des Konzentrationssignals ebenfalls gut durch lineare Regression angepasst werden kann. Dadurch ist es möglich den Sprung des thermischen Signals hinreichend genau zu bestimmen, um eine Normierung von  $\zeta_{het}$  durchzuführen. Selbst bei den größten Amplituden des Konzentrationssignals (Verhältnis thermisches Signal zu Konzentrationssignal: 1 : 400) konnten diese mit obiger Methode und einer maximalen Unsicherheit von etwa 30 % bestimmt werden.

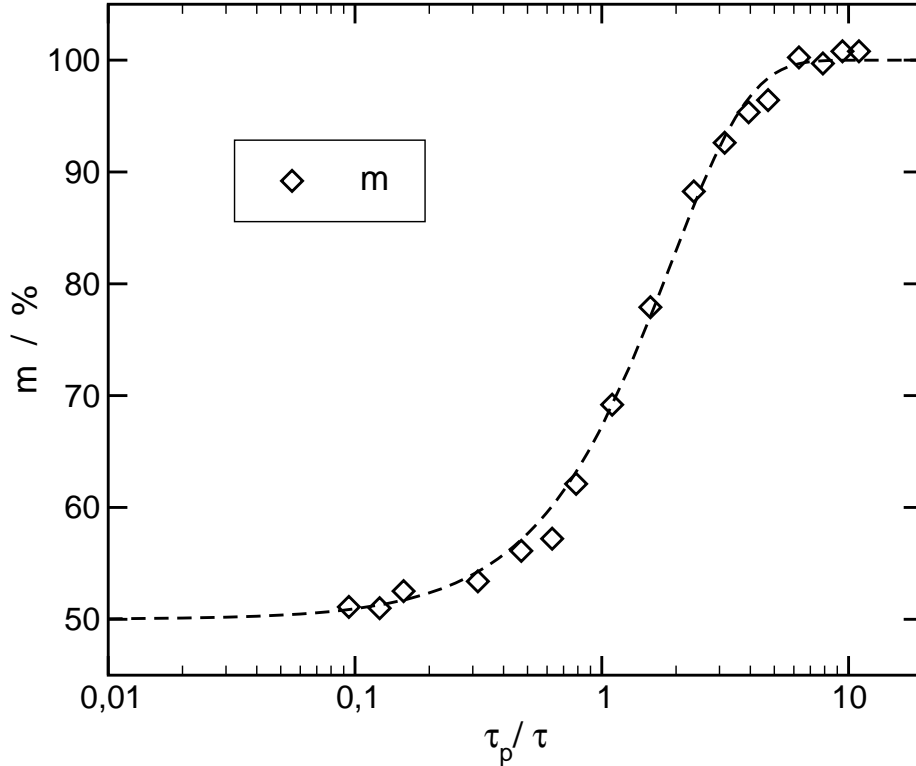
### 5.1.2.3 Kurzzeitmessungen

Der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  wird gewöhnlich aus dem Produkt von Diffusionskoeffizient und Soret-Koeffizient  $S_T$  bestimmt. Von P. Rossmanith und W. Köhler [26] wurde aber auch gezeigt, dass  $D_T$  direkt aus der Anfangssteigung der heterodynen Beugungseffizienz bestimmt werden kann. In [26] wurde für ein polydisperses System die entsprechenden Arbeitsgleichungen zur Auswertung der heterodynen Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  hergeleitet. Im Falle eines fast monodispersen Systems reduzieren sich die Arbeitsgleichungen zu

$$\zeta_{het}(t > 0) \approx 1 - m b t, \quad (5.4)$$

dabei ist  $m$  die Steigung, die aus  $\zeta_{het}$  ermittelt wird. Andererseits ist die Steigung  $m$  gegeben durch

$$m = q^2 \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial w}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{w,p}} w(1-w) \langle D_T \rangle_w. \quad (5.5)$$



**Abb. 5.4:** Steigung  $m$  aus Kurzzeitmessungen der Pulsbreite  $\tau_p$  als Funktion von  $\tau_p/\tau$ . Aufgetragen ist  $m$  in Prozent des Maximalwertes. Die eingezeichnete Kurve ist eine Hilfslinie.

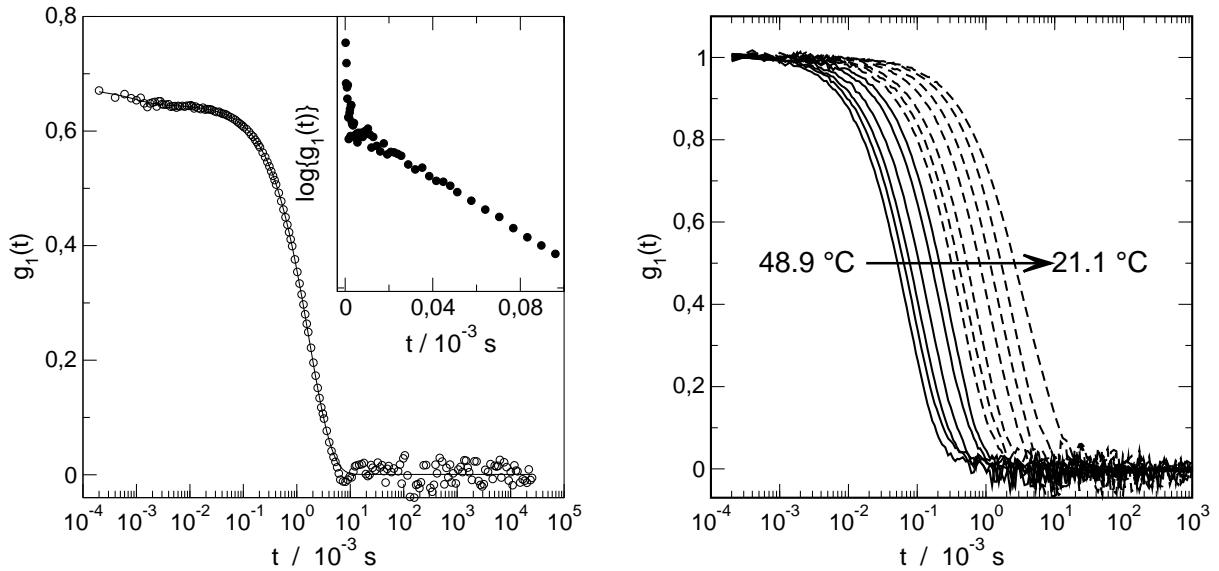
$\langle D_T \rangle_w \approx D_T$  ist das Gewichtsmittel des Thermodiffusionskoeffizienten,  $(\partial n/\partial T)_{w,p}$  und  $(\partial n/\partial w)_{T,p}$  sind die Brechungsindexinkremente.  $q = 2\pi/d$  ist der Streuvektor mit  $d$  als dem Streifenabstand des holographischen Gitters.

Der Faktor  $b$  in Gl. 5.4 ist eine Funktion der Belichtungszeit  $\tau_p$ . Für  $\tau_p$  gibt es zwei Grenzfälle. Wenn die Belichtungszeit sehr viel kleiner ist, als die Zeitkonstante des Konzentrationssignals  $\tau$ ,  $\tau_p \ll \tau$ , ist  $b = 0.5$  und wenn  $\tau_p \gg \tau$  ist  $b = 1$ . Zwischen diesen beiden Grenzfällen ist die Steigung  $m$  eine Funktion des Verhältnisses von  $\tau_p/\tau$  wie durch Messungen mit unterschiedlicher Belichtungszeit in Abb. 5.4 gezeigt wird.

## 5.2 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Dynamische Lichtstreuung oder auch Photonenkorrelationsspektroskopie ist eine etablierte Methode um Polymere in Lösungen zu charakterisieren bzw. die Konzentrationsabhängigkeit der Massendiffusion zu untersuchen [44, 45, 98]. Die meisten Untersuchungen mit PCS finden in den verdünnten Lösungen und weitaus weniger in den halbverdünnten statt. Zur Massendiffusion in konzentrierten Lösungen finden sich nur wenige Publikation. W. Brown und Mitarbeiter haben dort Pionierarbeit geleistet [38, 99, 100, 101, 102, 103].

In der dynamischen Lichtstreuung einfacher Polymerlösungen ist im Wesentlichen die Konzentrationsmode präsent. Das zusätzliche Auftreten sogenannter langsamer Moden ist im-



(a) Thermische Diffusivität (Steiler Anstieg im vergrößerten Ausschnitt) in der Feldautokorrelationsfunktion einer PCS-Messung.  $M_W = 532$  kg/mol,  $w = 0.005$  und  $T = 295$  K.

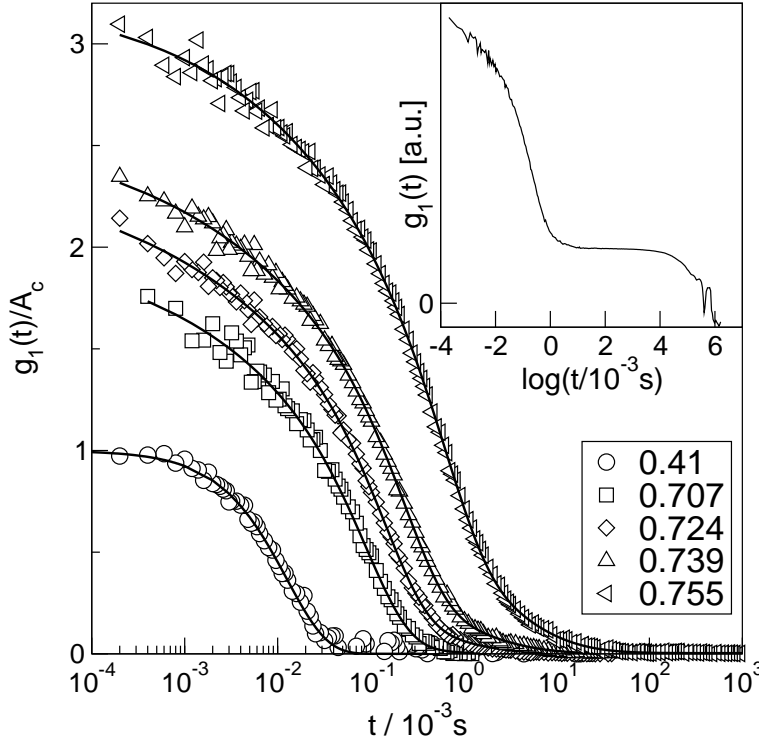
(b) Feldautokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  in Polystyrol/Cyclohexan-Lösungen als Funktion der Temperatur ( $M_W = 101$  kg/mol und  $w = 0.1$  g/g). Gestrichelte  $g_1(t)$ :  $T < 25$  °C.

**Abb. 5.5:** Beispiele Feldautokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  von Polystyrol in Toluol (linke Abb.) und Cyclohexan (rechte Abb.).

mer noch Diskussionspunkt in der Literatur. Ihre Natur ist nach wie vor nicht klar, ob es sich z.B. um die Selbstdiffusion der Polymermoleküle handelt, sie viskoelastische Moden darstellen oder ob Fischer-Cluster vorliegen [9, 8, 104, 105, 106, 107]. Diese langsamen Moden sollen nicht weiter berücksichtigt werden. Wie in der TDFRS sollte auch die Rayleighlinie in Form einer Temperaturmode in der PCS sichtbar sein. Diese ist jedoch nur in den wenigsten Fällen beobachtbar, da die Streuvektoren entweder zu groß sind oder der Kontrastfaktor (Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten) zu klein ist, damit diese sichtbar ist.

Abb. 5.5(a) zeigt eine typische Feldautokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  eines Polystyrols ( $M_W = 532$  kg/mol,  $w = 0.005$ ) bei einem Winkel von  $13^\circ$ . Der dominierende Anteil im Signal ist die Massendiffusion, hier die Selbstdiffusion des Polymerknäuels. Bei sehr kurzen Zeiten ist die Wärmediffusion als eine kleine Stufe sichtbar (siehe auch vergrößerter Ausschnitt). Dieses Bild der beiden Moden ist vollkommen analog zu dem der TDFRS des vorhergehenden Abschnitts für das Molekulargewicht 4.75 kg/mol in Abb. 5.2. Der Unterschied der Zeitskalen resultiert aus den unterschiedlichen Längenskalen der Experimente und die Unterschiede in der Amplitude der Temperaturmode im Vergleich zur Konzentrationsmode aus den unterschiedlichen Anregungsmechanismen. Fluktuationen der Dichte in Form der Brillouin-Moden sind aufgrund der eingeschränkten Zeitskalen typischer dynamischer Lichtstreuexperimente (größer 100 ns) nicht sichtbar. Sichtbar ist die Strukturrelaxation, wenn sie bei geeigneter Temperatur und Konzentration in das Zeitfenster von  $g_1(t)$  eintritt (siehe Abb. 5.6).

**Binäre Glasbildner** An dem binären Glasbildnern Polystyrol/Toluol wurden PCS-Experimente mit einer ALV Lichtstreuanlage durchgeführt, die aus einem Goniometer, einem



**Abb. 5.6:** PCS Feldautokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  von Polystyrol ( $M_W = 10.3 \text{ kg/mol}$ ) in Toluol.  $g_1(t)$  wird gut durch die Fitfunktion Gl. 5.6 wiedergegeben. Um den steigenden Beitrag der  $\alpha$ -Relaxation zu  $g_1(t)$  mit steigender Polymerkonzentration zu zeigen, wurde die Amplitude  $A_c$  in Gl. 5.6 auf eins normiert. Der Streuwinkel war  $90^\circ$  bei einer Temperatur  $T = 295 \text{ K}$ . Die Legende gibt die Konzentration des Polystyrols als Gewichtsbruch  $w$  wieder. Die sehr langsame Mode bei  $\approx 10^2 \text{ s}$  (Inset,  $w = 0.739 \text{ g/g}$ ) wurde von der Basislinie abgezogen.

35 mW HeNe-Laser (632.8 nm, Uniphase), zwei Avalanche Photodioden (EG&G) und einem digitalen ALV-5000 Korrelator besteht. Die Streuvektoren deckten einen Bereich von  $30^\circ$  bis  $150^\circ$  ab. Das Molekulargewicht  $M_w = 10.3 \text{ kg/mol}$  wurde bei verschiedenen Konzentrationen zwischen  $w = 0.0056$  und  $w = 0.755$  untersucht (siehe Abb. 6.4, Seite 103).

Wegen der größeren  $q$ -Werte erscheint die Massendiffusion bei viel kürzeren Zeiten in der PCS als in der TDFRS. Da  $\tau_\alpha$  nicht von  $q$  abhängt gibt es nicht mehr länger eine Separation der Zeitskalen zwischen  $\alpha$ -Relaxation und Massendiffusion. Beide Moden besitzen bereits bei Konzentrationen oberhalb von  $w \approx 0.7$  die Tendenz zu mischen, wie bereits von Brown et al. [102, 108, 109] in PCS-Experimenten am gleichen System berichtet wurde. Wie im Fall der TDFRS werden Komplikationen vernachlässigt, die von einer ausführlichen Behandlung der Mischung der beiden Moden kommen. Analysiert wird  $g_1(t)$  im Sinne einer einfachen linearen Superposition von einfach exponentiellen Moden und der  $\alpha$ -Relaxation, die mit einer KWW-Funktion beschrieben wird mit Amplitude  $A_\alpha$ :

$$g_1(t, q) = A_c \exp(-t/\tau) + A_\alpha \exp(-(t/\tau_\alpha)^\beta) \quad (5.6)$$

$\tau_\alpha$  und  $\beta$  haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. 5.3 und  $A_c$  ist die Amplitude der Massendiffusion.

Abb. 5.6 zeigt Kurvenanpassungen mit Gl. 5.6 an experimentelle Daten. Die  $\beta$ -Werte reichen von 0.27 bis zu 0.33 und stimmen gut mit den TDFRS Ergebnissen überein. Unterhalb von  $w \approx 0.6$  ist nur die einfach exponentielle Mode der Konzentrationsfluktuationen innerhalb des Zeitfensters des Korrelators sichtbar.  $D = (\tau q^2)^{-1}$  wurde aus einer Auftragung  $\tau^{-1}$  gegen  $q^2$  bestimmt. Da eine eindeutige Separation bei hohen Konzentrationen oberhalb von  $w \approx 0.7$  sehr schwierig erscheint, wurden diese Daten nicht in Abb.6.4 (Seite 103) aufgenommen.

Die ultralangsame Mode bei etwa  $10^2$  Sekunden, die im Inset in Abb. 5.6 sichtbar ist, wurde

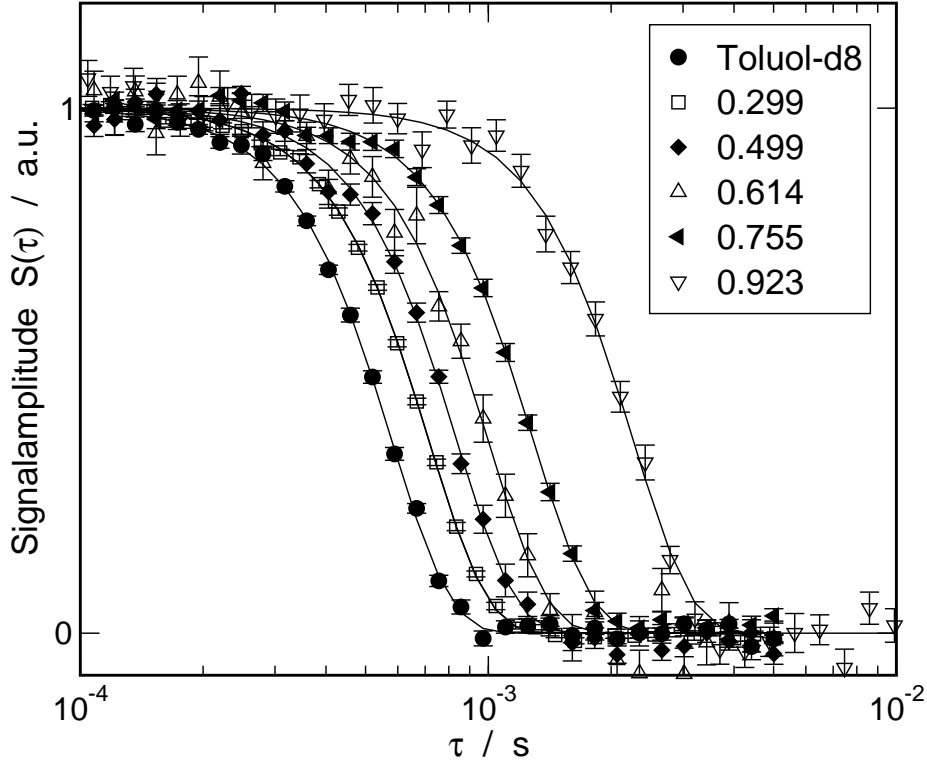


von der Basislinie abgezogen und nicht in die Auswertung der Messungen einbezogen. Der Ursprung dieser Mode, der hauptsächlich bei hohen Polymerkonzentrationen auftritt, ist unklar. Vielleicht wird sie durch Staub hervorgerufen, der in hochviskosen Proben nur sehr schwer zu entfernen ist. Eine weitere mögliche Erklärung für diese ultralangsamem Moden sind dynamische Heterogenitäten, von denen in Glasbildnern weit oberhalb der Glastemperatur berichtet wurde [8, 9].

**Softpolymer** An Lösungen von PDMS ( $M_W = 20.3$  kg/mol) in Toluol wurden ebenfalls PCS-Messungen durchgeführt. Der Konzentrationsbereich erstreckte sich von  $w = 0.016$  bis  $w = 0.702$  und es wurden Streuwinkel von  $30^\circ$  bis  $150^\circ$  vermessen. Da die Streuintensität umgekehrt proportional ist zum osmotischen Modul, ist das Signal-Rausch-Verhältnis bei noch höheren Konzentration als  $w = 0.702$  zu schlecht, als dass noch eine sinnvolle Auswertung von  $g_1(t)$  möglich wäre. Die Messungen wurden mit einem einfach exponentiellen Fit bzw. mit CONTIN ausgewertet.

**Phasenübergang zweiter Ordnung** Da keine Messungen der Diffusion nahe einem Phasenübergang mit TDFRS in einer Polymerlösung publiziert sind, war eine exemplarische Überprüfung mit PCS notwendig. Es wurden PCS-Messungen am gleichen Polymer ( $M_W = 101$  kg/mol), gelöst in Cyclohexan, bei einer Konzentration von  $w = 0.1$  vorgenommen. Der Winkelbereich wurde aufgrund der großen Streuintensitäten bei kleineren Winkeln auf einen Winkel ( $90^\circ$ ) eingeschränkt. Der Temperaturbereich erstreckte sich von  $T \approx 48.9$  °C bis zu  $T \approx 21$  °C. In Abb. 7.3(a) werden die aus einfachen exponentiellen Fits berechneten Diffusionskoeffizienten mit den TDFRS Messungen bei der gleichen Konzentration verglichen. Die Messkurven selbst sind in Abb. 5.5(b) abgebildet.

### 5.3 Statische Feld Gradienten NMR (SFG-NMR)



**Abb. 5.7:** Signalamplituden  $S(\tau)$  der SFG-NMR-Messungen in Tristyrol/Toluol( $d_8$ )-Lösungen ( $T = 299$  K). Die Legende gibt die Konzentrationen an. Eingezeichnete Linien sind Fits mit Gl. 5.7.  $S(\tau)$  wurde auf eins normiert.

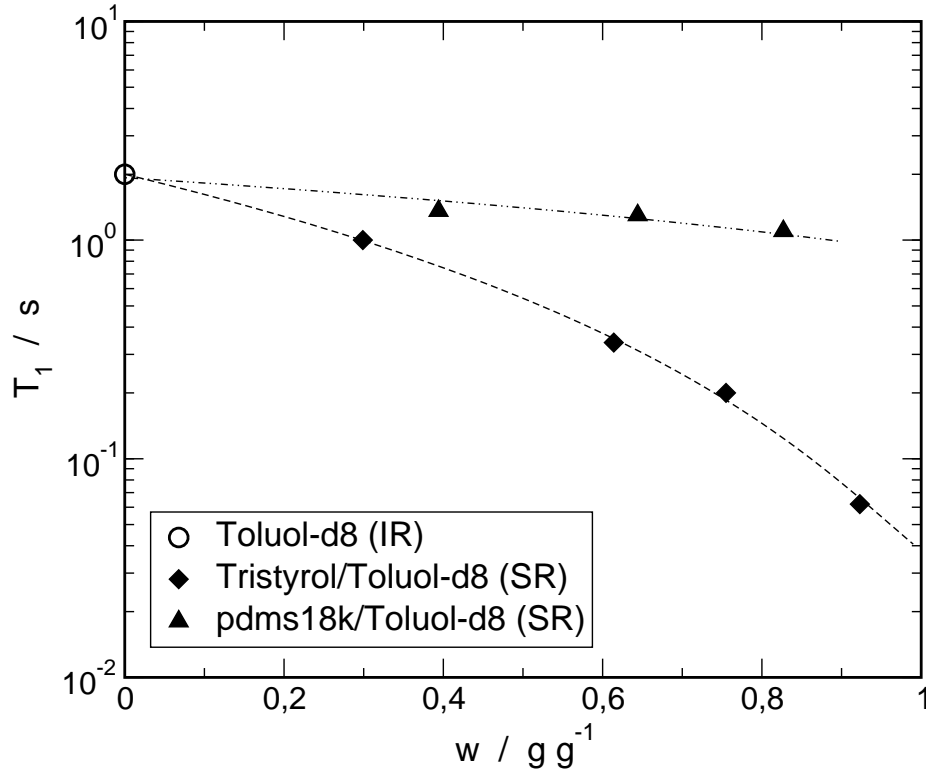
Eines der wichtigsten Ergebnisse zum Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T$  in Polymerlösungen ist seine Unabhängigkeit vom Molekulargewicht. Unter anderem wurde deshalb  $D_T$  mit der lokalen Reibung in Verbindung gebracht. Als Sonde für die lokale Reibung kann der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_s^s$  des Lösungsmittels dienen. Aus diesem Grund wurde  $D_s^s$  von vollständig deuteriertem Toluol in dem Polystyrol-Oligomer Tristyrol und PDMS ( $M_W = 20.3$  kg/mol) gemessen, da für diese beiden Systeme keine Literaturdaten vorliegen. Die Messungen wurden am Lehrstuhl F. Fujara (Darmstadt) unter der Anleitung von A. Privalov durchgeführt. Der Vergleich von  $D_s^s$  und  $D_T$  findet sich in Kap. 9.

Die Messungen wurden mit einem supraleitenden Spulenpaar in anti-Helmholz-Anordnung durchgeführt (Oxford). Bei einer Messtemperatur von  $T = 299$  K und einem Magnetfeldgradienten  $g = 44$  T/m betrug die Resonanzfrequenz der verwendeten Spule  $f_0 = 33.55$  MHz für Deuteronen-NMR an dem vollständig deuteriertem Lösungsmittel (Toluol- $d_8$ ). Die Signalamplituden  $S(\tau)$  der Hahn-Echo Messungen kann mit

$$S(\tau) = a \exp \left\{ -\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 \tau^3 D_s^s \right\} \exp \left\{ -\frac{2\tau}{T_2} \right\} \exp \left\{ -\frac{\tau}{T_1} \right\} + b \quad (5.7)$$

beschrieben werden [110]. Fits mit Gl. 5.7 sind als durchgezogene Linien in Abb. 5.7 eingezeichnet. Die Konstante  $a$  wurde dabei so gewählt, dass  $S(\tau)$  auf eins normiert ist in

Abb. 5.7. Die zweite Konstante  $b$  ist näherungsweise Null.  $\gamma = 0.4106 \times 10^8$  T/s ist das gyromagnetische Verhältnis und  $D_s^s$  als Fitparameter ist der zu bestimmende Selbstdiffusionskoeffizient. Die Messunsicherheit beträgt etwa 10 %, da der Magnetfeldgradient einen Fehler von etwa 5 % besitzt und in Gl. 5.7 quadratisch eingeht.



**Abb. 5.8:** Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_2$  in den Systemen Tristyrol/Toluol-d8 und PDMS/Toluol-8 gemessen mit „saturation recovery“ (SR) bzw. „inversion recovery“ (IR).  $T = 299$  K. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.

$T_1$  und  $T_2$  sind die Spin-Gitter bzw. die Spin-Spin Relaxationszeit. Bei der Kurvenanpassung von Gl. 5.7 wurden die Werte von  $T_2$  auf beliebig große Werte gesetzt, da der diffusionsbedingte Anteil dominiert [111]. Die Spin-Gitter Relaxationszeiten wurden mit der „saturation recovery“ (SR) bzw. „inversion recovery“ Pulsfolge (IR) gemessen [110]. Für PDMS/Toluol-d8 liegen die  $T_1$ -Zeiten zwischen 2 und 1 Sekunde und für Tristyrol/Toluol-d8 zwischen 2 und  $\approx 0.06$  Sekunden bei  $T = 299$  K und dem gesamten Konzentrationsbereich wie aus Abb. 5.8 hervorgeht und sind damit für den Fit von Gl. 5.7 an die Signalamplitude ebenfalls nicht relevant. Der  $T_1$ -Wert für reines Toluol-d8 stimmt recht gut mit Literaturwerten überein [112].

## 5.4 Interferometrie und Abbe Refraktometer

Um  $D_T$  und  $S_T$  zu bestimmen, müssen die beiden Kontrastfaktoren  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  und  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  separat gemessen werden. Die im Folgenden geführte Diskussion und angeführten Daten sind zwar speziell für das System Polystyrol/Toluol, die Beschreibung der Experimente und deren Auswertung gilt jedoch auch für alle anderen untersuchten Systeme. Deren Brechungsindexinkremente finden sich im Anhang B (ab Seite 211). Die Temperaturabhängigkeit von  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  mancher Systeme im Anhang B wurde durch Integration von  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  berechnet, wobei die Integrationskonstanten durch den Brechungsindex bei  $T = 295$  K gegeben sind.

### 5.4.1 $(\partial n/\partial T)_{p,w}$

Die Ableitung des Brechungsindex nach der Temperatur bei konstantem Druck und Zusammensetzung,  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$ , wurde interferometrisch, wie in [16] beschrieben, mit einer gesinterten Quarzglasküvette mit  $l = 10.00 \pm 0.01$  mm optischer Weglänge und einem Volumen von  $10 \times 2 \times 5$  mm<sup>3</sup> (Hellma) gemessen. Der durch die Zelle transmittierte Strahl eines HeNe Lasers ( $\lambda = 632.8$  nm) und zwei Rückreflexe von den äußeren Oberflächen des Eintritts- und Austrittsfensters werden mit einem Strahlteiler ausgekoppelt und auf einer Photodiode zur Interferenz gebracht. Die Küvette ist eingeschlossen in einem massiven Messingblock dessen Temperatur durch einen wasserbetriebenen Thermostaten gesteuert wird. Die Proben temperatur wird nahe bei der Küvette innerhalb der Messzelle mit einem Pt100 Widerstand gemessen. Während die Temperatur der Probe langsam geändert wird, erfährt der Strahl, der von dem äußeren Fenster reflektiert wird und die Probe zweimal durchläuft, eine Phasenverschiebung  $\Phi$  aufgrund der Änderung des Brechungsindex  $n$ .  $\Phi$  kann leicht aus dem Diodensignal gewonnen werden und  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  wird berechnet mit

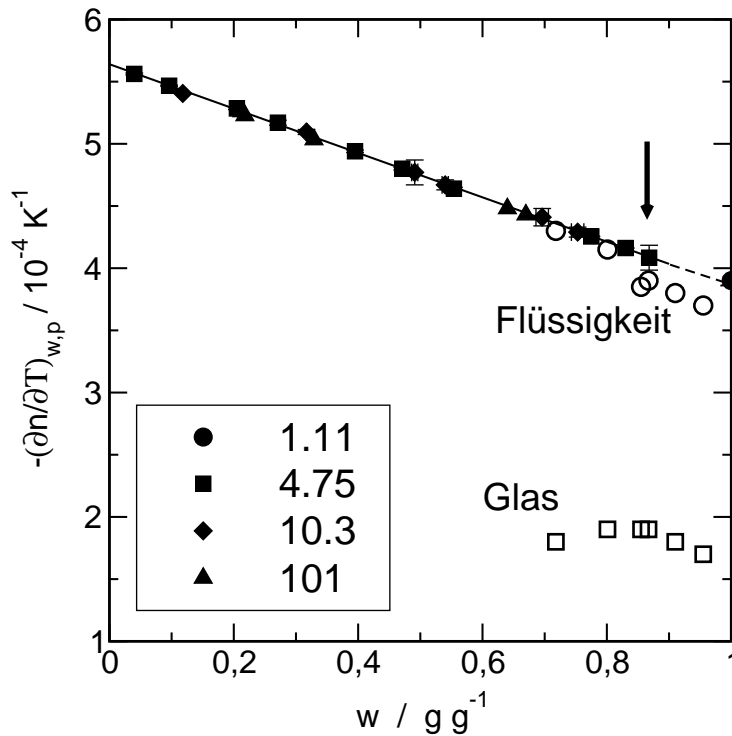
$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,w} = \frac{1}{4\pi} \frac{\lambda}{l} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,w} - 2 \frac{l_w}{l} \left(n_w \alpha_w + \left(\frac{\partial n_w}{\partial T}\right)_p\right) - n \alpha_s \quad (5.8)$$

Die letzten beiden Terme sind Korrekturen für die thermische Ausdehnung der Küvettenlänge, der Fensterdicke  $l_w$  und der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex  $n_w$  des Fenstermaterials.  $\alpha_w$  und  $\alpha_s$  sind entsprechend die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Küvettenfenster und Seitenwände.  $(\partial n_w/\partial T)_p$  ist der thermooptische Koeffizient des Fenstermaterials.  $(\partial n_w/\partial T)_p = 9.8 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> ist vom Hersteller der optischen Zelle (Hellma) angegeben.

Abb. 5.9 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  bei  $T = 295$  K,  $\lambda = 632.8$  nm und Normaldruck für Polystyrollösungen dreier verschiedener Molekulargewichte. Ebenso dargestellt ist der Wert für reines Polystyrol mit Molekulargewicht  $M = 1.11$  kg/mol, dessen Glastemperatur knapp unterhalb der Raumtemperatur liegt. Keine signifikante Abhängigkeit vom Molekulargewicht wurde beobachtet und die Daten können durch eine Gerade beschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,w} = [-(5.64 \pm 0.005) + (1.78 \pm 0.01)w] \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (5.9)$$

Die Messunsicherheit ist von der Größenordnung 0.2 % und stammt hauptsächlich von der Ungenauigkeit der optischen Weglänge  $l$ . Die Übereinstimmung mit den Daten von Zhang et al. [24] ist besser als 1 %. Ebenfalls in Abb. 5.9 sind Daten von Jenckel et al. [113] dargestellt für  $w > 0.7$ , die unter und oberhalb des Glasübergangs gemessen wurden. Die oberhalb des Glasübergangs gemessenen Daten stimmen mit unseren Werten innerhalb von 2 % überein. Innerhalb des Glaszustandes erreicht  $(\partial n/\partial T)_{w,p}$  nur weniger als 50 % seines Wertes im flüssigen Zustand.



**Abb. 5.9:**  $(\partial n/\partial T)_{c,p}$  für PS/Toluol bei  $T = 295$  K. Die Legende bezieht sich auf das Molekulargewicht in kg/mol. Die durchgezogene Linie ist ein Fit von Gl. Eq. 5.9. Daten von Jenckel et al. [113] oberhalb (○) und unterhalb (□) des Glasübergangs sind ebenfalls eingezeichnet. Der Pfeil zeigt etwa die Konzentration des Glasübergangs für die höheren Molekulargewichte ( $M_w > 4$  kg/mol) bei  $T = 295$  K an. Zu beachten ist, dass die Daten von Jenckel et al. für verschiedene Temperaturen unter- und oberhalb von  $T_g$  gemessen wurden.

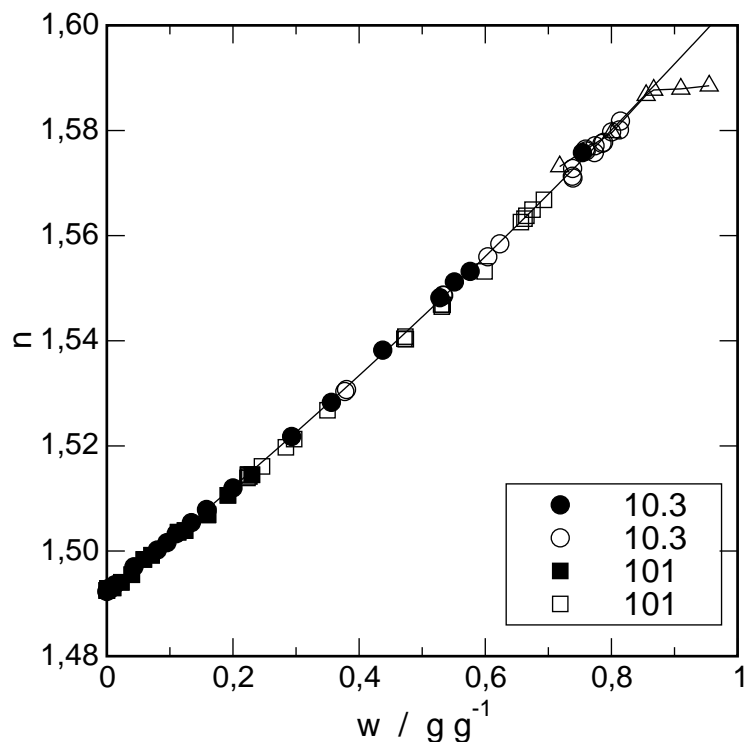
### 5.4.2 Brechungsindex und $(\partial n/\partial w)_{p,T}$

Abhängig von der Konzentration der Polymerlösungen werden zur Bestimmung der Ableitung des Brechungsindex nach der Konzentration, drei verschiedene experimentelle Methoden angewendet. Alle Messungen wurden bei der Wellenlänge (632.8 nm) des Leselasers im TDFRS-Experiment durchgeführt.

Unterhalb der Überlappkonzentration  $c^*$  wurde ein durchstimmbares Michelson-Interferometer eingesetzt, um  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  aus einer Serie verschieden konzentrierter Lösungen mit einer Genauigkeit von der Größenordnung von 0.5% zu ermitteln [114]. Diese Werte sind die linearen Terme des Brechungsindex  $n$  in Tab. B.2.

Bei höheren Konzentrationen, aber noch ausreichend niedriger Viskosität, wurde der Brechungsindex als Funktion der Konzentration mit einem Abbe Refraktometer bestimmt. Das Refraktometer ist thermostatisiert und mit destilliertem Wasser kalibriert. Als Beleuchtungsquelle diente eine HeNe-Laser, mit dem Dispersionsprobleme des Brechungsindex umgangen werden. Die Genauigkeit eines Abbe Refraktometers liegt in der Größenordnung von  $2 \times 10^{-4}$ .

Die Präparation von Proben höherer Viskosität ist sehr zeitaufwendig. In diesem Fall wurden die TDFRS-Proben in optischen Küvetten von 1 mm Schichtdicke direkt für die Mes-



**Abb. 5.10:** Brechungsindices von Polystyrol/Toluol mit einem Abbe Refraktometer (gefüllte Symbole) und mit einem Michelson-Interferometer (offene Symbole) gemessen. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien. Auch dargestellt sich Brechungsindices gemessen von Jenckel et al. [113] ( $\Delta$ ). Die Legende bezieht sich auf die Molekulargewichte in kg/mol.

sung von  $n$  verwendet, indem die Proben langsam im Arm eines Michelson-Interferometers gedreht wurden. Die Brechungsindex der Proben kann aus dem Interferogramm als Funktion des Drehwinkels bestimmt werden. Die Genauigkeit, die mit diesem Aufbau erreicht werden kann, ist um einen Faktor 2 kleiner als die eines Abbe Refraktometers.

Abb. 5.10 zeigt den Brechungsindex von Polystyrol/Toluol als Funktion der Konzentration, wie er mit einem Abbe Refraktometer und dem Michelson-Interferometer für die Molekulargewichte  $M_w = 10.3$  kg/mol und  $M_w = 101$  kg/mol gemessen wurde. Die Konzentrationsabhängigkeit wurde für jedes Molekulargewicht durch den Fit eines Polynoms parametrisiert, wobei der lineare Term (Tab. B.1, Seite 211) konstant gehalten wurde und gleich ist dem Wert bei Konzentrationen kleiner als  $c^*$ , der mit dem Michelson-Interferometer gemessen wurde. Die Brechungsindices, approximiert mit den Polynomen, sind in Tab. B.2 wiedergegeben. Für Molekulargewichte oberhalb  $M_w = 101$  kg/mol wurde die gleiche Parametrisierung verwendet. Das Brechungsindexinkrement  $(\partial n / \partial w)_{p,T}$  wurde für jedes Molekulargewicht durch Differenzieren der Polynome ermittelt.

Die Brechungsindices von Jenckel et al. [113], die ursprünglich unter Weißlichtbedingungen ermittelt wurden, sind um 0.2 Prozent korrigiert worden, um die Dispersion des Brechungsindex mit der Cauchy Dispersionsrelation, wie in Ref. [115] beschrieben, auszugleichen, und bei  $T = 295$  K interpoliert. Die korrigierten Daten stimmen mit den hier gemessenen Werten überein und wurden zum Vergleich in Abb. 5.10 eingezeichnet. Wie im Falle von  $(\partial n / \partial T)_{p,w}$  zeigt sich der Übergang zum Glaszustand als ein Knick oberhalb von  $w \approx 0.86$  in den ansonsten stetig-differenzierbaren Daten.

## 5.5 Probenpräparation

**Proben** Die Polystyrole wurden von PSS (Mainz) bezogen. Die Probenparameter sind in Tab. B.1 (Seite 211) gegeben. Das PDMS ( $M_w = 20.3$  kg/mol) wurde vom MPI für Polymerforschung (Mainz) zur Verfügung gestellt, alle anderen von PSS (Mainz) erworben (siehe Tab. B.9, Seite 214).

**Photonenkorrelationspektroskopie** Für die PCS-Messungen wurde das Polystyrol (nur  $M_w = 10.3$  kg/mol und  $M_w = 101$  kg/mol) direkt im Toluol bzw. Cyclohexan (Reinheitsgrad PA, Merck) in den Lichtstreuiküvetten gelöst. Bis zu Konzentrationen von  $c \approx 0.3$  g/cm<sup>3</sup> ( $w \approx 0.1$  bei  $M_w = 101$  kg/mol) konnten die Proben mehrfach mit  $0.2$   $\mu$ m Filter (Millipore) gereinigt werden. Die höheren Konzentration wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen ( $\approx 70$  °C) hergestellt. Die PDMS-Lösungen wurden ebenfalls direkt in den Küvetten präpariert und alle verwendeten Konzentrationen konnten filtriert werden.

**TDFRS** Abhängig von der Viskosität, und damit von Konzentration und Molekulargewicht, wurden die Proben für die TDFRS-Messungen auf zwei Arten hergestellt. Für niedrige Konzentrationen wurde das Polymer im Toluol gelöst, so dass ein Probenvolumen von etwa  $0.5$  bis  $5$  cm<sup>3</sup> zur Verfügung stand. Zusätzlich wurde eine geringe Menge an Farbstoff (Chinizarin) zugegeben, um den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  der Proben zwischen  $100$  m<sup>-1</sup> und  $600$  m<sup>-1</sup> einzustellen. Da TDFRS im Vergleich zur PCS gegen Staub und Verunreinigungen ziemlich unempfindlich ist, war es nicht notwendig diese Proben zu filtrieren.

Bei höheren Konzentrationen und Viskositäten, z.B.  $c > 0.55$  g/cm<sup>3</sup> für  $M_w = 10.3$  kg/mol und  $c > 0.02$  g/cm<sup>3</sup> für  $M_w = 4060$  kg/mol, wurden die Lösungen direkt in den Küvetten mit  $1$  mm Schichtdicke (Hellma) präpariert. Konzentrationen oberhalb von  $0.8$  g/cm<sup>3</sup> wurden hergestellt, indem bei niedrigeren Konzentrationen Lösungsmittel bei  $60$  bis  $70$  °C verdampft wurde. Den Proben wurde anschließend ausreichend Zeit gegeben, um einen homogenen Konzentration zu erreichen. Der Gleichgewichtszustand der Proben wurde durch konstante Werte der Transportkoeffizienten über mehrere Tage und Wochen sichergestellt. Die Homogenität der Lösungen wurde durch Messungen an verschiedenen Stellen der Proben nachgewiesen.

**SFG-NMR** Die Proben für die SFG-NMR Messungen wurden direkt in den Probenröhrchen angesetzt. Die entsprechende Menge an Tristyrol und PDMS ( $M_w = 20.3$  kg/mol) wurden mit den Röhrchen eingewogen und anschließend vollständig deuteriertes Toluol (Merck) hinzu gegeben. Die Probenröhrchen besaßen die Form eines „L“, damit beim Abschmelzen eine Degenerierung der Proben durch zu hohe Temperaturen vermieden werden konnte. Im unteren Schenkel (Länge ca.  $2$  cm) befanden sich die Lösungen und am Ende des oberen Schenkels (Länge ca.  $3$  cm) die Abschmelzstelle. Die Konstanz der Konzentrationen nach dem Abschmelzen wurde durch nachwiegen im Abstand von einigen Wochen sichergestellt.





## **Teil III**

# **ERGEBNISSE**

**und**

# **DISKUSSION**



## Kapitel 6

# Binäre Glasbildner, Oligomere, gute und marginale Lösungsmittel

Aus chronologischer Sicht beinhaltet dieses Kapitel den ältesten Teil der vorliegenden der Arbeit. Diffusion und Thermodiffusion in binären polymeren Glasbildnern wird untersucht. Ergebnisse hiervon sind in [2, 3, 4, 5, 6] veröffentlicht. Die wesentliche Auswirkung der Natur eines Glasbildners liegt in einer Verlangsamung der Dynamik von Diffusion und Thermodiffusion. Die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten, gemessen durch den Soret-Koeffizienten, wird davon nicht beeinträchtigt. Die starke Abhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten von der Glastemperatur äußert sich auch in einem Zusammenbrechen der Molekulargewichtsunabhängigkeit von  $D_T$ .

Dieses Kapitel ist in vier Teile gegliedert. Der erste Teil, welcher Polymerlösungen als binäre Glasbildner bei hohem Molekulargewicht behandelt, wird durch den nachfolgenden Teil über Oligomer-Lösungen ergänzt. Eine Übersicht über Diffusion und Selbstdiffusion wird im dritten Abschnitt gegeben. Der vierte Abschnitt enthält ergänzendes Datenmaterial zu anderen Lösungsmitteln für Polystyrol, wobei eine Verschlechterung der Lösungsmittelqualität diskutiert wird. Dieser letzte Teil bildet den Übergang zum nachfolgenden Kapitel über einen Phasenübergang zweiter Ordnung in einer Polymerlösung. Es werden nur konzentrationsabhängige Messungen bei konstanter Temperatur vorgestellt. Auf temperaturabhängige Messungen wird in diesem Kapitel nicht eingegangen. Es sei auf [28] oder die neuere Arbeit von Schleiffer [89] verwiesen.

## 6.1 Hohe Molekulargewichte<sup>1</sup>: Polystyrol/Toluol

Es existiert eine große Anzahl an experimentellen Untersuchungen zur Massendiffusion in verdünnten Polymerlösungen. Skalengesetze für den Diffusionskoeffizienten im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  gelten als gesichert und es finden sich auch eine beträchtliche Anzahl von Untersuchungen bis hinein in den halbverdünnten Bereich [11, 116, 117]. Weitaus weniger Aufmerksamkeit wurde konzentrierten Lösungen geschenkt bei Polymerkonzentrationen oberhalb von etwa 30 % des Volumenbruchs [45, 103, 118, 119, 120, 121]. Teilweise ist dies bedingt durch experimentelle Schwierigkeiten, da die meisten Experimente mit Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) durchgeführt wurden. PCS ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen und ein Filtrieren der Proben ist bei hochviskosen Proben sehr schwierig.

Viel weniger Arbeit wurde zum Thermodiffusionskoeffizienten geleistet. Thermodiffusion, auch als Ludwig-Soret-Effekt bekannt, bezeichnet den Massenfluss in einem binären System, der nicht durch einen Konzentrationsgradienten aber durch Temperaturgradienten getrieben wird. Ebenso wie in diesem Teil der vorliegenden Arbeit, haben sich viele Autoren mit Thermodiffusion in verdünnten Lösungen beschäftigt [20, 26, 122]. Dem Autor sind nur wenige Arbeiten bekannt, die sich mit den halbverdünnten bis zu den hochkonzentrierten Polymerlösungen befassen. Darunter befinden sich zwei Publikationen, die von einem Vorzeichenwechsel in wässrigen Systemen [123, 124], wie in Poly(N-isopropylacrylamid) in Ethanol [125], berichten und Arbeiten über Skaleneigenschaften in halbverdünnten Lösungen von Polystyrol (PS) in Toluol [24].

Thermodiffusion wird beschrieben durch die außerdiagonalen Terme in den linearen Onsager-Relationen zwischen den Wärme- und Massenströmen und den zugehörigen generalisierten thermodynamischen Kräften [30]. Bei Gegenwart eines Temperatur- und Konzentrationsgradienten, wird der Massenstrom in einer binären Flüssigkeit geschrieben als

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D \operatorname{grad} w - \rho w(1-w) D_T \operatorname{grad} T . \quad (6.1)$$

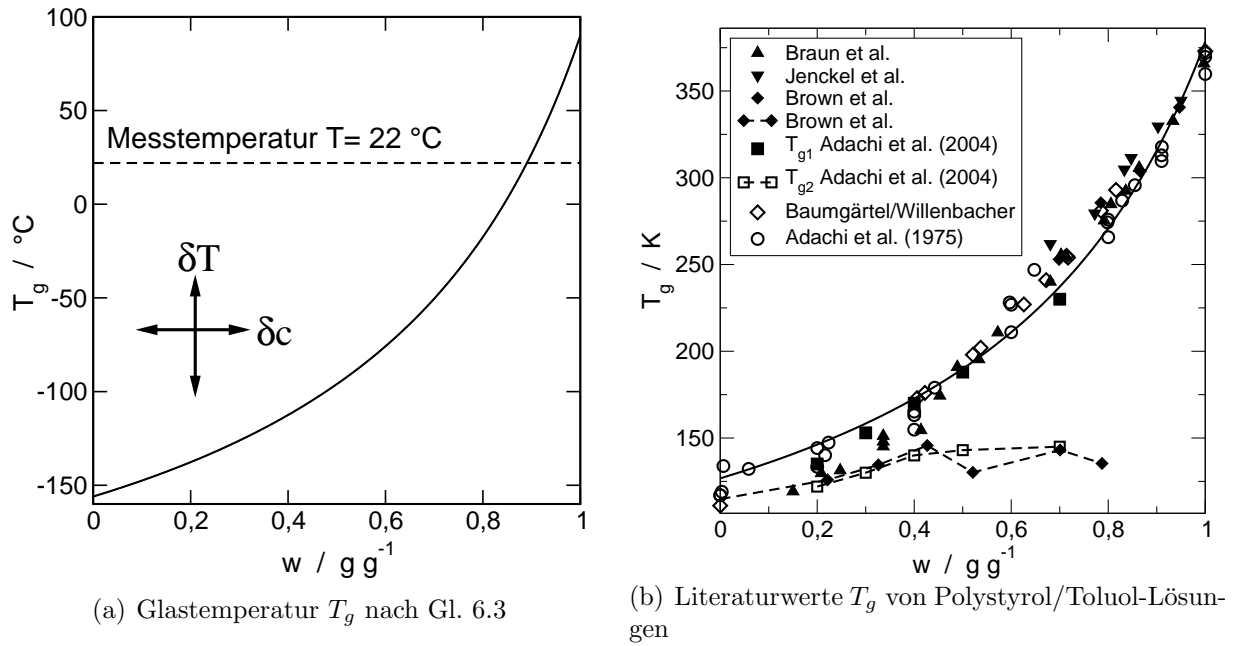
$w$  ist die Polymerkonzentration als Gewichtsbruch,  $D$  der kollektive oder einfach nur Diffusionskoeffizient,  $D_T$  der Thermodiffusionskoeffizient und  $\rho$  die Dichte. Der Soret-Koeffizient

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} = - \frac{1}{w(1-w)} \frac{\operatorname{grad} w}{\operatorname{grad} T} . \quad (6.2)$$

stellt ein quantitatives Maß für den Konzentrationsgradienten dar, der durch einen Temperaturgradienten induziert werden kann. Typischerweise ist  $S_T$  klein und in der Größenordnung  $10^{-2}$  bis  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  für Mischungen einfacher Flüssigkeiten [126, 127] und erreicht Werte von  $10^{-1}$  bis  $1 \text{ K}^{-1}$  für verdünnte Polymerlösungen [20, 26, 122]. Sehr nahe einem kritischen Punkt bleibt  $D_T$  fast konstant und  $D$  verschwindet, d.h.  $S_T$  divergiert mit einem kritischen Exponenten [128, 129, 130] und Werte bis zu  $S_T \approx 20 \text{ K}^{-1}$  wurden in Polymerblends gefunden [29, 131, 132].

---

<sup>1</sup>Ein hohes Molekulargewicht bedeutet für Polystyrole in diesem Kontext ein Molekulargewicht von mindestens 4 kg/mol. Damit liegen diese Polymere (in nicht gelöster Form) bei Raumtemperatur als Festkörper vor.



**Abb. 6.1:** *Glastemperatur von Polystyrol/Toluol approximiert mit Fox-Gleichung 6.3 (Teilabbildung a mit  $T_g^p = 363$  K und  $T_g^s = 117$  K) und Literaturdaten (Teilabbildung b). Die Werte stammen von: Adachi et al. (1975, alle Daten zusammengefasst,  $\circ$ ), Braun/Kovacs [136] ( $\blacktriangle$ ), Jenckel et al. [113] ( $\blacktriangledown$ ), Brown et al. [100] ( $\blacklozenge$ ) und Adachi et al. [137] (2004,  $\square$  und  $\blacksquare$ ). Außerdem wurden Daten von Baumgärtel/Willenbacher [138] ( $\diamond$ ) im System Polystyrol/Ethylbenzol eingezeichnet.*

**Glastemperatur** Konzentrierte Lösungen vieler Polymere zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Glastemperatur  $T_g$ , die mit der Fox-Gleichung [133]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w}{T_g^p} + \frac{1-w}{T_g^s} \quad (6.3)$$

abgeschätzt werden kann.  $T_g^s$  und  $T_g^p$  sind entsprechend die Glastemperaturen des reinen Lösungsmittels und des Polymers. In Abb. 6.1(a) ist dieses Szenario für Polystyrol ( $M_W \approx 10$  kg/mol und  $T_g^p \approx 363$  K [134]), gelöst in Toluol ( $T_g^s = 117$  K [135]), schematisch dargestellt. Die Glastemperatur  $T_g$  der Lösung erreicht die Messtemperatur bei knapp 90 wt% an Polymer. Es ist nach Abb. 6.1(a) in einem binären System nicht nur möglich, so wie es üblicherweise geschieht, sich durch Erniedrigen der Messtemperatur dem Glaspunkt zu nähern. Ebenso ist es durch eine Erhöhung der Konzentration möglich, den Abstand zum Glasübergang bei konstanter Messtemperatur zu verringern.

Abb. 6.1(b) ist eine Sammlung von Glastemperaturen von Polystyrol/Toluol aus der Literatur ( $M_W > 10$  kg/mol). Die durchgezogene Linie in Abb. 6.1(b) ist ein Fit mit Gl. 6.3 mit den Fitparametern  $T_g^s \approx 127$  K und  $T_g^p \approx 378$  K. Mit Ausnahme der Daten in der neueren Arbeit von Adachi et al. [137] und Brown et al. [100] folgen alle Literaturwerte dem Trend der Fox-Gleichung. In der Arbeiten von Adachi et al. [137] ( $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  in Abb. 6.1(b)) und Brown et al. [100] werden zwei Glastemperaturen identifiziert, wobei die höheren Glastemperaturen  $T_{g1}$  wieder im Trend der Fox-Gleichung liegen. Die niedrigeren Glastemperaturen  $T_{g2}$  sind dabei unterhalb von  $T < 150$  K angesiedelt. Adachi et al. [137] interpretieren dieses Auftreten von zwei Glasstufen als Anzeichen dynamischer

Heterogenitäten in den binären polymeren Glasbildnern. Für den Fortgang der Diskussion in dieser Arbeit sollte eine zweite Glasstufe unterhalb  $T = 150$  K keine Rolle spielen, da die Messtemperatur ( $T = 295$  K) hinreichend weit davon entfernt ist und zuerst die obere Glastemperatur in Erscheinung tritt.

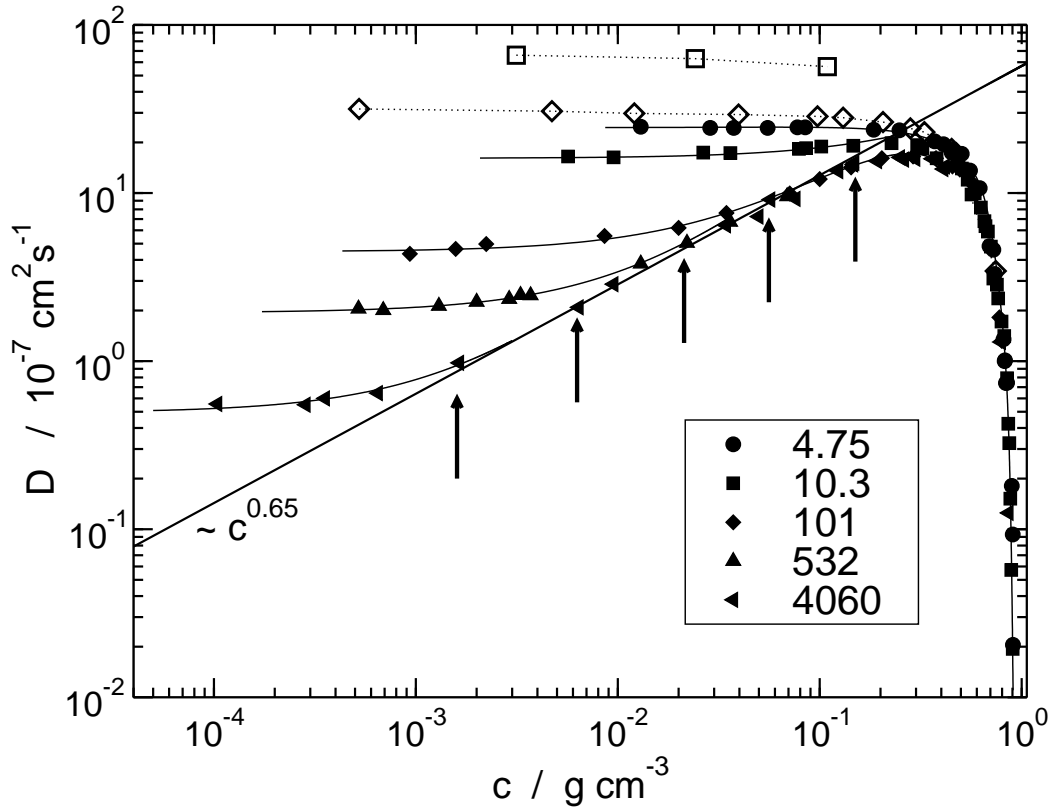
**Experimente und Proben** Das Hauptexperiment ist die „thermal diffusion forced Rayleigh scattering“ (TDFRS) die im Abschnitt 5.1 beschrieben wird. Zusätzlich wurden die Diffusionskoeffizienten mit Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) gemessen, um die  $D$ -Werte der TDFRS abzusichern. In diesem Abschnitt werden hochmolekulare Polystyrole ( $M_W = 4.75 \dots 4060$  kg/mol) in Toluol untersucht. Die Probencharakteristik der Polystyrole findet sich in Tab. B.1 (Seite 211). Diffusion-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizient wurden als Funktion der Konzentration bei einer Temperatur von  $T = 295$  K gemessen. Die Auswertemethoden sind in 5.1.2 beschrieben und die Brechungsindexinkremente finden sich in [3] bzw. im Anhang.

### 6.1.1 Diffusionskoeffizient

Abb. 6.2 zeigt den Diffusionskoeffizienten  $D$  als Funktion der Polymerkonzentration  $c$  (Einheit  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Die numerischen Werte finden sich in [3]. Innerhalb des verdünnten Bereichs zeigt  $D$  die bekannte Abhängigkeit von der Molmasse, die etwa oberhalb der Überlappkonzentration  $c^*$  verschwindet. Die Messunsicherheit liegt bei etwa 2% in verdünnten und halbverdünnten Lösungen und im Bereich von 5 bis 25 % in konzentrierten Lösungen. Bei den höchsten Konzentrationen erreicht die Messunsicherheit in einigen Fällen fast 50 %, wenn  $\alpha$ -Relaxation und Konzentrationsmode im Messsignal nicht mehr eindeutig voneinander separierbar sind.

Es gibt die wohlbekannte Beschleunigung der Diffusion innerhalb des verdünnten und halbverdünnten Bereichs, die charakteristisch ist für Polymere in guten Lösungsmitteln. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.2 stellt das asymptotische Potenzgesetz  $D \propto c^{0.65}$  aus Ref. [24] dar. Bei höheren Konzentrationen oberhalb von  $c \approx 0.2$   $\text{g}/\text{cm}^3$  durchläuft  $D$  jedoch ein Maximum und fällt dann über mehr als drei Dekaden. Dieses Absinken ist ein Anzeichen für den sich nähernden Glasübergang, dessen Übergangstemperatur  $T_g$  stark ansteigt mit steigender Polymerkonzentration von  $T_g^s = 117$  für reines Toluol [135] bis zu  $T_g^p \approx 363$  K von Polystyrol ( $M_W = 10$  kg/mol). Der genaue Wert von  $T_g^p$  hängt für  $M_W > 10$  kg/mol schwach vom Molekulargewicht ab [134]. Für  $M_W < 10$  kg/mol besteht jedoch eine starke Abhängigkeit der Glastemperatur vom Molekulargewicht [141].  $T_g$  der Lösung kann durch die Fox-Gleichung abgeschätzt werden (Gl. 6.3). In Abb. 6.1 ist die ungefähre Konzentrationsabhängigkeit von  $T_g$ , mit Gl. 6.3 berechnet, zusammen mit experimentellen Werten der Glastemperatur dargestellt. Die berechneten  $T_g$ -Werte weichen von den experimentellen Literaturdaten um etwa  $\pm 20$  K ab [142, 136].

In Abb. 6.4 werden die mit den holographischen Gittern gemessenen Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten und eigenen PCS-Messungen verglichen. Ein linearer Auftragung der Polymerkonzentration  $w$  wurde gewählt und nur die Molekulargewichte 10.3 und 101 kg/mol aus Abb. 6.2 wurden zur besseren Übersicht dargestellt. Es liegt mindestens eine qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Brown et al. [109], die PCS verwendeten, und mit den Ergebnissen von Rehage et al. [140] vor, der eine optische Diffusionszelle

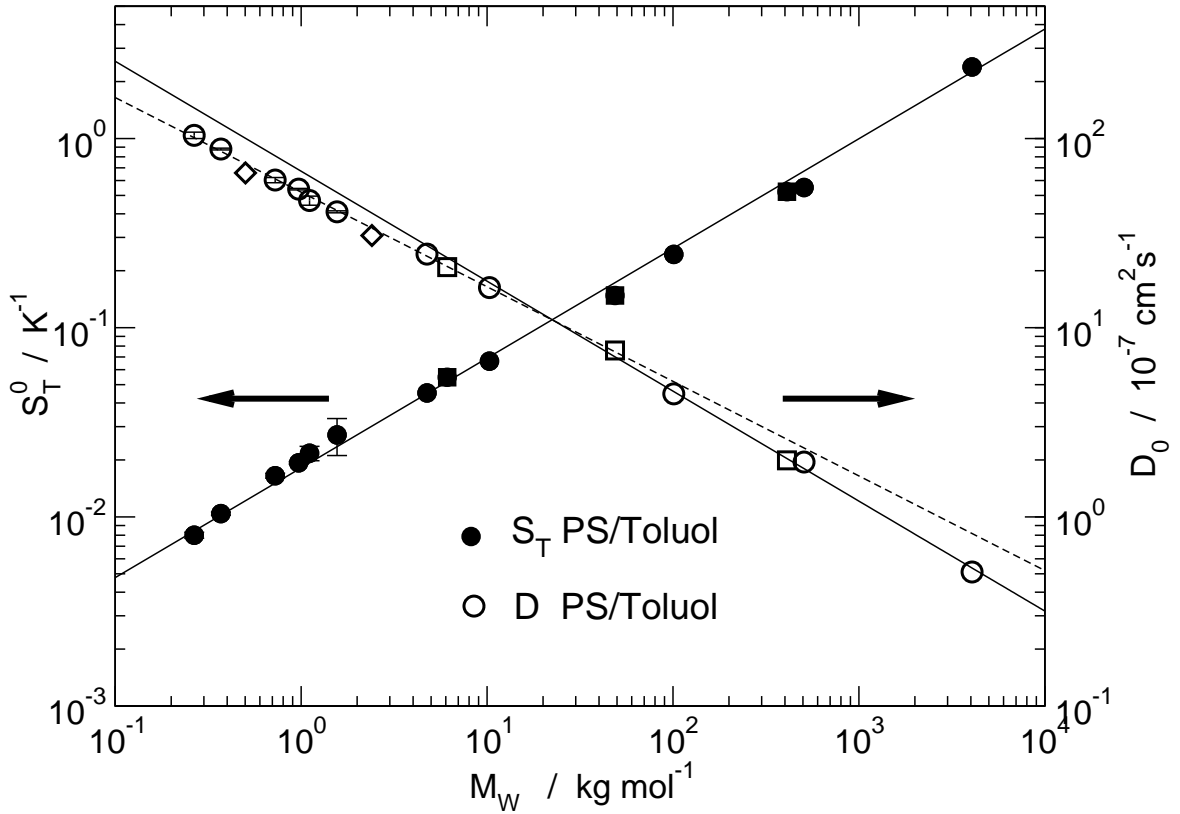


**Abb. 6.2:** Diffusionskoeffizient  $D$  als Funktion der Konzentration in Polystyrol-Toluol ( $T = 295$  K). Die Legende gibt die Molmasse der Polystyrole an (kg/mol).  $\square$  ( $M_w = 0.502$  kg/mol) und  $\diamond$  ( $M_w = 2.41$  kg/mol) sind Messungen von R. Schäfer et al. [27]. Die gerade Linie stellt das Potenzgesetz  $D \propto c^{0.65}$  dar. Pfeile bezeichnen die Überlappkonzentration  $c^*$  (Tab. B.1).

bei  $T = 29.9$  °C verwendete. Eine ähnliche Verlangsamung der Diffusion, verursacht durch einen sich nähernden Glasübergang, wurde ebenfalls von Nicolai und Brown für Polystyrol in DOP [103] und bei Koch et al. für Polystyrol in Dioxan [143] beobachtet. Ein Maximum von  $D$  bei mittleren Konzentrationen in PS-Lösungen wurde auch von Patterson et al. [121] gefunden. Für Konzentrationen  $c < 0.2$  g/cm<sup>3</sup> gibt es auch eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Daten von Zhang et al. [24], die eine Thermodiffusionszelle mit optischer Strahlableitung verwendeten. Auf der anderen Seite unterscheiden sich für  $c > 0.2$  g/cm<sup>3</sup> unsere Daten beträchtlich von diesen Ergebnissen, wo kein Einfluss des Glasübergangs sichtbar ist bis hinauf zu den von Zhang et al. untersuchten höchsten Konzentrationen von  $c = 0.543$  g/cm<sup>3</sup>. Bis jetzt gibt es keine Erklärung für diese Abweichungen bei hohen Konzentrationen. Es sollte auch erwähnt werden, dass Harnau [144] seine Theorie der Polymerdiffusion an den experimentellen Ergebnissen von Zhang et al. getestet hat und ausgezeichnete Übereinstimmung fand. Allerdings ist nicht klar, ob Harnau den Glasübergang in seiner Theorie berücksichtigt hat.

**Skalengesetze in verdünnten Lösungen**  $D$  kann in verdünnten Lösungen durch eine Virialentwicklung

$$D = D_0(1 + k_{DC}c + O(c^2)) \quad (6.4)$$



**Abb. 6.3:** Skalengesetze für den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den Soret-Koeffizienten  $S_T$  im Limes  $c \rightarrow 0$ .  $T = 295$  K. Die durchgezogenen Kurven stellen Potenzgesetze  $D_0 \propto M_W^{-0.58}$  bzw.  $S_T^0 \propto M_W^{0.58}$  dar. Gestrichelte Linie:  $D_0 \propto M_W^{-0.5}$  für  $M_W < 10$  kg/mol. Ebenso eingezeichnet sind die Daten von Schäfer [27] ( $\diamond$ ) und von Köhler et al. [25] (offene bzw. gefüllte Quadrate).

dargestellte werden.  $D_0$  ist der Diffusionskoeffizient im Grenzfall  $c \rightarrow 0$  und  $k_D$  der zweite Virialkoeffizient. Aus einer Kurvenanpassung von Gl. 6.4 an die Daten in Abb. 6.2 bei Konzentrationen unterhalb von  $c^*$ , erhält man  $D_0$  und  $k_D$  als Funktion des Molekulargewichts (Abb. 6.3, Werte siehe Tab. 6.1).

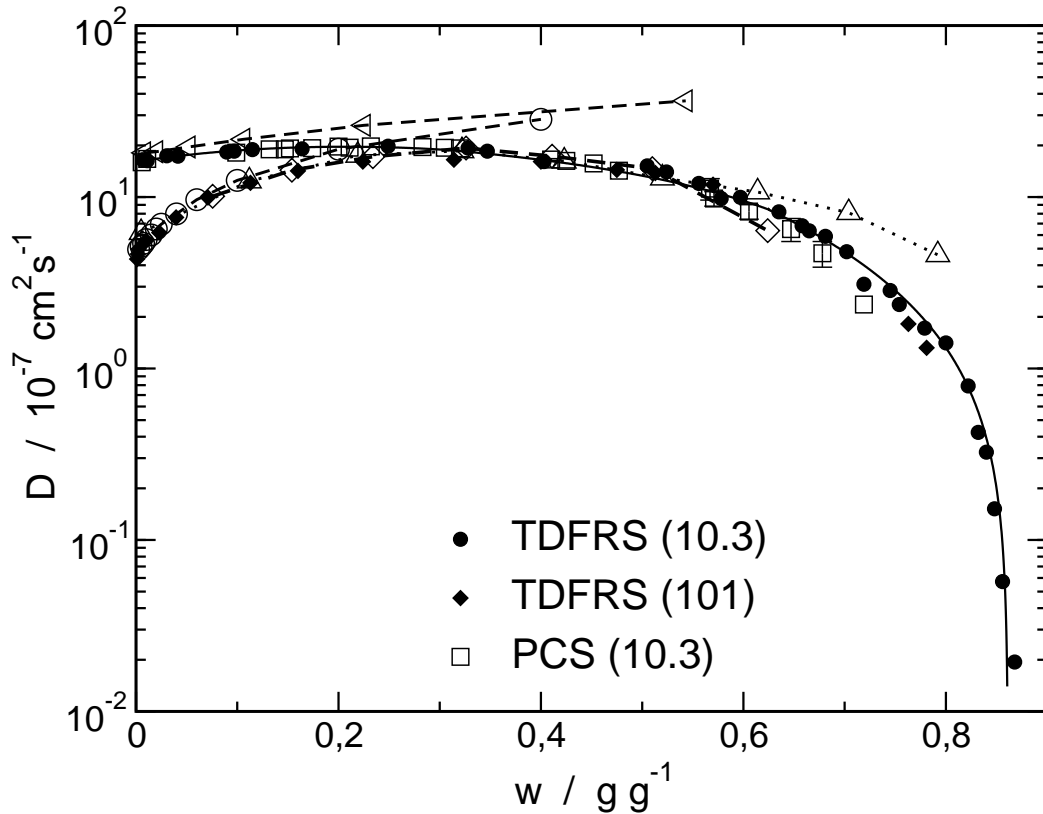
Die durchgezogenen Gerade in Abb. 6.3 stellt ein Skalengesetz der Form

$$D_0 \propto M_w^{-\nu_D} \quad (6.5)$$

dar. Wegen der gleichen experimentellen Technik wurden die Daten von Ref. [25] und die hier vorgestellten Daten zusammen gefittet mit Gl. 6.5 für Molekulargewicht höher als 10 kg/mol. Man erhält einen Exponenten von  $\nu_D = 0.58 \pm 0.02$ . Dieser Wert liegt sehr nahe an dem Exponent, der durch die Renormierungsgruppentheorie ( $\nu_D = 0.588$ , [54]) vorhergesagt wurde und stimmt gut mit Literaturdaten von Polystyrol in guten Lösungsmitteln überein [24, 25, 145, 146, 147]. Die Molmassen unterhalb 10 kg/mol weichen von diesem Potenzgesetz ab und wurden nicht in den Fit einbezogen, da das Skalenverhalten nur im Limes langer Ketten erwartet wird.

Im Vorgriff auf den folgenden Abschnitte über Oligomere (Seite 111) sind in Abb. 6.3 die  $D_0$ -Werte für die in dieser Arbeit untersuchten Oligomere eingezeichnet. Der Exponent  $\nu$





**Abb. 6.4:** Vergleich von aus Abb. 6.2 ausgewählten Messungen ( $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit Literaturdaten. Zur besseren Übersicht ist die Konzentrationsachse linear dargestellt und als Gewichtsbruch  $w$ . Die Legende bezieht sich auf die beiden Molmassen in Abb. 6.2 und auf die PCS-Messungen von  $D$ . Die Literaturdaten stammen aus Zhang et al. [139] ( $\triangleleft$ :  $M_w = 9.1 \text{ kg/mol}$  und  $\circ$ :  $M_w = 96.4 \text{ kg/mol}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Rehage et al. [140] ( $\triangle$ : Mittelwerte,  $M_w = 180 \text{ kg/mol}$ ,  $T = 29.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Brown et al. [109, 98] ( $\diamond$ :  $M_w = 85 \dots 270 \text{ kg/mol}$ ),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

beträgt in Gl. 6.5 für  $D_0$  in Polystyrololigomeren  $\nu_D = 0.5$ . Seit langem ist in der Literatur bekannt, dass kurze Ketten ein geringeres Quellen in guten Lösungsmitteln zeigen als höhere Molekulargewichte. Grundsätzlich erhöht sich die Anzahl der Kontakte zwischen den Polymersegmenten mit steigendem Molekulargewicht. Kurze Ketten mit weniger Kontakten besitzen deshalb beinahe eine ideale Konformation. Akcasu und Han [148] haben auf der Basis des thermischen Blobmodells eines Polymers eine Gleichung für  $D_0$  hergeleitet. Der Diffusionskoeffizient  $D_0$  ist dabei im wesentlichen eine Funktion des Verhältnisses  $N_\tau/N$ .  $N$  ist die Anzahl der Monomere und  $N_\tau$  eine Art temperaturabhängige Abschneidelänge, bis zu der ideales Kettenverhalten zu erwarten ist. Akcasu und Han finden für  $N_\tau/N = 1$

$$D_0 \propto M_w^{-1/2}, \quad (6.6)$$

was genau dem experimentellen Resultat in Abb. 6.3 entspricht. In [11] wird von Schaefer und Han ein Abschneidemolekulargewicht (äquivalent zu  $N_\tau$ ) von  $M_w \approx 5 \text{ kg/mol}$  gefunden. Dieser Wert wird auch in Abb. 6.3 in etwa bestätigt.

Die Abhängigkeit des Virialkoeffizienten  $k_D$  von der Molmasse folgt auch einem Potenzge-

setz:

$$k_D \propto M_w^{\nu_{kD}} \quad (6.7)$$

Ein Fit von Gl. 6.7 an die  $k_D$ -Werte in Tab. 6.1 für  $M_w > 10$  kg/mol ergibt  $\nu_{kD} = 0.88 \pm 0.04$ . Literaturwerte von  $\nu_{kD}$  variieren zwischen 0.44 und 1.1 [24, 149, 150, 151, 152].

**Tab. 6.1:** Virialentwicklung des Diffusionskoeffizienten von Polystyrol/Toluol in verdünnten Lösungen.

$M_w$ [kg/mol]	$D_0$ [ $10^{-7}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_D$
0.502 <sup>a</sup>	65.8±0.7	- <sup>c</sup>
2.4 <sup>a</sup>	30.7±0.4	- <sup>c</sup>
4.75	24.5±0.2	0.061±0.12
6.1 <sup>b</sup>	20.9±0.12	0.38±0.09
10.3	16.3±0.2	1.4±0.2
48.8 <sup>b</sup>	7.58±0.03	8.9±0.2
101	4.46±0.12	17.4±0.8
410 <sup>b</sup>	1.99±0.03	76.8±2.3
532	1.95±0.03	64.7±4.6
4060	0.49±0.02	510±47

<sup>a</sup>Ref. [27]; <sup>b</sup>Ref. [25]; <sup>c</sup>nicht bestimmt.

Der Diffusionskoeffizient wurde im Abschnitt 2.4.1 (Seite 32) in der Form (Gl. 2.60)

$$D = \frac{K_{os}}{f} \quad (6.8)$$

dargestellt.  $K_{os} = c(\partial\pi/\partial c)$  ist der osmotische Modul und  $f$  ist der Reibungskoeffizient zwischen allen Objekten der Größe eines Blobs pro Volumen und dem Lösungsmittel.  $f$  enthält Beiträge von der lokalen Reibung (der eines Blobs) und der hydrodynamischen Abschirmung (Abmessung eines Blobs und Blobdichte).

Diese Darstellung weicht von der in [3] verwendeten ab. Insbesondere wurde der Faktor  $(1 - \phi)^2$  unterdrückt, da dieser, wie in Abschnitt 2.4.1 gezeigt, die thermodynamische treibende Kraft nicht richtig berücksichtigt und für  $w \rightarrow 1$  zu nicht sinnvollen physikalischen Ergebnissen führt. Die weitere Darstellung ist jedoch an der bei Nicolai und Brown [103] angelehnt, geht aber im wesentlichen auf die Originalarbeit von Vrentas et al. [153] zurück. Damit Nicolai und Brown auf eine analoge Gleichungen für  $D$  wie Vrentas et al. gelangen, führen sie in ihrer Darstellung für den scheinbaren hydrodynamischen Radius  $R_h^a$  im Zähler ihrer Gleichungen einen zusätzlichen Faktor  $(1 - \phi)$  ein, der so bei Vrentas et al. nicht vorkommt. Außerdem verwendet Vrentas et al. für ihre Darstellung von  $D$  den Gradienten des chemischen Potentials und nicht den osmotischen Modul. Führt man die richtige thermodynamische Kraft ( $\nabla\mu/(1 - \phi)$ , Gl. 2.51) wie in Abschnitt 2.4.1 ein, dann kann  $D$  auf der Basis des Modells von Vrentas et al. [153] in einer Stokes-Einstein Form als

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eff}} R_h^a} \quad (6.9)$$

geschrieben werden.  $\eta_{\text{eff}}$  ist die effektive lokale Reibung eines Objekts von der Größe eines Monomers oder Lösungsmittelmoleküls mit hydrodynamischem Radius  $R_h^s$ .  $R_h^a$  ist der

scheinbare hydrodynamische Radius:

$$R_h^a = R_h^s \frac{RTV^p A}{M^s V^s} \left( \frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p}^{-1} \quad (6.10)$$

$R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $M$  das Molekulargewicht des Polymers,  $M^s$  das Molekulargewicht des Lösungsmittel.  $V^s$  und  $V^p$  sind die partiellen spezifischen Volumina von Lösungsmittel und Polymer. Im Grenzfall verdünnter Lösungen  $w \rightarrow 0$  ist die effektive Viskosität gleich der des Lösungsmittels,  $\eta_{\text{eff}} = \eta_s$ , und  $R_h^a$  ist identisch mit dem hydrodynamische Radius des Polymerknäuels,  $R_h^a = R_h$ .  $A$  ist definiert als

$$A = \left[ \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{M^s V^s D_s^s}{M V^p D_s^p} \right) \right] (1 - \phi)^2 + 3\phi - 2\phi^2. \quad (6.11)$$

$D_s^p$  ist der Selbstdiffusionskoeffizient des Polymers,

$$\lim_{c \rightarrow 0} D_s^p = \lim_{c \rightarrow 0} D = k_B T (6\pi\eta_s R_h)^{-1}, \quad (6.12)$$

und

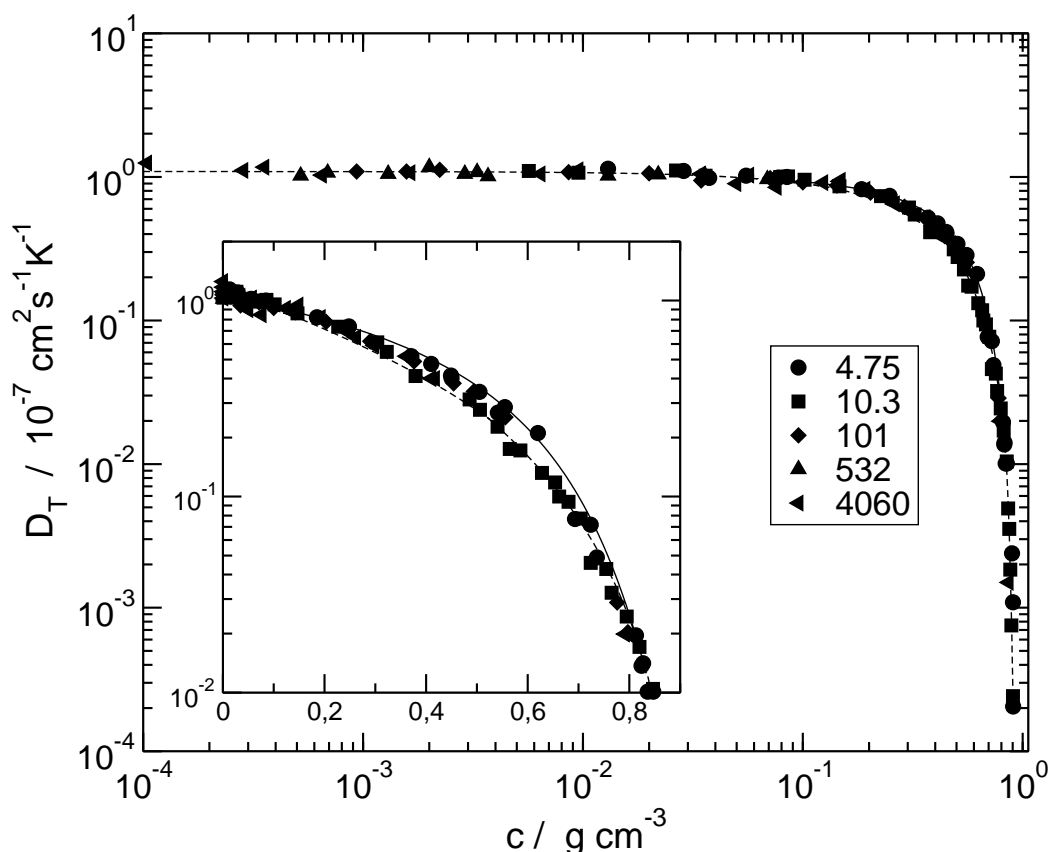
$$D_s^s = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eff}} R_h^s} \quad (6.13)$$

der Selbstdiffusionskoeffizient des Lösungsmittels. Der scheinbare hydrodynamische Radius  $R_h^a$  in Gl. 6.9 ist identisch mit dem Radius eines Blobs oder der hydrodynamischen Abschirmlänge. Die Schwäche von Gl. 6.9 liegt darin, dass sie die Blobdichte nicht explizit mit einbezieht, so wie das nach der Darstellung des Diffusionskoeffizienten nach Schaefer und Han [11] (siehe auch Abschnitt 3.4, Seite 47) notwendig ist.

Halbverdünnte Lösungen bis zu  $c \approx 0.2 \text{ g/cm}^3$  sind charakterisiert durch  $\eta_{\text{eff}} = \eta_s$  und  $R_h^a \propto \xi_s$ .  $\xi_s$  ist die statische Korrelationslänge. Für konzentrierte Lösungen ist die effektive Viskosität verschieden von der Lösungsmittelviskosität und  $R_h^a \propto (\partial\pi/\partial c)^{-1}$  [103].

Skalengesetze sagen für halbverdünnte Lösungen  $\xi_s \propto c^{-3/4}$  [42] vorher, wenn der Flory-Exponent  $\nu = 3/5$  verwendet wird. Somit wird  $D \propto c^{0.75}$  aus Gl. 9.2 erwartet. Der verbesserte Wert  $\nu = 0.588$  des Flory-Exponenten liefert  $D \propto c^{0.77}$ . Wie in Ref. [24] (und Referenzen dort) behauptet wird, liefern die Experimente gewöhnlich kleinere Wert des Exponenten in der Größe von etwa 0.65. Ein Potenzgesetz  $D \propto c^{0.65}$  ist in Abb. 6.2 eingezeichnet, die die Daten gut bis  $c \approx 0.1 \text{ g/cm}^3$  wiedergibt.

Bei Annäherung an den Glasübergang erhöht sich die lokale Reibung mit  $\eta_{\text{eff}}$  dramatisch. Da  $T_g$  stark von der Polymerkonzentration (Abb. 6.1) abhängt, gibt es einen raschen Anstieg von  $\eta_{\text{eff}}$  oberhalb von  $c \approx 0.2 \text{ g/cm}^3$ , der begleitet wird von einer Verlangsamung der Diffusion. In diesem Konzentrationsbereich spielt die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Moduls nur eine untergeordnete Rolle und  $D$  wird reibungsdominiert. Der scharfe Abfall von  $D$  oberhalb von  $c \approx 0.2 \text{ g/cm}^3$  spiegelt diesen Anstieg von  $\eta_{\text{eff}}$  wieder. Angemerkt sein sollte, dass die ungefähre Gleichheit der oberen Konzentrationsgrenze für den halbverdünnten Bereich und dort, wo erste Hinweise auf den Glasübergang auftreten, rein zufällig sind. Eine entsprechend höhere oder niedrigere Messtemperatur würde diese Konzentrationsgrenze zu höheren bzw. kleineren Konzentrationen verschieben. Dies ist vollkommen analog zu den Messungen in PDMS/Toluol (siehe Kap. 8), wo nicht die Messtemperatur erhöht ist, sondern die Glastemperaturen des Systems viel niedriger ist.



**Abb. 6.5:** *Thermodiffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration von Polystyrol in Toluol. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den gleichen Graphen mit linearer Konzentrationsachse, um die leichte Abweichung von  $M_w = 4.75$  kg/mol von den anderen Molmassen zu zeigen. Die Legende gibt die Molmassen  $M_w$  von PS in g/mol wieder.  $T = 295$  K.*

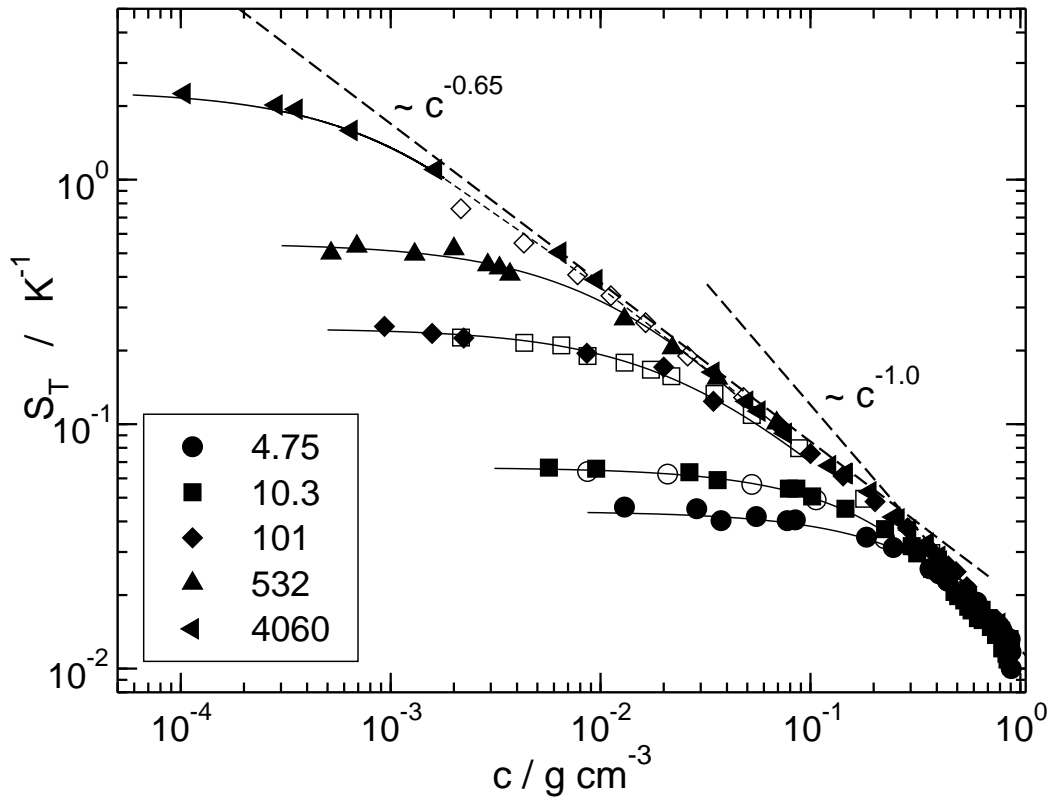
### 6.1.2 Thermodiffusionskoeffizient

Abb. 6.5 zeigt den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  als eine Funktion der Polymerkonzentration. Wenn man diese mit  $D$  (Abb. 6.2) vergleicht, ist unmittelbar klar, dass  $D_T$  über den gesamten Konzentrationsbereich nicht vom Molekulargewicht des Polymers abhängt. Es gibt eine leichte Ausnahme von dieser Regel für kleinere Molekulargewichte und mittlere Konzentrationen. Dies ist in Abb. 6.5 im vergrößerten Ausschnitt dargestellt und wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden. Die Molmassenunabhängigkeit von  $D_T$  ist in der Literatur eine fest etablierte Tatsache. Der im Grenzfall verdünnter Lösungen gefundene Thermodiffusionskoeffizient,

$$D_T^0 = \lim_{c \rightarrow 0} D_T = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2(\text{sK})^{-1}, \quad (6.14)$$

ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [122, 20, 24, 25]. Im Gegensatz zu verdünnten Lösungen existieren nur wenige Daten in halbverdünnten [24] und keine für konzentrierte Polymerlösungen.

Bei höheren Konzentration zeigt  $D_T$  ein ähnliches Absinken wie  $D$  und fällt über fast vier Dekaden bis hin zu den höchsten untersuchten Konzentrationen. Dieser Abfall, der offen-



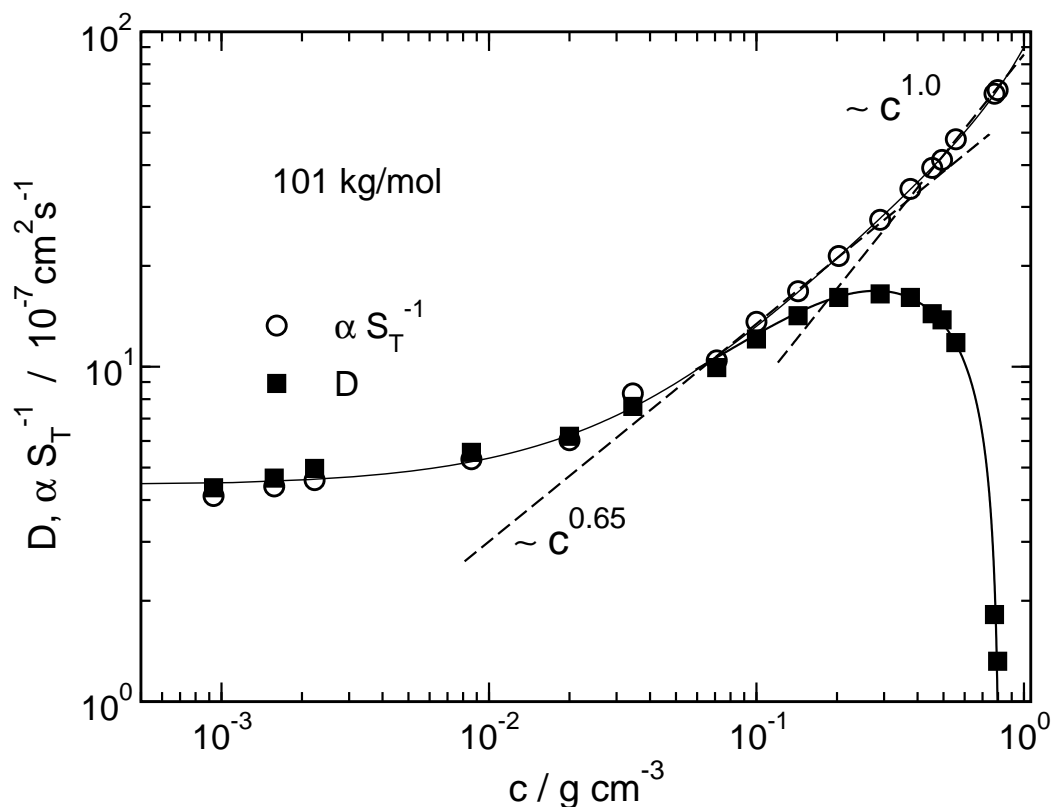
**Abb. 6.6:** Soret-Koeffizient als Funktion der Konzentration für Polystyrol in Toluol. Die Legende gibt die Molmasse  $M_w$  der Polystyrole wieder.  $T = 295$  K. Auch eingezeichnet sind Daten von Zhang et al. [24]: (○) –  $M_w = 9.1$  kg/mol, (□) –  $M_w = 96.4$  kg/mol und (◇) –  $M_w = 3840$  kg/mol.

sichtlich verursacht wird durch den sich nähernden Glasübergang, bedeutet, dass beide Diffusionskoeffizienten  $D$  und  $D_T$  auf vergleichbare Weise durch den Glasübergang beeinflusst werden. Erste Hinweise auf den Glasübergang, die zu einer leichten Krümmung von  $D_T$  führen, werden bereits sichtbar bei etwa  $w \approx 0.1$ , was einer experimentellen Temperatur von etwa 170 K oberhalb von  $T_g$  entspricht. Wie bereits im Fall von  $D$ , beobachten Zhang et al. eine schwächere Abnahme von  $D_T$  bei deren höchsten Konzentrationen ( $c \leq 0.543$  g/cm<sup>3</sup>). Unterhalb von  $c = 0.1$  g/cm<sup>3</sup> stimmen die Ergebnisse von Zhang et al. [24] fast perfekt mit den Daten in Abb. 6.5 überein.

### 6.1.3 Soret-Koeffizient

Der Soret-Koeffizient  $S_T = D_T/D$  ist in Abb. 6.6 dargestellt. Abgesehen von der kleinen Ausnahme, in dem vergrößerten Ausschnitt in Abb. 6.5, hängt  $D_T$  nicht vom Molekulargewicht ab, weshalb  $S_T$  durch die Molmassenabhängigkeit von  $D$  bestimmt wird. Aus diesem Grund ist  $S_T$  molmassenabhängig unterhalb der Überlappkonzentration  $c^*$  (Abb. 6.2) und oberhalb unabhängig vom Molekulargewicht. Ebenso sind die Daten von Zhang et al. [24] dargestellt, die fast perfekt mit den hier vorgestellten Werten über den gesamten Konzentrationsbereich übereinstimmen, trotz der Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten.

Innerhalb des halbverdünnten Bereichs nähert sich  $S_T$  asymptotisch ( $\lim_{M \rightarrow \infty}$ ) dem inver-



**Abb. 6.7:** Diffusionskoeffizient und der inverse Soret-Koeffizient als Funktion der Konzentration für Polystyrol ( $M_w = 101 \text{ kg/mol}$ ) in Toluol.  $S_T^{-1}$  wurde mit einer geeignet gewählten Konstante multipliziert, damit die beiden Datensätze bei kleinen  $c$  übereinstimmen.

sen Potenzgesetz wie es vom Diffusionskoeffizienten bekannt ist:  $S_T \propto c^{-0.65}$ . Der Glasübergang, der dramatisch  $D$  und  $D_T$  verlangsamt, besitzt keinen Auswirkung auf  $S_T$ . Im konzentrierten Bereich ändert sich die Steigung leicht von  $-0.65$  auf  $-1$ . Offensichtlich verhält sich die Konzentrationsabhängigkeit von  $S_T$  so, als ob der Soret-Koeffizient keine physikalischen Größen enthält, die für den Glasübergang verantwortlich sind. Dies bedeutet, wenn in einem Experiment ein für alle Konzentrationen konstantes  $D_T$  gefunden wird, was in Polystyrol/Toluol Lösungen eventuell bei höheren Temperaturen der Fall sein könnten, so würde  $D$  den inversen Skalengesetz des Soret-Koeffizienten folgen.

Wie leicht allerdings nur scheinbare Exponenten für Skalenverhalten gefunden werden, zeigt auch eine eigene Publikation [2]. Dort wurde  $S_T$  durch ein einziges Potenzgesetz mit einem Exponenten von etwa  $-0.75$  beschrieben. Zhang et al. fanden für ihre Daten, die jedoch auf Konzentrationen unterhalb  $0.543 \text{ g/cm}^3$  und deshalb fast vollständig auf den semiverdünnten Bereich beschränkt waren, einen Exponenten von  $-0.73$ , während ihr Diffusionskoeffizient beschrieben wird durch einen Exponenten von  $0.65$ . Da Potenzgesetze nur in einem sehr eingeschränkten Konzentrationsbereich beobachtet werden und nur asymptotisch für  $M \rightarrow \infty$  theoretisch abgesichert sind, besitzen experimentell bestimmte Exponenten naturgemäß relativ großen Unsicherheiten. Leicht unterschiedliche Werte in den gefundenen Exponenten bedeuten nicht unbedingt einen Widerspruch. Die Änderung der Steigung in Abb. 6.6 ist klar außerhalb experimenteller Ungenauigkeiten. In Kapitel 10 wird gezeigt, dass diese verschiedenen Exponenten direkt mit unterschiedlichen Längenskalen in einer Polymerlösung in Verbindung gebracht werden können. Im Vorgriff auf die

Ergebnisse in Kap. 10 muss auch festgestellt werden, dass die gefundenen Exponenten in den konzentrierten Lösungen von scheinbarer Natur<sup>2</sup> sind, da  $S_T$  noch zusätzliche konzentrationsabhängige Anteile enthält.

Die Auswirkung des Glasübergangs in Gl. 6.9 ist eine Zunahme der lokalen Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$ . Da der Glasübergang stark  $D_T$  beeinflusst aber nicht  $S_T$ , muss ersterer auf gleiche Art und Weise von der lokalen Reibung abhängen wie  $D$ . Zusammengefasst legen die experimentellen Ergebnisse folgende Schreibweise nahe:

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta_{\text{eff}}} \quad (6.15)$$

$\Delta_T$  beinhaltet alle Beiträge zu  $D_T$  außer den der lokalen Reibung. Zusammen mit Gl. 6.9 und Gl. 6.15 erhält man

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{6\pi}{k_B T} R_h^a \Delta_T . \quad (6.16)$$

In Ref. [2] wurde  $D_T = \Delta_T/f$  als Ausgangspunkt genommen<sup>3</sup> und argumentiert, dass  $D_T$  von  $f$  abhängt, welches sich tatsächlich aus  $S_T$  herauskürzt. Das ist jedoch nicht ganz richtig. Da  $f$  der Reibungskoeffizient des gesamten Polymers ist, nicht nur eines Segments, beinhaltet er nicht nur lokale Reibungsanteile sondern auch Beiträge von den hydrodynamischen Wechselwirkungen und der des ausgeschlossenen Volumens. Nach Nicolai und Brown sind diese Terme in  $R_h^a$  enthalten, wenn die lokale Viskosität nach Gl. 6.9 berücksichtigt wird.

Da  $\eta_{\text{eff}}$  die Viskosität auf der Längenskala eines Monomers ist, wird dadurch auch der Selbstdiffusionskoeffizient des Lösungsmittels bestimmt (Gl. 9.2). Tatsächlich sind  $D_T$  und  $D_s^s$  stark miteinander korreliert, wie in Kapitel 9 gezeigt wird. Dort wird nachgewiesen, dass für verschiedenste Lösungsmittel von Polystyrol die Konzentrationsabhängigkeit bis auf einen empirischen Faktor  $(1 - 0.7w)^{-1}$  gleich sind. Durch Vergleich des Soret-Koeffizienten mit der statischen Korrelationslänge (siehe Kapitel 10) kann gezeigt werden, dass  $\Delta_T \propto (1 - 0.7w)^{-1}$  gesetzt werden kann.

Die leichte Molmassenabhängigkeit von  $D_T$  in Abb. 6.5 bei mittleren und höheren Konzentrationen für das kleinste Molekulargewicht dieses Abschnitts (4.75 kg/mol) kann der Molmassenabhängigkeit von  $T_g$  zugeschrieben werden. Die Experimente aus Abschnitt 6.2 (Seite 111) an Polystyrololigomeren, die viel niedrigere  $T_g$  besitzen, zeigen schwächere Abhängigkeiten von  $D_T$  mit der Konzentration. Diese Beobachtungen sind ein weiteres Argumente dafür, dass  $\Delta_T$  nur eine schwache Konzentrationsabhängigkeit besitzt und dass die starke Abhängigkeit von  $D_T$  in diesem Abschnitt von Polystyrol/Toluol durch die lokale Reibung verursacht wird. Da sich die Reibung herauskürzt und  $\Delta_T$  fast konstant ist, zeigt ein Graph von  $S_T^{-1}$  aufgetragen gegen  $c$  die Konzentrationsabhängigkeit eines Diffusionskoeffizienten in einer hypothetischen Polymerlösung mit einer konzentrationsunabhängigen effektiven lokalen Viskosität. Sind einmal die Komplikationen durch  $\eta_{\text{eff}}$  eliminiert, dann sollte  $S_T$  geeignet sein, um Skalentheorien zu überprüfen, wenn sich  $\Delta_T$  hinreichend gutartig verhält.

Dies Idee wird in Abb. 6.7 dargestellt, wo  $S_T^{-1}$  zusammen mit  $D$  für das Molekulargewicht 101 kg/mol eingezeichnet ist.  $S_T^{-1}$  wurde durch einen geeigneten konstanten Faktor  $\alpha$  multipliziert, so dass beide Datensätze bei den niedrigsten Konzentrationen übereinstimmen.

---

<sup>2</sup>„Scheinbar“ in dem Sinne, dass  $S_T$  und dessen Exponent nicht eindeutig einer einzigen physikalischen Größe mit Skaleneigenschaften zugeordnet werden kann.

<sup>3</sup>siehe Gl. (6) in Ref.[2]

Erste Anzeichen für einen Anstieg der lokalen Reibung werden bereits bei Konzentrationen  $c \approx 0.1 \text{ g/cm}^3$  sichtbar. Bei dieser Betrachtung steht allerdings immer im Hintergrund, dass  $\Delta_T$  nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit besitzt. Bei höheren Konzentrationen muss die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta_T$  explizit bekannt sein, damit die gefundenen Exponenten für  $S_T$  mit denen anderer physikalischer Größen wie etwa hydrodynamischer und statischer Korrelationslänge verglichen werden können (siehe hierzu Kap. 10).

### 6.1.4 Schlussfolgerungen für hohe Polystyrol-Molekulargewichte

Es wurden Massen- und Thermodiffusion in Polystyrol/Toluol-Lösungen über den gesamten Konzentrationsbereich von verdünnten bis konzentrierten Lösungen untersucht. Mit zunehmender Konzentration wird der Glasübergang der Lösung erreicht und die Strukturrelaxation wird als zusätzlicher Prozess in der heterodynem Beugungseffizienz der TDFRS-Experimente und in der Feldautokorrelationsfunktion der PCS-Messungen sichtbar.  $D$  zeigt die bekannte Molmassenabhängigkeit im verdünnten Bereich und Skalenverhalten in den halbverdünnten Lösungen. Der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  ist für hohe Molekulargewichte molmassenunabhängig und bis an die Grenze des verdünnten Bereichs konzentrationsunabhängig. Oberhalb einer Konzentration von  $0.1 \text{ g/cm}^3$  führt der sich nähernde Glasübergang zu einem Anstieg der Reibung und zu einer raschen Verlangsamung von  $D$  und  $D_T$ . Der Soret-Koeffizient auf der anderen Seite, der ein Maß für den Konzentrationsgradienten ist, der durch einen gegebenen Temperaturgradienten hervorgerufen wird, ist unempfindlich gegenüber dem Glasübergang und folgt Skalengesetzen, die man von einem Polymer ohne Glasübergang erwarten würde. Idealerweise werden diese Polymerlösungen charakterisiert durch eine einzige Längenskala, der statischen bzw. dynamischen Korrelationslänge. Da alle dynamischen Anteile von  $S_T$  im System Polystyrol/Toluol herausfallen und  $\Delta_T$  in erster Näherung eine Konstante ist, bestimmt diese Längenskala (hier war es der scheinbare hydrodynamische Radius  $R_h^a$ ) die Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten.

Man kann nun binäre Glasbildner mit kritischen binären Mischungen vergleichen, die eine kritische Verlangsamung des Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an den kritischen Punkt besitzen. Für Polymerlösungen wird dies in Kap. 7 gezeigt und für niedermolekulare Mischungen und Schmelzen finden sich Beispiele in [128, 129, 154, 131, 132]. In diesen kritischen Systemen liegt kein Anstieg der lokalen Reibung vor.  $D_T$  bleibt konstant, und als Folge davon divergiert der Soret-Koeffizient  $S_T = D_T/D$ , wenn der kritische Punkt erreicht wird. Zusammenfassend kann man sagen, dass  $D$  und  $D_T$  durch die Reibung in Form der lokalen Viskosität nahe einem Glasübergang dominiert werden, wohingegen  $S_T$  bestimmt wird durch den thermodynamischen Faktor ( $R_h^a$ ) in Gl. 6.16.



## 6.2 Polystyrol-Oligomere

In den Lösungen der Hochpolymere wurde eine starke Abhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T$  von der Glastemperatur festgestellt. Eine weitere Möglichkeit, die Glastemperatur bei gegebener Konzentration zu verändern, ist der Einsatz kleinerer Molekulargewichte als  $M_W = 10$  kg/mol. In der Literatur wird  $D_T$  als unabhängig vom Molekulargewicht betrachtet. Für diese als universell geltend angesehenen experimentellen Ergebnisse ergeben sich, durch die Möglichkeit die Glastemperatur mit dem Molekulargewicht zu variieren, zwei Einschränkungen. Eine wird verdünnte Lösungen betreffen und die zweite sich in konzentrierten Lösungen zeigen.

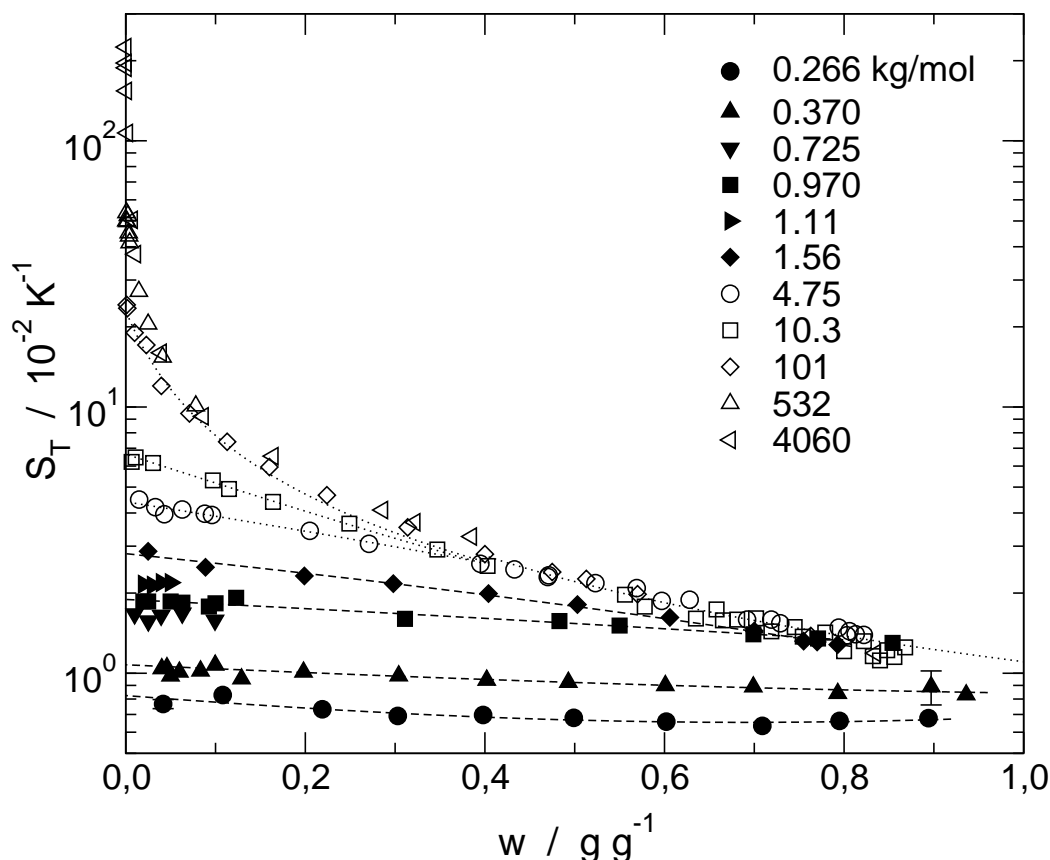
---

Der Diffusionskoeffizient  $D$  einer verdünnten Polymerlösung besitzt die gut bekannte Abhängigkeit vom Molekulargewicht  $D \propto M^{-\nu}$  nach dem Zimm-Modell mit hydrodynamischer Kopplung zwischen Polymersegmenten. Der Exponent  $\nu = 0.5$  gilt für ideale Ketten in  $\theta$ -Lösungsmitteln, wohingegen für gequollene Ketten  $\nu \approx 0.6$  ist.  $D$  wird unabhängig vom Molekulargewicht in halbverdünnten Lösungen oberhalb der Überlappkonzentration  $c^*$  und folgt einem Skalengesetz der Form  $D \sim c^{0.6 \dots 0.7}$  [42].  $c$  ist die Konzentration in g/cm<sup>3</sup>.

Auf der anderen Seite verhält sich dazu der Thermoeffusionskoeffizient  $D_T$  sehr verschieden. Wie zuerst von Giddings und Mitarbeitern mit Hilfe der Thermal Field Flow Fractionation (TFFF) in verdünnten Polymerlösungen [20, 22, 155] für eine Reihe von Polymer-Lösungsmittel Kombination gezeigt wurde, bleibt  $D_T$  in einem gegebenen System konstant und ist unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers (vgl. auch die Abschnitte 6.1 und 6.4, insbesondere Abb. 6.16 auf Seite 124). In den Arbeiten von Schimpf und Giddings erstreckte sich der untersuchte Bereich an Molekulargewichten von etwa 20 bis 860 kg/mol. Die Molmassenunabhängigkeit wurde später ebenso für kurze Polystyrol-Oligomere in Ethylacetat und für verschieden Alkane gelöst in n-Hexan bei festgehaltenem Molenbruch von 0.15 [156] gefunden. Von Chan et al. [157] wurde ein konstanter Thermoeffusionskoeffizient für wässrige Lösungen von Polyethylenglycol oberhalb des Trimers berichtet. Ein molmassenunabhängiger  $D_T$  wurde auch von Zhang et al. [24] beobachtet, der verdünnte und semiverdünnte (bis zu  $w = 0.56$ ) Lösungen von Polystyrol in Toluol für  $M_w \geq 2630$  g/mol untersuchte.

Ein konstanter Thermoeffusionskoeffizient  $D_T$  ist äquivalent zu einer konstanten thermophoretischen Geschwindigkeit  $\vec{v}_T = D_T \nabla T$ . Nach Brochard und de Gennes [158] ist  $D_T$ , im Gegensatz zum Diffusionskoeffizienten charakterisiert durch eine Abwesenheit von langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen entfernten Monomeren. Thermoeffusion entspricht somit einer rouseartigen Bewegung des Polymers, wo jedes Monomer einer thermophoretischen und einer Reibungskraft unterliegt ohne hydrodynamische Kopplung zwischen den Monomeren. Dies ist vergleichbar mit der Situation bei der freien Elektrophorese eines Polyelektrolyten [159], in der die elektrophoretische Mobilität ebenfalls unabhängig ist vom Molekulargewicht.

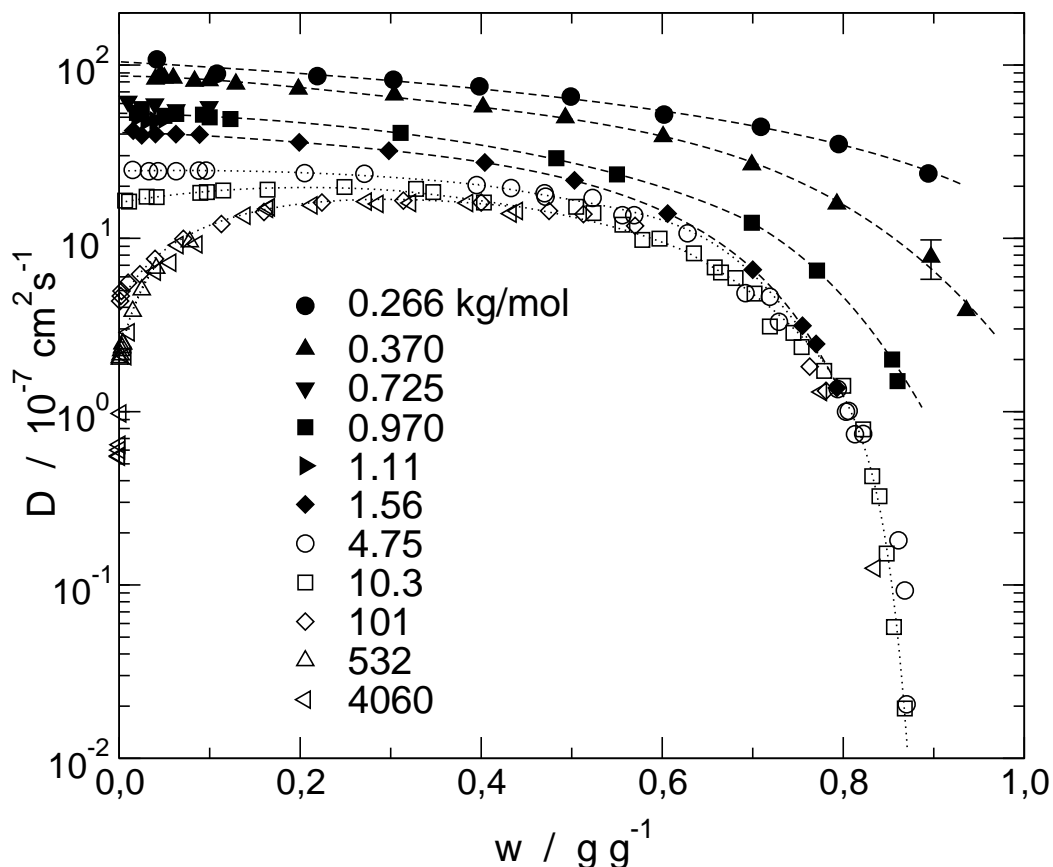
Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten von Polystyrol/Toluol (Abb. 6.5, Seite 106) über einen breiten Konzentrationsbereich von verdünnten ( $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>) bis zu konzentrierten ( $0.9$  g/cm<sup>3</sup>) Lösungen



**Abb. 6.8:** Soret-Koeffizienten  $S_T$  von Polystyrol/Toluol als Funktion der Konzentration  $w$ .  $T = 295$  K. Daten der Polystyrol-Hochpolymere (offene Symbole) siehe auch Abb. 6.6 (Seite 107). Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien. Legende: Molekulargewicht in kg/mol.

untersucht. Die Molmassen waren von 4.75 bis 4060 kg/mol. Alle Proben zeigten das gleiche  $D_T$  im verdünnten Bereich und nur ein leichten Abfall mit der Konzentration bis zu den halbverdünnten Lösungen von etwa  $0.2 \text{ g/cm}^3$ . Bei noch höheren Konzentration wird ein scharfes Absinken von  $D_T$  über fast 4 Dekaden beobachtet, der mit einer Zunahme der lokalen Reibung, aufgrund des Heranrückens des Glasübergangs entlang der Konzentrationsachse, erklärt wird. Bemerkenswert ist, dass alle Daten auf eine einzige Kurve fallen und keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht beobachtet wird für  $M_W > 10 \text{ kg/mol}$ . Nur für die Probe mit dem kleinsten Molekulargewicht (4.75 kg/mol) war eine leichte Abweichung zu höheren Werten von  $D_T$  zu beobachten, die kaum größer war als die Messunsicherheit der Daten (siehe Abb. 6.5, Seite 106). Dies ist der erste Hinweis auf eine Molekulargewichtsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$ .

Im Gegensatz zum vorhergehenden Abschnitt der binären Polystyrol-Glasbildner in Hochpolymeren, wird hier speziell auf den Fall der Diffusion und Thermodiffusion in Oligomeren eingegangen. Als Trennlinie zum vorhergehenden Abschnitt mag durchaus das Polystyrol mit  $M_W = 4.75 \text{ kg/mol}$  angesehen werden. Die folgenden Ausführungen erläutern zwei Bedingungen, unter denen die bisher in der Literatur angenommen Molmassenunabhängigkeit von  $D_T$  zusammenbricht. Beide Arten von Abweichungen werden nur für die Oligomere beobachtet und von verschiedenen physikalischen Bedingungen verursacht. Eine Abweichung wird bereits im Verdünnten beobachtet und ist nicht größer als 25 % (Abb. 6.10). Der zwei-



**Abb. 6.9:** Diffusionskoeffizient  $D$  von Polystyrol/Toluol als Funktion der Konzentration  $w$ .  $T = 295$  K. Daten der Polystyrol-Hochpolymere (offene Symbole) siehe auch Abb. 6.2 (Seite 101). Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien. Legende: Molekulargewicht in kg/mol.

te Typ der Abhängigkeit vom Molekulargewicht ist in konzentrierten Lösungen zu finden (Abb. 6.12). Dieser Effekt ist groß und wirkt sich auf mehr als 3 Dekaden im  $D_T$  aus.

Die Untersuchungen wurden an Polystyrol-Oligomeren der Molekulargewichte 266, 370, 725, 972, 1110, und 1560 g/mol in Toluol durchgeführt (Tab. B.3, Seite 212). Proben bis zu 70 % Polymerkonzentration wurden hergestellt, indem Toluol zur erforderlichen Menge an Polystyrol gegeben wurde. Höhere Konzentration als  $M > 1$  kg/mol wurden durch Abdampfen von Toluol aus Proben geringerer Konzentration hergestellt wie im Abschnitt 5.5 beschrieben wird [3]. Ebenfalls wurde der Farbstoff Quinizarin den Proben zur Absorption der Schreiblampe beigegeben. Alle Transportkoeffizienten wurden mit TDFRS gemessen und mit den gleichen Arbeitsgleichungen zur Auswertung verdünnter Lösungen analysiert (Abschnitt 5.1.2, Seite 79). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ( $T = 295$  K) durchgeführt. Um die Amplitude des Konzentrationssignals der heterodyn Beugungseffizienz zu verwenden sind die Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  und  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  erforderlich, die entsprechend mit einem Interferometer oder einem Abbrekfraktometer gemessen wurden. Die Brechungsindices, gemessen als eine Funktion der Polymerkonzentration  $w$ , wurden approximiert durch ein Polynom zweiten Grades, um  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  als lineare Funktion von  $w$  zu erhalten. Die Kontrastfaktoren finden sich zusammengefasst mit anderen Parametern der Oligomere in Tab. B.3 auf Seite 212.

### 6.2.1 Soret-Koeffizient

Der Soret-Koeffizient  $S_T$  ist für alle untersuchten Polystyrol-Oligomere wie auch -Hochpolymere in Abb. 6.8 als Funktion des Gewichtsbruchs dargestellt. Bemerkenswert ist, dass sich das generelle Verhalten von  $S_T$  in den Oligomerlösungen qualitativ nicht von dem für die höheren Molekulargewichte unterscheidet. Generell ist der Soret-Koeffizient für die vorliegenden Lösungen immer positiv und zeigt eine spezifischen Abhängigkeit vom Molekulargewicht in den verdünnten Lösungen. Dort folgen die Soret-Koeffizienten im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  einem Potenzgesetz (siehe Abb. 6.3, Seite 102). Die Konzentrationsabhängigkeit von  $S_T$  in Abb. 6.8 wird mit abnehmendem Molekulargewicht immer schwächer. Erstaunlich ist auch, dass für relativ niedrige Molekulargewichte bis etwa  $M_W = 0.7$  kg/mol  $S_T$  bei den entsprechend höheren Konzentrationen unabhängig wird vom Molekulargewicht.

### 6.2.2 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient der Oligomere zeigt sich in Abb. 6.9 relativ stark von der Glastemperatur beeinflusst. Vergleicht man die Glastemperatur  $T_g$  für ein bestimmtes Molekulargewicht aus Tab. B.3 mit der Messtemperatur ( $T = 295$  K) und der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, dann unterscheiden sich  $D$  und  $S_T$  deutlich. Im Diffusionskoeffizient spiegelt sich auch für die PS-Oligomere die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Konzentration wieder. Dies schlägt sich in einer mehr oder weniger starken Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  nieder.

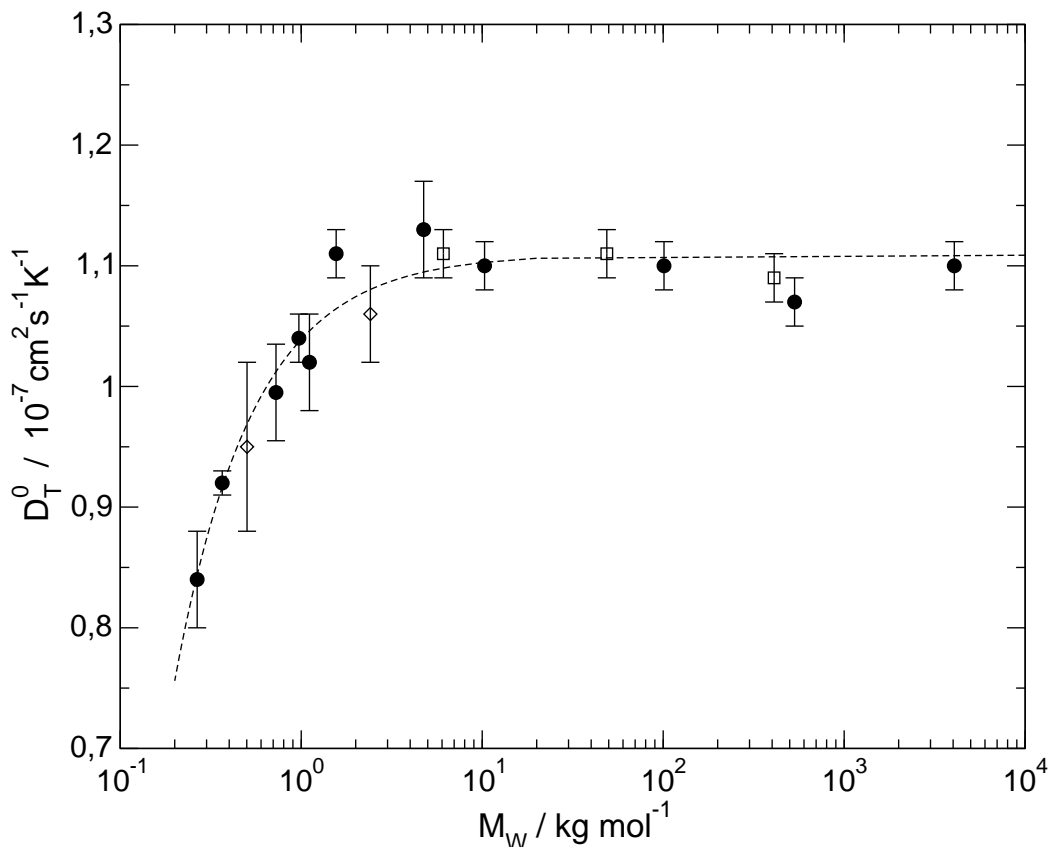
### 6.2.3 Thermodiffusionskoeffizient - verdünnte Lösungen

Die Abb. 6.10 zeigt den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T^0$  in Grenzfall sehr verdünnter Lösungen ( $w \rightarrow 0$ ). Die Daten für  $M_W \geq 4.75$  g/mol wurden aus Ref. [3] entnommen. Einbezogen sind auch Resultate aus früheren Arbeiten [25, 27]. Offensichtlich zeigt  $D_T^0$  eine ausgesprochene Abhängigkeit vom Molekulargewicht unterhalb von  $M_W \approx 10$  kg/mol und erreicht oberhalb davon einen konstanten molekulargewichtsunabhängigen Wert von  $D_T^0 = 1.11 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/(sK). Für das Dimer ( $M_W = 266$  g/mol) nimmt  $D_T$  um 25 % ab auf einen Wert von  $D_T^0 = 0.84 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/(sK). Diese Abhängigkeit vom Molekulargewicht von  $D_T^0$ , die bereits bei einem Polymerisationsgrad von  $N \approx 20$  einsetzt, unterscheidet sich sehr von der Molekulargewichtsabhängigkeit bis hinab zu sehr kurzen Oligomeren, wie sie in der Literatur beobachtet wird und weiter oben bereits erwähnt wurde.

Die Molmassenabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten gleicht bemerkenswert der Molmassenabhängigkeit des Brechungsindexinkrements  $(\partial n / \partial w)_{p,T}$  für  $w \rightarrow 0$  und ist in Abb. 6.11 dargestellt. Beide Eigenschaften  $y$  können gut beschrieben werden durch ein Gewichtsmittel der entsprechenden Werte der Wiederholeinheit  $y^\infty$  bei sehr großen Kettenlängen und dem Wert der Endgruppe  $y^e$ :

$$y(M) = \frac{(M - M_e) y^\infty + M_e y^e}{M} \quad (6.17)$$

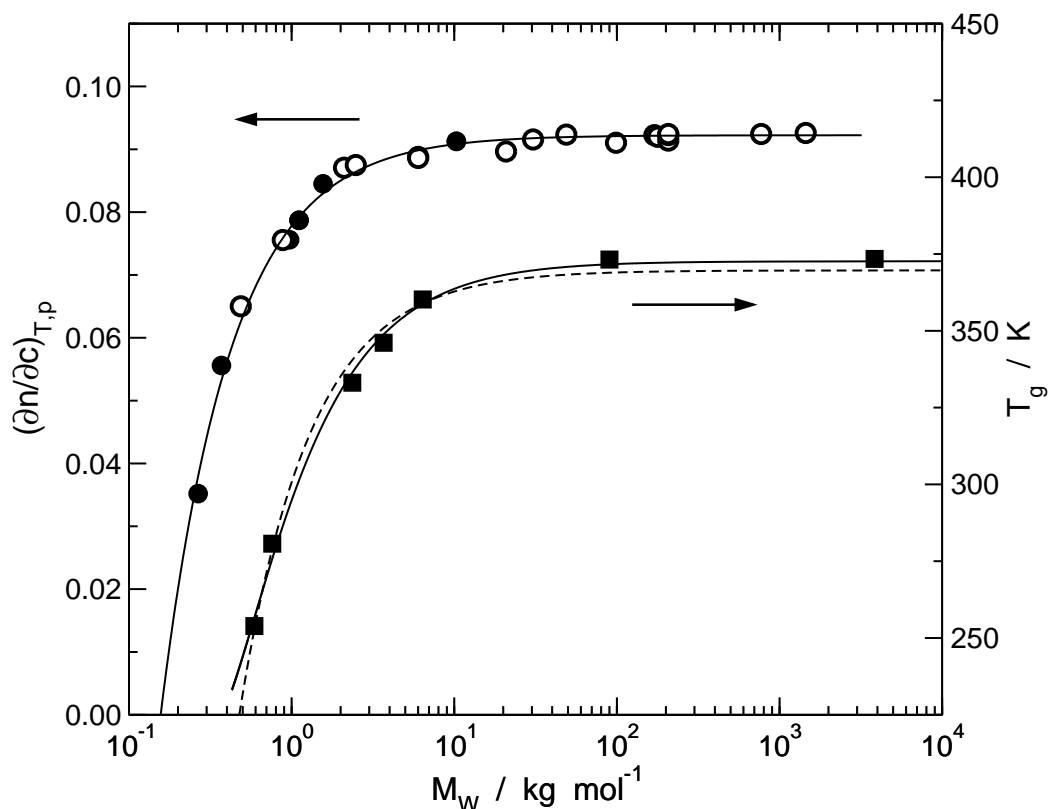
Änderungen des partiellen spezifischen Volumens des Polymers seien in diesem einfachen Modell vernachlässigt. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.11 ist eine Kurvenanpassung mit



**Abb. 6.10:** Molmassenabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T^0$  von Polystyrol in Toluol im Grenzfall verdünnter Lösungen ( $w \rightarrow 0$ ). Zusätzliche Daten wurden aus Refs. [25] (□) und [27] (◇) entnommen.  $T = 295 \text{ K}$ . Die durchgezogene Linie ist eine Fitkurve mit Gl. 6.17.

Gl. 6.17. Es wurde  $M_e = 59 \text{ g/mol}$  gesetzt, da die Polystyrolketten auf einer Seite durch eine Butyl-Gruppe und auf der anderen durch ein Wasserstoffatom abgeschlossen sind. Für das Brechungsindexinkrement erhält man  $(\partial n/\partial w)_{p,T}^\infty = 0.0922$  und für  $(\partial n/\partial w)_{p,T}^e = -0.157$ . Der Wert des Brechungsindexinkrements der Butyl-Endgruppe liegt sehr nahe dem Brechungsindexinkrement eines anderen Alkans: Für n-Hexan in Toluol ist  $(\partial n/\partial w)_{p,T} = -0.159$  bei  $T = 23 \text{ °C}$  [161].

Durch Fit von Gl. 6.17 an  $D_T^0$  in Abb. 6.10 erhält man  $D_T^{0,\infty} = 1.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sK})$  als asymptotischen Wert für das Polymer und  $D_T^{0,e} = -0.10 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sK})$  für die Endgruppe. Der negative Thermodiffusionskoeffizient der Endgruppe zeigt thermophile Verhalten an, das im allgemeinen von Alkanen (n-Hexan [161] und Dodekan [162]) in Toluol beobachtet wurde. Die Deutung des Absolutwertes von  $D_T^{0,e}$  ist weitaus schwieriger. Während von Schimpf und Giddings gezeigt wurde, dass  $D_T$  eines statistischen Copolymers gegeben ist durch das Massenmittel der Thermodiffusionskoeffizienten von zwei Homopolymeren [23], ist es nicht klar ob das vorgestellte einfache Modell bis zum Niveau einer Wiederholeinheit und der Endgruppe gültig ist. Im Gegensatz zu statischen Eigenschaften, wie das Brechungsindexinkrement, hängen Transportkoeffizienten wie  $D_T$  weitaus stärker von Details der beteiligten Moleküle ab. Bereits Deuterierung kann  $D_T$  beträchtlich beeinflussen [127] und verschiedene Alkane besitzen verschiedene  $D_T$  im gleichen Lösungsmittel [161, 162]. Obwohl eine mikroskopische Theorie für  $D_T$  nicht vorliegt, liefert Gl. 6.17 eine gute Parame-



**Abb. 6.11:** Molmassenabhängigkeit des Brechungsindexinkrements  $(\partial n/\partial c)_{T,p}$  von Polystyrol in Toluol für  $w \rightarrow 0$  ( $T = 295$  K, offene Symbole [160]) und der Glasstemperatur  $T_g$  von Polystyrol [141]. Eingezeichnete Kurven siehe Text.

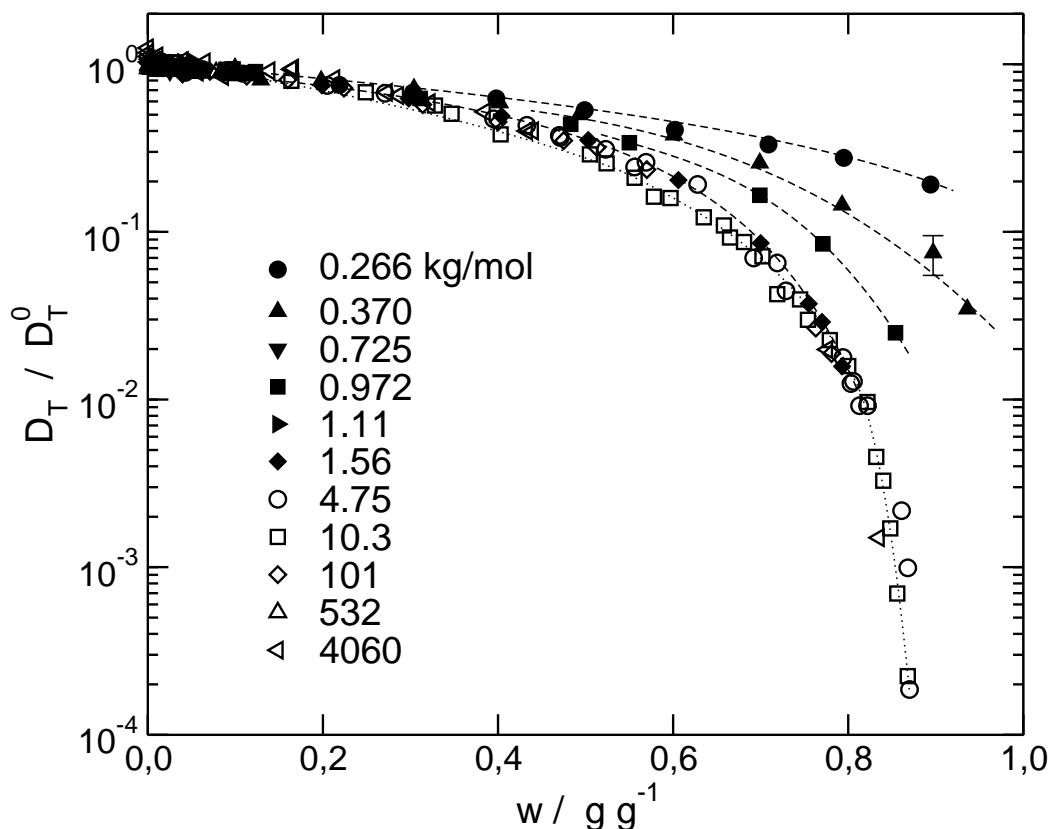
trisierung der Daten mit sinnvollen Thermoeffusionskoeffizienten der Butyl-Endgruppe.

Ebenso in Abb. 6.11 eingezeichnet ist die Molmassenabhängigkeit der Glasstemperatur  $T_g$  von reinem Polystyrol, die auch einen Abfall zu kleineren Werten für niedrigere Molekulargewichte aufweist. In der Literatur wurden dafür zur Beschreibung verschiedene empirischen Gleichungen vorgeschlagen. Die häufig verwendete Relation  $T_g = T_g^\infty - K/M$  [163] ist formal äquivalent zu Gl. 6.17. Sie liefert eine zufriedenstellende Beschreibung der Daten (gestrichelte Linie in Abb. 6.11), aber eine besserer Fit wird durch  $1/T_g = 1/T_g^\infty - K'/M$  (durchgezogene Linie) [164] erhalten.

#### 6.2.4 Thermoeffusionskoeffizient - konzentrierte Lösungen

Ausgehend von der Unempfindlichkeit des Soret-Koeffizient bezüglich des Glasübergangs wurde im vorausgehenden Abschnitt 6.1 postuliert [3], dass der Thermoeffusionskoeffizient als  $D_T = \Delta_T/\eta_{\text{eff}}$  geschrieben werden kann. Die effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  ist verantwortlich für die Reibung der Monomere und  $\Delta_T$  enthält alle anderen Faktoren die zu  $D_T$  beitragen. Da in den verdünnten Lösungen ( $w \rightarrow 0$ )  $\eta_{\text{eff}}$  identisch ist mit der Viskosität des Lösungsmittels, ungeachtet des Molekulargewichts des Polymers, kann daraus geschlossen werden, dass die Molekulargewichtsabhängigkeit von  $D_T$  vollständig in  $\Delta_T$  enthalten ist.

Eine dramatische Abhängigkeit von  $D_T$  kann in halbverdünnten und konzentrierten Lösungen beobachtet werden. Während  $D_T^0$  für kurze Ketten um etwa 25 % abnimmt, zeigt



**Abb. 6.12:** Konzentrationsabhängigkeit des normierten Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T/D_T^0$  von Polystyrol in Toluol für verschiedene Molekulargewichte. Die offenen Symbole sind höhere Molmassen aus Ref. [3]. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.

$D_T$  eine starke Abnahme mit zunehmenden Molekulargewicht des Polymers von bis zu vier Größenordnungen bei höheren Konzentrationen. In Abb. 6.12 ist das Verhältnis von  $D_T/D_T^0$  dargestellt, um diesen Effekt bei hohen Konzentrationen zu demonstrieren.

Die schwächere Konzentrationsabhängigkeit der kleineren Molekulargewichte kann der geringeren Konzentrationsabhängigkeit ihrer Glasübergangstemperatur zugeschrieben werden. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  einer Polymerlösung kann durch die Fox-Gleichung [133] zu  $1/T_g = w/T_g^p + (1-w)/T_g^s$  abgeschätzt werden, wobei  $T_g^p$  und  $T_g^s$  die entsprechenden Glasübergangstemperaturen von Polymer und Lösungsmittel sind. Die Molmassenabhängigkeit von  $T_g^p$  zeigt Abb. 6.11. Die Glasübergangstemperatur von reinem Toluol beträgt  $T_g^s = 117$  K [135].

Für eine Konzentration von  $w = 0.85$  und ein Molekulargewicht des Polymers von  $M_W = 10$  kg/mol liegt die Glasübergangstemperatur der Polymerlösungen bei etwa 276 K und ist damit sehr nahe an der Messtemperatur von 295 K. Bei der gleichen Konzentration beträgt für  $M_W = 370$  g/mol die Glasübergangstemperatur jedoch nur  $\approx 194$  K. Deshalb sind bei einer gegebenen Konzentration in den konzentrierten Lösungen von etwa  $w > 0.5$  die Proben mit den höheren Molekulargewichten viel näher an  $T_g$  als die entsprechenden niedrigeren Molekulargewichte. Die Konsequenz ist, dass bei hohen Polymerkonzentration die Reibung der bestimmende Faktor wird. Die Molmassenabhängigkeit von  $D_T$  wird dann hauptsächlich durch die Molmassenabhängigkeit von  $\eta_{\text{eff}}$  verursacht. Dies steht im starken Gegensatz zum verdünnten und halbverdünnten Bereich, wo  $\eta_{\text{eff}}$  ungefähr konstant ist und die Molmassenabhängigkeit dem reibungsunabhängigen Faktor  $\Delta_T$  zugeschrieben wird.

Damit lässt sich auch noch keine Erklärung finden zum Unterschied zwischen den Messungen von Zhang et al. [24] und den hier vorgestellten Messungen. Zhang et al. untersuchten Polystyrol in Toluol mit einer Thermodiffusionzelle und fanden, innerhalb der Streuung ihrer Daten, einen konstanten Wert von  $D_T$  in guter Übereinstimmung mit dem hier berichteten Wert. Jedoch wurde bei Zhang et al. für die höchste vermessene Konzentration ( $w = 0.56$ ) ein  $D_T \approx 0.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sK})$  gefunden, der um einen Faktor 3 größer ist als der hier vorgelegte Wert von  $D_T \approx 0.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sK})$  für hohe Molekulargewichte bei der gleichen Konzentration. Wegen der weiter oben angesprochenen Empfindlichkeit von  $D_T$  bezüglich molekularer Parameter, wäre ein direkter Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit der Arbeit von Chan in wässrigen Lösungen von Polyethylenglycol [157] und der von Wiegand [156], die eine Molmassenunabhängigkeit von  $D_T$  von Polystyrol in Ethylacetat und einer Reihe von Alkanen in n-Hexan beobachtete, hochgradig spekulativ.

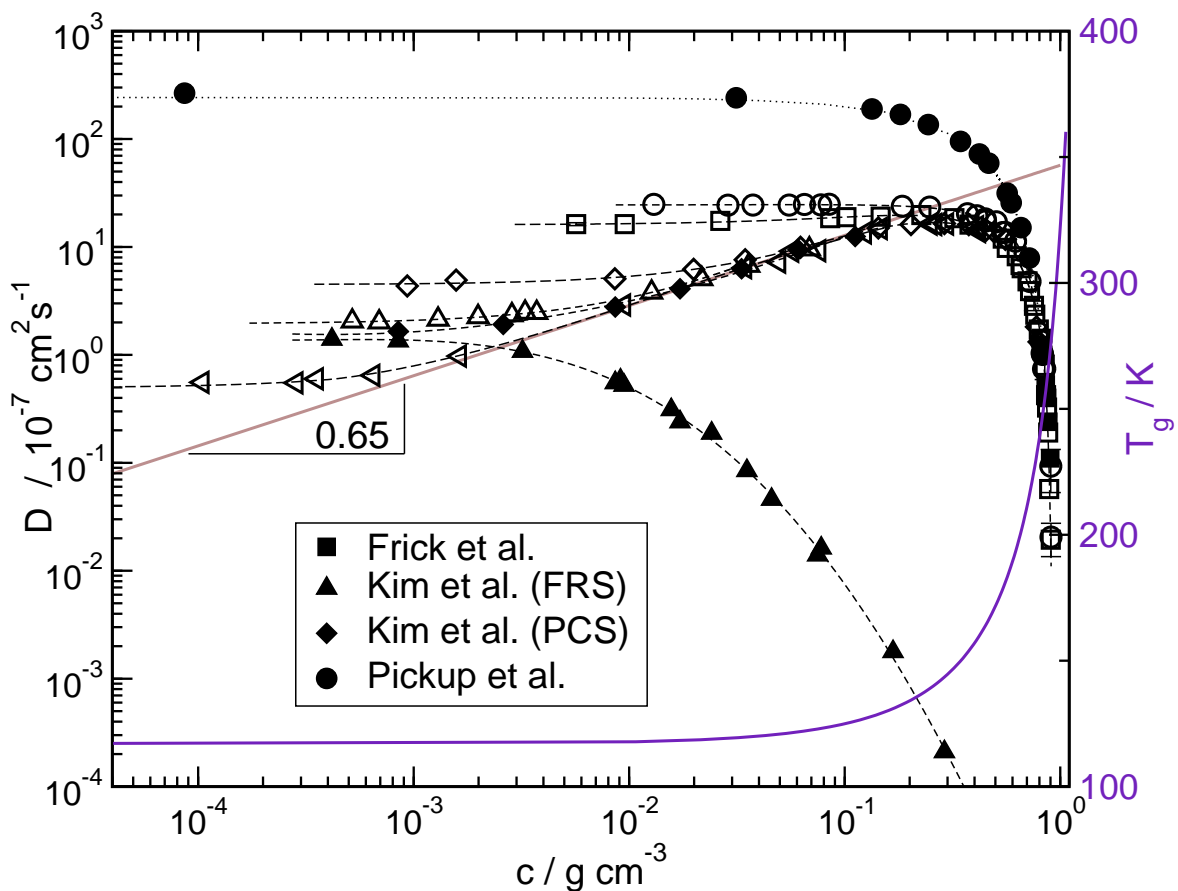
### 6.2.5 Schlussfolgerungen für Oligomere

In der Literatur wird die Unabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  vom Molekulargewicht als universelle Gegebenheit betrachtet. Diese Annahme bricht jedoch unter zwei Bedingungen zusammen. In verdünnten Lösungen ist  $D_T^0$  von Polystyrol-Toluol nur für Molmassen größer  $M_W = 10 \text{ kg/mol}$  konstant, nimmt aber bei kürzeren Ketten aufgrund eines Endgruppeneffekts ab. Bei hohen Konzentrationen kehrt sich die Situation um. In diesem Fall erhöht sich die lokale Reibung durch die Molekulargewichtsabhängigkeit der Glastemperatur. Dadurch nimmt  $D_T$  für höhere Molekulargewichte stärker ab und weniger für kürzere Ketten, die noch weiter entfernt sind von  $T_g$ . Bei einer Konzentration von  $w \approx 0.4$  verschwindet die Molmassenabhängigkeit, wo sich beide Effekte kompensieren.



## 6.3 Diffusion und Selbstdiffusion von Polymer und Lösungsmittel

Abb. 6.13 zeigt den Diffusionskoeffizienten  $D$  aus Abb. 6.2 zusammen mit Literaturdaten der Selbstdiffusionskoeffizienten eines Polymer ( $D_s^p$ ) und des Lösungsmittels ( $D_s^s$ ) als Funktion der Konzentration. Von J.M. Zielinski stammt eine ähnliche Übersichtskarte der Diffusionsprozesse im System Polystyrol/Toluol bei einer Temperatur von  $T = 110\text{ °C}$  [13]. Nach Kenntnis des Autors ist die Abb. 6.13 die erste ihrer Art für Raumtemperatur.



**Abb. 6.13:** Diffusions- und Selbstdiffusionskoeffizienten von Polymer (gefüllte Kreise und Quadrate) und Lösungsmittel (gefüllte Dreiecke) bei  $T = 295\text{ K}$ . Der Graph enthält Daten von Frick et al. [165], Pickup et al. [166] und Kim et al. [167]. Offene Symbole:  $D$  und Molekulargewichte wie in Abb. 6.2. Recht Achse: Glasstemperatur der Lösungen mit Fox-Gleichung approximiert (durchgezogene Linie). Alle weiteren Linien sind Hilfslinien.

In verdünnter Lösung, wenn keine Verschlaufungen vorliegen, diffundieren die Polymere als undurchspülte Knäuel durch die Lösung.  $D$  ist somit identisch dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^p$  des Polymerknäuels im Limes verschwindender Polymerkonzentration. In Abb. 6.13 zeigen das die Messungen von Kim et al. [167] bei einem Molekulargewicht von

$M_W = 900$  kg/mol. Der Selbstdiffusionskoeffizient (gemessen mit Forced Rayleigh Scattering (FRS)) des Polymers ist ein stark abnehmende Funktion der Polymerkonzentration, sobald das Verschlaufen einsetzt. Der Interdiffusionskoeffizient (gemessen mit PCS) steigt im von Kim et al. gemessenen Konzentrationsbereich kontinuierlich an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die osmotische Kompressibilität  $(\partial\Pi/\partial c)_{T,p}$  mit zunehmender Polymerkonzentration ansteigt und zu einer Beschleunigung der Interdiffusion führt. Sie wirkt als eine Kraft, die die Konzentrationsfluktuationen wieder zurücktreibt. Mikroskopisch beschreibt die Interdiffusion das Quellen und Entquellen des transienten Polymernetzwerks, wenn Verschlaufungen vorliegen. Dabei bewegt sich das gesamte Netzwerk, und es ist keine Schwerpunktdiffusion der einzelnen Polymerkette via Reptation notwendig. Die Interdiffusion kann im Gegensatz zur Selbstdiffusion einer Polymerkette somit schneller ablaufen und sogar ansteigen als Funktion der Konzentration.

Der in Abb. 6.13 dargestellte Interdiffusionskoeffizient wurde auch in Abhängigkeit vom Molekulargewicht gemessen. Die Breite der dargestellten Molekulargewichte der Polymere reichte von 5 kg/mol bis 4000 kg/mol.  $D$  ist nur im Verdünnten und bis etwas oberhalb der Überlappkonzentration abhängig vom Molekulargewicht. In Abb. 6.13 ist dies am Auffächern von  $D$  bei kleinen Konzentration zu erkennen. Dieses Auffächern von  $D$  folgt den seit langem bekannten Skalengesetzen des Diffusionskoeffizienten im Limes verschwindender Polymerkonzentration.

Oberhalb der Überlappkonzentration wird der Interdiffusionskoeffizient unabhängig vom Molekulargewicht. Die Polymerketten überlappen und die relevante Längenskala ist nicht mehr die Abmessung des gesamten Knäuels sondern die hydrodynamische Abschirmlänge, oder auch der Abstand zwischen zwei Verschlaufungen. In Abb. 6.13 ist diese Art von Skalenverhalten durch das eingezeichnete Potenzgesetz angedeutet.

Ab etwa einer Polymerkonzentration von  $c \approx 0.3$  g cm<sup>-3</sup> durchläuft  $D$  ein Maximum und fällt mit zunehmender Konzentration um mehrere Größenordnungen ab. Dieses langsamer werden der Interdiffusion wird verursacht durch ein Ansteigen der Glastemperatur mit zunehmender Polymerkonzentration. Auf der rechten Achse des Graphen in Abb. 6.13 wurde die mit der Fox-Gleichung approximierete Glastemperatur  $T_g$  aufgetragen.

Zeichnet man in den Graphen in Abb. 6.13 die in der Literatur vorhandenen Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von Toluol ein, so wird das vorhanden Bild der Inter- und Selbstdiffusion vervollständigt. Die Daten stammen von Frick et al. [165] und Pickup et al. [166]. Im Grenzfall verschwindender Polymerkonzentration war  $D$  identisch mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Polymerknäuels und im Grenzfall Lösemittelkonzentration gegen Null sollte der Selbstdiffusionskoeffizient des Toluols in der Polymermatrix gleich sein dem Interdiffusionskoeffizienten. Wie in Abb. 6.13 zu erkennen ist, stellt sich bei Raumtemperatur dieser Grenzfall bereits bei der Konzentration ein, bei der die Polymerlösung dem Glasübergang nahe kommt. Auf der Zeitskala (und der dazu gehörigen Längenskala des verwendeten Experiments) der Interdiffusion heißt das, dass die diffundierenden Objekte von der Größe der Lösungsmittelmoleküle sind und die Polymermatrix relativ steif ist.

## 6.4 Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln - weitere Beispiele, gute und marginale Lösungsmittelqualität

Untersuchungen zu Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten an nieder- und hochmolekularen Mischungen in der Literatur zeigen eine Reihe verschiedener und augenscheinlich widersprüchlicher Ergebnisse. Aus diesem Grund war es notwendig die eigenen Experimente auf andere Polymerlösungen auszudehnen, von denen man erwarten konnte, dass der Glasübergang der entscheidende dynamische Prozess ist. Die Polymerkomponente (Polystyrol) wurde beibehalten und das Lösungsmittel variiert. Das konzentrationsabhängige Verhalten der Transportkoeffizienten wurde im Vergleich zum Ausgangssystem PS/Toluol wieder gefunden. Es ergaben sich jedoch auch deutliche Abweichungen im Verhalten, wenn die Qualität des Lösungsmittels abnimmt.

### 6.4.1 Gute Lösungsmittel: THF und Benzol

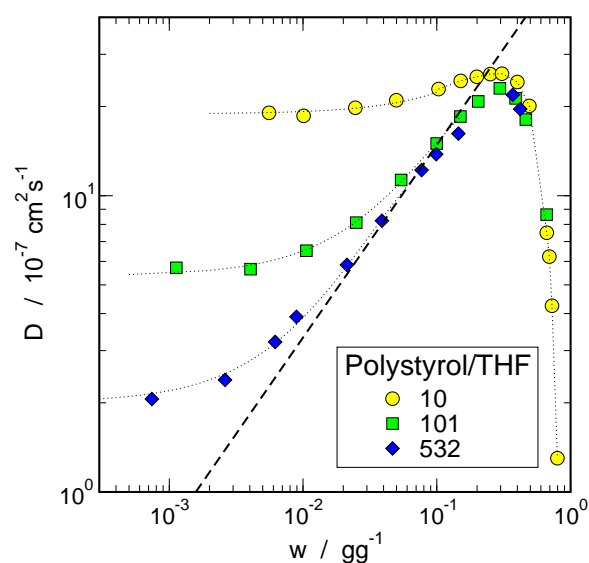
Da in niedermolekularen Mischungen die Soret-Koeffizienten  $S_T$  und Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  sehr empfindlich sind gegen geringe Veränderungen der Moleküle [162], z. B. durch Isotopensubstitution, stand die Frage offen, wie sich die Transportkoeffizienten verändern, wenn im ersten Schritt andere Lösungsmittel für das in den vorhergehenden Abschnitten untersuchte Polystyrol eingesetzt werden. An dieser Stelle werden Tetrahydrofuran (THF) und Benzol diskutiert, die im Vergleich zu Toluol von vergleichbarer Lösungsmittelgüte sind.

**Diffusionskoeffizient** THF und Benzol bilden zusammen mit dem Polystyrol ebenfalls binäre Glasbildner. Der Diffusionskoeffizient  $D$  sollte deshalb qualitativ die gleiche Konzentrationsabhängigkeit besitzen wie im System Polystyrol/Toluol. In Abb. 6.14(a) und 6.15(a) ist  $D$  als Funktion der Konzentration für verschiedene Molekulargewichte  $M_W$  dargestellt.  $D$  ist in den verdünnten Lösungen abhängig vom Molekulargewicht. Mit steigender Konzentration verschwindet diese Abhängigkeit von  $M_W$  in den halbverdünnten Lösungen. Der Diffusionskoeffizient steigt weiter an und durchläuft ein Maximum in beiden Lösungsmitteln bei  $w \approx 0.3$  g/g. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten im Maximum, explizit verglichen für  $M_W = 10.3$  kg/mol, ist

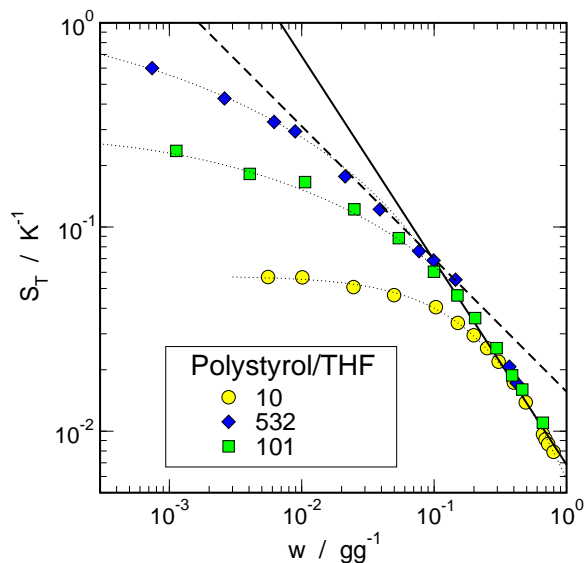
$$\frac{D_{\text{Benzol}}}{D_{\text{THF}}} = \frac{25.8 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}}{18.7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}} \approx 1.38, \text{ bei } w = 0.3 \text{ g/g} \quad (6.18)$$

und entspricht in etwa dem inversen Verhältnis der Viskositäten der reinen Lösungsmittel [168] von

$$\left( \frac{\eta_{\text{THF}}}{\eta_{\text{Benzol}}} \right)^{-1} \approx 1.31. \quad (6.19)$$



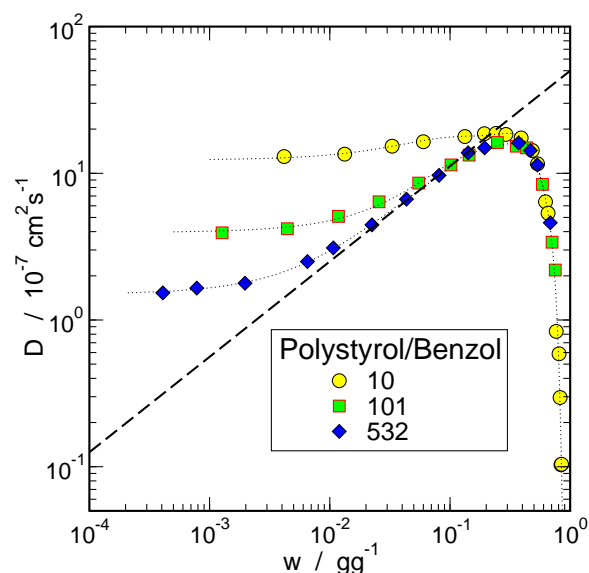
(a) Diffusionskoeffizient  $D$



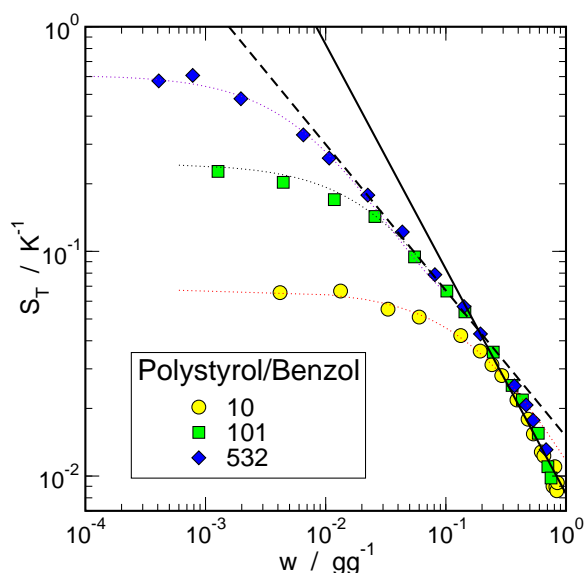
(b) Soret-Koeffizient  $S_T$

**Abb. 6.14:**

Diffusionskoeffizient  $D$  und Soret-Koeffizient  $S_T$  von Polystyrol in Tetrahydrofuran (THF).  $T = 295$  K. Eingezeichnete Geraden sind Potenzgesetze mit Steigungen  $\pm 0.65$  (gestrichelt) bzw.  $-1$  (durchgezogen). Gepunktete Linien sind Hilfslinien. Molekulargewichte in kg/mol siehe Legende.



(a) Diffusionskoeffizient  $D$



(b) Soret-Koeffizient  $S_T$

**Abb. 6.15:**

Diffusionskoeffizient  $D$  und Soret-Koeffizient  $S_T$  in Polystyrol/Benzol.  $T = 295$  K. Eingezeichnete Geraden sind Potenzgesetze mit Steigungen  $\pm 0.65$  (gestrichelt) bzw.  $-1$  (durchgezogen). Gepunktete Linien sind Hilfslinien. Molekulargewichte in kg/mol siehe Legende.

Nach Durchlaufen des Maximums fällt der Diffusionskoeffizient ebenfalls wie im System Polystyrol-Toluol mit steigender Konzentration stark ab. Da nur drei, relativ niedrige Molekulargewichte ( $M_W = 10.3, 101$  und  $532$  kg/mol) vermessen wurden, ist es schwierig, den Diffusionskoeffizienten in Abb. 6.14(a) und 6.15(a) Skalengesetze in den halbverdünnten Lösungen richtig zuzuordnen. Die gestrichelte Linie entspricht dem gleichen Exponenten  $\nu = 0.65$  wie für  $D$  im System Polystyrol-Toluol in Abb.6.2.<sup>4</sup>

**Soret-Koeffizient** Die Soret-Koeffizienten  $S_T$  von Polystyrol in Toluol, THF und Benzol zeigen große Ähnlichkeit. Im Limes  $w \rightarrow 0$  sind die  $S_T^0$ -Werte fast identisch, wenn man sie gegen das Molekulargewicht aufträgt (siehe Abb. 6.20). Auch der konzentrationsabhängige Verlauf von  $S_T$  ist für diese drei Lösungsmittel praktisch identisch. Sie unterscheiden sich nur marginal in ihren Absolutwerten, wie in Abb. 6.19 für das Molekulargewicht  $M_W = 10.3$  kg/mol zu erkennen ist. Für die Skalengesetze von  $S_T$  findet man in etwa auch gleiche Exponenten (vergleiche Abb. 6.6, Abb. 6.15(b) und Abb. 6.14(b)). Der Übergangsbereich zwischen den Exponenten der Skalengesetze von  $S_T$  liegt in allen drei Lösungsmitteln zwischen  $w = 0.15$  und  $w = 0.2$  g/g. Dieser Übergangsbereich könnte den Konzentrationsbereich auszeichnen, in dem der Wechsel von semiverdünnten zu konzentrierten Lösungen erfolgt.

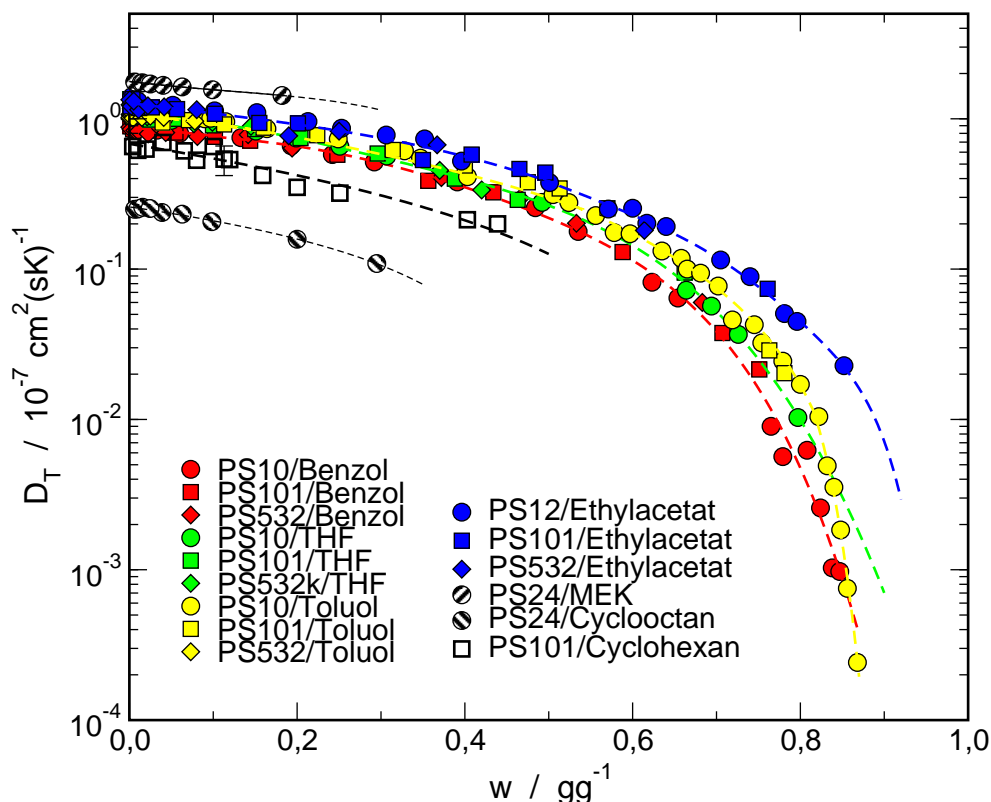
**Thermoeffusionskoeffizient** Die Diffusionskoeffizienten und Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Benzol und THF waren denen von Polystyrol in Toluol sehr ähnlich. Wegen  $D_T = S_T D$  ist es deshalb nicht verwunderlich, dass sich die Thermoeffusionskoeffizienten von Polystyrol in diesen drei Lösungsmitteln nur durch die Werte der Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T^0$  im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  unterscheiden (siehe Abb. 6.16). Die Werte von  $D_T^0$  sind, wie im Abschnitt zur Korrelation zwischen Selbstdiffusion und Thermoeffusion auf Seite 163 gezeigt wird, direkt vom Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels bzw. von physikalischen Eigenschaften, die diesen bestimmen, abhängig.

### 6.4.2 Marginale Lösungsmittel: Ethylacetat, Cyclohexan, Methylethylketon

Von der Lösungsmittelgüte aus betrachtet liegen zwischen den guten und  $\Theta$ -Lösungsmitteln die sogenannten marginalen Lösungsmittel. In ihnen ist die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens noch nicht ganz kompensiert durch anziehende Kräfte zwischen den Polymersegmenten im Vergleich zu einem  $\Theta$ -Lösungsmittel. Für die hier diskutierten Lösungsmittel Cyclohexan und Ethylacetat liegen die  $\Theta$ -Temperaturen bei  $\Theta = 285$  K (Cyclohexan) bzw.  $\Theta = 229$  K (Ethylacetat). Die Temperatur-Konzentrations-Diagramme von M. Daoud und G. Jannink [72] für Polymerlösungen (siehe Abb. 4.6(b), Seite 66) wurden deshalb von Schaefer et al. [73, 74, 11] um den Bereich halbverdünnter marginaler Lösungen erweitert.

---

<sup>4</sup>Die Polymerkonzentration in den Abbildungen dieses Abschnitts ist der Gewichtsbruch  $w$  in g/g. Zur korrekten Ermittlung der Skalensexponenten sind jedoch die Variablen Volumenbruch  $\phi$  bzw.  $c$  (Masse Polymer pro Volumen in g/cm<sup>3</sup>) notwendig. In Ermangelung der Dichte, der in diesem Abschnitt vorgestellten Polymerlösungen, wurde  $c \approx w$  bei der Betrachtung der Skalensexponenten vorausgesetzt. Diese Näherung führt z.B. im System Polystyrol/Toluol zu keinen erheblichen Änderungen ( $\pm 0.02$ ) in den aus experimentellen Daten ermittelten Skalensexponenten.



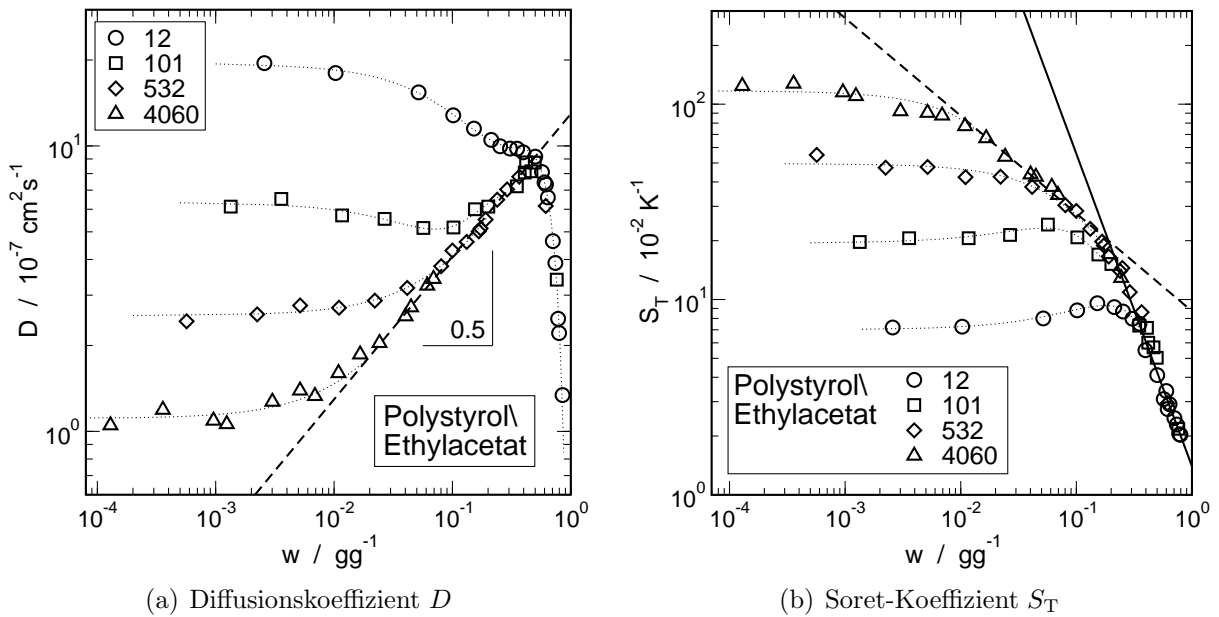
**Abb. 6.16:** Vergleich der Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  aller untersuchten Polystyrol-Lösungsmittel Systeme. Die Legende gibt Molekulargewicht der Polystyrole (siehe Tab. B.1, Seite 211 ff.) und Lösungsmitteltyp an. Temperatur  $T = 295$  K. Gestrichelte Linien sind Hilfslinien.

Das weitaus geringere Quellen der Polymermoleküle in den marginalen Lösungsmitteln führt, wie im folgenden ausgeführt wird, zu anderen Skalenexponenten für den Diffusionskoeffizienten  $D$ . Nach dem Übersichtsartikel von Schaefer und Han [11] sollten in  $D$  als Funktion der Konzentration Übergänge zwischen den Bereichen, in dem von ihnen vorgeschlagenen Phasendiagramm („T-c-Diagramm“), feststellbar sein. In den hier vorgelegten Ergebnissen ist die Qualität verschiedener Lösungsmittel direkt an den Skalenexponenten der Diffusionskoeffizienten in den halbverdünnten Lösungen erkennbar. Übergänge z. B. zwischen guter (Skalenexponent  $\nu \approx 0.65$ ) und marginaler Lösungsmittelgüte ( $\nu \approx 0.5$ ) waren, eventuell auch aufgrund der zu niedrigen Molmassen, nicht feststellbar.

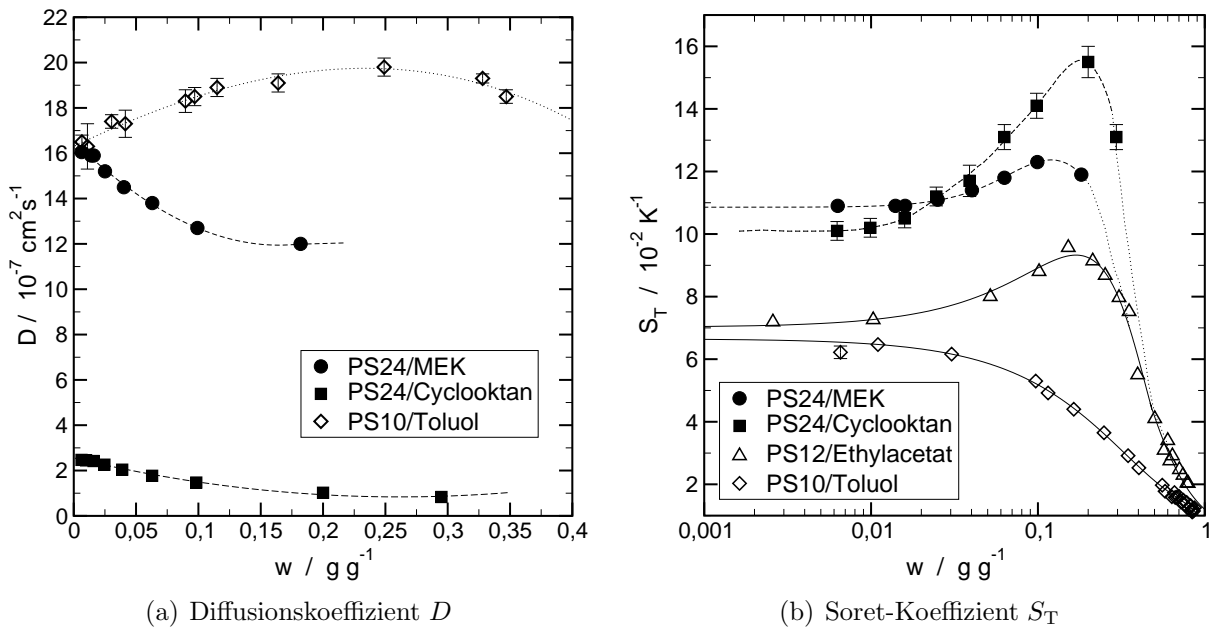
**Diffusionskoeffizient** Nach Schaefer und Han [11] sind in marginalen Lösungsmitteln die Polymerketten nahezu ideal auf allen Längenskalen und die binären Kontakte zwischen Kettensegmenten nur schwach. Ausgehend von der Wahrscheinlichkeit binärer Kontakte, die proportional zum Quadrat der Monomerkonzentration ist (siehe hierzu auch Ausführungen auf Seite 49), finden Schaefer und Han ein Skalengesetz für den Diffusionskoeffizienten der Form

$$D \propto c^{1/2}. \quad (6.20)$$

$c$  ist die Konzentration in  $\text{g}/\text{cm}^3$ , und diese ist äquivalent zur Monomerdichte oder in erster Näherung dem Volumenbruch bei Schäfer und Han. In Abb. 6.17(a) sind die Diffusions-

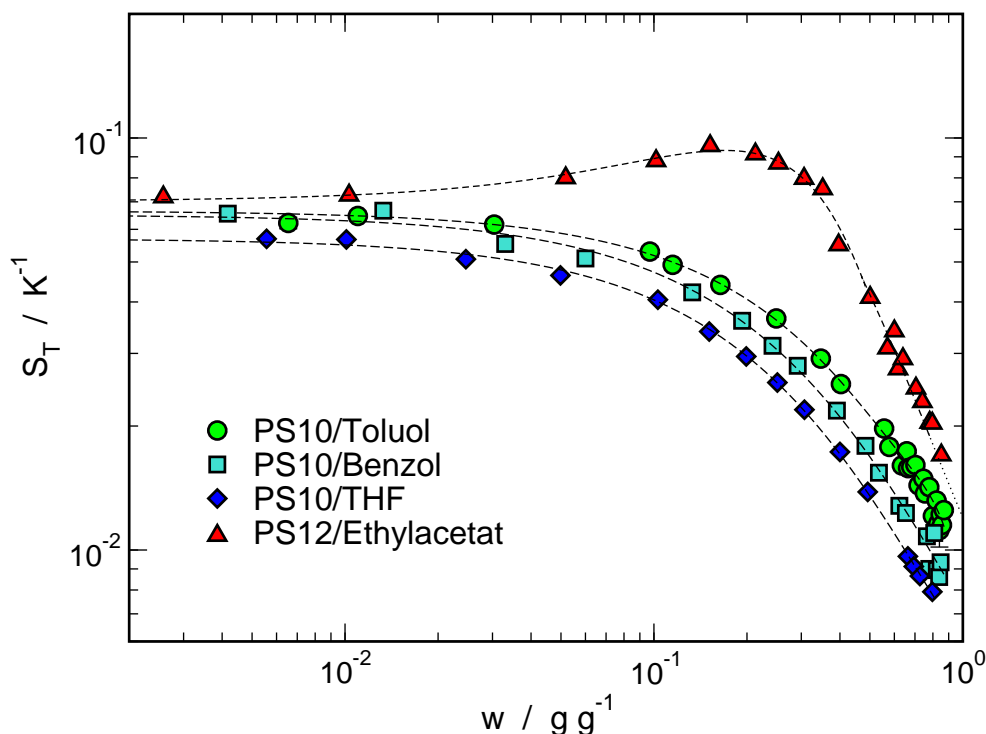


**Abb. 6.17:** Diffusionskoeffizient  $D$  und Soret-Koeffizient  $S_T$  von Polystyrol in Ethylacetat ( $T = 295$  K). Gestrichelte (Exponent  $\pm 0.5$ ) und durchgezogene Linie (Exponent  $-1.6$ ) deuten Potenzgesetze an; Gepunktete Linien sind Hilfslinien. Die Legende gibt die Molekulargewichte in kg/mol wieder.



**Abb. 6.18:** Diffusionskoeffizient  $D$  und Soret-Koeffizient  $S_T$  von Polystyrol in den marginalen Lösungsmitteln Methylethylketon (MEK) und Cyclooctan.  $T = 295$  K. Zum Vergleich sind  $D$  und  $S_T$  von Polystyrol ( $M_W = 10.3$  kg/mol) in Toluol eingezeichnet. Die gepunkteten Linien in Teilabbildung 6.18(b) deuten einen möglichen Verlauf der Soret-Koeffizienten von Polystyrol in MEK und Cyclooctan bei höheren Konzentrationen an. Weitere eingezeichnete Linien sind Hilfslinien. Polystyrole in den Legenden siehe Tab. B.1 (Seite 211).

koeffizienten für verschiedene Molekulargewichte dargestellt. Für hohe Molekulargewichte ( $M_W > 270$  kg/mol) steigt der Diffusionskoeffizient  $D$  an, wie das in den guten Lösungsmitteln der Fall war. Was sich verändert hat ist die Steigung von  $D$  in den semiverdünnten Lösungen. Der eingezeichnete Exponent von  $1/2$  entspricht dem von der Theorie in Gl. 6.20 vorhergesagten Exponenten. Sind hingegen die Molekulargewichte  $M_W < 270$  kg/mol, so ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der im System Polystyrol/Toluol verschieden. Im guten Lösungsmittel läuft  $D$  für  $M_W = 10.3$  kg/mol noch durch ein Maximum. Befindet sich das gleiche Molekulargewicht jedoch im marginalen Lösungsmittel Ethylacetat, so ist  $D$  nur noch eine fallende Funktion der Polymerkonzentration.



**Abb. 6.19:** Vergleich der Soret-Koeffizienten  $S_T$  von Polystyrol in guten Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, THF) mit dem marginalen Lösungsmittel Ethylacetat bei  $T = 295$  K und einem vergleichbaren Molekulargewicht als Funktion der Polymerkonzentration  $w$ . Die Legende gibt Lösungsmittel und Molekulargewicht (siehe Tab. B.1, Seite 211) wieder. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.

Dies hat ursächlich damit zu tun, dass noch eine weitere Längenskala in Polymerlösungen berücksichtigt werden muss. Durch die sogenannte thermische Korrelationslänge  $\xi_t$  wird charakterisiert, dass auf Distanzen kürzer als  $\xi_t$  ein Kette ideal ist und auf Längenskalen größer als  $\xi_t$  ist das Polymer gequollen, da die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens dort wirksam ist [52]. Nach Schaefer und Han [11] ist das nötige Molekulargewicht für Polystyrol in Ethylacetat  $M_W \approx 270$  kg/mol, damit die Ketten wie in einem guten Lösungsmittel quellen. Eben dies ist verantwortlich für die zwei unterschiedlichen Verhaltensweisen des Diffusionskoeffizienten in Abb. 6.17(a) unter und oberhalb dieses Molekulargewichts. Unterhalb  $M_W = 270$  kg/mol sind in Polystyrol-Ethylacetat die Ketten nicht oder nur gering gequollen und damit steigt der osmotische Modul als Funktion der Konzentration nicht so stark an wie in einem guten Lösungsmittel. Die Konsequenz ist, dass die mit zunehmender Konzentration steigende effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  den Diffusionskoeffizienten

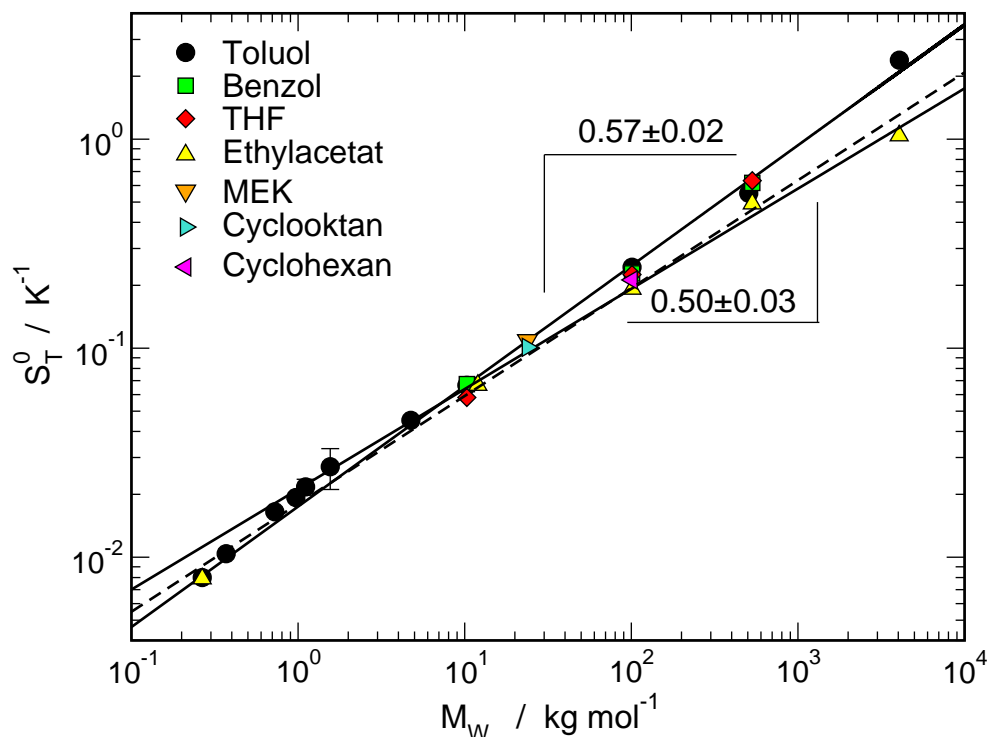


dominiert und sogar die Ausbildung eines Maximums für das Molekulargewicht  $M_W = 10.3$  kg/mol verhindert. Deutlich wird das auch, wenn man die Lage des Maximums in  $D$  für die höheren Molekulargewichte vergleicht. Obwohl reines Ethylacetat eine geringere Viskosität besitzt als Toluol, liegt das Maximum in Ethylacetat-Lösungen bei  $w \approx 0.5$  g/g (Toluol:  $w \approx 0.3$  g/g). Außerdem fällt der Maximalwert mit  $D(w = 0.5) \approx 8.8 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s um fast einen Faktor 3 geringer aus als im System Polystyrol-THF, auch wenn die reinen Lösungsmittelviskositäten von THF und Ethylacetat sich nur gering unterscheiden.

Für die beiden anderen untersuchten marginalen Lösungsmittel sind die Diffusionskoeffizienten in Abb. 6.18(a) gezeigt. Die Diffusionskoeffizienten  $D$  von Polystyrol in Cyclohexan bzw. in Methylethylketon sind fallende Funktionen der Konzentration. Die Werte  $D^0$  im Grenzfall verdünnter Lösungen unterscheiden sich nur durch die Viskositäten der Lösungsmittel. Der zum Vergleich eingezeichnete Diffusionskoeffizient in Polystyrol-Toluol besitzt wegen des geringeren Molekulargewichts im Limes  $w \rightarrow 0$  den gleichen Wert. Damit kompensieren sich die Ausdehnung der Moleküle und die Viskosität für das diskutierte Beispiel. Der Unterschied in den Molekulargewichten taucht aber wieder im Soret-Koeffizienten  $S_T^0$  in Abb. 6.20 auf und liefert die korrekte Molekulargewichtsabhängigkeit ohne Kompensation durch die lokale Reibung.

**Soret-Koeffizienten** Was sich in den Polymerlösungen (hohe Molekulargewichte) in der Tatsache einer Molekulargewichtsunabhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten äußert, tritt in den hier diskutierten marginalen und später in dem schlechten Lösungsmittel Cyclohexan für Polystyrol (siehe Seite 129) deutlicher hervor. Unter der Annahme, dass der Thermoeffusionskoeffizient eine Konstante sei, sollten sich im Soret-Koeffizienten die thermodynamischen Eigenschaften des Diffusionskoeffizienten widerspiegeln. Ein fallender Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration wie in Abb. 6.17(a) sollte sein Gegenstück in einem steigenden Soret-Koeffizienten finden. Genau dieses Verhalten wird in Abb. 6.17(b) beobachtet.  $S_T$  steigt für die Molekulargewichte  $M_W < 270$  kg/mol zuerst an, durchläuft anschließend ein Maximum, um dann mit weiter steigender Konzentration monoton kleiner zu werden. Nach dem Maximum strebt z. B. der Soret-Koeffizient in den hochkonzentrierten Lösungen Werte an, die sehr nahe denen der guten Lösungsmittel liegen. Dies ist gezeigt im Vergleich von  $S_T$  des marginalen Lösungsmittels Ethylacetat mit guten Lösungsmitteln in Abb. 6.19. An dieser Stelle sei auch auf das später diskutierte (siehe Seite 151 und besonders Abb. 8.3) Softpolymer Polydimethylsiloxan in Toluol verwiesen. Dort ist der dynamische Bereich des Soret-Koeffizienten, wenn man seine Werte im Verdünnten und bei den größten Konzentrationen vergleicht, unabhängig von der Art des Polymers. Hier ist der dynamische Bereich unabhängig von der Art des Lösungsmittels. Dies mag ein Hinweis darauf sein, dass der Soret-Koeffizient in Polymerlösungen relativ einfache von der speziellen chemischen Struktur unabhängige Anteile besitzt.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten  $S_T$  in den beiden noch nicht diskutierten Lösungsmitteln Cyclohexan und Methylethylketon ist derartige Verhalten, also gleicher dynamischer Bereich bei Vergleich von verdünnten und hochkonzentrierten Werten, in Abb. 6.18(b) als gepunktete Linie angedeutet. Bemerkenswert ist auch, dass alle Soret-Koeffizienten  $S_T^0$  im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  in einem sehr engen Bereich liegen und Potenzgesetzen als Funktion des Molekulargewichts gehorchen. Dies ist in Abb. 6.20 gezeigt. Selbst  $S_T^0$  von Polystyrol in Cyclohexan liegt im Grenzfall verdünnter Lösungen auf dem Graphen in Abb. 6.20, obwohl in diesem System ein Phasenübergang auftritt.



**Abb. 6.20:** Soret-Koeffizient  $S_T^0$  von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln für den Grenzfall  $w \rightarrow 0$  bei einer Temperatur  $T = 295 \text{ K}$  als Funktion des Molekulargewichts  $M_W$ . Die durchgezogenen Linien spannen oberhalb von  $M_W \approx 5 \text{ kg/mol}$  eine Korridor für die  $S_T^0$ -Werte auf. Gestrichelte Linie: von Rossmanith und Köhler [26] gefundenes Potenzgesetz für Polystyrolstandards in Ethylacetat.

**Thermodiffusionskoeffizient** Die Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  für die marginalen Lösungsmittel Ethylacetat, Cyclooctan und Methylethylketon sind ebenfalls in Abb. 6.16 gezeigt. Ihre Konzentrationsabhängigkeit ist scheinbar die gleiche wie die in den guten Lösungsmitteln. Vergegenwärtigt man sich die diffizilen Abhängigkeiten von Diffusionskoeffizient und Soret-Koeffizient als Funktion der Konzentration unter den Bedingungen verschiedenster Lösungsmittelgüte, dann ist der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig von den thermodynamischen Implikationen unterschiedlicher Lösungsmittel für Polystyrol. Dies gilt besonders für das  $\Theta$ -Lösungsmittel Cyclohexan, das enorme Änderungen in den thermodynamische Randbedingungen des Lösungsverhaltens für Polystyrol bewirkt.

# Kapitel 7

## In der Nähe eines Phasenübergangs 2. Ordnung: Polymerlösungen

Die untersuchten Systeme der vorangegangenen Abschnitte zeigten den starken Einfluss des Glasübergangs auf den Massentransport. Dieser Einfluss manifestierte sich in einer deutlichen Zunahme der Reibung in der Nähe des Glasübergangs. Der thermodynamische Faktor im Diffusionskoeffizienten (Gl. 2.58) beschleunigt die Dynamik in den verdünnten und semiverdünnten Lösungen weit entfernt vom Glasübergang. Bei den höheren Polymerkonzentrationen und konstanter Messtemperatur gelangten die untersuchten Systeme immer weiter in die Nähe des Glasübergangs. Dies verlangsamte den Massentransport.

Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung tritt ebenfalls eine starke Verlangsamung der Diffusion in Form des „critical slowing down“ auf. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_c$  geschieht aber nicht aufgrund einer Zunahme der Reibung. Vielmehr ist es die treibende Kraft für den Massentransport die, im Grenzfall Messtemperatur  $T \rightarrow T_c$ , verschwindet. Die in den vorherigen Abschnitten diskutierte Faktorisierung in Reibungsanteile und treibende Kräfte tritt auch in der Nähe eines Phasenübergangs 2. Ordnung hervor. Der Soret-Koeffizient  $S_T$  nimmt nahe  $T_c$  stark zu, und da das untersuchte System relativ weit vom Glasübergang entfernt ist, unterliegt der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  nur einer schwachen Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit.

Im Folgenden werden temperatur- und konzentrationsabhängige Messergebnisse an Polystyrol/Cyclohexan Lösungen diskutiert, Darstellungen der Transportkoeffizienten  $D$ ,  $S_T$  und  $D_T$  als Funktion der reduzierten Temperatur  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  bei der kritischen Zusammensetzung angeboten und kritische Exponenten bestimmt. Eine kurze allgemeine Einführung in kritische Phänomene in Polymerlösungen ist im Kap. 4.3 gegeben.

Das ausgewählte System - Polystyrol in Cyclohexan - ist eine der am meisten untersuchten Polymerlösungen, wenn es um ein  $\Theta$ -Lösungsmittel und kritisches Verhalten geht. Trotzdem liegen für Polystyrol in Cyclohexan in der Literatur keine Arbeiten zum Soret-Koeffizienten  $S_T$  und dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  vor, die kritisches Verhalten untersuchen. Dies gilt auch ganz allgemein für Polymerlösungen. In jüngster Zeit wurde ebenfalls mit der holographischen Messmethode (TDFRS)  $S_T$  in Polymermischungen erstmals von W. Enge [29, 131, 132, 169] bestimmt.

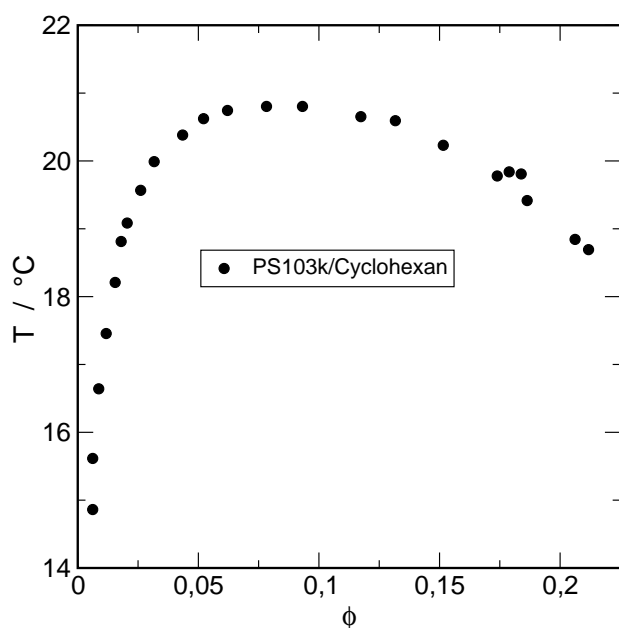
Thomaes [170] bestimmt erstmals 1956 an einer kritischen Mischung aus Nitrobenzol/n-Hexan Soret-Koeffizienten. Zwar konnte die Divergenz von  $S_T$  nahe der kritischen Temperatur gezeigt werden, die Bestimmung eines kritischen Exponenten war jedoch nicht möglich. Giglio und Vendramini [128] untersuchten etwas später mit einer optischen Diffusionszelle kritische Mischungen aus Anilin und Cyclohexan. Für den Soret-Koeffizienten  $S_T = (T - T_c)^{-\varphi}$  wurde ein kritischer Exponenten von  $\varphi = 0.73$  gefunden. Der Thermodiffusionskoeffizient blieb hingegen weitgehend unabhängig von der Temperatur. Diese Ergebnisse wurden von Wiegand et al. [154] mit TDFRS bestätigt. Der dort gefundene kritische Exponent beträgt  $\varphi = 0.68 \pm 0.03$ . Allerdings betrug der kleinste Temperaturabstand zu  $T_c$  in der Arbeit von Wiegand  $(T - T_c) = 1.2$  K. Damit ist in Frage gestellt, ob bei diesem relativ großen Temperaturabstand bereits der asymptotische Grenzfall kritischen Verhaltens mit der holographischen Messmethode erreicht wurde. Der von Wiegand bestimmte Thermodiffusionskoeffizient zeigt eine Temperaturabhängigkeit über den gesamten Bereich in der reduzierten Darstellung mit  $(T - T_c)$  als Variable.

Holographische Gitter zur Untersuchung von kritischen Mischung wurden erstmals von Pohl [129] angewendet. Im System 2, 6-Lutidin/Wasser konnte er einen Wechsel der Dynamik oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur feststellen. Eine quantitative Analyse der Messungen war nicht möglich. In neuerer Zeit sind es vor allem die erwähnten Untersuchungen von Wiegand et al. [154] und Enge [29, 131, 132, 169], in denen holographische Gitter in Form der „Thermal diffusion forced Rayleigh Scattering“ (TDFRS) Technik angewendet werden, um kritische Phänomene zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird mittels TDFRS das kritische Verhalten von Lösungen eines Polystyrol Standards in Cyclohexan untersucht. Es wurde der kollektive Diffusionskoeffizient  $D$ , der Soret-Koeffizient  $S_T$  und der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  als Funktion der Polymerkonzentration  $w$  (Gewichtsbruch) und der Temperatur  $T$  bestimmt. Insbesondere bei der kritischen Konzentration von  $w = 0.113$  g/g wurde die Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten eingehender studiert. Der kleinste Abstand zur kritischen Temperatur betrug  $T - T_c = 0.05$  K (bei Kurzzeitmessungen zur  $D_T$  Bestimmung:  $T - T_c = 0.02$  K). Dieser ist bestimmt durch die im Messaufbau an der Grenze ihrer Temperaturstabilität betriebenen Thermostaten von Julabo und der in [28] beschriebenen Messzelle.

## 7.1 Proben, Experimente und Datenauswertung

Das Molekulargewicht des untersuchten Polystyrols beträgt  $M_W = 101$  kg/mol und die Polydispersität ist mit  $M_W/M_n = 1.03$  relativ klein. Der untersuchte Konzentrationsbereich erstreckt sich von verdünnten ( $w > 4 \times 10^{-3}$  g/g) bis zu konzentrierten ( $w < 0.44$  g/g) Polymerlösungen. Die Überlappkonzentration beträgt  $w^* \approx 0.04$  g/g (abgeschätzt mit intrinsischer Viskosität nach [168]). Die Transportkoeffizienten wurden in einem Temperaturbereich von nahe der kritischen Temperatur  $T_c = 20.63$  °C bis zu  $T \approx 80$  °C bestimmt. Die Proben wurden auf die gleich Art, wie im Abschnitt 5.5 (Seite 93) beschrieben, hergestellt. Bis zu Konzentrationen einschließlich  $w = 0.2$  g/g wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von  $200 \mu\text{m}$  im Messaufbau verwendet. Für höhere Konzentration erfolgte die Messung der Proben in Küvetten mit  $1$  mm Schichtdicke. Den Polymerlösungen selbst wurde der Farbstoff Chinizarin zugesetzt, um typische Absorptionskoeffizienten im Bereich von  $200$  bis  $600$  1/m zu erreichen. Ein Einfluss des Farbstoff auf die kritische Temperatur kann in erster Näherung ausgeschlossen werden, da kritische Temperatur und Zusammensetzung gut mit den umfangreichen Literaturdaten für das System PS/Cyclohexan übereinstimmen [87, 51]. Im Prinzip stellt der Farbstoff eine dritte Komponente dar und kann nach Fisher und Scesney [171] die kritische Konzentration und Temperatur und auch das asymptotische kritische Verhalten verändern. Bleibt jedoch die kritische Temperatur durch die Verunreinigung - der Farbstoff - unverändert, dann ist auch keine Änderung in den kritischen Exponenten zu erwarten.



**Abb. 7.1:** Phasendiagramm (Binodale) Polystyrol ( $M_W = 103$  kg/mol) in Cyclohexan. Daten nach Fujita [51].

Die Experimente wurden mit dem Standard TDFRS-Aufbau durchgeführt, so wie er im Abschnitt 5.1.1 (Seite 78) beschrieben ist. Der verwendete Streifenabstand des Interferenzgitters betrug etwa  $6 \mu\text{m}$ . Im Gegensatz zu den Messungen am Glasbildner Polystyrol in Toluol ergeben sich aber einige Besonderheiten. Nahe an der kritischen Temperatur werden die Messsignale, hervorgerufen durch die starken Konzentrationsmodulationen, sehr intensiv. Dadurch ist es möglich, dass die Intensität der Referenzwelle nicht mehr ausreicht, um die heterodyne Phasenstabilisierung durchzuführen [97, 154]. Diese Schwierigkeit konnte umgangen werden, indem mit möglichst geringen Leistungen des Schreiblasers gearbeitet wurde. Im Vergleich zu den Messungen an PS/Toluol, bei vergleichbarem experimentellen Aufbau und Spotdurchmessers des Laser auf der Probe, war der Energieeintrag in den PS/Cyclohexan Proben mindestens um den Faktor 10 bis 100 geringer.

Eine weitere Konsequenz der verwendeten geringen Laserleistungen ist das Vermeiden makroskopischer Konzentrationsgradienten, die sich durch den Laserspot selbst ausbilden. Eine weitere Besonderheit ist die Vortemperierung der Polymerlösungen nahe der kritischen Konzentration. Um eine teilweise bis vollständige

Entmischung der Proben zu verhindern, war es notwendig die Proben bei Temperaturen von 30 °C in die Küvetten einzufüllen und im temperierbaren Probenhalter zu platzieren, da die kritische Temperatur bei  $T_c = 20.63$  °C liegt.

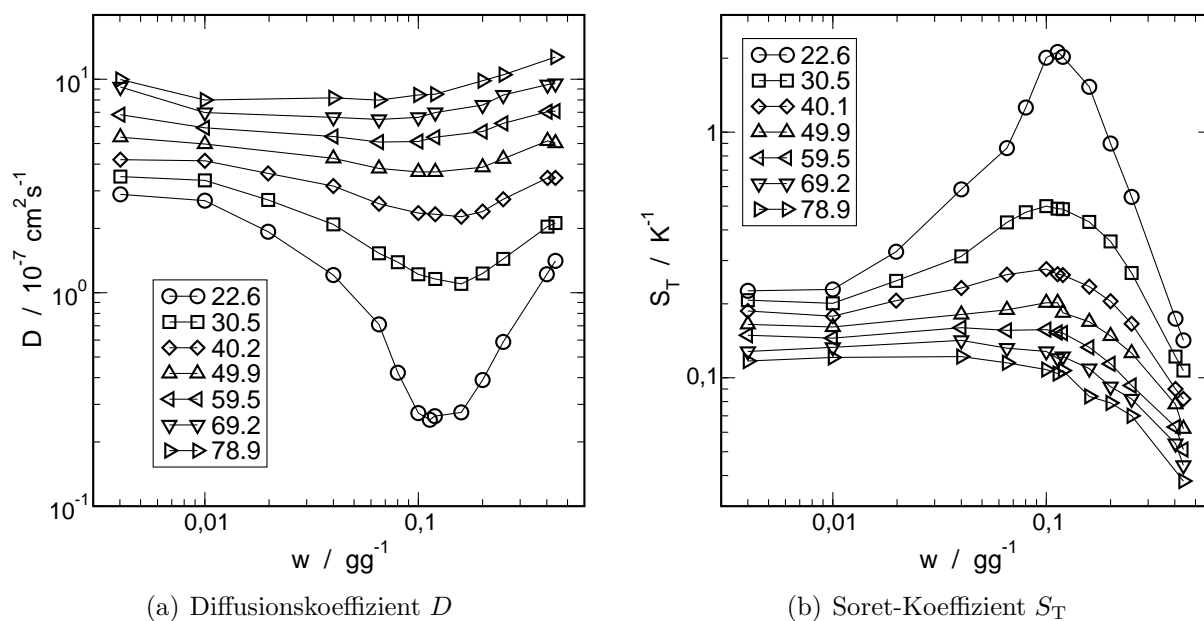
Das Erreichen des stationären Zustandes im Thermodiffusionsexperiment bzw. das Abklingen der Konzentrationsgradienten nahe der kritischen Temperatur erfordert entsprechend lange Equilibrierungszeiten. Ebenso wurde bei Änderungen der Temperatur dem untersuchten System entsprechend Zeit gegeben, um den Gleichgewichtszustand wieder zu erreichen. Um auch auszuschließen, dass sich während der Messung bei verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der Proben verändert, wurde am Ende eines jeden Temperaturzyklusses bei der Starttemperatur eine Kontrollmessung durchgeführt. Dabei ergaben sich bei keiner Probe Abweichungen in den Transportkoeffizienten von mehr als 2 % was innerhalb der üblichen Schwankungsbreite für die hier vorgestellten Messungen liegt. Diese gilt, mit Ausnahme der sehr nahe am Glasübergang oder nahe der kritischen Zusammensetzung gewonnenen Daten, da wegen der langen Messzeiten die Mittelwerte schlechter werden.

Die Messungen wurden bei gegebener Konzentration und Temperatur leistungsabhängig durchgeführt und die erhaltenen Fitparameter für  $P \rightarrow 0$  extrapoliert. Bei keiner Messung wurde beobachtet, dass die heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  nicht den typischen biexponentiellen Verlauf besitzt wie z.B. in PS/Toluol weit entfernt vom Glasübergang (siehe Abb. 5.3(a), Seite 80).  $\zeta_{het}$  wurde mit den in Abschnitt 5.1.2 (Seite 79) beschriebenen Methoden ausgewertet. Wenn das Verhältnis der Amplitude des Konzentrationssignals zum thermischen weniger als 10 : 1 beträgt, dann konnte das üblich Standardverfahren (siehe Gl. 5.1 oder [16] zur Messkurvenauswertung verwendet werden. Bei größeren Verhältnissen als 10 : 1 ist eine direkte Normierung der nicht zusammengefassten Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  notwendig (siehe hierzu die entsprechenden Erläuterungen in Kapitel 5.1.2.2 auf Seite 83). Thermodiffusionskoeffizienten können auch direkt aus der Steigung des Messsignals berechnet werden. Diese Methode ist im Abschnitt 5.1.2.3 (Seite 83) beschrieben.

Zur Berechnung des Soret-Koeffizienten sind außerdem die Brechungsindexinkremente notwendig. Diese wurden mit den in Kap. 5.4 erläuterten Methoden bei  $T = 295$  K bestimmt. Zusätzlich wurde aus der Temperaturabhängigkeit von  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  auf die Temperaturabhängigkeit von  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  geschlossen. Die entsprechenden Werte finden sich in Tab. B.7 auf Seite 213. Betrachtet man einen Temperaturbereich von 20 bis 80 °C, dann wäre die Messunsicherheit ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  und  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  maximal etwa 2.5 %. Dies liegt daran, dass sich die Temperaturabhängigkeiten von  $(\partial n/\partial w)_{p,T}$  und  $(\partial n/\partial T)_{p,w}$  kompensieren.

**Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)** Zur Verifizierung der Messungen des Diffusionskoeffizienten mit TDFRS wurden PCS-Messungen durchgeführt. Im Abschnitt 5.2 (Seite 84) wird auf die Auswertung der PCS-Messungen eingegangen. Beispiele für Korrelationsfunktionen in System PS/Cyclohexan finden sich in Abb. 5.5(b) (Seite 85). Das Wesentliche dabei ist, dass die Korrelationsfunktionen alle monomodal und einfach exponentiell waren. Eine häufig beschriebene langsamere Mode wurde nicht beobachtet. Dies mag an dem Molekulargewicht von  $M_W = 101$  kg/mol liegen, dass im Gegensatz zur Literatur (z.B. [172]) kleiner ist. Es wurden Testmessungen mit und ohne Farbstoff durchgeführt und kein Einfluss des in den TDFRS-Experimenten verwendeten Chinizarins festgestellt. Die Diffusionskoeffizienten aus den PCS-Messungen in Abb. 7.3(a) wurden mit dem gleichem Farbstoffgehalt durchgeführt wie in den TDFRS-Proben.

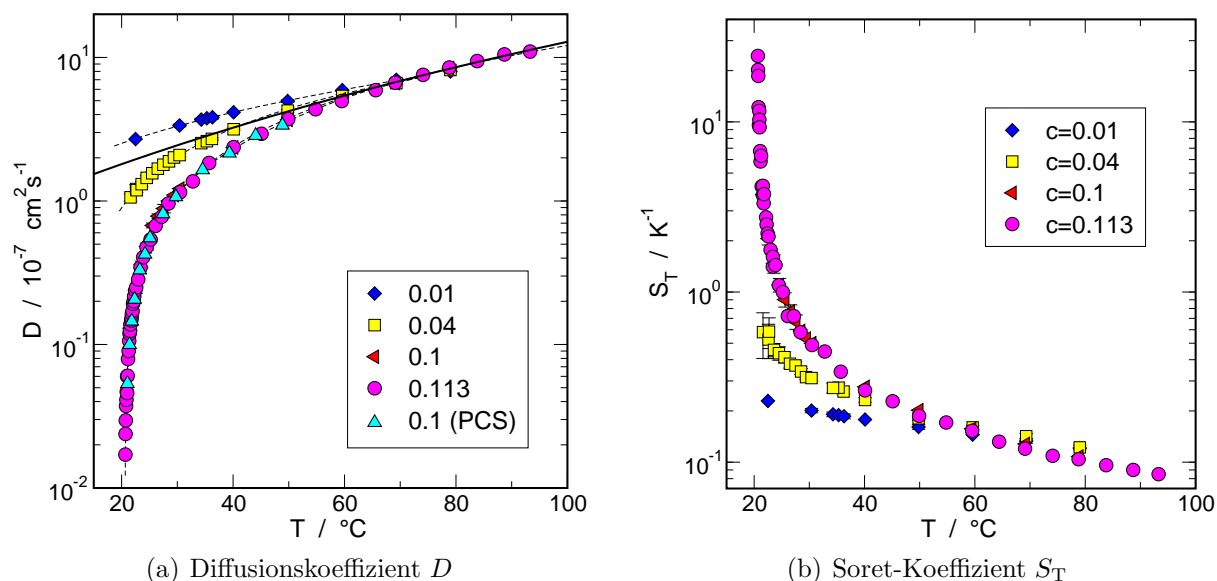
## 7.2 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit



**Abb. 7.2:** Isothermen des Diffusionskoeffizienten  $D$  und des Soret-Koeffizienten  $S_T$  in PS101/Cyclohexan. Die Legenden in den Abb. 7.2(a) und 7.2(b) sind die Temperaturen in  $^{\circ}\text{C}$ . Zu beachten ist das spiegelbildliche Verhalten von  $D$  und  $S_T$ . Hohe Diffusionskoeffizienten korrespondieren mit niedrigen Soret-Koeffizienten und umgekehrt. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.

**Diffusionskoeffizient** Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion in einem Glasbildner zeigte eine charakteristische Verlangsamung nahe dem Glasübergangs. Im Prinzip ist Polystyrol in Cyclohexan auch ein Glasbildner, aber spezifischen Änderungen in der Dynamik treten, ausgehend von der Raumtemperatur, bereits in semiverdünnten bis wenig konzentrierten Lösungen auf. In Abb. 7.2(a) ist der Diffusionskoeffizient als Funktion des Gewichtsbruchs  $w$  für verschieden Temperaturen dargestellt. Für die höchste untersuchte Temperatur ( $T \approx 80^{\circ}\text{C}$ ) ist der charakteristische Anstieg von  $D$  zu beobachten, wie er typischerweise in den guten und marginalen Lösungsmitteln zu beobachten ist. Beispiele sind das System Polystyrol/Toluol (siehe Abb. 6.2, Seite 101) oder das System Polystyrol/Ethylacetat (siehe Abb. 6.17(a), Seite 125). Bei einer niedrigeren Isotherme als  $T = 60^{\circ}\text{C}$  tritt deutlich ein Minimum des Diffusionskoeffizienten hervor. Die Lage dieses Minimums befindet sich bei der kritische Konzentration von  $w = 0.113$  für das hier untersuchte Molekulargewicht von  $M_W = 101 \text{ kg/mol}$ . Außerdem liegt dieses Minimum oberhalb der Überlappkonzentration von  $w^* \approx 0.04$  [168].

Ausgehend von den verdünnten Lösungen zeigt der Diffusionskoeffizient  $D$  entlang der Isothermen mit steigender Konzentration eine umso stärkere Konzentrationsabhängigkeit je näher die Temperatur der Isothermen bei der kritischen Temperatur von  $T_c = 20.63^{\circ}\text{C}$  liegt. Dieses Verhalten ist gut in Abb. 7.3(a) zu erkennen, wo der Diffusionskoeffizient als Funktion der Temperatur für verschieden Konzentrationen gezeichnet ist. Die Reihung der



**Abb. 7.3:** Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  und des Soret-Koeffizienten  $S_T$  als Funktion der Konzentration in Polystyrol/Cyclohexan. Zum Vergleich wurden mit PCS gemessene  $D$  eingezeichnet. Die dargestellten Messdaten entsprechen dem Konzentrationsbereich unterhalb der kritischen Konzentration in Abb. 7.2(a) bzw. 7.2(b). Durchgezogene Linien in linker Abb.: Arrheniusverhalten für  $T > 60$  °C. Gestrichelte Linien sind Hilfslinien. Legende: Konzentrationen  $w$  als Gewichtsbruch g/g.

Datenreihen der verschiedenen Konzentrationen von oben nach unten in Abb. 7.3(a) entsprechen dem Durchwandern der Konzentrationsachse in Abb. 7.2(a) von den verdünnten Lösungen bis zur kritischen Konzentration. Je näher der Polymergehalt an der kritischen Konzentration liegt, desto stärker wird die Temperaturabhängigkeit. Die PCS-Daten des Diffusionskoeffizienten, gemessen bei  $w = 0.1$ , zeigen eine innerhalb der Messunsicherheit identische Temperaturabhängigkeit wie die TDFRS-Messungen bei gleicher Konzentration. Ebenfalls davon kaum zu unterscheiden sind die gemessenen  $D$ -Werte genau bei der kritischen Konzentration ( $c = 0.113$  g/g) in Abb. 7.3(a).

Ohne das kritische Verhalten der Polystyrol/Cyclohexan Lösungen wäre dieses System ein binärer Glasbildner und durchaus dem Verhalten von Polystyrol/Toluol oder ähnlichen Systemen vergleichbar. Bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur und Konzentrationen kleiner als  $w \approx 0.8$  g/g zeigte dort der Diffusionskoeffizient ein Arrheniusverhalten der Form

$$D \propto \exp\{-E_A/k_B T\} = \exp\left\{-\frac{T_a}{T}\right\}. \quad (7.1)$$

$E_A$  ist dabei die Aktivierungsenergie,  $k_B T$  der Boltzmannfaktor und  $T_a$  die Aktivierungstemperatur [28]. Abweichungen vom Arrheniusverhalten traten in PS/Toluol erst bei höheren Konzentrationen auf. In erster Näherung sollte in Polystyrol/Cyclohexan ein ähnliches Verhalten zu beobachten sein. Die Anwesenheit eines Phasenübergangs 2. Ordnung bei einer relativ geringen Polymerkonzentration in der Nähe der Raumtemperatur ( $T = 295$  K) ändert die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten jedoch entscheidend. Für die kritische Konzentration von  $w_c = 0.113$  g/g ist die Temperaturabhängigkeit und die Abweichung vom Arrheniusverhalten am größten. In Abb. 7.3(a) ist für Temperaturen



$T > 60$  °C ein Arrheniusgesetz in der Form von Gl. 7.1 an die Daten der kritischen Konzentration angepasst (durchgezogene Linie). Augenscheinlich ist die starke Abweichung vom Arrheniusverhalten für Temperaturen  $T < 60$  °C. Erst für Konzentrationen  $w < 0.04$  kann in Abb. 7.3(a) im untersuchten Temperaturbereich Arrheniusverhalten beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen findet sich dieses Verhalten für Konzentrationen  $w > 0.4$  g/g (nicht dargestellt). Wird die Konzentration in Abb. 7.2(a) über die kritische Zusammensetzung erhöht, dann steigt der Diffusionskoeffizient wieder an. Qualitativ wurde dieses Verhalten von  $D$  in Polystyrol/Cyclohexan z. B. von Rehage et al. [173, 140] oder Ikier [174] gefunden.

**Modellierung Diffusionskoeffizient** Vergleicht man den Diffusionskoeffizienten aus Abb. 7.2(a) mit Messungen des Strukturfaktors [175] bzw. der statischen Korrelationslänge (Lichtstreuung [172]) in der Nähe des Phasenübergangs, dann tritt der osmotische Modul als Haupteinflußgröße von  $D$  klar hervor. Die lokale Reibung nimmt nicht sehr stark bei Konzentrationen bis  $w < 0.5$  g/g und den hier vermessenen Temperaturen zu. Dies geht aus den Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten des Cyclohexans in Polystyrol/Cyclohexan-Lösungen hervor [176]. Qualitativ sollte das Produkt

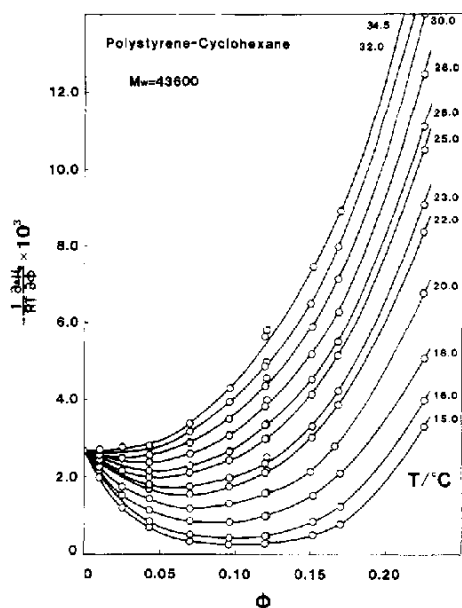
$$D \propto \frac{\partial \mu}{\partial \phi} D_s^s \quad (7.2)$$

aus der Ableitung  $(\partial \mu / \partial \phi)$  des chemischen Potentials nach dem Volumenbruch (entspricht dem osmotischen Modul) und dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Cyclohexans, der ein Maß für die lokale Reibung ist, den Diffusionskoeffizienten gut wiedergegeben.

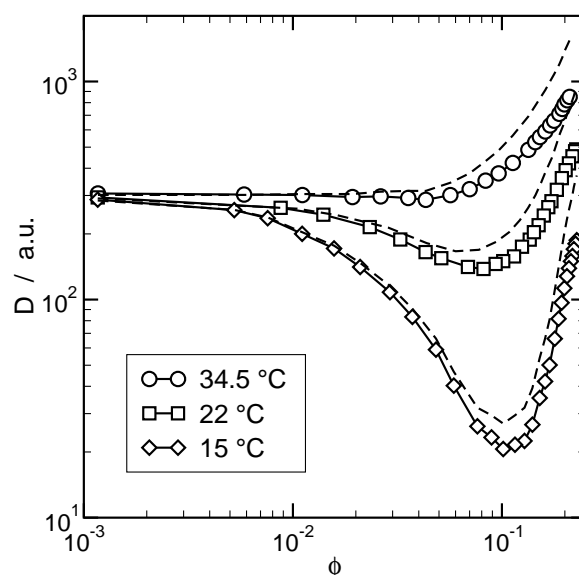
Mit den Literaturdaten von Einaga et al. [175] zu  $(\partial \mu / \partial \phi)$  (gestrichelten Linien in Abb. 7.4(b)) und den Daten von Kosfeld und Goffloo [176] zu  $D_s^s$  wurde  $D$  in Abb. 7.4 (offenen Symbole) mit der Relation 7.2 für drei Isothermen (15, 22 und 34.5 °C) berechnet (mit Proportionalitätskonstante Eins und geeignet gewählter Dimension). Die von Kosfeld und Goffloo gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten wurden für die drei ausgewählten Isothermen interpoliert.

Die qualitative Übereinstimmung zwischen den berechneten  $D$  in Abb. 7.4 und den gemessenen Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.2(a) ist recht gut, auch wenn die Daten von Einaga et al. [175] für ein niedrigeres Molekulargewicht ( $M_W = 43.6$  kg/mol) und damit für eine niedrigere kritische Temperatur ( $T_c \approx 14$  °C) und eine höhere kritische Zusammensetzung bestimmt wurden. Sehr nahe an der kritischen Temperatur zeigt  $D$  ein charakteristisches Minimum. Hingegen wäre in Abb. 7.4(b) bei einer höheren Temperatur ( $T = 34.5$  °C) nur eine stetige Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender Konzentration zu erwarten. Dieses Verhalten wird auch in den experimentellen Daten in Abb. 7.2(a) beobachtet.

Bei genauerer Betrachtung besteht jedoch zwischen dem Modell des Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.4(b) und den Messdaten in Abb. 7.2(a) ein Unterschied. Das Modell sagt eine Steigung Null für  $D$  in den verdünnten PS/Cyclohexan-Lösungen bei der  $\Theta$ -Temperatur voraus. Die Vorstellung ist hierbei, dass bei der  $\Theta$ -Temperatur die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens und die attraktive Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten sich die Waage halten. Die Ausdehnung des Polymermoleküls entspricht dem einer idealen Gaußkette. Nimmt man für verdünnte Lösungen eine Virialentwicklung  $(\partial \mu / \partial \phi)$  vor, dann verschwindet unter den diskutierten Bedingungen der zweite Virialkoeffizient. Die Kette ist nicht gequollen und  $(\partial \mu / \partial \phi)$  besitzt in den verdünnten Lösungen bei der  $\Theta$ -Temperatur die



(a)  $(\partial\mu/\partial\phi)$  entnommen aus Einaga et al. [175]



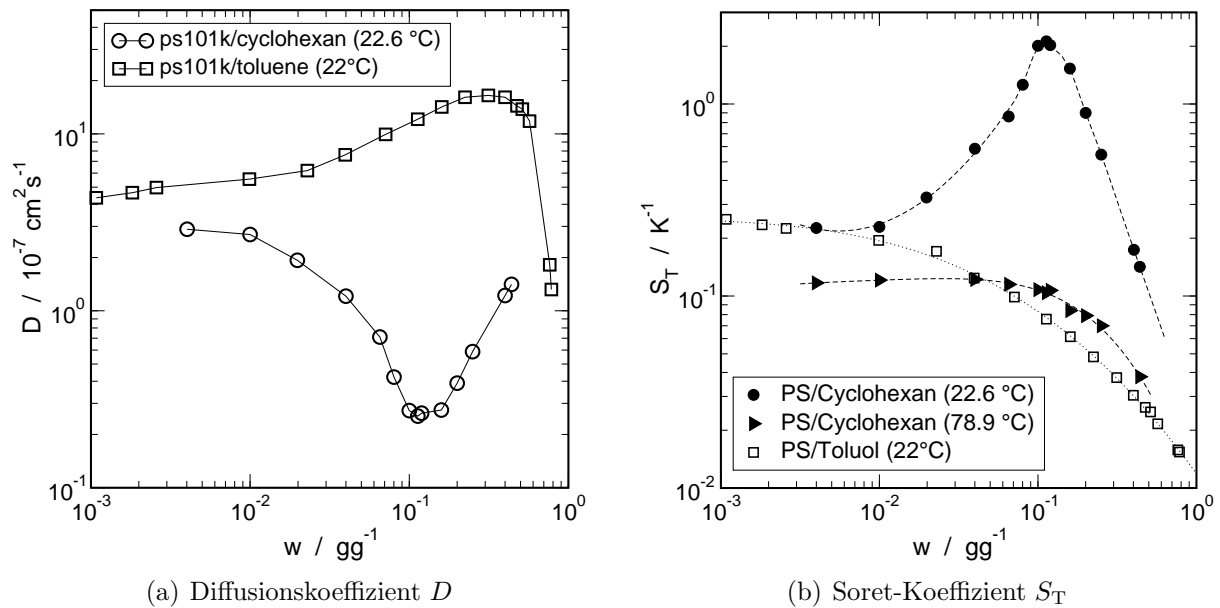
(b)  $D$  (Symbole) mit Gl. 7.2 bei ausgewählte Konzentrationen mit  $(\partial\mu/\partial\phi)$  aus Abb. 7.4(a) (gestrichelte Linien) für drei Isothermen (15, 22 und 34.5 °C) berechnet.

**Abb. 7.4:** Beispiel für die Abhängigkeit von  $(\partial\mu/\partial\phi)$  nahe dem Phasenübergang in PS/Cyclohexan und Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus  $(\partial\mu/\partial\phi)$  und Selbstdiffusionskoeffizient von Cyclohexan nach den Daten von Kosfeld und Goffloo [176] (siehe Text). (Anmerkung: Für Abb. 7.4(b) wurden die Fitkurven aus Abb. 7.4(a) digitalisiert.)

Steigung Null. Die experimentellen Daten von Einaga [175] zu  $(\partial\mu/\partial\phi)$  geben das in Abb. 7.4(a) gut wieder. Selbst die Einführung einer lokalen Reibung durch Berücksichtigung der Selbstdiffusion des Cyclohexans ändert daran für die berechneten Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.4(b) wenig.

Der Diffusionskoeffizient aus dem Experiment (Abb. 7.2(a)) hingegen besitzt erst bei Temperaturen  $T > 60$  °C eine positive Steigung im Bereich der kritischen Konzentration ( $w = 0.113$ ). Es ist zwar qualitativ ausreichend das Produkt aus osmotischen Modul und lokaler Reibung zum Verständnis des Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen mit Phasenübergang heranzuziehen, zu einer quantitativen Modellierung genügt das nicht. Vielmehr ist, wenn man den osmotischen Modul und die lokale Reibung als elementare Bestandteile von  $D$  annimmt, ein weiterer Faktor (Blobdichte bzw. Anzahl der Monomere pro Blob) mit seiner speziellen Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen. In Kapitel 11 (Seite 189) wird in einem guten Lösungsmittel dieser Zusatzfaktor identifiziert und seine Abhängigkeiten abgeschätzt. Für das hier diskutierte System Polystyrol/Cyclohexan können die Betrachtungen analog zu Kapitel 11 nicht vorgenommen werden, da die Temperaturabhängigkeit der Blobdichte zur Modellierung des Diffusionskoeffizienten nur schwer abgeschätzt werden kann.

**Vergleich mit Diffusionskoeffizient eines Glasbildners** Abb. 7.5(a) zeigt einen Vergleich des Diffusionskoeffizienten in einem Glasbildner (Polystyrol/Toluol) mit dem in diesem Abschnitt diskutierten System Polystyrol/Cyclohexan. Für gleiche Temperatur und



**Abb. 7.5:** Vergleich des Diffusionskoeffizienten  $D$  und des Soret-Koeffizienten  $S_T$  eines Glasbildners (PS/Toluol) und eines Systems mit einem Phasenübergang 2. Ordnung (PS/Cyclohexan). Das Molekulargewicht des Polystyrols beträgt  $M_W = 101 \text{ kg/mol}$ . Messertemperaturen und Lösungsmittel siehe Legende.

gleiches Molekulargewicht ergibt sich entgegengesetztes Verhalten. Im guten Lösungsmittel Toluol wird die Diffusion durch den osmotischen Modul mit steigender Konzentration immer weiter angetrieben und  $D$  steigt an. Im schlechten Lösungsmittel Cyclohexan nimmt die treibende Kraft bis zu kritischen Konzentration ab. Der Diffusionskoeffizient sinkt. Oberhalb der kritischen Konzentration nimmt der osmotische Modul wieder zu, und  $D$  in PS/Cyclohexan steigt ebenfalls mit steigender Konzentration an wie im Glasbildner. Dabei ist zu beachten, dass der Effekt der Reibung in beiden diskutierten Systemen bis zu Konzentration von 40 wt% noch relativ gering ist. Bei noch höheren Polymerkonzentrationen würde ebenso wie in PS/Toluol auch in PS/Cyclohexan die Reibung der dominierende Effekt. Dies konnte mit den in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen nicht mehr gezeigt werden. Da im Prinzip das System Polystyrol/Cyclohexan ein Glasbildner ist, würde zu erwarten sein, dass nach Durchlaufen des Minimums des Diffusionskoeffizienten bei der kritischen Konzentration sich ein Maximum in  $D$  anschließen würde. Bei noch höheren Polymerkonzentrationen, nach dem Maximum in  $D$ , sollte der Diffusionskoeffizient ebenso in PS/Cyclohexan wie in PS/Toluol stark einbrechen.

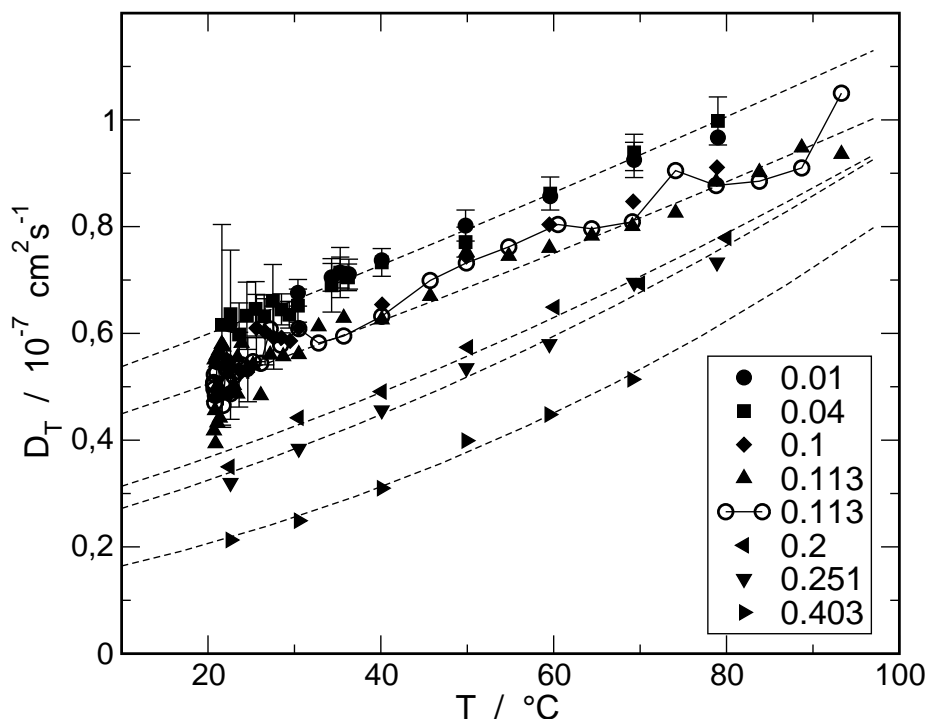
**Soret-Koeffizient** Die durchgeführten TDFRS Messungen an Polystyrol/Cyclohexan liefern auch Aussagen über die Stärke der sich herausbildenden Konzentrationsgradienten, wenn ein Temperaturgradient angelegt ist. Quantifiziert wird das mit dem Soret-Koeffizient  $S_T$ . Im Glasbildner Polystyrol/Toluol konnte festgestellt werden, dass die Zunahme der lokalen Reibung keinen direkten und als solchen klar identifizierbaren Einfluss auf den Soret-Koeffizienten besitzt. Vielmehr zeigte  $S_T$  in PS/Toluol viele Eigenschaften von Polymerlösungen wie sie im Diffusionskoeffizienten zu finden sind, wenn die lokale Reibung nahezu unabhängig ist von der Konzentration und somit als konstant angesehen werden

kann. Die Schlussfolgerung für den Soret-Koeffizienten in Kapitel 6.1 (Seite 98) war, dass  $S_T$  indirekt proportional zum osmotischen Modul ist. Damit sollte in einem System, in dem der osmotische Modul wegen der Gegenwart eines Phasenübergangs 2. Ordnung sehr klein wird, der Soret-Koeffizient ein Maximum in der kritischen Konzentration besitzen.

In Abb. 7.2(b) ist das oben beschriebene Verhalten zu beobachten. Je geringer der Abstand der Temperatur der Isothermen zur kritischen Temperatur ist, desto höher werden die Soret-Koeffizienten. Unter der Annahme, dass die lokale Reibung, gegeben durch den Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels Cyclohexan, konstant ist, sind Diffusionskoeffizient  $D$  in Abb. 7.2(a) und der Soret-Koeffizient in Abb. 7.2(b) komplementär zueinander. Hohe  $S_T$ -Werte korrespondieren bei einer gegebenen Temperatur mit niedrigen Diffusionskoeffizienten und umgekehrt. Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten ist in Abb. 7.3(b) für Konzentrationen bis einschließlich der kritischen Konzentration gezeigt und gibt den oben geschriebenen Sachverhalt für die Isothermen wieder. Die Temperaturabhängigkeit von  $S_T$  bei gegebener Konzentration ist in erster Näherung das Inverse der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

**Vergleich mit Soret-Koeffizient eines Glasbildners** Vergleicht man  $S_T$  der niedrigsten und höchsten Temperatur der Isothermen aus Abb. 7.2(b) mit dem Soret-Koeffizient des Glasbildner Polystyrol/Toluol in Abb. 7.5(b), dann sind sie bei der Temperatur  $T \approx 22$  °C stark voneinander verschieden. Der Unterschied resultiert aus den unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen. Das gute Lösungsmittel Toluol für den Glasbildner auf der einen Seite steht dem Einfluss des schlechten Lösungsmittels Cyclohexan gegenüber. Erhöht man jedoch die Temperatur in System PS/Cyclohexan, dann wird aus dem schlechten ein gutes Lösungsmittel. Die Konsequenz ist eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit der Isothermen für PS/Cyclohexan ( $T = 78.9$  °C) in Abb. 7.5(b) wie die der Isothermen für den Glasbildner PS/Toluol, aber bei einer viel geringeren Temperatur ( $T = 22$  °C). Die Ähnlichkeit besteht in einer vergleichbaren relativen Abnahme von  $S_T$  ohne irgendwelche Strukturen (Maxima und Minima) verursacht durch Glas- oder Phasenübergang. Würde dies allgemein gelten, dann könnte durch Variation der Temperatur in verschiedenen Polymerlösungen der Einfluss der Qualität des Lösungsmittels auf den Soret-Koeffizienten durchgestimmt werden, um analoge Konzentrationsabhängigkeiten zu erreichen.

**Thermoeffusionskoeffizient** Eine Folge der sehr ähnlichen und komplementären Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und des Soret-Koeffizienten in den Abb. 7.2 und 7.3 ist die geringe Variation des Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T$  als Funktion der Konzentration bzw. der Temperatur.  $D_T$  ist als Funktion der Temperatur für verschiedene Konzentrationen in Abb. 7.6 dargestellt. Augenscheinlich verlaufen die eingezeichneten Arrheniusgesetze (gestrichelte Linien) praktisch parallel. Selbst bei der kritischen Konzentration  $w = 0.113$  g/g ist keine merkliche Abhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten vom Abstand zur kritischen Temperatur festzustellen. Ebenfalls in Abb. 7.6 sind  $D_T$ -Werte aus der Auswertung der Steigung der heterodynen Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  eingezeichnet. Zur Methode, die Steigung von  $\zeta_{het}$  zu analysieren, siehe Abschnitt 5.1.2.3 auf Seite 83. Thermoeffusionskoeffizienten, bestimmt aus der Steigung der heterodynen Beugungseffizienz bzw. aus der ihrer Sättigungsamplitude (über  $D_T = S_T D$ ), zeigen im Rahmen der Fehler eine gute Übereinstimmung.



**Abb. 7.6:** Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Polymerkonzentrationen in Polystyrol/Cyclohexan. Gestichelte Linien: Arrheniusgesetz. Legende: Konzentration in g/g. Offene Symbole:  $D_T$  aus Steigung (siehe Seite 83).

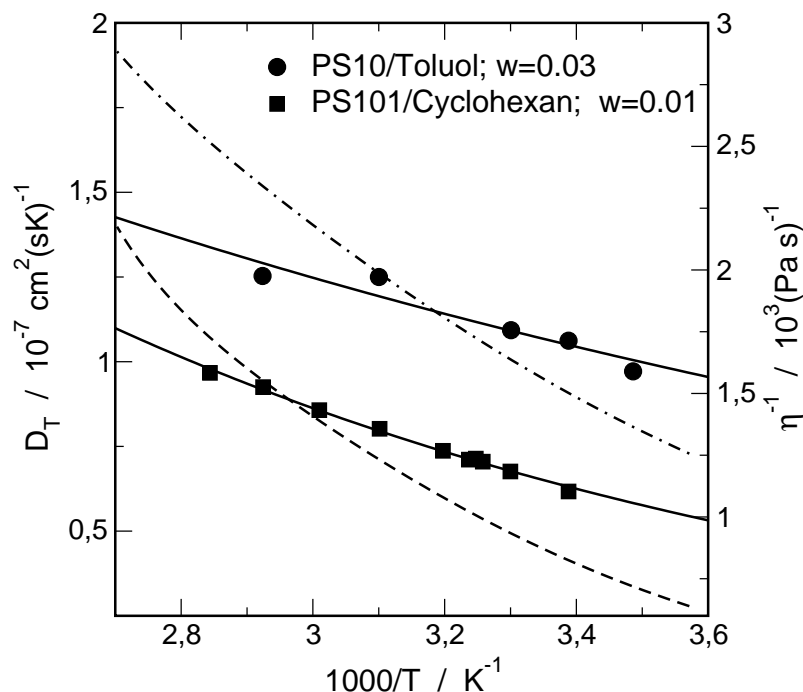
Für Polymermischungen wurde in [29] der Ansatz einer thermischen Aktivierung des Thermodiffusionskoeffizienten in der Form

$$D_T = D_T^0 \exp \left\{ -\frac{T_a^{D_T}}{T} \right\} \quad (7.3)$$

vorgeschlagen.  $T_a^{D_T}$  ist die Aktivierungstemperatur des Thermodiffusionskoeffizienten und  $D_T^0$  eine Konstante. Von Enge<sup>1</sup> wurde vorgeschlagen, dass die Aktivierungstemperatur für den Thermodiffusionskoeffizienten die gleiche sein sollte wie für den Diffusionskoeffizienten, da diese beiden Transportkoeffizienten durch die gleiche lokale Reibung dominiert werden [29]. Vergleicht man jedoch in Polymerlösungen die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels mit der des Thermodiffusionskoeffizienten, dann wird deutlich, dass  $D_T$  in Polymerlösungen eine geringere Temperaturabhängigkeit und damit eine geringe Aktivierungstemperatur besitzt als die der Viskosität (siehe Abb. 7.7). Dies ist nicht nur im System Polystyrol/Cyclohexan der Fall, sondern auch in dem Glasbildner Polystyrol/Toluol. Wertet man die Daten in Abb. 7.6 nach dem Arrheniusverhalten in Gl. 7.3 aus, so erhält man eine fast lineare Abhängigkeit der Aktivierungstemperaturen des Thermodiffusionskoeffizienten von der Konzentration. Die Aktivierungstemperaturen erstrecken sich dabei über einen Bereich von  $T_a \approx 800$  K bis  $T_a \approx 1900$  K für die untersuchten Konzentrationen bis  $w \approx 0.4$  g/g.

Zum Vergleich beträgt die Aktivierungstemperatur der Viskosität des reinen Lösungsmit-

<sup>1</sup>In einer späteren Publikation von Enge et al. [169] wird dies bereits auch in Frage gestellt. Es wird dort die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit der des Thermodiffusionskoeffizienten verglichen und ein deutlicher Unterschied festgestellt.



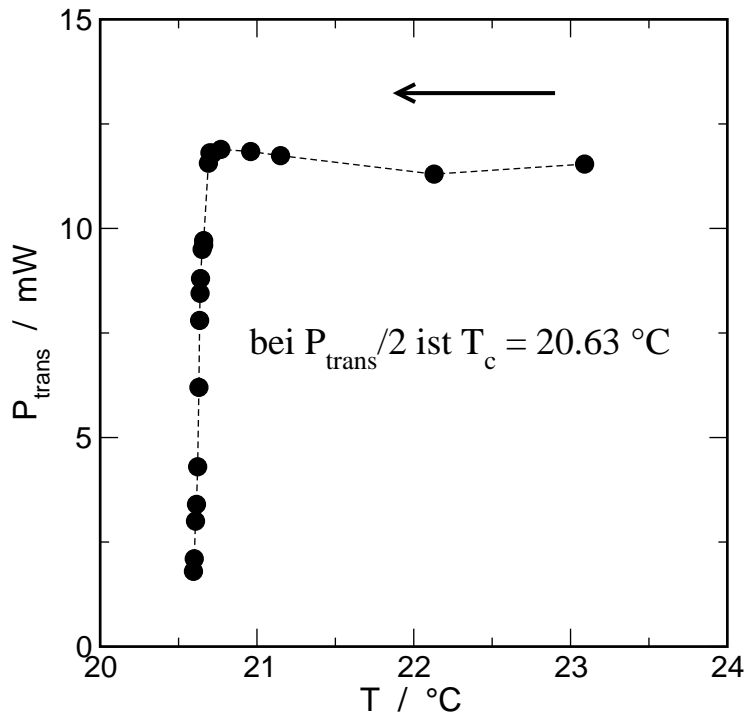
**Abb. 7.7:** Vergleich Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels und Thermoeffusionskoeffizient  $D_T$  von Polystyrol in Toluol ( $M_W = 10.3 \text{ kg/mol}$ ) und in Cyclohexan ( $M_W = 101 \text{ kg/mol}$ ). Durchgezogene Linien: Arrheniusgesetz für  $D_T$ . Strichpunktlinie:  $\eta^{-1}$  Toluol; gestrichelte Linie:  $\eta^{-1}$  Cyclohexan. Die Viskositäten  $\eta$  wurden aus [177] digitalisiert. Polymerkonzentration in g/g siehe Legende.

tels  $T_a \approx 1370 \text{ K}$ . Die  $T_a$  des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Cyclohexans in den Polymerlösungen ist für Konzentration bis  $w \approx 0.4 \text{ g/g}$  praktisch konstant mit  $T_a \approx 1855 \text{ K}$  nach den Daten von Kosfeld [176]. Erst ab Konzentrationen ab  $w \approx 0.4 \text{ g/g}$  steigt  $T_a$  an. Der Unterschied zwischen den Aktivierungstemperaturen für die Lösungsmittelviskosität und dem Selbstdiffusionskoeffizienten ist nur scheinbar. Berücksichtigt man über die Stokes-Einstein-Relation die Temperatur  $T$  als zusätzlichen Faktor im Zähler, dann werden die Aktivierungstemperaturen für  $\eta$  und  $D_s^s$  relativ ähnlich. Der Unterschied liegt dann noch bei etwa  $160 \text{ K}$ .

Aus diesen Gründen wird für die Korrektur der lokalen Reibung die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des reinen Lösungsmittels angesetzt. Trotzdem besteht nach wie vor eine Diskrepanz von etwa  $40 \%$  zwischen den Aktivierungstemperaturen des Thermoeffusionskoeffizienten und der für die Lösungsmittelviskosität. Auf die Auswirkungen dieses Unterschiedes wird in den folgenden Abschnitten noch genauer eingegangen. Eine Konsequenz ist, dass für den Diffusionskoeffizienten und dem Thermoeffusionskoeffizienten nicht pauschal die gleich Aktivierungstemperatur angesetzt werden kann. Eine mögliche Lösung dieses Problems besteht darin, dem Teil des Thermoeffusionskoeffizienten, der von der effektiven lokalen Reibung abhängt, die gleiche Temperaturabhängigkeit zuzubilligen wie die für die Viskosität des Lösungsmittels. Alle anderen Einflussfaktoren, außer dem des Reibungsanteils, auf den Thermoeffusionskoeffizienten besitzen ein eigene Temperaturabhängigkeit.

### 7.3 Reduzierte Darstellung

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den temperaturabhängigen Messungen der Transportkoeffizienten bei der kritischen Konzentration und deren Bestimmung. Diffusions-, Thermoeffusionskoeffizient und Soret-Koeffizient werden als Funktion der reduzierten Temperatur



**Abb. 7.8:** Bestimmung der kritischen Temperatur. Die Kühlrate betrug für  $T < 21.5$  °C  $3 \times 10^{-3}$  K/min und für  $T \geq 21.5$  °C 0.1 K/min.  $P_{\text{trans}}$  ist die durch Polymerlösung aus Polystyrol und Cyclohexan transmittierte Laserintensität (als elektrische Leistung detektiert).

$\epsilon$  dargestellt. Die Unterschiede zur Literatur in den gefundenen kritischen Exponenten werden diskutiert.

### 7.3.1 Bestimmung der kritischen Zusammensetzung

Die kritische Zusammensetzung wurde durch Bestimmung gleicher Volumenanteile der beiden Phasen wenige zehntel Kelvin unterhalb der Entmischungstemperatur ermittelt. Dazu wurden Proben verschiedener Polymerkonzentrationen im thermostatisierten Probenhalter der PCS-Anlage langsam (Kühlrate siehe Abb. 7.8) bis zur Eintrübung heruntergekühlt. Nach vollständiger Phasentrennung wurden die Phasenanteile durch Abmessen der Füllhöhe bestimmt. Dadurch ergab sich eine kritische Konzentration von  $w = 0.113$  g/g für das untersuchte Molekulargewicht von  $M_W = 101$  kg/mol.

Wird der Diffusionskoeffizient etwa 1 °C oberhalb von  $T_c$  bei verschiedenen Konzentrationen mittels Lichtstreuung gemessen, dann erhält man bei der kritischen Konzentration  $w_c$  ein Minimum. Die auf diese Weise ermittelte Konzentration entspricht der durch die Bedingung gleicher Volumenanteile bestimmten Konzentration  $w_c$ .

Zum System Polystyrol/Cyclohexan existieren in der Literatur eine Vielzahl an Untersuchungen zur kritischen Temperatur und Zusammensetzung. Von Melnichenko [86] wird ein empirisch gewonnenes Potenzgesetz zur Bestimmung des kritischen Volumenbruchs mit  $\phi_c = 7.69M_w^{-0.385}$  angegeben. Beim verwendeten Molekulargewicht von  $M_W = 101$  kg/mol liefert das ein  $\phi_c = 0.091$ . Zur Umrechnung von Volumenbrüchen auf Massenbrüche nimmt man im allgemeinen Additivität der Volumina an. Mit den bei [172] angegebenen Werten für die Dichten von Cyclohexan und Polystyrol erhält man  $w_c \approx 0.112$ . Diese Konzentration stimmt gut mit dem experimentell ermittelten  $w_c$  überein.

### 7.3.2 $\epsilon$ -Skalierung

In Polymerlösungen existiert eine Unzahl von Untersuchungen des kritischen Verhaltens von statischen Größen wie z. B. dem osmotischen Modul (siehe z.B. [178, 87, 84] und Zitate dort). Weitaus weniger Arbeiten liegen zum kritischen Verhalten des Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen vor. Hierzu zählen z. B. die Publikation von Melnichenko et al. [179] und von Woermann et al. [172]. Aufgrund der gefundenen Abhängigkeiten der thermodynamischen Größen in kritischen Polymerlösungen wird seit langem angenommen, dass diese binären Systeme nahe der kritischen Temperatur  $T_c$  eines Phasenübergangs durch einen Satz von universellen Exponenten beschrieben werden können [84]. Für Eigenschaften, wie die osmotische Suszeptibilität  $\chi$  und die Korrelationslänge  $\xi$  der Konzentrationsfluktuationen, wurden die Zusammenhänge

$$\xi \propto \epsilon^{-\nu} \quad (7.4)$$

$$\chi \propto \epsilon^{-\gamma} \quad (7.5)$$

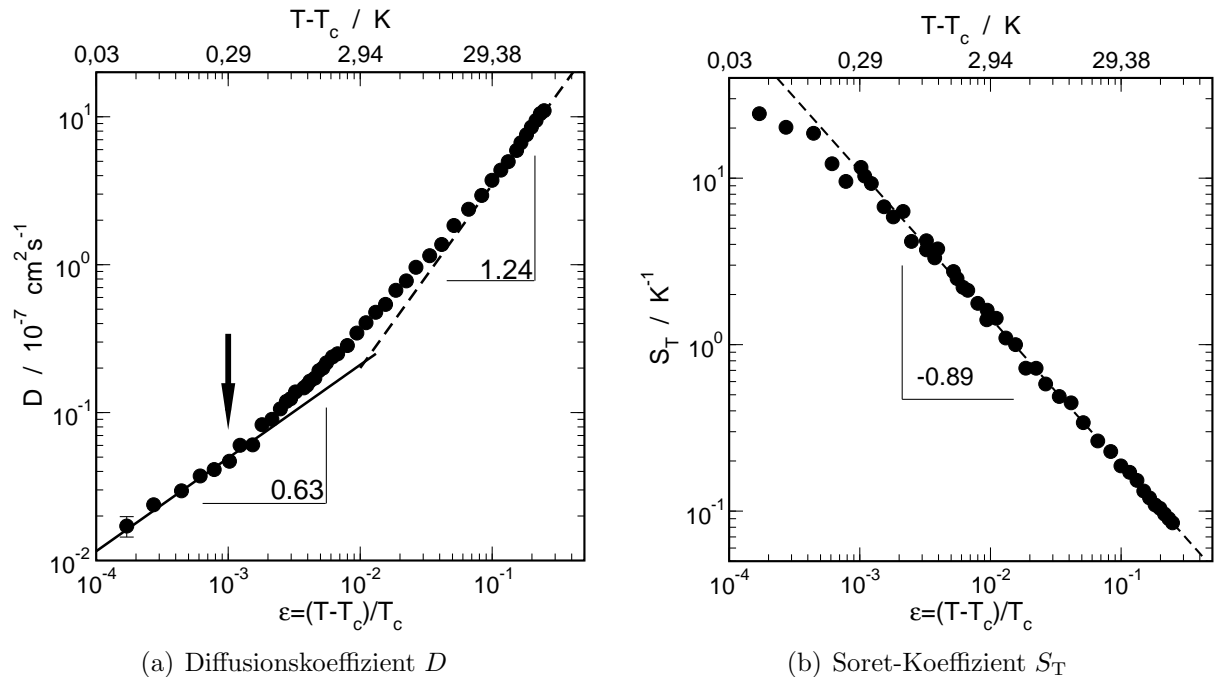
durch statische Streuexperimente ausgezeichnet bestätigt ([71, 85] und Referenzen).  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  ist dabei die reduzierte Temperatur und  $\gamma = 1.239$  und  $\nu = 0.63$  die universellen kritischen Exponenten. Sind die kritischen Fluktuationen im untersuchten System nur noch sehr klein oder mit anderen Worten ist der Abstand zu kritischer Temperatur groß, dann sind die Exponenten in den Gl. 7.4 und 7.5 durch Meanfield-Werte gegeben mit  $\gamma = 1$  und  $\nu = 0.5$ . Zwischen diesen beiden Bereichen, dem asymptotischen kritischen Verhalten (Ising Verhalten) bei kleinen  $\epsilon$  und dem Meanfield-Verhalten bei großen  $\epsilon$ , existiert der so genannte Crossover-Bereich.

Wie bereits erwähnt, wurden die berechneten Exponenten sehr gut durch Messungen der statische Korrelationslänge (aus dem Strukturfaktor) bestätigt. Dem gegenüber stehen überwiegend Lichtstreuexperimente, die für die dynamische Korrelationslänge (über Diffusionskoeffizienten aus PCS und/oder Linienbreite) im asymptotisch kritischen Bereich größere Exponenten gefunden haben als  $\nu = 0.63$ . Die Spannbreite erstreckt sich von  $\nu = 0.73$  und  $\nu = 0.79$  bei Munch et al. [180], über  $\nu = 0.77$  bei Woermann et al. [172] und Kuwahara et al. [181] bis zu  $\nu = 0.9$  bei Melnichenko et al. [179]. Darüber hinaus ist die dynamische Korrelationslänge stets größer als die statische Korrelationslänge [180, 179].

Die Lage des Crossover-Bereichs auf der  $\epsilon$ -Skala unterscheidet kritische Phänomene in hochmolekularen Lösungen von den kritischen Phänomenen in einfachen Flüssigkeiten. Die thermodynamischen Eigenschaften einer Polymerlösung nahe einem kritischen Punkt werden durch Konkurrenz zweier Längenskalen bestimmt. Eine Längenskala ist die der kritischen Konzentrationsfluktuationen, die geändert werden kann durch den Abstand zum kritischen Punkt, und die zweite ist der Gyrationradius des Polymermoleküls als Funktion des Molekulargewichts [86, 87]. Im asymptotischen Grenzfall des kritischen Punktes wird die Korrelationslänge viel größer als der Gyrationradius des Polymers und die Polymerlösung zeigt Ising typisches kritisches Verhalten. Erhöht sich jedoch das Molekulargewicht, dann schrumpft der Ising Bereich und das führt zu einem  $\Theta$ -Punkt trikritischen Verhalten [87].

**Diffusionskoeffizient** Die bei der kritischen Konzentrationen ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 7.9(a) als Funktion der reduzierten Temperatur  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$





**Abb. 7.9:** Diffusionskoeffizient  $D$  und Soret-Koeffizient von Polystyrol ( $M_W = 101$  kg/mol) in Cyclohexan als Funktion der reduzierten Temperatur  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  bei der kritischen Konzentration  $w_c = 0.113$  und  $T_c = 293.78$  K. Eingezeichnet sind Potenzgesetze mit scheinbaren kritischen Exponenten für  $D$  und  $S_T$  (siehe Text). Der Pfeil in Abb. 7.9(a) kennzeichnet den Übergang vom hydrodynamischen zum nicht-diffusiven Bereich.

dargestellt. Bei Betrachtung von  $D$  in dieser Darstellung ergeben sich drei Bereiche der reduzierten Temperatur. Bei  $(T - T_c) > 30$  K zeigt  $D$  ein Potenzverhalten mit einem scheinbaren Exponenten von 1.24 im Limes hoher Temperaturen. Ist der Abstand  $(T - T_c) < 0.3$  K, so läge bereits ein Exponent von 0.63 vor, der im Rahmen der Fehler sehr nahe dem theoretischen Wert von 0.67 für das asymptotische kritische Verhalten liegt. Es zeigt sich aber, dass im Bereich  $(T - T_c) < 0.3$  K bereits der nicht-diffusive kritische Bereich erreicht ist und somit die Konzentrationsfluktuationen größer sind als die typische Längenskala des Diffusionsexperiments. Bei noch kleineren Abständen als  $(T - T_c) < 0.03$  K sollte der Diffusionskoeffizient unabhängig werden von  $\epsilon$ , wie das in den typischen Lichtstreuexperimenten, statisch wie dynamisch, zu beobachten ist [178, 179].

**Soret-Koeffizient** Ein noch seltsameres Bild liefert die reduzierte Darstellung des Soret-Koeffizienten. In Abb. 7.9(b) ist  $S_T$  bei der kritischen Konzentration als Funktion von  $\epsilon$  dargestellt. Auf den ersten Blick zeigt der Soret-Koeffizient typisches kritisches Verhalten. Er folgt einem Potenzgesetz als Funktion der reduzierten Temperatur bis zu dem Bereich, mit  $(T - T_c) < 0.3$  K, in dem kritisches nicht-diffusives Verhalten vorliegt. Die Längenskala des Experiments reicht dort nicht mehr aus, damit sich die vollen Amplituden der Konzentrationsmodulationen ausbilden können. Würde man eine Modenverteilung annehmen, dann würden die Moden mit den größten Relaxationszeiten und Wellenlängen wegen der endlichen Ausdehnung des Experiments abgeschnitten. Die Folge ist eine effektive Verringerung der Amplituden des Konzentrationssignals. Der Soret-Koeffizient würde bei noch

kleineren  $(T - T_c)$ -Werten unabhängig von der reduzierten Temperatur, da über diese die Längenskala der Konzentrationsfluktuationen gesteuert wird.

Das hat die interessante Konsequenz, dass eine binäre kritischen Polymerlösung bei einer Temperatur knapp oberhalb der kritischen Temperatur die Längenskala des Experiments übernimmt und nicht die langwelligeren Konzentrationsfluktuationen, die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen würden. Ob allerdings die Konzentrationsmodulation mit einer Längenskala vorgegeben durch das TDFRS-Experiment in Polymerlösungen bei einem Temperatursprung ins Zweiphasengebiet gegen die spontan sich herausbildende Längenskala der entmischten Struktur konkurrieren können, bleibt offen. Vor allem dürfte es schwierig sein in einer entmischten Lösung von festen Strukturen zu sprechen, da sich sehr schnell nach dem Entmischen zwei homogenen Phasen herausbilden. In Polymerschmelzen konnte aber eben diese Adaptierung einer externen Längenskala bei der spinodalen Entmischung im Rahmen des Teilprojekts A8 des SFB481 gezeigt werden [182].

**Dynamische Korrelationslänge** Im Abschnitt 3.1 auf Seite 41 wurde die dynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  als charakteristische Länge für Konzentrationsfluktuationen in Form einer Stokes-Einstein-Relation (Gl. 3.17) eingeführt. Zur Berechnung der Korrelationslänge kann die Viskosität  $\eta_s$  des reinen Lösungsmittels verwendet werden. Weiter oben wurde bereits darauf hingewiesen, dass im Bereich der kritischen Konzentration die Temperaturabhängigkeit der Viskosität den Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels bestimmt. Aus diesem Grund ist die lokale Reibung, wie im Fall der hier untersuchten kritischen Konzentration, durch  $\eta_s$  gegeben. Auf Basis von Gl. 3.17 wurde die dynamische bzw. hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  mit

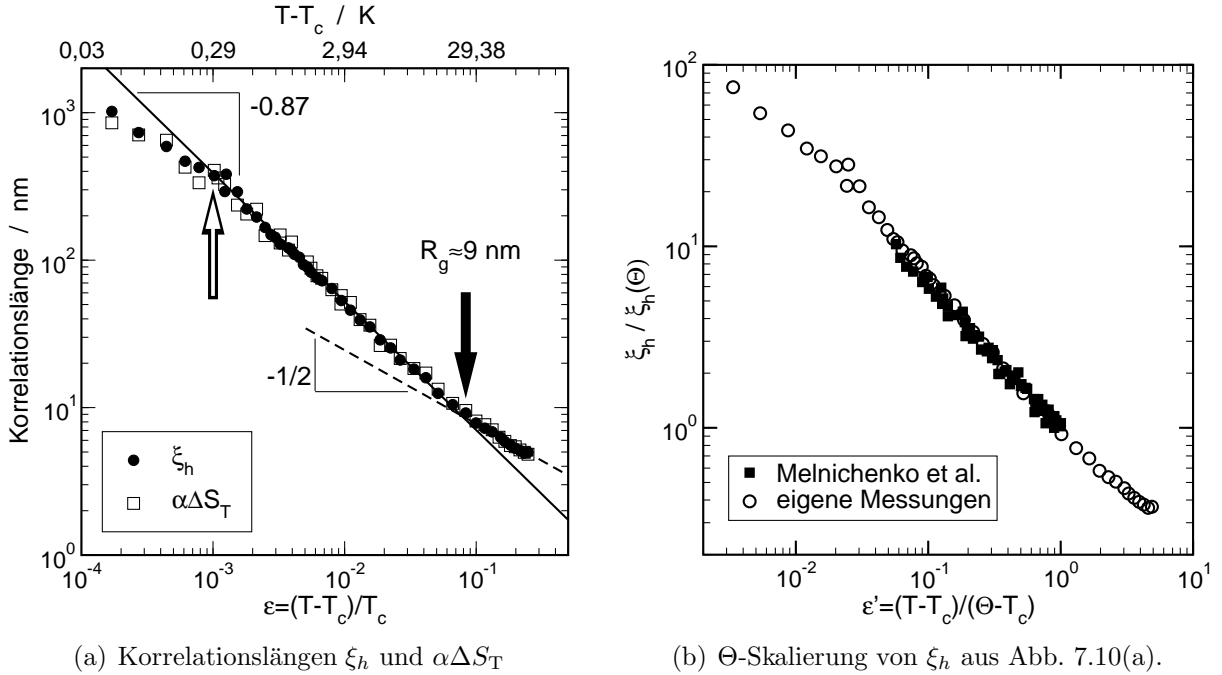
$$\xi_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D} \quad (7.6)$$

aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten und der Viskosität des Lösungsmittels berechnet.  $\eta_s$  von Cyclohexan wurde aus den digitalisierten Daten von Ref. [177] parametrisiert. In der Literatur wird ebenfalls Gl. 7.6 verwendet, um in Polymerlösungen aus dem Diffusionskoeffizienten die dynamische Korrelationslänge zu berechnen [179, 180, 183, 184].

$\xi_h$  ist in Abb. 7.10(a) als Funktion der reduzierten Temperatur  $\epsilon$  dargestellt. Im Temperaturbereich  $(T - T_c)/T_c > 0.1$  ist im Gegensatz zum Diffusionskoeffizienten, wo noch in Abb. 7.9(a) ein scheinbarer Exponent von  $\nu = 1.24$  festgestellt wurde, nun der Meanfield-Exponent  $\nu = 0.5$  für die dynamische Korrelationslänge der geeignete Wert. In Abb. 7.10(a) ist  $\nu = 0.5$  als gestichelte Linie eingezeichnet. Im Bereich zwischen  $10^{-3} < (T - T_c)/T_c < 0.1$  findet sich für  $\xi_h$  (durchgezogene Linie in Abb. 7.10(a))

$$\xi_h \propto \epsilon^{-0.87 \pm 0.01}. \quad (7.7)$$

Für  $(T - T_c)/T_c < 10^{-3}$  ist eine Abweichung von obigem Potenzgesetz (Gl. 7.7) zu erkennen und durch einen offenen Pfeil in Abb. 7.10(a) gekennzeichnet. Diese Abweichung markiert den Übergang vom hydrodynamischen Bereich zum nicht-diffusiven kritischen Verhalten. Nach Adam und Delsanti [185] ist dieser Übergang in Polymerlösungen durch die Bedingung  $q\xi_h < 1$  gegeben, mit  $q$  als Streuvektor. In Abb. 7.10(a) ist  $q\xi_h = 0.41$  und somit ist nur noch nicht diffusives kritisches Verhalten für  $\epsilon < 10^{-3}$  bzw.  $(T - T_c) = 0.29$  K zu erwarten. Qualitativ entspricht der gefundene Wert für  $q\xi_h$  dem von Melnichenko et al. [179] mit  $q\xi_h = 0.26$ .



**Abb. 7.10:** Korrelationslänge und Literaturvergleich (siehe Text)

Der Wechsel zwischen den beiden Potenzgesetzen für die dynamische Korrelationslänge in Abb. 7.10(a) geschieht bei einer charakteristischen Längenskala. Diese Längenskala ist durch die Ausdehnung und damit durch das Molekulargewicht gegeben. Es wurde bereits im Kapitel 4.3 (Seite 62) erläutert, dass es im kritischen Verhalten von Polymerlösungen zwei konkurrierende Längenskalen gibt. Eine ist die Ausdehnung der Konzentrationsfluktuationen und die andere ist bestimmt durch den Gyrationradius des Polymermoleküls. Deshalb sollten in den experimentellen Daten, wenn die Korrelationslänge aufgetragen wird gegen die reduzierte Temperatur, zwei Potenzgesetze sichtbar werden. Der Bereich des asymptotischen kritischen Verhaltens mit den universellen kritischen Exponenten  $\nu = 0.63$  des 3D Ising Modells ( $N = 1$ ) und das trikritische  $\Theta$ -Regime mit den Meanfield Exponenten  $\nu = 0.5$ . Diese beiden Regime können eindeutig für  $\xi_h$  in Abb. 7.10(a) identifiziert werden. Außerdem entspricht der Übergangsbereich sehr zufriedenstellend der von Anisimov et al. [71] angegebenen Bedingung

$$\xi \approx \xi_h \approx R_g, \quad (7.8)$$

da nach [168] der Gyrationradius des verwendeten Molekulargewichts  $R_g \approx 9$  nm beträgt. Dies entspricht einer reduzierten Übergangstemperatur von  $\epsilon \approx 0.1$ . Interessanterweise wird dieses Übergangsregime in den Daten von Melnichenko et al. [179] zur dynamischen Korrelationslänge von Polystyrol in Methylcyclohexan nicht beobachtet. Dies ist aber auf Grund des kleinen Molekulargewichts ( $M_W = 5700$  g/mol) des dort untersuchten Polystyrols verständlich. Je kleiner die Molekulargewichte, desto größer werden die reduzierten Übergangstemperaturen, und deshalb ist der Übergangsbereich in der dynamischen Korrelationslänge bei Melnichenko et al. [179] nicht erkennbar. Von Melnichenko et al. wurden an den gleichen Proben ebenfalls statische Lichtstreuungsmessungen durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die statische Korrelationslänge stets kleiner ist und deshalb auch der Übergang vom Meanfield- zum Ising-Regime charakterisiert werden konnte.

Der in Abb. 7.10(a) gefundene kritische Exponent  $\nu$  im Bereich  $0.03 \text{ K} < (T - T_c) < 30 \text{ K}$

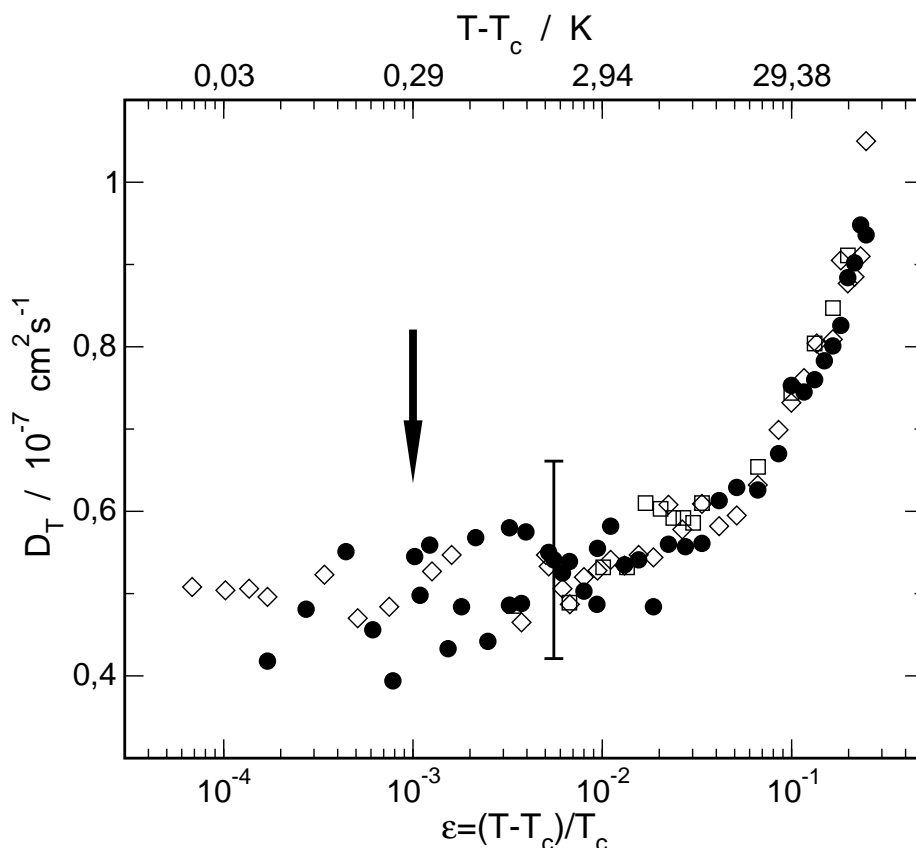
unterscheidet sich von dem theoretischen Wert ( $\nu = 0.63$ ). Dies ist für die dynamische Korrelationslänge nicht ungewöhnlich. Melnichenko et al. [179] bestimmte einen Wert von  $\nu = 0.9$  für Polystyrol in Methylcyclohexan und ist damit relativ nahe an dem hier gefundenen Wert. Eine Zusammenschau sämtlicher von Melnichenko et al. untersuchten Systeme (PDMS/Brombenzol, PDMS in superkritischem  $\text{CO}_2$  und PS/Methylcyclohexan; siehe Abb. 5 in Ref. [179]) liefert  $\nu = 0.8$ . Dieser Wert wird nach Meinung des Autors von Melnichenko noch unterschätzt. Weitere Veröffentlichungen zu kritischen Exponenten der dynamischen Korrelationslänge liefern ebenfalls höhere Werte im Bereich von  $\nu = 0.73$  bis  $\nu = 0.79$  [172, 180, 181]. Es besteht offensichtlich für Polymerlösungen ein Diskrepanz zwischen den von theoretischer Seite berechneten und den aus Experimenten ermittelten kritischen Exponenten. In der Tendenz fallen die aus dem Experiment gewonnen kritischen Exponenten häufig zu hoch aus. Dies betrifft, um es noch einmal klar hervorzuheben, nur die Exponenten der dynamischen Korrelationslänge  $\xi_h$  und nicht die der statische Korrelationslänge  $\xi_s$ .  $\xi_s$  ist von Seiten der Theorie und des Experiments sehr gut verstanden und die kritischen Exponenten stimmen mit sehr hoher Präzision überein (siehe hierzu die aus Anisimov et al. [71] wiedergegeben Abb. 4.10 auf Seite 72 oder Abb. 13 von Wignall et al. [186]).

**$\Theta$ -Skalierung** Das kritische Verhalten der dynamischen Korrelationslänge war in Abb. 7.10(a) geprägt von zwei verschiedenen Potenzgesetzen und einem Übergangsregime. Für die statische Korrelationslänge wird von Anisimov et al. [71] dieses Übergangsverhalten für eine große Bandbreite von Molekulargewichten mit einer sogenannten reduzierten Übergangstemperatur erfolgreich dargestellt. Melnichenko et al. [179] schlug für die dynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  eine ähnliches Vorgehen vor. Auf der Arbeit von de Gennes [7] aufbauend, dass die reduzierte Temperatur  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  nicht den trikritischen  $\Theta$ -Punkt in Polymerlösungen berücksichtigt, wurde von Melnichenko et al. die Skalenvariable

$$\epsilon' = \frac{T - T_c}{\Theta - T_c} \quad (7.9)$$

zur Darstellung der dynamischen Korrelationslänge verwendet.  $\Theta$  ist dabei die  $\Theta$ -Temperatur des untersuchten Systems. Die neue Skalenvariable  $\epsilon'$  trägt beiden Temperaturunterschieden Rechnung, dem Unterschied  $(T - T_c)$  zur kritischen Temperatur ebenso wie zur  $\Theta$ -Temperatur mit  $(\Theta - T_c)$ . Der Nutzen der Skalenvariable  $\epsilon'$  wurde von Wignall et al. [186] (siehe dort Abb. 24) für Polymerlösungen und Polymerschmelzen demonstriert.

Die Ergebnisse zur dynamischen Korrelationslänge  $\xi_h$  aus Abb. 7.10(a) wurden zusammen mit den Daten von Melnichenko et al. [179] (dort ist es die Abb. 9) in Abb. 7.10(b) eingezeichnet. Die Daten von Melnichenko et al. wurden als ausgefüllte Quadrate zusammengefasst. Als  $\Theta$ -Temperatur wurde  $\Theta = 35.5 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt und die dynamische Korrelationslänge bei dieser Temperatur zu  $\xi_h(\Theta) \approx 13.6 \text{ nm}$  für das in dieser Arbeit untersuchte System PS/Cyclohexan berechnet. Die Daten von Melnichenko et al. stimmen relativ gut mit denen aus der vorliegenden Arbeit überein. Vor allem ist anzumerken, dass hier sehr verschiedene kritischen Systeme ein allgemeines Verhalten als Funktion von  $\epsilon'$  an den Tag legen. Die kritischen Systeme von Melnichenko et al. waren PDMS in Brombenzol, Polystyrol in Methylcyclohexan und PDMS in superkritischem  $\text{CO}_2$ . Im System Polystyrol/Methylcyclohexan beträgt  $\Theta = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ . Da diese Temperatur direkt in die Skalenvariable  $\epsilon'$  eingeht und zur  $\Theta$ -Temperatur in PS/Cyclohexan ein relativ großer Unterschied besteht, ist der Wert der Skalenvariable  $\epsilon'$  nicht zu unterschätzen, um Gemeinsamkeiten kritischer Systeme darzustellen.



**Abb. 7.11:** Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  von Polystyrol ( $M_W = 101 \text{ kg/mol}$ ) in Cyclohexan als Funktion der reduzierten Temperatur  $\epsilon$  bei der kritischen Konzentration  $w = 0.113 \text{ g/g}$ . Gefüllte Kreise:  $D_T$  über Relation  $D_T = S_T D$ . Offene Rauten:  $D_T$  aus Kurzeitmessungen bzw. aus Steigung der heterodynem Beugungseffizienz ermittelt. Offene Quadrate:  $D_T$  für  $w = 0.1 \text{ g/g}$  mit gleichem  $T_c = 293.78 \text{ K}$  skaliert. Der Pfeil kennzeichnet den Übergang von hydrodynamischen Regime zum nicht-diffusiven Bereich.

**Thermodiffusionskoeffizient** Die Theorie der Thermodiffusion im kritischen Gebiet trifft bezüglich des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  eine klare Vorhersage [40].  $D_T$  wird als Funktion der reduzierten Temperatur eine Konstante bleiben bei Annäherung an die kritische Temperatur. Wird der Thermodiffusionskoeffizient aus einem kritischen Anteil  $\Delta D_T$  und einem nicht-kritischen Hintergrundanteil  $D_T^b$  zusammengesetzt in der Form

$$D_T = D_T^b + \Delta D_T, \quad (7.10)$$

dann liefert die Abschätzung im asymptotischen Grenzfall des kritischen Punktes  $\Delta D_T = 0$  [40]. Trotz der Streuung des Thermodiffusionskoeffizienten in Abb. 7.11 ist die Konstanz von  $D_T$  für kleine reduzierte Temperaturen gut zu erkennen. In Polymerschmelzen [29] und in niedermolekularen Mischungen [154, 128] wurde dieses Verhalten bereits gefunden.  $D_T$  bleibt selbst im Bereich des nicht-diffusiven kritischen Verhaltens in Abb. 7.11 konstant. Dies ist aber nur bedingt durch das gemeinsame Verlassen der Potenzgesetze für das kritische Verhalten von Diffusions- und Soret-Koeffizienten in den Abb. 7.9.

**Korrelationslänge und Soret-Koeffizient** An dieser Stelle soll für Polymerlösungen der Versuch unternommen werden, den Soret-Koeffizienten mit einer statischen Eigenschaft, die kritisches Verhalten zeigt, zu korrelieren. Von Enge et al. [131] konnte gezeigt

werden, dass im Meanfield-Regime einer Polymerlösung der Soret-Koeffizient proportional ist zum Strukturfaktor und damit zum Quadrat der statischen Korrelationslänge. Die im folgenden gefundenen Ergebnisse stimmen nicht mit denen der oben zitierten Arbeit von Enge et al. überein. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und der von Enge et al. kommt dadurch zustande, wie der Thermodiffusionskoeffizient als thermisch aktivierte Größe dargestellt wird. Von Enge et al. wird  $D_T$  wie in Gl. 7.3 verwendet.<sup>2</sup> Die vorliegende Arbeit möchte aber darauf hinweisen, dass man zu anderen Ergebnissen gelangt, wenn man jedem Faktor im Ansatz von  $D_T$ , mit

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta_{\text{eff}}} \quad (7.11)$$

wie er bei den Glasbildner gemacht wurde, eine eigene Temperaturabhängigkeit zubilligt. Die effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  ist dabei die Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_s$  in Gl. 7.6.

Der Thermodiffusionskoeffizient wurde in Gl. 7.3 mit einer Aktivierungstemperatur  $T_a^{D_T}$  als thermisch aktiviert angesetzt. Der Diffusionskoeffizient ist nach Gl. 7.6 eine Funktion der Korrelationslänge  $\xi_h$ , der Lösungsmittelviskosität  $\eta_s$  und explizit der Temperatur  $T$ .

Nimmt man eine thermisch aktivierte Lösungsmittelviskosität mit einer Aktivierungstemperatur  $T_a^\eta$  und einer Konstante  $\eta_0$  der Form

$$\eta_s = \eta_0 \exp\{T_a^\eta/T\} \quad (7.12)$$

an, dann wird  $D$  zu

$$D = D_0 \frac{T}{\exp\{T_a^\eta/T\}} \epsilon^\nu. \quad (7.13)$$

Alle Konstanten in Gl. 7.6 wurden zu  $D_0$  für Gl. 7.13 zusammengefasst.  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  ist wiederum die reduzierte Temperatur und  $\nu$  der kritische Exponenten mit seinen beiden Werten von 0.5 bzw. 0.87 entsprechend den gefundenen experimentellen Ergebnissen nach Abb. 7.10(a). Auf Seite 139 wurde bereits auf den Unterschied in den Aktivierungstemperaturen für die lokale Reibung hingewiesen. Es ist nicht angebracht, in Lösungen a priori die gleichen Aktivierungstemperaturen für den Thermodiffusionskoeffizienten wie für den Diffusionskoeffizienten anzusetzen. Der Soret-Koeffizient ist dann mit Gl. 7.13 für den Diffusionskoeffizienten  $D$  und mit Gl. 7.3 für den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$

$$\begin{aligned} S_T &= \frac{D_T}{D} = \\ &= \frac{D_T^0 \exp\{-T_a^{D_T}/T\}}{D_0 \frac{T}{\eta_0 \exp\{T_a^\eta/T\}} \epsilon^\nu} = \\ &= S_T^0 \frac{\exp\{(T_a^\eta - T_a^{D_T})/T\}}{T} \epsilon^{-\nu}. \end{aligned} \quad (7.14)$$

$S_T^0$  hat dabei die auftretenden Konstanten aufgenommen. Rechnet man den thermisch aktivierten Teil (alle Faktoren außer  $\epsilon^{-\nu}$  in der letzten Zeile von Gl. 7.14) aus den experimentellen Daten des Soret-Koeffizienten heraus, so erhält man den kritischen Anteil des Soret-Koeffizienten  $\Delta S_T$ . Für diese gilt dann wegen  $\xi_h \propto \epsilon^{-\nu}$ :

$$\Delta S_T \propto \xi_h \quad (7.15)$$

---

<sup>2</sup>Anzumerken ist, dass sich Enge et al. [131] kritisch mit den von ihnen gemachten Ansatz auseinandersetzen. Sie stellen zur Debatte, ob die Aktivierungstemperatur des Thermodiffusionskoeffizienten identisch ist mit der Aktivierungstemperatur der Scherviskosität.

Dieses Resultat ist für  $\Delta S_T$  in Abb. 7.10(a) mit einer geeignet gewählten Konstante  $\alpha$  dargestellt. Grundsätzlich zeigt dies nur die Konsistenz der gesamten Betrachtungen. Damit wird aber keine neue Information geliefert, da sonst die Aktivierungstemperatur  $T_a^{D_T}$  aus einer anderen Quelle als  $D_T$  bzw.  $S_T$  zugänglich sein müsste. Trotzdem zeigen diese Betrachtungen, dass der Soret-Koeffizient auch eine Funktion der dynamischen Korrelationslänge ist.

Bleibt der scheinbare Widerspruch zwischen den verschiedenen Ansätzen für  $D_T$  aufzuklären. In Gl. 7.14 wurde  $D_T$  mit der Aktivierungstemperatur  $T_a^{D_T}$  wie in Gl. 7.3 angesetzt und im Abschnitt der binären Gläser auf Seite 109 wurde  $D_T = \Delta_T/\eta_{\text{eff}}$  vorgeschlagen.  $\eta_{\text{eff}}$  war die lokale Reibung, die hier gegeben ist durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des reinen Lösungsmittels (speziell für die hier betrachtete kritische Konzentration).  $\Delta_T$  enthielt alle anderen Beiträge zum Thermoeffusionskoeffizienten, die nicht explizit von der lokalen Reibung abhingen. Damit war aber nicht gesagt, dass  $\Delta_T$  keine Temperaturabhängigkeit besitzt. Das Umschreiben der obigen Ansätze für  $D_T$  erfolgt wie:

$$\begin{aligned}
 D_T &= D_T^0 \exp\{-T_a^{D_T}/T\} = \\
 &= D_T^0 \exp\{-T_a^{D_T}/T\} \exp\{(T_a^\eta - T_a^\eta)/T\} = \\
 &= \underbrace{D_T^0 \eta_0 \exp\{(T_a^\eta - T_a^{D_T})/T\}}_{\Delta_T} \cdot \underbrace{(\eta_0 \exp\{T_a^\eta/T\})^{-1}}_{\eta_{\text{eff}}^{-1}} = \\
 &= \frac{\Delta_T}{\eta_{\text{eff}}} \tag{7.16}
 \end{aligned}$$

$\Delta_T$  ist somit explizit temperaturabhängig und besitzt eine Aktivierungstemperatur von  $T_a^\eta - T_a^{D_T} \approx 390$  K bei der kritischen Konzentration von  $w_c = 0.113$  g/g. Im untersuchten System Polystyrol/Cyclohexan besitzt damit  $\Delta_T$  bei jeder Konzentration eine andere Aktivierungstemperatur, da  $T_a^{D_T}$  eine nahezu lineare Funktion der Konzentration  $w$  ist (siehe hierzu Erläuterungen auf Seite 139). Es genügt also nicht, aus  $D_T$  die lokale Reibung via der Lösungsmittelviskosität herauszulösen, um mit der Relation  $S_T = D_T/D$  auf das kritische Verhalten des Soret-Koeffizienten schließen zu können.

## 7.4 Zusammenfassung Phasenübergang

Erstmals wurden über einen weiten Konzentrationsbereich Soret-Koeffizient und Thermoeffusionskoeffizient unter den Bedingungen eines Phasenübergangs 2. Ordnung und bei verschiedenen Temperaturen in Polymerlösungen untersucht. Die lokale Reibung, und damit der Thermoeffusionskoeffizient, war nicht empfindlich gegenüber dem Phasenübergang. Dagegen zeigten der Diffusionskoeffizient und der Soret-Koeffizient typisches Verhalten, wenn die treibende Kraft der Diffusion durch die Nähe einer Mischungslücke stark modifiziert wird. Bei der kritischen Konzentration ist  $D$  einem „critical slowing down“ unterworfen.  $S_T$  verhält sich zum Diffusionskoeffizienten komplementär und steigt stark an. Kritische Exponenten konnten im Meanfield-Bereich ebenso wie im Ising-Regime bestimmt werden. Im letzteren wurden Abweichungen vom Potenzverhalten der dynamischen Korrelationslänge im Vergleich zur statischen Korrelationslänge festgestellt. Das vorgefundene kritische Verhalten ist in Einklang mit Arbeiten in der Literatur zum Diffusionskoeffizient in Polymerlösungen.





# Kapitel 8

## Softpolymer in einem guten Lösungsmittel

Um den Einfluss von Glas- und Phasenübergang 2. Ordnung zu vermeiden, werden Diffusion und Thermodiffusion in PDMS/Toluol Lösungen untersucht. Es wurden konzentrations- und temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Die Beeinflussung des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  durch Reibungseffekte ist nur noch gering im Vergleich zum Glasbildner PS/Toluol. Das Wegfallen sich stark ändernder physikalischer Bedingungen, wie Glas- und Phasenübergang, lassen Feinstrukturen in  $D_T$  erkennen. Eine mögliche Ursache könnte in der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials liegen. Die Messergebnisse von Schäfer [27] können für den Diffusionskoeffizienten gut bestätigt werden, jedoch finden sich in  $D_T$  Abweichungen im Absolutwert und in seiner Konzentrationsabhängigkeit.

---

Die bisher dargelegten Ergebnisse sind immer geprägt von einer starken physikalischen Grundeigenschaft. Glasübergang und Phasenübergang in Polystyrollösungen wirkten sich eindeutig auf die Transporteigenschaften aus. Der Massentransport durch Diffusion wurde in beiden Fällen stark verlangsamt. Die Kopplung zwischen Temperatur- und Massenstrom reagierte hingegen sehr spezifisch. Der Glasübergang griff auf den Thermodiffusionskoeffizienten zu und ein Phasenübergang 2. Ordnung machte sich stark im Soret-Koeffizienten bemerkbar. Unterlag der Soret-Koeffizient einer starken Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur, so war der Thermodiffusionskoeffizient hiervon relativ unbeeinflusst. Ebenso gilt das für den umgekehrten Fall.

Um den Einfluss eines Glas- und Phasenübergangs auszuschalten bedarf es eines Polymers mit sehr niedriger Glas temperatur und eines relative guten Lösungsmittels für dieses Polymer. Der Glasübergang sollte wenigstens  $\approx 100$  K von der Messtemperatur entfernt sein, da sich dieser in einer stetigen Verlangsamung der Dynamik bemerkbar macht.

Das Polymer in den Untersuchungen dieses Abschnitts ist das Softpolymer Polydimethylsiloxan (PDMS). Seine Glas temperatur liegt bei etwa  $T_g \approx 150$  K und ist damit mindestens

145 K von den Messtemperaturen entfernt. Der Einfluss eines Glasübergangs sollte damit sehr gering sein. Die niedrige Glastemperatur von PDMS ist bedingt durch die hohe Beweglichkeit der PDMS-Ketten. Ein Ausdruck dessen ist die geringe Steifigkeit von PDMS. Sein charakteristisches Verhältnis ist etwa halb so groß wie das von Polystyrol. In PDMS-Lösungen ist gut zu beobachten, wie die hohe Viskosität aufgrund von Verschlaufungen bei großen Molekulargewichten erst auf einer Zeitskala von Sekunden und Minuten ein Fließen der Lösung zulässt. Trotzdem befinden sich die Lösungen nicht im Glaszustand, da die kalorische Glastemperatur weit unterhalb der Messtemperatur liegt. Auch kann von den PDMS-Lösungen nicht von unterkühlten Flüssigkeiten gesprochen werden, da die Schmelztemperatur für reines PDMS bei etwa  $-60\text{ °C}$  liegt.

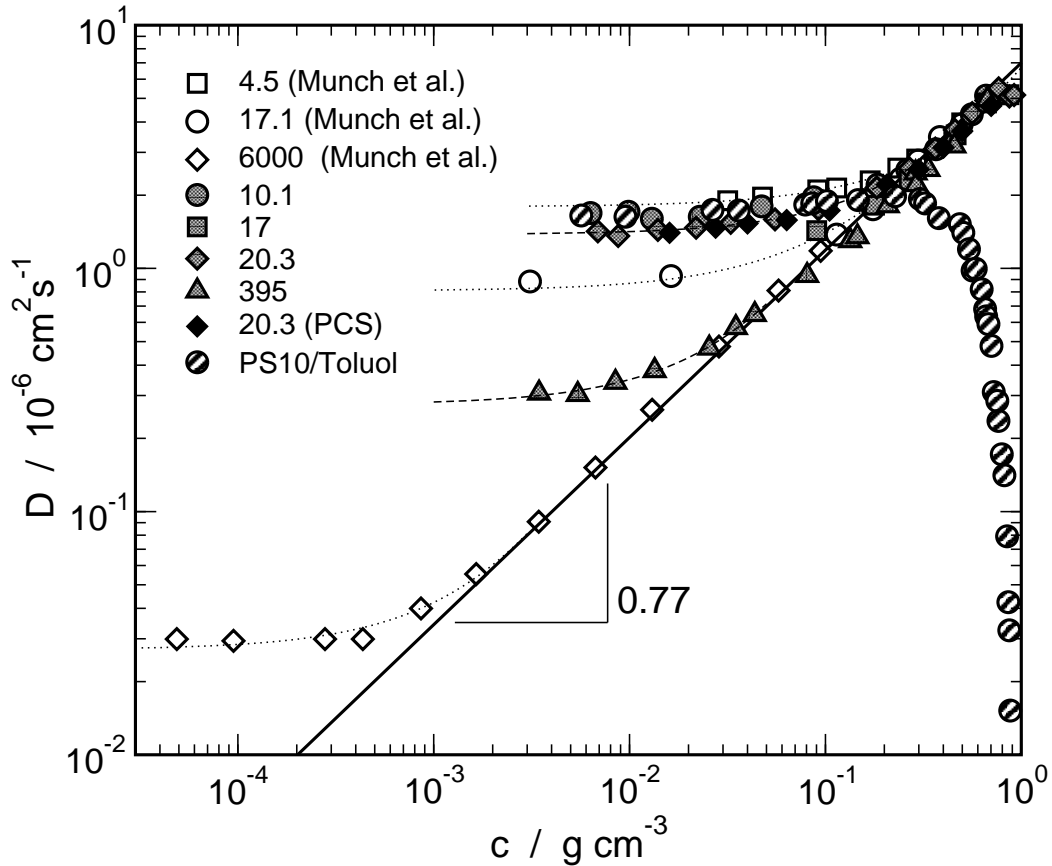
Als noch relativ gutes Lösungsmittel für PDMS gilt Toluol. Die verwendeten Molekulargewichte waren in jeder Konzentration in Toluol gut löslich und zeigten keinerlei Trübungserscheinungen. Trotzdem ist Toluol für PDMS ein schlechteres Lösungsmittel als für Polystyrol. Einen Hinweis darauf liefert die so genannte  $\Theta$ -Temperatur. Sie gibt die kritische Entmischungstemperatur für den Grenzfall unendlich hohen Molekulargewichts an und beträgt  $T_\Theta \approx -30\text{ °C}$  [168]. Die hier untersuchten Molekulargewichte sollten noch niedrigere Entmischungstemperaturen besitzen. Die Exponenten der Mark-Houwink-Sakurada Gleichung der intrinsischen Viskosität ist mit 0.65 für Molekulargewicht zwischen 20 und 1300 kg/mol [168] noch relativ hoch. Dieser Wert liegt zwischen denen für sehr gute Lösungsmittel von etwa 0.7 – 0.76 und dem Exponent von 0.5 für kurze nicht gequollene Ketten.

## 8.1 Konzentrationsabhängigkeit

In Abb. 8.1 ist der Diffusionskoeffizient von PDMS in Toluol bei  $T = 295\text{ K}$  gezeigt. Die eigenen Messungen wurden um die Daten von Munch et al. [187] ergänzt, da damit auch  $D$  für ein sehr hohes Molekulargewicht ( $M_W = 6000\text{ kg/mol}$ ) zur Verfügung steht. Mit Hilfe von der Stokes-Einstein-Relation wurden die Werte von Munch et al. [187] auf die Temperatur  $T = 295\text{ K}$  umgerechnet. Der Korrekturfaktor beträgt  $\approx 1.6\%$ . Da die eigenen Messdaten als Funktion des Gewichtsbruchs vorliegen, wurde zur Umrechnung ( $c = \rho w$ ) die Dichte der PDMS/Toluol Lösungen mit  $\rho \approx (0.865 + 0.107 \times w)\text{ g/cm}^3$  approximiert.

Die von Much et al. [187] mit Lichtstreuung ermittelten Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit denen aus TDFRS gewonnenen überein. Diese Übereinstimmung kann auch durch eigene PCS-Messungen an Lösungen mit dem Molekulargewicht  $M_W = 20.3\text{ kg/mol}$  bestätigt werden (Abb. A.1 auf Seite 207). Abb. 8.1 zeigt in den verdünnten Lösungen die typische Molekulargewichtsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Allerdings muss angemerkt werden, dass in verdünnten Lösungen Diffusionskoeffizienten von Munch et al. [187] des PDMS mit  $M_W = 17.1\text{ kg/mol}$  weit unterhalb der Werte liegen, als die mit TDFRS an vergleichbaren Molekulargewichten gemessenen. Eine mögliche Erklärung wäre eine hohe Polydispersität der von Munch et al. verwendeten Proben. In [187] wird als obere Grenze  $M_W/M_n \approx 1.3$  angegeben, die im Vergleich zu den mit TDFRS in dieser Arbeit vermessenen Proben deutlich größer ist (siehe Tab. B.9, Seite 214).

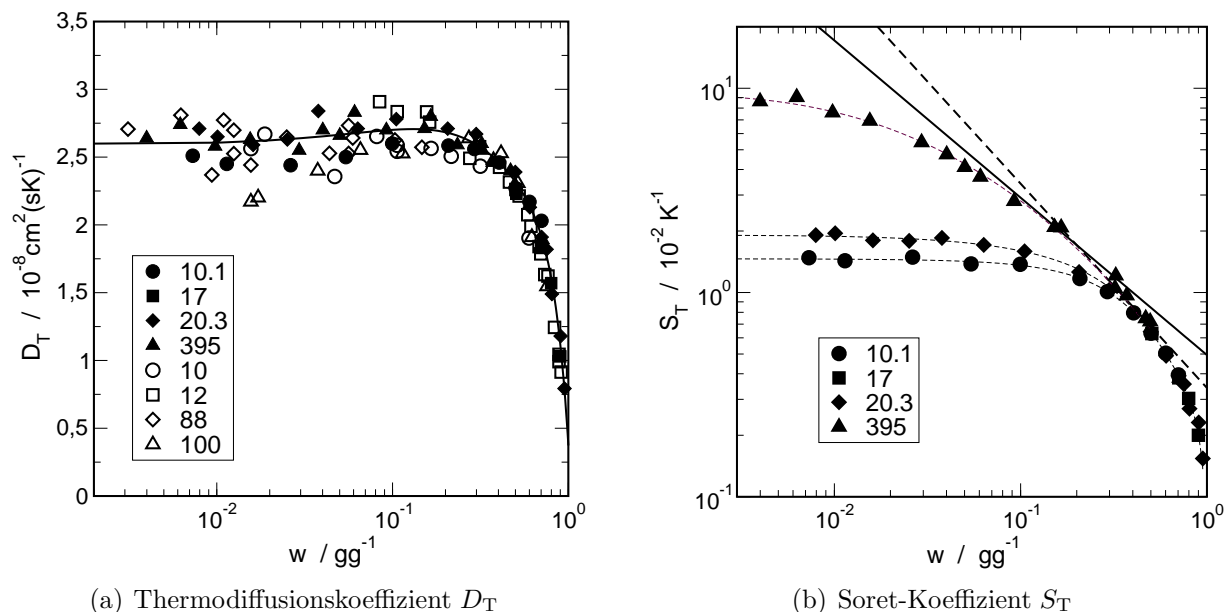
Die semiverdünnten Lösungen zeichnen sich durch ein Skalengesetz mit Exponent 0.77 aus. Dies ist der von Munch et al. gefundene Exponent und scheint bis zu Konzentrationen von  $c \approx 0.6\text{ g/cm}^3$  zu gelten. Er entspricht auch exakt dem theoretischen Wert des Skalensexponenten für den Diffusionskoeffizienten in semiverdünnten Lösungen. Diese genaue



**Abb. 8.1:** Diffusionskoeffizient  $D$  im System PDMS/Toluol. Literaturdaten [187] wurden auf die Messtemperatur  $T = 295 \text{ K}$  umgerechnet (siehe Text). Die Gerade gibt das Skalengesetz für semiverdünnte Lösungen mit Exponent 0.77 wieder. Zum Vergleich sind  $D$  des Glasbildners Polystyrol/Toluol (PS10/Toluol) und PCS-Messungen an PDMS/Toluol eingezeichnet. Molekulargewichte PDMS in kg/mol siehe Legende.

Übereinstimmung zwischen Theorien und Experiment ist vermutlich zufällig. Die überwiegende Mehrheit, der an verschiedenen Polymer/Solvent bestimmten Skalensexponenten, bleibt unter dem Wert von 0.77 [117]. Die schlechte Lösemittelqualität von Toluol für PDMS könnte auch für den Wert des Exponenten verantwortlich sein. Von der Skalentheorie wird für Polymerlösungen nahe  $\Theta$ -Bedingungen ein Exponent von  $\nu = 1$  vorhergesagt. Der experimentell gefundene relativ hohe Skalensexponent könnte schon in Richtung der idealen Ketten deuten mit Werten zwischen  $\nu = 0.77$  und  $\nu = 1$  und nicht den gequollenen Zustand einer Polymerkette in einer semiverdünnten Lösung beschreiben. Eine ähnliche Argumentation wird auch von Munch et al. [187] angedeutet.

Ab Polymerkonzentrationen von  $c \approx 0.8 \text{ g/cm}^3$  wird der Diffusionskoeffizient in Abb. 8.1 unabhängig von der Konzentration. Im Bild des Blobmodells entspricht die Größe eines Blobs nun etwa dem eines Monomers. Die dynamische Korrelationslänge sollte damit einen von der Konzentration unabhängigen Wert erreicht haben. Für die statische Korrelationslänge sollte dies ebenso gelten. Die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens ist vollständig abgeschirmt. Die Ketten sind ideal und PDMS Lösungen sind praktisch Polymerschmelzen in denen die verbliebenen Lösungsmittelmoleküle als Tracer diffundieren. Dieses Bild wird in Literatur häufig bemüht, um die Konzentrationsunabhängigkeit



**Abb. 8.2:** *Thermodiffusionskoeffizient und Soret-Koeffizient in PDMS/Toluol Lösungen.  $T = 295$  K. Molekulargewichte in kg/mol siehe Legenden. Abb. 8.2(a): Offene Symbole sind  $D_T$ -Werte aus [27], die mit Brechungsindexinkrementen für endliche Konzentrationen korrigiert wurden (siehe Text). Abb. 8.2(b): Eingezeichnete Linien stellen Hilfslinien bzw. Potenzgesetze (durchgezogene Linie:  $\nu = 0.77$ ; gestrichelte Linie:  $\nu = 1$ ) dar.*

der dynamischen und statischen Korrelationslänge bei hohen Konzentrationen zu erklären [1, 188]. Dies setzt aber voraus, dass die lokale Reibung konstant ist. Verwendet man jedoch den Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels Toluols als Maß für die lokale Reibung, dann ist die dynamische Korrelationslänge keineswegs unabhängig von der Konzentration ( $c > 0.8$  g/cm<sup>3</sup>, siehe hierzu Abb. 10.4, Seite 183).

Im Grenzfall  $c \rightarrow 1$  werden die Polymerlösungen zu reinen PDMS-Schmelzen. Der Diffusionskoeffizient ist gleich dem Selbstdiffusionskoeffizient des Lösungsmittels Toluol, wie aus der Extrapolation in Abb. A.1 (Seite 207) zu erkennen ist. Dies bedeutet, dass der Massentransport, der durch  $D$  bestimmt wird, und damit die Durchmischung der PDMS-Lösung durch Diffusion, bei den höchsten Konzentrationen gegeben ist durch die hohen Tracerdiffusionskoeffizienten des Toluols.

Einen direkten Vergleich der Diffusionskoeffizienten von PDMS und PS, jeweils gelöst in Toluol, zeigt ebenfalls Abb. 8.1. Im Verdünnten stimmen die Diffusionskoeffizienten von PDMS und PS bei vergleichbarem Molekulargewicht von 10 kg/mol in etwa überein. Die Reibung ist in diesem Fall gegeben durch die Viskosität des reinen Lösungsmittels. Spätestens ab einer Konzentration von  $c = 0.1$  g/cm<sup>3</sup> trennen sich die Diffusionskoeffizienten von PDMS und PS in Toluol.  $D$  in PS/Toluol steigt zwar noch leicht an, bedingt durch den Anstieg des osmotischen Moduls, aber bei höheren Konzentrationen wird die Massendiffusion stark verlangsamt. Dies geschieht durch das Heranrücken der Glastemperatur an die Messtemperatur bei höheren Polymerkonzentrationen. Für PDMS/Toluol trifft dies nicht zu. Der mit steigender Konzentration zunehmende osmotische Modul treibt die Diffusion immer weiter an. Die Aufspaltung der Diffusionskoeffizienten in PDMS/Toluol und PS/Toluol Lösungen bei etwa  $c = 0.1$  g/cm<sup>3</sup> besitzt noch eine weitere Konsequenz. Für den

binären Glasbildner PS/Toluol ist der Glasübergang bereits spürbar, selbst wenn dieser auf der Temperaturskala noch mehr als 150 K entfernt ist.

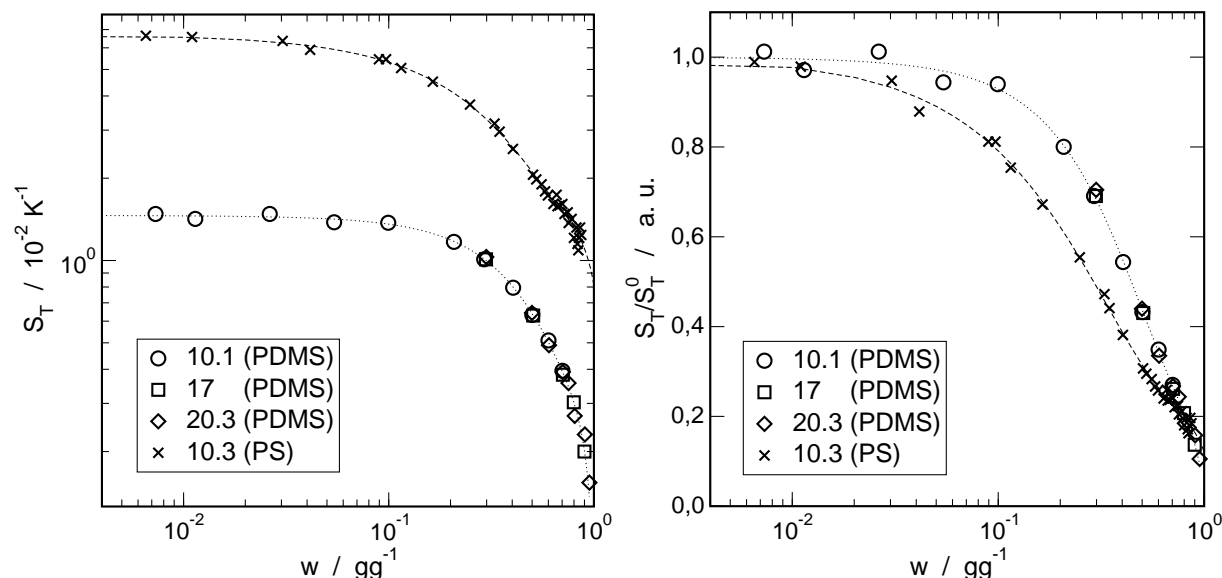
In der Literatur findet sich ein Beispiel, dass den Übergang vom reibungsdominierten zum thermodynamisch getriebenen Diffusionskoeffizienten demonstriert. Brown et al. [38] untersuchten mit dynamischer Lichtstreuung den Interdiffusionskoeffizienten von Poly(*n*-laurylmethacrylate) (PLMA) gelöst in Ethylacetate bei  $T = 298$  K (siehe Abb. A.2, Seite 208). Rechnet man den Faktor  $(1 - \phi)^2$  aus den Daten von Brown et al. für  $D$  heraus, dann zeigt dieser ein Maximum zwischen  $c = 0.6$  g/cm<sup>3</sup> und  $c = 0.7$  g/cm<sup>3</sup>. Dies entspricht dem physikalischen Bild, denn die Glastemperatur von PLMA liegt mit  $T_g = 225$  K zwischen der von PS ( $T_g \approx 373$  K) und der von PDMS ( $T_g = 150$  K). Dadurch ist das Maximum des Diffusionskoeffizienten in PLMA/Ethylacetat bei höheren Konzentrationen angesiedelt als das von PS/Toluol (vgl. Abb. 6.2, Seite 101).

Die Dissertation von R. Schäfer [27] zeigte zum ersten Mal Thermodiffusionskoeffizienten in halbverdünnten und konzentrierten Polymerlösungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde an anderen Molekulargewichten von PDMS ebenfalls  $D_T$  über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Die Auswertung der Messungen mit TDFRS sind in 5.1.2 (Seite 79) beschrieben. Die Brechungsindexinkremente finden sich in den Tab. B.9 und B.10 (Seite 214). Die gewonnenen Thermodiffusionskoeffizienten sind in Abb. 8.2(a) gezeigt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Schäfer zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$  kein ausgeprägtes Maximum bei der Messtemperatur  $T = 295$  K. Die gemessenen  $D_T$ -Werte wurden in Abb. 8.2(a) durch ein Polynom 4. Grades approximiert. Eine Entscheidung, ob das Maximum in  $D_T$  bei etwa  $c = 0.15$  g/cm<sup>3</sup> tatsächlich vorliegt oder ein Artefakt ist, bedingt durch die Streuung der Messwerte, kann nicht sicher behauptet werden. In der Arbeit von Schäfer wurden jedoch die Thermodiffusionskoeffizienten mit Brechungsindexinkrementen bestimmt, die nur im Grenzfall  $c \rightarrow 0$  gelten. Korrigiert man die Daten von Schäfer mit den in Tab. B.9 angegebenen Werten für  $\partial n/\partial c$  und  $\partial n/\partial T$ , so erhält man bis auf einen konstanten Faktor die gleiche Konzentrationsabhängigkeit wie in den hier vorgestellten Messung.

Ein direkter Vergleich zwischen  $D_T$  in PDMS und PS ist in Abb. 9.1 (Seite 164) gegeben. Wie in Kap. 9 erläutert wird, scheint die extrem niedrige Glastemperatur von PDMS für die geringe Abhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten von der Polymerkonzentration verantwortlich zu sein. Die Frage ist, ob noch andere physikalische Größe  $D_T$  beeinflussen. Geht man von dem phänomenologischen Ansatz (Gl. 2.80) für  $D_T$  aus, dann könnte zumindest  $\partial\mu/\partial T$  einen erkennbaren Einfluss ausüben. Ein damit konkurrierender Faktor, wie z.B. die Reibung in einem Glasbildner, könnte diesen Effekt überdecken. Dieser Gesichtspunkt wird bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit von  $D_T$  wieder aufgegriffen werden.

Im Grenzfall  $c \rightarrow 0$  ist  $D_T^0 = (0.261 \pm 0.013) \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/(sK). Dieser Wert liegt um etwa einen Faktor 4 niedriger als der entsprechende Wert des Thermodiffusionskoeffizienten für PS in Toluol. In Kap. 9 wird versucht diesen Unterschied durch eine typische Charakteristik von Polymeren zu erklären. Demzufolge wäre die höhere Flexibilität der PDMS-Ketten verantwortlich für den Unterschied in  $D_T$  zwischen PS und PDMS.

Die Abb. 8.2(b) zeigt die gemessenen Soret-Koeffizienten für PDMS/Toluol bei Raumtemperatur ( $T = 295$  K). Analog zu den Ergebnissen für  $S_T$  in Polystyrol/Toluol liegt eine Molekulargewichtsabhängigkeit im Grenzfall  $c \rightarrow 0$  vor. Im semiverdünnten wird  $S_T$  unabhängig vom Molekulargewicht. Dies scheint auch für die konzentrierten Lösungen zu



**Abb. 8.3:** Vergleich des Soret-Koeffizienten in PS/Toluol und PDMS/Toluol für ähnliche Molekulargewichte (in kg/mol, siehe Legende). a) zeigt die Absolutwerte von  $S_T$  und b) die auf  $S_T^0$  (Grenzfall  $c \rightarrow 0$ ) normierten Soret-Koeffizienten.  $T = 295$  K. Eingezeichnete Kurven sind Hilfslinien.

gelten und ist mit dem Verhalten von  $S_T$  in PS/Toluol bei hohen Molekulargewichten vergleichbar. Das Skalengesetz für  $S_T$  in den halbverdünnten Lösungen ist das Gegenstück zum Skalengesetz für den Diffusionskoeffizienten und lautet wegen der Molekulargewichts-unabhängigkeit von  $D_T$

$$S_T \propto w^{-0.77}. \quad (8.1)$$

Allerdings ist dieses Skalengesetz in Abb. 8.2(b) nur schwer erkennbar, da nur ein sehr eingeschränkter Bereich an Molekulargewichten untersucht wurde. Ebenso wenig ist in den konzentrierten Lösungen ein Skalenverhalten von  $S_T$  in Form von Potenzgesetzen zu erkennen.  $S_T$  in Abb. 8.2(b) ändert sich wesentlich stärker als das eingezeichnete Potenzgesetz mit Steigung  $\nu = -1$  für  $S_T$  des Systems PS/Toluol (siehe Abb. 6.6, Seite 107) in den konzentrierten Lösungen. In der Literatur sind Beispiele zu finden, in denen die Exponenten für den osmotischen Modul bei weit größeren Werten liegen als der theoretische Wert von  $\nu = 2$ , oder es sind gar keine Potenzgesetze erkennbar [103]. Selbst im System PS/Toluol ist eine kontinuierlich Änderung der Steigung über die theoretischen Werte hinaus beim osmotischen Modul in den konzentrierten Lösungen zu erkennen (vgl. Abb. 10.5, Seite 184). Diese Abweichungen von den idealen Skalengesetzen in den konzentrierten Lösungen scheinen mit der Qualität des Lösungsmittels korreliert zu sein. Je schlechter das Lösungsmittel desto stärker ist der Anstieg des osmotischen Moduls in den konzentrierten Lösungen. Für den Soret-Koeffizienten schlägt sich damit die abnehmende Qualität des Lösungsmittels in einer stärkeren Konzentrationsabhängigkeit in den konzentrierten Polymerlösungen nieder.

Im direkten Vergleich des Soret-Koeffizienten von PDMS und PS gelöst in Toluol ist dies gut erkennbar. Abb. 8.3 zeigt  $S_T$  für vergleichbare Molekulargewichte ( $M_W \approx 10$  kg/mol) in PDMS/Toluol und PS/Toluol. Zur Verdeutlichung wurden noch  $S_T$ -Daten anderer Molekulargewichte bei höheren Konzentrationen (ab  $c \approx 0.3$ ) für PDMS herangezogen. Die Absolutwerte (linke Abb. 8.3) unterscheiden sich um den gleichen Faktor ( $\approx 4.6$ ) wie

die Thermodiffusionskoeffizienten, da die Diffusionskoeffizienten für das verglichene Molekulargewicht näherungsweise gleich sind (Abb. 8.1). Normiert man die Daten aus Abb. 8.3 mit den Werten von  $S_T^0$  in Fall  $c \rightarrow 0$ , dann ist die relative Änderung von  $S_T$ , vom verdünnten verglichen mit der in den hochkonzentrierten Lösungen ( $c = 0.8 \dots 0.9$  g/g), fast identisch für PS und PDMS (rechte Abb. 8.3). Der genaue konzentrationsabhängige Verlauf ist jedoch verschieden.  $S_T$  in Abb. 8.3 ändert sich im verdünnten und halbverdünnten für PS/Toluol zuerst stärker als für PDMS. Diese verzögerte Konzentrationsabhängigkeit von  $S_T$  in PDMS/Toluol wird aber bei höheren Konzentration durch ein wesentlich stärkeres Absinken kompensiert.<sup>1</sup>

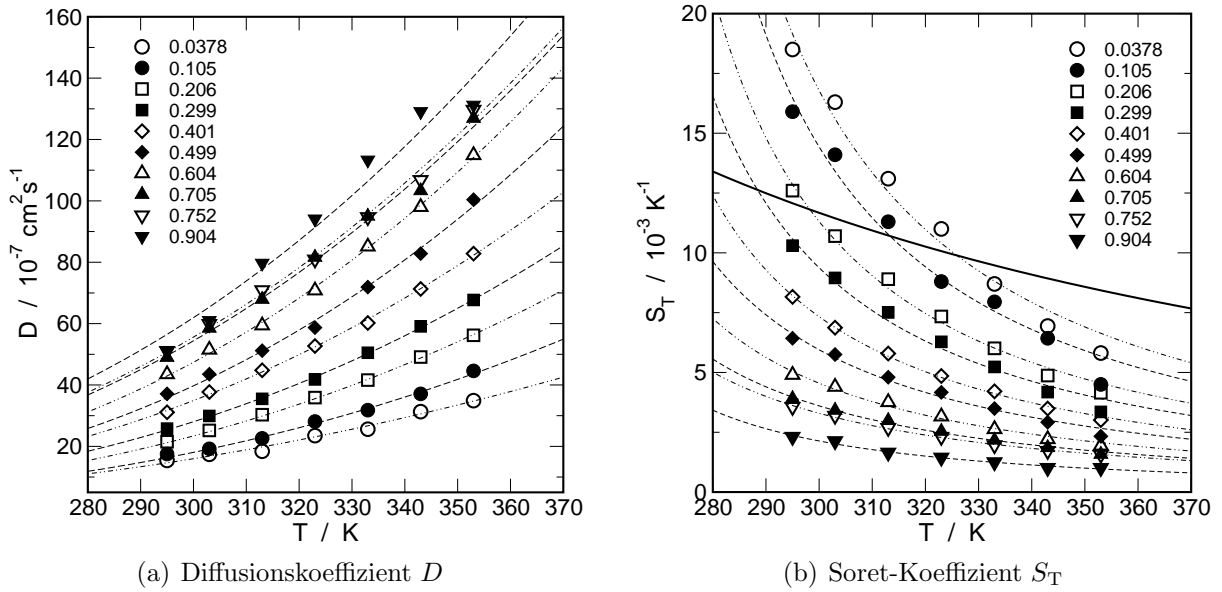
Ein schlechteres Lösungsmittel führt zu einem schlechteren Quellungsgrad der Polymerketten. Je geringer der Quellungsgrad desto geringer das Absinken von  $S_T$  in den verdünnten Lösungen mit steigender Polymerkonzentration. Diese Aussage gilt im allgemeinen nicht und muss erst noch für andere Polymer/Lösungsmittel-Kombinationen verifiziert werden. Jedoch liefern die Untersuchungen zum Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Lösungsmitteln unterschiedlicher Güte aus Abschnitt 6.4 (Seite 121) Hinweise, die obige Behauptung stützen. Dort zeigte sich, dass sich das Absinken von  $S_T$  mit steigender Konzentration in den guten Lösungsmitteln zu einem Ansteigen von  $S_T$  in den schlechtesten Lösungsmitteln wandelt. Außerdem wurde im System PS/Cyclohexan die Lösungsmittelqualität durch Variation der Temperatur durchgestimmt (siehe Abb. 7.2(b), Seite 133), so dass die Konzentrationsabhängigkeit der Isothermen des Soret-Koeffizienten gut in dieses Bild passen.

## 8.2 Temperaturabhängigkeit

Am System PDMS/Toluol wurden an einem Molekulargewicht ( $M_W = 20$  kg/mol) temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Es wurden Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizient in einem Temperaturbereich von  $T = 295$  K bis  $T = 353$  K über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Dabei handelt sich um eine der wenigen temperaturabhängigen Messungen von Thermodiffusionskoeffizienten in Polymerlösungen, die in der Literatur bekannt sind. Von Schäfer [27] wurden ebenfalls für drei Konzentrationen ( $c = 0.014, 0.06$  und  $0.35$  g/g) Untersuchungen an PDMS/Toluol zwischen  $T \approx 278$  K und  $T \approx 323$  K vorgenommen. Auch existieren temperaturabhängige Messungen der Thermodiffusion von Polystyrol in Ethylbenzol [189, 155], Polystyrol in Toluol [28, 89] und an Poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAM) in Wasser [190] und Ethanol [125].

**Diffusionskoeffizient** In Abb.8.4(a) ist der Diffusionskoeffizient als Funktion der Temperatur zu sehen.  $D$  steigt mit zunehmender Konzentration und Temperatur kontinuierlich an. Die in Abb.8.4(a) eingezeichneten Kurven entsprechen dem Arrheniusgesetz. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen bei allen Konzentrationen bei  $E_A = (14.1 \pm 0.8)$  kJ/mol. Dieser Wert entspricht dem der Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss von  $14.6$  kJ/mol für PDMS Molekulargewichte  $M_W = 4.7 - 480$  kg/mol [191].

<sup>1</sup>Das Molekulargewicht des Monomers von PDMS beträgt  $M_W^M = 74.1$  kg/mol. Somit enthalten die Vergleichenen PDMS-Ketten 40 % mehr Monomere als die PS-Moleküle. Ein entsprechend höheres Molekulargewicht für ein Polystyrol hätte einen noch niedrigeren Virialkoeffizienten für  $S_T$  zur Folge. Dies würde an der qualitativen Darstellung in 8.3 nichts wesentliches ändern.



**Abb. 8.4:** Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  und des Soret-Koeffizienten  $S_T$  in PDMS/Toluol. Parameter ist die Konzentration des Polymers (Legende). Zu beachten ist, dass  $D$  in Abb. 8.4(a) und  $S_T$  in Abb. 8.4(b) sich ungefähr spiegelbildlich zueinander verhalten. Ein hohes  $S_T$  korrespondiert mit einem niedrigen  $D$  bei fester Konzentration. Eingezeichnete Kurven siehe Text.

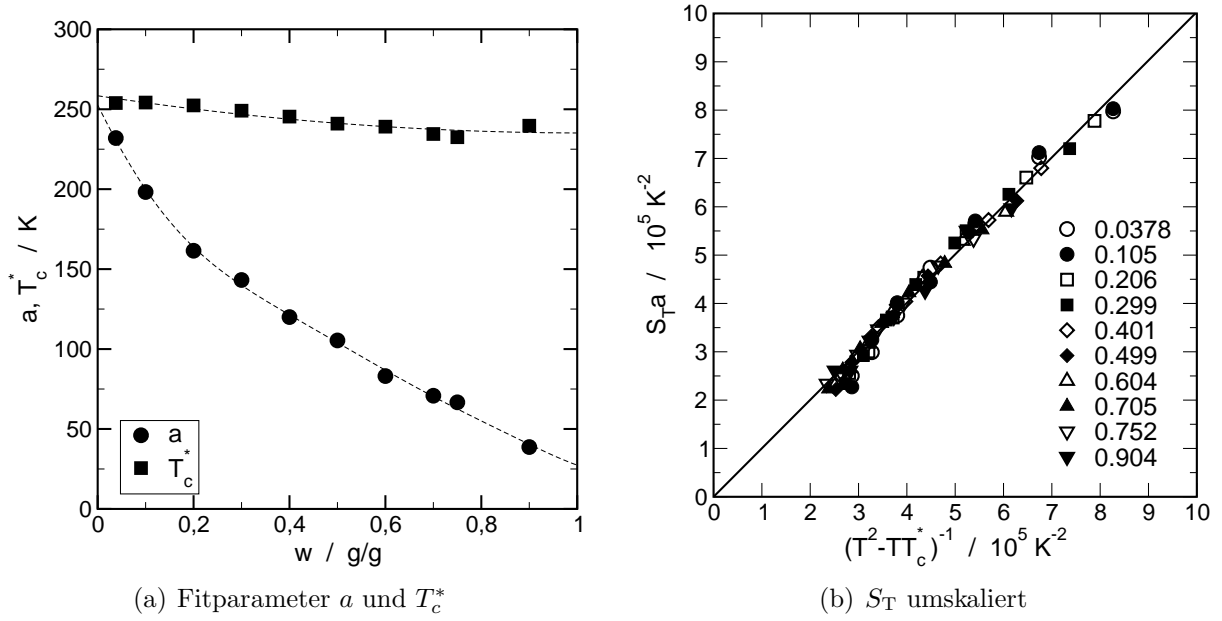
**Soret-Koeffizient** Demgegenüber steht das temperaturabhängige Verhalten des Soret-Koeffizienten. Es ist dem des Diffusionskoeffizienten entgegengesetzt. Zwischen der Abb. 8.4(a) des Diffusionskoeffizienten und der Abb. 8.4(b) scheint auf den ersten Blick eine Spiegelsymmetrie zu bestehen. Die tatsächliche Symmetrie ist jedoch gegeben durch den Umstand, dass niedrige Soret-Koeffizienten einem hohen Diffusionskoeffizienten, bei gegebener Temperatur und Konzentration, entsprechen und umgekehrt. Die Folge ist eine relativ schwach Abhängigkeit des Thermoeffizienten  $D_T$  von der Konzentration in Abb. 8.6. In Abb. 8.4(b) wird versucht auf Basis der phänomenologischen Ansätze für den Soret-Koeffizienten die Messdaten zu beschreiben (siehe hierzu auch Abschnitt 2.4.2 auf Seite 35 ff.). Schimpf [21] diskutiert für die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten folgende Darstellung

$$S_T = \frac{Q_a^* - Q_b^*}{RT^2}. \quad (8.2)$$

Die Transportwärmern  $Q_a^* - Q_b^*$  und  $R$  sind Konstanten. Wegen  $D_T = S_T D$  sollte eine Auftragung des Thermoeffizienten  $D_T$  gegen  $D/T^2$  einen linearen Zusammenhang liefern. Schimpf konnte mit den Daten von Brimhall et al. [189] die Gültigkeit des obigen thermodynamischen Modells zeigen.

Wird Gl. 8.2 auf  $S_T$  in Abb. 8.4(b) angewendet, so lassen sich die Daten nur schlecht beschreiben. Die durchgezogenen Linien in Abb. 8.4(b) zeigt das Ergebnis einer nach Gl. 8.2 durchgeführten Kurvenanpassung an die niedrigste Konzentration der PDMS/Toluol Lösungen. Die Transportwärme  $Q_a^* - Q_b^*$  wurde als Fitparameter verwendet. Die Darstellung von  $S_T$  nach obiger Gl. 8.2 erfolgte unter der Annahme, dass eine ideale Lösung vorliegt und damit  $\partial\mu/\partial w$  in Gl. 2.87 (Seite 38) proportional der Temperatur  $T$  ist. Eine Entmischung,





**Abb. 8.5:** Fitparameter und Masterplot für den temperatur- und konzentrationsabhängigen Soret-Koeffizienten aus Abb. 8.4(b).

und damit ein Divergieren des Soret-Koeffizienten, ist nach Gl. 8.2 im Limes  $T \rightarrow 0$  zu erwarten.

Andererseits liegt die  $\Theta$ -Temperatur im System PDMS/Toluol bei etwa  $-30^\circ\text{C}$ . Dies ist der Ausgangspunkt, um in diesem System eine mögliche kritische Temperatur abzuschätzen. Vergleicht man die  $\Theta$ -Temperatur der beiden Systeme PDMS/Toluol und PS/Cyclohexan, dann sollte für ein vergleichbares Molekulargewicht im System PDMS/Toluol die kritische Temperatur für einen Phasenübergang 2. Ordnung bei  $T_c \approx 215\text{ K}$  liegen. Damit ist Gl. 8.2 ungeeignet, den Soret-Koeffizienten in Abb. 8.4(b) zu beschreiben. Dies gilt mit der Einschränkung, dass die Transportwärme  $Q_a^* - Q_b^*$  in Gl. 8.2 keine eigene Temperaturabhängigkeit besitzt.

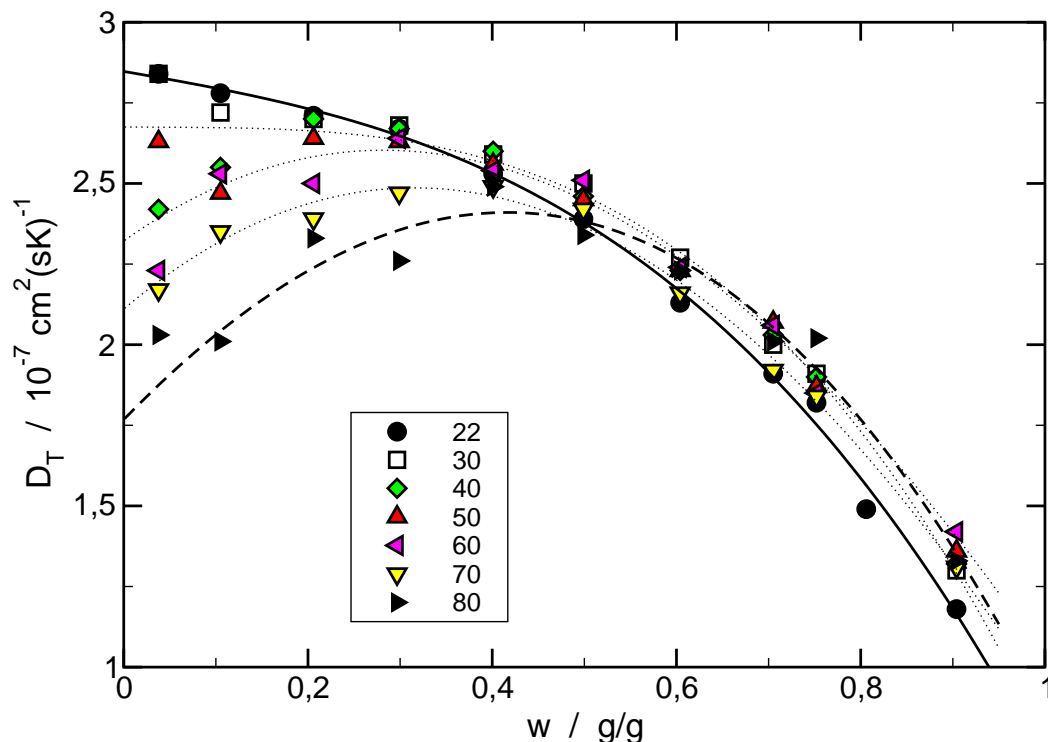
Als alternative Beschreibung wird vorgeschlagen, die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten im System PDMS/Toluol als quasi-kritisches Phänomen zu betrachten. Da die Messtemperatur weit oberhalb der oben abgeschätzten kritischen Temperatur für einen Phasenübergang 2. Ordnung liegt, wird angenommen, dass die genaue Struktur des Phasendiagramms für PDMS/Toluol keine entscheidende Rolle spielt. Deshalb wird  $\partial\mu/\partial w$  in Gl. 2.87 mit Hilfe der reduzierten Temperatur  $\epsilon$  und dem Meanfield-Exponenten ( $\nu = 1$ ) für alle Konzentrationen geschrieben. Somit ist

$$\frac{\partial\mu_2}{\partial c_2} \propto \epsilon = \frac{T - T_c^*}{T_c^*} \quad (8.3)$$

mit der quasi-kritischen Temperatur  $T_c^*$ . Der Soret-Koeffizient ist dann mit Gl. 2.87

$$S_T = \frac{a}{T^2 - TT_c^*}. \quad (8.4)$$

Die Konstanten  $a$  und  $T_c^*$  sind Fitparameter mit den Dimensionen Kelvin. Die Beschreibung der Daten in Abb. 8.4(b) durch Gl. 8.4 liefert gute Ergebnisse. Der Fitparameter  $T_c^*$



**Abb. 8.6:** Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  für verschiedene Isothermen (Temperaturen in °C siehe Legende) von PDMS ( $M_W = 20.3 \text{ kg/mol}$ ) in Toluol. Die eingezeichneten Kurven sind Hilfslinien.

liefert Werte um die  $242 \pm 10 \text{ K}$  und ist damit sehr stabil für alle Konzentrationen. Der zweite Parameter  $a$ , der unter anderen auch die Transportwärme enthält (Gl. 2.87, Seite 38), ist eine kontinuierlich fallende Funktion mit  $a = 250 \text{ K}$  bei  $w = 0$  und  $a = 25 \text{ K}$  bei  $w = 1$  (Abb. 8.5(a))<sup>2</sup>. Die gewonnenen hypothetischen kritischen Temperaturen  $T_c^*$  sind zu hoch im Vergleich zur abgeschätzten Entmischungstemperatur und liegen im Bereich der  $\Theta$ -Temperatur des Systems PDMS/Toluol. Um mit  $T_c^*$  noch näher an den abgeschätzten Wert für das verwendete Molekulargewicht zu gelangen, ist z.B. eine inverse Temperaturabhängigkeit des Fitparameters  $a$  notwendig. Da aber in  $a$  die Transportwärmen der Komponenten stecken und diese nicht zugänglich ist, scheint eine Modellierung, der im Parameter  $a$  enthaltenen physikalischen Größen, nur schwer möglich. Trotzdem ist die Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit von  $S_T$  in Abb. 8.4(b) durch Gl. 8.4 eine erste gut Beschreibung der Daten. Dies zeigt auch Abb. 8.5(b). Dort sind alle temperaturabhängigen  $S_T$ -Daten aus Abb. 8.4(b) mit den Fitparametern aus Abb. 8.5(a) auf eine Masterkurve umskaliert.

**Thermodiffusionskoeffizient** Die Thermodiffusionskoeffizienten aus den Untersuchungen in den vorhergehenden Kapiteln zeigen relativ einfaches Verhalten. Solange es sich um Glasbildner handelte waren die Thermodiffusionskoeffizienten immer stark von der Nähe des Glasübergangs beeinflusst. Alle Thermodiffusionskoeffizienten von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Abb. 6.16, Seite 124) zeigen alle eine einheitliche Konzentrationsabhängigkeit. Selbst die starke Änderung des chemischen Potentials im System

<sup>2</sup>Ein konstantes  $a$  für alle Konzentrationen liefert keine brauchbaren Fits.

PS/Cyclohexan hinterließ keine Spuren in  $D_T$ . In den PDMS/Toluol-Lösungen ist dies anders. In Abb. 8.6 ist der Thermodiffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration für verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die eingezeichneten Kurven stellen Isothermen dar, an die Polynome angepasst wurden. Für  $T = 295$  K zeigt  $D_T$  den gewohnten Verlauf aller bisher untersuchten Thermodiffusionskoeffizienten in halbverdünnten und konzentrierten Lösungen.  $D_T$  war immer eine fallende Funktion der Konzentration. In PDMS, bedingt durch die niedrige Glasübergangstemperatur, ist diese Konzentrationsabhängigkeit wesentlich schwächer ausgeprägt als in Polystyrol-Lösungen.

Bei höheren Temperaturen weicht  $D_T$  von dem gewohnten Verhalten ab. Der Konzentrationsbereich spaltet sich in Abb. 8.6 in zwei Bereiche auf. Bei Konzentration größer als  $w \approx 0.4$  ist  $D_T$  für alle untersuchten Temperaturen eine fallende Funktion der Konzentration und schwach temperaturabhängig. Ist die Konzentration kleiner als  $w \approx 0.4$ , dann ist das Vorzeichen von  $\partial D_T / \partial c$  negativ und sein Betrag wächst mit steigender Temperatur. Außerdem gilt die genannte Grenze von  $w \approx 0.4$  nur für die höchste vermessene Temperatur. Die Lage dieser Grenze scheint ebenfalls eine Funktion der Temperatur zu sein. Je niedriger die Messtemperatur, desto weiter verschiebt sich die Grenze zu kleineren Konzentrationen. In [27] wurde ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten beobachtet. Es wurde von Schäfer versucht dieses Verhalten mit der Konzentrationsabhängigkeit des enthalpischen ( $\chi_H$ ) und des entropischen ( $\chi_S$ ) Anteils am Wechselwirkungsparameter  $\chi_{FH}$  (siehe Gl. 4.33 ff.) zu erklären.

Die Darstellung des Thermodiffusionskoeffizienten in Gl. 2.88 auf Basis des rein thermodynamischen Modells enthält, ebenfalls wie der Soret-Koeffizient, die Transportwärme  $Q_2^* - Q_1^*$ . Diese hängt unmittelbar von den Wärmeenergien ab, die beim Diffusionsprozess auftreten. Die Transportwärme wurde in Kap. 2.4.2 (Seite 35 ff.) für den Prozess des Ausgleichs eines Konzentrationsgradienten oder verallgemeinert für einen Mischungsvorgang unter isothermen Bedingungen definiert. Das Vorgehen von R. Schäfer [27], den Wechselwirkungsparameter  $\chi_{FH}$  als mitverantwortlich für die spezifischen Abhängigkeiten des Thermodiffusionskoeffizienten von Temperatur und Konzentration zu machen, erscheint deshalb als brauchbarer Ansatz.

Allerdings ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Transportwärme und dem von Wolf et al. [76] bestimmten Wechselwirkungsparameter in PDMS/Toluol nicht erkennbar. Es findet zwar im enthalpischen Anteil von  $\chi_{FH}$  ein Übergang von exothermen zu endothermen Verhalten als Funktion der Konzentration statt, dies geschieht jedoch bei Volumenbrüchen zwischen  $\varphi_2 = 0.1$  und  $\varphi_2 = 0.2$ . Dies würde zwar zu  $D_T$  bei etwa 30 °C passen, aber in [76] wurde auch gezeigt, dass  $\chi_{FH}$  als Funktion der reziproken Temperatur bei jeweils konstanter Konzentration eine lineare Abhängigkeit besitzt und somit auch  $\chi_H$  in guter Näherung zwischen 30 und 60 °C unabhängig von der Temperatur ist. Damit ist ein direkter Zusammenhang zwischen  $D_T$  und  $\chi_H$  weniger offensichtlich als von Schäfer [27] diskutiert.

$\chi_{FH}$  ist in PDMS/Toluol selbst temperaturabhängig und der entropische Anteil  $\chi_S$  würde damit wegen  $\chi_S = \chi_{FH} - \chi_H$  von der Temperatur abhängen. Würde man nun  $\chi_S$  für andere Temperaturen nach den Daten von Wolf (siehe hierzu Abb. 10 in [76]) berechnen, so verschiebt sich bei höheren Temperaturen die Konzentration, bei der ein Vorzeichenwechsel im entropischen Anteil von  $\chi_{FH}$  stattfindet, zu kleineren Werten. Dies ist gerade dem Temperaturverhalten von  $D_T$  entgegengesetzt. Ein direkter Zusammenhang zwischen  $\chi_{FH}$  und seinen entropischen wie enthalpischen Anteilen ist damit nicht gegeben, obwohl die physikalische Interpretation der Transportwärme dies nahe legen würde. Die Konzentrati-

onsabhängigkeit der Isothermen des Thermodiffusionskoeffizienten in Abb. 8.6 bleibt somit unverstanden.

## 8.3 Zusammenfassung Softpolymer

Die vorhergehenden Kapitel zeigten den großen Einfluss, den ein Glas- bzw. ein Phasenübergang auf die Dynamik einer Polymerlösung ausüben kann. In PDMS können diese Einflüsse durch die niedrige Glastemperatur des Polymers und die gute Qualität des Lösungsmittels zurückgedrängt werden. Der Diffusionskoeffizient ist deshalb eine kontinuierlich ansteigende Funktion der Konzentration. Durch den geringen Anstieg der lokalen Reibung ist die Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten weitaus weniger ausgeprägt als in einem Glasbildner. Der Soret-Koeffizient unterscheidet sich in seinem qualitativen Verhalten nicht sehr von einem Polymer wie Polystyrol in einem guten Lösungsmittel. Verglichen mit Polystyrol/Toluol sind die Absolutwerte von  $S_T$  in PDMS/Toluol zwar verschieden, aber die Variationsbreite ist durchaus vergleichbar. Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten ist nicht mit einfachen  $1/T^2$ -Gesetzen, wie in der Literatur vorgeschlagen, zu beschreiben. Durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Moduls in der phänomenologischen Darstellung von  $S_T$ , ist es möglich eine Masterkurve für alle gemessenen Konzentrationen zu erstellen. Die Temperaturabhängigkeit von  $D_T$  ist wesentlich komplizierter als in allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Systemen. Bei niedriger Konzentration zeigt sich eine Abnahme von  $D_T$  mit steigender Temperatur, die stärker ausfällt als bei höheren Konzentrationen. Auf der Basis eines einfachen Reibungsansatzes ist dies nicht zu erklären. Vielmehr ist anzunehmen, dass der  $\Delta_T$ -Faktor (bzw. die Transportwärmen wie sie in diesem Kapitel diskutiert wurden) eine eigene Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit besitzt. Möglicherweise wird dieser Effekt in Systemen, in denen sich die Reibung oder der osmotischen Modul stark ändern, verdeckt.

# Kapitel 9

## Selbst- und Thermodiffusion

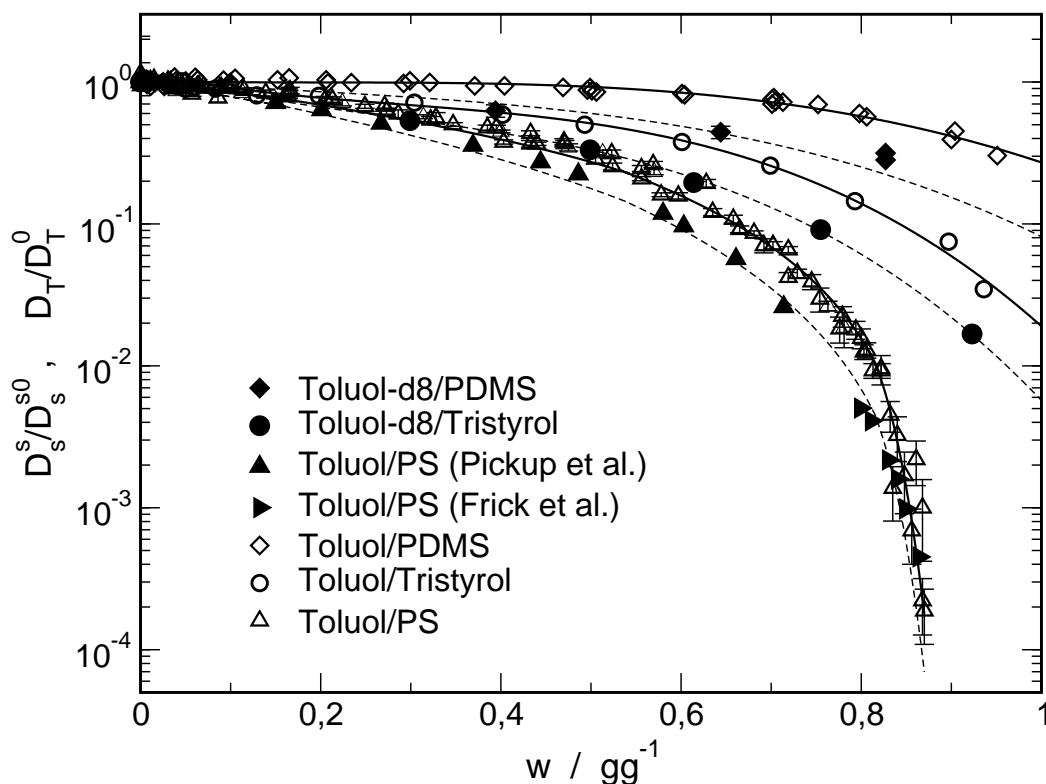
Im Hochpolymer Polystyrol scheint der Thermodiffusionskoeffizient direkt von der effektiven lokalen Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  und damit vom Glasübergang abhängig zu sein. Eine Sonde, die  $\eta_{\text{eff}}$  direkt misst, ist der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_s^s$  des Lösungsmittels. Statische Gradienten-NMR-Messungen von  $D_s^s$  mit deuteriertem Toluol wurden durchgeführt. In Verbindung mit Literaturwerten zu  $D_s^s$  wurde in allen untersuchten Systemen die erwartete direkte Korrelation zwischen Thermo- und Selbstdiffusionskoeffizient bestätigt.

---

Die umfangreichsten Untersuchungen des Thermodiffusionskoeffizienten in verdünnten Lösungen stammen von Schimpf und Giddings [20]. Eine sehr wichtige Erkenntnis dieser Untersuchungen war die Unabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten vom Molekulargewicht. Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.2 (Seite 111) zu den Messungen von Polystyrol-Oligomeren in Toluol, ist diese Tatsache auf hohe Molekulargewichte zu beschränken. Trotzdem ist sie nach wie vor gültig und es wurden für hohe Molekulargewichte in Lösungen keine weiteren Gegenbeispiele gefunden. Da Schimpf und Giddings keine geeignete Theorie fanden, um ihre Ergebnisse zu beschreiben, wandten sie Regressionsmethoden an, um mit verschiedenen Kombinationen von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungen und der beteiligten Komponenten ihre Ergebnisse zu parametrisieren. Diese Parametrisierung lieferte für verdünnte Polymerlösungen brauchbare Ergebnisse, war aber auf niedermolekulare Mischungen nicht anwendbar.

Die vorliegende Arbeit erweiterte die auf verdünnte Lösungen eingeschränkte Sicht der Arbeit von Schimpf und Giddings hin zu halbverdünnten und konzentrierten Lösungen [2, 3]. In diesen Lösungen wird die Molekulargewichtsunabhängigkeit von  $D_T$  für hohe Molekulargewichte bestätigt. Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Polymerlösungen sind bei geeigneter Polymerkonzentration binäre Glasbildner. Dieser Umstand übt einen starken Einfluss auf die Dynamik der Transportprozesse in diesen Lösungen aus. Mit zunehmender Polymerkonzentration, vorausgesetzt die Glas temperatur des Polymers ist höher als die des Lösungsmittels, rückt der Glasübergang bei konstanter Temperatur immer näher und führt zu einem starken Absinken der Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten. Da keine Theorie existiert, die  $D_T$  über den ganzen Konzentrationsbereich beschreibt, wurde im Abschnitt 6.1 (Seite 98) der Ansatz

$$D_T = \frac{\Delta T}{\eta_{\text{eff}}} \quad (9.1)$$



**Abb. 9.1:** Selbstdiffusionskoeffizient  $D_s^s$  von Toluol (ausgefüllte Symbole) und des Thermoeffusionskoeffizienten  $D_T$  (offenen Symbole) von Tristyrol-, Polystyrol- und PDMS-Lösungen in Toluol.  $T = 295$  K. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.  $D_s^s$  und  $D_T$  wurde normiert durch ihre Werte im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  ( $D_s^{s0}$  bzw.  $D_T^0$ , siehe Text). Die offenen Dreiecke gehören zu allen  $D_T$ -Daten von Polystyrol/Toluol aus Ref. [3].

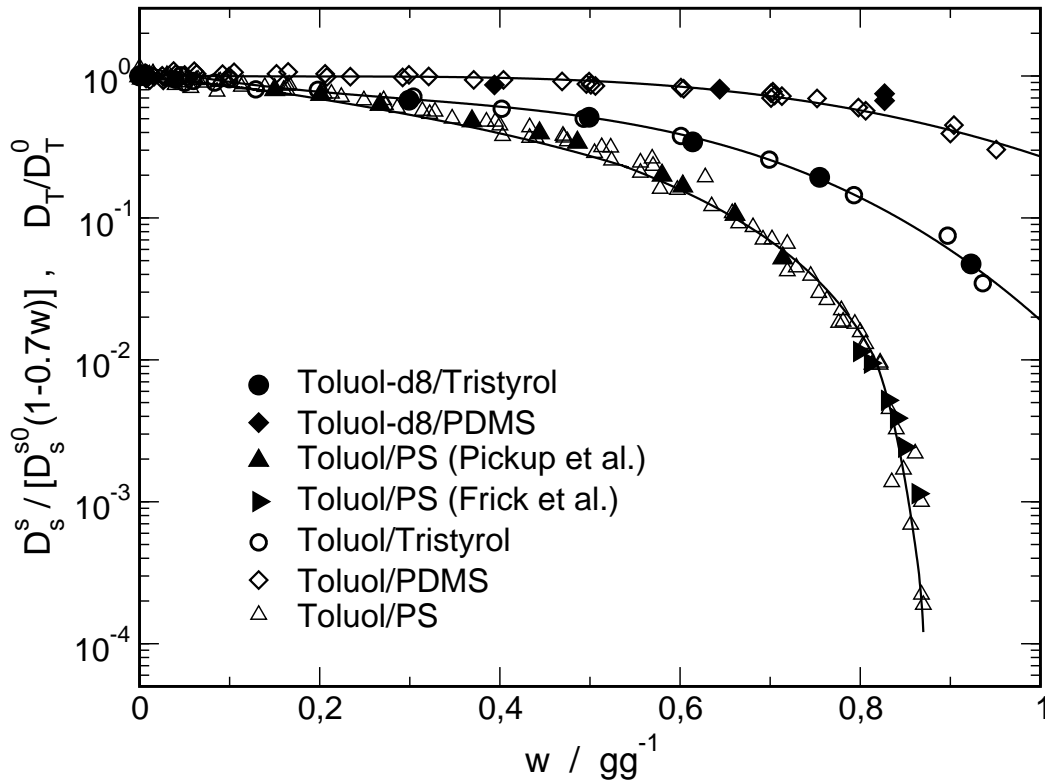
auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse vorgeschlagen.  $\Delta_T$  beinhaltet alle anderen Abhängigkeiten außer der der effektiven lokalen Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$ . Diese ist die Reibung auf der Längenskala eines Monomers. Die Lösungsmittelmoleküle sind etwa von der gleichen Größe wie die Monomereinheiten in den Lösungen und erfahren dadurch in erster Näherung die gleich lokale Reibung wie sie in den Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_s^s = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eff}} R_h^s} \quad (9.2)$$

des Lösungsmittels eingeht.  $R_h^s$  ist der hydrodynamische Radius der Lösungsmittelmoleküle. In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen den Thermoeffusionskoeffizienten auf Basis der Gl. 9.1 und 9.2 mit den Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittelmoleküle in verdünnten und konzentrierten Polymerlösungen zu korrelieren. Zu diesem Zweck werden eigene  $D_T$ -Werte und Literaturdaten zu  $D_s^s$  herangezogen. Zusätzlich wurde  $D_s^s$  gemessen.

## 9.1 Lösungsmittel Toluol

Die Verwendung der gleichen lokalen Reibung  $\eta_{\text{eff}}$  in der Darstellung des Selbstdiffusionskoeffizienten (Gl. 9.2) der Lösungsmittelmoleküle und im Thermoeffusionskoeffizienten (Gl.



**Abb. 9.2:**  $D_T$ -Daten (offene Symbole) wie in Abb. 9.1. Die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  (gefüllte Symbole) wurde durch den empirischen Faktor  $\alpha = (1 - 0.7w)$  umskaliert. Die verbleibenden Kurven sind die gleichen Hilfslinien wie in Abb. . 9.1. Fehlerbalken wurden weggelassen.

9.1), legt einen direkten Vergleich von  $D_s^s$  und  $D_T$  als Funktion der Polymerkonzentration nahe. Für diese Vergleich werden Literaturdaten zum Selbstdiffusionskoeffizienten von Toluol als Lösungsmittel für höhere Molekulargewichte von Polystyrol verwendet. Zusätzlich wurde der Selbstdiffusionskoeffizient von vollständig deuteriertem Toluol im Oligomer Tristyrol und im Softpolymer Polydimethylsiloxan (PDMS) gemessen. Diese drei in Toluol gelösten Substanzen wurden ausgewählt aufgrund ihrer unterschiedlichen Glastemperaturen, um deren Einfluss auf die Transportgrößen unter verschiedensten lokalen Reibungsbedingungen zu zeigen.

Die  $D_s^s$ -Daten für Toluol stammen von Pickup et al. [166] und von Frick et al. [192]. Pickup et al. verwendeten gepulste Gradienten Spin-Echo NMR, um  $D_s^s$  von Toluol in Polystyrol ( $M_W = 270$  kg/mol) über einen breiten Temperatur- und Konzentrationsbereich zu messen. Für die Zwecke hier wurden nur die konzentrationsabhängigen Messungen bis zu  $w = 0.714$  verwendet, da es notwendig ist, von der bei Pickup et al. vermessenen niedrigsten Temperatur ( $T = 298$  K) bis zur hier verwendeten Messtemperatur ( $T = 295$  K) zu extrapolieren.

Frick et al. [165] haben den Tracerdiffusionskoeffizienten von photochromen Farbstoffen (Azobenzol und Aberchrom) in hochkonzentrierten Lösungen (79-90 wt%) von Polystyrol ( $M_W = 100$  kg/mol) in Toluol mit Forced Rayleigh Scattering (FRS) gemessen. Aus Betrachtungen zur Freie-Volumen-Theorie erstellten sie eine Korrelation zwischen den Tracerdiffusionskoeffizienten der Farbstoffe und dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungs-

mittels Toluol. Von dieser Korrelation (Abb. 3 und Tab. III bei Frick et al. [165]) wurde der Selbstdiffusionskoeffizient von Toluol bei den von Frick gemessenen Konzentrationen und der hier verwendeten Messtemperatur ( $T = 295$  K) berechnet. Eine Berechnung von  $D_s^s$  bei den höchsten Konzentrationen ( $w = 0.881$  g/g für Aberchrom und  $w = 0.903$  g/g für Azobenzol) von Frick et al. erscheint zu gewagt, da über mehr als 15 K bei Konzentrationen extrapoliert werden muss, die sehr nahe beim Glasübergang liegen. In diesem Bereich können sich die Transportkoeffizienten über mehrere Größenordnungen ändern.

In Abb. 9.1 sind die Literaturdaten und eigene Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten für Toluol als Lösungsmittel für Polystyrol, Tristyrol und PDMS zusammen mit dem Thermoeffusionskoeffizienten für diese Lösungen dargestellt. Um  $D_s^s$  und  $D_T$  besser mit einander vergleichen zu können, wurden diese auf ihre Werte im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  normiert. Die Werte für die Normierung sind  $D_s^{s0} = 244 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s für Toluol,  $D_T^0 = 1.1 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/(sK) für Polystyrol in Toluol [3],  $D_T^0 = 0.92 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/(sK) für Tristyrol in Toluol und  $D_T^0 = (0.261 \pm 0.013) \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/(sK) für PDMS in Toluol. Die Daten für den Thermoeffusionskoeffizienten von PDMS/Toluol in Abb. 9.1 sind eine Sammlung verschiedener Molekulargewichte ( $M_W = 10 - 395$  kg/mol oder siehe Abb. 8.2(a), Seite 154).

Die Verwendung des gleichen Reibungskoeffizienten für den Selbstdiffusionskoeffizienten (Gl. 9.2) von Toluol und dem Thermoeffusionskoeffizienten (Gl. 9.1) sollte ein nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen diesen beiden Transportkoeffizienten liefern. Wie jedoch in Abb. 9.1 zu erkennen ist, trifft das nicht zu. Berücksichtigt man die verschiedenen Glasktemperaturen der gelösten Komponenten in 9.1, so ergibt sich eine Korrelation zwischen  $D_T$  und  $D_s^s$ . Die Polystyrole mit hohem Molekulargewicht besitzen die höchsten Glasktemperaturen ( $T_g \approx 363 - 373$  K [141]) und verzeichnen, wenn man Gl. 9.1 folgt, die stärkste Auswirkung auf den Thermoeffusionskoeffizienten. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Toluols in Abb. 9.1 in diesen Lösungen hoher Molekulargewichte verläuft relativ nahe bei der Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$ , aber bei kleineren Werten. Das gleiche Bild zeigt sich auch für  $D_T$  und  $D_s^s$  in den Tristyrol- und PDMS-Lösungen. Die Glasktemperaturen von Tristyrol ( $T_g = 220$  K, extrapoliert von [141]) und PDMS ( $T_g = 150$  K) sind jedoch viel niedriger als  $T_g$  von Polystyrol. Das bedeutet einen schwächeren Einfluss des Glasübergangs auf  $D_T$  und  $D_s^s$  von Tristyrol/Toluol und PDMS/Toluol und somit auch eine geringere Konzentrationsabhängigkeit. Wie im Falle von Polystyrol/Toluol ist die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$  und  $D_s^s$  in Tristyrol und PDMS sehr ähnlich, aber unterscheidbar. Die verschiedenen Glasktemperaturen der gelösten Komponenten bilden somit in Abb. 9.1 drei Gruppen, wo  $D_T$  und  $D_s^s$  zusammengehören.

Die Unterschiede zwischen  $D_T$  und  $D_s^s$  scheinen für jeden Typ der gelösten Komponente und ihrem Lösungsmittel die gleichen zu sein. In Abb. 9.2 wurde der Versuch unternommen, die Selbstdiffusionskoeffizienten aus Abb. 9.1 mit dem empirischen Faktor  $\alpha = (1 - 0.7w)$  umzuskalieren. Dadurch stimmt die Konzentrationsabhängigkeit gut für alle untersuchten Systeme überein. Es wurde eine direkte Korrelation zwischen  $D_T$  und  $D_s^s$  hergestellt, wobei die physikalische Bedeutung des empirischen Korrekturfaktors  $\alpha$  unklar bleibt. Das Merkwürdige an  $\alpha$  ist der Umstand, dass er unabhängig von der Art der gelösten Komponente zu sein scheint. Die gelösten Komponenten sind ziemlich verschieden. Sie unterscheiden sich in den Glasktemperaturen um etwa 210 K und es wurden die Polymere Polystyrol und PDMS, neben dem stäbchenförmigen Tristyrol, verwendet.

In erster Näherung kann man aus praktischer Sicht zwei möglich Erklärungen für den empirischen Faktor  $\alpha$  angeben. Entweder  $\eta_{\text{eff}}$  ist für  $D_s^s$  und  $D_T$  verschieden oder die Größe



$\Delta_T$  in Gl. 9.1 ist konzentrationsabhängig.<sup>1</sup> Geht man von der Annahme aus, dass der Thermodiffusionskoeffizient umgekehrt proportional zur lokalen Reibung ist, dann stellt sich die Frage, ob  $\eta_{\text{eff}}$  für  $D_T$  und  $D_s^s$  gleich sind. Im Abschnitt 6.1 (Seite 98) wurde die Längenskala für die lokale Reibung mit der Abmessung eines Monomers charakterisiert. Berücksichtigt man Literaturergebnisse, dann scheint diese Längenskala nur ungefähr festlegbar zu sein. Vom Standpunkt einer reinen Stokes-Einstein-Betrachtung, in der sich eine große gelöste Komponente in einem homogenen Lösungsmittel bewegt, scheint es vernünftig, dass Monomer als die richtige Längenskala anzunehmen. Es gibt viele Publikationen (z.B. Ref. [193, 194]), wo kleine Moleküle die lokale Reibung austesten. Gisser et al. [61] fanden in Polystyrol/THF-Lösungen, dass die lokale Mobilität, und damit die lokale Viskosität solcher Tracermoleküle, sehr stark von deren Größe und der Art der Dynamik abhängt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Rotationsdiffusion war in THF am geringsten, wovon sich die langsamere Translationsbewegung deutlich unterschied. Zusätzlich war die Dynamik von Farbstoffmolekülen unterschiedlicher Größe in PS/THF langsamer als die Rotation und Translation der THF Moleküle. Damit sollte sehr wohl zwischen der Art der Dynamik und der zugehörigen Längenskala unterschieden werden. Dies könnte eine möglich Ursache für den Unterschied zwischen  $D_T$  und  $D_s^s$  in Abb. 9.1 sein, wenn die Thermodiffusion auf einer Wechselwirkung beruht, deren Längenskala eine andere ist als die eines Lösungsmittelmoleküls in einem viskosen Medium.

Die andere Möglichkeit besteht darin, die gleiche effektive lokale Viskosität für die Thermo- und die Selbstdiffusion anzunehmen. Der Unterschied würde jetzt in einer Konzentrationsabhängigkeit des  $\Delta_T$ -Faktors in Gl. 9.1 liegen.  $\Delta_T$  sollte dann mit der Konzentration ansteigen wie

$$\Delta_T = \frac{\Delta_T^0}{1 - 0.7w}, \quad (9.3)$$

wobei  $\Delta_T^0$  eine Konstante ist, die nur von der Art der gelösten Komponente abhängt. Dies geht aus den Betrachtungen zum Grenzfall  $w \rightarrow 0$  hervor (siehe Abb. 9.3 und 9.5). Allerdings bleibt anzumerken, dass es merkwürdig erscheint für verschiedene Systeme einen einzigen Faktor zu haben, der die Konzentrationsabhängigkeit beschreibt. An diesem Punkt kann nicht unterschieden werden, welcher der Faktoren in Gl. 9.1 für den Unterschied zwischen  $D_T$  und  $D_s^s$  verantwortlich ist. Wechselt man jedoch den Standpunkt und betrachtet nur den Soret-Koeffizienten, wie in Kap. 10 vorgenommen (Abb. 10.6, Seite 186), dann kann man zeigen, dass Gl. 9.3 die Ergebnisse dieses Abschnitts richtig wiedergibt und  $\eta_{\text{eff}}$  im Thermodiffusionskoeffizienten wie im Selbstdiffusionskoeffizienten gleich sind.

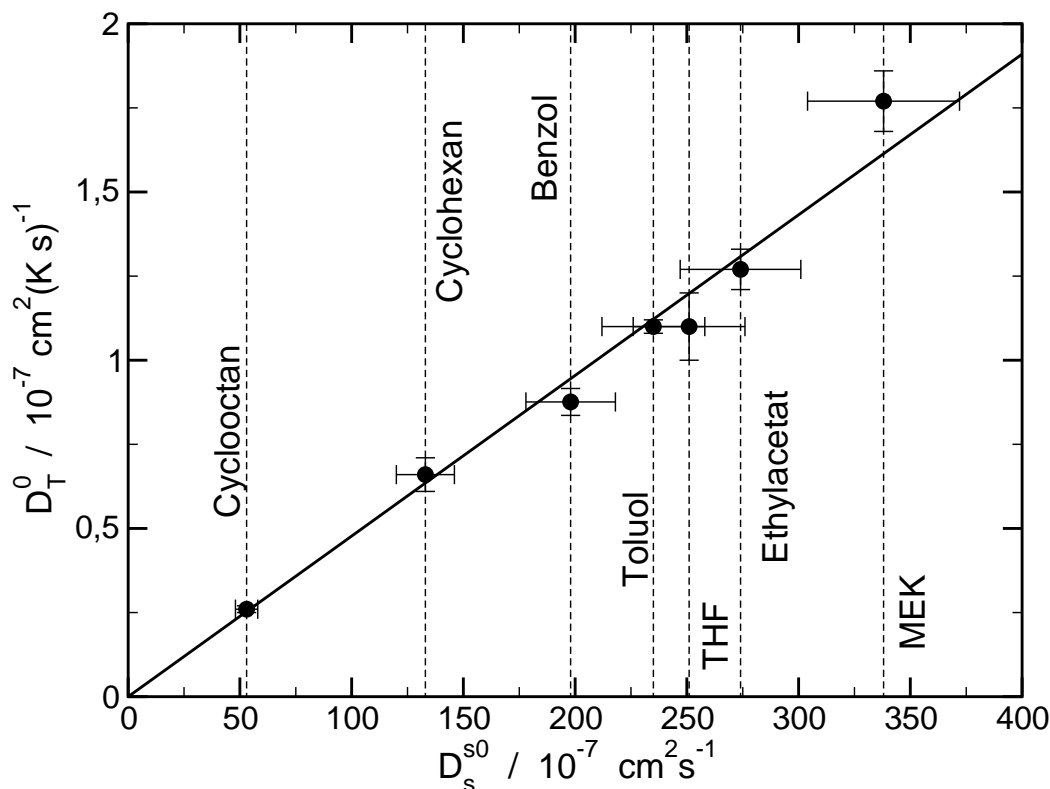
## 9.2 Verschiedene Lösungsmittel für Polystyrol

### 9.2.1 Verdünnte Lösungen

Der vorhergehende Teil befasste sich mit Lösungen verschiedener Komponenten in dem Lösungsmittel Toluol über dem gesamten Konzentrationsbereich. Jetzt wird nur das Polymer Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet. Die Spanne der Lösungsmittel-

---

<sup>1</sup>Selbstverständlich ist noch eine dritte Möglichkeit vorhanden.  $\eta_{\text{eff}}$  kann für  $D_s^s$  und  $D_T$  verschieden sein und  $\Delta_T$  kann konzentrationsabhängig sein. In diesem Fall sind mögliche Deutungsversuche ohne eine fundierte theoretische Beschreibung der Thermodiffusion sehr spekulativ.



**Abb. 9.3:** Thermoeffusionskoeffizient  $D_T^0$  als Funktion des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^{s0}$  des Lösungsmittels im Grenzfall verdünnter Lösungen  $w \rightarrow 0$ .  $T = 295 \text{ K}$ . Vertikale gestrichelte Linien markieren  $D_s^{s0}$  der verschiedenen Lösungsmittel. Durchgezogene Linie: Ursprungsgerade als Fitkurve.

qualität umfasst gute (Toluol), marginale (Ethylacetat) und  $\Theta$ -Lösungsmittel (Cyclohexan). In Abb. 9.3 ist der Thermoeffusionskoeffizient  $D_T^0$  als Funktion des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^{s0}$  der Lösungsmittel im Grenzfall verdünnter Lösungen ( $w \rightarrow 0$ ) dargestellt. Es wurden Literaturdaten (siehe Zitate in Tab. 9.1) und aktuellen Messdaten in Zusammenarbeit mit M. Hartung und A. Privalov von  $D_s^{s0}$  der Lösungsmittel Methylethylketon (MEK), Tetrahydrofuran (THF) und Ethylacetat verwendet. Die Selbstdiffusionskoeffizienten wurden zu  $T = 295 \text{ K}$  extrapoliert (Stokes-Einstein) und ungewichtete Mittelwerte berechnet.  $D_s^{s0}$  wurde eine pauschale Unsicherheit von 10 Prozent zugeordnet, da die Schwankungen der Literaturwerte in der gleichen Größenordnung liegen. Die Werte von  $D_T^0$  und  $D_s^{s0}$  sind in Tab. 9.1 gegeben.

Die Korrelation zwischen  $D_T^0$  und  $D_s^{s0}$  in Abb. 9.3 ist zufriedenstellend. Im Grenzfall eines verschwindenden Selbstdiffusionskoeffizienten sollte der Thermoeffusionskoeffizient ebenfalls Null werden, wenn die indirekte Proportionalität zwischen  $D_T$  und der lokalen Reibung gilt. Dies scheint erfüllt zu sein, in dem die Korrelation in Abb. 9.3 zwischen  $D_T^0$  und  $D_s^{s0}$  zu  $D_s^{s0} \rightarrow 0$  extrapoliert wird. In der Literatur [21] gibt es Versuche, die Viskosität des Lösungsmittel mit dem Thermoeffusionskoeffizienten in Verbindung zu bringen. Die Verwendung der reinen Lösungsmittelviskosität anstatt des Selbstdiffusionskoeffizienten in Abb. 9.3 ergibt eine etwas schwächere Korrelation und eine höhere mittlere quadratische Standardabweichung bei linearer Regression. Außerdem ist es bei endlichen Konzentrationen nicht mehr die Scherviskosität des Lösungsmittels bzw. der Lösung die verwendet

werden darf, um die lokale Reibung auszudrücken. Deshalb wurde anstatt der Viskosität der Selbstdiffusionskoeffizient zur Korrelation mit dem Thermodiffusionskoeffizienten in diesem Kapitel herangezogen.

**Tab. 9.1:** Daten des Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels  $D_s^{s0}$  und des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T^0$  im Grenzfall  $w \rightarrow 0$ .  $T = 295$  K.

	$D_s^{s0}/10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_T^0/10^{-7} \text{ cm}^2(\text{Ks})^{-1}$
Benzol	$198 \pm 10^a$	$0.88 \pm 0.04$
Cyclooktan	$53 \pm 5^b$	$0.26 \pm 0.01$
Cyclohexan	$133 \pm 13^c$	$0.66 \pm 0.05$
Ethylacetat	$274 \pm 27$	$1.27 \pm 0.06$
MEK	$338 \pm 34^d$	$177 \pm 0.09$
THF	$251 \pm 25^e$	$1.1 \pm 0.1$
Toluol	$235 \pm 23^f$	$1.10 \pm 0.02$

<sup>a</sup>Mittelwert von [176, 195]; extrapoliert zu  $T = 295$  K

<sup>b</sup>[195]; extrapoliert zu  $T = 295$  K

<sup>c</sup>Mittelwert von [196, 176, 197, 195]; extrapoliert zu  $T = 295$  K

<sup>d</sup>Mittelwert von [198, 199] und  $D_s^{s0}(298\text{K}) = 347 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ; extrapoliert zu  $T = 295$  K

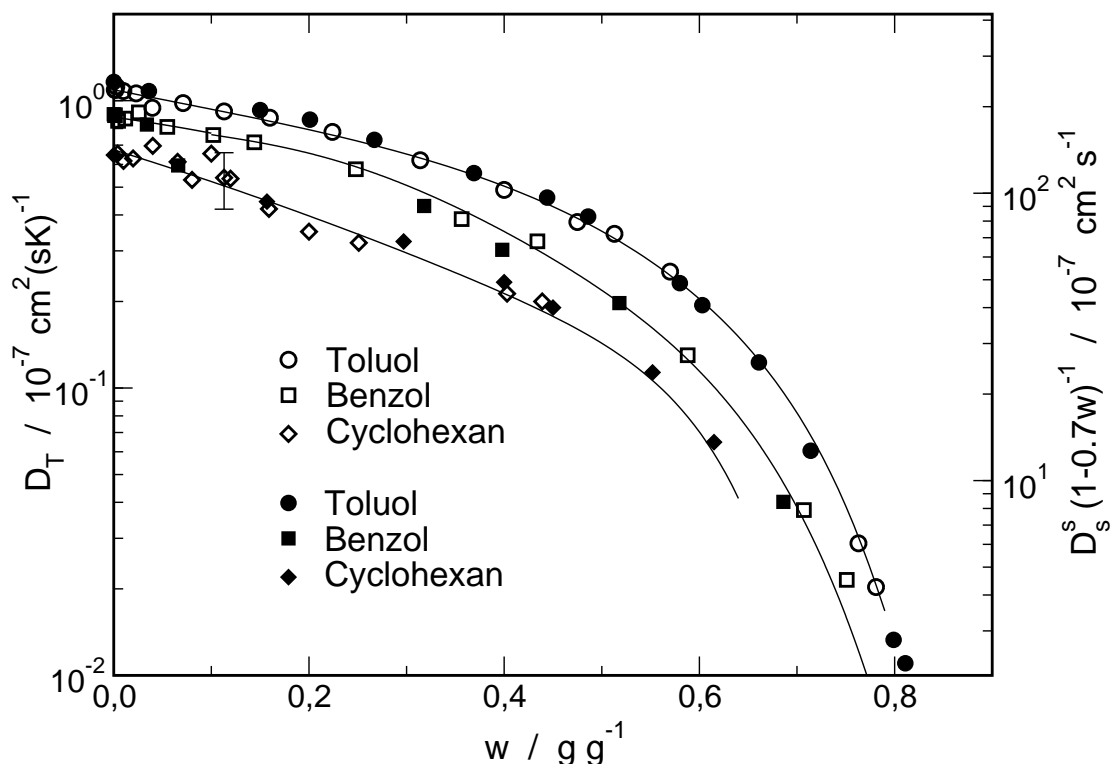
<sup>e</sup>Mittelwert von [193] und  $D_s^{s0}(298\text{K}) = 274 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ; extrapoliert zu  $T = 295$  K

<sup>f</sup>Mittelwert von [166, 195]; extrapoliert zu  $T = 295$  K

## 9.2.2 Konzentrierte Lösungen

Die vorhergehenden Teile demonstrieren eine starke Korrelation zwischen dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels und dem Thermodiffusionskoeffizienten. Dies wurde gezeigt für Toluol als Lösungsmittel für verschieden organische Substanzen von verdünnten bis zu hochkonzentrierten Lösungen. Jetzt wird Polystyrol als gelöste Substanz beibehalten und verschiedene Lösungsmittel werden herangezogen. Dazu werden die Daten von Toluol, Benzol und Cyclohexan verwendet. Die ersten beiden sind gute Lösungsmittel für Polystyrol, wohingegen Cyclohexan ein sogenanntes  $\theta$ -Lösungsmittel ist. In Abb. 9.4 wird  $D_s^s$  dieser drei Lösungsmittel zusammen mit  $D_T$  der Polystyrollösungen dargestellt. Von  $D_T$  und  $D_s^s$  sind die Absolutwerte dargestellt. Zusätzlich sind die Selbstdiffusionskoeffizienten mit dem empirischen Faktor  $\alpha = (1 - 0.7w)$  hochskaliert. Die Fehlerbalken für  $D_s^s$  in Abb. 9.4 sind jetzt weggelassen. Für  $D_T$  im Lösungsmittel Benzol (für Toluol siehe [3]) sind die Messunsicherheiten von der Größe der verwendeten Symbole. Der Fehlerbalken von Cyclohexan als Lösungsmittel für Polystyrol in Abb. 9.4 zeigt die maximale Unsicherheit bei dieser Konzentration sehr nahe der kritischen Temperatur  $T_c$  an. Alle anderen Messunsicherheiten sind kleiner.

Die Daten des Thermodiffusionskoeffizienten von Polystyrol in Toluol, Benzol und Cyclohexan stimmen relativ gut mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel überein, wenn der empirische Faktor  $\alpha = (1 - 0.7w)$  verwendet wird. Es ist bemerkenswert, dass der Faktor  $\alpha$  scheinbar unabhängig ist von verschiedenen Kombinationen Lösungsmittel und gelöster Komponente. Das Lösungsmittel Benzol ist dem Toluol sehr ähnlich und kein spezieller Unterschied zu den Polystyrol/Toluol-Lösungen sollte auftreten mit einer Aus-



**Abb. 9.4:** Selbstdiffusionskoeffizient  $D_s^s$  (gefüllte Symbole) der Lösungsmittel Toluol, [166], Cyclohexan [176] und Benzol [176] im Vergleich mit dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  (offene Symbole). Die Daten von Pickup et al. [166] und Kosfeld et al. [176] wurde zu  $T = 295$  K extrapoliert. Eingezeichnete Kurven sind Hilfslinien. Fehlerbalken siehe Text.

nahme: alle Transportkoeffizienten in Abb. 9.4 unterscheiden sich im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  um einen Faktor, der proportional zur Viskosität des reinen Lösungsmittels ist.

Das ist für das System Polystyrol/Cyclohexan bemerkenswert. In diesen Lösungen wurde das Molekulargewicht  $M_W = 101$  kg/mol vermessen. Der kritische Punkt dieser Polymerlösungen liegt bei einer kritischen Temperatur von  $T_c = 293.78$  K und einer Konzentration von  $w = 0.113$  g/g. Die Messtemperatur liegt bei  $T = 295$  K und ist etwas höher als  $T_c$ . Im Vergleich zu Literaturwerten des Thermodiffusionskoeffizienten in niedermolekularen Mischungen [200] und Schmelzen [131] zeigen die Daten in Abb. 9.4 ebenfalls die Robustheit von  $D_T$  in einer Polymerlösung gegenüber der Nähe eines kritischen Punktes. Die Ursache für die Streuung der  $D_T$ -Daten in Abb. 9.4 für Polystyrol/Cyclohexan kommt von der Art wie  $D_T$  bestimmt wird. Er ist das Produkt aus Diffusions- und Soret-Koeffizient. Diese beiden Transportkoeffizienten sind kritischem Verhalten (siehe Kap. 7, Seite 129) un-

**Tab. 9.2:** Transportkoeffizienten und experimentelle Parameter von Polystyrol ( $M_W = 101$  kg/mol) gelöst in Toluol und Cyclohexan bei einer Konzentration von  $w = 0.113$  g/g.

Lösungsmittel	$T$ °C	$D$ $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_T$ $10^{-7} \text{ cm}^2 (\text{Ks})^{-1}$	$S_T$ $10^{-2} \text{ K}^{-1}$	$q^2$ $\text{m}^{-2}$
Toluol	22.0	$12.1 \pm 0.2$	$0.92 \pm 0.02$	$7.6 \pm 0.1$	$4.02 \times 10^{11}$
Cyclohexan	22.26	$0.22 \pm 0.02$	$0.54 \pm 0.12$	$250 \pm 50$	$1.13 \times 10^{12}$

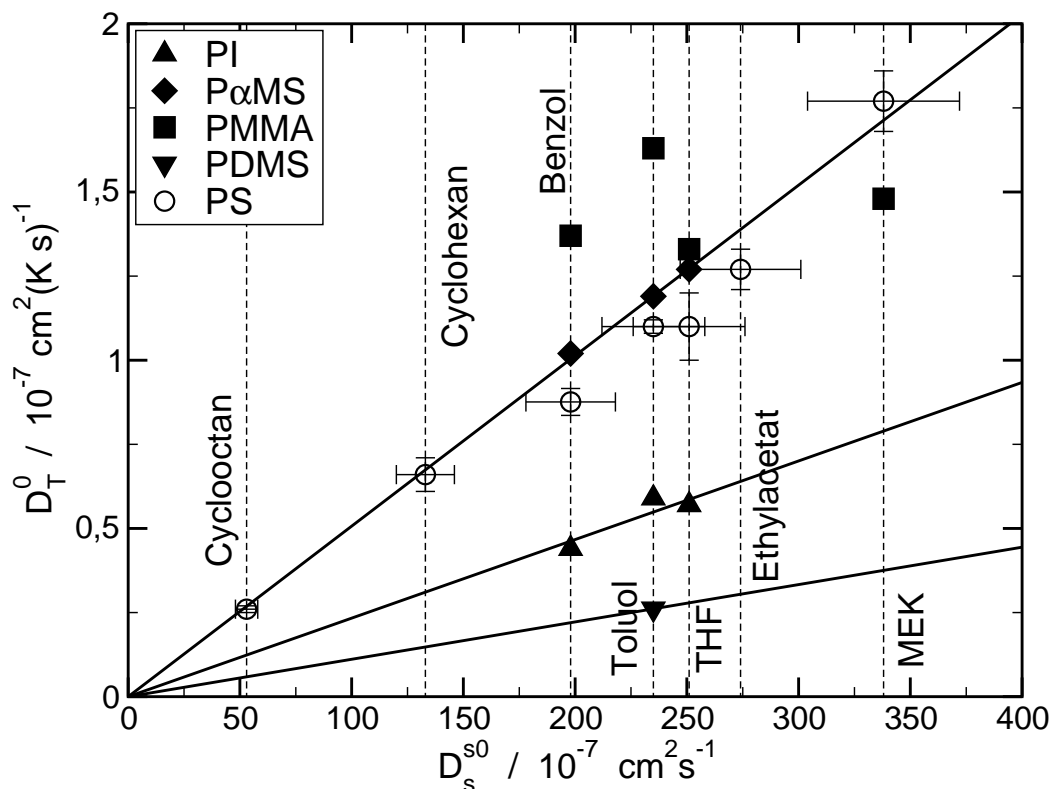
terworfen. Der Diffusionskoeffizient zeigt die sogenannte kritische Verlangsamung und der Soret-Koeffizient eine kritische Erhöhung über mehrere Größenordnungen. Zum Vergleich sind in Tab. 9.2 Absolutwerte der Transportkoeffizienten von Toluol und Cyclohexan als Lösungsmittel für Polystyrol aufgeführt. Das Produkt aus einer stark ansteigenden und einer stark abfallenden Größe führt zu einer starken Streuung des resultierenden Thermoeffusionskoeffizienten in Abb. 9.4. Einen Eindruck von dem Anstieg des Soret-Koeffizienten wird auch durch die Amplitude der Konzentrationsmode in Abb. 5.3(a) (Seite 80) vermittelt. Zum Vergleich ist in der gleichen Abbildung das Messsignal von Polystyrol/Toluol bei etwa der gleichen Konzentration und Temperatur dargestellt.

Tab. 9.2 liefert die Werte der Transportkoeffizienten aus der heterodynischen Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  in Abb. 5.3(a). Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in PS/Toluol und PS/Cyclohexan ist unter den gegebenen experimentellen Bedingungen etwa 56. Die Soret-Koeffizienten besitzen das Verhältnis von etwa 1/33. Aber der Unterschied in den Thermoeffusionskoeffizienten ist nur bedingt durch die verschiedenen lokalen Viskositäten in diesen Lösungen. Unter der Annahme, dass die lokale Viskosität bei einer Konzentration von  $w = 0.113$  g/g in etwa dem Wert des reinen Lösungsmittels entspricht, ist das Verhältnis (1.67) der Lösungsmittelviskositäten von Cyclohexan ( $\eta = 0.95 \times 10^{-3}$  Pa·s, interpoliert von [168]) und Toluol ( $\eta = 0.57 \times 10^{-3}$  Pa·s, interpoliert von [168]) das gleiche wie das Verhältnis ( $\approx 1.7$ ) der entsprechenden Thermoeffusionskoeffizienten von Polystyrol in Toluol und Cyclohexan. Dies wird in Abb. 9.4 wiedergegeben. Der gleiche relative Unterschied innerhalb der Gruppe der Thermoeffusionskoeffizienten entspricht dem in der Gruppe der Selbstdiffusionskoeffizienten. Zusätzlich ist die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$  und  $D_s^s$  fast identisch, wenn der empirische Faktor  $\alpha = (1 - 0.7w)$  in  $D_s^s$  eingerechnet wird. Letztendlich kommt diese Ähnlichkeit der Konzentrationsabhängigkeit der drei Lösungsmittel - Toluol, Benzol und Cyclohexan - für Polystyrol von dem Umstand, dass alle drei Lösungsmittel zusammen mit dem Polymer binäre Glasbildner darstellen. Somit ist die Zunahme der lokalen Reibung mit steigender Konzentration der dominierende Faktor.

Die Konsequenz, der oben beschriebenen Konzentrationsabhängigkeit von  $D_T$  in PS/Cyclohexan, ist die Unempfindlichkeit gegenüber einem Phasenübergang zweiter Ordnung. Deshalb tritt der Unterschied zwischen thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften im Thermoeffusionskoeffizienten und im Soret-Koeffizienten deutlich hervor. Abgesehen vom Faktor  $\Delta_T$ , ist  $D_T$  nur empfindlich gegenüber der lokalen Reibung und  $S_T$  wird getrieben vom inversen osmotischen Modul.

### 9.3 Verschiedene Lösungsmittel für unterschiedliche Polymere - verdünnte Lösungen

In verdünnten Lösungen wurde der Zusammenhang zwischen dem Thermo- und dem Selbstdiffusionskoeffizienten für verschiedene Lösungsmittel in Polystyrol gezeigt (Abb. 9.3). Bis zu diesem Punkt besteht nur eine direkte Abhängigkeit von  $D_T$  von der Art des Lösungsmittels, es geht aber nicht der Typ des Polymers ein. Eine Abhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten von hohen Molekulargewichten wurde durch die Arbeit von Schimpf und Giddings ausgeschlossen [20]. Denkt man sich aber Thermoeffusion als ein Ergebnis der lokalen Wechselwirkung zwischen Polymeren und dessen Lösungsmittel induziert

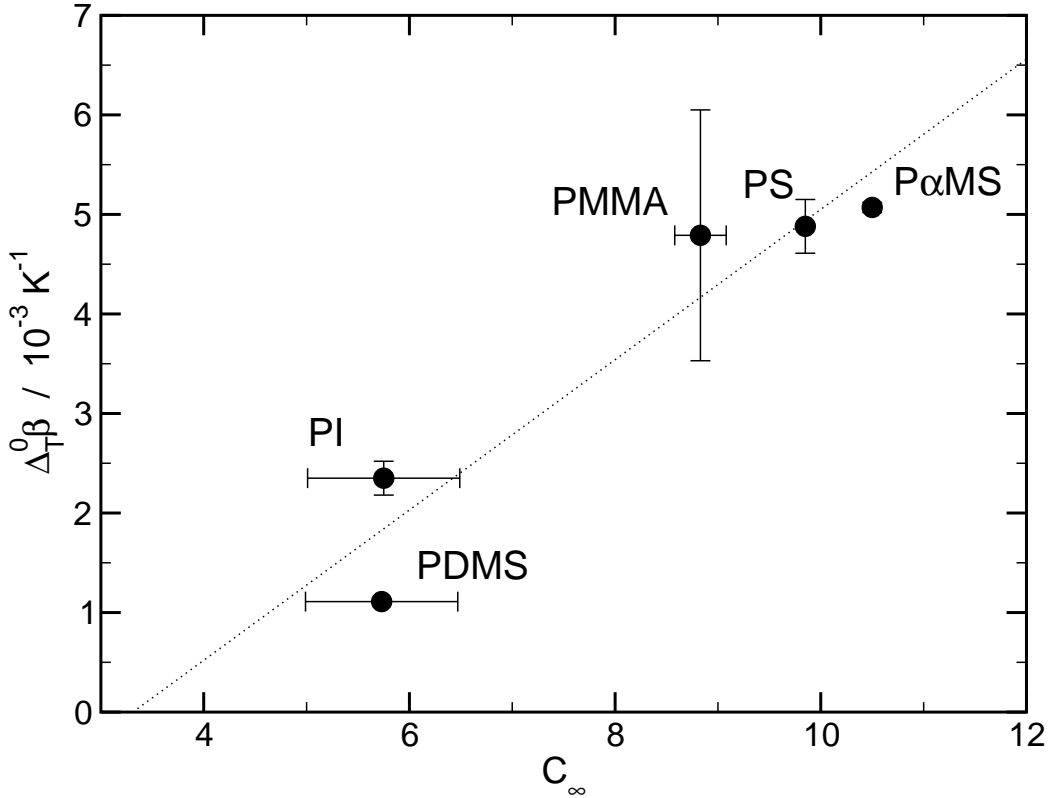


**Abb. 9.5:** Vergleich von  $D_T$ -Werten verschiedener Polymer-Lösungsmittel Systeme nach Daten von Schimpf und Giddings [20] mit eigenen Werten für Polystyrol (offen Symbole) als Funktion des Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels. Die geraden Linien sind angepasste Ursprungsgeraden an die Daten von PDMS, PI und PαMS. Gestrichelte Linien weisen auf den Selbstdiffusionskoeffizienten des jeweiligen Lösungsmittels hin.

durch einen Temperaturgradienten, dann sollte die Struktur eines Segments oder Monomers und deshalb die Art der Polymers mit einbezogen werden. Schimpf und Giddings haben verschiedene Polymere in mehreren Lösungsmitteln untersucht. Ihre  $D_T$ -Daten im Grenzfall verdünnter Lösungen für Poly( $\alpha$ -methyl)styrol (PαMS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyisopren (PI) sind zusammen mit eigenen Daten für Polystyrol (PS) und Polydimethylsiloxan (PDMS) in Abb. 9.5 als Funktion des Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels dargestellt.

Die drei Ursprungsgeraden in Abb. 9.5 sind Fitkurven an  $D_T^0$  für PDMS, PI und PαMS. Die Linie für die PI-Daten soll auch die  $D_T$ -Werte für PS und PMMA repräsentieren. Mit Hilfe dieser drei Linien kann in Abb. 9.5 klar zwischen drei Gruppen von Polymeren unterschieden werden. Innerhalb jeder Gruppe besitzt  $D_T$  seine spezielle Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Steigung der Ursprungsgeraden hängt jedoch nur von der Art des Polymeren oder mit anderen Worten von der lokalen Struktur einer effektiven Wiederholeinheit ab. Es sei absichtlich nicht spezifiziert was diese Wiederholeinheit ist, ob sie nur die Größe eines Monomers besitzt oder die eines Segments.

Der Aufbau eines Konzentrationsgradienten, verursacht durch einen Temperaturgradienten, erfordert eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Die Frage ist, was als ein Maß für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen in Polymerlösungen dienen kann und nur von der Art des Polymeren abhängt. Eine charakteristische Eigenschaft eines Polymeren in einer



**Abb. 9.6:** Charakteristisches Verhältnis  $C_\infty$  von den Polymeren in Abb. 9.5 als Funktion ihrer Steigung  $\Delta_T^0 \beta$  (Details siehe Text).

Lösung ist der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand

$$\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0 \gamma^2. \quad (9.4)$$

$\langle r^2 \rangle$  ist das Produkt aus zwei Faktoren. Der erste ist der mittlere quadratischen End-zu-End-Abstand  $\langle r^2 \rangle_0$  der idealen Kette und stellt die kurzreichweitigen Wechselwirkungen, wie die Einschränkung der Bindungswinkel und die sterischen Barrieren gegen interne Rotationen, dar. Der zweite Term ist der Quellungsterm  $\gamma$  und trägt langreichweitigen Wechselwirkungen, wie z.B. dem Quellen eines Polymers in einem guten Lösungsmittel, Rechnung. Ein Maß für die effektiven kurzreichweitigen Wechselwirkungen ist das charakteristische Verhältnis  $C_\infty$ :

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle_0 / Nl^2. \quad (9.5)$$

$N$  ist hier die Anzahl der Bindungen der Länge  $l$ .

Abb. 9.6 zeigt die Steigungen der Ursprungsgeraden für alle Polymere aus Abb. 9.5 als Funktion von  $C_\infty$ . Die charakteristischen Verhältnisse wurden aus [168] entnommen und als Mittelwerte der dort angegebenen Werte berechnet. Der große Fehler der Steigung von PMMA ist bedingt durch die Streuung der  $D_T$ -Werte aus der Literatur [20]. Für PMMA kann nicht zweifelsfrei eine Korrelation zwischen der Selbstdiffusion des Lösungsmittels und dem Thermoeffusionskoeffizienten festgestellt werden. Die  $D_T$ -Werte von PMMA befinden sich ungefähr in der passenden Region in Abb. 9.5. Aufgrund der Streuung der Daten ist

es auch möglich, dass PMMA nicht in das hier vorgeschlagen Bild der Thermodiffusion von Polymeren passt. Andere mögliche Ausnahmen könnten Polymere darstellen, in denen starke Wechselwirkungen vorhanden sind. Dies ist eventuell für die Thermodiffusionsexperimente von Polyethylenoxid in Ethanol/Wasser Mischungen (de Gans et al. [124, 201]) und in Poly(N-isopropylacrylamid) in Ethanol (Kita et al. [125]) der Fall, wo Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten beobachtet wurden. Trotzdem wird in Abb. 9.6 eine Korrelation beobachtet, die den Faktor  $\Delta_T$  und damit den Thermodiffusionskoeffizienten mit einer mikroskopischen Größe in Verbindung bringt. Damit dies nicht nur reine Spekulation bleibt, sollten mehr Polymer/Lösungsmittel-Systeme untersucht werden. Außerdem sind die Daten von Schimpf und Giddings [20] noch mit einer anderen Messmethoden, der TDFRS, zu verifizieren.

In den verdünnten Lösungen (Index 0) wird Gl. 9.1 zu

$$D_T^0 = \frac{\Delta_T^0}{\eta_s}. \quad (9.6)$$

Die effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  in Gl. 9.1 wird durch die Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_s$  ersetzt. Der Selbstdiffusionskoeffizient ist analog zu Gl. 9.2

$$D_s^{s0} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_h^s}. \quad (9.7)$$

Der Quotient der Terme für  $D_T^0$  in Gl. 9.6 und für  $D_s^{s0}$  aus Gl. 9.7 liefert die Steigungen der Ursprungsgeraden in Abb. 9.5. Lineare Regression in Abb. 9.6 ergibt eine Bestimmungsgleichung für  $\Delta_T^0$  mit

$$\Delta_T^0 = \frac{1}{\beta} [-(2.5 \pm 1.2) + (0.75 \pm 0.14) \cdot C_\infty] \times 10^{-3} \text{ 1/K} \quad (9.8)$$

Als Abkürzung wurde  $\beta = 6\pi R_h^s / (k_B T)$  verwendet. Der Achsenabschnitt in Gl. 9.8 ist ungleich Null und dies hat zur Folge, dass ein hochflexibles Polymer mit einem kleineren charakteristischen Verhältnis als  $\approx 3.3$  in einem Thermodiffusionsexperiment ins Warme diffundieren sollte. Fast alle Polymer diffundieren unter einem Temperaturgradienten in die kältere Region. Eine Ausnahme ist das von Kita et al. [125] gefundene polare System. Ausgehend von den obigen Schlussfolgerungen könnte man z.B. für Poly[oxy(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)] ( $C_\infty \approx 2.5$ ) gelöst in Toluol oder Benzol ein ähnliches Verhalten erwarten.

Es soll aber betont werden, dass Gl. 9.6 und Gl. 9.8 nur in verdünnten Lösungen gültig sind. Nach diesen Gleichungen ist der Einfluss des Lösungsmittels auf den Thermodiffusionskoeffizienten nur durch seine Viskosität gegeben und der des Polymers durch seine strukturellen Eigenschaften über das charakteristische Verhältnis. Effektiv kann damit das Polymer ersetzt werden, durch unabhängige Einheiten deren Größe z.B. durch die Persistenzlänge gegeben sind. In diesem Bild gleicht eine Polymerlösung einer niedermolekularen Mischung von kleinen, dem Lösungsmittel, und größeren, den Teilstücken der Polymeren, Kugeln. Durch die höhere Masse der großen Kugeln ist ihre Tendenz in einem Temperaturgradienten ins Kalte zu diffundieren gut in Einklang mit Experimenten und Molekulardynamiksimulationen [202].



## 9.4 Zusammenfassung Selbst- und Thermodiffusion

Zwischen  $D_T$  und  $D_s^s$  wurde eine direkte Korrelation gefunden, was den Reibungsansatz für  $D_T$  bestätigt. Bei endlichen Konzentration ist dazu ein empirischer Faktor  $\alpha = (1 - 0.7w)$  nötig, der für alle untersuchten Lösungsmittel und gelösten Substanzen zu gelten scheint. In verdünnten Lösungen geht die Art des Polymers durch seine Steifigkeit in  $D_T$  ein. Dadurch ist eine Schnittstelle zu niedermolekularen Mischungen gefunden.



# Kapitel 10

## Soret-Koeffizient und Korrelationslänge

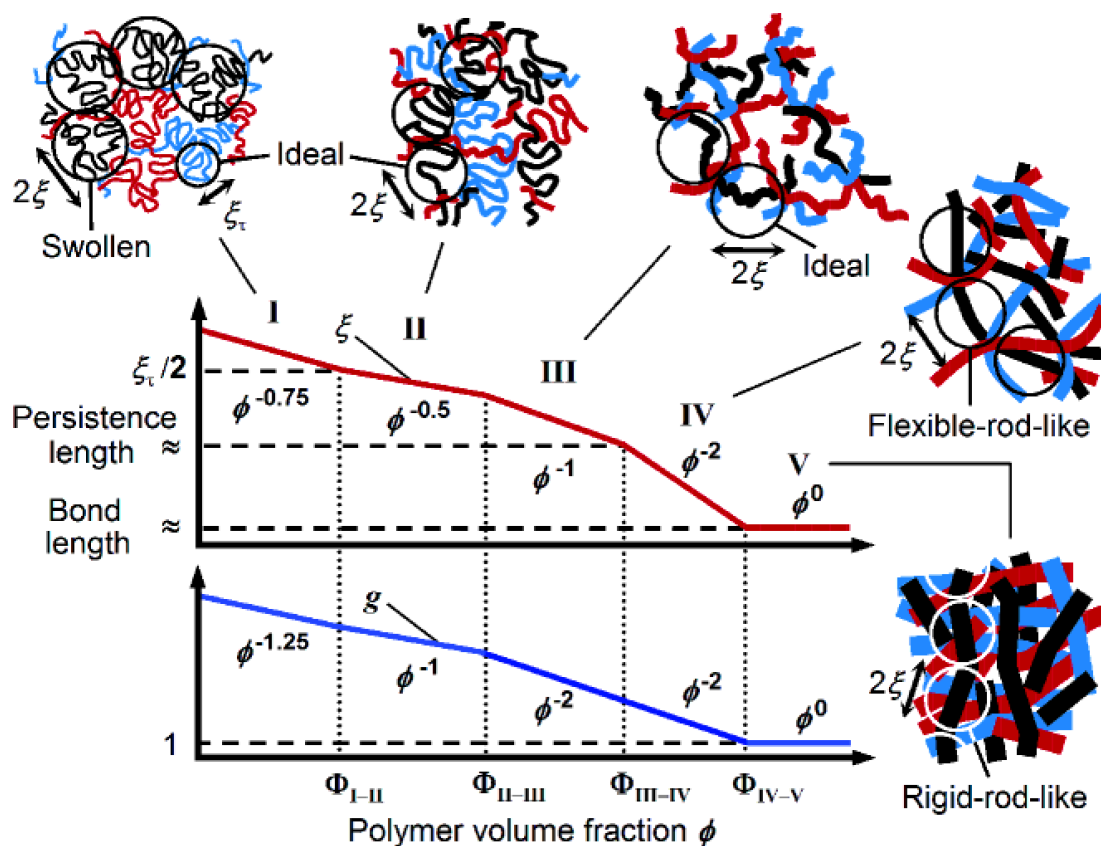
Im ersten Teil wird der aktuellste Stand der Diskussion in der Literatur zur statische und dynamischen Korrelationslänge behandelt. Dabei wird die Arbeit von Uematsu et al. [1] diskutiert, die die Anwendung des Blob-Modells auf konzentrierte Lösungen zeigt und eine umfangreiche Datensammlung darstellt. Anschließend wird die direkte Korrelation des Soret-Koeffizienten mit der statischen Korrelationslänge in konzentrierten Lösungen an Hand der experimentellen Ergebnisse demonstriert.

---

### 10.1 Dynamische und statische Korrelationslänge

In semiverdünnten Polymerlösungen konnte die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auf der Basis von de Gennes Blob-Modell gut verstanden werden. Es wurden Skalengesetze für die dynamische  $\xi_h$  und statische Korrelationslänge  $\xi_s$  vorhergesagt, die die experimentellen Daten ausreichend beschreiben. Einschränkend sollte man sagen, dass dies mehr für die statischen Eigenschaften gilt als für die dynamischen. Statische Größen wie etwa der osmotische Druck zeigen nahezu perfekt die berechneten Exponenten der Skalengesetze. An den hier vorgestellten Daten und ebenfalls in der Literatur (z.B. [11, 117]) konnten bei den Diffusionskoeffizienten meistens nur kleinere Werte (typisch:  $\nu = 0.65$ ) im Vergleich zu vorhergesagten Skalenexponenten ( $\nu = 0.75$ ) gefunden werden.

Vergegenwärtigt man sich die typische Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  in einem binären Glasbildner wie z. B. Polystyrol-Toluol, dann steigt dieser zuerst an, durchläuft ein Maximum und sinkt in den hochkonzentrierten Lösungen stark ab (Abb. 6.2, Seite 101). Wegen dieses Verhaltens scheint es zuerst einmal nicht möglich mit Skalensexponenten, die nach den Vorhersagen stets positiv sind, diese Verhalten von  $D$  zu beschreiben. Deshalb wurde auch die allgemeine Anwendbarkeit des Blob-Modells in konzentrierten Lösungen in Frage gestellt. Als Ursache dieses Versagens wird das Nichtberücksichtigen der effektiven lokalen Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  angesehen [103, 203, 204]. Diese ist selbst eine Funktion der Konzentration und sollte vor allem in den Glasbildnern bei höheren Konzentration und konstanter Temperatur stark ansteigen. Von Uematsu et al. [1] wurde nun versucht  $\eta_{\text{eff}}$  bei



**Abb. 10.1:** Schematisches Bild eines Polymernetzwerks mit steigendem Volumenbruch  $\phi$  an Polymer und eine doppelt-logarithmische Darstellung der  $\phi$ -Abhängigkeit des Blob-Radius  $\xi$  und der Anzahl der Monomere  $g$  innerhalb eines Blobs. Römische Ziffern I – V bezeichnen das semiverdünnte, ein marginales Lösungsmittel, ein  $\theta$ -Lösungsmittel, eine flexibles-Stäbchen- und ein steifes-Stäbchen-Regime. Dicke und Grauton der Linien im Schema stellen eine ungefähre Näherung für die Ausdehnung jedes Netzwerks und einzelner Ketten dar.  $\xi_\tau$  ist die Größe einer thermischen Blobs.  $\phi_{i-j}$  bezeichnen  $\phi$  bei den Übergängen von Regime  $i$  zu Regime  $j$ . Zu beachten ist, dass die Blobs in den Bereichen I – IV innerhalb der Kontakte zwischen den Ketten liegen. (Text und Bild aus Uematsu et al. [1])

der Berechnung der dynamischen Korrelationslänge  $\xi_h$  mit einzubeziehen. Damit konnte gezeigt werden, dass das Blob-Modell auf den gesamten Konzentrationsbereich anwendbar ist und sinnvolle physikalische Vorhersagen liefert. Allerdings sind einige Darstellungen von Uematsu et al. Kritik würdig, worauf noch eingegangen wird.

Im folgenden wird weitestgehend der Darstellung des Blob-Modells, so wie es bei Uematsu et al. [1] dargestellt wird, gefolgt. Insbesondere wurde Abb. 10.1 direkt aus dieser Publikation übernommen, da sie sehr anschaulich die Konzentrationsbereiche und charakteristischen Größen in einer Polymerlösung darstellt. Nach dem Blob-Modell [7] wird eine einzelne Polymerkette in einer nicht verdünnten Lösung ersetzt durch eine Blob-Kette (siehe Abb. 4.2, Seite 56). Innerhalb eines Blobs sind die Ketten abgeschirmt vom Kontakt mit anderen Polymermolekülen. Die Blob-Kette selbst besitzt eine ideale Konformation. Das Blob-Modell beinhaltet zur Beschreibung zwei Parameter.  $\xi$  ist der Radius eines Blobs und  $g$  die Anzahl der Monomere pro Blob (siehe auch Seite 47 oder [7, 11]). Mit steigender

Polymerkonzentration werden  $\xi$  und  $g$  kleiner aufgrund des kleiner werdenden Abstandes zwischen Kontaktpunkten der Ketten. Wenn nun  $\xi$  kleiner wird, durchläuft er verschiedene Konzentrationsbereiche. Dafür werden die von der Theorie bestimmte Potenzgesetze als Funktion der Polymerkonzentration vorhergesagt.

Bei geringer Polymerkonzentration und oberhalb der Überlappkonzentration sind in einem guten Lösungsmittel die Polymerketten gequollen und es ist  $\xi \propto \phi^{-0.75}$ . In Abb. 10.1 ist das der halbverdünnte Bereich mit Bezeichnung *I*. Wird mit steigender Konzentration  $\xi$  kleiner als ein thermischer Blob mit Radius  $\xi_\tau$ , dann verhält sie sich wie eine ideale Kette wo aber immer noch binäre Kontakte zwischen Polymermolekülen dominieren [11] (marginale Lösungsmittelbereich, Bereich *II*). Herrschen hingegen ternäre Kontakte zwischen den Ketten vor, dann ist  $\xi \propto \phi^{-1}$  (Bereich *III*). Bei noch höheren Konzentration rückt die Steifigkeit der Polymerketten ins Bild. Erreicht  $\xi$  die Persistenzlänge  $L_p$ , so beinhaltet ein Blob flexible, stäbchenförmige Elemente eines Polymers (Bereich *IV*). Schließlich erreicht  $\xi$  den Bereich der, wo ein Blob nur noch aus steifen Stäbchen besteht.

Der vorletzte Bereich, der der flexiblen stäbchenförmigen Elemente eines Polymers, wurde von Uematsu et al. [204] eingeführt, um die weitaus stärkere Abhängigkeit als  $\xi_s \propto \phi^{-1}$  (siehe Abb. 10.2) zu erklären. Die Verbindungen der Stäbchen sind dabei ternäre Kontakte mit anderen Stäbchen. Da in diesem Regime die Stäbchen miteinander flexibel verbunden sind, sind sie beweglich genug, damit ihre Bewegungen von denen anderer außerhalb der betrachteten ternären Kontakte als unabhängig (abgeschirmt) angesehen werden können. Somit wurde von Uematsu et al. eine Abhängigkeit der hydrodynamischen Korrelationslänge der Form

$$\xi_h \propto g_3 = \frac{\rho_{Kette}}{\rho_{ternär}} \propto \frac{\phi}{\phi^3} = \phi^{-2} \quad (10.1)$$

abgeschätzt.  $g_3$  ist die Anzahl der Monomere zwischen ternären Kontakten,  $\rho_{Kette}$  die Anzahldichte der Monomere und  $\rho_{ternär}$  ist die Anzahldichte der ternären Kontakte. Dieses Regime unterscheidet sich vom Bereich *V* durch die Flexibilität zwischen den Stäbchen. Ist die Konzentration hingegen hoch genug, dann ist auch außerhalb der ternären Kontakte keine Abschirmung der Bewegung der Monomere innerhalb der ternären Kontakte möglich und die hydrodynamische Korrelationslänge wird unabhängig von der Konzentration.

Von Uematsu wurde nun weitestgehend alles in der Literatur vorhandenen Datenmaterial, unter anderem auch Diffusionskoeffizienten aus dieser Arbeit [3], zu Messungen der Korrelationslängen in halbverdünnten bis zu hochkonzentrierten Polymerlösungen in Toluol zusammengetragen. Es wurden Daten zur statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  aus Streuexperimenten mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAX) [205, 206, 188] und Neutronenstreuung [206, 188, 207] herangezogen.  $\xi_s$  gibt die Abschirmlänge des ausgeschlossenen Volumens wieder und die bereits oben erwähnte hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  ist die Abschirmlänge für hydrodynamische Wechselwirkungen.

**Kritik an Uematsu et al. [1]** Die Darstellung der Daten aus der Literatur und eigener Messungen von Uematsu et al. kann nicht unwidersprochen bleiben. Die hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  wurde mit dem bereits in Abschnitt 2.4.1 (Seite 32) diskutierten sogenannten „backflow“-Faktor  $(1 - \phi)$  korrigiert. Theoretisch und an experimentellen Beispielen wurde bereits auf Seite 32 ff. gezeigt, dass dieser Faktor zu unsinnigen Resultaten führt. Im späteren Verlauf wird am Beispiel PDMS-Toluol  $\xi_h$  berechnet (Abb. 10.4). Die Einbeziehung des  $(1 - \phi)$ -Faktors würde  $\xi_h$ -Werte liefern, die bei hohen Konzentration bei

bis zu einem Zehntel Angström liegen (Abb. 10.4). Damit ist dieses Vorgehen mehr als fraglich. Es ist nicht die Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eff}}\xi_h} \quad (10.2)$$

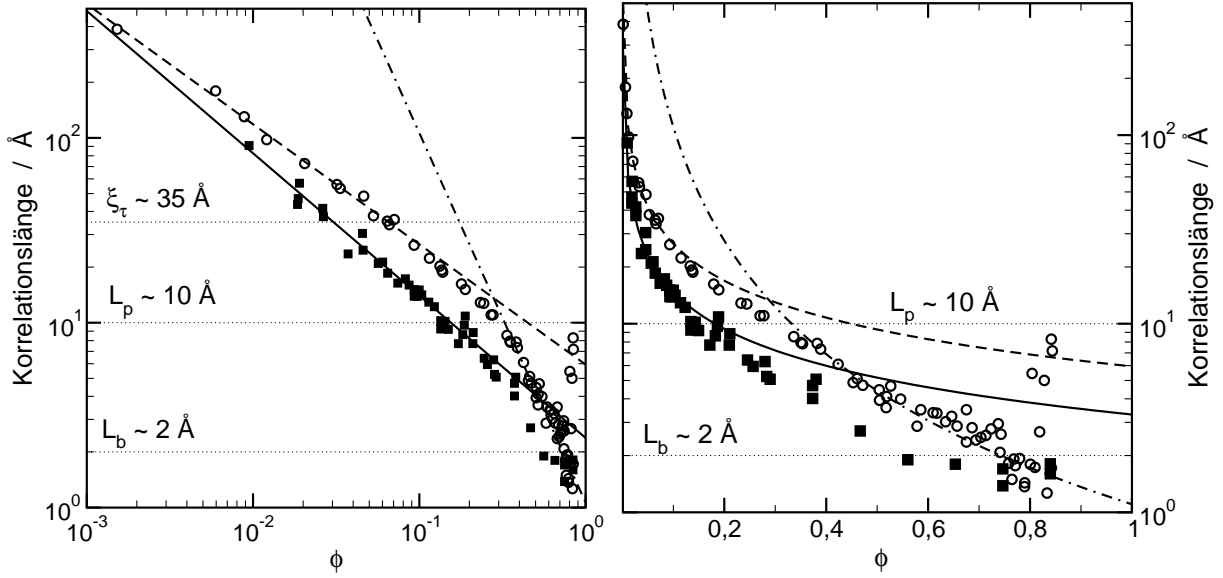
unter Berücksichtigung der effektiven lokalen Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$ , die derartig unphysikalische Ergebnisse produziert, sondern der Faktor  $(1 - \phi)$ . Andererseits rechtfertigen die sinnvollen Ergebnisse zu  $\xi_h$ , wie sie hier vorgestellt werden, die Berechnung der hydrodynamischen Korrelationslänge mit Gl. 10.2.

Des Weiteren wurden von Uematsu et al. [1] die Daten zur statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  direkt aus der Arbeit von Brown et al. [188] übernommen. Leider wurden von Brown et al. die  $\xi_s$ -Werte von Hamada et al. [205] bei den kleinsten Konzentrationen falsch wiedergegeben, so dass bei Uematsu et al. [1] in deren zweiter Abbildung der Eindruck eines ausgeprägten Regimes *II* (marginale Lösungsmittel) entsteht. Die Messungen von Hamada et al. [205] stützen hingegen die Tatsache, dass Toluol für Polystyrol in halbverdünnten Lösungen ein gutes Lösungsmittel darstellt und dies wird mit dem von Hamada et al. gefundenen Skalenexponenten,  $\xi_s \propto c^{-0.77}$ , untermauert.

Ein weiterer Kritikpunkt an Uematsu et al. [1] betrifft die verwendete thermische Blobgröße  $\xi_\tau$ . Diese ist mit  $\xi_\tau \approx 140\text{\AA}$  viel zu hoch angesetzt. Von Schaefer und Han [11] wurde in verdünnten Lösungen ein  $\xi_\tau$  abgeschätzt, das einem Molekulargewicht von etwa  $M_W = 5.2$  kg/mol entspricht. Der zugehörige hydrodynamische Radius  $R_h$  wäre etwa  $15.4\text{\AA}$ . Legt man die Werte des Diffusionskoeffizienten für  $w \rightarrow 0$  aus Abb. 6.3 (Seite 102) zugrunde, dann ist  $\xi_\tau \approx 35\text{\AA}$  (entspricht  $M_W \approx 22$  kg/mol), wenn man  $R_h \approx \xi_\tau$  zur Abschätzung annimmt. Dieser Wert wurde auch in Abb. 10.2 verwendet.

Ein letzter Stein des Anstoßes an der Publikation von Uematsu [1] ist der Umstand, unsere Daten [3] nur selektiv zitierte zu haben. In den hochkonzentrierten Lösungen wurden nur Daten bis etwa 60 wt% verwendet. Darüber kann man sicherlich geteilter Meinung sein, ob und in wie weit der Glasübergang eine sinnvolle Bestimmung des kollektiven Diffusionskoeffizienten ermöglicht, wenn auf kurzen Längenskalen die steifen Kettensegmente nach Uematsu et al. eingefroren sind. Nun gehört zum Glasübergang, als ein kinetisches Phänomen, eine entsprechende Zeitskala. Ist dies Zeitskala kleiner als z.B. im Extremfall die Entanglementzeit, dann sollte nach Durchlaufen der  $\alpha$ -Relaxation auf der dynamischen Zeitskala immer noch kollektive Diffusion stattfinden. Man denke nur an die Interdiffusion in hochmolekularen Schmelzen. Ebenfalls wurden von Uematsu et al. [1] Daten kleiner als  $w = 0.01$  g/g nicht berücksichtigt.

**Eigene Daten** Wegen dieser Kritikpunkte an Uematsu et al. [1], wurden die hydrodynamischen Korrelationslängen aus eigenen Daten [3] mit Gl. 10.2 für den gesamten Konzentrationsbereich berechnet. Die effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  wurde auf der Basis der Messungen von Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Lösungsmittels nach den Publikationen von Pickup und Blum [166] und von Frick et al. [165] in Gl. 11.2 (Seite 190) approximiert. Als Absolutwert von  $D_s^{s0}$  im Grenzfall  $w \rightarrow 0$  wurde  $D_s^{s0} = 235 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  verwendet ( $T = 295 \text{ K}$ ). Der Gewichtsbruch  $w$  der Daten in [1] wurde in den Volumenbruch  $\phi$  umgerechnet. Die berechneten Werte der hydrodynamischen Korrelationslänge  $\xi_h$  sind in Abb. 10.2 dargestellt. Es wurden alle Werte in Abb. 10.2 eingezeichnet, die für die Diskussion



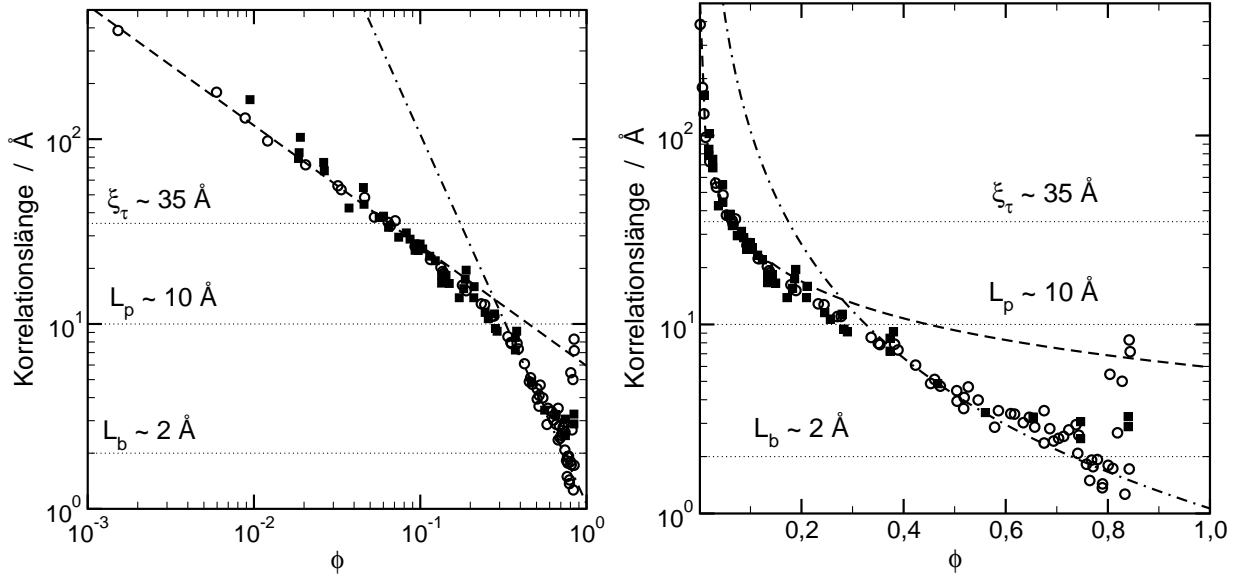
**Abb. 10.2:** Statische  $\xi_s$  und dynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  in Polystyrol/Toluol-Lösungen bei Raumtemperatur ( $T = 295$  bzw.  $297$  K). ■:  $\xi_s$ -Daten von Hamada et al. [205], King et al. [207] und Brown et al. [188]. ○:  $\xi_h$  nach Gl. 10.2 aus Diffusionskoeffizient [3]. Durchgezogene Linie:  $\xi_s \propto \phi^{-0.77}$ . Gestrichelte Linie:  $\xi_h \propto \phi^{0.65}$ . Strichpunktlinie:  $\xi_h \propto \phi^{-2}$ . Gepunktete Linien: Grenzen für die thermische Blob-Größe  $\xi_\tau$ , Persistenzlänge  $L_p$  und Bindungslänge  $L_b$ .

der Skalengesetze relevant sind. Dies sind die  $\xi_h$ -Daten, bei denen  $\xi_h$  vom Molekulargewicht unabhängig ist.

Ebenfalls in Abb. 10.2 sind die SAX bzw. die Neutronenstreudaten zur statischen Korrelationslänge von Hamada et al. [205], King et al. [207] und Brown et al. [188] eingezeichnet. Dazu wurden noch die charakteristischen Längenskalen mit der oben abgeschätzten thermischen Blobgröße  $\xi_\tau \approx 35\text{\AA}$ , die Persistenzlänge  $L_p \approx 10\text{\AA}$  und die Bindungslänge  $L_b \approx 2\text{\AA}$  in dieser Abbildung markiert.  $L_p$  und  $L_b$  sind nach den Angaben von Uematsu et al. [1].

Zuerst einmal ist der Unterschied zwischen der hydrodynamische  $\xi_h$  und der statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  in Abb. 10.2 offensichtlich. Ein marginales Lösungsmittelregime, wie noch von Uematsu et al.[1] gefunden, ist in den experimentellen Daten im halbverdünnten Bereich nicht zu erkennen. Viel mehr folgen  $\xi_h \propto \phi^{-0.65}$  und  $\xi_s \propto \phi^{-0.77}$  Potenzgesetzen über einen relativ breiten Konzentrationsbereich.  $\xi_s$  ändert erst sein Verhalten wenn  $\xi_s \approx L_p$ . Die hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  erreicht bereits bei  $\xi_\tau$  den Übergangsbereich zwischen der thermischen Blobgröße  $\xi_\tau$  und der Persistenzlänge  $L_p$ . Nach Schaefer und Han [11] herrschen in diesem Übergangsbereich bereits  $\Theta$ -Bedingungen und es sollte  $\xi_h \propto \phi^{-1}$  gelten. Nach den experimentellen Daten zu  $\xi_h$  ist der Übergang jedoch graduell, und deshalb wurde es unterlassen, letzteres Potenzgesetz einzuzeichnen.

Unterhalb der Persistenzlänge ändert sich  $\xi_h$  wesentlich stärker. In diesem Bereich lässt sich in der Tat das von Uematsu et al. [1] vorgeschlagene Potenzgesetz  $\xi_h \propto \phi^{-2}$  finden. Dies scheint die  $\xi_h$ -Daten im Bereich zwischen  $L_p$  und  $L_b$  bis etwa  $\phi \approx 0.8$  gut zu beschreiben. Danach beginnen die berechneten  $\xi_h$ -Werte stark zu streuen (siehe rechtes Diagramm in Abb. 10.2). Dies mag daran liegen, dass in der heterodynem Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  die  $\alpha$ -Relaxation erscheint (siehe [3] oder Seite 79) und auch die Molekulargewichtsabhängigkeit



**Abb. 10.3:** Statische  $\xi_s$  und dynamische Korrelationsblänge  $\xi_h$ . Daten und Bezeichnungen wie Abb. 10.2.  $\xi_s$  wurde mit  $9/5$  umskaliert.

der Glastemperatur und des Diffusionskoeffizienten mag eine Rolle spielen.

Die statische und hydrodynamische Korrelationsblänge sollten im Prinzip die gleichen Werte liefern und sich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden [208]. In Abb. 10.3 wurde  $\xi_s$  durch den Faktor  $9/5$  umgerechnet. Die lineare und die logarithmische Darstellung in Abb. 10.3 zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen  $\xi_h$  und  $\xi_s$ , so dass

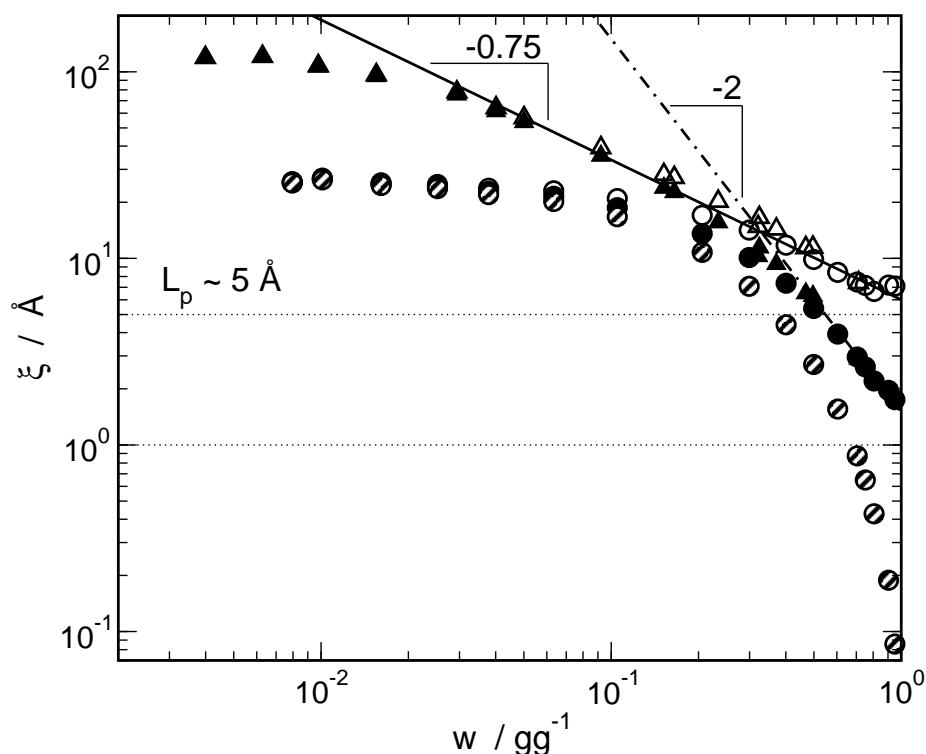
$$\xi_h = \frac{9}{5} \xi_s \quad (10.3)$$

auf Basis der experimentelle Daten gilt. Der Faktor  $9/5$  in Gl. 10.3 unterscheidet sich von dem von Muthukumar und Edwards berechneten Wert ( $32/9$ ) um fast einen Faktor 2. Außerdem bleiben immer noch die unterschiedlichen Skalenexponenten von  $\xi_s$  und  $\xi_h$  in den halbverdünnten Lösungen. Dies ist jedoch eine bekannte Diskrepanz (siehe z.B. Datensammlung von Brown und Nicolai [117]). Von Weill und Cloizeaux [209] wurde dies damit erklärt, dass die statischen Größen (z.B. Gyrationradius) schneller die asymptotischen Skalenexponenten erreichen als dynamische (Diffusionskoeffizient).

Da für das System PDMS/Toluol Selbst- und Diffusionskoeffizienten im Rahmen dieser Arbeit verfügbar sind, wurde wie im System Polystyrol/Toluol die hydrodynamische Korrelationsblänge berechnet. In Abb. 10.4 sind die verschiedenen Arten der Berechnung von  $\xi_h$  dargestellt. Die offenen Symbole stellen die Werte von  $\xi_h$  dar, die mit konstanter Lösungsmittelviskosität,  $\eta_{\text{eff}} = \eta_s$ , nach Gl. 10.2 berechnet wurden. Eine Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der effektiven lokalen Viskosität in Form des Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittelmoleküle (siehe Gl. 11.8, Seite 192) liefert in den konzentrierten Lösungen vergleichbare Potenzgesetze wie im System Polystyrol/Toluol. Unterhalb der Persistenzblänge  $L_p \approx 5 \text{ \AA}$  gilt  $\xi_h \propto \phi^{-2}$ . Wegen der wesentlichen höheren Flexibilität der PDMS-Moleküle ist jedoch das Regime der steifen Stäbchen hier nicht zu beobachten. Das Potenzgesetz endet in den reinen Polymerschmelzen bei Werten von  $\xi_h \approx 2 \text{ \AA}$ . Die schraffierten Kreise zeigen für das Molekulargewicht  $M_W = 20.3 \text{ kg/mol}$  in Abb. 10.4 die



zusätzlich mit dem Faktor  $(1 - \phi)$  berechnete hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$ . Die berechneten Werte liegen weit unterhalb vernünftiger Werte für die Bindungslänge von  $L_b \approx 1 \text{ \AA}$ .



**Abb. 10.4:** Hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  von PDMS/Toluol-Lösungen. Kreise:  $M_W = 20.3 \text{ kg/mol}$ . Dreiecke:  $M_W = 395 \text{ kg/mol}$ . Offene Symbole:  $\xi_h$  nach Gl. 10.2 mit  $\eta_{\text{eff}} = \eta_s$ .  $\eta_s$ : Lösungsmittelviskosität. Gefüllte Symbole:  $\xi_h$  mit  $\eta_{\text{eff}} = \eta_{\text{eff}}(w)$  bestimmt (siehe Text). Schraffierte Symbole:  $\xi_h$  zusätzlich mit  $(1 - \phi)$  berechnet.

**Korrelationslängen und osmotischer Druck** In statischen Streuexperimenten (Lichtstreuung, Kleinwinkelröntgenstreuung (SAX) und Neutronenstreuung (SANS)) steckt die gleiche physikalische Grundlage wie in den Messungen des osmotischen Drucks. Die Skalentheorie [7] macht für die Abhängigkeit des osmotischen Drucks  $\Pi$  und der statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  vom Volumenbruch  $\phi$  [11] folgende Aussagen

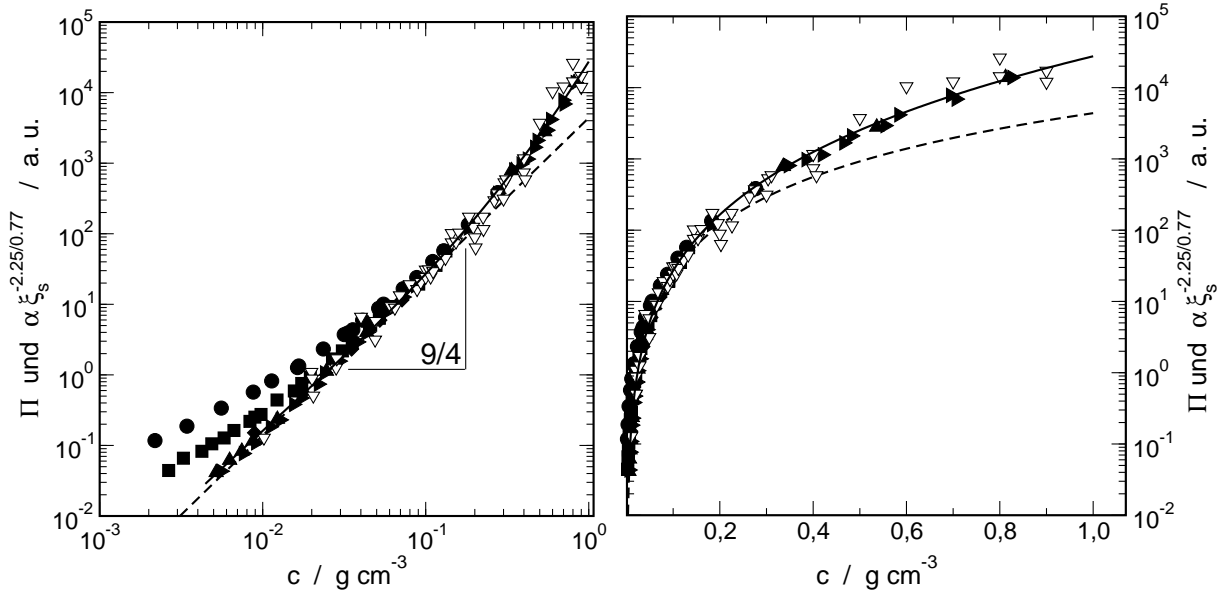
$$\xi_s \propto \phi^{-3/4} \text{ und} \quad (10.4)$$

$$\Pi \propto \phi^{9/4} \quad (10.5)$$

in halbverdünnten Lösungen. Damit besteht zwischen  $\xi_s$  und  $\Pi$  der theoretische Zusammenhang

$$\Pi \propto \xi_s^{-3}. \quad (10.6)$$

In Abb. 10.5 ist die statische Korrelationslänge aus den Daten von Hamada et al. [205], King et al. [207] und Brown et al. [188] zusammen mit den Daten zum osmotischen Druck in Polystyrol/Toluol von Noda et al. [81] dargestellt.  $\xi_s$  wurde mit dem Verhältnis der gefundenen Skalenexponenten  $(2.25/0.77)$  in den halbverdünnten Lösungen umskaliert und mit



**Abb. 10.5:** Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit (logarithmisch und linear) des osmotischen Drucks  $\Pi$  (gefüllte Symbole; Noda et al. [81]) und der umskalierten statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  (offene Symbole;  $\xi_s$  wie Abb. 10.2). Letztere wurde mit dem Verhältnis der Exponenten der Skalengesetze (2.25 osmotischer Druck;  $-0.77$  statische Korrelationslänge) in halbverdünnten Lösungen für den gesamten Konzentrationsbereich berechnet ( $\alpha \xi_s^{-2.25/0.77}$ ).  $\alpha$ : geeignet gewählte Konstante. Gestrichelte Linie: Skalengesetz  $\Pi \propto c^{9/4}$ . Durchgezogene Linie: Fit osmotischer Druck mit Gl. 4.40, dabei wurde  $\chi_{FH}$  mit einem Polynom zweiten Grades approximiert und  $1/N \approx 0$  angenommen.

einer geeigneten Konstante  $\alpha$  multipliziert.<sup>1</sup> Die beiden Graphen (logarithmisch und linear) in Abb. 10.5 zeigen die ausgezeichnete Übereinstimmung der Daten. Im den halbverdünnten Lösungen ( $\phi < 0.1$ ) ist dies nicht verwunderlich aufgrund der Skalierungsvorschrift (Gl. 10.6). Erstaunlich ist jedoch das Ergebnis für den restlichen Konzentrationsbereich, und das sind immerhin 90 %. Die Potenzgesetze ändern sich in den konzentrierten Lösungen für  $\Pi$  und  $\xi_s$ . Trotzdem bleiben  $\Pi$  und  $\xi_s$  in Abb. 10.5 stark miteinander korreliert. Beiden Bereichen, halbverdünnten wie konzentrierten Polymerlösungen, liegt eine intrinsische Längenskala  $\xi$  zugrunde, die ihre spezifische Konzentrationsabhängigkeit besitzt. Nach dem Modell von de Gennes ist  $\xi$  die Abmessung eines Blobs [7]. Somit sollten auch konzentrierte Polymerlösungen nach dem Vorschlag von Uematsu et al. [1] mit dem Blob-Modell verstanden werden können. Dies hätte auch den Vorteil, dass konzeptionell in der Theorie keine neuen Parameter erforderlich sind und das erfolgreiche Konzept einer konzentrationsabhängigen Längenskala beibehalten werden kann.

<sup>1</sup>Hinter diesem Vorgehen steht die Idee, dass die physikalische Grundlage, die hinter den Gl. 10.4 bis 10.6 steht, in semiverdünnten oder konzentrierten Lösungen gleich bleibt. Deshalb wird für die Abbildung der experimentellen Daten von  $\xi_s$  auf  $\Pi$  das Verhältnis der Skalensexponenten aus den Abb. 10.2 (0.77 für  $\xi_s$ ) und 10.5 (2.25 für  $\Pi$ ) in den halbverdünnten Lösungen herangezogen.

## 10.2 Soret-Koeffizient und statische Korrelationslänge

Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die statische Korrelationslänge  $\xi_s$  aus Streuexperimenten und die dynamische oder hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  aus den TDFRS-Messungen, bis auf einen konstanten Faktor, die gleichen Werte besitzen. Im Abschnitt 6.1 (Seite 98 ff.) wird für  $D_T$  der Ansatz

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta_{\text{eff}}} \quad (10.7)$$

vorgeschlagen. Der Faktor  $\eta_{\text{eff}}$  ist die effektive lokale Viskosität, die auf der Längenskala eines Monomers oder eines Lösungsmittelmoleküls wirksam ist. Durch den Vergleich von Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  der Lösungsmittelmoleküle mit dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  kann eine starke Korrelation zwischen  $D_s^s$  und  $D_T$  gezeigt werden. Trotzdem bleibt ein relativ einheitlicher empirischer Faktor von  $(1 - 0.7w)$ , um den sich die Konzentrationsabhängigkeiten von  $D_s^s$  und  $D_T$  unterscheiden. Es konnte im Kapitel 9 (Seite 163 ff., insbesondere Gl. 9.3) nicht geklärt werden, ob sich die effektive lokale Viskosität im Thermodiffusionskoeffizienten von der des Selbstdiffusionskoeffizienten unterscheidet oder ob der empirische Faktor  $\Delta_T$  in Gl. 10.7 eine eigene Konzentrationsabhängigkeit besitzt. Selbstverständlich ist dies nur die einfachste Näherung den empirischen Faktor  $(1 - 0.7w)$  entweder  $\eta_{\text{eff}}$  oder  $\Delta_T$  zuzuschlagen, denn es sind kompliziertere Abhängigkeiten durchaus nicht ausgeschlossen.

Um diese Frage zu entscheiden, kann man von den experimentellen Ergebnissen des Soret-Koeffizienten  $S_T$  ausgehen und versuchen, einen Ansatz für dessen Beschreibung zu finden. Die Befunde zur Konzentrationsabhängigkeit von  $S_T$  in Polystyrol/Toluol waren die Folgenden: In den verdünnten und halbverdünnten Polymerlösungen zeigt der Soret-Koeffizient das gleiche Skalenverhalten wie der reziproke Diffusionskoeffizient. Er wird nicht beeinträchtigt durch eine Verlangsamung der Dynamik bei Annäherung an den Glasübergang. Auch in konzentrierten Lösungen wurde ein einfaches Potenzgesetz und Unabhängigkeit vom Molekulargewicht beobachtet (siehe Abb. 6.6, Seite 107). Mit anderen Worten verhält sich der Soret-Koeffizient wie der inverse Diffusionskoeffizient  $D$  bei dem die lokale Viskosität eine (konzentrationsunabhängige) Konstante ist. Dies wurde bereits in Abb. 6.7 (Seite 108) angedeutet. Für einen derartigen Diffusionskoeffizienten sollte bei konstanter Temperatur

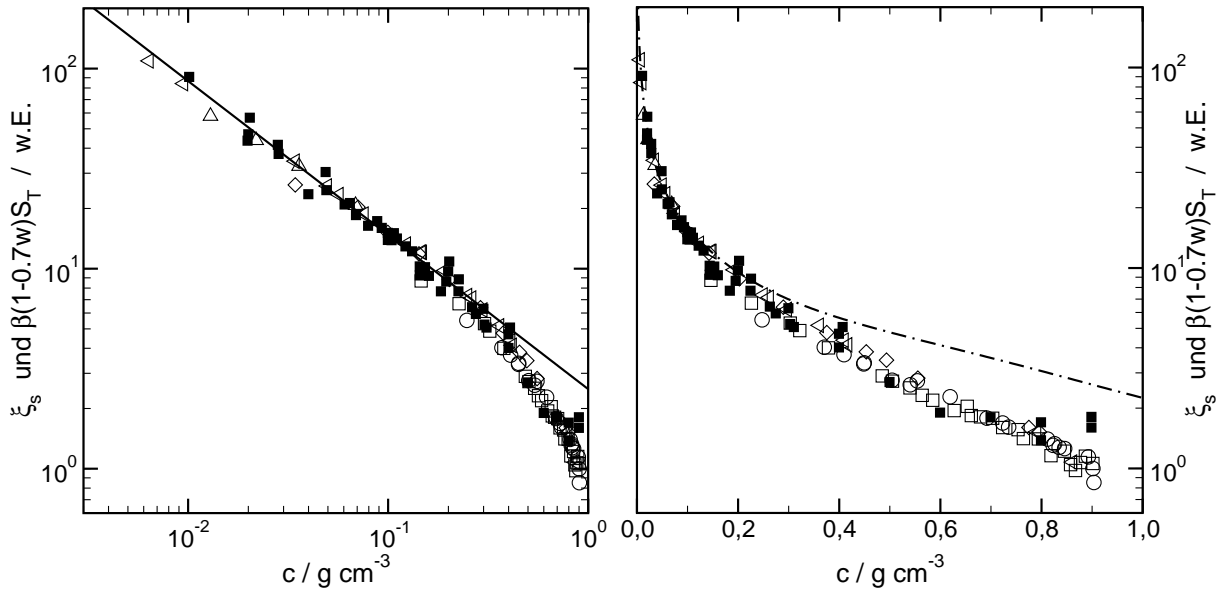
$$D = \text{const} \cdot (R_h^a)^{-1} \quad (10.8)$$

für allen Konzentrationen gelten (Gl. 6.9, Seite 104).  $R_h^a$  ist der scheinbare hydrodynamische Radius, der in verdünnten Lösungen wieder eine Funktion des Molekulargewichts ist. In den halbverdünnten und konzentrierten Lösung ist dann  $R_h^a \equiv \xi_h$ . Damit ist, unter der Voraussetzung einer konstanten lokalen Viskosität,  $S_T \propto \xi_h$ . Dies beruht auf der experimentell gut begründeten Tatsache, dass der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig ist vom Molekulargewicht und  $S_T$  in Polystyrol/Toluol relativ gut den theoretisch zu erwartenden Skalenexponenten folgt. Alle anderen Faktoren, die nicht reine Polymereigenschaften in einer Lösung widerspiegeln, wie eben Skalenverhalten, werden in den Faktor  $\Delta_T$ , in Analogie zum Ansatz für den Thermodiffusionskoeffizienten, gepackt. Somit lautet ein möglicher

Ansatz für den Soret-Koeffizienten in Polymerlösungen

$$S_T = \xi_h \Delta_T \frac{6\pi}{k_B T} \quad (10.9)$$

Der zusätzliche Faktor  $6\pi/k_B T$  ist so gewählt, dass sich dieser aus dem Produkt  $D_T = DS_T$  herauskürzt, wenn  $D$  wie in Gl. 10.2 verwendet wird.



**Abb. 10.6:** Vergleich des Soret-Koeffizienten  $S_T$  (offene Symbole) mit der statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  (gefüllte Kreise, Einheit Å) aus Literaturdaten ([205, 207, 188]) in logarithmischer (links) und linearer (rechts) Konzentrationsabhängigkeit. Die  $S_T$ -Daten aus Abb. 6.6 wurden mit  $\beta(1 - 0.7w)S_T$  umskaliert.  $\beta$  ist eine geeignet gewählte Konstante. Außerdem wurden nur  $S_T$ -Daten eingezeichnet, die unabhängig vom Molekulargewicht sind. Strichpunktlinie (rechte Abb.) deutet den Verlauf von  $\beta S_T$  an, d.h. ohne den Faktor  $(1 - 0.7w)$ . Durchgezogene Linie: Potenzgesetz mit  $\nu = -0.77$  (linke Abb.).

Die Abb. 10.6 zeigt einen direkten Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  aus den Daten von Hamada et al. [205], King et al. [207] und Brown et al. [188] mit den in dieser Arbeit vorgestellten Werten des Soret-Koeffizienten  $S_T$  (Abb. 6.6, Seite 107). Dieser wurde mit  $\beta(1 - 0.7w)S_T$  umgerechnet. Durch eine geeignet gewählte Konstante  $\beta$  kann eine gute Übereinstimmung der Konzentrationsabhängigkeit von  $\xi_s$  und  $S_T$  gezeigt werden. Dies gilt bis  $c \leq 0.8$ . Bei noch höheren Konzentrationen tritt eine Abweichung von der diskutierten Korrelation zwischen  $S_T$  und  $\xi_s$  in Abb. 10.6 auf, deren Ursache nicht geklärt ist. Der im Kapitel 9 zur Korrelation von Selbstdiffusion und Thermoeffusion gefundene empirische Faktor  $(1 - 0.7w)$  (Gl. 9.3, Seite 167) beschreibt im Ansatz für den Soret-Koeffizienten (Gl. 10.9) die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta_T$ . Die Strichpunktlinie in der rechten Abb. 10.6 zeigt nur  $\beta S_T$  und verdeutlicht die Signifikanz der Konzentrationsabhängigkeit des Faktors  $\Delta_T$ .

## 10.3 Schlussfolgerungen Korrelationslängen

Im ersten Teil konnte gezeigt werden, dass die hydrodynamische  $\xi_h$  und die statische Korrelationslänge  $\xi_s$  die gleiche Konzentrationsabhängigkeit besitzen. An den Polymerlösungen Polystyrol/Toluol und PDMS/Toluol konnte das von Uematsu et al. [1] postulierte Konzentrationsregime  $\xi_h \propto \phi^{-2}$  bestätigt werden. Für die Betrachtungen von Korrelationslängen in Polymerlösungen ist es somit wichtig die lokale Steifigkeit, gegeben durch Persistenz- und Bindungslänge, mit in die Diskussion einzubeziehen. Darüber hinaus ist es damit möglich das Blob-Modell auf konzentrierte Polymerlösungen anzuwenden und physikalische sinnvoll zu interpretieren. Dies zeigte sich auch an der Möglichkeit, von der Konzentrationsabhängigkeit der statischen Korrelationslänge  $\xi_s$  direkt auf die des osmotischen Drucks  $\Pi$  zu schließen. Ausgehend von der Mannigfaltigkeit an Polymereigenschaften, die sich im Soret-Koeffizienten widerspiegelten, konnte mit dem Ansatz  $S_T \propto \Delta_T \xi_s$ , die Abhängigkeit des Soret-Koeffizienten in Polymerlösungen von der dort vorherrschenden Längenskala gezeigt werden. Die Diskrepanz zwischen Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^*$  des Lösungsmittels und dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  aus Kapitel 9 (Seite 163) konnte für das hier diskutierte System Polystyrol-Toluol (Raumtemperatur) geklärt werden, indem der Faktor  $\Delta_T$  als explizit konzentrationsabhängig identifiziert wurde mit  $\Delta_T = \Delta_T^0 / (1 - 0.7w)$  (Gl. 9.3).



# Kapitel 11

## Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient im Grenzfall sehr hoher Molekulargewichte ( $M_W > 20 \times 10^6$  g/mol) wird aus Literaturdaten des osmotischen Drucks und des Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels berechnet. Dazu ist es nötig, die so genannte Blobdichte bzw. die Anzahl der Monomere pro Blob abzuschätzen.

---

Von de Gennes und Brochard [47] und später auch von Schaefer und Han [11] wurde der Diffusionskoeffizient in der Form

$$D \simeq \frac{E_0 g_\rho}{\rho 6\pi\eta\xi_\rho} \quad (11.1)$$

dargestellt. Die Konzentration ist hierbei die Monomerdichte  $\rho$ .<sup>1</sup>  $E_0$  ist der osmotische Modul mit  $E_0 \propto \rho(\partial\Pi/\partial\rho)$ ,  $g_\rho$  ist die Anzahl der Monomere innerhalb eines Blobs und  $6\pi\eta\xi_\rho$  ist der Stokesreibungskoeffizient eines Blobs.  $\eta$  ist hierbei die Viskosität des reinen Lösungsmittels und  $\xi_\rho$  der Durchmesser eines Blobs. Der Quotient  $\rho/g_\rho$  hat die Bedeutung einer Blobdichte. Nach Gl. 11.1 sollte es deshalb prinzipiell möglich sein, den Diffusionskoeffizienten aus seinen Faktoren zu berechnen. Der osmotischen Modul und die Viskosität des reinen Lösungsmittels können aus anderen unabhängigen Messungen gewonnen werden.

**Polystyrol/Toluol** Der osmotische Modul lässt sich aus den Daten des osmotischen Drucks  $\Pi$  in Polystyrol/Toluol Lösungen von Higo et al. [210] und Noda et al. [81] berechnen. Die entsprechenden Daten wurden auch in Abb. 10.5 (Seite 184) dargestellt. Als Konzentration wurde  $c$  in g/cm<sup>3</sup> gewählt und entspricht somit der Monomerdichte in Gl. 11.1. Die Literaturdaten für den osmotischen Druck in den semiverdünnten Lösungen erfüllen

---

<sup>1</sup>Ohne weitere Einschränkungen werden die Variablen  $\rho$  für die Monomerdichte und  $c$  für die Massendichte des Polymer (Masse Polymer pro Volumen), die sich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden, synonym gebraucht.

recht gut das Skalengesetz mit Exponent  $\nu = 9/4$ . Es wurde daher angenommen, dass dieses Skalengesetz auch für höhere Molekulargewicht, als die von den obigen Autoren vermessenen Polystyrole (bis  $M_W = 1.9 \times 10^6$  g/mol), gelten. Daher wurde bei Konzentrationen von  $c < 0.05$  g/cm<sup>3</sup> das Skalengesetz  $\Pi \propto c^{9/4}$  für den osmotischen Modul sehr hoher Molekulargewichte angesetzt. Für Konzentration von  $c = 0.05$  g/cm<sup>3</sup> bis  $c = 0.95$  g/cm<sup>3</sup> wurden die Literaturdaten für  $\Pi$  mit der Gleichung für den osmotischen Druck nach Flory und Huggins approximiert. Dabei wurde angenommen, dass sich die Literaturdaten auch in den Bereich von  $c = 0.71$  g/cm<sup>3</sup> bis  $c = 0.95$  g/cm<sup>3</sup> mit Gl. 4.40 (Seite 70) für den osmotischen Druck nach der Flory-Huggins Theorie extrapolieren lassen. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{FH}$  wurde mit einem Polynom zweiten Grades approximiert.

Die Reibung in Gl. 11.1 ist im Prinzip ein Produkt aus der Blobdichte ( $\rho/g_\rho$ ) und der Stokesreibung eines Blobs ( $6\pi\eta\xi_\rho$ ).<sup>2</sup> In den klassischen Darstellungen der Skalengesetze [7] wird für  $\eta$  immer die Viskosität des Lösungsmittels verwendet, da in den betrachteten halbverdünnten Lösungen bei hohen Molekulargewichten ( $M_W > \times 10^6$  g/mol) nur ein verschwindend geringer Anteil an Polymer vorhanden ist. Möchte man jedoch die Betrachtungen auf konzentrierte Lösungen erweitern, so sollte die Viskosität des reinen Lösungsmittels durch eine effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  ersetzt werden. Dieses Vorgehen wird auch von anderen Autoren vorgeschlagen [1, 103, 194]. Die effektive lokale Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  wird z.B. gewonnen aus Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Lösungsmittels bei den entsprechenden Polymerkonzentrationen. Hier werden die bereits zitierten (siehe Abb. 9.1 auf Seite 164) Messungen von Pickup et al. [166] und Frick et al. [165] zu  $D_s^s$  verwendet und mit

$$\frac{1}{\eta_{\text{eff}}} \propto D_s^s \propto \exp \{-8.14 \cdot c^{9.15} - 1.33 \cdot c - 4.13 \cdot c^2\} \quad (11.2)$$

in dimensionslosen Einheiten parametrisiert. Das Produkt  $D \propto D_s^s(\partial\Pi/\partial c)$  ist als gepunktete Linien in Abb. 11.1 im linken Teilgraphen gezeigt. Die Steigung der gepunkteten Linie in den halbverdünnten Lösungen beträgt  $5/4$  und ist damit weit entfernt von den experimentell und theoretisch ermittelten Steigungen im Bereich  $0.7 \pm 0.2$ . Um die quantitative Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu berechnen, ist es offensichtlich notwendig den Reibungsanteil in Gl. 11.1 richtig anzusetzen. Es genügt nicht, in einer Polymerlösung nur die lokale Reibung zu berücksichtigen. Die vorhandene hydrodynamische Kopplung zwischen den Polymersegmenten in einer Polymerlösung macht es im Blob-Bild notwendig, die Dichte der Blobs mit in die Betrachtung einzubeziehen.

Die Dichte der Blobs bzw. die Anzahl der Monomere innerhalb eines Blobs ist experimentell direkt nicht zugänglich. Sie wird deshalb mittels Skalenüberlegungen abgeschätzt. Das Skalengesetz für  $D$  in semiverdünnten Polymerlösungen ist im idealen Fall  $D \propto c^{3/4}$ . Da der Quotient  $E_0/\rho$  proportional  $c^{5/4}$  ist, ist ein Skalengesetz für das Verhältnis von Dichte der Monomere pro Blob  $g_\rho$  und Durchmesser  $\xi_\rho$  eines Blobs ein Potenzgesetz der Form

$$\frac{g_\rho}{\xi_\rho} \propto c^{-1/2} \quad (11.3)$$

anzusetzen. Soll nun eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten für den gesamten Konzentrationsbereich erfolgen, dann muss auch dem Übergang von semiverdünnten zu konzentrierten Lösungen Rechnung getragen werden. In hochkonzentrierten Polymerlösungen ist die Wechselwirkung des ausgeschlossenen Volumens fast vollständig durch die hohe Dichte der Polymersegmente abgeschirmt. Ein Diffusionskoeffizient würde unter diesen quasi

---

<sup>2</sup>siehe hierzu auch Abschnitt 3.4.5 auf Seite 51

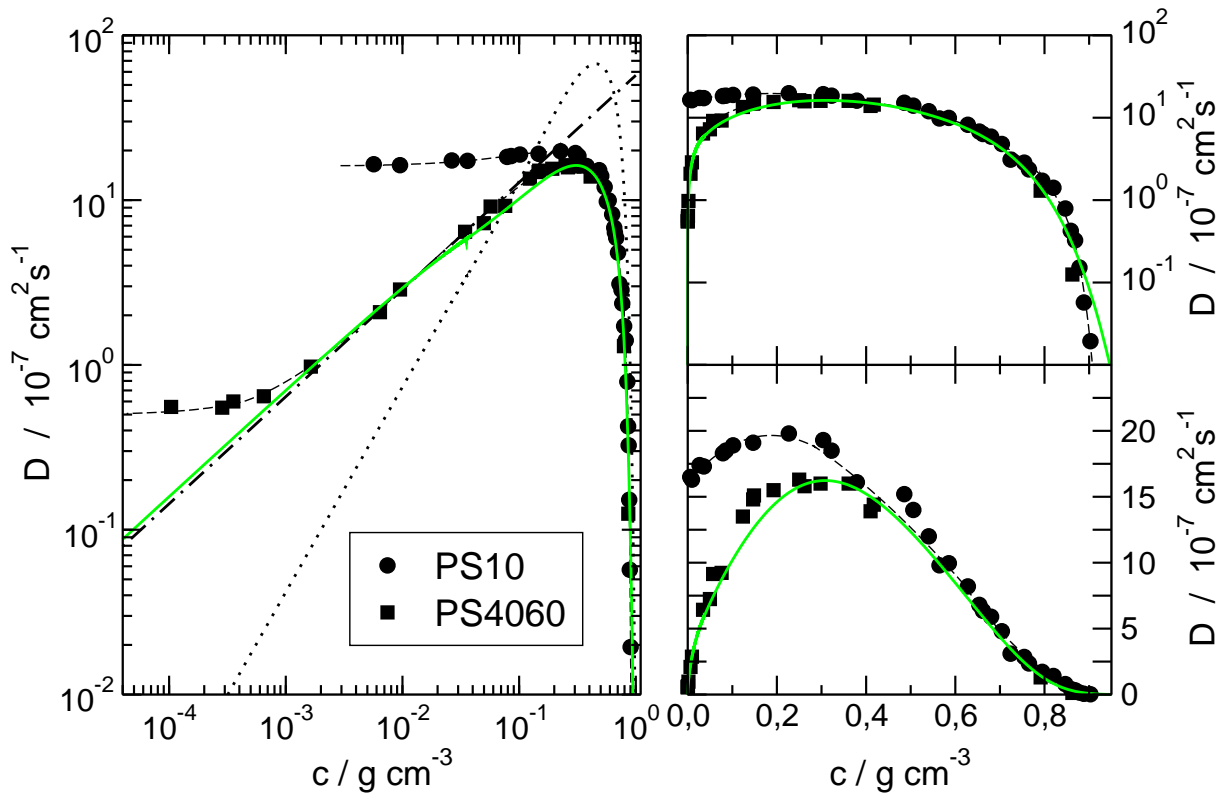


$\Theta$ -Bedingungen, wenn die lokale Reibung konstant bleibt, einem Skalengesetz der Form

$$D \propto c \quad (11.4)$$

folgen [11]. Die Konsequenz für eine geschlossene Beschreibung für das Verhältnis  $g_\rho/\xi_\rho$  über den gesamten Konzentrationsbereich, mit Ausnahme der verdünnten Lösungen, ist ein Ansatz für  $g_\rho/\xi_\rho$  der zwei Potenzgesetze enthält. Durch geeignete Wahl von Konstanten können die beiden Potenzgesetze aneinander gefügt werden. Als Ansatz wurde gewählt

$$\left(\frac{g_\rho}{\xi_\rho}\right)^{-1} \propto \left(\frac{c}{a}\right)^\gamma + \left(\frac{c}{a}\right)^\delta \quad (11.5)$$



**Abb. 11.1:** Diffusionskoeffizient  $D$  in Polystyrol/Toluol. Daten wie in Abb. 6.2 (Seite 101) für die Molekulargewichte  $M_W = 10.3 \text{ kg/mol}$  und  $M_W = 4060 \text{ kg/mol}$ . Strichpunktlinie ist das Skalengesetz  $D \propto c^{0.65}$ . Durchgezogene und gepunktete Linie sind berechnete Diffusionskoeffizienten (siehe Text). Zur besseren Übersicht wurde in den beiden rechten Graphen die Konzentrationsachse bzw. der Diffusionskoeffizient linear dargestellt. Gestrichelte Kurven sind Hilfslinien.

Der Exponent  $\gamma$  in Gl. 11.5 würde nach obigen Überlegungen, wenn das theoretisch hergeleitete Skalengesetz von  $D \propto c^{3/4}$  gilt,  $\gamma = 0.5$  betragen. Dies gilt für das zweite in diesem Abschnitt betrachtete System PDMS/Toluol. Dort ist tatsächlich, wegen des Skalengesetzes für  $D$  (siehe Abb. 8.1 auf Seite 153), im Semiverdünnten  $\gamma = 0.5$  anzusetzen. Für den Glasbildner Polystyrol in Toluol ist hingegen  $\gamma = 0.6$  wegen  $D \propto c^{0.65}$  (siehe Abb. 6.2 auf Seite 101).

Der zweite Exponent  $\delta$  in Gl. 11.5 folgt aus einer Betrachtung des Grenzverhaltens  $c \rightarrow 1$  von  $(\partial\Pi/\partial c)$ . In diesem Grenzfall beträgt das experimentell gefundene Potenzgesetz

$\lim_{c \rightarrow 1} (\partial\Pi/\partial c) \propto 2.92$ .<sup>3</sup> Zusammen mit dem experimentellen Werte 2.92 für den Exponenten von  $\lim_{c \rightarrow 1} (\partial\Pi/\partial c)$  und mit dem Exponenten 1 in Gl. 11.4 für den Diffusionskoeffizienten ( $c \rightarrow 1$ ) erhält man aus

$$\lim_{c \rightarrow 1} \left( \frac{g_\rho}{\xi_\rho} \right)^{-1} \approx \lim_{c \rightarrow 1} \frac{\partial\Pi}{\partial c} \cdot D^{-1} = c^{2.92} \cdot c^{-1} \approx c^{\gamma+\delta} \quad (11.6)$$

eine Relation für die Summe der Exponenten  $\gamma$  und  $\delta$ . Somit ist wegen

$$\gamma + \delta \approx 1.92 \quad (11.7)$$

der zweite Exponent  $\delta \approx 1.32$  in Gl. 11.5 festgelegt.

Der Übergang für den osmotischen Druck von halbverdünnten zu konzentrierten Lösungen erfolgt in den Daten von Higo et al. [210] und Noda et al. [81] nicht abrupt. Es ist ein mehr oder weniger breites Übergangsregime zu beobachten, dass bei  $c \approx 0.04 \text{ g/cm}^3$  beginnt und bei  $c \approx 0.4 \text{ g/cm}^3$  endet. Durch geeignete Wahl der Konstanten in Gl. 11.5 mit  $a = 0.4$  lässt sich dieses Übergangsverhalten gut nachbilden.

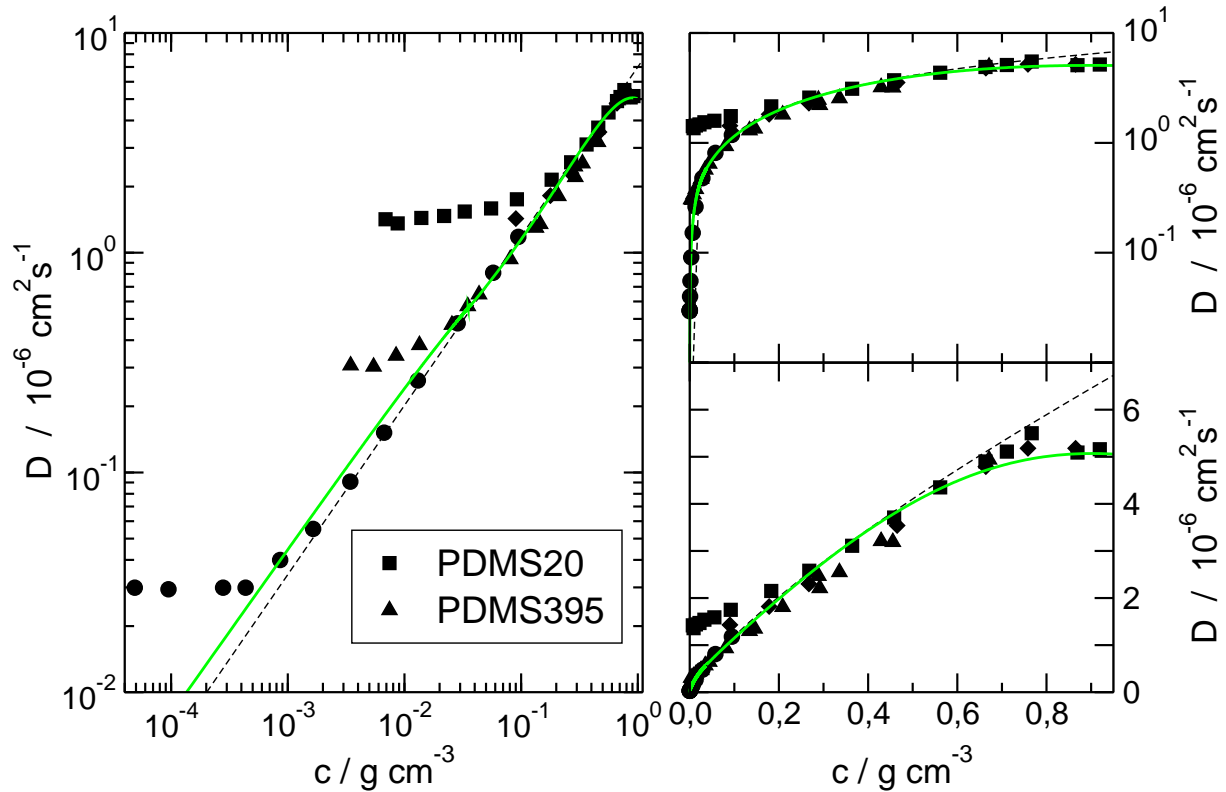
Die Auswertung der Relation 11.1 für  $D$  mit den experimentellen Werten für den osmotischen Modul und dem Selbstdiffusionskoeffizienten zusammen mit der Abschätzung für  $g_\rho/\xi_\rho$  nach Gl. 11.5 liefert eine quantitative Beschreibung des Diffusionskoeffizienten in Polystyrol/Toluol, der bis auf eine Konstante exakt bestimmt ist. In Abb. 11.1 wurde diese Konstante so gewählt, dass die durchgezogene Kurve die experimentell gewonnen Diffusionskoeffizienten augenscheinlich gut beschreibt. Die gepunktete Linie in Abb. 11.1 repräsentiert, wie bereits diskutiert, nur das Produkt aus osmotischen Modul und lokaler Reibung. Es zeigt sich, dass durch die relativ einfachen Skalenüberlegungen in Verbindung mit experimentellen Daten und dem Einbeziehen der inversen lokalen Reibung der Massentransport in einem binären Glasbildner beschrieben werden kann. Außerdem ist zu bemerken, dass diese Beschreibung nur eine freien Parameter enthält. Dieser Parameter ist eine Konstante und sorgt für eine Verschiebung des berechneten Kurvenverlaufs entlang der  $y$ -Achse. Es ist schwierig diese Konstante mit einem Diffusionskoeffizienten  $D_0$  (Grenzfall verdünnte Lösungen,  $c \rightarrow 0$ ) für ein bestimmtes Molekulargewicht in Verbindung zu bringen, da obige Überlegungen nur für semiverdünnten und konzentrierte Lösungen gelten. Kritisch zu sehen ist die Annahme, dass der Diffusionskoeffizient nach Gl. 11.4 immer proportional zu  $c$  in den konzentrierten Lösungen ist. Dies ist rein theoretisch begründet und nicht aus experimentellen Daten zugänglich.

**PDMS/Toluol** Ein anderes System, als der oben diskutierte Glasbildner, ist PDMS, ebenfalls gelöst in Toluol. Für den osmotischen Druck bzw. osmotischen Modul liegen bei der Messtemperatur dieser Arbeit keine Literaturdaten vor. Toluol stellt aber noch ein relativ gutes Lösungsmittel für PDMS dar (siehe Abschnitt 8.1). Deshalb soll als erste Näherung angenommen werden, dass der osmotische Modul ( $\partial\Pi/\partial c$ ) von PDMS/Toluol qualitativ der gleiche ist wie in PS/Toluol. Der Unterschied der gemacht wird, besteht in der Wahl der Exponenten  $\gamma$  und  $\delta$  in Gl. 11.5 und dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$ . Dieser lautet in dimensionslosen Einheiten nach den experimentellen Daten aus Abb. A.1 (Seite 207)

$$D_s^s \propto 23.5 - 27.1 \times c + 8.59 \times c^2. \quad (11.8)$$

---

<sup>3</sup>Nach der Theorie sollte nicht 2.92 im Exponenten stehen sondern 2.



**Abb. 11.2:** Diffusionskoeffizient in PDMS/Toluol. Molekulargewicht siehe Legende. Ausgefüllte Kreise sind Daten von Munch et al. [187] ( $M_W = 6000$  kg/mol, siehe auch Abb. 8.1 auf Seite 153). Gestichelte Linie:  $D \propto c^{3/4}$ . Durchgezogene Linie: berechnete Diffusionskoeffizienten. Zur besseren Übersicht wurde in den beiden rechten Graphen die Konzentrationsachse bzw. der Diffusionskoeffizient linear dargestellt.

Der Exponent  $\gamma$  in Gl. 11.5 ist wegen des Skalenverhaltens von  $D \propto c^{0.77}$  (siehe Abb. 8.1 auf Seite 153) auf den Wert  $\approx 0.5$  zu setzen. Damit ist  $\delta \approx 1.42$  wegen  $\gamma + \delta \approx 1.92$ . Das berechnete Resultat des Diffusionskoeffizienten  $D$  in PDMS/Toluol ist in Abb. 11.2 als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten für  $D$ , ist trotz der groben Näherung des osmotischen Moduls von PDMS/Toluol, erstaunlich gut.

**Schlussfolgerungen** Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Diffusionskoeffizient  $D$  auf der Basis einfacher Skalenüberlegungen berechnet werden kann. Dies konnte an zwei Beispielen gezeigt werden, die durch den Glasübergang unterschiedlich beeinflusst werden. Die Voraussetzungen zur Berechnung von  $D$  waren die Gültigkeit der Skalengesetze in semiverdünnten und in konzentrierten Polymerlösungen und experimentelle Daten zum osmotischen Druck und zum Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels. Außerdem war als Information über den Diffusionskoeffizienten sein Potenzgesetz in den halbverdünnten Lösungen erforderlich, um die Blob-Dichte abzuschätzen. Die verbleibende Konstante kann durch einen einzigen Wert des Diffusionskoeffizienten festgelegt werden.



# Teil IV

## ZUSAMMENFASSUNGEN

und

## ANHANG



# Kapitel 12

## Zusammenfassung und Ausblick

### 12.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt zum ersten Mal für eine Reihe von Polymer/Lösungsmittel-Kombinationen Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten vor. Dies gilt vor allem in konzentrierten Lösungen, wo nur wenige Daten in der Literatur vorhanden sind. So werden z.B. der Einfluss von Glas- und Phasenübergang auf die Thermodiffusion in Polymerlösungen erstmals charakterisiert. Die Verletzung der Molmassenunabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten bei niedrigen Molekulargewichten, die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten in einem gelösten Softpolymer und die Korrelation des Thermodiffusionskoeffizienten mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels werden gezeigt.

Der Interdiffusionsprozess in einer Polymerlösung kann als ein Wechselspiel von Reibung und treibender Kraft, dem osmotischen Modul, interpretiert werden. Je nach physikalischen Randbedingungen, z.B. Glasübergang, beeinflussen diese beiden Faktoren die Dynamik. Eine erhöhte Polymerkonzentration in einem guten Lösungsmittel treibt die Diffusion stärker an als in einem schlechten Lösungsmittel, wo die treibende Kraft in der Nähe eines Phasenübergangs 2. Ordnung verschwindet. Ebenso wird die Reibung, z.B. durch die Nähe zum Glasübergang, die Diffusion behindern. Durch diese Konkurrenz zwischen Reibung und osmotischem Modul ergeben sich charakteristische Abhängigkeiten der Diffusion von Konzentration, Temperatur und Molekulargewicht. Es stellte sich die Frage, wie die Thermodiffusion durch diese Gegebenheiten beeinflusst wird und ob sich charakteristische Verhaltensweisen finden lassen. Die Idee war nun, durch geeignet gewählte Randbedingungen (Glasübergang, Phasenübergang und Softpolymer) im Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten Faktoren wie Reibung und treibende Kraft zu finden.

Im allgemeinen zeigt sich folgendes Bild: Der Thermodiffusionskoeffizient scheint sehr sensitiv bezüglich der lokalen Reibung (hier als lokale effektive Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  bezeichnet) zu sein, wohingegen der Soret-Koeffizient durch den inversen osmotischen Modul beeinflusst wird. Der Diffusionskoeffizient wird von Reibung und treibender Kraft gleichzeitig bestimmt.

Untersucht wurden die beiden Polymersorten Polystyrol (PS) und Polydimethylsiloxan (PDMS) in verschiedenen Lösungsmitteln guter bis schlechter Qualität. Es wurden Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizient mit Thermal Diffusion Forced Rayleigh

Scattering (TDFRS) gemessen. TDFRS verwendet transiente holographische Gitter, um in den Proben Temperaturgradienten zu erzeugen. Die Systemantwort in binären Mischungen ist der Aufbau eines Konzentrationsgradienten. Die zeitliche Entwicklung des Meßsignals wird durch Bragg-Beugung detektiert und liefert charakteristische Relaxationszeiten für Wärme- und Massendiffusion. Aus der Signalamplitude lässt sich der Soret-Koeffizient berechnen. Die mit TDFRS gemessenen Diffusionskoeffizienten konnten mit Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) bestätigt werden. Zusätzliche Informationen über die lokale Reibung wurden durch Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von Toluol eingeholt.

Das System Polystyrol/Toluol (hohe Molekulargewichte) stellt einen binären Glasbildner dar. Durch Erhöhung der Polymerkonzentration kann der Abstand zur Glas temperatur verringert werden. Dadurch werden bei hohen Konzentrationen Diffusions- und Thermoeffusionskoeffizient in gleicher Weise stark erniedrigt. Im Gegensatz dazu zeigt sich der Soret-Koeffizienten  $S_T$  unempfindlich gegen eine Verlangsamung der Dynamik.  $S_T$  scheint, außer der Zunahme der lokalen Reibung, wesentliche Eigenschaften einer Polymerlösung widerzuspiegeln. Die Molmassenabhängigkeit in den verdünnten Lösungen und das Skalverhalten in den halbverdünnten Lösungen zählen hierzu.

Als gegebene Tatsache wird in der Literatur die Molmassenunabhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten angesehen. Die Messungen an Polystyrol-Oligomeren in Toluol schränken dies jedoch in zwei Situationen ein. In verdünnten Lösungen zeigt sich ein deutlicher Endgruppeneffekt, der zu einer Molmassenabhängigkeit von  $D_T$  führt. In den konzentrierten Oligomer-Lösungen ist nicht die Art der Endgruppen entscheidend, sondern ihr Vorhandensein erniedrigt die Glas temperatur. Dadurch wird der Thermoeffusionskoeffizient ebenfalls, jetzt aber in konzentrierten Lösungen, abhängig vom Molekulargewicht.

Die Ergebnisse im System Polystyrol/Toluol können mit anderen guten Lösungsmittel für Polystyrol bestätigt werden. Die Lösungsmittel Benzol und THF modifizieren das oben beschriebene Verhalten der Thermoeffusion bei hohen Molekulargewichten nicht. Damit zeichnete sich bereits eine gewisse Struktur und Regelmäßigkeit der Thermoeffusion in Glasbildnern ab. Der Ansatz zur Beschreibung des Thermoeffusionskoeffizienten,  $D_T = \Delta_T/\eta_{\text{eff}}$ , scheint damit berechtigt zu sein.  $\eta_{\text{eff}}$  ist hierbei die effektive lokale Viskosität und  $\Delta_T$  dient als Parameter, der alle anderen Abhängigkeiten enthält, außer der Reibung.

Außerdem wurden schlechtere Lösungsmittel (Ethylacetat, Methylethylketon und Cyclohexan) als Toluol für Polystyrol untersucht. Die Veränderung der Lösungsmittelqualität schlägt sich im thermodynamischen Faktor nieder und ist dadurch nur im Diffusions- und Soret-Koeffizienten sichtbar. Der Thermoeffusionskoeffizient bleibt davon unberührt. Diese Systeme bilden die Brücke zu den Polystyrol/Cyclohexan-Lösungen. Dort wurden bis etwa 40 wt%  $D$ ,  $S_T$  und  $D_T$  als Funktion von Konzentration und Temperatur bestimmt. In diesem Parameterraum war eine kritische Konzentration bei einer kritischen Temperatur  $T_c$  enthalten, die einen Phasenübergang 2. Ordnung in diesem System markieren.

Die Gegenwart des Phasenübergangs prägt entscheidend die Dynamik der Polymerlösung. Bei Temperaturen weit oberhalb  $T_c$  zeigt die Diffusion keine kritische Verlangsamung im Gegensatz zu Messungen sehr nahe  $T_c$ . Diese Verlangsamung der Dynamik bildet eine gewisse Analogie zu den Untersuchungen in den Glasbildnern. Dort wurden Diffusions- und Thermoeffusionskoeffizient, aufgrund der zunehmenden Reibung nahe  $T_g$  verlangsamt. Im System Polystyrol/Cyclohexan ist es hingegen der osmotische Modul, der nahe  $T_c$  sehr klein wird. Dies hat zur Folge, dass die Diffusion sich verlangsamt, der Thermoeffusionskoeffizient davon jedoch nicht beeinträchtigt wird, da dieser keine thermodynamischen Anteile im



obigen Sinne enthält. Der Soret-Koeffizient ist invers proportional zum osmotischen Modul und zeigte deshalb kritisches Verhalten.

Der Einfluss von Glas- und Phasenübergang 2. Ordnung kann in den Untersuchungen von Lösungen eines Softpolymers (PDMS) in Toluol ausgeschaltet werden. Die Glastemperatur  $T_g$  von PDMS liegt etwa 145 K unterhalb der Messtemperatur, und Toluol ist bei den vermessenen Konzentrationen und Temperaturen ein noch relativ gutes Lösungsmittel für PDMS. Durch die große Entfernung zu  $T_g$  wird der Thermodiffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration im Vergleich zu den Resultaten in den Polystyrol-Lösungen kaum beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient steigt, aufgrund der Zunahme des osmotischen Moduls, mit zunehmender Polymerkonzentration immer weiter an. Wegen des geringen Einflusses der Reibung durchläuft  $D$  in einem guten Lösungsmittel kein Maximum wie in den Polystyrolen. Der Soret-Koeffizient hingegen ähnelt in seiner Konzentrationsabhängigkeit den Glasbildnern. Auch wenn die Absolutwerte im Vergleich PDMS/Toluol zu PS/Toluol verschieden sind, so sind ihre relativen Änderungen vergleichbar.

Wegen der Molmassenunabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten ist dieser durch lokale Eigenschaften bestimmt. Aus den Ergebnissen der Glasbildner folgt, dass die lokale Reibung einen entscheidenden Einfluss auf  $D_T$  haben kann. Dadurch wird der direkte Vergleich von Thermodiffusions- und Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Lösungsmittels motiviert.  $D_T$  scheint für verschiedene Systeme (Glasbildner, Oligomere und Softpolymer) gut mit  $D_s^s$  über den gesamten Konzentrationsbereich korrelierbar zu sein. Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln in verdünnten Lösungen bestätigen den Reibungsansatz für den Thermodiffusionskoeffizienten. Auch für endliche Konzentration ist die Korrelation von  $D_T$  mit  $D_s^s$  von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln gegeben. Dies ist vor allem für das System PS/Cyclohexan von Bedeutung, da hier die Diffusions- und Soret-Koeffizienten bei der kritischen Zusammensetzung und bei Annäherung an die kritische Temperatur scheinbar divergieren, der Thermodiffusionskoeffizient jedoch endlich bleibt und nicht vom vergleichbaren Verhalten in einem guten Lösungsmittel abweicht.

Eine Möglichkeit, das Verhalten des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration in Polymerlösungen zu charakterisieren, geschieht über die hydrodynamische Korrelationslänge  $\xi_h$ . Aus den Diffusionskoeffizienten wird im System Polystyrol/Toluol  $\xi_h$  mit Hilfe der Stokes-Einstein-Relation berechnet, wobei die effektive lokale Viskosität als Funktion der Konzentration über den Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels bestimmt wird. Die statische Korrelationslänge  $\xi_s$  aus Literaturdaten und  $\xi_h$  stimmen bis auf einen konstanten Faktor überein. Es wird dann an Hand von  $\xi_h$  die Anwendbarkeit des Blob-Modells auf konzentrierte Polymerlösungen gezeigt. Da die statische Korrelationslänge keine Reibungsanteile enthält und durch diese Längenskala Polymerlösungen charakterisiert sind, wird versucht, sie mit dem Soret-Koeffizienten, der ebenfalls keine Reibungsanteile enthält und polymertypische Eigenschaften aufweist, zu vergleichen. Im Prinzip folgt daraus, dass der Soret-Koeffizient direkt proportional zu  $\xi_s$  bzw.  $\xi_h$  ist.

Das letzte Kapitel im Ergebnisteil bietet eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten für den gesamten Konzentrationsbereich an. Dazu werden die Darstellungen von  $D$  nach de Gennes [7] und Schaefer und Han [11] verwendet. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten können mit diesem Modell auf der Basis experimenteller Daten zum Selbstdiffusionskoeffizienten und dem osmotischen Druck berechnet werden. Dies geschieht für  $D$  in den beiden Systemen PS/Toluol und PDMS/Toluol.

## 12.2 Ausblick

In einer Untersuchung ist es gewöhnlich so, dass viele der aufgeworfenen Fragestellungen nicht abschließend geklärt werden können. Außerdem schaffen gelöste Probleme eine Vielzahl neuer Fragen. Die folgende Liste enthält Vorschläge, dass in dieser Arbeit bearbeitete Gebiet der Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen weiter zu entwickeln. Die Liste ist bei weitem nicht vollständig und die Reihenfolge beinhaltet keine Wertung.

- Thermodiffusion in Poren/eingeschränkten Geometrien z.B. in Membranen oder Zeolithen:  
Wenn dadurch die Mobilität der Moleküle modifiziert wird, dann sollte sich das auch in den Thermodiffusionskoeffizienten bemerkbar machen (siehe z.B. [211, 212]).
- Untersuchungen im gemeinsamen Grenzfall von Glasübergang und Phasenübergang:  
In Kap. 7 (Seite 129) wurde Polystyrol in Cyclohexan untersucht und eine Phasenübergang 2. Ordnung gefunden. Dieses System ist aber auch ein Glasbildner. Die Frage ist, ob es durch geeignete Wahl von Molekulargewicht und Temperatur möglich ist bei der kritischen Zusammensetzung den Einfluss von Glas- und Phasenübergang gleichzeitig zu beobachten oder ob sich beide Phänomene gegenseitig ausschließen.
- Hoher Vernetzungsgrad in einem Gel:  
Wie hoch muss der Vernetzungsgrad sein, damit die Mobilität der Lösungsmittelmoleküle und Polymersegmente soweit modifiziert wird, um den Thermodiffusionskoeffizienten zu verringern?
- Polymer/Oligomer-Lösungen hinsichtlich  $D_T$  und  $D_s^*$ :  
Können die Ergebnisse aus Kap. 9 auch für andere Polymer/Lösungsmittel-Kombinationen bestätigt werden?
- Charakteristisches Verhältnis/Persistenzlängen und  $D_T^0$ :
  - Nach den Resultaten in Kap. 9 sollten hohe Persistenzlängen einen hohen Thermodiffusionskoeffizienten bedingen. Für kleine charakteristische Verhältnisse könnte das am Ende von Kap. 9 vorgeschlagene System von Interesse sein.
  - Dies könnte ebenso mit syndiotaktischem Polystyrolen überprüft werden.
- Slow modes:  
Sind die „slow modes“ - welcher Art auch immer - in den Thermodiffusionsexperimenten sichtbar, wenn sie z.B. eindeutig in der PCS zu erkennen sind und wie sind dann die TDFRS-Experimente auszuwerten?
- Ternäre Polymerlösungen:  
Untersuchungen ob ternäre Polymerlösungen (Polymer/Polymer/Lösungsmittel oder Polymer/Lösungsmittel/Lösungsmittel) vom Verhalten der binären abweichen, wie dies z. B. in PEO/Wasser/Ethanol der Fall war (siehe auch [213]).
- $\theta$ -Bedingungen:  
Untersuchungen an PS/Cyclohexan oder anderen Systemen, was nahe der  $\theta$ -Temperatur bei hohen Molekulargewichten geschieht. Ist z. B. der Knäuelkollaps bei der  $\theta$ -Temperatur im Soret-Koeffizienten zu identifizieren (siehe hierzu aktuelle Veröffentlichung [190])?

- Isotopensubstituierte Polymere:  
Verhalten sich isotopensubstituierte Polymere in Lösungen anders als die bisher gefundenen Ergebnisse? Sind diese Resultate mit denen der niedermolekularen Mischungen vergleichbar (siehe [162])?
- Glasbildner:
  - Temperaturabhängige Messung der Dynamik an PS/Toluol und anderen Systemen
  - Überprüfung des Superposition von Temperatur und Konzentration
  - Bleibt das Verhalten der Transportkoeffizienten bei Raumtemperatur der generelle Trend oder sind bei niedrigeren/höheren Temperaturen Abweichungen erkennbar?
  - Ist z.B. ein Vorzeichenwechsel in den Thermodiffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen möglich?
- Gyrationradius und Thermodiffusion:  
Was geschieht, wenn die Längenskala des TDFRS-Experiments den Gyrationradius erreicht? Ist dann noch diffusives Verhalten zu beobachten? Wie wirkt sich das auf die Bestimmung der Thermodiffusionskoeffizienten aus?
- Thermodiffusion in anderen Polymerlösungen:  
Nachmessen der Werte von Schimpf et al. von PMMA in verschiedenen Lösungsmittel mit TDFRS. Dieser Hinweis bezieht sich auf die Daten für PMMA in Abb. 9.5 (Seite 172).
- Höhere Glas temperatur des Lösungsmittels:  
Steigt der Thermodiffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration an, wenn die Glas temperatur des Polymers unter der des Lösungsmittels liegt? Nach den Ergebnissen dieser Arbeit sollte dies der Fall sein.



# Kapitel 13

## Summary

The present work provides, for the first times, thermal diffusion coefficients  $D_T$  and Soret coefficients  $S_T$  for a variety of polymer solvent combinations, especially in concentrated solutions, where only a few data exist in literature. For example, the influence of a glass and a phase transition on thermal diffusion in polymer solutions are characterized the first times. The violation of the molar mass independence of thermal diffusion in oligomer solutions, the temperature dependence of the Soret coefficient of a dissolved soft polymer and the correlation of  $D_T$  with the self diffusion coefficient of the solvent are shown.

The interdiffusion process in a polymer solution can be interpreted as an interplay between friction and driving force, the osmotic modulus. Depending on the physical boundary conditions, e.g. the glass transition, these factors influence the dynamics. An increased polymer concentration in a good solvent gives a stronger driving force than in a poor solvent, where the driving force vanishes in the vicinity of a second order phase transition. Also, friction will affect the diffusion process especially close to a glass transition. This competition between friction and osmotic modulus leads to characteristic dependencies of diffusion as a function of concentration, temperature and molecular weight. The question arises, how thermal diffusion is affected and if characteristic behaviors can be identified. The idea of this work is, due to properly chosen boundary conditions (glass transition, phase transition and soft polymer), to identify factors like friction and driving force in the thermal diffusion and the Soret coefficient.

In general the following picture is obtained: The thermal diffusion coefficient is very sensitive to local friction (termed as effective local viscosity  $\eta_{\text{eff}}$ ), whereas the Soret coefficient is influenced by the inverse of the osmotic modulus. The diffusion coefficient is determined by both friction and driving force.

Two types of polymers - polystyrene (PS) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS) - were investigated in various solvents from good to poor solvent quality. Diffusion, thermal diffusion and Soret coefficients were investigated by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS). TDFRS applies a transient holographic grating in order to create a temperature gradient inside the samples. The system response is the build up of a concentration gradient in a binary mixture. The time dependent development of the diffraction efficiency is detected by Bragg diffraction and yields characteristic relaxation times for the heat and mass diffusion process. The Soret coefficient is calculated from the signal amplitude. To support the diffusion coefficient measured by TDFRS, photon correlation spectroscopy

(PCS) measurements were performed. Additional information about the local friction were obtained by measuring self diffusion coefficients of toluene.

The system polystyrene/toluene (here high molar masses) is a binary glass former. The increase of the polymer concentration reduces the distance to the glass transition temperature  $T_g$ . As a result, diffusion and thermal diffusion coefficients both are reduced at high concentrations. Contrary to this, the Soret coefficient is not sensitive to the slowing down of the dynamics.  $S_T$  seems to reflect, with exception of the local friction, fundamental of properties of a polymer solution. Examples are the molar mass dependence in dilute solutions and the scaling behavior in semidilute solutions.

A well known fact in literature is the molar mass independency of the thermal diffusion coefficient. Measurements of polystyrene oligomers in toluene reveal limitations of this fact under two conditions. In a dilute solution the endgroups of the oligomers lead to a molar mass dependence of  $D_T$ . In concentrated solutions it is not the type of the endgroup but their mere presence which reduces the glass transition temperature. As a consequence,  $D_T$  becomes molar mass dependent in concentrated solutions.

The experimental results for the system polystyrene/toluene are confirmed by polystyrene in other good solvents. The solvents benzene and THF do not modify the described behavior in high molecular weight solvents. This shows a certain structure and regularity of thermal diffusion in glass formers.  $D_T = \Delta_T/\eta_{\text{eff}}$  is suggested to describe thermal diffusion.  $\eta_{\text{eff}}$  is the effective local viscosity and  $\Delta_T$  serves as a parameter, which contains all other dependencies with the exception of friction.

Additionally, poorer solvents (ethyl acetate, methylethylketone and cyclooctan) than toluene for polystyrene were investigated. The change of the solvent quality is reflected in the thermodynamic factor and, therefore, only visible in the diffusion and the Soret coefficient. The thermal diffusion coefficient is not influenced by the solvent quality. These systems bridge the gap between the good solvents for polystyrene and cyclohexane below the  $\Theta$ -temperature. In polystyrene/cyclohexane,  $D$ ,  $S_T$  and  $D_T$  were measured as a function of concentration up to 40 wt%. Within the parameter space of the investigated concentrations and temperatures, there are a critical concentration and temperature  $T_c$  which determine a second order phase transition. The presence of a phase transition coins decisively the dynamics of a polymer solution. At temperatures far above  $T_c$  diffusion shows no critical slowing down in contrary to experiments close to the critical temperature. The slowing down of the dynamics has an analogy in the investigations of glass formers. Diffusion and thermal diffusion coefficients in glass formers are slowed down due to the increase of friction close to  $T_g$ . On the other hand in the system polystyrene/cyclohexane the osmotic modulus vanishes asymptotically close to  $T_c$ . The consequence is a slowing down of diffusion but the thermal diffusion coefficient is not affected. The Soret coefficient is inverse proportional to the osmotic modulus and shows therefore critical behavior.

The influence of the glass and second order phase transition can be switch off in investigations of a softpolymer (PDMS) dissolved in the relatively good solvent toluene. The glass transition temperature  $T_g$  of PDMS is approximately 145 K below the temperature of measurement and toluene is, for the concentrations and temperatures investigated, a relatively good solvent for PDMS. Since the large distance to  $T_g$ , the thermal diffusion coefficient as a function of concentration is only slightly influenced in comparison to the results in polystyrene solutions. The diffusion coefficient increases with increasing polymer concentration due to the increasing osmotic modulus at higher concentrations. Because of

the small influence of friction,  $D$  shows no maximum like polystyrene in good solvents. The concentration dependence of the Soret coefficient, on the other hand, is very similar to the one observed in glass formers. The absolute values of  $S_T$  of the systems PDMS/toluene and PS/toluene are different, but their relative change as a function of concentration is comparable.

Because of the molar mass independence of the thermal diffusion coefficient,  $D_T$  is determined by local properties. It follows from the results for the glass formers that local friction has a decisive influence on  $D_T$ . This motivates a direct comparison of the thermal diffusion and the self diffusion coefficient  $D_s^s$  of the solvent.  $D_T$  seems to be correlated with  $D_s^s$  over the whole concentration range for glass formers, oligomers and a soft polymer. Polystyrene in various solvents in dilute solutions confirms the friction based ansatz for the thermal diffusion coefficient. Also, for finite concentrations the correlation between  $D_T$  and  $D_s^s$  is observed for polystyrene in different solvents. This has a high importance for the system polystyrene/cyclohexane, where diffusion and Soret coefficient diverge at the critical concentration and critical temperature, but the thermal diffusion coefficient retains a finite value and does not deviate from the comparable behavior in a good solvent.

Another possibility to characterize the behavior of the diffusion coefficient as function of concentration is the dynamic correlation length  $\xi_h$ . From the diffusion coefficient in the system polystyrene/toluene  $\xi_h$  is calculated by the Stokes-Einstein relation, whereas the effective local viscosity as a function of concentration is obtained from the self diffusion coefficient of the solvent. The static correlation length  $\xi_s$  from literature data and  $\xi_h$  agree apart from a constant factor. The application of the blob model in concentrated solutions is demonstrated. A direct comparison of two polymer properties without friction, the static correlation length and the Soret coefficient, is performed. In principle, it follows that the Soret coefficient is directly proportional to  $\xi_s$  or  $\xi_h$  by including a concentration dependence of the  $\Delta_T$  factor.

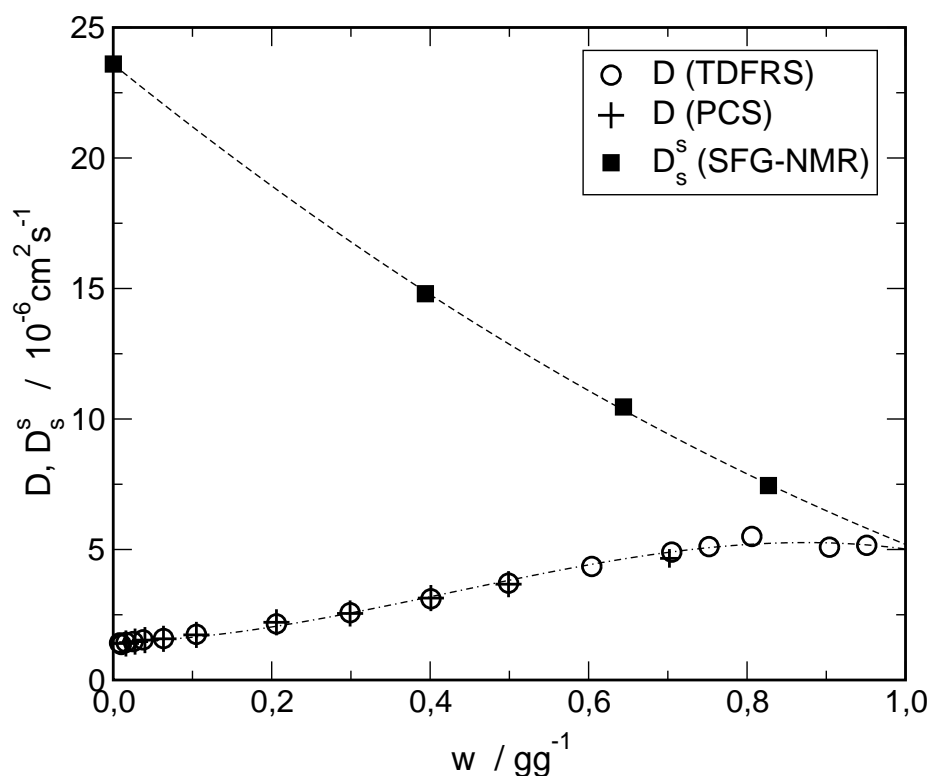
The last chapter of the results and discussion part presents a model for the calculation of the diffusion coefficient for the whole concentration range. The basis for this model is the form of  $D$  due to de Gennes [7] and Schaefer and Han [11]. The measured diffusion coefficients of PS/toluene and PDMS/toluene can be reproduced by this model from selfdiffusion coefficients of the solvent and the osmotic pressure.





# Anhang A

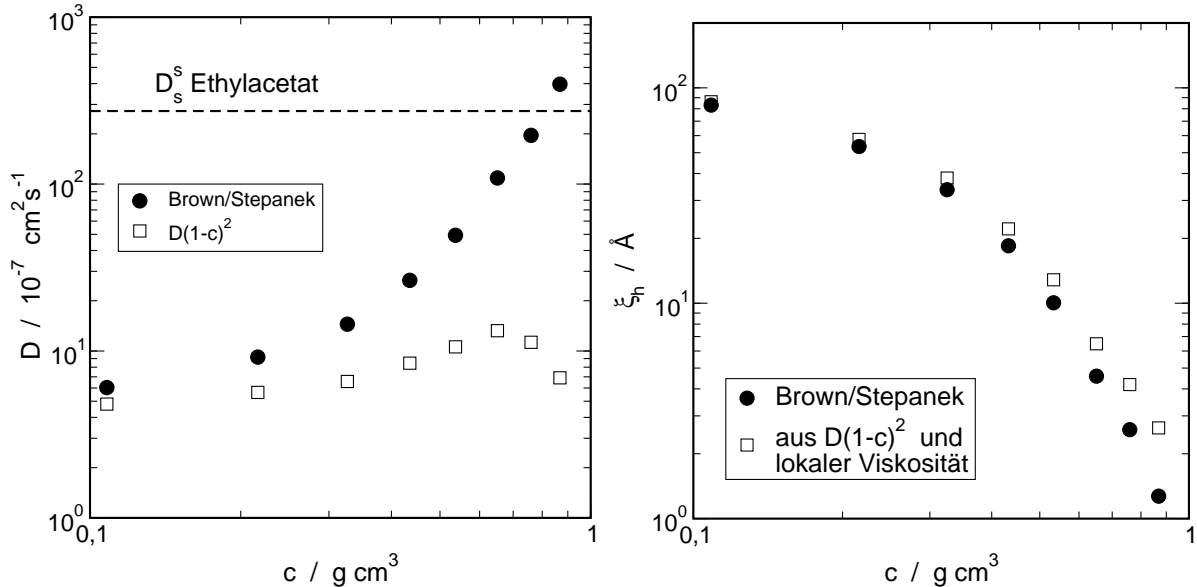
## Beispiele zu Kapitel 2.4.1



**Abb. A.1:** Massendiffusionskoeffizient  $D$  und Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s^s$  des Lösungsmittels Toluol im System PDMS/Toluol ( $M_W = 20.3\text{kg/mol}$ ) als Funktion der Polymerkonzentration.  $T = 295\text{ K}$ . PCS-Messungen bestätigen gut die mit TDFRS-Experimenten bestimmten Diffusionskoeffizienten. Eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.

**Beispiel 1: Selbstdiffusion und Diffusion in PDMS-Toluol** In Abb. A.1 ist der Diffusionskoeffizient  $D$  und der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_s^s$  von Lösungen aus PDMS und Toluol gezeigt. Für  $D_s^s$  ist es nicht Toluol sondern seine voll deuterierte Variante Toluol-d8. Von Interesse ist der Grenzfall  $w \rightarrow 1$ , denn dort entspricht der Diffusionskoeffizient dem des Lösungsmittels. Eine Anwendung des  $(1 - \phi)$ -Faktors auf den Diffusionskoeffizienten würde in dem betrachteten Grenzfall keine sinnvollen Schlüsse mehr zulassen. Denn im

Grenzfall  $\phi \rightarrow 1$  würde der über alle Grenzen wachsende Diffusionskoeffizient nur durch eine entsprechend wachsend lokale Viskosität kompensiert werden können.



**Abb. A.2:** Diffusionskoeffizient  $D$  und dynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  in PLMA/Ethylacetat-Lösungen [38]. Eingezeichnet sind ebenfalls Wert für  $D$  und  $\xi_h$ , die man erhält, wenn der Faktor  $(1 - \phi)^2 \approx (1 - c)^2$  heraus gerechnet wird. Gestrichelte Linie in der linken Abb. ist der Selbstdiffusionskoeffizienten von Ethylacetat in verdünnten Lösungen.

**Beispiel 2: PLMA/Ethylacetat** Das zweite Beispiel ist ein in der Literatur untersuchtes Softpolymer in Lösungen. In Poly(n-laurylmethacrylat) (PLMA) in Ethylacetat wurden von Brown und Stepanek Diffusionskoeffizienten mit PCS gemessen [38]. PLMA besitzt eine Glasstemperatur von  $T_g = 225$  K. Diese Polymer liegt mit dieser Glasstemperatur zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Polystyrol (Kap. 6.1) und PDMS (Kap. 8).

Von Brown und Stepanek wurden die Diffusionskoeffizienten mit dem  $(1 - \phi)^2$ -Faktor umgerechnet. Dazu seien folgende Anmerkungen gemacht:

1. Der mit  $(1 - \phi)^2$  umgerechnete Diffusionskoeffizient steigt über die Werte des Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels (linke Abb. A.2).
2. Bei den größten Konzentration sind die untersuchten Polymerlösungen ca.  $75$  °C von der Glasstemperatur entfernt. Der Diffusionskoeffizient scheint von der Nähe des Glasübergangs, nach der Darstellung bei Brown und Stepanek, nicht beeinträchtigt zu sein. Ein Rückrechnung, d.h. multiplizieren der von Brown und Stepanek publizierten  $D$ -Werte mit näherungsweise  $(1 - c)^2$ , auf den experimentell gewonnen Diffusionskoeffizienten ergibt nach Meinung des Autors ein physikalisch sinnvollerer Bild.  $D$  besitzt ein Maximum, was im Vergleich zum System PS/Toluol zu höheren Konzentrationen verschoben ist und zwischen  $60$  und  $70$  g/cm<sup>3</sup> liegt (offene Quadrate in linker Abb. A.2).
3. Die dynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  wurde von Brown und Stepanek mit der Lösungsmittelviskosität für den gesamten Konzentrationsbereich berechnet. Dies erscheint nicht sehr sinnvoll, da die Anwesenheit der Polymermoleküle die lokale Viskosität modifiziert.

Dies ist analog zur Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten in Polystyrol/Toluol-Lösungen (Kap. 9).

An dieser Stelle sei der Versuch unternommen, die lokale Viskosität für das von Brown und Stepanek verwendete System zu approximieren. Dazu wird, wegen der vergleichbaren Glasktemperaturen, der Selbstdiffusionskoeffizient von Toluol in dem PS-Trimer ( $T_g \approx 230$  K) verwendet. Dieser lautet  $D_s^s \propto (1 - 0.987c)^{1.71}$  als Funktion der Konzentration  $c$ . Damit erhält man in der rechten Abb. A.2 die offenen Quadrate für die dynamische Korrelationslänge  $\xi_h$  (berechnet mit Gl. 3.17). Diese berechneten Werte für  $\xi_h$  unterscheiden sich nicht sehr von denen mit  $(1 - \phi)^2$  umgerechneten Daten von Brown und Stepanek (rechte Abb. A.2).

Brown und Stepanek begründen die von ihnen publizierten Korrelationslängen mit der Veröffentlichung von Horkay et al. [214]. Horkay (u. a. mit Geissler und Hecht) haben in PDMS/Oktan- und PVAc/Toluol-Lösungen die statische Korrelationslänge mit SAX bis zu 0.5 (Volumenbruch) bestimmt. Dort wurde festgestellt, dass die statische Korrelationslänge eine viel stärkere Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierten Lösungen besitzt als von den Skalengesetzen vorausgesagt. Brown und Stepanek sehen sich dadurch, in der von ihnen vorgenommenen Auswertung der dynamische Korrelationslänge, bestätigt. Berücksichtigt man, wie oben diskutiert wurde, die lokale Viskosität, dann erhält man zwanglos Ergebnisse, die physikalisch sinnvoller, einfacher und mit anderen Experimenten ebenfalls konsistent sind.



# Anhang B

## Brechungsindexinkremente und Probenparameter

### Polystyrol/Toluol

**Tab. B.1:** *Polystyrole (PS)*  
( $T = 295$  K; Normaldruck;  $\lambda = 632.8$  nm)

Bezeichnung	$M_w$ kg/mol	$M_w/M_n$	$w^{*a}$ g/g	$c^*$ g/cm <sup>3</sup>	$(\partial n/\partial w)_{T,p}^{w=0}$ g/g
PS5	4.75	1.07	0.168	0.150	0.089
PS10	10.3	1.03	0.064	0.056	0.0898
PS12	12	<1.1	0.58	0.051	-
PS24	23.8	1.02	0.037	0.032	-
PS101	101	1.03	0.0245	0.0213	0.0918
PS532	532	1.07	0.0073	0.0063	0.0924
PS4060	4060	1.15	0.00185	0.0016	0.0928

<sup>a</sup>Ref. [168]

**Tab. B.2:** *Brechungsindex  $n$  von PS/Toluol*  
( $T = 295$  K; Normaldruck;  $\lambda = 632.8$  nm)

$M_w$ [kg/mol]	$n$	Konzentrationsbereich $w$
4.75	$1.4925 + 0.0890 w + 0.0191 w^2$	0 - 0.670
10.3	$1.4925 + 0.0898 w + 0.0250 w^2$	0 - 0.814
$\geq 101$	$1.4925 + 0.0918 w + 0.0213 w^2$	0 - 0.693

## Polystyrol-Oligomere/Toluol

**Tab. B.3:** Daten Polystyrol-Oligomere  
( $T = 295$  K; Normaldruck;  $\lambda = 632.8$  nm)

$M_w$ kg/mol	$M_w/M_n$	$(\partial n/\partial w)_{T,p}$ $10^{-2}$ g/g	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ $10^{-4}$ K $^{-1}$	$T_g$ K	$D_T^0$ $10^{-7}$ cm $^2$ (sK) $^{-1}$
0.266	1.0	3.52+0.35w	-5.64+1.49w	-	0.84±0.04
0.370	1.0	5.56+0.31w	-5.65+1.58w	220 <sup>1</sup>	0.92±0.01
0.725	1.09	7.23+0.28w	-5.65+1.60w	271 <sup>2</sup>	0.99±0.04
0.972	1.12	7.56+1.17w	-5.64+1.80w	291 <sup>2</sup>	1.04±0.04
1.11	1.1	7.87+1.56w	-5.65+1.68w	299 <sup>2</sup>	1.02±0.04
1.56	1.06	8.45+2.49w	-5.66+1.70w	318 <sup>2</sup>	1.11±0.02
>10.3	-	-	-	363-373 <sup>2</sup>	1.10±0.02

<sup>1</sup>extrapoliert von [153]

<sup>2</sup>interpoliert von [153]

## Polystyrol/Benzol

**Tab. B.4:** Brechungsindexinkremente PS/Benzol und Überlappkonzentrationen.

( $T = 295$  K; Normaldruck;  $\lambda = 632.8$  nm)

Polymer <sup>a</sup>	$M_w$ kg/mol	$c^*$ <sup>b</sup> g/cm $^3$	$(\partial n/\partial w)_{T,p}$ $10^{-2}$ g/g	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ $10^{-4}$ K $^{-1}$
PSS10	10.3	0.1	9.20+3.66w	-6.39+2.52w
PS101	101	0.02	9.53+3.00w	-
PS532	532	0.006	10.1+1.82w	-

<sup>a</sup>Polystyrole wie Tab.B.1

<sup>b</sup>Ref. [168]

## Polystyrol/THF

**Tab. B.5:**

*Brechungsindexinkremente PS/THF und Überlappkonzentrationen.  $T = 295\text{ K}$   
( $T = 295\text{ K}$ ; Normaldruck;  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )*

Polymer <sup>a</sup>	$M_w$ kg/mol	$c^*{}^b$ g/cm <sup>3</sup>	$(\partial n/\partial w)_{T,p}$ 10 <sup>-2</sup> g/g	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ 10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup>
PS10	10.3	0.11	17.4+5.74w	-5.18+1.32w
PS101	101	0.02	17.1+6.14w	-
PS532	532	0.006	17.2+5.84w	-

<sup>a</sup>Polystyrole wie Tab.B.1

<sup>b</sup>Ref. [168]

## Polystyrol/Ethylacetat

**Tab. B.6:***Brechungsindexinkremente PS/Ethylacetat.  $T = 295\text{ K}$   
( $T = 295\text{ K}$ ; Normaldruck;  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )*

Polymer <sup>a</sup>	$M_w$ kg/mol	$(\partial n/\partial w)_{T,p}$ 10 <sup>-2</sup> g/g	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ 10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup>
PS12	12	19.2+9.0w	-5.15+1.29w
PS101	101	19.3+8.5w	-
PS532	532	20.1+7.0w	-

<sup>a</sup>Polystyrole wie Tab.B.1

## Polystyrol/Cyclohexan

**Tab. B.7:***Brechungsindexinkremente PS101/Cyclohexan.  
( $T_0 = 295\text{ K}$ ; Normaldruck;  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )*

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial w}\right)_{T,p} &= 0.125 + 0.115w + 1.61 \times 10^{-4}(T - T_0)\text{K}^{-1} + \frac{1}{2}11.4 \times 10^{-7}(T - T_0)^2\text{K}^{-2} \\ \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{w,p} &= (-5.47 + 1.61w) \times 10^{-4}\text{K}^{-1} + (-6.0 + 11.4w) \times 10^{-7}(T - T_0)\text{K}^{-2} \end{aligned}$$

## Polystyrol in MEK und Cycloktan

**Tab. B.8:**

*Brechungsindexinkremente PS24/MEK und PS24/Cycloktan.  $T = 295\text{ K}$   
( $T = 295\text{ K}$ ; Normaldruck;  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )*

Lösungsmittel	$(\partial n/\partial w)_{T,p}$ $10^{-2}\text{ g/g}$	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ $10^{-4}\text{ K}^{-1}$
MEK	17.5+11.1w	-5.26+1.40w
Cycloktan	10.2+9.65w	-4.80+0.94w

## Polydimethylsiloxan (PDMS)/Toluol

**Tab. B.9:** *Polydimethylsiloxan (PDMS)*

( $T = 295\text{ K}$ ; Normaldruck;  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )

Bezeichnung	$M_w$ kg/mol	$M_w/M_n$	$c^{*a}$ g/cm <sup>3</sup>	$(\partial n/\partial T)_{w,p}$ $10^{-4}\text{ K}^{-1}$	$(\partial n/\partial w)_{T,p}$ $10^{-2}\text{ g/g}$
PDMS10	10.1	1.07	0.13	-	-7.84-1.97w
PDMS17	$\approx 17^b$	-	-	-	-8.18-1.71w
PDMS20	20.3	1.08	0.074	-5.64+1.79w	-7.60-2.32w
PDMS395	394.6	1.17	0.011	-	-6.74-4.37w

<sup>a</sup>Ref. [168]

<sup>b</sup>Kommerzielles PDMS;  $M_w$  über Viskosität abgeschätzt

**Tab. B.10:** *Brechungsindexinkremente PDMS20/Toluol.*

( $T = 295\text{ K}$ ; Normaldruck;  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial w}\right)_{T,p} &= -0.076 - 0.0232w + 1.79 \times 10^{-4}(T - T_0)\text{K}^{-1} + \frac{1}{2}7.6 \times 10^{-7}(T - T_0)^2\text{K}^{-2} \\ \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{w,p} &= (-5.65 + 1.79w) \times 10^{-4}\text{K}^{-1} + (-2.2 + 7.6w) \times 10^{-7}(T - T_0)\text{K}^{-2} \end{aligned}$$



# Literaturverzeichnis

- [1] T. Uematsu, C. Svanberg, and P. Jacobsson, *Macromolecules* **38**, 6227 (2005).
- [2] J. Rauch and W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002).
- [3] J. Rauch and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **119**, 11977 (2003).
- [4] J. Rauch and W. Köhler, *Macromolecules* **38**, 3571 (2005).
- [5] M. Hartung, J. Rauch, and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **125**, 214904 (2006).
- [6] J. Rauch, M. Hartung, A. F. Privalov, and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **126**, 214901 (2007).
- [7] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, London, 1979).
- [8] H. R. Brand and K. Kawasaki, *Physica A* **324**, 484 (2003).
- [9] E. W. Fischer *et al.*, *J. of Non-Cryst. Solids* **307-310**, 584 (2002).
- [10] H. G. Elias, *Makromoleküle*, 5. ed. (Hüthig, Basel, 1990), Vol. 1.
- [11] D. W. Schaefer and C. C. Han, Book: R. Pecora: *Dynamic Light Scattering* 181 (1985).
- [12] J. Vrentas and J. Duda, *J. of Polymer Science* **15**, 403 (1977).
- [13] J. M. Zielinski, *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **34**, 2759 (1996).
- [14] C. Ludwig, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien Math.-naturw. Kl.* **20**, 539 (1856).
- [15] C. Soret, *Arch. Geneve* **3**, 48 (1879).
- [16] G. Wittko and W. Köhler, *Philosophical Magazine* **83**, 1973 (2003).
- [17] T. N. Khazanovich, *Journal of Polymer Science: Part C* **16**, 2463 (1967).
- [18] S. Semenov and M. Schimpf, *Phys. Rev. E* **69**, 011201 (2004).
- [19] M. Schimpf and S. Semenov, *Phys. Rev. E* **70**, 031202 (2004).
- [20] M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **27**, 1317 (1989).

- 
- [21] M. E. Schimpf, in *Thermodiffusion of Polymer Solutions in Convectionless Cells, Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, proceedings of the 4th international meeting on thermodiffusion, bayreuth, germany, 11-15 september 2001 ed., edited by W. Köhler and S. Wiegand (Springer, Berlin, 2002).
- [22] M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *Macromolecules* **20**, 1561 (1987).
- [23] M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **28**, 2673 (1990).
- [24] K. J. Zhang *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111**, 2270 (1999).
- [25] W. Köhler, C. Rosenauer, and P. Rossmannith, *Int. J. of Thermophysics* **16**, 11 (1995).
- [26] P. Rossmannith and W. Köhler, *Macromolecules* **29**, 3203 (1996).
- [27] R. Schäfer, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1997.
- [28] J. Rauch, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2001.
- [29] W. Enge, Ph.D. thesis, Universität Bayreuth, 2004.
- [30] S. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics, 2nd reprint* (North-Holland Publishing Company, ., 1969).
- [31] J. Luettmer-Strathmann, Private Mitteilung, 2003.
- [32] H. V. Tyrrell and K. R. Harris, *Diffusion in Liquids* (Butterworths, London, 1984).
- [33] W. Köhler and R. Schäfer, *Advances in Polymer Science* **151**, 1 (2000).
- [34] K. S. Schmitz, *Macroions in solution and colloidal suspension* (VCH Publishers, New York, 1993).
- [35] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **74**, 1 (1976).
- [36] H. Vink, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **81**, 1725 (1985).
- [37] W. D. Comper, B. N. Preston, and P. Daivis, *J. Phys. Chem.* **90**, 128 (1986).
- [38] W. Brown and P. Stepanek, *J. Polym Sci B: Polym Phys* **35**, 1013 (1997).
- [39] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1987).
- [40] J. Luettmer-Strathmann, in *Thermodiffusion in the Critical Region, Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, proceedings of the 4th international meeting on thermodiffusion, bayreuth, germany, 11-15 september 2001 ed., edited by W. Köhler and S. Wiegand (Springer, Berlin, 2002).
- [41] K. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1 (1952).
- [42] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford university Press, New York, 1986).

- 
- [43] S. F. Edwards and M. Muthukumar, *Macromolecules* **17**, 586 (1984).
- [44] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Plenum Press, New York, 1985).
- [45] W. Brown, in *Dynamic Light Scattering*, edited by W. Brown (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [46] I. Noda, N. Kato, T. Kitano, and M. Nagasawa, *Macromolecules* **14**, 668 (1981).
- [47] F. Brochard and P. de Gennes, *Macromolecules* **10**, 1157 (1977).
- [48] E. Geissler and A. Hecht, *Le Journal de Physique - Lettres* **40**, 173 (1979).
- [49] M. Daoud *et al.*, *Macromolecules* **8**, 804 (1975).
- [50] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harper & Row, New York, 1971).
- [51] H. Fujita, *Polymer Solutions* (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [52] G. R. Strobl, *The Physics of Polymers*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1997).
- [53] M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 2. ed. (Birkhäuser Verlag, Basel, 1996).
- [54] Y. Shiwa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2102 (1987).
- [55] B. Appelt and G. Meyerhoff, *Macromolecules* **13**, 657 (1980).
- [56] M. Adam and M. Delsanti, *Le Journal de Physique* **37**, 1045 (1976).
- [57] G. Meyerhoff and B. Appelt, *Macromolecules* **12**, 968 (1979).
- [58] M. Edinger, C. Angell, and S. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [59] H. Sillescu, in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, edited by D. Haarer and H. W. Spiess (Steinkopf, Darmstadt, 1995), Chap. 3 Diffusionsvorgänge in amorphen Stoffen, pp. 493–509.
- [60] J. Jäckle, *Rep. Prog. Phys.* **49**, 171 (1986).
- [61] J. Gapinski, G. Fytas, and G. Floudas, *J. Chem. Phys.* **96**, 6311 (1992).
- [62] H. Sillescu, *J. of Non-Crystalline Solids* **243**, 81 (1999).
- [63] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **88**, 195 (1992).
- [64] W. Köhler, G. Fytas, W. Steffen, and L. Reihardt, *J. Chem. Phys.* **104**, (1996).
- [65] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge University Press, London, 2002).
- [66] D. S. McKenzie, *Physics Reports (Section C of Physics Letters)* **27**, 35 (1976).
- [67] M. E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974).

- 
- [68] V. Klenin, *Thermodynamics of systems containing flexible-chain polymers* (ELSEVIER, Amsterdam, 1999).
- [69] W. Nolting, *Statistische Physik, grundkurs: theoretische physik ed.* (Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1994), Vol. 6.
- [70] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1479 (1970).
- [71] M. A. Anisimov, A. F. Kostko, J. V. Sengers, and I. K. Yudin, *J. Chem. Phys.* **123**, 164901 (2005).
- [72] M. Daoud and G. Jannink, *Le Journal de Physique* **37**, 973 (1976).
- [73] D. Schaefer, J. Joanny, and P. Pincus, *Macromolecules* **13**, 1280 (1980).
- [74] D. W. Schaefer and J. S. Lin, *Macromolecules* **16**, 1015 (1983).
- [75] P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.* **49**, 7 (1970).
- [76] H.-M. Petri, N. Schuld, and B. A. Wolf, *Macromolecules* **28**, 4975 (1995).
- [77] A. Schneider, N. Schuld, M. Bercea, and B. A. Wolf, *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **42**, 1601 (2004).
- [78] N. Schuld and B. A. Wolf, *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **39**, 651 (2001).
- [79] B. A. Wolf, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1381 (2003).
- [80] M. Bercea, M. Cazacu, and B. A. Wolf, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1371 (2003).
- [81] I. Noda, Y. Higo, N. Ueno, and T. Fujimoto, *Macromolecules* **17**, 1055 (1984).
- [82] T. Yamamoto, T. Narita, M. Nobe, and T. Dobashi, *Macromolecules* **37**, 3475 (2004).
- [83] A. A. Povodyrev, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers, *Physica A* **264**, 345 (1999).
- [84] I. C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* **93**, 6983 (1989).
- [85] Y. MelNichenko *et al.*, *Europhysics letters* **19**, 355 (1992).
- [86] Y. B. Melnichenko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5266 (1997).
- [87] M. A. Anisimov, A. F. Kostko, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. E* **65**, 051805 (2002).
- [88] P. G. de Gennes, *Le Journal de Physique - Lettres* **38**, 441 (1977).
- [89] P. Schleiffer, Master's thesis, Universität Bayreuth, 2005.
- [90] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* 213 (1982).
- [91] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* 292 (1982).
- [92] C. Allain, M. Bernard, and P. Lallemand, *Molecular Physics* **41**, 429 (1980).
- [93] J. Jäckle, *Physica A* **162**, 377 (1990).

- 
- [94] C. Lindsey, G. Patterson, and J. Stevens, *J. of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **17**, 1547 (1979).
- [95] C. Allain-Demoulin, P. Lallemand, and N. Ostrowsky, *Molecular Physics* **31**, 581 (1976).
- [96] J. A. Cowen, C. Allain, and P. Lallemand, *Le Journal de Physique* **37**, 313 (1976).
- [97] W. Köhler and P. Rossmanith, *The J. of Physical Chemistry* **99**, (1995).
- [98] W. Brown, in *Light Scattering, Principles and development*, edited by W. Brown (Clarendon Press, Oxford, 1996).
- [99] W. Brown and R. M. Johnsen, *J. Chem. Phys.* **96**, 6274 (1992).
- [100] G. Floudas, W. Steffen, E. W. Fischer, and W. Brown, *J. Chem. Phys.* **99**, 695 (1993).
- [101] W. Brown and P. Stepanek, *Macromolecules* **24**, 5484 (1991).
- [102] W. Brown and T. Nicolai, *Macromolecules* **27**, 2470 (1994).
- [103] T. Nicolai and W. Brown, *Macromolecules* **29**, 1698 (1996).
- [104] P. Stepanek and W. Brown, *Macromolecules* **31**, 1889 (1998).
- [105] P. Stepanek, W. Brown, and S. Hvidt, *Macromolecules* **29**, 8888 (1996).
- [106] Jian *et al.*, *Colloid Polym Sci* **274**, 1033 (1996).
- [107] W. Brown, *Macromolecules* **17**, 66 (1984).
- [108] C. Konak and W. Brown, *J. Chem. Phys.* **98**, 9014 (1993).
- [109] W. Brown, R. M. Johnsen, C. Konak, and L. Dvoranek, *J. Chem. Phys.* **95**, 8568 (1991).
- [110] B. Geil, *Concepts in Magnetic Resonance* **10**, 299 (1998).
- [111] F. Fujara, private Mitteilung, 2003.
- [112] G. Hinze and H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **104**, 314 (1996).
- [113] E. Jenckel and R. Heusch, *Kolloid-Zeitschrift* **130**, 89 (1953).
- [114] A. Becker, W. Köhler, and B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 600 (1995).
- [115] W. B. Li *et al.*, *J. Chem. Phys.* **101**, 5058 (1994).
- [116] B. Nyström and J. Roots, *Polymer* **33**, 1548 (1992).
- [117] W. Brown and T. Nicolai, *Colloid and Polymer Science* **268**, 977 (1990).
- [118] M. J. Heyes and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 949 (1955).
- [119] A. M. Hecht and E. Geissler, *J. Chem. Phys.* **66**, 1416 (1977).

- 
- [120] J. L. Duda, Y. C. Ni, and J. S. Vrentas, *Journal of Applied Polymer Science* **23**, 947 (1979).
- [121] G. Patterson, J.-P. Jarry, and C. Lindsey, *Macromolecules* **13**, 668 (1980).
- [122] Meyerhoff and Nachtigall, *Journal of Polymer Science* **57**, 227 (1962).
- [123] B.-J. de Gans, R. Kita, B. Müller, and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.* **118**, 8073 (2003).
- [124] B.-J. de Gans, R. Kita, S. Wiegand, and J. Lüttmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 245501 (2003).
- [125] R. Kita, G. Kircher, and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.* **121**, 9140 (2004).
- [126] O. Ecenarro *et al.*, *Macromolecules* **27**, 4968 (1994).
- [127] C. Debuschewitz and W. Köhler, *Physical Review Letters* **87**, (2001).
- [128] M. Giglio and A. Vendramini, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 168 (1975).
- [129] D. Pohl, *Physics Letters* **77A**, 53 (1980).
- [130] A. P. Safronov and L. V. Adamova, *Polymer* **43**, 2653 (2002).
- [131] W. Enge and W. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2373 (2004).
- [132] W. Enge and W. Köhler, *ChemPhysChem* **5**, 393 (2004).
- [133] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1**, 123 (1956).
- [134] T. Fox and S. Loshaek, *J. of Polymer Science* **15**, 371 (1955).
- [135] J. Wiedersich, N. Surovtsev, and E. Rössler, *J. of Chemical Physics* **113**, 1143 (2000).
- [136] G. Braun and A. J. Kovacs, *Physics of Non-Crystalline Solids* 303 (1965).
- [137] N. Taniguchi, O. Urakawa, and K. Adachi, *Macromolecules* **37**, 7832 (2004).
- [138] M. Baumgärtel and N. Willenbacher, *Rheol. Acta* **35**, 168 (1996).
- [139] J. Pilar *et al.*, *Macromolecules* **33**, 4438 (2000).
- [140] G. Rehage, O. Ernst, and J. Fuhrmann, *Discuss. Faraday Soc.* **49**, 208 (1970).
- [141] C. M. Roland and R. Casalini, *J. Chem. Phys.* **119**, 1838 (2003).
- [142] K. Adachi, I. Fujihara, and Y. Ishida, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **13**, 2155 (1975).
- [143] T. Koch, G. Strobl, and B. Stühn, *Macromolecules* **25**, 6255 (1992).
- [144] L. Harnau, *J. Chem. Phys.* **115**, 1943 (2001).
- [145] N. Nemoto, Y. Makita, Y. Tsunashima, and M. Kurata, *Macromolecules* **17**, 2629 (1984).

- 
- [146] N. Nemoto, Y. Makita, Y. Tsunashima, and M. Kurata, *Macromolecules* **17**, 425 (1984).
- [147] M. Adam and M. Delsanti, *Macromolecules* **10**, 1229 (1977).
- [148] A. Z. Akcasu and C. C. Han, *Macromolecules* **12**, 276 (1979).
- [149] P. Wiltzius, H. Haller, D. S. Dannell, and D. W. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 834 (1984).
- [150] K. Huber, W. Burchard, and A. Z. Akcasu, *Macromolecules* **18**, 2743 (1985).
- [151] B. D. Freeman, D. S. Soane, and M. M. Denn, *Macromolecules* **23**, 245 (1990).
- [152] Y. Tsunashima, T. Hashimoto, and T. Nakano, *Macromolecules* **29**, 3475 (1996).
- [153] J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, *Macromolecules* **26**, 6129 (1993).
- [154] S. Wiegand and W. Köhler, in *Measurements of Transport Coefficients by an Optical Grating Technique, Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, proceedings of the 4th international meeting on thermodiffusion, bayreuth, germany, 11-15 september 2001 ed., edited by W. Köhler and S. Wiegand (Springer, Berlin, 2002).
- [155] J. C. Giddings, K. D. Caldwell, and M. N. Myers, *Macromolecules* **9**, 106 (1976).
- [156] S. Wiegand, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R357 (2004).
- [157] J. Chan, J. J. Popov, S. Kolisnek-Kehl, and D. G. Leaist, *Journal of Solution Chemistry* **32**, 197 (2003).
- [158] F. Brochard and P.-G. de Gennes, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **293**, 1025 (1981).
- [159] M. Tanaka and A. Y. Grosberg, *Eur. Phys. J. E* **7**, 371 (2002).
- [160] B. Müller, private Mitteilung, 2001.
- [161] W. Köhler and B. Müller, *J. Chem. Phys.* **103**, 4367 (1995).
- [162] G. Wittko and W. Köler, *J. Chem. Phys.* **123**, 014506 (2005).
- [163] A. K. Rizos and K. L. Ngai, *Macromolecules* **31**, 6217 (1998).
- [164] Y. Miwa *et al.*, *Macromolecules* **36**, 3235 (2003).
- [165] T. Frick, W. Huang, M. Tirrell, and T. Lodge, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **28**, 2629 (1990).
- [166] S. Pickup and F. D. Blum, *Macromolecules* **22**, 3961 (1989).
- [167] H. Kim *et al.*, *Macromolecules* **19**, 2737 (1986).
- [168] J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, third edition ed. (John Wiley, New York, 1989).
- [169] W. Enge and W. Köhler, *Eur. Phys. J. E* **15**, (2004).

- [170] G. Thomaes, J. Chem. Phys. **22**, 32 (1956).
- [171] M. E. Fisher and P. E. Scesney, Physical Review A 825 (1970).
- [172] A. Ritzl, L. Belkoura, and D. Woermann, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 1947 (1999).
- [173] G. Rehage, Dechema-Monographien **49**, 157 (1964).
- [174] C. Ikier, H. Klein, and D. Woermann, Macromolecules **28**, 1003 (1995).
- [175] Y. Einaga, S. Ohashi, Z. Tong, and H. Fujita, Macromolecules **17**, 527 (1984).
- [176] R. Kosfeld and K. Goffloo, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **247**, 801 (1971).
- [177] C. Aufderhaar, Ph.D. thesis, Universität Oldenburg, 2000.
- [178] J. Jacob *et al.*, Applied Optics **40**, 4160 (2001).
- [179] Y. Melnichenko *et al.*, Physics Letters A **268**, 186 (2000).
- [180] J.-P. Munch, G. Hild, and S. Candau, Macromolecules **16**, 71 (1983).
- [181] N. Kuwahara, D. V. Fenby, M. Tamsky, and B. Chu, J. Chem. Phys. **55**, 1140 (1971).
- [182] A. Voit *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 214501 (2005).
- [183] T. Nicolai and W. Brown, Macromolecules **23**, 3150 (1990).
- [184] W. A. V. Hook *et al.*, Macromolecules **32**, 7312 (1999).
- [185] M. Adam and M. Delsanti, Macromolecules **18**, 1760 (1985).
- [186] G. D. Wignall and Y. B. Melnichenko, Reports on Progress in Physics **68**, 1761 (2005).
- [187] J. P. Munch, P. Lemarechal, and S. Candau, Le Journal de Physique **38**, 1499 (1977).
- [188] W. Brown, K. Mortensen, and G. Floudas, Macromolecules **25**, 6904 (1992).
- [189] S. L. Brimhall, M. N. Myers, K. D. Caldwell, and J. C. Giddings, J. of Poly. Sci: Polym. Phys. Ed. **23**, 2443 (1985).
- [190] R. Kita and S. Wiegand, Macromolecules **38**, 4554 (2005).
- [191] A. C. M. Kuo, Polymer Data Handbook - online 411 (1999).
- [192] K. Thyagarajan and P. Lallemant, Optics Communications **26**, 54 (1978).
- [193] D. Gisser, B. Johnson, M. Ediger, and E. van Meerwall, Macromolecules **26**, 512 (1993).
- [194] T. P. Lodge, J. Phys. Chem. **97**, 1480 (1993).
- [195] J. Fischer and A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 896 (1986).
- [196] J. Jonas, D. Hasha, and S. G. Huang, J. Phys. Chem. **84**, 109 (1980).



- [197] B. A. Kowert, J. B. Jones, J. A. Zahm, and R. M. Turner, *Molecular Physics* **102**, 1489 (2004).
- [198] R. A. Waggoner, F. D. Blum, and J. M. D. M. Elroy, *Macromolecules* **26**, 6841 (1993).
- [199] X. X. Zhu and P. M. Macdonald, *Macromolecules* **25**, 4345 (1992).
- [200] M. Giglio and A. Vendramini, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 561 (1975).
- [201] K. L. Ngai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **115**, 1405 (2001).
- [202] D. Reith, Master's thesis, Uni Mainz and MPI, 1998.
- [203] E. D. von Meerwall, E. J. Amis, and J. D. Ferry, *Macromolecules* **18**, 260 (1985).
- [204] T. Uematsu, C. Svanberg, M. Nyden, and P. Jacobsson, *Phys. Rev. E* **68**, 051803 (2003).
- [205] F. Hamada, S. Kinugasa, H. Hayashi, and A. Nakajima, *Macromolecules* **18**, 2290 (1985).
- [206] S. Kinugasa *et al.*, *Polymer Communications* **27**, 47 (1986).
- [207] J. S. King, W. Boyer, G. D. Wignall, and R. Ullman, *Macromolecules* **18**, 709 (1985).
- [208] M. Muthukumar and S. F. Edwards, *Polymer* **23**, 345 (1982).
- [209] G. Weill and J. des Cloizeaux, *Le Journal de Physique* **40**, 99 (1979).
- [210] Y. Higo, N. Ueno, and I. Noda, *Polymer Journal* **15**, 367 (1983).
- [211] I. Taeraoka, K. H. Langley, and F. E. Karasz, *Macromolecules* **26**, 287 (1993).
- [212] A. Schönhals, H. Goering, and C. Schick, *J. of Non-Crystalline Solids* **305**, 140 (2002).
- [213] A. C. van Asten, W. T. Kok, R. Tijssen, and H. Poppe, *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **34**, 283 (1996).
- [214] F. Horkay, A.-M. Hecht, H. B. Stanley, and E. Geissler, *Eur. Polm. J.* **30**, 215 (1994).



# Danksagung

Meiner Frau  
Nada

für ihre Liebe und Verständnis  
und  
die mit unermüdlicher Geduld ertragenen langen Zeiten des Wartens

Meinen Eltern  
Gertrud und Hans Rauch

ohne Ihre Unterstützung das alles kaum möglich gewesen wäre

Herrn Prof. Dr. Köhler

für das halbe Dutzend Lehrjahre und die unzähligen anregenden Diskussionen

Herrn Prof. Dr. Brand

für seine Aufmerksamkeit und Güte

allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl Ep IV

für die stete Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit