

Molekulare Verstärkung in Ionomerblends durch Einsatz von Füllerpolymeren auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Sophie Wörner, geb. Besombes

aus Böblingen

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach

Mitberichter: Prof. Dr. M. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 2010

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Polymerchemie an der Universität Stuttgart unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach angefertigt, dem ich für die Überlassung dieses hochinteressanten Themas danke. Darüber hinaus bin ich für die Anregungen sowie Diskussionen dankbar und insbesondere für die Möglichkeit, einen Forschungsaufenthalt an der University of California, Santa Barbara zu verbringen.

Herrn Prof. Dr. M. Buchmeiser sei für seine Mitberichter Tätigkeit gedankt.

Bei Herrn Dr. Klaus Dirnberger möchte ich mich für die organisatorische Hilfe und die zahlreichen fachlichen Diskussionen bedanken.

Frau Malina Burcea sei für die Unterstützung bei der Analytik und das nette Arbeitsklima gedankt. Auch möchte ich mich bei Herrn Oliver Reichel, Herrn Frederik Wurst und Frau Tamara Bakashvili für die gute Kollegialität bedanken. Herrn Johannes Steinhilber sei außerdem für die Einführung in die DMA gedankt. Ganz besonders danke ich meinem Labornachbarn Herrn Christoph Eggert für die Einführung in die GPC und die Spannungs-Dehnungs-Apparatur, für die fachlich inspirierenden Diskussionen, das gewissenhafte Korrekturlesen und die darüber hinausgehende Freundschaft.

Der Landesgraduierten Förderung (LGF) Baden-Württemberg danke ich für die Bewilligung eines Stipendiums.

Ma profonde reconnaissance revient à mes parents Eric et Mireille Besombes pour leur soutien tout au long de ces années d'études.

Meinem Ehemann Marc danke ich von Herzen für die grenzenlose Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	1
1 Einleitung.....	3
1.1 Faserverstärkung	3
1.2 Molekulare Verstärkung	5
1.3 Einflussgrößen des Verstärkungseffektes in Ionomerblends	7
1.3.1 Polymerisationsgrad des Verstärkers	8
1.3.2 Ionomernetzwerk und Gegenionenkondensation.....	12
1.3.3 Füllgrad und Perkolationsseffekt	16
1.3.4 Abweichung vom ideal stäbchenförmigen Verstärker	20
1.4 Biopolymere als alternative Verstärker	27
1.4.1 Cellulose und Cellulosederivate	27
1.4.2 Mikrokristalline Cellulose als Verstärker in Polymerblends	28
2 Problemstellung und Vorgehensweise	31
3 Synthese und Charakterisierung der Polymere.....	35
3.1 Ausgangsmaterial Cellulosetriacetat (CTA-m).....	35
3.1.1 GPC von CTA-m	36
3.1.2 Viskosimetrie von CTA-m.....	37
3.2 Niedermolekulares Cellulosetriacetat (CTA-n).....	41
3.2.1 Säurekatalytischer Kettenabbau von CTA-m.....	41
3.2.2 ¹ H-NMR-Spektroskopie von CTA-n	42
3.2.3 GPC von CTA-n	42
3.2.4 Reaktionskinetik des säurekatalytischen Kettenabbaus	55
3.3 Celluloseacetat (CA-n)	57
3.3.1 Partielle Deacetylierung von CTA-n.....	57
3.3.2 ¹ H-NMR-Spektroskopie von CA-n	58
3.3.3 Reaktionskinetik der partiellen Deacetylierung	59

3.4	Perpropionyliertes Celluloseacetat (PCA-n)	60
3.4.1	Perpropionylierung von CA-n	60
3.4.2	Bestimmung von DS_{Ac} mittels 1H -NMR-Spektroskopie.....	61
3.5	Celluloseacetatphthalat (CAP-n)	62
3.5.1	Phthaloylierung von CA-n.....	62
3.5.2	Bestimmung von $DS_{Phthaloyl}$ mittels 1H -NMR-Spektroskopie.....	63
3.5.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA) von CAP-n	65
3.6	Celluloseacetatphthalatmethylester (CAPM-n)	67
3.6.1	Methylierung von CAP-n	67
3.6.2	1H -NMR-Spektroskopie von CAPM-n	68
3.6.3	GPC von CAPM-n	69
3.7	Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP).....	73
3.7.1	Radikalische Copolymerisation von EA und 4-VP	75
3.7.2	GPC von P(EA-co-4-VP)	76
4	Synthese und Charakterisierung der Blends	79
4.1	Synthese der Blends B-CAP-n und B-CAPM-n.....	79
4.2	Wärmeflusskalorimetrie (DSC)	81
4.2.1	Säure-Base-Blends (B-CAP-n).....	81
4.2.2	Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen (B-CAPM-n)	92
4.3	FTIR-Spektroskopie	94
4.3.1	Säure-Base-Blends (B-CAP-n).....	94
4.3.2	Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen (B-CAPM-n)	101
5	Mechanische Eigenschaften der Blends	103
5.1	Spannungs-Dehnungs-Messungen	103
5.1.1	Säure-Base-Blends mit variierendem Polymerisationsgrad	104
5.1.2	Säure-Base-Blends mit variierendem Verstärkergehalt	122
5.1.3	Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen (B-CAPM-120)	135
5.2	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA).....	137

6	Experimenteller Teil.....	145
6.1	Reagenzien und Lösungsmittel	145
6.2	Methoden und Geräte	146
6.2.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	146
6.2.2	Viskosimetrie.....	146
6.2.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	146
6.2.4	Thermisch-Gravimetrische Analyse (TGA)	147
6.2.5	Wärmeflusskalorimetrie (DSC)	147
6.2.6	FTIR-Spektroskopie	147
6.2.7	Schmelzpressen.....	147
6.2.8	Spannungs-Dehnungs-Messungen	147
6.2.9	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA).....	148
6.3	Beschreibung der Synthesen	148
6.3.1	Niedermolekulares Cellulosetriacetat (CTA-n).....	148
6.3.2	Celluloseacetat (CA-n)	149
6.3.3	Perpropionyliertes Celluloseacetat (PCA-n)	149
6.3.4	Celluloseacetatphthalat (CAP-n)	150
6.3.5	Diazomethan in Diethylether	151
6.3.6	Celluloseacetatphthalatmethylester (CAPM-n)	152
6.3.7	Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP).....	152
6.3.8	Ionomerblend B-CAP-n	153
7	Zusammenfassung	155
8	Summary	161
9	Literaturverzeichnis.....	167

Symbole und Abkürzungen

$[\eta]$	Intrinsische Viskosität
α	MHS-Exponent
ΔC_p	Änderung der Wärmekapazität bei T_g
ε	Dehnung
η_{spez}	Spezifische Viskosität
σ	Spannung
a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
Abb.	Abbildung
AGE	Anhydroglucose-Einheit
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyro)nitril
CA	Celluloseacetat
CAP	Celluloseacetatphthalat
CAPM	Celluloseacetatphthalatmethylester
CHCl_3	Chloroform
CTA	Cellulosetriacetat
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
demin.	Demineralisiert
d_e	Durchmesser des „fuzzy cylinders“
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
d_p	Polymerdurchmesser
DS	Substitutionsgrad
DSC	Differentielle Wärmeflusskalorimetrie
E	Elastizitäts- oder Young-Modul
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
FCN	Nanokristalline Cellulose aus Flachs
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
Glg.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie

K	MHS-Konstante
konz.	Konzentriert
L_e	Länge des „fuzzy cylinders“
LiCl	Lithiumchlorid
L_K	Konturlänge
l_p	Persistenzlänge
l_{WDE}	Länge der Wiederholungseinheit
MCC	Mikrokristalline Cellulose
MHS	Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_p	Molekulargewicht am Peakmaximum
M_v	Viskositätsmittleres Molekulargewicht
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
P(EA-co-4-VP)	Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin)
PCA	Perpropionyliertes Celluloseacetat
P_n	Polymerisationsgrad
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
R_h	Hydrodynamischer Radius
Sdp.	Siedepunkt
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
$\tan \delta$	Mechanischer Verlustfaktor
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
V_h	Hydrodynamisches Volumen
w_V	Gewichtsanteil an Verstärker
x_{COOH}	Verstärkeranteil

1 Einleitung

1.1 Faserverstärkung

Die Faserverstärkung dient in der Industrie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit von Werkstoffen durch Zugabe von faserartigen Füllstoffen. Speziell faserverstärkte Kunststoffe (FK) bestehen aus einer bettenden Polymermatrix und verstärkenden Fasern. Sie werden aufgrund ihrer zum Teil exzellenten mechanischen Eigenschaften mit erheblicher Gewichtseinsparung anstelle von Metallen zum Beispiel in der Luft- und Raumfahrt und im Automobilbereich eingesetzt. Die zur Kunststoffverstärkung wegen der relativ geringen Kosten am häufigsten verwendeten Fasertypen sind Glasfasern. Weitere anorganische Fasern sind Keramik-, Bor- und Basaltfasern. Sie sind amorph und weisen eine hohe Temperaturbeständigkeit auf. Als metallische Verstärkungsfasern werden Stahlfasern eingesetzt. Zu den organischen Fasern gehören Kohlenstoff-, Aramid-, Nylon-, Polyester-, Polyethylen- und Plexiglasfasern. Angesichts des heutigen Energieproblems, bedingt durch die zukünftige Ölknappheit, und der globalen Erwärmung, als Folge des anthropogenen Treibhauseffektes, nehmen naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) und die auf Holzfasern basierenden Wood-Plastic-Composites (WPC) aufgrund ihrer Nachhaltigkeit und Energieeffizienz einen besonderen Stellenwert in der Industrie der Polymerwerkstoffe ein.

Der Verstärkungseffekt ist auf die Weiterleitung einer auf das Verbundmaterial wirkenden Kraft von der Matrix an die Faser zurückzuführen. Die Fasern besitzen einen viel größeren Elastizitätsmodul als die Matrix und können daher die Kraft aufnehmen. Der dadurch eintretende Verstärkungseffekt äußert sich durch einen höheren Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes im Vergleich zur reinen Matrix. Das Ausmaß der Verstärkung ist vom Volumenanteil und von den Eigenschaften der Fasern abhängig. Eine besonders gute Verstärkung wird durch ein möglichst großes Aspektverhältnis erzielt, welches als Verhältnis von Länge l zu Durchmesser d der Faser definiert wird. [1]

Zur optimalen Kraftübertragung in Faserverbundwerkstoffen ist die Haftung zwischen Faser und Matrix ausschlaggebend. Aufgrund der unterschiedlichen Natur beider Phasen müssen jedoch Haftvermittler eingesetzt werden, um eine bessere Adhäsion an der Grenzfläche zwischen Matrix und Faser zu gewährleisten. Trotzdem ist bei einer mechanischen

Belastung diese Grenzfläche der Ausgangspunkt von Rissen, bei denen sich die zwei Komponenten voneinander lösen. Wegen der anisotropen Form der Faser müssen weiterhin zwei Fälle der mechanischen Beanspruchung betrachtet werden: ist die Beanspruchungsrichtung parallel zur Faserrichtung, so kann die Faser ihre verstärkende Wirkung ausführen und die Kraft aufnehmen; erfolgt die Belastung senkrecht zur Faserrichtung, so kann sie nicht von der Faser aufgenommen werden und die Verstärkung beruht ausschließlich auf der Haftung zwischen den Phasen Matrix und Faser. Außerdem besitzen diese verschiedene Wärmeausdehnungskoeffizienten, was bei thermischer Belastung zu Spannungen im Material führt und zur Ablösung der Matrix von der Faser. Folglich wird in der Praxis der theoretisch erzielbare Verstärkungseffekt in faserverstärkten Verbundwerkstoffen selten erreicht.

Eine quantitative Beschreibung und Vorhersage der mechanischen Elastizitätsmoduli von faserverstärkten Verbundwerkstoffen wird durch die semi-empirische Halpin-Tsai-Gleichung [2] (Glg. 1) ermöglicht, bei der die Geometrie und die Orientierung der Verstärkung berücksichtigt werden.

$$E_{isotrop} = \frac{3}{8} \cdot E_L + \frac{5}{8} \cdot E_T$$

$$E_L = E_M \cdot (1 + 2 \cdot l/d \cdot n_L \cdot \nu_F) / (1 - n_L \cdot \nu_F)$$

$$\text{mit } n_L = ((E_F/E_M) - 1) / ((E_F/E_M) + 2 \cdot l/d)$$

$$E_T = E_M \cdot (1 + 2 \cdot n_T \cdot \nu_F) / (1 - n_T \cdot \nu_F)$$

$$\text{mit } n_T = ((E_F/E_M) - 1) / ((E_F/E_M) + 2)$$

Glg. 1: Halpin-Tsai-Gleichung [2]

Der resultierende Elastizitätsmodul $E_{isotrop}$ in faserverstärkten Verbundwerkstoffen kann im Falle einer isotropen Faserverteilung anhand der jeweiligen Anteile des longitudinalen und des transversalen Moduls E_L und E_T berechnet werden. Diese lassen sich bei bekannten Elastizitätsmoduli der Matrix E_M und der Faser E_F sowie mit dem Aspektverhältnis der Faser d/l (Durchmesser d und Länge l der Faser) und dem Volumenanteil ν_F im Verbundmaterial berechnen. Aus der Halpin-Tsai-Gleichung geht hervor, dass eine Steigerung des Elastizitätsmoduls des Faser-Kunststoff-Verbundes durch eine Erhöhung des Aspektverhältnisses der Faser sowie des Volumenanteils erzielt werden kann. In der Praxis liegt der erzielte E-Modul jedoch meistens niedriger als der theoretisch berechnete Wert, aufgrund der Adhäsionsprobleme zwischen Matrix und Faser.

1.2 Molekulare Verstärkung

Die Erkenntnis, dass eine hohe Verstärkung durch Einsatz von Fasern mit möglichst großem Aspektverhältnis erzielbar ist, leitet zum Übergang zur molekularen Verstärkung. Durch Einsatz stäbchenförmiger Polymere als molekulare Fasern sind für das Aspektverhältnis im Vergleich zu makroskopischen Fasern wesentlich höhere Werte erzielbar, da Makromoleküle einen sehr kleinen Durchmesser und relativ dazu eine große Kettenlänge besitzen. Dies bedeutet, dass mittels molekularer Verstärkung grundsätzlich ein höherer Verstärkungseffekt als bei der klassischen Faserverstärkung möglich ist.

Von molekular verstärkten Systemen sind also außergewöhnliche mechanische Eigenschaften zu erwarten, wie von Halpin und Kardos durch die Übertragung der Halpin-Tsai-Gleichung auf die molekulare Verstärkung vorhergesagt [2]. Dabei wird das Aspektverhältnis des Verstärkermoleküls als Verhältnis aus Konturlänge L_K und Moleküldurchmesser d definiert. Dies gilt aber nur für Konturlängen L_K kleiner als die Persistenzlänge l_p , also wenn das Polymer stäbchenförmigen Charakter besitzt. Die Persistenzlänge l_p ist ein Maß für die Steifigkeit eines Makromoleküls und wird nach Kratky und Porod [3] als die Länge zwischen zwei Punkten definiert, deren Tangenten einem Winkel von $\cos \alpha = 1/e$ entspricht (Abb. 1). Wird die Persistenzlänge überschritten, so nimmt das Polymer die Gestalt einer semi-flexiblen bzw. wurmartigen Kette an und die Halpin-Tsai-Gleichung kann zur Vorhersage des Elastizitätsmoduls nicht mehr herangezogen werden.

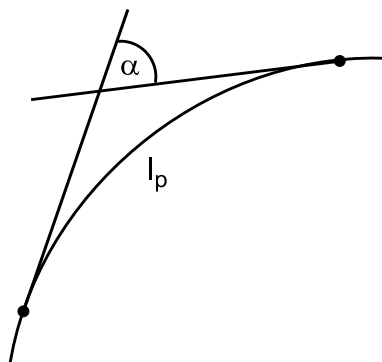


Abb. 1: Schematische Darstellung der Persistenzlänge (l_p) definiert nach Kratky-Porod [3] mit $\cos \alpha = 1/e$.

Die Voraussetzung für einen maximalen Verstärkungseffekt ist die molekulare Dispersion der Stäbchenmoleküle in der Knäuelmatrix, also die Bildung einer homogenen Mischphase ohne innere Phasengrenzen. Einerseits fallen dadurch die bei der Faserverstärkung auftretenden Haftungs- und Spannungsprobleme durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten weg. Weiterhin sind bei einer molekular dispersen Mischung das größtmögliche Aspektverhältnis

und damit ein maximaler Verstärkungseffekt erzielbar, während bei einem aggregierten mikrophasenseparierten System das Aspektverhältnis niedriger ausfällt. Allerdings sind nach Flory [4] knäueiförmige Matrix- und stäbchenförmige Verstärkerpolymere aufgrund ihrer unterschiedlichen Konstitution in der Regel nicht miteinander mischbar und bilden phasenseparierte Systeme (Abb. 2-A).

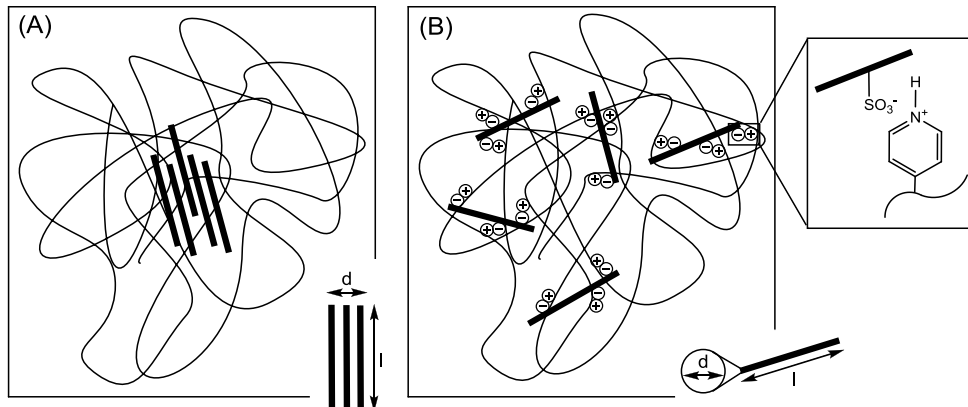


Abb. 2: Schematische Darstellung (A) eines mikrophasenseparierten Blendsystems mit aggregierten Stäbchenmolekülen, die in der Knäuelmatrix Stäbchendomäne bilden, und (B) eines einphasigen, molekular dispersen Blendsystems, erzielt durch Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Stäbchenmolekül und Knäuelmatrix.

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreibt die freie Mischungsenthalpie anhand eines entropischen und eines enthalpischen Terms (Glg. 2). Bei einer Polymermischung werden allgemein die Anordnungsmöglichkeiten der knäueiförmigen Matrix bei Anwesenheit von stäbchenförmigen Verstärkerpolymeren drastisch verringert. Aufgrund dieser Konstitutionseinschränkung ist die Mischungsentropie negativ und der resultierende positive Entropieterm $-T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ kann nicht durch den meist positiven Enthalpieterm kompensiert werden. Die freie Mischungsenthalpie wird positiv und es tritt Phasentrennung ein. [5]

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$$

Glg. 2: Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit Freier Mischungsenthalpie (ΔG_{mix}), Mischungsenthalpie (ΔH_{mix}), Temperatur (T) und Mischungsentropie (ΔS_{mix}).

Die Voraussetzung für eine stabile molekular dispergierte Mischung zweier Polymere ist also die Generierung einer negativen freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} durch einen entsprechend negativen Enthalpieterm ΔH_{mix} . Gemäß der Flory-Huggins-Gleichung (Glg. 3) ist der Wechselwirkungsparameter χ ein Maß für die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} .

$$\Delta G_{mix} = RT \cdot (\phi_1/P_1 \ln \phi_1 + \phi_2/P_2 \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12})$$

Glg. 3: Flory-Huggins-Gleichung mit allgemeine Gaskonstante (R), Temperatur (T), Volumenbruch (ϕ) und Polymerisationsgrad (P) von Polymer 1 bzw. 2 sowie Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{12} .

Um einen molekular dispersen Blend aus Knäuelmatrix und stäbchenförmigen Verstärkerpolymeren zu erzielen, sind laut Noolandi daher starke Anziehungskräfte zwischen den Komponenten erforderlich, um einen stark negativen χ_{12} zu erzielen [6]. Dabei soll mit zunehmendem Aspektverhältnis der stäbchenförmigen Komponente ein Übergang von der isotropen zur nematischen Mischphase eintreten.

Die ersten Ansätze zur Erhöhung der Mischbarkeit zweier unterschiedlichen knäueförmigen Polymeren wurden durch Einführung starker Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen [7][8], Wasserstoffbrückenbindungen [9][10], Dipol-Dipol- [11], Ion-Dipol- [12][13] sowie Ion-Ion-Wechselwirkungen [7][14][15][16][17][18] erzielt. Basierend auf diese Strategie stellte Hofmann erstmals thermodynamisch stabile, molekular disperse Blends, bestehend aus stäbchen- und knäueförmigen Polymeren, her, durch Einführung von Ion-Dipol-, Anion-Anion- und speziell Säure-Base-Wechselwirkungen [6][19][20][21][22][23][24]. So setzten Lehmann [25], später Datko [26][27], Winter [28], Bayer [29] und Eggert [30][31] Sulfonsäure tragende alkylsubstituierte Poly(para-phenylene) als stäbchenförmige Verstärkerpolymere mit Poly(styrol-co-4-vinylpyridin) P(S-co-4-VP) bzw. Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP) als knäueförmige Matrix erfolgreich zu molekular dispersen Ionomerblends um. Aus dem Protonentransfer zwischen sauren und basischen Gruppen resultieren Anion-Kation-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten unterschiedlicher Konstitution, die ihre Mischbarkeit gewährleisten (Abb. 2B). Die Mischbarkeit der Polymere zu homogenen Ionomerblends wurde durch Infrarotspektroskopie FTIR, differentielle Wärmeflusskalorimetrie DSC, Dynamisch-Mechanische-Analyse DMA und Elektronenmikroskopie untersucht und bestätigt.

1.3 Einflussgrößen des Verstärkungseffektes in Ionomerblends

Die Einführung von Säure-Base-Wechselwirkungen und die damit einhergehende Möglichkeit, thermodynamisch stabile homogene Ionomerblends herzustellen, bestehend aus stäbchen- und knäueförmigen Polymeren, legen den Grundstein zur Untersuchung der molekularen Verstärkung dar. Datko [26][27], Bayer [29], Winter [28] und Eggert [30][27] liefern anhand von Modellsystemen grundlegende Erkenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten der molekularen Verstärkung. Die mechanischen Eigenschaften der unterschiedlichen

Ionomerblends wurden durch Zug-Dehnungs-Messungen charakterisiert. Der beobachtete Verstärkungseffekt in Ionomerblends ist vom verstärkungsaktiven Volumen abhängig, der sich aus dem Füllerpolymer und der immobilisierten Matrix zusammensetzt. Das Ausmaß des verstärkungsaktiven Volumens und somit des Verstärkungseffektes wird von Struktur, Flexibilität, räumliche Ausdehnung, Gestalt sowie Gehalt des Füllers beeinflusst. Im Folgenden wird auf die erwähnten Arbeiten näher eingegangen und die Einflussgrößen des Verstärkungseffektes in Ionomerblends erläutert.

1.3.1 Polymerisationsgrad des Verstärkers

Datko [27] untersuchte den Einfluss des Polymerisationsgrades des Verstärkerpolymers auf den Verstärkungseffekt mittels des Ionomerblendsystems B-PPPSH. Dieser besteht aus Poly(para-phenylensulfonsäure) PPPSH als stäbchenförmiger Verstärker mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP) als knäuelartige Matrix mit 8 mol% 4-Vinylpyridin Anteil, wie in Abb. 3 dargestellt. Der Verstärkeranteil beträgt 25 Gew%, entsprechend der Äquimolarität zwischen sauren und basischen Gruppen der beiden Blendkomponenten.

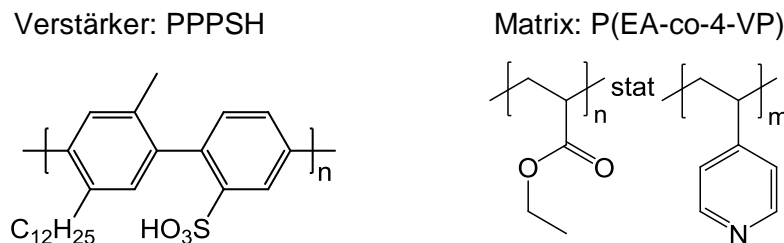


Abb. 3: Von Datko [27] zum Ionomerblend B-PPPSH umgesetzte Verstärker Poly(para-phenylensulfonsäure) PPPSH mit Polymerisationsgraden von 7 bis 68 und Matrix Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin.

Mittels Zug-Dehnungs-Messungen wird der Elastizitätsmodul (Young- bzw. E-Modul) bestimmt, der als Steigung der Tangente im linearen, reversibel verformbaren Anfangsbereich der Zug-Dehnungs-Kurve definiert wird. Der Verstärkungseffekt wird durch den Verstärkungsfaktor quantifiziert, der als Verhältnis zwischen dem E-Modul des Ionomerblends und dem der reinen Matrix definiert wird. In Abb. 4 sind die Young-Moduli der von Datko untersuchten Blend-Serie B-PPPSH mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad des Verstärkers PPPSH dargestellt. Der E-Modul der Blends nimmt zunächst linear mit dem Polymerisationsgrad des Verstärkers zu. Ab einem Polymerisationsgrad von etwa 30 geht die Kurve in ein Plateau über und der E-Modul bleibt weitestgehend konstant. Dabei weisen die Ionomerblends Verstärkungsfaktoren von 839 ($P_n = 7$) bis 1224 ($P_n = 32$) auf.

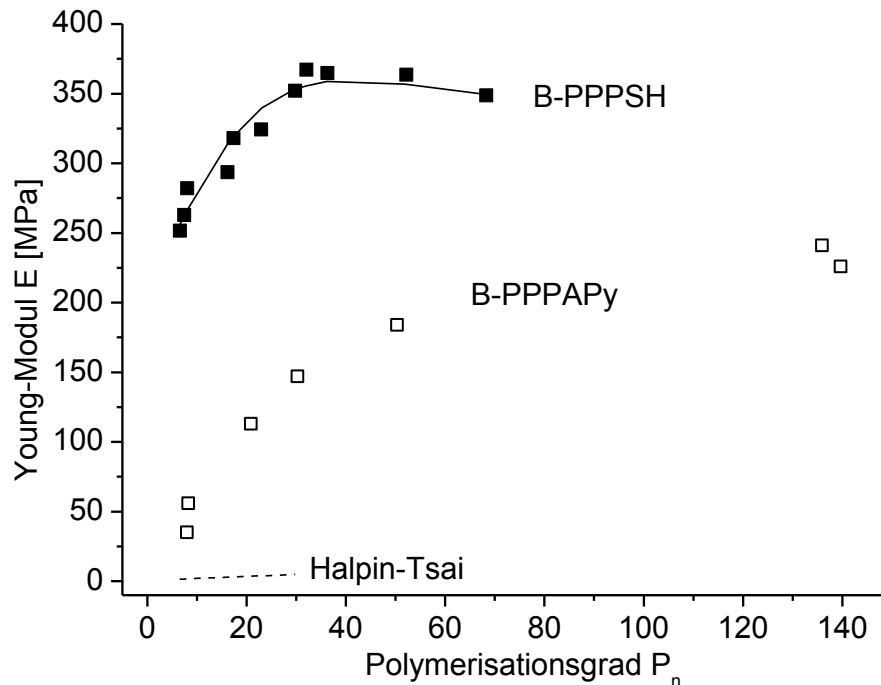


Abb. 4: Young-Moduli (E) der Blends B-PPPSH [27] und B-PPAPy [31] relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) der Verstärkerpolymere PPPSH und PPPAPy. Kurvenverlauf für B-PPPSH nach Halpin-Tsai (Glg. 1) (----) und nach dem „fuzzy cylinder“ Modell [29] (—).

Nach Datko wird der zunächst lineare Anstieg auf das Anwachsen des Aspektverhältnisses L_K/d_p des Verstärkers zurück geführt [27]. Dabei nimmt die Konturlänge L_K mit dem Polymerisationsgrad zu, während der Moleküldurchmesser d_p konstant bleibt. Wenn die Konturlänge L_K jedoch die Persistenzlänge l_p überschreitet (für Poly(para-phenylene) ist $l_p = 25$ nm [29][32], entsprechend $P_n = 30$), verliert der Verstärker seinen stäbchenförmigen Charakter und ähnelt mehr einer wurmartigen Kette. Dabei wächst das Aspektverhältnis nicht mehr weiter an und der Verstärkungseffekt bleibt konstant (Plateau).

Der lineare Kurvenverlauf im Bereich $L_K \leq l_p$ kann mittels der für faserverstärkte Verbundwerkstoffe geltende klassische Halpin-Tsai-Gleichung (Glg. 1) zumindest qualitativ beschrieben werden. Dabei wird der Volumenbruch v dem Gewichtsanteil w der Komponenten gleichgesetzt, da die Dichten von Stäbchen und Knäuel ähnlich sind. Weiterhin werden folgende Werte angenommen: $E_V = 360$ GPa [33], $E_M = 0,3$ MPa, $w_V = 0,25$, $L_K = 0,84$ nm \cdot P_n und $d_p = 0,43$ nm [27]. Allerdings kann die Halpin-Tsai-Gleichung den extremen Verstärkungseffekt nicht erklären, da die mit ihr vorhergesagten E-Moduli um den Faktor 100 zu gering ausfallen, wie die gestrichelte Kurve in Abb. 4 zeigt.

Mit Hilfe bereits bekannter Modellrechnungen zur Beschreibung wurmartiger Moleküle [34][35] gelingt es Bayer [29] durch die Einführung des „fuzzy cylinder“ Modells das vollständige Experiment, also auch für $L_K > l_p$, theoretisch zu beschreiben. Dabei werden die

für die Verstärkung relevanten Dimensionen des Verstärkers durch einen diffusen Zylinder mit der Höhe L_e und dem Durchmesser d_e dargestellt (Abb. 5). Dieser entspricht dem zeitlichen Mittel der Segmentbewegungen einer wurmartigen Kette.

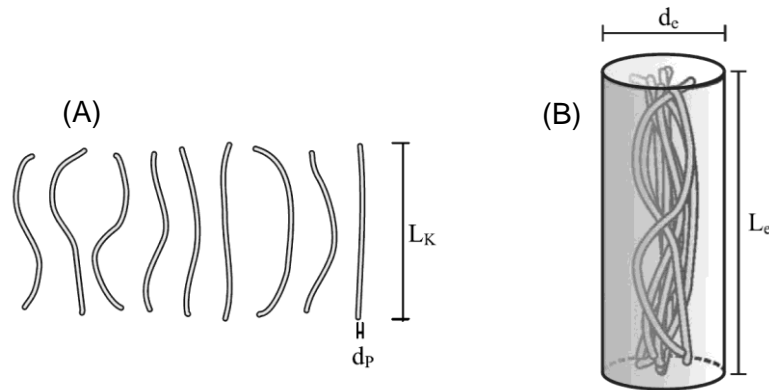


Abb. 5: (A) wurmartige Kette mit Konturlänge L_K und Durchmesser d_p und daraus resultierender (B) diffuser Zylinder mit den Dimensionen L_e und d_e [31].

Das effektiv wirksame Aspektverhältnis (L_e/d_e) berechnet Bayer anhand der effektiven Länge L_e (Glg. 4), gegeben durch den Fadenendenabstand R nach Kratky und Porod [3], und dem effektiven Durchmesser d_e (Glg. 5), der sich aus dem Erwartungswert der Segmentverteilung $\langle H^2 \rangle$ und dem Van-der-Waals-Durchmesser des Polymeren d_p zusammensetzt. Die Details zur aufwendigen Berechnung des Erwartungswertes $\langle H^2 \rangle$ als Funktion der Konturlänge L_K und der Persistenzlänge l_p können der Originalliteratur [29] entnommen werden.

$$L_e = \sqrt{\langle R^2 \rangle} \text{ mit } \langle R^2 \rangle = 2 \cdot l_p \cdot L_K - 2 \cdot l_p^2 \cdot [1 - \exp(-L_K/l_p)]$$

Glg. 4: Effektiv wirksame Länge (L_e) des „fuzzy cylinders“ mit Fadenendenabstand (R), Persistenzlänge (l_p) und Konturlänge (L_K) des Verstärkermoleküls.

$$d_e = \sqrt{\langle H^2 \rangle + d_p^2}$$

Glg. 5: Effektiv wirksamer Durchmesser (d_e) des „fuzzy cylinders“ mit Erwartungswert der Segmentverteilung $\langle H^2 \rangle$ und Van-der-Waals-Durchmesser (d_p) des Verstärkermoleküls.

Durch Einsatz des effektiven Aspektverhältnisses des „fuzzy cylinders“ L_e/d_e in einer modifizierten Halpin-Tsai-Gleichung (Glg. 6) gelingt es Bayer die gesamte experimentell ermittelte Kurve $E(P_n)$ theoretisch zu beschreiben (durchgezogene Kurve in Abb. 4, berechnet mit $E_V = 360 \text{ GPa}$ [33], $E_M = 0,3 \text{ MPa}$, $w_V = 0,25$, $L_K = 0,84 \text{ nm} \cdot P_n$, $d_p = 3 \text{ nm}$ [29] und $l_p = 25 \text{ nm}$ [29][32]). Der hohe Verstärkungseffekt der molekularen Verstärkung ist allerdings nur durch zusätzliche Skalierungsfaktoren k wiederzugeben ($k_1 = 474$, $k_2 = -56$). Denn im Halpin-Tsai Ansatz werden die starken Anziehungskräfte zwischen den

Blendkomponenten des molekularverstärkten Systems nicht berücksichtigt. Weiterhin wird der Volumenbruch des Füllers einbezogen und nicht die ausschlaggebende Zahlendichte des Verstärkerpolymers.

$$E_{isotrop} = k_1 \left(\frac{3}{8} \cdot E_L + \frac{5}{8} \cdot E_T \right) + k_2$$

Glg. 6: Modifizierte Halpin-Tsai-Gleichung nach Bayer [29]

Abb. 6 verdeutlicht die Änderungen des „fuzzy cylinders“ mit zunehmendem Polymerisationsgrad bzw. mit wachsender Konturlänge L_K . Unterhalb der Persistenzlänge entsprechen die Moleküldimensionen L_K und d_p den effektiv wirksamen Dimensionen des Zylinders L_e und d_e . Das Aspektverhältnis nimmt mit der Konturlänge des Verstärkers zu, da der Durchmesser konstant bleibt. Wird die Persistenzlänge überschritten so krümmt sich das Verstärkermolekül und die Moleküldimensionen weichen von den effektiv wirksamen Dimensionen des Zylinders ab, die den nun wurmartigen Charakter des Verstärkers besser beschreiben. Obwohl die Konturlänge zunimmt bleibt das effektiv wirksame Aspektverhältnis L_e/d_e weitestgehend konstant bzw. wird sogar kleiner, weil aufgrund der Krümmung der Durchmesser d_e überproportional zunimmt.

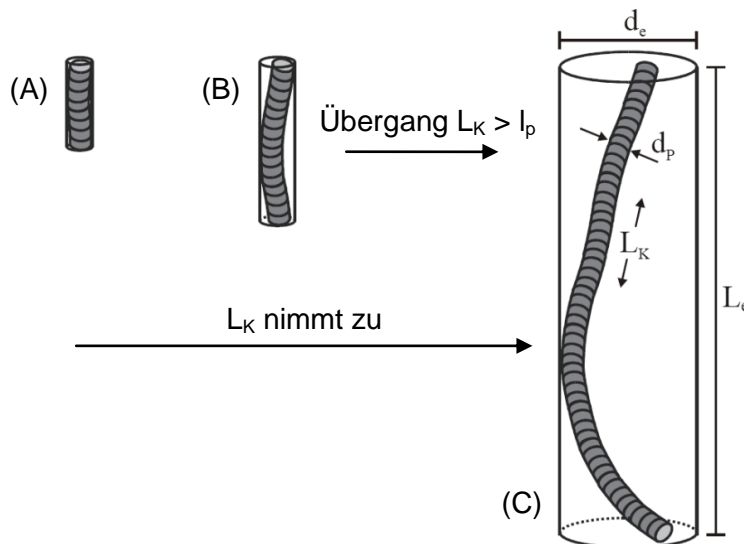


Abb. 6: Änderung des „fuzzy cylinders“ mit zunehmender Kettenlänge: (A) L_e und d_e entsprechen L_K und d_p . (B) L_e nimmt mit L_K stärker zu als d_e , Aspektverhältnis wächst weiter an. (C) $L_K > l_p$, d_e nimmt überproportional gegenüber L_e zu, Aspektverhältnis wird kleiner [29].

Der von Datko [27] und Bayer [29] ermittelte Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad des Füllers und dem erzielten Verstärkungseffekt wurde später durch Eggert [31] mit einem anderen Polymerblendsystem bestätigt, das aus Poly(para-phenylenamidopyridin) PPPAPy

als Verstärker und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) als Matrix mit 11 mol% Sulfonsäuregehalt besteht (Abb. 7).

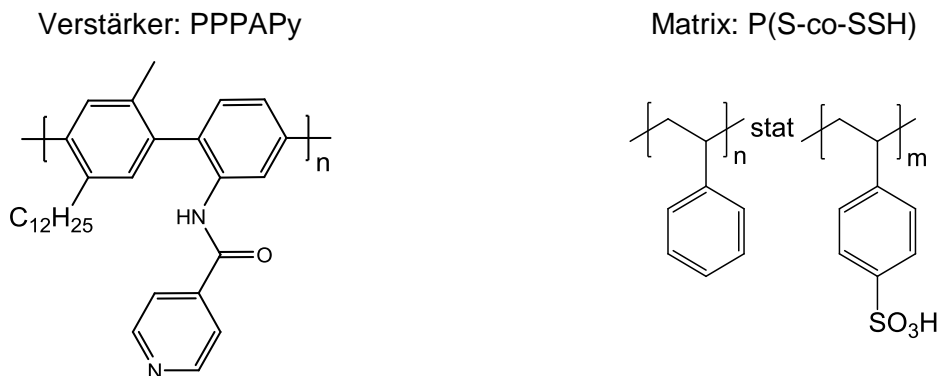


Abb. 7: Von Eggert [31] zum Ionomerblend B-PPPAPy umgesetzte Verstärker Poly(para-phenylenamidopyridin) PPPAPy mit Polymerisationsgraden von 8 bis 140 und Matrix Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) mit 11 mol% Sulfonsäuregehalt.

Der Verstärkeranteil beträgt 31 Gew% entsprechend der Säure-Base-Äquimolarität. Die E-Moduli der Blend-Serie B-PPPAPy sind ebenfalls in Abb. 4 gegenüber dem Polymerisationsgrad des Füllers PPPAPy dargestellt und weisen einen ähnlichen Kurvenverlauf als B-PPPSH auf. Dabei weisen die Ionomerblends Verstärkungsfaktoren von 117 ($P_n = 6$) bis 803 ($P_n = 136$) auf.

1.3.2 Ionomernetzwerk und Gegenionenkondensation

Zusätzlich zu der starren Stäbchenform des Verstärkerpolymers wird der Verstärkungseffekt auch durch weitere Faktoren beeinflusst, die das Ausmaß der molekularen Verstärkung erklären und die im Halpin-Tsai Ansatz nicht berücksichtigt werden. Datko [27] untersuchte neben dem Einfluss des Polymerisationsgrades auch den der Ladungsdichte entlang des Stäbchenpolymers auf die mechanischen Eigenschaften in Ionomerblends. Dafür wurden Poly(para-phenylensulfonsäuren) PPSPH mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden und einem Fülleranteil von etwa 50 Gew% mit P(EA-co-4-VP) als Matrix zu Blends umgesetzt. Da deren Molekulargewichte zwar unterschiedlich sind, jedoch alle oberhalb eines Polymerisationsgrades von 30 liegen, sind ihre mechanischen Eigenschaften nicht molekulargewichtsabhängig und damit vergleichbar (vgl. Abb. 4, Bereich des Plateaus).

In Abb. 8 sind die erzielten Young-Moduli in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad dargestellt. Beträgt der Sulfonierungsgrad des Verstärkers 0 %, so handelt es sich um Poly(para-phenylen) ohne Sulfonsäuregruppen, während bei 100% Sulfonierung jede Wiederholungseinheit eine Sulfonsäuregruppe trägt. Zwischen dem E-Modul und dem

Sulfonierungsgrad ist ein nahezu linearer Zusammenhang feststellbar. Dabei weisen die Blends Verstärkungsfaktoren von 13 (0% Sulfonsäure) bis 1080 (100% Sulfonsäure) auf.

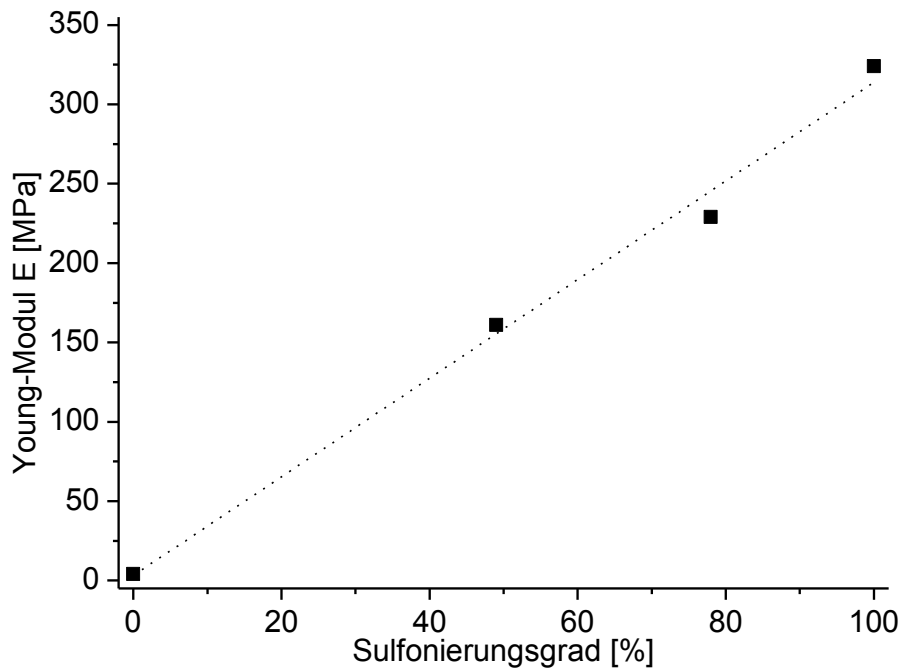


Abb. 8: Young-Moduli (E) der Blends B-PPPSH [27] relativ zum Sulfonierungsgrad der Verstärkerpolymere PPPSH.

Der Verstärkungseffekt nimmt mit dem Sulfonierungsgrad und somit auch mit der Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen pro Verstärkermolekül zu. Die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten ergeben ein Ionomernetzwerk. Die attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen führen zu einer Anbindung der Matrix an den Verstärker. Je größer die Ladungsdichte entlang des Füllers, umso stärker ist diese Anbindung. Die immobilisierte Matrix zählt dann zu dem in Abb. 9 schematisch dargestellten verstärkungsaktiven Volumen, da sie mehr Kräfte aufnehmen und weiterleiten kann als die ungebundene, freie Matrix.

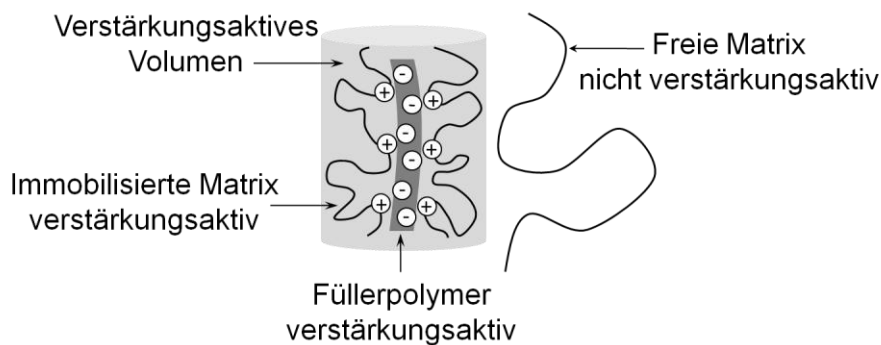


Abb. 9: Schematische Darstellung des verstärkungsaktiven Volumens bestehend aus Füllerpolymer und immobilisierte Matrix.

Weiterhin trägt auch die Gegenionenkondensation zur Immobilisierung der Matrix und damit zur Erhöhung des verstärkungsaktiven Volumens bzw. des Verstärkungseffektes bei. Sie wird ebenfalls durch die Ladungsdichte des sauren Verstärkers beeinflusst. Die Bjerrumlänge λ_B beschreibt den Abstand zweier Ladungen, bei dem ihre potentielle Energie ihrer thermischen Energie $k_B T$ entspricht (Glg. 7). Wenn der durchschnittliche Abstand zwischen gleichgeladene Ladungen, die entlang des Makromoleküls fixiert sind, kleiner ist als λ_B , so tritt der Effekt der Gegenionenkondensation auf. Dabei fängt die Polymerkette Gegenionen auf, um die sich abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen auszugleichen. Die dadurch immobilisierten Matrixanteile tragen aufgrund ihrer eingeschränkten Beweglichkeit zum verstärkungsaktiven Volumen und damit auch zum Verstärkungseffekt bei. [29]

$$k_B T = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0\lambda_B$$

Glg. 7: Definition der Bjerrumlänge λ_B mit Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K), Temperatur (T), Elementarladung ($e = 1,602177 \cdot 10^{-19}$ C), relative Dielektrizitätskonstante des Mediums (ϵ) und Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,854188 \cdot 10^{-12}$ C²/Jm).

Winter [28] und Eggert [31] untersuchten außerdem inwiefern die Anbindung der ionogenen Gruppe am Verstärker das Ionomernetzwerk beeinflusst und welche Folgen es für den Verstärkungseffekt hat. Dafür wurden stäbchenförmige Poly(para-phenylensulfonsäuren) mit strukturell unterschiedlichen Sulfonsäuregruppen mit P(EA-co-4-VP) zu Ionomerblends umgesetzt. Während Winter eine flexible C₄-Alkylkette zwischen kettensteifem Polymerrückgrat und ionische Gruppe einführt (PPPC₄SH), weist dagegen die Modellverbindung von Eggert einen starren Phenylkern auf (PPBPSH). Die strukturellen Unterschiede sind in Abb. 10 verdeutlicht. Die Verstärker werden in 27 Gew% bzw. 29 Gew% Anteil mit P(EA-co-4-VP) als Matrix zu Ionomerblends umgesetzt.

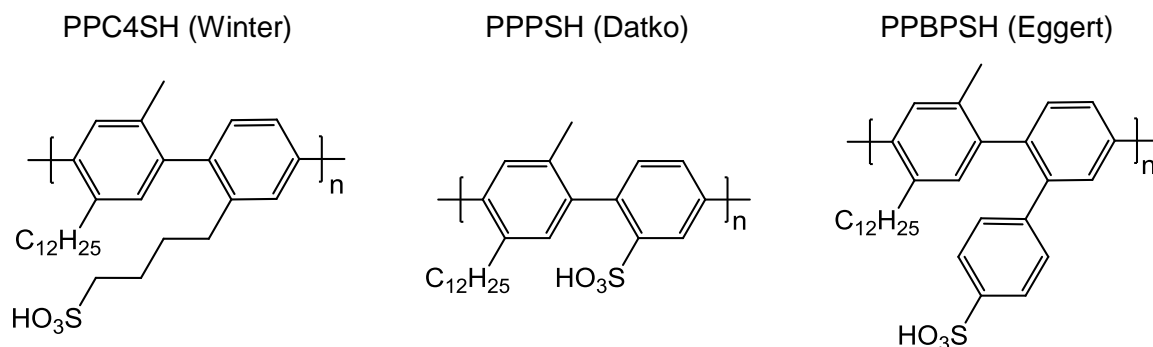


Abb. 10: Von Winter [28] zu B-PPPC₄SH, von Datko [27] zu B-PPPSH und von Eggert [31] zu B-PPBPSH mit der Matrix P(EA-co-4-VP) umgesetzte Poly(para-phenylensulfonsäuren) PPPC₄SH, PPPSH und PPBPSH.

In Abb. 11 sind die Young-Moduli der drei Blend-Serien gegenüber dem Polymerisationsgrad des jeweiligen Verstärkers dargestellt. Das von Winter eingesetzte PPPC_4SH mit flexibler C_4 -Alkylkette liefert den kleinsten Verstärkungseffekt und weist Verstärkungsfaktoren zwischen 122 ($P_n = 10$) und 162 ($P_n = 13$) auf. Das von Eggert untersuchte PPBPSH mit starrem Phenylkern als Spacer weist dagegen die besten mechanischen Eigenschaften auf mit Verstärkungsfaktoren zwischen 1232 ($P_n = 13$) und 1445 ($P_n = 38$).

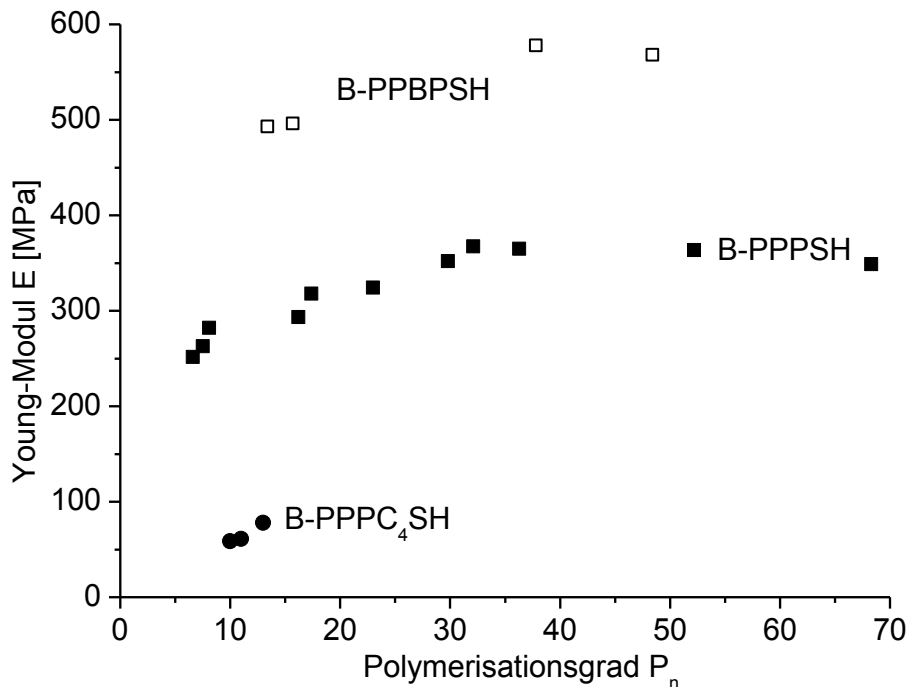


Abb. 11: Young-Moduli (E) der Blends B- PPPC_4SH [28], B- PPPSH [27] und B- PPBPSH [31] relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) der Verstärkerpolymere PPPC_4SH , PPPSH und PPBPSH .

Die Anbindung der ionischen Gruppe hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf den Verstärkungseffekt. Die Unterschiede in der Verstärkung führt Eggert einerseits auf die räumliche Zugänglichkeit der Sulfonsäuregruppe zurück. Wird der Kontakt zwischen den ionischen Gruppen der Blendkomponenten aufgrund des sterisch anspruchsvollen Polymerrückgrates des Verstärkers erschwert, wie es bei PPPSH im Vergleich zu PPPC_4SH und PPBPSH der Fall ist, sind die Coulomb-Wechselwirkungen geschwächt und somit auch die Anbindung der Matrix. Daraus resultiert eine geringere Kraftübertragung zwischen Verstärker und Matrix aber auch eine geringere Immobilisierung der Matrix, was sich auf das verstärkungswirksame Volumen auswirkt. Weiterhin führt Eggert als Einflussgröße der Verstärkung die Fixierung der Ladung an. Aufgrund der Flexibilität des C_4 -Alkylspacers bei PPPC_4SH ist die negative Ladung über das zeitliche Mittel über ein größeres Volumen verteilt als bei einer lokal-fixierten Ladung, wie es bei PPPSH und PPBPSH der Fall ist. Die

resultierende geringere Ladungsdichte hat wiederum eine schwächere Coulomb-Wechselwirkung zwischen Polykation und Polyanion zur Folge.

Der Verstärker PPBPSH erzielt im Vergleich zu PPPSH und PPC₄SH in Ionomerblends also den größten Verstärkungseffekt, weil seine Ladung sowohl ortsfest als auch wenig sterisch abgeschirmt ist. Der durch die Fixierung und lokale Zugänglichkeit der Ladung auf dem Füllermolekül erzielte Anteil an immobilisierter Matrix zählt neben dem Verstärkermolekül gemäß dem „fuzzy cylinder“ Modell zum verstärkungswirksamen Volumen hinzu und trägt somit zusätzlich zum Verstärkungseffekt bei.

1.3.3 Füllgrad und Perkolationsseffekt

Der Anteil an Verstärker ist, neben dem Polymerisationsgrad und der Anbindung der ionischen Gruppe, ebenfalls ein einflussreicher Parameter bezüglich der Verstärkung in Ionomerblends. Datko [27] untersuchte die mechanischen Eigenschaften des Ionomerblends B-PPPSH mit unterschiedlichen Verstärkeranteilen bei gegebenem Polymerisationsgrad.

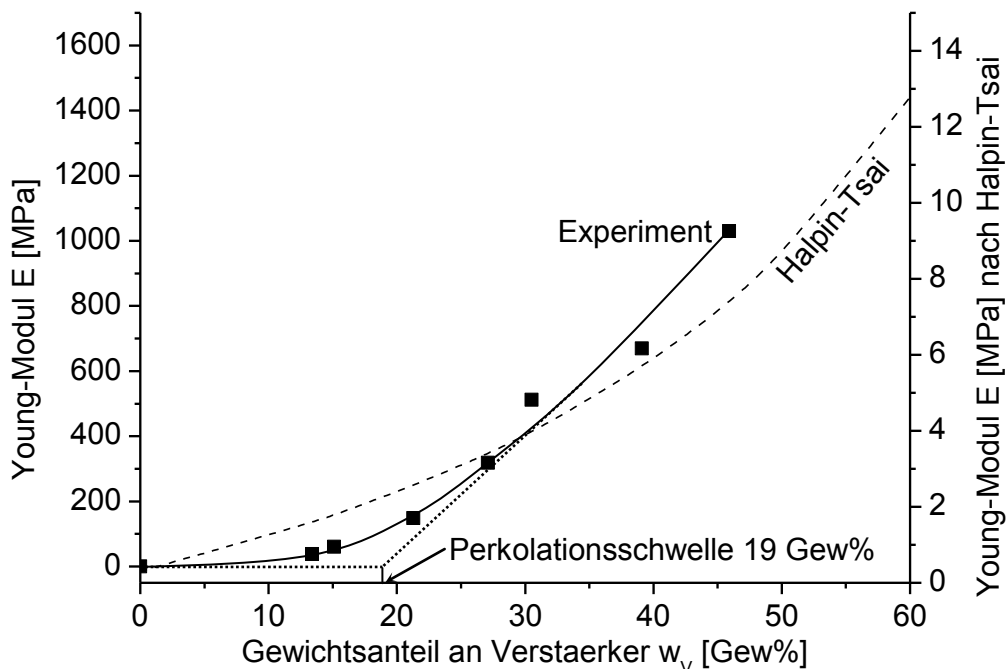


Abb. 12: Young-Moduli (E) des Blends B-PPPSH [27] relativ zum Gewichtsanteil (w_v) an PPPSH ($P_n = 17$) gemäß dem Experiment und nach der Halpin-Tsai-Gleichung (---).

In Abb. 12 sind die experimentellen Young-Moduli für B-PPPSH gegenüber dem Gewichtsanteil an Verstärker PPPSH ($P_n = 17$) dargestellt. Die Ionomerblends weisen experimentell ermittelte Verstärkungsfaktoren zwischen 127 (13 Gew%) und 3433 (46 Gew%) auf. Weiterhin ist der nach Halpin-Tsai berechnete Kurvenverlauf gezeigt. Wie

bereits erwähnt kann der Volumenbruch v_F näherungsweise durch den Gewichtsbruch w_F ersetzt und in Glg. 1 zur Berechnung der Young-Moduli eingesetzt werden.

Der Verstärkungseffekt steigt mit zunehmendem Verstärkergehalt erwartungsgemäß an. Dieser Zusammenhang besteht ebenfalls nach Halpin-Tsai. Allerdings liegen wieder die experimentell ermittelten Werte zwei Zehnerpotenzen oberhalb der theoretisch berechneten Werte. Außerdem korreliert der Kurvenverlauf nach Halpin-Tsai nicht über den gesamten Bereich mit dem Experiment, wie an den deutlichen Abweichungen unterhalb 30 Gew% und oberhalb 40 Gew% erkennbar. Der im Experiment auftretende sprunghafte Anstieg der Verstärkung bei etwa 19 Gew% an Füller, welcher als Perkolationsschwelle zu deuten ist, ist in der nach Halpin-Tsai theoretisch berechneten Kurve nicht sichtbar. Die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie werden auf das Ionomernetzwerk [27] sowie auf den sogenannten Perkolationseffekt [31] zurückgeführt.

Bei einem Verstärkeranteil von 25 Gew% liegen äquimolare Mengen an sauren und basischen Gruppen vor. Bei einem geringeren Gewichtsanteil sind die Sulfonsäuregruppen im Vergleich zu den 4-Vinylpyridingruppen in Unterzahl, so dass sie vollständig deprotoniert vorliegen und die maximale Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen pro Verstärkermolekül möglich ist. Oberhalb 25 Gew% liegen die sauren Gruppen im Überschuss vor, so dass sie nur zum Teil deprotoniert werden und die Anzahl an ionischen Wechselwirkungen pro Verstärkermolekül mit dem Verstärkeranteil abnimmt. Dadurch nimmt der Verstärkungseffekt ab, wie bereits in Kap. 1.3.2 beim variieren des Sulfonierungsgrades festgestellt.

Mit der klassischen Faserverstärkungstheorie sind der überaus große Verstärkungseffekt und der sprunghafte Anstieg der Verstärkung ab einem bestimmten Gewichtsanteil an Verstärker nicht erklärbar. Zur theoretischen Beschreibung der mechanischen Eigenschaften des von Datko untersuchten Ionomerblendsystems wendet Eggert [31] ein Modell an, welches den klassischen Halpin-Tsai-Ansatz und die Perkolationstheorie kombiniert [36].

Die Perkolationstheorie wird anhand von Abb. 13 erläutert. Dabei stellt man sich ein unendliches quadratisches zweidimensionales Gitter vor. Jedes Feld wird zufällig mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p besetzt, unabhängig von der Besetzung der Nachbarfelder. Unterhalb der kritischen Perkolationsschwelle ($p < p_c$) sind die aus besetzten, kantenverknüpften Feldern gebildeten Cluster zu klein, um das gesamte Gitter zu überbrücken. Ab einer gewissen Wahrscheinlichkeit ($p = p_c$) erstreckt sich der Cluster durch das gesamte System. Dabei verläuft zum ersten Mal ein Pfad von der einen bis zur gegenüberliegenden Seite des Gitters. Nimmt die Wahrscheinlichkeit der Besetzung weiter

zu ($p > p_c$) so wird auch der Cluster größer und die gegenüberliegenden Seiten des Gitters können über mehrere Pfade miteinander verbunden werden. [37]

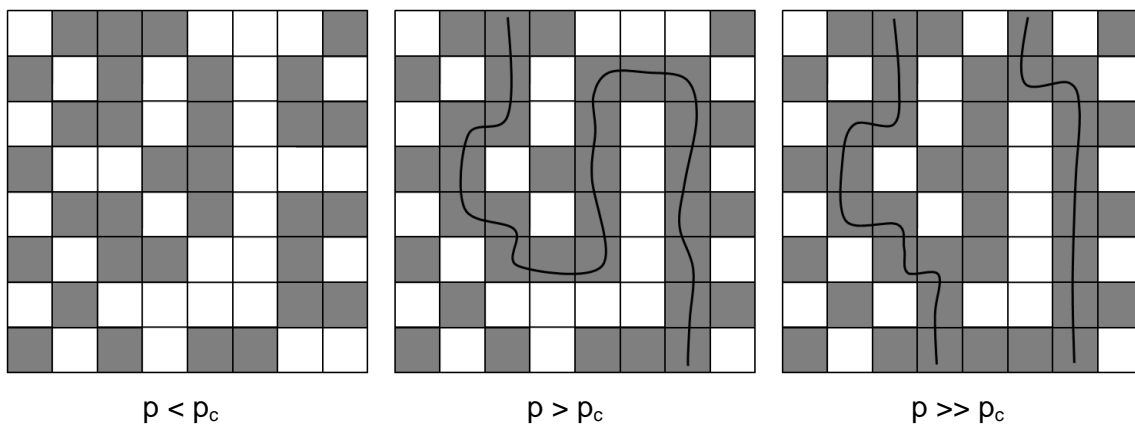


Abb. 13: Modellgitter zur Erklärung des Perkolationseffekts. Wenn die Wahrscheinlichkeit p , ein Feld zu besetzen, knapp über die Perkolationsschwelle p_c liegt, wird zum ersten Mal ein kantenverknüpfter Cluster aus grauen Feldern beobachtet, der das Modellgitter durchquert und die eine mit der gegenüberliegenden Seite des Gitters verknüpft.

Dieses Modell kann auf die Ionomerblends übertragen werden, indem die leeren Felder im Modellgitter für das Matrixpolymer gleichstehen, während die besetzten Felder den verstärkungsaktiven Zylindern bestehend aus Verstärkerpolymer und immobilisierter Matrix entsprechen [31]. Die Wahrscheinlichkeit p , ein besetztes Feld anzutreffen, ist für Säure-Base-Blends mit dem verstärkungsaktiven Volumenbruch gleichzusetzen. Unterhalb der Perkolationsschwelle liegen die als Verstärker wirkenden diffusen Zylinder zu weit auseinander, um einen die gesamte Probe durchziehenden Cluster zu bilden. Die dazwischen liegende Matrix kann die Kräfte nicht aufnehmen und der in diesem Bereich erzielte Verstärkungseffekt folgt nach Chatterjee [36] ausschließlich dem Halpin-Tsai-Ansatz. Knapp über die Perkolationsschwelle überlappen die Zylinder und bilden ein Cluster, dessen Volumen die Probe durchzieht und dessen Young-Modul viel höher ist, als den der reinen Matrix. Die mechanischen Kräfte können nun aufgenommen und auf den Pfad von der einen bis zur anderen Seite der Probe weitergeleitet werden. Daraus folgt ein sprunghafter Anstieg der Verstärkung, der zusätzlich zu dem nach Halpin-Tsai berechneten Ansatz hinzukommt [36]. Nimmt der Gewichtsanteil an Füller weiter zu, so wird auch der probenumfassende Cluster größer und es bilden sich mehr Pfade, die die Weiterleitung der mechanischen Kräfte ermöglichen. Dies hat einen weiteren Anstieg des Young-Moduls zur Folge. Datko [27] konnte anhand von Polarisationsmikroskopie die zunehmende Überlappung der verstärkungsaktiven Zylinder mit steigendem Gewichtsanteil an Füller nachweisen, wobei ein Übergang von der isotropen zur nematischen Phase stattfindet und damit die Vorhersage von Noolandi [6] bestätigt.

Mittels der Perkolationsgleichungen Glg. 8 und Glg. 9 nach Wu und McLachlan [38] kann die Perkolationschwelle für ein experimentell untersuchtes System durch anpassen der Gleichungsparameter ermittelt werden, wobei zwei Fälle unterschieden werden. Während Glg. 8 den Kurvenverlauf für Gewichtsanteile an Verstärker ϕ oberhalb der Perkolationschwelle ϕ_c wieder gibt, beschreibt Glg. 9 den Kurvenverlauf unterhalb davon. Die von der Perkolationschwelle abhängige Größe ist der Verstärkungsfaktor V . Der maximale Verstärkungsfaktor wird durch V_{max} beschrieben. Da die experimentellen Daten der Ionomerblends unterhalb der Perkolationschwelle beginnen, wird der theoretische Kurvenverlauf anhand von Glg. 9 ermittelt. Dabei ist V_0 der kleinste Verstärkungsfaktor, nämlich der der reinen Matrix und ist gleich eins. Die Größen s und t sind von der Dimension des betrachteten Systems abhängig [37].

$$V = V_{max} \cdot [(\phi - \phi_c)/(1 - \phi_c)]^t$$

Glg. 8: Perkolationsgleichung nach [38] für $\phi > \phi_c$ mit Verstärkungsfaktor (V), maximaler Verstärkungsfaktor (V_{max}), Gewichtsbruch des Füllers (ϕ), kritischer Gewichtsbruch des Füllers (Perkolationschwelle ϕ_c) und Exponent (t).

$$V = V_0 \cdot [(\phi_c - \phi)/\phi_c]^{-s}$$

Glg. 9: Perkolationsgleichung nach [38] für $\phi < \phi_c$ mit Verstärkungsfaktor (V), Verstärkungsfaktor der reinen Matrix (V_0), Gewichtsbruch des Füllers (ϕ), kritischer Gewichtsbruch des Füllers (Perkolationschwelle ϕ_c) und Exponent (s).

In Abb. 14 ist die durch Eggert [31] anhand von Glg. 9 mit $\phi_c = 0,19$ und $s = 3$ erhaltene bestmögliche theoretische Annäherung des von Datko [27] ermittelten Kurvenverlaufs für das Blendsystem B-PPPSH dargestellt. Die Perkolationschwelle ergibt sich direkt aus der Kurvengleichung und liegt hier bei 19 Gew% an Füller.

Der theoretische Kurvenverlauf steigt jedoch ab der Perkolationschwelle deutlich steiler an als das Experiment. Die für den Perkolationsseffekt entscheidende Größe ist nämlich nicht der Gewichtsanteil an Füller sondern das probennumspannende verstärkungsaktive Volumen, welches nicht nur aus dem Verstärkerpolymer sondern auch aus dem Anteil an immobilisierter Matrix besteht. Wie bereits erläutert, nimmt die Anzahl an ionischen Wechselwirkungen und damit der Anteil an immobilisierter Matrix pro Verstärkermolekül oberhalb der Säure-Base-Äquimolarität mit dem Verstärkeranteil ab. Das verstärkungsaktive Volumen nimmt daher weniger stark zu als der Gewichtsanteil an Füller. Beim Auftragen des Verstärkungsfaktors gegenüber dem Gewichtsanteil an Füller resultiert dementsprechend einen flacheren Anstieg.

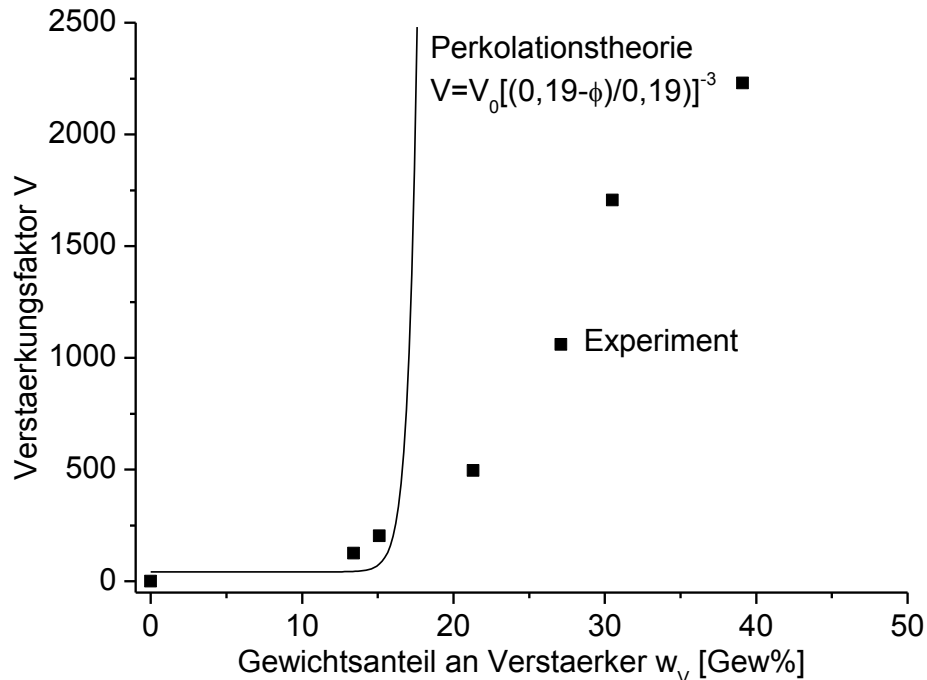


Abb. 14: Experimentell sowie theoretisch mittels Glg. 9 mit $\phi_c = 0,19$ und $s = 3$ ermittelte Verstärkungsfaktoren des Blends B-PPPSH (Datko [27]) relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_v).

1.3.4 Abweichung vom ideal stäbchenförmigen Verstärker

Stäbchenförmige Polymere sind aufgrund ihrer aufwendigen Synthese und der damit einhergehenden Kosten großtechnisch nicht verfügbar. Um die molekulare Verstärkung in die industrielle Praxis zu überführen, muss daher auf weniger kettensteife Makromoleküle zurückgegriffen werden, die im großen Maßstab verfügbar sind. In Anbetracht dessen untersuchten Winter [39] und Eggert [31] neben stäbchenförmige Verstärkerpolymere auch „gebrochene“ Stäbchen und ihr Einfluss auf den Verstärkungseffekt in Ionomerblends.

Das von Winter [39] untersuchte molekulardisperse Blendsystem besteht aus Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) als Matrix mit 11 mol% Sulfonsäuregehalt und Poly(pyridyl/phenyl-ethinyl) PPyPE als Verstärker. Der Verstärkeranteil beträgt 27 Gew%, um die Äquimolarität zwischen saure und basische Gruppen zu gewährleisten. Die Füllerpolymeren besitzen unterschiedliche Anteile an para- und meta-verknüpften Pyridyl-Bausteine, wie in Abb. 15 dargestellt. Durch den Einbau dieser sogenannten „Knickstellen“ im Polymerrückgrat wird der Stäbchencharakter und somit die Persistenzlänge variiert und ein Übergang vom Stäbchen (all-para) zum Knäuel (all-meta) realisiert. Die Gestalt des Füllers wird durch den Flory-Parameter ν charakterisiert, der für Knäuelmoleküle bei etwa 0,6

und für stäbchenförmige monodisperse Moleküle bei 1 liegt. Für reale polydisperse stäbchenförmige Moleküle liegt ν allerdings etwas unterhalb des idealen Wertes.

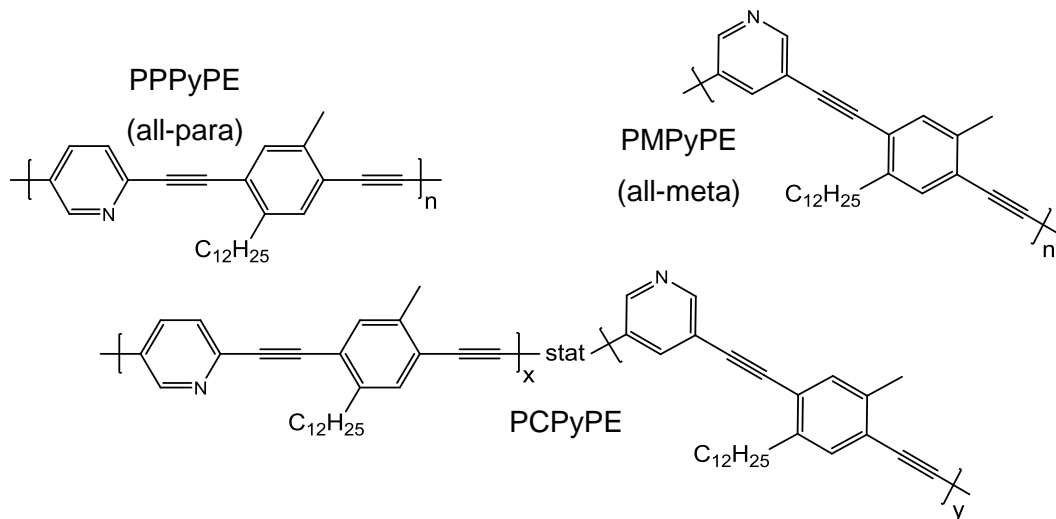


Abb. 15: Von Winter [39] zum Ionomerblend B-PPyPE umgesetzte Verstärker Poly(pyridylethynylene) PPyPE mit unterschiedlichen Anteilen an para- und meta-Verknüpfungen.

In Abb. 16 sind die mittels Zug-Dehnungs-Messungen ermittelten Young-Moduli der Ionomerblends B-PPyPE sowie die mittels Röntgen-Kleinwinkel-Streuung bestimmten Flory-Parameter ν der jeweiligen Verstärkerpolymere gegenüber dem Anteil an para-Verknüpfungen im Füller dargestellt.

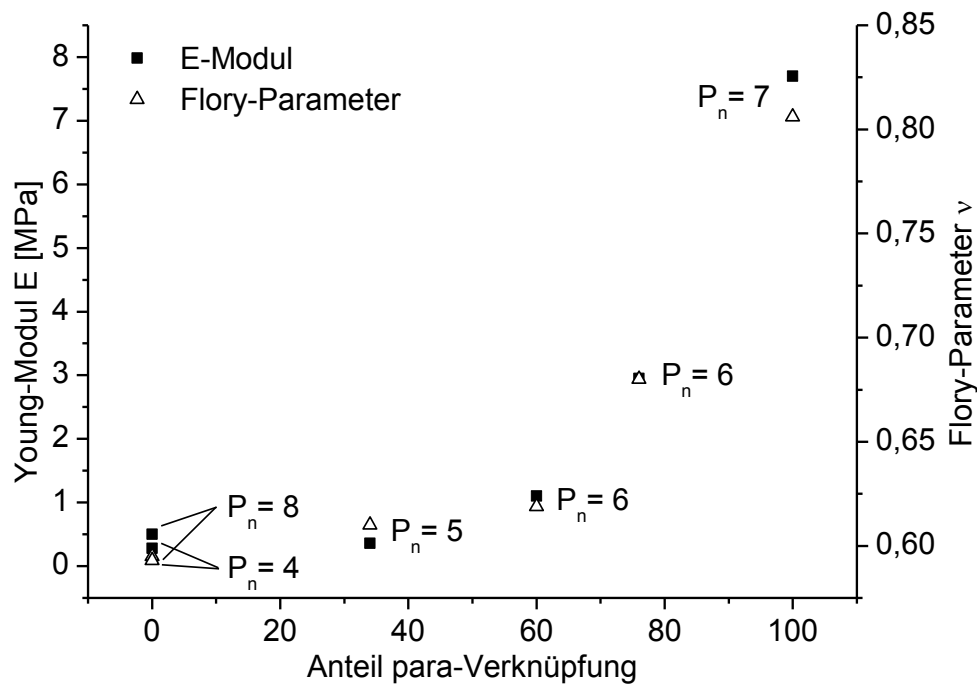


Abb. 16: Young-Moduli (E) der Blends B-PPyPE [39] sowie Flory-Parameter (ν) der Verstärkerpolymere PPyPE relativ zum Anteil an para-Verknüpfungen im Füller.

Beim Übergang vom Knäuel (0 % para-Verknüpfung) zum Stäbchen (100 % para-Verknüpfung) nimmt der Verstärkungseffekt deutlich zu, wobei der maximal erzielte Verstärkungsfaktor bei 28 liegt und somit im Vergleich zu den bisher vorgestellten Systemen relativ gering ausfällt. Die Korrelation der Young-Moduli mit den Flory-Parametern bestätigt den Einfluss der Gestalt des Füllers auf die Verstärkung zusätzlich.

Zur qualitativen Deutung des Experiments können erneut die Ansätze nach Halpin-Tsai [2] und Bayer [29] herangezogen werden. Mit zunehmendem Anteil an meta-Verknüpfungen nimmt die Persistenzlänge des Füllerpolymers ab, so dass der Durchmesser des gemäß dem „fuzzy cylinder“ Modell verstärkungsaktiven Zylinders wächst. Folglich sinken bei gleichbleibender Konturlänge das Aspektverhältnis und damit auch der Verstärkungseffekt.

In Analogie zu Winter [39] untersuchte Eggert [30] [31] zu Ionomerblends B-PMPSH umgesetzte Poly(meta-phenylsulfonsäuren) PMPSH als „gebrochene“ Stäbchen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und P(EA-co-4-VP) als Matrix. Der Verstärkeranteil beträgt 25 Gew%. In Abb. 17 ist die Kurve $E(P_n)$ für dieses System dargestellt. Die Verstärkungsfaktoren liegen zwischen 207 ($P_n = 3$) und 355 ($P_n = 10$). Im Vergleich zu den von Datko [27] untersuchten Blends B-PPPSH mit stäbchenförmigen Poly(para-phenylsulfonsäuren) PPPSH als Verstärkerpolymer weisen die Blends B-PMPSH im Bereich vergleichbarer Polymerisationsgrade eine deutliche Einbuße des Verstärkungseffektes auf.

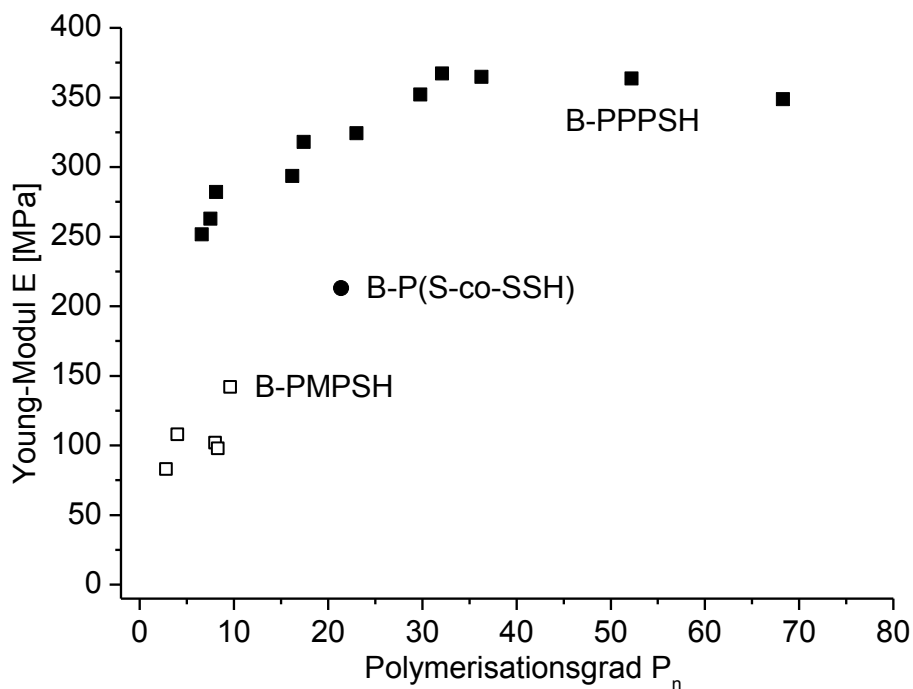


Abb. 17: Young-Moduli (E) der Blends B-PPPSH [27], B-P(S-co-SSH) [31] und B-PMPSH [30] [31] relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) des jeweiligen Verstärkerpolymers.

Es ist zunächst ersichtlich, dass durch die meta-Verknüpfung die Persistenzlänge von PMP SH im Vergleich zu den para-verknüpften PPP SH deutlich kleiner ist. Dies hat einen geringeren Verstärkungseffekt zur Folge, wie bereits beim Winter'schen System B-PPyPE erläutert. Allerdings weisen die Blends von Eggert B-PMP SH und von Winter B-PMPyPE trotz des in beiden Fällen vorliegenden „gebrochenen Stäbchencharakters“ der jeweiligen Verstärkerpolymere (all-meta-Verknüpfung) deutlich verschiedene Verstärkungseffekte auf. Die Verstärkungsfaktoren unterscheiden sich um eine Zehnerpotenz.

Eggert führt den auffallend hohen Verstärkungseffekt von B-PMP SH auf die Ausbildung helikaler Strukturen der eingesetzten Verstärkerpolymere zurück, ermöglicht durch π -Elektronenwechselwirkungen der Phenylkerne im Festkörper [40] [41]. Große helikale Strukturen können eine stäbchenförmige Struktur mit einem Aspektverhältnis kleiner als eins darstellen. Der Polymerisationsgrad von PMP SH reicht jedoch nur für eine bis zwei Windungen der Helix aus. Daher wird angenommen, dass der Füller in Lösung als helikale Einzelwindungen vorliegt und diese sich bei der Blendbildung übereinander zu größeren Gebilden stapeln, wie bereits bei kurzen DNA-Fragmenten in Lösung beobachtet [42]. Dies wird in Abb. 18 schematisch dargestellt. Das lose zusammengesetzte Aggregat wird durch Gegenionenkondensation der Matrix stabilisiert. Die immobilisierte Matrix fixiert die stäbchenförmige Struktur der gestapelten einzelnen Oligomerwindungen, was in ein verstärkungsaktives Volumen resultiert. Hingegen ist der von Winter eingesetzte Füller PMPyPE offensichtlich nicht in der Lage helikale Strukturen zu bilden.

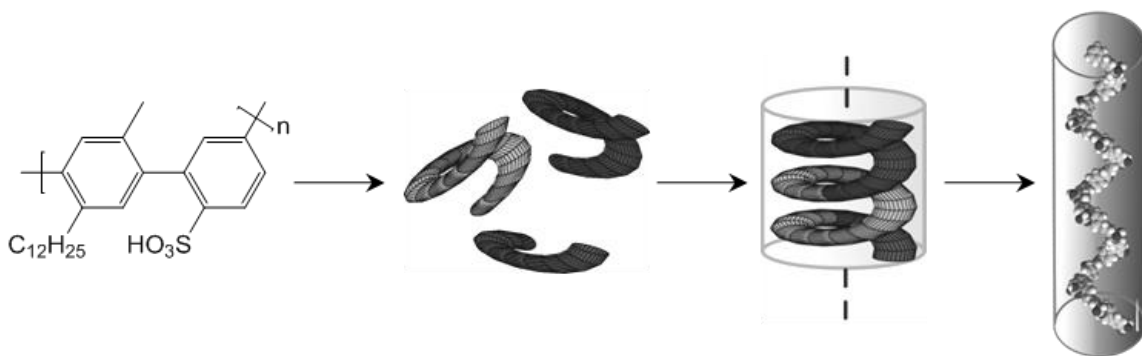


Abb. 18: Schematische Darstellung der Bildung einer helikalen Struktur aus oligomeren Fragmenten an PMP SH nach Eggert[31].

Ein weiterer Fall der molekularen Verstärkung durch selbstorganisierende Prozesse stellt der Ionomerblend B-P(S-co-SSH) dar [31]. Dieser besteht aus zwei ähnlich knäueförmigen Komponenten, nämlich P(EA-co-4-VP) als Matrix und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) mit 50 % Sulfonsäuregehalt als Füller ($P_n = 21$). Der Verstärkeranteil beträgt 18 Gew%. Entgegen der Erwartung weist dieser Blend ein Verstärkungsfaktor von 534 auf

und zeigt damit ein nur geringfügig kleineren Verstärkungseffekt im Vergleich zu B-PPPSH, wie aus Abb. 17 ersichtlich. Eggert nimmt eine Knäuelaufweitung in die gestreckte Konformation der Kette aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Sulfonatgruppen an. Da die Ladungsdichte gegenüber der Polyphenylene höher ist, fällt entsprechend die Gegenionenkondensation größer aus. Diese führt zu einer Stabilisierung des stäbchenförmigen Gebildes und folglich zu einem starren verstärkungsaktiven Volumen, das befähigt Kräfte weiterzuleiten und einen entsprechenden Verstärkungseffekt aufzuweisen.

Die Untersuchungen der Blendsysteme B-PMP SH und B-P(S-co-SSH) durch Eggert [31] zeigen, dass selbst Verstärkermoleküle, die intrinsisch keine starren Stäbchen darstellen, bei der Blendherstellung durch selbstorganisierende Prozesse verstärkungswirksame stäbchenförmige Strukturen ausbilden können.

Um weitere Kenntnisse darüber zu erlangen, wie sich vom Stäbchen abweichende aber trotzdem starre Verstärkerpolymere auf die mechanischen Eigenschaften in Ionomerblends auswirken, untersuchte Eggert [31] die in Abb. 19 dargestellten sternförmigen trifunktionellen Sulfonsäuren TB SH, TPBSH und TBPBSH. Die Umsetzung zu Säure-Base-Blends erfolgt mit P(EA-co-4-VP) als Matrix mit 8 mol% 4-Vinylpyridin. Die Äquivalenz der sauren und basischen Gruppen wird eingehalten, so dass in jedem Ionomerblend dieselbe Zahlendichte an Verstärkermolekülen vorliegt, aufgrund ihrer Trifunktionalität. Die Netzwerkbedingungen, d.h. Netzpunktdichte und Netzbogenlänge, sind somit innerhalb der Blendreihe konstant, allerdings wird die räumliche Ausdehnung der Verstärker variiert. Abb. 20 zeigt die experimentell ermittelten Young-Moduli der Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH relativ zum Gewichtsanteil an Füller.

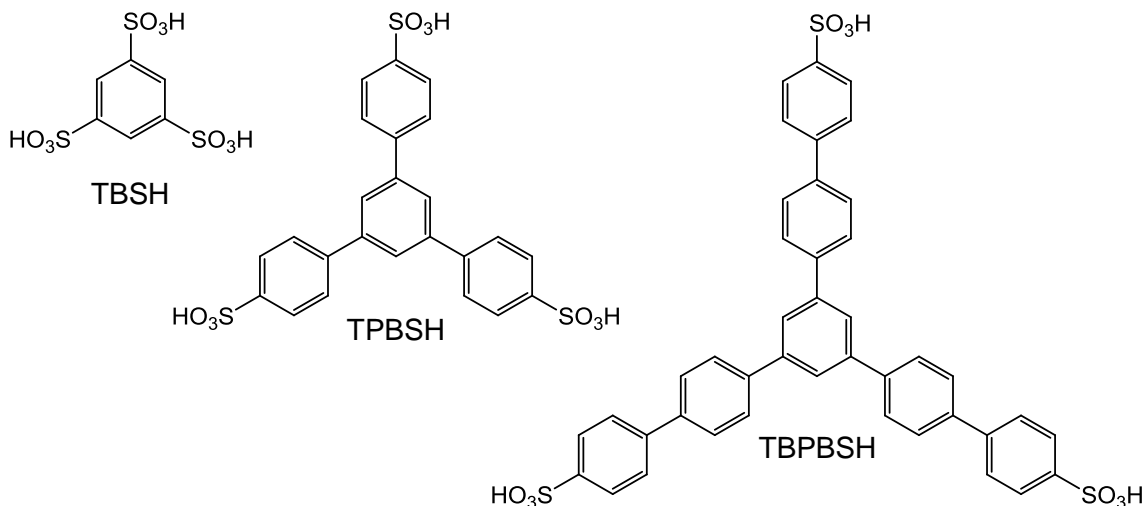


Abb. 19: Von Eggert [31] zu den Ionomerblend B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH umgesetzte Verstärker TB SH, TPBSH und TBPBSH.

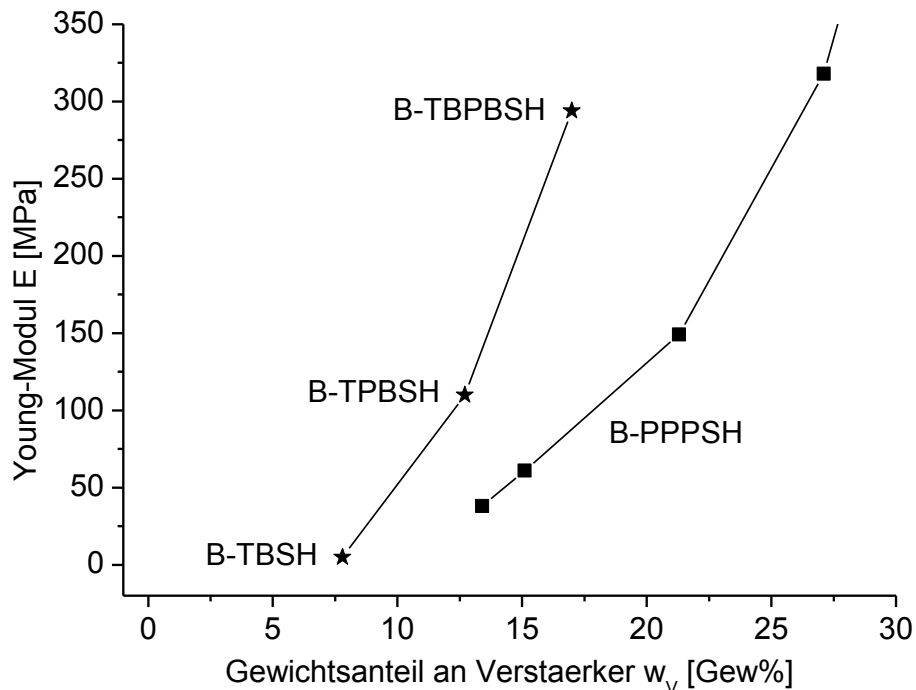


Abb. 20: Young-Moduli (E) der Blends B-PPPSH ($P_n = 17$) [27], B-TBSSH, B-TPBSSH und B-TBPBSSH [31] relativ zum Gewichtsanteil (w_v) am jeweiligen Verstärkerpolymer.

Die sternförmigen trifunktionellen Sulfonsäuren TBSSH, TPBSSH und TBPBSSH erzielen einen ähnlich hohen Verstärkungseffekt als das von Datko [27] untersuchte stäbchenförmige Makromolekül PPPSH mit $P_n = 17$. Auch die Kurvenverläufe ähneln sich, was auf ein Perkulationsphänomen hindeutet.

Wie bereits in Kap. 1.3.3 erläutert, nimmt die Stärke des probenumspannenden Clusters aus verstärkungsaktivem Volumen bei B-PPPSH mit steigendem Gewichtsanteil und somit mit der Zahlendichte an Verstärker zu. In der Messreihe der sternförmigen Verstärker bleibt allerdings die Zahlendichte konstant, die Zunahme der Clusterstärke ist auf die Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung der Blendkomponenten zurückzuführen. Die zwei unterschiedlichen Wachstumsmöglichkeiten des probenumspannenden Clusters sind in Abb. 21 verdeutlicht.

In beiden Fällen tritt oberhalb der Perkulationsschwelle ein probenumspannender Cluster auf, der mit zunehmendem Gewichts- (A) bzw. Volumenanteil (B) an Füller an Stärke zunimmt und den sprunghaften Anstieg der Young-Moduli erklärt. Die Perkulationsschwelle ist bei der Blendreihe B-TBSSH, B-TPBSSH und B-TBPBSSH offensichtlich niedriger als bei B-PPPSH, da der Kurvenverlauf in Abb. 20 hin zu geringeren Gewichtsanteilen verschoben ist. Dies ist auf ein größeres verstärkungsaktives Volumen zurückzuführen. Die Matrix kann aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Sulfonsäuregruppen der sternförmigen Verstärker besser angebunden und immobilisiert werden.

Die Blendserie, verstärkt durch trifunktionelle sternförmige Sulfonsäuren unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung, bestätigt, dass die in den vorgestellten Arbeiten beobachteten Verstärkungseffekte auf die Ausbildung eines verstärkungsaktiven Volumens, bestehend aus Füller und immobilisierter Matrix, zurückzuführen ist, welches die Fähigkeit besitzt mechanische Belastungen weiterzuleiten. Unterhalb der Perkolationschwelle werden die auf der Probe wirkenden Kräfte nicht durchgängig weitergeleitet. Oberhalb der Perkolationschwelle bildet das verstärkungsaktive Volumen einen probenumspannenden Cluster aus, welches die Kräfte besser weiterleiten kann. Der Verstärkungseffekt steigt sprunghaft an.

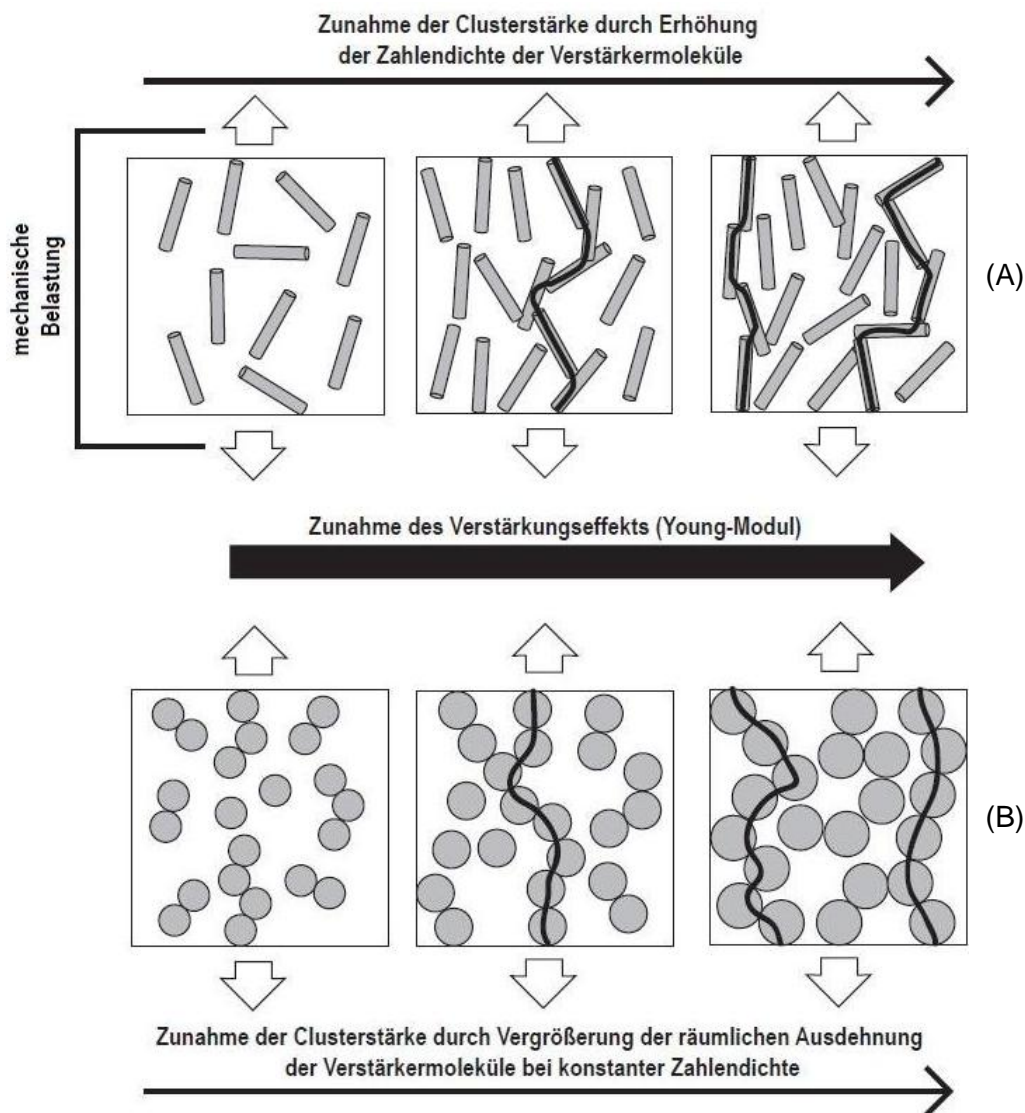


Abb. 21: Zunahme der Stärke des probenumspannenden Clusters oberhalb der Perkolationschwelle durch (A) Erhöhung der Zahlendichte der stäbchenförmigen Verstärker oder durch (B) Zunahme der räumlichen Ausdehnung der sternförmigen Verstärker bei konstanter Zahlendichte [31].

1.4 Biopolymere als alternative Verstärker

Im Zusammenhang mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polymerblends sind als Füller Biopolymere wie zum Beispiel Cellulose von besonderem Interesse: einerseits aufgrund ihres Verstärkungspotentials beruhend auf einen hohen Young-Modul, der für kristalline Cellulose 100 GPa übersteigt, andererseits aufgrund ihrer leittragenden Funktion bei der Entwicklung neuer und preiswerter sowie biologisch abbaubarer und nachhaltigen Verbundwerkstoffe. Speziell im Hinblick auf den Einsatz als molekularer Verstärker in Ionomerblends besitzen Cellulosederivate wegen ihrer semi-flexiblen Struktur und der einhergehenden Steifigkeit eines einzelnen Moleküls großes Verstärkungspotential. Dies soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Im Folgenden werden zunächst relevante Informationen über Cellulose und Ihre Derivate sowie literaturbekannte Verbundwerkstoffe mit Cellulose als Verstärker aufgeführt.

1.4.1 Cellulose und Cellulosederivate

Cellulose ist Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellen und dementsprechend das am häufigsten vorkommende Polysaccharid. Seit tausenden von Jahren dient sie der Menschheit als unverzichtbares Material für Kleidung und Bebauung. Als natürliches Produkt wird sie in Form von Holz als Baumaterial aber auch in Form von natürlichen Textilfasern wie Baumwolle und Lein oder als Papier und Pappe eingesetzt. Cellulose ist in Wasser völlig unlöslich. [43]

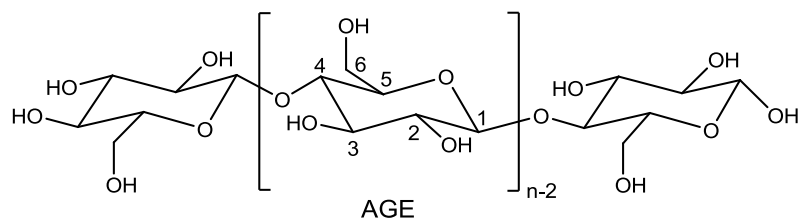


Abb. 22: Struktur von Cellulose bestehend aus D-Anhydroglucose-Einheiten (AGE).

Auf molekularer Ebene ist Cellulose ein lineares syndiotaktisches Homopolymer bestehend aus D-Anhydroglucose-Einheiten AGE, die β -(1,4)-glykosidisch verknüpft sind (Abb. 22). Jede AGE besitzt drei Hydroxyl-Gruppen, jeweils eine an der C-2, C-3 und C-6 Position, die Wasserstoffbrücken-Bindungen untereinander ausbilden. Aufgrund dieser starken inter- und intramolekularen Wechselwirkungen liegt Cellulose als Mikrofibrillen vor, die aus ausgerichteten, fadenähnlichen Bündeln an Poly- β -(1,4)-D-glukose Molekülen in gestreckter Konformation bestehen. Cellulosefasern sind in Ihrer Struktur uneinheitlich und weisen

sowohl amorphe als auch hoch-kristalline Bereiche auf. Typische Dimensionen der Mikrofibrillen liegen bei 4-20 nm Dicke und mehrere μm Länge. [43][44]

Die Verwendung von Cellulose als chemischer Rohstoff begann erst vor 150 Jahren mit der Entdeckung des ersten Cellulosederivats. Cellulose gilt als vielfältiges Ausgangsmaterial für die nachfolgende chemische Umsetzung zu halbsynthetischen Fasern und Filmen und zu stabilen löslichen Cellulosederivate. Die Veresterung des Biopolymers mit anorganischen und organischen Säuren zu beispielsweise Nitrocellulose, Celluloseacetat (CA) und Cellulosexanthogenat wird bereits seit Ende des 19ten Jahrhunderts großtechnisch angewandt. Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC) und Hydroxethylcellulose (HEC) sind ebenfalls im industriellen Maßstab zugänglich. Die technische Anwendungen solcher Biopolymere finden sich zum Beispiel in der Textil- und Faserindustrie, Lebensmittelindustrie, Medizin, Pharmazie, Bauindustrie, in Kosmetika und Elektronikgeräte. Zwar sind Cellulosederivate gegenüber dem mikrobiellen Abbau meist beständiger als Cellulose, trotzdem ist die Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet von großer Bedeutung aus der Sicht der Nachhaltigkeit und der Ressourcenschonung. [43][45][46]

1.4.2 Mikrokristalline Cellulose als Verstärker in Polymerblends

Mikrokristalline Cellulose (MCC) wird durch saure Hydrolyse von Cellulose verschiedenartiger Herkunft synthetisiert. Dabei werden die amorphen Bereiche zersetzt, um ein hoch kristallines und hydrophiles Produkt zu erhalten. Typische Dimensionen für dispergierte MCC-Nanofibrillen sind 20 nm Durchmesser und etwa 200 nm Länge, was einem Aspektverhältnis von $l/d = 10$ entspricht [47]. MCC wurde erstmals von Boldizar et al. [48] als Verstärker in Verbundwerkstoffen eingesetzt. Polypropylen PP, high-density Polyethylen HDPE und Polystyrol PS wurden mit unterschiedlichen Anteilen an MCC verstärkt. Die theoretische Abschätzung der Young-Moduli mittels der Halpin-Tsai-Gleichung ergab etwas niedrigere Werte als das Zug-Dehnungs-Experiment. Dies wurde auf die saure Vorbehandlung zurückgeführt, bei der die Cellulose zu Mikrofibrillen mit einem höheren Aspektverhältnis ($l/d = 4$) und einem höheren Young-Modul zersetzt wird. Später untersuchte Favier et al. [49] Nanokomposite basierend auf Tunicin Cellulose. Diese Nadelkristalle stammen vom Mantel des Seetieres Tunicata und besitzen ein hohes Aspektverhältnis. Die untersuchten Polymerblends bestehend aus Poly(styrol-co-butylacrylat) als Matrix und bis zu 14 Gew% Anteil an homogen dispergierter mikrofibrillärer Cellulose weisen einen hohen Verstärkungseffekt auf. Dabei tritt mit zunehmendem Gewichtsanteil an MCC ein Perkolationseffekt auf. Die große Verstärkung wird weiterhin auf starke Wechselwirkungen

zwischen den Fasern zurückgeführt. Es wird angenommen, dass oberhalb der Perkolationsgrenze der perkolierende Faser-Cluster durch ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk konsolidiert wird.

Seit der Veröffentlichung von Flavier et al. wurde der Einsatz von Cellulose Nanokristallen unterschiedlichsten Ursprungs wie aus Baumwolle, Algen, Bakterien, Ramie und Holz für die Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen ausgiebig untersucht. Auch die Variation der Matrix reicht von natürlichen bis zu synthetischen Polymeren. Cao et al. [50] untersuchten den Verstärkungseffekt von Nanokompositen, ausgehend von einer wässrigen Polyurethan Dispersion (WPU). Als Füller werden bis zu 30 Gew% an Cellulose Nanokristallen aus Flachs (FCN) mit einem mittleren Aspektverhältnis von $l/d = 15,5$ eingesetzt. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigten eine homogene Verteilung der Nanokristalle in der Matrix, was eine gute Adhäsion zwischen Füller und Matrix impliziert und auf die Hydrophilie beider Komponenten zurückgeführt wird. Die resultierenden Verstärkungsfaktoren der Nanokomposite sind relativ zum Gewichtsanteil an Füller in Abb. 23 dargestellt. Die Young-Moduli weisen ein quasi exponentielles Wachstum mit dem Fülleranteil auf, während die Bruchdehnung hingegen abnimmt. Auch hier wird der Verstärkungseffekt auf ein perkolierendes System und auf starke Wechselwirkungen zwischen den Fasern und zwischen Faser und Matrix, die eine Bewegungseinschränkung der Matrix mit sich bringen, zurückgeführt.

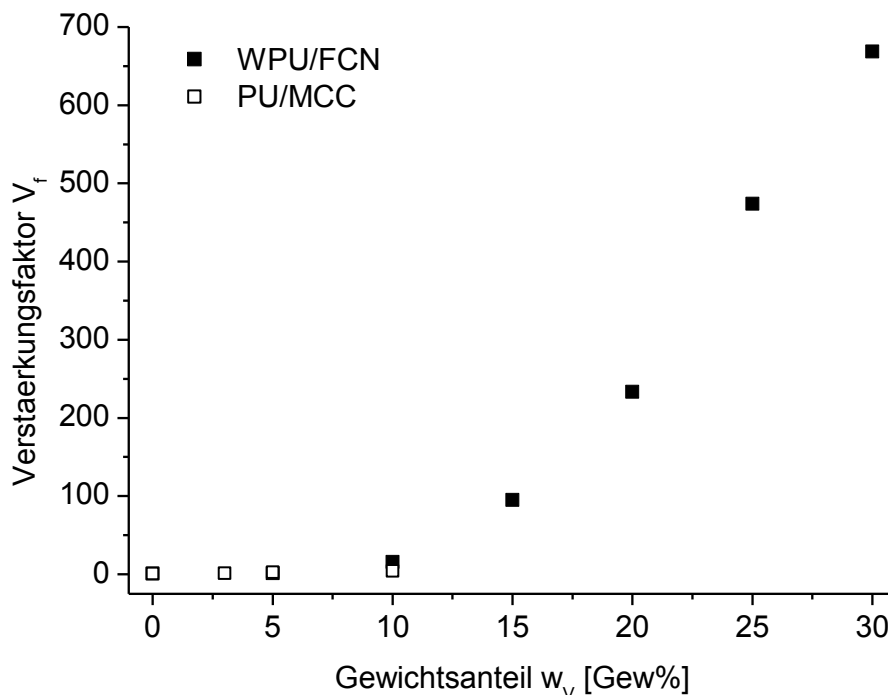


Abb. 23: Verstärkungsfaktor V_f relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker w_v für die Nanocomposites WPU/FCN von Cao et al. [50] und PU/MCC von Berglund et al. [44].

Berglund et al. [44] untersuchten ebenfalls die mechanischen Eigenschaften von MCC verstärktem PU mit Fülleranteilen von bis zu 10 Gew%. Die Cellulose Nanofibrillen weisen einen Durchmesser zwischen 20-40 nm sowie ein Aspektverhältnis von 22,5 auf und sind molekular dispergiert, wie mittels Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen. Die Verstärkungsfaktoren sind in Abb. 23 dargestellt und zeigen einen ähnlichen Verstärkungseffekt wie bei Cao et al. [50]. Allerdings nimmt hier die Bruchdehnung mit dem Fülleranteil zu. Der hohe Verstärkungseffekt wird sowohl mit der Steifigkeit der Mikrofibrillen als auch mit der Abnahme der Netzbogenlänge aufgrund kovalenter Bindungen und sekundärer Wechselwirkungen zwischen Faser und Matrix begründet.

2 Problemstellung und Vorgehensweise

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Arbeiten von Datko [27], Winter [28][39], Bayer [29] und Eggert [31] lieferten grundlegende Erkenntnisse über die Einflussgrößen der molekularen Verstärkung in Ionomerblends. Zur Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden gezielt Modellverbindungen mit definierter Kettenlänge, Steifigkeit, Zugänglichkeit und Flexibilität der ionogenen Gruppen hergestellt. Die Synthese der Poly(phenylsulfonsäuren) ist jedoch sehr aufwendig und daher nur im Labormaßstab zugänglich. Die Synthese der Monomere Dibromsulfonsäureester und Diboronsäureester erfolgt in vier bis fünf Stufen. Sie werden anschließend in Anwesenheit eines Palladium(0)-Katalysators unter basischen Bedingungen mittels Suzuki-Polykondensation (Kreuzkupplungsreaktion) zu Poly(phenylsulfonsäureester) unterschiedlichen Polymerisationsgrades umgesetzt. Die Bestimmung der Molekulargewichte mittels Gelpermeationschromatographie GPC findet auf der Stufe der Ester statt, da diese eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen als die Säuren und keine Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial ausbilden. Durch anschließende Verseifung in das Sulfonat und durch Protonierung mittels Kationenaustauscher ergibt sich schließlich die Poly(phenylsulfonsäure).

Die Synthese solcher maßgefertigten Makromoleküle ist offensichtlich sehr umständlich, was eine Übertragung auf den industriellen Maßstab aufgrund der hohen Herstellungskosten unmöglich macht. Diese Polymere werden außerdem synthetisch durch Polymerisation von Monomeren auf Basis fossiler Rohstoffe erzeugt. Zu den fossilen bzw. nicht-erneuerbaren Rohstoffen gehören Erdöl, Erdgas und Kohle. Da ihre Reserven langsam aber sicher verbraucht werden, muss der Bedarf gesenkt und nach ökologisch nachhaltigen Alternativen geforscht werden.

Die vorliegende Arbeit stellt ein Ansatz zur Übertragung der molekularen Verstärkung in die praktische Anwendung vor. Dabei werden die Aspekte der Kostensenkung sowie der Nachhaltigkeit berücksichtigt. In diesem Sinne sollen die mechanischen Eigenschaften eines Ionomerblendsystems untersucht werden, welches aus einem halbsynthetischen Verstärkerpolymer und der bereits in früheren Arbeiten eingesetzten Matrix P(EA-co-4-VP) besteht. Halbsynthetische Polymere basieren auf nachwachsende Rohstoffe, wobei hier ein Cellulosederivat eingesetzt werden soll. Im Gegensatz zu den in Modell-Systemen

eingesetzten stäbchenförmigen Poly(para-phenylensulfonsäuren) [27][31] sind die meisten Cellulosederivate semi-flexible Ketten mit Persistenzlängen im Bereich von 5-20 nm [51]. Sie sind durch Derivatisierung von Cellulose in einer großen Vielfalt industriell zugänglich. Aufgrund der möglichen Einstellung diverser Substitutionsmuster und des Molekulargewichts kommen sie als weniger kettensteife Verstärkermoleküle für die vorgestellte Arbeit in Frage.

Bei der Herstellung der Säure-Base-Blends wird einerseits der Polymerisationsgrad des Cellulosederivats, andererseits sein Gewichtsanteil variiert, um den Verstärkungseffekt zu untersuchen. Die Festlegung auf ein System und ein Syntheseweg sind eng miteinander verbunden und von verschiedenen Faktoren abhängig.

Die basische Matrix wird aus Gründen der Vergleichbarkeit mit früheren Forschungsergebnissen auf dem Gebiet der molekularen Verstärkung beibehalten. Sie löst sich ausschließlich in Tetrahydrofuran THF oder Chloroform. Da die Herstellung der Säure-Base-Blends analog zu der der Modellsysteme erfolgt und nach diesem Verfahren Füller und Matrix in demselben Lösungsmittel vorgelegt und tropfenweise zusammen vermischt werden, muss das Cellulosederivat in einem dieser Lösungsmittel ebenfalls löslich sein.

Das als Verstärker eingesetzte Cellulosederivat muss außerdem saure Gruppen aufweisen, um mit der Matrix Säure-Base-Wechselwirkungen eingehen zu können. Diese gewährleisten die molekulare Dispersität des Füllers in der Matrix und damit die höchstmögliche Verstärkung. Analog zu den Poly(phenylensulfonsäuren) ist die Einführung von Sulfonsäuregruppen denkbar. Sulfonierte Polysaccharide neigen jedoch zum autokatalytischen Kettenabbau aufgrund der hohen Acidität der Säuregruppen [45]. Dagegen sind Carbonsäurederivate der Cellulose stabiler und kommen daher als saurer Verstärkerpolymer besser in Frage.

Grundvoraussetzung für die Untersuchung eines Ionomerblendsystems ist die eindeutige Charakterisierung der Verstärkermoleküle bezüglich ihres Molekulargewichts und ihres Säuregrads, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinsichtlich des Verstärkungseffekts aufzustellen und diese mit Modellsystemen zu vergleichen.

In dieser Arbeit wird Celluloseacetatphthalat CAP als Verstärker eingesetzt. CAP ist ein Pharmarohstoff und wird als magensaftresistenter Überzugsmittel für Arzneiformen eingesetzt. Für den Zweck dieser Arbeit erfüllt CAP wichtige Kriterien. So ermöglichen die Phthalsäuregruppen die Ausbildung von Säure-Base-Wechselwirkungen mit der Matrix. Weiterhin gewährleisten die Acetylgruppen eine sehr gute Löslichkeit in Aceton und THF. Die Bestimmung des Substitutionsgrades an Phthalsäure ist anhand klassischer Analytik-Methoden wie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich. Allerdings ist die Molekulargewichts-

bestimmung des CAP-Polyelektrolyts mittels GPC auf der Stufe der Phthalsäure nicht sinnvoll. Wegen des Polyelektrolytcharakters ist eine störungsfreie Größenausschlusschromatographie praktisch nicht durchführbar, unter anderem wegen Wechselwirkungen des CAPs mit dem GPC-Säulenmaterial.

Die Entscheidung CAP als Füllerpolymer einzusetzen geht mit der Suche nach einem Syntheseweg einher, welches die gezielte Einstellung von Molekulargewicht und Säuregrad der halbsynthetischen Verstärkerpolymere ermöglicht. Der gewählte Reaktionspfad ist in Abb. 24 dargestellt, wobei die Cellulosederivate durch die nachgestellte Zahl n entsprechend ihrem Polymerisationsgrad P_n eindeutig gekennzeichnet werden.

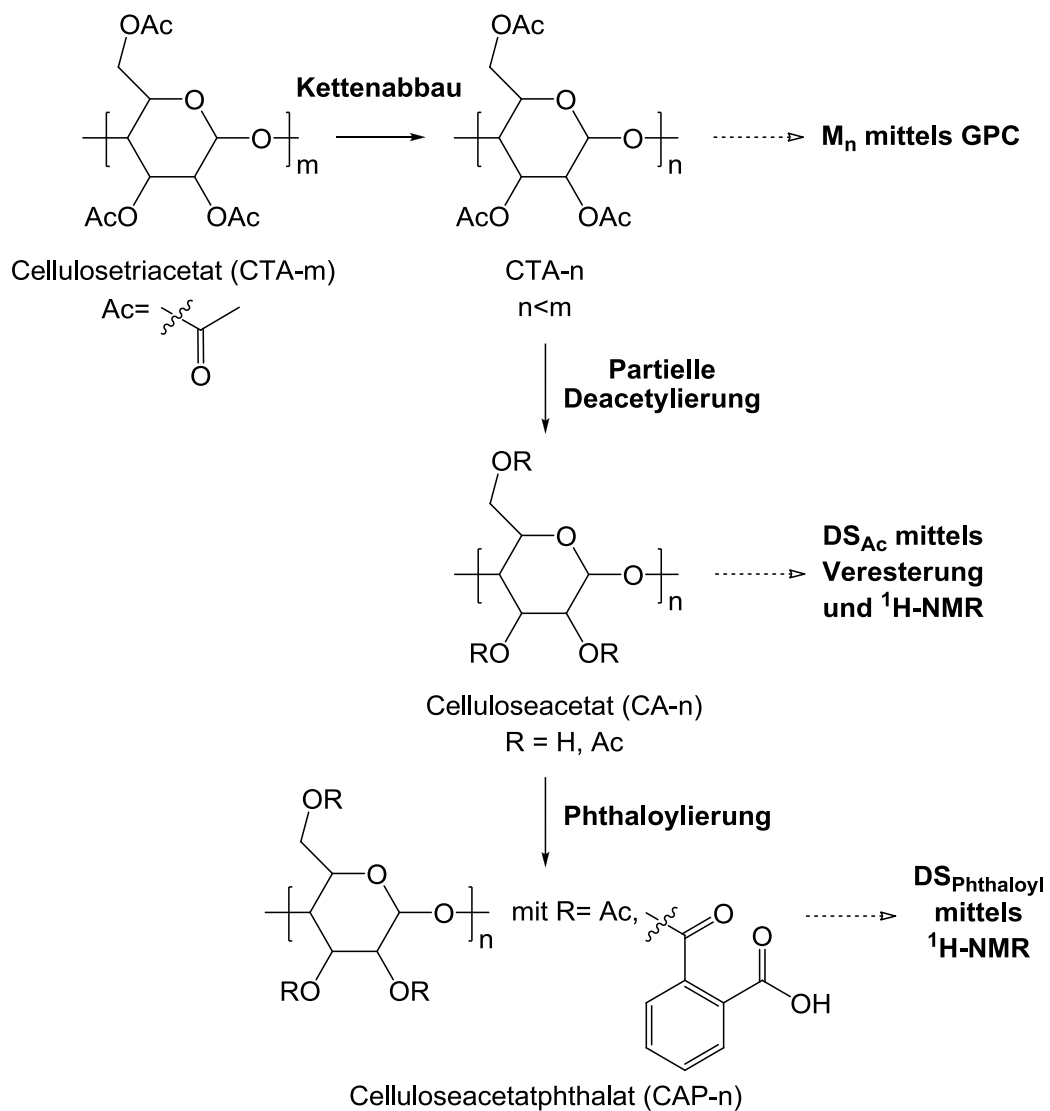


Abb. 24 Syntheseweg von niedermolekularem Celluloseacetatphthalat CAP- n

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Cellulosetriacetat CTA- m werden niedermolekulare CTA- n durch säurekatalytischen Kettenabbau hergestellt. Auf dieser Stufe erfolgt die

Molekulargewichtsbestimmung der Verstärkerpolymere mittels GPC. Die niedermolekularen CTA-n werden polymeranalog mittels partieller Deacetylierung zu Celluloseacetat CA-n umgesetzt. Um den Substitutionsgrad an Acetylgruppen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmen zu können, muss CA-n davor zu perpropionyliertem Celluloseacetat PCA-n vollständig verestert werden. Schließlich findet die Phthaloylierung von CA-n zu CAP-n statt, wobei der Substitutionsgrad an Phthaloyl mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgt. Um die Polymeranalogie der Deacetylierung und der Phthaloylierung zu bestätigen, wird CAP-n zu CAPM-n methyliert und ebenfalls mittels GPC untersucht.

Nach ihrer Charakterisierung werden die niedermolekularen CAP-n zu Ionomerblends mit P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer umgesetzt. Das Matrixpolymer P(EA-co-4VP) enthält 8 mol% 4-Vinylpyridin und ist mit dem aus früheren Arbeiten [27][39][31] vergleichbar, was ein direkter Vergleich der mechanischen Eigenschaften ermöglicht. Weiterhin wird ein Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Füller und Matrix hergestellt, bestehend aus CAPM-n und P(EA-co-4VP).

Die hergestellten Blends werden auf ihre thermischen Eigenschaften mittels DSC und daraus folgend auf ihre Homogenität untersucht. Die zur homogenen Blendbildung erforderlichen Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten werden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Der Verstärkungseffekt in den Blends wird mittels Zug-Dehnungsmessungen untersucht, wobei der Young-Modul als Maß für die Verstärkung gilt. Hiermit sollen der Einfluss des Polymerisationsgrades sowie des Verstärkeranteils auf den Verstärkungseffekt in den Ionomerblends bestimmt werden. Die in den Säure-Base-Blends erzielte Verstärkung soll mit der eines Blends ohne Säure-Base-Wechselwirkungen verglichen werden, um den Einfluss ionischer Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten zu erfassen. Weiterhin sollen mittels DMA die aufgezeigten Verhältnisse bestätigt werden.

3 Synthese und Charakterisierung der Polymere

Im diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen ausführlich beschrieben. Die strukturelle Charakterisierung aller Cellulosederivate erfolgt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die zur Bestimmung des Substitutionsgrades an Acetyl erforderliche Perpropionylierung von CA-n zu PCA-n wird erläutert. Weiterhin wird auf die Reaktionskinetik des Kettenabbaus sowie der partiellen Deacetylierung eingegangen. Die Molekulargewichtsbestimmung der Verstärkerpolymere erfolgt mittels GPC auf der Stufe von CTA-n und nach polymeranaloger Methylierung von CAP-n zu CAPM-n. Dabei werden alle abgebauten Proben an CTA-n relativ zu Polystyrol in Chloroform gemessen. Die im Endeffekt tatsächlich als saurer Verstärker in Ionomerblends eingesetzten Proben werden außerdem auf der Stufe von CTA-n und CAPM-n mittels universeller Kalibrierung in Dimethylacetamid DMAc vermessen. Der Einsatz eines solchen polaren organischen Lösungsmittels als Eluent benötigt allerdings einen Salzzusatz, um Wechselwirkungen zwischen Probe und Trennsäulenmaterial zu verhindern [52]. Daher werden 1 Gew% Lithiumchlorid LiCl eingesetzt. Das Ausgangsmaterial CTA-m wird bezüglich seines Molekulargewichtes mittels Viskosimetrie untersucht, da es an der Ausschlussgrenze der GPC liegt. Schließlich wird die Synthese und Charakterisierung der zur Blendherstellung benötigten basischen Matrix P(EA-co-4-VP) beschrieben.

3.1 Ausgangsmaterial Cellulosetriacetat (CTA-m)

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von niedermolekularem Cellulosetriacetat CTA-n dient kommerziell erhältliches CTA-m, welches bezüglich seines mittleren Molekulargewichts in diesem Kapitel charakterisiert wird.

Das kommerzielle CTA-m ist eine Spende der Firma Lofotech High Tech Film GmbH und stammt von der Eastman Chemical Deutschland GmbH. In der Industrie wird CTA durch die vollständige Veresterung von Cellulose mit Eisessig und Essigsäureanhydrid hergestellt, in Anwesenheit von Schwefelsäure als Katalysator und Methylenchlorid als Lösungsmittel. Dabei werden alle drei Hydroxyl-Gruppen der AGE von Cellulose (Abb. 22) acetyliert.

3.1.1 GPC von CTA-m

Die GPC wird als Analytikmethode zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren verwendet. Das Prinzip der GPC ist die Trennung der Moleküle bezüglich ihres hydrodynamischen Volumens. Die Trennung findet in Trennsäulen statt, welche mit einem mikroporösen Gel gepackt sind (stationäre Phase) und von einem Lösungsmittel wie THF, Chloroform oder DMAc durchflossen wird (mobile Phase). Aufgrund ihrer Größe können langkettige Moleküle in einer geringeren Anzahl an Poren der stationären Phase diffundieren und werden mit der mobilen Phase schneller eluiert als kleinere, kurzkettige Moleküle, deren Permeationsvermögen größer ist.

Die entgaste mobile Phase fließt durch das System mit konstanter Flussrate. Die injizierte Probe wird mit dem Eluent durch die GPC-Säulen geschleust, um nach dem Trennprozess von den Säulen eluiert zu werden und eine Serie von Detektoren zu durchlaufen. Im Falle einer konventionellen Kalibrierung erfolgt die Detektion mittels eines Konzentrationsdetektors wie z.B. einem Brechungsindex- bzw. RI-Detektor. Die Elutionsvolumina V_E von engverteilten Polystyrol-Standards mit bekanntem mittlerem Molekulargewicht M_p werden vermessen. Die Eichkurve wird durch Auftragung des Logarithmus von M_p über V_E erstellt und mittels eines Polynoms 3. Grades gefittet.

Das Ausgangsmaterial CTA-m ist weder in THF noch in Chloroform (vollständig) löslich, jedoch in DMAc. Das Ausgangsprodukt wird daher mittels GPC in DMAc mit 1 Gew% LiCl bei 40°C und einer Flussrate von 0,85 ml/min untersucht. Abb. 25 zeigt die Elutionskurve von CTA-m und die anhand von PS-Standards aufgestellte konventionelle Kalibrierung. Anhand der Eichkurve ist die obere Ausschlussgrenze des Trennsystems ersichtlich (2.180.000 g/mol). PS-Standards mit größeren Molekulargewichten (4.850.000/6.250.000/10.300.000 g/mol) werden nicht hinreichend getrennt und gemeinsam eluiert. Die Elutionskurve von CTA-m überschreitet diese obere Ausschlussgrenze der Trennsäulen und kann somit nicht ausgewertet werden. Zur Molekulargewichtsbestimmung muss auf die Methode der Viskosimetrie zurückgegriffen werden.

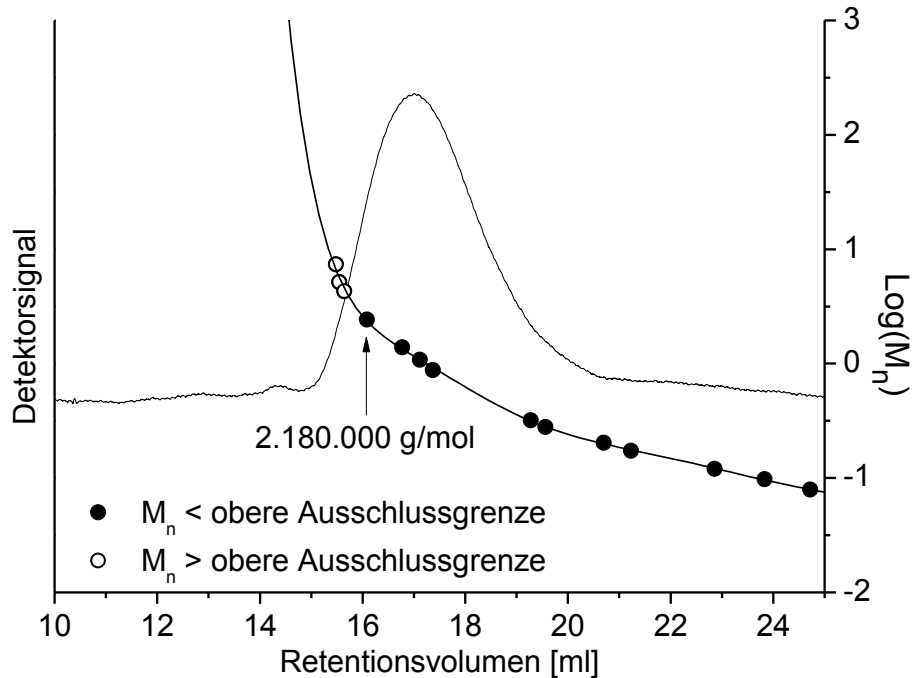


Abb. 25: Elutionskurve (RI-Detektor) von kommerziell erhältlichem CTA-m mit DMAc/LiCl als Elutionsmittel bei 40°C und einem Fluss von 0,85 ml/min. Eichkurve aufgestellt anhand von PS-Standards mit Molmassen bis 2.180.000 g/mol. Darüber hinaus ist die obere Ausschlussgrenze des Trennsystems erreicht.

3.1.2 Viskosimetrie von CTA-m

Die Viskosimetrie ist eine Relativmethode zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts. Makromoleküle bewirken schon in geringen Mengen eine beträchtliche Viskositätserhöhung, die vom Molekulargewicht und von der Dimension des Makromoleküls abhängt. Letztere ist vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig. Die Viskosimetrie basiert auf eine Beziehung zwischen intrinsische Viskosität $[\eta]$ und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n , dargestellt anhand der Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung (MHS-Gleichung) (Glg. 10) mit der Konstanten K und dem Exponent α . Sie ist polymer-, lösungsmittel- und temperaturspezifisch.

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_n^\alpha$$

Glg. 10: Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung

Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ kann anhand der spezifischen Viskosität η_{spez} nach Glg. 11 graphisch ermittelt werden. η_{spez} wird für Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentrationen bestimmt. Dann wird η_{spez}/c gegen c aufgetragen und $[\eta]$ aus der Extrapolation von c gegen Null ermittelt.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{spez}}/c)$$

Glg. 11: Intrinsic Viskosität $[\eta]$ als Funktion der spezifischen Viskosität (η_{spez})

η_{spez} wiederum wird aus der Messung der Durchlaufzeiten für das reine Lösungsmittel (t_1) und für eine Polymerlösung bekannter Konzentration (t) in einem Kapillarviskosimeter nach Ostwald nach Glg. 12 berechnet.

$$\eta_{\text{spez}} = (t - t_1) / t_1$$

Glg. 12: Spezifische Viskosität η_{spez} als Funktion der Durchlaufzeiten für die Polymerlösung (t) und dem reinen Lösungsmittel (t_1).

Die viskosimetrischen Untersuchungen werden mit einer Kapillare vom Durchmesser $d = 0,36$ mm bei 25°C im Lösungsmittel Chloroform durchgeführt. Die Durchlaufzeit für das reine Lösungsmittel wird vor jeder neuen Messreihe gemessen. Zusätzlich zum Ausgangsprodukt CTA-m werden ausgewählte Proben an CTA-n untersucht. Jeweils drei Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration werden untersucht. Die Durchlaufzeiten sind Mittelwerte aus fünf Messungen (Abweichung max. 0,4 s). In Tab. 1 sind die Ergebnisse aus der Viskosimetrie zusammengefasst.

Tab. 1: Konzentration (c), Durchlaufzeit (t) und Bruch aus spezifischer Viskosität η_{spez} und c für CTA-m und ausgewählte CTA-n.

Probe	$c \cdot 10^3$ [g/ml]	t [s]	η_{spez}/c	Probe	$c \cdot 10^3$ [g/ml]	t [s]	η_{spez}/c
CHCl_3	0	386,1		CHCl_3	0	385,7	
CTA-m	0,998	440,0	139,8	CTA-124	1,012	406,7	53,7
	1,474	467,2	142,4		1,420	416,0	55,4
	2,054	502,0	146,1		2,060	432,2	58,5
CHCl_3	0	386,7		CHCl_3	0	387,8	
CTA-133	1,458	424,5	67,1	CTA-98	1,402	409,2	39,3
	2,040	441,1	69,0		2,002	419,6	40,9
	2,450	453,2	70,2		2,398	427,2	42,3

In Abb. 26 sind die Werte für η_{spez}/c gegen c graphisch dargestellt. Aus der Extrapolation der Konzentration c gegen Null werden die intrinsic Viskositäten $[\eta]$ der vier Polymere bestimmt. Die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n^{visko} von CTA-m und CTA-n werden aus $[\eta]$ anhand einer literaturbekannten MHS-Gleichung für CTA in Chloroform bei 25°C berechnet. Glg. 13 wurde von Kamide et al. [53] anhand von CTA-Proben mit $M_n = 56.000$ -

478.000 g/mol und einer Polydispersität von 1,3-1,5 aufgestellt. Die Ergebnisse für M_n^{Visko} sind in Tab. 2 zusammengefasst.

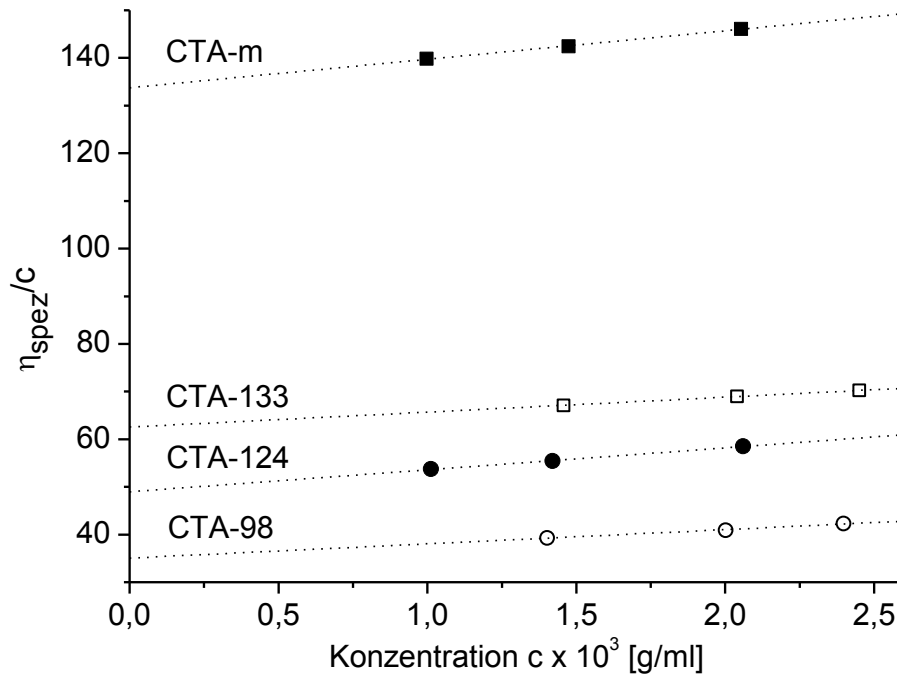


Abb. 26: Auftragung von η_{spez}/c über c und Extrapolation der Konzentration c gegen Null zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$.

$$[\eta] = 4,54 \cdot 10^{-2} \text{ g/ml} \cdot \bar{M}_n^{\text{Visko} 0,649}$$

Glg. 13: MHS-Gleichung für CTA in Chloroform bei 25°C nach Kamide [53].

Tab. 2: Intrinsische Viskositäten $[\eta]$ und mittels Viskosimetrie ermittelten zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n^{Visko}) für ausgewählte CTA-n und CTA-m. Vergleich mit den wahren zahlenmittleren Molekulargewichten (M_n^*).

CTA	$[\eta]$ [ml/g]	M_n^{Visko} [g/mol]	M_n^* [g/mol]
CTA-98	34,996	28.075	28.428
CTA-124	48,969	47.113	35.896
CTA-133	62,514	68.636	38.457
CTA-m	133,66	221.341	-

* Bestimmung mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung (Kap. 3.2.3.3)

Die mittels Glg. 13 nach Kamide [53] bestimmten Molmassen aus der Viskosimetrie M_n^{Visko} unterscheiden sich von den wahren zahlenmittleren Molekulargewichten M_n , welche mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung für CTA-n in Kap. 3.2.3.3 ermittelt werden. Dies kann auf den hohen Molekulargewichtsbereich der CTA-Proben zurückgeführt werden, mit denen die MHS-Gleichung aufgestellt wurde. Es sind zwar weitere MHS-Gleichungen für

CTA in Chloroform bei 25°C literaturbekannt, diese liefern jedoch keine sinnvollen Ergebnisse [54][55][56] bzw. sind bezüglich der Bedingungen ihrer Aufstellung nicht transparent [57].

Aus Vergleichsgründen wird eine Beziehung zwischen den unterschiedlich ermittelten Molekulargewichten für CTA-98, CTA-124 und CTA-133 aufgestellt. Durch die Auftragung von M_n über M_n^{Visko} (Abb. 27) ergibt sich der in Glg. 14 dargestellte, näherungsweise lineare Zusammenhang. Nun kann das mittels Viskosimetrie bestimmte Molekulargewicht von CTA-m in einen wahren Wert umgerechnet und mit den mittels GPC und universeller Kalibrierung ermittelten Molekulargewichten von abgebautem CTA-n verglichen werden. Durch Einsatz von M_n^{Visko} in Glg. 14 folgt somit für das Ausgangsprodukt CTA-m ein „wahres“ zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 76.658 g/mol und ein Polymerisationsgrad von 266 (Tab. 3).

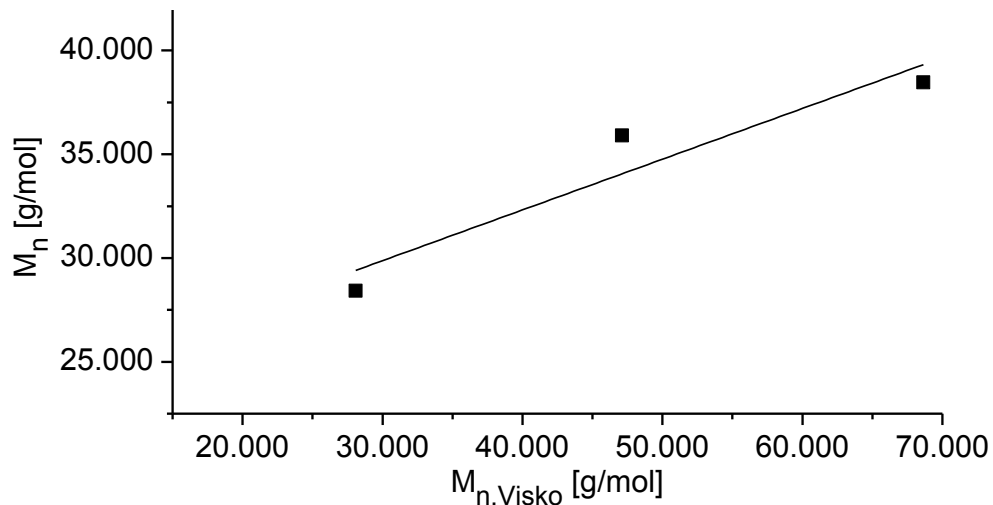


Abb. 27: Auftragung der wahren (M_n) und mittels Viskosimetrie nach Kamide [53] bestimmten (M_n^{Visko}) zahlenmittlere Molekulargewichte von CTA-98, CTA-124, CTA-133.

$$M_n = 0,2445 \cdot M_n^{Visko} + 22.540$$

Glg. 14: Zusammenhang zwischen wahren (M_n) und mittels Viskosimetrie ermitteltem (M_n^{Visko}) zahlenmittlere Molekulargewichte nach Kamide [53].

Tab. 3: Wahres zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) und Polymerisationsgrad (P_n) des kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterials CTA-m.

CTA-m	M_n [g/mol]	P_n
Kamide [53]	76.658	266

3.2 Niedermolekulares Cellulosetriacetat (CTA-n)

Ausgehend von kommerziell erhältlichem CTA-m wird durch säurekatalysierten Kettenabbau der Polymerisationsgrad P_n verkleinert. Mittels GPC wird das zahlenmittlere Molekulargewicht jedes Ansatzes zunächst relativ zu Polystyrol in Chloroform vermessen. Die wahren zahlenmittleren Molekulargewichte der Proben, die letztlich nach vollendetem Syntheseweg zu Säure-Base-Blends verarbeitet werden, werden mittels GPC mittels universeller Kalibrierung in DMAc/LiCl bestimmt.

3.2.1 Säurekatalytischer Kettenabbau von CTA-m

Bhatti und Howard [58] untersuchten die Kinetik des säurekatalysierten Kettenabbaus von CTA in einem Chloroform/Essigsäureanhydrid-Gemisch. Dabei wurde die zeitliche Änderung des Molekulargewichts in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration an Katalysator, Anhydrid und CTA viskosimetrisch verfolgt. Die mittels Perchlorsäure katalysierte Abbaureaktion zeigt eine Kinetik erster Ordnung, die auf einen homogenen Abbau von CTA hinweist und einen zufälligen Spaltungs-Prozess annehmen lässt. Im Vergleich dazu weisen die Untersuchungen mit Schwefelsäure als Katalysator auf Nebenreaktionen hin und ihre katalytische Wirkung ist nicht so hoch wie die von Perchlorsäure.

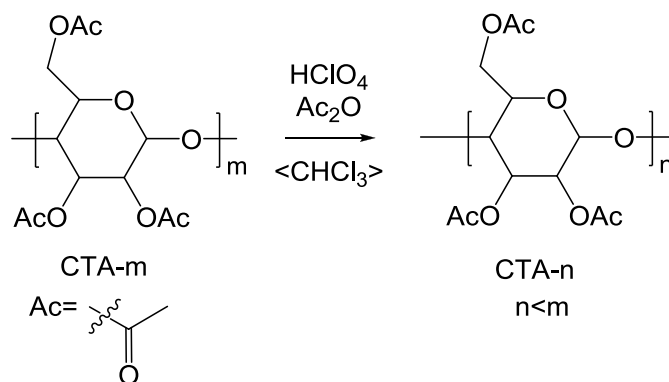


Abb. 28: Synthese von niedermolekularem CTA-n durch Kettenabbau von CTA-m.

Der gezielte Abbau von kommerziell erhältlichem CTA-m wird folglich nach [58] in Chloroform und Acetanhydrid mit Perchlorsäure als Katalysator durchgeführt (Abb. 28). Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt. Die Konzentration von Katalysator (0,9 mmol/L), Anhydrid (1,1 mol/L) und CTA-m (10 g/150 ml) werden konstant gehalten. Die Molekulargewichtseinstellung erfolgt über die Reaktionszeit, wobei als Nullzeitpunkt für den Beginn des Abbaus der Zeitpunkt der Zugabe des Katalysators zur Polymerlösung gewählt wird. Im Gegensatz zu [58] wird das abgebaute CTA-n isoliert, indem die Reaktionsmischung durch Fällen in Ethanol abgebrochen und das Rohprodukt aus Chloroform in Ethanol

umgefällt wird. CTA-n wird als weißer Feststoff mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 91 % erhalten.

3.2.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von CTA-n

Abb. 29 zeigt ein für CTA-n repräsentatives $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CTA-107, aufgenommen in CDCl_3 . Die Signale können eindeutig zugeordnet werden. Die Peaks der Protonen des Cellulose-Grundgerüsts H-1 bis H-6 liegen zwischen 3,4-5,1 ppm. Diese entsprechen insgesamt sieben Protonen, so dass das Gesamtintegral den Wert 7 annehmen kann. Die Methylgruppen der Acetylgruppen zeigen drei getrennte Signale, nämlich eins für jede der drei Positionen an der Anhydroglucose-Einheit AGE. Das Integral entspricht daher dem Wert 9.

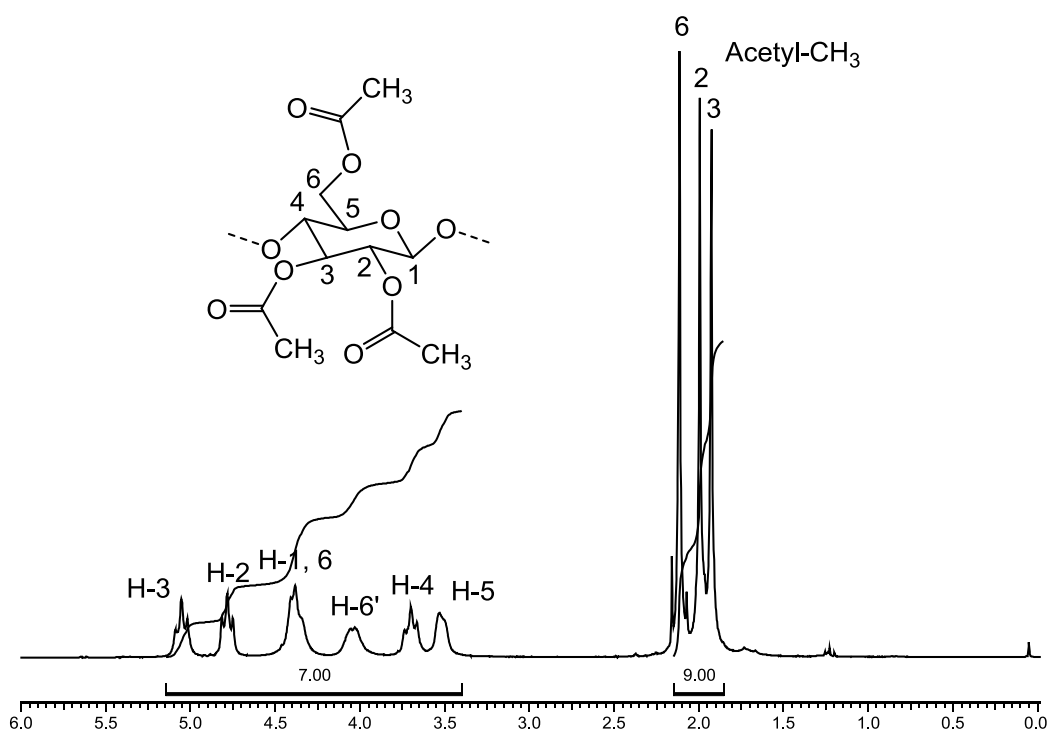


Abb. 29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cellulose triacetat CTA-107 in CDCl_3 .

3.2.3 GPC von CTA-n

Die Charakterisierung der Verstärkerpolymere bezüglich Molekulargewicht, Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung mittels GPC erfolgt auf der Stufe des Cellulose triacetats, da Celluloseacetatphthalat aufgrund der Carbonsäuregruppen befähigt ist mit der stationären Phase des Trennsystems zu wechselwirken. Dies hätte Auswirkungen auf das Elutionsvolumen und somit auch auf das resultierende Molekulargewicht. Alle CTA-n werden mittels GPC in Chloroform relativ zu Polystyrol untersucht. Außerdem werden die

wahren Molekulargewichte von ausgewählten Proben mittels GPC in DMAc mit 1 Gew% LiCl mittels universeller Kalibrierung bestimmt.

3.2.3.1 Konventionelle Kalibrierung in CHCl_3

CTA-n wird mittels GPC in Chloroform bei 30°C und einer Flussrate von 1 ml/min charakterisiert. Abb. 30 zeigt die anhand von PS-Standards aufgestellte Eichkurve zur Auswertung der in Abb. 31 und Abb. 32 dargestellten Elutionskurven von CTA-n. Speziell die Elutionsdiagramme von CTA-38 bis CTA-55 weisen Oligomerensignale auf der niedermolekularen Seite, d.h. bei höheren Elutionsvolumina, auf.

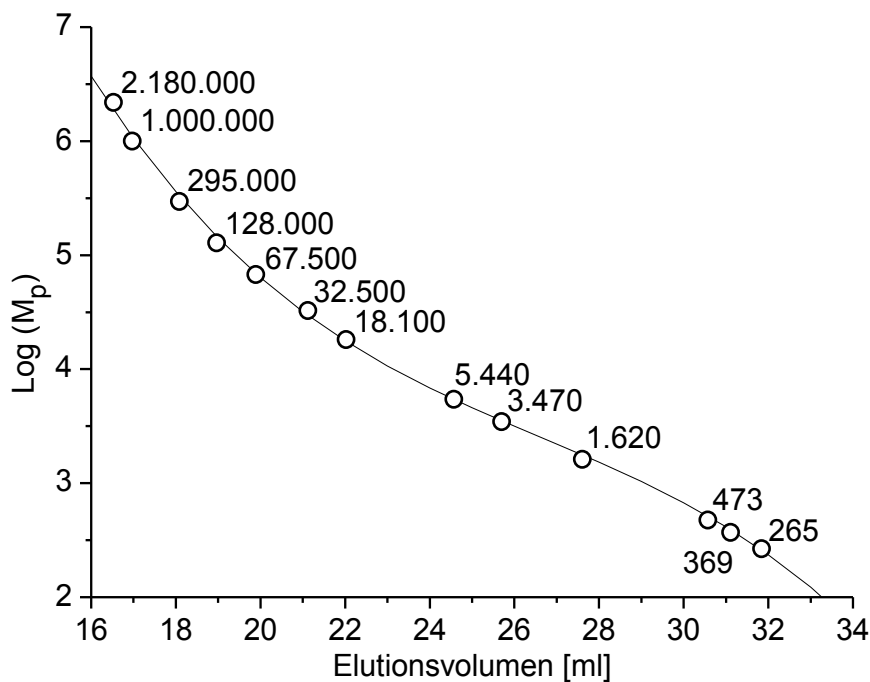


Abb. 30: Kalibrierung relativ zu PS. Eichkurve aufgestellt mittels PS-Standards vermessen mit CHCl_3 als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1ml/min.

In Tab. 4 sind die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte sowie Polydispersitäten relativ zu Polystyrol für CTA-n zusammengefasst. Die unterschiedlichen CTA-n werden mit der Zahl n entsprechend ihrem wahren Polymerisationsgrad P_n bezeichnet, welcher mittels universeller Kalibrierung GPC-technisch in DMAc/LiCl bestimmt wird (Kap. 3.2.3.3).

Erwartungsgemäß nimmt das Molekulargewicht von CTA-n im Allgemeinen mit der Reaktionszeit ab, wobei auch die Polydispersität tendenziell kleiner wird. Auf die Reaktionskinetik des Kettenabbaus von CTA-m zu CTA-n wird in Kap. 3.2.4 detailliert eingegangen. Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die relativen Molekulargewichte in

wahre Werte umgerechnet. Mit den entsprechenden korrekten Polymerisationsgraden werden die Verstärkerpolymere im Rahmen dieser Arbeit eindeutig benannt.

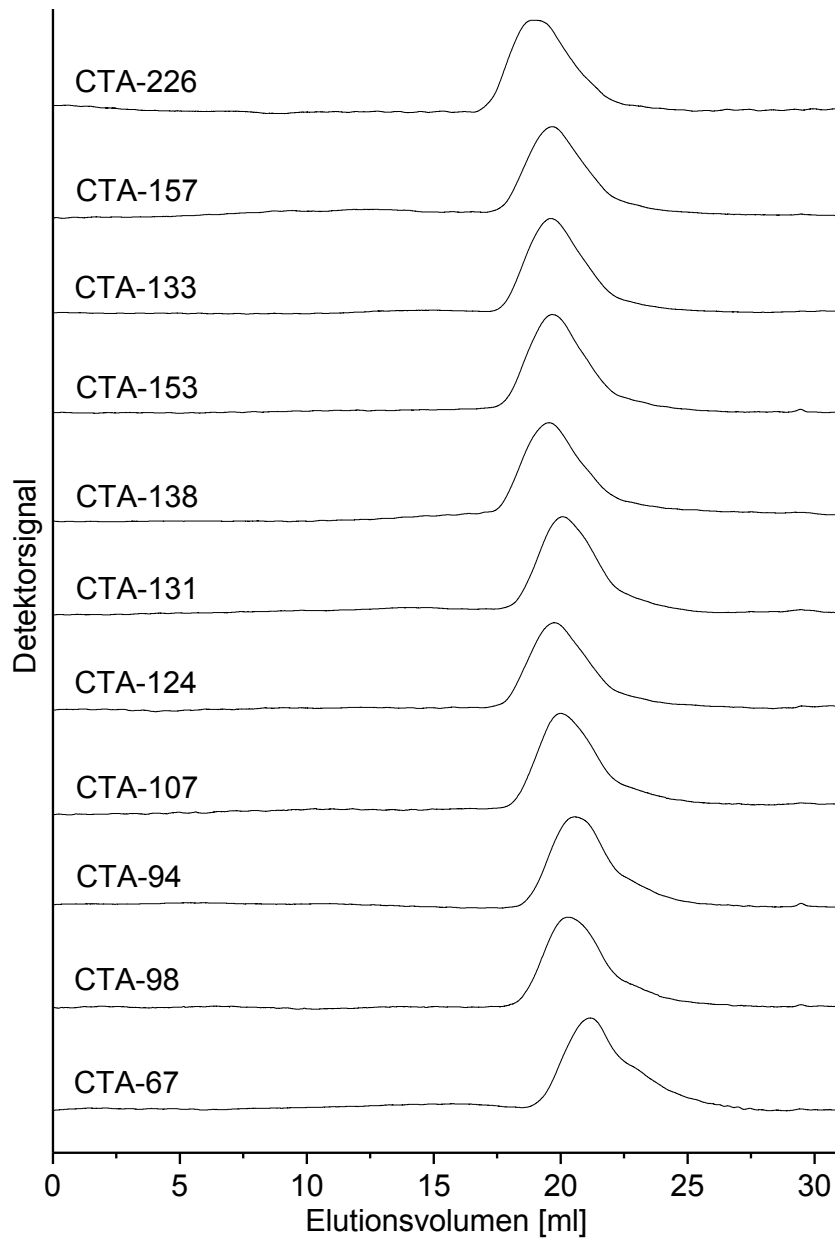


Abb. 31: Elutionskurven (RI-Detektor) von CTA-n mit CHCl_3 als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min .

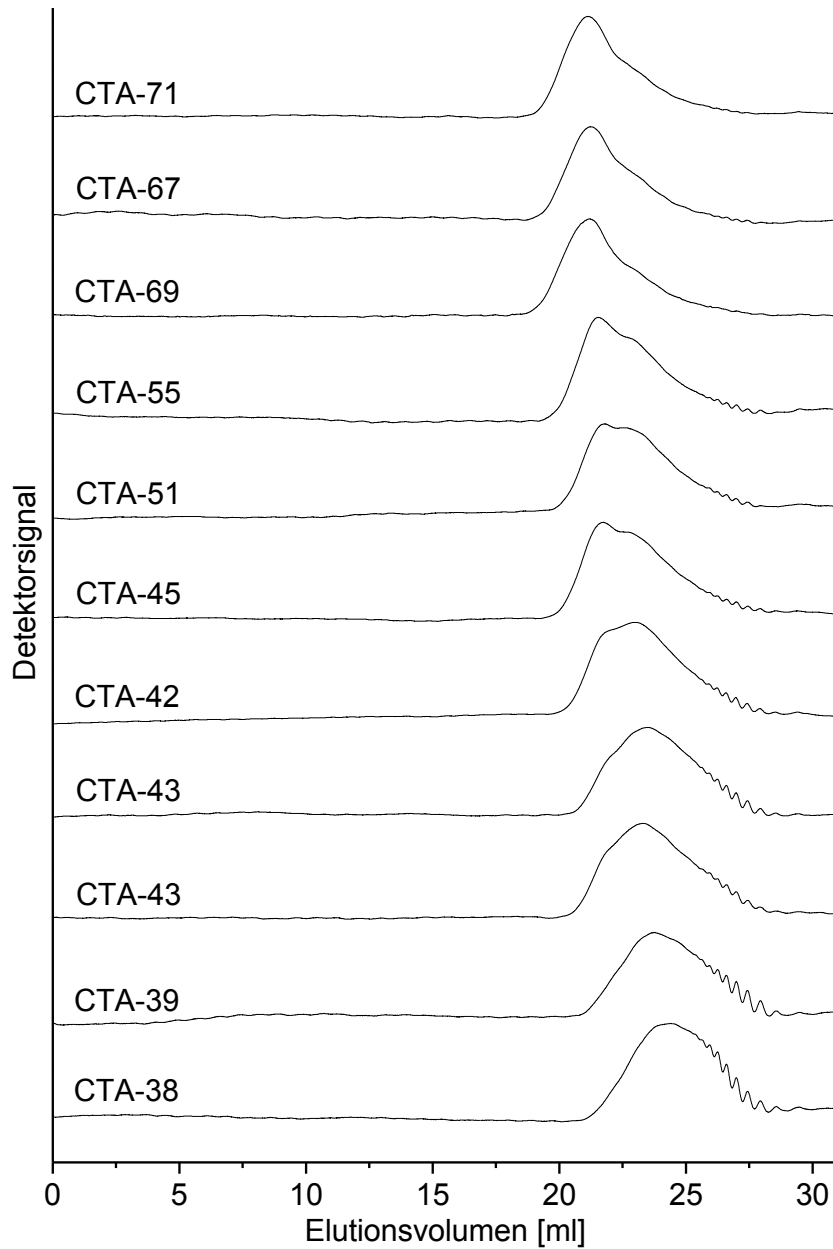


Abb. 32: Elutionskurven (RI-Detektor) von CTA-n mit CHCl_3 als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min .

Tab. 4: Mittels GPC in CHCl_3 relativ zu PS ermittelte zahlenmittlere ($M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$) und gewichtsmittlere Molekulargewichte ($M_w^{\text{PS,CHCl}_3}$) sowie Polydispersitäten (PD) von niedermolekularem CTA-n.

CTA-n P_n^*	$M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	$M_w^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	PD	CTA-n P_n^*	$M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	$M_w^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	PD
38	4.530	6.643	1,5	71	14.010	27.715	2,0
39	4.776	7.604	1,6	94	20.825	42.832	2,2
42	6.366	12.162	1,9	98	19.322	42.832	2,1
43	5.871	9.941	1,7	107	25.480	63.371	2,5
43	5.944	9.499	1,6	124	30.139	84.921	2,8
45	6.521	14.682	2,3	131	31.538	62.933	2,0
51	8.270	14.965	1,8	133	38.590	93.125	2,4
55	9.459	17.502	1,9	138	33.637	99.368	3,0
67	12.898	24.996	1,9	153	38.206	91.368	2,4
67	14.769	28.260	1,9	157	39.255	92.446	2,4
69	12.516	28.386	2,3	226	59.495	161.044	2,7

* Bestimmung mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung (Kap. 3.2.3.3)

3.2.3.2 Interne Kalibrierung für CTA-n in CHCl_3

Wie bereits erwähnt, weisen die Elutionskurven von CTA-38 bis CTA-55 mit CHCl_3 als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min auf der niedermolekularen Seite Oligomerenpeaks auf. Dies ermöglicht die Aufstellung einer internen Eichkurve durch Zuordnung eines Polymerisationsgrades zu jedem Signalmaximum.

Zur Berechnung der entsprechenden Molekulargewichte der Oligomeren müssen die Endgruppen berücksichtigt werden. Laut Bhatti und Howard [58] liegen bei dem säurekatalysierten Kettenabbau von CTA-m mit Essigsäureanhydrid ausschließlich Acetyl-Gruppen als Endgruppen vor.

Die Aufstellung einer internen Eichkurve erfolgt anhand des Elutionsdiagramms von CTA-38. Durch den Vergleich mit dem Elutionsdiagramm von β -D-Glucosepentaacetat, welches einem Polymerisationsgrad von $P_n = 1$ und einem Molekulargewicht von $M_n = 390$ g/mol entspricht, werden die Oligomerenpeaks von CTA-38 den entsprechenden P_n bzw. M_n sowie den ermittelten Elutionsvolumina zugeordnet. Darauf basierend lässt sich die in Abb. 33 dargestellte interne Eichkurve erstellen.

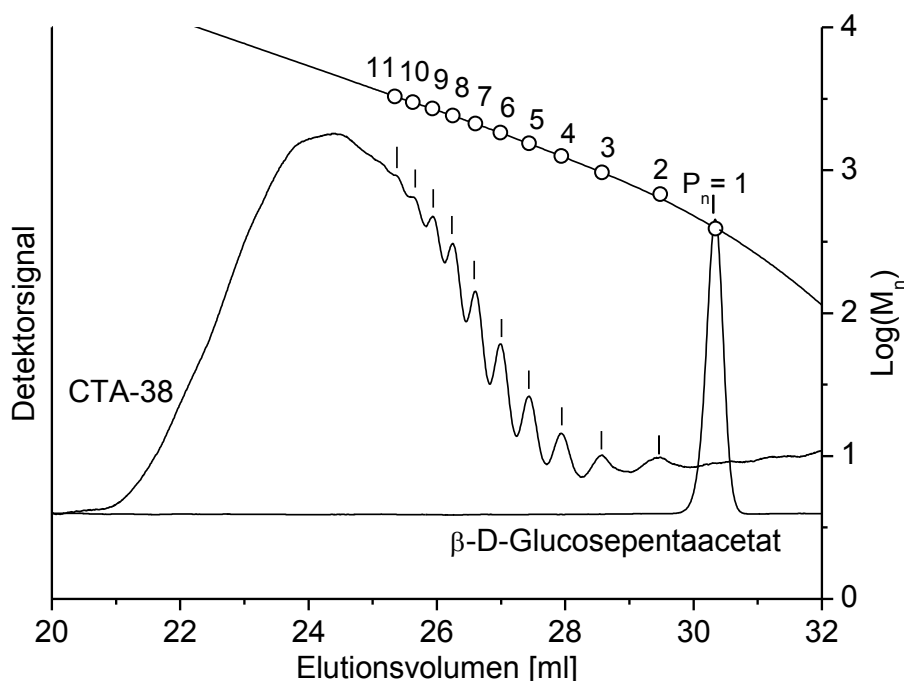


Abb. 33 Elutionskurven (RI-Detektor) von CTA-38 und β -D-Glucosepentaacetat mit CHCl_3 als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min. Zuordnung der Polymerisationsgrade zu den entsprechenden Oligomersignale und Aufstellung einer internen Eichkurve.

Im Bereich der Oligomersignale, also bis zu einem Polymerisationsgrad von $P_n = 11$ und einem Molekulargewicht von $M_n = 3.271$ g/mol, ist die ermittelte Eichkurve gut definiert. Für Elutionsvolumina kleiner als 25 ml werden die Oligomerenpeaks nicht mehr aufgelöst, so dass die Anwendung der internen Kalibrierung für größere Molekulargewichte unzuverlässig wird.

Die Ergebnisse aus interner Kalibrierung und konventioneller Polystyrol Kalibrierung sind zum Vergleich in Tab. 5 gegenüber gestellt. Die zahlenmittleren Molekulargewichte aus der internen Kalibrierung $M_n^{\text{Int,CHCl}_3}$ fallen stets kleiner aus als die der Polystyrol-Kalibrierung $M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$, dabei nimmt die Abweichung mit steigendem Molekulargewicht immer stärker zu. Dies ist noch deutlicher bei den gewichtsmittleren Molekulargewichten M_w zu beobachten und bringt entsprechend sehr niedrige Polydispersitäten mit sich. Relativ zu den mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung (Kap. 3.2.3.3) bestimmten Polymerisationsgraden ist keine Übereinstimmung der Molekulargewichte ersichtlich.

Prinzipiell ist die interne Kalibrierung für niedermolekulare Proben, die im kalibrierten Bereich liegen, zuverlässig anwendbar. Im Allgemeinen liegt aber der größte Anteil der Peakflächen außerhalb des durch die Oligomersignale abgedeckten Bereichs. Damit ist eine zuverlässige Zuordnung der Elutionsvolumina zu den entsprechenden Molekulargewichten nicht mehr

möglich. Der dabei entstehende Fehler bei der Berechnung der Molekulargewichte ist nicht mehr zu vernachlässigen beziehungsweise nur schwer abzuschätzen.

Tab. 5: Mittels GPC in CHCl_3 ermittelte zahlenmittlere (M_n) und gewichtsmittlere Molekulargewichte (M_w) von niedermolekularem CTA-n, bestimmt durch Polystyrol- (PS) sowie interner Kalibrierung (Int).

CTA-n P_n^*	$M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	$M_w^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	$P_n^{\text{PS,CHCl}_3}$	$M_n^{\text{Int,CHCl}_3}$ [g/mol]	$M_w^{\text{Int,CHCl}_3}$ [g/mol]	$P_n^{\text{Int,CHCl}_3}$
38	4.530	6.643	15	3.729	5.008	13
39	4.776	7.604	16	3.895	5.510	13
42	6.366	12.162	22	5.449	7.723	19
43	5.871	9.941	20	4.696	6.698	16
43	5.944	9.499	20	4.770	6.511	16
45	6.521	14.682	22	4.978	8.691	17
51	8.270	14.965	28	6.293	8.881	21
55	9.459	17.502	32	7.021	9.872	24
67	12.898	24.996	44	8.935	12.388	31
67	14.769	28.260	51	9.888	13.374	34
69	12.516	28.386	43	8.720	13.092	30
71	14.010	27.715	48	9.515	13.137	33
94	20.825	42.832	72	12.622	16.998	43
98	19.322	42.832	67	13.785	18.821	48
107	25.480	63.371	88	14.588	20.744	50
124	30.139	84.921	104	16.417	24.039	57
131	31.538	62.933	109	16.531	21.105	57
133	38.590	93.125	134	19.016	25.634	66
138	33.637	99.368	116	17.740	26.210	61
153	38.206	91.368	132	18.865	25.251	65
157	39.255	92.446	136	19.170	25.519	66
226	59.495	161.044	206	24.793	33.366	86

* Bestimmung mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung (Kap. 3.2.3.3)

3.2.3.3 Universelle Kalibrierung in DMAc/LiCl

Das Prinzip der GPC beruht auf der Trennung der Makromoleküle aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens, welches nicht nur vom Molekulargewicht abhängt, sondern auch von der Struktur des Polymers und seiner Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

Chemische und physikalisch verschiedene Makromoleküle werden trotz gleichem Molekulargewicht unterschiedlich von den Trennsäulen eluiert. Bei der konventionellen Kalibrierung wird eine Eichkurve anhand der Molekulargewichte und Elutionsvolumina von Polystyrol-Standards erstellt, um verschiedenartigste Polymere zu untersuchen. Diese Art der Molekulargewichtsbestimmung ist relativ zu Polystyrol. Es werden keine wahren Molmassen bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird besonders Wert auf die Bestimmung von wahren Molmassen gelegt, da spätere Untersuchungen zur molekularen Verstärkung in Blends vom Polymerisationsgrad des Verstärkers abhängig sind. Aus diesem Grund soll die universelle Kalibrierung herangezogen werden. Flory und Fox [59] stellen zuerst die Beziehung zwischen Molekulargewicht M , intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und hydrodynamischem Volumen V_h gemäß Glg. 15 auf. Daraus folgt, dass die unterschiedlichen Molekulargewichte zweier Polymeren mit gleichem V_h in einander umgerechnet werden können, wenn das Produkt $[\eta] \cdot M$ konstant ist und ϕ für beide Polymere gleich ist (Glg. 16).

$$V_h = \phi \cdot [\eta] \cdot M$$

Glg. 15: Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen (V_h), intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht (M) nach Flory und Fox. ϕ ist eine Proportionalitätskonstante.

Für $V_{h1} = V_{h2}$ gilt $[\eta]_1 \cdot M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2$ und daraus $M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2 / [\eta]_1$

Glg. 16: Umformung der Flory-Fox-Glg. 15 für zwei Polymere mit gleichem hydrodynamischem Volumen (V_h).

Später tragen Benoit et al. [60] für unterschiedliche Polymere den Logarithmus von $[\eta] \cdot M$ über das Elutionsvolumen auf und erhalten eine gemeinsame universelle Eichkurve. Sie gilt für jedes Polymer, ungeachtet der chemischen Natur und der Polymerstruktur. Diese Universelle Kalibrierung berücksichtigt durch die intrinsische Viskosität Wechselwirkungen aller Art zwischen Polymer und Lösungsmittel. Sie ist allerdings spezifisch für einen gegebenen Satz an Trennsäulen und für das Lösungsmittel bei gegebener Temperatur.

Im Vergleich zur konventionellen Kalibrierung muss für eine universelle Kalibrierung der Konzentrationsdetektor durch einen Viskositätsdetektor ergänzt werden, um wahre Molekulargewichte ermitteln zu können. Glg. 17 und Glg. 18 geben die Zusammenhänge für die Signale des konzentrationssensitiven Brechungsindexdetektors S_{RI} und des Viskositätsdetektors S_{visc} . Die Gesetzmäßigkeiten gelten streng genommen nur für unendlich verdünnte Lösungen. Da die Messkonzentration so gering ist, ist der auftretende Fehler vernachlässigbar [61].

$$S_{RI} = K_{RI} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot c$$

Glg. 17: Brechungsindexdetektorsignal (S_{RI}) mit Gerätekonstante des Detektors (K_{RI}), Konzentration (c) und Brechungsindexinkrement (dn/dc) des Analyten im Lösungsmittel.

$$S_{VISC} = K_{VISC} \cdot [\eta] \cdot c$$

Glg. 18: Viskositätsdetektorsignal (S_{VISC}) mit Gerätekonstante des Detektors (K_{VISC}), Konzentration (c) des Analyten im Lösungsmittel und intrinsische Viskosität $[\eta]$.

Zur Umrechnung des Messsignals in die jeweilige Messgröße werden die Proportionalitätskonstanten K_{RI} und K_{VISC} durch eine „Ein-Punkt-Kalibrierung“ anhand eines Polystyrol-Standards mit bekanntem Brechungsindexinkrement und bekannter Konzentration sowie intrinsischer Viskosität bestimmt.

Die universelle Eichkurve wird mittels engverteilten Polystyrol-Standards mit bekanntem Molekulargewicht M_p und bekannter intrinsischer Viskosität $[\eta]$ erstellt. Sie wird durch Auftragung von $\log [\eta] \cdot M_p$ gegen das Elutionsvolumen und durch Angleichen mittels eines Polynoms 3. Grades erhalten. Wird nun eine unbekannte Probe analysiert und ein Elutionsdiagramm erhalten, so kann zu jedem Streifen i aus der universellen Eichkurve und der durch Kombination des Konzentrationsdetektors und des Viskositätsdetektors ermittelten intrinsischen Viskosität $[\eta]_i$ das Molekulargewicht M_i bestimmt werden, entsprechend Glg. 19. Daraus ergeben sich die Mittelwerte der Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung der unbekannt Probe.

$$M_i = 10^y / [\eta]_i \text{ mit } y = \log[\eta] \cdot M_p$$

Glg. 19: Berechnung des Molekulargewichts M_i eines Streifens i des Elutionsdiagramms aus der universellen Eichkurve und der intrinsischen Viskosität $[\eta]_i$.

Ausgewählte Proben an CTA-n mit genau bekannter Konzentration werden mittels GPC in Dimethylacetamid DMAc mit 1 Gew% Lithiumchlorid LiCl bei 40°C und einer Flussrate von 0,85 ml/min untersucht. Abb. 34 zeigt die universelle Kalibrierung zur Auswertung der in Abb. 35 dargestellten Elutionskurven von CTA-n. Diese ausgewählten Proben sind die Vorstufen der in dieser Arbeit hergestellten, vollständig charakterisierten und zu Blends umgesetzten Verstärkerpolymeren CAP-n. In Tab. 6 sind die wahren und in Kap. 3.2.3.1 in CHCl_3 relativ zu PS ermittelten Molekulargewichte für diese CTA-n zusammengefasst.

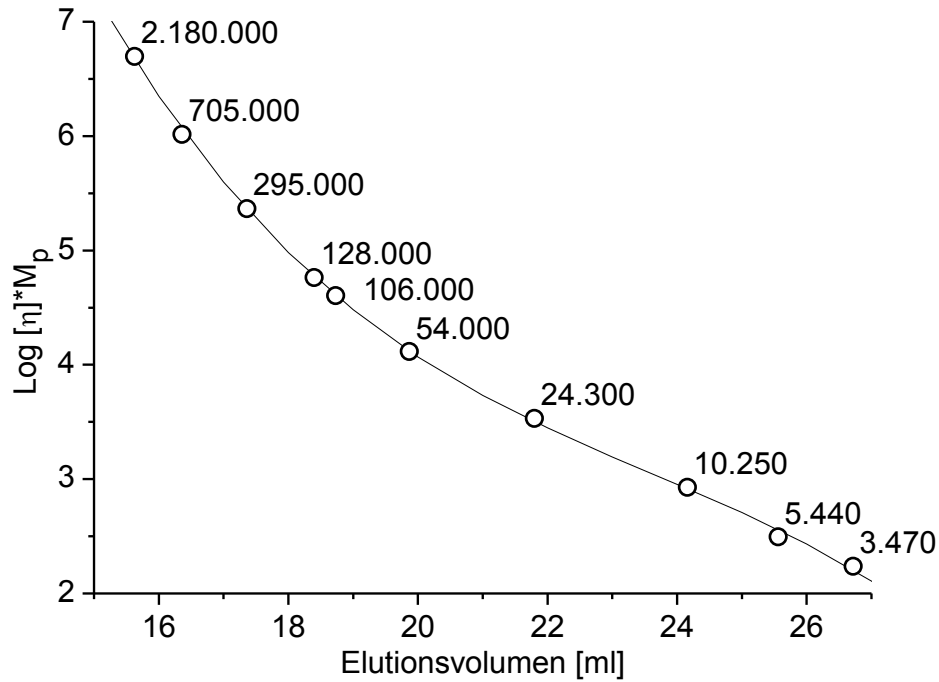


Abb. 34: Universelle Kalibrierung aufgestellt mittels PS-Standards vermessen mit DMAc/LiCl als Elutionsmittel bei 40°C und einem Fluss von 0,85 ml/min.

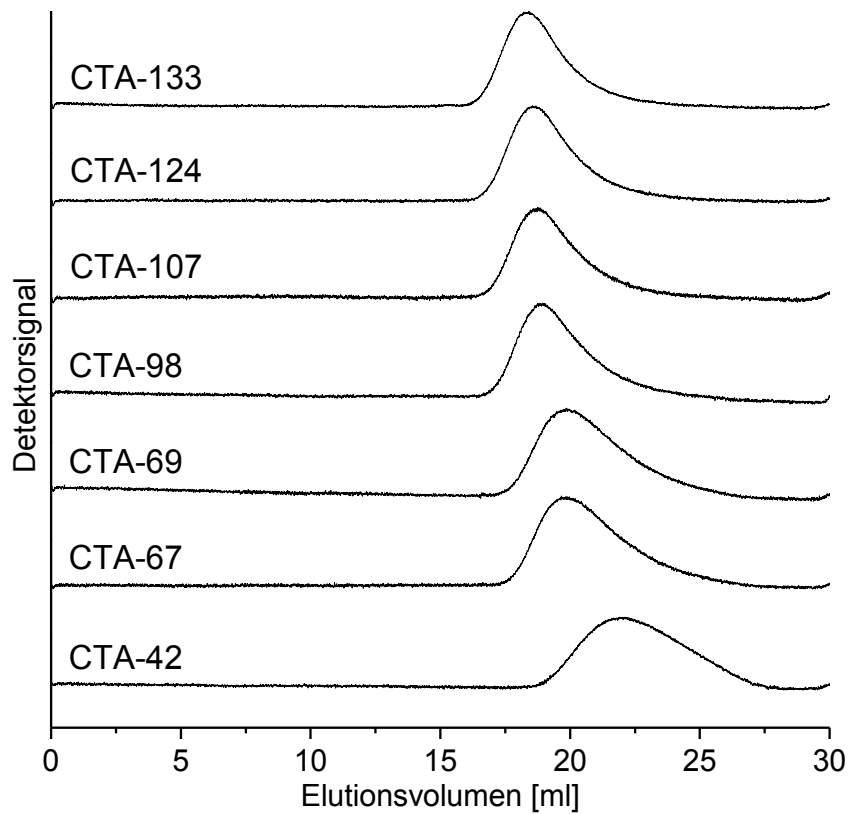


Abb. 35: Elutionskurven (RI-Detektor) von CTA-n mit DMAc/LiCl als Elutionsmittel bei 40°C und einem Fluss von 0,85 ml/min.

Tab. 6: Wahre zahlenmittlere (M_n) und gewichtsmittlere (M_w) Molekulargewichte, Polymerisationsgrade (P_n) sowie Polydispersitäten (PD) von ausgewählten CTA-n. Vergleich mit in CHCl_3 relativ zu PS ermittelten Werten ($M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$).

CTA-n P_n	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD	$M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	$M_w^{\text{PS,CHCl}_3}$ [g/mol]	$\text{PD}^{\text{PS,CHCl}_3}$
42	12.312	15.561	1,3	6.366	12.162	1,9
67	19.324	27.021	1,4	14.769	28.260	1,9
69	19.954	27.887	1,4	12.516	28.386	2,3
98	28.428	42.715	1,5	19.322	42.882	2,2
107	30.896	49.083	1,6	25.480	63.371	2,5
124	35.896	54.267	1,5	30.139	84.921	2,8
133	38.457	66.213	1,7	38.590	93.125	2,4

In Abb. 36 sind die wahren und in CHCl_3 relativ zu PS ermittelten zahlenmittleren Molekulargewichte graphisch gegeneinander aufgetragen und bilden bis auf eine Ausnahme weitestgehend eine Gerade. Daraus folgt eine lineare Beziehung (Glg. 20), bei der die für CTA-133 auftretende Unregelmäßigkeit nicht mit einbezogen wird und mit der die wahren zahlenmittleren Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der restlichen CTA-n ausgerechnet werden können. Diese sind in Tab. 7 zusammengestellt.

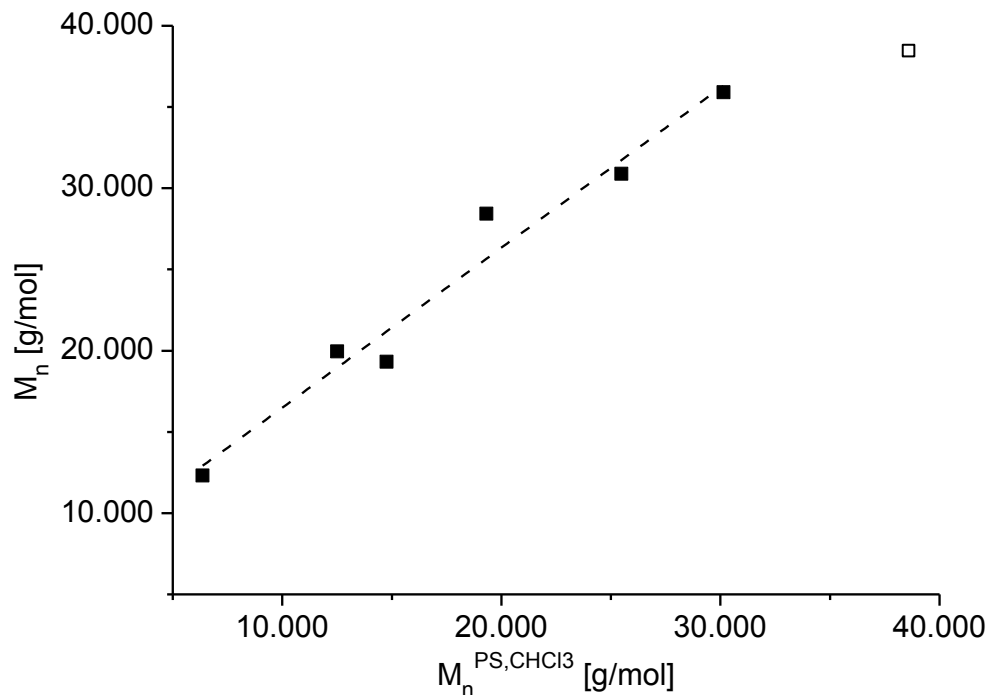


Abb. 36: Auftragung der wahren (M_n) und in CHCl_3 relativ zu PS ermittelten ($M_n^{\text{PS,CHCl}_3}$) zahlenmittleren Molekulargewichte von ausgewählten CTA-n.

$$M_n = 0,984 \cdot M_n^{PS,CHCl_3} + 6655,7$$

Glg. 20: Lineare Beziehung zwischen den wahren (M_n) und in $CHCl_3$ relativ zu PS ermittelten ($M_n^{PS,CHCl_3}$) zahlenmittleren Molekulargewichten von CTA-n.

Tab. 7: Wahre zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) und Polymersiationsgrade (P_n) der restlichen CTA-n, berechnet aus den in $CHCl_3$ relativ zu PS ermittelten Werten ($M_n^{PS,CHCl_3}$).

CTA-n P_n	M_n	$M_n^{PS,CHCl_3}$ [g/mol]	CTA-n P_n	M_n	$M_n^{PS,CHCl_3}$ [g/mol]
38	11.113	4.530	71	20.442	14.010
39	11.355	4.776	94	27.148	20.825
43	12.443	5.871	131	37.689	31.538
43	12.505	5.944	138	39.755	33.637
45	13.072	6.521	153	44.250	38.206
51	14.793	8.270	157	45.283	39.255
55	15.963	9.459	226	65.199	59.495
67	19.347	12.898			

Die lineare Beziehung zwischen den zwei verschiedenen GPC-Systemen gilt streng genommen für einen Molekulargewichtsbereich bis circa $M_n = 36.000$ g/mol. Aus der für CTA-133 abweichenden Beziehung folgt, dass die Umrechnung basierend auf Glg. 19 für hochmolekulare CTA-n nicht mehr zuverlässig ist.

Die Verwendung der universellen Kalibrierung unter Einsatz von Brechungsindex- und Viskositätsdetektor ermöglicht nicht nur die Bestimmung von wahren Molekulargewichten und Polydispersitäten, sondern liefert weitere wichtige strukturelle Informationen. Aus dem Signal des Differentialrefraktometers (Glg. 17) kann bei bekannter Konzentration der injizierten Probe und Kenntnis der Gerätekonstanten das Brechungsindexinkrement dn/dc bestimmt werden. Für CTA-n in DMAc mit 1 Gew% LiCl bei 40°C wird ein dn/dc von 0,045 ml/g ermittelt.

Weiterhin können die MHS-Konstanten α und K (Glg. 10) durch doppel-logarithmische Auftragung der intrinsischen Viskosität gegen das Molekulargewicht ermittelt werden. Gemäß Glg. 21 entsprechen die Steigung der resultierenden Geraden dem MHS-Exponent α und der y-Achsenabschnitt dem Logarithmus der MHS-Konstante K .

$$\text{Log}[\eta] = \text{Log}(K \cdot M^\alpha) = \text{Log}K + \alpha \cdot \text{Log}M$$

Glg. 21: Logarithmische Erweiterung der Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung (Glg. 10) zur Bestimmung der MHS-Konstanten α und K .

Wie bereits anhand von Glg. 15 erläutert, ist das Produkt aus intrinsischer Viskosität und Molekulargewicht proportional zum hydrodynamischen Volumen V_h und somit auch zum hydrodynamischen Radius R_h der Probe. Die Bestimmung von R_h beruht auf die Beziehung mit der intrinsischen Viskosität nach Einstein [62] (Glg. 22).

$$[\eta] \cdot M = \frac{10}{3} \pi \cdot N_A \cdot R_h^3$$

Glg. 22: Intrinsische Viskosität nach Einstein mit Molekulargewicht (M), Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und hydrodynamischer Radius (R_h).

In Tab. 8 sind die von der universellen Kalibrierung gelieferten Werte für α , K und R_h zusammengestellt. Aus Abb. 37 ist ersichtlich, dass die intrinsische Viskosität $[\eta]$ mit dem hydrodynamischen Radius R_h des Polymeren, also mit seinem Polymerisationsgrad P_n , ansteigt. Der MHS-Exponent α dagegen nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. α sagt etwas über die Flexibilität des Makromoleküls in Lösung aus [62]. Für einen idealen Knäuel gilt $\alpha = 0,5$ während für einen realen Knäuel in einem guten Lösungsmittel α zwischen 0,6 und 0,9 liegt. Starre Stäbchen weisen einen Wert für α von 2,0 auf. Für CTA-n liegt α zwischen 1,0-1,5, was auf eine semi-flexible Struktur hinweist. Die molekulargewichtsabhängige Änderung der α -Werte beruht darauf, dass kurze Ketten starrer sind und somit höhere α -Werte aufweisen als lange, flexiblere Ketten. Die MHS-Konstante K nimmt dagegen mit steigendem Polymerisationsgrad zu.

Tab. 8: Mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung ermittelte Strukturparameter für ausgewählte CTA-n: hydrodynamischer Radius (R_h) (Glg. 22), intrinsische Viskosität $[\eta]$ und MHS-Konstanten α und K (Glg. 21).

CTA-n P_n	R_h [nm]	$[\eta]$ [dl/g]	α	K
42	3,406	0,18	1,53	$6,38 \cdot 10^{-8}$
67	5,307	0,40	1,44	$1,56 \cdot 10^{-7}$
69	5,337	0,39	1,39	$2,47 \cdot 10^{-7}$
98	7,278	0,66	1,21	$1,82 \cdot 10^{-6}$
107	7,862	0,72	1,09	$6,29 \cdot 10^{-6}$
124	8,466	0,81	1,10	$5,18 \cdot 10^{-6}$
133	9,355	0,91	0,99	$1,69 \cdot 10^{-5}$

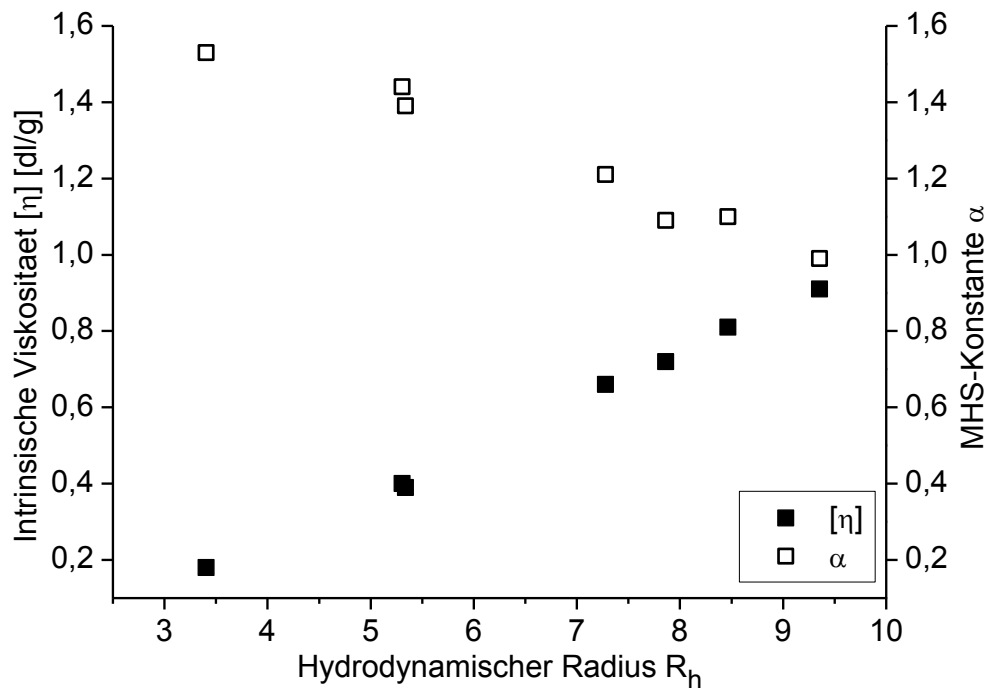


Abb. 37: Intrinsic Viskosität $[\eta]$ und MHS-Exponent (α) in Abhängigkeit vom hydrodynamischen Radius (R_h) von CTA-n.

3.2.4 Reaktionskinetik des säurekatalytischen Kettenabbaus

Die Einstellung des Polymerisationsgrades des Verstärkers erfolgt auf der Stufe von Cellulosetriacetat mittels säurekatalytischen Kettenabbaus durch Variation der Reaktionszeit. Nun stellt sich die Frage, wie Molekulargewicht und Reaktionszeit zusammenhängen. In Tab. 9 sind die in der Reaktionszeit t_R erzielten wahren zahlenmittleren Molekulargewichte M_n und Polymerisationsgrade P_n für CTA-m und CTA-n zusammengestellt und in Abb. 38 graphisch dargestellt. Trotz Streuung ist ein Zusammenhang deutlich, welcher durch eine gestrichelte Kurve symbolisiert wird. Nach etwa drei bis fünf Stunden Reaktionszeit wird ein Grenzwert erreicht, bei dem sich das Molekulargewicht nicht mehr groß verändert und Oligomere vorliegen.

In Anlehnung an die Arbeit von Bhatti und Howard [58] wird die Kinetik der Abbaureaktion durch Einsatz der Ekenstam-Gleichung [63] (Glg. 23) untersucht.

$$\Delta M / (M_0 - M_t) = kt / M_{AGE}$$

Glg. 23: Ekenstam-Gleichung mit $\Delta M = M_0 - M_t$

Tab. 9: In der Reaktionszeit (t_R) mittels Kettenabbau von CTA-m erzielte zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) und Polymerisationsgrade (P_n) von CTA-n.

t_R [min]	M_n	P_n	t_R [min]	M_n	P_n
0	76.658*	266	60	19.954	69
5	39.755	138	60	37.689	131
10	45.283	157	120	19.324	67
12	38.457	133	120	27.148	94
15	28.428	98	180	11.355	39
15	35.896	124	180	13.072	45
30	20.442	71	180	15.963	55
30	44.250	153	240	12.312	42
30	65.199	226	240	12.443	43
39	30.896	107	240	14.793	51
60	19.347	67	300	11.113	38
			300	12.505	43

*CTA-m

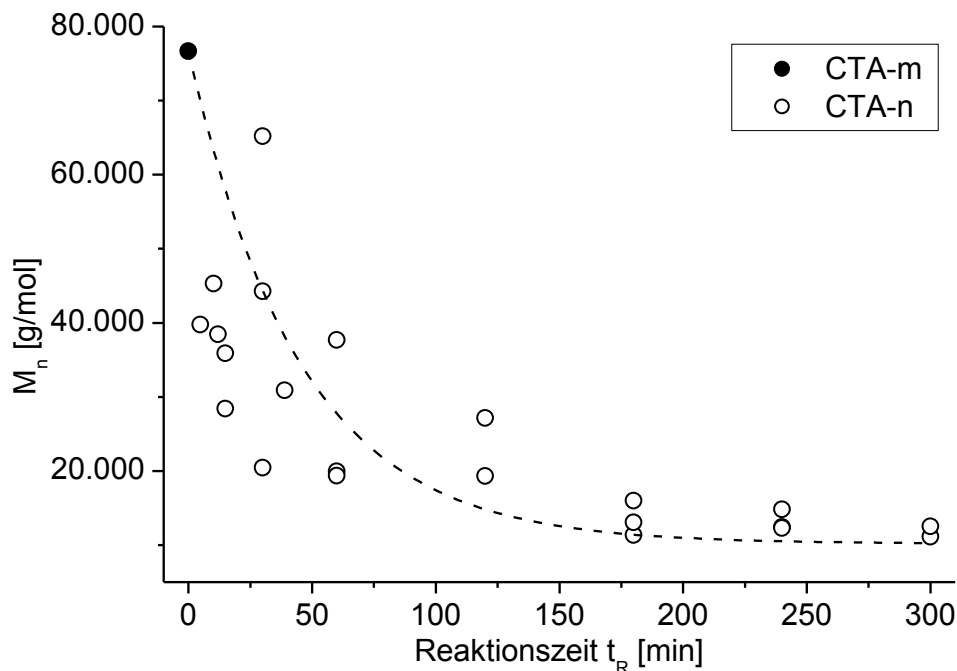


Abb. 38: Mittels Kettenabbau von kommerziell erhältlichem CTA-m erzielten zahlenmittleren Molekulargewichte (M_n) von CTA-n relativ zur Reaktionszeit (t_R).

M_0 und M_t sind die wahren zahlenmittleren Molekulargewichte von CTA-m bzw. CTA-n zum Anfangszeitpunkt $t = 0$ bzw. nach der Zeit t . k ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung und M_{AGE} ist die Molmasse der Wiederholungseinheit von Cellulosetriacetat.

Abb. 39 zeigt die Auftragung von $10^3 M_{AGE} \Delta M / M_0 M_t$ mit $M_{AGE} = 288,3 \text{ g/mol}$ gegen die Reaktionszeit t_R . Ein linearer Zusammenhang ist trotz Streuung ersichtlich und weist auf eine Kinetik erster Ordnung hin, die für katalytische Zerfallsprozesse charakteristisch ist und bei der die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des zerfallenden Stoffes abhängt.

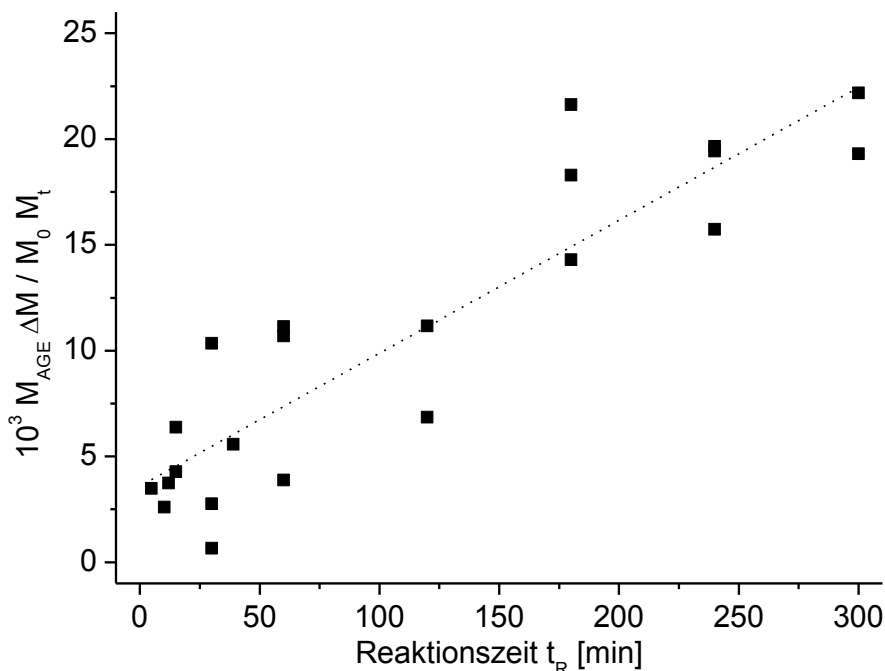


Abb. 39: Auftragung des Kettenabbaus von CTA-m gemäß der Ekenstam-Gleichung (Glg. 23).

3.3 Celluloseacetat (CA-n)

In diesem Synthese-Schritt wird das abgebaute CTA-n teilweise verseift, um gezielt freie Hydroxylgruppen einzuführen, welche in einer letzten Stufe durch Phthalsäuregruppen wieder verestert werden (Kap. 3.5). Auf diesem Weg wird der Substitutionsgrad an Acetyl- und Phthaloylgruppen im Endprodukt CAP-n genau eingestellt.

3.3.1 Partielle Deacetylierung von CTA-n

Wagenknecht [64] berichtet über die Synthese von regioselektiv substituierten ionischen Cellulosederivate mit CA als Intermediat. Kommerzielles CTA wird gezielt an der C-2/C-3 oder C-6-Position der Anhydroglucose-Einheit (AGE) deacetyliert. Die daraus resultierenden freien Hydroxylgruppen werden zu Sulfat oder Phosphat verestert unter der Schutzgruppenwirkung der übrigen Acetylgruppen, die im letzten Schritt alkalisch verseift werden. Die regioselektive homogene Deacetylierung von CTA wird mit diversen Aminen

hinsichtlich Deacetylierungsgeschwindigkeit und insbesondere Selektivität der Acetylgruppenabspaltung untersucht. Allgemein wird festgestellt, dass die relativ langsam deacetylierenden Amine wie zum Beispiel Hexylamin die Abspaltung der Acetylgruppen von CTA in 2/3-Position der AGE stark bevorzugen.

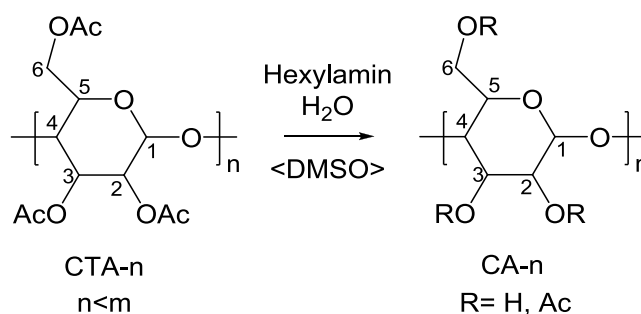


Abb. 40: Synthese von CA-n durch partielle Deacetylierung von CTA-n, bevorzugt in C-2/C-3-Position.

In diesem Sinne wird die partielle Deacetylierung von CTA-n nach [64] mit Hexylamin als Base durchgeführt (Abb. 40). Eine 5%ige Polymerlösung in DMSO wird bei 80°C mit Hexylamin (6 mol je mol AGE) und Wasser (22 mol je mol AGE) unter Variation der Reaktionszeit behandelt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Neutralisation mit Eisessig und Fällen in Isopropanol. Nach Umfällen aus Aceton in Isopropanol wird CA-n als weißer Feststoff mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 86 % erhalten.

3.3.2 ¹H-NMR-Spektroskopie von CA-n

In Abb. 41 sind Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren von CTA-107 (A) gemessen in CDCl₃ und CA-107 (B) gemessen in d₆-Aceton dargestellt. Vollständig substituiertes CTA ergibt ein Spektrum mit Signalen, die den einzelnen Positionen der AGE zuweisbar sind (Kap. 3.2.2, Abb. 29), während das von partiell substituiertem CA komplexer ist und für eine quantitative Auswertung der Struktur ungeeignet ist. Die Komplexität der Signale der Grundgerüst-Protonen ist auf die Verteilung der funktionellen Gruppen auf der Ebene der AGE und die damit einhergehende Variation des Substitutionsmusters entlang des Polymerrückgrats zurückzuführen [45]. Die Bestimmung des Substitutionsgrades an Acetyl DS_{Ac} erfolgt daher mittels ¹H-NMR-Spektroskopie erst nach Perpropionylierung von CA-n zu Celluloseacetatpropionat PCA-n und wird in Kap. 3.4 erläutert.

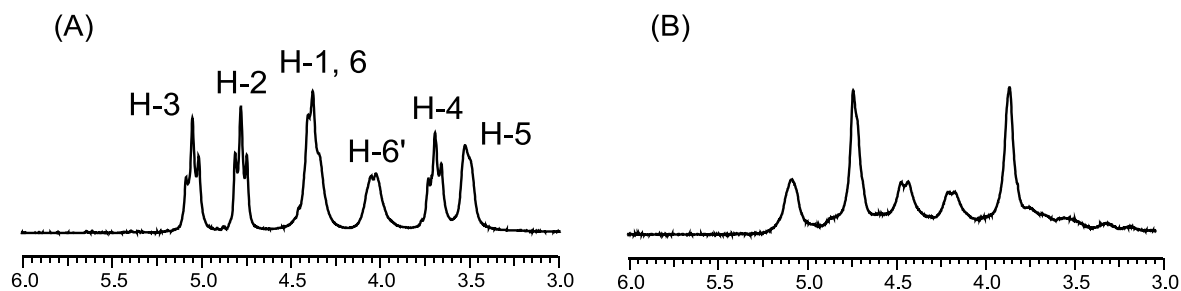


Abb. 41: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von CTA-107 (A) und CA-107 (B), also vor und nach der partiellen Deacetylierung.

3.3.3 Reaktionskinetik der partiellen Deacetylierung

Die Löslichkeit von Celluloseacetaten ist stark abhängig vom Substitutionsgrad an Acetylgruppen. CA mit DS_{Ac} zwischen 2,2 und 2,7 sind in Aceton löslich. Die mittels partieller Deacetylierung erstrebten DS_{Ac} liegen daher bei 2,4-2,5, um im nächsten Schritt der Phthaloylierung im Lösungsmittel Aceton homogene Bedingungen während des gesamten Reaktionszeitraums zu garantieren (Kap. 3.5).

Zur Einstellung des gewünschten Substitutionsgrades an Acetylgruppen mittels basisch katalysierter partieller Deacetylierung müssen die Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad des umzusetzenden CTA- n variiert werden. Daher wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Reaktionszeiten t_{R} getätigt. In Tab. 10 sind alle synthetisierten CA- n zusammengestellt und nach ähnlichem DS_{Ac} geordnet.

Tab. 10: Polymerisationsgrad (P_n) und Einwaage (m_{Ein}) der eingesetzten CTA- n sowie die mittels partieller Deacetylierung in der Reaktionszeit (t_{R}) erzielten Substitutionsgrade an Acetylgruppen (DS_{Ac}) von CA- n .

CA- n P_n	m_{Ein} [g]	t_{R} [h]	DS_{Ac} ($^1\text{H-PCA}$)
38	5	5	2,2
51	3	5	2,3
51	5	4,75	2,3
98	5	5,25	2,3
226	4	7	2,3
226	4	6,25	2,3

CA- n P_n	m_{Ein} [g]	t_{R} [h]	DS_{Ac} ($^1\text{H-PCA}$)
42	5	4	2,4
67	8	5,25	2,4
69	5	4,75	2,5
98	4	4,75	2,5
107	5	5	2,5
124	4	6	2,4
133	4	6	2,5

Die graphische Darstellung in Abb. 42 zeigt, dass die für ähnliche Substitutionsgrade benötigte Reaktionszeit mit dem Polymerisationsgrad des Ausgangs-CTA-n linear zunimmt. Die Streuung ist möglicherweise auf die unterschiedlichen Einsatzmengen an CTA-n zurückzuführen, die in der Regel bei 4-5 g liegen, je nach Verfügbarkeit.

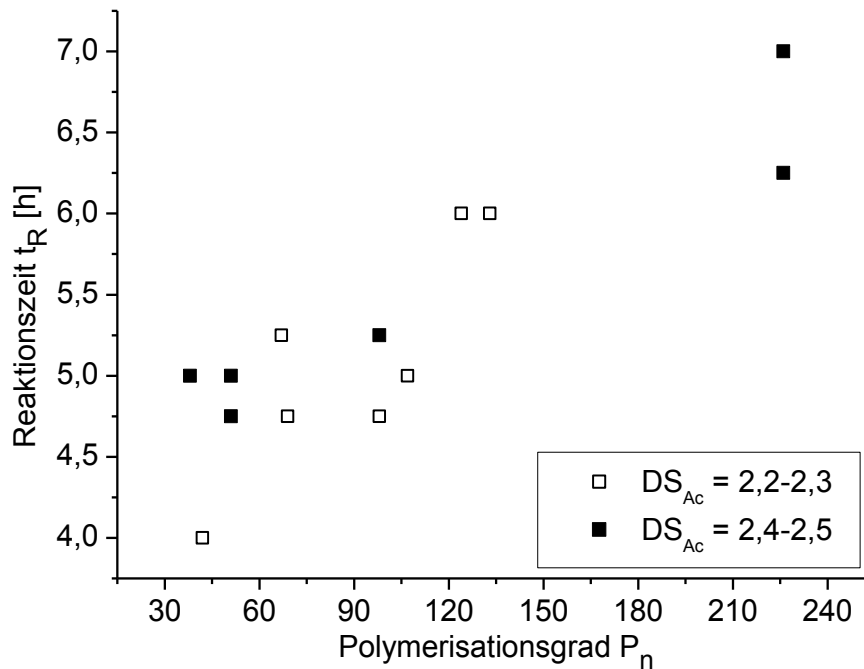


Abb. 42: Reaktionszeit (t_R) der partiellen Deacetylierung relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) von CTA-n und in Abhängigkeit vom erzielten Substitutionsgrad an Acetylgruppen (DS_{AC}).

Nur die CA-n mit $DS_{AC} = 2,4-2,5$ werden zu CAP-n weiterverarbeitet, um im Endprodukt vergleichbare Substitutionsgrade zu erzielen, da der Grad an Acetylgruppen aufgrund seiner Schutzgruppenfunktion den Anteil an eingebauten Phthalsäuregruppen bestimmt.

3.4 Perpropionyliertes Celluloseacetat (PCA-n)

Wie bereits in Kap. 3.3.2 erwähnt, kann der Substitutionsgrad an Acetyl DS_{AC} von partiell substituiertem Celluloseacetat CA-n nicht mittels 1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden, aufgrund der Komplexität des Spektrums. Aus diesem Grund wird CA-n durch Einführung von Propionylgruppen vollständig verestert. Daraus resultiert, wie für CTA-n (Kap. 3.2.2), ein Spektrum mit zuweisbaren Signalen, was eine quantitative strukturelle Aussage ermöglicht.

3.4.1 Perpropionylierung von CA-n

Heinze et al. [65] untersuchten die Acylierung von Cellulose. Die dabei hergestellten Celluloseester werden zur strukturellen Charakterisierung perpropionyliert und mittels

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Die Bestimmung des Substitutionsgrades erfolgt anhand der Signale der nachträglich eingeführten Propionylgruppen.

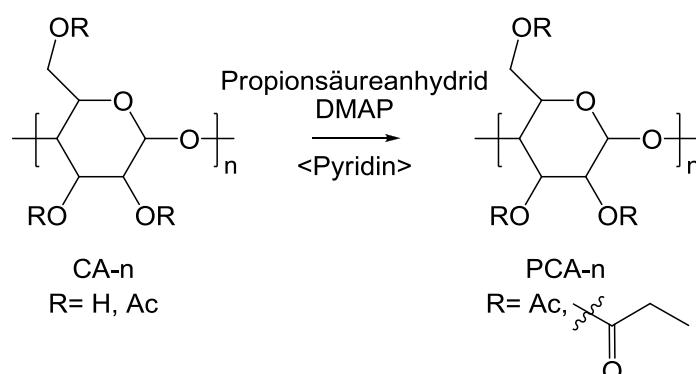


Abb. 43: Synthese von PCA-n mittels Perpropionylierung von CA-n

Die in dieser Arbeit hergestellten CA-n werden daher zur Strukturbestimmung nach [65] zu perpropionyliertem Celluloseacetat PCA-n im mg-Maßstab umgesetzt (Abb. 43). CA-n wird in Pyridin bei 80°C gelöst und nach Zugabe von Propionsäureanhydrid und DMAP für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wird nach dem Abkühlen durch Fällen in Ethanol abgebrochen. Nach Umfällen des Rohprodukts aus Chloroform in Ethanol wird der gelbliche Feststoff mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 79 % erhalten.

3.4.2 Bestimmung von DS_{Ac} mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Am Beispiel eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird die Bestimmung des Substitutionsgrades an Acetylgruppen DS_{Ac} verdeutlicht. In Abb. 44 ist das für perpropionyliertes Celluloseacetat stellvertretende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PCA-107 dargestellt, aufgenommen in CDCl_3 . Die Signale können eindeutig zugeordnet werden. Die Peaks der Protonen des Cellulose-Grundgerüsts H-1 bis H-6 liegen zwischen 3,4-5,2 ppm. Diese entsprechen insgesamt sieben Protonen. Das Gesamtintegral wird daher auf den Wert 7 gesetzt und als Referenz genommen. Die Methylgruppen der Acetylgruppen zeigen drei getrennte Signale, nämlich eins für jede der drei Positionen an der AGE. Das Signal für die Methylengruppe der Propionylgruppe liegt bei 2,4 ppm, es ist allerdings nicht eindeutig integrierbar. Die Methylgruppen der Propionylgruppen weisen Signale für jede der drei Positionen an der AGE zwischen 0,6-1,3 ppm und entsprechen insgesamt drei Protonen. Anhand von Glg. 24 kann nun DS_{Ac} für PCA-107 berechnet und auf 2,5 ermittelt werden.

Die aus Perpropionylierung und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie resultierenden Substitutionsgraden $\text{DS}_{\text{Propionyl}} = 0,5$ und folglich $\text{DS}_{\text{Ac}} = 2,5$ entsprechen zehn Substituenten-Protonen (Acetyl- CH_3 , Propionyl- CH_2 und $-\text{CH}_3$) und somit auch einem Integral von 10. Der aus Abb. 44

resultierende Wert von 10,35 (Summe aus mittlerem und rechtem Integral) weicht nur geringfügig vom theoretischen Wert ab und bestätigt somit eine quantitative Perpropionylierung, gemäß Heinze und Schaller [66].

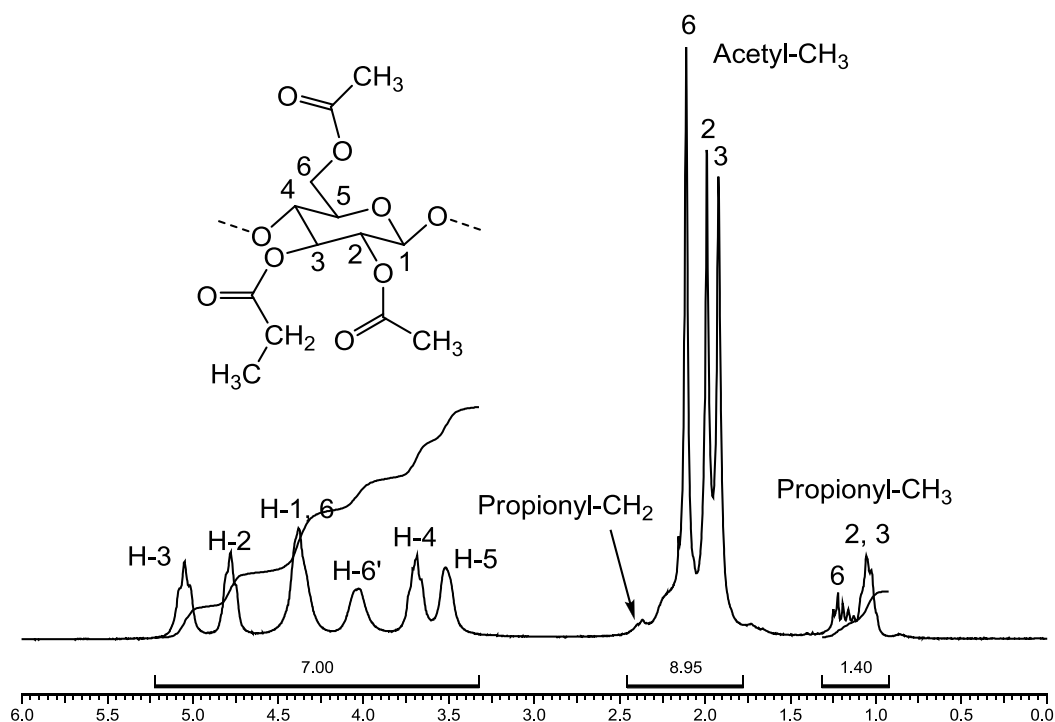


Abb. 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Celluloseacetatpropionat PCA-107 in CDCl_3 .

$$DS_{Ac} = 3 - I_{\text{Propionyl-CH}_3}/3$$

Glg. 24: Berechnung von DS_{Ac} mit $I_{\text{Propionyl-CH}_3}$ (Integral der Propionyl- CH_3 -Gruppen). Als Referenz ist das Gesamtintegral der Grundgerüst-Protonen H-1 bis H-6 gleich 7.

3.5 Celluloseacetatphthalat (CAP-n)

Die in Kap. 3.3 hergestellten partiell substituierten Celluloseacetate CA-n mit $DS_{Ac} = 2,4-2,5$ werden in einem letzten Syntheseschritt zu den gewünschten sauren Verstärkerpolymeren Celluloseacetatphthalat CAP-n umgesetzt.

3.5.1 Phthaloylierung von CA-n

Wagenknecht et al. [67] schildern die Phthaloylierung von partiell substituierten Celluloseacetate mit Phthalsäureanhydrid in Aceton. Dabei wird der Einfluss des Ausgangssubstitutionsgrades an Acetylgruppen auf den Phthaloylierungsgrad bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen untersucht. Allgemein wird beobachtet, dass die Umsetzung von CA mit $DS_{Ac} < 2$ heterogen, mit $DS_{Ac} = 2$ quasihomogen unter Auflösung und mit $DS_{Ac} = 2,5$ während des gesamten Reaktionszeitraums homogen verläuft. Hohe

Phthaloylierungsgrade von bis zu $DS_{\text{Phthaloyl}} = 1$ werden mit Celluloseacetaten mittleren Substitutionsgrades erhalten, wobei der Gesamsubstitutionsgrad ($DS_{\text{Ges}} = DS_{\text{Ac}} + DS_{\text{Phthaloyl}}$) erheblich unter den theoretisch möglichen Wert von 3 liegt. Ausgehend von CA mit $DS_{\text{Ac}} = 2,5$ wird hingegen ein Gesamsubstitutionsgrad von etwa $DS_{\text{Ges}} = 2,9$ und Phthaloylierungsgrade von bis zu $DS_{\text{Phthaloyl}} = 0,5$ erzielt. In Gegenwart von Acylierungskatalysatoren wie Triethylamin und DABCO erfolgt die Umsetzung im Wesentlichen bereits innerhalb einer Stunde. Möglichst hohe Phthaloylierungsgrade werden außerdem unter wasserfreien Reaktionsbedingungen erzielt.

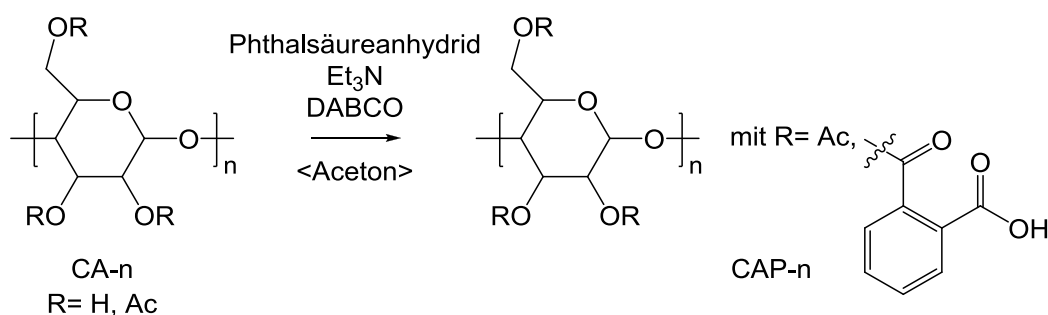


Abb. 45: Synthese von CAP-n mittels Phthaloylierung von CA-n.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden im Kap. 3.3 gezielt Celluloseacetate mit $DS_{\text{Ac}} = 2,4-2,5$ hergestellt, um Phthalsäuregruppen durch homogene basenkatalysierte Phthaloylierung nach [67] einzuführen und möglichst hohe Phthaloylgrade zu erzielen. Unter Schutzgasatmosphäre wird CA-n in wasserfreiem Aceton über Nacht gelöst. Nach Zugabe von Phthalsäureanhydrid (2,4 mol je mol AGE), Triethylamin (1,3 mol je mol AGE) und DABCO (0,2 mol je mol AGE) wird die Mischung unter Rückfluss bei 60°C für 4 h gerührt. Der Abbruch erfolgt durch Fällen der Reaktionsmischung in 60°C warmen Wasser. Die weiße Suspension wird auf $\text{pH} \leq 3$ mit konzentrierter Salzsäure eingestellt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst, erneut in 60°C warmen Wasser gefällt und der pH auf ≤ 3 mit konzentrierter Salzsäure eingestellt. Der weiße Feststoff wird mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 90 % erhalten.

3.5.2 Bestimmung von $DS_{\text{Phthaloyl}}$ mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird der Substitutionsgrad an Phthalsäuregruppen $DS_{\text{Phthaloyl}}$ quantifiziert. In Abb. 46 ist das für Celluloseacetatphthalat repräsentative $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CAP-107 dargestellt, aufgenommen in d_6 -Aceton. Die Signale der Protonen des Cellulose-Grundgerüsts H-1 bis H-6 liegen zwischen 3,5-5,2 ppm. Eine eindeutige Zuordnung der Protonen ist nicht möglich, die Signalverbreiterung ist auf den Mischester und die einhergehende uneinheitliche Protonen-Umgebung zurückzuführen. Es liegen

unterschiedliche Substitutionsmuster entlang der Polymerkette vor. Da allerdings die selektive partielle Deacetylierung von CTA-n zu CA-n (Kap. 3.3) vorzugsweise an der 2/3-Position der AGE stattfindet, müssen auch die Phthalsäuregruppen hauptsächlich dort lokalisiert sein. Die Signale von H-1 bis H-6 entsprechen insgesamt sieben Protonen. Das Gesamtintegral kann daher auf den Wert 7 gesetzt werden und als Referenz dienen. Die Methylgruppen der Acetylgruppen liegen zwischen 1,5-2,1 ppm und damit im selben Bereich wie das Lösungsmittelpeak (Aceton: 2,05 ppm). Die Phenyl-Protonen zeigen ein Multiplett zwischen 7,3-8,1 ppm und entsprechen insgesamt vier Protonen. Anhand von Glg. 25 kann nun $DS_{\text{Phthaloyl}}$ für CAP-107 berechnet und auf 0,3 ermittelt werden.

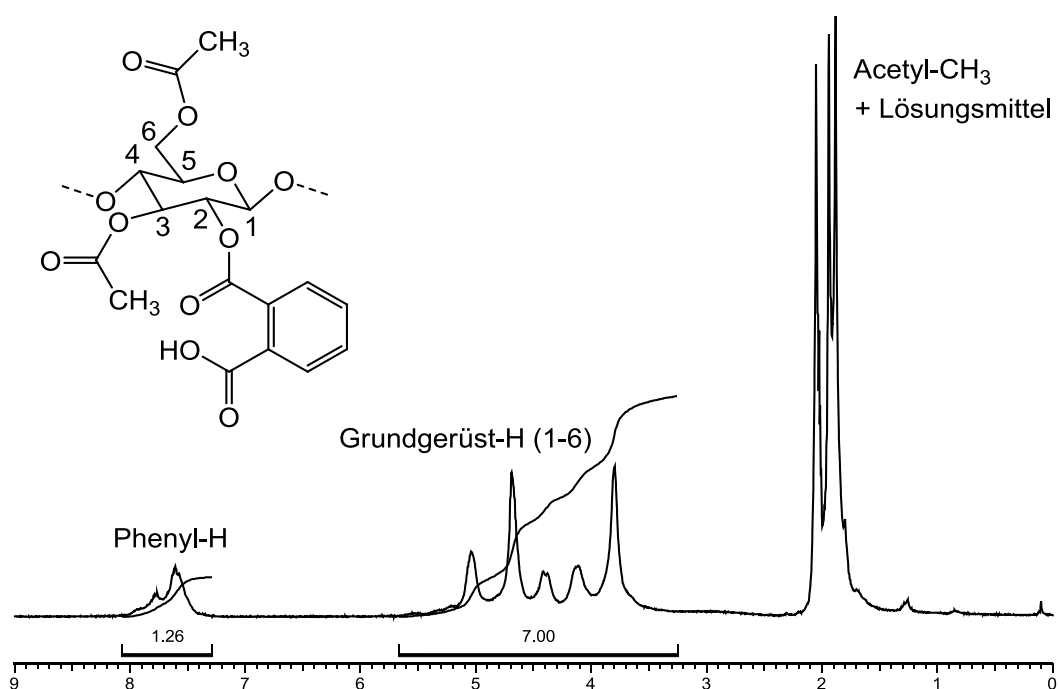


Abb. 46: ^1H -NMR-Spektrum von Celluloseacetatphthalat CAP-107 in d_6 -Aceton.

$$DS_{\text{Phthaloyl}} = I_{\text{Phenyl-H}}/4$$

Glg. 25: Berechnung von $DS_{\text{Phthaloyl}}$ mit $I_{\text{Phenyl-H}}$ (Integral Phenyl-H). Als Referenz ist das Gesamtintegral der Grundgerüst-Protonen H-1 bis H-6 gleich 7.

Ein Überblick über die Polymerisationsgrade und Substitutionsgrade der hergestellten CAP-n sowie des kommerziell erhältlichen CAP-154 ist in Tab. 11 dargestellt. Allgemein liegt der $DS_{\text{Phthaloyl}}$ der in dieser Arbeit synthetisierten CAP-n zwischen 0,3-0,5, was gut mit der Literatur [67] übereinstimmt. Dabei spielt der verfügbare Anteil an Hydroxyl-Gruppen in der AGE von CA-n bezüglich des erzielbaren Substitutionsgrades an Phthaloyl-Gruppen eine entscheidende Rolle. Ausgehend von Celluloseacetate mit $DS_{\text{Ac}} = 2,4$ sind somit etwas höhere Phthaloylgrade erzielbar als mit $DS_{\text{Ac}} = 2,5$.

Tab. 11: Mittels Phthaloylierung hergestellte CAP-n mit definierten Polymerisationsgraden (P_n), Substitutionsgraden an Acetyl- (DS_{Ac}) und Phthalsäuregruppen ($DS_{Phthaloyl}$) sowie Gesamtsubstitutionsgrad (DS_{Ges}).

CAP-n P_n	DS_{Ac} (1H -PCA)	$DS_{Phthaloyl}$ (1H -CAP)	DS_{Ges}
42	2,4	0,5	2,9
67	2,4	0,4	2,8
69	2,5	0,3	2,8
98	2,5	0,3	2,8
107	2,5	0,3	2,8
124	2,4	0,4	2,8
133	2,5	0,3	2,8
154*	1,3 [°]	0,6	1,9

* Kommerziell erhältliches CAP. Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung auf der Stufe von CAPM (Kap. 3.6).

[°] Angabe des Herstellers

Wie bereits erwähnt, geht ein geringer Acetylgrad im Ausgangsprodukt mit inhomogenen Reaktionsbedingungen und einem geringen Gesamtsubstitutionsgrad DS_{Ges} einher. Auf Basis der höheren Ausgangsacetylgrade in CA-n ist der theoretisch mögliche Gesamtsubstitutionsgrad ($DS_{Ges} = 3$) in CAP-n mit Werten um 2,8-2,9 fast erreicht, welche dem maximal erzielbaren praktischen Wert entsprechen [67].

Laut Wagenknecht et al. [67] findet zwar keine Umesterung von Acetyl- zu Phthaloylgruppen bei der Zweitacylierung statt, jedoch kann bei der Aufarbeitung eine nachträgliche hydrolytische Abspaltung erfolgen. Das Ausmaß der Acetylabsplaltung liegt unter den angewandten Reaktionsbedingungen bei maximal 0,2 DS-Einheiten.

Das kommerziell verfügbare CAP-154 wird in Kap. 3.6 bezüglich seines Molekulargewichts auf der Stufe des Methylesters charakterisiert. Der Substitutionsgrad an Acetyl DS_{Ac} entspricht dem vom Hersteller angegebenen Wert.

3.5.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA) von CAP-n

Die sauren Verstärkerpolymere CAP-n werden in Kap. 4 zu Blends mit der basischen Matrix P(EA-co-4-VP) verarbeitet und unter anderem mittels Wärmeflusskalorimetrie DSC untersucht. Zur besseren Interpretation der DSC-Kurven werden die Füllerpolymere CAP-n mittels thermogravimetrischer Analyse TGA bezüglich ihrer Zersetzungstemperatur untersucht. Dabei wird die Massenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur

verfolgt, wobei von 50°C auf 500°C mit einer Heizrate von 5 K/min erhitzt wird. Während der Analyse wird der Probenraum mit Stickstoff gespült, um eine mögliche Oxidation durch Luftsauerstoff zu verhindern. In Abb. 47 ist ein für CAP-n repräsentatives Thermogramm von CAP-107 dargestellt. Zwei Pyrolyse-Stufen sind deutlich erkennbar, bei denen nach Roxin et al. [68] unter anderem Phthalsäureanhydrid als Zersetzungprodukt entsteht.

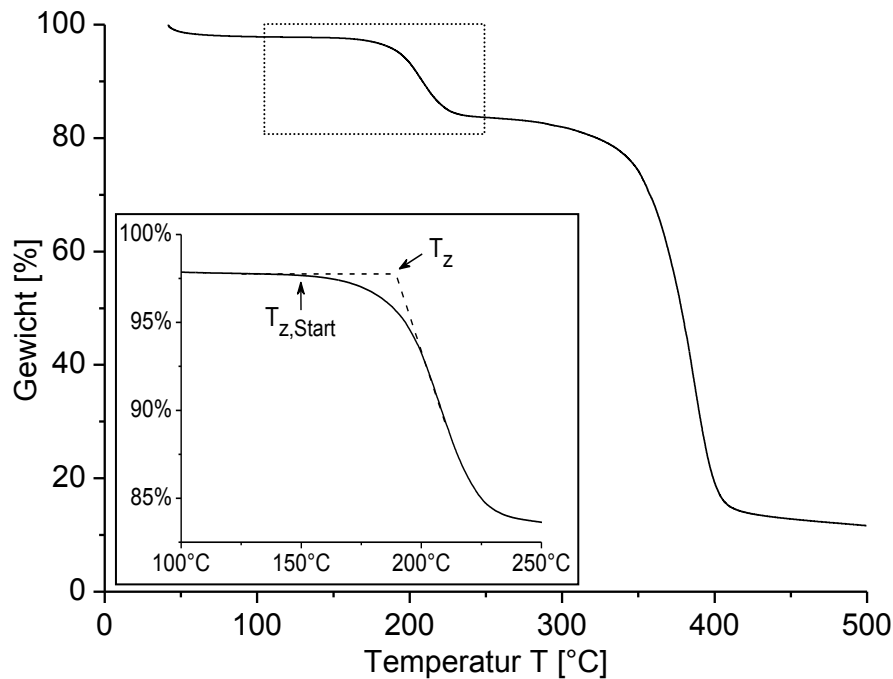


Abb. 47: Thermogravimetrische Analyse von CAP-107 zur Bestimmung von Zersetzungstemperatur (T_z) und Starttemperatur der Zersetzung ($T_{z, \text{Start}}$).

Mittels TGA kann die Zersetzungstemperatur (T_z) sowie die Starttemperatur $T_{z, \text{Start}}$, bei der die Probe sich zu zersetzen beginnt, bestimmt werden. Der Schnittpunkt der Tangenten, die in den Wendepunkten vor und nach der ersten Pyrolyse-Stufe gelegt werden, entspricht der Zersetzungstemperatur. Die Ergebnisse für die jeweiligen Verstärkerpolymeren sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Die Zersetzungstemperatur von CAP-n liegt generell um ca. 190°C, mit Ausnahme des kurzkettigen CAP-42, das eine niedrigere Zersetzungstemperatur besitzt. Aus dem dargestellten Thermogramm ist jedoch ersichtlich, dass die Zersetzung schon bei tieferen Temperaturen beginnt. Für die untersuchten CAP-n fängt sie zwischen 150°C und 160°C an. Diese Erkenntnis ist für die Charakterisierung der Blends mittels DSC (Kap. 4.2) von Bedeutung.

Tab. 12: Mittels TGA ermittelte Zersetzungstemperaturen (T_z) und Starttemperaturen der Zersetzung ($T_{z, \text{Start}}$).

CAP-n P_n	$T_{z, \text{Start}}$ [°C]	T_z [°C]
42	156	164
98	150	190
107	150	187
124	151	189
133	163	191
154	154	185

3.6 Celluloseacetatphthalatmethylester (CAPM-n)

Die Charakterisierung von CAP-n bezüglich Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung erfolgt mittels GPC auf der Stufe der abgebauten CTA-n (Kap. 3.2.3), da CAP-n aufgrund der Carbonsäuregruppen befähigt ist mit der stationären Phase des Trennsystems zu wechselwirken. Um aus CTA-n das entsprechende CAP-n herzustellen, werden allerdings zwei weitere Syntheseschritte durchlaufen. Die Polymeranalogie dieses Syntheweges soll überprüft werden, indem CAP-n durch Methylierung mittels Diazomethan zum Methylester CAPM-n umgesetzt und mittels GPC untersucht wird. Auf diese Weise soll auch ein kommerziell verfügbares CAP-n charakterisiert werden, welches ebenso zu Blends verarbeitet wird. Weiterhin wird ein CAPM-n als Füllerpolymer eingesetzt, um den Verstärkungseffekt von Blends ohne ionische Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füller zu untersuchen.

3.6.1 Methylierung von CAP-n

Die Synthese von CAPM-n dient zunächst einem rein analytischen Zweck und wird im kleinen Maßstab (50 mg CAP) angesetzt. Nur die Umsetzung von CAP-124 zum Methylester wird in der zehnfachen Menge angesetzt, um ein Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen herzustellen. Das Methylierungsmittel wird nach einer bekannten Vorschrift [69] hergestellt.

CAP-n wird in THF gelöst und tropfenweise mit Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Durch Zugabe weniger Tropfen Eisessig wird der Überschuss an Diazomethan entfernt. Nach Fällen der Reaktionsmischung in *n*-Hexan wird der weiße Feststoff in durchschnittlich 79 % Ausbeute erhalten.

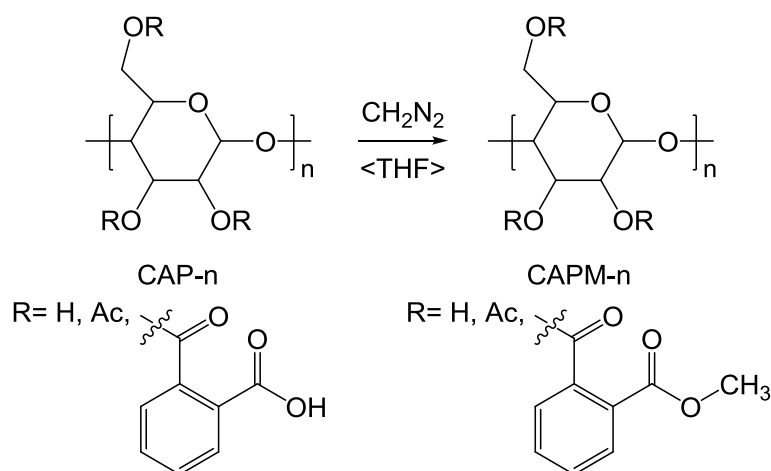


Abb. 48: Synthese von CAPM-n mittels Methylierung von CAP-n.

3.6.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von CAPM-n

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie soll die Methylierung von CAP-n zu CAPM-n auf ihre quantitative Umsetzung untersucht werden. In Abb. 49 sind Ausschnitte aus den in d_6 -Aceton gemessenen repräsentativen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von CAP-107 (A) und CAPM-107 (B) dargestellt. Die Grundgerüst-Protonen H-1 bis H-6 weisen Signale zwischen 3,5-5,2 ppm auf. Wie bereits in Kap. 3.5.2 erläutert, wird das Gesamtintegral I_{GG} für CAP-107 auf den Wert 7 gesetzt und dient als Referenz zur Festlegung des Integrals des Signals der Phenyl-Protonen $I_{\text{Phenyl-H}}$. Für CAPM-107 beinhaltet die hochfeldverschobene Signalgruppierung einen zusätzlichen Peak bei 3,9 ppm, der den Protonen der Methylphthalat-Gruppe zusteht. Da das Signal der Phenyl-H ($\delta = 7,3\text{-}8,1$ ppm) vor und nach der Methylierung vier Protonen entspricht, wird $I_{\text{Phenyl-H}}$ für CAPM-107 dem von CAP-107 gleichgesetzt. Daraus folgt für das Gesamtintegral, welches die Grundgerüst-H und Phthaloyl- CH_3 beinhaltet, ein Wert größer als 7. Anhand von Glg. 26 kann der Substitutionsgrad an Methylphthalat DS_{Me} für CAPM-107 berechnet und auf 0,3 ermittelt werden. Dieser Wert entspricht dem in Kap. 3.5.2 bestimmten $\text{DS}_{\text{Phthaloyl}}$, was eine quantitative Methylierung bestätigt.

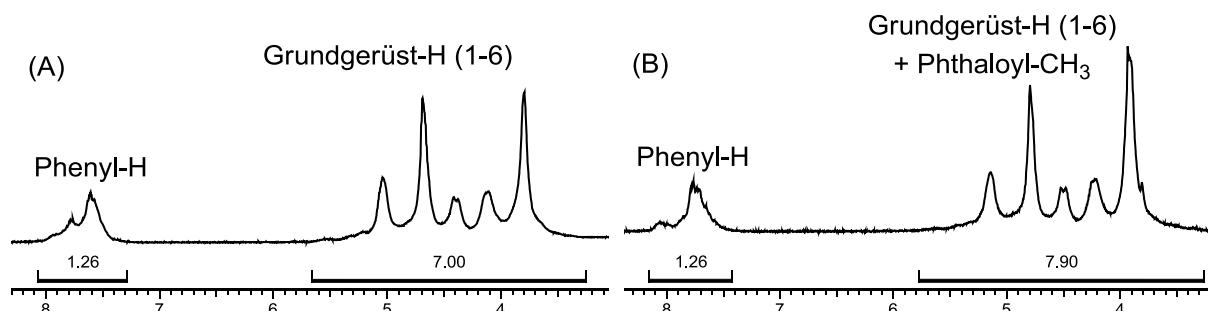


Abb. 49: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von CAP-107 (A) und CAPM-107 (B), also vor und nach der Methylierung.

$$DS_{Me} = (I_{Ges} - 7)/3$$

Glg. 26: Berechnung von DS_{Me} mit I_{Ges} (Gesamtintegral Grundgerüst-H + Phthaloyl- CH_3). Als Referenz dient das Integral der Phenyl-H im 1H -NMR-Spektrum des entsprechenden CAP-n.

3.6.3 GPC von CAPM-n

Die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC und universeller Kalibrierung wurde bereits in Kap. 3.2.3.3 erläutert. Sie ermöglicht die Bestimmung des wahren Molekulargewichts, auch wenn sich die chemischen und strukturellen Eigenschaften von Kalibrierstandard (PS) und Probe (CTA-n oder CAPM-n) unterscheiden. Es muss nur das chromatographische System (Säulen, Lösungsmittel und Temperatur) gleich gehalten werden. Diese Kalibriermethode basiert auf die Proportionalität des hydrodynamischen Volumens V_h zum Produkt aus intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht M gemäß Glg. 15. Dabei wird die GPC mit einem Konzentrationsdetektor sowie einem Viskositätsdetektor betrieben.

Analog zu CTA-n werden die Proben an CAPM-n mit genau bekannter Konzentration im Elutionsmittel DMAc mit 1 Gew% LiCl bei 40°C und einer Flussrate von 0,85 ml/min untersucht. Die Auswertung der in Abb. 50 dargestellten Elutionskurven von CAPM-n erfolgt anhand der bereits für CTA-n mittels Polystyrol-Standards aufgestellten universellen Kalibrierung (Abb. 34). Die Chromatogramme werden mit den dadurch ermittelten wahren Polymerisationsgraden der Methylestern gekennzeichnet. In Tab. 13 sind die wahren Molekulargewichte, Polymerisationsgrade und Polydispersitäten für CAPM-n zusammengestellt.

Die Polymerisationsgrade der auf CTA-107/-124/-133 basierenden Methylester weichen um maximal 4 Wiederholungseinheiten (WDE) ab. Die Abweichung liegt für die auf CTA-42/-98 sich bezogenden Methylester etwas höher, nämlich bis zu 8 WDE. Diese Abweichungen zwischen den Polymerisationsgraden von CTA-n und von CAPM-n sind auf die insgesamt drei Reaktionsstufen (CTA-n \rightarrow CA-n \rightarrow CAP-n \rightarrow CAPM-n) zurückzuführen. Dabei sind weniger die Reaktionen selbst sondern vielmehr die Aufarbeitungsschritte, nämlich das Fällen als Ursache für die nicht vollkommene Polymeranalogie zu betrachten. Für CTA-67/-69 fallen die Polymerisationsgrade auf der Stufe von CAPM-n viel zu hoch aus. Diese beiden Ansätze dienen dem Erproben des Syntheseweges und durch das häufigere Fällen der Polymere hat sich der zahlenmittlere Polymerisationsgrad hin zu höheren Werten verschoben. CAP-67 und CAP-69 werden deswegen nicht als Verstärker weiter eingesetzt. Für das kommerziell verfügbare CAP-n ergibt sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 48.626$ g/mol und ein Polymerisationsgrad von $P_n = 153$.

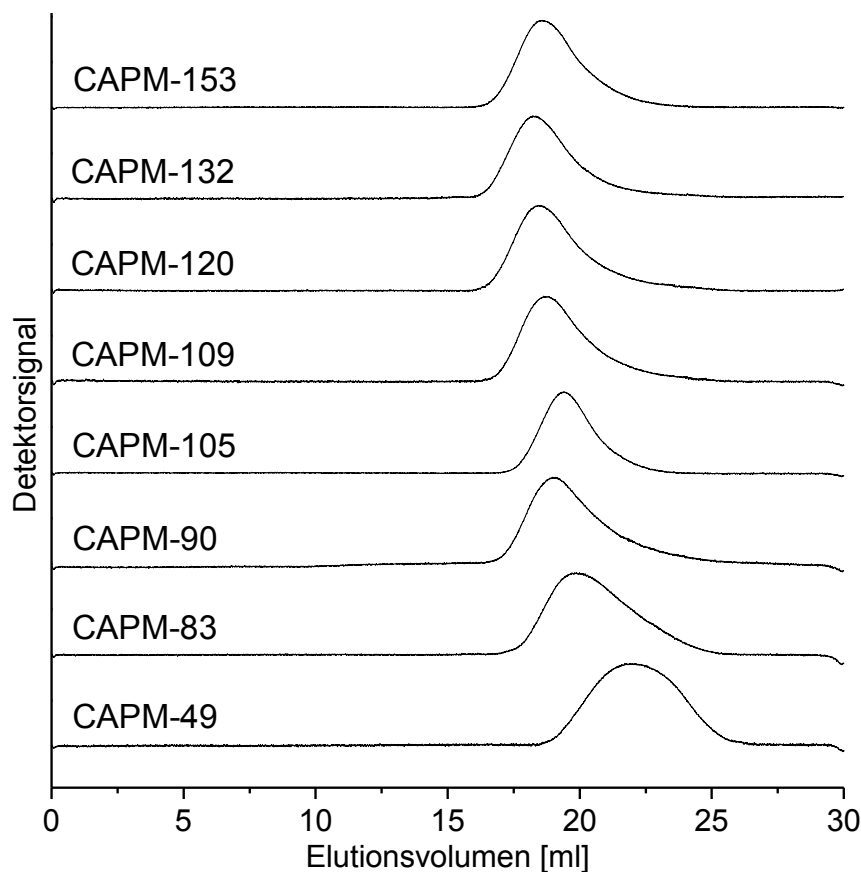


Abb. 50: Elutionskurven (RI-Detektor) von CAPM-n mit DMAc/LiCl als Elutionsmittel bei 40°C und einem Fluss von 0,85 ml/min.

Tab. 13: Polymerisationsgrade (P_n) von CTA-n und CAPM-n, wahre zahlenmittlere (M_n) und gewichtsmittlere (M_w) Molekulargewichte sowie Polydispersitäten (PD) von CAPM-n.

CTA-n P_n	CAPM-n P_n	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
42	49	16.561	18.433	1,1
69	83	26.656	33.809	1,3
98	90	28.502	42.011	1,5
67	105	33.328	40.730	1,2
107	109	34.588	52.413	1,5
124	120	39.559	63.301	1,6
133	132	42.462	68.898	1,6
-	153*	48.626	71.376	1,5

* Methyliertes kommerziell verfügbares CAP.

Wie bereits in Kap. 3.2.3.3 erläutert, liefert die universelle Kalibrierung weitere strukturelle Informationen. Als Brechungsindexinkrement wird für CAPM-n in DMAc mit 1 Gew% LiCl bei 40°C ein Mittelwert von 0,067 ml/g bestimmt. Für CAPM-153 (methyliertes kommerziell

verfügbares CAP) liegt der Brechungsindexinkrement mit 0,089 ml/g deutlich höher, was auf die strukturellen Unterschiede bezüglich Substitutionsgrade an Acetyl- und Phthaloyl-Gruppen zurückgeführt werden kann. Zum Vergleich wurde für CTA-n ein Wert von 0,045 ml/g ermittelt.

In Tab. 14 sind die hydrodynamischen Radien R_n , die intrinsischen Viskositäten $[\eta]$ sowie die MHS-Konstanten α und K für CAPM-n zusammengestellt und in Abb. 51 bis Abb. 54 mit den Ergebnissen für CTA-n aus Kap. 3.2.3.3 dargestellt.

Allgemein weisen CTA-n und CAPM-n mit vergleichbaren Polymerisationsgraden ähnliche hydrodynamische Radien und intrinsische Viskositäten auf. CAPM-83, -105 und -153 tanzen allerdings aus der Reihe. Für das auf kommerziell erhältlichem CAP basierende CAPM-153 kann dies auf strukturelle Unterschiede bezüglich der Substitutionsgrade zurückgeführt werden, was folglich auch für CAPM-83 und -105 angenommen werden kann. So müssen sich im Vergleich zu den Ausgangsprodukten CTA-67 und -69 neben dem bereits erwähnten Polymerisationsgrad auch die Substituentenverhältnisse verändert haben.

Die zwischen 1 und 1,8 liegenden α -Werte von CAPM-n weisen generell auf eine semi-flexible Struktur hin, wie bereits in Kap. 3.2.3.3 erläutert. Im niedermolekularen Bereich weist CAPM-49 einen etwas höheren α -Wert als CTA-42 und somit auch eine etwas höhere Steifigkeit auf. Die MHS-Konstanten K liegen für CTA-n und CAPM-n mit vergleichbaren Polymerisationsgraden in derselben Größenordnung. CAPM-153 fällt auch hier wieder deutlich aus der Reihe.

Tab. 14: Mittels GPC in DMAc/LiCl und universeller Kalibrierung ermittelte Strukturparameter von CAP-n: hydrodynamischer Radius (R_n), intrinsische Viskosität $[\eta]$ und MHS-Konstanten α und K .

CTA-n P_n	CAPM-n P_n	R_n [nm]	$[\eta]$ [dl/g]	α	K
42	49	3,667	0,18	1,8	$3,4 \cdot 10^{-9}$
69	83	5,549	0,37	1,6	$2,2 \cdot 10^{-8}$
98	90	7,051	0,60	1,26	$9,0 \cdot 10^{-7}$
67	105	6,736	0,51	1,08	$5,5 \cdot 10^{-6}$
107	109	7,978	0,7	1,12	$3,7 \cdot 10^{-6}$
124	120	8,805	0,79	1,1	$4,4 \cdot 10^{-6}$
133	132	9,714	0,97	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$
-	153*	8,665	0,65	1,04	$6,1 \cdot 10^{-6}$

* Methyliertes kommerziell verfügbares CAP.

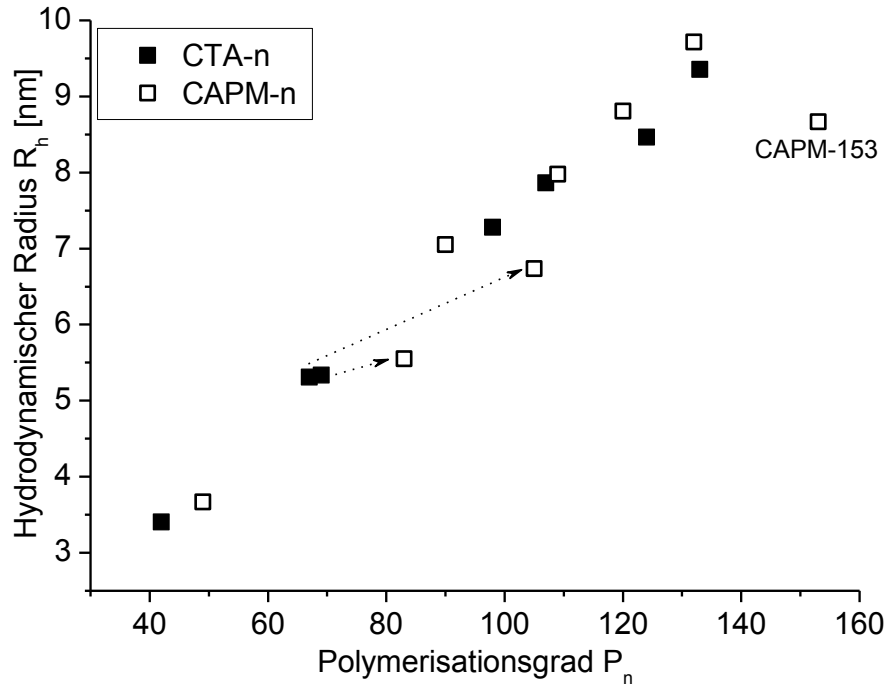


Abb. 51: Hydrodynamische Radien (R_h) von CTA-n und CAPM-n relativ zum Polymerisationsgrad (P_n).

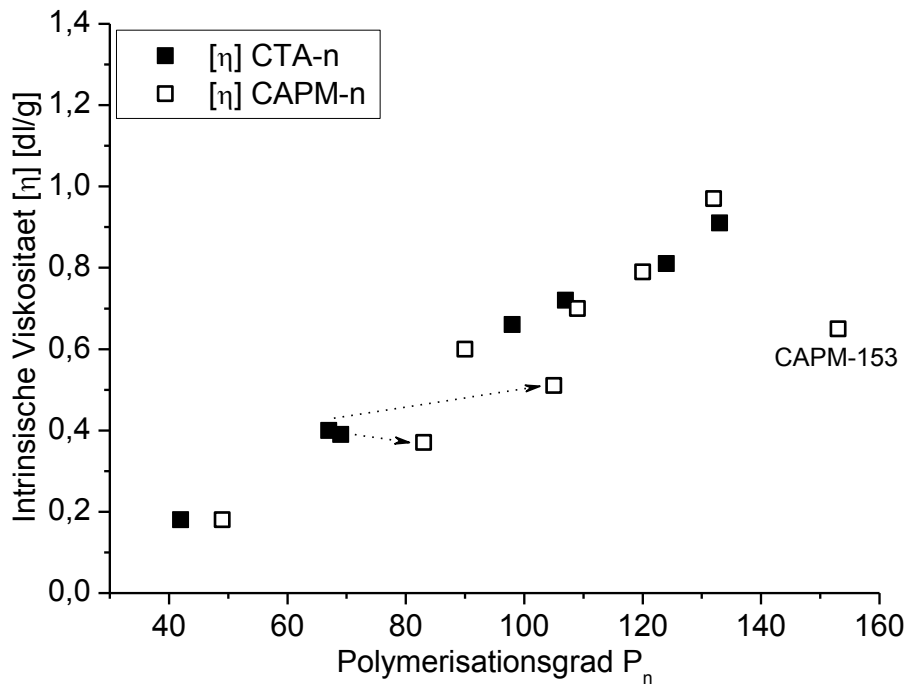


Abb. 52: Intrinsic Viskositäten [η] von CTA-n und CAPM-n relativ zum Polymerisationsgrad (P_n).

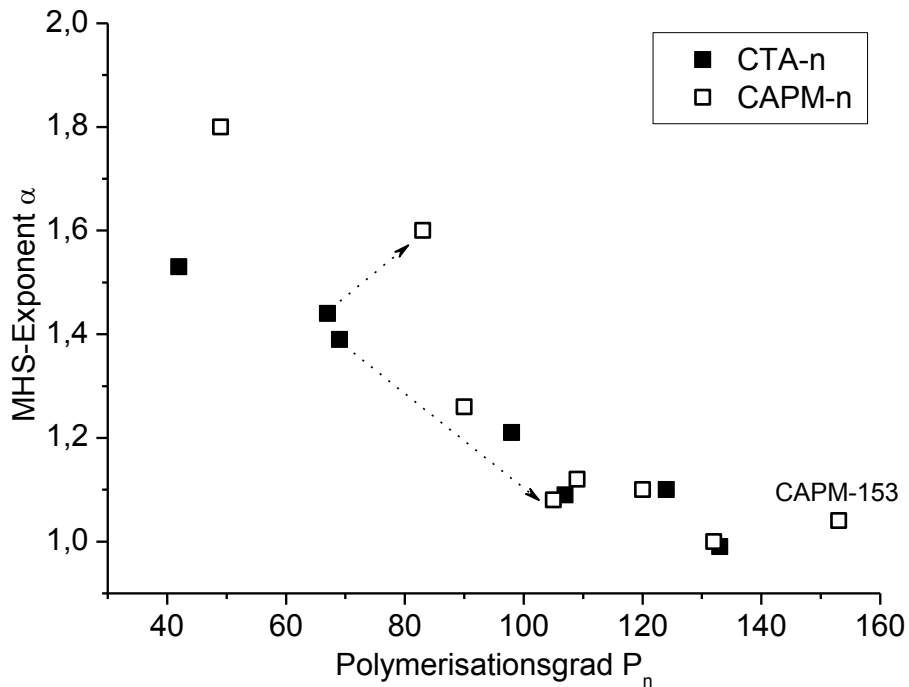


Abb. 53: MHS-Exponent (α) von CTA-n und CAPM-n relativ zum Polymerisationsgrad (P_n).

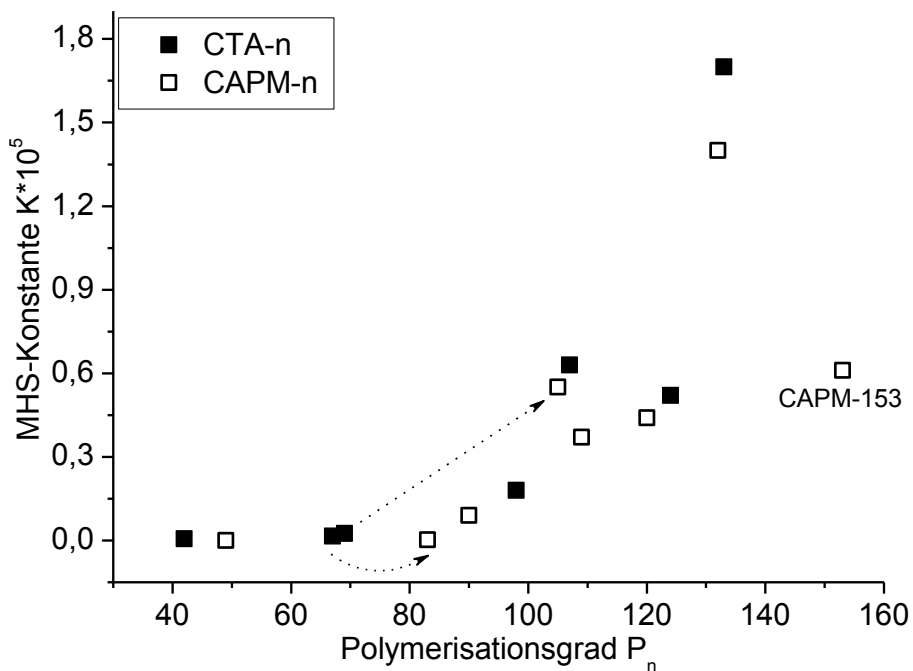


Abb. 54: MHS-Konstante (K) von CTA-n und CAPM-n relativ zum Polymerisationsgrad (P_n).

3.7 Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP)

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Herstellung der Ionomerblends Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP) als basische Matrix eingesetzt, welche bereits in früheren Arbeiten synthetisiert wurde [27][31]. Die radikalische Copolymerisation der Monomere

Ethylacrylat ($r_{EA} = 0,29$) und 4-Vinylpyridin ($r_{VP} = 2,58$) verläuft statistisch und nichtazeotrop. Die Copolymerisationsparameter r_{EA} und r_{VP} beider Monomere deuten darauf hin, dass 4-Vinylpyridin bevorzugt eingebaut wird. Da sich deshalb die Monomerzusammensetzung während der Reaktion verändert und an 4-Vinylpyridin verarmt, wird die Reaktion bei einem Umsatz kleiner als 10 % abgebrochen. Dies ist auch deshalb notwendig, da ansonsten der Norrish-Trommsdorf-Effekt eintritt, bei der die Reaktion einer Selbstbeschleunigung unterliegt. Im Laufe der Reaktion nimmt die Viskosität des Gemisches aufgrund des Kettenwachstums der Polymerradikale zu. Jedoch kommt es für sehr große Polymerradikale zu Diffusionshinderungen, es finden weniger Abbruchreaktionen statt und die Radikalkonzentration nimmt zu: die Reaktion ist stark exotherm und explosionsgefährdet. Beim Durchlaufen dieses Geleffektes nimmt der Polymerisationsgrad stark zu und die Polydispersität wird sehr breit.

Um die Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten zu gewährleisten, muss die in dieser Arbeit synthetisierte Matrix analoge mechanische Eigenschaften besitzen zu der von Datko [27] und Eggert [31]. Das mittlere Molekulargewicht der Matrix ist dabei ganz besonders von Bedeutung und wird mittels GPC in THF relativ zu PS bestimmt. Weiterhin soll die Matrix 8 mol% 4-Vinylpyridin enthalten. Die genaue Einstellung des Gehaltes an eingebautem 4-Vinylpyridin erweist sich jedoch als schwierig aufgrund des niedrigen Molenbruchs von 0,02 in der Ausgangsmischung und erfordert deshalb mehrere Reaktionsansätze. Dies wird in dem Copolymerisationsdiagramm für die nichtazeotrope und statistische Copolymerisation von 4-Vinylpyridin (4-VP) und Ethylacrylat (EA) in Abb. 55 verdeutlicht. Für sehr kleine Molenbrüche $M_{4VP}/(M_{4VP}+M_{EA})$ haben kleinste Variationen des bevorzugt eingebauten Monomers M_{4VP} in der Ausgangsmischung erhebliche Auswirkungen auf das Einbauverhältnis $m_{4VP}/(m_{4VP}+m_{EA})$ im Copolymeren.

Die Bestimmung des 4-Vinylpyridingehalts erfolgt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Dabei werden die Integrale der Signale der aromatischen Wasserstoffatome des 4-Vinylpyridins und der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe des Ethylacrylats zueinander ins Verhältnis gesetzt.

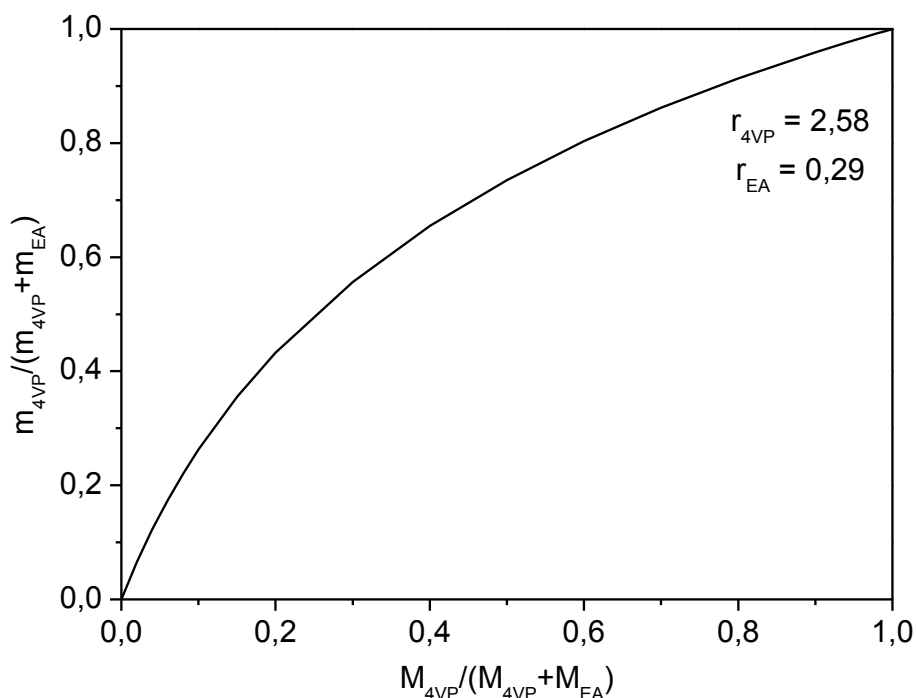


Abb. 55: Copolymerisationsdiagramm für die nichtazeotrope und statistische Copolymerisation von 4-VP und EA mit $m_{4VP}/(m_{4VP}+m_{EA})$ als Molenbruch an in das Polymer eingebautem 4-VP und $M_{4VP}/(M_{4VP}+M_{EA})$ als Molenbruch an 4-VP in der Ausgangsmischung.

3.7.1 Radikalische Copolymerisation von EA und 4-VP

Die Reaktionsgleichung zur radikalischen Copolymerisation von Ethylacrylat und 4-Vinylpyridin ist in Abb. 56 dargestellt.

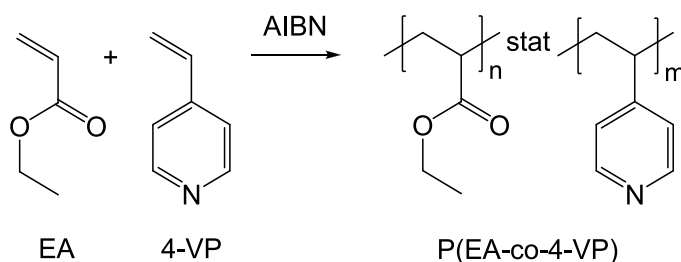


Abb. 56: Synthese der Matrix $P(\text{EA-co-4-VP})$ mittels radikalischer Copolymerisation von Ethylacrylat (EA) und 4-Vinylpyridin (4-VP).

Ethylacrylat und 4-Vinylpyridin werden in Anwesenheit von 0,2 mol% AIBN in einer freien radikalischen Copolymerisation in Substanz bei 65°C umgesetzt. Während der Reaktion ist auf eine homogene Durchmischung und auf die Viskosität der Mischung zu achten, um einen unerwünschten Norrish-Trommsdorf-Effekt zu vermeiden. Nach etwa zwei Stunden Reaktionszeit ist ein rascher Viskositätsanstieg sichtbar und beim Auftreten von Bläschen am Glasrand wird die Reaktionsmischung augenblicklich im Eisbad gekühlt und in

Petrolether gefällt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Umfällen aus THF in Petrolether. Das gelbliche, gelartige Produkt wird in 6 Gew% Ausbeute erhalten.

3.7.2 GPC von P(EA-co-4-VP)

Das mittlere Molekulargewicht und die Polydispersität der Matrix wird mittels GPC in THF relativ zu PS bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min charakterisiert und mit der Matrix von Datko [27] verglichen. Die in Abb. 57 dargestellte Eichkurve dient dem Auswerten der in Abb. 58 dargestellten Elutionskurven.

In Tab. 15 sind die GPC-Ergebnisse für die in dieser Arbeit hergestellte Matrix und die Vergleichsmatrix [27] zusammengestellt. Die beiden Polymeren unterscheiden sich zwar in ihren mittleren Molekulargewichten voneinander, in beiden Fällen wird jedoch die Entanglement-Molmasse überschritten, die für Vinylpolymer bei 5.000-10.000 g/mol liegt [5]. Die Matrizen sind somit bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften vergleichbar, da die Netzbogenlänge zwischen den Verschlaufungen gleich ist.

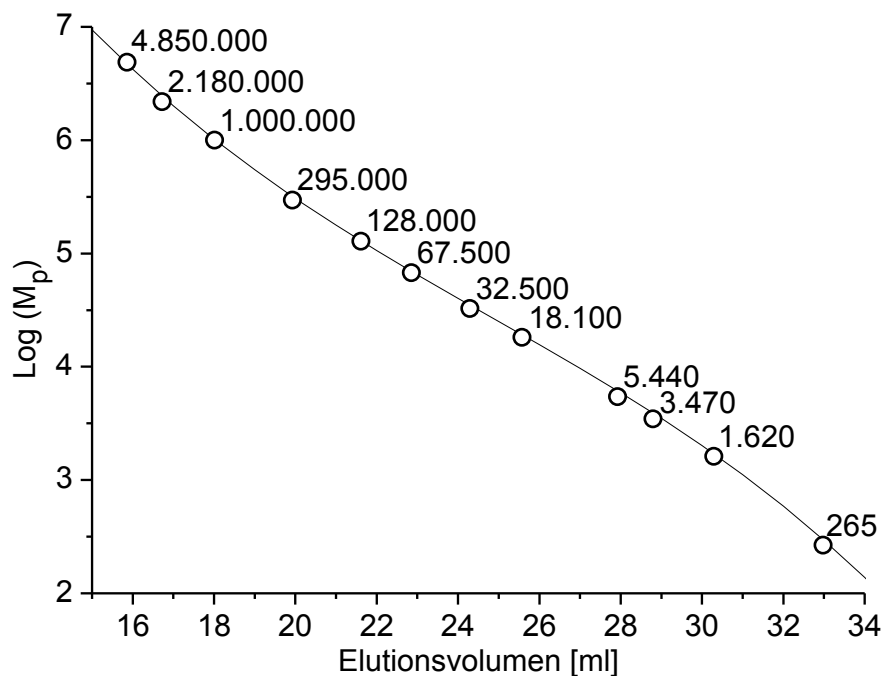


Abb. 57: Kalibrierung relativ zu PS aufgestellt mittels PS-Standards vermessen mit THF als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min.

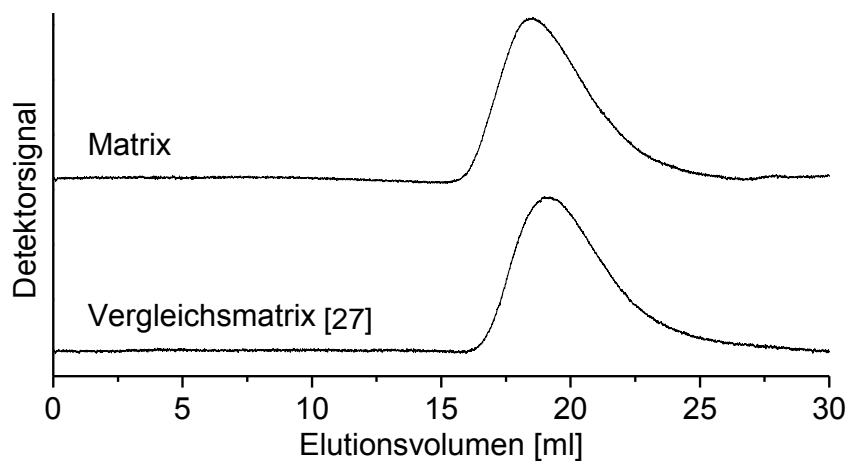


Abb. 58: Elutionskurven (RI-Detektor) von $P(\text{EA-co-4-VP})$ mit THF als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min .

Tab. 15: Zahlenmittlere ($M_n^{\text{PS,THF}}$) und gewichtsmittlere Molekulargewichte ($M_w^{\text{PS,THF}}$) sowie Polydispersitäten ($PD^{\text{PS,THF}}$) für $P(\text{EA-co-4-VP})$ relativ zu PS.

P(EA-co-4-VP)	$M_n^{\text{PS,THF}}$ [g/mol]	$M_w^{\text{PS,THF}}$ [g/mol]	$PD^{\text{PS,THF}}$
Matrix	238.207	713.014	3,0
Vergleichsmatrix [27]	180.110	489.010	2,7

4 Synthese und Charakterisierung der Blends

Im Rahmen dieser Arbeit werden 22 Säure-Base-Blends bestehend aus Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP) als basische Matrix und Celluloseacetatphthalat CAP-n als saures Verstärkerpolymer hergestellt. Dabei wird einerseits der Polymerisationsgrad des Verstärkers, andererseits sein Gewichtsanteil im Blend variiert, um später den Einfluss der jeweiligen Größe auf den Verstärkungseffekt in Ionomerblends zu erfassen.

Weiterhin wird ein Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten hergestellt, bestehend aus P(EA-co-4-VP) als Matrix und Celluloseacetatphthalatmethylester CAPM-120 als Füller. Dieser Blend soll Aufschluss über den Einfluss ionischer Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füller auf den Verstärkungseffekt geben.

Die hergestellten Blends werden mit einem „B“ für „Blend“ und dem Namen des eingesetzten Füllers gekennzeichnet, so dass Blend und Füller klar unterschieden werden können und aus dem Blendbezeichnung der eingesetzte Füller sofort ersichtlich ist.

In diesem Kapitel wird zunächst die Blendherstellung erläutert, anschließend wird die Mischbarkeit der Blendkomponenten mittels differentieller Wärmeflusskalorimetrie DSC und FTIR-Spektroskopie geprüft.

4.1 Synthese der Blends B-CAP-n und B-CAPM-n

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blends sind in Tab. 16 mit den jeweiligen Gewichts- und Verstärkeranteilen zusammengefasst. Es werden sechs Verstärkerpolymere CAP-n mit Polymerisationsgraden zwischen 42 und 154 zu Ionomerblends verarbeitet und Gewichtsanteile zwischen 5 Gew% und 30 Gew% eingestellt. Daraus entspringen sechs Blendserien, bei denen der Polymerisationsgrad des Verstärkerpolymers konstant bleibt und sein Gewichtsanteil variiert, sowie zwei weitere Blendserien, bei denen der Polymerisationsgrad des Verstärkers diesmal variiert und sein Gewichtsanteil im Blend konstant bleibt (22,6 Gew% bzw. 30 Gew%). Weiterhin wird ein Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen hergestellt, bestehend aus P(EA-co-4-VP) und 22,6 Gew% CAPM-120.

Tab. 16: Gewichtsanteile (w_V) und Verstärkeranteile (x_{COOH} bzw. x_{COOMe}) in den Blends B-CAP-n und B-CAPM-120.

	w_V [Gew%]	5	10	15	19	22,6	30
B-CAP-42	x_{COOH}	-	-	-	-	0,35	0,44
B-CAP-98		-	-	-	0,22	0,26	0,34
B-CAP-107		-	-	-	0,22	0,26	0,34
B-CAP-124		-	0,15	-	0,27	0,31	0,40
B-CAP-133		-	0,12	-	0,22	0,26	0,34
B-CAP-154		0,11	0,22	0,30	0,37	0,42	0,51
B-CAPM-120	x_{COOMe}	-	-	-	-	0,31	-

Die Herstellung der Ionomerblends B-CAP-n erfolgt analog zu früheren Arbeiten [27][31]. Die Komponenten Matrix und Verstärker wurden jedoch damals äquimolar zueinander bezüglich der Säure-Base-Gruppen eingesetzt. So schwanken zwar die Gewichtsanteile w_V (definiert nach Glg. 27) zwischen 7 Gew% und 29 Gew% je nach Verstärker, doch der Verstärkeranteil (definiert nach Glg. 28) blieb konstant ($x_{SH} = 0,5$).

$$w_V = 100 \cdot m_V / (m_V + m_M)$$

Glg. 27: Gewichtsanteil an Verstärker (w_V) als Funktion der Einwaage an Verstärker (m_V) und der Einwaage an Matrix (m_M).

$$x_{COOH} = n_{COOH} / (n_{COOH} + n_{Py})$$

Glg. 28: Verstärkeranteil (x_{COOH}) als Funktion der Anzahl an Carbonsäuregruppen des Verstärkers (n_{COOH}) und der Anzahl an Pyridingruppen der Matrix (n_{Py}).

Für CAP-n ist $DS_{Phthaloyl} = 0,3-0,5$ und somit liegt weniger als eine Carbonsäuregruppe pro AGE vor. Zur Einstellung äquimolarer Verhältnisse liegen dementsprechend die Gewichtsanteile an Verstärker zwischen 35-45 Gew% und sind damit deutlich höher als in früheren Arbeiten [26][31]. Um den üblichen, niedrigeren Bereich an Gewichtsanteil abzudecken und im Hinblick auf eine maximale Effizienz werden daher in den Blends B-CAP-n und B-CAPM-n Füllgraden zwischen 5-30 Gew% eingestellt. Folglich liegt keine Äquivalenz vor, sondern ein Unterschuss der Carbonsäuregruppen des Verstärkers gegenüber den Pyridingruppen der Matrix. Im Falle von kommerziell verfügbarem CAP-154 mit einem etwas höheren Phthaloylgrad ($DS_{Phthaloyl} = 0,6$) wird die Säure-Base-Äquivalenz mit 30 Gew% erreicht.

Alle Blends werden nach derselben Vorschrift hergestellt. Verstärker und Matrix werden jeweils in 50 ml THF über Nacht gelöst. Die zwei Lösungen werden mit gleicher Geschwindigkeit mittels einer automatischen Dosiereinheit (Hamilton Microlab 500) in 10 ml vorgelegtem THF zugetropft. Nach dem vollständigen Zutropfen der Blendkomponenten wird die klare Lösung eingeeengt und den dabei entstandenen durchsichtigen Filme zwei Tage unter Hochvakuum getrocknet. Anschließend werden die Blends zu Probenkörper mit definierten Dimensionen schmelzgepresst und ausgestanzt, um sie bezüglich ihres Phasenverhaltens und ihren mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

4.2 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die Betrachtung der Blends mit dem bloßen Auge liefert bereits Hinweise auf eine gewisse Homogenität. Alle Säure-Base-Blends B-CAP-n sind transparent, während der Blend ohne ionische Wechselwirkungen B-CAPM-120 trüb erscheint. Die optische Klarheit der Filme weist darauf hin, dass keine Domänen und somit Inhomogenitäten in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes vorliegen.

Mittels differentieller Wärmeflusskalorimetrie DSC (Differential Scanning Calorimetry) werden die thermischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Blends sowie auch der Matrix und der Verstärker untersucht. Mit dieser Methode werden Phasenübergänge erfasst und die molekulare Dispersität in den Blends untersucht. Ein mischbarer Blend verhält sich wie eine homogene Phase und weist einen einzigen Glasübergang auf, der im Allgemeinen zwischen den Glasübergangstemperaturen der einzelnen Komponenten liegt. Mittels DSC werden Inhomogenitäten in der Größenordnung von bis zu 50-100 Å erfasst [70].

Bei der DSC werden die Probe und ein leerer Referenztiegel einem gleichartigen Temperaturprogramm ausgesetzt. Damit Beide fortwährend die gleiche Temperatur besitzen, werden bei eintretenden Phasenübergängen in der Probe unterschiedliche Wärmemengen benötigt. Die hierbei auftretende Variation der erforderlichen elektrischen Leistung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet.

4.2.1 Säure-Base-Blends (B-CAP-n)

Matrix P(EA-co-4-VP), Verstärkerpolymere CAP-n sowie Säure-Base-Blends B-CAP-n werden mittels DSC mit einer Heizrate von 20 K/min untersucht. Die Probe an CAP-n wird zunächst auf -60°C gekühlt und in einem ersten Heizlauf erhitzt, bevor sie auf -60°C abgekühlt und in einem zweiten Heizlauf erneut erhitzt wird. Dabei wird die maximale Heiztemperatur an die Zersetzungstemperatur des jeweiligen CAP-n angepasst, die in

Kap. 3.5.3 mittels TGA bestimmt wird. Deswegen werden CAP-42/-107/-124/-133 bis 160°C und CAP-98/-154 bis 175°C erhitzt. So kann gerade noch die Glasübergangstemperatur T_g von CAP-n erfasst und ausgewertet werden, ohne dass die Probe im 1. Heizlauf zersetzt wird. Die Matrix wird auf ähnliche Weise untersucht, wobei die maximale Heiztemperatur 200°C beträgt.

Die Blends B-CAP-n werden zunächst auf -60°C gekühlt und in einem 1. Heizlauf auf 200°C erhitzt. Dabei wird zwar die Zersetzungstemperatur von CAP-n überschritten, so können aber alle eventuell auftretenden Glasübergangstemperaturen erfasst und ausgewertet werden, sowohl im Bereich des T_g der Matrix als auch des Verstärkers. Weil bei der DSC eine deutlich höhere Heizrate (20 K/min) angewandt wird als bei der TGA (5 K/min) findet bis 200°C nicht unbedingt eine Zersetzung des Verstärkers statt. Um dies zu überprüfen, wird ein 2. Heizlauf von -60°C bis 200°C durchgeführt, um mögliche Änderungen in der Morphologie der Blends zu erfassen, die auf den 1. Heizlauf zurückzuführen sind.

Die DSC-Kurven der Blends B-CAP-n werden in Abb. 59 bis Abb. 64 mit denen der Matrix und des jeweiligen Füllers CAP-n verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 17 zusammengefasst.

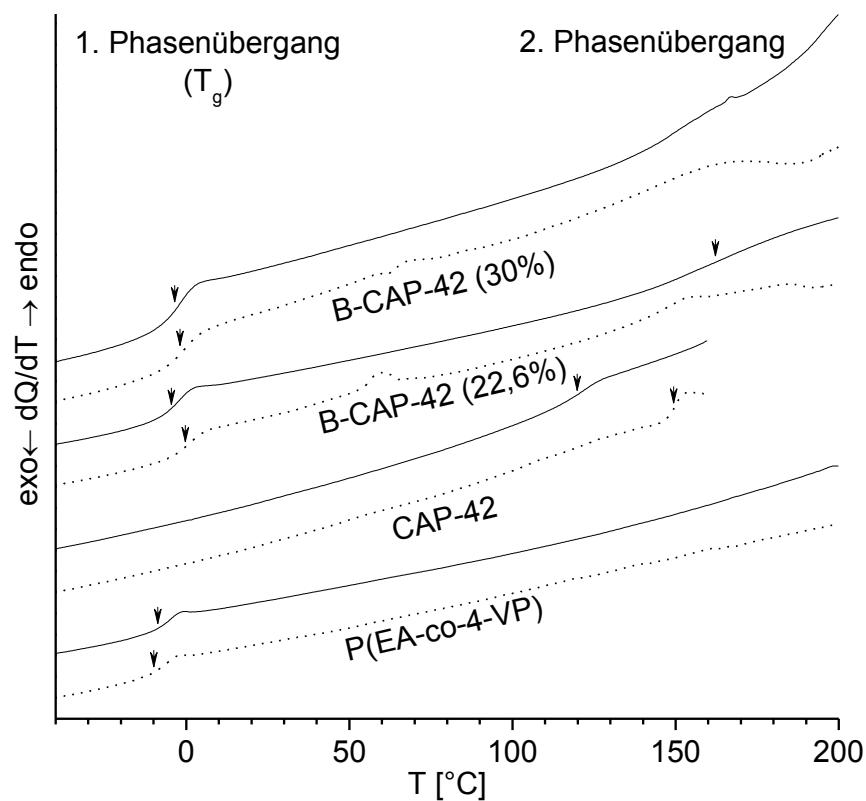


Abb. 59: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAP-42 und der Blends B-CAP-42. 1. Heizlauf (····) und 2. Heizlauf (—).

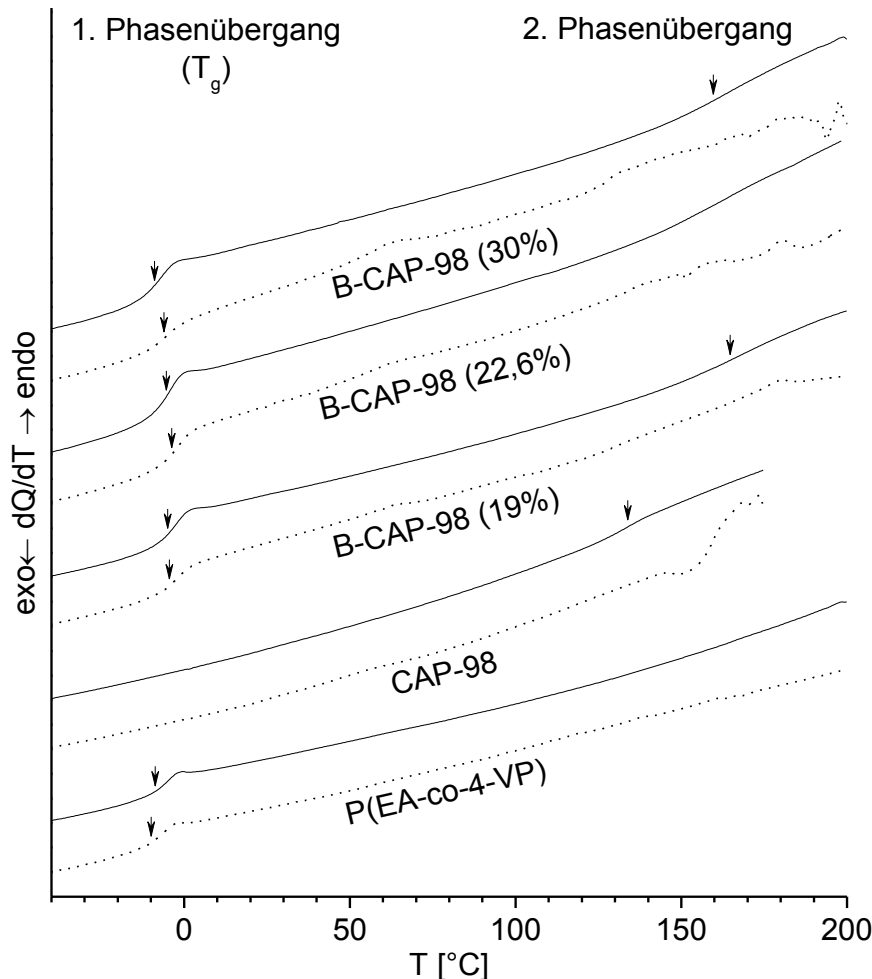


Abb. 60: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAP-98 sowie der Blends B-CAP-98. 1. Heizlauf (····) und 2. Heizlauf (—).

Das Matrixpolymer P(EA-co-4-VP) zeigt einen Glasübergang im 1. Heizlauf bei -10°C und im 2. Heizlauf bei -9°C . Diese Temperaturen liegen im Vergleich zu den Literaturwerten -7°C [27] und -4°C [31] etwas niedriger, sind aber dennoch vergleichbar.

Betrachtet man die Glasübergangstemperaturen der Verstärkerpolymere, so sind aus der Literatur zwei erheblich unterschiedliche Werte für CAP bekannt, nämlich $T_g = 142^{\circ}\text{C}$ [71] und $T_g = 173^{\circ}\text{C}$ [68], welche mittels DSC und einer Heizrate von 10 K/min bestimmt wurden. Im 1. Heizlauf weisen CAP-42, -133 und -154 einen Glasübergang zwischen 149°C und 163°C auf. Für CAP-98, -107 und -124 treten jedoch Artefakte bzw. Enthalpierrelexationen auf, die eine genaue Auswertung erschweren. Im 2. Heizlauf zeigen alle Verstärker CAP-n einen Glasübergang, der zwischen 119°C und 145°C liegt. In Abb. 65 sind die aus dem 1. und 2. Heizlauf ermittelten Glasübergangstemperaturen der Verstärker über deren Polymerisationsgrad aufgetragen. Speziell für die aus dem 2. Heizlauf ermittelten T_g besteht ein linearer Zusammenhang mit P_n . Die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen für CAP-n sind somit auf ihre ungleichen Kettenlängen zurückzuführen.

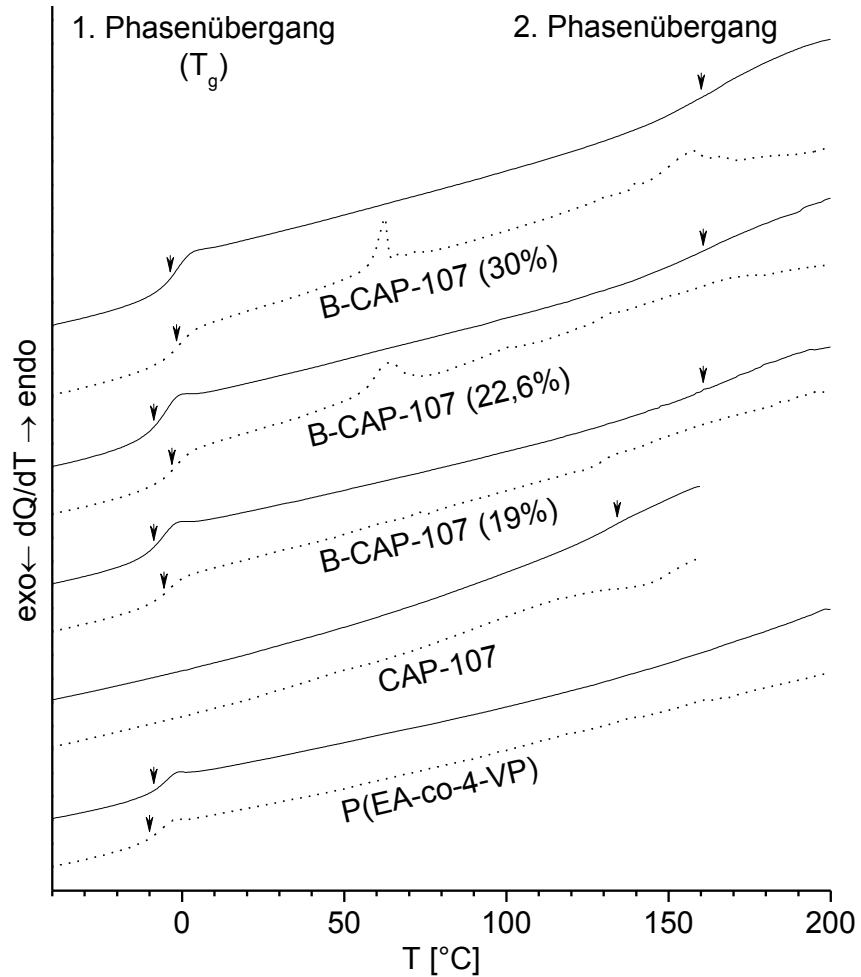


Abb. 61: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAP-107 und der Blends B-CAP-107. 1. Heizlauf (····), 2. Heizlauf (—).

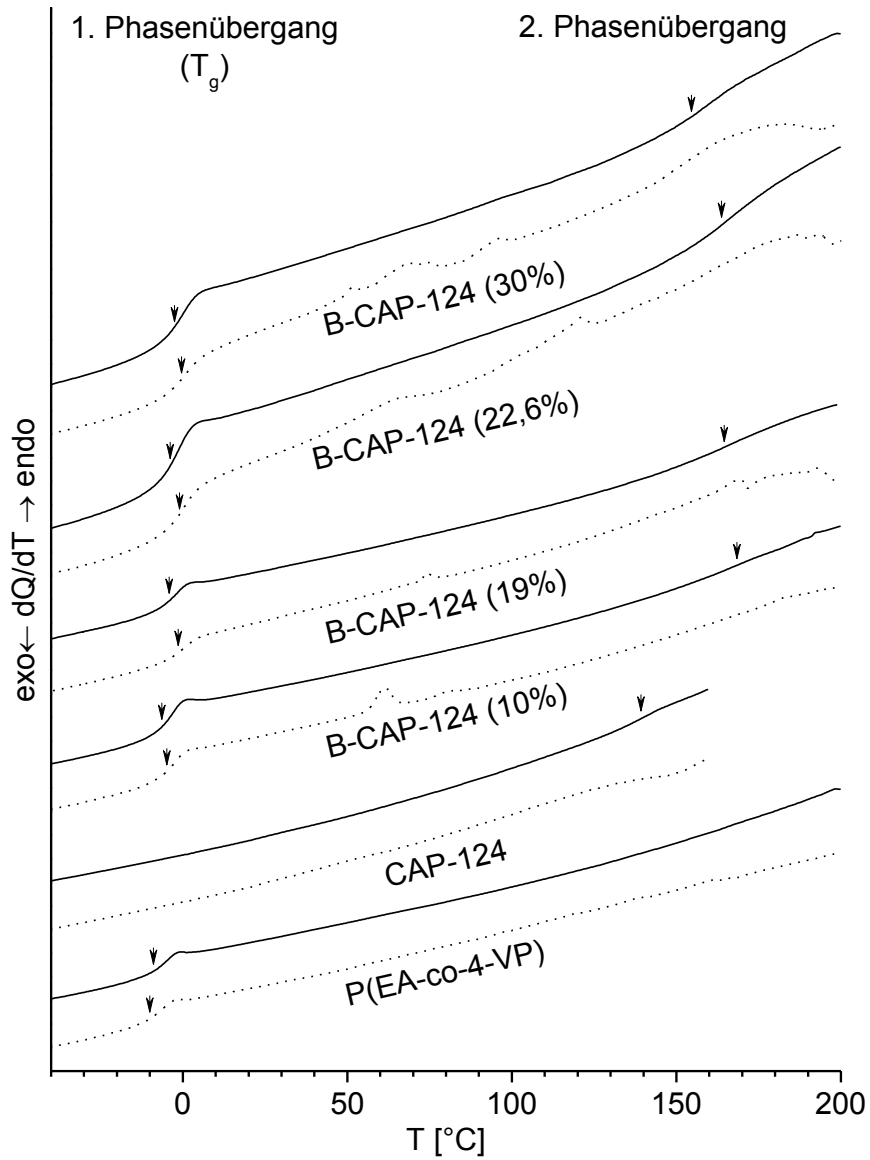


Abb. 62: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAP-124 und der Blends B-CAP-124. 1. Heizlauf (····), 2. Heizlauf (—).

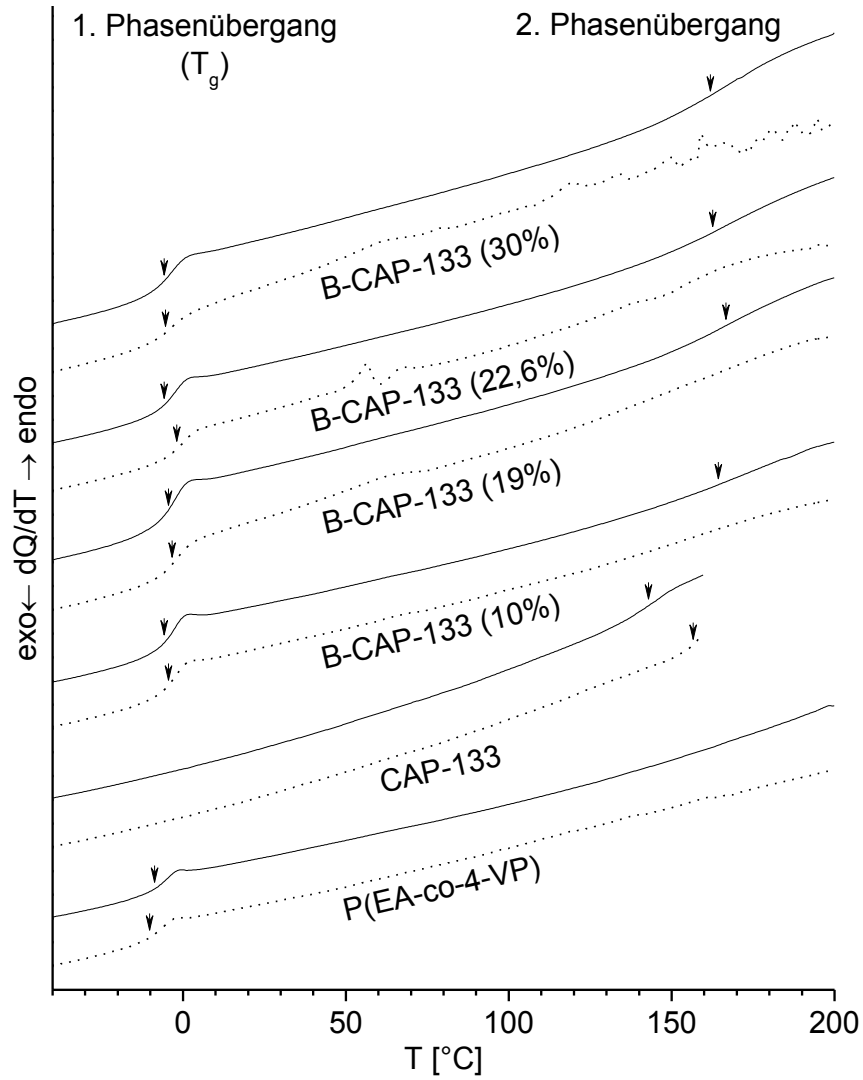


Abb. 63: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAP-133 und der Blends B-CAP-133. 1. Heizlauf (····), 2. Heizlauf (—).

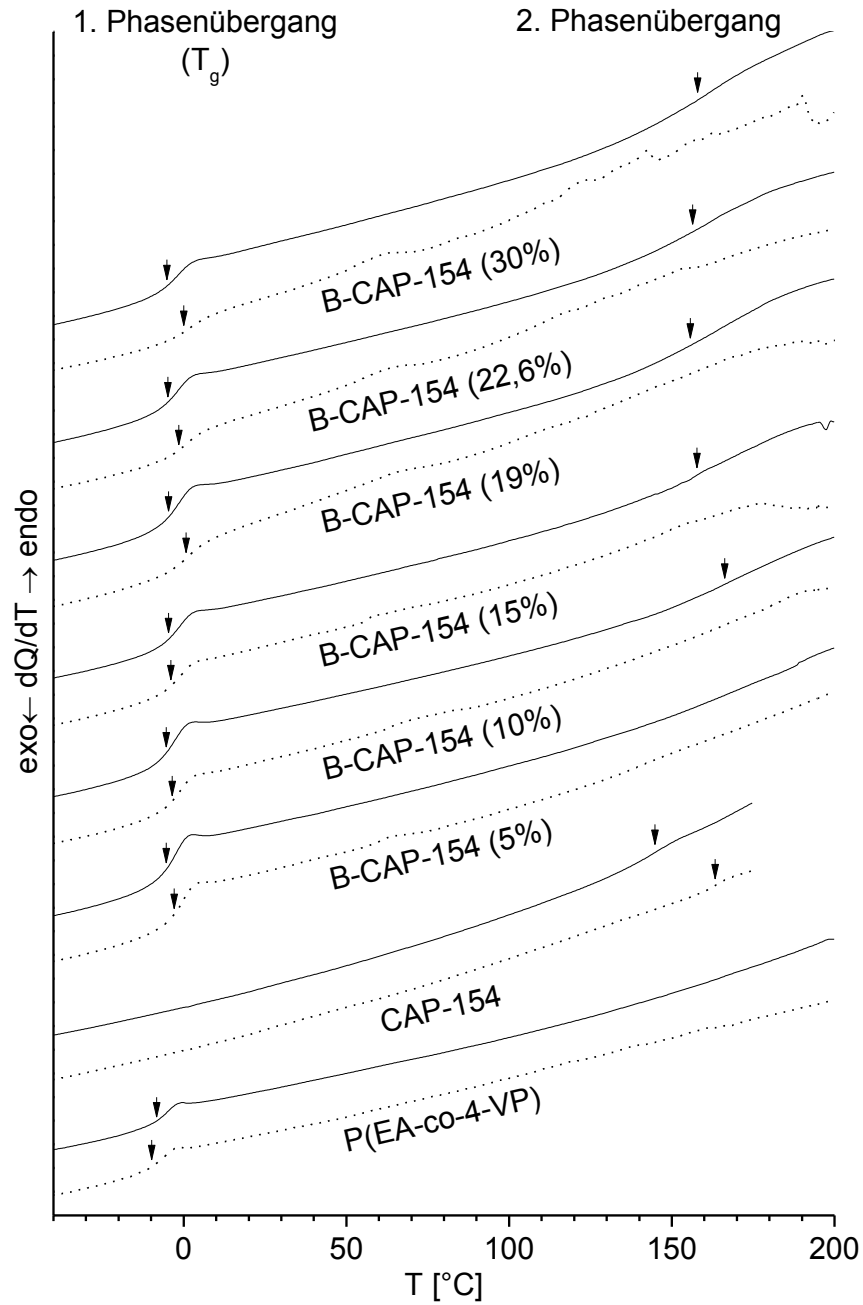


Abb. 64: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAP-154 und der Blends B-CAP-154. 1. Heizlauf (····) und 2. Heizlauf (—).

Tab. 17: Mittels DSC aus den 1. und 2. Heizläufen ermittelte Glasübergangstemperaturen (T_g) und ΔC_p -Werte von P(EA-co-4-VP), CAP-n und B-CAP-n sowie mittels der Fox-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen ($T_{g, Fox}$).

	w_V [Gew%]	1. Heizlauf		2. Heizlauf		$T_{g, Fox}$ [°C]
		T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·K]	
P(EA-co-4-VP)	-	-10	0,45	-9	0,35	-
CAP-42	-	149	0,14	119	0,24	-
B-CAP-42	22,6	-1	0,23	-5/162	0,34/0,29	12
	30	-2	0,27	-4	0,30	20
CAP-98	-	-	-	134	0,17	-
B-CAP-98	19	-4	0,33	-5/165	0,34/0,27	10
	22,6	-3	0,29	-5/161	0,32/0,31	14
	30	-6	0,22	-9/160	0,30/0,28	22
CAP-107	-	-	-	134	0,18	-
B-CAP-107	19	-6	0,30	-9/161	0,33/0,28	10
	22,6	-3	0,26	-9/161	0,31/0,21	14
	30	-2	0,28	-4/160	0,28/0,28	22
CAP-124	-	-	-	139	0,09	-
B-CAP-124	10	-5	0,35	-6/168	0,35/0,38	1
	19	-1	0,29	-4/165	0,27/0,36	10
	22,6	-1	0,27	-3/164	0,34/0,23	14
	30	0	0,22	-3/155	0,30/0,17	23
CAP-133	-	156	0,19	143	0,16	-
B-CAP-133	10	-5	0,39	-5/164	0,37/0,38	1
	19	-3	0,31	-5/167	0,32/0,30	11
	22,6	-2	0,31	-6/163	0,32/0,22	15
	30	-5	0,22	-5/162	0,28/0,35	24
CAP-154	-	163	0,10	145	0,16	-
B-CAP-154	5	-3	0,39	-5	0,36	-4
	10	-3	0,36	-5/166	0,38/0,19	1
	15	-4	0,38	-4/158	0,37/0,48	6
	19	1	0,27	-5/156	0,36/0,46	11
	22,6	-2	0,28	-5/156	0,39/0,42	15
	30	1	0,21	-5/158	0,33/0,42	24

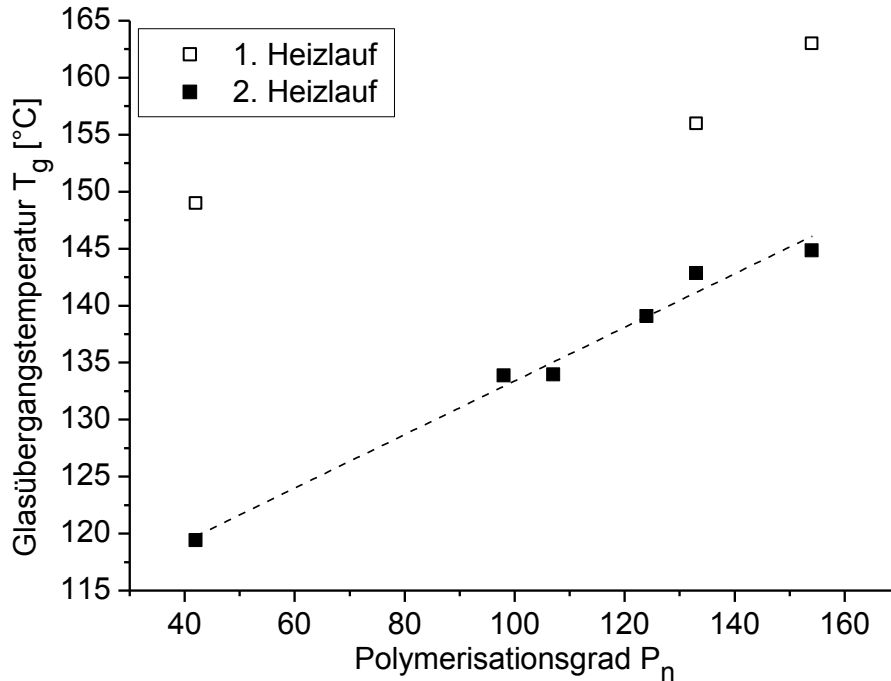


Abb. 65: Mittels DSC aus dem 1. und 2. Heizlauf bestimmte Glasübergangstemperaturen (T_g) für die Verstärker CAP-n relativ zu ihrem Polymerisationsgrad (P_n).

Alle Säure-Base-Blends B-CAP-n zeigen im 1. Heizlauf einen Glasübergang zwischen -6°C und 1°C , was im Vergleich zur reinen Matrix einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 3 K bis 11 K entspricht. Bei höheren Temperaturen treten im 1. Heizlauf wiederholt Artefakte auf. Im 2. Heizlauf zeigen alle Blends eine erste Glasübergangstemperatur zwischen -9°C und -3°C , was im Vergleich zur Matrix einer Erhöhung von bis zu 6 K entspricht, und einen zweiten Phasenübergang zwischen 155°C und 167°C . B-CAP-42 mit 30 Gew% an Füller weist im 2. Heizlauf ebenso einen zweiten Phasenübergang in diesem Temperaturbereich auf, der jedoch nicht korrekt ausgewertet werden kann.

Wie bereits erläutert dient die DSC zur Untersuchung der Blends auf ihre Homogenität, wobei eine molekular disperse Mischung zweier Polymeren einen einzigen Glasübergang aufweist, der zwischen den Glasübergangstemperaturen der einzelnen Komponenten liegt [70]. Ionomerblends bestehend aus P(EA-co-4-VP) als Matrix und Poly(phenylsulfonsäure) als Verstärker weisen beispielsweise sowohl im 1. als auch im 2. Heizlauf einen verbreiterten Glasübergang, der im Vergleich zum Matrixpolymer eine Erhöhung um bis zu 7 K bzw. 12 K je nach Verstärkerstruktur erfährt [27][31].

Betrachtet man die Glasübergangstemperaturen T_g der Blends B-CAP-n im 1. Heizlauf, so ist wie bereits erwähnt eine allgemeine Erhöhung der Glasübergangstemperatur ΔT_g von 3 K bis 11 K im Vergleich zur Matrix feststellbar. Dies stimmt mit den von Datko [27] und Eggert [31] beobachteten Temperaturerhöhungen überein. Im 2. Heizlauf fällt die Erhöhung des

ersten Phasenübergangs geringer aus, nämlich zwischen 0 K und 6 K. Allgemein ist weiterhin eine Zunahme von ΔT_g im 1. und im 2. Heizlauf mit wachsendem Gewichtsanteil an Verstärker feststellbar. Diese Beobachtung wird in Tab. 18 verdeutlicht.

Tab. 18: Erhöhung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zur Matrix (ΔT_g) im 1. und 2. Heizlauf (HL) für B-CAP-n mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an CAP-n (w_v).

	w_v [Gew%]			
	10	19	22,6	30
ΔT_g [K] (1. HL)	5-7	4-11	7-9	4-11
ΔT_g [K] (2. HL)	3-4	0-4	0-6	0-6

Dieser Anstieg der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Gewichtsanteil an Verstärker w_v wurde auch durch Datko [27] für das Blendsystem B-PPPSH (Kap. 1.3.3) beobachtet und steht in Einklang mit den ebenfalls ansteigenden, durch die Fox-Gleichung (Glg. 29) berechneten $T_{g, \text{Fox}}$ -Werten (Tab. 17), obgleich diese höher liegen.

$$1/T_g = w_1/T_{g,1} + w_2/T_{g,2}$$

Glg. 29: Fox-Gleichung mit den Glasübergangstemperaturen des Blends (T_g) und der Komponenten 1 ($T_{g,1}$) und 2 ($T_{g,2}$) sowie ihrer Gewichtsanteile (w_1 , w_2).

Die Fox-Gleichung (Glg. 29) dient zur Herleitung von Glasübergangstemperaturen in statistischen Co-Polymeren und wurde von Hofmann [26] auch zur Abschätzung von Glasübergangstemperaturen in molekulardispersen Blends verwendet. Die Berechnung erfolgt auf Basis der im 2. Heizlauf ermittelten Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blend-Komponenten.

Die in dieser Arbeit hergestellten Blends weisen zwar im 1. Heizlauf im Allgemeinen nur einen Glasübergang auf, im 2. Heizlauf jedoch zwei. Dieser zweite Phasenübergang $T_{2, \text{PÜ}}$ entspricht allerdings nicht der Glastemperatur T_g des Verstärkers, sondern liegt deutlich höher, nämlich zwischen dem Beginn der Zersetzung $T_{g, \text{Start}}$ und der Zersetzungstemperatur T_g des Verstärkers, die im Kap. 3.5.3 bestimmt wurden. Diese Beobachtung wird anhand von Tab. 19 verdeutlicht.

Tab. 19: Glasübergangstemperaturen (T_g), Starttemperaturen der Zersetzung ($T_{z, \text{Start}}$) und Zersetzungstemperaturen (T_z) der Verstärker CAP-n sowie mittels DSC aus dem 2. Heizlauf ermittelte zweite Phasenübergänge ($T_{2, \text{PÜ}}$) der Blends B-CAP-n.

CAP-n	T_g [°C] 2. Heizlauf CAP-n	$T_{z, \text{Start}}$ [°C] CAP-n	$T_{2, \text{PÜ}}$ [°C] 2. Heizlauf B-CAP-n	T_z [°C] CAP-n
CAP-42	119	156	162	164
CAP-98	134	150	160-165	190
CAP-107	134	150	160-161	187
CAP-124	139	151	155-168	189
CAP-133	143	163	162-167	191
CAP-154	145	154	158-166	185

Daraus folgt, dass die im 1. Heizlauf bei höheren Temperaturen auftretenden Artefakte und die im 2. Heizlauf bei Temperaturen zwischen 155°C und 168°C auftretende zweite Phasenübergänge $T_{2, \text{PÜ}}$ auf eine Zersetzung des Verstärkers zurückzuführen sind. Dies wird durch eine mit 20 K/min aufgenommene TGA-Kurve von CAP-107 überprüft (Abb. 66). Wie zu erwarten, erfährt die Kurve eine Verschiebung hin zu höheren Temperaturen im Vergleich zu einer mit 5 K/min gemessenen Kurve, so dass die Zersetzungstemperatur von CAP-107 von 187°C auf 207°C ansteigt. Doch die Zersetzung beginnt schon unterhalb 200°C, nämlich ab 171°C. Weiterhin wird bei der DSC-Messung nach dem 1. Heizlauf die Probe von 200°C auf -60°C mit 20 K/min abgekühlt und dem Zerfallstemperaturbereich ein weiteres Mal ausgesetzt, bevor der 2. Heizlauf startet.

Wie bereits in Kap. 3.5.3 erwähnt, entsteht bei der Pyrolyse von CAP Phthalsäureanhydrid [68]. Diese Zersetzung kann zusätzlich zur TGA-Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie einer auf 200°C mit 20 K/min erhitzten Probe an CAP-107 nachgewiesen werden (Abb. 66). Das in d_6 -Aceton aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist zusätzlich zu den in Abb. 46 auftretenden Peaks ein scharfes Multipllett bei 8,08 ppm, welches für Phthalsäureanhydrid charakteristisch ist. Durch die Abspaltung von Phthalsäureanhydrid im 1. Heiz- und Kühllauf der DSC-Messung geht das Cellulosederivat aufgrund der fehlenden Carbonsäuregruppen weniger Wechselwirkungen mit der Matrix ein, worauf das System phasensepariert. Im 2. Heizlauf liegt das Ionomerblend nicht mehr homogen vor, was den zweiten Phasenübergang bei hohen Temperaturen erklärt.

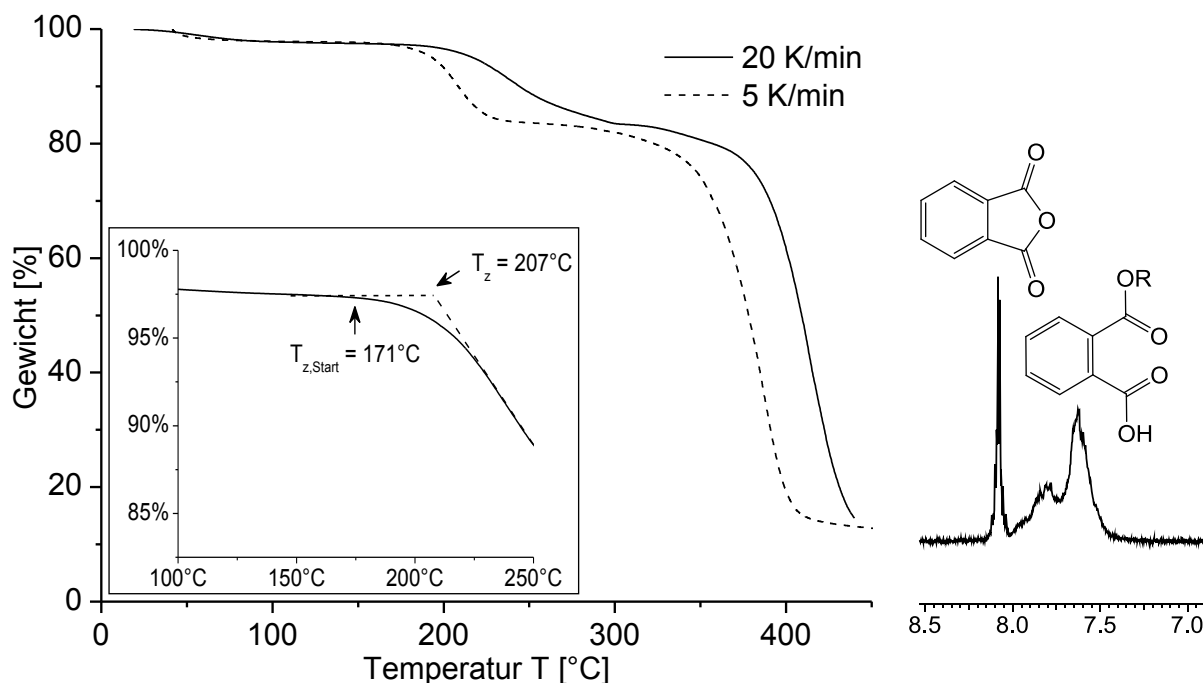


Abb. 66: Thermogravimetrische Analyse von CAP-107 mit 5 und 20 K/min zur Bestimmung von Zersetzungstemperatur (T_z) und Starttemperatur der Zersetzung ($T_{z, \text{Start}}$).

Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von auf 200°C erhitztes CAP-107 in d_6 -Aceton.

Allgemein liefern die thermischen Untersuchungen der Blends B-CAP-n mittels differentieller Wärmeflusskalorimetrie Hinweise auf Homogenität und somit auch auf Mischbarkeit der Komponenten Matrix und Füller. Die Blends weisen im 1. Heizlauf nur einen Glasübergang auf, der zu höheren Temperaturen deutlich verschoben ist. Das Auftreten eines zweiten Phasenübergangs bei hohen Temperaturen im 2. Heizlauf ist auf die Zersetzung des Füllers während dem 1. Heizlauf zurückzuführen.

4.2.2 Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen (B-CAPM-n)

Der in dieser Arbeit synthetisierte Blend B-CAPM-120 mit 22,6 Gew% an Füller besitzt keine ionischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Matrix P(EA-co-4-VP) und Füller CAPM-120. Wie bereits erwähnt, erscheint er schon mit dem bloßen Auge trüb, was auf Domänen mit Dimensionen größer als die Wellenlänge des Lichtes hinweist.

Dieser Blend sowie seine Komponenten werden analog zu den Blends mit ionischen Wechselwirkungen mittels DSC mit einer Heizrate von 20 K/min untersucht. Die Probe wird zunächst auf -60°C gekühlt und im 1. Heizlauf auf 200°C erhitzt, bevor sie auf -60°C abgekühlt und im 2. Heizlauf erneut auf 200°C erhitzt wird. Die DSC-Kurven des Blends B-CAP-120 und der Komponenten sind in Abb. 67 dargestellt. In Tab. 20 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

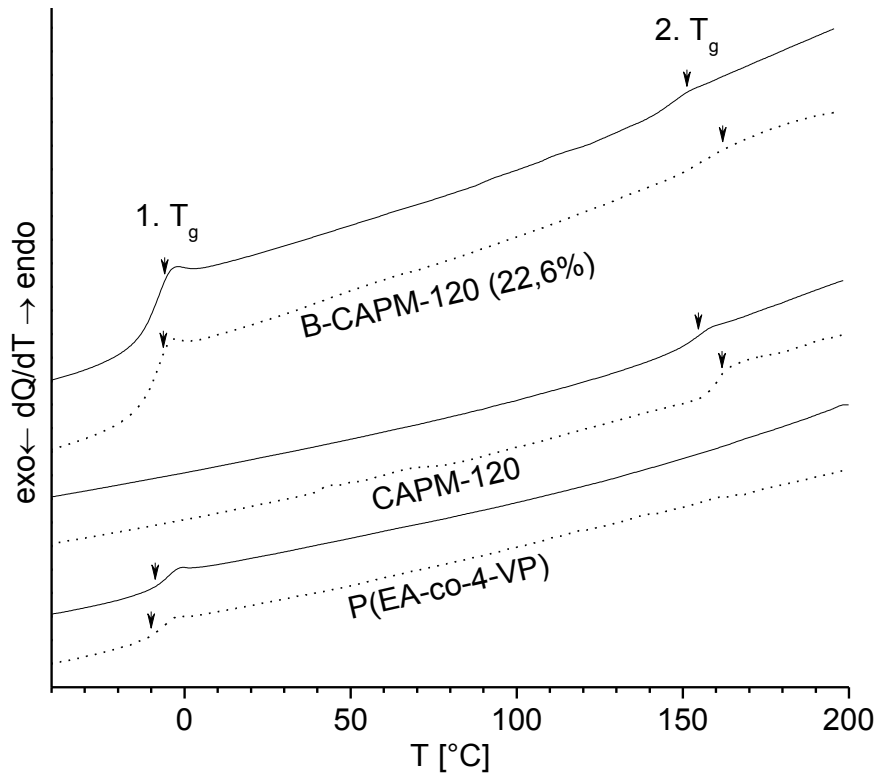


Abb. 67: DSC-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers CAPM-120 und des Blends B-CAPM-120. 1. Heizlauf (····) und 2. Heizlauf (—).

Tab. 20 Mittels DSC aus den 1. und 2. Heizläufen ermittelte Glasübergangstemperaturen (T_g) und Δc_p -Werte von P(EA-co-4-VP), CAPM-120 und B-CAPM-120.

Probe	w_v [Gew%]	1. Heizlauf		2. Heizlauf	
		T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]	T_g [°C]	Δc_p [J/g·K]
P(EA-co-4-VP)	-	-10	0,45	-9	0,35
CAPM-120	-	162	0,53	155	0,25
B-CAPM-120	22,6	-6/162	0,26/0,10	-6/150	0,30/0,08

Der Blend B-CAPM-120 zeigt im 1. Heizlauf zwei Glasübergangstemperaturen. Der erste Glasübergang liegt bei -6°C und weist damit im Vergleich zur reinen Matrix eine Erhöhung von 4 K auf. Der zweite Glasübergang bei 162°C entspricht dem des Füllers CAPM-120 im 1. Heizlauf. Im 2. Heizlauf treten erneut zwei Glasübergänge auf, wobei der erste unverändert bleibt. Der zweite Glasübergang bei 150°C entspricht dem des Füllers CAPM-120 im 2. Heizlauf und erfährt eine Erniedrigung von 5 K.

Die Untersuchung des Blends ohne ionischen Wechselwirkungen B-CAPM-120 mittels DSC liefert zusätzlich zur sichtbaren Trübung des Films einen Hinweis auf Inhomogenität,

aufgrund der in beiden Heizläufen auftretenden zwei Glasübergangstemperaturen, die den zwei Blendkomponenten eindeutig zugeordnet werden können.

4.3 FTIR-Spektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Blends werden mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) untersucht. Da die Mischbarkeit auf spezifische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beruht, soll anhand charakteristischer Absorptionsbanden der Protonentransfer als Folge von Säure-Base-Reaktionen zwischen basischer Matrix und saurem Verstärker nachgewiesen werden.

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Infrarot-Strahlung (normalerweise zwischen Wellenzahlen von 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1}) angeregt. Im FTIR-Spektrum können die Absorptionsbanden anhand ihrer Lage und Intensität funktionellen Gruppen zugeordnet werden, die meistens charakteristische Schwingungen zeigen, die den Rest des Moleküls nicht erfassen [72].

Für die molekular dispersen Ionomerblends bestehend aus knäuel förmiger Matrix P(EA-co-4-VP) und stäbchenförmigen Poly(phenylsulfonsäuren) als Füller hat sich die Änderung der Banden der basischen Pyridingruppe der Matrix aufgrund der Protonierung durch den sauren Füller bewährt, um die Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten nachzuweisen [27][29][31].

In dieser Arbeit sind die auf Cellulosederivate basierenden Blends grundlegend verschieden von den auf Poly(phenylsulfonsäure) basierenden Blends. Daher wird einerseits das einfache Modellblend P-MMP zum Vergleich herangezogen, welches aus 4-Picolin und 66 Gew% Monomethylphthalsäure MMP besteht. Andererseits wird das realistischere Modellblend B-MMP betrachtet, bestehend aus der Polymermatrix P(EA-co-4-VP) und 13 Gew% an MMP. Dabei liegen jeweils äquimolare Mengen an basischen und sauren Gruppen vor. Die FTIR-Spektren von Matrix, Füller und der Modellblends werden zum Vergleich mit den FTIR-Spektren von B-CAP-n herangezogen, um die für Säure-Base-Wechselwirkungen charakteristischen Banden zu erfassen.

4.3.1 Säure-Base-Blends (B-CAP-n)

Die FTIR-Spektren von 4-Picolin, MMP und des einfachen Modellblends P-MMP sind im Bereich zwischen 1520 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} in Abb. 68 dargestellt. Beide Komponenten sind aromatische Verbindungen. Im FTIR-Spektrum von 4-Picolin sind daher die Absorptionsbanden bei 1604 cm^{-1} und 1557 cm^{-1} auf C=C- und C=N-Valenzschwingungen im

Pyridinring zurückzuführen. MMP weist ebenso zwei aromatische C=C-Absorptionsbanden auf, bei 1597 cm^{-1} und 1577 cm^{-1} . Die im Spektrum von P-MMP neu auftretende Bande bei 1640 cm^{-1} ist gemäß Datko [27] und Eggert [31] dem protonierten Pyridinring zuzuordnen. Laut [27][31] nimmt gleichzeitig die Intensität der für den unprotonierten Pyridinring charakteristischen Banden ab. Dementsprechend sind im IR-Spektrum des Modellblends P-MMP die Banden bei 1604 cm^{-1} und 1557 cm^{-1} nicht mehr sichtbar. Auffallend ist weiterhin eine neue Bande bei 1615 cm^{-1} , die der Valenzschwingung des Carboxylat-Anions entspricht [72]. Sie ist im Vergleich zur Absorptionsbande der Carbonsäure bei 1682 cm^{-1} hin zu niedrigeren Frequenzen verschoben aufgrund der höheren Elektronendichte. Weiterhin hat die C=C-Valenzschwingung bei 1577 cm^{-1} an Intensität abgenommen und ist geringfügig zu höheren Frequenzen verschoben, weil die Konjugation zum Aryl-Ring beim Carboxylat-Anion geringer ist als bei der Carbonsäure. Somit können Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Modellblends P-MMP einerseits durch die Protonierung des 4-Picolins, andererseits durch die Deprotonierung von MMP anhand charakteristischer Absorptionsbanden im FTIR-Spektrum nachgewiesen werden.

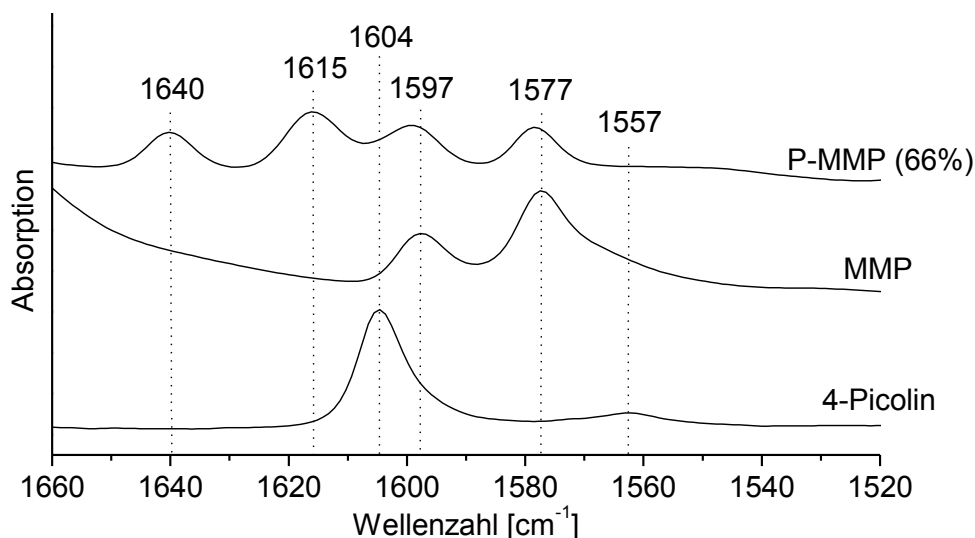


Abb. 68: Ausschnitt der FTIR-Spektren von 4-Picolin, Monomethylphthalsäure (MMP) und des Modellblends P-MMP.

Um dem zu untersuchenden System B-CAP-n zu nähern wird weiterhin das Modellblend B-MMP herangezogen. Die FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers MMP und des Modellblends B-MMP sind im Bereich zwischen 1520 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} in Abb. 69 dargestellt. Ähnlich wie für 4-Picolin, weist das Matrixpolymer P(EA-co-4-VP) Absorptionsbanden bei 1597 cm^{-1} und 1557 cm^{-1} , die auf C=C- und C=N-Valenzschwingungen im Pyridinring zurückzuführen sind. Im IR-Spektrum von B-MMP tritt die dem protonierten Pyridinring zugeordneten Bande bei 1639 cm^{-1} auf. Die

Intensitätsabnahme der für den unprotonierten Pyridinring charakteristischen Banden bei 1597 cm^{-1} und 1557 cm^{-1} ist allerdings schwer erkennbar. Auffallend ist jedoch die neue, teils überlagerte Bande bei 1608 cm^{-1} . In ähnlicher Weise wie im Modellblend P-MMP kann diese der Valenzschwingung des Carboxylat-Anions zugeordnet werden. Auch hier nimmt die Intensität der C=C-Valenzschwingung bei 1577 cm^{-1} ab und ist geringfügig zu höheren Frequenzen verschoben. Folglich werden auch in diesem Modellblend B-MMP die für Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten charakteristischen Absorptionsbanden im FTIR-Spektrum nachgewiesen.

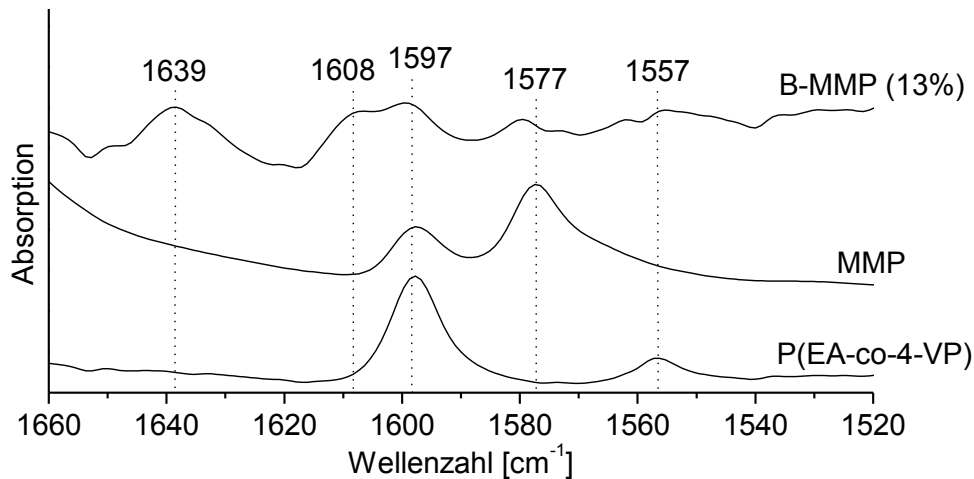


Abb. 69: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Füllers MMP und des Modellblends B-MMP.

Nun werden die FTIR-Spektren der Blends B-CAP-n mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Füller betrachtet, die in den Abb. 70 bis Abb. 75 dargestellt sind. Sie sind nach Füller sortiert, wobei die Spektren der Matrix, des jeweiligen Füllers CAP-n und des Modellblends B-MMP zum Vergleich ebenso abgebildet sind.

Obwohl die Bande für den protonierten Pyridinring bei 1639 cm^{-1} wenig intensiv und die des unprotonierten Pyridinringes bei 1557 cm^{-1} bezüglich ihrer Intensität unvermindert erscheint, weisen die Carboxylat-Bande bei 1608 cm^{-1} und die Intensitätsabnahme der C=C-Valenzschwingungsbande bei 1579 cm^{-1} die Deprotonierung der Füller in allen Blends eindeutig nach. Im Allgemeinen ist also weniger die Protonierung des Pyridins sondern die Deprotonierung der Carbonsäure in den FTIR-Spektren der Blends B-CAP-n feststellbar.

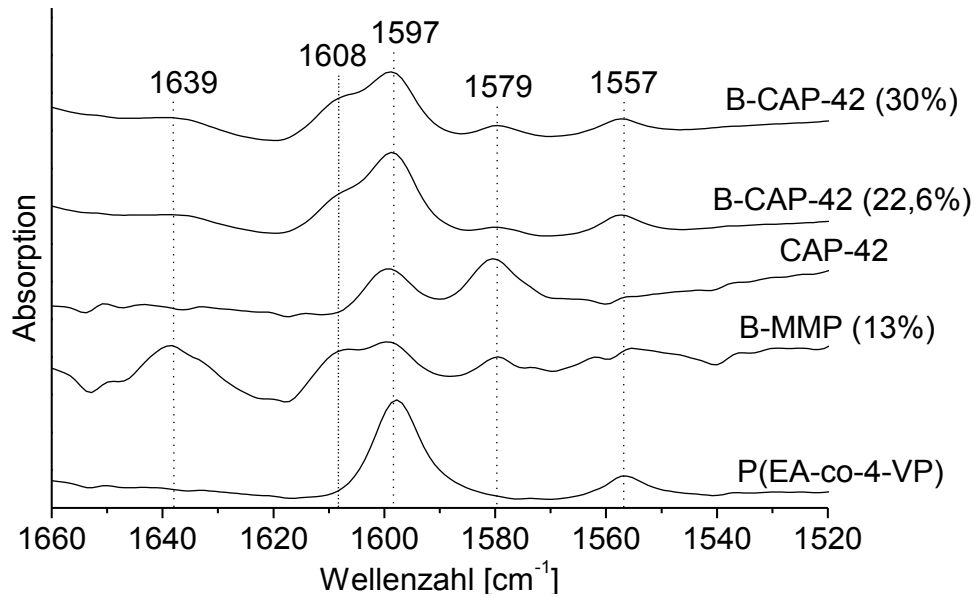


Abb. 70: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAP-42 und der Blends B-CAP-42 mit unterschiedlichen Füllgraden.

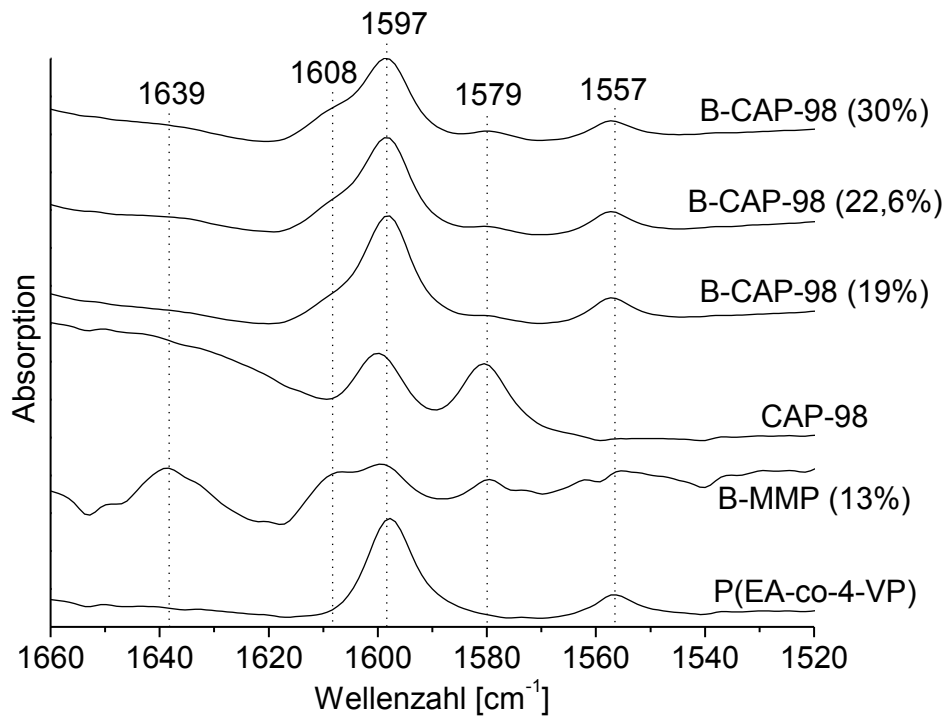


Abb. 71: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAP-98 und der Blends B-CAP-98 mit unterschiedlichen Füllgraden.

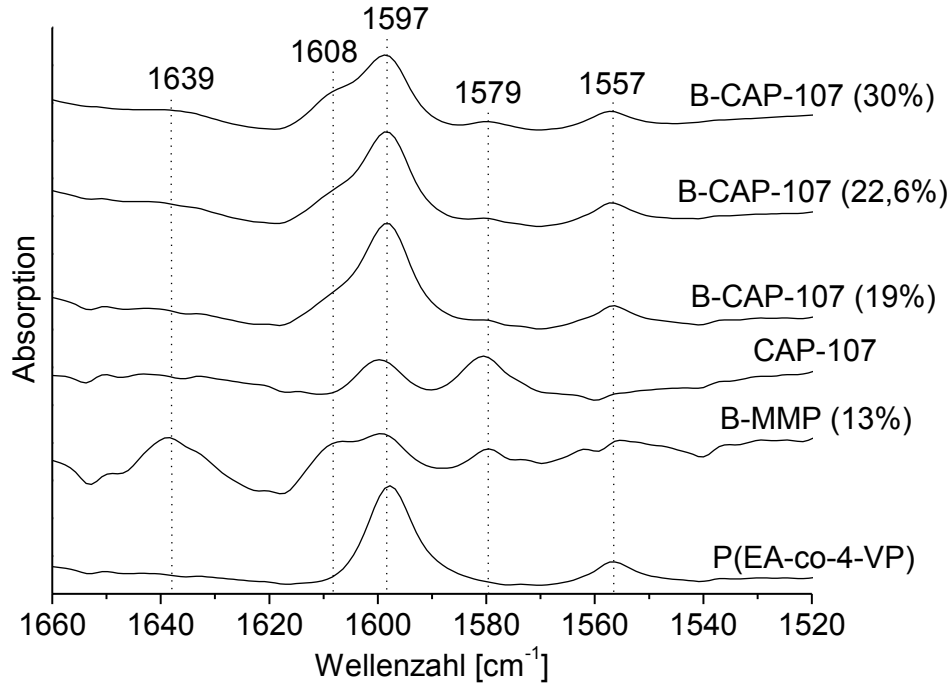


Abb. 72: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAP-107 und der Blends B-CAP-107 mit unterschiedlichen Füllgraden.

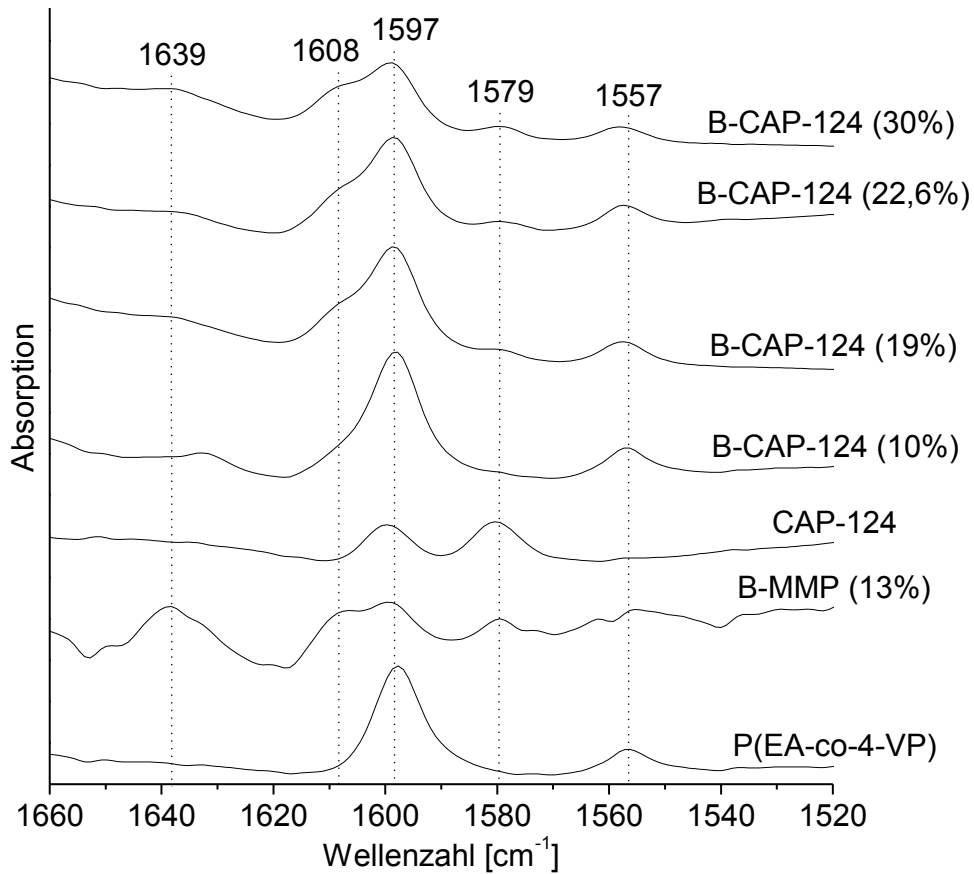


Abb. 73: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAP-124 und der Blends B-CAP-124 mit unterschiedlichen Füllgraden.

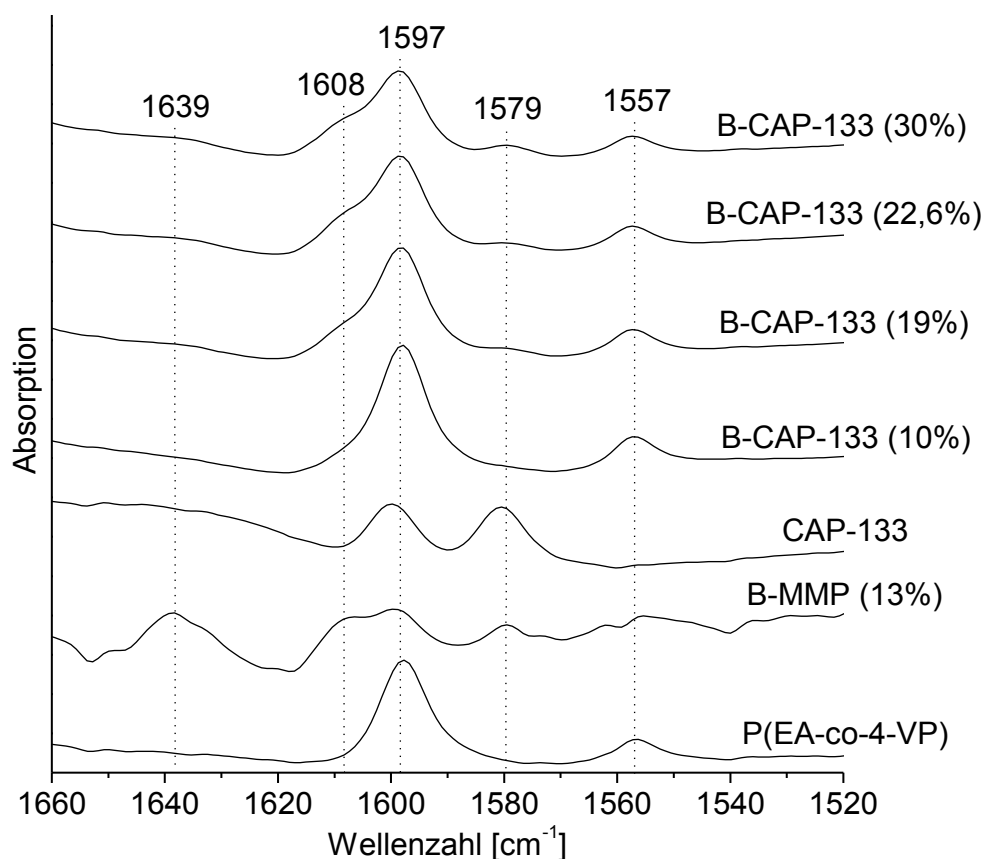


Abb. 74: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAP-133 und der Blends B-CAP-133 mit unterschiedlichen Füllgraden.

Innerhalb einer Blendserie sind weitere Gleichmäßigkeiten erkennbar. Die Bande des Carboxylat-Anions bei 1608 cm^{-1} nimmt mit dem Gewichtsanteil an Füller an Intensität zu. Die Intensität der Pyridinium-Bande bei 1639 cm^{-1} ist zwar relativ gering, trotzdem ist eine Intensitätszunahme mit dem Füllergehalt ebenfalls sichtbar. Dies ist besonders für B-CAP-154 in Abb. 75 deutlich. Die Intensitätszunahme ist darauf zurückzuführen, dass in den Ionomerblends B-CAP-n keine Säure-Base-Äquivalenz ($x_{\text{COOH}} = 0,5$) sondern meistens ein Unterschuss an Säure-Gruppen im Vergleich zu basischen Gruppen ($x_{\text{COOH}} < 0,5$) vorliegt, so dass die Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem Füllgrad bis zur Äquimolarität zunimmt. Die genauen Verstärkeranteile x_{COOH} in den jeweiligen Blends B-CAP-n sind in Tab. 16 zusammengefasst. Im Fall von B-CAP-154 mit 30 Gew% an Füller ist die Säure-Base-Äquivalenz mit $x_{\text{COOH}} = 0,5$ gegeben, so dass die Pyridinium-Bande im Vergleich zu den restlichen Blends besonders intensiv ist (Abb. 76).

Eine quantitative Aussage über den Grad der Deprotonierung ist jedoch für dieses System nicht möglich. Dafür müsste eine Normierung durchgeführt werden, mit einer charakteristischen Absorptionsbande, die nicht durch andere Banden überlagert wird und

einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden kann, die durch die Blendherstellung unbeeinflusst bleibt.

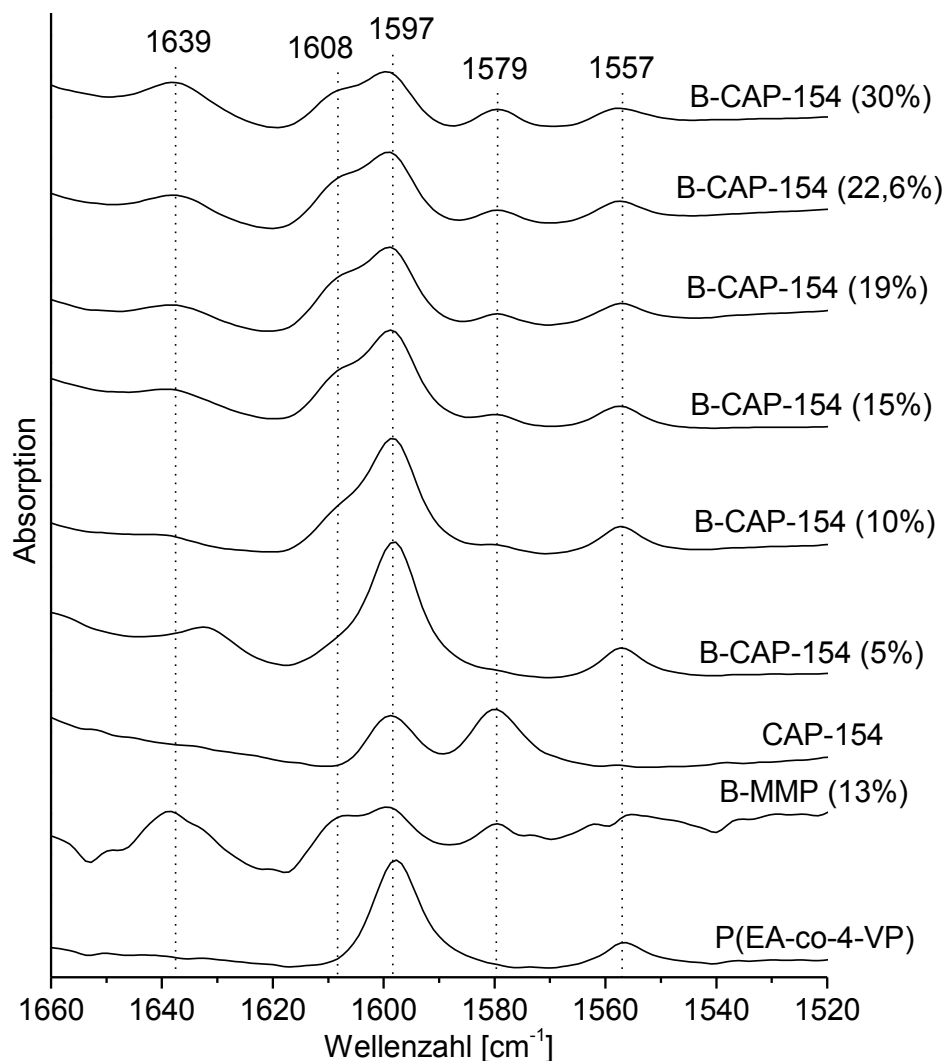


Abb. 75: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAP-154 und der Blends B-CAP-154 mit unterschiedlichen Füllgraden.

Der als Maß für die Stärke einer Säure geltende pKs-Wert ist umso kleiner je größer die Acidität. Für die basische Matrix wird der pKs-Wert von 4-Ethylpyridin mit $pK_s = 6,0$ [73] angenommen. Die Acidität der Poly(phenylsulfonsäuren) entspricht der von p-Toluolsulfonsäure mit $pK_s = 2,0$ [74]. Im Vergleich besitzt CAP eine etwas niedrigere Säure-Stärke gemäß Monomethylphthalsäure mit $pK_s = 3,3$ [75]. Die Sulfonsäuregruppen der stäbchenförmigen Verstärker sind somit stark sauer, was die vollständige Deprotonierung durch die Pyridingruppen der Matrix bei $x_{SH} = 0,5$ gewährleistet. Der Unterschied zwischen den pKs-Werten von sauren und basischen Gruppen mit $\Delta pK_s = 4$ ist ausreichend groß. Im Falle von B-CAP-n ist dieser Unterschied mit $\Delta pK_s = 2,7$ etwas kleiner.

Daher zeigt das FTIR-Spektrum von B-CAP-154 mit 30 Gew% Fülleranteil und $x_{\text{COOH}} = 0,5$ eine Bande bei 1557 cm^{-1} , die auf eine unvollständige Protonierung des Pyridins hinweist, weil die Carbonsäurestärke und somit ΔpK_s zu klein ist. Für alle anderen B-CAP-n mit $x_{\text{COOH}} < 0,5$ ist jedoch eine vollständige Deprotonierung der Carbonsäuregruppen des Verstärkers anzunehmen, da die Pyridingruppen im Überschuss vorliegen und somit das Gleichgewicht der Säure-Base-Reaktion auf Seiten des Carboxylat-Anions liegt. Eine quantitative Aussage über den Grad der Protonierung bzw. Deprotonierung in den Blends B-CAP-n konnte anhand der Modellsysteme P-MMP und B-MMP nicht gemacht werden. Die FTIR-Spektren von B-CAP-n weisen alle eine Bande bei 1557 cm^{-1} , da aufgrund des Unterschusses an Carbonsäuregruppen sowohl Pyridinium- als auch unprotonierte Pyridingruppen vorliegen.

Die differentielle Wärmeflusskalorimetrie lieferte bereits Hinweise auf Homogenität der Blends B-CAP-n. Die FTIR-Spektroskopie bestätigt nun zusätzlich den Protonentransfer als Folge von Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Matrix und Verstärker, der für die Ausbildung von molekulardispersen Blends notwendig ist.

4.3.2 Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen (B-CAPM-n)

Der Blend B-CAPM-120 mit 22,6 Gew% an Füller wird ebenfalls mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum wird in Abb. 76 mit dem der Matrix, des Modellblends B-MMP und des Füllers CAPM-120 verglichen.

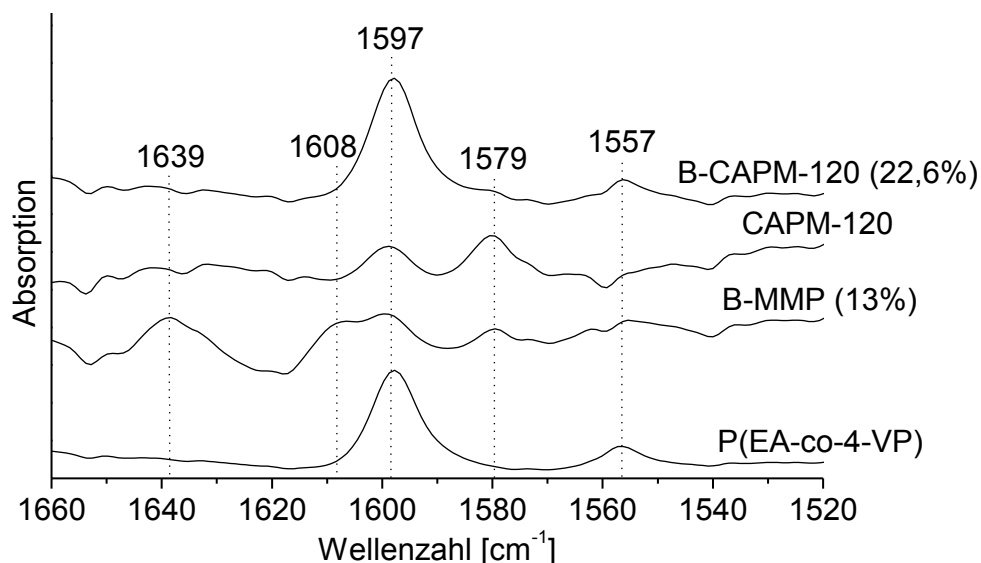


Abb. 76: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Matrix P(EA-co-4-VP), des Modellblends B-MMP, des Füllers CAPM-120 und des Blends B-CAPM-120 mit 22,6 Gew% an Füller.

Der Füller CAPM-120 weist analog zu den Verstärkerpolymeren CAP-n zwei Absorptionsbanden bei 1597 cm^{-1} und 1579 cm^{-1} auf, die den C=C-Valenzschwingungen des Aryl-Ringes entsprechen. Im Spektrum des Blends B-CAPM-120 sind weder eine Carboxylat-Bande bei 1608 cm^{-1} noch eine Pyridinium-Bande bei 1639 cm^{-1} sichtbar. Die Absorptionsbanden von Matrix und Füller bleiben vom Mischungsprozess unbeeinflusst. Daraus folgt, dass kein Protonentransfer stattgefunden hat und somit auch keine Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten P(EA-co-4-VP) und CAPM-120 vorliegen.

Die Trübung des Filmes und die DSC bestätigten bereits die Inhomogenität des Blends B-CAPM-120. Die FTIR-Spektroskopie weist keine der Absorptionsbanden auf, die für Säure-Base-Wechselwirkungen charakteristisch sind und liefert damit den Grund für die Inhomogenität des Blends B-CAPM-120.

5 Mechanische Eigenschaften der Blends

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit besteht darin, den in den Säure-Base-Blends B-CAP-n durch semi-flexibles Celluloseacetatphthalat CAP-n erzielte Verstärkungseffekt gegenüber der reinen Matrix zu untersuchen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzuzeigen, die gegebenenfalls bereits anhand von Modellsystemen nachgewiesen wurden [27][29][31] und in Kap. 1.3 erläutert sind.

Hierzu werden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Blends B-CAP-n und B-CAPM-n bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Speziell wird der durch Zugabe der Füllerpolymeren erzielte Verstärkungseffekt gegenüber der reinen Matrix mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen geprüft. Weiterhin sollen mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse DMA die aufgezeigten Verhältnisse bestätigt werden.

Es gilt die Abhängigkeit der Verstärkung in den Ionomerblends B-CAP-n relativ zum Polymerisationsgrad des Füllers sowie relativ zu seinem Gewichtsanteil zu untersuchen. Außerdem wird der Einfluss von Säure-Base-Wechselwirkungen auf den Verstärkungseffekt anhand des wechselwirkungsfreien Blends B-CAPM-120 geprüft.

5.1 Spannungs-Dehnungs-Messungen

Die Säure-Base-Blends B-CAP-n mit variierenden Polymerisationsgraden und Verstärkeranteilen sowie der Blend B-CAPM-120 ohne Säure-Base-Wechselwirkungen werden anhand von Spannungs-Dehnungs-Messungen auf ihre Steifigkeit untersucht.

Beim Spannungs-Dehnungs-Versuch wird die Probe mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit gedehnt und die dafür benötigte Kraft F aufgezeichnet. Diese wird anhand der Gleichung $\sigma = F/A$ in die Spannung σ umgerechnet. Die Querschnittsfläche A errechnet sich aus den Probendimensionen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Blends zeigen alle ein ähnliches mechanisches Verhalten. Bei kleiner Dehnung verhält sich das Material elastisch, d.h. die Dehnung ist reversibel und gehorcht dem Hookeschen Gesetz. In diesem Bereich steigt die Spannung σ linear mit der Dehnung ϵ an, die Steigung entspricht dabei dem Elastizitäts- bzw. Young-Modul E , welches ein Maß für die Steifigkeit des Materials ist und als $E = \Delta\sigma/\Delta\epsilon$ definiert wird. Über den elastischen Bereich hinaus ist die

Verformung plastisch und irreversibel. Wenn die Probe reißt ist schließlich die Bruchdehnung erreicht.

Die Messungen erfolgen anhand von Proben mit definierten Dimensionen. Dafür wird aus jedem Blend zunächst ein Film hergestellt, indem das Material für wenige Sekunden bei 140°C bei einem Druck von 20 kN in einer Schablone mit 0,6 mm Dicke schmelzgepresst und unter anhaltendem Druck mit einer Abkühlrate von 25 K/min auf 25°C abgekühlt wird. Aus dem Film werden anschließend bei Raumtemperatur mehrere 3 cm lange Streifen mit etwa 3 mm Breite ausgestanzt. Die genaue Filmdicke und -breite jedes Probenkörpers wird jeweils an drei Punkten ermittelt und der Mittelwert gebildet. Die aktive Probenlänge entspricht dem Klemmbackenabstand, nämlich 5 mm. Die Messung wird mit einer Dehngeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt. Die Proben werden bis zum Bruch bzw. auf bis zu 3000 % ihrer ursprünglichen Länge gedehnt. Die ermittelten Young-Moduli sowie die Bruchdehnungen der Blends sind Mittelwerte aus mindestens drei Zugversuchen.

Die Matrix P(EA-co-4-VP) lässt sich bis 3000 % ohne Brucheintritt dehnen und weist einen Young-Modul von 0,4 MPa auf, welcher dem der Matrix von Datko (0,3 MPa) [27] und Eggert (0,4 MPa) [31] entspricht.

5.1.1 Säure-Base-Blends mit variierendem Polymerisationsgrad

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Polymerisationsgrades von CAP-n auf die Verstärkung in den Säure-Base-Blends B-CAP-n untersucht, wobei der Gewichtsanteil an Füller konstant gehalten wird. Datko [27] untersuchte den Polymerisationsgrad als Einflussgröße der molekularen Verstärkung in Ionomerblends anhand von B-PPPSH, wie in Kap. 1.3.1 erklärt. Die theoretische Beschreibung des Experiments liefert Bayer [29] durch die Kombination des klassischen Halpin-Tsai-Ansatzes und der Einführung des „fuzzy cylinder“ Modells.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Blends B-CAP-42 bis B-CAP-154 sind für 22,6 Gew% und 30 Gew% an Verstärker mit variierendem Polymerisationsgrad in Abb. 77 bis Abb. 80 dargestellt. Beim Vergleich mit der reinen Matrix ist sofort eine deutliche Steigerung des Young-Moduls erkennbar. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 zusammengefasst. Dabei wird neben den Young-Moduli und den Bruchdehnungen auch der Verstärkungsfaktor als Maß für den Verstärkungseffekt aufgeführt, der sich aus dem Verhältnis zwischen dem Young-Modul des Blends und dem der Matrix ergibt.

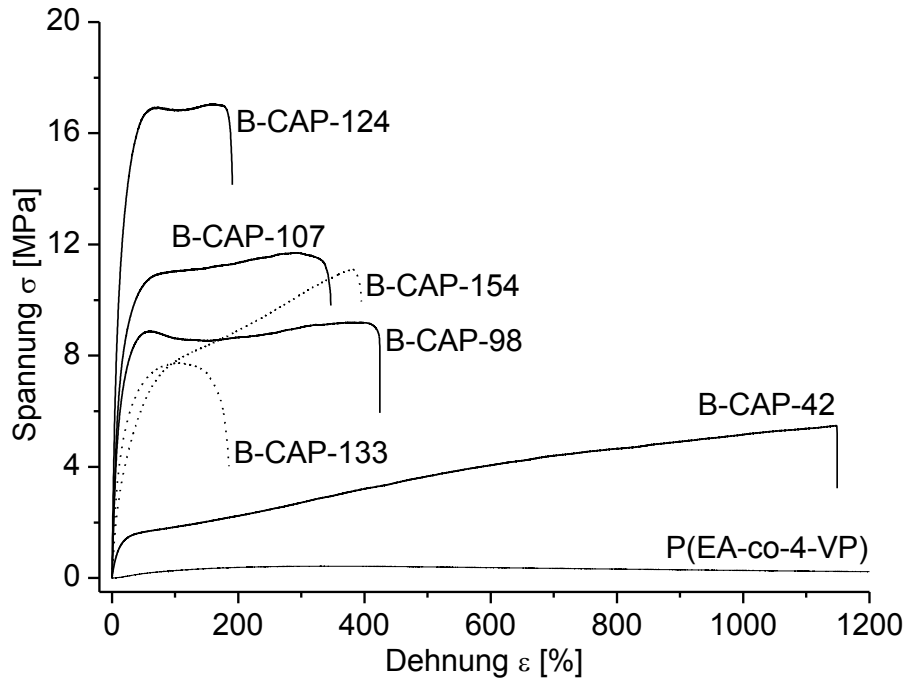


Abb. 77: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Säure-Base-Blends B-CAP-42 bis -154 mit 22,6 Gew% an Verstärker im Bereich von 0 bis 1200 % Dehnung bei 20°C.

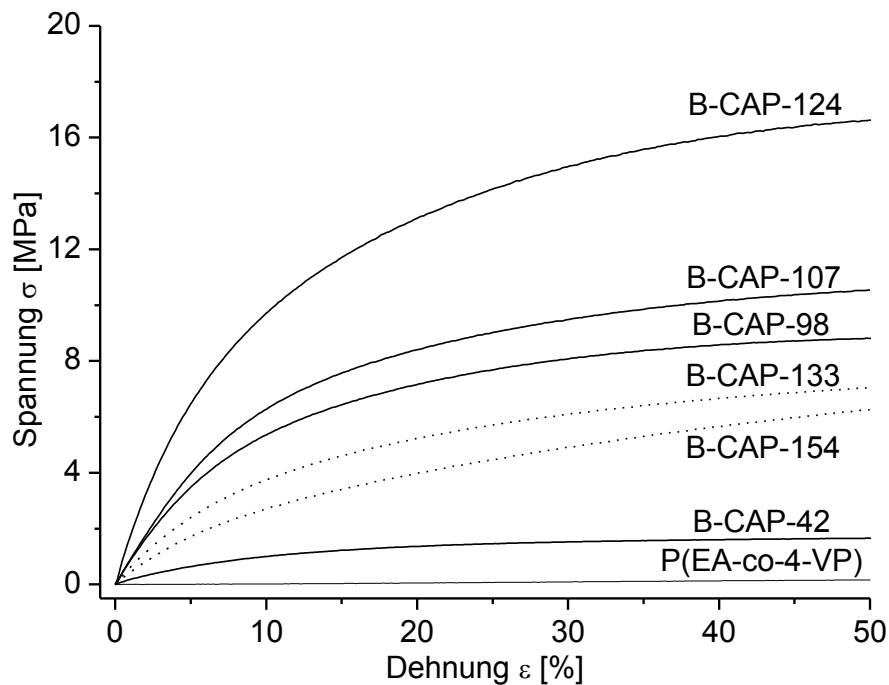


Abb. 78: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Säure-Base-Blends B-CAP-42 bis -154 mit 22,6 Gew% an Verstärker im Bereich von 0 bis 50 % Dehnung bei 20°C.

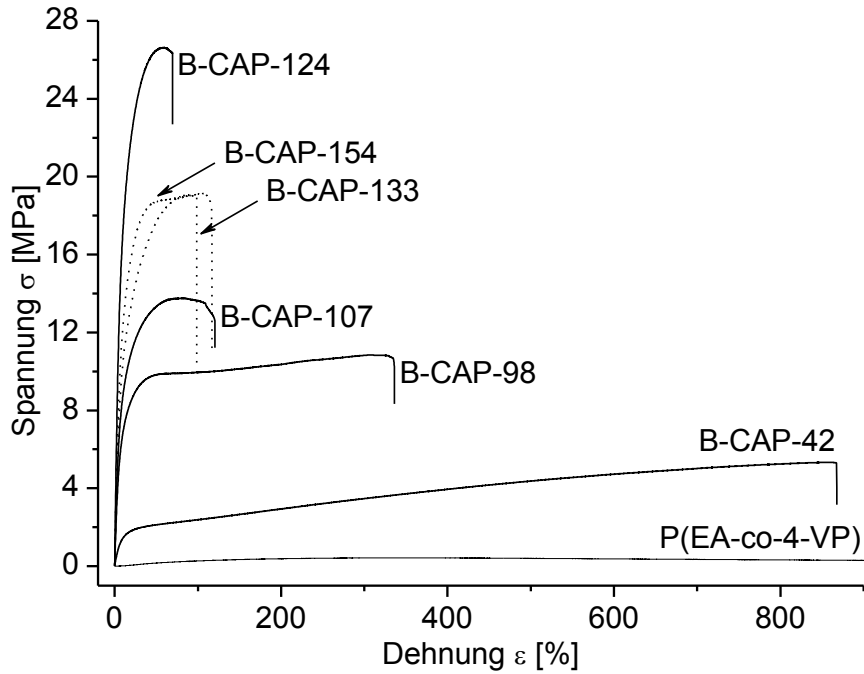


Abb. 79: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Säure-Base-Blends B-CAP-42 bis -154 mit 30 Gew% an Verstärker im Bereich von 0 bis 900 % Dehnung bei 20°C.

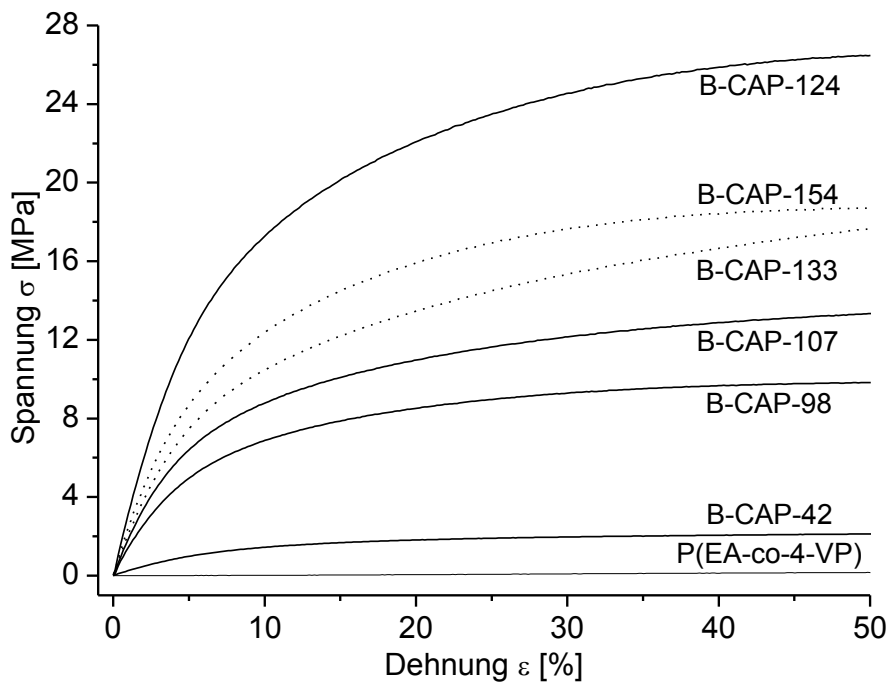


Abb. 80: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Säure-Base-Blends B-CAP-42 bis -154 mit 30 Gew% an Verstärker im Bereich von 0 bis 50 % Dehnung bei 20°C.

Tab. 21: Mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen ermittelte Young-Moduli (E) und Bruchdehnungen (ε_B) sowie Verstärkeranteile (x_{COOH}) und Verstärkungsfaktoren (V_f) von P(EA-co-4-VP) und B-CAP-n mit 22,6 Gew% und 30 Gew% an Verstärker.

Probe	w_V [Gew%]	x_{COOH}	E [Mpa]	V_f	ε_B [%]
P(EA-co-4-VP)	0	0	0,4	1	>3000
B-CAP-42	22,6	0,35	9	23	1120
B-CAP-98		0,26	76	190	432
B-CAP-107		0,26	85	213	325
B-CAP-124		0,31	151	378	187
B-CAP-133		0,26	53	133	156
B-CAP-154		0,42	28	70	413
B-CAP-42	30	0,44	20	50	874
B-CAP-98		0,34	122	305	324
B-CAP-107		0,34	146	365	135
B-CAP-124		0,40	305	763	70
B-CAP-133		0,34	192	480	95
B-CAP-154		0,51	198	495	128

Durch Einsatz von 22,6 Gew% an Verstärkerpolymer CAP-n mit Polymerisationsgraden zwischen 42 und 154 erfährt der Young-Modul eine Erhöhung von 9 MPa bis maximal 151 MPa. Die Matrix wird dabei um das 23-fache bis maximal 378-fache verstärkt. Mit 30 Gew% an CAP-n mit analogen Polymerisationsgraden wird der Young-Modul auf 20 MPa bis 305 MPa erhöht. Die Verstärkungsfaktoren liegen zwischen 50 und 763.

Analog zu den Arbeiten von Winter [28], Datko [27] und Eggert [31] sind in Abb. 81 die Young-Moduli der Blends B-CAP-n für 22,6 Gew% und 30 Gew% an Füller in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad des Verstärkers aufgetragen. Dabei wird zunächst eine Zunahme des Young-Moduls mit steigendem Polymerisationsgrad beobachtet. Die Kurve durchläuft dann ein Maximum bei einem Polymerisationsgrad von 124. Darüber hinaus nimmt der Verstärkungseffekt wieder ab, um schließlich weitestgehend konstant zu bleiben. Der qualitative und quantitative Verlauf dieser Elastizitätsmodulkurve $E(P_n)$ wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert und auf die Gestalt des Füllers, die Ausbildung eines Ionomernetzwerkes und dem Perkolationsseffekt zurückgeführt.

Während der Verstärkungseffekt ansteigt, nimmt die Bruchdehnung ab und geht bis auf maximal 70% zurück (Abb. 82). Dieser Zusammenhang wird allgemein bei klassisch

faserverstärkten Verbundwerkstoffen [76] sowie bei molekular verstärkten Ionomerblends [31] beobachtet. Dabei sinkt die Bruchdehnung mit dem Ansteigen des Aspektverhältnisses des Füllers.

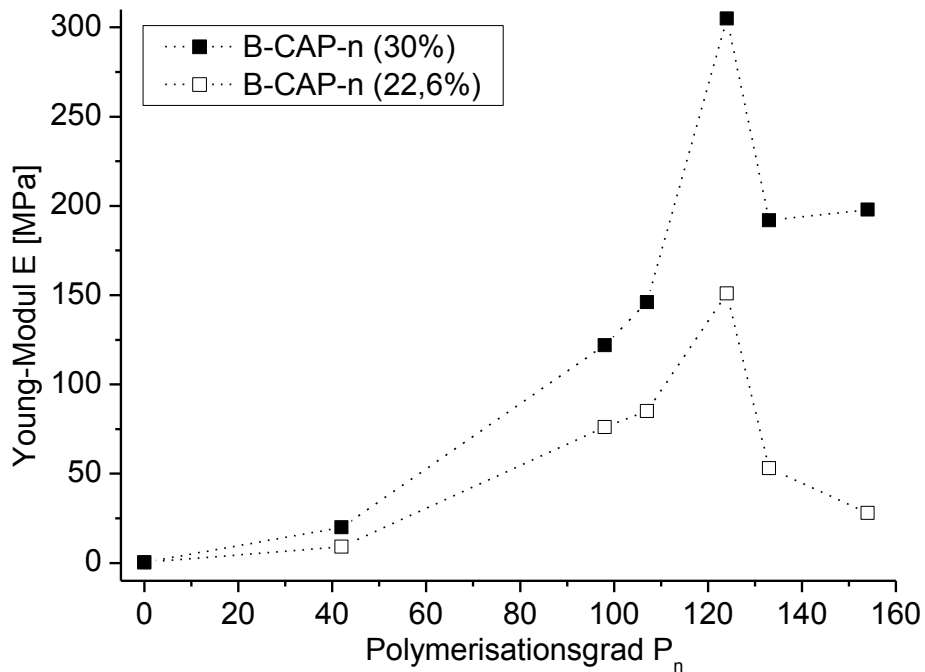


Abb. 81: Young-Moduli (E) der Blends B-CAP-n relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) des Verstärkers CAP-n für 22,6 Gew% und 30 Gew% an Füller.

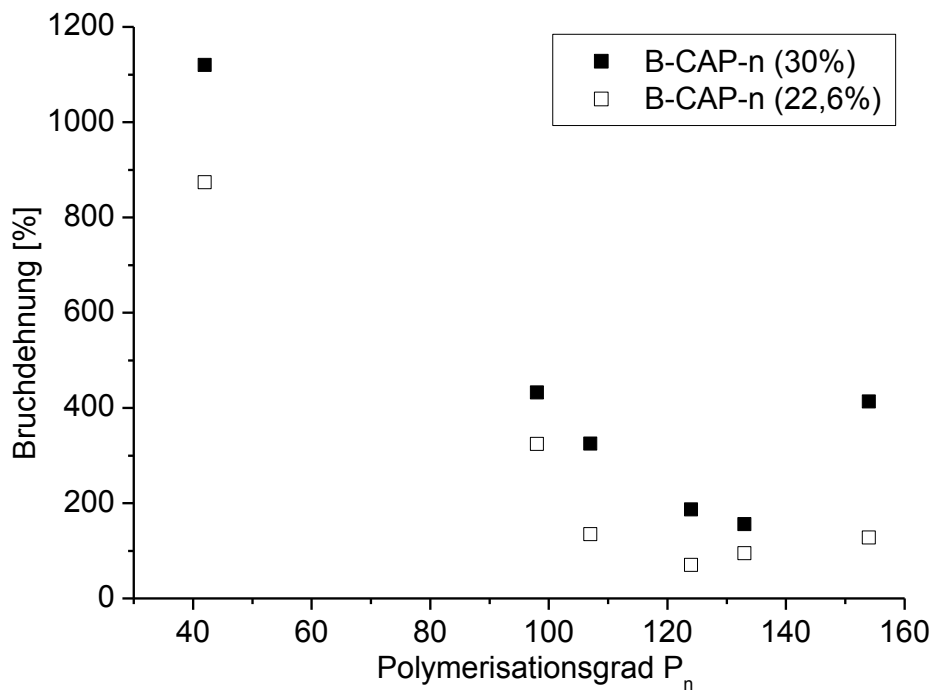


Abb. 82: Bruchdehnung der Blends B-CAP-n relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) des Verstärkers CAP-n für 22,6 Gew% und 30 Gew% an Füller.

5.1.1.1 Überlegungen zur Persistenzlänge von CAP-n

Im Hinblick auf die Interpretation der in Abb. 81 dargestellten Abhängigkeit der Young-Moduli der Blends B-CAP-n vom Polymerisationsgrad des Verstärkers CAP-n gilt es zunächst die Persistenzlänge l_p des Verstärkers CAP-n abzuschätzen. Allgemein weisen Cellulose und Ihre Derivate Werte zwischen $l_p = 3-21$ nm auf [77], wie in Tab. 22 zusammengefasst. Damit liegen ihre Persistenzlängen höher als typische Vinylpolymere wie Polyethylen (PE), Polyvinylacetat (PVA) und Polystyrol (PS) mit $l_p = 1-2$ nm [78][79][80], aber auch deutlich niedriger als kettensteife Polymere wie die DNA mit $l_p = 52-57$ nm [81][82] und werden demzufolge als semi-flexibel betrachtet.

Cellulosenitrate (CN) weisen sehr hohe Persistenzlängen auf, die vom Substitutionsgrad (DS) abhängen. Gemäß Kamide et al. [77] ist $l_p = 12,3$ nm für CN mit DS = 2,5 und damit deutlich kleiner als $l_p = 20,6$ nm für CN mit DS = 2,9. Die intrinsische Persistenzlänge von Natrium Carboxymethylcellulose (NaCMC) liegt nach Tricot [83] und Saito [84] bei $l_{p,0} = 5$ nm und nach Hoogendam et al. [85] bei $l_{p,0} = 12-16$ nm. Sie wird durch Unterdrückung der elektrostatischen Beiträge (Salzüberschuss, Ionenstärke gegen unendlich) bestimmt, so dass die Steifigkeit nur vom Polymerrückgrat und den sterischen Effekten der Substituenten herrührt [83]. Weitere Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose (HEC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC) und Cellulosetris(3,5-dimethylphenylcarbamate) (CTDC) weisen mittlere Persistenzlängen im Bereich von $l_p = 7,8-9,2$ nm auf [77][86].

Celluloseacetate (CA) besitzen ebenfalls mittlere Persistenzlängen, die eine Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zeigen. Im Lösungsmittel DMAc nimmt l_p von 4,3-10,1 nm mit DS = 0,5-2,9 zu [77][87][88], wobei CA mit DS = 2,5 die größte Steifigkeit aufweist. Diese Unregelmäßigkeit wird auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt. Für CA mit DS = 2,5 nimmt die Persistenzlänge von THF über Aceton bis DMAc von $l_p = 3,4-10,1$ nm [87] deutlich zu, was auf die Polarität des Lösungsmittels und die sterische Hinderung der solvatisierenden Lösungsmittelmoleküle zurückgeführt wird [87][89]. CTA weist dagegen einen viel geringeren Lösungsmittelleffekt und deshalb auch etwas niedrigere Werte zwischen $l_p = 4,4-8$ nm auf [87]. Kamide und Saito [89] zeigten, dass in einem hypothetischen unpolaren Lösungsmittel ein stetiger Anstieg der Persistenzlänge von CA mit zunehmendem DS zu erwarten ist. Allgemein rührt die Steifigkeit von Cellulosederivaten in Lösung und im festen Zustand von sterischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Pyranose-Ringen mit und ohne Substituenten, von intramolekularen Wasserstoff-Brücken-Bindungen und sterischen Hindernissen solvatisierender Moleküle ab [77].

Tab. 22: Persistenzlängen (l_p) steifer, semi-flexibler und flexibler Polymere.

Polymer (DS)	Lösungsmittel	l_p [nm]	Methode*	Ref.
DNA	NaCl aq	52-57	V	[81] [82]
CN ^a (2,9)	Aceton	20,6	V	[77]
CN ^a (2,5)		12,3		
NaCMC ^b (1)	NaCl aq ($l \rightarrow \infty$)	5 12-16	V LS, P	[83] [84] [85]
EHEC ^d (2)	H ₂ O	9,2	V	[77]
HEC ^c (1)		8,2		
CTDC ^e (3)	N-Methyl-2-pyrrolidon	7,8	LS, V	[86]
CTA (2,9)	DMAc	4,7-8	SAXS	[87]
	Acetone	4,4-6,6		
CA (2,5)	DMAc	6,7-10,1	SAXS	[87]
	Aceton	4,8-7,2		
	THF	3,4-5,2		
CA (1,0)	DMAc	7	-	[88]
CA (0,5)	DMAc	4,3	V	[77]
Cellulose (0)	FeTNa	8,4	V	[77]
	Cadoxen	4,2		
PVA	Heptan/3-Methyl-2-butanon	1,6	LS	[79]
PE	Bis-2-ethylhexyladipat	1	LS	[78]
PS	Cyclohexan	1	SAXS	[80]

a) Cellulosenitrat, b) Natrium Carboxymethylcellulose, c) Hydroxyethylcellulose, d) Ethylhydroxyethylcellulose
e) Cellulosetris(3,5-dimethylphenylcarbammat)

* V: Viskosimetrie, SAXS: Röntgenkleinwinkelstreuung, LS: Lichtstreuung, P: Potentiometrische Titration

In der Literatur gibt es keine Angaben über die Persistenzlänge von CAP. Daher wird anhand der in Tab. 22 zusammengestellten Daten und entsprechend den strukturellen Eigenschaften von CAP-n gemäß Tab. 11 ein Persistenzlängenbereich zwischen 5-8 nm angenommen. Dieser deckt sich mit dem von Celluloseacetaten in einem polaren Lösungsmittel mit DS = 2,5 (entsprechend $DS_{Ac} = 2,4-2,5$ für CAP-n) und DS = 2,9 (entsprechend $DS_{Ges} = 2,8-2,9$ für CAP-n) sowie von Cellulosederivaten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie Dimethylphenylcarbammat-Gruppen in CTDC (in Analogie zu den Phthaloyl-Gruppen in CAP-n). Der Mittelwert des für CAP-n angenommenen Persistenzlängenbereiches von 5-8 nm entspricht $l_p = 6,5$ nm.

5.1.1.2 Vergleich mit Modellsystemen

Um die Verstärkung von B-CAP-n mit der von Modellsystemen zu vergleichen, müssen die Konturlängen statt den Polymerisationsgraden der Füllerpolymeren herangezogen werden, da sie strukturell stark voneinander abweichen. Der Polymerisationsgrad wird anhand der Länge der Wiederholungseinheit l_{WDE} des jeweiligen Füllers in die Konturlänge L_K mit $L_K = P_n \cdot l_{WDE}$ umgerechnet. Laut Bayer [29] entspricht die Länge der Wiederholungseinheit von Poly(phenylsulfonsäuren) $l_{WDE} = 0,84$ nm, die näherungsweise ebenfalls für Poly(pyridylphenylene) angenommen wird. Gemäß Winter [39] wird für Poly(pyridyl/phenylethynylene) $l_{WDE} = 1,50$ nm verwendet. Cellulosederivate weisen eine Länge der AGE zwischen $l_{AGE} = 0,50-0,52$ nm [85][90][91][92], daher wird für Celluloseacetatphthalat der Mittelwert $l_{AGE} = 0,51$ nm zugrundegelegt. Für den Kurvenvergleich werden außerdem nicht die Young-Moduli sondern die Verstärkungsfaktoren herangezogen.

Generell weisen die Säure-Base-Blends B-CAP-n für ähnliche Konturlängen viel kleinere Verstärkungsfaktoren auf als die in Kap. 1.3 vorgestellten Modellsysteme B-PPPSH von Datko [27], B-PPPC₄SH von Winter [28] sowie B-PPBPSH, B-P(S-co-SSH) und B-PMPSH von Eggert [31]. Dies wird in Abb. 83 anhand von B-PPPSH, bestehend aus P(EA-co-4-VP) als Matrix und Poly(para-phenylsulfonsäure) als stäbchenförmiges Verstärkerpolymer veranschaulicht. Desweiteren werden die mit „gebrochenen“ Stäbchen (meta-verknüpfte Füllerpolymer) verstärkten Blends von Winter [39] B-PMPyPE und B-PMPyP sowie von Eggert [31] B-PMPSH zum Vergleich abgebildet.

Die Blendsysteme B-CAP-n und B-PPPSH weisen einen vom Polymerisationsgrad des Verstärkers abhängigen Verstärkungseffekt auf. Die in Abb. 83 dargestellten Kurven zeigen dennoch einen bereits erwähnten quantitativen aber auch einen deutlichen qualitativen Unterschied.

Die stäbchenförmige Poly(para-phenylsulfonsäure) verstärkt für vergleichbare Konturlängen die reine Matrix deutlich mehr als semi-flexibles Celluloseacetatphthalat. Für Konturlängen um 55 nm ist der Verstärkungseffekt von B-CAP-107 um den Faktor 3-5 kleiner als das von B-PPPSH ($P_n = 68$). Die „gebrochenen“ Poly(meta-phenylsulfonsäuren) weisen ebenfalls eine deutlich höhere Verstärkung auf als B-CAP-n. Eine Verstärkung der Matrix um das 200-fache wird in B-PMPSH bereits für $L_K = 2$ nm erzielt, während dies in B-CAP-n erst für $L_K = 50$ nm erreicht wird. Die vergrößerte Ansicht in Abb. 84 zeigt, dass der Verstärkungseffekt in B-CAP-42 ($L_K = 21$ nm, $V_f = 23$) in derselben Größenordnung liegt als in B-PMPyP ($L_K = 13$ nm, $V_f = 14$). Die Verstärkung in B-PMPyPE ist dagegen deutlich geringer ($L_K = 12$ nm, $V_f = 2$).

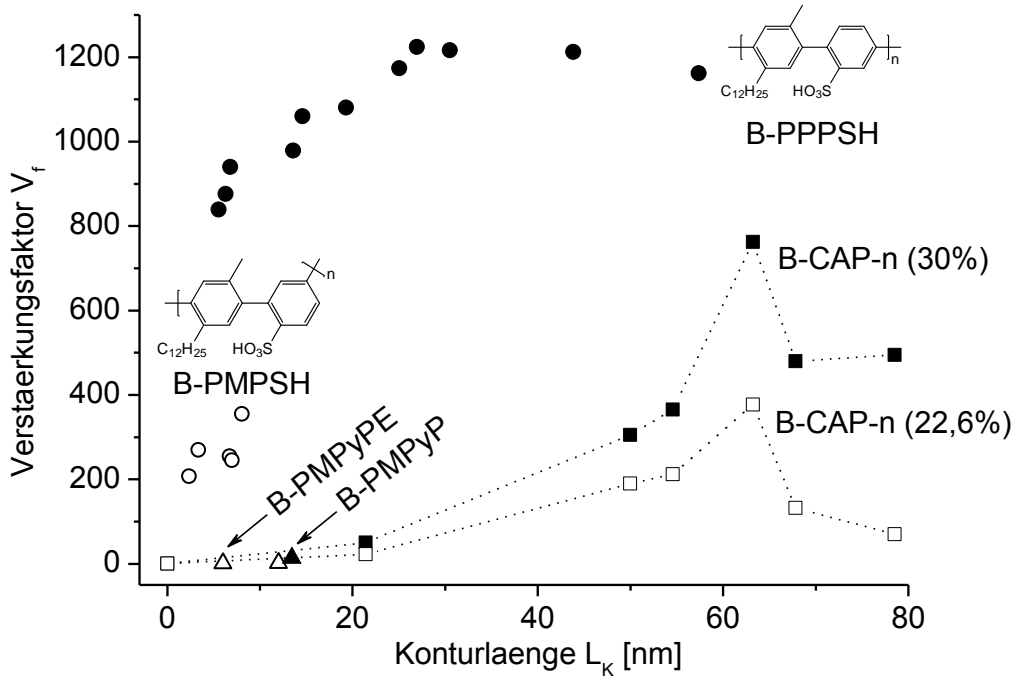


Abb. 83: Verstärkungsfaktoren (V_f) von B-CAP-n, B-PPPSH [27], B-PMPyPE und B-PMPyP [39] sowie B-PMPyPE [31] relativ zur Konturlänge (L_k) der jeweiligen Verstärkerpolymere.

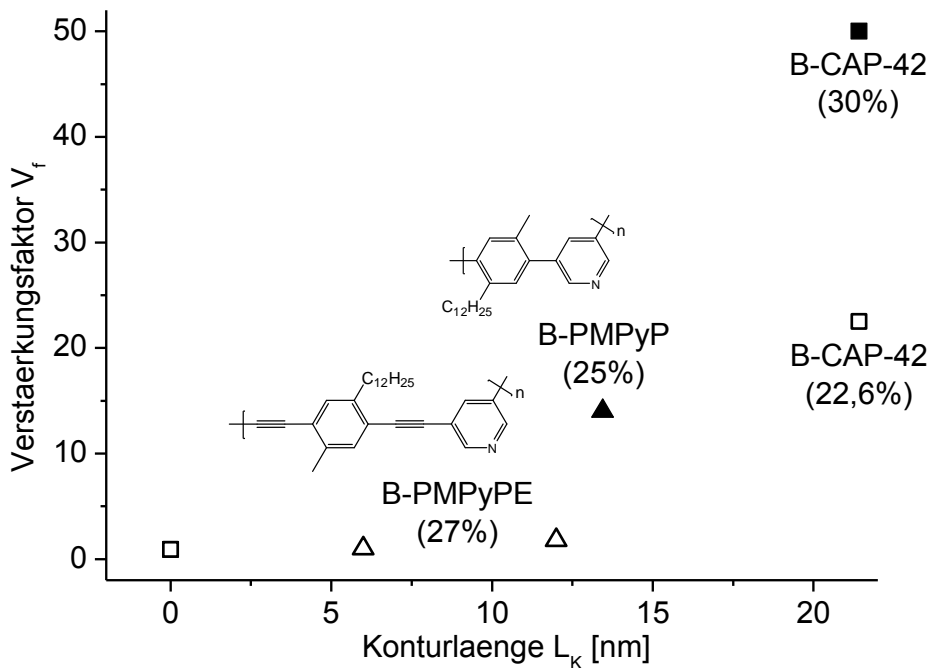


Abb. 84: Verstärkungsfaktoren (V_f) von B-CAP-42, B-PMPyPE und B-PMPyP [39] relativ zur Konturlänge (L_k) der jeweiligen Verstärkerpolymere.

Der Kurvenverlauf von B-PPPSH ist in Kap. 1.3.1 ausführlich erläutert. Die auf Poly(paraphenylene) basierenden Blends weisen einen zunächst linearen Anstieg mit dem Polymerisationsgrad auf, welcher qualitativ mit der aus der Halpin-Tsai-Gleichung erhaltenen Vorhersage übereinstimmt. Dann geht die Kurve ab einer Konturlänge von 25 nm,

entsprechend der Persistenzlänge l_p des Verstärkerpolymers [32], in ein Plateau über. Durch Einführung des „fuzzy cylinder“ Modells beschreibt Bayer [29] das von Datko [27] durchgeführte Experiment qualitativ, sowohl für Konturlängen unterhalb als auch oberhalb der Persistenzlänge des Verstärkerpolymers.

Dagegen zeigen die mit Celluloseacetatphthalat verstärkten Blends ein zunächst exponentielles Wachstum des Young-Moduls bzw. des Verstärkungsfaktors mit zunehmendem Polymerisationsgrad auf. Die Kurve geht für B-CAP-n nicht wie für B-PPPSH in ein Plateau über sondern durchläuft bei $L_K = 63$ nm ein Maximum. Anschließend bleibt der nun im Vergleich zum Höchstwert abgefallene Verstärkungseffekt für längere Ketten weitestgehend unverändert.

Die auf Poly(phenylene) und Celluloseacetatphthalat basierenden Blendsysteme sind grundsätzlich physikalisch und chemisch verschieden, was sich im Verstärkungseffekt deutlich widerspiegelt. Im Hinblick auf strukturelle Unterschiede zwischen den Verstärkern sind stäbchenförmige Poly(para-phenylensulfonsäuren) mit einer Persistenzlänge von $l_p = 25$ nm [32] weitaus steifer als semi-flexible Celluloseacetatphthalate mit $l_p = 5-8$ nm (siehe Kap. 5.1.1.1). Dies liefert eine erste qualitative Erklärung für den größeren Verstärkungseffekt bei vergleichbaren Konturlängen. Kettensteife Makromoleküle besitzen weitaus größere Aspektverhältnisse, die, entsprechend der Halpin-Tsai-Gleichung (Glg. 1), höhere Verstärkungseffekte erzielen.

Für die von Winter [39] und Eggert [31] untersuchten meta-verknüpften Verstärker sind zwar keine Persistenzlängen bekannt, allerdings müssen diese deutlich kleiner sein als für para-verknüpftes PPPSH. Der im Vergleich zu B-PPPSH gesunkene Verstärkungseffekt in B-PMPSH erscheint somit zunächst einleuchtend. Der auffallend hohe Verstärkungseffekt von B-PMPSH gegenüber B-PMPyPE [39] führt Eggert [31] unter anderem auf die Ausbildung helikaler Strukturen der eingesetzten Verstärkerpolymere zurück, wie bereits in Kap. 1.3.4 erläutert. Der für PMPyPE durch Winter [39] ermittelte Flory-Exponent $\nu = 0,6$ weist auf eine hohe Flexibilität des Verstärkers und eine vollständige Knäuelstruktur hin, was ein Grund für den geringen Verstärkungseffekt liefert.

Der stäbchenförmige Verstärker PPPSH erzielt mit Konturlängen im Bereich seiner Persistenzlänge einen maximalen Verstärkungseffekt. Im Gegensatz dazu erzielen die Verstärkerpolymere CAP-n einen nennenswerten Verstärkungseffekt erst für Polymerisationsgrade weit oberhalb des Persistenzlängenbereiches von $l_p = 5-8$ nm (siehe Kap. 5.1.1.1). Der kleinste Polymerisationsgrad von 42 entspricht einer Konturlänge von

21 nm und ist damit 3-4 Mal so groß wie l_p . Die maximale Verstärkung tritt bei einer Konturlänge von 63 nm auf, was dem 8-13-fachen von l_p gleicht.

Die mit den Blend-Systemen B-CAP-n und B-PPPSH erfassten Bereiche sind somit bezüglich der Persistenzlängen der jeweiligen Verstärkerpolymere unterschiedlich. Während bei B-PPPSH die für die molekulare Verstärkung relevanten Konturlängen im Bereich der Persistenzlänge des Füllers liegen, liegen sie bei B-CAP-n weit oberhalb. Daher kann die Halpin-Tsai-Gleichung zum qualitativen Kurvenverlauf von B-CAP-n nicht herangezogen werden. Diese gilt, zumindest qualitativ, nur für Konturlängen unterhalb der Persistenzlänge, wenn der Verstärker über seine ganze Länge als relativ starres Stäbchenmolekül vorliegt. In wie weit der Verlauf der für B-CAP-n ermittelten Elastizitätsmodulkurve $E(P_n)$ von der Persistenzlänge des Verstärkerpolymers CAP-n abhängt ist somit fraglich.

Diese Beobachtung soll durch die Anwendung des „fuzzy cylinder“ Modells und der modifizierten Halpin-Tsai-Gleichung nach Bayer [29] auf das Blendsystem B-CAP-n überprüft werden. Anhand des „fuzzy cylinder“ Modells wird mit Glg. 4 und Glg. 5 das Aspektverhältnis L_e/d_e des verstärkungsaktiven Zylinders für CAP-n berechnet ($L_K = 0,51 \text{ nm} \cdot P_n$, $d_p = 1-2 \text{ nm}$ [90][92] und $l_p = 6,5 \text{ nm}$) und in der modifizierten Halpin-Tsai-Gleichung (Glg. 6) zur Bestimmung der theoretischen Young-Moduli E_{iso} eingesetzt ($E_V = 100-150 \text{ GPa}$ [44][48][50], $E_M = 0,4 \text{ MPa}$, $w_V = 0,3$). In Abb. 85 sind die experimentell ermittelten sowie die theoretisch berechneten Young-Moduli gegenüber der Konturlänge des Verstärkermoleküls CAP-n dargestellt und in Tab. 23 zusammengefasst.

Durch die Variation der Skalierungsfaktoren k_1 und k_2 in Glg. 6 sollte die theoretisch ermittelte Kurve an das Experiment quantitativ angepasst werden können. Weil jedoch die experimentellen Daten mit dem „fuzzy cylinder“ Modell und der modifizierten Halpin-Tsai-Gleichung qualitativ nicht vernünftig korrelierbar sind, ist die quantitative Verschiebung willkürlich. Eine bessere qualitative Korrelation zwischen Experiment und Theorie wird auch durch Variation von l_p und d_p nicht erreicht.

Das Zustandekommen der Verstärkung in den Säure-Base-Blends B-CAP-n und ihre Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad des Füllers CAP-n werden in Kap. 5.1.1.3 und Kap. 5.1.1.4 diskutiert.

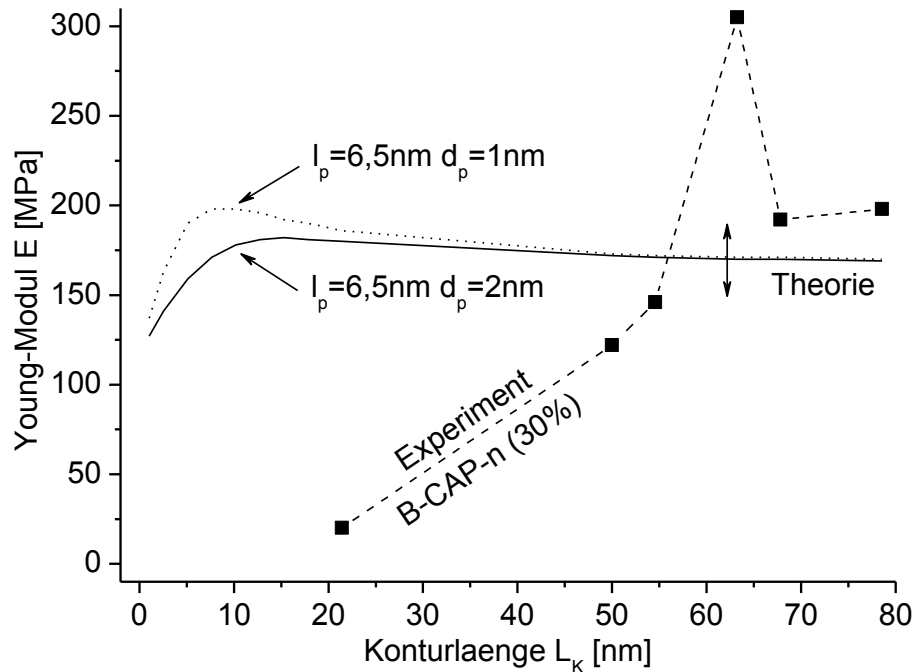


Abb. 85: Experimentell ermittelte sowie mittels „fuzzy cylinder“ Modell und modifizierte Halpin-Tsai-Gleichung berechnete Young-Moduli (E) von B-CAP-n mit 30 Gew% an CAP-n relativ zur Konturlänge (L_K) des Verstärkers.

Tab. 23: Experimentell ermittelte (E_{exp}) sowie mittels „fuzzy cylinder“ Modell und modifizierte Halpin-Tsai-Gleichung (E_{iso}) berechnete Young-Moduli von B-CAP-n mit 30 Gew% an Füller, Konturlänge (L_K) von CAP-n, Länge (L_e) und Durchmesser (d_e) sowie Aspektverhältnis (L_e/d_e) des „fuzzy cylinders“.

Probe	L_K	E_{exp} [Mpa]	L_e	d_p	d_e	L_e/d_e	E_{iso} [MPa]
B-CAP-42	21,4	20	14,04	1	3,97	3,53	173
				2	4,33	3,24	180
B-CAP-98	50,0	122	23,78	1	8,27	2,87	172
				2	8,45	2,81	172
B-CAP-107	54,6	146	25,00	1	8,83	2,83	171
				2	9,00	2,78	171
B-CAP-124	63,2	305	27,16	1	9,82	2,77	171
				2	9,97	2,72	170
B-CAP-133	67,8	192	28,24	1	10,30	2,74	170
				2	10,45	2,70	170
B-CAP-154	78,5	198	30,60	1	11,37	2,69	173
				2	11,50	2,66	169

Die unterschiedliche Verstärkung in den Säure-Base-Blends kann weiterhin auf das unterschiedliche Ausmaß der Gegenionenkondensation zurück geführt werden. Diese trägt zur Immobilisierung der Matrix und damit zur Erhöhung des verstärkungsaktiven Volumens bei. Sie wird maßgeblich durch die Ladungsdichte entlang des Polymerrückgrates des sauren Verstärkers beeinflusst. Wie bereits in Kap. 1.3.2 erläutert, tritt der Effekt der Gegenionenkondensation auf, wenn der durchschnittliche Abstand A zwischen gleichgeladene, entlang des Makromoleküls fixierte Ladungen kleiner ist als die Bjerrumlänge λ_B . Die Gegenionenkondensation wird durch den Manning-Parameter $\xi = \lambda_B/A$ charakterisiert. Sie wird für Werte größer als eins erwartet, mit einem Anteil an den Gesamtgegenionen von $x_{Kond} = 1 - 1/\xi$.

Die Blends B-CAP-n, B-PPPSH und B-PMPSH bestehen aus dem gleichen Medium, der Matrix P(EA-co-4-VP) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin. λ_B ist somit in beiden Fällen gleich groß und wurde von Bayer [29] zu $\lambda_B = 7-10$ nm berechnet.

Für PPPSH entspricht A der Länge einer Wiederholungseinheit, also 0,84 nm. Die Länge einer Anhydroglucose-Einheit (AGE) für CAP ist zwar mit 0,51 nm kleiner als für PPPSH, doch der durchschnittliche Abstand der Ladungen entlang des Cellulosederivats ist aufgrund des geringen Substitutionsgrades an Phthaloyl deutlich größer. Wenn jede zweite ($DS_{Phthaloyl} = 0,5$) bzw. jede dritte ($DS_{Phthaloyl} = 0,33$) AGE eine Phthalsäure-Gruppe trägt, ist A gleich 1,02 nm bzw. 1,53 nm. Daraus resultiert für B-CAP-n kleinere ξ -Werte als für B-PPPSH, so dass in beiden Fällen zwar Gegenionenkondensation eintritt, das Ausmaß dieses Effektes jedoch in B-CAP-n etwas geringer ausfällt als in B-PPPSH, wie durch x_{Kond} in Tab. 24 quantifiziert und in Abb. 86 schematisch dargestellt. Es kondensieren somit mehr Gegenionen der Matrix an PPPSH als an CAP-n, um die repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen zu kompensieren, was in einem größeren Anteil an immobilisierter Matrix, einem größeren Verstärkungsaktiven Volumen und einer höheren Verstärkung resultiert. Für PMPSH gelten näherungsweise ähnliche Verhältnisse wie für PPPSH.

Die Blendsysteme B-PMPyPE und B-PMPyP enthalten als Medium die Matrix P(S-co-SSH) mit 11 mol% Sulfonsäuregruppen, dessen Bjerrumlänge von Bayer [29] zu $\lambda_B = 0,1-0,4$ nm berechnet wurde. Wenn $A = 0,84$ nm für PMPyP und $A = 1,50$ nm für PMPyPE [39] angenommen wird, folgt für den jeweiligen Manning-Parameter ein Wert kleiner eins. Es findet somit in B-PMPyPE und B-PMPyP keine Gegenionenkondensation statt, was in eine geringe Anbindung der Matrix zum Verstärker resultiert und eine Erklärung für den niedrigen Verstärkungseffekt liefert.

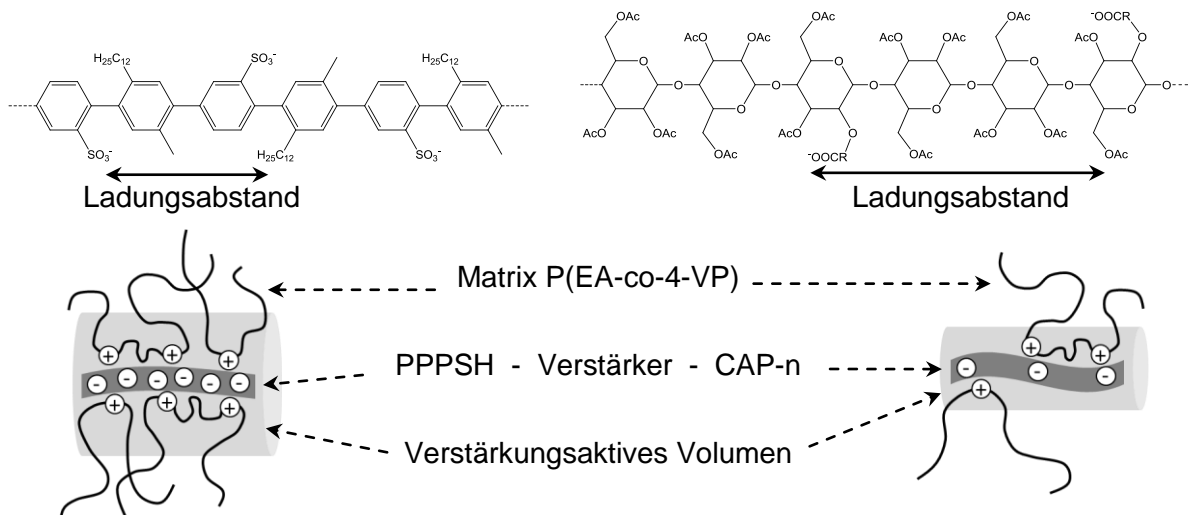


Abb. 86: Einfluss der Gegenionencondensation auf das verstärkungsaktive Volumen für Blends aus P(EA-co-4-VP) und PPPSH (links) bzw. CAP-n mit $DS_{\text{Phthaloyl}} = 0,33$ (rechts).

Tab. 24: Mittels Ladungsabstand (A), Bjerrumlänge (λ_B) und Manning-Parameter (ξ) berechneter Anteil an kondensierten Gegenionen (x_{Kond}) in B-PPPSH und B-CAP-n.

Verstärker ($DS_{\text{Säure}}$)	A [nm]	ξ mit $\lambda_B = 7-10$ nm	x_{Kond} (%)
PPPSH (1)	0,84	8,3-11,9	88-92
CAP-n (0,5)	1,02	6,7-9,8	85-90
CAP-n (0,33)	1,53	4,6-6,5	78-85

5.1.1.3 Einfluss der Gestalt des Füllers

Es stellt sich die Frage, wie der Verlauf der Kurve $E(P_n)$ aus Abb. 81 zustande kommt. Der qualitative Zusammenhang zwischen Young-Modul und Polymerisationsgrad des Verstärkers wurde für Modellsysteme auf die Gestalt des Füllers zurückgeführt. Es wurde bereits gezeigt, dass dieser Zusammenhang nicht ohne Weiteres auf das in dieser Arbeit untersuchte Ionomerblendsystem übertragen werden kann. So gilt es nun eine Beziehung zwischen der Verstärkung im Säure-Base-Blend B-CAP-n und der Gestalt des Füllers aufzustellen.

Im Folgenden sollen die Theorien von Swenson [90] und die von Bayer [29] zur qualitativen Deutung des Kurvenverlaufs von B-CAP-n herangezogen werden. Swenson et al. [90] untersuchten die Konformation von niedermolekularem CTA mit Polymerisationsgraden zwischen 1 und 100 mittels Viskosimetrie unter Annahme des Modells des gestreckten Ellipsoids. Dabei wurde eine Abweichung vom stäbchenförmigen Charakter ab etwa $P_n = 10$ festgestellt, was gut mit der für CTA angenommenen Persistenzlänge von $l_p = 5,7$ nm

übereinstimmt. Inwieweit CTA als Knäuel vorliegt, wurde durch das Verhältnis zwischen Konturlänge und Persistenzlänge L_K/l_p dargestellt. Für $L_K/l_p < 1$ liegt ein stäbchenförmiges Molekül vor. Werte zwischen 1 und 9 stellen den Bereich zwischen Stäbchen und Knäuel dar, während oberhalb von $L_K/l_p = 10$ das Molekül als Zufallsknäuel vorliegt.

Abb. 87 zeigt die Übertragung dieser Theorie auf die Füllerpolymeren CAP-n, unter Verwendung von $L_K = P_n \cdot 0,51 \text{ nm}$ und dem Mittelwert $l_p = 6,5 \text{ nm}$ des für CAP-n angenommenen Persistenzlängenbereiches $l_p = 5-8 \text{ nm}$ aus Kap. 5.1.1.1. Die drei Bereiche, in denen unterschiedliche Füllergestalten vorliegen, sind durch gestrichelte Linien abgegrenzt. Dabei korreliert das Durchlaufen der maximalen Verstärkung gut mit dem strukturellen Übergang zum Knäuel nach Swenson [90]. Es stellt sich die Frage, warum die maximale Verstärkung erst erreicht wird, wenn CAP-n praktisch schon als Knäuel vorliegt. Im Hinblick auf die Annäherung des Knäuelzustandes mit zunehmendem Polymerisationsgrad wird das Maximum früher erwartet. Durch die Kombination der Theorie nach Swenson und dem „fuzzy cylinder“ Modell kann der Kurvenverlauf $E(P_n)$ erläutert werden, indem für CAP-n eine stäbchenförmige übergeordnete Struktur im Bereich zwischen $L_K/l_p = 1-10$ angenommen wird und diese durch einen verstärkungsaktiven Zylinder beschrieben wird. Dabei wird der Übergang zum Knäuel nach Swenson etwas anders ausgelegt.

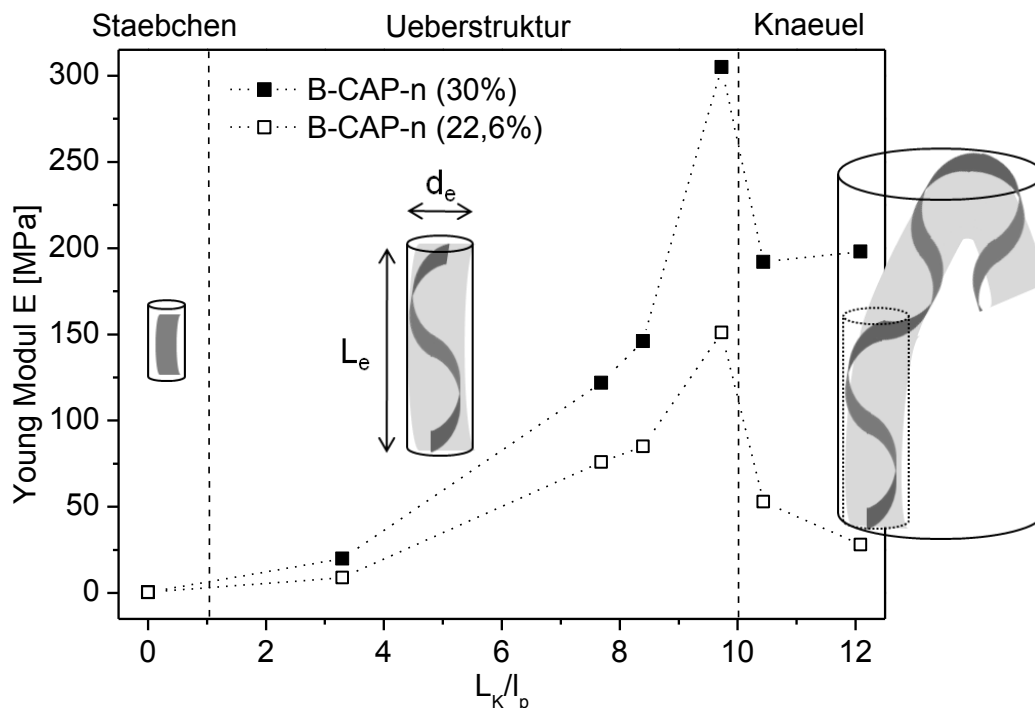


Abb. 87: Young-Moduli (E) der Blends B-CAP-n relativ zum Verhältnis zwischen Konturlänge ($L_K = P_n \cdot 0,51 \text{ nm}$) und Persistenzlänge ($l_p = 6,5 \text{ nm}$) des Verstärkerpolymers CAP-n. Einteilung in drei strukturelle Bereiche nach Swenson [90] sowie Darstellung einer helikalen (dunkel grau) und einer gebündelten (hell grau) Überstruktur.

Eggert [31] erzielte durch Einsatz knäuelförmiger, flexibler Füllerpolymere wie sulfoniertes Polystyrol P(S-co-SSH) und meta-verknüpfte Poly(phenylsulfonsäuren) PMPSH hohe Verstärkungseffekte. Diese Makromoleküle weisen intrinsisch zwar keine starre stäbchenförmige Struktur auf, bilden aber im Laufe der Blendherstellung durch selbstorganisierende Prozesse verstärkungsaktive stäbchenförmige Gebilde aus (Kap. 1.3.4).

In ähnlicher Weise ist es vorstellbar, dass die auf Cellulose basierenden Füller ebenfalls eine starre übergeordnete Struktur mit einem mit dem Polymerisationsgrad des Verstärkers wachsenden Aspektverhältnis ausbilden. Einerseits ist eine helikale Überstruktur, andererseits ein durch intramolekulare Wechselwirkungen zusammengesetzter Bündel vorstellbar, wie in Abb. 87 schematisch dargestellt, woraus sich eine stäbchenförmige Gestalt ergibt. Wird dieses Gebilde durch einen verstärkungsaktiven Zylinder dargestellt, so nimmt im Bereich zwischen $L_K/l_p = 1-10$ seine Höhe L_e mit der Konturlänge L_K zu, während sein Durchmesser d_e weitestgehend konstant bleibt. Das Aspektverhältnis L_e/d_e und damit auch der Verstärkungseffekt wachsen bis die Überstruktur ihre Persistenzlänge l_p überschreitet und in ein Zufallsknäuel übergeht, nämlich wenn nach Swenson $L_K/l_p > 10$ ist. Dabei nimmt der Verstärkungseffekt zunächst ab bevor es konstant wird, da das Aspektverhältnis durch die überdurchschnittliche Zunahme des Durchmessers des verstärkungsaktiven Zylinders ebenfalls zunächst abnimmt und gegen den Wert eins geht. Damit kann der Verlauf der Young-Moduli mit zunehmendem Polymerisationsgrad des Füllers für B-CAP-n qualitativ verstanden werden.

5.1.1.4 Ionomernetzwerk und Perkolationsseffekt

Der für B-CAP-n ermittelte qualitative Verlauf des Young-Moduls relativ zum Polymerisationsgrad des Füllers kann durch Annahme einer stäbchenförmigen Überstruktur für CAP-n beschrieben werden. Wie bereits in der Einleitung verdeutlicht, sind neben den strukturellen Eigenschaften des Verstärkers auch weitere Faktoren für den relativ zur reinen Matrix deutlichen Verstärkungseffekt verantwortlich.

Neben der Gestalt des Füllers spielen die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten eine große Rolle, wie bereits in Kap. 1.3.2 und Kap. 5.1.1.2 erläutert. Sie ergeben ein Ionomernetzwerk, in dem die Matrix an den Verstärker aufgrund attraktiver Coulomb-Wechselwirkungen angebonden wird. Die immobilisierte Matrix zählt neben dem Verstärkerpolymer zu dem verstärkungsaktiven Volumen, da sie mehr Kräfte aufnehmen und weiterleiten kann als die ungebundene Matrix. Auch die Gegenionenkondensation, die maßgeblich durch die Ladungsdichte entlang des sauren Verstärkers beeinflusst wird, trägt

zur Immobilisierung der Matrix und damit zur Erhöhung des verstärkungsaktiven Volumens bei. In Abb. 9 und Abb. 86 ist dies schematisch dargestellt. Der große Einfluss der ionischen Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füller auf den Verstärkungseffekt in den Ionomerblends B-CAP-n wird anhand eines Blends ohne Säure-Base-Wechselwirkungen B-CAPM-n in Kap. 5.1.3 aufgezeigt.

Aus Abb. 83 ist ersichtlich, dass der Kurvenverlauf für das in dieser Arbeit untersuchte Blendsystem B-CAP-n qualitativ nicht mit dem von Modellsystemen wie B-PPPSH [27] und B-PPPAPy [31] korreliert, was durch die Anwendung des „fuzzy cylinder“ Modells und der modifizierten Halpin-Tsai-Gleichung auf B-CAP-n in Abb. 85 bestätigt wird. So ist für B-CAP-n ein sprunghafter Anstieg der Verstärkung bei Polymerisationsgraden zwischen 60 und 80 auffällig. Dabei vervielfacht sich der Verstärkungsfaktor zwischen $P_n = 42$ und $P_n = 98$ für 22,6 Gew% an Füller um das Sechsfache, für 30 Gew% an Füller sogar um das Achtfache.

In diesem Zusammenhang soll die mittels sternförmigen trifunktionellen Sulfonsäuren verstärkten Ionomerblendserie von Eggert [31] erneut angerissen werden (siehe Kap. 1.3.4). Die Verstärkermoleküle besitzen zwar eine vom Stäbchen abweichende aber trotzdem starre Struktur und weisen bei konstanter Zahlendichte eine mit ihrer räumlichen Ausdehnung stark zunehmenden Verstärkung auf. Diese kann auf den Perkolationseffekt zurückgeführt werden. Ab der sogenannten Perkolationsschwelle besteht ein probendurchdringender Cluster aus verstärkungsaktivem Volumen, der die Kräfte von einem bis zum anderen Probenende weiterleiten kann. Nimmt die räumliche Ausdehnung (Volumen) des Verstärkers weiter zu, so wird auch der probenumfassende Cluster größer und die Weiterleitung von Kräften wird auf mehreren „Pfaden“ von zugfesterem Material ermöglicht. Die Verstärkung im Ionomerblend ist somit direkt von der Größe dieses Cluster, der sogenannten Clusterstärke, abhängig und nimmt mit der räumlichen Ausdehnung des Verstärkermoleküls zu (Abb. 21 B).

Dieser Perkolationseffekt soll nun auf das System B-CAP-n übertragen werden, um die Abhängigkeit des Young-Moduls vom Polymerisationsgrad des Verstärkers besser zu interpretieren, sowohl qualitativ als auch quantitativ. Er ist wie bereits erwähnt vom verstärkungswirksamen Volumen abhängig, welches aus dem Verstärkerpolymer und der immobilisierten Matrix besteht. Wird für den Verstärkerpolymer wie in Kap. 1.3.2 erläutert eine verstärkungsaktive übergeordnete Struktur angenommen und diese durch einen diffusen Zylinder mit definierter Länge L_e und Dicke d_e beschrieben, so wächst mit zunehmendem Polymerisationsgrad des Füllers sein Aspektverhältnis und damit seine räumliche Ausdehnung bis zum Übergang in ein Zufallsknäuel. In den Ionomerblends B-CAP-n wird zwar mit wachsendem Polymerisationsgrad der Gewichtsanteil an Füller und

der Säuregrad konstant gehalten, die Zahlendichte an Verstärkermolekülen nimmt jedoch im Gegensatz zur Reihe der sternförmigen Sulfonsäuren gleichzeitig ab.

Im Folgenden wird der Verlauf der Young-Moduli von B-CAP-n relativ zum Polymerisationsgrad von CAP-n diskutiert, basierend auf der räumlichen Ausdehnung und der Zahlendichte des Füllers sowie dem damit verbundenen Perkolationsseffekt. Die Interpretation ist in Abb. 88 schematisch dargestellt.

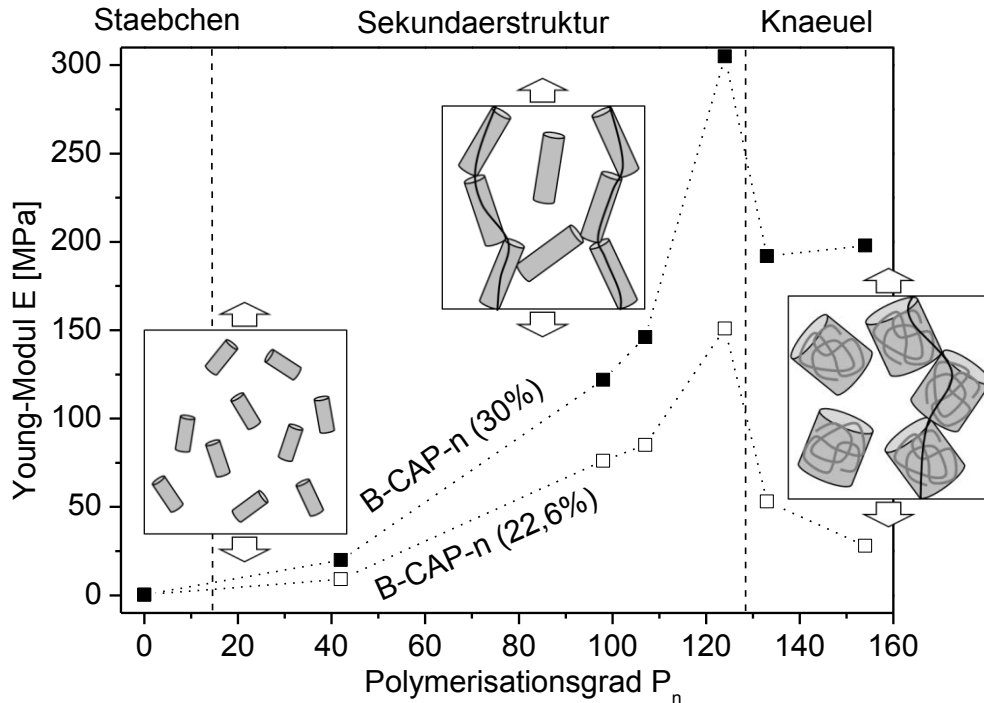


Abb. 88: Übertragung der Perkolations-theorie auf B-CAP-n zur Interpretation des Kurvenverlaufs des Young-Moduls (E) relativ zum Polymerisationsgrad des Verstärkers (P_n).

Für kleine Polymerisationsgrade sind das Aspektverhältnis des stäbchenförmigen Gebildes und seine räumliche Ausdehnung ebenfalls klein. Das verstärkungsaktive Volumen ist zu gering, um trotz hoher Zahlendichte an Verstärker einen die gesamte Probe durchziehenden Cluster zu bilden. In diesem Bereich folgt der Verstärkungseffekt ausschließlich dem Halpin-Tsai-Ansatz [36] und ist entsprechend gering. Nimmt das Aspektverhältnis der Überstruktur und somit ihre räumliche Ausdehnung zu, so steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich die verstärkungsaktiven Volumina von benachbarten Gebilden berühren bzw. durchdringen und sie einen probenumspannenden Cluster bilden. Die Stärke dieses Clusters nimmt mit der Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung des verstärkungsaktiven Gebildes zu. Die abnehmende Zahlendichte verhindert den Perkolationsseffekt nicht, so dass die Verstärkung mit dem Polymerisationsgrad des Füllers deutlich ansteigt.

Nun besitzt das stäbchenförmige Gebilde analog zum Makromolekül ebenfalls eine Persistenzlänge, so dass für große Polymerisationsgrade der Übergang in den Knäuelzustand stattfindet. Dabei nimmt das Aspektverhältnis des diffusen Zylinders ab und geht gegen eins. Die räumliche Ausdehnung dagegen nimmt weiterhin mit wachsender Konturlänge zu. Wenn das Verstärkermolekül als Zufallsknäuel vorliegt, ist es durchaus vorstellbar, dass die im Inneren des Knäuels liegenden sauren Gruppen zur Ausbildung von Säure-Base-Wechselwirkungen mit der Matrix nicht mehr frei zugänglich sind. Dies wirkt sich direkt auf die Dichte des Ionomernetzwerks und die Immobilisierung der Matrix aus, wie bereits in Kap. 1.3.2 erläutert. Beim Übergang zur knäuelartigen Struktur nimmt somit der Anteil an immobilisierter Matrix ab, damit wird das verstärkungsaktive Volumen kleiner trotz zunehmender räumlicher Ausdehnung. Da außerdem die Zahlendichte abnimmt und sie für hohe Polymerisationsgrade besonders gering ausfällt, kann die Stärke des probennumspannenden Clusters und somit die Verstärkung nicht aufrechterhalten, geschweige denn erhöht werden.

5.1.2 Säure-Base-Blends mit variierendem Verstärkergehalt

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Gewichtsanteils an CAP-n auf die Verstärkung in den Säure-Base-Blends B-CAP-n untersucht, wobei der Polymerisationsgrad des Füllers konstant gehalten wird. Datko [27] untersuchte den Verstärkeranteil als Einflussgröße der molekularen Verstärkung in Ionomerblends anhand von B-PPSH, wie in Kap. 1.3.3 erläutert. Die theoretische Beschreibung des Experiments gelang Eggert [31] durch die Anwendung eines Modelles, das den klassischen Halpin-Tsai-Ansatz und die Perkolationstheorie kombiniert [36].

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Blends B-CAP-n sind demzufolge nach Verstärker mit variierendem Gewichtsanteil sortiert und in Abb. 89 bis Abb. 93 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengefasst. Im Vergleich zur reinen Matrix ist wieder eine deutliche Steigerung des Young-Moduls feststellbar, die mit zunehmendem Verstärkergehalt weiter anwächst und parallel mit einer Abnahme der Bruchdehnung verknüpft ist.

Durch Einsatz von 22,6 Gew% und 30 Gew% an kurzketzigem CAP-42 erfährt der Young-Modul nur eine relativ geringe Erhöhung von 9 MPa auf 20 MPa. Die Matrix wird dabei um das 23-fache bis 49-fache verstärkt. Mit CAP-98 ist ein sprunghafter Anstieg der Young-Moduli feststellbar, nämlich von 36 MPa mit 19 Gew% ($V_f = 91$) auf 76 MPa mit 22,6 Gew% ($V_f = 191$) an Füller. Mit 30 Gew% an CAP-98 wird die Matrix schließlich um das 304-fache verstärkt. Ähnliche Ergebnisse werden für B-CAP-107 erzielt.

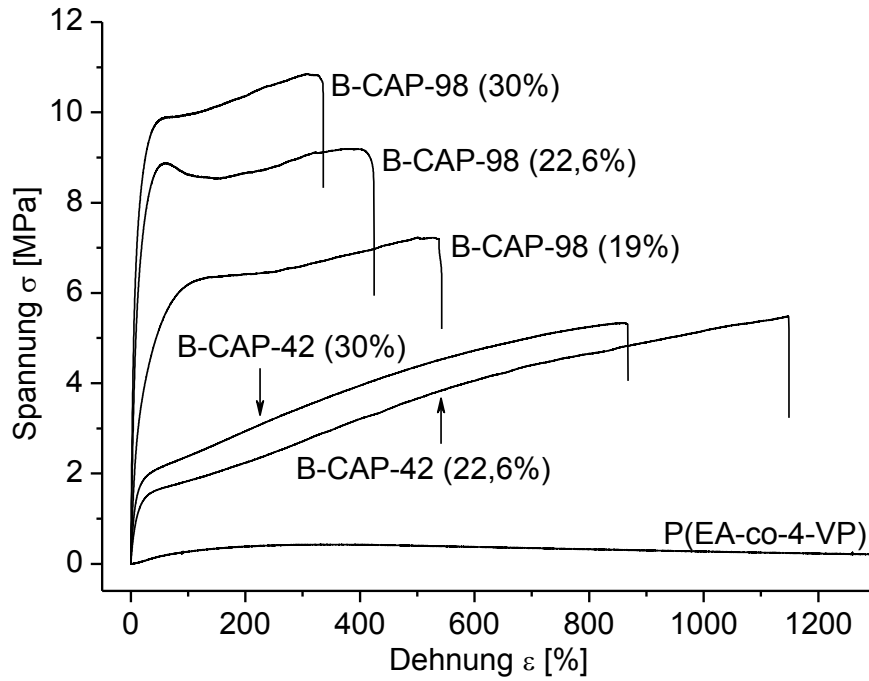


Abb. 89: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP), der Blends B-CAP-42 und -98 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Verstärker bei 20°C.

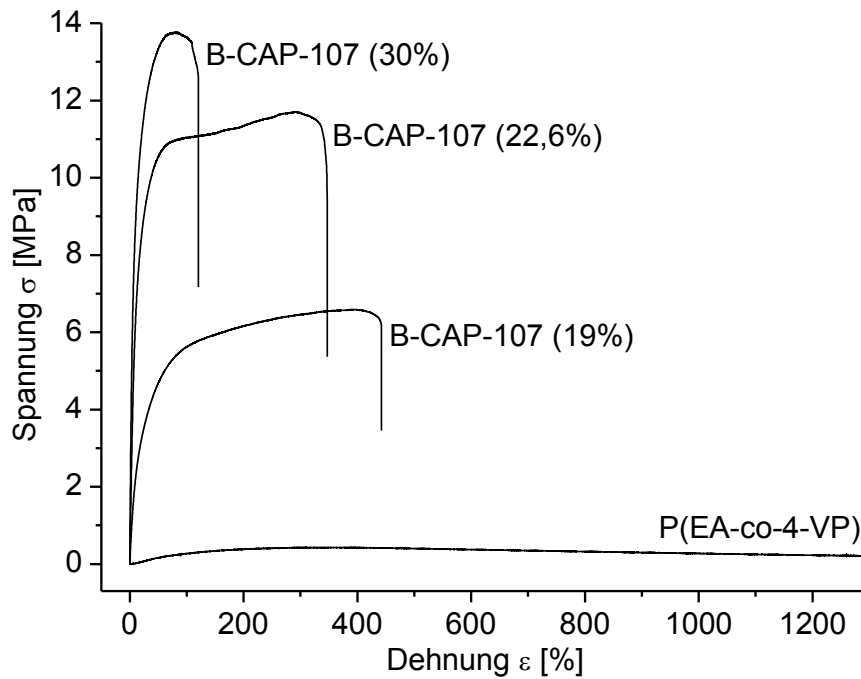


Abb. 90: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Blends B-CAP-107 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Verstärker bei 20°C.

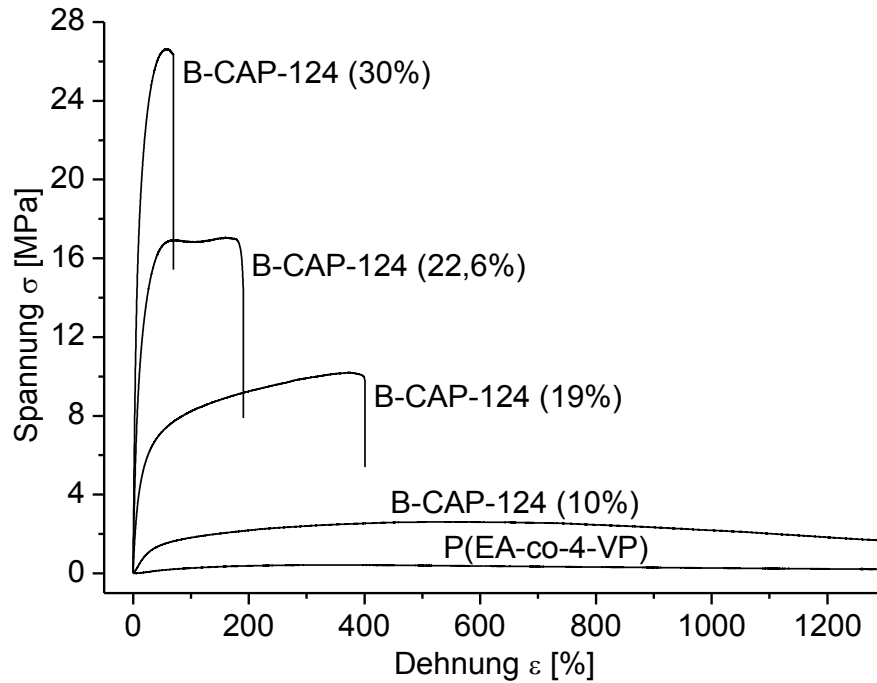


Abb. 91: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Blends B-CAP-124 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Verstärker bei 20°C.

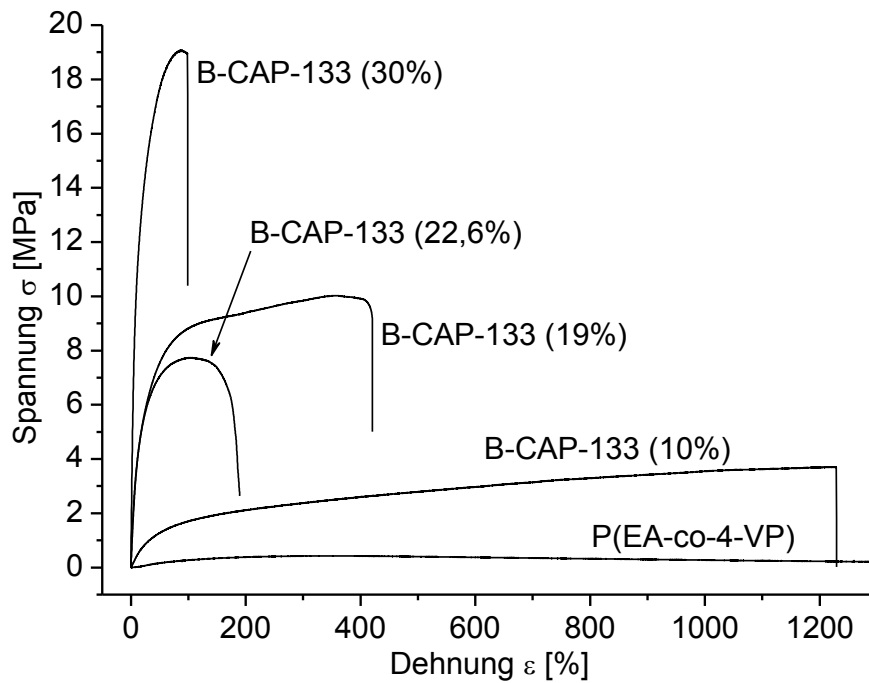


Abb. 92: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Blends B-CAP-133 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Verstärker bei 20°C.

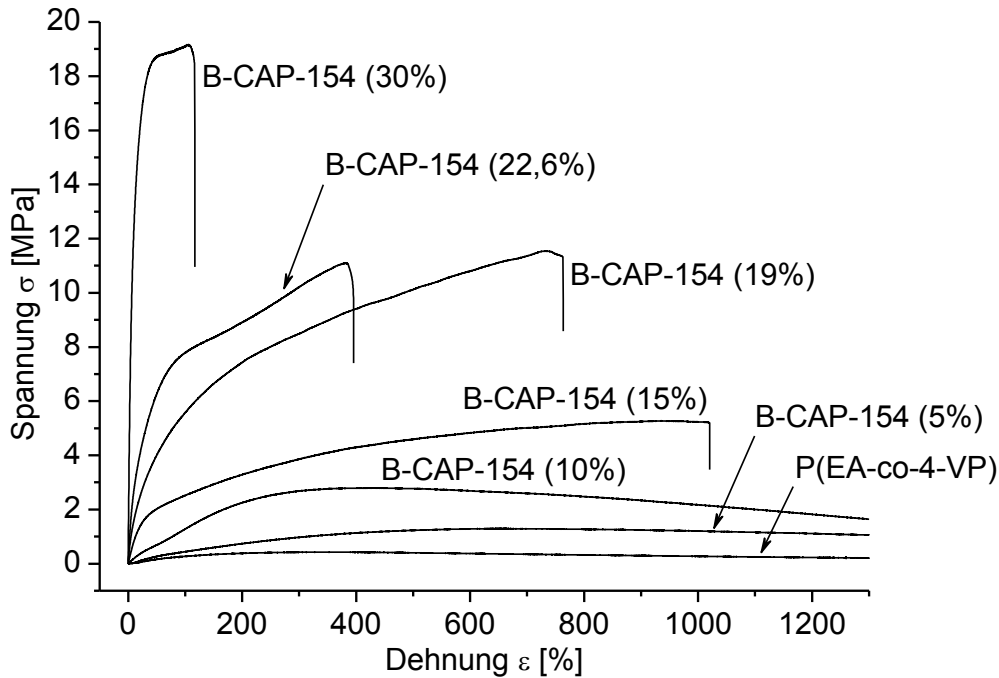


Abb. 93: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und der Blends B-CAP-154 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Verstärker bei 20°C.

Für B-CAP-124 wird eine erhebliche Steigerung der Young-Moduli schon mit 19 Gew% an CAP-124 erzielt. Dabei geht der Verstärkungsfaktor von 13 mit 10 Gew% ($E = 5 \text{ MPa}$) auf 147 mit 19 Gew% ($E = 59 \text{ MPa}$). Mit 22,6 Gew% wird die Matrix um das 377-fache und mit 30 Gew% um das 763-fache verstärkt. Gemäß den Ergebnissen aus Kap. 5.1.1 liegen die Verstärkungsfaktoren der Blends B-CAP-133 und B-CAP-154 für ähnliche Gewichtsanteile an Füller niedriger als für B-CAP-124. Speziell für das auf kommerziell verfügbarem Celluloseacetatphthalat basierende Ionomerblend B-CAP-154 ist die Verstärkung bis 22,6 Gew% relativ gering und springt für 30 Gew% an Füller prompt auf einen Verstärkungsfaktor von 496 an.

Tab. 25: Mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen ermittelte Young-Moduli (E), Verstärkungsfaktoren (V_f) und Bruchdehnungen (ϵ_B) von P(EA-co-4-VP) und B-CAP-n.

Probe	w_V [Gew%]	x_{COOH}	E [Mpa]	V_f	ϵ_B [%]
P(EA-co-4-VP)	0	0	0,4	1	>3000
B-CAP-42	22,6	0,35	9	23	1120
	30	0,44	20	49	874
B-CAP-98	19	0,22	36	91	572
	22,6	0,26	76	190	432
	30	0,34	122	304	324
B-CAP-107	19	0,22	27	68	506
	22,6	0,26	85	213	325
	30	0,34	146	364	135
B-CAP-124	10	0,15	5	13	>3000
	19	0,27	59	147	419
	22,6	0,31	151	378	187
	30	0,40	305	763	70
B-CAP-133	10	0,12	3	8	1217
	19	0,22	44	111	410
	22,6	0,26	53	133	156
	30	0,34	192	480	95
B-CAP-154	5	0,11	1	2	>3000
	10	0,22	2	4	>3000
	15	0,30	7	17	1105
	19	0,37	11	28	751
	22,6	0,42	28	70	413
	30	0,51	198	495	128

5.1.2.1 Perkolationsseffekt

Der Anstieg des Young-Moduls mit zunehmendem Füllgrad wird in den in Abb. 94 bis Abb. 96 verdeutlicht. Der Kurvenverlauf entspricht qualitativ dem von Datko [27] mit B-PPSH ($P_n = 17$) und stimmt damit mit der aus der Halpin-Tsai-Gleichung erhaltenen Vorhersage überein. Der außergewöhnlich hohe Verstärkungseffekt lässt sich jedoch nicht mit der klassischen Faserverstärkungstheorie erklären. Außerdem gilt die Halpin-Tsai-

Gleichung streng genommen nur, wenn die Konturlängen der Verstärkerpolymeren unterhalb der Persistenzlänge liegen, was für B-CAP-n nicht zutrifft.

In den Elastizitätsmodulkurven $E(w_V)$ ist besonders der sprunghafte Anstieg des Verstärkungseffektes ab einem bestimmten Gewichtsanteil an Füller auffällig. Dieses Phänomen kann auf den Perkolationsseffekt zurückgeführt werden. Dabei nimmt die mechanische Steifigkeit ab der sogenannten Perkolationschwelle deutlich zu. Die Perkolations-theorie ist in Kap. 1.3.3 erläutert. Anhand der Perkolationsgleichung Glg. 9 [38] konnte Eggert [31] mit den angepassten Gleichungsparametern $\phi_c = 0,19$ und $s = 3$ den Kurvenverlauf von B-PPPSH theoretisch beschreiben (Abb. 14). Entsprechend der systemabhängigen Dimension $\phi_c = 0,19$ ergibt sich als Perkolationschwelle für B-PPPSH ein Füllergehalt von 19 Gew% an PPPSH mit $P_n = 17$. Analog dazu werden die experimentell ermittelten Kurven $E(w_V)$ der Säure-Base-Blends B-CAP-n durch Anpassen der Gleichungsparameter von Glg. 9 theoretisch beschrieben und daraus die Perkolations-schwellen ermittelt (Tab. 26). Die Fitkurven sind in Abb. 94 bis Abb. 96 dargestellt. Die bestmögliche Annäherung wird für das auf CAP-n basierende Blendsystem mit $s = 2$ erhalten.

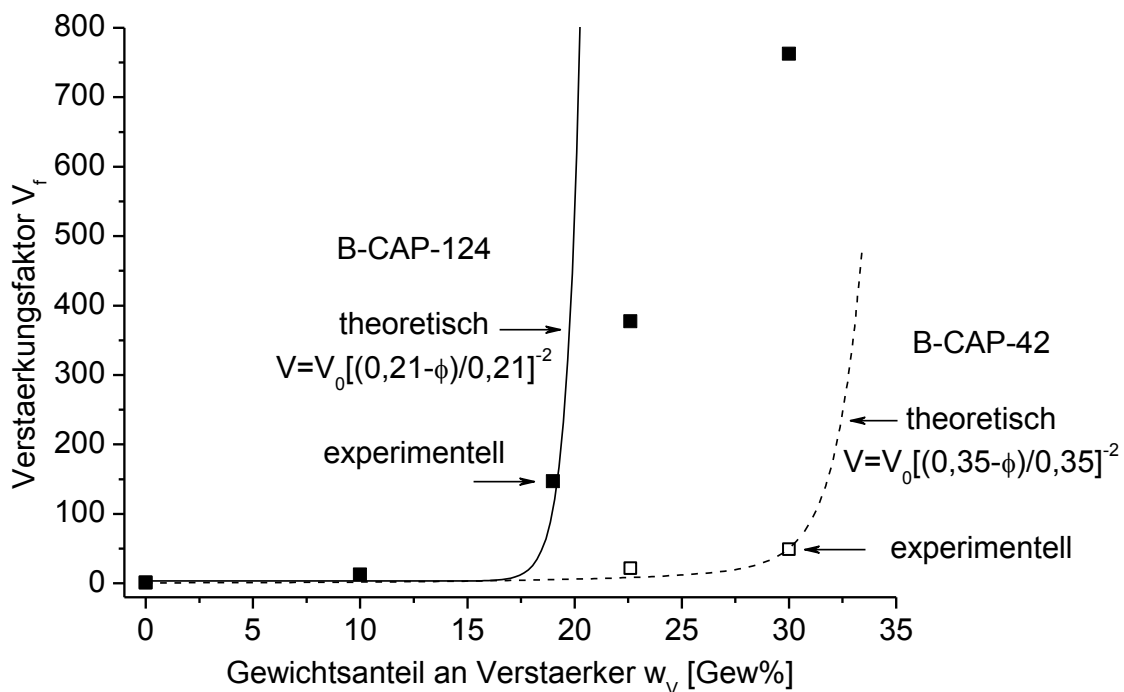


Abb. 94: Experimentell sowie theoretisch mittels Glg. 9 mit $s = 2$ ermittelte Verstärkungsfaktoren (V_f) für B-CAP-124 ($\phi_c = 0,21$) und -42 ($\phi_c = 0,35$) relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_V).

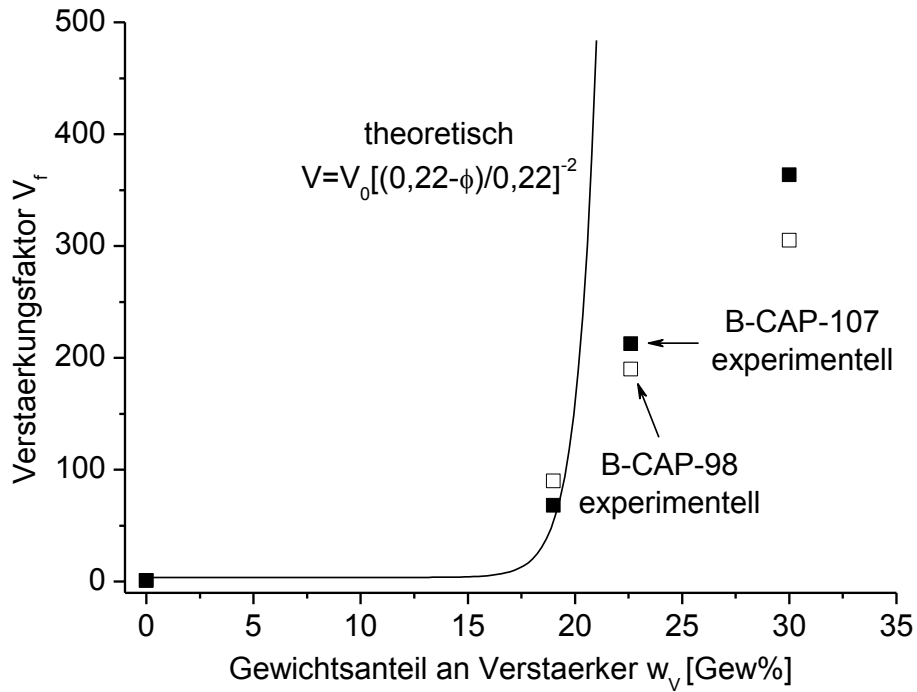


Abb. 95: Experimentell sowie theoretisch mittels Glg. 9 mit $\phi_c = 0,22$ und $s = 2$ ermittelte Verstärkungsfaktoren (V_f) für B-CAP-98 und -107 relativ zum Gewichtsanteil an Füller (w_v).

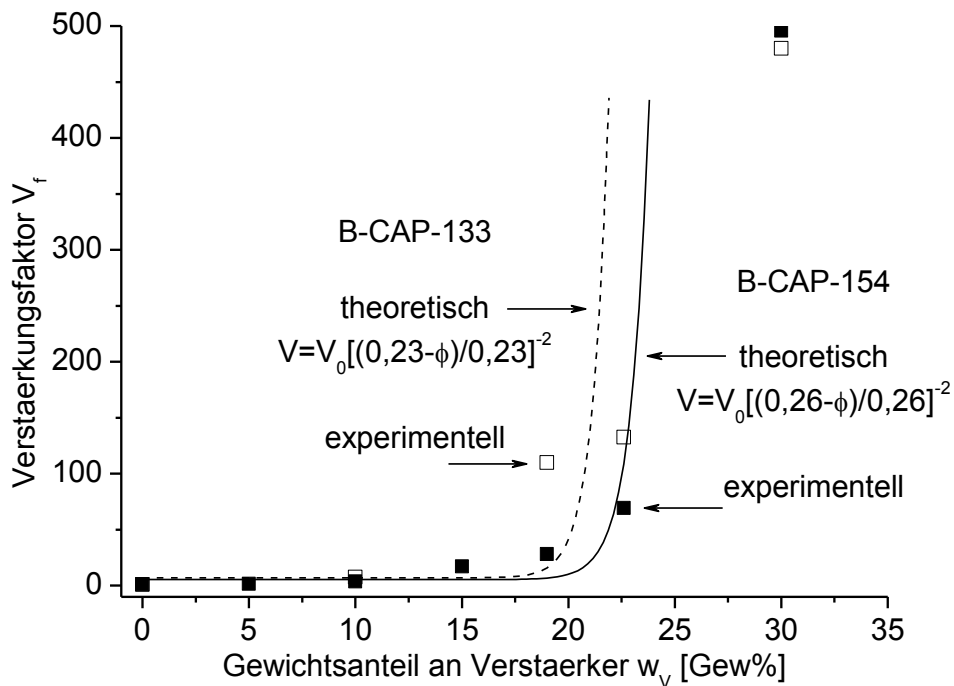


Abb. 96: Experimentell sowie theoretisch mittels Glg. 9 mit $s = 2$ ermittelte Verstärkungsfaktoren (V_f) für B-CAP-133 ($\phi_c = 0,22$) und -154 ($\phi_c = 0,26$) relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_v).

Tab. 26: Für B-CAP-n ermittelte Perkolationsschwellen (ϕ_c) relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) des Verstärkers CAP-n.

B-CAP-n (P_n)	42	98	107	124	133	154
ϕ_c [Gew%]	35	22	22	21	23	26

In den Säure-Base-Blends B-CAP-n mit variierendem Verstärkergehalt wird der Polymerisationsgrad des Füllers konstant gehalten. Somit ändert sich die Gestalt des Füllers nicht, d.h. sein Aspektverhältnis und seine räumliche Ausdehnung sind ebenfalls konstant. Hingegen wächst mit zunehmendem Füllgrad die Zahlendichte an Verstärkerpolymeren. Da im Vergleich zu basischen Gruppen stets ein Unterschuss an Säuregruppen vorliegt, liegen diese vollständig deprotoniert vor. Die maximale Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen pro Verstärkermolekül ist möglich, so dass mit wachsender Zahlendichte bzw. ansteigendem Verstärkergehalt die Ionomernetzpunktdichte ins Gesamt zunimmt. Der Anteil an immobilisierter Matrix wird insgesamt größer und damit auch das verstärkungsaktive Volumen.

Unterhalb der Perkolationsschwelle ϕ_c liegen die verstärkungsaktiven Zylinder bestehend aus Füllerpolymer und immobilisierter Matrix zu weit auseinander, um einen die gesamte Probe durchziehenden Cluster zu bilden. Die dazwischen liegende Matrix kann die Kräfte nicht aufnehmen und der in diesem Bereich erzielte Verstärkungseffekt folgt dem Halpin-Tsai-Ansatz [36]. Oberhalb der Perkolationsschwelle überlappen die Zylinder und bilden ein Cluster, dessen Volumen die Probe durchzieht und dessen Young-Modul viel höher ist, als den der reinen Matrix. Die mechanischen Kräfte können nun aufgenommen und von der einen bis zur anderen Seite der Probe weitergeleitet werden. Daraus folgt ein sprunghafter Anstieg der Verstärkung, der zusätzlich zu dem nach Halpin-Tsai berechneten Ansatz hinzukommt [36]. Nimmt der Gewichtsanteil an Füller weiter zu, so wird auch der probenumspannende verstärkungsaktive Cluster größer, was einen weiteren Anstieg des Young-Moduls zur Folge hat. Der Perkolationseffekt basierend auf die Zunahme der Zahlendichte des Füllers ist in Abb. 21(A) schematisch dargestellt.

Der theoretische Kurvenverlauf steigt oberhalb der Perkolationsschwelle jedoch deutlich steiler an als das Experiment. Wie bereits erwähnt, ist die für den Perkolationseffekt entscheidende Größe nicht der Gewichtsanteil an Füller sondern vielmehr das probenumspannende verstärkungsaktive Volumen, welches nicht nur aus dem Verstärkerpolymer sondern auch aus dem immobilisierten Anteil an Matrix besteht. Verstärker und Matrix besitzen jeweils eine begrenzte Anzahl an sauren und basischen Gruppen. Bei einem Unterschuss an Säure-Gruppen und bei Säure-Base-Äquimolarität geht

jedes Verstärkermolekül die maximal mögliche Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen ein, so dass der Anteil an immobilisierter Matrix und damit auch das verstärkungsaktive Volumen pro Verstärkermolekül konstant bleiben. Darüber hinaus kann trotz weiterer Zugabe an saurem Verstärker nicht mehr basische Matrix immobilisiert werden, so dass pro Verstärkermolekül der Anteil an immobilisierter Matrix und das verstärkungsaktive Volumen abnehmen [31]. Dies wird in Abb. 97 schematisch dargestellt.

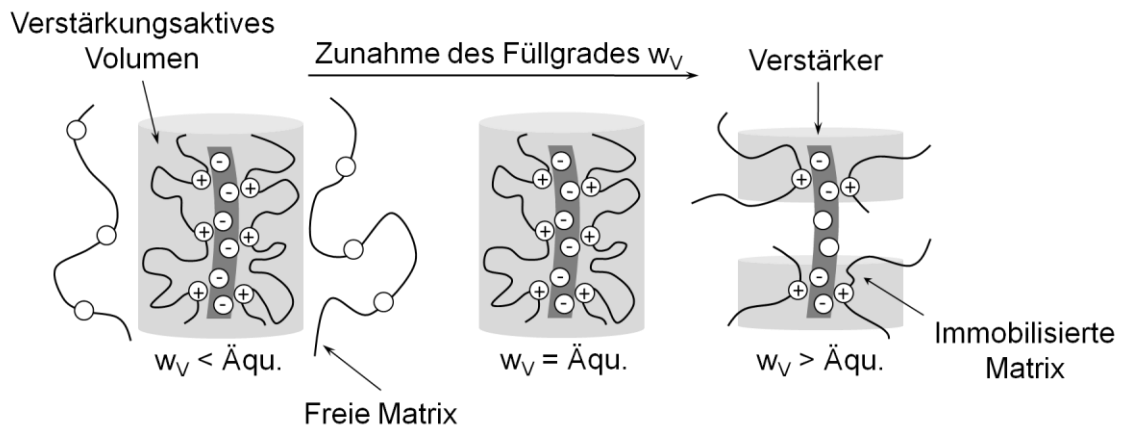


Abb. 97: Entwicklung des verstärkungsaktiven Volumens bei zunehmendem Füllgrad (w_V). Unterhalb und bei Säure-Base-Äquimolarität ist das durch die immobilisierte Matrix gebildete verstärkungsaktive Volumen pro Verstärkermolekül konstant, darüber hinaus nimmt es ab.

In den Ionomerblends B-CAP-n liegen die sauren Gruppen gegenüber den basischen Gruppen stets im Überschuss vor, so dass das verstärkungsaktive Volumen pro Verstärkermolekül maximal, d.h. konstant ist. Deswegen nimmt das verstärkungsaktive Volumen insgesamt weniger stark zu als der Gewichtsanteil an Füller und es resultiert eine flachere Steigung beim Auftragen von V_f gegenüber w_V .

Das wahre verstärkungsaktive Volumen kann nicht quantifiziert werden, da keinerlei Informationen zur Verfügung stehen, wie viel Matrix immobilisiert wird. Unter der Annahme, dass das verstärkungsaktive Volumen mit dem Gewichtsanteil des Verstärkers in einem linearen Zusammenhang steht, können in Analogie zu Eggert [31] die experimentellen Daten mit einer linearen Funktion der theoretischen Perkolationskurve angepasst werden. Als empirische Umrechnungsfunktion wird Glg. 30 verwendet. Die in Abb. 98 und Abb. 99 dargestellten Werte sind zwar willkürlich, zeigen aber, dass der Verstärkungseffekt mit Hilfe der Perkolationsgleichung beschrieben werden kann.

$$Vol_{v.a.} = 0,1 \cdot w_V + f$$

Glg. 30: Empirische Umrechnungsfunktion für das verstärkungsaktive Volumen ($Vol_{v.a.}$) relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_V) mit Faktor (f).

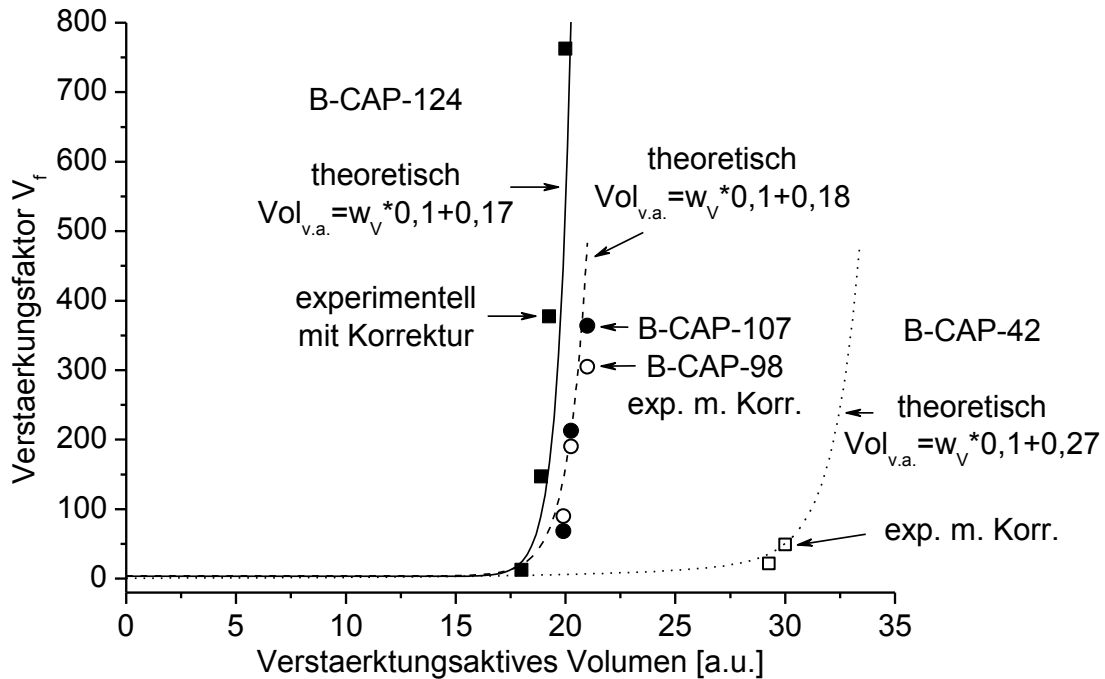


Abb. 98: Verstärkungsfaktoren (V_f) von B-CAP-n relativ zum verstärkungsaktiven Volumen des Verstärkers CAP-n ermittelt mit Glg. 30, sowie anhand von Glg. 9 berechneter Kurvenverlauf mit $s = 2$ und ϕ_c gemäß Tab. 26.

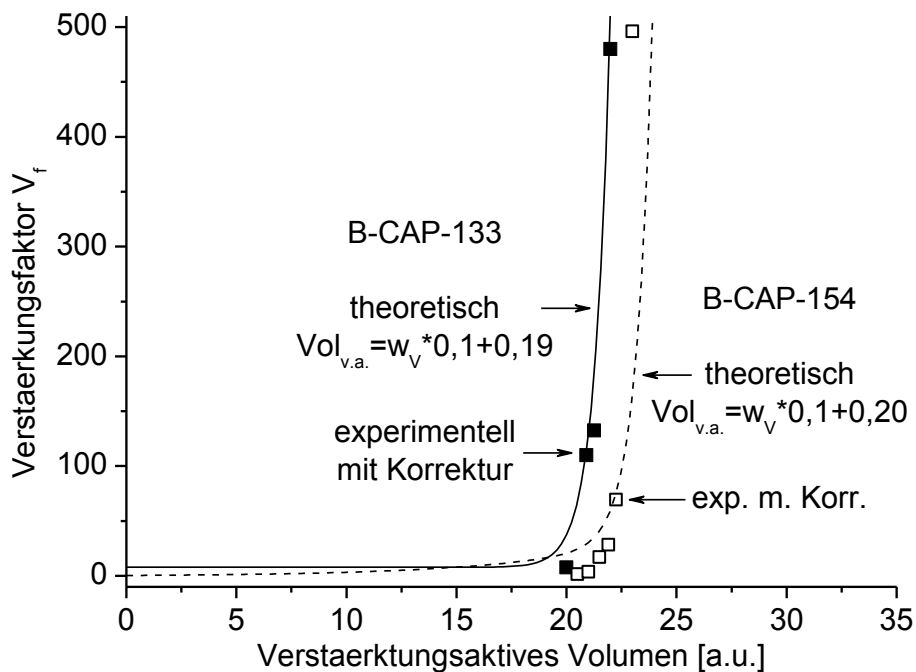


Abb. 99: Verstärkungsfaktoren (V_f) von B-CAP-n relativ zum verstärkungsaktiven Volumen des Verstärkers CAP-n ermittelt mit Glg. 30, sowie anhand von Glg. 9 berechneter Kurvenverlauf mit $s = 2$ und ϕ_c gemäß Tab. 26.

Die anhand von Glg. 9 mit $s = 2$ ermittelten Perkolationsschwellen ϕ_c für B-CAP-n sind in Tab. 26 zusammengefasst und in Abb. 100 relativ zum Polymerisationsgrad des Verstärkers dargestellt, wobei zum Vergleich auch die Abhängigkeit zwischen Young-Modul und Polymerisationsgrad für 22,6 Gew% und 30 Gew% an Füller abgebildet ist. Beide Verläufe korrelieren gut miteinander. Je größer der Verstärkungseffekt desto kleiner die Perkolationsschwelle und umgekehrt.

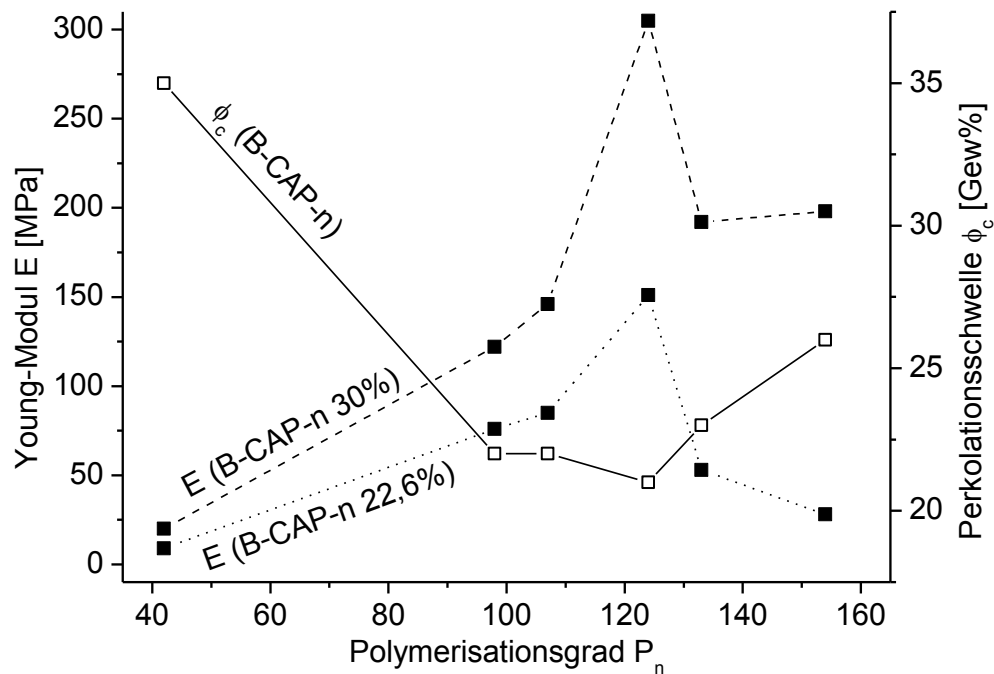


Abb. 100: Young-Moduli (E) von B-CAP-n mit 22,6 Gew% und 30 Gew% an CAP-n sowie Perkolationsschwellen (ϕ_c) relativ zum Polymerisationsgrad (P_n) des Verstärkers.

Diese Beobachtung wird in Abb. 101 durch die Auftragung der Perkolationsschwelle ϕ_c gegen den Verstärkungsfaktor V_f bestätigt, wobei speziell für B-CAP-n mit 22,6 Gew% an Füller ein exponentieller Zusammenhang feststellbar ist. Für B-CAP-133/-154 mit 30 Gew% an Füller fällt die Verstärkung allerdings deutlich höher aus, als durch diese Beziehung zu erwarten.

Der beobachtete Effekt korreliert mit der in Kap. 5.1.1.4 erläuterten Abhängigkeit des Verstärkungseffektes vom Polymerisationsgrad des Füllers basierend auf der Veränderung des verstärkungsaktiven Volumens. Für kleinere Polymerisationsgrade ist das verstärkungsaktive Volumen bestehend aus Füller und immobilisierter Matrix gering, daher ist eine hohe Zahlendichte an Verstärker zur Ausbildung eines probenumpspannenden Clusters nötig. Entsprechend tritt der Perkolationseffekt erst bei einem hohen Verstärkergehalt ein. Für mittlere Polymerisationsgrade liegt ein großes verstärkungsaktives Volumen vor und nur eine geringe Zahlendichte an Füller wird benötigt, damit der

Perkolationseffekt eintritt. Beim Übergang zu einem Zufallsknäuel, also für große Polymerisationsgrade, nimmt das verstärkungsaktive Volumen wieder ab. Folglich verschiebt sich die Perkolationsschwelle hin zu einem höheren Verstärkergehalt. Dieses Verhalten stimmt mit theoretischen und numerischen Untersuchungen des Perkolationseffektes überein, aus denen die Perkolationsschwelle als umgekehrt proportional zum Aspektverhältnis von Stäbchen [93][94] und Ellipsoiden [95] resultiert.

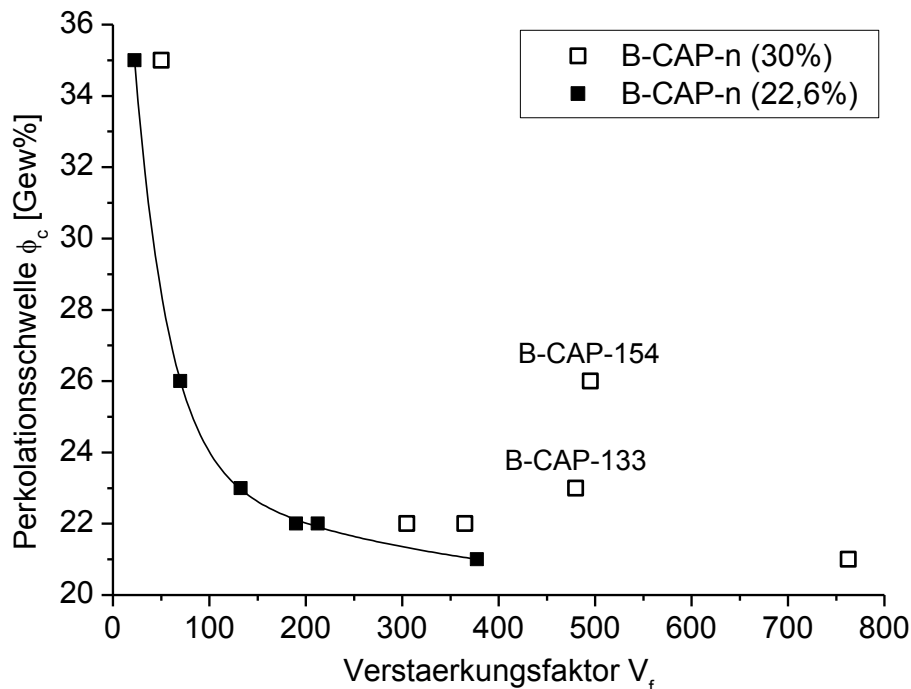


Abb. 101: Perkolationsschwelle (ϕ_c) relativ zum Verstärkungsfaktor (V_f) von B-CAP-n mit 22,6 Gew% und 30 Gew% an CAP-n.

5.1.2.2 Vergleich mit literaturbekannten Systemen

Die durch Variation des Füllgrades erzielte Verstärkung in den Säure-Base-Blends B-CAP-n soll mit literaturbekannten Systemen verglichen werden. In Abb. 102 ist der Verstärkungsfaktor relativ zum Gewichtsanteil an Füller für B-CAP-124 dargestellt, sowie für den Ionomerblend B-PPPSH von Datko [27] mit P(EA-co-4-VP) als Matrix und PPPSH ($P_n = 17$) als Verstärker (Kap. 1.3.3) und den Nanokomposit WPU/FCN von Cao [50] bestehend aus Polyurethan (WPU) als Matrix und Cellulose Nanokristallen (FCN) als Verstärker (Kap. 1.4.2).

Für alle drei Systeme ist ein ähnlicher Kurvenverlauf feststellbar. Der Verstärkungseffekt steigt erst ab einem bestimmten Gewichtsanteil an Verstärker sprunghaft an, was auf den Perkolationseffekt zurückgeführt werden kann. Das Ionomerblendsystem B-PPPSH weist eine Perkolationsschwelle von 19 Gew% auf, während sie für B-CAP-124 und auch für

WPU/FCN mit 21 Gew% etwas höher liegt. Die Verstärkung der jeweiligen Systeme unterscheiden sich deutlich ab 30 Gew% Füllergehalt. So steigt die Verstärkung von WPU/FCN über B-CAP-124 bis B-PPPSH mit zunehmendem Verstärkeranteil steiler an.

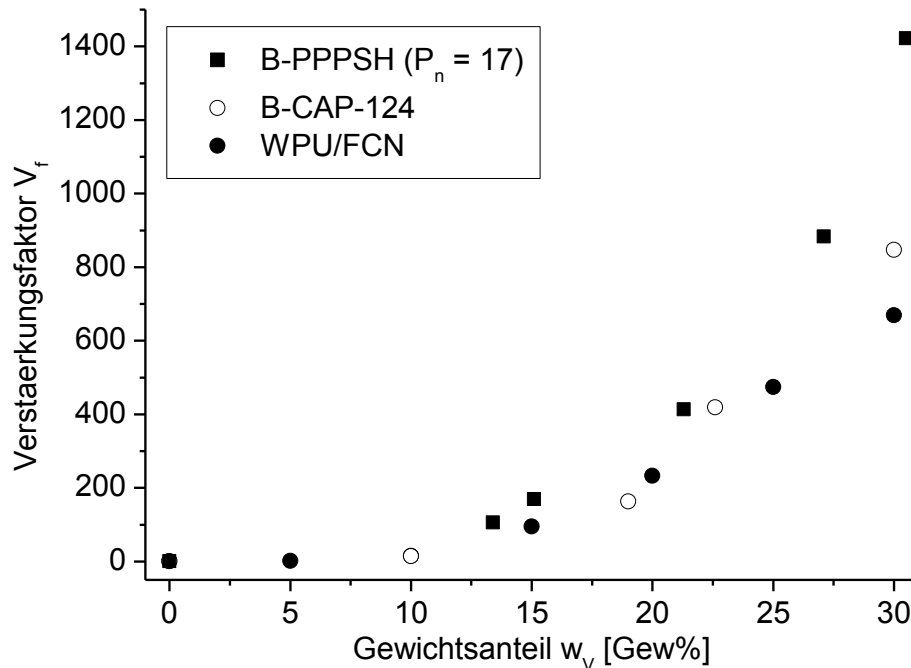


Abb. 102: Verstärkungsfaktor (V_f) relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_v) für die Blends B-PPPSH von Datko [27], WPU/FCN von Cao [50] und B-CAP-124.

Zur besseren Interpretation der unterschiedlichen Verstärkungseffekte in den drei Blendsystemen werden die Dimensionen der eingesetzten Füllerpolymeren, speziell ihr Aspektverhältnis betrachtet. Das Verstärkermolekül PPPSH mit $P_n = 17$ besitzt eine Konturlänge von $L_K = 14,6$ nm, ein Polymerdurchmesser von $d = 3-4$ nm [29] und folglich ein Aspektverhältnis von 4-5. Dies stimmt gut mit dem von Bayer [29] durch das „fuzzy-cylinder“ Modell berechnete Aspektverhältnis von 3-4 nm überein, da die Konturlänge unterhalb der Persistenzlänge liegt. Für den in dieser Arbeit eingesetzten Füller CAP-124 wird die Konturlänge zu $L_K = 63$ nm berechnet und ein Durchmesser von 1-2 nm [90][92] angenommen. Gemäß dem „fuzzy-cylinder“ Modell folgt ein Aspektverhältnis von etwa 3 (Tab. 23). Allerdings wird bei diesem Modell der Anteil an immobilisierter Matrix durch Coulomb-Wechselwirkungen und Gegenionenkondensation als auch die für CAP-n in Kap. 5.1.1.3 angenommene stäbchenförmige Überstruktur nicht berücksichtigt. Die Cellulose Nanokristallen weisen eine stäbchenförmige Struktur mit den Mittelwerten $l = 327 \pm 108$ nm und $d = 21 \pm 7$ nm, woraus ein Aspektverhältnis von 16 resultiert [50].

Aus dem Vergleich der Aspektverhältnisse der Füllerpolymeren wird ersichtlich, dass die unterschiedlichen Verstärkungseffekte in den drei Blendsystemen nicht nur auf strukturelle

Unterschiede zurückgeführt werden können. So weisen B-PPPSH und B-CAP-n trotz kleinerem Aspektverhältnis der Füller eine höhere Verstärkung auf als WPU/FCN, obwohl gemäß der Halpin-Tsai-Gleichung (Glg. 1) aus einem größeren Aspektverhältnis der Füller eine höhere Verstärkung folgen sollte. Vielmehr spielen neben der Füllerstruktur die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten eine ausschlaggebende Rolle.

In den Ionomerblends B-PPPSH und B-CAP-n führt die Ausbildung eines Ionomernetzwerkes aufgrund von Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Matrix und Verstärker zu einer starken Immobilisierung der Matrix und damit zu einem großen verstärkungsaktiven Volumen. In den Blends basierend auf PU und Cellulose kommen Wasserstoff-Brückenbindungen durch die gemeinsame Hydrophilie der Blendkomponenten zustande, die allerdings im Vergleich zu einem Ionomernetzwerk eine schwächere Fixierung der Matrix ermöglichen. Der Beitrag der immobilisierten Matrix zum verstärkungsaktiven Volumen fällt somit bei WPU/FCN geringer aus als bei den Ionomerblends, was die insgesamt etwas niedrigere Verstärkung erklärt, trotz höherem Aspektverhältnis der Füller.

Trotz struktureller Unterschiede weisen alle drei Systeme ein ähnliches mechanisches Verhalten bezüglich der Abhängigkeit der Young-Moduli vom Füllgrad auf. Daraus folgt, dass die Verstärkung auf gleichartige Weise zustande kommt, nämlich durch ein verstärkungsaktives Volumen bestehend aus Verstärker und immobilisierter Matrix und den Perkolationseffekt.

5.1.3 Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen (B-CAPM-120)

Datko [27] konnte bereits nachweisen, dass der Verstärkungseffekt mit abnehmender Anzahl an spezifischen Wechselwirkungen zwischen basischer Matrix und saurem Füllerpolymer abnimmt. Diese Beobachtung ist in Kap. 1.3.2 erläutert. Nun soll dies auch für die Säure-Base-Blends B-CAP-n anhand eines wechselwirkungsfreien Blends bestehend aus P(EA-co-4-VP) als Matrix und 22,6 Gew% an CAPM-120 bestätigt werden.

Die mechanischen Eigenschaften des Blends B-CAPM-120 ohne Säure-Base-Wechselwirkungen werden ebenfalls mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen untersucht. Die resultierende Kurve und die der Matrix sind in Abb. 103 dargestellt sowie die Ergebnisse in Tab. 27 erfasst. Dieser wechselwirkungsfreie Blend weist ein Young-Modul von 1 MPa und damit ein Verstärkungsfaktor von 3 auf. Er lässt sich bis 3000 % ohne Bruch eintritt dehnen. Im Vergleich dazu besitzt der Säure-Base-Blend B-CAP-124 mit vergleichbarem Polymerisationsgrad und gleichem Gewichtsanteil an Verstärker ein Young-Modul von 151 MPa, verstärkt somit die Matrix um das 419-fache und bricht bei 187 % Dehnung.

Selbst der kurzkettige saure Füllerpolymer CAP-42 verstärkt die reine Matrix acht Mal mehr als CAPM-120.

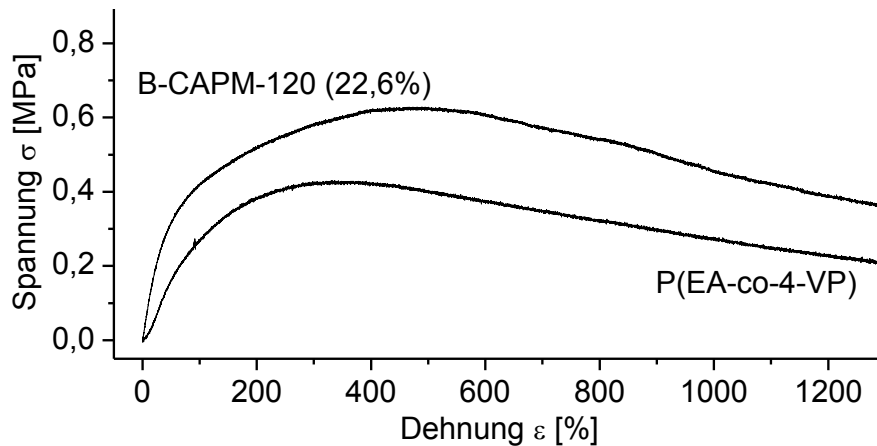


Abb. 103: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Matrix P(EA-co-4-VP) und des Blends B-CAPM-120 mit 22,6 Gew% an Füller bei 20°C.

Tab. 27: Young-Moduli (E), Verstärkungsfaktoren (V_f) und Bruchdehnungen (ε_B) von P(EA-co-4-VP), B-CAP-124 und B-CAPM-120.

Probe	w_v [Gew%]	E [Mpa]	V_f	ε_B [%]
P(EA-co-4-VP)	0	0,4	1	>3000
B-CAPM-120	22,6	1	3	>3000
B-CAP-124	22,6	151	419	187

Die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten spielen hinsichtlich des Verstärkungseffektes demzufolge eine große Rolle. Wie bereits in Kap. 4.2.2 und Kap. 4.3.2 erläutert, liegt B-CAPM-120 aufgrund fehlender Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten als mikrophasenseparierter Blend vor, in dem Matrix und Verstärker entmischt sind. Im Gegensatz dazu ist der Säure-Base-Blend B-CAP-120 molekular dispers. Dieser Unterschied in der Homogenität der Blends ist ein offensichtlicher Grund für die deutlich geringere Verstärkung in B-CAPM-120. Die zu Domänen aggregierten Verstärkermoleküle weisen ein viel kleineres Aspektverhältnis auf als im Falle einer molekular dispersen Verteilung, was in Kap. 1.2 anhand von Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Gemäß der Halpin-Tsai-Gleichung (Glg. 1) resultiert daraus einen niedrigeren Verstärkungseffekt.

Die Verstärkungsfaktoren von B-CAP-124 mit $DS_{\text{Phthaloyl}} = 0,4$ und B-CAPM-120 ohne Phthaloylgruppen sind relativ zum Substitutionsgrad an Säuregruppen $DS_{\text{Säure}}$ in Abb. 104 dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die bereits durch Datko [27] mit den Blends B-PPPSH

mit Substitutionsgraden an Sulfonsäuregruppen DS_{SH} zwischen 0 und 1 gemachten Beobachtungen aus Kap. 1.3.2. Die Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Matrix und Verstärker im Ionomerblend B-CAP-120 führt zur Anbindung der Matrix an den Verstärker durch attraktive Coulomb-Wechselwirkungen und Gegenionenkondensation. Der dadurch immobilisierte Anteil an Matrix zählt mit dem Füller zum verstärkungsaktiven Volumen und trägt somit zum Verstärkungseffekt bei. Im Blend B-CAPM-120 liegen jedoch keine Säure-Base-Wechselwirkungen vor. Neben der Inhomogenität des Blends als Hauptursache für den geringen Verstärkungseffekt kommt hinzu, dass die Matrix nicht zusätzlich immobilisiert wird und das verstärkungsaktive Volumen entsprechend deutlich kleiner ausfällt.

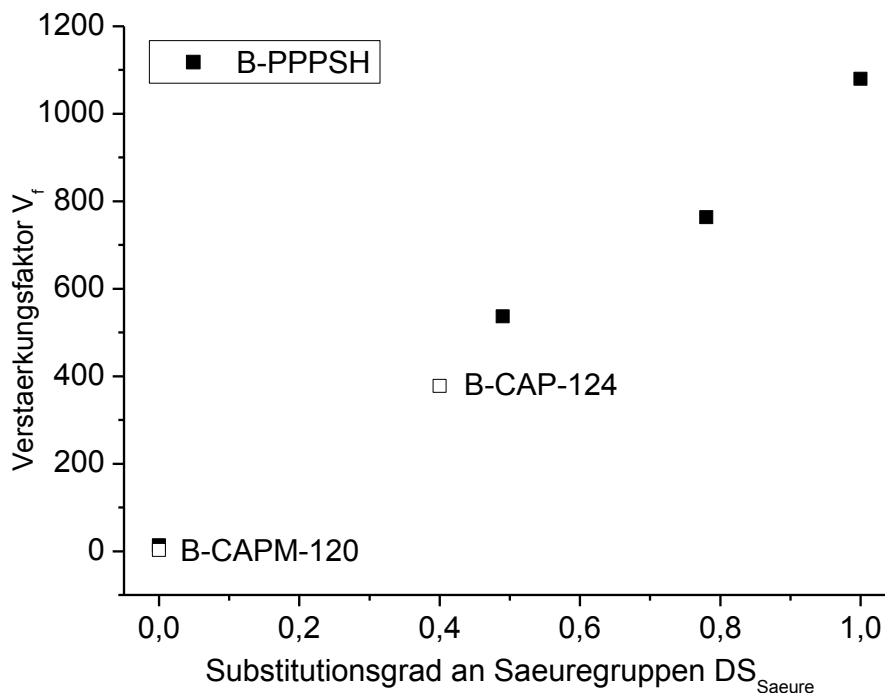


Abb. 104: Verstärkungsfaktoren (V_r) der Blends B-PPPSH, B-CAP-124 und B-CAPM-120 relativ zum Substitutionsgrad an Säuregruppen (DS_{Saeure}).

5.2 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Auswahl an bereits mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen untersuchten Blends auch mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse DMA geprüft. Aus Materialmangel können nur bestimmte Proben analysiert werden, nämlich die Matrix P(EA-co-4-VP) und das Säure-Base-Blend B-CAP-124 mit 10 Gew%, 22,6 Gew% und 30 Gew%. Die DMA-Messungen dieser Blends sollen die mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen bereits belegte Abhängigkeit des Verstärkungseffektes vom Füllgrad bei 20°C (Kap. 5.1.2) untermauern, sowie die durch DSC-Messungen festgestellten Änderungen der Glasübergangstemperaturen bestätigen (Kap. 4.2).

Bei der DMA-Messung wird die zu untersuchende Probe in Abhängigkeit von der Temperatur einer sich zeitlich ändernden sinusförmigen mechanischen Beanspruchung unterworfen. Die Probe verformt sich mit gleicher Periode. Sowohl die Amplitude als auch die Phasenverschiebung der Deformation bezüglich der angelegten Kraft wird bestimmt. Als Ergebnis tritt bei der DMA der Schubmodul E^* als komplexe Größe auf, bestehend aus dem Speichermodul E' und dem Verlustmodul E'' (Glg. 31). Der mechanische Verlustfaktor $\tan\delta$ wird als Verhältnis der Module E'' und E' definiert (Glg. 32). [27]

$$E^* = E' + iE''$$

Glg. 31: Schubmodul (E^) als komplexe Größe mit dem Speichermodul (E') und dem Verlustmodul (E'').*

$$\tan\delta = E''/E'$$

Glg. 32: Mechanischer Verlustfaktor ($\tan\delta$)

Der Speichermodul E' ist ein Maß für die Elastizität der Probe. Er beschreibt die Fähigkeit der Probe, die bei der erzwungenen Schwingung aufgenommene mechanische Energie reversibel zu speichern und nicht irreversibel in Form von Wärme abzugeben. Der Speichermodul E' kennzeichnet den Verstärkungseffekt, wie auch schon der Young-Modul E bei Spannungs-Dehnungs-Messungen. Hingegen ist der Verlustmodul E'' ein Maß für die von der Probe bei der erzwungenen Schwingung in Wärme umgewandelten Energie, also für den Verlust an mechanischer Energie. Das Durchlaufen eines Temperaturprogramms bei der DMA ermöglicht weiterhin diese Größen in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen und Phasenumwandlungen zu erfassen. Durch die Auftragung des Verlustmoduls E'' relativ zur Temperatur T kann aus dem lokalen Maximum die dynamische Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$ bestimmt werden. [27]

Die zwischen zwei Klemmböcken eingespannten schmelzgepressten Filme werden im Zug-Modus mit einer Frequenz von 1 Hz periodisch gedehnt. Dabei wird der Temperaturbereich von -50°C bis 200°C mit einer Heizrate von 2 K/min durchlaufen.

In Abb. 105 sind die Verlustmoduli E'' und in Abb. 106 die Speichermoduli E' der mittels DMA untersuchten Proben P(EA-co-4-VP), B-CAP-124 mit 10 Gew%, 22,6 Gew% und 30 Gew% an CAP-124 relativ zur Temperatur dargestellt.

Die Verlustmodulkurven $E''(T)$ in Abb. 105 weisen ein Maximum auf, welches an der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$ der jeweiligen Probe im Bereich zwischen $-5,4^\circ\text{C}$ und $1,3^\circ\text{C}$ durchlaufen wird. Zudem wird ersichtlich, wie dieses Maximum mit zunehmendem Gewichtsanteil an Verstärker sich zu höheren Temperaturen verschiebt. Die

aus den lokalen Maxima der Verlustmodulkurven $E''(T)$ ermittelten dynamischen Glasübergangstemperaturen $T_{g,dyn}$ sind in Tab. 28 zusammengefasst und in Abb. 107 relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker w_V dargestellt.

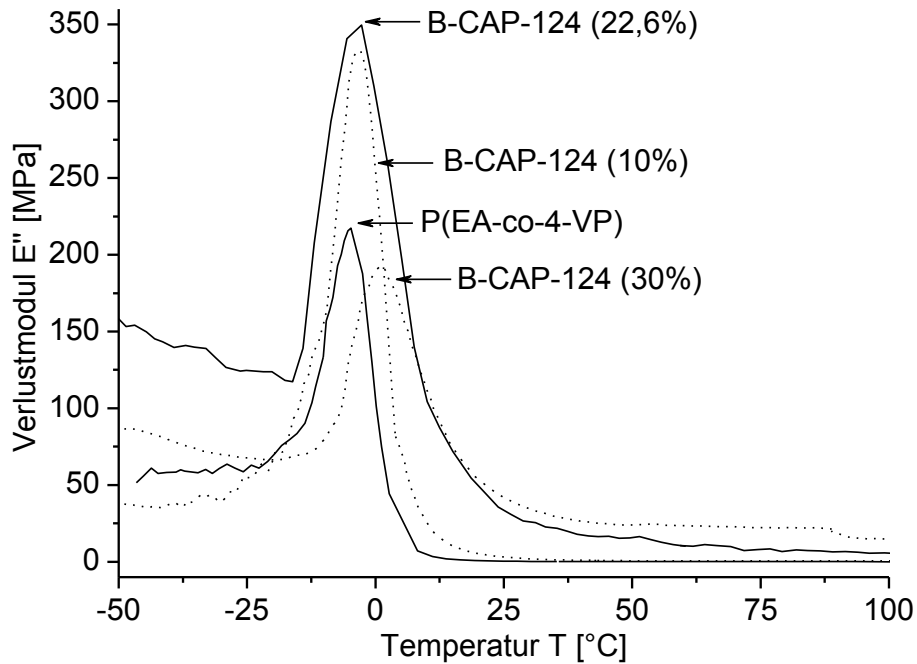


Abb. 105: Verlustmoduli (E'') von P(EA-co-4-VP) und B-CAP-124 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Füller relativ zur Temperatur (T).

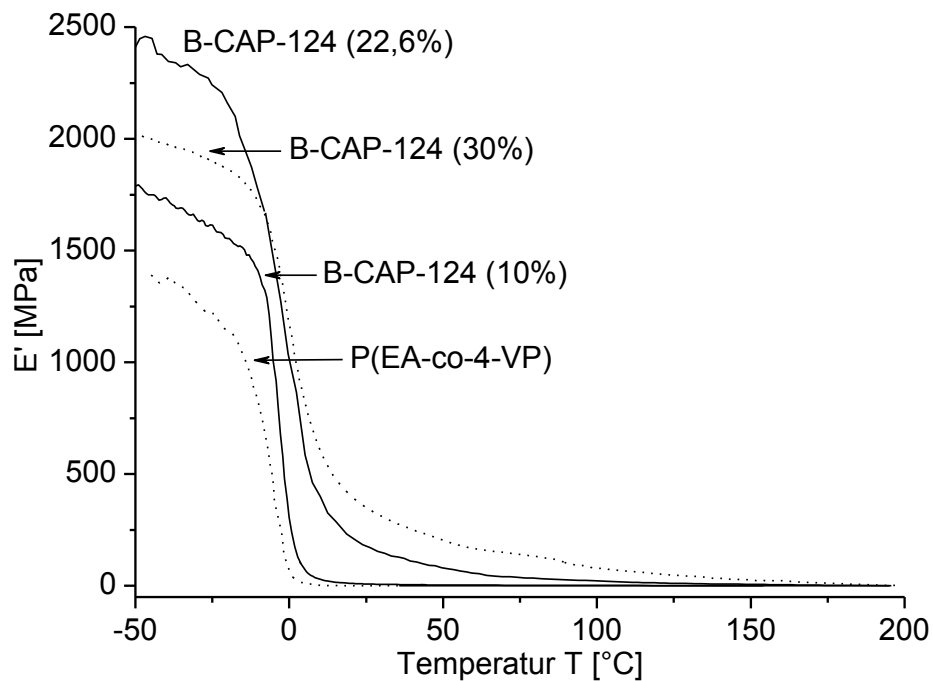


Abb. 106: Speichermoduli (E') von P(EA-co-4-VP) und B-CAP-124 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Füller relativ zur Temperatur (T).

Tab. 28: Mittels DMA ermittelte dynamische Glasübergangstemperaturen ($T_{g,dyn}$) von P(EA-co-4-VP), B-CAP-124 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Füller (w_V) sowie mittels DSC bestimmten (T_g) und mittels Fox-Gleichung berechneten ($T_{g,Fox}$) Glasübergangstemperaturen.

Probe	P(EA-co-4-VP)	B-CAP-124		
w_V [Gew%]	0	10	22,6	30
$T_{g,dyn}$ [°C]	-5,4	-3,6	-2,7	1,3
T_g [°C] (1. HL)	-10	-5	-1	0
$T_{g,Fox}$ [°C]	-10	1	14	23

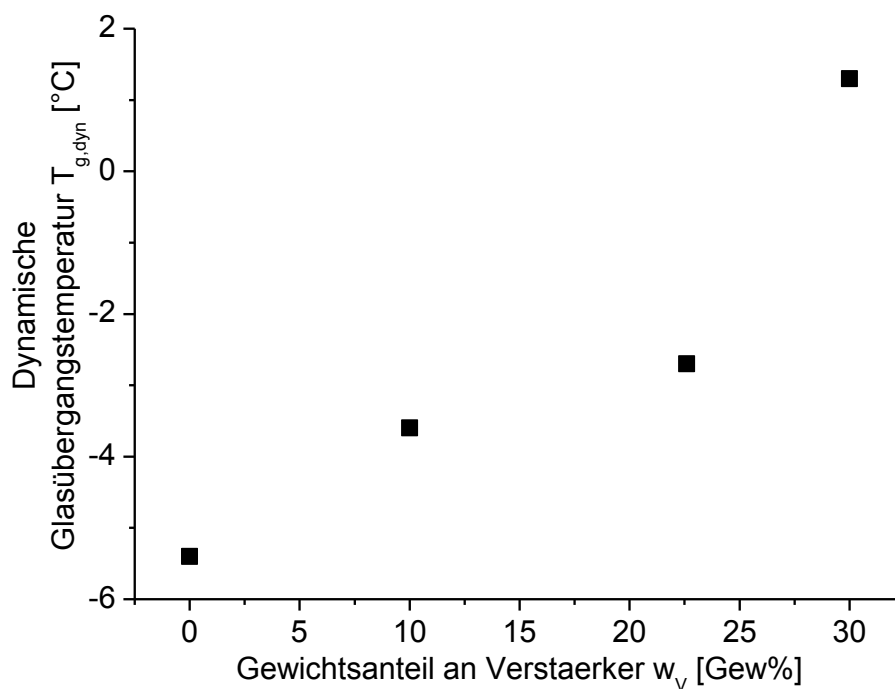


Abb. 107: Mittels DMA bestimmte dynamische Glasübergangstemperaturen ($T_{g,dyn}$) für P(EA-co-4-VP) und B-CAP-124 relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_V).

Der Anstieg der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$ der Ionomerblends B-CAP-124 mit zunehmendem Gewichtsanteil w_V an Verstärker CAP-124 stimmt mit dem Anstieg der T_g -Werte aus DSC-Messungen in Kap. 4.2.1 überein. Eine ähnliche Beziehung zwischen $T_{g,dyn}$ und w_V wurde ebenfalls von Datko [27] für das Blendsystem B-PPPSH beobachtet. Weiterhin wird dieser Zusammenhang durch die anhand der Fox-Gleichung (Glg. 29) berechneten $T_{g,Fox}$ -Werte (Tab. 28) bestätigt, auch wenn diese höher liegen.

In Abb. 108 ist der Verlustfaktor $\tan\delta$ relativ zur Temperatur dargestellt. Daraus geht hervor, dass der $\tan\delta$ Peak im Bereich der dynamischen Temperatur $T_{g,dyn}$ mit zunehmendem Füllgrad niedriger wird. Dies weist auf einen abnehmenden, am Glasübergang

teilnehmenden Anteil an Matrix hin, wenn dispergierte Verstärkermoleküle im Blend vorliegen und spricht für günstige Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füller sowie die Ausbildung einer Matrixphase, die entweder immobilisiert oder in ihrer Bewegungsmöglichkeit eingeschränkt ist [44].

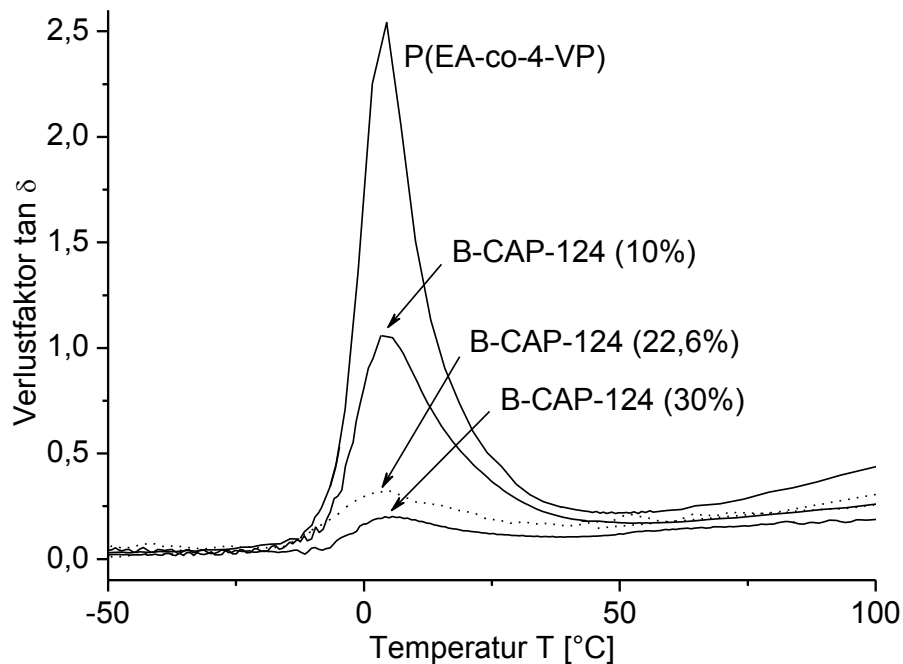


Abb. 108: Verlustfaktor ($\tan \delta$) relativ zur Temperatur (T) für P(EA-co-4-VP), B-CAP-124 mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Füller und B-CAPM-120.

Die Speichermodulkurven $E'(T)$ in Abb. 106 zeigen einen deutlichen Abfall zwischen -10°C und 20°C mit zunehmender Temperatur, hauptsächlich im Bereich der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$, so dass die Kurven einen stufenartigen Verlauf zeigen. Unterhalb und oberhalb dieser Temperatur ändert sich der Speichermodul E' nur geringfügig. Aus den Speichermodulkurven $E'(T)$ von B-CAP-124 geht hervor, dass sich der steile Kurvenabfall mit zunehmendem Gewichtsanteil an CAP-124 zu höheren Temperaturen verlagert. Dies wurde bereits durch die mit zunehmendem Gewichtsanteil an Verstärker sich zu höheren Temperaturen verlagernden Maxima der Verlustmodulkurven $E''(T)$ festgestellt (Abb. 105).

Der Speichermodul E' der Ionomerblends B-CAP-124 nimmt erwartungsgemäß mit dem Gewichtsanteil an CAP-124 deutlich zu, wie in Tab. 29 zusammengefasst und in Abb. 109 dargestellt. Unterhalb der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$, also im Glaszustand, ist der Verstärkungsfaktor relativ gering und variiert zwischen 1,3 und 1,9. Die Zunahme von E' bei 0°C hat einen nahezu linearen Verlauf. Oberhalb $T_{g,dyn}$, also in der Schmelze, verläuft die Speichermodulzunahme exponentiell, dabei steigen die Verstärkungsfaktoren bei 20°C von

11 auf 388 und bei 40°C von 12 auf 602. Die für 20°C aus DMA-Messungen erhaltenen Verstärkungseffekte entsprechen etwa denen aus Spannungs-Dehnungs-Messungen ($V_f = 13-763$). Die Abweichung der Elastizitätsmoduli E und E' lässt sich auf die unterschiedlichen Bestimmungs-Methoden zurückführen. Während der Young-Modul E eine statische Größe ist, ist der Speichermodul E' eine dynamische Größe. Bei einer dynamischen Messung wird der Prüfling zeitlich periodisch beansprucht, während er bei einer Zug-Dehnungs-Messung mit einer konstanten Geschwindigkeit gedehnt wird.

Tab. 29: Mittels DMA ermittelte Speichermoduli (E') von P(EA-co-4-VP) und B-CAP-124 für unterschiedliche Temperaturen, sowie minimale und maximale Verstärkungsfaktoren ($V_{f,max}$).

Probe	w_v [Gew%]	E' [MPa]				
		-40°C	-20°C	0°C	20°C	40°C
P(EA-co-4-VP)	0	1362	1144	63	1	0,4
B-CAP-124	10	1736	1553	307	11	5
	22,6	2346	2161	1137	205	112
	30	1979	1870	1176	400	253
	$V_{f,min}$	1,3	1,4	5	11	12
	$V_{f,max}$	1,7	1,9	19	388	602

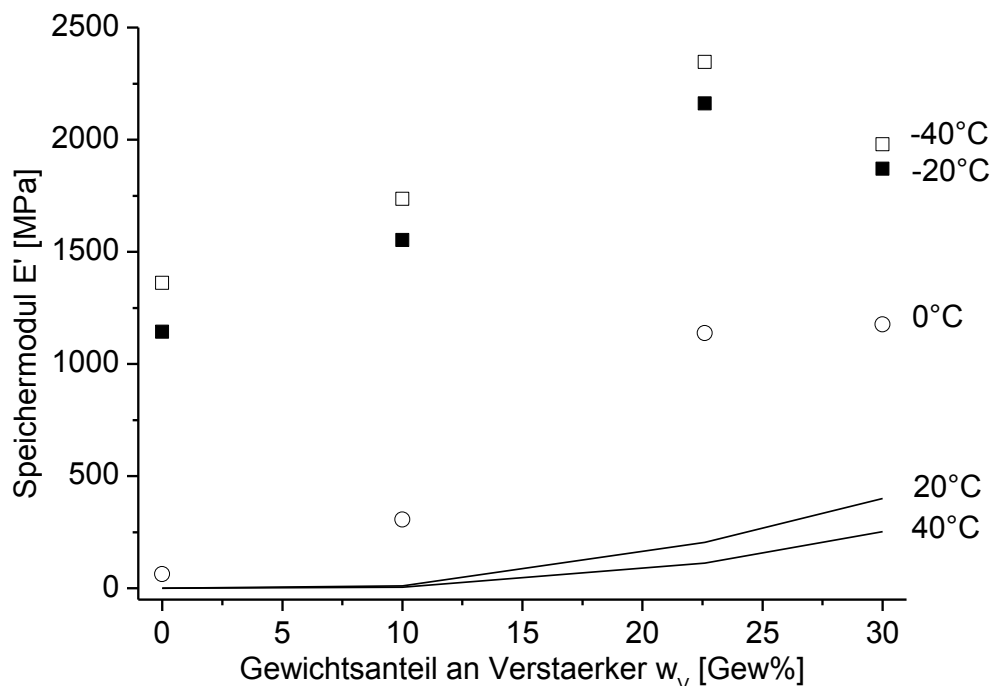


Abb. 109: Speichermoduli (E') des Ionomerblends B-CAP-124 relativ zum Gewichtsanteil an Verstärker (w_v) für unterschiedliche Temperaturen.

Insgesamt stimmt der mittels DMA ermittelte Verlauf der Speichermodulkurve $E'(w_v)$ mit dem durch Spannungs-Dehnungs-Messungen bestimmte Kurvenverlauf $E(w_v)$ überein, insofern dass die Speichermoduli E' mit zunehmendem Füllgrad w_v ansteigen. Für Temperaturen oberhalb der dynamischen Glasktemperatur entspricht der Kurvenverlauf dem aus Kap. 5.1.2, der durch Spannungs-Dehnungs-Messungen bei 20°C ermittelt und anhand des Perkolationseffektes erläutert wurde.

6 Experimenteller Teil

6.1 Reagenzien und Lösungsmittel

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)

2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (> 99 %, Aldrich)

2,2'-Azobis(isobutyro)nitril (AIBN) wird aus Methanol umkristallisiert.

4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)

4-Vinylpyridin wird über Alox destabilisiert und unter Vakuum bei 50°C destilliert.

Aceton

Aceton, ultratrocken (Acros Organics)

Celluloseacetatphthalat (CAP) (Acros Organics)

Kommerzielles Cellulosetriacetat (CTA-m) (Spende von Lofo High Tech Film GmbH, Produkt von Eastman Chemical Deutschland GmbH)

Chloroform

Diethylether

Dimethylsulfoxid (DMSO)

Eisessig (Essigsäure ca. 98 %, chemisch rein)

Essigsäureanhydrid

Ethanol, abs.

Ethylacrylat wird über Alox destabilisiert und unter Vakuum bei 40°C destilliert.

Hexylamin

Isopropanol

Kaliumhydroxid (Plätzchen, technisch)

n-Hexan

N-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid (Diazald®) (> 97 %, Merck)

Perchlorsäure (%)

Petrolether, tiefsiedend

Phthalsäureanhydrid

Propionsäureanhydrid

Pyridin

Salzsäure, konz. (37 %, technisch)

Tetrahydrofuran (THF)

Triethylamin (Sdp. 88-90°C) wird über Calciumhydrid über Nacht getrocknet und anschließend unter Argon destilliert. Die farblose Flüssigkeit wird unter Lichtschutz gelagert. Wasser, demin.

6.2 Methoden und Geräte

6.2.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Untersuchungen mittels GPC in Chloroform erfolgt mit einer Waters 515 HPCL Pumpe und einem Viscotek VE 3580 RI-Detektor. Das System wird mit einer Flussrate von 1 ml/min bei 30°C betrieben. Das Trennsystem besteht aus drei hintereinander geschalteten Säulen. Die ersten zwei besitzen Porengrößen von 100 Å und 10³ Å. Die letzte ist eine hochauflösende Styragel HR6 Säule.

Die Untersuchungen mittels GPC in DMAc mit 1 Gew% LiCl und in THF erfolgen mit einem Viscotek System bestehend aus einem Degaser (Degasys DG-126), einer Waters 515 HPLC Pumpe und einem TDA 302 (Triple Detector Array) Detektor. Das System wird im Falle von DMAc mit 1 Gew% LiCl als Elutionsmittel mit einer Flussrate von 0,85 ml/min bei 40°C betrieben. Die drei hintereinander geschalteten DMAc-Säulen besitzen Porengrößen von 500 Å, 10³ Å und 10⁴ Å. Mit THF als Elutionsmittel wird die Anlage mit einer Flussrate von 1 ml/min bei 30°C ausgeführt. Die THF-Säulen weisen Porengrößen von 1000 Å, 10⁵ Å und 10⁶ Å auf.

Allgemein besteht das Säulenmaterial aus vernetztem PS mit 5 µm großen Partikeln. Die über Nacht gelösten Proben werden vor dem Injizieren durch PTFE-Filter (Porendurchmesser 450 µm) filtriert.

6.2.2 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Untersuchungen werden mit einem ViscoSystem AVS 400 und einem Durchsicht-Thermostat CT 50 der Firma Schott durchgeführt. Der Kapillardurchmesser des Ubbelohde-Viskosimeters entspricht 0,36 mm. Als Lösungsmittel wird Chloroform verwendet und die Messtemperatur ist gleich 25°C. Die Durchlaufzeiten sind Mittelwerte aus fünf Messungen (Abweichung max. 0,4 s).

6.2.3 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 250 (250 MHz) Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zum jeweiligen

Lösungsmittelpeak angegeben. Das verwendete deuterierte Lösungsmittel (Chloroform-d₃, Aceton-d₆) ist bei den einzelnen Ergebnissen aufgeführt. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Für die Signalaufspaltungen werden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t) und Multipllett (m); breites, unspezifisches Signal (br).

6.2.4 Thermisch-Gravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Messungen werden mit einer Perkin Elmer Pyris TGA 7 bei Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Einwaage beträgt 5-10 mg und die Heizrate entspricht 5 K/min. Die Kalibrierung erfolgt mit Alumel, Nickel und „Perkalloy“.

6.2.5 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen werden mit einem differentiellen Wärmeflusskalorimeter Perkin Elmer Pyris 1 mit Tieftemperatureinheit erstellt. Als Kontaktgas wird Stickstoff verwendet. Die Probeneinwaage in Aluminiumpfännchen beträgt 5-10 mg und die Heiz-/Kühlrate entspricht 20 K/min. Die Kalibrierung erfolgt mit Indium, Zinn und Wasser.

6.2.6 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren erfolgen auf einem FTIR-Gerät der Firma Bruker (IFS 66/S). Die schmelzgepressten Filme der Matrix und der Blends sowie die Pulver der Verstärkerpolymeren werden mittels abgeschwächter Totalreflexion an einer Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit („Golden Gate“) mit einem Transmissionsbereich von 4000-400 cm⁻¹ vermessen.

6.2.7 Schmelzpressen

Die schmelzgepressten Filme werden mit einer hydraulischen Weber-Handpresse PW20H mit zwei wassergekühlten Heizplatten hergestellt. Die Proben werden mit einer 0,6 mm dicken Metallschablone zwischen zwei Teflonfolien bei 140°C und 20 kN für wenige Sekunden gepresst und mit 25 K/min auf 25°C abgekühlt. Die so hergestellten Probenkörper sind etwa 3 cm lang, 3 mm breit und 0,7 mm dick.

6.2.8 Spannungs-Dehnungs-Messungen

Die Spannungs-Dehnungs-Messungen erfolgen mit einer computergesteuerten (Software Bluehill2 Version 2.13) Instron 5565 Apparatur bei Raumtemperatur. Die verwendeten Probenkörper sind etwa 30 x 3 x 0,7 mm groß. Der Klemmbackenabstand beträgt 5 mm und

entspricht der aktiven Probenlänge. Die Messung wird mit einer Dehngeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt.

6.2.9 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Die DMA-Messungen werden mit einem Gerät Eplexor der Firma Gabo mit 1 N und 10 N Kraftaufnehmern im Temperatur-Scan-Modus bei einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt. Die verwendeten Probenkörper sind etwa 30 x 3 x 0,7 mm groß. Der Film wird im Zug-Modus mit einer Frequenz von 1 Hz periodisch gedehnt.

6.3 Beschreibung der Synthesen

6.3.1 Niedermolekulares Cellulosetriacetat (CTA-n)

Ansatz am Bsp. von CTA-107:

Kommerziell erhältliches CTA-m

($M_{AGE} = 288 \text{ g/mol}$)	10g	
Chloroform	150 ml	
Essigsäureanhydrid		
($M = 102 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,08 \text{ g/ml}$)	15,6 ml (0,165 mol)	(1,1 mol/L)
Perchlorsäure		
($M = 100 \text{ g/mol}$)	120 μl	(0,9 mmol/L)
Ethanol		
Chloroform		

Durchführung:

Kommerziell erhältliches CTA wird in einem 250 ml Einhalskolben über Nacht in Chloroform gelöst. Nach Zugabe von Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure wird die Mischung 39 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Fällern in Ethanol abgebrochen und der Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst, erneut in Ethanol gefällt und abfiltriert. Das weiße CTA wird im Hochvakuum 48 h getrocknet.

Ausbeute:

9,26 g (93 mol% bezogen auf CTA-m)

6.3.2 Celluloseacetat (CA-n)

Ansatz am Bsp. von CA-107:

CTA-107		
($M_{AGE} = 288 \text{ g/mol}$)	5 g (17,4 mmol)	
DMSO	100 ml	
Wasser, demin.		
($M = 18 \text{ g/mol}$)	6,9 ml (0,381 mol)	(22 mol je mol AGE)
Hexylamin		
($M = 101 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,766 \text{ g/ml}$)	13,7 ml (0,104 mol)	(6 mol je mol AGE)
Eisessig		
Isopropanol		
Aceton		

Durchführung:

In einem 250 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler wird CTA in DMSO zu einer 5%igen Lösung bei 80°C aufgelöst. Nach Zugabe von Wasser und Hexylamin wird die Mischung 5 h bei 80°C gerührt. Die Reaktion wird durch Neutralisation mit konz. Essigsäure abgebrochen, das Gemisch wird in Isopropanol gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Das über Nacht luftgetrocknete Rohprodukt wird in Aceton gelöst, erneut in Isopropanol gefällt und abfiltriert. Das weiße CA wird im Hochvakuum 48 h getrocknet.

Ausbeute:

4,23 g (91 mol% bezogen auf CTA-107, berechnet mit $M_{AGE} = 267 \text{ g/mol}$ für CA-107 mit $DS_{Ac} = 2,5$)

6.3.3 Perpropionyliertes Celluloseacetat (PCA-n)

Ansatz am Bsp. von PCA-107:

CA-107	
($M_{AGE} = 267 \text{ g/mol}$, $DS_{Ac} = 2,5$)	0,3 g
Pyridin	
($M = 79 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,978 \text{ g/ml}$)	6 ml (0,074 mol)
Propionsäureanhydrid	
($M = 130 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,015 \text{ g/ml}$)	6 ml (0,047 mol)
DMAP	

(M = 122 g/mol) 50 mg (0,4 mmol)

Ethanol

Chloroform

Durchführung:

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler wird CA vorgelegt. Nach Zugabe von Pyridin, Propionsäureanhydrid und DMAP wird die Mischung bei 80°C für 24 h gerührt. Anschließend wird die dunkel gelbe Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, in Ethanol gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst, erneut in Ethanol gefällt und abfiltriert. Der gelbliche Feststoff wird im Hochvakuum 48 h getrocknet. DS_{Ac} wird nach der Perpropionylierung mittels 1H -NMR bestimmt.

Ausbeute:

0,30 g (91 mol% bezogen auf CA-107, berechnet mit $M_{AGE} = 295$ g/mol für PCA-107 mit $DS_{Ac} = 2,5$ und $DS_{Propionyl} = 0,5$)

6.3.4 Celluloseacetatphthalat (CAP-n)

Ansatz am Bsp. von CAP-107:

CA-107

($M_{AGE} = 267$ g/mol, $DS_{Ac} = 2,5$) 2 g (7,5 mmol AGE)

Aceton, ultratrocken 20 ml

Phthalsäureanhydrid

(M = 148 g/mol) 2,66 g (18 mmol) (2,4 mol je mol AGE)

Triethylamin

(M = 101 g/mol, $\rho = 0,726$ g/ml) 1,35 ml (9,7 mmol) (1,3 mol je mol AGE)

DABCO

(M = 112 g/mol) 0,168 g (1,5 mmol) (0,2 mol je mol AGE)

Wasser, demin.

Salzsäure, konz.

Aceton

Durchführung:

In einem dreifach ausgeheizten und mit Argon begastem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird CA in wasserfreiem Aceton über Nacht gelöst. Nach Zugabe von Phthalsäureanhydrid, Triethylamin und DABCO wird die Mischung bei 60°C für 4 h gerührt.

Die Reaktion wird durch Fällen in 60°C warmen demin. Wasser abgebrochen. Das in Wasser verdünnte Reaktionsgemisch wird auf $\text{pH} \leq 3$ mit konz. Salzsäure eingestellt und der Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst, erneut in 60°C warmen demin. Wasser gefällt, der pH auf ≤ 3 mit konz. Salzsäure eingestellt und der Niederschlag abfiltriert. Das hell gelbe CAP wird im Hochvakuum 48 h getrocknet. $\text{DS}_{\text{Phthaloyl}}$ wird mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

Ausbeute:

2,18 g (93 mol% bezogen auf CA-107, berechnet mit $M_{\text{AGE}} = 311 \text{ g/mol}$ für CAP-107 mit $\text{DS}_{\text{Ac}} = 2,5$ und $\text{DS}_{\text{Phthaloyl}} = 0,3$).

6.3.5 Diazomethan in Diethylether

Ansatz:

<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -nitroso- <i>p</i> -toluolsulfonamid (Diazald [®])	
($M = 214 \text{ g/mol}$)	10,75 g (5,02 mmol) in 100 ml Diethylether
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	
($M = 134 \text{ g/mol}$)	17,5 ml (0,13 mol) in 10 ml Diethylether
Kaliumhydroxid	
($M = 56 \text{ g/mol}$)	3 g (5,34 mmol)
Wasser, demin.	5 ml
Diethylether	30 ml

Durchführung:

Die Reaktion wurde in einer speziellen Destillationsapparatur für Diazomethan (Diazald[®]-Kit with Clear-Seal[®] joints) der Fa. Sigma-Aldrich durchgeführt.

In einem 100 ml-Kolben, ausgestattet mit Hirsch, Tropftrichter und Claisenkühler, wurde die wässrige KOH-Lösung und die etherische 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol-Lösung vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Sobald der Diethylether begann, in die mit Eis gekühlte Vorlage überzudestillieren, wurde die etherische Diazald[®]-Lösung zugetropft. Dabei wurde so schnell zugetropft, wie der Ether aus dem Ansatz durch Destillation verschwindet. Nach vollständigem Zutropfen der Diazald[®]-Lösung wurden anschließend 30 ml Diethylether zugetropft. Die resultierende gelbe, etherische Lösung von Diazomethan ist ca. 0,1 molar und wird bei -30 °C gelagert.

6.3.6 Celluloseacetatphthalatmethylester (CAPM-n)

Ansatz am Bsp. von CAPM-107:

CAP-107

(M_{AGE} = 313 g/mol, DS_{Ac} = 2,5, DS_{Phthaloyl} = 0,31) 53 mg

THF 10 ml

Diazomethan in Diethylether

Eisessig

n-Hexan

Durchführung:

In einem 50 ml Einhalskolben wird CAP in THF gelöst und tropfenweise mit Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Durch Zugabe weniger Tropfen Eisessig wird der Überschuss an Diazomethan entfernt. Die Reaktionsmischung wird in *n*-Hexan gefällt, der Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum 48 h getrocknet.

Ausbeute:

36 mg (67 mol% bezogen auf CAP-107, berechnet mit M_{AGE} = 317 g/mol für CAPM-109 mit DS_{Ac} = 2,5 und DS_{Phthalylester} = 0,3).

6.3.7 Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP)

Ansatz:

Ethylacrylat

(M = 100 g/mol, ρ = 0,921 g/ml) 500 ml (4,6 mol)

4-Vinylpyridin

(M = 105 g/mol, ρ = 0,975 g/ml) 12,63 ml (0,117 mol)

AIBN

(M = 164 g/mol) 1,449 g (8,8 mmol)

Petrolether, tiefsiedend

THF

Durchführung:

Ethylacrylat und 4-Vinylpyridin werden jeweils in flüssigem Stickstoff entgast und mit Argon beflutet. In einem zweifach ausgeheizten und mit Argon gefluteten 2l Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Argonballon und KPG-Rührer werden Ethylacrylat, 4-Vinylpyridin und AIBN

auf 65°C für 2 h gerührt bis ein rascher Viskositätsanstieg zu beobachten ist. Die Reaktion wird durch sofortiges Abkühlen abgebrochen und in 6 l auf -50°C gekühlten Petrolether unter starkem Rühren gefällt. Anschließend wird das Rohprodukt in 250 ml THF über Nacht gelöst und in 2,5 l auf -50°C gekühlten Petrolether gefällt. Der gesammelte Niederschlag wird im Hochvakuum für mehrere Tage getrocknet.

Ausbeute:

29,39 g (6 Gew%)

6.3.8 Ionomerblend B-CAP-n

Ansatz am Bsp. von B-CAP-107 mit 19 Gew% Verstärkeranteil:

CAP-107	0,1880 g
P(EA-co-4-VP)	0,8015 g
THF	110 ml

Durchführung:

Verstärker und Matrix werden jeweils in 50 ml THF über Nacht gelöst. Die Blendkomponenten werden mittels einer Diffusorpumpe Hamilton Microlab 500 Series mit zwei 1000 µl Glasspritzen gleichmäßig in einem Becherglas mit vorgelegten 10 ml THF zutitriert. Nach vollständigem Zutropfen wird die klare Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und der entstandene Film im Hochvakuum 48 h getrocknet.

7 Zusammenfassung

Ionomerblends bestehend aus stäbchenförmigen Füllerpolymeren, die in einer knäuelartigen Polymermatrix molekular dispergiert sind, zeigen einen höheren Verstärkungseffekt als von der traditionellen Theorie der Faserverstärkung erwartet. Durch Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Polymerkomponenten werden homogene Blends erzielt. Dabei wird die Mikrophasenseparation, die durch Ausbildung von Stäbchendomänen in der Matrix entsteht, unterdrückt [6]. Die Untersuchung des Modellsystems bestehend aus Poly(para-phenylsulfonsäure) PPPSH als Füllerpolymer und Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4-VP) als Matrix durch Datko [27] zeigt einen linearen Anstieg des Young-Moduls mit zunehmender Kettenlänge des Verstärkers und den Übergang in ein Plateau beim Erreichen seiner Persistenzlänge. Dieser experimentell bestimmte Verlauf der Verstärkung in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad wurde mit Hilfe einer Kombination aus der Halpin-Tsai-Gleichung und der „fuzzy cylinder“ Theorie durch Bayer [29] qualitativ beschrieben. Dabei werden die für die Verstärkung relevanten Dimensionen des Verstärkers durch einen Zylinder dargestellt.

Weitere Erkenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten der molekularen Verstärkung in Ionomerblends lieferten Winter [28][39] und Eggert [30][27] anhand definiert hergestellter Modellsystemen. So ist eine entscheidende Größe für den Verstärkungseffekt die Perkolationschwelle, ab der ein Cluster aus verstärkungsaktivem Volumen die Probe durchzieht und die Kräfte weiterleitet. Dabei setzt sich das verstärkungswirksame Volumen aus Füllerpolymer und immobilisierter Matrix zusammen. Als Einflussgröße der Verstärkung gilt somit einerseits die Gestalt des Füllers, die möglichst starr und raumübergreifend sein muss, um einen maximalen Verstärkungseffekt zu erzielen. Für Stäbchenmoleküle sind daher ein großes Aspektverhältnis und eine hohe Persistenzlänge von Bedeutung. Andererseits zählt der Anteil an immobilisierter Matrix zum verstärkungsaktiven Volumen, der aus den ionischen Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten resultiert und durch Coulomb-Wechselwirkungen und Gegenionenkondensation zustande kommt. Der Füllergehalt ist ebenfalls für die Verstärkung von Bedeutung. Je höher die Zahlendichte an Verstärkermoleküle desto größer die Wahrscheinlichkeit, dass die verstärkungsaktiven Volumina sich berühren bzw. durchdringen und einen probenumspannenden Cluster bilden. Die Synthese der Modellverbindungen, die zur Aufstellung dieser Struktur-Eigenschafts-

Beziehungen eingesetzt wurden, ist jedoch sehr aufwendig und daher aus Kostengründen nicht auf den industriellen Maßstab übertragbar.

In dem hier vorgestellten Ansatz die molekulare Verstärkung in die praktische Anwendung zu überführen, wurde ein molekular verstärktes Ionomerblendsystem bestehend aus einer knäueförmigen Matrix und einem auf Cellulose basierenden, semi-flexiblen Verstärker auf seine mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei war die Abhängigkeit des Verstärkungseffektes vom Polymerisationsgrad des Verstärkermoleküls, vom Verstärkergehalt und von den Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten von besonderem Interesse.

Die Herstellung molekular verstärkter Blends setzt die molekulare Dispersität des Verstärkers in der Matrix voraus. Die Mischbarkeit der Komponenten wurde daher in Analogie zu früheren Arbeiten durch Einführung von Säure-Base-Wechselwirkungen gewährleistet. Als basische, knäueförmige Matrix wurde P(EA-co-4-VP) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften der Blends mit dem der Modellsysteme vergleichen zu können. Als saurer Verstärker diente semi-flexibles Celluloseacetatphthalat CAP-n.

Sechs Verstärkerpolymere CAP-n mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden wurden ausgehend von kommerziell erhältlichem Cellulosetriacetat CTA-m hergestellt. Durch säurekatalysierten Kettenabbau von CTA-m wurde niedermolekulares CTA-n synthetisiert und auf diese Stufe die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC durchgeführt. Dabei wurde neben der konventionellen Polystyrolkalibrierung auch eine universelle Kalibrierung realisiert, um die wahren Molekulargewichte und Polymerisationsgrade zu bestimmen. Nach der partiellen Deacetylierung von CTA-n zu Celluloseacetat CA-n wurde der Substitutionsgrad an Acetylgruppen durch Perpropionylierung von CA-n zu PCA-n und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Schließlich fand die Phthaloylierung von CA-n zu CAP-n statt, wobei die Bestimmung des Substitutionsgrades an Phthaloyl mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgte. Um die Polymeranalogie des Syntheseweges zu bestätigen, wurden die Verstärkerpolymere CAP-n zum Methylester CAPM-n umgesetzt und ebenfalls mittels GPC vermessen.

Die auf diesem Wege hergestellten niedermolekularen CAP-n wiesen Polymerisationsgrade zwischen 42 und 133 auf. Deren Substitutionsgrade lagen bei $DS_{Ac} = 2,4-2,5$ und $DS_{Phthaloyl} = 0,3-0,5$. Zusätzlich wurden ein kommerziell verfügbares CAP-n mit $P_n = 154$, $DS_{Ac} = 1,4$ und $DS_{Phthaloyl} = 0,6$ als hochmolekularer Verstärker sowie ein Methylester CAPM-n mit $P_n = 120$ als Füller eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 22 Säure-Base-Blends B-CAP-n mit P(EA-co-4-VP) als basische Matrix hergestellt. Dabei wurde einerseits der Polymerisationsgrad des sauren Verstärkers CAP-n zwischen 42 und 154, andererseits sein Gewichtsanteil zwischen 5 Gew% und 30 Gew% variiert. Weiterhin wurde ein Blend ohne Säure-Base-Wechselwirkungen B-CAPM-n bestehend aus P(EA-co-4-VP) als Matrix und 22,6 Gew% CAPM-120 als Füller hergestellt. Die Blends wurden zu Filmen schmelzgepresst, um die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

Um die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit hergestellten Säure-Base-Blends zu gewährleisten, wurde das Phasenverhalten aller Blends untersucht. Für die Ionomerblends B-CAP-n zeigten die DSC-Messungen im 1. Heizlauf einen gegenüber der reinen P(EA-co-4-VP) Matrix hin zu höheren Temperaturen verschobenen Glasübergang. Das Auftreten eines zweiten Phasenübergangs bei hohen Temperaturen im 2. Heizlauf konnte mittels TGA-Messungen und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf die Zersetzung des Füllers während dem 1. Heizlauf zurückgeführt werden. So lieferten die DSC-Messungen Hinweise auf Homogenität in den Säure-Base-Blends B-CAP-n und damit Mischbarkeit der Komponenten.

Die zur Ausbildung von molekulardispersen Blends notwendigen Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Matrix und Verstärker wurden durch FTIR-Spektroskopie gezeigt. Der Protonentransfer konnte speziell anhand der Banden der deprotonierten Phthalsäure (Carboxylat-Bande) für alle Säure-Base-Blends B-CAP-n nachgewiesen werden. Eine schwache Bande des protonierten Pyridinrings (Pyridinium-Bande) wurde zum Teil ebenfalls beobachtet.

Der sichtbar trübe Blend B-CAPM-120 zeigte in den DSC-Messungen zwei in beiden Heizläufen auftretenden Glasübergangstemperaturen, die den Blendkomponenten eindeutig zugeordnet werden konnten. Die FTIR-Spektroskopie bestätigte die Inhomogenität dieses Blends durch das Fehlen der für den Protonentransfer charakteristischen Banden.

Der Verstärkungseffekt in allen Blends wurde mittels Zug-Dehnungs-Messungen bei 20°C untersucht. Die Abhängigkeit der Verstärkung in den Ionomerblends B-CAP-n vom Polymerisationsgrad des Verstärkers CAP-n wurde anhand zweier Blendserien mit unterschiedlichen Füllgraden untersucht. Mit konstanten 22,6 Gew% an Verstärker und variierendem Polymerisationsgrad zwischen 42 und 154 wurden Verstärkungsfaktoren von 23 bis 378 gegenüber der reinen Matrix beobachtet. Mit konstanten 30 Gew% an CAP-n wurde das Matrixpolymer für analoge Polymerisationsgrade um das 50-fache bis 763-fache verstärkt. Der Verlauf des Young-Moduls beider Blendserien zeigte ein zunächst exponentielles Wachstum mit zunehmendem Polymerisationsgrad des eingesetzten

Verstärkers und das Erreichen eines Maximums bei einem Polymerisationsgrad von 124. Darüber hinaus nahm die Verstärkung etwas ab, um schließlich weitestgehend konstant zu bleiben. Dieser Kurvenverlauf deckte sich nicht mit dem für stäbchenförmige Poly(paraphenylene) von Datko [27] und Eggert [31]. Dies wurde durch die Anwendung des „fuzzy cylinder“ Modells und der modifizierten Halpin-Tsai-Gleichung auf das Blendsystem B-CAP-n bestätigt, bei der die experimentellen Daten sowohl qualitativ als auch quantitativ mit den theoretischen Berechnungen nicht vernünftig korrelierbar waren. Im Gegensatz zum Modellsystem B-PPSH trat weiterhin ein relevanter Verstärkungseffekt in den Ionomerblends B-CAP-n erst weit oberhalb der Persistenzlänge des Verstärkers CAP-n ein. Eine maximale Verstärkung wurde bei einer Konturlänge von 63 nm beobachtet, entsprechend dem 8- bis 13-fachen des angenommenen Persistenzlängenbereiches von $l_p = 5-8$ nm für CAP-n.

Der Einfluss der Füller-Gestalt auf die Verstärkung wurde anhand der Theorien von Swenson [90] und Bayer [29] sowie einer Auslegung der Perkolationsstheorie nach Eggert [31] gedeutet. Angenommen, der Verstärker nimmt eine verstärkungsaktive übergeordnete Struktur an, die durch einen diffusen Zylinder beschrieben werden kann, so wächst mit zunehmender Konturlänge des Füllers das Aspektverhältnis und die räumliche Ausdehnung des stäbchenförmigen Gebildes an, bis zum Übergang in ein Zufallsknäuel. Für kleine Polymerisationsgrade ist das verstärkungsaktive Volumen zu gering, um trotz hoher Zahlendichte an Verstärkermoleküle einen probenumspannenden Cluster zu bilden. Die Verstärkung gehorcht nur dem Halpin-Tsai-Ansatz. Wächst das verstärkungsaktive Volumen der Überstruktur mit dem Polymerisationsgrad des Füllers an, so tritt der Perkolationsseffekt ein, wenn ein Cluster aus verstärkungsaktivem Volumen die Probe durchzieht. Dann nimmt die Verstärkung exponentiell zu. Wenn bei hohem Polymerisationsgrad des Füllers der Übergang zu einem Zufallsknäuel stattfindet, nimmt das Aspektverhältnis des diffusen Zylinders ab und geht gegen eins, während seine räumliche Ausdehnung weiter zunimmt. Der Anteil an immobilisierter Matrix wird allerdings geringer, da aufgrund der Knäuelbildung die Anzahl an frei zugänglichen Säuregruppen abnimmt und somit auch die Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen. Zusätzlich ist nun die Zahlendichte an Verstärkermoleküle besonders gering, da diese mit zunehmendem Polymerisationsgrad und konstantem Füllgrad abnimmt. Daraus folgt, dass die Größe des probenumspannenden Clusters und somit die Verstärkung nicht aufrechterhalten werden kann.

Die Abhängigkeit der Verstärkung in den Ionomerblends B-CAP-n vom Gewichtsanteil an Verstärker CAP-n wurde anhand von sechs Blendserien mit Polymerisationsgraden zwischen 42 und 154 untersucht. Innerhalb einer Blendserie blieb der Polymerisationsgrad

konstant. Allgemein nahm die Verstärkung mit zunehmendem Füllgrad exponentiell zu. Dabei wurde ein sprunghafter Anstieg der Verstärkung ab einem bestimmten Gewichtsanteil an Füller beobachtet. Der Kurvenverlauf entsprach qualitativ dem von Datko [27] für B-PPPSH und stimmte damit qualitativ mit dem Halpin-Tsai-Ansatz überein. Der außergewöhnlich hohe Verstärkungseffekt ließ sich jedoch nicht mit der klassischen Faserverstärkungstheorie erklären, sondern mit der Perkolationstheorie. Mit zunehmendem Füllgrad nimmt die Zahlendichte an Verstärkerpolymeren zu, die Anzahl an Säure-Base-Wechselwirkungen steigt an und somit auch der Anteil an immobilisierter Matrix. Ab der Perkolationsschwelle tritt ein probenumspannender Cluster ein, der mit zunehmendem Füllgrad an Stärke zunimmt, was sich direkt auf die Verstärkung auswirkt. Analog zu Eggert [31] wurden die experimentell ermittelten Kurven theoretisch anhand der Perkulationsgleichung beschrieben, um die Perkolationsschwellen für jede Blendserie zu ermitteln und diese relativ zum Polymerisationsgrad des Verstärkers sowie relativ zum Verstärkungsfaktor bei gegebenem Füllgrad aufzutragen. Dabei sinkt die Perkolationsschwelle mit wachsendem verstärkungsaktiven Volumen im Ionomerblend, weil dann nur eine geringe Anzahl an Verstärkerpolymere benötigt wird, um einen probenumspannenden Cluster zu bilden. Je größer das verstärkungsaktive Volumen, verursacht durch den Füller und der immobilisierten Matrix, und damit auch je größer der erzielte Verstärkungseffekt bei gegebenem Füllgrad, desto niedriger ist die Perkolationsschwelle des Ionomerblendsystems.

Der Verstärkungseffekt des Blends B-CAPM-120 ohne Säure-Base-Wechselwirkungen wurde ebenfalls mittels Zug-Dehnungs-Messungen bei 20 °C untersucht. Die Matrix wurde mit 22,6 Gew% an CAPM-120 um das 3-fache verstärkt. Dagegen weist der Säure-Base-Blend B-CAP-124 mit vergleichbarem Polymerisationsgrad und analogem Füllgrad einen Verstärkungsfaktor von 419 auf. Dies bestätigt den großen Einfluss spezifischer Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten. Einerseits ist der Blend B-CAPM-n nicht molekular dispers. Die zu Domänen aggregierten Füllermoleküle besitzen ein weitaus kleineres Aspektverhältnis als molekulardispertierte Verstärkerpolymere. Daraus folgt gemäß der klassischen Faser-Verstärkung ein geringerer Verstärkungseffekt. Weiterhin fällt das verstärkungsaktive Volumen aufgrund mangelnder Immobilisierung der Matrix durch fehlende Säure-Base-Wechselwirkungen kleiner aus.

Untersuchungen mittels DMA-Messungen der Matrix P(EA-co-4-VP) und des Säure-Base-Blends B-CAP-124 mit 10 Gew%, 22,6 Gew% sowie 30 Gew% an Füller wurden zusätzlich durchgeführt, um die im Rahmen dieser Arbeit bereits anhand von Spannungs-Dehnungs-Messungen und DSC-Messungen gemachten Beobachtungen zu untermauern.

Allgemein nahm der Speichermodul E' mit zunehmender Temperatur deutlich ab, wobei ein stufenartiger Abfall im Bereich der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$ stattfand. Erwartungsgemäß nahm E' für B-CAP-124 mit dem Füllgrad zu, wobei die Verstärkungsfaktoren in den Ionomerblends B-CAP-124 in der Schmelze weitaus höher lagen als im Glaszustand. Für Temperaturen oberhalb der dynamischen Glasübergangstemperatur nahmen die Speichermoduli E' exponentiell mit dem Gewichtsanteil an Verstärker zu, was dem Kurvenverlauf aus Spannungs-Dehnungs-Messungen bei 20°C entsprach und anhand des Perkolationseffektes erläutert wurde.

Die Auftragung des Verlustmoduls E'' relativ zur Temperatur lieferte aus dem lokalen Maximum die dynamische Glasübergangstemperatur $T_{g,dyn}$, die sich mit zunehmendem Gewichtsanteil an Verstärker zu höheren Temperaturen verschob. Dies wurde ebenfalls mittels DSC-Messungen festgestellt. Der $\tan\delta$ -Peak aus der Auftragung des Verlustfaktors $\tan\delta$ relativ zur Temperatur wurde mit zunehmendem Füllgrad niedriger, was auf einen Anteil an immobilisierter Matrix hinwies und für günstige Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten sprach.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem molekular verstärkten System bestehend aus semi-flexiblem Celluloseacetatphthalat als Verstärker und Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als knäuelartige Matrix große Verstärkungseffekte erzielt, die mit denen von Modellsystemen vergleichbar sind. Dabei wurden bis zu drei Zehnerpotenzen höhere Young-Moduli erreicht als die reine Matrix. Für den Verstärkungseffekt wurde eine eindeutige Abhängigkeit vom mittleren Polymerisationsgrad des Verstärkers, vom Gewichtsanteil an Verstärker und von den Wechselwirkungen zwischen Verstärker und Matrix gezeigt. Mit dem vorgestellten System und den aufgeführten Untersuchungen konnte die Möglichkeit der molekularen Verstärkung unter Verwendung eines großtechnisch verfügbaren Biopolymers als Füller aufgezeigt werden.

8 Summary

Ionomer blends consisting of rod-like filler polymers, which are molecularly dispersed in a coil-like matrix polymer, show a higher reinforcement effect than expected by the traditional theory of reinforcement. Homogeneous blends are achieved by introducing acid-base-interactions between the polymer components. Thereby, the separation into micro domains is prevented[6]. The investigation of model systems consisting of poly(para-phenylene sulfonic acid) PPPSH as filler and poly(ethylacrylate-co-4-vinylpyridine) P(EA-co-4-VP) as matrix by Datko [27] show a linear increase of the Young's modulus with increasing chain length of the filler polymer and the transition in a plateau value when reaching the persistence length. This experimental determined curve progression of the reinforcement against the degree of polymerization can be understood qualitatively by applying a combination of the Halpin-Tsai equation and the "fuzzy cylinder" theory by Bayer [29]. The dimensions of the filler, which are relevant for the reinforcement effect, are therefore described by a cylinder.

Further knowledge of the principles of the molecular reinforcement in ionomer blends were delivered by Winter [28][39] and Eggert [30][27] with defined synthesized model systems. One of the significant parameter for the reinforcement effect is the percolation threshold at which a cluster, consisting of reinforcing active volume, exists across the sample. Such a cluster is able to transmit the applied force. The reinforcing active volume is composed of filler polymer and immobilized matrix. Consequently, the shape of the filler is an influencing value of the reinforcement, which should be rigid and large to achieve a maximum reinforcement effect. Rod-like molecules should have a large aspect ratio (l/d) and a high persistence length. Additionally the interactions between the filler molecules and the matrix molecules are of great importance. Due to counter ion condensation, the matrix can be immobilized and thus contribute to the reinforcing active volume. The filling degree also influences the reinforcement through the percolation effect: the higher the number density of the filler molecules, the higher the probability that the reinforcing active volumes build a cluster across the sample. However, the synthesis of model compounds that were used for the determination of these structure-property relations is complex and expensive, therefore not transferable on an industrial scale.

In this approach to the practical application of molecular reinforcement, a molecular reinforced ionomer blend system consisting of a coil-like matrix and a cellulose based, semi-

flexible filler was explored with respect to its mechanical properties. The dependency of the reinforcement effect on the degree of polymerization of the filler, on its filling degree and on the interactions between the blend components was of particular interest.

The synthesis of molecular reinforced blends requires molecular dispersity of the fillers in the matrix. Thus, the miscibility of the components was ensured by introducing acid-base-interactions between them. P(EA-co-4-VP) with 8 mol% 4-Vinylpyridine was used as basic, coil-like matrix. Like this, the mechanical properties could be compared to the ones of model systems. Semi-flexible cellulose acetate phthalate CAP-n was used as acid filler.

Six filler polymers CAP-n with different degrees of polymerization were synthesized starting with commercially available cellulose triacetate CTA-m, which was converted by acid catalysed degradation to low molecular weight CTA-n. The molecular weight determination of CTA-n was realized via size exclusion chromatography (SEC). Beside a conventional polystyrene calibration, the real molecular weights and degrees of polymerization were determined by universal calibration. The degree of acetyl-substitution DS_{AC} was adjusted by means of partial deacetylation and determined with 1H -spectroscopy after perpropionylation of CA-n to PCA-n. Phthalate moieties were introduced via base catalysed phthaloylation of CA-n to CAP-n. The degree of phthaloyl-substitution was quantified with 1H -spectroscopy. To confirm the polymer analogy of this synthetic route, the fillers CAP-n were converted to the methyl esters and again analyzed via SEC.

The low molecular weight CAP-n produced that way featured degrees of polymerizations between 42 and 133. Their degrees of substitution laid by $DS_{AC} = 2,4-2,5$ and $DS_{Phthaloyl} = 0,3-0,5$. Additionally, a commercially available CAP-n with $P_n = 154$, $DS_{AC} = 1,4$ and $DS_{Phthaloyl} = 0,6$ as well as a methyl ester CAPM-n with $P_n = 120$ were used as fillers.

Within the scope of this work, 22 acid-base-blends B-CAP-n were synthesized with P(EA-co-4-VP) as basic matrix. On the one hand, the degree of polymerization of the acid filler CAP-n was varied between 42 and 154. On the other hand, the filler content was varied between 5 wt% and 30 wt%. Additionally, a blend without acid-base interactions B-CAPM-n consisting of P(EA-co-4-VP) as matrix and 22,6 wt% CAPM-120 as filler was synthesized. The blends were compression molded to films to investigate their mechanical properties.

To guarantee the comparability of the acid-base-blends synthesized in the present work, the phase behavior of each blend was investigated. The DSC measurements of the ionomer blends B-CAP-n showed only one glass transition step, which was shifted towards higher temperatures compared to the pure P(EA-co-4-VP) matrix. The occurrence of a second phase transition step at high temperatures in the second heat run could be attributed via

TGA measurements and $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy to the disintegration of the filler during the first heat run. Thus, DSC measurements indicated, that the acid-base-blends B-CAP-n were homogeneous and the components miscible.

The acid-base interactions between matrix and filler, which are necessary for the formation of molecular dispersed blends, were evidenced by means of FTIR-spectroscopy. The proton transfer could be proven for all ionomer blends B-CAP-n especially on the bases of the band of the unprotonated phthalic acid (carboxylate ion band). A weak band of the protonated pyridine ring (pyridinium ion band) was also observed in some cases.

The blend B-CAPM-120, which was visibly cloudy, showed during the DSC measurements two glass transition steps in both heat runs. These were clearly assigned to the ones of the blend components. The FTIR-spectroscopy confirmed the inhomogeneity of B-CAPM-120 as no characteristic bands for the proton transfer could be observed.

The reinforcement effect of all blends was investigated via stress-strain experiments at 20°C . The dependency of the reinforcement in the ionomer blends B-CAP-n on the degree of polymerization of the filler CAP-n was analyzed with two blend series with different filler contents. With constant 22,6 wt% of filler and varying degrees of polymerization between 42 and 154, reinforcement factors of 23 to 378 compared to the matrix were observed. With constant 30 wt% of CAP-n and analogous P_n , reinforcement factors of 50 to 763 were found. The run of the Young's-modulus values showed an exponential increase with growing degree of polymerization of the employed reinforcer, achieving a maximum at $P_n = 124$ and decreasing a bit before being almost constant. This observation didn't cover the results already found by Datko [27] and Eggert [31] with rod-like poly(para-phenylene). This was confirmed by the appliance of the "fuzzy cylinder" model and the modified Halpin-Tsai equation to the blendsystem B-CAP-n. The experimental data could not be correlated conveniently with the theoretic calculations, neither qualitatively nor quantitatively. In contrary to the model system B-PPPSH, a relevant effect of reinforcement in the acid-base-blends B-CAP-n began only far above the persistence length of the reinforcer CAP-n. A maximum reinforcement effect occurred at a contour length of 63 nm, which corresponds to 8-13 times the assumed range of the persistence length for CAP-n, being $l_p = 5-8$ nm.

The influence of the filler shape on the reinforcement was explained with the theories of Swenson [90] and Bayer [29] as well as with the percolation theory according to Eggert [31]. Presumably, the reinforcer adopts a reinforcing active superordinated structure that is described by a diffused cylinder. The aspect ratio and the size of this rod-like entity increase with the contour length of the filler until the transition to a coil. For small P_n the reinforcing

active volume is too small to build a cluster across the sample in spite of a high number density of the filler molecules. In that range, the reinforcement follows only the Halpin-Tsai approach. As the reinforcing active volume of the superordinated entity is growing with the P_n of the filler, the percolation effect sets in at the percolation threshold and the reinforcement rises exponentially. When the transition to a coil takes place for high P_n , the aspect ratio of the diffuse cylinder decreases and goes toward one while the size continues to expand. In parallel, the ratio of immobilized matrix decreases, as less acid groups are freely accessible because of the coil structure. Furthermore, the number density of reinforcer molecules is very low, as it decreases with growing P_n and constant filling degree. Consequently, the size of the cluster across the sample and with that the reinforcement effect can't be maintained.

The dependency of the reinforcement in the ionomer blends on the filler content was analyzed with six blend series with degrees of polymerization between 42 and 154. Within one series, the P_n was kept constant. In general, the reinforcement increased nearly exponentially with the filler content. A sudden increase was observed at a definite filler content. The curve progression correlated with Datko's results [27] with Poly(para-phenylene sulfonic acid) as reinforcer and agreed with the Halpin-Tsai approach. The remarkably high reinforcement effect however was not explicable with the traditional fiber reinforcement theory but with the percolation theory. The number density of the reinforcer polymer increases with the filler content, consequently the number of acid-base interactions and with that the ratio of immobilized matrix rise. From the percolation threshold on, the cluster which crosses the sample grows stronger with increasing filler content. This influences directly the reinforcement. In analogy to Eggert [31], the experimental curves were theoretically described using the percolation theory to determine the percolation threshold of each blend series and its dependency on the degree of polymerization of the reinforcer as well as on the reinforcing factor by given filler content. The higher the reinforcing active volume caused by the filler polymer and the immobilized matrix in the ionomer blend, and therefore the higher the reinforcing effect at a given filler content, the lower the percolation threshold of the ionomer blend system, because only a small number density of reinforcer is needed to build a cluster across the sample.

The reinforcement effect of the blend B-CAPM-120 without acid-base interactions was also investigated via stress-strain experiments at 20°C. With 22,6 w% filler a reinforcement factor of 3 was achieved. In contrast, the ionomer blend B-CAP-124 with comparable P_n and filler content features a reinforcement factor of 419. This obvious difference confirms the enormous influence of specific interactions between the blend components. On the one hand, the blend is not molecular disperse. The filler molecules aggregates to domains that

have smaller aspect ratios than molecular dispersed fillers. Hence, reinforcement is less significant in accordance to the classical fiber reinforcement. Furthermore, the reinforcing active volume is smaller because of the lack of immobilized matrix as a result of missing acid-base-interactions.

Additional DMA measurements of the matrix P(EA-co-4-VP) and the acid-base-blends B-CAP-124 with 10 wt%, 22,6 wt% and 30 wt% were carried out to support the observations made via stress-strain experiments and DSC measurements.

The storage modulus E' dropped off with increasing temperature, showing a steplike decrease in the area of the dynamic glass transition temperature $T_{g,dyn}$. As expected, E' increased for B-CAP-124 with the filler content w_V . The reinforcement factors of the ionomer blends in the melt were much higher than in the glassy state. In general, the curve progression of the storage modulus against the filler content correlated with the one determined via stress-strain experiments, insofar as E' increased with w_V . E' even increased exponentially with increasing filler content for temperatures above $T_{g,dyn}$, what correlated with the curve progression determined via stress-strain experiments at 20°C, explicated by the percolation theory.

The plot of the loss modulus E'' against the temperature showed a local maximum at the dynamic glass transition temperature $T_{g,dyn}$, which shifted towards higher temperatures with increasing filler content, as observed via DSC measurements. Beside this, the $\tan\delta$ Peak, resulting from the plot of the $\tan\delta$ relative to the temperature, decreased with increasing filler content, indicating a ratio of immobilized matrix and favorable interactions between the blend components.

In the scope of this work, high reinforcement effects were achieved with a molecular reinforced system consisting of semi-flexible cellulose acetate phthalate as reinforcer and poly(ethylacrylate-co-4-vinylpyridine) as coil-like matrix. Up to three orders of magnitude higher moduli as compared to the pure matrix were reached, which is comparable to the reinforcement effect of model systems. A clear dependency of the reinforcement effect on the average degree of polymerization of the reinforcer, the filler content and the interactions between filler and matrix could be demonstrate. The introduced system and the specified investigations showed clearly the potential of molecular reinforcement with a commercially available biopolymer as filler.

9 Literaturverzeichnis

1. Kardos, J. L. und Raison, J. *Polymer Engineering and Science* 15 (1975) 183.
2. Halpin, J. C. und Kardos, J. L. *Polym. Eng. Sc.* 16 (1976) 344.
3. Kratky, O. und Porod, G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1949) 1106.
4. Flory, P. J. *Macromolecules*. 11 (1978) 1138.
5. Elias, H. G. *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH (2001) Bd. 2, 6. Auflage.
6. Eisenbach, C. D., Hofmann, J., Gödel, A., Noolandi, J. und Shi, A. C. *Macromolecules* 32 (1999) 1463.
7. Smith, P. und Eisenberg, A. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 21 (1983) 223.
8. Rodriguez-Prada, J. M. und Percec, V. *Macromolecules* 19 (1986) 55.
9. Robeson, L. und McGrath, J. *Polymer Engineering and Science* 17 (1977) 300.
10. Pierce, E., Kwai, T. und Min, B. *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied chemistry* 21 (1984) 1181.
11. Allard, D. und Prud'homme, R. *Journal of Applied Polymer Science* 27 (1982) 559.
12. Hara, M. und Eisenberg, A. *Macromolecules* 17 (1984) 1335.
13. Eisenberg, A. und Hara, M. *Polymer Engineering and Science* 24 (1984) 1306.
14. Vollmert, B. und Schoene, W. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 19 (1971) 157.
15. Murali, R. und Eisenberg, A. [Hrsg.] M. Pineri und A. Eisenberg. *Structure and Properties of Ionomers* Dordrecht, Holland, D. Reidel Publishing Company (1987).
16. Jiang, C., Zhou, M. und Zhang, Z. *Polymer Bulletin* 30 (1993) 449.
17. Douglas, E. P., Sakurai, K. und MacKnight, W. J. *Macromolecules* 24 (1991) 6776.
18. Hara, M. und Parker, G. J. *Polymer* 33 (1992) 4685.
19. Eisenbach, C. D., Hofmann, J. und Fischer, K. *Macromolecular Rapid Communications* 15 (1994) 117.
20. Eisenbach, C. D., Hofmann, J. und MacKnight, W. J. *Macromolecules*. 27 (1994) 3162.
21. Eisenbach, C. D., Fischer, K., Hofmann, J. und MacKnight, W. J. *Macromolecular Symposium* 100 (1995) 105.
22. Eisenbach, C. D., Fischer, K. und Hofmann, J. *Polymer Preprints, ACS Division Polymer Chemistry* 36 (1995) 795.

23. Eisenbach, C. D., Fischer, K., Hofmann, J. und MacKnight, W. J. *Polymer Preprints, ACS Division of Polymer Chemistry* 37 (1996) 386.
24. Hofmann, J. *Dissertation*, Universität Stuttgart (1995).
25. Lehmann, T. *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (1996).
26. Datko, A. *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (1997).
27. Datko, A. *Dissertation*, Universität Stuttgart (2000).
28. Winter, D. *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (1997).
29. Bayer, A. *Dissertation*, Universität Stuttgart (2003).
30. Eggert, C. *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (2005).
31. Eggert, C. *Dissertation*, Universität Stuttgart (2009).
32. Petekidis, G., Vlassopoulos, D., Fytas, G., Rulkens, R. und Wegner, G. *Macromolecules* 31 (1998) 6139.
33. Wendling, J. und Wendorff, J. H. *Macromol. Theory Simul.* 5 (1996) 381.
34. Sato, T., Takada, Y. und Teramoto, A. *Macromolecules* 24 (1994) 6220.
35. Sato, T. und Teramoto, A. *Advanced Polymer Sciences* 126 (1996) 85.
36. Chatterjee, A. P. *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 054302.
37. Stauffer, D. und Aharony, A. *Introduction to Percolation Theory*, London, Washington, DC, Taylor & Francis (1992).
38. Wu, J. und McLachlan, D. S. *Physical Review B* 56 (1997) 1236.
39. Winter, D. *Dissertation*, Universität Stuttgart (2000).
40. Springsteen, G. und Wang, B. *Tetrahedron* 58 (2002) 5291.
41. Ben, T., Goto, H., Miwa, K., Morino, K., Furusho, Y. und Yashima, E. *Macromolecules* 41 (2008) 4506.
42. Nakata, M., Zanchetta, G., Chapman, B. D., Jones, C. D., Cross, J. O., Pindak, R., Belini, T. und Clark, N. A. *Science* 318 (2007) 1276.
43. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. und Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, Bd. 1 (1998).
44. Wu, Q., Henriksson, M., Liu, X. und Berglund, L. A. *Biomacromolecules* 8 (2007) 3687.
45. Heinze, T., Liebert, T. und Koschella, A. *Esterification of Polysaccharides*, Berlin, Springer Laboratory (2006).
46. Ehrenstein, G. W. und Pongratz, S. *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser Fachbuch (2005).
47. Battista, O. A. *Microcrystal Polymer Science*, New York, McGraw Hill, 1st ed. (1975).
48. Boldizar, A., Klason, C., Kubat, J., Näslund, P. und Saha, P. *International Journal of Polymeric Materials* 11 (1987) 229.

49. Favier, V., Chanzy, H. und Cavaillé, J. Y. *Macromolecules* 28 (1995) 6365.
50. Cao, X., Dong, H. und Li, C. M. *Biomacromolecules* 8 (2007) 899.
51. Yalpani, M. *Polysaccharides*, N.Y., Elsevier (1988) 95.
52. Heinzmann, G. *Applikationsbericht*, Viscothek GmbH (2009).
53. Kamide, K., Miyazaki, Y. und Abe, T. *Polymer Journal* 11 (1979) 523.
54. Sharples, A. und Major, H. M. *Journal of Polymer Science* 27 (1958) 433.
55. Usmanov, T. I., Tashpulatov, Yu. T., Abdullaev, F. T. und Sultanov, A. Zh. *Chemistry of Natural Compounds* 33 (1997) 530.
56. Howard, P. und Parikh, R. S. *Journal of Polymer Science* 4 (1966) 407.
57. Flory, P. J., Spurr Jr., O. K. und Carpenter, D. K. *Journal of Polymer Science* 27 (1958) 231.
58. Bhatti, M. A. und Howard, P. *Die Makromolekulare Chemie* 177 (1976) 101.
59. Flory, P. J. und Fox, T. G. *Journal of the American Society* 73 (1951) 1904.
60. Grubisic, Z., Rempp, P. und Benoit, H. *Polymer Letters* 5 (1967) 753.
61. Haney, M. und Clarke, P. *Principles of Triple Detection GPC/SEC*, Viscotek.
62. Elias, H. G. *Makromoleküle: Grundlagen*, Basel, Hütigh & Wepf, Bd. 1, 5. Auflage (1990).
63. Ekenstam, A. Af. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 69 (1936) 549, 553.
64. Wagenknecht, W. *Das Papier* 12 (1996) 712.
65. Heinze, T., Liebert, T. F., Pfeiffer, K. S. und Hussain, M. A. *Cellulose* 10 (2003) 283.
66. Heinze, T. und Schaller, J. *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000) 1214.
67. Wagenknecht, W., Paul, D., Philipp, B. und Ludwig, T. *Acta Polymerica* 38 (1987) 551.
68. Roxin, P., Karlsson, A. und Singh, S. K. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 24 (1998) 1025.
69. Black, T. H. *Adrichimica Acta* 16 (1983) 3.
70. Eisenberg, A. und Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*, New-York, Wiley-Interscience (1998).
71. Rao, V., Ashokan, P. V. und Shridhar, M. H. *Polymer* 40 (1999) 7167.
72. Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Auflage (1991).
73. Ho, Y. und Wang, J. H. *The Journal of Biological Chemistry* 256 (1981) 2611.
74. Burkhard, R. K., Sellers, D. E., DeCou, F. und Lambert, J. L. *Journal of Organic Chemistry* 24 (1959) 767.
75. Mose, T., Mortensen, G. K., Hedegaard, M. und Knudsen, L. E. *Reproductive Toxicology* 23 (2007) 83.
76. Weon, J. I. und Sue, H. J. *Polymer* 46 (2005) 6325.

77. **Kamide, K., Saito, M. und Suzuki, H.** *Makromolekulare Chemie, Rapid Communication* 33 (1983) 33.
78. **Kotera, A., Matsuda, H und Wada, A.** *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* 8 (1965) 5.
79. **Schulz, A. R.** *Journal of American Chemical Society* 76 (1954) 3423.
80. **Wada, Y. und Okano, K.** *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* 7 (1964) 19.
81. **Ullman, R.** *Journal of Chemical Physics* 49 (1968) 5486.
82. **Yamakawa, H und Fujii, M.** *Macromolecules* 7 (1974) 128.
83. **Tricot, M.** *Macromolecules* 17 (1984) 1698.
84. **Saito, M.** *Polymer Journal* 15 (1983) 213.
85. **Hoogendam, C. W., De Keizer, A., Cohen Stuart, M. A. und Bijsterbosch, B. H.** *Macromolecules* 31 (1998) 6297.
86. **Tsuboi, A., Norisuye, T. und Teramoto, A.** *Macromolecules* 29 (1996) 3597.
87. **Muroga, Y., Yamada, Y., Noda, I. und Nagasawa, M.** *Macromolecules* 20 (1987) 3003.
88. **Whittington, S. G. und Glover, R. M.** *Macromolecules* 5 (1972) 55.
89. **Kamide, K. und Saito, M.** *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, . Bd. 83 (1987).
90. **Swenson, H. A., Carlson, J. A. und Kaustinen, H. M.** *Journal of Polymer Science : Part C* 36 (1971) 293.
91. **Hawkinson, D. E., Kohout, E., Fornes, R. E. und Gilbert, R. D.** *Journal of Polymer Science: Part B* 29 (1991) 1599.
92. **Kasabo, F., Kanematsu, T., Nakagawa, T., Sato, T. und Teramoto, A.** *Macromolecules* 33 (2000) 2748.
93. **Balberg, I., Anderson, C. H., Alexander, S. und Wagner, N.** *Physical Review B.* 30 (1984) 3933.
94. **Foygel, M., Morris, R. D., Anez, D., French, S. und Sobolev, V. L.** *Physical Review B* 71 (2005) 104201.
95. **Garboczi, E. J., Snyder, K. A., Douglas, J. F. und Thorpe, M. F.** *Physical Review E* 52 (1995) 819.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir verfasst, ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Darüber hinaus habe ich nicht versucht, anderweitig eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Sophie Wörner