

# Gilt das universelle Gesetz für verzweigte Polymere?\*\*

Albena Lederer,\* Walther Burchard, Anna Khalyavina, Peter Lindner und Ralf Schweins

Zwischen 1908 und 1910 leitete Albert Einstein<sup>[1]</sup> seine Gleichung der Lösungsviskositätszunahme infolge der Zugabe von sphärischen Partikeln in eine Flüssigkeit her. Diese Gleichung kann sowohl in Bezug auf die Grenzviskosität, als auch in Abhängigkeit der Molmasse und der Avogadro-Zahl  $N_A$  beschrieben werden [Gleichung (1);  $R$  ist durch den Radius einer harten Kugel definiert].

$$[\eta] = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 c} = 2.5 \frac{V}{m} = \frac{10\pi}{3} N_A \frac{R^3}{M} \quad (1)$$

Offensichtlich haben die rechte und die linke Seite der Gleichung (1) dieselben Dimensionen, und demzufolge ist der Parameter  $\Phi_{\text{Einstein}} = 10\pi/3$  eine dimensionslose Größe. Einige Jahre später stellte Staudinger fest, dass die einfach zu bestimmende Grenzviskosität eine ausgezeichnete Größe ist, um Lösungseigenschaften von Polymerketten mithilfe der Flory-Fox-Gleichung zu beschreiben [Gleichung (2);  $R_g$  ist der Trägheitsradius].<sup>[2]</sup>

$$[\eta] = \Phi_F \frac{R_g^3}{M} \quad (2)$$

Auch in dieser Gleichung haben  $[\eta]$  und  $R_g^3/M$  dieselben Dimensionen, und demzufolge scheint der Flory-Parameter  $\Phi_F$  die Voraussetzung einer Universalgröße zumindest für lineare Ketten zu erfüllen. Diese Universalität wird jedoch infrage gestellt, wenn anstelle eines schlechten Lösungsmittels ein gutes Lösungsmittel verwendet und demzufolge ein leichter Abfall von  $\Phi_F$  beobachtet wird. Diese Abnahme steht im Zusammenhang mit der zunehmenden Quellung der Po-

lymerknäuel.<sup>[3]</sup> In der Praxis wurde diese wichtige Beobachtung häufig vernachlässigt und der ursprüngliche  $\Phi_F$ -Parameter, welcher als „universelle Konstante“ bekannt ist, wird weiterhin für die grobe Polymercharakterisierung verwendet.

Hier zeigen wir am Beispiel von realen Systemen, dass eine maßgebliche Korrelation des  $\Phi_F$ -Parameters zum Verzweigungsgrad existiert. Dabei erweist sich  $\Phi_F$  nicht als universelle Konstante, jedoch aber als Funktion der Topologie der Makromoleküle.

Um den Einfluss von Parametern wie Verzweigungsgrad, Molmasse, Funktionalität usw. zu beurteilen, ist eine Reihe an Modellpolymeren notwendig, bei denen jeweils nur ein Strukturparameter variiert ist. Aufgrund der sich überlagernden, sehr breiten Molmassen- und Verzweigungsverteilungen ist eine verlässliche Aufklärung nahezu unmöglich. Bisher haben Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Polymeren nur zu einem komplexen und ungenauen Bild der Skalierungseigenschaften geführt.<sup>[4]</sup> Ergänzende Ergebnisse wurden mithilfe von Computersimulationen erhalten.<sup>[5]</sup> Wir sind in der Lage, dieses Verhalten an hochverzweigten (hvz) Strukturen zu analysieren und dabei konkrete Informationen hinsichtlich des verzweigten Charakters zu extrahieren, indem ein Portfolio von verschiedenen Verzweigungsgraden, jedoch mit definierter chemischer Struktur, Molmasse und Funktionalität, genutzt wird. Viskositätsbestimmung und Streumethoden ermöglichen dabei die Interpretation der Molekülform, der Dichte oder Selbstähnlichkeit.

Die ermittelte Grenzviskosität wird häufig in Abhängigkeit einer Gleichung mit einem Exponenten  $\alpha_\eta$  ausgedrückt, welcher die Skalierungsinformationen beinhaltet. Eine Möglichkeit stellt dabei die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-(KMHS)-Abhängigkeit der Grenzviskosität von der Molmasse dar [Gleichung (3)].

$$[\eta] = K_\eta M^{\alpha_\eta} \quad (3)$$

Typischerweise steht dabei der Wert des KMHS-Exponenten in Beziehung zur Form und Kompaktheit des Polymers in einem bestimmten Lösungsmittel. In zahlreichen Untersuchungen wurden Werte von  $0.3 < \alpha_\eta < 0.5$  für hvz Polymere<sup>[4a]</sup> gefunden. In Abhängigkeit der Lösungsmittelqualität gilt für lineare statistische Knäuelstrukturen  $0.5 < \alpha_\eta < 0.8$ , und für harte Kugeln sind die Werte nahe null typisch.

Mit Streutechniken können wesentliche Informationen zur Molekülgröße erhalten werden. Dabei liefern die statische Lichtstreuung (SLS) den Trägheitsradius  $R_g$  und die dynamische Lichtstreuung (DLS) den hydrodynamischen Radius  $R_h$ . Bei ausreichend großem  $R_g > \lambda/20$  liegt eine Winkelabhängigkeit vor, die die Bestimmung von  $R_g$  zulässt. Bedauerlicherweise ist die Wellenlänge des sichtbaren Lichts

[\*] Dr. A. Lederer, Dr. A. Khalyavina  
Polymerseparation, Abteilung Analytik  
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.  
Hohe Straße 6, 01109 Dresden (Deutschland)  
und  
Technische Universität Dresden, 01062 Dresden (Deutschland)  
E-Mail: lederer@ipfdd.de  
Homepage: <http://www.ipfdd.de>  
Prof. Dr. W. Burchard  
Institut für Makromolekulare Chemie  
Albert-Ludwig-Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Dr. P. Lindner, Dr. R. Schweins  
Institut Laue–Langevin (ILL)  
6 Rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise unterstützt durch das Dutch Polymer Institute.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details der Experimente zur Bestimmung der Grenzviskosität, zur dynamischen Lichtstreuung, zu SANS und zur Molmassenbestimmung) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209228> zu finden.

zu groß, um die Detektion der für hvz Polymere typischen Größen ( $R_g < 10 \text{ nm}$ ) zu ermöglichen. Aus diesem Grund wendeten wir die Kleinwinkelneutronenstreuung („small angle neutron scattering“, SANS) an, welche Wellenlängen zwischen 0.5 und 2 nm abdeckt, indem bei sehr kleinen Streuwinkeln gearbeitet wird.<sup>[6]</sup>

Ähnlich wie bei der KMHS-Beziehung, beinhaltet die Abhängigkeit der Molmassen von den Trägheitsradien den Skalierungsparameter  $\nu$  in Gleichung (4).

$$R_g = KM^\nu \quad (4)$$

Die gleiche Beziehung sollte für den hydrodynamischen Radius gelten, weil das Verhältnis von  $R_g$  und  $R_h$  den Einfluss der Molmasse aufhebt [Gleichung (5)].

$$\rho \equiv \frac{R_g}{R_h} \quad (5)$$

Demzufolge sollte  $\rho$  konstant bleiben,<sup>[7]</sup> aber auch abhängig von der Segmentdichte innerhalb des Polymers sein.<sup>[8]</sup> Für hvz Polymere sagen Rechnungen einen Wert von etwa 1.22 voraus.<sup>[4c]</sup> Werte von  $\rho = 0.78$  und  $\rho = 1.78$  beziehen sich auf harte Kugeln bzw. lineare Knäuel in einem guten Lösungsmittel.<sup>[4c, 9]</sup>

Messungen der Molekülgröße in verdünnten Lösungen ergeben zusätzlich quantitative Werte für den Verzweigungsgrad von langkettenverzweigten Polymeren, die schon von Zimm und Stockmayer berechnet wurden.<sup>[10]</sup> Diese Annahmen basieren auf der scheinbaren Schrumpfung, wenn eine lineare Kette in eine verzweigte Struktur derselben Molmasse überführt wird. Die Größenreduzierung kann mittels direkter  $R_g$ -Messung für verzweigte und lineare Ketten abgeschätzt werden, indem der molmassenabhängige Kontraktionsfaktor  $g$  berechnet wird [Gleichung (6)].

$$g = \frac{R_{g,\text{verzweigt}}^2}{R_{g,\text{linear}}^2} |_M \quad (6)$$

Der Kontraktionsfaktor ist eine Funktion der Verzweigungszahl  $n$  je Monomereinheit und ist abhängig von der Funktionalität der Verzweigungspunkte. Für monodisperse trifunktionelle verzweigte Fraktionen leiteten Zimm und Stockmayer<sup>[10]</sup> den  $g$ -Parameter als Funktion der Verzweigungspunkte  $n$  ab und erhielten dafür Gleichung (7).

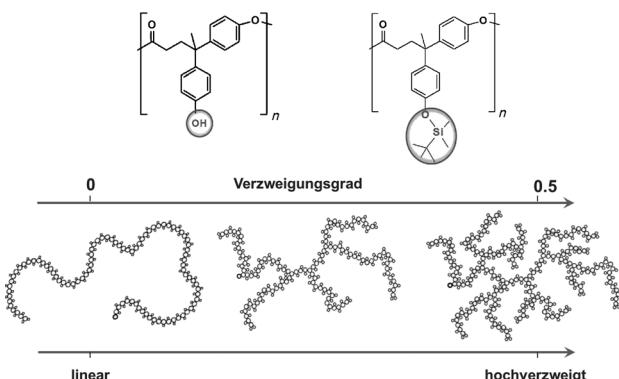
$$g = \left[ \left( 1 + \frac{n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4n}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (7)$$

Da die Grenzviskosität eine Funktion der Molekülgröße ist, wie in der Flory-Fox-Gleichung [Gl. (2)] beschrieben wird, kann die Größenreduzierung auch durch das Verhältnis der Grenzviskositäten des verzweigten und linearen Moleküls ausgedrückt werden [Gleichung (8)].

$$g' = \frac{[\eta]_{\text{verzweigt}}}{[\eta]_{\text{linear}}} |_M \quad (8)$$

Um die globalen Parameter von aliphatisch-aromatischen

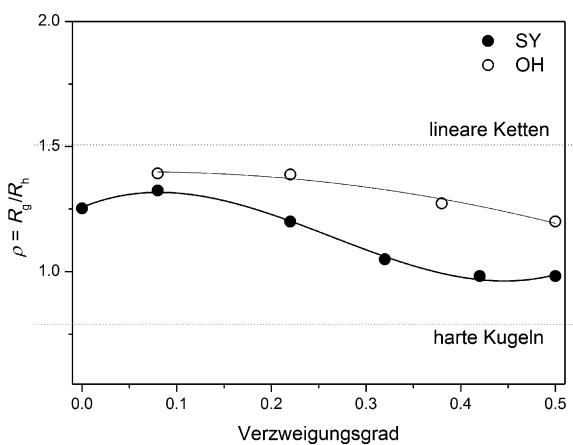
Polyestern mit Verzweigungsgraden von 0 bis 50 % (DB = 0 bis 0.5 nach Frey et al.<sup>[11]</sup>) zu bestimmen, führten wir SANS- und DLS-Untersuchungen durch. Wir untersuchten Polymerstrukturen mit 1) unpolaren *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppen und 2) polaren OH-Gruppen, um den Einfluss der Funktionalitäten auf den Skalierungsparameter  $\nu$  und  $\alpha_\eta$  zu bewerten. Unser kontrolliertes Syntheseverfahren lieferte Polymere mit einzigartigen Eigenschaften: Die Zahl an funktionellen Gruppen je Monomereinheit ist eins, und diese Zahl bleibt bei allen Verzweigungsgraden gleich.<sup>[12]</sup> Dieses Ziel wurde durch das Schützen einer der zwei B-Funktionalitäten des AB<sub>2</sub>-Monomers und Entschützen im Anschluss an die Polymerisation erreicht. Dadurch wurden silylfunktionalisierte (SY) und OH-funktionalisierte Probenreihen verfügbar (Schema 1).



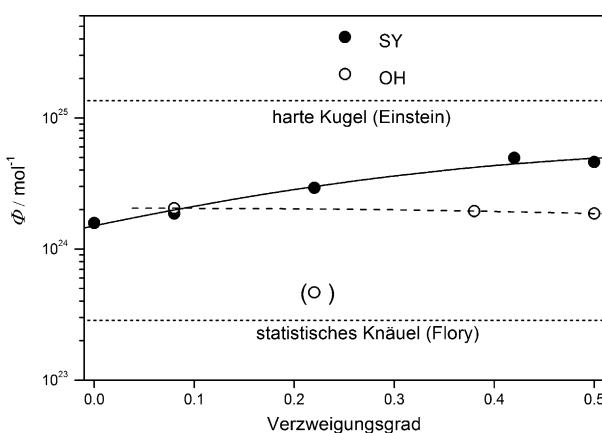
**Schema 1.** Variation des Verzweigungsgrades von linearen zu hochverzweigten Polyesterstrukturen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

Die Trägheitsradien und hydrodynamischen Radien beider Reihen sind in Tabelle SI1 in den Hintergrundinformationen aufgelistet und in Abbildung SI1 dargestellt. Unabhängig vom Typ der Funktionalität unterscheiden sich  $R_g$  und  $R_h$  bei geringen Verzweigungsgraden signifikant voneinander, bei höheren DB ( $\rightarrow 50\%$ ) erreichen sie jedoch ähnliche Werte. Dieser Effekt korreliert direkt mit der Segmentdichte der Polymere. Er kann mit dem strukturabhängigen Verhältnis  $\rho$  [Gl. (5)] beschrieben werden, das sich auf die Segmentdichte des Moleküls bezieht. Wir erhielten dabei Werte von 1.2 bis 1.4 für die OH-Proben und 0.98 bis 1.2 für die SY-Proben (Abbildung 1). Der  $\rho$ -Parameter der linearen Polymere liegt in dem erwarteten Bereich eines linearen Knäuels, während das hochverzweigte OH-50 sich dem theoretischen Wert von  $\rho = 1.22$  annähert.<sup>[4c]</sup> Für das SY-50 erhielten wir  $\rho = 0.98$ , was gut mit experimentellen Werten für Glykogen und Amylopektin übereinstimmt.<sup>[8, 13]</sup>

Das Ziel unserer Untersuchungen war es, die Universalität der Flory-Fox-Gleichung [Gl. (2)] für Moleküle mit verzweigter Topologie zu überprüfen. Der  $\Phi$ -Parameter kann aus Gleichung (2) unter Verwendung der Grenzviskosität (Tabelle SI1) zusammen mit dem Trägheitsradius berechnet werden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 2 dargestellt. Die Kurven enthalten zusätzlich die Werte  $\Phi_{\text{Flory}} = 2.86 \times$



**Abbildung 1.** Abhängigkeit des Verzweigungsparameters  $\rho$  vom Verzweigungsgrad der SY- und OH-terminierten Proben. Die Linien stellen eine Verbindung der Messpunkte einer Probenreihe dar.



**Abbildung 2.** Abhängigkeit des Flory-Fox-Parameters vom Verzweigungsgrad der SY- und OH-terminierten Proben.

$10^{23} \text{ mol}^{-1}$  für statistische Knäuel<sup>[14]</sup> linearer Ketten und  $\Phi_{\text{Einstein}} = 13.57 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$  für harte Kugeln.

Bei den OH-Proben wurde fast keine Veränderung mit dem DB beobachtet, jedoch sind die Werte, verglichen mit dem Flory-Parameter für statistische Knäuel, um den Faktor 7 erhöht. Bei den SY-Proben steigt der  $\Phi$ -Parameter deutlich mit dem Verzweigungsgrad an. Selbst bei DB = 0 wurde ein 6-mal größerer Wert gefunden, als von Flory vorhergesagt und mit Polystyrol in einem guten Lösungsmittel gemessen wurde.<sup>[3]</sup> Für beide Probenreihen wurde eine gute Übereinstimmung zu dem Verhalten der scheinbaren Dichte  $d_{\text{app}} = (3/4\pi)M/R_g^3$  beobachtet (Abbildung S15). Die Ergebnisse der OH-terminierten Proben sind schwierig zu interpretieren, aber sehr wahrscheinlich neigen hier die polaren Endgruppen zu starken intramolekularen Wechselwirkungen. Wie auch immer die Interpretation der OH-Proben ausfällt, das Fazit ist, dass  $\Phi$  kein universeller Parameter ist, sondern von der Topologie der Makromoleküle abhängt.

Werden diese Betrachtungen fortgesetzt, folgt daraus, dass diese Nicht-Universalität des  $\Phi$ -Parameters Konsequenzen für eine andere Beziehung hat, welche bisher als universell für Makromoleküle angenommen wird.

Wir setzen unsere Interpretation mit der Aufklärung der Korrelationsfaktoren und des Verzweigungsgrads fort [Gl. (6)–(8)]. Messungen zur Bestimmung der Grenzviskosität sind deutlich einfacher durchzuführen als die Ermittlung des Trägheitsradius. Hierbei wäre eine Beziehung hilfreich, mit der es möglich ist,  $g$  aus dem  $g'$ -Faktor zu berechnen. Für die Berechnung von  $g$  mit Gleichung (6) verwendeten wir Fraktionen des linearen SY-0 und des hochverzweigten SY-50 Polymers (siehe die Hintergrundinformationen). Bei dem Großteil dieser Fraktionen war die Molmasse zu gering, um  $R_h$  als Funktion der Molmasse genau zu messen. Aus diesem Grund nutzten wir die Abhängigkeit der Molmasse von  $R_h$  und überführten diese, wie unten beschrieben, zu  $R_g$ . Die Fraktionen wurden mit DLS charakterisiert. Die Molmassen und Radien sind in der Tabelle SI2 aufgelistet. Die Abhängigkeit von  $R_h$  von der Molmasse für beide Probenreihen sowie die dazugehörigen Werte von  $g$  sind in der Abbildung SI2 dargestellt.

Stockmayer und Fixman<sup>[15]</sup> fiel auf, dass mit der Annahme der Universalität von  $\Phi$  eine exponentielle Beziehung zwischen  $g'$  und  $g$  beobachten werden müsste, da  $[\eta]$  in Beziehung zu  $R_g^3$  und  $g$  zu  $R_g^2$  steht. Diese führt zu  $g' \propto g^{3/2}$ , eine Abhängigkeit, die bisher nie experimentell beobachtet wurde. Zimm und Kilb<sup>[16]</sup> versuchten, das hydrodynamische Verhalten von verzweigten Polymeren aufzuklären, um eine Beziehung von  $g'$  und  $g$  zu finden. Jedoch mussten sie Annahmen über die Hydrodynamik treffen und diese ergaben  $g' \propto g^{1/2}$ . Diese beiden Werte für den Exponenten mit 1.5 und 0.5 können als zwei mögliche Grenzen für verzweigte Polymere in Betracht gezogen werden. Dieser Umstand führte dazu, dass Kurata<sup>[17]</sup> den folgenden Zusammenhang annahm, wobei der Exponent  $\varepsilon$  noch experimentell bestimmt werden musste [Gleichung (9)].

$$g' \propto g^\varepsilon \quad (9)$$

Damals waren nur Sternpolymere mit bis zu 12 Armen verfügbar. Die experimentellen Untersuchungen an diesen Sternmolekülen ergaben Werte im Bereich von  $\varepsilon \approx 0.6$ .<sup>[18]</sup> Einige Jahre später wurden sternförmige Moleküle mit bis zu 128 Armen synthetisiert. Roovers et al.<sup>[19]</sup> führten sehr genaue Messungen von  $g'$  und  $g$  durch und demonstrierten eine deutliche Zunahme des Exponenten von sehr geringen Werten auf  $\varepsilon \approx 1$ , wenn sich die Armzahl von 3 auf 128 erhöht. Hieraus folgerten Stockmayer und Fixman, dass das Verhältnis  $\Phi_{\text{verzweigt}}/\Phi_{\text{linear}} \equiv \Phi^*$  in Gleichung (10) größer als 1 sein muss.

$$g' = \frac{\Phi_{\text{verzweigt}} R_{g,\text{verzweigt}}^3}{\Phi_{\text{linear}} R_{g,\text{linear}}^3} = \Phi^*(g) g^{3/2} \quad (10)$$

Das schließt die Nicht-Universalität von  $\Phi^*$  mit ein. Aus diesem Grund können wir an dieser Stelle nicht erwarten, dass  $\varepsilon$  eine universelle Konstante ist. Jedoch könnte  $\varepsilon$  konstant sein, d.h. unabhängig von der Molmasse, allerdings abhängig von dem Verzweigungsgrad. Um diese Vermutung zu überprüfen, muss die Molmassenabhängigkeit von  $g$  und  $g'$  bestimmt werden. Dies untersuchten wir mit zwei verschiedenen Herangehensweisen:

1) Der Trägheitsradius kann durch Messungen des hydrodynamischen Radius erhalten werden, indem diese Werte mit  $\rho$  multipliziert werden, wobei  $\rho$  aus SANS-Untersuchungen anderer Proben bestimmt wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Zusammen mit den gemessenen  $\rho$ -Werten für SY-0 und SY-50 (Tabelle SI1 und Abbildung SI3) wird die Molmassenabhängigkeit von  $g_\rho$  erhalten [Gleichung (11)].

$$g_\rho \propto M^{-0.40} \quad (11)$$

2) In dem zweiten Ansatz schätzen wir die Zahl der Verzweigungspunkte  $n$  mit der Zimm-Stockmayer-Gleichung [Gl. (7)] ab, wobei  $n$  proportional zum Verzweigungsgrad ist [Gleichung (12)].

$$g_n \propto M_w^{-0.44} \quad (12)$$

Die Berechnungen von  $g_\rho$  und  $g_n$  gemäß (1) und (2) führen zu marginal unterschiedlichen Exponenten, jedoch liegen diese Unterschiede innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Auf der anderen Seite wurden die Kontraktionsfaktoren  $g'$  von den vorher bestimmten KMHS-Beziehungen für SY-0 und SY-50 berechnet<sup>[12]</sup> (siehe Tabelle SI1 und Abbildung SI2). Über die Molmassenabhängigkeit der Grenzviskosität wird die Molmassenabhängigkeit von  $g'$  erhalten [Gleichung (13)].

$$g' \propto M_w^{-0.34} \quad (13)$$

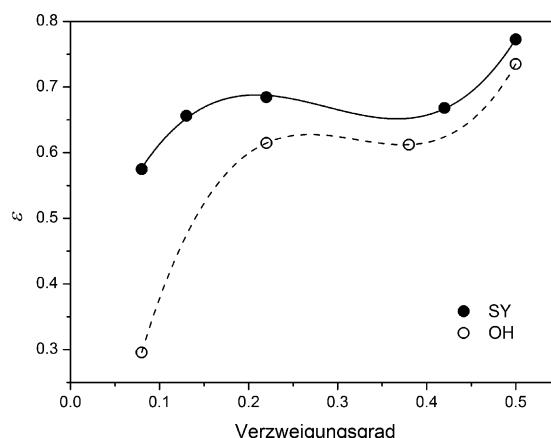
Hierbei müssen wir beachten, dass sowohl  $g$  als auch  $g'$  den Vergleich der Radien und der Viskositäten zwischen verzweigten und linearen Polymer derselben Molmasse benötigen. Da es nicht möglich ist, Proben mit exakt der gleichen Molmasse herzustellen, ist es notwendig, die Molmassenabhängigkeiten zu verwenden. Erwähnenswert ist, dass die Molmassenabhängigkeit von  $g'$  mit  $-0.34$  höher als der vorhergesagte Wert von  $-0.5$  für  $g$  ist [siehe Gl. (7)].

Auf diesen Informationen basierend können wir den Exponent  $\varepsilon$  abschätzen. Dafür nutzten wir die verallgemeinerte Gleichung (10) und erhielten für SY-50 die Gleichung (14).

$$g' \propto g_n^{0.77} \quad (14)$$

Wir weiteten unsere Berechnungen von  $\varepsilon$  auf die Polymermerie mit Verzweigungsgraden zwischen 0 und 50 % aus. Die Abhängigkeit der Exponenten aus Gl. (12) und (13) von DB ist Abbildung SI4 zu entnehmen. In Abbildung 3 ist der Exponent  $\varepsilon$  in Abhängigkeit von DB gezeigt.

Im DB-Bereich zwischen 0.15 und 0.50 nimmt der  $\varepsilon$ -Exponent mit steigendem DB nur schwach zu, und wenn die experimentellen Fehler berücksichtigt werden, kann für  $\langle \varepsilon \rangle = 0.72 \pm 0.05$  angenommen werden. Unterhalb von DB = 0.15 findet eine starke Abnahme in Richtung  $\varepsilon = 0$  statt. Das Verhalten beider Serien ist ähnlich, jedoch liegt der Exponent der OH-terminierten Proben konsequent unterhalb von den SY-Proben. Anscheinend kann bei hohen Verzweigungsgraden eine gewisse Universalität des  $\varepsilon$ -Exponenten, also eine



**Abbildung 3.** Abhängigkeit von  $\varepsilon$  [Gl. (9)] als Funktion des Verzweigungsgrades (DB) der SY- und OH-terminierten Proben. Die eingezeichneten Kurven sind als Hilfslinien zu betrachten.

Unabhängigkeit vom Verzweigungsgrad angenommen werden. Allerdings ist das nicht der Fall für schwach verzweigte Proben.

Unseres Wissens ist dies die erste Veranschaulichung von  $\varepsilon$  als eine Funktion des statistischen Verzweigungsgrades. Dabei kommt die Frage auf, warum  $\varepsilon$  abnimmt und insbesondere, was  $\varepsilon = 0$  bedeutet? Ein Blick auf Gleichung (10) verdeutlicht, dass auch der  $\Phi^*$ -Parameter eine exponentielle Korrelation von  $\delta = \varepsilon - 1.5$  zu dem  $g$ -Parameter haben soll. In dem Grenzfall von  $\varepsilon \rightarrow 0$  finden wir  $g' = g = 1$  und  $[\eta] = \Phi_{\text{linear}} \frac{R_g^3}{M}$ . Das führt uns zu der Schlussfolgerung, dass in jedem Fall bei DB = 0 der  $\varepsilon$ -Exponent null sein wird und dass die etwas unerwartete Abnahme von  $\varepsilon$  eine sinnvolle Erkenntnis ist. Was bleibt, ist, eine Erklärung dafür zu finden, warum die OH-Ergebnisse konsequent geringer sind, als die von den SY-Proben. Ein Hinweis darauf wird erhalten, wenn wir uns  $\Phi^*(g)$  anschauen. Wird ein konstantes  $\Phi_{\text{linear}}$  für lineare Ketten angenommen, folgt Gleichung (15), da  $g \leq 1$ .

$$\Phi^*(g) \propto \Phi_{\text{verzweigt}} \propto 1/g^{(3/2-\varepsilon)} \quad (15)$$

Die Abnahme von  $g$  und demzufolge eine Zunahme von DB verursacht einen Zuwachs von  $\Phi_{\text{verzweigt}}$ . Dieser Zuwachs ist substanzial, was mit experimentellen Beobachtungen bewiesen werden kann. Luca und Richards<sup>[20]</sup> erhielten  $\delta = -1.22$ , Kurata et al.<sup>[18]</sup> sowie Weissmüller und Burchard<sup>[21]</sup>  $\delta = -0.9$ , und in dieser Studie haben wir  $\delta = -0.76$  und  $-0.73$  für die OH- und die SY-terminierten Proben bei DB = 0.5 ermittelt. Zur Erinnerung: Zimm und Kilb sagten  $\delta = -1$  voraus und Stockmayer und Fixman  $\delta = 0$ . Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die entsprechenden hydrodynamischen Berechnungen von Zimm und Kilb korrekt sind und wahrscheinlich die Grenzen bei sehr hohen Verzweigungsichten aufzeigen.

Die geringe Abweichung unserer Ergebnisse von den bisherigen Untersuchungen kann mit der besonders geringen Segmentbeweglichkeit der aliphatisch-aromatischen Polyester beschrieben werden.<sup>[22]</sup>

Schließlich kann gesagt werden, dass die Zunahme des  $\varepsilon$ -Exponenten sich auf den Zuwachs von  $\Phi_{\text{verzweigt}}$  in der Mol-

massenabhängigkeit der Grenzviskosität bezieht, welcher durch die Verzweigungsdichte verursacht wird. Demnach ist die Haupterkenntnis unserer Studie:

*Der  $\Phi$ -Parameter ist keine universelle Größe, stattdessen aber eine Funktion der Verzweigungsdichte.*

Zurück zur Theorie von Zimm und Kilb: Es ist die Segmentdichte, die den hydrodynamischen Fluss stört, und diese Segmentdichte ist offensichtlich durch den Verzweigungsgrad gesteuert. Dieser Umstand beeinflusst die Interpretation der Größenbestimmung auf der Grundlage üblicher analytischer Methoden, z. B. Größenausschlusschromatographie. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Validierung und Verbesserung der universellen Kalibrierung.<sup>[23]</sup> Die erfolgreiche Identifizierung der Einflussfaktoren bei dieser Beziehung könnte eine neue Möglichkeit zur Berechnung des Trägheitsradius speziell für verzweigte Polymere bieten. Unser Ergebnis ist von erheblicher Bedeutung zur Beschreibung üblicher hochverzweigter Systeme, bei welchen die Verteilung der Molmasse oft mit einer Verteilung der Verzweigungsgrade begleitet ist. Aus diesem Grund hat die Entwicklung von multidimensionalen Trenntechniken höchste Priorität bei der Analyse von verzweigten Polymeren. Kürzlich haben Radke et al.<sup>[24]</sup> erfolgreich statistisch verzweigte Polymere in Abhängigkeit ihres Verzweigungsgrades mit Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen aufgetrennt. Zusammen mit unseren Ergebnissen wird dieser innovative Ansatz in Zukunft eine vereinfachte Beurteilung des Einflusses verschiedener Strukturparameter auf Lösungs- und Materialeigenschaften von hochverzweigten Polymeren ermöglichen.

Eingegangen am 17. November 2012,  
veränderte Fassung am 1. Februar 2013  
Online veröffentlicht am 19. März 2013

**Stichwörter:** Flory-Fox-Gleichung · Hochverzweigte Polymere · Segmentdichte · Universelle Konstante · Verzweigungsgrad

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1910**, 21, 581.
- [2] a) T. G. J. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 581; b) T. G. J. Fox, P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* **1954**, 14, 315.
- [3] W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1166.
- [4] a) H. Mori, A. H. E. Müller, P. F. W. Simon in *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis Materials, Properties, Applications*, Band 2 (Hrsg.: K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 973; b) M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 507; c) W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 143, 113.
- [5] P. F. Sheridan, D. B. Adolf, A. V. Lyulin, I. Neelov, G. R. Davies, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 7802.
- [6] J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [7] M. Daoud, J. E. Martin in *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry* (Hrsg.: D. Avenir), Wiley, New York, **1992**.
- [8] C. E. Ioan, T. Aberle, W. Burchard, *Macromolecules* **1999**, 32, 7444.
- [9] W. Burchard, M. Schmidt, W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **1980**, 13, 1265.
- [10] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301.
- [11] D. Höller, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polym.* **1997**, 48, 30.
- [12] A. Khalyavina, F. Schallausky, H. Komber, M. Al Samman, W. Radke, A. Lederer, *Macromolecules* **2010**, 43, 3268.
- [13] G. Galinsky, W. Burchard, *Macromolecules* **1995**, 28, 2363.
- [14] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, New York, **1971**.
- [15] W. H. Stockmayer, M. Fixman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1953**, 57, 334.
- [16] B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.* **1959**, 37, 19.
- [17] M. Kurata, M. Fukatsu, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 2934.
- [18] M. Kurata, M. Abe, M. Imwama, M. Matsushima, *Polym. J.* **1972**, 3, 729.
- [19] J. Roovers, P. M. Toporowski, J. Douglas, *Macromolecules* **1995**, 28, 7064.
- [20] E. De Luca, R. W. Richards, *J. Polym. Sci. Part B* **2003**, 41, 1339.
- [21] M. Weissmüller, W. Burchard, *Polym. Int.* **1997**, 44, 380.
- [22] W. Burchard, A. Khalyavina, P. Lindner, R. Schweins, P. Friedel, M. Wiemann, A. Lederer, *Macromolecules* **2012**, 45, 3177.
- [23] L. K. Kostanski, D. M. Keller, A. E. Hamielec, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2004**, 58, 159.
- [24] M. Al Samman, W. Radke, A. Khalyavina, A. Lederer, *Macromolecules* **2010**, 43, 3215.