

**Osmotischer Koeffizient kettensteifer Polyelektrolyte
auf der Basis von Poly(para-phenylen)
in fremdsalzfrierer Lösung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker
Jürgen Blaul

aus Mannheim

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ballauff

2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. D. Nattland

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2001

Meinen Eltern
und
zum Gedenken an Omi

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von August 1997 bis Mai 2001 am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH) angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Matthias Ballauff danke ich für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung während der Promotion. Vielen Dank auch für die Unterstützung bei Publikationen und bei der Vorbereitung von Vorträgen.

Allen Mitgliedern und Ehemaligen des Polymerinstituts gilt mein Dank für ein angenehmes Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und die vielen schönen Stunden innerhalb und außerhalb des Instituts. Für die geduldige Hilfestellung bei den ersten Messungen mit dem Membran- und dem Dampfdruckosmometer möchte ich mich bei Wolfgang Arbogast bedanken, ebenso bei Steffen Kelch für die ausführliche Einweisung in das NMR-Gerät.

Christian Holm und Marcus Deserno vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz gilt mein besonderer Dank für die durchgeführten Simulationen, die sehr fruchtbaren Diskussionen und vor allem für die geduldige und verständliche Erklärung von physikalischen Theorien, die einem Chemiker nicht ohne weiteres zugänglich sind.

Julia Kubasch, Bettina Laube und Brigi Lahn danke ich für die Messung von unzähligen NMR-Proben am Wochenende und Herrn Dr. Horvath für seine stete Diskussionsbereitschaft. Er war immer ein interessierter und kompetenter Ansprechpartner. Herrn Kühn bin ich für den zuverlässigen Werkstattservice dankbar und unseren Sekretärinnen Anja Vogel und Manuela Winkler für den reibungslosen Ablauf und die Organisation des täglichen Dienstgeschäftes – trotz Computer.

Unbezahlbar für eine Promotion sind Freundschaften, für die ich mich nicht genug bedanken kann: bei Axel Weiss für die schöne WG-Zeit, so manches Männergespräch, die Musik und die gemeinsamen „Absacker“ zu später Stunde, bei meiner Lieblingskollegin Ines Deike, die immer mehr Informationen bekam, als sie haben wollte und bei Matthias Wittespitz für seine Kompetenz in Polyelektrolytsynthese und Wirtschaftsfragen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	13
3	THEORETISCHER TEIL	14
3.1	Der osmotische Druck	14
3.2	Der osmotische Koeffizient ϕ	16
3.3	Poisson-Boltzmann (PB)-Theorie	19
3.3.1	Die Poisson-Boltzmann (PB)-Gleichung	19
3.3.2	Lösung der linearisierten PB-Gleichung (Debye-Hückel-Theorie)	21
3.3.3	Lösung der nichtlinearisierten PB-Gleichung	23
3.3.3.1	PB-Theorie für zwei geladene Platten	24
3.3.3.2	Der osmotische Druck zwischen zwei geladenen Platten	28
3.4	Das Poisson-Boltzmann (PB)-Zellmodell	30
3.4.1	Das Zellmodell	31
3.4.2	PB-Theorie für das zylindrische Zellmodell	32
3.4.3	Ladungsrenormalisierung und Gegenionen Kondensation	37
4	SYNTHESE DES POLYELEKTROLYTEN	41
4.1	Monomersynthese	43
4.2	Polymerisation	46
4.2.1	Pd-katalysierte Arylkupplung (Suzuki-Kupplung)	46
4.2.2	Katalysatorsynthese	48
4.2.2.1	Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)	48
4.2.2.2	Tris(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0)	49
4.2.3	Synthese des Precursors	49

4.3	Charakterisierung des Precursors	51
4.3.1	NMR-Spektroskopie	52
4.3.2	Dampfdruckosmometrie	52
4.4	Polymeranalogue Umsetzungen	53
4.4.1	Etherspaltung	54
4.4.2	Einführung der Elektrolytfunktionalität	55
<hr/> 5 BESTIMMUNG DES OSMOTISCHEN KOEFFIZIENTEN		57
5.1	Natriumpolystyrolsulfonat	61
5.2	Einwertige Gegenionen	63
5.3	Zweiwertige Gegenionen	67
<hr/> 6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE		69
6.1	Vergleich mit Literaturdaten	69
6.2	Vergleich mit den Voraussagen des PB-Zellmodells	70
6.3	Vergleich mit Computersimulationen	73
<hr/> 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK		76
<hr/> 8 EXPERIMENTELLER TEIL		78
8.1	Synthese	78
8.1.1	Monomersynthese	79
8.1.1.1	6-Bromhexylmethylether <u>16</u>	79
8.1.1.2	1,4-Bis(6-methoxyhexyl)benzol <u>18</u>	80
8.1.1.3	1,4-Bis(6-bromhexyl)benzol <u>19</u>	81
8.1.1.4	1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol <u>20</u>	82
8.1.1.5	1,4-Dibrom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)benzol <u>21</u>	83
8.1.1.6	4-Brom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)benzolboronsäure <u>6</u>	84
8.1.2	Palladium-Katalysatoren	86
8.1.2.1	Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) <u>22</u>	86
8.1.2.2	Tris(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) <u>23</u>	86
8.1.3	Polymersynthese und polymeranalogue Reaktionen	87

8.1.3.1	Poly(2,5-bis(6-phenoxyhexyl)-1,4-phenylen) <u>7</u>	87
8.1.3.2	Poly(2,5-bis(6-iodhexyl)-1,4-phenylen) <u>8</u>	88
8.1.3.3	Poly(2,5-bis(6-triethylammoniumiodid)hexyl-1,4-phenylen) <u>9a</u>	89
8.1.4	Reinigung der PEL durch Ultrafiltration	90
8.2	Gegenionenaustausch	91
8.3	Membranosmometrie	93
8.3.1	Gerätebeschreibung	93
8.3.2	Eichung des Gerätes	95
8.3.3	Durchführung der Messung	96
8.3.4	Fehlerbetrachtung	97
8.4	Dampfdrucksmometrie	97
8.4.1	Allgemeines	97
8.4.2	Messergebnisse und Auswertung	99
8.5	Konzentrationsbestimmung der NaPSS-Stammlösung	100
8.5.1	Absorptionsmessung und Auswertung	101
8.5.2	Fehlerbetrachtung	102
9	LITERATURVERZEICHNIS	104
10	ANHANG	114
A	Numerische Lösung der Integrationskonstanten γ	114
B	Berechnung des osmotischen Koeffizienten mit Maple V	115

HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

<i>a</i>	Makroionradius bzw. Kontaktabstand der Gegenionen
<i>b</i>	Ladungsabstand
Bu	Butyl
<i>c_c</i>	molare Gegenionenkonzentration
<i>c_m</i>	molare Konzentration der Wiederholungseinheiten
DH	DEBYE-HÜCKEL
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>e</i>	Elementarladung, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
e	EULERSche Zahl
<i>E</i>	Vektor der Feldstärke
Et	Ethyl
<i>f_ξ</i>	MANNING-Fraktion
<i>I</i>	Ionenstärke
<i>k_B</i>	BOLTZMANN-Konstante, $k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
<i>L</i>	Stäbchenlänge
<i>l_B</i>	BJERRUM-Länge
Me	Methyl
<i>M_n</i>	Zahlenmittel des Molmasse
<i>M_m</i>	Molmasse der Wiederholungseinheit
<i>n</i>	Teilchenkonzentration
<i>N</i>	Teilchenzahl
<i>N_A</i>	AVOGADRO-Konstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
<i>n_c</i>	Teilchenkonzentration der Gegenionen
<i>n_m</i>	Teilchenkonzentration der Wiederholungseinheiten
NMR	nuclear magnetic resonance

PB	POISSON-BOLTZMANN
PEL	Polyelektrolyt, -e, -en
Ph	Phenyl
p_h	hydrostatischer Druck
P_n	Polymerisationsgrad
PPP	Poly(para-phenylen)
PSS	Polystyrolsulfonat
p-tol	para-Tolyl
r	Ortsvektor
R	universelle Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R	Zellradius
R_M	MANNING-Radius
T	thermodynamische Temperatur
TMEDA	Tetramethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
V	Volumen
x_A	Molenbruch der Komponente A
z_i	Valenz der Ionensorte i
α	Dissoziationsgrad
γ	Integrationskonstante der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung
ε	Permittivität
ε_0	Permittivität des Vakuums, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
ε_r	relative Permittivität
κ	DH-Abschirmkonstante
λ_D	DEBYE-Länge
μ	chemisches Potenzial
ν	Zahl der geladenen Gruppen pro Makroion
ν	Betrag der Valenz, $ z_i $

ξ	MANNING-, Ladungsparameter
Π	osmotischer Druck
Π_{id}	idealer osmotischer Druck
ρ	Dichte
ρ_{L}	Linienladungsdichte
σ	Oberflächenladungsdichte
ϕ	osmotischer Koeffizient
ψ	elektrostatishes Potenzial
ζ	Zahl der geladenen Gruppen pro Wiederholungseinheit
∇	Nabla-Operator

1 Einleitung

Der Begriff Polyelektrolyte (PEL) bezeichnet eine Klasse makromolekularer Substanzen mit einer meist in der Größenordnung des Polymerisationsgrades liegenden Anzahl dissoziationsfähiger Gruppen. In einem geeigneten polaren Solvent entstehen aus dem neutralen PEL ein polyvalentes Makroion mit kovalent gebundenen anionischen und/oder kationischen Gruppen sowie eine zur Erhaltung der Elektroneutralität sehr große Anzahl entgegengesetzt geladener niedermolekularer Gegenionen. Die betrachteten geladenen Gruppen können dabei entweder integraler Bestandteil oder Substituent der Polymerhaupt- oder Polymerseitenkette sein und besitzen, abgesehen von ampholytischen PEL, das gleiche Vorzeichen (Katchalsky 1971; Oosawa 1971; Mandel 1988).

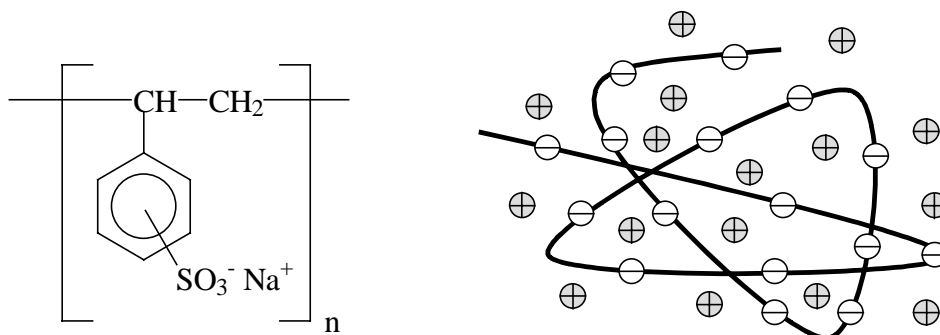


Abb. 1: Beispiel für einen flexiblen Polyelektrolyten. Konstitutionsformel für Polystyrolsulfonat mit Natrium-Gegenionen (links) und ein schematisches Modell (rechts).

Die Kombination von makromolekularen Eigenschaften und langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen machen diese Systeme sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung als auch der industriellen Anwendung interessant.

Die industrielle Anwendung synthetischer und natürlicher Polyelektrolyte liegt im wesentlichen in den Bereichen Superabsorber, Solubilisierung, Phasenseparation, rheologische Effekte in wässrigen Lösungen, Modifikation von festen Oberflächen und Grenzflächen, Membranen sowie Controlled-Release-Medikamente (Dautzenberg 1994).

Die wohl bekanntesten natürlichen PEL sind die in allen Organismen vorhandenen Nucleinsäuren (DNA, RNA), die als Träger der Erbinformationen dienen und Proteine, die wichtige Funktionen in Stoffwechselprozessen übernehmen (Lehninger 2000).

Das Verständnis der Lösungseigenschaften flexibler Polyelektrolyte in verdünnten Lösungen mit geringen Ionenstärken stellt trotz intensiver Forschung über mehrere Dekaden hinweg immer noch eine beträchtliche Herausforderung für die makromolekulare Chemie dar (Förster *et al.* 1990; Schmitz 1993; Förster, Schmidt 1995). So führt eine Variation der Ionenstärke im System zu einer Änderung der Konformation des Polymers (Oppermann 1988; Weill 1989; Förster 1990). Aufgrund der langreichweitigen Natur der COULOMB-Kräfte kommt es bei abnehmender Ionenstärke im System und einer damit verbundenen Zunahme der DEBYE-Länge zu einer stärkeren *intramolekularen* COULOMB-Abstoßung zwischen den geladenen Kettensegmenten und somit zu einer Aufweitung des Polymerknäuels. Darüber hinaus kommt es zu einer stärkeren *intermolekularen* COULOMB-Wechselwirkung zwischen den geladenen Polymerketten.

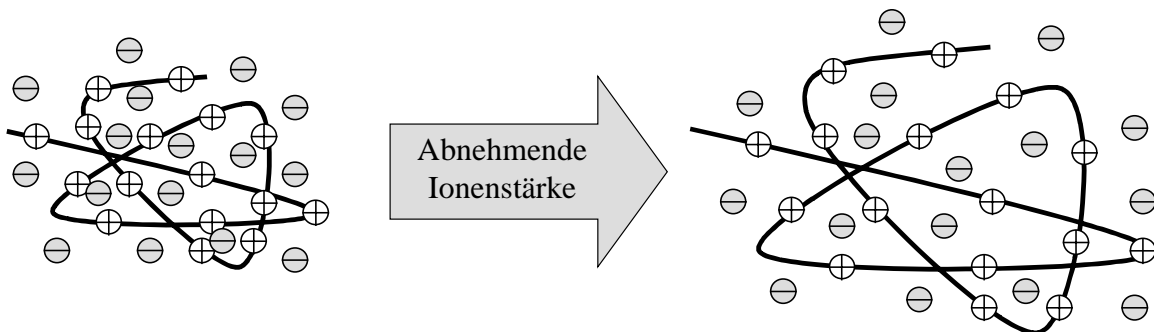


Abb. 2: Aufweitung eines Polymerknäuels bei abnehmender Ionenstärke durch zunehmende intramolekulare COULOMB-Wechselwirkung

Auf welche Weise die *inter-* und *intramolekularen* Wechselwirkungen das Lösungsverhalten der PEL quantitativ beeinflusst ist bis heute nicht exakt bekannt. Dies führt beispielsweise zu Problemen bei der Interpretation der Ergebnisse aus der Lichtstreuung (Weill 1989) oder Viskositätsmessungen (Yamanaha *et al.* 1990). Der Grund hierfür liegt in der Abhängigkeit der experimentell zugänglichen Observablen sowohl von der Konformation des Makroions als

auch den elektrostatischen Wechselwirkungen der Makroionen untereinander. Diese beiden Beiträge können im Experiment nicht getrennt voneinander untersucht werden.

Einen Ausweg bieten konformativ steife, stäbchenförmige PEL, die unabhängig von der Ionenstärke des Systems ihre gestreckte Konformation beibehalten. Durch den Ausschluss konformativer Effekte werden die Lösungseigenschaften des PEL nur durch seine *intermolekularen COULOMB-Wechselwirkungen* bestimmt.

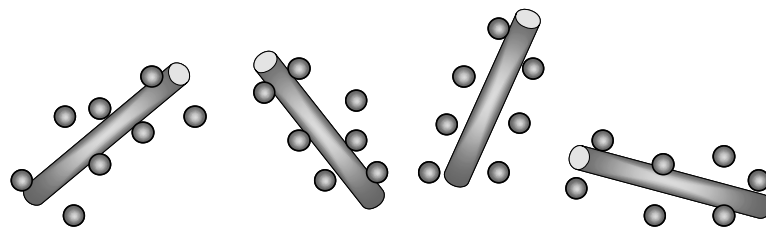


Abb. 3: Schematische Darstellung stäbchenförmiger Polyelektrolyte mit Gegenionen

Auf diesen Überlegungen basierend wurden eine Reihe von Experimenten an natürlich vorkommenden stäbchenförmigen helikalen PEL-Systemen wie DNA (Okubo, Ise 1969; Mandel 1980; Nicoletti, Mandel 1989; Nordmeier 1995; Kassapidou *et al.* 1997) und Xanthan (Sato *et al.* 1984; Gamini, Mandel 1994; Milas *et al.* 1995; Berth *et al.* 1996), sowie an Ferredoxin- (Schulz *et al.* 1989; Martin *et al.* 1995) und Tabak-Mosaik-Viren (Lauffer 1958; Maier *et al.* 1988; Maier *et al.* 1992) durchgeführt. Speziell das Studium kolligativer Eigenschaften blieb lange Zeit auf natürliche, mehr oder weniger kettensteife PEL wie DNA (Auer, Alexandrowicz 1969; Nicolai, Mandel 1989; Wang, Bloomfield 1991), Alginate (Katchalsky *et al.* 1961), Carboxymethylzellulose (Preston *et al.* 1972) oder das Tabak-Mosaik-Virus (Banerjee, Lauffer 1966; Paglini, Lauffer 1968) beschränkt. Aufgrund ihrer Labilität gegenüber Denaturierung und chemischem Abbau (Maier *et al.* 1992) sind sie, wie die vorher genannten Systeme, für umfassende Untersuchungen des Lösungs- und Phasenverhaltens nur unter ganz bestimmten experimentellen Bedingungen geeignet.

Die Lösung eines in Wasser vollständig dissoziierten PEL zeigt bezüglich ihrer thermodynamischen Eigenschaften aufgrund der hohen Ladungsdichte auf dem Makroion große Abweichungen vom idealen Verhalten. Auch Transporteigenschaften wie die

spezifische Viskosität einer Lösung werden beeinflusst und zeigen ein völlig anderes Verhalten als entsprechende Lösungen ungeladener Makromoleküle (Mandel 1988).

Das starke elektrostatische Feld führt zu einer bestimmten räumlichen Verteilung der Gegenionen um das Makroion, die die Korrelation gelöster niedermolekularer Ionen, wie sie durch die DEBYE-HÜCKEL (*DH*)-*Theorie* beschrieben wird, bei weitem übertrifft. Für eine gegebene Kettenkonformation ist die Gegenionenverteilung durch die Minimierung der freien Energie ΔF bestimmt, so dass die Verteilung ihrerseits wiederum stark an die Konformation des Makroions selbst gekoppelt ist. Eine Möglichkeit diese Schwierigkeiten zu überwinden besteht in der Fixierung der Kettenkonformation. Dadurch sollte eine Fokussierung auf die detaillierte Beschreibung der Gegenionenverteilung möglich sein.

Misst man den osmotischen Druck Π eines PEL in verdünnter Lösung, so wird die Korrelation zwischen dem Makroion und seinen Gegenionen direkt ersichtlich. Die merkliche Reduktion der Aktivität der Gegenionen wird durch die Einführung des osmotischen Koeffizienten ϕ

$$\phi = \frac{\Pi}{\Pi_{\text{id}}} \quad (1)$$

zum Ausdruck gebracht. Dabei ist Π_{id} der für eine Lösung freier Gegenionen berechnete ideale osmotische Druck (Katchalsky 1971).

Schon seit den ersten Messungen des osmotischen Druckes wässriger Lösungen von Polyacrylsäure durch Kern (Kern 1938; Kern 1939) ist bekannt, dass der osmotische Koeffizient für PEL wesentlich kleiner als Eins ist. Eine erste quantitative Erklärung dieses Effektes lieferten Fuoss, Katchalsky und Lifson (Fuoss *et al.* 1951) und unabhängig davon Alfrey, Berg und Morawetz (Alfrey *et al.* 1951) durch die Anwendung des POISSON-BOLTZMANN (*PB*)-*Zellmodells* auf das Problem eines zylindrischen Makroions. Der stäbchenförmige PEL ist im Rahmen der POISSON-BOLTZMANN (*PB*)-*Theorie* durch den Ladungsparameter ξ charakterisiert, der seinerseits durch das Verhältnis von BJERRUM-Länge l_B und dem Ladungsabstand b auf der Polymerkette definiert ist:

$$\xi = \frac{l_B}{b} \quad (2)$$

Die BJERRUM-Länge l_B ist genau der Abstand, bei dem die COULOMB-Wechselwirkung zweier Elementarladungen e in einem Medium mit der Permittivität ε gleich der thermischen Energie $k_B T$ ist:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \quad (3)$$

Im Rahmen dieser Theorie wird der PEL als ein stäbchenförmiges, unendlich langes Makroion angenommen. Weiterhin sind die Makroionen in einem dreidimensionalen Feld paralleler zylindrischer WIGNER-SEITZ-Zellen angeordnet, was die Lösung der POISSON-BOLTZMANN (*PB*)-Gleichung erheblich vereinfacht. Für fremdsalzfreie Lösungen erhält man aus dem *PB-Zellmodell* eine analytische Lösung für die Verteilung der Gegenionen um das Makroion (Fuoss *et al.* 1951; Alfrey *et al.* 1951); für den Fall mit Fremdsalz muss eine numerische Lösung benutzt werden (Mandel 1988; Schmitz 1993).

Das *PB-Zellmodell* wurde in der Vergangenheit oft für einen Vergleich mit experimentellen Daten herangezogen, da aus der Berechnung der freien elektrostatischen Energie einer Polyelektrolytlösung (Lifson, Katchalsky 1954) andere thermodynamische Größen wie der osmotische Koeffizient (Lifson, Katchalsky 1954), der mittlere Aktivitätskoeffizient (Marcus 1955) und die Verdünnungsenthalpie (Dolar 1974) abgeleitet werden können. Weiterhin erlaubt das *PB-Zellmodell* die Berechnung der partiellen Streufunktion des PEL, wie man sie aus Messungen der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) erhält (van der Maarel, Kassapidou 1992; Kassapidou *et al.* 1997; van der Maarel *et al.* 1998). Für den osmotischen Koeffizienten ϕ erhält man in Abhängigkeit des Ladungsparameters ξ und einer von der Konzentration des PEL abhängigen Integrationskonstanten γ (Fuoss *et al.* 1951; Lifson, Katchalsky 1954)

$$\phi = \frac{1 - \gamma^2}{2\xi} \quad (4)$$

Eine wichtige Schlussfolgerung aus dem Zellmodell ist die Tatsache, dass für PEL mit einem Ladungsparameter $\xi > 1$ selbst bei niedrigsten PEL-Konzentrationen die Korrelation zwischen einem Bruchteil der Gegenionen und dem Makroion nicht verloren geht (Katchalsky 1971; Oosawa 1971; Mandel 1988). Für unendlich lange Makroionen mit $\xi > 1$ gewinnt die elektrostatische Attraktion über die Verdünnungsentropie und ein bestimmter Bruchteil der

Gegenionen *kondensiert* (analog des Phasenübergangs gasförmig – flüssig) auf das Makroion. Dieses Konzept der *Gegenionenkondensation* (Imai, Onishi 1959; Onishi *et al.* 1960) wurde von Manning aufgenommen und weiterentwickelt (Manning 1969a/1969b/1969c/1972/1974/1996). Ein Resultat dieser Theorie sind die sog. *Limiting-Laws* für lineare PEL. So erhält man z. B. für den osmotischen Koeffizienten eines PEL mit einem Ladungsparameter $\xi > 1$ bei unendlicher Verdünnung das Ergebnis

$$\phi = \frac{1}{2\xi} \quad (5)$$

Dabei ist zu beachten, dass diese Grenzgesetze *nur* für unendliche Verdünnung und damit experimentell nicht zugängliche Konzentrationen gültig sind (Katchalsky 1971; Manning 1986), wie es die in Abb. 4 für einen PEL mit dem Ladungsparameter $\xi > 1$ berechneten Werte für den osmotischen Koeffizienten zeigen. Daher ist ein direkter quantitativer Vergleich mit experimentellen Daten nur schlecht möglich.

In den letzten Jahrzehnten wurde der osmotische Koeffizient für eine Reihe von synthetischen und natürlichen PEL bestimmt (Kern 1938; Kern 1939; Katchalsky *et al.* 1961; Auer, Alexandrowicz 1969; Reddy, Marinsky 1970; Takahashi *et al.* 1970; Kozak *et al.* 1971; Koene *et al.* 1983; Wang, Bloomfield 1990; Kakehashi *et al.* 1998; Raspoud *et al.* 2000). Bei den meisten Systemen handelt es sich dabei um wässrige Lösungen flexibler PEL. Da diese aber in Lösung keine vollkommen gestreckte Konformation einnehmen (Förster, Schmidt 1995), ist eine sinnvolle Anwendung des *PB-Zellmodells* auf diese Systeme nicht möglich. Messungen des osmotischen Koeffizienten wässriger fremdsalzfreier Lösungen von Natriumpolystyrolsulfonat (Reddy, Marinsky 1970; Takahashi 1970; Kozak 1971) zeigen deutlich, dass die Messergebnisse nur dann befriedigend mit dem *PB-Zellmodell* beschrieben werden können, wenn der Ladungsparameter ξ angepasst wird. So wird für Natriumpolystyrolsulfonat ein etwa um den Faktor 1,4 höherer Ladungsparameter benötigt, als er sich aus den strukturellen Daten berechnet (Dolar 1974; Mandel 1988). Im Falle flexibler PEL ist die Anfangs erwähnte komplizierte wechselseitige Abhängigkeit zwischen der Konformation des Makroions und der räumlichen Verteilung der Gegenionen sicherlich einer der Gründe, warum diese Abweichung bis heute nicht befriedigend erklärt werden konnte. Daher eignen sich flexible PEL nicht dazu, die Gültigkeit und die Grenzen des *PB-Zellmodells* zu testen.

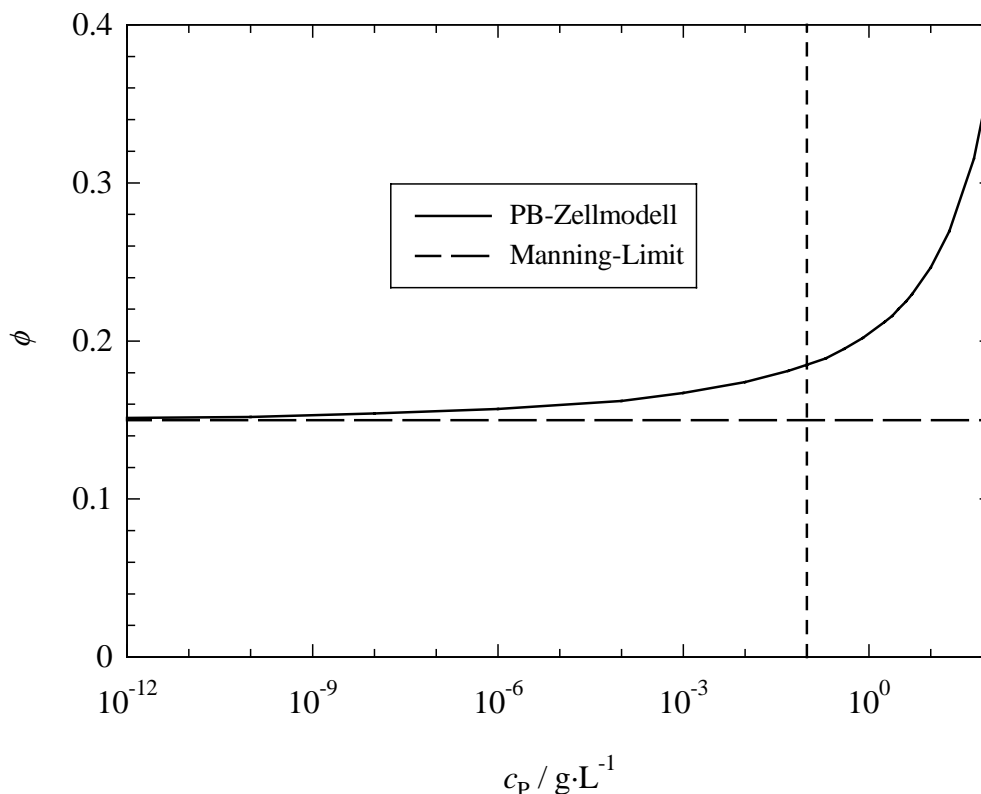
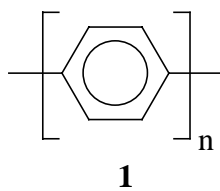


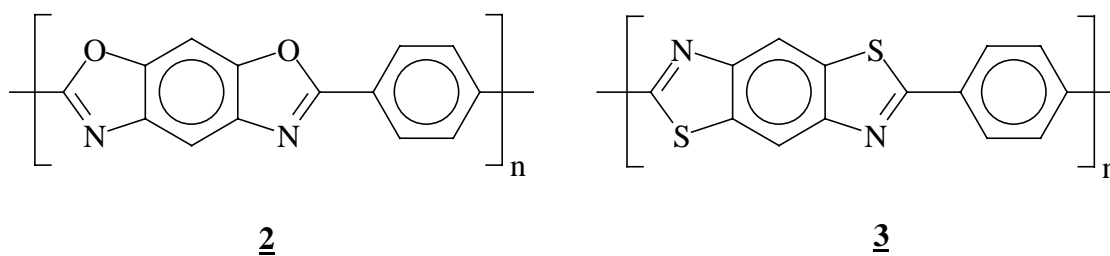
Abb. 4: Der aus der *PB-Zellmodell* berechnete osmotische Koeffizient eines PEL mit dem Ladungsparameter $\xi = 3,4$ und dem Makroionradius $a = 7 \text{ \AA}$ im Vergleich zum MANNING-Limit. Die Kurven weichen noch bei einer Polymerkonzentration von 10^{-6} g L^{-1} um mehr als 10 % voneinander ab. Die senkrechte gestrichelte Linie zeigt die untere Messgrenze des Osmometers.

Im Gegensatz dazu können Makroionen mit stäbchenförmiger Gestalt, wie z. B. DNA in fremdsalzfreier Lösung, als Modell-PEL für einen Test des *PB-Zellmodells* verwendet werden. Schon frühe Messungen von Auer und Alexandrowicz (Auer, Alexandrowicz 1969) zeigten, dass der osmotische Koeffizient für DNA in fremdsalzfreier wässriger Lösung in dem von der Theorie vorhergesagten Bereich liegt. Die Stabilität der helikalen Konformation ist jedoch stark von der Ionenstärke des Systems abhängig, so dass die Messungen nur bei niedrigen Temperaturen ($5 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt werden konnten um ein Schmelzen der DNA-Helix zu verhindern. Daher ist auch dieses System nur eingeschränkt experimentell nutzbar. Erst in den letzten Jahren waren entscheidende Erfolge beim Aufbau chemisch und thermisch stabiler und damit umfassend charakterisierbarer, kettensteifer Polymere zu verzeichnen (Rehahn *et al.* 1989a/1989b; Rehahn 1990; Rau, Rehahn 1993; Rau, Rehahn 1994; Vanhee *et*

al. 1996). Besondere Bedeutung kommt dabei dem Poly(p-phenylen) (PPP) 1 zu, das neben einer hohen strukturinhärenten Kettensteifigkeit auch eine sehr gute Stabilität gegen chemischen und thermischen Abbau aufweist (Wittemann *et al.* 1999).



Die ersten synthetischen stäbchenförmigen PEL wurden bereits 1983 publiziert (Metzger 1983; Lee 1983) und basierten auf Poly(para-phenylen-cis-benzobisoxazol) (cis-PBO) 2 und Poly(para-phenylen-trans-benzobisthiazol) (trans-PBT) 3.

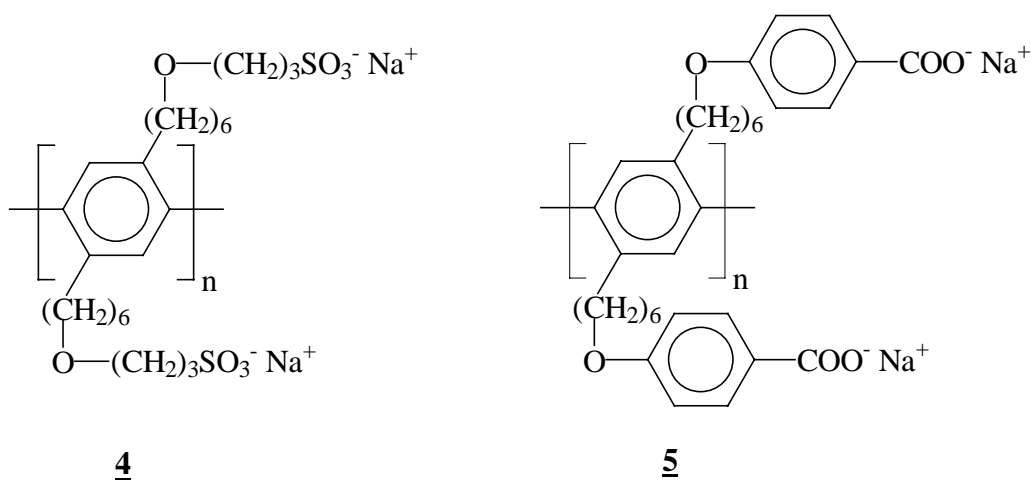


Nachteil dieser Systeme ist ihre schlechte Löslichkeit in gängigen Solvenzien und die dadurch bedingte sehr schwierige Charakterisierung der Polymere. Ursache hierfür ist der fehlenden Entropiegewinn beim Lösevorgang durch Konformationsänderungen, da dieser normalerweise die treibende Kraft bei Löse- und Schmelzvorgängen von Polymeren darstellt (Ballauff 1989).

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (Rau, Rehahn 1993a/b; Rau Rehahn 1994; Brodowski *et al.* 1996; Wittemann, Rehahn 1998) und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz (Rulkens *et al.* 1994; Vanhee *et al.* 1996) verschiedene effiziente Precursor-Routen zum Aufbau synthetischer stäbchenförmiger Poly(para-phenylen)e entwickelt. Beide Gruppen nutzten dabei sowohl die Vorteile des Konzepts löslichkeitsvermittelnder Seitenketten (Ballauff 1989/1993) als auch die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Arylen (Rehahn *et al.* 1989b/1990;

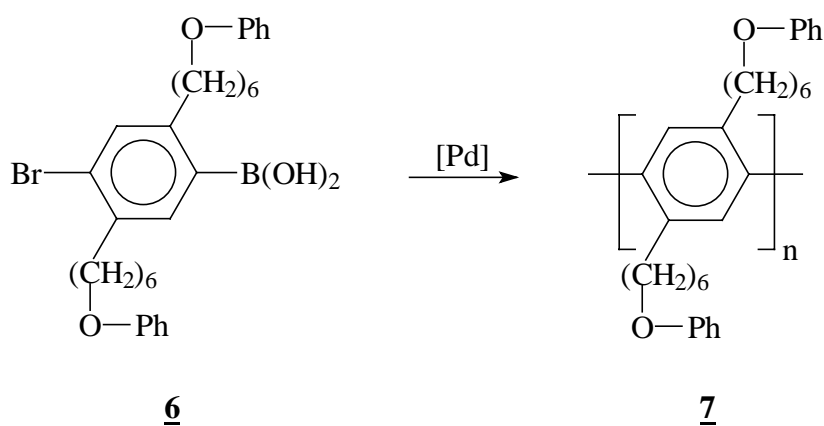
Schlüter, Wegner 1993). Der Erfolg dieser Synthesestrategie ist zum Einen in der Toleranz der Pd-katalysierten Polykondensationsreaktion gegenüber den funktionellen Gruppen der Ausgangsmomere und zum Anderen in der außergewöhnlichen thermischen und chemischen Stabilität des PPP-Rückgrates begründet, die es erlaubt, den ungeladenen Precursor durch verschiedenste organische Reaktionen in einen PEL zu überführen.

Die ersten so synthetisierten PEL waren hochmolekulare carboxylierte und sulfonierte PPP-PEL, wie z. B. **4** und **5**, mit einer homogenen Konstitution und bekanntem Polymerisationsgrad.

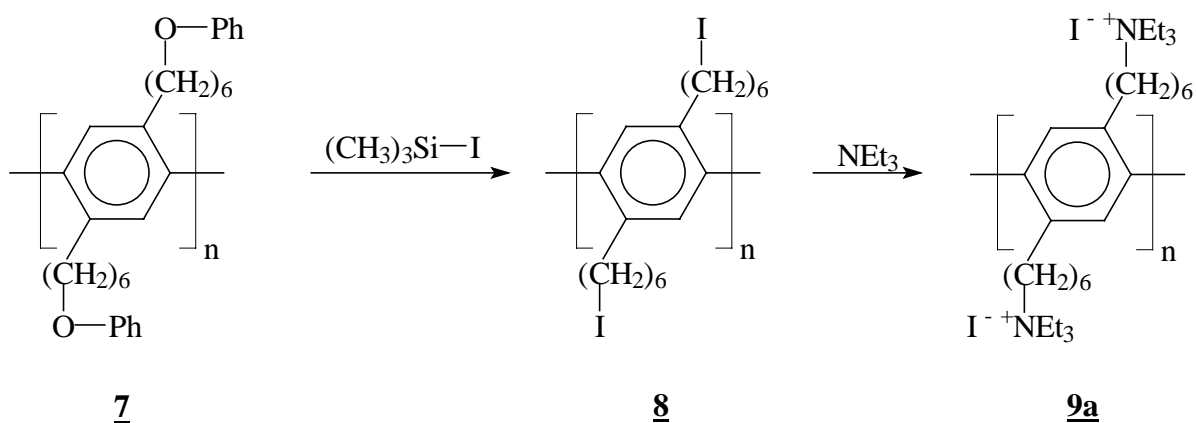


Nachteil dieser anionischen Systeme ist ihre beschränkte Löslichkeit in polaren organischen Solvenzien oder deren Mischungen mit Wasser. In reinem Wasser oder wässrigen Basen hingegen sind sie unlöslich, so dass auch kationische PPP-PEL synthetisiert wurden, von denen man eine wesentlich bessere Löslichkeit erwartete. Ausgangspunkt hierfür war das Monomer **6** mit Phenoxysubstituenten an den löslichkeitsvermittelnden n-Hexyl-Seitenketten. Durch Pd-katalysierte Polykondensation erhielt man den ungeladenen Precursor **7** (Schema 1). Die Phenoxysubstituenten repräsentieren dabei eine ideale Precursorfunktionalität, da sie sich einerseits unter den Bedingungen der Pd-katalysierten Polykondensation inert verhalten, andererseits leicht für die darauffolgende polymeranaloge Umwandlung zur Einführung einer geladenen Gruppe aktiviert werden können. Ein großer Vorteil dieser Synthesestrategie ist die Möglichkeit einer umfassenden Charakterisierung des ungeladenen Precursors ohne die bekannten Probleme (Mandel 1988; Dautzenberg 1994), wie sie bei geladenen Polymeren auftreten. Die defektfreie Konstitution konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie überprüft

werden, der Polymerisationsgrad von bis zu $P_n = 70$ wurde durch Membranosmometrie bestimmt (Rau, Rehahn 1994; Brodowski *et al.* 1996; Wittemann 1998). Die Persistenzlänge des PPP-Rückgrates wurde mit der Methode von Bohdanecky (Bohdanecky 1983) zu 22 nm abgeschätzt (Galda 1994), was gut mit Computersimulation (Farmer *et al.* 1993) übereinstimmt. Mit Hilfe dieser Daten ist es gerechtfertigt, bei einer Konturlänge von bis zu 40 nm, die so synthetisierten PPP als stäbchenförmig zu betrachten.

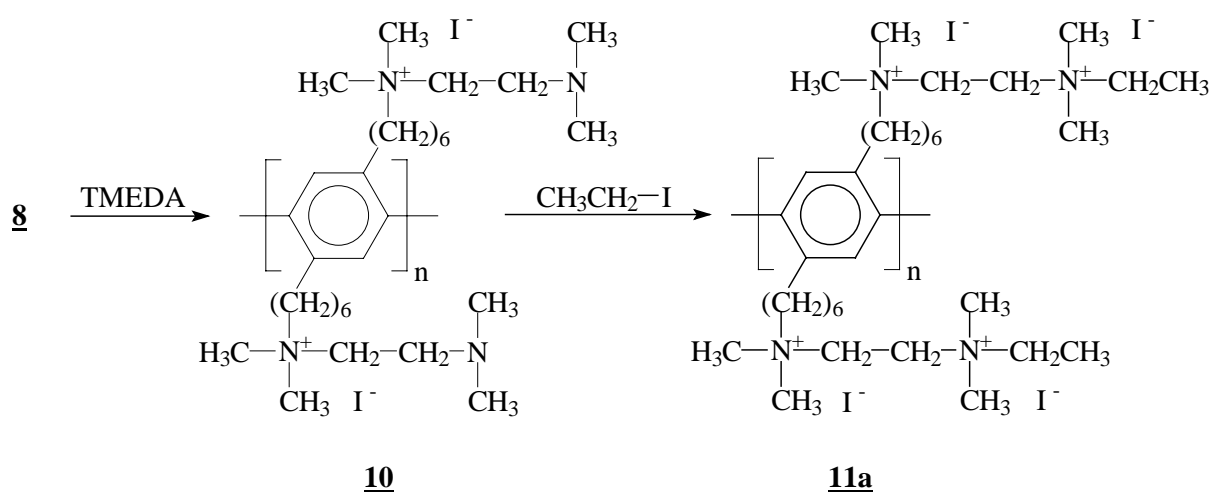


Schema 1



Schema 2

Schema 2 zeigt beispielhaft die polymeranaloge Umwandlung des Precursors **7** in einen in dieser Arbeit verwendeten kationischen PEL **9a**. Zuerst wird von **7** die Phenoxy-Gruppe quantitativ mit Trimethyliodsilan abgespalten. In einem zweiten Schritt wird durch die Quaternisierung des 6-Iodhexyl-Substituenten von **8** mit Triethylamin die kationische Ammoniumgruppe eingeführt. Der so erhaltenen PPP-PEL **9a** ist vollständig in Wasser löslich. Mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -Spektren wurde unter den benutzten Reaktionsbedingungen im Rahmen der Messgenauigkeit eine quantitative Konversion gefunden (Brodowski *et al.* 1996). Alle gemessenen Signale waren in Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur. Nebenreaktionen, wie Eliminierungen und Vernetzungsreaktionen konnten nicht nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte während der Reaktionssequenz und der Aufarbeitung der Produkte kein Abbau festgestellt werden, so dass für den PEL **9a** der gleiche Polymerisationsgrad angenommen werden kann, wie für seinen Precursor **7**.



Schema 3

Ausgehend von dem 6-Iodhexyl-Derivat **8** ist es darüber hinaus gelungen, einen PEL mit der doppelten Ladungszahl wie **9a** zu synthetisieren (Wittemann, Rehahn 1998). Hierbei wird der ungeladene Precursor **8** in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Acetonitril mit Tetramethyldiamin (TMEDA) zu dem PEL **10** umgesetzt (Schema 3). Zur Vermeidung struktureller Unregelmäßigkeiten und Vernetzungen durch eine Quaternisierung beider TMEDA-Stickstoffatome im ersten Schritt, wird das TMEDA in einem 400fachen

Überschuss zugesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung durch Ultrafiltration wird der PEL **10** in DMSO gelöst und die restlichen TMEDA-Aminogruppen unter Erhitzen mit Iodethan quaternisiert. Der so erhaltene PEL **11a** wird wiederum durch Ultrafiltration gereinigt. Die Konstitution sowohl von **10** als auch von **11a** wurde durch hochaufgelöste NMR-Spektroskopie überprüft. Es konnten weder Abbaureaktionen noch Verlust von Polymer durch die Membran der Ultrafiltration beobachtet werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der vierfach geladene PEL **11a**, analog zur Synthese des doppelt geladenen PEL **9a**, den selben Polymerisationsgrad wie sein Precursor **7** besitzt (Wittemann, Rehahn 1998).

Damit stehen für die Untersuchung der Lösungseigenschaften von kettensteifen Polyelektrolyten Systeme zur Verfügung, die

- chemisch und thermisch stabil sind
- unterschiedliche Ladungsdichten besitzen
- konstitutionell einheitlich sind
- durch den Austausch der Gegenionen mittels Serum-Replacement variiert werden können
- sehr gut in Wasser löslich sind
- keine Konformationsänderungen in Abhängigkeit der Ionenstärke zeigen

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung des osmotischen Koeffizienten der synthetischen kettensteifen PEL **9** und **11** auf der Basis von Poly(p-phenylen) in fremdsalzfreier Lösung. Dabei soll sowohl die Ladungsdichte am Makroion als auch die Art und Valenz des Gegenions variiert werden.

Hierzu sind zwei Systeme mit unterschiedlicher Ladungsdichte nach Literaturvorschrift zu synthetisieren und mittels Membran- oder Dampfdruckosmometrie hinsichtlich ihres Polymerisationsgrades zu charakterisieren. Die Variation der Gegenionen soll durch den Austausch der Ionen über ein *Serum-Replacement* erfolgen. Die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten des zu verwendenden Systems sind in Abb. 5 dargestellt.

Mit Hilfe eines Membranosmometers ist für die verschiedenen Systeme der osmotische Druck Π für verschiedene PEL-Konzentrationen in Wasser *ohne* Fremdsalz zu messen. Der aus den Messergebnissen ermittelte osmotische Koeffizient ist sowohl mit theoretischen Werten aus dem PB-Zellmodell als auch mit Computersimulationen zu vergleichen und zu diskutieren.

Die Verwendbarkeit und Genauigkeit des Osmometers bezüglich fremdsalzfreier wässriger PEL-Systeme ist vorher mit Hilfe eines literaturbekannten PEL-Systems zu testen.

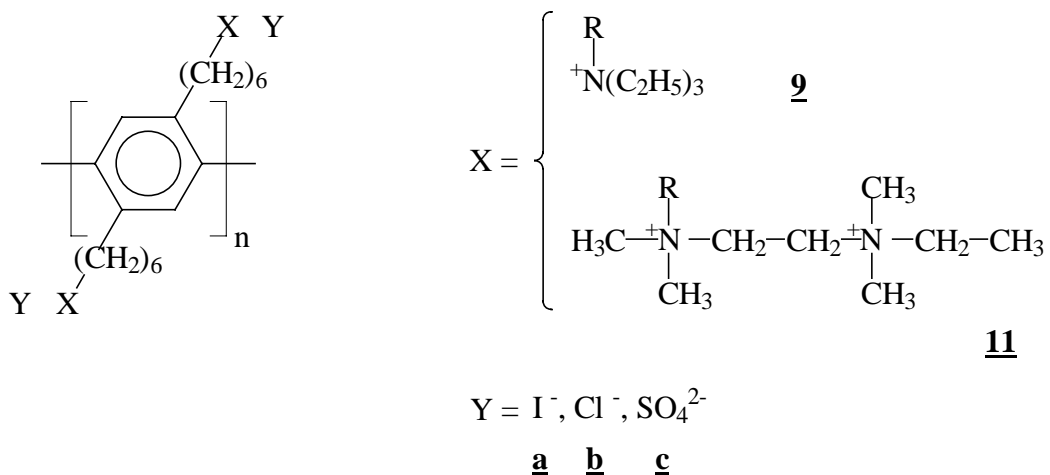


Abb. 5: Konstitutionsformel und Bezeichnung der PEL-Systeme für unterschiedliche Ladungsdichten (zwei und vier Ladungen /Wiederholungseinheit) und verschiedene Gegenionen.

3 Theoretischer Teil

3.1 Der osmotische Druck

Bei der thermodynamischen Behandlung der Osmose geht man davon aus, dass das chemische Potenzial des Lösungsmittels μ_A auf beiden Seiten der Membran gleich sein muss. Dazu betrachtet man im einfachsten Fall eine Zelle aus zwei Kammern, die jeweils ein Steigrohr besitzen und durch eine semipermeable Membran getrennt sind.

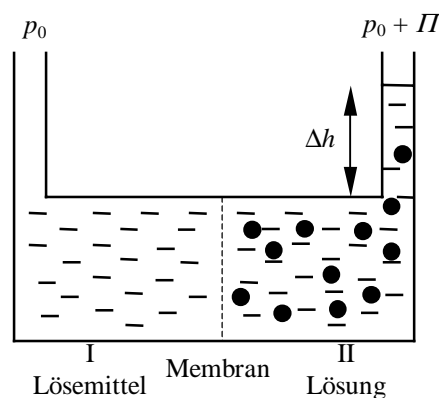


Abb. 6: Modell einer Osmose-Zelle

Kammer I ist mit dem Lösungsmittel und Kammer II mit der Lösung gefüllt. Die semipermeable Membran ist nur für Lösungsmittelmoleküle durchlässig, nicht aber für gelöste Teilchen. Es kommt zu einer Diffusion des Lösungsmittels durch die Membran auf die Lösungsseite, bis die im Steigrohr aufsteigende Flüssigkeit ihrerseits einen hydrostatischen Druck $p_h = \Delta h \cdot \rho \cdot g$ (ρ Dichte der Lösung, g Erdbeschleunigung) auf die Kammer ausübt, der den Fluss zum Stillstand bringt. Der hydrostatische Druck ist jetzt gleich dem osmotischen Druck in Kammer II. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potenzial des Lösungsmittels μ_A in beiden Kammern gleich groß.

Ist p_0 der atmosphärische Druck und x_A der Molenbruch des Lösungsmittels, so gilt

$$\mu_A^0(p_0) = \mu_A(x_A, p_0 + \Pi) \quad (6)$$

Während in Kammer I das chemische Potenzial des Lösungsmittels dem chemischen Potenzial der reinen Flüssigkeit entspricht, gilt für das chemische Potenzial in Kammer II mit der gelösten Substanz und dem Druck ($p + \Pi$):

$$\mu_A(x_A, p_0 + \Pi) = \mu_A^0(p_0) + RT \ln(x_A) + \int_{p_0}^{p_0 + \Pi} (\partial \mu_A / \partial p)_T dp \quad (7)$$

$(\partial \mu_A / \partial p)_T$ ist das partielle molare Volumen $V_{A,m}$ des Lösungsmittels in der Lösung und kann für verdünnte Lösungen mit dem Molvolumen $V_{A,m}^0$ gleichgesetzt werden, welches im Intervall $[p_0, p_0 + \Pi]$ nahezu druckunabhängig ist. Für verdünnte Lösungen kann man $\ln(x_A)$ durch $\ln(1-x_B) \approx -x_B$ ersetzen. Damit erhält man durch Kombination von Gl. (6) und Gl. (7)

$$RTx_B = \Pi V_{A,m}^0 \quad (8)$$

Der Molenbruch der gelösten Substanz ist $n_B/(n_A+n_B) \approx n_B/n_A$ und das Volumen des Lösungsmittels ist $n_A V_{A,m}^0 = V$. Damit vereinfacht sich Gl. (8), und man erhält die VAN'T HOFFSche Gleichung

$$\Pi V = n_B RT \quad (9)$$

Erweitert man den Bruch n_B/V mit der Molmasse M_B des Polymers und ersetzt ihn durch die Konzentration c_B in Gramm pro Liter, erhält man eine Bestimmungsgleichung für die Molmasse in Abhängigkeit von Π/c . Die Abweichung von der Idealität der Lösung wird mit Hilfe der Virialkoeffizienten A_2, A_3 usw. berücksichtigt:

$$\frac{\Pi}{c} = RT(1/M + A_2 c + A_3 c^2 \dots) \quad (10)$$

In der Praxis misst man den osmotischen Druck der Lösung bei konstanter Temperatur für vier bis zehn Konzentrationen und trägt Π/c gegen c auf. Durch Extrapolation der

Ausgleichsgeraden für $c \rightarrow 0$ erhält man aus dem Achsenabschnitt RT/M und damit die Molmasse des Polymeren. Aus der Anfangssteigung RTA_2 der Geraden lässt sich der zweite Virialkoeffizient A_2 berechnen. Er ist ein Maß für die binäre Wechselwirkungen der Teilchen in der Lösung und damit der Abweichung vom Idealverhalten.

3.2 Der osmotische Koeffizient ϕ

Betrachtet man eine Lösung von N_p Polyelektrolytmolekülen mit einem Polymerisationsgrad P_n , die in V mL Wasser gelöst sind, so ist die molekulare Konzentration des Polymeren

$$n_p = \frac{N_p}{V} \quad (11)$$

und seine monomolare Konzentration (Molarität der Wiederholungseinheit)

$$n_m = n_p P_n \quad (12)$$

Trägt jede Monomereinheit eine dissoziierbare Gruppe und sind ν der P_n Gruppen dissoziiert, dann gilt für den Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{\nu}{P_n} \quad (13)$$

Die Konzentration der Gegenionen n_c in der Lösung ist

$$n_c = n_p \nu = n_m \alpha \quad (14)$$

Setzt man ein ideales Verhalten der Polyelektrolytlösung voraus, ist ihr osmotischer Druck von der Zahl der Polymere und der Gegenionen abhängig, d. h. unter Verwendung der VAN'T HOFFschen Gleichung

$$\Pi V = N k_B T \quad (15)$$

gilt

$$\Pi_{\text{id}} = (n_p + n_p \nu) kT = n_m (1/P_n + \alpha) kT \quad (16)$$

Für hochmolekulare Polyelektrolyte und hohe Dissoziationsgrade, d. h. $\alpha \gg 1/P_n$ gilt näherungsweise

$$\Pi_{\text{id}} \cong \alpha n_m k_B T \quad (17)$$

Aufgrund der starken Abweichung von der Idealität, ist der gemessene osmotische Druck Π von Polyelektrolytlösungen niedriger als der nach Gl. (16) berechnete. Geht man in verdünnten Lösungen nur von elektrostatischen Wechselwirkungen aus, kann man einen osmotischen Koeffizienten $\phi < 1$ in Gl. (16) einführen, der die Abweichung von der Idealität beschreibt (Katchalsky 1971):

$$\Pi = (n_p + \phi n_p \nu) k_B T \quad (18)$$

Für ideale Lösungen ist $\phi = 1$ und Gl. (18) geht in Gl. (16) über. Durch Vergleich von Gl. (16) und Gl. (18) erhält man für große ν

$$\frac{\Pi}{\Pi_{\text{id}}} = \frac{k_B T (n_p + \phi n_p \nu)}{k_B T (n_p + n_p \nu)} = \frac{1 + \phi \nu}{1 + \nu} \cong \phi \quad (19)$$

Damit entspricht der osmotische Koeffizient der in der Einleitung nach Gl. (1) gegebenen Definition. Der osmotischen Koeffizienten ϕ ist in erster Näherung umgekehrt proportional zum Dissoziationsgrad $\alpha = \nu / P$, d. h. das Produkt $\alpha \phi = i$ ist konstant und wird als *effektiver Dissoziationsgrad* bezeichnet (Katchalsky 1966). Ist b der Abstand zwischen zwei benachbarten Ladungen auf der Kette, ist der wahre Abstand zwischen geladenen Gruppen b/α und die rein numerische Ladungsdichte entlang der Kette α/b . Damit kann die effektive Dissoziation als $\phi(\alpha/b)$ angegeben werden. Mit der Definition für den Dissoziationsgrad (13) ergibt sich die mittlere effektive Ladungsdichte zu

$$\phi(\nu/bP_n) = \phi(\alpha/b) \quad (20)$$

die praktisch konstant und unabhängig von α sowie der Natur der Kette ist. Das Produkt bP_n entspricht der Länge der Kette. Die Abhängigkeit der effektiven Dissoziation $\phi(\alpha/b)$ von der Ladungsdichte α/b ist in Abb. 7 gezeigt.

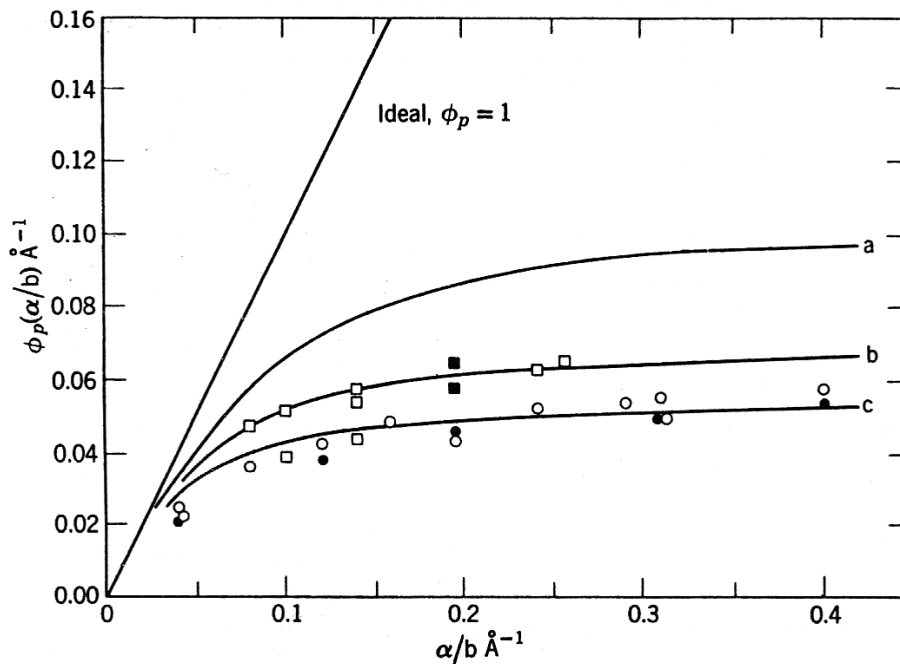


Abb. 7: Abhängigkeit des osmotische Koeffizient mal die Ladungsdichte gegen die Ladungsdichte (Alexandrowicz 1963). (—) nach Gleichung (4) berechnet mit (a) $\xi_{\text{eff}} = \xi_0$, (b) $\xi_{\text{eff}} = 1.5 \xi_0$, (c) $\xi_{\text{eff}} = 2 \xi_0$. Experimentelle Daten für (○) Polyacrylat, (●) Polymethacrylat, (○) Polyphosphat, (□) Carboxymethylzellulose, (■) Alginate

Wie in der Einleitung schon geschildert, muss auch hier zur Beschreibung der experimentellen Daten mit Hilfe des *PB-Zellmodells* statt des aus den strukturellen Daten der einzelnen PEL nach Gl. (2) berechnete Ladungsparameter ξ_0 ein höherer Ladungsparameter ξ_{eff} benutzt werden. Auffällig ist hierbei die Übereinstimmung der kettensteifen Systeme einerseits (Carboxymethylzellulose, Alginate: Faktor 1,5) sowie der Gruppe der flexiblen PEL (Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyphosphat: Faktor 2,0) andererseits.

Die Konstanz der *effektiven Dissoziation* ist aus biophysikalischer Sicht sehr bedeutend. Durch die Bildung oder Aufnahme von Protonen bei metabolischen Prozessen in der Zelle müsste man heftige Fluktuationen des osmotischen Druckes erwarten. Bei der Bindung von Protonen an natürliche Elektrolyte verändern sie deren Dissoziationsgrad und damit gleichzeitig den osmotischen Koeffizienten der Gegenionen. Als Folge davon bleibt der effektive Dissoziationsgrad konstant und die Lösung wird *osmotisch gepuffert* (Katchalsky 1971).

3.3 POISSON-BOLTZMANN (PB)-Theorie

Zur quantitativen Behandlung der elektrostatischen interionischen Wechselwirkungen muss man das elektrostatische Potenzial und damit auch das elektrische Feld, das den betrachteten geladenen Körper umgibt, berechnen können. Aus dieser Kenntnis kann wiederum die räumliche Verteilung der Gegenionen bestimmt werden. Grundlage hierfür ist die POISSON-BOLTZMANN (PB)-Gleichung, die eine nichtlineare DGL 2. Ordnung darstellt. Diese kann in Abhängigkeit der Geometrie des betrachteten Körpers analytisch oder numerisch gelöst werden (Gouy 1910; Chapman 1913; Fuoss *et al.* 1951; Alfrey *et al.* 1951; Engström, Wennerström 1978; Wennerström *et al.* 1982).

3.3.1 Die POISSON-BOLTZMANN (PB)-Gleichung

Bei einer gegebenen ortsabhängigen Raumladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$, bzw. Nettoexzessladungsdichte $\rho(\mathbf{r})^+ - \rho(\mathbf{r})^- \neq 0$, gilt für die erzeugte ortsabhängige Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ in einem Medium mit der rel. Permittivität $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ (Gerthsen, Vogel 1999)

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0 \varepsilon_r(\mathbf{r})} \quad (21)$$

Mit der Definition der Feldstärke

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \psi(\mathbf{r}) \quad (22)$$

und unter der Annahme, dass $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ durch die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = \text{const.}$ im Bulk angenähert werden kann, erhält man daraus die den räumlichen Potenzialverlauf beschreibende POISSON-Gleichung:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (23)$$

Zur Berechnung des elektrostatischen Potentials $\psi(\mathbf{r})$ muss somit die Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ bekannt sein.

Für eine Elektrolytlösung ist die gesuchte Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ gleich der Ionendichte $n_i(\mathbf{r})$ (Zahl der Teilchen/Volumen) multipliziert mit der Ionenladung $z_i e$, wobei über alle in der Ladungsverteilung vorhandenen Ionensorten i mit der Valenz z_i summiert werden muss:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i z_i e n_i(\mathbf{r}) \quad (24)$$

Aufgrund der abstoßenden und anziehenden elektrostatischen Kräfte zwischen den verschiedenen Ionensorten kommt es in Lösung zur Ausbildung einer kugelsymmetrischen Nahordnung um ein Zentralion. Ein zur betrachteten Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ gehörendes Ion der Sorte i mit der Ladung $z_i e$ besitzt im Potenzial $\psi(\mathbf{r})$ die elektrostatische Energie $z_i e \psi(\mathbf{r})$. Dieser die Ionenwolke stabilisierende Energie wirkt die thermische Energie $k_B T$ der Ionen entgegen, so dass für die Ionendichte $n_i(\mathbf{r})$ die BOLTZMANN-Verteilung angesetzt werden kann, wobei n_i^0 ganz allgemein die Konzentration der Ionensorte i im feldfreien Zustand ($\psi(\mathbf{r}) = 0$) bezeichnet. Unter Vernachlässigung von Fluktuationen des lokalen Potentials $\psi(\mathbf{r})$ wird durch den zeitgemittelten Wert $\langle \psi(\mathbf{r}) \rangle$ ersetzt - erhält man in einem *Mean-Field-Ansatz* für die lokale Konzentration $n_i(\mathbf{r})$

$$n_i(\mathbf{r}) = n_i^0 \exp\left\{-\frac{z_i e \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle}{k_B T}\right\} \quad (25)$$

Durch Einsetzen der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ Gl. (24) in die POISSON-Gleichung (23) erhält man unter Berücksichtigung der BOLTZMANN-Verteilung Gl. (25) die *PB-Gleichung*

$$\nabla^2 \langle \varphi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left\{-\frac{z_i e \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle}{k_B T}\right\} \quad (26)$$

deren Lösung das elektrostatische Potenzial $\langle \psi(\mathbf{r}) \rangle$ liefert. Im folgenden Text wird im Rahmen der *Mean-Field-Näherung* nur noch $\psi(\mathbf{r})$ verwendet.

3.3.2 Lösung der linearisierten PB-Gleichung (DEBYE-HÜCKEL-Theorie)

Die Vereinfachung der DGL 2. Ordnung Gl. (26) durch Linearisierung des Exponentialausdrucks wird als DEBYE-HÜCKEL (*DH*)-Theorie bezeichnet (Debye, Hückel 1923). Ihre Theorie beruht im wesentlichen auf folgenden Annahmen:

- Es handelt sich um starke Elektrolyte, die vollständig in Ionen dissoziieren.
- Das Zentralion hat Kugelsymmetrie und besitzt einen Radius a , das Kugelvolumen ist für die umgebenden Ionen ausgeschlossen.
- Die Ladung aller anderen Ionen wird durch eine kontinuierliche Verteilung der Ladungen, wie sie durch die BOLTZMANN-Verteilung bestimmt wird, repräsentiert.
- Das gemittelte Potenzial $\langle\varphi(\mathbf{r})\rangle$ ist eine Lösung der *linearisierten PB-Gleichung* und berücksichtigt nur elektrostatische Wechselwirkungen.
- Die elektrischen Eigenschaften der Ionen können mit Hilfe von Punktladungen beschrieben werden.

Unter der Annahme, dass die elektrostatische Energie $z_i e \psi(\mathbf{r})$ zwischen den Ionen sehr viel kleiner ist als die thermische Bewegungsenergie $k_B T$, d. h. $z_i e \psi(\mathbf{r}) / k_B T \ll 1$, kann die Exponential-Funktion in der *PB-Gleichung* (26) in eine Reihe entwickelt und dadurch linearisiert werden. Da die COULOMB-Kräfte mit dem Quadrat des Abstandes abfallen, kann diese Forderung durch Betrachtung von hinreichend verdünnten Lösungen, bei denen die Ionen im Mittel weit voneinander entfernt sind, erfüllt werden.

Mit der Näherung

$$\exp\left\{-\frac{z_i e \psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right\} = 1 - \frac{z_i e \psi(\mathbf{r})}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i e \psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right)^2 + \dots \quad (27)$$

und Abbruch der Reihe nach dem 2. Glied, erhält man aus Gl. (26) unter Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung (Summation über alle Ladungen)

$$\sum_i z_i n_i^0 = 0 \quad (28)$$

die linearisierte PB-Gleichung

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \psi(\mathbf{r}) \quad (29)$$

mit der Abschirmkonstanten κ

$$\kappa^2 = \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \quad (30)$$

Die lineare DGL 2. Grades Gl. (29) kann nach Aufstellen passender Randbedingungen analytisch gelöst werden (Wedler 1997).

Die Größe $1/\kappa$ hat die Dimension einer Länge und wird als DEBYE-Länge λ_D definiert. Nach Einführung der Ionenstärke I

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i^0 \quad (31)$$

erhält man für die DEBYE-Länge

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 I} \right)^{1/2} \quad (32)$$

Das elektrostatische Potenzial um eine Punktladung ist damit durch das abgeschirmte COULOMB-Potenzial

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \exp\left\{ -\frac{r}{\lambda_D} \right\} \quad (33)$$

gegeben. Die Entfernung $r = \lambda_D$, bei dem das Potenzial auf $1/e$ seines ursprünglichen Wertes abgesunken ist, wird im Rahmen der *DH-Theorie* als Radius der Ionenwolke um das Zentralion interpretiert, da bei diesem Abstand die Ladungsdichte innerhalb einer Kugelschale vom Radius r und der Dicke dr maximal wird.

Allerdings stellt die DEBYE-Länge in einem System mit geladenen Partikeln keine ausgezeichnete Länge dar, die man mit physikalischen Messmethoden identifizieren könnte (Schmitz 1993). Dies erfordert die Definition einer neuen Längenskala. Die BJERRUM-Länge

l_B ist der Abstand zwischen zwei Punktladungen, bei dem die elektrostatische Wechselwirkungsenergie $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ gleich der thermischen Energie $k_B T$ ist:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (3)$$

Im Gegensatz zur DEBYE-Länge, die zur Charakterisierung der Lösungseigenschaften geladener Partikel *verschiedener Ionenstärke* verwendet werden kann, ist die BJERRUM-Länge unabhängig von dieser und charakterisiert die elektrischen Eigenschaften *verschiedener Lösungsmittel*. Sie ist ein Maß für die Stärke elektrostatischer Wechselwirkungen in einem Lösungsmittel mit der Permittivität $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$. Bei 25 °C beträgt die BJERRUM-Länge in wässriger Lösung $l_B = 0,715$ nm.

Mit der Einführung der BJERRUM-Länge l_B erhält man für die DEBYE-Länge

$$\lambda_D = \left(4\pi l_B \sum z_i^2 n_i^0\right)^{-1/2} = \left(8\pi l_B I\right)^{-1/2} \quad (34)$$

und für das elektrostatische Potenzial

$$\psi(\mathbf{r}) = k_B T \frac{l_B}{r} \exp\left\{-\frac{r}{\lambda_D}\right\} \quad (35)$$

3.3.3 Lösung der nichtlinearisierten PB-Gleichung

Für den Fall, dass die elektrostatische Energie $z_i e \psi(\mathbf{r})$ der Gegenionen in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$ oder darüber liegt, wie es bei vielen PEL aufgrund der hohen Ladungsdichte der Fall ist, ist die bei der *DH-Theorie* durchgeführte Näherung nicht mehr gültig. Hier muss die *PB-Gleichung* (26) als solche analytisch oder numerisch gelöst werden um theoretische Vorhersagen über das elektrostatische Potenzial und damit der Verteilung der Gegenionen machen zu können.

Eine sehr gute Übersicht zu diesem Thema findet man in dem Buch „*Intermolecular & Surface Forces*“ von J. N. Israelachvili (1992). Die nächsten Unterkapitel 3.3.3.1 und 3.3.3.2 sind in gekürzter Form den Kapiteln 12.3 bis 12.7 aus diesem Buch entnommen.

Im Folgenden wird zuerst der Fall zweier geladener planarer Oberflächen behandelt, da die Gegenionenverteilung zwischen ihnen vergleichbare Eigenschaften wie die später behandelten stäbchenförmigen PEL besitzt. Danach wird eine kurze Herleitung des osmotischen Druckes zwischen den Platten gegeben, die zeigt, dass dieser *alleine* durch die Konzentration der Gegenionen in der (feldfreien) Mitte zwischen den Platten bestimmt wird.

3.3.3.1 PB-Theorie für zwei geladene Platten

Für den geometrisch einfachen Fall zweier gleich geladener, unendlich großer parallelen Platten in einer Lösung von Gegenionen *ohne* Fremdsalz lässt sich die *PB-Gleichung* (26) analytisch lösen (Engström, Wennerström 1978). Dies entspricht den Bedingungen, wie man sie z. B. bei lamellaren Phasen lyotroper Flüssigkristalle findet (Ekwall 1975).

Das chemische Potenzial $\mu(x)$ jedes Gegenions zwischen den Platten an der Stelle x ist

$$\mu(x) = ze\psi(x) + k_B T \log n(x) \quad (36)$$

wobei $\psi(x)$ das elektrostatische Potenzial und $n(x)$ die Zahlendichte der Ionen mit der Valenz z an jedem Punkt x zwischen den Platten ist. Da nur Potentialdifferenzen physikalisch von Interesse sind, kann man in der Mitte der zwei Platten ($x = 0$) $\psi_0 = 0$ setzen, sowie $n = n_0$. Aus Symmetriegründen verschwindet dort auch die erste Ableitung des elektrostatischen Potentials, d. h. $(d\psi/dx)_{x=0} = 0$ (s. Abb. 8).

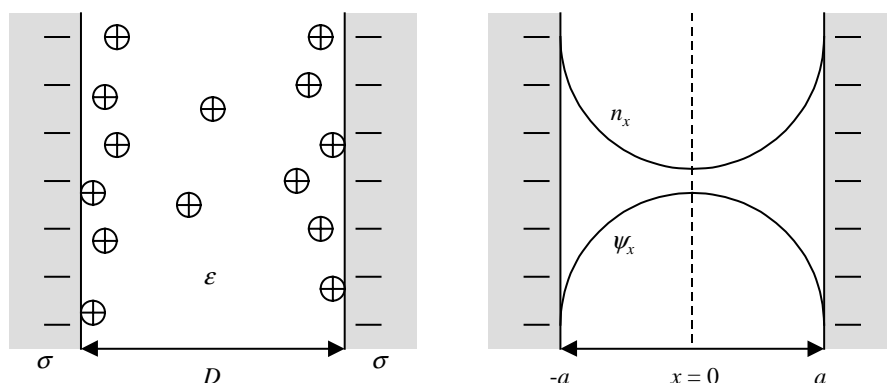


Abb. 8: Schematische Darstellung zweier negativ geladener Platten mit der Oberflächenladungsdichte σ im Abstand D in einem Medium mit der Permittivität ϵ . Im Zwischenraum befinden sich nur von der Oberfläche dissoziierte Gegenionen. Das Gegenionendichteprofil $n(x)$ und das elektrostatische Potenzial $\psi(x)$ sind im Schema beispielhaft mit eingezeichnet.

Aus der Gleichgewichtsbedingung, dass das chemische Potenzial überall im System gleich sein muss, erhält man mit Gl. (36) die erwartete BOLTZMANN-Verteilung der Gegenionen an jedem Punkt x :

$$n(x) = n_0 \exp\left\{-\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right\} \quad (37)$$

Einsetzen der BOLTZMANN-Verteilung in die POISSON-Gleichung (23) ergibt für den betrachteten eindimensionalen Fall die *PB-Gleichung*:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{zen_0}{\epsilon_0\epsilon_r}\right) \exp\left\{-\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right\} \quad (38)$$

Für die Lösung der nichtlinearen DGL 2. Ordnung werden zwei Randbedingungen benötigt. Die erste Randbedingung ergibt sich aus der Vorgabe, dass das elektrische Feld in der Mitte aus Symmetriegründen verschwindet, d. h.

$$E_0 = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = 0 \quad (39)$$

Die zweite Randbedingung folgt aus der Elektroneutralitätsbedingung, d. h. die Gesamtladung zwischen den Platten muss gleich der entgegengesetzten Ladung auf der Plattenoberfläche sein. Mit der Oberflächenladungsdichte σ muss daher gelten

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=-a} = \frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (40)$$

Damit erhält man als Lösung von Gl. (38) (Israelachvili 1992) das Potenzial

$$\psi(x) = \left(\frac{k_B T}{ze}\right) \log(\cos^2 Kx) \quad (41)$$

bzw.

$$\exp\left\{-\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right\} = \frac{1}{\cos^2 Kx} \quad (42)$$

mit der Abschirmkonstanten

$$K^2 = \frac{(ze)^2 n_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \quad (43)$$

Für die Gegenionenverteilung ergibt sich damit durch Kombination von Gl. (37) und Gl. (42)

$$n(x) = \frac{n_0}{\cos^2(Kx)} \quad (44)$$

Das elektrische Feld zwischen den Platten erhält man durch Differentiation des Potentials $\psi(x)$ Gl. (41) nach der Ortskoordinate:

$$E(x) = -\frac{2k_B T K}{ze} \tan(Kx) \quad (45)$$

Wie Anfangs gefordert, verschwindet in der Mitte der Platten bei $x=0$ sowohl das elektrostatische Potenzial ψ_0 als auch das elektrische Feld E_0 für alle K .

Unter Berücksichtigung von Gl. (40) gilt für das elektrische Feld E_a auf der Plattenoberfläche (bei $x = \pm a$)

$$E_a = -\frac{2k_B T K}{ze} \tan(Ka) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (46)$$

welches *unabhängig* vom Abstand D der Platten ist.

In Abb. 9 ist das Konzentrationsprofil für monovalente Gegenionen bei einer Oberflächenladungsdichte von einer Elementarladung pro l_B^2 für zwei Platten im Abstand 2,1 nm gezeigt, wie es nach Gl. (44) berechnet wurde. Die Gesamtzahl der Gegenionen im System ist durch die Oberflächenladungsdichte σ festgelegt, die Konstante K wird aus Gl. (46) bestimmt. Die Anhäufung von Gegenionen an der Plattenoberfläche ist beachtlich und

zeigt, dass die meisten der zur Kompensation der Oberflächenladung benötigten Gegenionen nur wenige Ångström von der Plattenoberfläche lokalisiert sind (Jönsson *et al.* 1980).

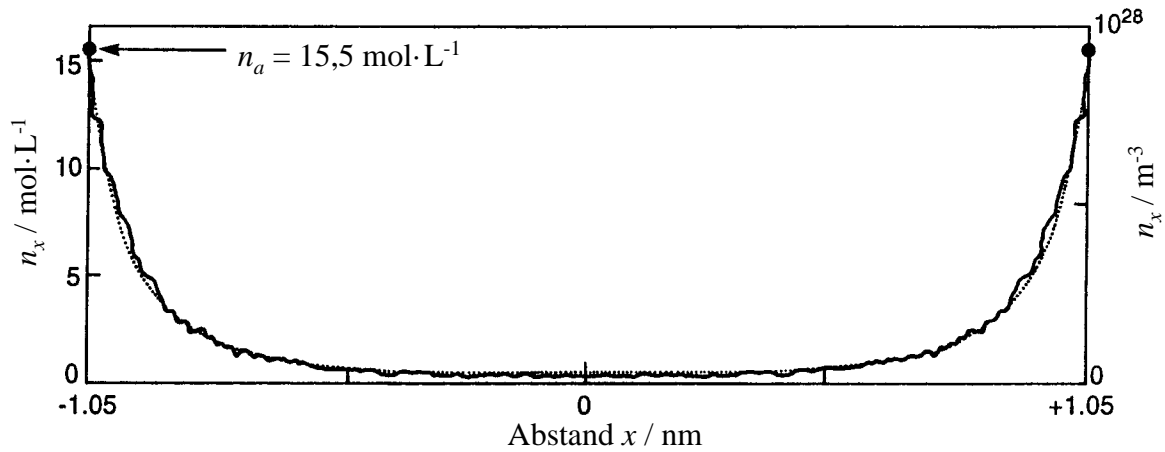


Abb. 9: Beispiel eines Konzentrationsprofil für monovalente Gegenionen zwischen zwei geladenen Platten ($\sigma = 0,224 \text{ C/m}^2$, entsprechend einer Elementarladung pro $l_B^2 = 0,715 \text{ nm}^2$) im Abstand $2,1 \text{ nm}$ in Wasser (Israelachvili 1992). Die gepunktete Kurve wurde aus der Lösung der *PB-Gleichung* (38) berechnet, die durchgezogene Linie ist eine Monte-Carlo-Simulation von Jönsson *et al.* (1980).

Eine wichtige generelle Beziehung zwischen der Konzentration der Gegenionen in der Mitte der Platten ($x = 0$) und der Konzentration an den Plattenoberflächen ($x = a$) erhält man aus der Beziehung (Israelachvili 1992)

$$n(x) = n_0 + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2k_B T} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x^2 \quad (47)$$

unter Berücksichtigung von Gl. (46):

$$n_a = n_0 + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \quad (48)$$

Das Resultat zeigt, dass die Konzentration der Gegenionen an der Plattenoberfläche *nur* von der Oberflächenladungsdichte σ und der Gegenionenkonzentration n_0 in der Mitte der Platten abhängt. Außerdem fällt die Konzentration der Gegenionen an der Plattenoberfläche n_a selbst für eine isolierte Platte, d. h. für den Grenzfall $D \rightarrow \infty$ und damit $n_0 \rightarrow 0$, *nicht* unter den Wert

$\sigma^2/\epsilon_0\epsilon_r k_B T$ – ein definierter Bruchteil der Gegenionen bleibt selbst bei unendlicher Verdünnung in unmittelbarer Nähe der Plattenoberfläche! Dieses Phänomen wird als *Gegenionenkondensation* bezeichnet und in Kapitel 3.4.3 für den Fall der kettensteifen PEL ausführlich behandelt.

3.3.3.2 Der osmotische Druck zwischen zwei geladenen Platten

Zum tieferen Verständnis des osmotischen Druckes in einer Lösung von stäbchenförmigen PEL ist es nützlich, einige qualitative Überlegungen zur Ursache der Gegenionenverteilung, des elektrischen Potentials und des Druckes zwischen zwei geladenen Platten voranzustellen.

- Ohne Gegenionen würde es im Zwischenraum kein elektrisches Feld geben, da sich die von den gleichartig geladenen parallelen Platten erzeugten Felder $E = \sigma/2\epsilon_0\epsilon_r$ gegenseitig auslöschen.
- In den Zwischenraum eingebrachte Gegenionen erfahren daher *keine attraktiven elektrostatischen Kräfte* in Richtung der Platten.
- Die Anhäufung von Gegenionen in der Nähe der Platten resultiert *einzig aus der Repulsion der Gegenionen* untereinander.
- Das Konzentrationsprofil $n(x)$, der Potenzialverlauf $\psi(x)$ und das Feld $E(x)$ zwischen den Platten wird nur durch die *repulsive elektrostatische Wechselwirkung* und die *Mischungsentropie der Gegenionen* bestimmt (Jönsson *et al.* 1980).
- Der Ursprung der repulsiven Kräfte zwischen zwei gleichartig geladenen Platten in einem Lösungsmittel mit Gegenionen ist *entropisch (osmotisch)*, nicht elektrostatisch.

Über die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials μ lässt sich der Druck P zwischen den Platten berechnen. Für die Änderung des chemischen Potentials mit dem Druck gilt mit der Teilchenzahldichte n (Wedler 1997):

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{n} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T = n\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \quad (49)$$

Der repulsive Druck P der Gegenionen im Abstand x vom Mittelpunkt ist

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x,T} = n_x \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{x,T} \quad (50)$$

wobei das chemische Potenzial durch Gl. (36) gegeben ist. Die Änderung des Druckes an der Stelle x beim Zusammenbringen der beiden Platten von Unendlich ($x' = \infty, P = 0$) auf den Abstand $x' = D$ bei konstanter Temperatur ist dann gegeben durch

$$P_x = - \int_{x'=D}^{x'=\infty} \left[z e n_x \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_x dx' + k_B T dn_x \right] \quad (51)$$

Ersetzt man die Raumladungsdichte $z e n_x = \rho_x$ durch die POISSON-Gleichung (23), erhält man unter Verwendung der Relation

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = 2 \left(\frac{d\psi}{dx}\right) \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) \quad (52)$$

für die Druckdifferenz $P_x(D) - P_x(\infty)$ an der Stelle x den Ausdruck

$$P_x(D) - P_x(\infty) = - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x(D)}^2 + k_B T n_x(D) + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x(\infty)}^2 - k_B T n_x(\infty) \quad (53)$$

Für den betrachteten Fall ohne Fremdsalz im Bulk gilt für die Gegenionendichte in der Mitte der Platten bei unendlichem Abstand $n_0(\infty) = 0$, so dass man durch Substitution von $n_x(\infty)$ durch Gl. (47) wie erwartet für $P_x(\infty) = 0$ erhält.

Mit Gl. (53) lässt sich somit der Druck P an jeder Stelle x zwischen den beiden Platten berechnen. Hierbei sei bemerkt, dass der Druck in einen *attraktiven* und einen *repulsiven* Anteil separiert werden kann. Der erste quadratische Term ist immer negativ und beinhaltet daher den attraktiven Anteil aufgrund des elektrostatischen Feldes. Der zweite Term ist immer positiv und stellt den repulsiven entropischen (osmotischen) Anteil des Druckes dar.

Im Gleichgewicht muss der Druck überall im System gleich, also unabhängig von x sein und daher auch auf beide Platten wirken. Substituiert man in Gl. (53) die Terme des elektrostatischen Anteils mit Hilfe von Gl. (47) und fasst zusammen, erhält man für den Druck $P_x(D)$

$$P_x(D) = k_B T [n_0(D) - n_0(\infty)] \quad (54)$$

Mit $n_0(\infty) = 0$ wird der Druck unabhängig von x und ist somit nur noch durch die Konzentration $n_0(D)$ der Gegenionen in der *feldfreien* ($E_0 = 0$) Mitte zwischen den Platten, bzw. deren osmotischen Druck bestimmt:

$$\Pi_0 = k_B T n_0(D) \quad (55)$$

3.4 Das POISSON-BOLTZMANN (PB)-Zellmodell

Die theoretische Beschreibung der Wechselwirkungen in einer PEL-Lösung ist aufgrund des vorliegenden Vielteilchenproblems sehr schwierig. Das unterschiedliche Verhalten der Makroionen und der niedermolekularen Gegenionen macht die Anwendung des einfachen Modells einer sphärischen Ionenatmosphäre auf PEL unmöglich. Im Gegensatz zur *DH-Theorie* sind in PEL-Lösungen die Makroionen immer das Zentrum ihrer eigenen Gegenionenatmosphäre und partizipieren auch nicht an der Atmosphäre anderer Ionen (Katchalsky 1971). Da die Paarwechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchensorten (in dem betrachteten Fall: Makroion – Makroion, Makroion – Ion, Ion – Ion) sich aber um Größenordnungen unterscheiden (Wennerström *et al.* 1982), ist das *Zellmodell* eine mögliche Näherung, um das komplizierte Vielteilchenproblem auf eine effektives Einteilchenproblem zu reduzieren (Hill 1960). Die Anwendung der *PB-Theorie* auf eine zylindrische Zellgeometrie führt zum *PB-Zellmodell* für unendlich lange geladene Stäbchen mit Gegenionen. Im fremdsalzfreien Zustand kann für dieses Modell die *PB-Gleichung* analytisch gelöst werden (Fuoss *et al.* 1951; Alfrey *et al.* 1951).

3.4.1 Das Zellmodell

Im Rahmen dieses Modells wird das Volumen der PEL-Lösung in gleich große Subvolumina (Zellen) unterteilt, von denen jedes Volumen im Zentrum ein Makroion enthält, das von seinen Gegenionen umgeben ist. Das Zellvolumen ist damit direkt mit der PEL-Konzentration verknüpft und nach außen hin elektrisch neutral. Damit verschwindet das elektrische Feld *im Mittel* an der Zelloberfläche und die einzelnen Zellen können in erster Näherung als *elektrostatisch entkoppelt* angesehen werden. Die Berechnung der Wechselwirkungen reduziert sich damit auf die Komponenten *einer* Zelle (Schmitz 1993).

Um eine PEL-Lösung mit dem Zellmodell theoretisch beschreiben zu können, sollte die geometrische Form der Zelle, die bis jetzt nicht vorgegeben war, die Gestalt des PEL auf molekularer Ebene widerspiegeln. Dies führt für stäbchenförmigen PEL mit der Teilchendichte n_p und der Stäbchenlänge L zu einer zylindrischen Zelle mit dem Radius R , wobei R über die Bedingung

$$\pi R^2 L n_p = 1 \tag{56}$$

durch die Teilchendichte festgelegt ist. Um Endeffekte vernachlässigen zu können, wird in einer weiteren Näherung die Länge des Zylinders *nach* der Festlegung des Zylinderradius durch die Teilchendichte als unendlich angenommen, d. h. $L \rightarrow \infty$.

Die im Zylinder vorhandenen Gegenionen werden als Punktladungen betrachtet und wechselwirken elektrostatisch sowohl mit dem Makroion als auch mit sich selbst. Dadurch sind ihre Positionen stark miteinander korreliert. Die Lösungsmittelmoleküle werden *nicht* explizit in die Betrachtungen mit einbezogen, sondern bilden einen *kontinuierlichen dielektrischen Hintergrund*, der vollständig durch seine Permittivität ϵ spezifiziert ist.

Eine statistisch mechanische Behandlung des so vereinfachten Modells zeigt, dass der osmotische Druck durch das Produkt aus der Gegenionendichte an der Zellgrenze und der thermischen Energie $k_B T$ gegeben ist (Wennerström *et al.* 1982). Der osmotische Koeffizient ϕ ist daher durch das Verhältnis der Gegenionendichte an der Zellgrenze zur mittleren Gegenionendichte bestimmt.

3.4.2 PB-Theorie für das zylindrische Zellmodell

Für die Anwendung der *PB-Theorie* auf das oben beschriebene *zylindrische Zellmodell* betrachtet man, wie in Abb. 10 gezeigt, das PEL-Stäbchen als einen unendlich langen Zylinder mit dem Radius a und einer Linienladungsdichte $\rho_L > 0$, der koaxial in einen zweiten Zylinder mit dem Radius R eingeschlossen ist (Fuoss *et al.* 1951; Alfrey *et al.* 1951; Lifson, Katchalsky 1953; Katchalsky 1971). Zur Wahrung der Elektroneutralität befinden sich in der Zelle eine entsprechende Anzahl an entgegengesetzt geladenen (monovalenten) Gegenionen. Eine analytische Beschreibung der PEL-Lösung unter Einbeziehung aller individuellen Gegenionen ist aufgrund der interionischen Korrelationen sehr kompliziert. Daher werden, analog zur *DH-Theorie*, die individuellen Gegenionen im Sinne eines *Mean-Field-Ansatzes* durch eine zylindrische Gegenionendichte $n(r)$ ersetzt, wobei r den radialen Abstand von der Zylinderachse bezeichnet.

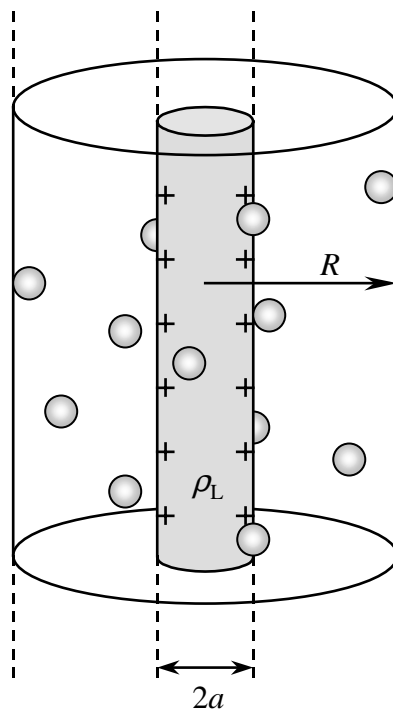


Abb. 10: Geometrie des Zellmodells für kettensteife PEL. Das Makroion ist als unendlich langer Zylinder mit dem Radius a und der Linienladungsdichte $\rho_L > 0$ dargestellt, der koaxial in einen zweiten Zylinder mit dem Radius R eingeschlossen ist. Die Ladungsneutralität innerhalb der Zelle ist durch die entsprechende Anzahl an Gegenionen gewährleistet.

Unter der Annahme eines radialsymmetrischen Potentials um das Makroion (was durch die Modellvorstellung $L \rightarrow \infty$ sichergestellt ist) lautet die POISSON-Gleichung (23) mit der Raumladungsdichte $\rho(r) = zen(r)$ für monovalente Gegenionen ($|z| = 1$) in Zylinderkoordinaten (Zachmann 1994):

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) \psi(r) = - \frac{en(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (57)$$

Aus Symmetriegründen ist die rel. Permittivität des Zylinders im Rahmen der *PB-Theorie* irrelevant (Deserno *et al.* 2000), so dass ϵ_r für die rel. Permittivität *außerhalb* des geladenen Zylinders steht. Umgekehrt wird die lokale Gegenionendichte $n(r)$ durch das elektrostatische Potenzial $\psi(r)$ über den BOLTZMANN-Faktor

$$n(r) = n(R) \exp \left\{ - \frac{e\psi(r)}{k_B T} \right\} \quad (58)$$

beeinflusst, wobei $n(R)$ die Gegenionendichte an der Zellgrenze im feldfreien Zustand bezeichnet. Es sei betont, dass $n(R)$ *nicht* die mittlere oder analytische Konzentration der Gegenionen im Bulk darstellt. An der Zellgrenze verschwindet aus Symmetriegründen das elektrische Feld (s. Kapitel. 3.4.1):

$$E(R) = \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=R} = 0 \quad (59)$$

Zudem impliziert Gl. (58), das elektrostatische Potenzial an der Zellgrenze auf Null zu setzen:

$$\psi(R) = 0 \quad (60)$$

Zur Lösung von Gl. (57) ist es sinnvoll, ein reduziertes elektrostatisches Potenzial y und eine Abschirmkonstante κ zu definieren, mit

$$y := - \frac{e\psi(r)}{k_B T} \quad (61)$$

und

$$\kappa^2 := 4\pi l_B n(R) \quad (62)$$

wobei l_B die in Gl. (3) definierte BJERRUM-Länge ist und ein Maß für Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung darstellt. Dadurch bietet sie auch die Möglichkeit, die Linienladungsdichte ρ_L , bzw. den axialen Ladungsabstand b zwischen den Ladungen, durch die dimensionslose reduzierte Linienladungsdichte ξ , dem sog. *Ladungs-* oder *MANNING-Parameter*, auszudrücken:

$$\xi = \frac{\rho_L l_B}{e} = \frac{l_B}{b} \quad (63)$$

Er ist somit ein Maß für die Anzahl der Elementarladungen auf dem Stäbchen pro BJERRUM-Länge. Im Folgenden wird nur der Fall $\xi > 1$ für stark geladene Systeme betrachtet, wie es die in dieser Arbeit untersuchten PEL darstellen.

Aus der Kombination der POISSON-Gleichung (57) und des BOLTZMANN-Faktors Gl. (58) erhält man mit den in Gl. (61) und (62) eingeführten Abkürzungen die *PB-Gleichung*

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) y = \kappa^2 \exp\{y\} \quad (64)$$

Die zur Lösung der nichtlinearen DGL 2. Ordnung benötigten Randbedingungen ergeben sich aus der Vorgabe, dass das Potenzial an der Zellgrenze verschwindet, d. h.

$$\left(\frac{dy}{dr} \right)_{r=R} = 0 \quad (65)$$

und aus der Elektroneutralitätsbedingung in jeder Zelle. Für einen Zylinder mit dem Durchmesser $2a$ gilt dann für das elektrische Feld auf der Oberfläche bei $r = a$ (Gerthsen, Vogel 1999)

$$\left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} = - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (66)$$

mit der Oberflächenladungsdichte σ

$$\sigma = \frac{1}{2\pi a b} \quad (67)$$

Unter Verwendung des reduzierten elektrostatischen Potentials y , der BJERRUM-Länge l_B und dem MANNING-Parameter ξ lässt sich Gl. (66) schreiben als

$$\left(\frac{dy}{dr}\right)_{r=a} = -\frac{2\xi}{a} \quad (68)$$

Die analytische Lösung für Gl. (64) kann wie folgt geschrieben werden (Fuoss *et al.* 1951; Alfrey *et al.* 1951; Le Bret, Zimm 1984; Deserno *et al.* 2000):

$$y(r) = -2 \ln \left\{ \frac{r}{R} \sqrt{1 + \gamma^2} \cos \left(\gamma \ln \frac{r}{R_M} \right) \right\} \quad (69)$$

Einsetzen der allgemeinen Lösung in die Randbedingungen Gl. (65) und (68) ergibt zwei gekoppelte transzendente Gleichungen für die beiden Integrationskonstanten γ und R_M :

$$\gamma \ln \frac{a}{R_M} = \arctan \frac{1 - \xi}{\gamma} \quad (70)$$

$$\gamma \ln \frac{R}{R_M} = \arctan \frac{1}{\gamma} \quad (71)$$

Die Subtraktion von Gl. (70) von Gl. (71) eliminiert R_M und man erhält eine einzelne Bestimmungsgleichung

$$\gamma \ln \frac{R}{a} = \arctan \frac{1}{\gamma} + \arctan \frac{\xi - 1}{\gamma} \quad (72)$$

aus der γ numerisch bestimmt werden kann (s. Anhang A). Nur für den Fall $\xi > \xi_{\min.} := \ln(R/a)/(1 + \ln(R/a))$ hat Gl. (72) für γ eine reelle Lösung ungleich Null. Für Werte $\xi < \xi_{\min.}$ muss die Lösung der PB-Gleichung Gl. (69) auf den Bereich der komplexen Zahlen erweitert werden (Le Bret, Zimm 1984; Deserno *et al.* 2000).

Die zweite Integrationskonstante R_M , die als MANNING-Radius bezeichnet wird (Le Bret, Zimm 1984), kann aus Gl. (70) oder Gl. (71) bestimmt werden, nachdem γ bekannt ist.

Schließlich besteht zwischen der Abschirmkonstante κ und der Integrationskonstante γ die Beziehung (Deserno *et al.* 2000)

$$\kappa^2 R^2 = 2(1 + \gamma^2) \quad (73)$$

Im Rahmen des *PB-Zellmodells* kann der osmotische Koeffizient ϕ aus der elektrostatischen freien Energie für ein solches System abgeleitet werden. Man erhält für den Fall $\xi > 1$ (Lifson, Katchalsky 1954)

$$\phi = \frac{1 + \gamma^2}{2\xi} \quad (74)$$

Mit Gl. (74) lässt sich so für einen PEL mit dem Ladungsparameter $\xi > 1$ nach Berechnung der Integrationskonstanten γ mit Gl. (72) der osmotische Koeffizient ϕ berechnen (s. Anhang B), der auch unter Anwendung dieses *Mean-Field-Ansatzes* durch das Verhältnis der Gegenionendichte am Zellrand $n(R)$ zur mittleren Gegenionendichte n_0 bestimmt ist (Marcus 1955).

Für den Fall mehrwertiger Gegenionen ist auf der rechten Seite der POISSON-Gleichung (57) die allgemeine Valenz $\nu = |z|$ der Gegenionen als Vorfaktor zu berücksichtigen. Dies erfordert die Definition des reduzierten elektrostatischen Potentials y in Gl. (61) und der Abschirmkonstanten κ in Gl. (62) unter Einbezug des Faktors ν . Für den Ladungsparameter ξ folgt daraus in den Gleichungen (68), (70), (72) und (74) die Substitution $\xi \rightarrow \nu\xi$ (Deserno *et al.* 2000), so dass im Rahmen der *PB-Theorie* eine Änderung der Valenz des Gegenions *oder* der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung den osmotischen Koeffizienten, und damit auch die Gegenionenverteilung, in gleicher Weise beeinflusst.

Abschließend sei noch einmal darauf hingewiesen, dass eine Anwendung des *PB-Zellmodells* auf flexible Polyelektrolyte fraglich bleibt und in der Literatur kritisch diskutiert wird. Die dem Modell zugrundeliegende Idee ist die Annahme, dass der elektrostatische Beitrag zur freien Energie eines realen PEL durch Kettensegmente bestimmt wird, die relativ zur totalen Kettenlänge kurz, aber im Vergleich zur Dimension eines Gegenions sehr lang sind und die einzelnen Kettensegmente dabei aufgrund der Repulsion zwischen den geladenen Gruppen

auf dem Makroion in maximal gestreckter Konformation vorliegen (Manning 1972). Für den Fall, dass die Abschirmlänge der elektrostatischen Kräfte genügend groß gegenüber dem Abstand benachbarter Ladungen ist, z. B. bei unendlicher Verdünnung *ohne* Fremdsalz, können flexible PEL in erster Näherung als *lokal* steif genug angesehen werden, um diesem Modell zu genügen (Mandel 1988/1992). Wie experimentelle Daten jedoch zeigen, unterliegen flexible Knäuel unter den Bedingungen sehr niedriger Ionenstärken zwar einer extremen Streckung, *aber nie* in dem Ausmaß einer stäbchenförmigen Konfiguration (Schmitz 1993; Förster, Schmidt 1995). Das steife Zylindermodell ist damit *a priori* nicht dafür geeignet, von der Konformation des Makroions abhängige Eigenschaften, wie die Gegenionenverteilung oder auch die Viskosität einer PEL-Lösung, zu beschreiben.

3.4.3 Ladungsrenormalisierung und Gegenionenkondensation

In PEL-Lösungen kann die Abschirmung des Makroions durch die Gegenionen, die zur Wahrung der Elektroneutralität immer vorhanden sind, infolge des starken elektrostatischen Potentials um das Makroion nicht auf eine einfache DEBYE-HÜCKEL-Abschirmung reduziert werden. Energetisch kann es günstiger sein, dass ein Teil der Gegenionen in unmittelbarer Nähe des Makroions lokalisiert ist, wodurch seine Linienladungsdichte ρ_L reduziert wird (Dautzenberg *et al.* 1994). In der Literatur deuten eine Reihe von Experimenten (Manning 1996) darauf hin, dass eine partielle Neutralisation von Ladungen auf dem Makroion durch die Bindung von Gegenionen das Überschreiten eines kritischen Wertes für die Ladungsdichte verhindert. Entscheidender Parameter für ein Makroion mit dem axialen Ladungsabstand b ist hierbei seine reduzierte Linienladungsdichte $\xi = l_B/b$. Für Gegenionen mit der Valenz ν kommt es oberhalb eines kritischen Schwellwertes $\xi_{\text{krit.}} = 1/\nu$ zu einer *Ladungsrenormalisierung*, d. h. erhöht man die Ladungsdichte über den Schwellwert hinaus, werden zusätzliche Gegenionen gebunden, so dass die Nettoladungsdichte diesen Wert beibehält. Mit dem Begriff der Renormalisierung soll dabei der Vorstellung Rechnung getragen werden, dass die gebundenen Gegenionen integraler Bestandteil der PEL-Struktur sind, so dass für $\xi > \xi_{\text{krit.}}$ die Ladungsdichte des Makroions, unabhängig davon, wie groß ξ auch sein mag, auf den konstanten Wert $\xi_{\text{krit.}}$ normalisiert wird (Manning 1998). Der physikalische Hintergrund dieses Effektes liegt in der Konkurrenz zwischen dem

Energiegewinn der Gegenionen durch elektrostatische Wechselwirkung einerseits und dem Entropieverlust in der freien Energie andererseits. Es sei betont, dass dieses Verhalten eine spezielle Eigenschaft des *PB-Zellmodells* aufgrund der zylinderförmigen Geometrie darstellt. Das elektrostatische Potenzial $\psi(r)$ und damit auch die elektrostatische Attraktion eines unendlich langen Zylinders mit dem Radius a und der Ladungsdichte ρ_L zeigt eine logarithmische Abhängigkeit vom Abstand $r > a$ gemäß (Onsager 1949)

$$\psi(r) = -\frac{\rho_L}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \ln\left(\frac{r}{R}\right) \quad (75)$$

Auf der anderen Seite bedingt der Entropieverlust des Gegenions durch die Abnahme des zur Verfügung stehenden Volumens einen Verlust an freier Energie in der Größenordnung von

$$\delta F \propto T\delta S \propto kT \ln V \propto 2kT \ln r \quad (76)$$

Beide Anteile zeigen also ein logarithmisches Verhalten und beeinflussen in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen den korrespondierenden Koeffizienten das Verhalten der Gegenionen im Abstand r . Mit Hilfe dieser Betrachtung wird auch deutlich, dass ein Bruchteil der Gegenionen selbst bei unendlicher Verdünnung in der Nähe des Makroions bleibt, da der Anteil der Entropie am chemischen Potenzial der Gegenionen *niemals* gegenüber der elektrostatischen Energie dominieren kann.

Das Konzept der *Gegenionenkondensation* wurde ursprünglich für eine Linienladung unendlicher Länge eingeführt (Manning, Zimm 1965; Oosawa 1971) und größtenteils von Manning (Manning 1969a/1969c/1972/1978/1996/1998) so weiterentwickelt, wie es sich heute darstellt. Der Begriff „Kondensation“ wurde von Oosawa im Rahmen seiner *Zwei-Phasen-Theorie* (Oosawa 1971) in Analogie zur Gas-Flüssig-Kondensation eingeführt, wobei er zwischen an das Makroion gebundenen und freien Gegenionen unterschied. Manning benutzte dieses Modell unter den Annahmen, dass 1.) das Makroion durch eine Linienladung ersetzt werden kann, 2.) Makroion-Makroion-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, 3.) die Permittivität ϵ überall im System der Permittivität im Bulk entspricht, 4.) der Ladungsparameter $\xi \leq 1$ ist, d. h. wenn nötig, kondensieren so viele Gegenionen, bis die Bedingung erfüllt ist, und 5.) die unkondensierten Gegenionen mit der *DH-Näherung* behandelt werden können. Die unter 4.) gemachte Annahme verhindert die Divergenz der

freien Energie aufgrund der Summation einer unendlichen Serie elektrostatischer Energien bei der Annäherung eines Gegenions an die Linienladung (Manning 1969a).

Ein wichtiger Aspekt der MANNING-Theorie ist die theoretische Berechnung des Bruchteils f_ξ für $\xi > 1$ der kondensierten Gegenionen mit der Valenz ν , der *nur* vom Ladungsparameter ξ abhängt:

$$f_\xi = \frac{1}{\nu} \left(1 - \frac{1}{\nu \xi} \right) \quad (77)$$

Wie Gl. (77) zeigt, ist der Bruchteil der kondensierten Gegenionen unabhängig von der PEL-Konzentration und bleibt selbst bei unendlicher Verdünnung erhalten. In der Literatur wird der Bruchteil f_ξ allgemein als MANNING-Fraktion bezeichnet.

Aus der Berechnung der freien Energie unter den oben gemachten Annahmen leitete Manning in seinen *Limiting-Laws* (Manning 1969) für den Fall unendlicher Verdünnung Grenzesetze thermodynamischer Eigenschaften ab. Für den osmotischen Koeffizienten folgt daraus

$$\phi = \frac{1}{2\nu\xi} \quad (78)$$

Er ist damit identisch mit der aus dem *PB-Zellmodell* erhaltenen Gl. (74) für den Fall unendlicher Verdünnung ($\gamma \rightarrow 0$). Nach dem *Zwei-Phasen-Modell* von Oosawa sollte der osmotische Koeffizient durch den Anteil der nicht mit dem Makroion wechselwirkenden freien Gegenionen gegeben sein. Vergleicht man aber Gl. (77) mit Gl. (78), so gilt für den Zusammenhang zwischen der MANNING-Fraktion kondensierter Gegenionen und dem osmotischen Koeffizienten

$$f_\xi \neq 1 - \phi \quad (79)$$

Dies impliziert eine Unterscheidung zwischen *freien* (Oosawa-Modell) und *nichtkondensierten* Gegenionen (MANNING-Theorie) und zeigt, dass die *DH-Wechselwirkung*, die die unkondensierten Gegenionen charakterisiert, unterschiedlich zu verschiedenen Ableitungen der freien Energie in der MANNING-Theorie beitragen (Manning 1969a/1972).

Im Rahmen des *PB-Zellmodells* folgt für die Verteilung der Gegenionen eine kontinuierliche Funktion $n(r)$ ohne Unterscheidung zwischen kondensierten und nichtkondensierten

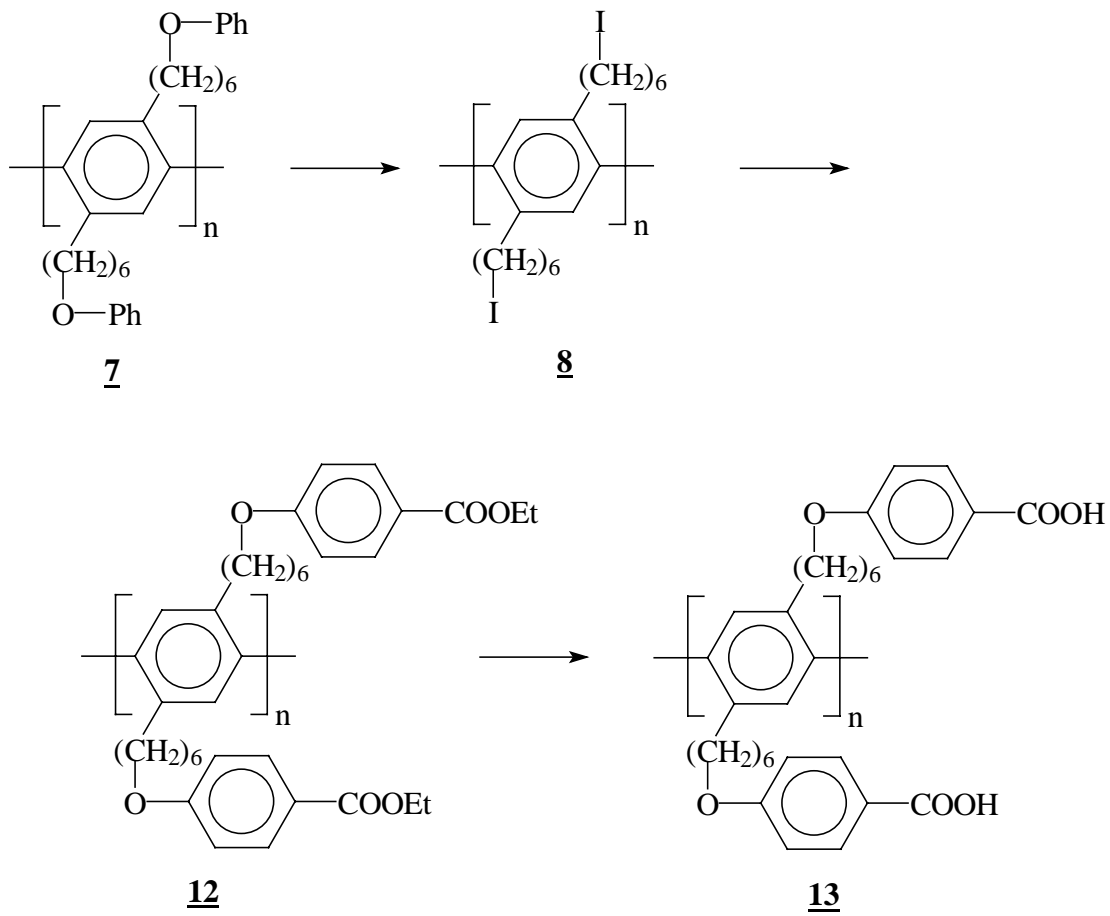
Gegenionen (Mandel 1992). Das Problem hierbei ist die Bestimmung der MANNING-Fraktion der kondensierten Gegenionen. Le Bret und Zimm konnten zeigen (Le Bret, Zimm 1984), dass diese auch in der analytischen Lösung der *PB-Gleichung* in Form einer Integrationskonstante R_M zu finden ist. Innerhalb dieses sog. MANNING-Radius R_M findet sich genau der Bruchteil f_ξ der nach der MANNING-Theorie nach Gl. (77) vorhergesagten kondensierten Gegenionen. Während man diesen bei der MANNING-Theorie nur ein fixiertes, kleines Volumen zuschreibt, skaliert der MANNING-Radius mit der Wurzel aus dem Zellradius \sqrt{R} , d. h. die Ausdehnung der Gegenionenwolke ist von der Konzentration der PEL-Lösung abhängig. Somit bleibt für ein System mit gegebenem Ladungsparameter ξ der kondensierte Gegenionenanteil f_ξ immer gleich.

4 Synthese des Polyelektrolyten

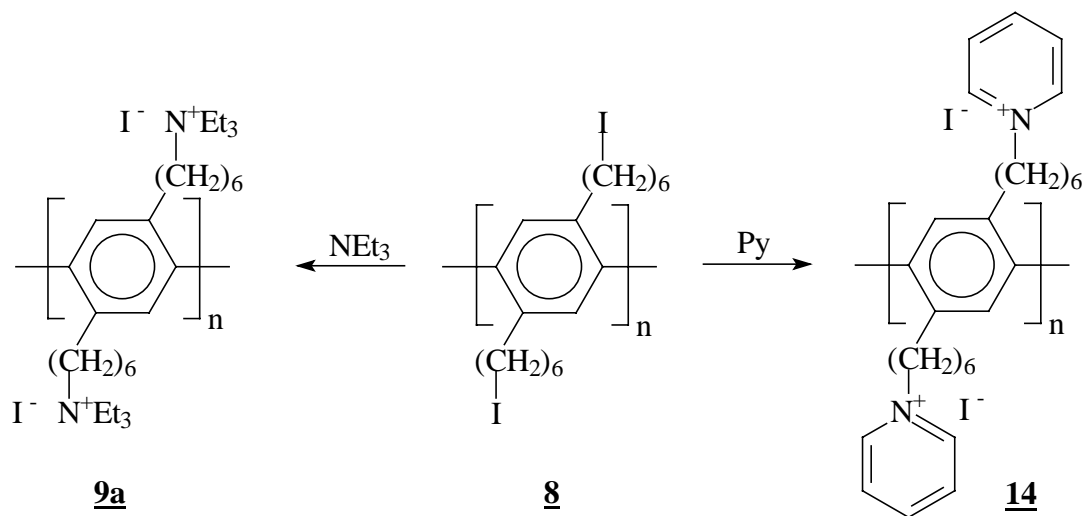
Bei der Synthese des PEL wurde weitgehend auf Arbeitsvorschriften aus am Institut angefertigten Dissertationen (Brodowski 1999; Wittemann 2000) zurückgegriffen, da diese im Detail nicht veröffentlichte Verbesserungen gegenüber den Literaturvorschriften enthalten. Um in angemessener Zeit die für die Messungen benötigte Menge an PEL synthetisieren zu können, wurde bei den meisten Synthesestufen die Ansatzgröße gegenüber den Vorschriften verdoppelt, soweit dies nicht eine wesentlich niedrigere Ausbeute zur Folge hatte.

Die Synthese des innerhalb dieser Arbeit darzustellenden PPP-Polyelektrolyten beruht im wesentlichen auf einer von I. U. Rau (Rau, Rehahn 1993a/1993b/1994) entwickelten *Precursor-Strategie* zum Aufbau der Polykarbonsäure **13** (Schema 4). Dazu wird das Homopolymer **7** mit Trimethylsilyliodid in einer polymeranalogen Umsetzung in das gut lösliche 6-Iodhexyl-substituierte Polymer **8** überführt. In einer anschließenden Williamson-Reaktion mit dem entsprechenden Natriumphenolat-Derivat gelangt man zum Ester **12**, der durch Verseifung die freie Polykarbonsäure **13** bildet.

Aufgrund dominierender hydrophober Wechselwirkungen ist die Polykarbonsäure nach einmaliger Protonierung in wässrigen Basen nicht mehr löslich. Durch das Anbringen stärkerer Elektrolytfunktionen und einer Erhöhung der Ladungsdichte versuchte man die Hydrophilie zu erhöhen und damit eine bessere Wasserlöslichkeit zu erzielen. Dies gelang, aufbauend auf die obige Synthesestrategie, durch die in Schema 5 gezeigte Umsetzung des Iodhexyl-substituierten Precursor-Polymers **8** mit Triethylamin, bzw. Pyridin zu den kationischen, kettensteifen Polyelektrolyten **9a** und **14** (Brodowski *et al.* 1996).



Scheme 4



Scheme 5

4.1 Monomersynthese

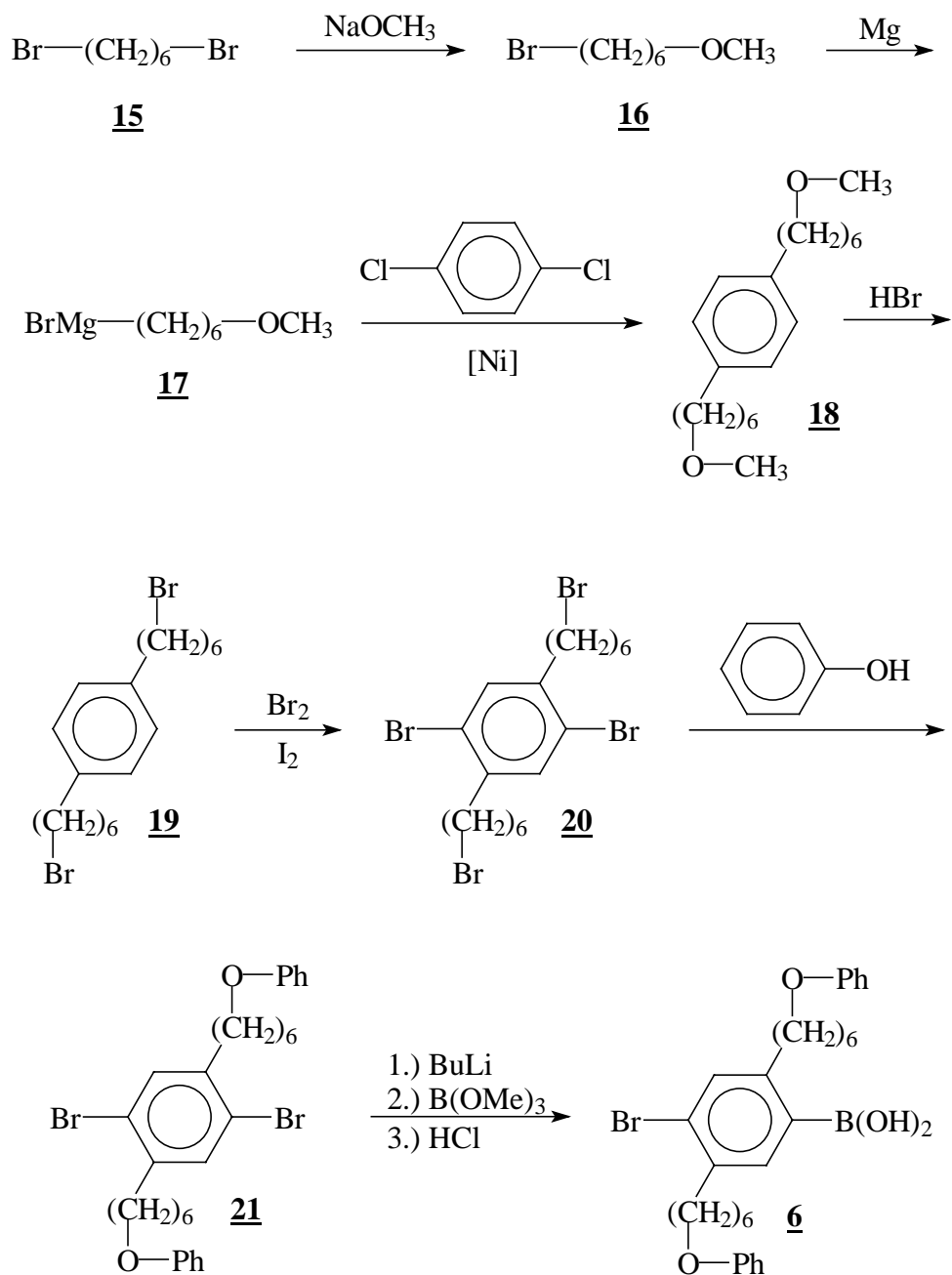
Die Synthese des zur Darstellung von **7** benötigten Monomers **6** erfolgte nach der in Schema 6 gezeigten Reaktionssequenz (Rau, Rehahn 1994). Im ersten Schritt der Reaktionssequenz wurde eine der beiden Bromfunktionalitäten von **15** mit Natriummethanolat in einer Mischung aus Methanol und Diethylether durch zweitägiges Kochen unter Rückfluss mit Kaliumiodid als Katalysator nucleophil substituiert (Dionneau 1907; Rau, Rehahn 1994). Der nach der Aufarbeitung erhaltene ölige Rückstand wurde in einer SCHREINER-BÖSHERTZ-Kolonnen bei einem Rücklaufverhältnis von 120 : 1 und einem Druck von $p = 47$ mbar fraktioniert destilliert. Nur in dieser Weise gelang es, noch vorhandenes Edukt sowie das zweifach substituierte Nebenprodukt abzutrennen, wodurch die Bildung von Oligomeren in der folgenden Umsetzung verhindert und die Reinigung des Benzolderivats **18** erleichtert wird (Rau, Rehahn 1994). Die Ausbeute betrug 31 %.

Der 6-Bromhexylmethylether **16** wurde anschließend mit einem geringen Überschuss Magnesium in Diethylether in das Grignard-Reagenz **17** überführt und unter Einsatz katalytischer Mengen Dichlor(1,3-bis(diphenylphosphino)propan)-nickel(II) in einer Kupplungsreaktion mit *p*-Dichlorbenzol zu 1,4-Bis(6-methoxyhexylbenzol) **18** umgesetzt. (Rehahn Schlüter 1988; Rau, Rehahn 1994). Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Destillation im Ölpumpenvakuum ($p = 4 \cdot 10^{-1}$ mbar) bei einer Übergangstemperatur von 164 °C. Das dialkylierte Benzolderivat **18** wurde als farblose Flüssigkeit in 67 %iger Ausbeute erhalten.

Die Ethergruppen von **18** wurden mit Bromwasserstoff in Eisessig durch 48-stündiges Erhitzen unter Rückfluss gespalten (Close *et al.* 1949; Rau, Rehahn 1993a/1994) und das Rohprodukt **19** in Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute auf dieser Reaktionsstufe lag mit 56 % weit unter dem Literaturwert von 89 % (Wittemann 2000), da das nach der Umkristallisation aus der überstehenden Lösung durch Abrotieren des Lösungsmittels erhaltene Öl nicht mehr einer erneuten Etherspaltung unterworfen wurde. Die Etherspaltung muss vor der zweifachen Kernbromierung durchgeführt werden, da für die Bromierung von **18** keine Reaktionsbedingungen gefunden werden konnten, unter denen es nicht zu einer gleichzeitigen Etherspaltung und/oder Eliminierungsprozessen unter Bildung von Olefinen in den Seitenketten kommt (Rau Rehahn 1994).

Das 1,4-Bis(6-bromhexyl)benzol **19** wurde unter dreitägigem Refluxieren in Methylenchlorid mit Brom unter Lichtausschluss regiospezifisch in 1,4-Position halogeniert (Rehahn *et al.*

1988; Rau Rehahn 1994). Als Katalysator wurde Iod zugesetzt. Vor der Aufarbeitung wurde überschüssiges Brom und Iod durch die Zugabe von wässriger NaOH-Lösung beseitigt. Nach der Aufarbeitung und abschließende Umkristallisation in Hexan/Ethanol (1:1) wurde das 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol **20** mit einer Ausbeute von 73 % erhalten.



Schema 6

Durch nucleophile Reaktion von Natriumphenolat mit den terminalen Bromfunktionalitäten der Hexylen-Seitenketten von **20** erhält man 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)benzol **21** (McElvain, Carney 1946; Rau 1993; Rau, Rehahn 1994). Vor der eigentlichen Umsetzung wurde zunächst Natrium-t-butanolat mit einem geringen Überschuss an Phenol in Dimethylformamid zwei Stunden zum Sieden erhitzt, so dass eine vollständige Abreaktion des Butanolats unter Bildung von Natriumphenolat gewährleistet war. Im Anschluss daran wurde eine Lösung des Tetrabromids **20** in Toluol mit katalytische Mengen an Kaliumiodid über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Hexan umkristallisiert und über eine Kieselgelsäule mit Toluol als mobiler Phase eluiert. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Hexan wurde das Produkt **21** mit einer Ausbeute von 74 % erhalten.

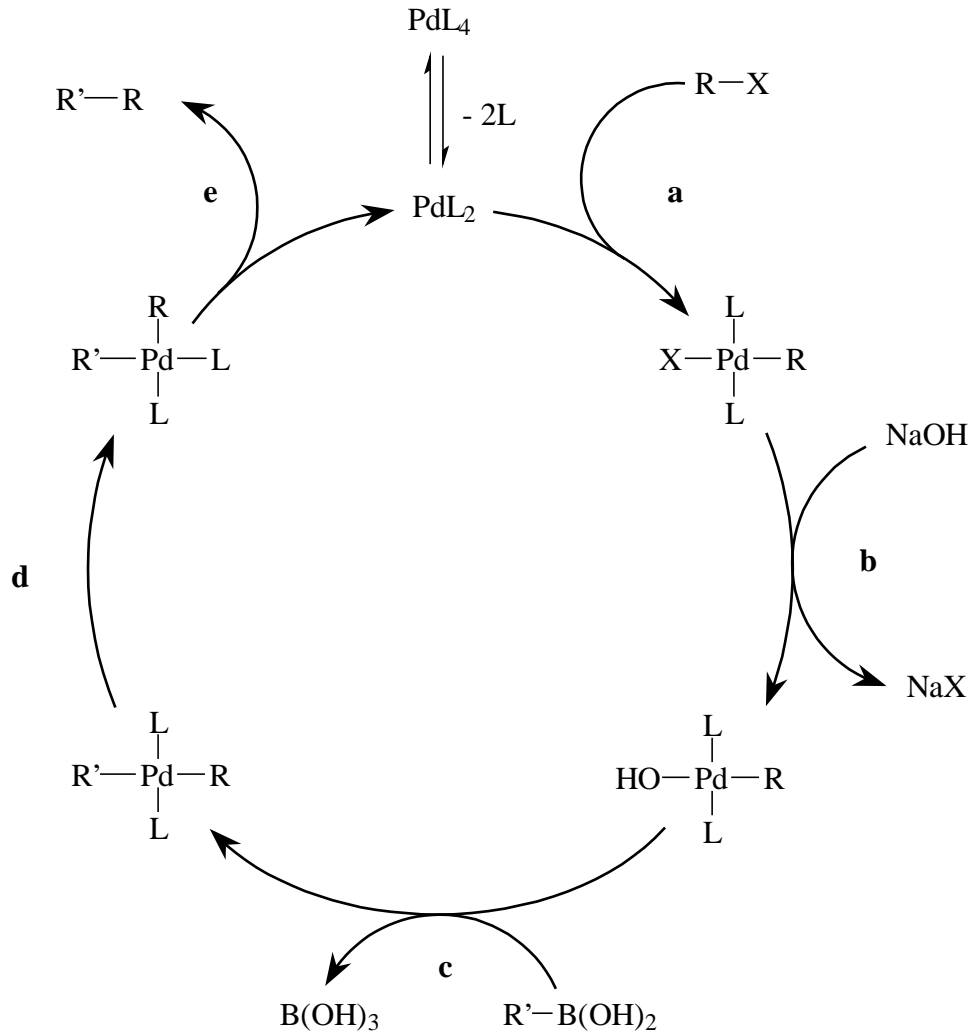
Der letzte Schritt in dieser Synthesesequenz war die Transformation des Dibromids **21** in die entsprechende 4-Brom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)phenylboronsäure **6** (Rehahn *et al.* 1989b; Rau, Rehahn 1994), die in der Synthese des PEL-Precursors als Monomerbaustein für die Polymerisation eingesetzt wird. Dazu wurde eine Lösung von **21** in Diethylether und Toluol durch einen einfachen Halogen-Metall-Austausch mit n-Butyllithium bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die monolithiierte Verbindung überführt. Aus dieser wurde durch Reaktion mit Trimethylborat bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender Hydrolyse mit verd. Salzsäure der gewünschte Monomerbaustein **6** generiert. Die Reinigung des aus einer Mischung von Petrolether und Toluol mit verd. Salzsäure gefällten Rohproduktes erfolgte durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel. Dabei wurde zuerst restliches Edukt, sowie 2,5-Bis(6-phenoxyhexyl)brombenzol, das durch Hydrolyse des monolithiierten Intermediates entsteht, mit Toluol abgetrennt. Anschließend wurde die 4-Bromphenylboronsäure **6** mit t-Butylmethylether eluiert, ehe sie erneut ausgefällt wurde. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **6** ergab eine Reinheit von 99 % bei einer Ausbeute von 54 % (Literatur: 71 %). Die im Vergleich zur Arbeitsvorschrift (Brodowski 1999) zu niedrige Ausbeute ist wahrscheinlich auf den Einsatz von teilweise hydrolysiertem n-Butyllithium aufgrund zu langer Lagerung zurückzuführen. Eine hohe Reinheit der 4-Bromphenylboronsäure **22** war vor allem im Hinblick auf die nachfolgende Polykondensation zum PPP-Precursor **7** wichtig, da die Verunreinigungen bei der Pd-katalysierten Polymerisation als Endgruppen fungieren und so den erreichbaren Polymerisationsgrad stark limitieren.

4.2 Polymerisation

4.2.1 Pd-katalysierte Arylkupplung (SUZUKI-Kupplung)

Bei der Darstellung des Precursor-Polymers **7** (s. Schema 4) wurde auf die Pd-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion nach Suzuki (Miyaura *et al.* 1981; Miyaura, Suzuki 1995) und Miller (Miller, Dugar 1984) zwischen Arylboronsäure-Derivaten und Organohalogenverbindungen unter Ausbildung von C-C-Einfachbindungen zurückgegriffen. Die Durchführung der Reaktion erfolgt in dem heterogenen System Toluol / wässr. Na₂CO₃-Lösung unter Einsatz katalytischer Mengen an Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (Rehahn *et al.* 1989b/1990). Die Reaktion verläuft sowohl stereo- als auch regiospezifisch und unter Retention der Konfiguration, so dass Produkte mit hoher Isomerenreinheit erhalten werden.

Schema 7 zeigt den nach heutigen Kenntnissen angenommenen Katalysezyklus der SUZUKI-Kupplung (Suzuki 1985/1986; Aliprantis, Canary 1994). Der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) Pd(PPh₃)₄ steht mit seiner aktiven Spezies Pd(PPh₃)₂ durch Abspaltung zweier Phosphin-Liganden im Gleichgewicht. Die dadurch frei gewordenen Koordinationsstellen werden durch die *oxidative Addition* eines Arylhalogenids (Aryliodid oder -bromid) besetzt (Schritt **a**), wobei das Palladium von der Oxidationsstufe Pd(0) in Pd(II) übergeht. Im Anschluss an die *trans-Addition* erfolgt ein Ligandenaustausch (Schritt **b**), der auf die folgende Transmetallierung durch die Oxophilie des Boratoms beschleunigend wirkt. Nach der Aktivierung der Boronfunktionalität als Abgangsgruppe durch die Base wird unter Bildung von Borsäure eine Koordinationsstelle frei, welche durch einen zweiten Arylrest besetzt wird (Schritt **c**). Nach der *cis-trans-Isomerisierung* des so entstandenen Komplexes (Schritt **d**) (Aliprantis, Canary 1994) wird über eine *reduktive Eliminierung* unter Rückbildung der aktiven PdL₂-Spezies die Aryl-Aryl-Bindung geknüpft (Schritt **e**).



Schema 7

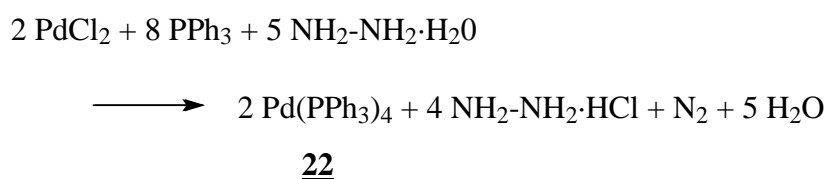
Als Nebenreaktion werden die Reduktion der Halogentermini (Rehahn *et al.* 1989b), die Hydrolyse der Boronsäuregruppe (Gronswitz *et al.* 1987; Gronswitz, Peters 1990), sowie die Insertion der aktiven Palladium(0)-Spezies in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung des Phosphin-Liganden (Fahey, Mahan 1976; Herrmann *et al.* 1995) beschrieben. Allgemein treten diese Nebenreaktionen bevorzugt bei elektronenreichen Verbindungen auf (Gronswitz *et al.* 1987; Gronswitz, Peters 1990).

4.2.2 Katalysatorsynthese

Bei der Synthese des PPP-Precursor **7** wurden bisher Polymerisationsgrade zwischen 20 und 48 erreicht (Brodowski *et al.* 1996/1999; Wittemann 2000). Bei einem Polymerisationsgrad von $P_n = 48$ und einer Länge der Wiederholungseinheit von 0,43 nm liegt die Konturlänge des Precursors mit 20,6 nm in der Größenordnung der Persistenzlänge $l_p \approx 22$ nm von PPP-Polymeren (Galda 1994) und kommt damit der Modellvorstellung eines stäbchenförmigen Polymers sehr nahe. Um den Einfluss des Molekulargewichts und von Endeffekten auf Experimente erkennen und bestimmen zu können, sind jedoch weitaus höhere Polymerisationsgrade nötig. Vor diesem Hintergrund wurde in dieser Arbeit neben dem bisher bei der SUZUKI-Kupplung verwendeten Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ auch Tris(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) $\text{Pd}[\text{P}(\text{p-tol})_3]_3$ eingesetzt, da damit bei der Synthese ähnlicher PPP-Systeme im Vergleich zu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ fast doppelt so hohe Polymerisationsgrade erzielt wurden (Frahn *et al.* 1997).

4.2.2.1 Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)

Obwohl der Katalysator **22** kommerziell erhältlich ist, wurde nur frisch hergestellter Katalysator verwendet, da dieser gegenüber dem gekauften Produkt zu höheren Polymerisationsgraden führt (Frahn *et al.* 1997). Die Synthese von **22** erfolgte durch Umsetzung von Palladiumdichlorid mit Triphenylphosphin in Gegenwart von Hydrazinhydrat (Coulson 1972):



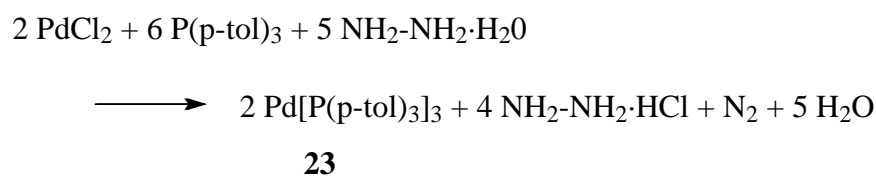
Schema 8

Bei der Reaktion musste auf gründlichen Ausschluss von Sauerstoff geachtet werden, da schon geringste Mengen den Katalysator inaktivieren. Die Edukte Palladiumdichlorid und Triphenylphosphin wurden in DMSO gelöst und auf ca. 140 °C erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildete. Nach der Zugabe von Hydrazinhydrat unter heftiger N_2 -Entwicklung fiel das

Produkt beim Abkühlen der Reaktionsmischung als gelber kristalliner Niederschlag aus. Die Reinigung erfolgte durch Waschen mit Ethanol und Diethylether. Die Ausbeute betrug 91 %.

4.2.2.2 Tris(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0)

Die Synthese von Pd[P(p-tol)₃]₃ **23** erfolgte analog der oben beschriebenen Synthese von Pd(PPh₃)₄ unter Verwendung von Tri-p-tolylphosphin anstatt Triphenylphosphin (Tolman *et al.* 1972):



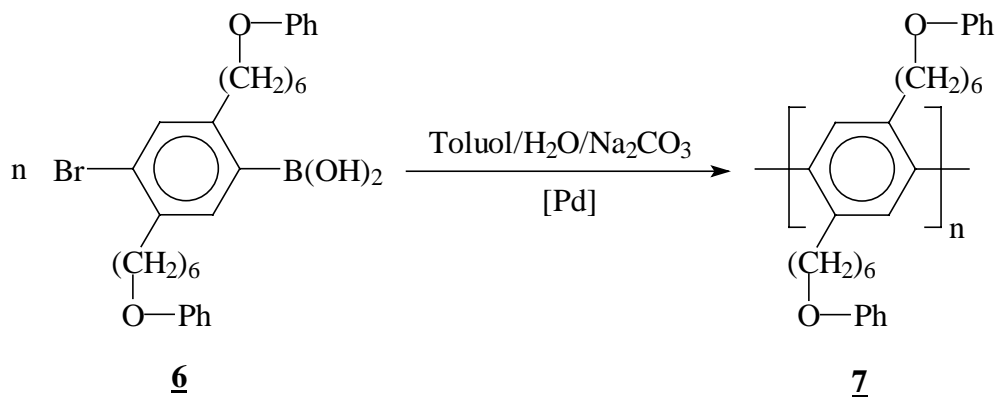
Schema 9

Ein Bestimmung des Schmelzpunktes zur Überprüfung der Reinheit war weder mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat noch mittels DSC möglich, da sich der Katalysator selbst unter N₂-Atmosphäre weit unter dem in der Literatur angegeben Wert von 215 °C zersetzte.

4.2.3 Synthese des Precursors

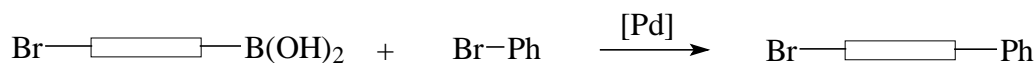
Da erste Polymerisationsversuche von 4-Bromphenylboronsäure **6** mit dem Katalysator Pd(PPh₃)₄ **22** nur zu sehr niedrigen Polymerisationsgraden von $P_n = 11$ führten, die nicht zu erklären waren, wurden alle nachfolgenden Polymerisationen mit Pd[P(p-tol)₃]₃ **23** als Katalysator durchgeführt.

Die Polymerisation der 4-Bromphenylboronsäure **6** zum Precursor **7** erfolgte in dem Zweiphasensystem Toluol/wässr. Na₂CO₃-Lösung in Gegenwart von 0,5 mol-% Pd-Katalysator (Rehahn *et al.* 1989b/1990):



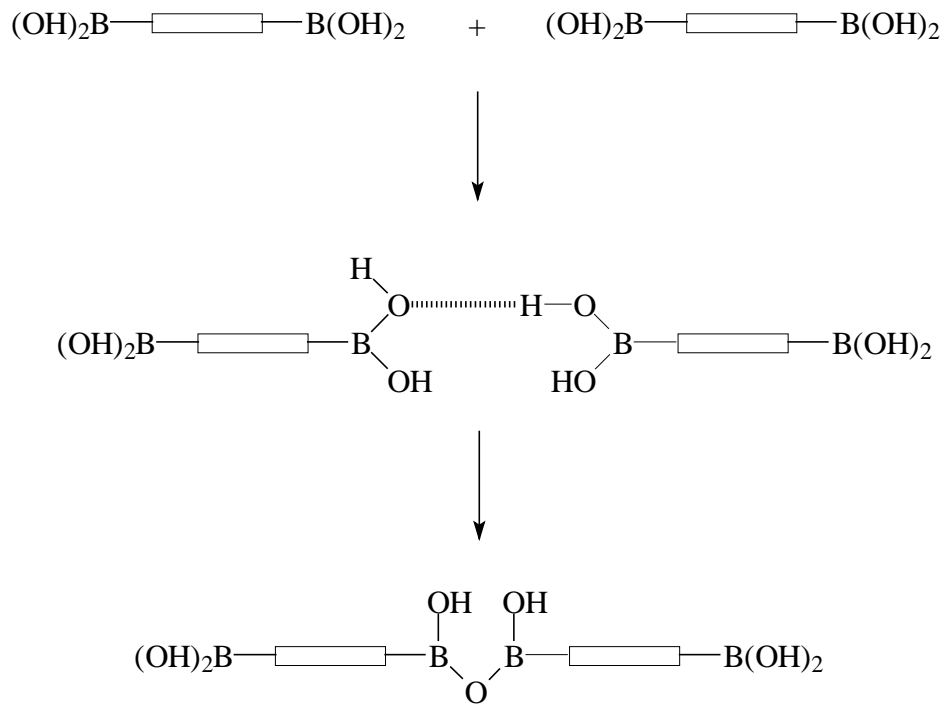
Schema 10

Die Reaktionsmischung wurde bei intensiver Phasendurchmischung fünf Tage unter Rückfluss gekocht. Nach vier Tagen wurde ein Überschuss Brombenzol zugefügt, um alle endständigen Boronsäure-Funktionalitäten, die bei den nachfolgenden Charakterisierungen häufig stören (Schmitz 1993), durch Überführung in Phenyl-Endgruppen zu verschließen:



Schema 11

Das „Verschließen“ der Endgruppen ist sehr wichtig, da bei unvollständiger Reaktion der Boronsäure-Endgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Hydroxidgruppen der Boronsäure zu Assoziaten führen. Unter Wasserabspaltung ist sogar die Bildung von Anhydriden möglich:



Schema 12

Nach beendeter Reaktion wurde die wässrige Phase abgetrennt und das Polymer durch Eingießen der organischen Phase in die zehnfache Menge Methanol ausgefällt. Der faserige Feststoff wurde mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Letzte anorganischen Verunreinigungen wurden durch Extraktion des getrockneten Rohprodukts mit Toluol in einer Soxhlett-Apparatur entfernt. Nach erneuter Fällung mit Methanol und Trocknung wurde das Polymer aus Benzol gefriergetrocknet. Die Ausbeute lag bei 85 %.

4.3 Charakterisierung des Precursors

Aufgrund der löslichkeitsvermittelnden Wirkung der 6-Phenoxyhexyl-Seitenketten löst sich der Precursor **7** ausgezeichnet in gängigen organischen Lösungsmitteln. Um einen möglichst schnellen Überblick über den Erfolg der Polymerisation zu erhalten, wurde der Phenoxyhexyl-substituierte Precursor **7** zuerst NMR-spektroskopisch auf Reinheit und Konstitutionsfehler untersucht. Danach wurde, in Abhängigkeit des Molekulargewichts und

der Polydispersität, der Polymerisationsgrad mittels Membran- oder Dampfdruckosmometrie bestimmt. Die Bestimmung des Molekulargewichts ist bei der Membranosmometrie durch die Porenweite der verwendeten semipermeablen Membran nach unten hin begrenzt, da Polymere mit zu kleinem Molekulargewicht durch die Membran diffundieren und dadurch das Messergebnis verfälschen.

4.3.1 NMR-Spektroskopie

Durch Vergleich der NMR-Spektren mit den Literaturdaten (Brodowski *et al.* 1996) war sichergestellt, dass ein strukturell einheitliches PPP-Derivat erhalten wurde. Knickstrukturen konnten anhand fehlender Absorptionen von 1,2- und 1,3-verknüpften Strukturelementen ausgeschlossen werden, da diese sich deutlich von den Absorptionen 1,4-verknüpfter Phenyleneinheiten unterscheiden. Ebenso wurden keine Nebenreaktionen an den Seitenketten beobachtet. Kleine, zusätzliche Absorptionen, die z.T. zu beobachten waren, konnten durch Vergleich der Signallagen mit dem Monomeren **6** eindeutig Endgruppen zugewiesen werden.

4.3.2 Dampfdruckosmometrie

Eine Molmassenbestimmung des Precursors **7** konnte aufgrund der zu starken Diffusion niedermolekularer Anteile durch die Membran nicht mittels Membranosmometrie durchgeführt werden. Daher erfolgte die Molmassenbestimmung mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie in Chloroform bei 35 °C. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die einzelnen Ansätze zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse für die Molmasse und den Polymerisationsgrad für das Precursor-Polymer **7** aus der Dampfdruckosmometrie für verschiedene Ansätze.

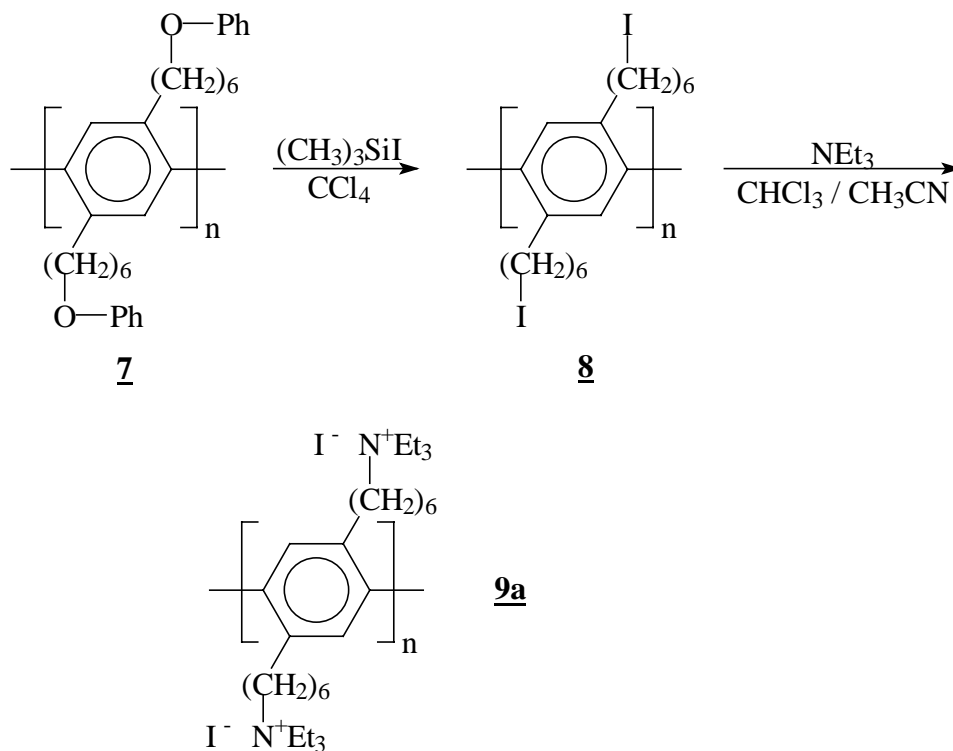
Ansatz	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	P_n	rel. Fehler / %
1	13520 ± 1650	32	12
2	11480 ± 760	27	6,6
3	9800 ± 240	23	2,4
4	9090 ± 590	21	6,4
5	8500 ± 30	20	0,4
6	6810 ± 80	16	1,2

Die unter Verwendung des o-Tolyl-substituierten Katalysators Pd[P(p-tol)₃]₃ **23** erhaltenen Polymerisationsgrade liegen damit im gleichen Bereich, wie die mit dem Katalysator Pd(PPh₃)₄ **22** erhaltenen (Brodowski *et al.* 1996; Brodowski 1999; Wittemann 2000). Eine wesentliche Erhöhung des Polymerisationsgrades konnte entgegen den Literaturangaben (Frahm *et al.* 1997) nicht erreicht werden. Die Gründe hierfür könnten in der Verwendung der unterschiedlichen Monomerbausteine liegen. Frahm *et al.* testeten die Reproduzierbarkeit von Molekulargewichten bei der SUZUKI-Polykondensation für verschiedenen Palladium-Katalysatoren anhand der Copolymerisation eines A-A-Monomers mit einem B-B-Monomer, wobei A und B die Brom- bzw. Boronsäurefunktionalität bezeichnet. Im Gegensatz zu dem hier verwendeten Monomerbaustein wurden dort n-Hexyl- und Methoxymethyl-Reste als löslichkeitsvermittelnde Seitenketten verwendet, die aufgrund elektronischer Effekte die Polykondensation verschieden beeinflussen können.

4.4 Polymeranaloge Umsetzungen

Der noch ungeladene Precursor **7** wurde nach seiner Charakterisierung durch polymeranaloge Reaktionen in den geladenen PEL konvertiert. Nach der Spaltung der Ethergruppen mit Trimethylsilyliodid erfolgte die Einführung der Elektrolytfunktionalität durch Quaternisierung des Iodhexyl-Derivats **8** mit Triethylamin (Schema 13). Dabei ist durch die

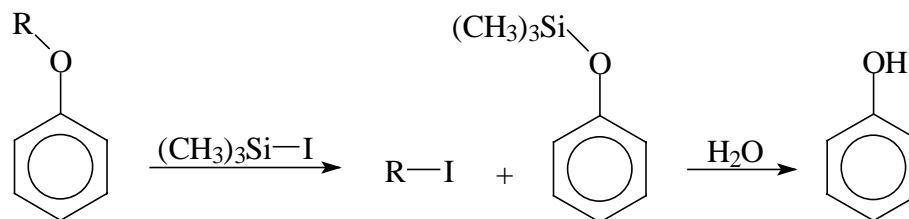
Reaktionsbedingungen sichergestellt, dass *kein* Kettenabbau erfolgt (Brodowski *et al.* 1996). Daher gelten die für den Precursor aus der Osmometrie ermittelten Werte für das Molekulargewicht, bzw. den Polymerisationsgrad, auch für den PEL **9a**.



Schema 13

4.4.1 Etherspaltung

Bei der Spaltung von aromatisch-aliphatischen Ethern, hat sich Trimethylsilyliodid als besonders effektiv erwiesen, da die Reaktion unter milden Bedingungen vollständig und ohne Nebenreaktionen verläuft (Ho, Olah 1977; Jung, Lyster 1977a/1977b; Olah, Narang 1982). Der aliphatische Teil des umzusetzenden Ethers wird dabei in das Iodid überführt, während aus dem aromatischen Rest der komplementäre Phenyltrimethylsilylether gebildet wird, der während der Aufarbeitung leicht zum Phenol hydrolysiert (Schema 14). Die Reaktion verläuft dabei nahezu vollständig und mit hoher Regioselektivität.



Schema 14

Im Experiment wurde der Phenoxyhexyl-substituierte Precursor **7** mit fünf Äquivalenten Trimethylsilyliodid in Tetrachlorkohlenstoff acht Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei unter Spaltung des Ethers die Umsetzung zum Iodhexyl-Derivat **8** erfolgte. Da Trimethylsilyliodid nur eine begrenzte thermische Stabilität aufweist, wurden nach fünf Tagen 2,5 Äquivalente nachdosiert. Das Produkt wurde in Methanol ausgefällt und der Niederschlag isoliert. Die Ausbeute entsprach mit 98,9 % der Literaturangabe (Rau, Rehahn 1994). Die Umsetzung war anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums leicht zu verfolgen: Während die Signale der Oxymethylen-Protonen ($\delta = 3,9$ ppm) sowie die Signale der aromatischen Phenoxy-Protonen ($\delta = 6,8$ ppm) fehlen, beobachtet man statt dessen das Signal der Iodmethyl-Protonen bei $\delta = 3,2$ ppm.

4.4.2 Einführung der Elektrolytfunktionalität

Im letzten Reaktionsschritt wurde das Iodhexyl-Derivat **8** im Lösungsmittelgemisch Chloroform/Acetonitril mit einem großen Überschuss Triethylamin zum PPP-Polyelektrolyt **9a** quaternisiert (Schema 13). Da während der Reaktion aus einem unpolaren Edukt ein sehr polares Produkt entsteht, muss sukzessive Acetonitril nachdosiert werden, um ein Ausfallen des kationischen PEL zu verhindern. Die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit tertiären Aminen (MENSCHUTKIN-Reaktion) verläuft fast vollständig und mit einem geringen Anteil an Nebenreaktionen (Hornke *et al.* 1965). Durch Probenentnahme während der Reaktion konnte im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die vollständige Umsetzung durch die fehlenden Signale des Iodmethyl-Kohlenstoffs bei $\delta = 7$ ppm nachgewiesen werden.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in heißem bidestilliertem Wasser gelöst. Der dabei zurückbleibende, gelartige Rückstand stammt aus

Vernetzungsreaktionen (Witte mann 2000) und wurde abzentrifugiert. Anschließend wurden in einer Ultrafiltrationszelle mit bidestilliertem Wasser niedermolekulare organische Bestandteile abgetrennt. Um den Verlust an PEL zu minimieren und eine Fraktionierung zu vermeiden, wurden für die Ultrafiltration Membranen aus regenerierte Zellulose mit einem Cut-Off von 1000 Dalton verwendet (s. Kapitel 8.1.4). Nach der Gefriertrocknung wurde der PEL **9a** als faseriger Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % erhalten.

5 Bestimmung des osmotischen Koeffizienten

Der osmotische Koeffizient einer PEL-Lösung ist durch das Verhältnis von realem zu idealem osmotischen Druck definiert, wobei der ideale osmotische Druck für eine Lösung freier Gegenionen berechnet ist. Nach dem *PB-Zellmodell* ist der gemessene osmotische Druck unter Vernachlässigung der Teilchenzahl der Makroionen nur durch die Zahl der Gegenionen an der Zellgrenze bestimmt und kann in einem Membranosmometer, wie es schematisch in Abb. 11 dargestellt ist, bestimmt werden. Der Druck Π entspricht dem hydrostatischen Druck $h\rho g$ und ist der am Gerät angezeigten Höhe h der Wassersäule mit der Dichte ρ proportional.

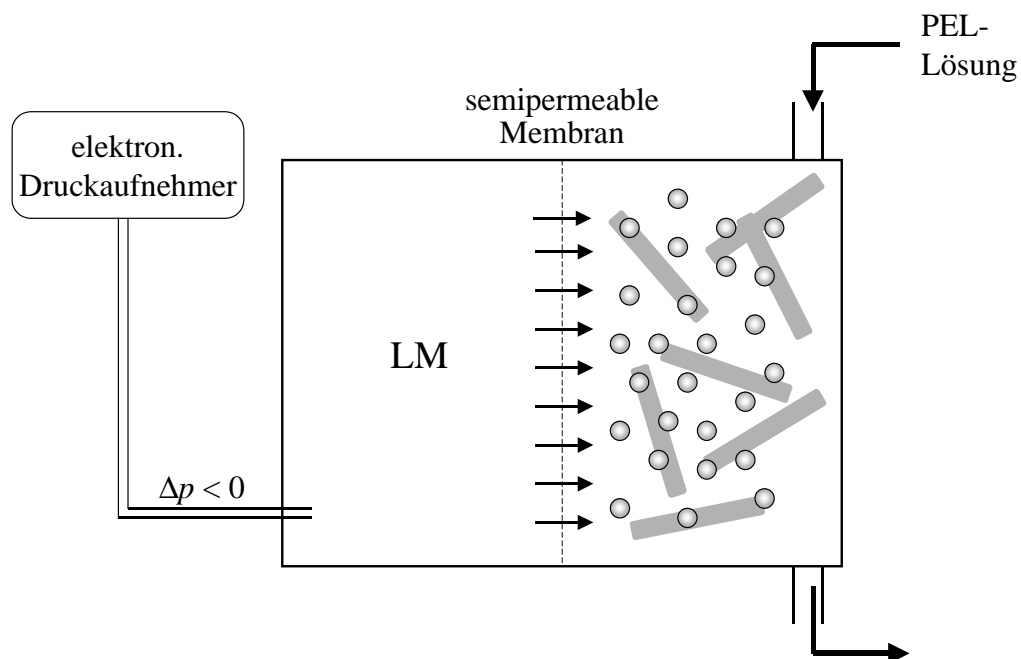


Abb. 11: Schema eines Membranosmometers. In der linken Kammer befindet sich reines Lösungsmittel, die rechte Kammer wird mit PEL-Lösung gespült. Die Kammern sind durch eine für den PEL undurchlässigen semipermeablen Membran getrennt. Der elektronische Druckaufnehmer registriert aufgrund der Diffusion von Lösungsmittel aus der linken in die rechte Kammer einen Unterdruck.

Mit der Konzentration des PEL c_P gilt für den reduzierten osmotische Druck Π/c_P

$$\frac{\Pi}{c_P} = \frac{h \rho g}{c_P} \quad (80)$$

h	Wassersäulenhöhe, m
ρ	Dichte des Wassers, $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$
g	Erdbeschleunigung, $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
c_P	Polymerkonzentration, g L^{-1}

Der osmotische Koeffizient wird mit Hilfe des auf reale PEL-Lösungen erweiterten VAN'T HOFFschen Gesetzes (18) unter Vernachlässigung der Makroionenkonzentration n_P berechnet,

$$\phi = \frac{\Pi}{c_c RT} = \frac{\Pi}{c_P} \frac{M_m \nu}{RT \zeta} \cdot 0,001 \quad (81)$$

Π/c_P	reduzierter osmotischer Druck, Pa L g^{-1}
c_c	Gegenionenkonzentration, mol L^{-1}
M_m	Molmasse der Wiederholungseinheit, g mol^{-1}

wobei die analytische Gegenionenkonzentration c_c aus der Einwaagekonzentration c_P , dem Molekulargewicht der Monomereinheit M_m , der Zahl der geladenen Gruppen pro Monomereinheit ζ sowie der Valenz ν der Gegenionen bestimmt werden kann:

$$c_c = \frac{c_P \zeta}{M_m \nu} \quad (82)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt ein flexibles und vier kettensteife PEL-Systeme hinsichtlich ihres osmotischen Koeffizienten untersucht. Die kettensteifen Systeme unterschieden sich dabei sowohl in der Ladungsdichte des Makroions als auch in der Valenz der Gegenionen. Zuerst wurde mit Messungen an dem kommerziell erhältlichen und literaturbekannten NaPSS der Firma POLYMER STANDARD SERVICE die Verwendbarkeit und Genauigkeit des Osmometers bezüglich fremdsalzfreier wässriger PEL-Systeme getestet. Danach wurden parallel zur Synthese erste Messungen mit dem PEL **9a** aus einer gleichzeitig laufenden Promotion durchgeführt. Der zur Verfügung gestellte PEL (Wittmann 2000) hat einen Polymerisationsgrad von $P_n = 38$ und wurde durch Gegenionenaustausch auch in das entsprechende Chlorid- **9b** und Sulfat-Homologe **9c** umgewandelt. Das hochgeladene PEL-

System **11a** wurde nicht in dieser Arbeit synthetisiert, sondern stammt aus der Promotionsarbeit von M. Wittemann und besitzt einen Polymerisationsgrad von $P_n = 38$ (Wittemann 2000). In Abb. 12 sind die PEL-Systeme noch einmal zusammengefasst. Zum besseren Verständnis werden im folgenden Text nur noch die von der Struktur abgeleiteten Kurzbezeichnungen verwendet.

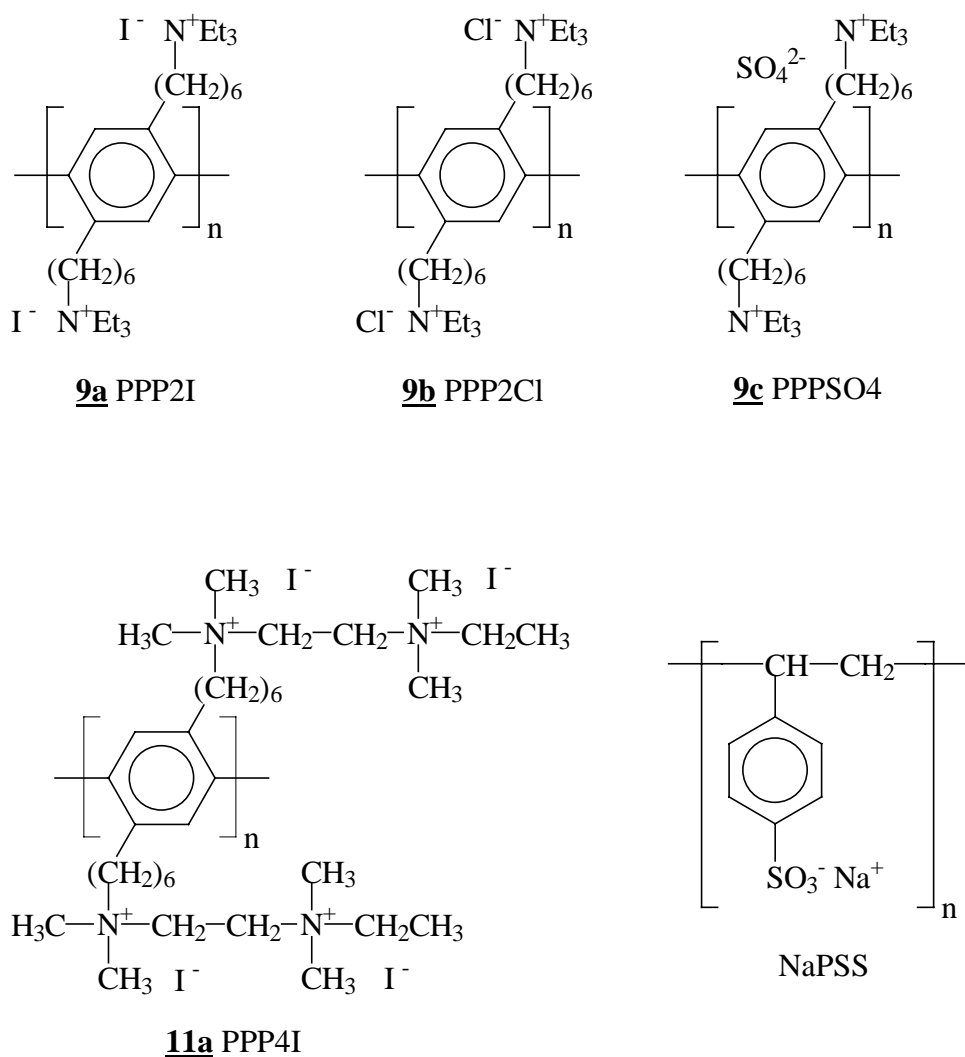


Abb. 12: Konstitutionsformel und Kurzbezeichnung der gemessenen PEL-Systeme

Die verschiedenen PEL-Systeme sind vor allem durch ihren Ladungsparameter ξ charakterisiert. Dieser lässt sich bei Kenntnis des Ladungsabstandes b auf dem Makroion aus Gl. (2) $\xi = l_B/b$ unter Berücksichtigung der Definition für die BJERRUM-Länge in Gl. (3)

berechnen. Bei der Angabe des Ladungsabstandes ist darauf zu achten, dass der Wert aus der Länge des Makroions dividiert durch die *Gesamtzahl* der Ladungen auf dem Makroion resultiert. Verwendet man daher zur Berechnung von b die Länge einer Wiederholungseinheit des Polymeren, muss diese durch die Anzahl ζ der Ladungen pro Wiederholungseinheit geteilt werden. Für NaPSS ist der Ladungsabstand (bei einem Sulfonierungsgrad von 100 %) gleich der Länge der Wiederholungseinheit und beträgt $b = 2,52 \text{ \AA}$ (Kozak *et al.* 1971a). Für PPP wurde die Länge der Wiederholungseinheit mit dem Molekülbaukastenprogramm MOPLO zu $b = 4,3 \text{ \AA}$ bestimmt.

In Tabelle 2 sind die physikalisch-chemischen Daten der PEL-Systeme für eine Messtemperatur von 313,15 K und unter Berücksichtigung des oben gesagten zusammengestellt. Die relative Permittivität des Wasser bei 40 °C ist $\epsilon_r = 73,02$ (D'ans, Lax 1970). Die Radien a der PPP-Makroionen wurden aus SAXS-Messungen erhalten (Guillaume 2001). Sie entsprechen dem Minimumabstand, auf den sich das Gegenion dem Makroion nähern kann und ist identisch mit der Summe der Radien von Makroion und Gegenion. Da im Zellmodell die Gegenionen als Punktladungen behandelt werden, ist der minimale Abstand dort durch den Radius des Makroions gegeben.

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Daten der PEL-Systeme für eine Messtemperatur von 313, 15 K

Bezeichnung	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_m / \text{g mol}^{-1}$	P_n	$b / \text{Å}$	ζ	$a / \text{Å}$
NaPSS	82800 ¹	210 ²	ca. 394	2,52	2,92	–
PPP2I	26546	698,60	38	2,15	3,40	7
PPP2Cl	19596	515,69	38	2,15	3,40	7
PPPSO4	20552	540,85	38	2,15	3,40	7
PPP4I	39541	1040,56	38	1,075	6,80	8

¹ Gewichtsmittel der Molmasse, M_w . S. Kapitel 8.5.

² Äquivalentmolmasse, durch Titration der freien Säure HPSS bestimmt (Reddy, Marinsky 1970). S. Kapitel 5.1.

5.1 Natriumpolystyrolsulfonat

Zur Messung des osmotischen Druckes der NaPSS-Probe wird eine Stammlösung hergestellt, deren genaue Konzentration nach der Reinigung mittels Serum-Replacement durch UV-Absorption bestimmt wird (s. Kap. 8.5). Aus der Stammlösung wird durch Einwiegen und Verdünnen mit bidestilliertem Wasser eine Konzentrationsreihe hergestellt und der osmotische Druck jeder Konzentration mit dem Membranosmometer bestimmt.

Der osmotische Koeffizient wird nach Gl. (80) und (81) berechnet, wobei zu beachten ist, dass die Molmasse der Wiederholungseinheit vom Sulfonierungsgrad der Probe abhängt. Der aus der Literatur übernommene Wert von 210 g/L (Reddy, Marinsky 1970) wurde durch Titration der freien Säure HPSS bestimmt und entspricht mit einem Sulfonierungsgrad 96,5 % etwa dem in der Messung verwendeten Produkt.

Die Messergebnisse und die weiteren Berechnungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst und in Abb. 13 grafisch dargestellt.

Der Vergleich der eigenen Messung mit den Literaturdaten zeigt, dass es mit dem vorhandenen Gerät sehr gut möglich ist, den osmotischen Koeffizienten fremdsalzfreier PEL-Lösungen bis zu sehr niedrigen Konzentrationen zu bestimmen. Gleichzeitig wird deutlich, dass es keine experimentelle Übereinstimmung für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von NaPSS gibt (vgl. auch Boyd 1974). Ein Grund hierfür könnte in den unterschiedlichen Bestimmungsarten von ϕ liegen. So existieren Messungen mit Differentialosmometer (Chu, Marinsky 1967), Membranosmometer (Takahashi *et al.* 1970), Dampfdruckosmometer (Reddy, Marinsky 1970) sowie Bestimmung von ϕ durch Gefrierpunktserniedrigung (Kozak *et al.* 1971).

Tabelle 3: Ergebnisse der osmotischen Messung von NaPSS in H₂O

Probe	$c / (\text{g L}^{-1})$	$h \cdot 10 / \text{m}$	Π/c_P Pa L g^{-1}	ϕ
1	0,0974	1,25	1260	0,102
2	0,1974	3,60	1790	0,144
3	0,3027	6,25	2030	0,163
4	0,5006	11,1	2180	0,175
5	0,6973	15,8	2220	0,179
6	0,8885	20,8	2300	0,185
7	1,0953	25,8	2310	0,186
8	1,3889	34,2	2420	0,195
9	1,6899	42,0	2440	0,197
10	1,9641	49,0	2450	0,197
11	2,2998	57,2	2440	0,197

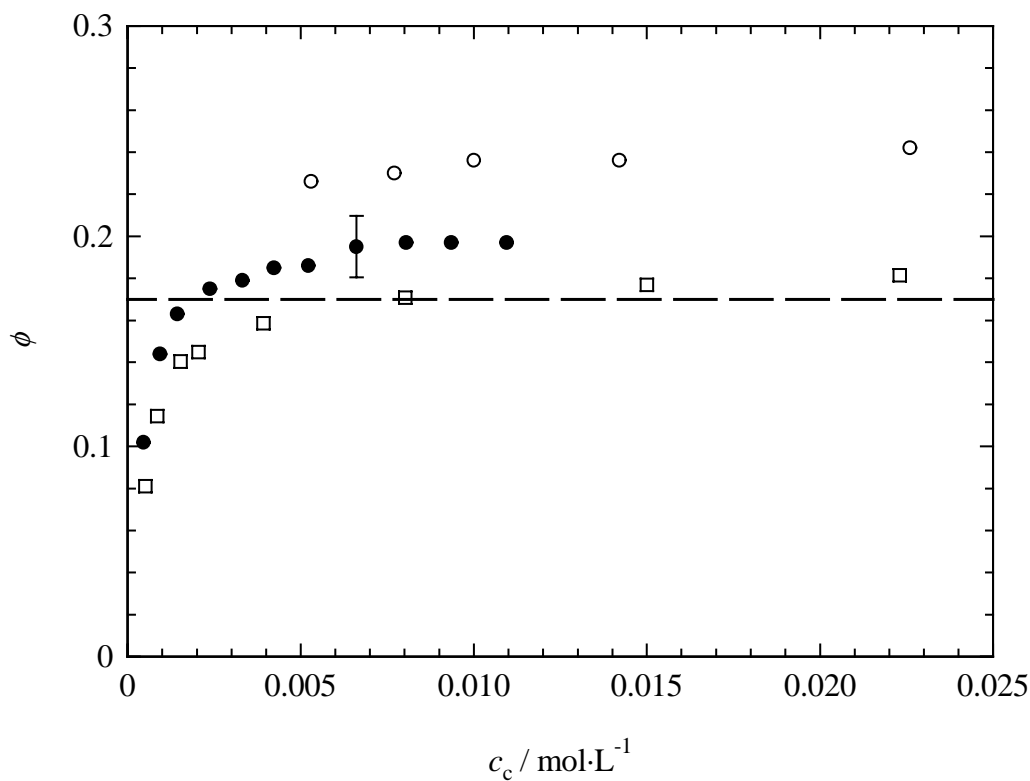


Abb. 13: Vergleich des gemessenen osmotischen Koeffizienten von NaPSS mit Literaturdaten.
 (●) eigene Messung; (○) Dolar *et al.* (1971); (□) Nagasawa *et al.* (1970); (---) MANNING-Limit

5.2 Einwertige Gegenionen

Während der Untersuchungen hatte sich herausgestellt, dass selbst kleinste Mengen an niedermolekularen Verunreinigungen die osmotischen Messungen aufgrund der Permeation durch die Membran empfindlich stören. Daher werden vor der Messung jeweils ca. 100 mg des PEL mit 10 L bidestilliertem Wasser in einer Ultrafiltrationszelle über eine Membran aus regenerierte Zellulose mit einem Cut-Off von 30.000 Dalton bei 1 bar gereinigt. Die Messungen wurden bei 40 °C durchgeführt um Temperaturschwankungen im Raum besser ausgleichen zu können. Für die sorgfältig gereinigten Proben blieb der Druck im Osmometer über mehrere Minuten stabil. Bei der Anwesenheit geringster Mengen niedermolekularer Verunreinigungen erreichte der osmotische Druck nach der Injektion der Probelösung zuerst ein Maximum und fiel dann langsam auf einen niedrigeren Wert ab. In diesem Fall resultierte beim Spülen der Zelle mit reinem Wasser eine negative Druckanzeige und der Druck erreichte erst nach mehrmaligem Spülen langsam wieder die Nulllinie, wie es in Abb. 14 schematisch dargestellt ist. In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Messung aufgeführt und in Abb. 15 grafisch dargestellt.

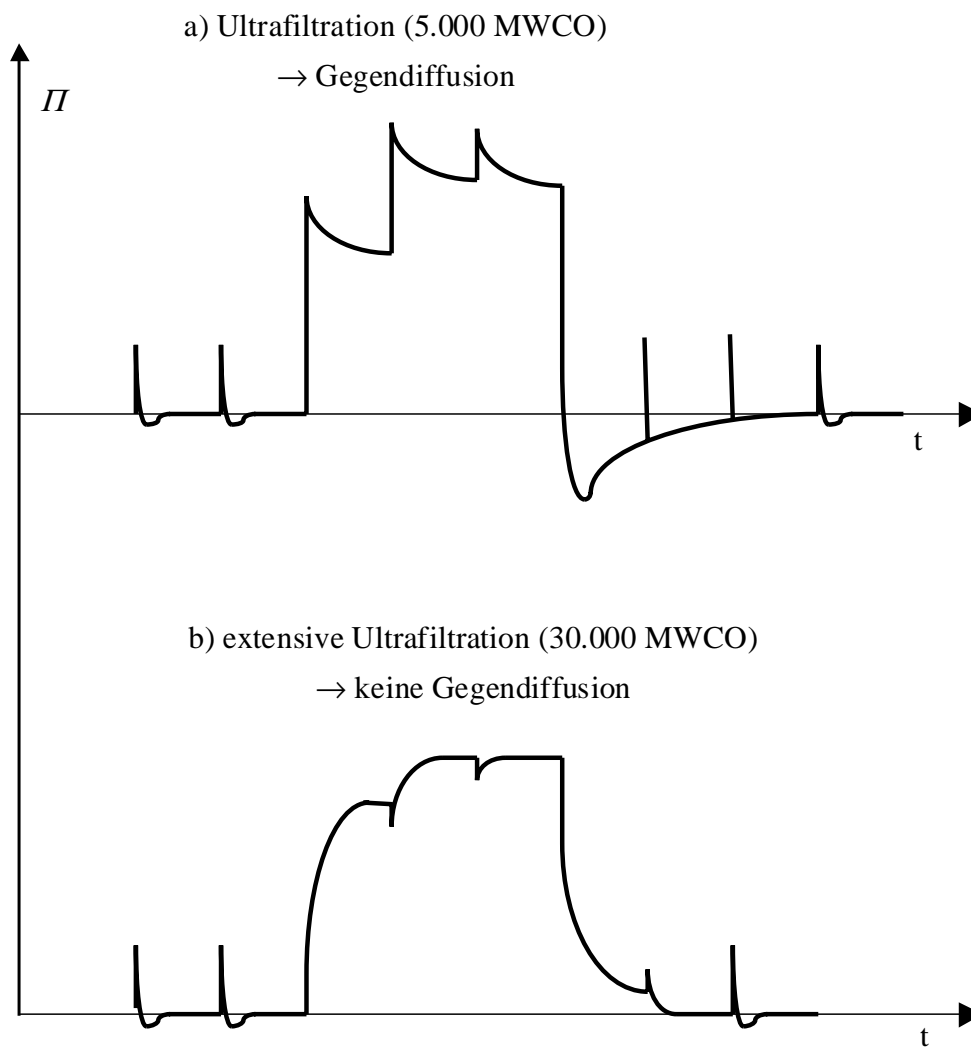


Abb. 14: Auswirkung niedermolekularer Verunreinigungen auf den gemessenen osmotischen Druck. Die Injektionen erfolgen jeweils an den senkrechten Ausschlägen.

Tabelle 4: Ergebnisse der osmotischen Messung von PPP2I in H₂O

Probe	$c / (\text{g L}^{-1})$	$h \cdot 10 / \text{m}$	$\frac{\Pi}{c_P}$ Pa L g ⁻¹	ϕ
1	0,1126	0,146	143	0,102
2	0,2013	0,276	271	0,144
3	0,3803	0,523	513	0,163
4	0,7609	1,050	1030	0,175
5	1,1966	1,680	1648	0,179
6	1,7738	2,494	2447	0,185
7	2,3704	3,290	3227	0,186
8	2,7652	3,800	3728	0,195
9	3,5751	4,750	4660	0,197

Tabelle 5: Ergebnisse der osmotischen Messung von PPP2Cl in H₂O

Probe	$c / (\text{g L}^{-1})$	$h \cdot 10 / \text{m}$	$\frac{\Pi}{c_P}$ Pa L g ⁻¹	ϕ
1	0,1015	0,101	83	0,097
2	0,2041	0,279	231	0,133
3	0,4051	0,623	517	0,149
4	0,8067	1,300	1080	0,157
5	1,2175	2,008	1669	0,160
6	1,8011	3,017	2508	0,163
7	2,3574	3,963	3294	0,163
8	2,8814	4,912	4083	0,166

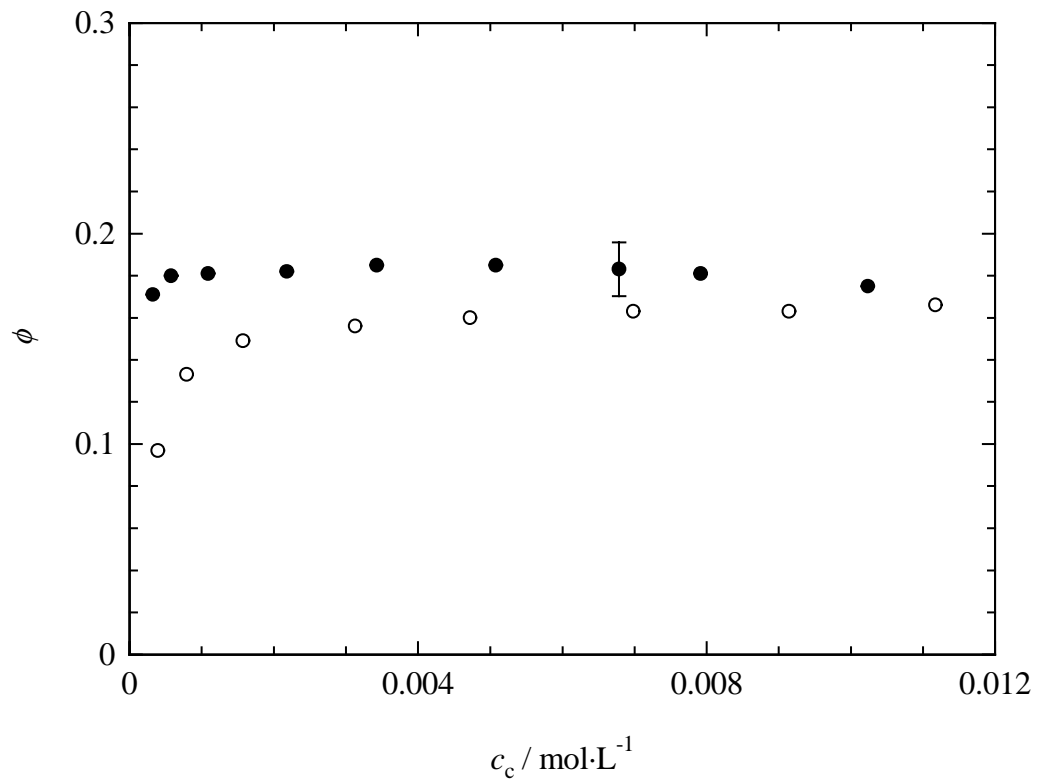


Abb. 15: Osmotischer Koeffizient von PPP2I (●) und PPP2Cl (○).

5.3 Zweiwertige Gegenionen

Die Vorbereitung der Messungen für das PEL-System mit zweiwertigen Gegenionen entsprechen denen der PEL PPP2I und PPP2Cl. Der Gegenionenaustausch erfolgt ausgehend von PPP2I mit Na₂SO₄-Lösung, $c = 1$ mmol/L, über eine Membran aus regenerierte Zellulose mit einem Cut-Off von 5000 Dalton.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Messung aufgeführt und in Abb. 16 grafisch dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der osmotischen Messung von PPPSO₄

Probe	$c / (\text{g L}^{-1})$	$h \cdot 10 / \text{m}$	Π/c_P Pa L g ⁻¹	ϕ
1	0,0489	0,020	16,628	0,083
2	0,1071	0,031	25,7734	0,059
3	0,1975	0,055	45,727	0,057
4	0,3953	0,107	88,9598	0,055
5	0,7943	0,212	176,2568	0,054
6	1,1948	0,324	269,3736	0,055
7	1,7371	0,481	399,9034	0,056
8	2,3958	0,676	562,0264	0,058
9	2,9792	0,833	692,5562	0,057
10	3,4537	0,935	777,359	0,055
11	3,0458	0,864	718,3296	0,058

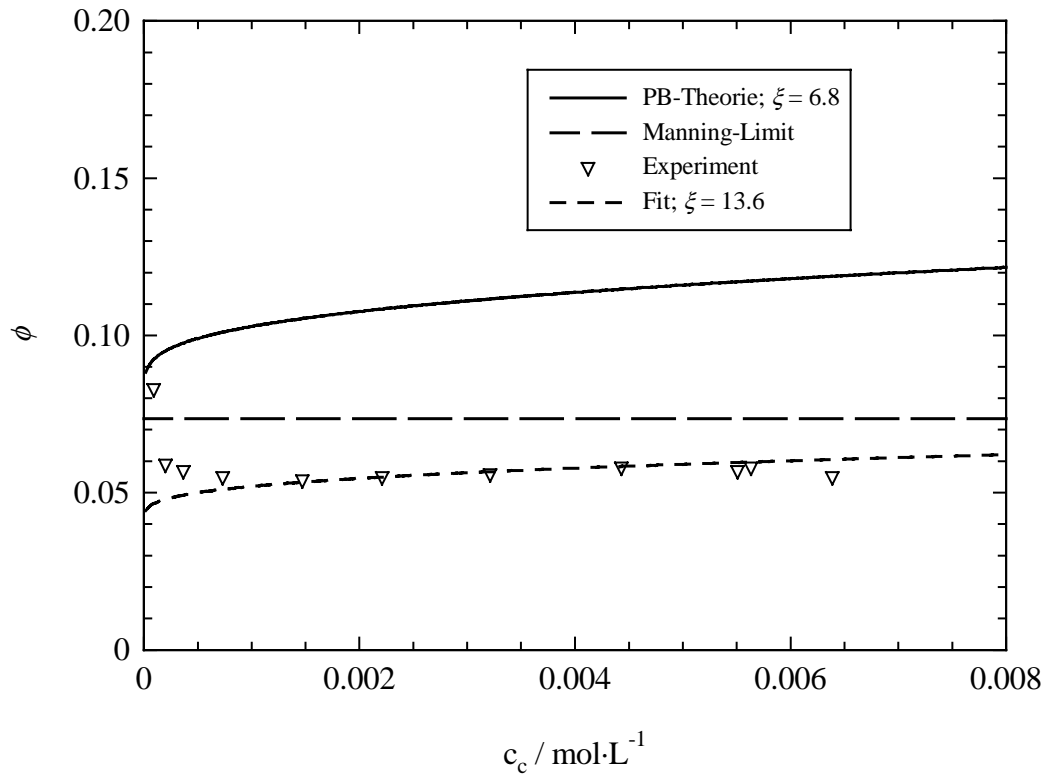


Abb. 16: Osmotischer Koeffizient von PPPSO4.

Der osmotische Koeffizient für das System PPPSO4 liegt mit Werten um 0,05 signifikant unter dem nach Gl. (79) berechneten MANNING-Limit von 0,07. Da das MANNING-Limit die untere Grenze für den osmotischen Koeffizienten bei unendlicher Verdünnung darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass es in der PEL-Lösung aufgrund der starken attraktiven Wechselwirkung zwischen den divalenten Gegenionen mit den Makroionen zur Bildung von Agglomeraten gekommen ist (s. Kapitel 6.2). Daher werden die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter interpretiert.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Vergleich mit Literaturdaten

Die Experimente bestätigen schon früher gemachte Beobachtungen (Reddy, Marinsky 1970), dass schon kleine Mengen niedermolekularer Anteile die Messung des osmotischen Koeffizienten nachteilig beeinflussen. Nur wenn die PEL-Lösung einer exzessiven Reinigung mittels Ultrafiltration unterworfen wurde, war es möglich, den osmotischen Koeffizienten reproduzierbar zu messen. Die Effekte, wie sie in Abb. 14 gezeigt wurden, sind auf niedermolekulare, oligomere Bestandteile zurückzuführen, die durch die semipermeable Membran diffundieren können.

Die gemessenen osmotischen Koeffizienten sowohl mit Iodid- als auch Chlorid-Gegenionen zeigen, dass der osmotische Koeffizient praktisch über den gesamten gemessenen Bereich konstant bleibt. Dies ist in Übereinstimmung mit allen bisherigen Experimenten (Mandel 1988; Auer, Alexandrowicz 1969; Reddy, Marinsky 1970; Takahashi *et al.* 1970; Kozak *et al.* 1971; Dolar 1974; Kakehashi *et al.* 1998) und zeigt klar, dass der osmotische Koeffizient für kleine Konzentrationen eine Konstante darstellt. Die Daten zeigen weiterhin einen signifikanten Unterschied im osmotischen Koeffizienten für Iodid-Gegenionen und für Chlorid-Gegenionen. Dies steht im Widerspruch mit dem PB-Zellmodell und deutet direkt auf spezifische Wechselwirkungen der Gegenionen mit dem Makroion, die in der Theorie nicht enthalten sind (Manning 1984; Mandel 1988).

Die durchgezogene Linie in Abb. 17 wurde mit dem aus der Struktur berechneten Ladungsparameter $\xi = 3,4$ berechnet. Modellberechnungen mit variablem minimalem Kontaktabstand der Gegenionen a zeigen, dass der osmotische Koeffizient kaum davon beeinflusst wird. Veränderungen von a in der Größenordnung von 20 % verursachen im osmotischen Koeffizienten nur eine Änderung von ca. 5 %. Im Gegensatz dazu wirken sich schon kleine Änderungen im Ladungsparameter merklich auf den osmotischen Koeffizienten aus. Interessanterweise ist es bei den im Arbeitskreis parallel durchgeführten SAXS-Messungen (Guillaume 2000) genau umgekehrt, so dass sich beide Methoden in gewisser Weise ergänzen.

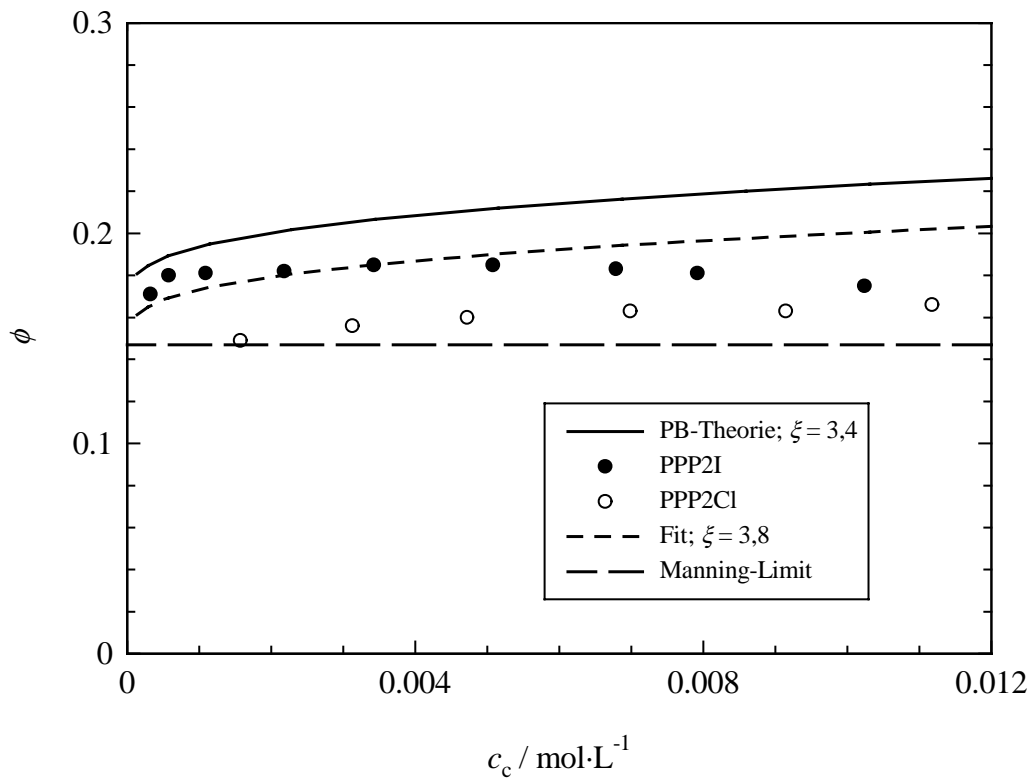


Abb. 17: Osmotischer Koeffizient von PPP2I (●) und PPP2Cl (○). Die durchgezogene Linie ist die Theoriekurve nach dem *PB-Zellmodell* für $\xi = 3,4$ und die kurz gestrichelte Linie ist ein Fit mit dem Ladungsparameter $\xi = 3,8$. Die lang gestrichelte Linie gibt das MANNING-Limit wieder.

6.2 Vergleich mit den Voraussagen des PB-Zellmodells

Da der osmotische Koeffizient nur sehr wenig vom Makroionradius a abhängt, kann ein Vergleich des experimentellen osmotischen Koeffizienten mit den Vorhersagen aus dem PB-Zellmodell ohne anpassbaren Parameter erfolgen. Wie die Daten in Abb. 17 zeigen überschätzt das PB-Zellmodell den osmotischen Koeffizienten beträchtlich, speziell im Fall der Chlorid-Ionen. Daten aus der Neutronenstreuung deuten darauf hin, dass kationische PEL die Hydrathülle von Chloridionen beträchtlich beeinflussen, was zu einem geringeren Kontaktabstand führen könnte. Das würde die im Gegensatz zu den Iodidionen erniedrigte Aktivität der Chloridionen erklären. Um den Punkt eindeutig zu klären, sind aber weitere

Experimente notwendig. Da solche Effekte für Iodid nicht erwartet werden, beschränken sich die weiteren Betrachtungen auf den osmotischen Koeffizienten von PPP2I. Der osmotische Koeffizient für PPP2I liegt zwischen den Vorhersagen des PB-Zellmodells und dem nach Gl. (79) berechneten MANNING-Limit. Nur mit einer Erhöhung des Ladungsparameters von $\xi = 3,4$ auf $\xi = 3,8$ können die Daten halbquantitativ mit dem PB-Zellmodell beschrieben werden. Interessanter Weise führen die Daten von Auer und Alexandrowicz (1969), wie in Abb. 18 zu sehen, zum selben Ergebnis.

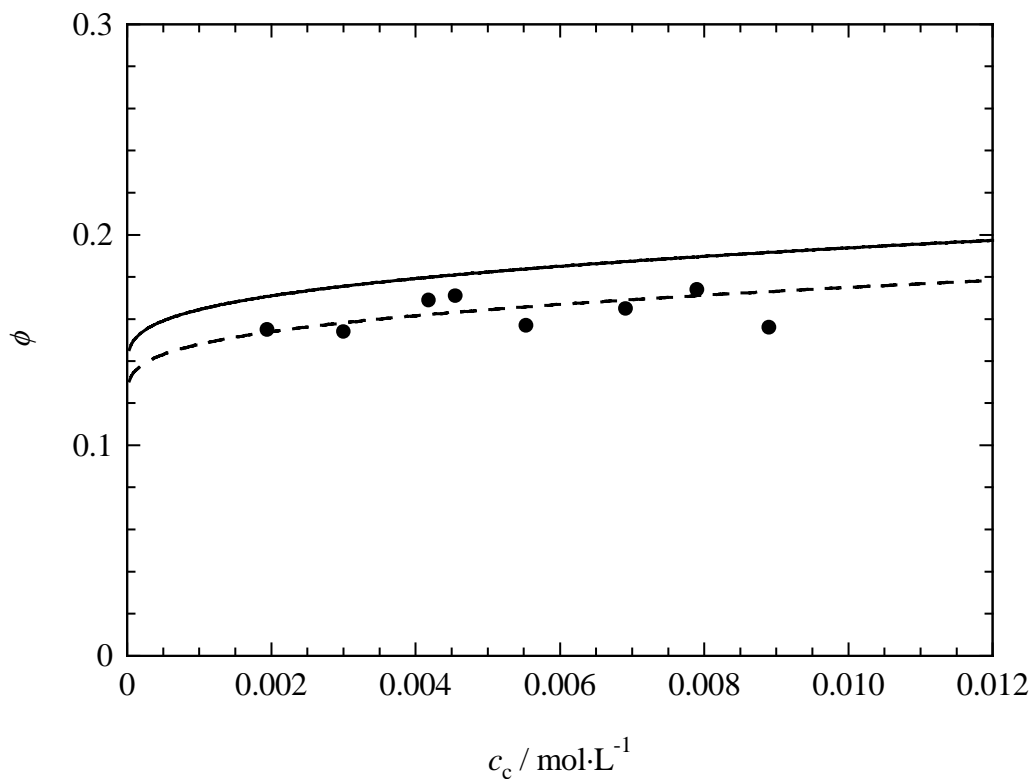


Abb. 18: Osmotischer Koeffizient von DNA in wässriger Lösung als Funktion der Gegenionenkonzentration bei 5 °C (Auer, Alexandrowicz 1969). Die durchgezogene Linie ist die Vorhersage des PB-Zellmodells für den aus der Struktur berechneten Ladungsparameters $\xi = 4,12$. Die gestrichelte Linie ist mit einem Wert von $\xi = 4,60$ berechnet.

Dies steht im Einklang mit früheren Ergebnissen für *flexible* PEL (Reddy, Marinsky 1970; Takahashi *et al.* 1970; Kozak *et al.* 1971; Dolar 1974). Auch hier wurden für ϕ Werte gefunden, die unter den Berechnungen aus dem *PB-Zellmodell* lagen. Diese Ergebnisse

wurden im Falle flexibler PEL durch einen *effektiven Ladungsparameter* ξ_{eff} erklärt, wie es in Abb. 19 gezeigt ist. Der erhöhte effektive Ladungsparameter wurde mit der lokalen Krümmung der flexiblen Hauptkette beschrieben. Dadurch „sieht“ ein Gegenion eine effektiv höher geladene Ladungskette, als bei der gestreckten Konformation. Natürlich ist diese Erklärung für die hier gemessenen kettensteifen Systeme, genau wie bei den Daten für DNA, nicht möglich.

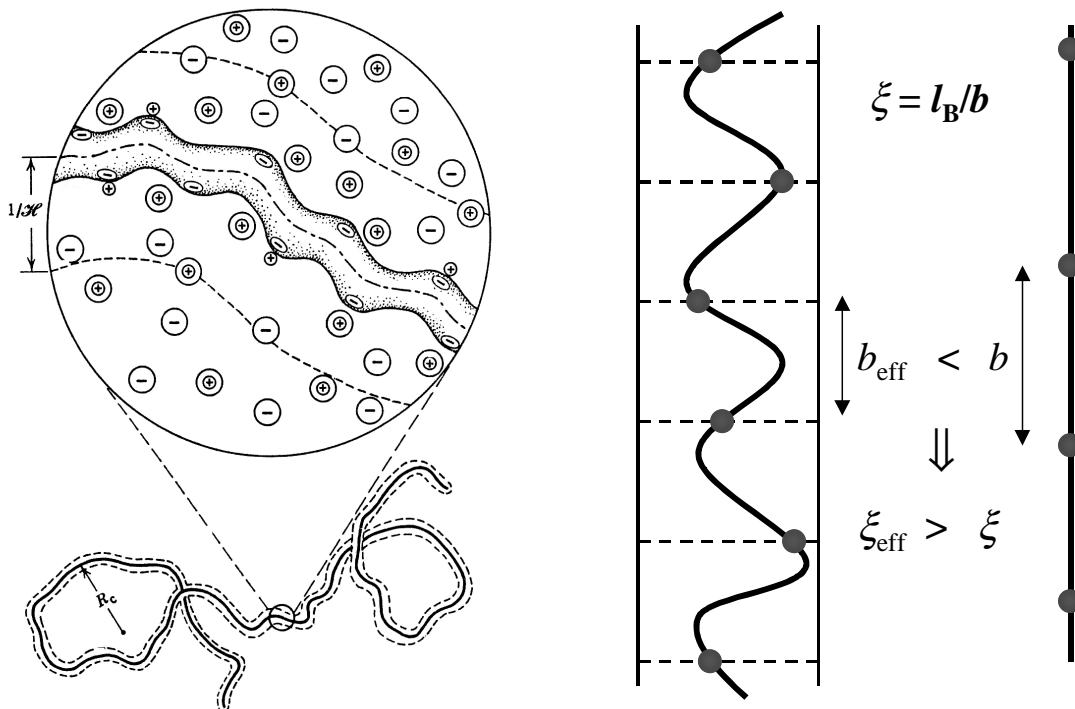


Abb. 19: Mögliche Vorstellung für einen effektiven (höheren) Ladungsparameter für flexible PEL

Ein Grund für die Diskrepanz des PB-Zellmodells und der experimentellen Daten könnte in dem *Mean-Field-Ansatz* liegen, wie es im Theorieteil schon z. T. beschrieben wurde. Dieser Punkt ist schon lange bekannt und wurde kürzlich von mehreren Autoren diskutiert (Das *et al.* 1995/1997; Deserno *et al.* 2000). Ladungsfluktuationen, die im *Mean-Field-PB-Modell* vernachlässigt werden, können bei der Anwesenheit divalenter Gegenionen auch zu Attraktionen zwischen Makroionen führen (Ha, Liu 1998). Während Korrelationseffekte von Ionen mehr für den Fall divalenter und multivalenter Gegenionen vorhergesagt werden, können sie jedoch auch bei höheren Dichten für monovalente Gegenionen zu kleinen, aber

signifikanten Unterschieden führen. Das *et al.* (1995) zeigten kürzlich sowohl mit Hilfe von Simulationen als auch mit Berechnungen im Rahmen der *PB-Theorie*, dass bei der Einbeziehung aller Ionenkorrelationen die Konzentration der Gegenionen an der Zellgrenze, die ϕ bestimmen, um 7...13 % erniedrigt ist. Die Unterschiede zwischen der Theorie und der hier durchgeführten Untersuchung übersteigen allerdings diesen Unterschied, so dass noch weitere Einflussfaktoren in Betracht gezogen werden müssen. Ein Grund für die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment könnte der Einfluss der *lokal variierenden* Permittivität sein. In direkter Nachbarschaft eines hochgeladenen Makroions kann die Permittivität beträchtlich niedriger als im Bulk sein (Lamm, Pack 1997). Weiterhin deuten die Messungen auf spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Makroion und dem Gegenion hin, die im Falle des Iodids in der VAN-DER-WAALS-Attraktion zwischen dem Makroion und dem leicht polarisierbaren Gegenion zu suchen sind. Weitere Experimente mit sterisch anspruchsvolleren und weniger polarisierbaren Gruppen könnten diesen Punkt klären

6.3 Vergleich mit Computersimulationen

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit M. Deserno und C. Holm vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz war es möglich, die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit Computersimulationen zu vergleichen (Deserno *et al.* 2001). Die Analyse des in salzfreier Lösung gemessenen osmotischen Koeffizienten erfolgt im Rahmen der *PB-Lösung* für das zylindrische Zellmodell praktisch *ohne* anpassbaren Parameter. Der osmotische Koeffizient ist nur durch den Ladungsparameter ξ , der durch die chemische Struktur bestimmt ist, den Stäbchenradius a , der aus SAXS-Messungen experimentell bestimmt wurde, und der Polyelektrolytkonzentration im Experiment bestimmt. Für die Simulation sind dies Eingabeparameter, die nicht angepasst werden.

In Abb. 20 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Zu sehen sind die Vorhersagen aus dem *PB-Zellmodell*, eine *korrelationskorrigierte PB-Theorie*, *Molekular-Dynamik-Simulationen* und die experimentellen Werte. Sowohl *korrelationskorrigierte PB-Theorie* als auch die Simulationen, die im Prinzip alle Arten von Korrelationen berücksichtigen, zeigen im Vergleich zur *PB-Theorie* eine Abnahme des osmotischen Koeffizienten. Da beide von völlig

verschiedenen Ansätzen ausgehen, kann angenommen werden, dass sie den Einfluss von Korrelationen gut beschreiben. Sie erniedrigen den osmotischen Koeffizienten jedoch nicht soweit, dass er mit den experimentellen Befunden in Einklang gebracht werden könnte. Die Abweichungen von der *PB-Theorie* nimmt bei höherer Dichte für alle Methoden zu. Dies kann unter dem Aspekt verstanden werden, dass die Korrelationen bei zunehmender Dichte immer wichtiger werden. Aufgrund des zunehmenden systematischen Fehlers für die experimentellen Werte von PPP2I bei zunehmender Konzentration wird die Abnahme des osmotischen Koeffizienten in diesem Bereich als nicht signifikant angesehen.

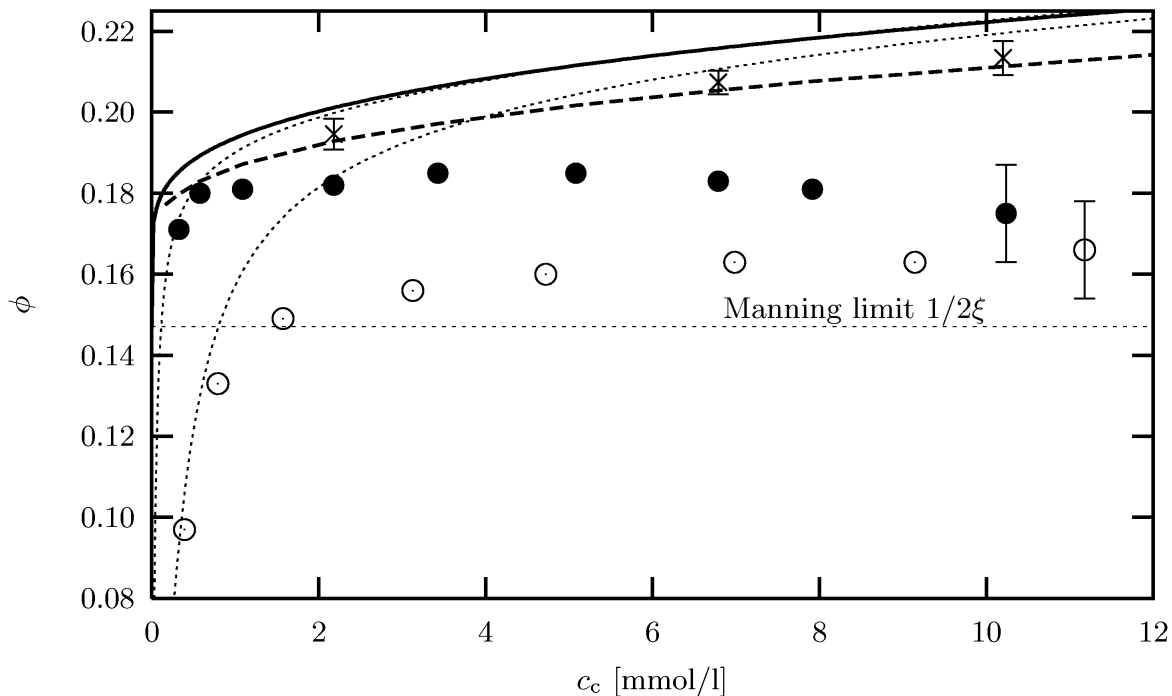


Abb. 20: Osmotischer Koeffizient von PPP2I und PPP2Cl als Funktion der Gegenionenkonzentration. Die durchgezogene Linie ist die Vorhersage aus dem PB-Zellmodell, die dick gestrichelte Linie stammt aus einer korrelationskorrigierten PB-Theorie (Barbosa *et al.* 2000). Die Punkte sind die experimentellen Ergebnisse für PPP2I, die Kreise für PPP2Cl. Der experimentelle Fehler (s. Kapitel 8.3.4) ist für jeweils einen Messpunkt eingezeichnet. Die Kreuze sind Ergebnisse aus MD-Simulationen. Die dünn gestrichelten Linien sind Vorhersagen aus dem PB-Zellmodell mit einer angenommenen Restsalzkonzentration von 2 $\mu\text{mol/L}$ (obere) und 20 $\mu\text{mol/L}$ (untere). Das MANNING-Limit ist als horizontal gestrichelte Linie eingezeichnet.

Um den Einfluss von Restsalz auf den osmotischen Koeffizienten abschätzen zu können wurde die *PB-Gleichung* für verschiedene Restsalzmengen unter Berücksichtigung von DONNAN-Gleichgewichten numerisch gelöst (Deserno *et al.* 2001). Man sieht deutlich den starken Abfall des osmotischen Koeffizienten für kleine PEL-Konzentrationen und geringe Mengen an Salzzusatz sogar bis unter das MANNING-Limit. Damit kann die Abnahme des osmotischen Koeffizienten speziell für Chlorid bis unter das MANNING-Limit durch einen sehr geringen Anteil an Restsalz während der Messung erklärt werden. Da sich die Kurven für höhere PEL-Konzentrationen sehr schnell der PB-Lösung nähern, können geringe Mengen an Fremdsalz weder den Unterschied des osmotischen Koeffizienten von Iodid und Chlorid, noch die Abweichungen von der *PB-Theorie* erklären.

Eine offensichtliche Näherung des *Zellmodells* ist die Vernachlässigung von Endeffekten bei den als unendlich lang angenommenen Stäbchen, die allerdings zu einem *höheren* osmotischen Koeffizienten führen würden (Deserno *et al.* 2001). Weitere Unzulänglichkeiten des *PB-Zellmodells* sind in molekularen Details zu suchen. So wird z. B. das Lösungsmittel als kontinuierliches Dielektrikum beschrieben obwohl Hydratationseffekte bei vielen Lösungsvorgängen eine wichtige Rolle spielen, abhängig von den hydratisierten Objekten (Bieze *et al.* 1994).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde über eine schon bekannte Precursor-Route ein kettensteifer kationischer Polyelektrolyt auf der Basis von Poly(para-phenylen) synthetisiert. Für die Polymerisation des Monomerbausteins wurde erstmals ein neuer Palladium-Katalysator eingesetzt und die ungeladenen Precursor-Polymere mittels Dampfdruckosmometrie hinsichtlich ihres Molekulargewichtes untersucht. Es wurden aber im Vergleich zu Literaturangaben nur vergleichbare Polymerisationsgrade zwischen 16 und 32 gefunden.

Durch den Austausch der Gegenionen mittels *Serum-Replacement* in einer Ultrafiltrationszelle standen für die Messung des osmotischen Koeffizienten verschiedene Systeme zur Verfügung.

Anhand eines literaturbekannten Systems konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung des osmotischen Koeffizienten in fremdsalzfreier Lösung mit dem verwendeten Osmometer möglich ist. Voraussetzung ist eine intensive Reinigung der PEL-Lösungen mittels Ultrafiltration, da sonst geringe Spuren niedermolekularer Verunreinigungen die Messungen empfindlich stören.

Seit der Arbeit von Auer und Alexandrowicz im Jahre 1969 ist dies die erste Studie zum osmotischen Koeffizienten kettensteifer Systeme. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten einen kritischen Test für die Vorhersagen des *PB-Zellmodells* darstellt. Die gemessenen Daten können durch die *PB-Theorie* nicht quantitativ beschrieben werden. Eine halbquantitative Anpassung der Messdaten konnte nur durch Erhöhung des Ladungsparameters ξ erreicht werden, was aber für kettensteife Systeme, wie in Kapitel 6.2 gezeigt, nicht möglich ist. Die Diskrepanz zwischen den Vorhersagen der *PB-Theorie* und den experimentellen Werten kann auf Vereinfachungen im *Zellmodell* wie die Vernachlässigung von Ion-Ion-Korrelationen sowie spezifische Wechselwirkungen zwischen Makroion und Gegenion zurückgeführt werden. Auch eine lokal variierende Permittivität würde zu den selben Effekten führen.

Für die Zukunft sollte die Synthese kettensteifer Systeme mit höheren Polymerisationsgraden im Vordergrund stehen, um bei osmotischen Messungen störende Effekte durch die Permeation niedermolekularer Oligomere weiter verringern zu können. Damit könnten auch Endeffekte vernachlässigt werden und molekulargewichtsabhängige Untersuchungen durchgeführt werden. Zur weiteren Untersuchung von Korrelationseffekten müssen an den schon vorhandenen Systemen Messungen mit sterisch anspruchsvollen Gegenionen durchgeführt werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Synthese

Alle Reagenzien wurden von den Firmen Fluka, Aldrich und Lancaster in der erforderlichen Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Diethylether wurde über Natrium/Benzophenon unter N₂-Atmosphäre getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

Alle Reaktionen, ausgenommen die polymeranaloge Quaternisierung, wurden mit Hilfe einer N₂/Vakuum-Linie unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Insbesondere bei der Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktion ist auf vollständigen Ausschluss von Luftsauerstoff zu achten.

Die in den Versuchsvorschriften angegebenen Äquivalente (eq) beziehen sich auf die Menge an Reaktanden, die zur vollständigen Umsetzung erforderlich ist.

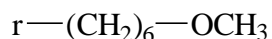
Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AMC 400 Spektrometer (400 MHz für ¹H und 100 MHz für ¹³C) bei 25 °C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard angegeben. Für die Signalmultiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Falls erforderlich, sind Protonen bzw. Kohlenstoffatome in den Signalzuordnungen mit hochgestellten Indizes, wie in den Konstitutionsformeln angezeigt, durchnummeriert.

Das in den Versuchen als „bidestilliert“ bezeichnete Wasser wurde einer Reinstwasseranlage vom Typ Milli-Qplus der Firma MILLIPORE entnommen. Das System besteht aus einem Umkehrosmodul und einem nachgeschalteten Ionenaustauscher. Die Leitfähigkeit des Produktwassers wird am Gerät selbst angezeigt und beträgt 0,055 μ S/cm.

8.1.1 Monomersynthese

8.1.1.1 6-Bromhexylmethylether 16

(Dionneau 1907; Rau, Rehahn 1994)



In einen 2 L Dreihalskolben werden 85,29 g (1,5 mol, 1 eq) Natriummethanolat, 1,5 g Kaliumiodid sowie 300 mL Diethylether vorgelegt. Zu dieser Suspension werden langsam 450 mL Methanol getropft, wobei sich das Natriummethanolat allmählich auflöst. Danach werden über einen Tropftrichter 235,8 mL (1,5 mol, 1 eq) 1,6-Dibromhexan ($w = 97\%$) in den Reaktionskolben zugetropft und der Kolbeninhalt zwei Tage unter Rückfluss gekocht. Das dabei ausfallende NaBr wird in 500 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird in zwei Portionen viermal mit je 100 mL t-Butylmethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen eingeeengt, viermal mit jeweils 50 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt (gelbes Öl) mit einer SCHREINER-BÖSHERTZ-Kolonnen bei einem Rücklaufverhältnis von 120:1 und einem Druck von 47 mbar fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 91,58 g (0,45 mol, 31 %) farbloses Öl

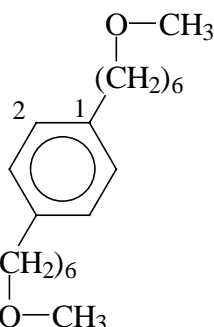
Siedepunkt: 117 - 118 °C ($p = 47$ mbar)

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 1,40; 1,48; 1,59; 1,87$ (4m, 8H, Br-CH₂-(CH₂)₄); 3,33 (s, 3H, O-CH₃);
3,37 (t, 2H, CH₂-O); 3,41 (t, 2H, Br-CH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 25,29; 27,94; 29,39; 32,68$ (4t, Br-CH₂-(CH₂)₄); 33,68 (t, Br-CH₂); 58,46 (q, CH₃);
72,57 (t, CH₂-O)

8.1.1.2 1,4-Bis(6-methoxyhexyl)benzol **18**(Rehahn *et al.* 1988; Rau, Rehahn 1994)

Zu einer Mischung aus 12,46 g (0,51 mol, 1,56 eq) ausgeheizten Magnesiumspänen und 300 mL Diethylether werden ca. 30 mL einer Lösung von 80 g (0,41 mol, 1,25 eq) 6-Bromhexylmethylether **16** in 100 mL Diethylether zudosiert. Nach dem Starten der exothermen Grignard-Reaktion durch Erhitzen, wird der Rest der Bromidlösung unter Kühlung mit Eiswasser derart zugetropft, dass der Ether nur leicht siedet. Anschließend erhitzt man die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss, wobei sich eine zweite Phase bildet. In einer weiteren Apparatur werden 24,1 g (164 mmol, 1 eq) 1,4-Dichlorbenzol und 222,2 mg (0,41 mmol) Dichlor(1,3-bis(diphenylphosphino)propan)nickel-II ("Triphos-Katalysator") in 200 mL Diethylether vorgelegt. Dazu werden 40 mL der zuvor hergestellten Grignard-Verbindung getropft und die Kupplungsreaktion wiederum durch vorsichtiges Erwärmen gestartet. Dabei erfolgt ein Farbwechsel der Mischung von rot nach grün. Das restliche Grignard-Reagenz wird abermals so zugegeben dass der Ether nur leicht siedet. Anschließend kocht man den Ansatz zwei Tage unter Rückfluss, wobei allmählich MgBrCl ausfällt. Unter Eiskühlung wird solange vorsichtig mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert, bis ein klares Zweiphasensystem entsteht. Die wässrige Phase extrahiert man zweimal mit 80 mL t-Butylmethylether. Die vereinigten organischen Lösungen werden dreimal mit 70 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem die Lösungsmittel entfernt worden sind, destilliert man das Rohprodukt über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum ($p = 4 \cdot 10^{-1}$ mbar, $T = 160 - 178$ °C).

Ausbeute: 32,19 g (105 mmol, 67 %) farbloses Öl

Siedepunkt: 160 - 178 °C ($p = 4 \cdot 10^{-1}$ mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

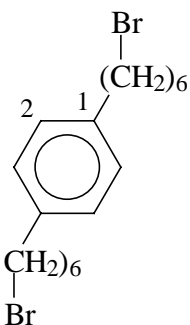
$\delta = 1,35$; $1,56$ (2m, 16H, Aryl- CH_2 - $(\text{CH}_2)_4$); $2,56$ (t, 4H, Aryl- CH_2); $3,31$ (s, 6H, O- CH_3);
 $3,34$ (t, 4H, CH_2 -O); $7,06$ (s, 4H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 25,91$; $29,06$; $29,48$; $31,38$; $35,35$ (5t, CH_2); $58,37$ (q, O- CH_3); $72,74$ (t, CH_2 -O);
 $128,11$ (d, C^2); $139,79$ (s, C^1)

8.1.1.3 1,4-Bis(6-bromhexyl)benzol **19**

(Close *et al.* 1949; Rau, Rehahn 1993b; Rau, Rehahn 1994)



45,97 g (150 mmol, 1 eq) 1,4-Bis(6-methoxyhexyl)benzol **18** werden mit 315,8 mL (1,8 mol, 6 eq) einer 5,7 molaren Lösung von HBr in konzentrierter Essigsäure 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die braune Mischung in 1,4 L Wasser gegossen und das Rohprodukt viermal mit 300 mL t-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man vorsichtig dreimal mit 200 mL einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung ($c = 1$ mol/L) und anschließend zweimal mit 200 mL Wasser. Nach der Trocknung über MgSO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert und das braune Rohprodukt durch Umkristallisation in zweimal 1400 mL Methanol gereinigt.

Ausbeute: 34,06 g (84 mmol, 56 %) weiße, glänzende Plättchen

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

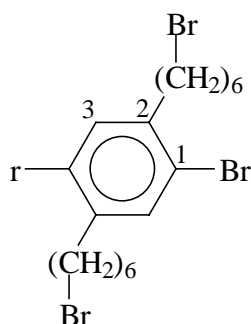
$\delta = 1,34; 1,45; 1,61; 1,84$ (4m, 16H, Aryl- CH_2 - $(\text{CH}_2)_4$); $2,57$ (t, 4H, Aryl- CH_2);
 $3,37$ (t, 4H, CH_2 -Br); $7,07$ (s, 4H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 27,96; 28,33; 31,21; 32,68; 33,80; 35,31$ (6t, CH_2); $128,19$ (d, C^2); $139,71$ (s, C^1)

8.1.1.4 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol 20

(Rehahn *et al.* 1988; Rau, Rehahn 1994)



40,42 g (100 mmol, 1 eq) 1,4-Bis(6-bromohexyl)benzol 19 und 10,2 g Iod werden in 200 mL Methylenchlorid gelöst. Der Kolben wird lichtdicht mit Aluminiumfolie verpackt und die Lösung unter sanften Rückfluss gebracht. Dann werden langsam 10,8 mL (0,210 mol, 1,05 eq) Brom gelöst in 100 mL Methylenchlorid zugetropft. Die dabei entstehende Bromwasserstoffsäure wird in einer wässrigen NaOH-Lösung aufgefangen. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen über Nacht mit 250 mL Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/L}$) intensiv gerührt. Das Methylenchlorid wird unter leicht vermindertem Druck abdestilliert. Zurück bleibt ein Zwei-Phasen-Gemisch, welches mit 200 mL Toluol versetzt wird. Nachdem die organische Phase abgetrennt ist, extrahiert man die wässrige Phase dreimal mit 200 mL Toluol und wäscht die vereinigten organischen Lösungen dreimal mit 140 mL Wasser. Die org. Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zuletzt wird der beige Feststoff in ca. 300 mL einer Mischung aus Hexan / Ethanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 41,23 g (73,36 mmol, 73 %) beige, glänzende Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

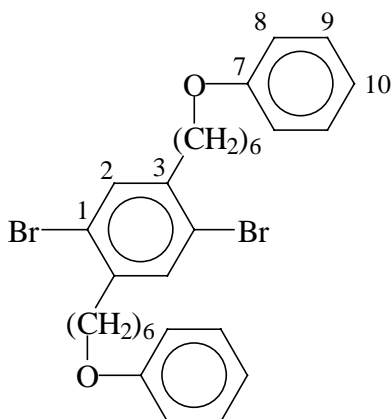
$\delta = 1,41; 1,49; 1,60; 1,87$ (4m, 16H, Aryl- CH_2 - $(\text{CH}_2)_4$); $2,65$ (t, 4H, Aryl- CH_2);
 $3,40$ (t, 4H, CH_2 -Br); $7,35$ (s, 2H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 27,87; 28,35; 29,52; 32,62; 33,75; 35,31$ (6t, CH_2); $123,03$ (s, C^1); $133,76$ (d, C^3);
 $141,08$ (s, C^2)

8.1.1.5 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)benzol 21

(McElvain 1946; Rau 1993; Rau, Rehahn 1994)



Durch Auflösen von 13,39 g (0,14 mol, 2 eq) Phenol und 11,97 g (0,12 mol, 1,75 eq) Natrium-*t*-butylat in 300 mL DMF und anschließendes zweistündiges Refluxieren wird eine Lösung von Natriumphenolat hergestellt. Zu der erkalteten Lösung werden 20,00 g (35,58 mmol, 1 eq) 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol 20 in 100 mL Toluol sowie 200 mg KI gegeben und die Reaktionsmischung für 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen löst man das gebildete NaBr in 300 mL Wasser. Die wässrige Phase wird viermal mit 120 mL Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zuerst mit dreimal 100 mL 2N NaOH und dann dreimal mit 60 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird die org. Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 150 mL Hexan umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung erfolgt eine Filtration über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel, ehe eine nochmalige Umkristallisation des Rohproduktes in 150 mL Hexan stattfindet.

Ausbeute: 15,57 g (26,45 mmol, 74 %) weiße, glänzende Plättchen

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

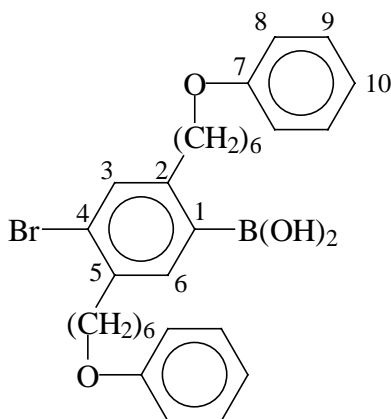
$\delta = 1,44$; $1,51$; $1,62$; $1,80$ (4m, 16H, Aryl- CH_2 -(CH_2) $_4$); $2,65$ (t, 4H, Aryl- CH_2);
 $3,95$ (t, 4H, CH_2 -O); $6,91$ (m, 6H, H^8 , H^{10}); $7,27$ (m, 4H, H^9); $7,35$ (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 25,84$; $29,03$; $29,17$; $29,70$; $35,41$ (5t, CH_2); $67,70$ (t, CH_2 -O); $114,45$ (d, C^8);
 $120,46$ (d, C^{10}); $123,05$ (d, C^1); $129,39$ (d, C^9); $133,77$ (d, C^3); $141,19$ (s, C^2);
 $159,04$ (s, C^7)

8.1.1.6 4-Brom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)benzolboronsäure **6**

(Rehahn *et al.* 1989b; Rau, Rehahn 1994)



Eine Lösung von 20,00 g (34 mmol, 1 eq) 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)benzol **21** in 300 mL Diethylether und 300 mL Toluol wird mit Aceton/Trockeneis auf -55 °C abgekühlt. Zu der entstandenen Suspension werden 17,7 mL (44,18 mmol, 1,3 eq) einer 2,5 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Den Kolbeninhalt lässt man allmählich auftauen, wobei sich ab -10 °C eine homogene Lösung bildet, die sich zunehmend gelb färbt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend mit Aceton/Trockeneis nochmals auf -60 °C abgekühlt, wobei die Lösung nun homogen bleibt. Danach werden 13,6 mL (122 mmol, 3,6 eq) Trimethylborat auf einmal zugespritzt. Die entstandene weiße Suspension wird weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Der Ansatz wird mit 400 mL Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) hydrolysiert, wobei der weiße Feststoff verschwindet, und anschließend über Nacht weitergerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 50 mL Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wird das gelbliche Öl in einer Mischung aus 100 mL Petrolether und ca. 25 mL Toluol gelöst. Die klare Lösung wird mit 100 mL Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) solange kräftig geschüttelt, bis der weiße ausfallende Niederschlag nicht mehr an der Innenwand des Kolbens kleben bleibt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird in 200 mL heißem Toluol gelöst und warm auf eine Kieselgelsäule aufgetragen. Die Verunreinigungen werden mit 9 L Toluol als Laufmittel abgetrennt und die Bromboronsäure mit 8 L *t*-Butylmethylether als mobiler Phase eluiert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird das verbleibende Öl wiederum in 100 mL Petrolether und ca. 25 mL Toluol aufgenommen und erneut mit Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) angesäuert. Die Aufarbeitung des ausfallenden Produktes erfolgt analog der obigen Beschreibung.

Ausbeute: 10,21 g (18,5 mmol, 54 %) weißes Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO):

$\delta = 1,33; 1,41; 1,51; 1,69$ (4m, 16H, Aryl- CH_2 -($\underline{\text{CH}_2}$)₄); 2,62, 2,69 (2t, 4H, Aryl- CH_2);
3,91; 3,93 (2t, 4H, CH_2 -O); 6,90 (m, 6H, $\text{H}^8, \text{H}^{10}$); 7,26 (m, 4H, H^9); 7,30;
7,33 (2s, 2H, H^3, H^6); 3.36, 8,10 (2s, 2H, $\text{B}(\text{OH})_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO):

$\delta = 24,91; 28,23; 28,34; 29,22; 31,56; 34,09; 34,61$ (7t, CH_2); 67,18 (t, CH_2 -O);
114,35 (d, C^8); 120,28 (d, C^{10}); 124,10 (s, C^4); 129,41 (d, C^9); 131,99;
135,31 (2d, $\text{C}^3; \text{C}^6$); 135,57 (s, C^1); 137,07 (s, C^5); 146,23 (s, C^2); 158,62 (s, C^7)

8.1.2 Palladium-Katalysatoren

8.1.2.1 Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) 22

(Coulson 1972)

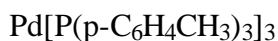


In einem Zweihalskolben werden 5,361 mg (3 mmol, 1 eq) Palladiumdichlorid und 3,93 g (15 mmol, 1,25 eq) Triphenylphosphin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Nach Zugabe von 36 mL entgastem DMSO wird erneut evakuiert, um den vollständigen Ausschluss von Luftsauerstoff zu gewährleisten. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 140 °C erhitzt, wobei sich eine klare orangefarbene Lösung bildet. Das Ölbad wird nun entfernt und nach 10 min. kräftigem Rühren 0,6 g (12 mmol, 1,6 eq) Hydrazinhydrat zugegeben. Während des Abkühlens der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, fällt das Produkt als feinkristalliner gelber Niederschlag aus. Dieser wird unter Inertgasatmosphäre abfiltriert, mit wenig Ethanol und Ether gewaschen und über Nacht im Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 3,17 g (2,73 mmol, 91 %) feinkristalliner gelber Feststoff

8.1.2.2 Tris(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) 23

(Tolman *et al.* 1972)



In einem Zweihalskolben werden 2,707 mg (1,5 mmol, 1 eq) Palladiumdichlorid und 2,28 g (7,5 mmol, 1,7 eq) Triphenylphosphin unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt.³

³ In der Literaturvorschrift der Autoren wurden Palladiumdichlorid und Triphenylphosphin in Anlehnung an die Vorschrift von Coulson (s. Kapitel 8.1.2.1) im *Molverhältnis* von 1 : 5 eingesetzt. Da bei der Reaktion pro Formelumsatz aber nur sechs statt acht Mol der Phosphin-Komponente benötigt werden (s. Kapitel 4.2.2.2), erhält man ein *Äquivalentverhältnis* von 1 : 1,7 statt 1 : 1,25. Da keine weiteren Hinweise auf die Notwendigkeit einer höheren Phosphin-Konzentration bei der Reaktion gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Synthese, wie bei Coulson beschrieben, auch mit 1,25 Äquivalenten durchgeführt werden kann.

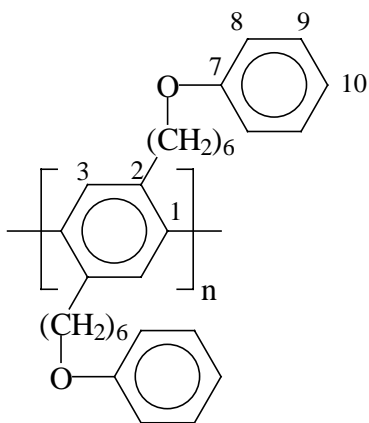
Nach Zugabe von 20 mL entgastem DMSO wird erneut evakuiert, um den vollständigen Ausschluss von Luftsauerstoff zu gewährleisten. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 150 °C erhitzt, wobei sich eine klare orangefarbene Lösung bildet. Das Ölbad wird nun entfernt und nach 10 min. kräftigem Rühren 0,3 g (6 mmol, 1,6 eq) Hydrazinhydrat zugegeben. Während des Abkühlens der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, fällt das Produkt als feinkristalliner gelber Niederschlag aus. Dieser wird unter Inertgasatmosphäre abfiltriert, mit wenig Ethanol und Ether gewaschen und über Nacht im Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 1,33 g (1,3 mmol, 87 %) feinkristalliner gelber Feststoff

8.1.3 Polymersynthese und polymeranaloge Reaktionen

8.1.3.1 Poly(2,5-bis(6-phenoxyhexyl)-1,4-phenylen) 7

(Rau, Rehahn 1994)



In einem Reaktionskolben werden 3,01 g (5,4 mmol, 1 eq) 4-Brom-2,5-bis(6-phenoxyhexyl)-benzolboronsäure 6 vorgelegt. Die Apparatur wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach der Zugabe von 50 mL Toluol und 100 mL wässriger Na₂CO₃-Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) wird die Reaktionsmischung vier- bis fünfmal entgast und zu der weißen Suspension 27,5 mg (0,027 mmol, 0,5 mol-%) Pd[P(p-tol)₃]₃ 23 gegeben. Nach fünf Tagen Erhitzen unter Rückfluss werden 2 mL Brombenzol zugegeben und die Reaktionsmischung

für weitere 12 Stunden erhitzt. Nachdem die wässrige Phase abgetrennt worden ist, wird das Rohpolymer durch die Zugabe von 1,5 L Methanol ausgefällt. Der faserige Feststoff wird abfiltriert, mit verd. HCl ($c = 2 \text{ mol/L}$) sowie Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung erfolgt eine Extraktion des Rohproduktes in einer Soxhlett-Apparatur mit Toluol. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer stark eingengt und das Polymer erneut durch Eingießen von 1,5 L Methanol ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert, über P_2O_5 getrocknet und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 1,97 g (4,6 mmol, 85 %) weißes, faseriges Polymer

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

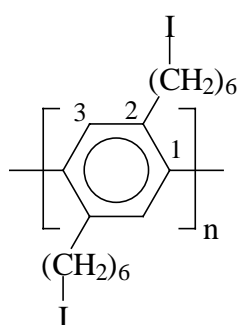
$\delta = 1,37; 1,55; 1,66; 1,70$ (4m, 16H, Aryl- CH_2 - $(\text{CH}_2)_4$); 2,49 (m, 4H, Aryl- CH_2);
3,85 (m, 4H, CH_2 -O); 6,85 (m, 6H, $\text{H}^8, \text{H}^{10}$); 7,21 (m, 6H, H^3, H^9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 25,95; 29,27; 31,03; 32,88$ (4t, CH_2); 67,67 (t, CH_2 -O); 114,38 (d, C^8); 120,41 (d, C^{10});
129,35 (d, C^9); 130,36 (d, C^3); 137,30 (s, C^2); 139,80 (s, C^1); 159,01 (s, C^7)

8.1.3.2 Poly(2,5-bis(6-iodhexyl)-1,4-phenylen) **8**

(Rau, Rehahn 1994)



3,73 g (8,70 mmol, 1 eq) Poly(2,5-bis(6-phenoxyhexyl)-1,4-phenylen) **7** werden in 40 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 11,8 mL (87,03 mmol, 5 eq) Trimethylsilyliodid versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 6 Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei am fünften Tag 5,9 mL (2,5 eq) Trimethylsilyliodid nachdosiert werden. Die Lösung wird langsam in 1,4 L

Methanol gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Methanol gewaschen und über P₂O₅ im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,27 g (98,9 %) rotbraunes Pulver

¹H-NMR (CDCl₃):

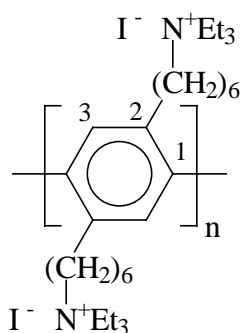
δ = 1,33 (m, 8H, Aryl-CH₂-CH₂-(CH₂)₂); 1,56 (m, 4H, Aryl-CH₂-CH₂);
 1,77 (m, 4H, CH₂-CH₂-I); 2,46 (m, 4H, Aryl-CH₂); 3,17 (m, 4H, CH₂-I);
 7,15 (s, 2H, Aryl-H)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 7,30 (t; CH₂-I); 28,55; 30,33; 30,98; 32,72; 33,45 (5t, CH₂); 130,25 (d, C³);
 137,13 (s, C²); 139,67 (s, C¹)

8.1.3.3 Poly(2,5-bis(6-triethylammoniumiodid)hexyl-1,4-phenylen) **9a**

(Brodowski *et al.* 1996)



Eine Lösung von 2,59 g (5,22 mmol, 1 eq) Poly(2,5-bis(6-iodhexyl)-1,4-phenylen) **8** in 150 mL Chloroform wird nach Zugabe von 35 mL Acetonitril und 44 mL (313.2 mmol, 30 eq) Triethylamin 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der sich nach ca. 4 Stunden bildende Niederschlag wird durch portionsweise Zugabe von dreimal 30 mL Acetonitril wieder aufgelöst und die Lösung weiter über Nacht erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abdestilliert und der Rückstand in ca. 300 mL heißem bidestilliertem Wasser gelöst. Ein zurückbleibender, gelartiger Rückstand wird abzentrifugiert. Die Lösung wird in einer Ultrafiltrationszelle (NMWL 1000) mit bidestilliertem Wasser bei 1 bar gereinigt (s. Kapitel

8.1.4), bis die Leitfähigkeit des Filtrats weniger als 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt und anschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute: 3,08 g (85 %) cremefarbene, faserige Substanz

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN):

$\delta = 1,26; 1,35; 1,53, 1,66$ (4m, 30H, CH_2, CH_3); 2,35; 2,56 (2m, 4H, Aryl- CH_2);
3,34 (m, 16H, $(\text{CH}_2)_4\text{-N}^+$); 7,18 (s, 2H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN):

$\delta = 8,11$ (q, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 22,30; 26,63; 29,60; 31,42; 33,28 (5t, CH_2);
53,55 (t, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 57,65 (t, $\text{CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 131,15 (d, C^3);
138,12 (s, C^2); 140,34 (s, C^1)

8.1.4 Reinigung der PEL durch Ultrafiltration

Die Reinigung der wässrigen PEL-Lösungen nach der Synthese, bzw. die Abtrennung niedermolekularer Bestandteile aus den Lösungen vor der Osmometrie, erfolgte in Ultrafiltrationszellen der Firma AMICON, die inzwischen von der Firma MILLIPORE übernommen wurde. Diese haben ein Volumen von 350 mL und sind bis zu 5 bar druckstabil. Die verwendeten Membranen wurden von der Firma MILLIPORE bezogen und besitzen einen Durchmesser von 76 mm. Dabei handelt es sich um sog. *asymmetrischen* Membranen aus regenerierte Zellulose, bei denen die sehr dünne Membranschicht zur Stabilisierung auf einer stabilen, aber flexiblen Stützschrift mit wesentlich größerer Porenweite aufgebracht, die das Polymer ungehindert durchdringen kann. Diese Membranen werden hauptsächlich zur Ultrafiltration eingesetzt, da hier die mechanische Beanspruchung durch den Druck und das Rühren in der Filtrationszelle wesentlich größer sind. Die untere Molmassengrenze (Cut-Off) für die Durchlässigkeit eines Polymers wird durch die Güte der Membran bestimmt. Sie wird bei Membranen der Firma MILLIPORE als nominelle Molekulargewichtsgrenze (*Nominal Molecular Weight Limit*, NMWL) in Daltons angegeben. Sie kann nur als grober Anhaltspunkt dienen, da die Trennschärfe stark von der Beschaffenheit des

Membranmaterials (mikroskopische Struktur, Porengeometrie) und von den Eigenschaften der zu messenden Polymerlösung (Molmassenverteilung, Struktur des Polymers) abhängt. Bei der Reinigung der Polymerlösung durch Ultrafiltration kommt als weiterer Parameter der Druck in der Ultrafiltrationszelle hinzu, da bei steigendem Druck die Trennschärfe abnimmt.⁴ Für die Auswahl einer Membran bezüglich der Ausschlussgrenze gilt die Daumenregel, dass der Cut-Off der Membran drei- bis sechsmal unter der Molmasse des Polymers liegen soll, welches man im Retentat haben möchte.⁵ In Tabelle 7 sind die für die Ultrafiltration verwendeten Membranen zusammengefasst.

Tabelle 7. Verwendetes Membranmaterial bei der Ultrafiltration

Bezeichnung	Membranmaterial	NMWL	Aufbau	Firma
PLAC 07610	regenerierte Zellulose	1000	asymmetrisch	Millipore
PLCC 07610	regenerierte Zellulose	5000	asymmetrisch	Millipore
PLTK 07610	regenerierte Zellulose	30000	asymmetrisch	Millipore

Der für die Filtrationen benutzte Druck von 1 bar wird einer Stickstoff-Druckgasflasche entnommen. Der Ultrafiltrationszelle ist ein Vorratsgefäß mit einem Volumen von 2 L vorgeschaltet, so dass in Abhängigkeit der Porengröße der verwendeten Membran bis zu mehreren Stunden kein Lösungsmittel oder Serum nachgefüllt werden muss.

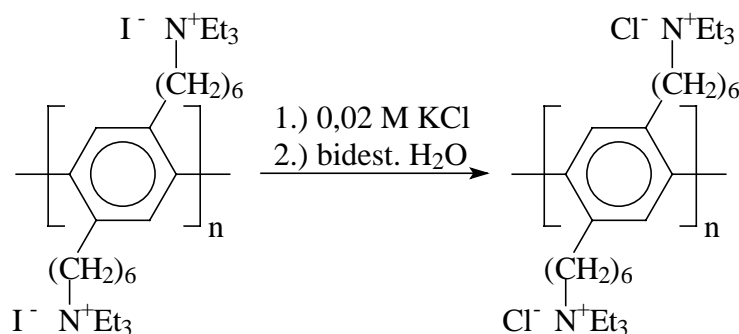
8.2 Gegenionenaustausch

Für den Austausch der Gegenionen des PEL PPP2I (**9a**) werden ca. 100 mg des PEL in 300 mL bidestilliertem gelöst und in einer Ultrafiltrationszelle (Membran: PLCC 07610, regenerierte Zellulose, 5000 NMWL) mit der entsprechenden Salzlösung bei einem Druck

⁴ Gebrauchsanleitung für Ultrafiltrations-Membranen der Firma AMICON.

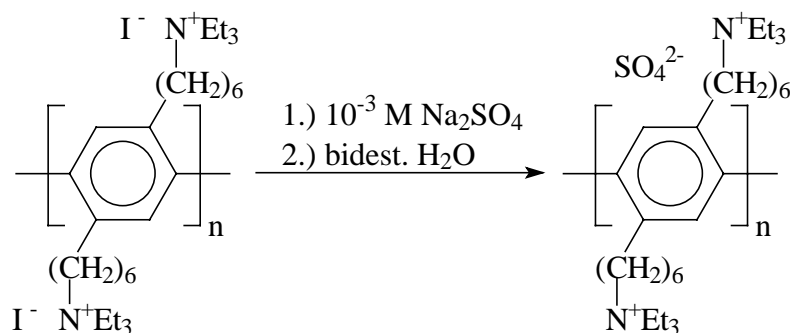
⁵ Katalog „The Filter Book“ der Firma GELMAN SCIENCES, 1998, S.89.

von 1 bar gespült. Um ein Aussalzen des PEL zu verhindern, darf die Konzentration der Salzlösung nicht zu groß sein. Für die Umsetzung von PPP2I **9a** zu PPP2Cl **9b** eine Lösung von KCl mit $c(\text{KCl}) = 0,02 \text{ mol/L}$ eingesetzt (Wittemann 2000).



Schema 15

Für den Austausch der Iodidionen gegen Sulfationen (PPP2I **9a** → PPPSO₄ **9c**) wird aufgrund der stärkeren Wechselwirkung der zweifach geladenen Sulfationen mit dem Makroion eine Natriumsulfat-Lösung mit $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mmol/L}$ benutzt (Wittemann 2000).



Schema 16

Die PEL-Lösungen werden mit ca. 4 L der jeweiligen Salzlösung gespült und anschließend mit 8 L bidestilliertem Wasser gereinigt. Der vollständige Austausch der Gegenionen wird durch UV-Spektroskopie nachgewiesen.

8.3 Membranometrie

8.3.1 Gerätebeschreibung

Für diese Arbeit wurde ein elektronisches Membranosmometer OSMOMAT 090 der Firma GONOTEC verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 21 gegeben. Es besteht aus einer osmotischen Zelle, die in einem Zellenthermostaten untergebracht ist. Die osmotische Zelle ist durch eine semipermeable Membran in zwei Zellenhälften geteilt. In der unteren, nach außen hermetisch abgedichteten Messzellenhälfte, die mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist, ist ein Präzisionsdruckmesssystem eingebaut. Die obere Messzellenhälfte ist in Form eines mäanderförmigen Kanalsystems großflächig über der semipermeablen Membran angeordnet. Ein Einfülltrichter und ein Auslasshahn gestatten das Spülen und Füllen der Zelle mit Lösungsmittel und den jeweiligen Polymerlösungen.

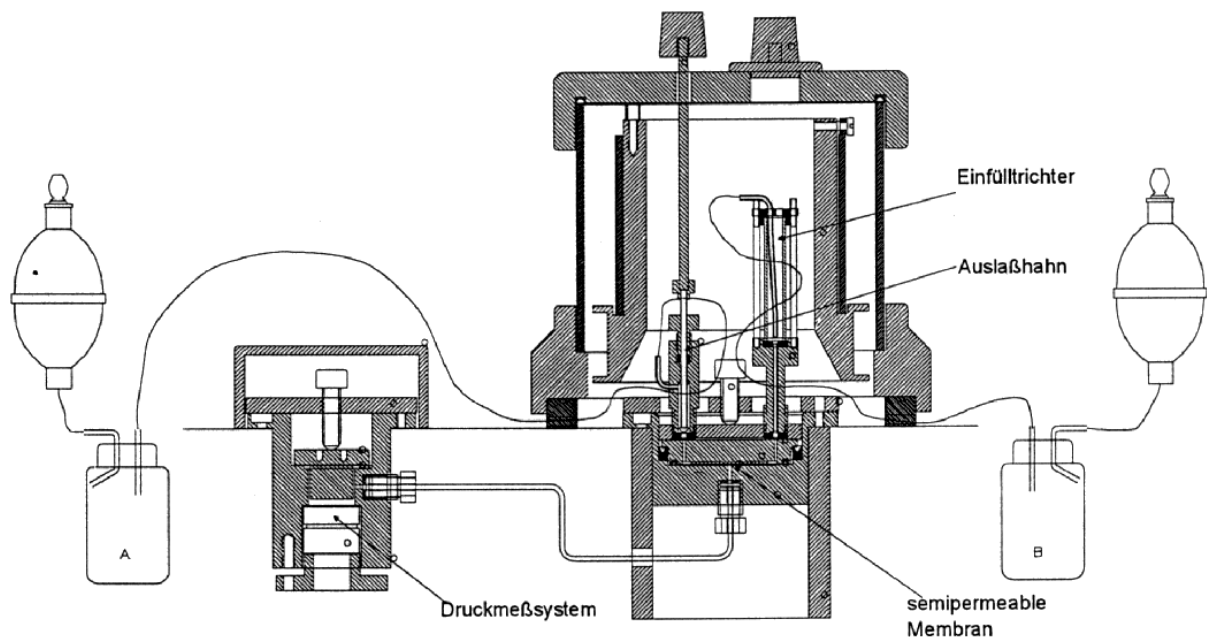


Abb. 21: Schema des Membranosmometers OSMOMAT 090 der Firma GONOTEC

Das gesamte Messsystem des GONOTEC Membranosmometers besteht aus der Zelleinheit OSMOMAT 090 und einer Kontrolleinheit. Die osmotische Zelle aus Edelstahl ist in einem

geheizten Zellenthermostaten eingebaut, der in Stufen von 1 °C von ca. 30 °C bis 130 °C einstellbar ist. Die in Hinblick auf kurze Einstellzeit, kleines Probevolumen und höchstmögliche Messwertauflösung optimierte osmotische Zelle ist für einen Membrandurchmesser von 40 mm ausgelegt. Ein mäanderförmiges Kanalsystem, welches die obere Messzellenhälfte darstellt, nutzt etwa 59 % der gesamten Membranfläche für die Permeation und gestattet ein effektives Spülen der Messzellenhälfte mit den Probelösungen und dem Lösungsmittel. Dieses Kanalsystem der oberen Zellenhälfte besitzt eine Länge von 49,9 cm auf einer Fläche von 5,5 cm und beinhaltet ein Volumen von 0,424 mL. Um einen reproduzierbaren Endwert zu erhalten, muss die Zelle mit einem Volumen an Probelösung gespült werden, das dem drei- bis vierfachen des Zellenvolumens entspricht.

Die untere Zellenhälfte, die mit dem reinem Lösungsmittel gefüllt ist, ist nach außen hermetisch abgeschlossen. Das Volumen der unteren Zellenhälfte beträgt nur wenige μL , so dass niedermolekulare Bestandteile einer Polymerprobe, die während einer Messung durch die Membran gelangt sind, sehr schnell nach der Messung zurückpermeieren. Die Messzelle ist damit nach kurzer Zeit wieder einsatzbereit, ohne dass sie geöffnet werden muss.

Ein Druckmesssystem, welches außerhalb des Zellenthermostaten angeordnet ist, erfasst den sich einstellenden osmotischen Druck über eine mit Lösungsmittel gefüllte Edelstahlkanüle. Dieses Druckmesssystem beinhaltet einen Druckwandler mit höchster Messempfindlichkeit, der den osmotischen Druck in ein elektrisches Signal umwandelt. Die Auflösung der Druckmessung beträgt ca. 0,1 mm Flüssigkeitssäule für 1 Digit an der Digitalanzeige.

Das gesamte Messsystem des Membranosmometers besteht aus Edelstahl, Glas und PTFE und ist somit für nahezu alle organischen und anorganischen Lösungsmittel einsetzbar. Die Abdichtung der osmotischen Zelle erfolgt durch Verdichten der semipermeablen Membran an den entsprechenden Dichtflächen. Alle in der Zelle vorhandenen PTFE-Dichtungen sind nur Hilfsdichtungen und tragen nicht zur Abdichtung der osmotischen Zelle bei. Die obere Zellenhälfte wird mit Lösungsmittel bzw. den Polymerlösungen bekannter Konzentration gespült und gefüllt. Dies geschieht über den Einfülltrichter und den Auslasshahn. Die in den Einfülltrichter eingefüllte Flüssigkeit wird über den Auslasshahn durch die Messzelle gesaugt. Für eine reproduzierbare Einstellung der Füllhöhe im Einfülltrichter von 0,1 mm ist eine Absaugvorrichtung vorhanden. Für Messungen bei höheren Temperaturen ist ein weiterer Kopfthermostat vorgesehen, der über der Messzelle angeordnet werden kann. Dieser Kopfthermostat stellt sich automatisch auf die vorgewählte Zelltemperatur ein.

Die Zelleneinheit beinhaltet den Zellenthermostaten mit der osmotischen Zelle, den Präzisionsverstärker mit integriertem digitalen Brückenabgleich, Autozero und Analogschreiberausgang, sowie die Elektronik für die Zellenthermostatisierung einschließlich der Netzspannungsversorgung. Die Zelleneinheit ist nur betriebsfähig mit einer GONOTEC Kontrolleinheit für OSMOMAT 070/090. Die Kontrolleinheit übernimmt sämtliche Steuerungs-, Kontroll- und Messfunktionen für die Arbeitstemperaturregelung und Messwertübernahme.

Für die Messung des osmotischen Druckes von PEL-Lösungen wurden *symmetrische* Membranen aus Zellulosetriacetat der Firma SARTORIUS mit einem Cut-Off von 5000 Dalton verwendet. Da alle Membranen mit Glyzerin und anderen Zusatzstoffen vor Austrocknung und mikrobiologischem Befall geschützt werden, ist es unerlässlich, die Membranen ca. eine Stunde zu wässern. Dabei sollte das bidestilliertem Wasser dreimal gewechselt werden, um die Fremdstoffe herauszulösen. Die ursprüngliche Idee, den Polyelektrolyten durch Serum-Replacement zu Reinigen, um mit der gleichen Membran osmotische Messungen durchzuführen, gelingt nicht. Die bis zu einem minimalen Cut-Off von 1000 Dalton erhältlichen Membranen aus regenerierter Zellulose können aufgrund ihres asymmetrischen Aufbaus mit einer flexiblen, aber dicken Stützschiicht nicht für die Osmoseapparatur verwendet werden. Die Messzelle kann mit der dazwischen liegenden Membran nicht nach außen hin abgedichtet werden, so dass Lösung von der Oberseite der Messzelle in die Unterseite gelangt.

8.3.2 Eichung des Gerätes

Die Eichung des Druckmesssystems wird unter Messbedingungen mit Hilfe eines hydrostatischen Differenzdruckes durchgeführt, wobei das jeweilig benutzte Lösungsmittel, hier Wasser, unter Beachtung des spezifischen Gewichts verwendet wird. Über das Prinzip der kommunizierenden Röhren wird durch Heben einer direkt am Einlass angeschlossenen und mit Lösungsmittel gefüllten Flasche ein hydrostatischer Differenzdruck von 15 cm Wassersäule erzeugt, der direkt durch die semipermeable Membran hindurch auf das Druckmesssystem wirkt. Hat sich der Druck stabilisiert wird am Gerät der Nullpunkt eingestellt. Nach dem Absenken der Flasche auf das ursprüngliche Niveau, wirkt auf das

Messsystem ein Unterdruck, der einem osmotischen Druck von 15 cm Wassersäule entspricht. Mit einem zweiten Regler wird die Anzeige auf den entsprechenden Wert von 1,500 gebracht (1 Digit entspricht 0,1 mm Lösungsmittelsäule).

8.3.3 Durchführung der Messung

Vor der Messung muss die Messzelle mit dem jeweiligen Lösungsmittel luftblasenfrei gefüllt und die entsprechende semipermeable Membran eingebaut werden. Die verwendete Membran wird zur Entfernung von Fremdstoffen eine Stunde in bidestilliertes Wasser eingelegt und das Wasser alle 20 Minuten gewechselt. Mit einem Stanzeisen wird ein für die Messzelle passendes Stück aus der Membran herausgestanzt. Zum Schutz vor Verunreinigungen liegt die Membran dabei zwischen zwei feuchten Filterpapieren. Da die Messungen bei 40 °C durchgeführt werden, wird das als Lösungsmittel verwendete bidestillierte Wasser und die Lösungen zuvor in einem Thermostaten auf 55 °C erwärmt. Dadurch wird sichergestellt, dass die Konzentration an gelösten Gasen niedriger ist als die Konzentration in der Messzelle. Ansonsten besteht die Gefahr der Bläschenbildung in der Messzelle, wodurch die Messung empfindlich gestört wird.

Vor der eigentlichen Messung wird die Zelle mehrmals mit Wasser gespült und der Nullpunkt überprüft. Dabei wird mit einer Absaugkanüle das Lösungsmittel und später auch die Lösung stets auf ein konstantes Niveau gebracht, um einen konstanten hydrostatischen Druck über der semipermeablen Membran zu gewährleisten. Ist die Basislinie des angeschlossenen Schreibers konstant, werden ca. 0,4 mL Lösung in den Einfülltrichter gegeben und durch Öffnen des Auslasshahns in die Messzelle gesaugt. Nach der Druckstabilisierung muss der Vorgang mehrmals wiederholt werden, bis ein konstanter Enddruck erreicht wird, da es durch Diffusion des Lösungsmittels auf die Lösungsseite zu Verdünnungseffekten kommt.

Danach wird die Zelle weiter mit Lösungsmittel gespült, bis eine konstante Nulllinie erreicht wird, dann folgt die nächste Messung.

8.3.4 Fehlerbetrachtung

Aufgrund von Diffusionseffekten bei der Messung kann der Fehler des hydrostatischen Druckes h bei der Messung nicht mit der Ableseungenauigkeit und Fehlern, die aus leichten Druckschwankungen während der Messung resultieren, gleichgesetzt werden. Statt dessen wird ein geschätzter relativer Größtfehler von 5 % angenommen.

Der relative Fehler für die Ungenauigkeit der Stammlösung bezüglich der Konzentration beträgt 0,5 %. Da beide Werte linear in die Berechnung des reduzierten osmotischen Druckes eingehen, erhält man einen relativen Gesamtfehler von 5,5 %, der sich auch im osmotischen Koeffizienten fortsetzt.

Die Vernachlässigung der Polyionenkonzentration bei der Berechnung des osmotischen Koeffizienten von PPP2I **9a** führt bei einer Molmasse von $M_w = 26500$ g/mol und einer Molmasse der Wiederholungseinheit von $M_m = 698,6$ g/mol zu einem relativen Fehler von 1,3 %. Der relative Fehler der Molmassenbestimmung des Polyelektrolyten **9a** von M. Wittemann liegt bei 1,2 %, so dass man für die Messung des Polyelektrolyten einen relativen Größtfehler von 7,5 % erhält.

8.4 Dampfdruckosmometrie

8.4.1 Allgemeines

Die Molekulargewichtsbestimmung des Precursors **7** wurde mit dem Dampfdruckosmometer Modell 115 der Firma HITACHI/PERKIN-ELMER durchgeführt. In einer temperierten Messzelle befindet sich ein für das Polymer geeignetes Lösungsmittel im Gleichgewicht von flüssiger und gasförmiger Phase. In der gasförmigen Phase werden auf zwei abgeglichenen Thermistoren jeweils ein Tropfen Lösungsmittel und ein Tropfen Polymerlösung bekannter Konzentration aufgebracht. Da der Dampfdruck des Lösungsmittels in der Polymerlösung niedriger ist als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, kondensiert Lösungsmitteldampf auf den Lösungstropfen und bewirkt durch die Kondensationswärme eine

Temperaturerhöhung ΔT_{th} , die von den Thermistorenwiderständen gemessen wird. Arbeitet man isotherm, steigt die Temperatur des Lösungstropfens so lange an, bis die Temperaturdifferenz die Differenz der Dampfdrücke wieder kompensiert. Die theoretische Behandlung der Dampfdruckkosmose ergibt, dass die gemessene Temperaturänderung ΔT_{th} proportional zur Konzentration c und umgekehrt proportional zur Molmasse M des gelösten Polymers ist (Lechner 1996):

$$\frac{\Delta T_{\text{th}}}{c} = \left(\frac{RT^2}{\Delta H_{\text{Verd}} \rho} \right) \cdot \frac{1}{M} \quad (c \rightarrow 0) \quad (83)$$

ΔT_{th}	Temperaturerhöhung des Lösungstropfens
c	Konzentration der Polymerlösung
ΔH_{Verd}	Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels
ρ	Dichte der Lösung
M	Molmasse des Polymers

Ein echtes Gleichgewicht wird dabei allerdings nicht erreicht, wohl aber ein stationärer Zustand mit der Temperaturerhöhung ΔT , bei dem die Wärmeverluste durch Strahlung in den Dampfraum und durch Wärmeleitung über die Drähte der Thermistoren durch die Kondensationswärme des Lösungsmittels kompensiert werden. Gleichung (83) geht daher mit der Beziehung $\Delta T = k_E \Delta T_{\text{th}}$ über in

$$\frac{\Delta T}{c} = k_E \left(\frac{RT^2}{\Delta H_{\text{Verd}} \rho} \right) \cdot \frac{1}{M_n} = K_E \cdot \frac{1}{M} \quad (c \rightarrow 0) \quad (84)$$

k_E	Korrekturfaktor
K_E	Eichkonstante

Die Bestimmung der Konstanten K_E erfolgt durch experimentelle Bestimmung der Temperaturdifferenz ΔT der Eichsubstanz Benzil mit der Molmasse $M = 210,23 \text{ g/mol}$ bei verschiedenen Konzentrationen und anschließender Extrapolation auf $c = 0$.

8.4.2 Messergebnisse und Auswertung

Zur Bestimmung der unbekanntes Molmasse wird die Temperaturdifferenz ΔT für verschiedene Polymerkonzentrationen gemessen und in einem Diagramm $\Delta T/c$ gegen c aufgetragen. Durch Extrapolation auf $c = 0$ erhält man den Achsenabschnitt $\Delta T/c_{c \rightarrow 0} = K_E/M$, woraus das Molekulargewicht berechnet werden kann. Da es sich auch hier um eine kolligative Eigenschaft handelt, ist M das Zahlenmittel der Molmasse.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mit Hilfe eines PC-Programms, welches den Achsenabschnitt $\Delta T/c_{c \rightarrow 0}$, die zugehörige Standardabweichung σ_A und die daraus resultierende Molmasse M_n berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der Dampfdruckosmose für das Precursor-Polymer **7**

Ansatz	K_E K kg mol ⁻¹	$\Delta T/c_{c \rightarrow 0}$ K kg g ⁻¹	σ_A K kg g ⁻¹	$M_n \pm \sigma_M$ g mol ⁻¹	$P_n \pm \sigma_{Pn}$	rel. Fehler %
1	41987	3,11	0,38	13520 ± 1650	32 ± 4	12
2	45200	3,94	0,26	11480 ± 760	27 ± 2	6,6
3	47435	4,84	0,12	9800 ± 240	23 ± 1	2,4
4	38991	4,29	0,28	9090 ± 590	21 ± 1	6,4
5	46441	5,46	0,02	8500 ± 30	20 ± 0	0,4
6	46545	6,83	0,08	6810 ± 80	16 ± 0	1,2

Für den Größtfehler der Molmasse σ_M gilt

$$\sigma_M = \left| \frac{\partial M}{\partial (\Delta T/c_{c \rightarrow 0})} \right| \cdot |\sigma_A| = \left| - \frac{K_E}{(\Delta T/c_{c \rightarrow 0})^2} \right| \cdot |\sigma_A| \quad (85)$$

Der Polymerisationsgrad der Probe berechnet sich mit der Molmasse der Wiederholungseinheit des Precursors $\underline{7}$ $M_m = 428,61$ g/mol zu

$$P_n = \frac{M_n}{M_m} \quad (86)$$

mit dem Größtfehler

$$\sigma_{P_n} = \left| \frac{\partial P_n}{\partial M_n} \right| \cdot |\sigma_{M_n}| = \left| \frac{1}{M_m} \right| \cdot |\sigma_{M_n}| \quad (87)$$

8.5 Konzentrationsbestimmung der NaPSS-Stammlösung

Das für die Messung verwendete Natrium-Salz der Polystyrolsulfonsäure (NaPSS) wurde von der Firma POLYMER STANDARD SERVICE bezogen. Die folgenden Angaben zur Charakterisierung der Probe wurden dem Etikett der Probenflasche entnommen:

- Gewichtsmittel der Molmasse: $M_w = 82\,800$
- Polydispersität: $M_w/M_n < 1,1$
- Sulfonierungsgrad: $> 90\%$
- Charge: pss 13030

Zur Herstellung der Stammlösung wurden 5,2 g NaPSS in 250 mL bidestilliertem Wasser gelöst und ultrafiltriert (Membran: PLCC 07610, regenerierte Zellulose NMWL 5000 von MILLIPORE). Der Fortgang der Reinigung wurde durch Konduktometrie (Konduktometer LF 537, WTW) von Filtratproben verfolgt. Nach 1,8 L betrug die Leitfähigkeit des Filtrats noch $1,6 \mu\text{S/cm}$.

8.5.1 Absorptionsmessung und Auswertung

Die Konzentrationsbestimmung der Stammlösung erfolgte durch Absorptionsmessung mit einem UV/VIS-Zweistrahl-Spektralphotometer „Lambda 2S“ von PERKIN-ELMER. Durch Einwaage von Stammlösung und Verdünnen mit bidestilliertem H₂O werden vier Proben mit einem Massenanteil im Bereich von $w = 0,1 \dots 0,4$ g/kg hergestellt und nach Standardprozedur⁶ die Absorption E bei einer Wellenlänge von 261 nm bestimmt. Durch Vorversuche wird sichergestellt, dass die Absorption im gemessenen Konzentrationsbereich zwischen $E = 0,2 \dots 0,8$ liegt, da dort der Fehler der Messung am geringsten ist.

Den Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration der Probe beschreibt das LAMBERT-BEERSche Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c^* \cdot d \quad (88)$$

E	Absorption, l
ε	Absorptionskoeffizient, L cm ⁻¹ eq ⁻¹
c^*	Konzentration, eq L ⁻¹
d	Schichtdicke, cm

Für eine Äquivalentmasse von $m_{\text{eq}} = 210$ g/eq, das entspricht einem Sulfonierungsgrad von 96,5 %, beträgt der "äquivalente" Absorptionskoeffizient $\varepsilon_{261} = 396$ L cm⁻¹ eq⁻¹ (Reddy, Marinsky 1970). Die Äquivalentmasse des NaPSS wurde durch Titration der freien Säure mit NaOH bestimmt (Reddy, Marinsky 1970). Da der berechnete Sulfonierungsgrad im Bereich des hier eingesetzten NaPSS liegt, werden die Literaturwerte zur weiteren Berechnung herangezogen. Für die Polymerkonzentration c in g/L gilt nach Gl. (88) mit der Beziehung $c = c^* \cdot m_{\text{eq}}$

$$c = \frac{E \cdot m_{\text{eq}}}{\varepsilon \cdot d} \quad (89)$$

⁶ Bedienungsanleitung Spektralphotometer Lambda 2. PERKIN-ELMER, 1993

Für die Probelösungen wird eine Dichte von $\rho = 1 \text{ kg/L}$ angenommen, so dass eine Umrechnung von Massenanteile in Massenkonzentrationen entfällt. Die Konzentration der Stammlösung wird nach Gl. (90) berechnet:

$$w(\text{Stamm}) = \frac{m(\text{Lsg.}) \cdot w(\text{Probe})}{m(\text{Stamm})} \cong c(\text{Stamm}) \quad (90)$$

Tabelle 9. Ergebnisse der Absorptionsmessung und Konzentrationsberechnung für die NaPSS-Stammlösung

Probe	$m(\text{Stamm})$ g	$m(\text{Lsg.})$ g	D cm	E	$w(\text{Probe})$ g kg ⁻¹	$c(\text{Stamm})$ g L ⁻¹
1	0,2038	10,0168	1	0,2892	0,1534	7,5372
2	0,3140	10,0225	1	0,4409	0,2338	7,4630
3	0,4070	10,1663	1	0,5634	0,2988	7,4629
4	0,5071	10,0421	1	0,7097	0,3764	7,4530

Für die Konzentration der NaPSS-Stammlösung erhält man somit den Mittelwert von $\bar{c}(\text{Stamm}) = 7,4790 \text{ g/L}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

8.5.2 Fehlerbetrachtung

Der absolute Fehler der Einwaage von $\pm 0,05 \text{ mg}$ liegt bei der kleinsten gewogenen Menge von $203,8 \text{ g}$ unter $0,03 \%$ und kann vernachlässigt werden. Auch der durch die Gleichsetzung von Massenanteil und Massenkonzentration gemachte Fehler liegt im Promillebereich und wird vernachlässigt.

Die Genauigkeit des Spektralphotometers beträgt $\Delta E = \pm 0,005$ bei $E = 1$ (rel. Fehler $0,5 \%$) und $\Delta \lambda = \pm 0,3 \text{ nm}$ bei $\lambda = 656,1 \text{ nm}$ (rel. Fehler $0,05 \%$).⁷ Damit kann der relative Fehler der Einzelmessung der Absorption mit $0,5 \%$ angegeben werden, was durch den linearen Zusammenhang mit der Konzentration auch für letztere gilt.

⁷ Bedienungsanleitung Spektralphotometer Lambda 2. PERKIN-ELMER, 1993

Die Unsicherheit im Sulfonierungsgrad, der mit größer als 90 % angegeben wird, stellt die Übertragbarkeit der Literaturwerte für die Äquivalentmasse und den Absorptionskoeffizienten in Frage. Anhand eines zweiten Wertepaares, $\varepsilon_{261} = 402 \text{ L cm}^{-1} \text{ eq}^{-1}$ für $m_{\text{eq}} = 206 \text{ g/eq}$ (Reddy, Marinsky 1970), kann aber davon ausgegangen werden, dass sich im Bereich von $m_{\text{eq}} = 206 \dots 214 \text{ g/eq}$ (Sulfonierungsgrad 93...100 %) der Absorptionskoeffizient umgekehrt proportional zur Äquivalentmasse verhält und dadurch der Fehler in Gl. (89) vernachlässigbar klein ist.

Die Mittelwertbildung für die Konzentration der Stammlösung führt zu einer Standardabweichung des Mittelwertes von $\Delta c(\text{Stamm}) = 0,0195 \text{ g/L}$, was einem relativen Fehler von 0,26 % entspricht. Da dieser Fehler in derselben Größenordnung wie der oben aufgeführte Fehler der Einzelmessung liegt, bleibt es bei einem relativen Fehler von 0,5 %, d. h. $c(\text{Stamm}) = (7,4790 \pm 0,0373) \text{ g/L}$.

9 Literaturverzeichnis

Alexandrowicz, Z. *J. Polym. Sci.* **1959**, *40*, 91.

Alexandrowicz, Z.; Katchalsky, A. *J. Polym. Sci.* **1963**, *A1*, 3231.

Alfrey, T.; Berg, P. W.; Morawetz, H. *J. Polym. Sci.* **1951**, *7*, 543.

Aliprantis, A. O.; Canary, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985.

Armstrong, R. W.; Strauss, U. P. *Polyelectrolytes*. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technologie*; Mark, F. H.; Gaylord, N. G., Eds.; Interscience: New York, 1969; Vol. 10, S. 781.

Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2., korr. Nachdr. d. 1. Aufl. Weinheim: VCH, 1990.

Auer, H., E.; Alexandrowicz, Z. *Biopolymers* **1969**, *8*, 1.

Ballauff, M. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261.

Ballauff, M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1366.

Ballauff, M. *Mater. Sci. Tech.* **1993**, *12*, 213.

Banerjee, K.; Lauffer, M. A. *Biochemistry*, **1966**, *5*, 1957.

Berth, G.; Dautzenberg, H.; Christensen, B. E.; Harding, S. E.; Rother, G.; Smidsrod, O. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3491.

Bieze, T. W. N.; Tromp, R. H.; van der Maarel, J. R. C.; van Strien, M. H. J. M.; Bellissent-Funel, M. C.; Neilson, G. W.; Leyte, J. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4454.

Bohdanecky, M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1483.

Boyd, G. E. In: *Polyelectrolytes*; Sélégny, E., Mandel, M., Strauss, U. P., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1974; S. 135.

- Brodowski, G. *Dissertation*. Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- Brodowski, G.; Horvath, A.; Ballauff, M.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6962.
- Chapman, D. L. *Phil. Mag.* **1913**, *25*, 475.
- Chu, P.; Marinsky, J. A. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4352.
- Close, W. J.; Tiffany, B. D.; Spielman, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1265.
- Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
- D'ans; Lax. E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bd. 1. Springer Verlag, 1970.
- Das, T.; Bratko, D.; Bhuiyan, L. B.; Outhwaite, C. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9197.
- Das, T.; Bratko, D.; Bhuiyan, L. B.; Outhwaite, C. W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 410.
- Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D.: *Polyelectrolytes: Formation, Characterization, Application*. Carl Hanser Verlag, München 1994.
- Debye, P.; Hückel, H. *Phys. Z.* **1923**, *24*, 185.
- Deserno, M.; Holm, C.; Blaul, J.; Ballauff, M.; Rehahn, M. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *5*, 97.
- Deserno, M.; Holm, Ch.; May, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 199.
- Dionneau, R. *C. R. Acad. Sci.* 1907, *145*, 127.
- Dolar, D. In: *Polyelectrolytes*; Sélégny, E.; Mandel, M. ; Strauss, U. P., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1974; S. 97.
- Dolar, D.; Bester Rogac, M. *Acta Chim. Slov.* **1998**, *45*, 111.
- Ekwall, P. *Adv. Liquid Crystals* **1975**, *1*, 1.
- Engström, S; Wennerström, H. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2711.
- Fahey, D. R.; Mahan, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4499.

- Farmer, B. L.; Chapman, B. R.; Dudis, D. S.; Adams, W. W. *Polymer* **1993**, *34*, 1588.
- Finkelmann, H. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 840.
- Förster, S.; Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51.
- Förster, S.; Schmidt, M.; Antonietti, M. *Polymer* **1990**, *31*, 781.
- Frahn, J.; Karakaya, B.; Schäfer A.; Schlüter, A.-D. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15459.
- Fuoss, R. M.; Katchalsky, A.; Lifson, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1951**, *37*, 579.
- Galda, P. *Dissertation*. Universität Karlsruhe (TH), 1994.
- Gamini, A.; Mandel, M. *Biopolymers* **1994**, *34*, 783.
- Gerthsen, C.; Vogel, H.: *Physik*. 20., aktualisierte Aufl. - Berlin; Heidelberg: Springer, 1999.
- Gouy, G. *J. Phys. Radium* **1910**, *9*, 457.
- Gronswitz, S.; Hörnfeldt A.-B.; Yang, Y. *Organic Synthesis: Modern Trends*. Chizhov, O., Ed.; 6th IUPAC-Symposium, Blackwell, Oxford 1987.
- Gronswitz, S.; Peters, D. *Heterocycles* **1990**, *30*, 645.
- Guillaume, B. *Dissertation*. Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- Guillaume, B.; Blaul, J.; Wittemann, M.; Rehahn, M.; Ballauff, M. *J. Phys.: Condensed Matter* **2000**, *12*, A245.
- Ha, B.-Y.; Liu, A. *J. Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 6281.
- Hamann, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*. 3., völlig überarb. und erw. Aufl. – Weinheim; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
- Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, Orlando 1985 .
- Herrmann, W. A.; Broßmer, C.; Öfle, K.; Reisinger, C.-P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1089.

- Hill, T. L.: *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1960.
- Ho, H. L.; Olah, G. A. *Synthesis* **1977**, 417.
- Hornke, G.; Krauch, H.; Kunz, W. *Chem. Ztg.* **1965**, 89, 440.
- Imai, N.; Onishi, T. *J. Chem. Phys.* **1959**, 39, 1115.
- Israelachvili, J.: *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press: London, 1992.
- Jiang, J.; Liu, H.; Hu, Y. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4952.
- Jolly, P. M.: *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E.W., Eds.; Pergamon Press, Oxford 1982, Vol. 8, S.713.
- Jönsson, B.; Wennerström, H.; Halle, B. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2179.
- Jung, M. E.; Lyster, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977a**, 99, 968.
- Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Org. Chem.* **1977b**, 42, 3761.
- Kagawa, I.; Gregor, H. P. *J. Pol. Science* **1957**, 23, 477.
- Takehashi, R.; Yamazoe, H.; Maeda, H. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 28.
- Kassapidou K.; Jesse W.; Kuil, M. E.; Lapp, A.; Egelhaaf, S.; van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **1997**, 30, 2671.
- Katchalsky, A. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 26, 327.
- Katchalsky, A.; Alexandrowicz, Z.; Kedem, O. In: *Chemical Physics of Ionic Solutions*; Conway, B. E., Barradas, R. G., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1966; S. 295.
- Katchalsky, A.; Cooper, R. E.; Upadhyay, J.; Wasserman, A. *J. Chem. Soc. London* **1961**, 5198.
- Kern, W. *Z. Phys. Chem. A* **1938**, 181, 249.

- Kern, W. *Z. Phys. Chem. A* **1938**, *181*, 268.
- Kern, W. *Z. Phys. Chem. A* **1939**, *184*, 197.
- Kern, W. *Z. Phys. Chem. A* **1939**, *184*, 302.
- Koene, R. S.; Nicolai, T.; Mandel, M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 231.
- Kozak, D.; Kristan, J.; Dolar, D. *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1971a**, *76*, 85.
- Kozak, D.; Kristan, J.; Dolar, D. *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1971b**, *76*, 93.
- Kuhn, P. S.; Levin, Y.; Barbosa, M. C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8347.
- Kumada, M. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- Lachenmeyer, K; Oppermann, W.; in Vorbereitung.
- Lamm, G.; Pack, G. R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 959.
- Lauffer, M. A.; Ansevin, A. T.; Cartwright, T. E.; Brinton, C. C. Jr. *Nature* **1958**, *181*, 1338.
- Le Bret, M.; Zimm, B. H. *Biopolymers* **1984**, *23*, 287.
- Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H.: *Makromolekulare Chemie*. 2. Überarb. und erw. Aufl. - Berlin: Birkhäuser, 1996.
- Lee, C.C.; Chu, S.-G.; Berry, J. *Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 1573.
- Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M.: *Principles of Biochemistry*. 3. Aufl.. - New York: Worth, 2000.
- Lifson, S.; Katchalsky, A. *J. Polym. Sci.* **1954**, *13*, 43.
- Maier, E. E.; Krause, R.; Deggelmann, M.; Hagenbüchle, M.; Weber, R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1125.
- Maier, E. E.; Schulz, S. F.; Weber, R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1544.
- Majnusz, J.; Catala, J. M.; Lenz, R. W. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 1043.

- Mandel, M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3934.
- Mandel, M. *Polyelectrolytes*. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Mark, F. H., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Eds.; Wiley: New York, 1988, Vol. 11, S. 739.
- Mandel, M.; Schouten, J. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1247.
- Manning, G. S. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 443.
- Manning, G. S. *Ann Rev. Phys. Chem.* **1972**, *23*, 117.
- Manning, G. S. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 909.
- Manning, G. S. *Biophys. Chem.* **1977**, *7*, 95.
- Manning, G. S. *Biophys. Chem.* **1978**, *9*, 65.
- Manning, G. S. In: *Polyelectrolytes*; Sélegny, E., Mandel, M., Strauss, U. P., Eds.; Reidel: Dordrecht 1974, S. 9.
- Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4260.
- Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969a**, *51*, 924.
- Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969b**, *51*, 934.
- Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969c**, *51*, 3249.
- Manning, G. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6654.
- Manning, G. S. *Quart. Rev. Biophys.* **1978**, *11*, 179.
- Manning, G. S.; Ray, J. J. *Biomol. Struct. Dyn.* **1998**, *16*, 461.
- Manning, G. S.; Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4250.
- Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1057.

- Martin, C.; Kramer, H.; Johner, C.; Weyerich, B.; Biegel, J.; Deike, R.; Hagenbüchle, M.; Weber, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3175.
- McElvain, S. M.; Carney, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2592.
- Metzger, P.; Cotts, G. C.; Berry, J. *Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 1255.
- Milas, M.; Rinaudo, M.; Duplessix, R.; Borsali, R.; Lindner, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3119.
- Miller, R. B.; Dugar, S. *Organometallics* **1984**, *3*, 1261.
- Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- Nagvekar, M.; Tihminlioglu, F.; Danner, R. P. *Fluid Phase Eq.* **1998**, *145*, 15.
- Nicolai, T.; Mandel, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 438.
- Nordmeier, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1321.
- Nyquist, R. M.; Ha, B.-Y.; Liu, A. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3481.
- Okubo T.; Ise, N. *Macromolecules* **1969**, *2*, 407.
- Olah, G. A.; Narang, S. C. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2247.
- Onishi, T.; Imai, N.; Oosawa, F. *J. Physical Soc. Jpn* **1960**, *15*, 896.
- Onsager, L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627.
- Oosawa, F.: *Polyelectrolytes*. Marcel Dekker: New York, 1971.
- Oppermann, W. *Makromol. Chem.* **1988**, *198*, 927.
- Oppermann, W.; Wagner, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 4089.
- Paglini, S.; Lauffer, M. A. *Biochemistry*, **1968**, *7*, 1827.
- Perec, V.; Pugh, C.; Cramer, E. et al. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *54/55*, 113.

- Philipopova, O. E.; Rulkens, R.; Kovtunenکو, B. I.; Abramchuk, S. S.; Khokhlov, R.; Wegner, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1168.
- Preston, B. N.; Snowden, J. McK.; Houghton, K. T. *Biopolymers* **1972**, *11*, 1645.
- Raspoud, E.; da Conceição, M.; Livolant, F. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2533.
- Rau, I. U. *Dissertation*. Universität Karlsruhe (TH), 1993.
- Rau, I. U.; Rehahn, M. *Acta Polymerica* **1994**, *45*, 3.
- Rau, I. U.; Rehahn, M. *Makromol. Chem. Phys.* **1993a**, *194*, 2225.
- Rau, I. U.; Rehahn, M. *Polymer* **1993b**, *34*, 2889.
- Reddy, M.; Marinsky, J. A. *J. Chem. Phys.* **1970**, *74*, 3884.
- Rehahn, M.: *Dissertation*, Mainz, 1990.
- Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G. *Makromol. Chem. Phys.* **1990**, *191*, 1991.
- Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989a**, *30*, 1054.
- Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989b**, *30*, 1060.
- Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Synthesis* **1988**, *5*, 386.
- Rulkens, R.; Schulze, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Comm.* **1994**, *15*, 669.
- Sato, T.; Norisuye, T.; Fujita, H. *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2696.
- Schlüter, A.-D.; Wegner, G. *Acta Polymerica* **1993**, *44*, 59.
- Schmitz, K. S.: *Macroions in Solution and Colloidal Suspension*. VCH Publishers: New York, 1993.
- Schmitz, L. *Dissertation*. Universität Karlsruhe (TH), 1993.
- Schulz, S. F.; Maier, E. E.; Weber, R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7.

Sedláč, M. In: *Light Scattering*; Brown, W., Ed.; Oxford Sci. Publ.: Clarendon Oxford, 1996, S. 120.

Silberberg, A. In: *Polyelectrolytes*; Sélégny, E., Mandel, M., Strauss, U. P., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1974, S. 1.

Spoor, H. *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, 123/124, 1.

Stille, J. K. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 57.

Suzuki, A. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 1749.

Suzuki, A. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, 58, 629.

Takahashi, A.; Kato, N.; Nagasawa, M. *J. Chem. Phys.* **1970**, 74, 944.

Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gerlach, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2669.

van der Maarel, J. R. C.; Groot, L. C. A.; Mandel, M.; Jesse, W.; Jannink, G.; Rodriguez, V. J. *Phys. II France* **1992**, 2, 109.

van der Maarel, J. R. C.; Kassapidou K. *Macromolecules* **1998**, 31, 5734.

Vanhee, S.; Rulkens, R.; Lehmann, U.; Rosenauer, C.; Schulze, M.; Köhler, W.; Wegner, G. *Macromolecules* **1996**, 29, 5136.

Verwey, E. J. W.; Overbeck, J. Th. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.

Vollmert, B.: *Grundriss der Makromolekularen Chemie*. Karlsruhe: Selbstverlag, 1988.

Wallow, T. I.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7411.

Wallow, T. I.; Novak, B. M. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc, Div. Polym. Chem.)* **1992**, 33, 908.

Wallow, T. I.; Novak, B. M. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc, Div. Polym. Chem.)* **1991**, 32, 191.

Wang, L.; Bloomfield V. A. *Macromolecules* **1990**, 23, 194.

Wang, L.; Bloomfield V. A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 804.

Wang, L.; Bloomfield V. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5791.

Wedler, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4. Auflage – Weinheim: Wiley-VCH, 1997.

Weill, G. *J. Phys. (France)* **1989**, *49*, 1049.

Wennerström, H.; Jönsson, B.; Linse, P. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4665.

Witte mann, M. *Dissertation*. Universität Karlsruhe (TH), 2000.

Witte mann, M.; Kelch, S.; Blaul, J.; Hickel, P.; Guillaume, B.; Brodowski, G.; Horvath, A.; Ballauff, M.; Rehahn, M. *Macromol. Symp.* **1999**, *142*, 43.

Witte mann, M.; Rehahn, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 623.

Yamanaha, Y.; Matsuoka, H.; Hasegawa, M. Ise, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 587.

Zachmann, H. G.: *Mathematik für Chemiker*. 5., erw. Aufl. - Weinheim: VCH, 1994.

10 Anhang

A Numerische Lösung der Integrationskonstanten γ

Zur theoretischen Berechnung des osmotischen Koeffizienten ϕ nach Gl. (74) muss die transzendente Bestimmungsgleichung (72)

$$\gamma \ln \frac{R}{a} = \arctan \frac{1}{\gamma} + \arctan \frac{\xi - 1}{\gamma}$$

für die Integrationskonstante γ gelöst werden. Dazu wurde in dieser Arbeit das Computeralgebrasystem Maple V benutzt, das am Institut in der Version *Release 5* zur Verfügung stand. Die Funktion *fsolve* löst die Gleichung mit Hilfe eines numerischen Verfahrens und gibt normalerweise *eine* Lösung aus. Existieren mehrere Lösungen und es wird eine andere gewünscht, muss der Wertebereich beim Aufruf der Funktion eingeschränkt werden. Für $\xi > 1$ existiert für γ eine reelle Lösung ungleich Null (s. Kapitel 3.4.2). Gleichung (72) ist eine ungerade Funktion, so dass man für γ immer zwei Nullstellen bei $+\gamma$ und $-\gamma$ findet (s. Abb. 22).

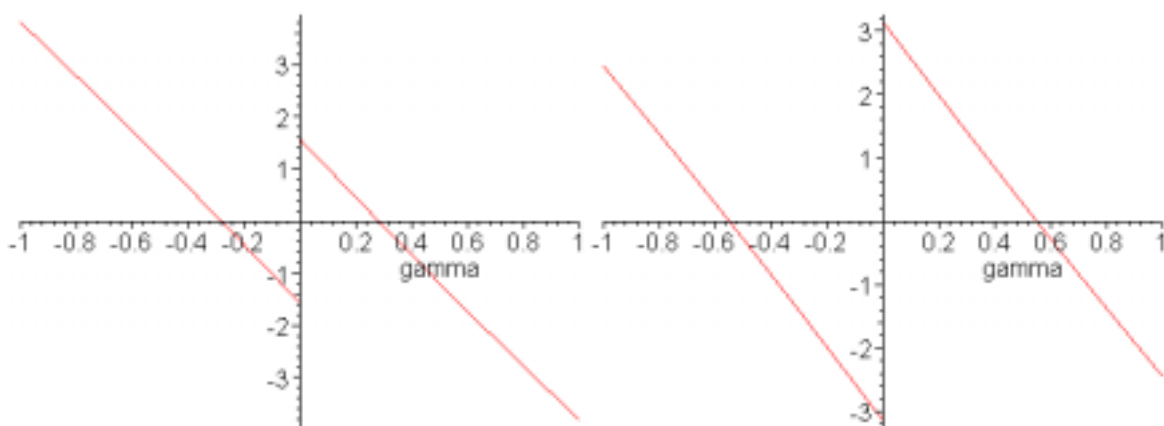


Abb. 22: Graphische Darstellung von Gl. (72) als Funktion von γ für $R=100$ und $a=1$. Links: $\xi=1$, $\gamma=\pm 0,28$. Rechts: $\xi=6$, $\gamma=\pm 0,55$.

Da die Lösung der *PB-Gleichung* (69), sowie die Bestimmungsgleichungen für die Integrationsvariablen R_M und γ , Gl. (70) bis (72), invariant gegenüber der Transformation $\gamma \rightarrow -\gamma$ sind, kann generell mit dem Betrag von γ gerechnet werden. Der osmotische Koeffizient kann damit direkt nach Gl. (74)

$$\phi = \frac{1 + \gamma^2}{2\xi}$$

aus der erhaltenen Lösung berechnet werden.

B Berechnung des osmotischen Koeffizienten mit Maple V

Das Programm berechnet den theoretischen osmotischen Koeffizienten ϕ für einen PEL ohne Fremdsalz nach dem *PB-Zellmodell* mit Hilfe der Gleichungen (72) und (74) in Abhängigkeit der PEL-Konzentration. Die Daten werden in eine Datei ausgegeben und können dann weiter aufgearbeitet werden. Die im Beispiel eingesetzten Werte sind für den PEL PPP4I (**9a**) und können in Abhängigkeit von der Art des PEL und den experimentellen Bedingungen geändert werden. Entgegen der bisher verwendeten Nomenklatur ist die Integrationskonstante als Variable „beta“ bezeichnet, da die Variable „gamma“ schon vom Programm selbst als Konstante benutzt wird.

```
> restart;
Elementarladung in [C]
> e:=1.60219*10^(-19):
rel. Permittivität für H2O bei 40 °C
> epsilon[r]:=73.02:
Permittivitätskonstante in [C^2 / J m]
> epsilon[0]:=8.85419*10^(-12):
Boltzmannkonstante in [J / K]
> k:=1.38066*10^(-23):
```

Messtemperatur in [K]

```
> T:=273.15+40:
```

Abstand der Wiederholungseinheit in [m]

```
> l[m]:=4.3*10^(-10):
```

Ladungszahl / Wiederholungseinheit

```
> nu[m]:=2:
```

Ladungsabstand in [m]

```
> b:=l[m]/nu[m];
```

Bjerrum-Länge in [m]

```
> l[B]:=e^2/(4*evalf(Pi)*epsilon[r]*epsilon[0]*k*T);
```

Ladungsparameter Lambda

```
> xi:=e^2/(4*evalf(Pi)*epsilon[r]*epsilon[0]*b*k*T);
```

Öffnen des Ausgabefiles

```
> datei:=fopen(`c:/Ausgabe.txt`, WRITE):
```

```
> oskotabelle:=array(1..100):
```

```
> i:=0:
```

```
> for c[P] from 0.01 by 0.1 to 10 do
```

```
> i:=i+1:
```

Monomerkonzentration = c[P]/Molmasse in [monomol/L]

```
> c[m]:=evalf(c[P]/698,60):
```

Gegenionenkonzentration in [mol/L]

```
> c[c]:=c[m]*nu[m]:
```

Stäbchenradius in [m]

```
> a:=7*10^(-10):
```

Avogadro-Zahl

```
> N:=6.022*10^23:
```

Zylinderradius in [m]

```
> R:=sqrt(1/(c[m]*1000*evalf(Pi)*l[m]*N));
```

Konz.parameter, c(m) in [monomol/ml]!!

```
> Gamma:=ln(R/a):
```

allg. Gleichung für $\xi > 1$ (Deserno 2000)

```
> expr:= beta -> arctan((xi-1)/beta)+arctan(1/beta)-beta*Gamma;
```

Lösen der Gleichung

```
> Integrationskonstante:=fsolve(expr(beta), beta):
```

Berechne osmotischer Koeffizient

```
> phi:=(1+(Integrationskonstante^2))/(2*xi);
```

Schreibe Wert in Datei

```
> fprintf(datei, `%0.3e %0.4f\n`, c[c], phi):
```

```
> oskotabelle[i]:=[c[c], phi];
```

```
> od:
```

```
> fclose(datei);
```

Limiting-Law für unendl. Verdünnung

```
> ManningLimit:=1/(2*xi);
```

Anzeige der Wertepaare

```
> print(oskotabelle);
```

Plot der Werte

```
> plot (oskotabelle, x=0..0.03, y=0..0.3);
```


SCHRIFTENVERZEICHNIS

„Synthesis and Solution Properties of Rodlike Polyelectrolytes“

Witte mann, M.; Kelch, S.; Blaul, J.; Ballauff, M.; Rehahn, M.

Macromol. Symp. **1999**, *142*, 45-59.

„Investigation of Rodlike Polyelectrolytes in Solution by Small-Angle X-ray Scattering“

Guillaume, B.; Blaul, J.; Witte mann, M.; Rehahn, M.; Ballauff, M.

J. Phys.: Condens. Matter **2000**, *12*, A245-A251.

„Rigid-Rod Complex of a Cationic Poly(p-phenylene) and a Fluorinated Amphiphile“

Thünemann, A. F.; Ruppelt, D.; Schnablegger, H.; Blaul, J.

Macromolecules **2000**, *33*, 2124-2128.

„Osmotic Coefficient of a Synthetic Rodlike Polyelectrolyte in Salt-Free Solution as a Test of the Poisson-Boltzmann Cell Modell“

Blaul, J.; Witte mann, M.; Ballauff, M.

J. Phys. Chem. B **2000**, *104*, 7077-7081.

„The Osmotic Coefficient of Rodlike Polyelectrolytes: Computer Simulation, Analytical Theory and Experiment“

Deserno, M.; Holm, C.; Blaul, J.; Ballauff, M.; Rehahn, M.

Eur. Phys. J. E **2001**, *5*, 97.

LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

Name: Jürgen Blaul
Anschrift: Goethestr. 43
76135 Karlsruhe
geboren am: 14. März 1966 in Mannheim
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schul Ausbildung

1972 - 1976 Pestalozzi-Grundschule, Mutterstadt
1976 - 1986 Staatliches Gymnasium, Schulzentrum Schifferstadt
Juni 1986 Abitur

Wehrdienst

Juli 1986 – Okt. 1987 Panzergrenadierbataillon 532, Koblenz

Berufsausbildung

Okt. 1987 – Juni 1990 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der
BASF AG, Ludwigshafen/Rh.
Juni 1990 Abschlussprüfung

Studium

Okt. 1990 – Juli 1997 Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
Okt. 1992 Diplomvorprüfung
Jan. 1997 – Juli 1997 Diplomarbeit am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH),
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Ballauff
Thema: „*Messung des osmotischen Koeffizienten eines
kettensteifen, kationischen Polyelektrolyten auf der Basis von
Poly(p-phenylen) in salzfreier Lösung*“
Juli 1997 Diplomprüfung

Promotion

seit Aug. 1997 Dissertation am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH),
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Ballauff