Neue Wege zur molekularen Verstärkung: Simulationen und Experimente

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Matthias Kunze
aus Hamburg

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 1.9.2000 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff
Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 4.9.2000

Neue Wege zur molekularen Verstärkung: Simulationen und Experimente

Matthias Kunze

Inhalt

1 EINFÜHRUNG 2

1.1 MOTIVATION 2
1.2 AUFGABENSTELLUNG 3

2 GRUNDLAGEN 5

2.1 DARSTELLUNG DER FLORYSCHEN GITTERTHEORIE IN IHRER DURCH U. GALLENKAMP ERWEITERTEN FORM 5
2.2 PHYSIKO-CHEMISCHE GRUNDLAGEN DER MOLEKÜLGESTALT UND KRISTALLISATION 10
Konformation 11
2.2.1 Kristallisation und Glasübergang 13
2.3 MEßMETHODEN 15
2.3.1 DSC-Messungen 15
2.3.2 Röntgenstreuung 16
2.4 RECHENMETHODEN 21
2.4.1 Quantenmechanische Rechnungen 22
2.4.2 Moleküldynamische Simulationen 24

3 EXPERIMENTELLER TEIL 28

3.1 AUSWAHL DER SYSTEME 28
3.2 MULTIPODEN 30
3.2.1 Kohlenstoff - Verzweiger 31
3.2.2 Benzolcarbonsäure - Verzweiger 37
3.3 HYPERVERZWEIGTE SYSTEME 43
3.3.1 Simulationen 44
3.3.2 Experimente 52
3.4 MODELLSYSTEM: DENDRIMERE 77
3.4.1 Chemischer Aufbau 77
3.4.2 Simulation 78
3.4.3 Vergleich von Simulation und Experiment 82

4 ZUSAMMENFASSUNG 83

5 ANHANG 86

5.1 LITERATURHINWEISE 86
5.2 DANKSAGUNG 91
5.3 LEBENSLAUF 92

1 Einführung

1.1 Motivation

Polymere stellen eine wichtige Materialklasse dar. Ursache dafür ist das große Spektrum an physikalischen Eigenschaften, das durch sie abgedeckt wird: vom elastischen Gummi bis hin zum Hochleistungskunststoff hoher mechanischer Härte und Temperaturbeständigkeit.

Die Eigenschaften eines einzelnen Polymers können durch Zugabe geringer Mengen von Fremdsubstanzen über einen großen Bereich variiert werden. Dies ermöglicht zum einen, Polymere auch dort einzusetzen, wo aufgrund der Werkstoffanforderungen sonst wesentlich teurere Materialien verwendet werden müßten. Zum anderen lassen sich bereits bestehende Vorteile von Polymeren durch dieses Verfahren weiter verbessern.

Eine große Bedeutung kommt der Klasse der Polymere mit hoher mechanischer Festigkeit zu. Gegenüber Metallen zeichnen sie sich diese durch Korrosionsbeständigkeit und geringeres Gewicht aus. Die hohen mechanischen Anforderungen, die an Hochleistungswerkstoffe gestellt werden, können heute allerdings erst von wenigen Kunststoffen erfüllt werden.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren wird oft das Prinzip der Faserverstärkung angewendet. Die Herstellung solcher Kunststoffe ist allerdings aufwendig und teuer[1,2,3]. Durch die Inhomogenitäten dieser Materialien, die sich unter anderem in zwei unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und rauhen Oberflächen äußern, ist ihr Anwendungsbereich zudem eingeschränkt.

Insbesondere zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Materialien werden in einigen Fällen kürzere Fasern eingesetzt. Durch Verkleinerung des Längen/Breiten-Verhältnisses der verstärkenden Fasern wird allerdings auch die mechanische Stabilisierung der Polymermatrix verringert. Eine Möglichkeit, das Längen/Breiten-Verhältnis zu verbessern, ohne die Länge der Fasern zu erhöhen, besteht darin, ihre Breite zu verringern, was im Extremfall zu molekularen Fasern führt[4].

Dieses Prinzip, die Verstärkung einer flexiblen Polymermatrix durch starre, molekulare Stäbchen oder Ketten, bezeichnet man als molekulare Verstärkung. Im Gegensatz zur makroskopischen Faserverstärkung treten keine Inhomogenitäten mehr auf, da die

Vermischung auf molekularer Ebene erfolgt. Theoretisch ergibt sich daraus ein wesentlich größerer Anwendungsbereich[5,6,7,8,9]. Überdies ist die Verarbeitbarkeit dieser Materialien wesentlich einfacher, so kann im Gegensatz zur Faserverstärkung kein Faserbruch mehr auftreten.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Dissertation war es, Beiträge zur Entwicklung molekular verstärkter Polymere zu leisten. Trotz der erwarteten Vorteile dieser Materialien wie die einfache Verarbeitbarkeit, die geringen Herstellungskosten und der große Anwendungsbereich gibt es bis heute kein kommerzielles Produkt dieses Typs. Eine Schwierigkeit ergibt sich aus einer möglichen Vorzugsrichtung der verstärkenden Fasern, was zum Beispiel die Folge von Fließprozessen sein kann. Wird eine isotrope Verstärkungswirkung gewünscht, muß eine Ausrichtung der Fasern durch spezielle Verfahren vermieden werden. Dies relativiert die Vorteile der molekularen Verstärkung im Vergleich zu der makroskopischen Faserverstärkung in bezug auf die Verarbeitbarkeit. Ein weiteres Problem besteht in der schlechten Mischbarkeit von flexiblen und starren Polymeren. Gitterrechnungen von P. J. Flory[10,11] zeigen, daß dieser Effekt allein mit entropischen Gründen erklärt werden kann.

Auf der Basis der Gittertheorie von Flory konnte Gallenkamp[12,13] die Mischungsentropien von unterschiedlichen starren Molekülen in einem flexiblen Matrixpolymer vergleichen. Es stellte sich heraus, daß der Gestalt des verstärkenden Moleküls eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Löslichkeit verbessert sich sowohl beim Übergang von linearen zu starren, verzweigten Systemen als auch beim Übergang von planaren zu dreidimensionalen Multipoden. Als günstig erwies sich außerdem eine möglichst hohe Radialsymmetrie.

Dreidimensionale Multipoden stellen eine relativ neue Molekülklasse dar. An erster Stelle der Realisierung von molekular verstärkten Polymeren steht damit die Synthese entsprechender Verstärkungsmoleküle. Diese hat sich in der Vergangenheit als eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe erwiesen. Es ist daher von großem Vorteil, wenn die Eigenschaften dieser Moleküle schon vorher möglichst genau abgeschätzt werden können.

Ein gutes Verstärker-Molekül sollte hohe Wechselwirkungsmöglichkeiten zum Matrix-Polymer aufweisen, also eine offene Struktur und damit eine geringe Dichte besitzen, um eine große Grenzfläche zwischen Verstärker und Matrix zu gewährleisten. Außerdem muß sichergestellt sein, daß die einzelnen Arme eines Multipoden tatsächlich räumlich voneinander getrennt bleiben.

In der vorliegenden Arbeit sollten Verstärkungsprozesse molekular verstärkter Polymere untersucht werden. Dazu sollten Vorschläge für geeignete Verstärker-Polymere gemacht und ihre Struktur durch Computer-Simulationen abgeschätzt werden. Im Experiment sollten die Eigenschaften unterschiedlicher starrer Multipoden untersucht und miteinander verglichen werden. Schließlich sollten die physikalischen Eigenschaften von Blends aus Matrixpolymeren und starren Multipoden ermittelt werden.

2 Grundlagen

2.1 Darstellung der Floryschen Gittertheorie in ihrer durch U. Gallenkamp erweiterten Form

Da der Raum nicht ausreicht, die Florysche Gittertheorie in der Erweiterung durch Gallenkamp in allen Einzelheiten darzustellen, sollen hier nur einige grundsätzliche Überlegungen dieser Theorie erläutert werden.

Die Teilchen in einer Lösung können unterschiedliche Anordnungen und Orientierungen einnehmen. Spielen lediglich statistische Faktoren eine Rolle, wird das System mit der größten Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten auftreten. Diese können mit Hilfe des Floryschen Gittermodells ermittelt werden. Es handelt sich dabei um ein orthogonales, dreidimensionales Gitter, das aus gleichgroßen Zellen aufgebaut ist. Die Größe einer Zelle entspricht dabei gerade dem Volumen eines Lösungsmittelmoleküls. Größere Moleküle werden durch mehrere, nebeneinander liegende Gitterplätze dargestellt. Hier dargestellt ist die Repräsentation eines starren Stäbchens in unterschiedlichen Orientierungen (Abbildung 1). Zu beachten ist, daß diese, durch Gallenkamp gewählte Repräsentation von der Floryschen Methode abweicht.

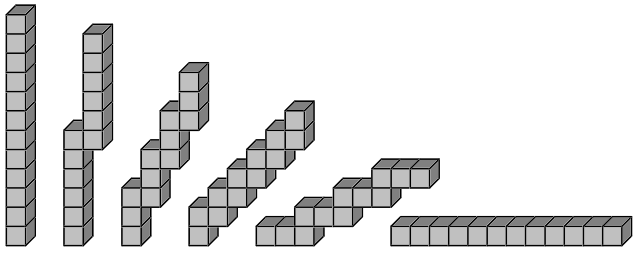


Abbildung 1: Repräsentation eines starren Stäbchens im Flory-Gitter nach Gallenkamp

Zunächst wird die Wahrscheinlichkeit für Zustände unterschiedlicher Ordnungsparameter berechnet. Dann wird geprüft, ob ein wahrscheinlicherer Zustand erreicht werden kann, wenn zwei räumlich voneinander getrennte Bereiche innerhalb des Gitters geschaffen werden, in denen sich das Zahlenverhältnis der Teilchen unterscheidet. Als Ordnungsparameter wird die Orientierung der Teilchen gewählt. So ist im Falle eines Systems, das aus starren Stäbchen einer Sorte und einem Lösungsmittel besteht, der Ordnungsparameter gleich <x>, der mittleren Projektion aller starren Stäbchen auf die x-Achse.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein System eine Anordnung mit einem bestimmten Ordnungsparameters einnimmt, hängt von der Positionierungs- und der Orientierungswahrscheinlichkeit ab.

Ein System enthalte F verschiedene Sorten von Teilchen, wobei n_f die Anzahl der Teilchen der Sorte f sei. Die Anzahl der von einem Teilchen der Sorte f benötigten Gitterplätze sei L_f. Legt man ein Teilchen mit der Länge L in das Gitter, so durchquert es L-1 Gittergeraden. Die Größen x, y und z beschreiben die Zahl der Gittergeraden, die in x-, y- und z-Richtung von dem Teilchen durchquert werden.

Zunächst wird das Gitter mit allen Teilchen der Sorte F=1 aufgefüllt, dann mit denen der Sorte F=2 usw. . Berechnet werden soll die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während dieses Verfahrens das $j$te Teilchen der Sorte $F=i$ in das Gitter eingefügt werden kann (Abbildung 2). Zur Berechnung der Gesamtwahrscheinlichkeit müssen alle Einzelwahrscheinlichkeiten für die Verfügbarkeit der benötigten Gitterplätze miteinander multipliziert werden.

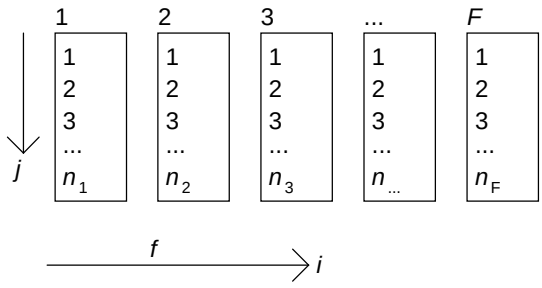


Abbildung 2: Schematische Darstellung der im Gitter zu plazierenden Teilchen. Zunächst werden alle n_1 Teilchen der Sorte f=1 im Gitter plaziert, danach die Teilchen der Sorte f=2 usw. bis zu den Teilchen der Sorte f=F. Das in der Berechnung aktuelle Teilchen ist das jte Teilchen der Sorte f =i.

Die Wahrscheinlichkeit P_{ij} dafür, daß der erste benötigte Gitterplatz frei ist, entspricht der Belegungsdichte des Gitters, dafür ergibt sich der Ausdruck:

$$P_{ij} = \frac{n_0 - \left(\sum_{f=1}^{f=i-1} L_f \cdot n_f \right) - L_i \cdot (j-1)}{n_0}$$

N_{ijx} sei die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der zweite Gitterplatz des aktuellen Teilchens in x-Richtung frei ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist größer als im ersten Fall, weil viele, bereits belegte Gitterplätze nicht in Frage kommen, da sich in negativer x-Richtung von ihnen ebenfalls ein belegter Gitterplatz befindet. An dieser Stelle kann das aktuelle Teilchen nicht positioniert werden, weil bereits der erste Gitterplatz belegt ist. Die Wahrscheinlichkeit für einen freien zweiten Gitterplatz entspricht also anders als im ersten Fall nicht dem Quotienten aus der Zahl freier Gitterplätze und der Gesamtzahl aller Gitterplätze, sondern dem Quotienten aus der Zahl freier Gitterplätze und der Zahl der beim Fortschreiten in x-Richtung zugänglichen Gitterplätze. Dafür wird die Größe $<x_f>$ eingeführt, die dem Mittelwert aller x_{jf} der Sorte f entspricht.

$$N_{ijx} = \frac{n_0 - \left(\sum_{f=1}^{f=i-1} L_f \cdot n_f \right) - L_i \cdot (j-1)}{n_0 - \left(\sum_{f=1}^{f=i-1} \langle x_f \rangle \cdot n_f \right) - \langle x_i \rangle \cdot (j-1)}$$

Der gleiche Ausdruck ergibt sich für alle weiteren benötigten Gitterplätze des aktuellen Teilchens beim Fortschreiten in x-Richtung. Ein analoger Ausdruck ergibt sich beim Fortschreiten in y- bzw. z-Richtung.

Um das ganze Gitter anforderungsgerecht aufzufüllen, müssen alle *F* Teilchensorten nacheinander untergebracht werden. Um die Wahrscheinlichkeit für das korrekte Auffüllen mit allen Teilchen zu berechnen, müssen die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teilchensorten miteinander multipliziert werden.

Jedes Teilchen, das in das Gitter eingefügt wird, hat eine bestimmte Orientierung. Je mehr Teilchen in derselben Richtung orientiert sind, um so kleiner ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Zustand. So gibt es nur genau einen Systemzustand, bei dem sich alle Teilchen in demselben Orientierungszustand befinden, wohingegen die Zahl der Systemzustände, die einer Gleichverteilung aller Teilchen über ihre Orientierungszustände entspricht, in der Größenordnung der Gesamtzahl der Systemzustände liegt. Je besser ein System orientiert ist, um so geringer ist damit die Zahl der Zustände des Gesamtsystems, die mit dieser Orientierung vereinbar sind. Einem großen Ordnungsparameter entspricht also eine kleine orientierungsbedingte Wahrscheinlichkeit.

Durch Multiplikation von Positionierungs- und Orientierungswahrscheinlichkeit wird eine Funktion erhalten, welche die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Ordnungsparameter angibt. Zur Bestimmung des Zustandes, der tatsächlich angenommen wird, muß der Ordnungsparameter solange variiert werden, bis die Wahrscheinlichkeit maximal ist.

Mit wachsender Orientierung nimmt die Positionierungswahrscheinlichkeit zu und die Orientierungswahrscheinlichkeit ab. Anschaulich heißt dies, daß es für gleiche, stark unsymmetrische Teilchen eine größere Anzahl von Anordnungsmöglichkeiten gibt, wenn diese bevorzugt gleich orientiert sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine solche gemeinsame Orientierung vorliegt, ist allerdings gering.

Das so gefundene homogene System ist selbst für Teilchen einer einzigen Sorte nicht immer das System mit der größtmöglichen Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten. Durch Aufspalten des Gesamtsystems in zwei räumlich voneinander getrennte Teilsysteme geringfügig unterschiedlicher Dichte ergeben sich unter Umständen noch wahrscheinlichere Zustände. Dabei ist das eine Teilsystem isotrop und weist im Vergleich zum anderen, anisotropen Teilsystem eine geringere Dichte auf. Für diesen Fall sagt die Simulation also eine Phasenseparation voraus.

Ausgehend von diesen Überlegungen können die Mischbarkeitsdiagramme von Systemen aus unterschiedlichen Teilchensorten berechnet werden. Im folgenden wird die Mischbarkeit von starren Stäbchen in einer flexiblen Matrix mit der Mischbarkeit von starren Multipoden in einer flexiblen Matrix verglichen. Starre Multipoden werden dabei wie in Abbildung 3 dargestellt repräsentiert.

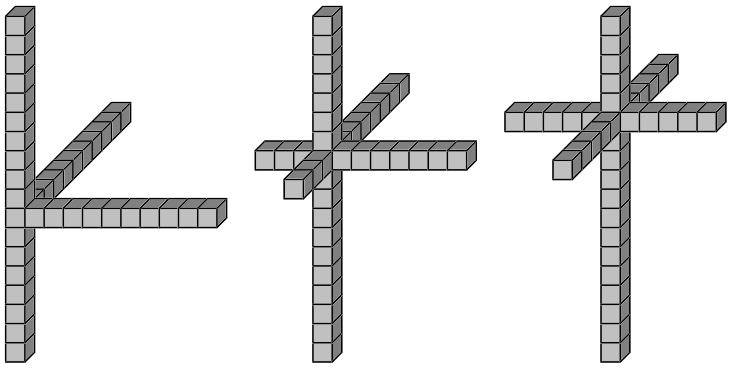
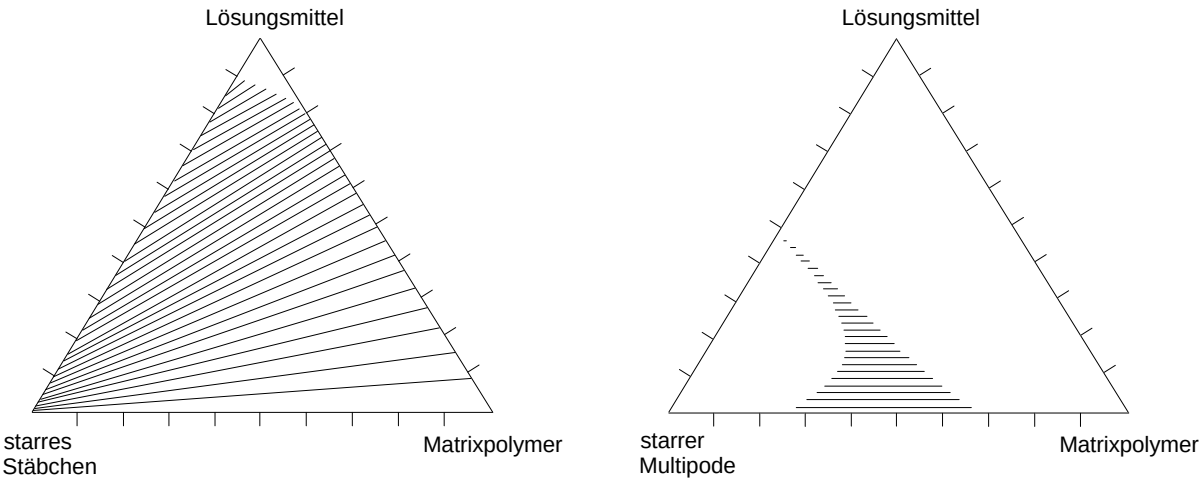


Abbildung 3: Äquivalente Repräsentationen eines Multipoden im Flory-Gitter nach Gallenkamp

Für Stäbchen mit einer Länge von 100 Gittereinheiten ergibt sich das in Abbildung 4a dargestellte Mischungsdiagramm. Fast im gesamten Bereich kommt es zur Entmischung. Anders verhält es sich mit der Mischbarkeit eines starren Multipoden, dessen längere Achse 250 ist und dessen kürzere Achsen 150 betragen. Für diesen Fall findet man einen breiten Mischbarkeitsbereich (Abbildung 4b).



a) Mischungsdiagramm eines starren Stäbchens *b) Mischungsdiagramm eines starren Multipoden*

Abbildung 4: Mischungsdiagramme aus Berechnungen im Flory-Gitter nach Gallenkamp

Aus diesen Rechnungen, die ausschließlich auf statistischen Überlegungen basieren, ergibt sich damit die Voraussage, daß starre Multipoden eine wesentlich bessere Mischbarkeit mit einer flexiblen Matrix aufweisen sollten als starre Stäbchen.

2.2 Physiko-chemische Grundlagen der Molekülgestalt und Kristallisation

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß sich die Löslichkeit von starren Stäbchen und Multipoden stark unterscheidet. Sind die Arme eines Multipoden gleich ausgerichtet nimmt dieser einen stäbchenförmigen Charakter an und die Löslichkeit wird verringert. Zum anderen ermöglicht eine offene, verästelte Struktur eines Polymers eine bessere Wechselwirkung mit anderen Molekülen, was die Mischbarkeit ebenfalls erhöht. Daher ist für die Voraussage der Mischbarkeit von Molekülen die Kenntnis ihrer Konformation von großer Bedeutung.

Konformation

Die Konformation eines Moleküls definierter Konstitution wird durch Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel bestimmt. Während Bindungslängen und Bindungswinkel kaum großen Schwankungen unterworfen sind, können Rotationsbarrieren in einem Molekül relativ niedrig sein. Dadurch werden verschiedene Torsionswinkel ermöglicht, die unterschiedliche Konformationen bedingen. Bei kleineren Molekülen fallen diese Unterschiede gering aus. Aufgrund der großen Anzahl von Torsionswinkeln in Polymeren kann die Gestalt bei gleicher Konstitution sehr stark variieren. Bei linearen Polymeren etwa reicht das Spektrum von langen, gestreckten Ketten bis zu dichten Knäueln. Charakteristische Größen von Polymeren sind der Kettenendabstand h, die Persistenzlänge l_p und der Trägheitsradius R. Diese sollen im folgenden anhand der statistischen Mechanik der Kettenmoleküle von P. J. Flory[14] abgeleitet werden. In dieser Theorie wird ein Polymer näherungsweise beschrieben als eine unendlich lange Kette, die aus Massepunkten mit N Bindungsvektoren $\boldsymbol{l}_i$ gleicher Länge aufgebaut ist.

Für den Kettenabstandsvektor $\boldsymbol{h}$ ergibt sich der Ausdruck

$$\boldsymbol{h} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{l}_i$$

Da die verschiedenen Konformationen eines Polymers im Laufe der Zeit ineinander übergehen können, verwendet man gemittelte Werte. Der mittlere Kettenendabstand h_M ist als Wurzel des mittleren quadratischen Abstandes der beiden Enden der Molekülkette definiert:

$$h_M \equiv \sqrt{\overline{h^2}}$$

Setzt man die erste Gleichung in die zweite ein, erhält man den Ausdruck

$$h_M = \sqrt{\overline{\boldsymbol{h}^2}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{l}_i \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{l}_j} \quad .$$

Das Verhalten einer Polymerkette über einen längeren Zeitraum kann auch durch die Persistenzlänge l_p beschrieben werden. Sie ist definiert als die mittlere Projektion aller Bindungsvektoren $\boldsymbol{l}_j$ auf die Richtung eines frei gewählten Bindungsvektors $\boldsymbol{l}_i$, wenn $j > i$ gilt:

$$l_p \equiv l \sum_{j=i+1}^{\infty} < \cos \theta_{ij} >$$

Da der gemittelte Kosinus der Projektion eines Bindungsvektors auf einen weit davon entfernten Bindungsvektor gleich Null ist, ist l_p trotz der unendlich vielen Summanden endlich. Je starrer ein lineares Polymer ist, um so größer kann der Abstand von zwei Bindungsvektoren sein, ohne daß der mittlere Kosinus ihrer Projektionen aufeinander verschwindet. Damit ist die Persistenzlänge ein Maß für die Steifheit einer Polymerkette.

Für weniger steife Polymerketten gilt:

$$h_M^2 = 2 \cdot l_p \cdot L$$

Dabei ist L die Konturlänge, die bei einem vollständig gestreckten Makromolekül dem Kettenendabstand h entspricht. Diese Beziehung gilt nur, wenn $1 \gg l_p / L$ ist.

Im Falle von stark verzweigten Polymeren ist die Angabe des Kettenendabstandes nicht sinnvoll. Die unterschiedlichen Konformationen dieser Moleküle unterscheiden sich aber ebenso wie bei den linearer Molekülen in ihrer Dichte. Dieser Umstand kann mit Hilfe des Trägheits- oder Gyrationsradius R beschrieben werden. Er gibt den Abstand vom Schwerpunkt an, den die gesamte Masse des Polymers haben müßte, um das gleiche Trägheitsmoment aufzuweisen.

Stellt man sich das Polymer aufgebaut aus Massepunkten vor, so ergibt sich für den Trägheitsradius R der Ausdruck:

$$R \equiv \sqrt{(1/M)\sum_{i=0}^{N} m_i \, \boldsymbol{r}_i^{\,2}}$$

Dabei ist M die Molmasse des Makromoleküls, m_i die Masse des Punktes i und $\boldsymbol{r}_i$ der Vektor, der den Punkt i mit dem Schwerpunkt des Moleküls verbindet. Experimentell zugänglich ist allerdings nur der Mittelwert R_M:

$$R_M \equiv \sqrt{(1/M)\sum_{i=0}^{N} \overline{m_i \, \boldsymbol{r}_i^{\,2}}}$$

Im Mittel ist der Trägheitsradius eines verzweigten Polymers $R_{M,b}$ kleiner als der eines linearen Makromoleküls, $R_{M,l}$ gleicher Molmasse. Damit kann der Quotient aus den mittleren quadratischen Trägheitsradien, der sogenannte g-Faktor, als Maß für den Verzweigungsgrad eines Makromoleküls verwendet werden:

$$g = \frac{< R_M^2 >_b}{< R_M^2 >_l}$$

Für verschiedene Modelle läßt sich der g-Faktor exakt berechnen[15]. Im Falle eines sternförmigen Polymers mit f Armen beträgt er beispielsweise $(3f - 2) / f^2$.

2.2.1 Kristallisation und Glasübergang

Bei der Dehnung eines vollständig amorphen Glaspolymers werden die kovalenten Bindungen der Ketten gedehnt und die Kettenmoleküle zusätzlich gegeneinander verschoben. Der E-Modul wird bestimmt durch die Stärke der van-der-Waals-Bindungen benachbarter Ketten. Einen ähnlichen E-Modul weisen Kristallite auf, wenn sie senkrecht zu ihrer Orientierung gedehnt werden, denn in diesem Fall müssen wieder nur van-der-Waals-Bindungen vergrößert werden. Für eine Dehnung in Längsrichtung müssen jedoch wesentlich

größere Kräfte aufgewendet werden. In diesem Fall müssen die starken kovalenten Bindungen und Bindungswinkel vergrößert werden. Daraus ergibt sich ein E-Modul, der um zwei Größenordnungen über dem E-Modul einer Dehnung in Querrichtung liegt und dem von Metallen vergleichbar ist. Schon aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß Kristallite die Festigkeit eines Polymers erhöhen. Einen größeren Einfluß stellen die Kristallite jedoch wegen ihrer Eigenschaft als „Vernetzungspunkte“ für das Polymer dar. Je mehr Vernetzungspunkte ein Polymer aufweist, um so größer wird sein E-Modul. Die Untersuchung der Kristallisation stellt somit einen wichtigen Aspekt bei der Entwicklung von Hochleistungswerkstoffen dar.

Wird eine Polymerschmelze abgekühlt, so kann es zur Ausbildung kristalliner Bereiche kommen. Hinsichtlich ihrer Gestalt werden diese Kristallite in zwei Gruppen unterteilt. Bei Kristallisation aus verdünnter Lösung bilden synthetische Polymere wie Nylon sogenannte Faltungskristallite (Abbildung 5) aus[16]. Die Oberflächen der Faltungsbögen sind in der Regel unscharf und enthalten neben längeren Schlaufen heraushängende Kettenenden. Bei Naturpolymeren wie Zellulose findet man Fransenkristallite. In diesen Fällen lagern sich nebeneinander verlaufende Polymersegmente parallel aus und bilden so kristalline Bereiche.

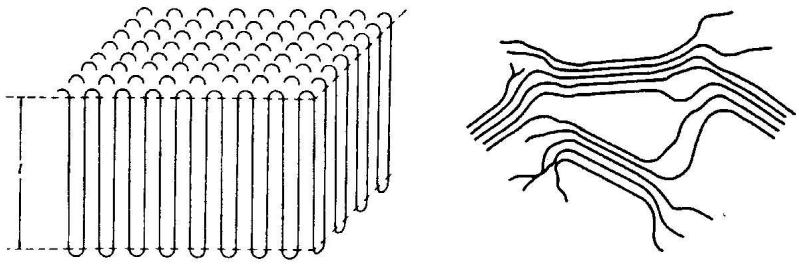


Abbildung 5: Faltungs- und Fransenkristallit

Der Kristallisationsgrad hängt von der Abkühlrate ab[17]. Daher hat die thermische Vorbehandlung eines Polymers einen Einfluß auf dessen mechanische Eigenschaften. Erfolgt die Abkühlung aus der Schmelze sehr schnell, so werden viele Polymersegmente eingefroren, bevor sie kristallisieren können. Diesen Vorgang bezeichnet man als Verglasung. An diesem Punkt beobachtet man eine drastische Veränderung der Viskosität und anderer physikalischer Eigenschaften wie der Wärmekapazität. Die Glastemperatur T_g hängt von der Abkühlrate ab. Eine schnelle Abkühlung bewirkt eine frühe Verglasung.

Bei der Kristallisation tritt eine sprungartige Änderung der Enthalpie auf. Eine solche Umwandlung bezeichnet man als Übergang erster Ordnung. Bei der Verglasung hingegen beobachtet man bei sinkender Temperatur lediglich ein Abknicken der Enthalpiekurve. Dies ist auf den Übergang in einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand zurückzuführen.

2.3 Meßmethoden

2.3.1 DSC-Messungen

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine Weiterentwicklung der Differentialthermoanalyse (DTA). In beiden Fällen handelt es sich um kalorimetrische Methoden, bei denen einer Meßprobe und einer Referenzsubstanz Wärmeenergie zugeführt wird, so daß thermische Umwandlungen (z.B. Verglasung oder Kristallisation) bei der Probe bewirkt und beobachtet werden können[18]. Bei der DTA wird beiden Proben stets die gleiche Wärmemenge zugeführt. Kommt es zu thermischen Umwandlungen, so ändert sich die Temperatur der Meßprobe im Vergleich zur Temperatur der Referenzsubstanz. Die Temperaturänderung ΔT ermöglicht Aussagen über die Art des Umwandlungsprozesses. Im Gegensatz dazu werden bei der DSC auftretende Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Proben durch die Wärmezufuhr ausgeglichen. In diesem Falle wird die Differenz der den beiden Proben zugeführten Wärmemenge ΔQ gegen die Temperatur aufgetragen. Das so gewonnene Thermogramm ähnelt dem der DTA-Methode, bei der die Temperaturänderung ΔT gegen die Temperatur aufgetragen wird. Im Gegensatz zu dieser liefert sie aber auch die zugehörigen Umwandlungswärmen.

Ein Beispiel für ein solches Thermogramm ist in Abbildung 6 dargestellt. Bei der Glastemperatur T_g bewirkt die Erhöhung der Wärmekapazität am Umwandlungspunkt, daß der Meßprobe mehr Energie zugeführt werden muß, um die gleiche Temperaturerhöhung zu erzielen wie bei der Referenzsubstanz. ΔQ wird positiv, dies bewirkt einen Anstieg der Basislinie. Bei T_k hingegen wird die Kristallisationswärme frei, dies führt zu einem exothermen Peak. Bei T_m schließlich muß der Probe während des Schmelzvorganges eine größere Wärmemenge zugeführt werden, man erhält einen endothermen Peak.

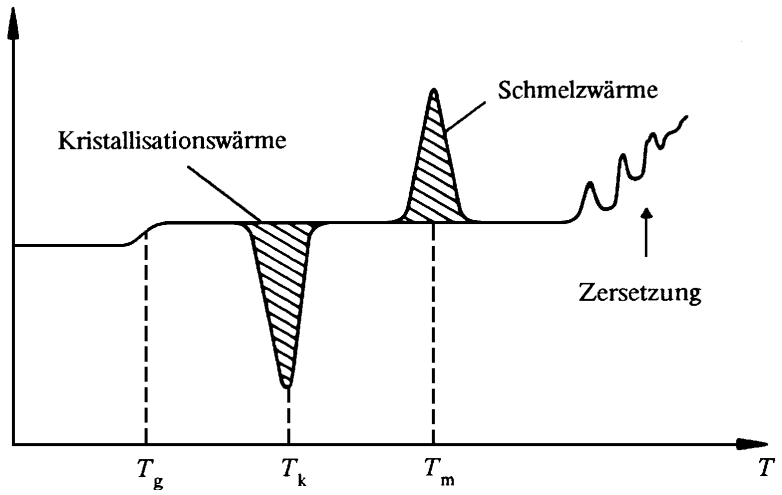


Abbildung 6: DSC-Thermogramm

2.3.2 Röntgenstreuung

Treffen Röntgenstrahlen auf eine Probe, so werden die Elektronen dieser Probe zu Quellen gestreuter Wellen. Sind die Atome der Probe in einem Gitter angeordnet, so kommt es zu einer selektiven Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen. Gemäß einer sehr einfachen Betrachtung weist die Streustrahlung dann ein Intensitätsmaximum auf, wenn die von benachbarten Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen einen Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge haben.

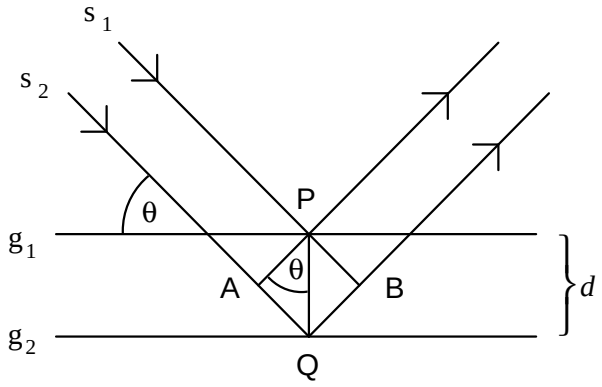


Abbildung 7: Zwei phasengleiche Strahlen werden an unterschiedlichen Gitterebenen gestreut. Dabei ergibt sich ein Gangunterschied, der den Strecken AQ und QB entspricht.

Die Berechnung des Gangunterschiedes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ und dem Gitterebenenabstand *d* ist in Abbildung 7 dargestellt. Die beiden Strahlen s_1 und s_2 sind zunächst phasengleich und treffen mit dem Winkel θ auf ein Gitter mit dem Gitterebenen-Abstand *d*. Der Strahl s_1 wird an Gitterebene g_1, der Strahl s_2 an Gitterebene g_2 gestreut. Damit verlängert sich der Weg von Strahl s_2 um die Strecken AQ und QB. Für den Gangunterschied *x* folgt damit:

$$x = 2\ \mathrm{AQ} = 2d \sin\theta$$

Positive Interferenz tritt dann auf, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist:

$$n\lambda = x = 2d \sin\theta$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \qquad (1)$$

Diese Beziehung wird als Braggsche Gleichung bezeichnet.

Für weniger geordnete Systeme ist eine komplexere Beschreibung notwendig[19,20,21,22,23]. Die Streuamplitude einer Struktur aus *N* Atomen im Vakuum ergibt sich aus der Summe der Streuamplituden aller Atome, dieser Ausdruck ist gleich der Fouriertransformation der Struktur:

$$F(\boldsymbol{s}) = \sum_{i=1}^{N} f_i \, e^{2\pi \mathrm{i}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})}$$

Dabei ist *f* der atomare Streufaktor, der in der Kleinwinkelstreuung in guter Näherung gleich der Anzahl der Elektronen eines Atoms ist. Der exponentielle Faktor berücksichtigt die Phasenverschiebung der einzelnen Streuwellen. ***s*** ist der Streuvektor, dessen Richtung sich aus der Differenz von Primärstrahlvektor (S_0) und Streustrahlvektor (S) ergibt (siehe Abbildung 8).

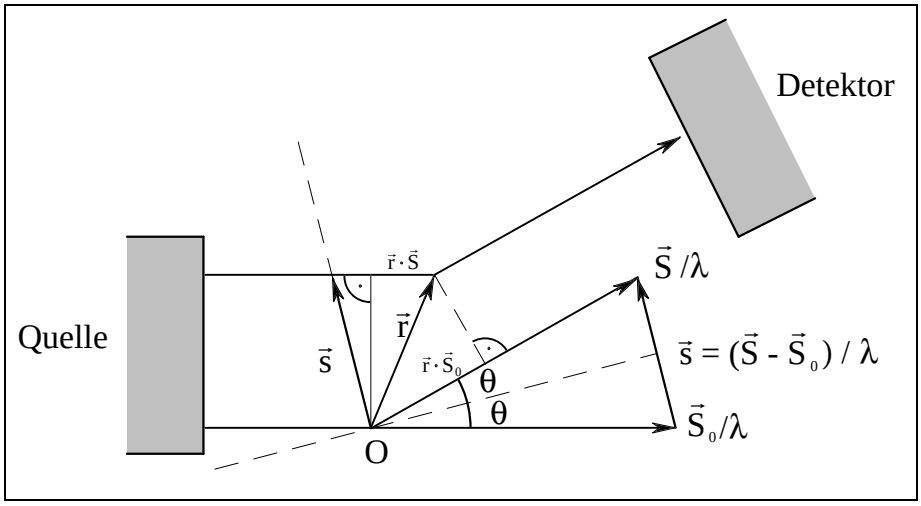


*Abbildung 8: Zur Definition des Streuvektors **s***

Für den Betrag von ***s*** gilt:

$$s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

Wird dieser Ausdruck für den Streuvektor in die Bragg-Gleichung (1) eingesetzt, folgt

$$d = \frac{n}{s} \ .$$

Der Streuvektor verhält sich also reziprok zu der räumlichen Größenordnung der untersuchten Struktur. Aus diesem Grund spricht man bei ***s*** von einem Vektor im „reziproken Raum“. Durch Multiplikation des Ausdrucks für die Streuamplitude mit seinem konjugiert Komplexen erhält man die Streuintensität, die im Gegensatz zur Streuamplitude meßbar ist:

$$I(\boldsymbol{s}) = F(\boldsymbol{s}) \cdot F^{*}(\boldsymbol{s})$$

oder

$$I(\boldsymbol{s}) = \sum_{i=1}^{N} f_i \, e^{2\pi \mathrm{i}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})} \cdot \sum_{j=1}^{N} f_j \, e^{-2\pi j(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})}$$

$$I(\boldsymbol{s}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} f_i f_j \cos\, 2\pi[\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)]$$

In einer verdünnten Lösung sind die Moleküle zufällig orientiert, bei einem bestimmten Betrag von $\boldsymbol{s}$ wird deshalb der Mittelwert aller Orientierungen von $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$ relativ zu $\boldsymbol{s}$ beobachtet. Bei Verwendung von Kugelkoordinaten ergibt sich dann der Ausdruck:

$$I(s) = 4\pi\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} f_i f_j \frac{\sin(2\pi s r_{ij})}{2\pi s r_{ij}} \qquad (2)$$

Dies ist die Debye-Formel, die sich gut für numerische Berechnungen eignet.

Im allgemeinen werden Kleinwinkel-Streuexperimente nicht im Vakuum, sondern in Lösung durchgeführt. Das homogene Lösungsmittel führt in diesen Fällen nur zu einer punktförmigen Streuung in Richtung des Primärstrahls. Im Experiment führt die Verwendung eines Lösungsmittels zu einer Untergrundstrahlung, die von der eigentlichen Streustrahlung abgezogen werden muß. Damit hängt die Streuintensität lediglich von der Art der Verteilung der Streuzentren innerhalb einer Struktur und von der Differenz zwischen der Elektronendichte innerhalb der Struktur und der Elektronendichte des Lösungsmittels ab. Diese Differenz wird als Kontrast bezeichnet. Im Falle einer Lösung bezeichnen die *f*-Werte die zusätzlichen Elektronen eines Atoms innerhalb der Struktur im Vergleich zum Lösungsmittel.

Nach einem Vorschlag von Stuhrmann und Kirste[24] wird der Kontrast durch die Gestaltfunktion $\rho_c(\boldsymbol{r})$ beschrieben, die innerhalb des Teilchens 1 und außerhalb davon Null ist, und durch die interne Struktur-Funktion $\rho_S(\boldsymbol{r})$:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = (\rho_X - \rho_B)\rho_C(\boldsymbol{r}) + \rho_S(\boldsymbol{r}) = \overline{\rho}\rho_C(\boldsymbol{r}) + \rho_S(\boldsymbol{r})$$

Der Faktor $\overline{\rho}$ ist die Differenz aus ρ_X, der mittleren Streudichte des Lösungsmittels, und ρ_B, der mittleren Streudichte des Teilchens. Die interne Strukturfunktion beschreibt die Schwankungen der Streudichte innerhalb des Teilchens ober- und unterhalb des

Durchschnittswertes des Lösungsmittels. Aus dieser Definition folgt, daß das Integral der Gestaltfunktion über das Volumen des Teilchens gleich dem Volumen des Teilchens ist, während das Integral über die interne Struktur-Funktion gleich Null ist. Für die entsprechende Streuamplitude gilt:

$$F(s) = \int_V \rho(\boldsymbol{r})\, e^{2\pi i \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}}\, \mathrm{d}V$$

Die Streuintensität ist

$$I(s) = \int_{V_1}\int_{V_2} \rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)\, e^{2\pi i \boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)}\, \mathrm{d}V_1\, \mathrm{d}V_2$$

Diese Integration kann in zwei Schritten erfolgen. Zuerst wird über alle Paare mit gleichem $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$ integriert. Dadurch erhält man $p(r)$, die Autokorrelationsfunktion von $\rho(\boldsymbol{r})$. In einem zweiten Schritt wird $p(r)$ dann über alle x integriert:

$$I(s) = \int_{V_x} p(x)\, e^{2\pi i \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{x}}\, \mathrm{d}V_x$$

Bei der Betrachtung zufällig orientierter Teilchen muß nur das sphärische Mittel

$$\left\langle e^{2\pi i \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}} \right\rangle = \frac{\sin(2\pi s r)}{2\pi s r}$$

berücksichtigt werden, man erhält

$$I(s) = 4\pi \int p(r) r^2 \frac{\sin(2\pi s r)}{2\pi s r}\, \mathrm{d}r \ .$$

Im Falle identischer, nicht orientierter Teilchen kann $I(s)$ für kleine s-Werte in eine Reihe entwickelt werden:

$$I(s) = \bar{\rho}^2 V^2 (1 - \tfrac{4}{3}\pi^2 R^2 s^2 + \ldots)$$

Diese kann durch die Guinier-Formel[25] angenähert werden:

$$I(s) = I(0)\, e^{-\frac{4}{3}\pi^2 R^2 s^2} \qquad (3)$$

Die Vorwärtsstreuung $I(0)$ kann durch Extrapolation auf $s = 0$ bei einer Auftragung von $\log [I(s)]$ gegen s^2 ermittelt werden. Sie hängt ab von der Gesamtzahl der Elektronen in einem Teilchen und damit auch von dem Molekulargewicht. Die Steigung des Graphen ist proportional zum Quadrat des Gyrationsradius.

Im Falle von polydispersen Systemen gilt für die Streuintensität

$$I(s) = \sum_{i=1}^{N} n_i I_i(s) \ ,$$

dabei ist n_i die Anzahl der Teilchen des entsprechenden Typs.

Der Gyrationsradius, der für polydisperse Systeme nach Gleichung (2) gefunden wird, errechnet sich wie folgt aus den Gyrationsradien der einzelnen Teilchen-Typen:

$$R^2 = \sum_{i=1}^{N} n_i\, I_i(0)\, R_i^2 \,/\, I(0)$$

Durch die R_i^2 - Abhängigkeit wird R vor allem von großen Teilchen beeinflußt. Der gemessene Gyrationsradius reagiert daher sehr empfindlich auf Aggregationen.

2.4 Rechenmethoden

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in der Vorhersage von Eigenschaften noch nicht synthetisierter Moleküle. Der erste Schritt bei dieser Arbeit besteht in Berechnung der Konformation. Prinzipiell gibt es dabei zwei Ansätze. Im Falle der ab-initio- und der semiempirischen Rechnungen ergibt sich die Molekülgestalt als Lösung der

Schrödingergleichung. Da diese für große Moleküle nicht exakt gelöst werden kann, müssen dabei Näherungsverfahren angewendet werden. Für sehr große Moleküle wie Polymere sind diese Methoden aber zu rechenaufwendig. In diesem Fall verwendet man Kraftfeldrechnungen, in denen parametrisierte Werte für Bindungslängen und –winkel verwendet werden. Beide Verfahren sollen im folgenden beschrieben werden.

2.4.1 Quantenmechanische Rechnungen

Grundlage von quantenmechanischen Rechenverfahren ist die Schrödingergleichung, die in ihrer zeitabhängigen Form lautet:

$$\overline{H}\,\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\delta\Psi}{\delta t}$$

Dabei ist $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum, i die imaginäre Einheit und t die Zeit. Für den Hamilton-Operator $\overline{H}$ wird zunächst die Hamilton-Funktion aufgestellt, die die kinetischen und potentiellen Energien aller Teilchen mit ihren Ort- und Impulskoordinaten zusammenfaßt. Die Ortskoordinaten q_i werden dann durch die Ortsoperatoren $\boldsymbol{q}_i$ ersetzt, für die Impulskoordinaten gilt folgende Umwandlungsvorschrift:

$$p_j \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\delta}{\delta p_j}$$

Aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung kann durch einen Separationsansatz die zeitunabhängige Wellenfunktion gewonnen werden:

$$\overline{H}\,\Psi = E\,\Psi$$

Bei E handelt es sich um die Energieeigenwerte der zugehörigen Lösungsfunktionen. Ψ wird normiert, damit gilt:

$$\int \Psi^* \,\Psi\, d\tau = 1$$

Dabei steht τ für alle Koordinaten aller Teilchen. Durch Multiplikation mit Ψ und Integration über alle Koordinaten erhält man:

$$E = \int \Psi^* \, \overline{H} \, \Psi \, d\tau$$

Mittels der Born-Oppenheimer-Näherung ist es möglich, die Elektronenbewegung bei konstanten Kernkoordinaten durch eine entsprechende Eigenwertgleichung zu beschreiben[26]:

$$\overline{H_e} \, \Psi_e = E_e \, \Psi_e$$

Diese Gleichung ist nur für sehr spezielle Systeme exakt lösbar[27]. Ein Näherungsansatz zur Berechnung komplexer Systeme besteht in der Verwendung von Molekülorbitalen. Dabei wird angenommen, daß sich jedes Elektron in einem Potential bewegt, daß von den Kernen und den anderen Elektronen erzeugt wird. Man verwendet dann einen *N*-Elektronen-Hamiltonoperator $\overline{H}(N)$, der sich aus der Summe aller Ein-Elektronen-Hamiltonoperatoren $\overline{H_{eff}}(i)$ ergibt:

$$\overline{H}(N) = \sum_{i=1}^{N} \overline{H_{eff}}(i)$$

Bei diesem Ansatz wird die *N*-Elektronen-Wellenfunktion Ψ_e durch *N* Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\phi(i)$ ersetzt:

$$\overline{H_{eff}}(i)\,\phi(i) = \varepsilon(i)\,\phi(i)$$

Nach einem Vorschlag von Roothaan[28] und Hall[29] werden diese Orbitalfunktionen durch einen Satz von Einelektronen-Basisfunktionen angenähert:

$$\phi(i) = \sum_{s=1}^{b} c_{si} \; \chi_s$$

Diesem Ansatz liegt die Annahme zugrunde, daß sich Elektronen im Molekül ähnlich verhalten wie im isolierten Atom.

Die derart angenäherte Schrödingerfunktion kann durch das Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF) iterativ gelöst werden. Dabei nimmt man für die Koeffizienten c_{si} der während der Rechnung unveränderlichen Basisfunktionen χ_s Startwerte an, die im Laufe der Rechnung optimiert werden.

Werden alle Elektronen eines Moleküls explizit berücksichtigt, so daß keine zusätzlichen Anpassungsparameter benötigt werden, spricht man vom *ab-initio*-Verfahren. Diese unterscheiden sich untereinander in Art und Anzahl der Basisfunktionen. Allerdings ist diese Art der Berechnung sehr rechenaufwendig. Die benötigte Rechenzeit ist ungefähr proportional zur vierten Potenz der Atomanzahl. Damit ist die *ab-initio*-Rechenmethode nur für kleine Moleküle anwendbar.

Eine Alternative stellen *semiempirische* Rechenverfahren dar [30,31,32,33]. Bei diesen werden in der Regel nur die Valenzelektronen explizit berücksichtigt. Außerdem werden viele Überlappungsintegrale, die während der Rechnung gelöst werden müssen, vernachlässigt. Der dabei auftretende Fehler wird durch Mittelwerte abgeschätzt. Die Rechenzeit dieser Verfahren ist wesentlich kürzer als die von ab-initio-Verfahren, sie ist in diesen Fällen in etwa der dritten Potenz der Atomanzahl proportional. Für sehr große Moleküle sind aber auch diese Verfahren zu aufwendig, man ist daher auf wesentlich weitergehende Näherungen angewiesen.

2.4.2 Moleküldynamische Simulationen

Im Gegensatz zu ab-initio- und semiempirischen Verfahren basieren moleküldynamische Methoden nicht auf der Schrödingergleichung. Statt Wechselwirkungen zwischen einzelnen Elektronen zu berechnen, werden die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte als Potentiale dargestellt, die ähnlich mechanischen Federn einen Gleichgewichtszustand für Bindungslängen und Bindungswinkel definieren[34,35]. Diese Potentiale beschreiben die Kräfte, die bei der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage auftreten (Abbildung 9). Neben den eigentlichen Bindungsparametern müssen auch die physikalischen Wechselwirkungen von

Atomen beschrieben werden, die nicht chemisch miteinander verknüpft sind. Die gesamte Parametrisierung wird als Kraftfeld bezeichnet; dieses wird speziellen Materialklassen angepaßt[36,37,38,39].

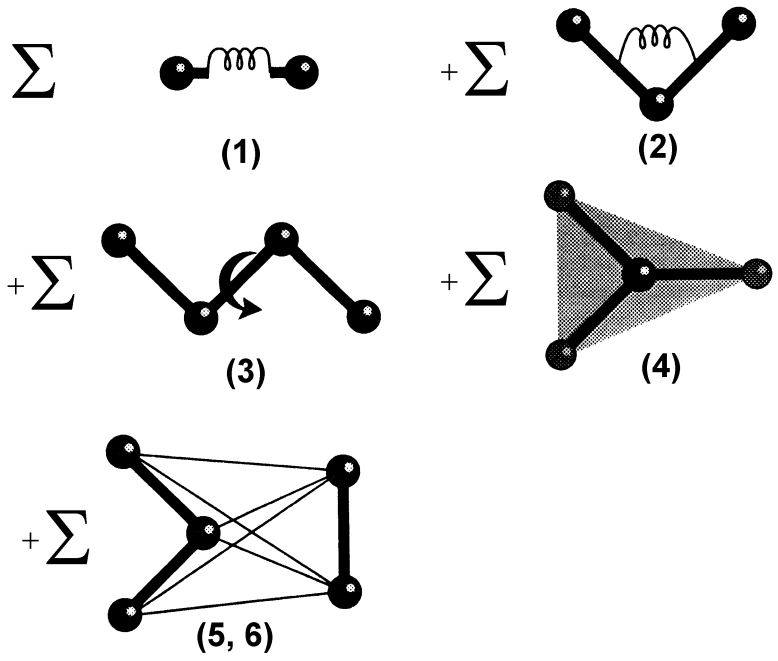


Abbildung 9: Bildhafte Darstellung der von einem Standard-Kraftfeld typischerweise berücksichtigten Potentiale für Bindungslängen (1), Bindungswinkel (2), Torsionswinkel (3), Out-of-Plane-Wechselwirkungen (4) sowie van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen (5,6)

Die potentielle Energie eines Systems ergibt sich aus der Summe aller Einzelpotentiale für Bindungslängen (1), Bindungswinkel (2), Torsionswinkel (3), Out-of-Plane-Wechselwirkungen (4) sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen (5) und Coulomb-Wechselwirkungen (6):

$$E_{pot} = \underbrace{\sum_b k_b (b - b_0)^2}_{(1)} + \underbrace{\sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2}_{(2)} + \underbrace{\sum_\phi H_\phi [1 + s\cos(n\phi)]}_{(3)}$$

$$+ \underbrace{\sum_\chi H_\chi \chi^2}_{(4)} + \underbrace{\sum \varepsilon[(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6]}_{(5)} + \underbrace{\sum q_i q_j / \varepsilon r_{ij}}_{(6)}$$

Die Summen (1)-(4) beziehen sich nur auf Wechselwirkungen gebundener Atome untereinander. Damit besteht eine linearer Zusammenhang zwischen der Atomanzahl bzw. der Bindungsanzahl, und der Zeit, die für die Berechnung dieser Ausdrücke aufgewendet werden muß. Im Gegensatz dazu werden bei den Summen (5) und (6) die Wechselwirkungen aller Atome untereinander berücksichtigt. Daraus folgt eine quadratische Abhängigkeit von Atomanzahl und Rechenzeit. Während die Anzahl der Summen für van-der-Waals-Wechselwirkungen und Coulomb-Wechselwirkungen bei 1000 Atomen noch bei etwa 500.000 liegt, steigt sie im Falle von 10.000 Atomen bereits auf 50.000.000 an. Es wird daher ein Cutoff – Wert festgesetzt, der angibt, bis zu welchem Abstand Wechselwirkungskräfte noch zu berücksichtigen sind. Ein schlagartiges Vernachlässigen von Wechselwirkungen jenseits einer bestimmten Grenze kann zu starken Schwankungen während einer molekülдynamischen Simulation führen, wenn der Abstand von Atomen genau um den Cutoff – Wert herum variiert [40,41,42]. Es ist daher üblich, die Energie-Werte für Wechselwirkungen, die am Rande des Cutoff – Bereiches liegen, mit einer Spline-Funktion zu multiplizieren[43,44] (Abbildung 10). Ein Hin- und Herspringen der Wechselwirkungsenergie wird damit vermieden. Für molekülдynamische Rechnungen in dieser Arbeit wurde das Kraftfeld Dreiding II verwendet[45]; wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, betrug der innere Cutoff – Wert dabei 8 Å und der äußere Cutoff – Wert 8,5 Å.

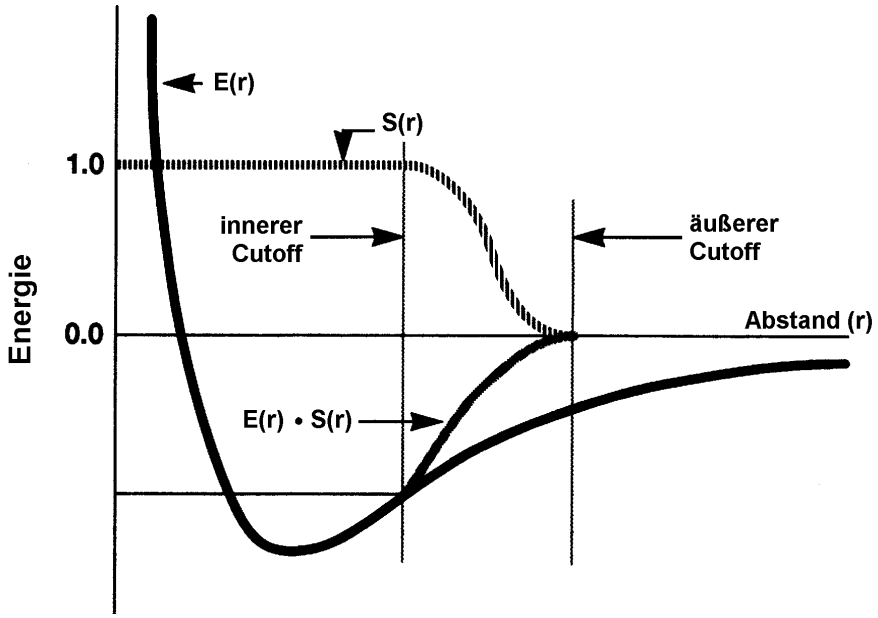


Abbildung 10: Anwendung der Cutoff-Spline-Funktion S(r) auf die Energiefunktion der van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen E(r).

Durch die drastischen Näherungen weisen Kraftfelder zwei wesentliche Nachteile auf. Zum einen können nur Bindungen zuverlässig berechnet werden, für die das Verfahren parametrisiert worden ist. Vor der Verwendung eines Kraftfeldes ist daher zu prüfen, ob es sich für die zu simulierende chemische Struktur eignet. Ist dies nicht der Fall, muß die Parametrisierung entsprechend verändert oder ergänzt werden.

Der zweite Nachteil besteht darin, daß spezielle elektronische Effekte nicht berücksichtigt werden können. Beispielsweise kann es bei aromatischen Verbindungen zu Resonanzstabilisierungen kommen, die mit Ausdehnung des aromatischen Systems zunehmen. Eine solch komplexe Änderung der Bindungsparameter kann durch ein Kraftfeld nicht mehr beschrieben werden.

Diesen beiden Nachteilen steht der Vorteil einer wesentlich verkürzten Rechenzeit gegenüber, die selbst bei Verzicht auf Cutoff – Werte nur noch quadratisch mit der Atomanzahl wächst (im Vergleich zu einer n^4-Beziehung bei ab-initio-Rechnungen und einer n^3-Beziehung bei semiempirischen Verfahren). Dies ermöglicht Simulationen auch sehr großer Moleküle, so kann die Konformation von Polymeren mit mehreren tausend Atomen berechnet werden. Der verringerte Rechenbedarf ermöglicht außerdem, die zeitliche Veränderung der Molekülgestalt in Abhängigkeit von Druck oder Temperatur zu simulieren.

3 Experimenteller Teil

3.1 Auswahl der Systeme

Ein wesentlicher Schritt bei der Entwicklung molekularverstärkter Werkstoffe besteht in der Auswahl geeigneter Multipoden. Sowohl die zentralen Verzweigungseinheiten als auch die Polymerarme an diesen Kernen müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen.

Die Verzweigungseinheiten haben einen großen Einfluß auf die Geometrie des gesamten Multipoden. Soll eine möglichst raumfüllende Struktur erhalten werden, müssen die Polymerarme an den Verknüpfungspunkten des zentralen Verzweigers in verschiedene Raumrichtungen orientiert werden. Dadurch wird zusätzlich verhindert, daß sich die Arme bereits am Kern aneinanderlagern können.

Bei der Wahl der Polymerarme sind zwei Kriterien zu berücksichtigen. Zum einen hat der chemische Aufbau der Arme wesentlichen Anteil an der Mischbarkeit mit dem Matrixpolymer, da die Arme den größten Teil des Multipoden darstellen. Soll Nylon als Matrixpolymer verwendet werden, sind Armsysteme von Vorteil, die wie Nylon über Amid-Bindungen verfügen und damit eine hohe Kompatibilität zum Matrix-Polymer aufweisen.

Ferner ist bei der Wahl der Armsysteme auf eine hohe Persistenzlänge zu achten, da diese einen großen Einfluß auf den E-Modul der Mischung hat.
Durch einen Ausdruck von Halpin und Tsai[46,47,48,49] kann der Verstärkungseffekt von starren Fasern mit unterschiedlichem Längen/Breiten-Verhältnis abgeschätzt werden:

$$E = E_m \frac{1+\zeta\eta\phi}{1-\eta\phi} \qquad \eta = \frac{M_r - 1}{M_r + \zeta} \qquad M_r = \frac{E_f}{E_m} \qquad \zeta = \frac{2l}{d} \tag{4}$$

Dabei ist E der Modul der Mischung, E_m der Modul der Matrix, E_f der Modul der Faser, ϕ der Faseranteil, l die Faserlänge und d der Faserdurchmesser. Berechnete Kurven für unterschiedliche l/d-Werte sind in Abbildung 11 dargestellt.

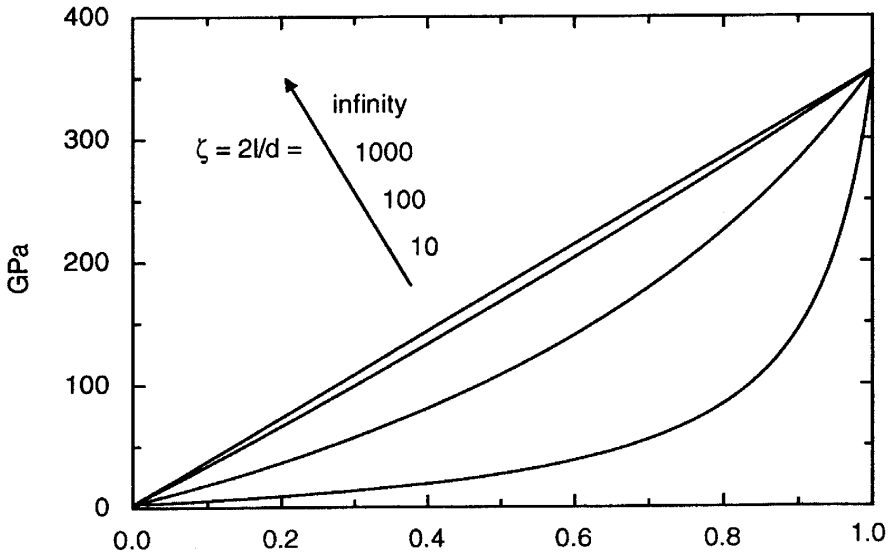


Abbildung 11: Einfluß der Anisotropie auf den Elastizitätsmodul einer faserverstärkten Polymermatrix bei unterschiedlichen Faserkonzentrationen. Zugrundegelegt sind ein E-Modul der Matrix von 2,6 GPa und ein E-Modul der Faser von 356 GPa.

Aus der Darstellung geht hervor, daß Fasern mit einem Längen-Breiten-Verhältnis von 50 bei einem Faseranteil von weniger als 10% etwa 50% des Verstärkungseffektes einer unendlich langen Faser erzielen. Aromatische Polymer-Ketten weisen eine mittlere Breite von etwa 0,25 nm auf, ein Längen-Breiten-Verhältnis von 50 entspricht in diesem Fall einer Persistenzlänge von 12,5 nm. In dieser Größenordnung sollte die Persistenzlänge der Multipodenarme also mindestens liegen, wenn diese aus aromatischen Polymeren aufgebaut sind.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit drei unterschiedlichen Verbindungsklassen. Zum einen werden klassische Multipoden untersucht, also Systeme die aus einem zentralen Verzweiger bestehen, von dem mehrere starre Arme ausgehen. Dieser Typ weist exakt die Struktur auf, die sich in Gitterrechnungen von Gallenkamp[12,13] als vorteilhaft erwiesen hat.

Bei der zweiten Verbindungsklasse handelt es sich um die Weiterentwicklung des Konzeptes der starren Multipoden. Mehrere Verzweiger sind in diesem System miteinander verknüpft, wodurch sich eine raumfüllende Struktur mit fraktalem Charakter ergibt. Diese hyperverzweigten Systeme stellen durch ihren statistischen, dreidimensionalen Aufbau eine große Herausforderung für Simulationen dar.

Um die Eignung von molekulardynamischen Rechnungen für hyperverzweigte Verbindungen zu überprüfen, wurde ein Modellsystem untersucht. Dendrimere weisen zu den hyperverzweigten Systemen große Ähnlichkeiten auf, unterscheiden sich aber in einem wesentlichen Punkt. Im Gegensatz zu den hyperverzweigten Systemen haben sie eine festgelegte Konstitution und sind damit monodispers. Dies vereinfacht den Vergleich von Simulation und Experiment, da Messungen an realen Systemen nicht mehr Mittelwerte von unterschiedlichen Molekülen liefern. Wird im Falle der Dendrimere eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment beobachtet, spricht dies für die Verläßlichkeit der Simulationen an hyperverzweigten Systemen.

3.2 Multipoden

Ein Multipode besteht aus genau einem Verzweiger, an den lineare Molekülketten angeknüpft werden. Ein Molekül, das in der Vergangenheit als zentrale Verzweigungseinheit Verwendung gefunden hat, ist Adamantan 1,3,5,7-tetracarbonsäure (Abbildung 12). Dieses Molekül verfügt über vier funktionale Gruppen, mit denen Polymerarme durch eine Ester-Reaktion verbunden werden können. Die Verknüpfungsstellen haben den Vorteil, daß sie die Arme in verschiedene Richtungen orientieren. Außerdem sind die Verknüpfungspunkte relativ weit voneinander entfernt, so daß eine Zusammenlagerung der Arme vermieden wird. Multipoden, die auf der Basis dieser Verbindung synthetisiert worden sind, haben die theoretischen Aussagen bezüglich ihrer erhöhten Löslichkeit in flexiblen Matrixpolymeren weitgehend bestätigt[50,51,52].

Allerdings ist schon die Synthese der Tetracarbonsäure selbst sehr aufwendig, damit eignen sich diese Verbindungen nicht für den großindustriellen Einsatz. Im folgenden sollen Untersuchungen an Multipoden mit anderen zentralen Verzweigungseinheiten beschrieben werden.

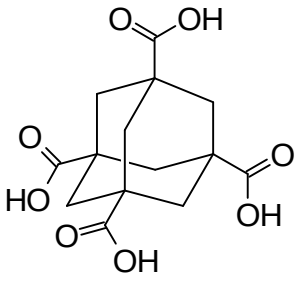


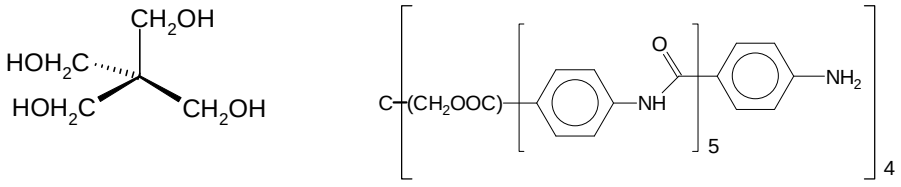
Abbildung 12: Adamantan 1,3,5,7-tetracarbonsäure

3.2.1 Kohlenstoff - Verzweiger

Durch Anknüpfen von vier Polymerketten an ein Kohlenstoffatom erhält man einen Multipoden, der ein tetraedrisches Zentrum besitzt. Eine Möglichkeit der praktischen Umsetzung dieses Konzeptes besteht in der Verwendung von Pentaerythritol (Abbildung 13a) als Startmolekül. Diese Verbindung ist relativ preisgünstig und kann durch die Carbonsäuregruppen in einfachen Esterreaktionen mit vier Polymerarmen verbunden werden. Im Gegensatz zu den Multipoden mit Adamantan-Verzweiger liegen die Polymerarme am Anknüpfungspunkt allerdings sehr dicht beieinander. Mit einer moleküldynamischen Simulation wurde überprüft, ob es deswegen bereits am Verzweiger zu einer unerwünschten Zusammenlagerung der Ketten kommen kann.

3.2.1.1 Modifikation des Kraftfelds

Die moleküldynamische Simulation wurde an einem Multipoden mit aromatischen Polyamid-Ketten durchgeführt (Abbildung 13b). Polyamid wurde gewählt, da dieses wie Nylon Amid-Gruppen aufweist, was für die Mischbarkeit mit diesem Matrixpolymer vorteilhaft ist. Für die Persistenzlänge findet man in der Literatur Werte zwischen 22 und 75 nm[53,54], damit ist das in Kapitel 3.1 abgeleitete Kriterium für die Steifigkeit erfüllt.



a) Pentaerythritol *b) Pentaerythritol mit Polyamidarmen*

Abbildung 13: Pentaerythritol und Polyamidarme

Um die Eignung des verwendeten Kraftfeldes für aromatische Polyamide zu überprüfen, wurde eine Kette bestehend aus 100 Monomeren einer molekulardynamischen Simulation unterworfen (Abbildung 14).

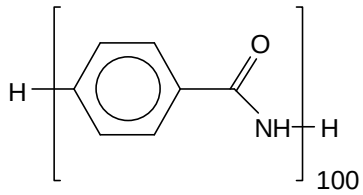


Abbildung 14: aromatische Polyamidkette

In Abbildung 15 ist die Start- und die Endstruktur einer Simulation mit einer Dauer von 300 ps bei einer Temperatur von 400 K dargestellt. Das Kraftfeld ist nicht in der Lage, die

experimentell beobachtete Steifigkeit von aromatischem Polyamid korrekt wiederzugeben. Dies folgt aus der Betrachtung der Persistenzlänge, die gemäß

$$l_{ps} \approx \frac{R^2}{R_{max}}$$

aus der Simulation abgeschätzt wurde. Der berechnete Wert von 15 nm liegt signifikant unter dem experimentell ermittelten. Dieser liegt in Abhängigkeit von der Meßmethode zwischen 22 und 75 nm[53,54].

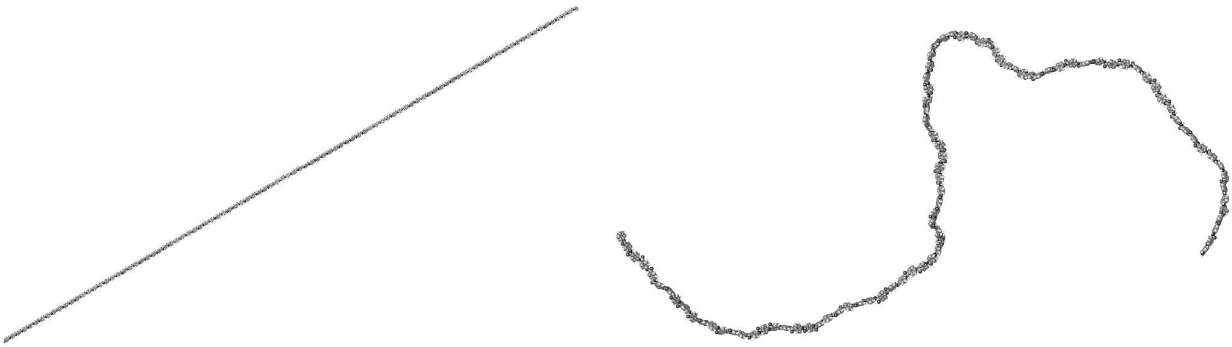


Abbildung 15: Polyamidkette aus 100 Monomeren vor und nach einer molekulardynamischen Simulation von 300 ps mit dem Standard-Dreiding-Kraftfeld

Der Grund für die unzureichende Beschreibung des aromatischen Polyamids durch das Standardkraftfeld beruht auf der speziellen Eigenschaft der Amid-Bindung[55,56].

Innerhalb der Polyamid-Kette treten drei unterschiedliche Typen von Torsionswinkeln auf. Allerdings bewirkt lediglich die Drehung um die C-N-Bindung der Amidgruppe eine Änderung der Kettenkonformation (Abbildung 16).

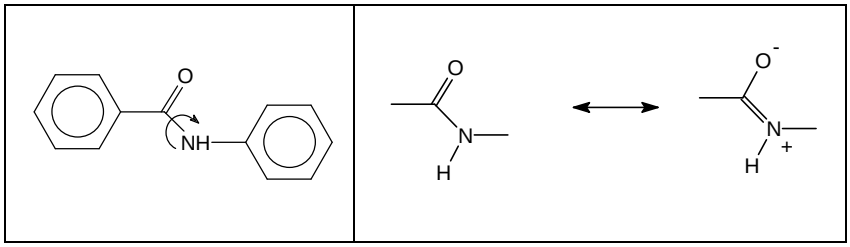


Abbildung 16: Die Drehung um die gekennzeichnete C-N-Bindung ist erschwert, da die dargestellte Resonanzstabilisierung nur bei Torsionswinkeln von 0° und 180° wirksam werden kann.

Beträgt der Torsionswinkel 180°, liegen alle Atome der Amid-Gruppe in einer Ebene. In diesem Fall kommt es zur Resonanzstabilisierung, da eine Doppelbindung zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatom ausgebildet werden kann (Abbildung 16). Die energetische Stabilisierung der planaren Konformation bewirkt eine Erhöhung der Rotationsbarriere um etwa 50%[57]. Dieser Effekt wird in dem Standard-Kraftfeld nicht berücksichtigt, was eine zu hohe Flexibilität des Polymers zur Folge hat.

Aus diesem Grund mußte das Kraftfeld modifiziert werden. Verwendet wurden dabei die von Rutledge et al. für aromatische Amidbindungen angegebenen Torsionsparameter[58]. Zur Überprüfung wurde die Geometrie von Benzanilid (Abbildung 17) mit dem modifizierten Kraftfeld sowie mit ab-initio- und semiempirischen Methoden berechnet und diese mit der Kristallstruktur von Poly(*p*-phenylenterephthalamid) (PPTA) verglichen[59,60,61]. Es stellte sich heraus, daß insbesondere im Hinblick auf Bindungs- und Torsionswinkel das modifizierte Kraftfeld durchgehend bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten aufweist als das ursprüngliche Kraftfeld (Abbildung 17, Tabelle 1). Vor allem der kritische Torsionswinkel β, der die Persistenzlänge des Polyamids bestimmt, entspricht dem in der Kristallstruktur gefundenen Wert. Auch die Verdrehung der Benzolringe, die auf die Persistenzlänge allerdings keinen Einfluß hat, stimmt mit den gemessenen bzw. mit quantenmechanischen Verfahren berechneten Werten wesentlich besser überein.

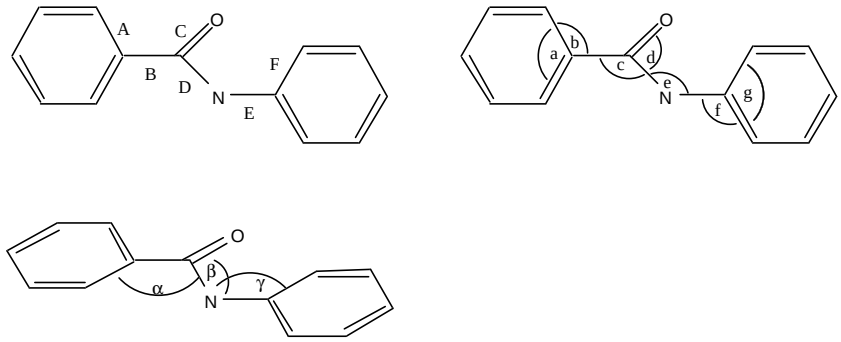


Abbildung 17: Bezeichnung der einzelnen Bindungslängen und Winkel

	Kristall	ab-initio: (3-21G)	semiempirisch: AM1	Kraftfeld: Dreiding	modifiziertes Dreiding
A	1.391	1.399	1.399	1.421	1.415
B	1.510	1.524	1.455	1.417	1.409
C	1.222	1.221	1.245	1.255	1.256
D	1.355	1.428	1.389	1.361	1.357
E	1.432	1.420	1.405	1.360	1.354
F	1.372	1.398	1.410	1.418	1.413
a	120.0	118.7	120.1	117.4	118.2
b	116.7	117.9	118.5	120.8	120.7
c	115.0	114.2	115.8	121.1	119.9
d	123.8	123.1	123.2	120.2	121.4
e	124.9	127.4	127.4	129.9	127.5
f	117.2	118.1	118.3	116.4	118.1
g	120.7	119.3	118.6	118.3	119.0
α	32.0	30.2	44.2	17.9	30.2
β	1.3	2.2	8.9	3.2	1.5
γ	36.8	11.6	5.5	26.4	37.1

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel von Messungen am Kristall mit berechneten Strukturen (siehe Text).

Um die Auswirkung der Modifizierung des Kraftfeldes auf die Simulation von dynamischen Eigenschaften von aromatischem Polyamid zu untersuchen, wurde abermals eine moleküldynamische Simulation für eine Dauer von 300 ps bei einer Temperatur von 400 K durchgeführt. In diesem Fall wurde das Verhalten des Polymers wesentlich realistischer dargestellt (Abbildung 18). Dies zeigt sich an dem aus der Simulation berechneten Wert für die Persistenzlänge, der mit 35 nm in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten steht.

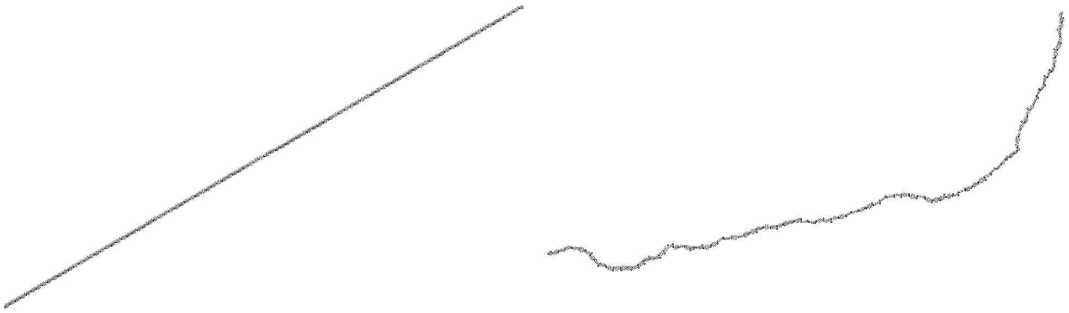


Abbildung 18: Polyamidkette aus 100 Monomeren vor und nach einer molekulardynamischen Simulation von 300 ps mit dem modifizierten Dreiding-Kraftfeld

3.2.1.2 Simulation

Mit dem modifizierten Kraftfeld wurde der Multipode aus Pentaerythritol und Polyamid (Abbildung 13) simuliert. Dabei zeigte sich, daß die ursprüngliche tetraedrische Gestalt sehr schnell verloren geht. Schon nach einer Simulationszeit von 200 ps lagern sich zwei Arme aneinander (Abbildung 19). Wie in der Vergrößerung zu sehen ist, beruht dies nicht auf der Flexibilität der Arme. Der Grund ist vielmehr die Beweglichkeit des Systems an der Verzweigungseinheit, da die beiden Arme schon vom Verknüpfungspunkt an parallel ausgerichtet sind. Offensichtlich ist Pentaerythritol als Kernverzweiger für einen starren Multipoden ungeeignet.

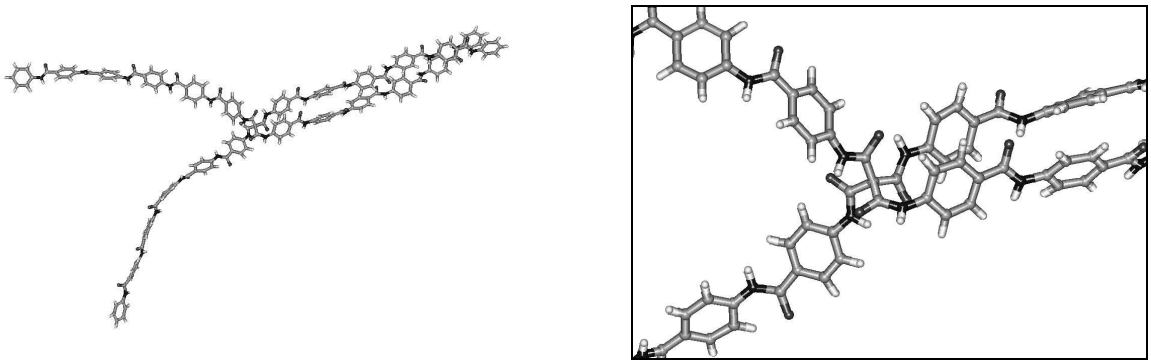


Abbildung 19: Simulation von Amidarmen an einem Pentaerythritol-Kern

Die Ergebnisse dieser Simulation hatten zur Folge, daß keine Syntheseversuche für diesen Verbindungstyp unternommen wurden.

3.2.2 Benzolcarbonsäure - Verzweiger

Die Probleme, die sich aus der Verwendung von Pentaerythritol als Kernverzweiger ergeben, sind offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Arme am Anknüpfungspunkt sehr dicht beieinander liegen. Es mußte ein Verzweiger gefunden werden, der eine hinreichende räumliche Trennung der Polymerarme voneinander gewährleistet, um eine Zusammenlagerung direkt am Anknüpfungspunkt zu vermeiden.

1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Abbildung 20) schien deswegen als Ausgangsverbindung geeignet. Diese Verbindung ist kommerziell erhältlich und kann über eine Esterreaktion leicht mit Hydroxy-Gruppen von Polymeren verknüpft werden. Außerdem sind die drei Säurefunktionen so angeordnet, daß eine Zusammenlagerung der Polymerarme unwahrscheinlich scheint.

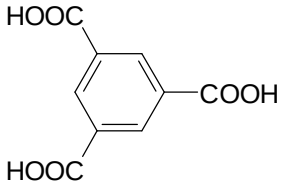


Abbildung 20: 1,3,5-Benzoltricarbonsäure

Neben der Verwendung eines neuen Verzweigertyps sollte in diesem Fall auch eine neue, sehr elegante Methode der Synthese von starren Sternen angewendet werden. Dabei sollte der zentrale Verzweiger in ein bereits synthetisiertes Polymer eingebaut werden. Diese Idee sollte durch das gemeinsame Extrudieren von Benzoltricarbonsäure mit einem Polyester bei hohen Temperaturen realisiert werden. Da es unter diesen Bedingungen zu Umesterungen kommt[62], wurde ein Einbau der Benzoltricarbonsäure-Monomere in den Polyester erwartet.

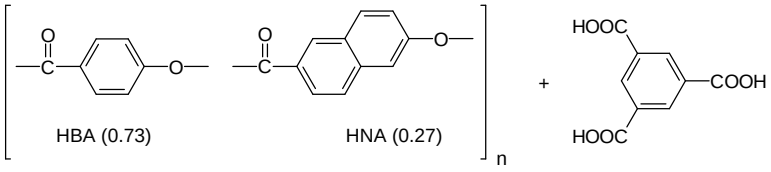


Abbildung 21: Einbau von Tribenzolcarbonsäure in ein Vectra-Polymer

Als Polyester schien Vectra geeignet (Abbildung 21). Dies ist ein statistisches Copolymer, daß aus den Monomeren 4-Hydroxybenzoesäure (HBA) und 7-Hydroxy-3-naphtoesäure (HNA) im Verhältnis 2.7 :1 besteht.

Da sich im Falle des Pentaerythritol gezeigt hatte, daß eine Zusammenlagerung der Arme direkt am Verzweiger zu linearen Strukturen führen kann, sollte mit moleküldynamischen Simulationen überprüft werden, ob dieser Fall auch bei Tribenzolcarbonsäure auftreten kann.

3.2.2.1 Simulation

Bei dem Aufbau der Vectra-Arme wurde die Kette schrittweise um ein Monomer erweitert, wobei die Wahrscheinlichkeit, daß ein HBA-Monomer hinzugefügt wurde, jeweils 2,7 mal höher war als für ein HNA-Monomer, so daß der Aufbau der simulierten Kette dem tatsächlichen Polymer entsprach. Die Ketten wurden mit dem zentralen Verzweiger verknüpft und das Molekül einer moleküldynamischen Simulation mit einer Simulationstemperatur von 300 K unterworfen. Die Konformation nach einer Simulationsdauer von 300 ps ist in Abbildung 22 dargestellt.

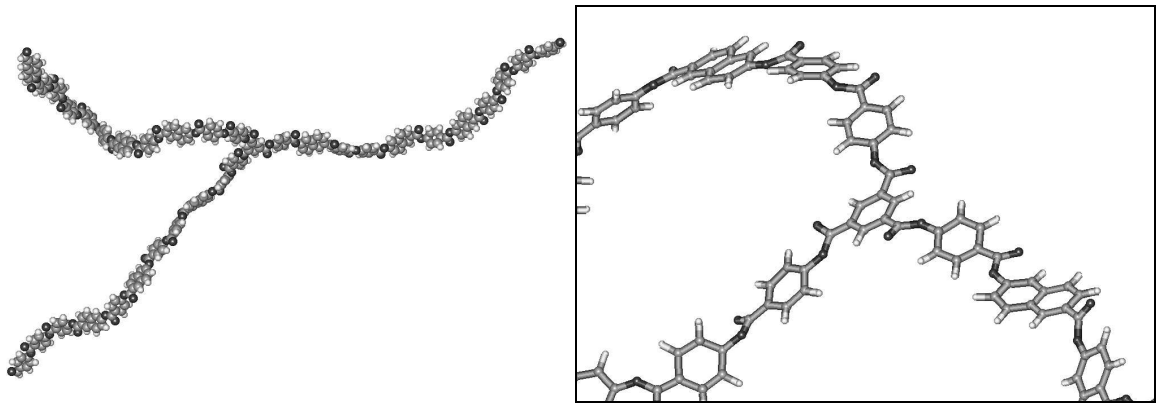


Abbildung 22: Simulation von Tricarbonsäure mit Vectra-Armen

Eine Zusammenlagerung der Ketten findet nicht statt. Im vergrößerten Ausschnitt ist zu erkennen, daß durch Veränderung der Torsionswinkel an der Anknüpfungsstelle eine solche Zusammenlagerung in keinem Falle möglich ist.

Der Tricarbonsäure-Verzweiger erfüllt zwar die Bedingung einer räumlichen Trennung der Polymerarme, induziert aber nur eine zweidimensionale Struktur. Es wurde daher die Verwendung eines Benzolhexacarbonsäure-Verzweigers (Abbildung 23) erwogen.

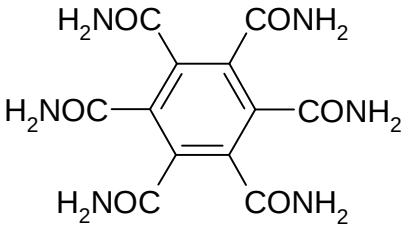


Abbildung 23: Benzolhexacarbonsäure

Leitgedanke war, daß die Polymerarme durch die hohe Dichte in Kernnähe nach oben und unten aus der Ebene herausgedrückt werden könnten, was eine Ausrichtung in alle drei Raumrichtungen zur Folge haben würde.

Der Aufbau des Multipoden auf Basis eines Benzolhexacarbonsäure-Verzweigers erfolgte analog zum vorangegangenen Fall. In Abbildung 24 ist das Ergebnis einer Simulation von 100 ps bei 300 K dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Dichte in Kernnähe nicht so hoch ist, daß die Arme zum Ausweichen aus der Ebene des zentralen Verzweigers gezwungen werden. Statt dessen bewirkt die gegenseitige Nähe schon nach sehr kurzer Zeit ein Zusammenlagern der Polymerarme. Offensichtlich bietet der Hexacarbonsäure-Verzweiger hinsichtlich der Raumerfüllung keine Vorteile gegenüber dem Tricarbonsäure-Verzweiger.

Abbildung 24: Ergebnis einer Simulation bei 300 K eines Benzolhexacarbonsäure-Verzweigers mit Vectra-Armen. Schon nach 100 ps haben sich insgesamt 4 der 6 Arme paarweise aneinandergelagert.

3.2.2.2 Blends

Die synthetische Darstellung der Verbindungen wurde von E. Scott bei der niederländischen Firma DSM (Dutch State Mines in Geleen) durchgeführt. Die Konzentration von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure im Verhältnis zu Vectra wurde variiert und betrug bis zu 10%. Neben der Tricarbonsäure wurde auch Benzoesäure zur Überprüfung der Veresterungsreaktion mit Vectra extrudiert. Die Temperatur bei der Extrudierung betrug in allen Fällen 330°.

In den kristallinen Zonen von Vectra sind die Ketten parallel zueinander angeordnet[63,64,65]. Die Veresterungsreaktion von Vectra mit Benzoltricarbonsäure führt jedoch zu zweidimensionalen Strukturen (Abbildung 22), wodurch die Ausbildung solcher geordneter Bereiche gestört wird. Bei einer Konzentration des Verzweigers von 10 % würde dies eine deutliche Verringerung des Kristallinitätsgrades zur Folge haben. Um zu überprüfen, ob dieser Effekt in den Proben tatsächlich eintritt, wurden Röntgen-Weitwinkelstreuexperimente (WAXS) durchgeführt.

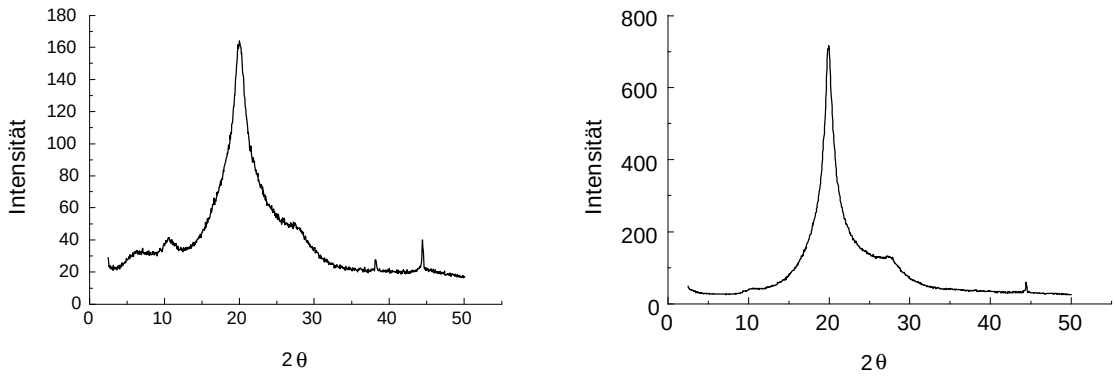


Abbildung 25: WAXS-Diagramm von reinem Vectra (links) und Vectra mit beigemischter Benzoltricarbonsäure (Schlitzfokus). Es wird keine Änderung des Diffraktogramms beobachtet, dies bedeutet, daß sich auch der Kristallisationsgrad nicht wesentlich ändert.

In Abbildung 25 sind die WAXS-Diagramme von zwei extrudierten Proben dargestellt. Bei der einen handelt es sich um reines Vectra, bei der anderen um Vectra, dem zu 10% 1,3,5-Benzoltricarbonsäure zugesetzt ist. Dabei verändert sich weder die Lage noch die Höhe der Peaks. Daraus folgt, daß Art und Anteil der kristallinen Zonen innerhalb des Polymers unverändert bleiben. Bei einem hohen Anteil an sternförmigen Molekülen müßte der Kristallinitätsgrad jedoch kleiner werden. Daraus kann geschlossen werden, daß unter den experimentellen Bedingungen nur sehr selten alle drei funktionellen Gruppen des selben Verzweigers gleichzeitig mit Vectra-Ketten reagieren. Dies wird durch Messungen bestätigt, die bei DSM durchgeführt wurden. Dabei konnte keine Veränderung in den mechanischen Eigenschaften zwischen den Proben mit und ohne Zusatz von Tricarbonsäure beobachtet werden. Das gemeinsame Extrudieren von Benzoltricarbonsäure mit Vectra ist offenbar kein erfolgversprechender Ansatz.

3.3 Hyperverzweigte Systeme

Wie in der Einleitung beschrieben sagen Gitterrechnungen eine bessere Löslichkeit von sternförmigen Molekülen gegenüber linearen Molekülen voraus. Multipoden haben eine sternförmige Gestalt und wurden hinsichtlich ihrer Eignung in der molekularen Verstärkung untersucht, weil hierbei eine gute Mischbarkeit von großer Bedeutung ist. Auch hyperverzweigte Verbindungen scheinen gute Kandidaten zu sein[66]. So ist es denkbar, daß sich das Löslichkeitsverhalten beim Übergang von sternförmigen zu hyperverzweigten Molekülen ähnlich verbessert wie bereits beim Übergang von linearen zu sternförmigen Molekülen. Außerdem können hyperverzweigte Moleküle eine sehr große Oberfläche aufweisen, die eine gute Kraftübertragung zum Matrixpolymer bewirken würde. Für die Verstärkung von Nylon scheint hyperverzweigtes aromatisches Polyamid damit sowohl aus entropischen als auch aus chemischen Gründen eine geeignete Wahl für das Verstärkungspolymer zu sein.

Ein sehr einfacher Weg für die Synthese von hyperverzweigtem Polyamid ist die statistische Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit 3,5-Diaminobenzoesäure. Systeme dieser Art wurden von der Firma DSM synthetisiert. Als Startverzweiger wurde 1,3,5-Benzoltricarbonsäure verwendet. Für eine optimale Einmischung in das zu verstärkende Matrixpolymer wurde die Polymerisation von Nylon-6 aus ε-Caprolactam bei Anwesenheit dieser hyperverzweigten Systeme durchgeführt. Um den Einbau in die Polymermatrix weiter zu verbessern, wurden die hyperverzweigten Systeme in einigen Fällen zuvor mit einem Überschuß an p-Amino-Benzoylcaprolactam versetzt, so daß Caprolactam- statt Carbonsäure-Endgruppen vorlagen (Tabelle 2).

Wie schon im Falle der Multipoden war auch bei diesen hyperverzweigten Verbindungen die geometrische Struktur von großem Interesse. Kann im Falle der Multipoden eine dreidimensionale Struktur noch allein durch einen Verzweiger gewährleistet werden, der die starren Arme in unterschiedliche Raumrichtungen orientiert, so ist das Problem im Falle der hyperverzweigten Systeme wesentlich komplexer. Es wurden daher moleküldynamische Simulationen durchgeführt, um einen Eindruck von der räumlichen Struktur dieser Verbindungen zu bekommen.

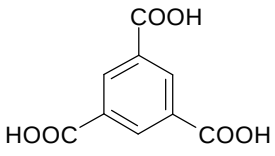
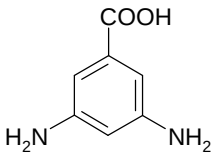
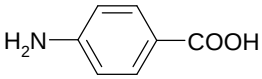
Bezeichnung			
COOH3A1 CAP3A1	0.00196 mol	0.031 mol	0.031 mol
CAP3A2	0.00196 mol	0.031 mol	0.062 mol
CAP3A2/2	0.00098 mol	0.031 mol	0.062 mol

Tabelle 2: Zusammensetzung und Bezeichnung verschiedener bei DSM synthetisierter Verbindungen. Verbindungen mit der Bezeichnung CAP wurden nach der Reaktion noch mit einem Überschuß an p-Amino-Benzoylcaprolactam versetzt

3.3.1 Simulationen

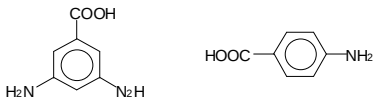
Im Gegensatz zu den Multipoden ist bei den hyperverzweigten Systemen nicht nur die Konformation, sondern auch die Abfolge der Monomereinheiten im Polymer variabel. Bei einer Eintopf-Synthese besteht eine Steuerungsmöglichkeit im wesentlichen in der Veränderung des Verhältnisses von linearen und verzweigenden Monomeren. So war der Anteil der linearen Monomere bei den Systemen CAP3A2 und CAP3A2/2 doppelt so hoch wie bei den Systemen COOH3A1 und CAP3A1. Diese Unterschiede wurden bei der Simulation berücksichtigt (Abbildung 26).

Das erste Problem bei der Simulation der hyperverzweigten Systeme bestand also in einem möglichst realistischen Aufbau der Moleküle.

3.3.1.1 Aufbau der Systeme

Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt. Im Falle des ersten Ansatzes wurden, ausgehend von einem Diaminobenzoesäure-Molekül, alle funktionellen Gruppen generationsweise mit weiteren Monomeren verknüpft (Abbildung 27). Durch einen Zufallsgenerator wurde festgelegt, ob es sich bei einem neuen Monomer um ein Diaminobenzoesäure- oder ein Aminobenzoesäure-Molekül handelte. Die Wahrscheinlichkeit

für ein Aminobenzoesäuremolekül betrug dabei für ein 1:1-,1:2- bzw. 1:3-System 50, 66 bzw. 75 Prozent.



1	:	1	(1:1-System)
1	:	2	(1:2-System)
1	:	3	(1:3-System)

Abbildung 26: Bezeichnung für die hyperverzweigten Systeme mit unterschiedlichem Monomerverhältnis

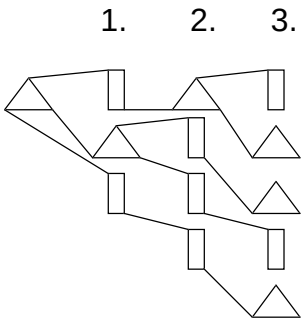


Abbildung 27: Erster Ansatz. Schematisch dargestellt ist der Aufbau eines hyperverzweigten Systems der 3.Generation. Bis auf die terminalen Einheiten sind die Verknüpfungspunkte aller Monomere mit anderen Monomeren verbunden.

Die vollständige Verknüpfung aller reaktiven Gruppen aller Monomere bis auf die der letzten Generation ist unrealistisch. Zum einen wachsen aus statistischen Gründen die einzelnen Zweige des Systems bei der Synthese nicht gleich schnell. Zum anderen kann in Teilbereichen des Moleküls die Ausbildung neuer Bindungen aufgrund sterischer Hinderung sehr unwahrscheinlich sein. Diesen Tatsachen wurde bei einer zweiten, wesentlich aufwendigeren Methode des Molekülaufbaus Rechnung getragen. Wieder war ein

Diaminobenzoesäuremolekül der Ausgangspunkt. Anders als im ersten Fall, bei dem ausnahmslos alle Verknüpfungspunkte berücksichtigt wurden, entschied der Zufallsgenerator nicht nur über die Art des neuen Monomers, sondern auch darüber, an welcher Position des Systems das neue Monomer angesetzt werden sollte. Der Aufbau erfolgte also nicht mehr generationsweise, sondern wesentlich unregelmäßiger. Zusätzlich wurde bei jedem neuen Monomer überprüft, ob dessen Einbau in das Gesamtmolekül ohne Überlappung möglich war. War dies nicht der Fall, wurde an der entsprechenden Stelle das Wachstum des Systems abgebrochen (Abbildung 28).

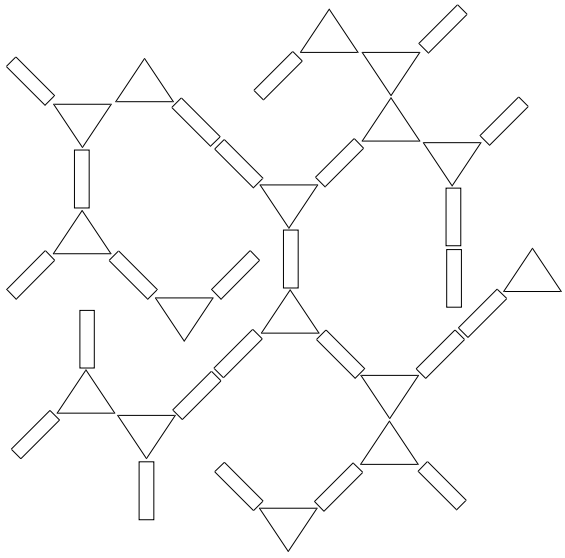


Abbildung 28: Zweiter Ansatz. Das Molekül wächst nicht mehr an allen Verzweigungspunkten. Eine Verknüpfung mit einem weiteren Monomer findet nicht statt, wenn dies zu Überschneidungen führen würde (hier schematisch für den zweidimensionalen Fall dargestellt). Ein Abbruch kann auch statistisch erfolgen.

3.3.1.2 Ergebnisse

Mit den unterschiedlichen Systemen wurden moleküldynamische Simulationen durchgeführt. Abbildung 29 zeigt die Konformationen am Ende einer 500 ps-Simulation bei 300 K.

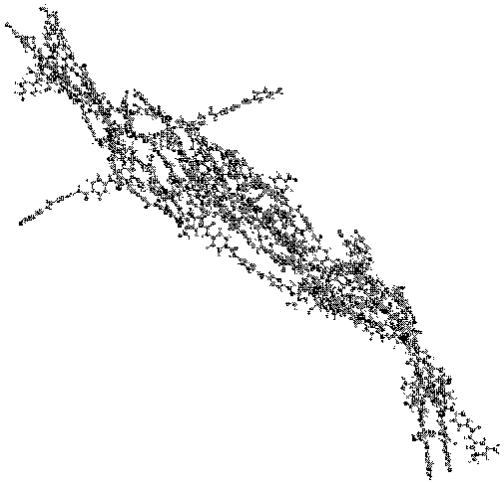
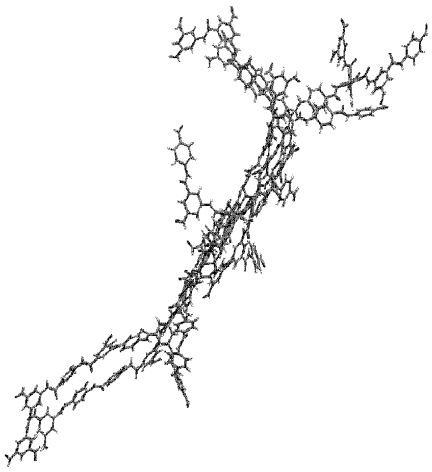
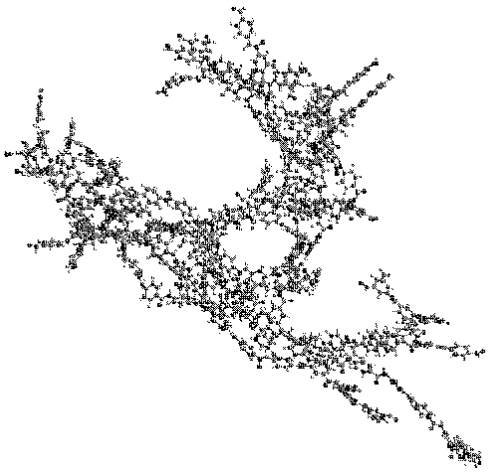
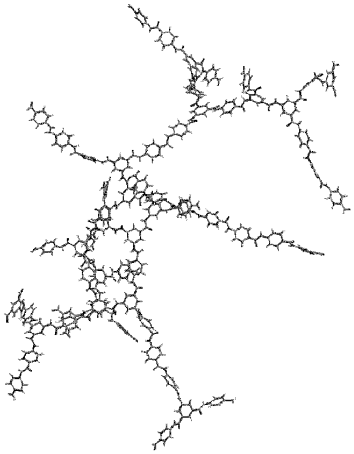
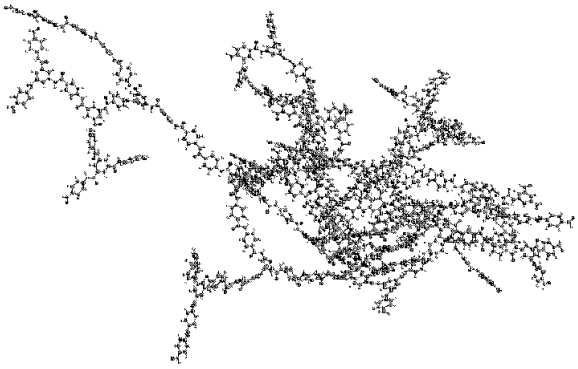
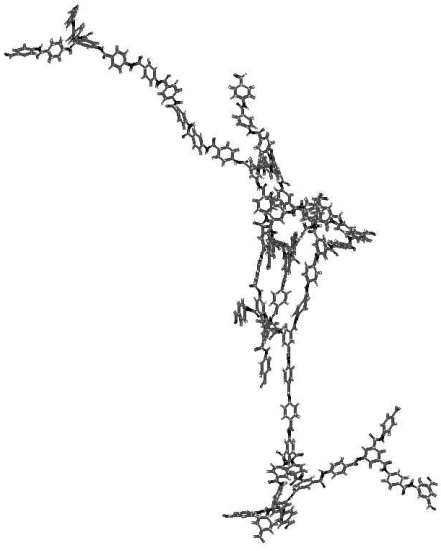
	Erster Ansatz	Zweiter Ansatz
1:1 System		
1:2 System		
1:3 System		

Abbildung 29: Ergebnis der Simulation von hyperverzweigten Molekülen im Vakuum

Es zeigte sich, daß das Verhältnis von linearen und verzweigenden Monomeren einen entscheidenden Einfluß auf die Konformation des Moleküls hat. Alle Strukturen waren zu Beginn der Simulation offen und raumfüllend. Nach 500 ps hatten lediglich die 1:2-Systeme diese Gestalt beibehalten. Das 1:3-System und stärker noch das 1:1-System waren kollabiert. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß es sich hierbei um isolierte Moleküle handelt. Damit stellt die Simulation das Verhalten der Systeme im Vakuum dar. Dieses kann sich von dem Verhalten in Lösung bzw. im Bulk wesentlich unterscheiden. Durch zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen wird die Kontraktion des Moleküls, die eine Folge der intramolekularen Wechselwirkung ist, möglicherweise verhindert.

Um den Einfluß eines Lösungsmittels auf die Konformation zu überprüfen, wären Simulationen unter periodischen Randbedingungen und zusätzlicher Berücksichtigung einer großen Anzahl von Lösungsmittelmolekülen notwendig gewesen. Da die dafür notwendige Rechenkapazität nicht zur Verfügung stand, wurde der Einfluß eines Lösungsmittels auf die Konformation abgeschätzt.

Wie bereits erwähnt, ist der Einfluß der intramolekularen Wechselwirkungen auf die Konformation wegen zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen bei gelösten Systemen geringer. Dieser Effekt kann dadurch imitiert werden, daß die Reichweite der Wechselwirkungen herabgesetzt wird. Am einfachsten geschieht dies durch eine Verringerung des Cutoff – Wertes[67,68,69,70]. Dadurch ergibt sich ein Effekt, der dem eines Lösungsmittels vergleichbar ist. Während beim gelösten Molekül inter- und intramolekulare Wechselwirkungen miteinander konkurrieren und sich dabei teilweise kompensieren, existieren bei einem kleinen Cutoff-Parameter überhaupt keine langreichweitigen Wechselwirkungen mehr.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß nur der Einfluß von theta-Lösungsmitteln imitiert werden kann. Bei geeigneteren Lösungsmitteln werden die intramolekularen Wechselwirkungen nicht nur kompensiert, sondern übertroffen. Dies bewirkt ein Quellen des Polymers, ein Effekt, der durch bloßes Vernachlässigen der langreichweitigen Wechselwirkungen nicht erzielt werden kann.

Die Ergebnisse der Simulationen mit einem Cutoff-Parameter von 2-2,5 Å sind in Abbildung 31 dargestellt. Tatsächlich ergeben sich nun Konformationen, wie man sie für

gelöste Systeme erwartet. Die Rechnungen liefern für alle Verbindungen offene Strukturen. Die Veränderung der Molekülgestalt ist dabei reversibel. Wird der Wert für den Cutoff-Parameter erhöht, kollabieren die 1:1- und die 1:3-Systeme wieder. Dieser Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen.

Für die Systeme beider Konstruktionsmethoden werden die gleichen Ergebnisse bezüglich geometrischer Veränderungen in Abhängigkeit vom Cutoff-Parameter erhalten. Dies ist bemerkenswert, da die beiden Methoden Verbindungen liefern, die sich voneinander deutlich unterscheiden. Dieser Umstand kann als Anhaltspunkt dafür gesehen werden, daß die allgemeinen Erkenntnisse, die aus diesen Simulationen gewonnen werden, auch dann zutreffen, wenn es im Aufbau der realen Moleküle einen systematischen Unterschied zu den beiden hier exemplarisch durchgerechneten Verbindungstypen geben sollte.

Aus den durch Simulation erhaltenen Strukturen läßt sich die fraktale Ordnung berechnen. Dazu werden konzentrische Kugeln um den Schwerpunkt betrachtet (Abbildung 30).

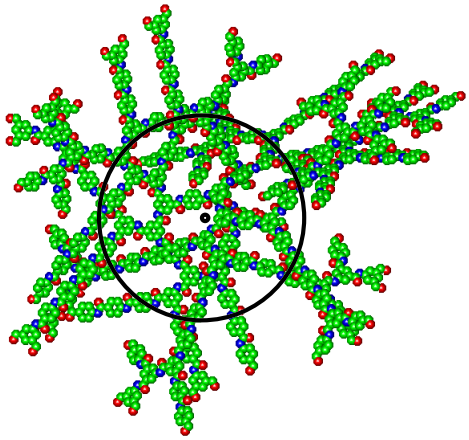


Abbildung 30: Zur Berechnung der fraktalen Ordnung (siehe Text).

Bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Masse innerhalb dieser Kugeln gegen den Radius ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der fraktalen Ordnung entspricht (Abbildung 32).

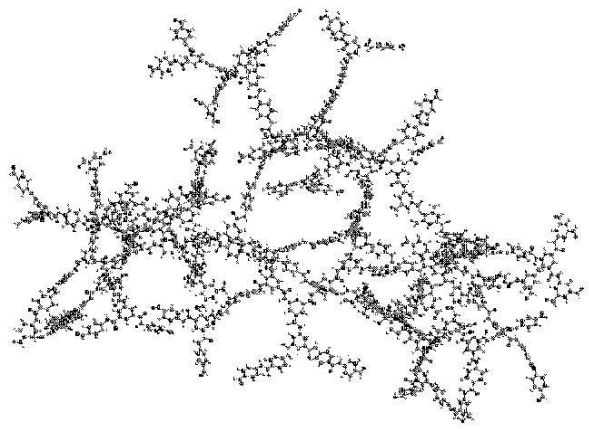
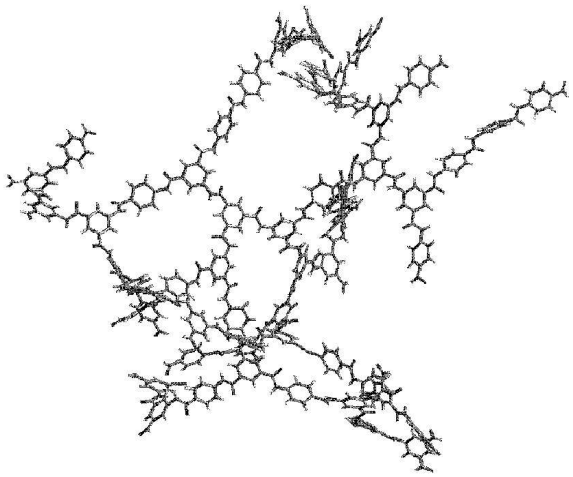
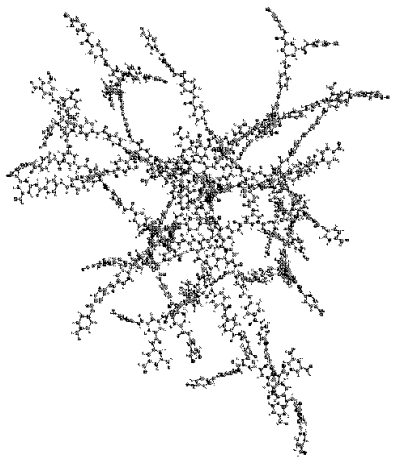
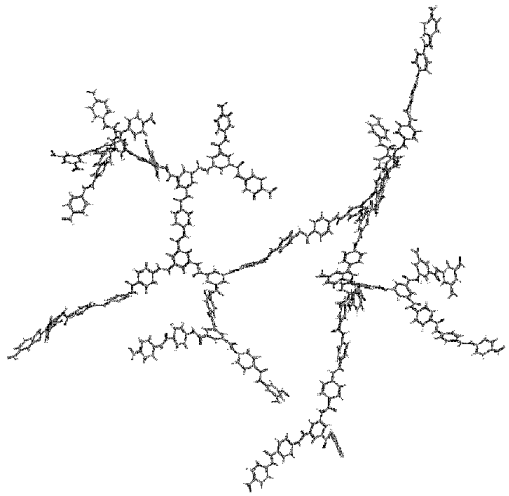
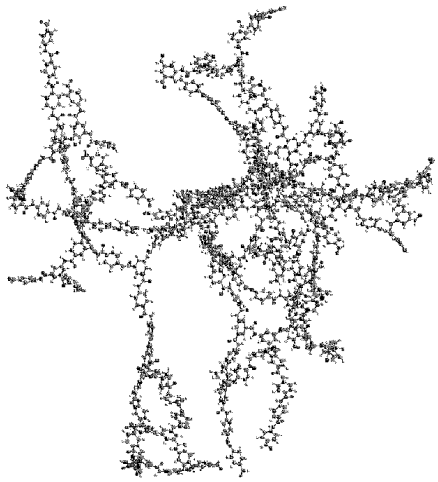
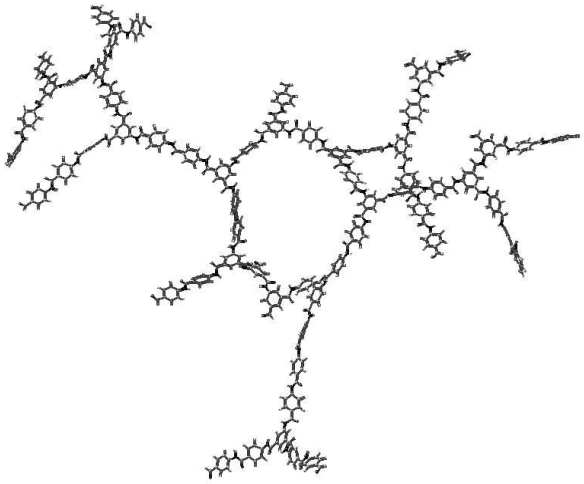
	Erster Ansatz	Zweiter Ansatz
1:1 System		
1:2 System		
1:3 System		

Abbildung 31: Ergebnis der Simulation von hyperverzweigten Molekülen in Lösung

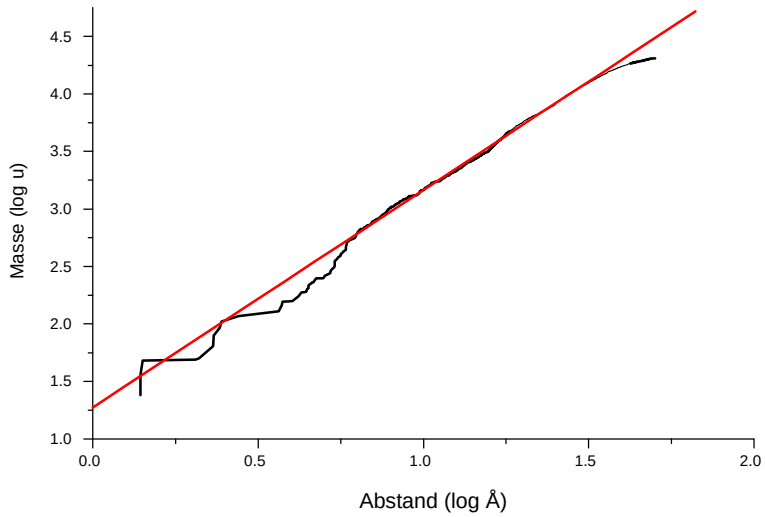


Abbildung 32: Masseverteilung eines simulierten 1:2-Systems in Abhängigkeit von der Entfernung vom Molekülschwerpunkt (Cutoff 8-8.5): Doppeltlogarithmische Auftragung der Masse innerhalb konzentrischer Kugeln. Die Kurve verläuft in einem weiten Bereich linear, dort beträgt die Steigung 1,9. Dies entspricht der Massenverteilung eines Gaußknäuels.

Sowohl das 1:1-System als auch die 1:2- und die 1:3-Systeme liefern unabhängig vom Cutoff-Parameter Werte zwischen 1,8 und 2,0. Dies gilt für beide Methoden hinsichtlich des Aufbaus der hyperverzweigten Systeme. Die fraktale Ordnung ist damit ungefähr 2, dies entspricht der Dichteverteilung eines Gaußknäuels, die durch einen *self-avoiding random walk* beschrieben werden kann[71,72,73]. Auch der Aufbau der hyperverzweigten Systeme ähnelt einem *random walk*. Allerdings kann es hier an den Punkten der Richtungsänderungen zu Verzweigungen kommen, überdies ist die Richtungsänderung nur beschränkt zufällig. Dennoch erscheint die Übereinstimmung mit einem Gaußknäuel durchaus plausibel.

Die simulierten Systeme weisen unabhängig von dem Monomerenverhältnis und der Simulationsmethode noch zwei weitere Gemeinsamkeiten auf. Bei einer Größe von 10000 g mol^{-1} wird für alle Strukturen ein Trägheitsradius von etwa 25 Å gefunden. Die Dichte liegt bei 0,4 g cm^{-1}.

Für die Einsatzmöglichkeit von hyperverzweigten, aromatischen Polyamiden ergeben sich aus der Simulation folgende Schlußfolgerungen: Hinsichtlich ihrer Konformation sind möglicherweise alle Verbindungen für den Einsatz in molekular verstärkten Systemen geeignet, wenn die Kompatibilität zum Matrixpolymer hinreichend hoch ist. Rechnungen an

Dendrimeren (Kapitel 3.4) zeigen allerdings, daß diese Verbindungen auch in guten Lösungsmitteln Strukturen aufweisen, die eher den Simulationen für schlechte Lösungsmittel entsprechen. Es ist daher nicht auszuschließen, daß durch intramolekulare Wechselwirkungen eine Kontraktion des 1:1- und des 1:3-Systems bewirkt wird. Für die molekulare Verstärkung scheint deshalb das 1:2-System am ehesten geeignet zu sein, da dieses in jedem Fall seine offene Gestalt bewahrt. Im folgenden sollen Untersuchungen an den realen Substanzen dargestellt werden, mit denen die Voraussagen der Simulationen überprüft werden können.

3.3.2 Experimente

3.3.2.1 Reinsubstanzen

Zur Bestimmung der Dichte der reinen COOH3A1-Verbindung wurde diese vorsichtig gepreßt. Der Quotient aus Masse und Volumen dieser Proben war 0.4 g cm^{-3}, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Simulationen steht.

Die gepreßten Proben wurden in Kleinwinkelstreuexperimenten verwendet, um Informationen über die fraktale Ordnung zu erhalten. In dem relativ großen Streubereich, der als Porod-Bereich bekannt ist[74], fällt die Intensität mit kleiner werdenden *q* stark ab. In diesem Fall liegt eine $I(s) \sim s^4$ –Abhängigkeit vor (Abbildung 33). Das entspricht einer fraktalen Ordnung von 2, dies ist der gleiche Wert, der in den Simulationen gefunden wurde.

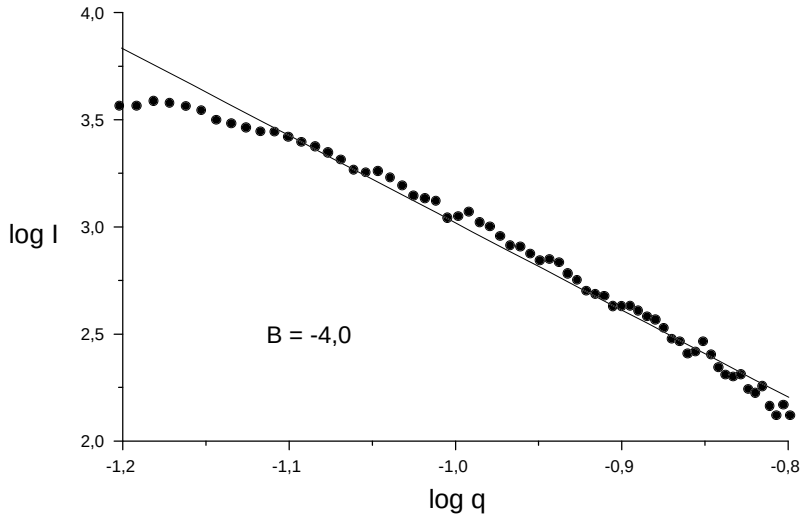


Abbildung 33: Kleinwinkelstreuung von reinem COOH3A1

Die Simulationen wurden an einzelnen Molekülen durchgeführt. Um diese Rechnungen zu bestätigen, mußte ein Experiment gefunden werden, daß Informationen über isolierte Moleküle liefert. Kleinwinkelstreuexperimente in Lösung erfüllen diese Anforderungen und sind daher für eine Überprüfung der Simulationen geeignet. Da der Dichtekontrast in Lösungen allerdings sehr gering ist, wurden die Streuversuche unter freundlicher Unterstützung durch Michel Koch und Ralf Kleppinger an der EMBL-Beamline bei DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) durchgeführt.

Die Streuung einer Gruppe von monodispersen Teilchen kann dargestellt werden als

$$I(\mathrm{s}) \sim P(s)\, S(s)$$

wobei der Formfaktor $P(s)$ der Streuung eines einzelnen Teilchens und der Streufaktor $S(s)$ der Streuung durch mehrere Teilchen entspricht[19,25,75]. Im Falle hochverdünnter Lösungen können intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt werden, es gilt:

$$S(s) \approx 1$$

Damit enthält die Streuintensität nur Informationen über die Größe und Form einzelner Teilchen:

$$I(s) \sim P(s)$$

Diese Gleichung gilt auch für verdünnte Lösungen polydisperser Teilchen. Von Interesse ist vor allem der Gyrationsradius. In Abhängigkeit von der Art des Systems können zwei unterschiedliche Methoden verwendet werden, um Informationen über den Gyrationsradius R aus der Streuintensität zu erhalten. In der Einleitung wurde beschrieben, daß der Formfaktor einer monodispersen, hochverdünnten Lösung durch die Guinier-Formel (2) angenähert werden kann. Der Formfaktor eines solchen Systems ist also:

$$P_{Guinier}(R) = e^{\frac{-4\pi^2 s^2 R^2}{3}}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung kann der Gyrationsradius von gleichgroßen Teilchen, wie etwa von Dendrimeren der gleichen Generation, aus der Steigung einer Auftragung von ln[$I(s)$] gegen s^2 berechnet werden[25,19,76].

Der Formfaktor für polydisperse Systeme wird am besten durch die Zimm-Formel beschrieben[76]:

$$P_{Zimm}(R) = \left(1 + \frac{4\pi^2 s^2 R^2}{3}\right)^{-1}$$

In diesem Fall läßt sich der Gyrationsradius aus der Steigung einer Auftragung von $1/I(s)$ gegen s^2 ermitteln.

Ein monodisperses System (zum Beispiel eine Dendrimer-Lösung) ergibt in der Guinier-Auftragung eine lineare Kurve, während die Lösung eines polydispersen Systems (also etwa eine Lösung von hyperverzweigten Systemen) eine gekrümmte Kurve liefert. In der Zimm-Darstellung hingegen ist die Kurve für hyperverzweigte Systeme linear und die von Dendrimer-Lösungen gekrümmt.

In Abbildung 33 ist die Zimm-Auftragung der Kleinwinkelstreuung einer Lösung von CAP3A1 in N,N-Dimethylacetamid dargestellt.

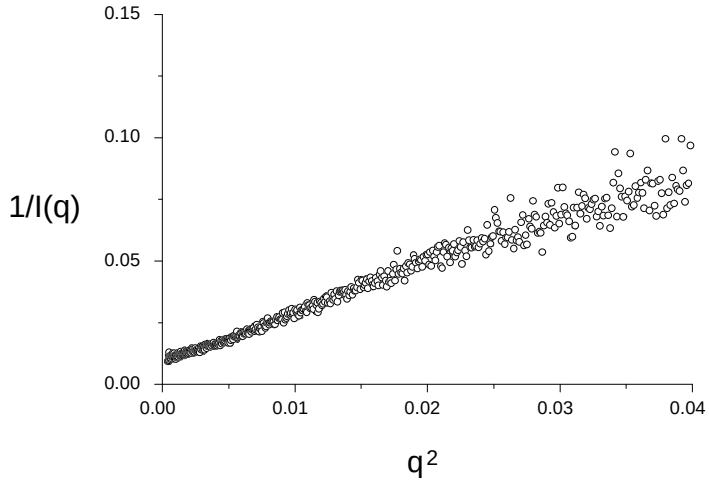


Abbildung 34: Kleinwinkel-Streuung einer fünfprozentigen Lösung von CAP3A1 in N,N-Dimethyl-acetamid in der Zimm-Auftragung. Der lineare Kurvenverlauf deutet auf Polydispersität hin.

Das Ergebnis entspricht der Erwartung, es wird eine lineare Kurve erhalten. Da die Monomere bei der Synthese der hyperverzweigten Systeme statistisch miteinander reagieren, ergeben sich Moleküle mit sehr unterschiedlichen Molekulargewichten. Daher ist die Lösung des so synthetisierten Systems polydispers. Zum Vergleich ist in Abbildung 8 die Guinier-Auftragung dargestellt. Die gekrümmte Kurve zeigt, daß die Lösung nicht monodispers ist.

Der Gyrationsradius, der wie beschrieben aus der Steigung der Kurve der Zimm-Darstellung berechnet werden kann, beträgt 25 Å. Dies entspricht exakt dem Wert, der aus moleküldynamischen Simulationen erhalten wurde. Außerdem war mit Hilfe dieser Simulationen die Massenverteilung berechnet worden, die dem eines Gaußknäuels entsprechen sollte. Für Gaußknäuel wird eine quadratische Beziehung zwischen Streuintensität und Streuvektor gefunden, was durch eine Auftragung von $I \cdot q^2$ gegen q in einer sogenannten Kratky-Darstellung gezeigt werden kann. Die Kratky-Auftragung einer Lösung von CAP3A1 ist in Abbildung 36 dargestellt

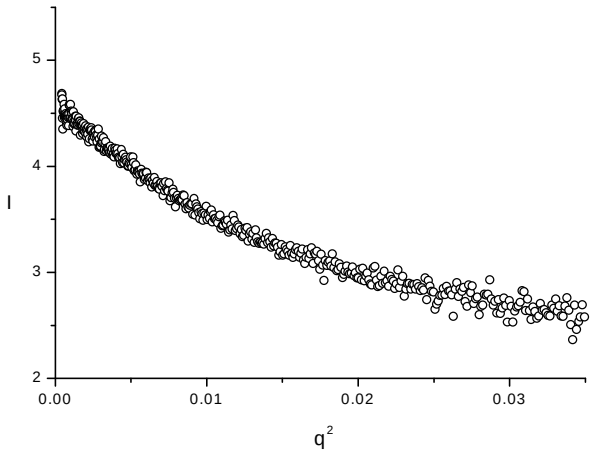


Abbildung 35: Kleinwinkel-Streuung einer fünfprozentigen Lösung von CAP3A1 in N,N-Dimethyl-acetamid in der Guinier-Auftragung. Im Falle einer monodispersen Lösung wäre der Kurvenverlauf linear.

.

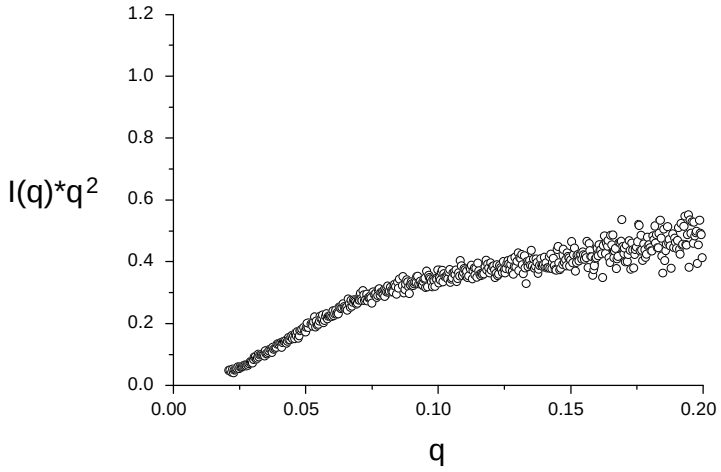


Abbildung 36: Kleinwinkel-Streuung einer fünfprozentigen Lösung von CAP3A1 in N,N-Dimethyl-acetamid in der Kratky-Auftragung. Der lineare Kurvenverlauf für kleine q-Werte weist auf die Massenverteilung eines Gaußknäuels hin.

Der Kurvenverlauf für kleine *q*-Werte ist linear. Die Massenverteilung des hyperverzweigten Systems entspricht also tatsächlich dem eines Gaußknäuels.

Damit werden alle Voraussagen der Simulation bezüglich Dichte, Massenverteilung und Trägheitsradius durch Experimente bestätigt. Für den Einsatz bei der molekularen Verstärkung bedeutet dies, daß die hyperverzweigten Systeme prinzipiell eine offene Struktur aufweisen, die Bedingung für eine gute Wechselwirkung mit dem Matrix-Polymer ist. Allerdings zeigen die Simulationen auch, daß sich kollabierte Strukturen hinsichtlich ihrer fraktalen Ordnung und damit auch hinsichtlich ihres Trägheitsradius kaum von den nicht kollabierten Systemen unterscheiden. Damit kann allein aufgrund der hier dargestellten Experimente an den Reinsubstanzen noch nicht auf eine gute Verstärker-Wirkung geschlossen werden. Von besonderem Interesse waren daher die Untersuchungen an den Nylon-Proben mit eingemischten hyperverzweigten Systemen.

3.3.2.2 Blends

Bei DSM wurden über Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) die E-Moduli unterschiedlicher Mischungen von Nylon mit hyperverzweigten Molekülen bestimmt (Tabelle 3).

Zusatz	Anteil	E-Modul / MPa (23°C)
	reines Nylon	2513
CAP3A1	1	2810
CAP3A1	2	3090
COOH3A2	1	2990
COOH3A2	5,9	2830

Tabelle 3: E-Module aus DMTA-Messungen an reinem Nylon und unterschiedlichen Mischungen von Nylon mit hyperverzweigten Systemen

Diese Werte zeigen, daß sich die mechanischen Eigenschaften von Nylon-6 bereits bei der Zugabe von einem Volumenprozent der hyperverzweigten Verbindung deutlich verbessern. Eine mögliche Erklärung ist, daß die hyperverzweigten Systeme Kristallisationskeime für das Polymer darstellen und so der Kristallinitätsgrad erhöht wird. Da die mechanischen Eigenschaften eines Materials wesentlich von seiner Kristallinität abhängen, würde dies die höhere Festigkeit der Mischungen erklären. Um zu zeigen, daß der verbesserte E-Modul tatsächlich auf den Effekt der molekularen Verstärkung zurückzuführen ist, wurden Experimente zur Ermittlung des Kristallinitätsgrades durchgeführt. Dies geschah durch Untersuchung der Röntgenweitwinkel- und Kleinwinkelstreuung sowie durch DSC-Experimente.

Die Weitwinkelexperimente wurden zum Teil an einer Kratkykamera mit Spaltfokus durchgeführt, der andere Teil der Weitwinkelexperimente sowie alle Kleinwinkelexperimente an der EMBL-Beamline beim Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg. Ein erster Blick auf die Weitwinkel-Streukurven zeigt, daß sich der

Kristallinitätsgrad bis zu einem Anteil von 5 Volumenprozent nicht wesentlich ändert (Abbildung 37 und Abbildung 38).

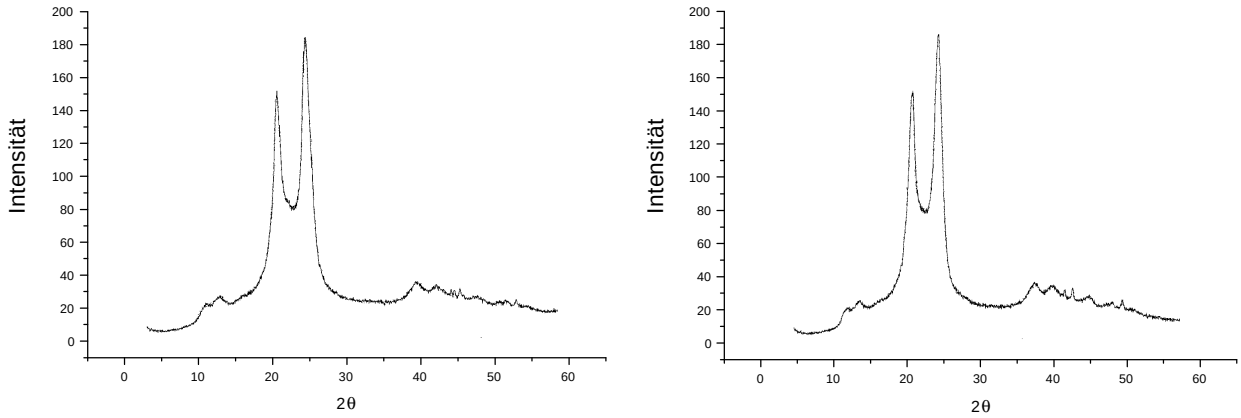


Abbildung 37: Röntgenweitwinkelstreuung von reinem Nylon (links) und einer Mischung von Nylon mit 5% CAP3A1 (Schlitzfokus)

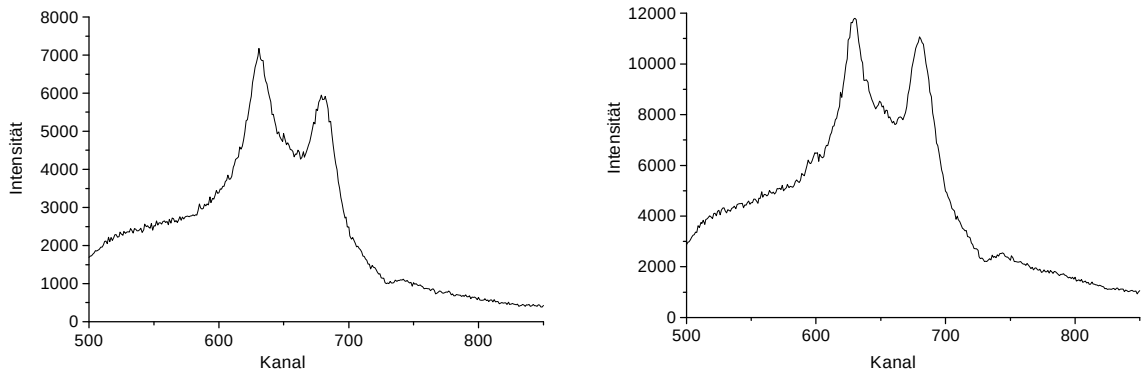


Abbildung 38: Röntgenweitwinkelstreuung von reinem Nylon (links) und einer Mischung von Nylon mit 2% COOH3A2 (Punktfokus)

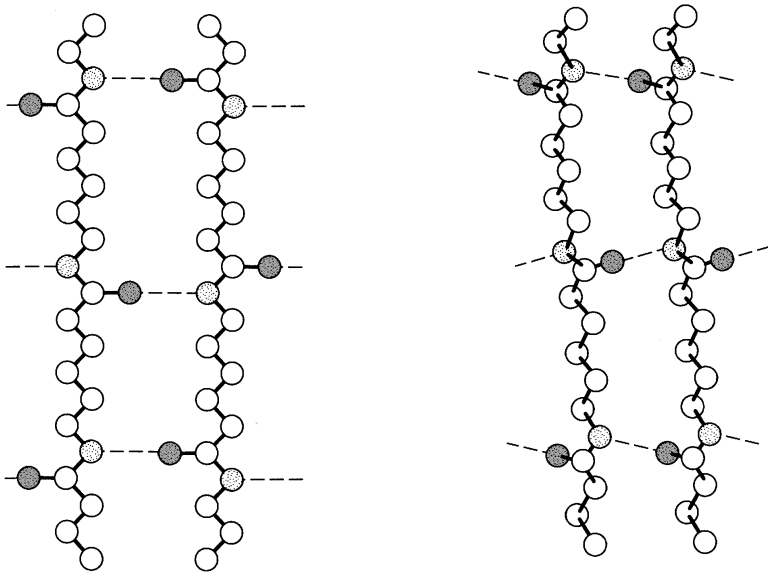
Ein quantitative Aussage über den Kristallisationsgrad *x* von Nylon läßt sich durch einen Vergleich der Fläche von amorphem Halo und kristallinen Peaks machen[77,78]. Dazu wird der Bereich zwischen $2\theta_{min} \approx 5°$ bis $2\theta_{min} \approx 35°$ ausgewertet:

$$x = \frac{100 \cdot \int I_K \, ds}{\int I \, ds}$$

Im Zähler des Bruches steht dabei das Integral über die Streuung an kristallinen Strukturen I_K, im Nenner das Integral über die Gesamtstreuung *I*. Die Bestimmung von $\int I_K \, ds$ ist

allerdings schwierig, da Nylon-6 in zwei Modifikationen kristallisiert (Abbildung 39), wobei sich die γ-Form bei niedrigeren Temperaturen zum Teil in die α-Form umwandelt[79]. Damit ist bei der Auswertung von $\int I_K \, ds$, insbesondere bei höheren Temperaturen, neben den beiden Peaks der α-Modifikation zusätzlich der Peak der γ-Modifikation zu berücksichtigen.

Damit muß die Streukurve durch insgesamt 3 Peaks und einen Halo angenähert werden, was zu einem breiten Spielraum für die einzelnen Intensitätsverteilungen führt. Beispielhaft ist eine solche Anpassung in Abbildung 40 dargestellt.



α-Modifikation *γ-Modifikation*

Abbildung 39: Darstellung der beiden stabilen Kristall-Modifikationen von Nylon-6. Bei der γ-Modifikation sind die Amid-Gruppen um 60° gegen die Molekülebene verdreht, so daß sich Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten benachbarter Schichten ausbilden.

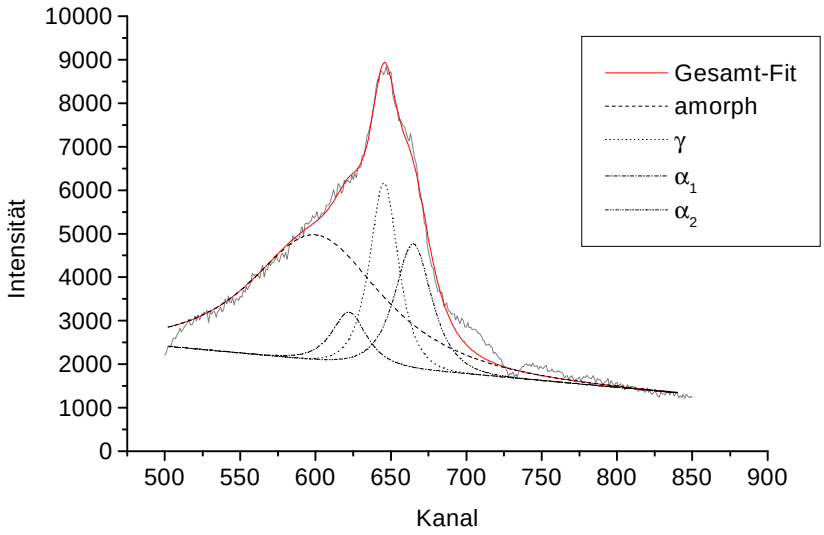


Abbildung 40: Darstellung der Bestimmung des Kristallisationsgrades am Beispiel von reinem Nylon nach Abschluß der Kristallisation bei einer Temperatur von 200°C. In diesem Fall ergibt sich ein Kristallisationsgrad von 42%.

Die so erhaltenen Kristallinitätsgrade (Tabelle 4) scheinen zu zeigen, daß der Kristallinitätsgrad bei Zumischung von hyperverzweigten Molekülen sinkt. Angesichts der Ungenauigkeit der Methode in diesem Fall sind allerdings weitere Untersuchungen nötig, um diese Aussage zu bestätigen. Tatsächlich ergibt sich aus späteren Experimenten, daß die Kristallinitätsgrade aller drei Verbindungen praktisch konstant sind.

Zusatz	Kristallisationsgrad
reines Nylon	42 %
2% COOH3A2	26 %
2% CAP3A2	31 %

Tabelle 4: Kristallisationsgrad verschiedener Mischungen von Nylon mit hyperverzweigten Molekülen nach einer statischen Kristallisation bei 200°C. Diese Werte wurden aus einem Flächenvergleich von kristallinen Peaks und amorphem Halo erhalten und sind sehr ungenau.

Dies folgt zum Beispiel aus der Untersuchung der Kleinwinkelstreuung, die ebenfalls Informationen über die Kristallinität einer Substanz liefert. Für eine Auswertung ist dabei

eine genauere Kenntnis der Art der kristallinen Strukturen von Nylon wichtig. Aus der Schmelze kristallisiert Nylon in sphärolithischen Strukturen. Diese bestehen aus relativ großen kristallinen Lamellen, die jeweils von einem Kristallisationskeim ausgehen. Die Orientierung der Lamellen ist zufällig, allerdings besteht eine hinreichende Korrelation zwischen ihnen, um eine mittlere Dicke der amorphen Phase zwischen den Lamellen zu definieren. Aus der Summe von Kristallitdicke (d_k) und mittlerer Dicke des amorphem Zwischenbereichs (d_a) ergibt sich die Langperiode $L = d_k + d_a$ (Abbildung 41).

Die Größe dieser Langperiode hängt im isothermen Fall von der Kristallisationstemperatur ab, für höhere Temperaturen werden größere L beobachtet[80].

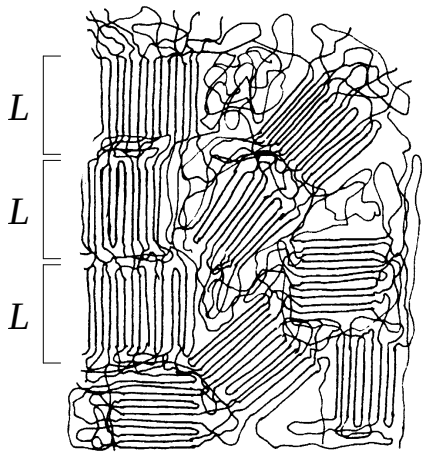


Abbildung 41: Die Langperiode L ist die Summe aus der Dicke eines kristallinen und der Dicke eines amorphen Bereichs.

Da die amorphe Phase eine geringere Dichte aufweist als die kristalline Phase, ergeben sich periodische Dichteschwankungen, die wie die Ebenen eines Kristalls Röntgenstrahlen zur Interferenz bringen können. Wegen der wesentlich größeren Strukturen treten diese Interferenzen nicht im Weitwinkel-, sondern im Kleinwinkelbereich auf. Neben der Lamellengröße wird die Kleinwinkel-Streukurve noch durch eine Reihe weiterer Parameter bestimmt. Dazu gehören die Varianzen der Lamellendicken σ_k und σ_a , die Grenzschichtdicke d_z , die in Abbildung 42 mit Hilfe des Fingermodells von Ruland[81] dargestellt ist, sowie die laterale Ausdehnung D der Lamellen.

Für ein so charakterisiertes lamellares Zweiphasensystem ergibt sich aus theoretischen Überlegungen[82,83,84] die Streufunktion

$$I_{th}(s) = \frac{a\,H_z^2}{s^2\left(s^2 + \tilde{D}^{-2}\right)} \mathrm{Re}\left[\frac{(1-H_1)(1-H_2)}{1-H_1H_2}\right] + I_u \qquad (5)$$

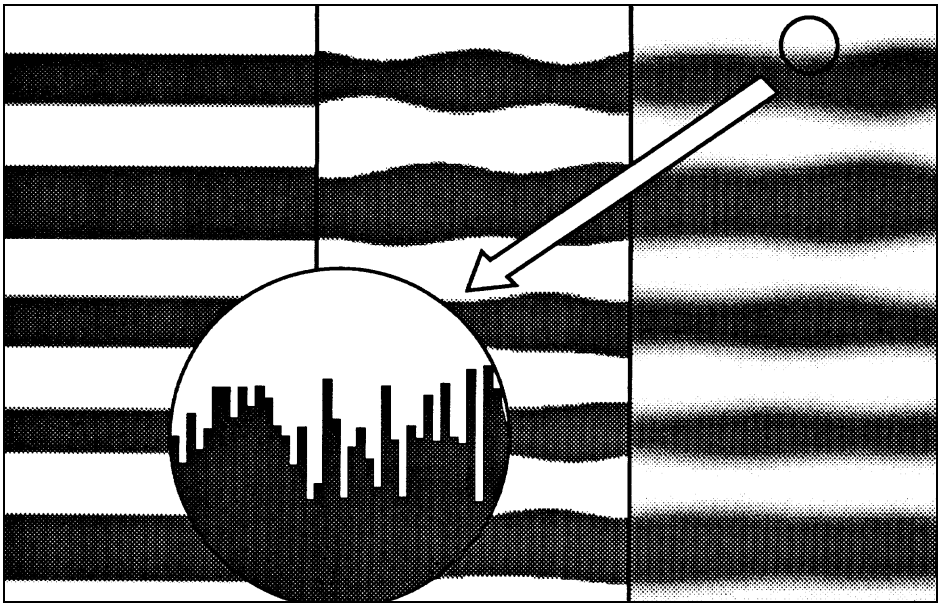


Abbildung 42: Schematische Darstellung eines lamellaren Zweiphasensystems mit scharfen Grenzen (links), mit scharfen Grenzen und unebener Grenzfläche (Mitte) und mit unebener Grenzfläche und einer endlichen Grenzschichtdicke (rechts). Die eingefügte Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Grenzschicht, in dem die statistische Struktur der Grenzschicht durch „Finger" dargestellt wird.

Dabei ist a ein Normierungsfaktor, $\tilde{D} = \pi D / \sqrt{2}$ und I_u die Untergrundstreuung. Re steht für „Realteil". Die Funktionen H_z, H_1 und H_2 sind gegeben durch

$$H_z = \exp\left(-\pi d_z^2 s^2\right),$$

$$H_1 = \exp\left(-2\pi^2 \sigma_1^2 s^2 + 2\pi i\, d_1 s\right),$$

$$H_2 = \exp\left(-2\pi^2 \sigma_2^2 s^2 + 2\pi i\, d_2 s\right).$$

Mit Hilfe von Gleichung (5) ist es nun möglich, eine experimentell erhaltene Streukurve eines lamellaren Zweiphasensystems auszuwerten. Ein möglicher Weg ist, durch eine gezielte Variation der Parameter die theoretisch berechnete der experimentell erhaltenen Streukurve anzupassen (Abbildung 43). Die so erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5 dargestellt.

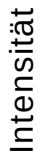


Abbildung 43: Kleinwinkelstreuung von reinem Nylon während einer Kristallisation bei 200°C. Die durchgezogene Linie entspricht der theoretisch abgeleiteten Funktion mit angepaßten Parametern.

Es ist drauf hinzuweisen, daß die Zuordnung von d_k und d_a zu den Parametern d_1 und d_2 nur über einen Umweg möglich ist. In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, daß nach Abschluß des Kristallisierungsvorganges alle Bereiche der Verbindung in lamellarer Form vorliegen. In diesem Fall ergibt sich der Kristallisationsgrad x aus der Formel

$$x = \frac{d_k}{L} = \frac{d_k}{d_k + d_a} \ .$$

Nur wenn der Parameter d_1 der Größe d_k zugeordnet wird, ergeben sich realistische Kristallinitätsgrade, wie sie auch bei der Auswertung der Weitwinkelstreukurven erhalten werden.

Zusatz	T / °C	d_k / nm	d_a / nm	σ_k	σ_a	d_z	D / nm	*x*
reines Nylon	200	4,4	8,4	$7{,}2\cdot10^{-3}$	4,5	0	75	34 %
2% COOH3A2	200	4,8	8,5	$9{,}0\cdot10^{-5}$	5,4	0	118	36 %
reines Nylon	192	4,4	8,4	$7{,}2\cdot10^{-5}$	5,3	0	92	34 %
2% CAP3A2	192	4,2	8,0	$1{,}1\cdot10^{-4}$	5,2	0	93	34 %

Tabelle 5: Angepaßte Parameter für die Kleinwinkelstreukurven verschiedener Mischungen von Nylon mit hyperverzweigten Systemen nach Abschluß der Kristallisation bei statischer Temperatur. Zusätzlich ist der Kristallisationsgrad x dargestellt, der aus dem Verhältnis von d_k und d_a berechnet wurde.

Ein Vergleich entsprechender Parameter zeigt keinen systematischen Unterschied zwischen den Mischungen und den reinen Nylon-Proben. Sowohl die Kristallitdicke d_k als auch die Dicke des amorphen Zwischenbereiches d_a sind bei allen Proben in etwa gleich. Ebenfalls gleich ist in allen Fällen der extrem kleine Wert für σ_k, der darauf hinweist, daß sich die einzelnen kristallinen Schichten hinsichtlich ihrer Dicke kaum unterscheiden. Demgegenüber findet man in allen Fällen, daß die einzelnen amorphen Schichten sehr unterschiedliche Dicken aufweisen, was in dem großen Wert für σ_a zum Ausdruck kommt. Bemerkenswert ist, daß für die Dicke der Grenzschicht, die in Abbildung 42 durch „Finger“ dargestellt ist, der Wert 0 erhalten wird. Dies bedeutet, daß keine lokalen Fluktuationen der Konzentration der beiden Phasen innerhalb der Grenzschicht auftreten.

Wichtigstes Ergebnis der Kleinwinkel-Streuexperimente ist, daß sich die Kristallinitätsgrade der Proben nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Dieser Befund wird durch DSC-Untersuchungen bestätigt. Bei diesen Experimenten kann der Kristallinitätsgrad aus der Kristallisationswärme bestimmt werden, da zwischen diesen beiden Größen ein linearer Zusammenhang besteht. Ist die Kristallisationsenthalphie ΔH_∞ für eine theoretische, hundertprozentige Kristallisation bekannt, so läßt sich damit aus der im DSC-Experiment ermittelten Kristallisationsenthalphie der Kristallisationsgrad *x* berechnen:

$$x = \frac{\Delta H}{\Delta H_\infty} \times 100$$

Für ΔH_{∞} wurde dabei der Wert 230 J/g zugrunde gelegt[85]. Die gefundenen Werte stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstreu-Experimente. Tatsächlich wird nur bei einem Volumenanteil von 8% ein veränderter, und zwar verringerter Kristallisationsgrad gefunden (Tabelle 6).

Zusatz	Kristallisationsgrad
reines Nylon	25 %
1% CAP3A1	25 %
3% CAP3A1	25 %
5% CAP3A1	25 %
8% CAP3A1	22 %

Tabelle 6: Kristallisationsgrad x von Nylon-6 bei unterschiedlichem Anteil an CAP3A1

Sowohl die Röntgenstreu- und als auch die DSC-Experimente zeigen damit, daß Ursache des verbesserten mechanischen Verhaltens von Nylon-6 bei Einmischung von hyperverzweigten Systemen nicht der Kristallisationsgrad sein kann, da dieser praktisch konstant bleibt. Nicht ausgeschlossen wird durch die bisher dargestellten Experimente jedoch eine modifizierte Kristallisationskinetik, die sich in einer geänderten Zahl und Größe der Kristallite äußern kann. Wenn etwa in einem Fall wenige, große Kristallite, in einem anderen zahlreiche kleine Kristallite gebildet werden, läßt sich dieser Unterschied nicht durch Vergleich der Kristallisationswärmen oder der Weitwinkelstreu-Diagramme ermitteln. Da die Kristallite einen entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften eines Materials haben, wurden Untersuchungen zur Kristallisationskinetik durchgeführt.

Es ist bekannt, daß bei Kristallisation aus der Schmelze eine Unterkühlung auftritt. Dies geschieht, weil der erste Schritt der Kristallisation in der Bildung von Kristallisationskeimen besteht, die in einem zweiten Schritt wachsen. Die Bildung von Kristallisationskeimen wird von der Größe der Grenzschicht beeinflußt, die sich zwischen der kristallinen und der amorphen Phase bildet (Abbildung 44).

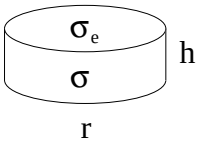


Abbildung 44: Kristallisationskeim, schematisch

Das Resultat ist ein Anstieg der Freien Enthalpie ΔG des Kristallisationskeims, der stark von seiner Größe abhängt. Wird die Gestalt eines Keimes durch eine Scheibe angenähert, so ergibt sich für die Freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Größe des Keimes folgender Ausdruck[86]:

$$\Delta G = r^2 \pi h \Delta G_{\mathrm{hom}\,o} + 2r^2 \sigma_e + 2r\pi h\sigma \qquad (6)$$

Dabei ist ΔG_{homo} die Differenz der Freien Enthalpie von kristalliner und amorpher Phase ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten. *h* ist die Höhe und *r* der Radius des Keimes, σ ist die Grenzflächenspannung des Mantels und σ_e die Grenzflächenspannung der Ober- und Unterseite des Keimes. Die graphische Abhängigkeit ist in Abbildung 45 dargestellt.

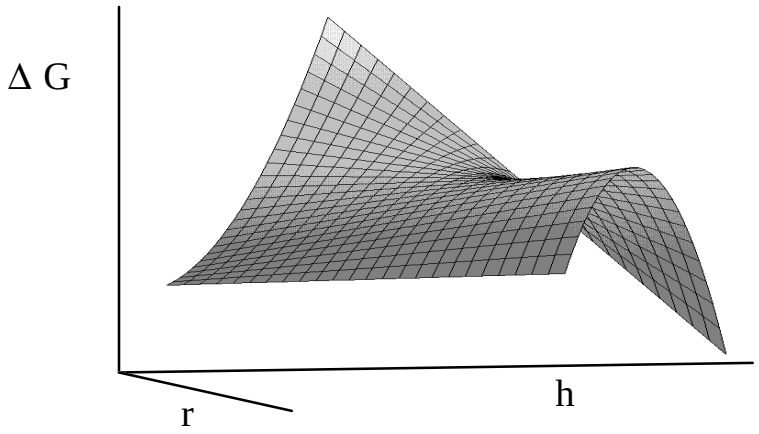


Abbildung 45: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Freien Enthalpie von der Größe des Kristallisationskeimes

Für jede Unterkühlung existiert eine kritische Keimgröße, ab der spontanes Wachstum möglich wird. Für die kritischen Größen *h** und *r** ergeben sich durch Ableiten von Gleichung (6) die Ausdrücke:

$$r^* = \frac{2\sigma}{|\Delta G_{homo}|} \quad \text{und} \quad h^* = \frac{2\sigma_e}{|\Delta G_{homo}|}$$

Aus $\Delta G = \frac{\Delta H}{T_m}\Delta T$ folgt $h^* = \frac{2\sigma_e T_m}{\Delta H \Delta T}$ und damit $\Delta G^* = \frac{8\pi\sigma\sigma_e}{|\Delta G_{homo}|^2}$

Mit den Werten T_m (Nylon 6) = 260° C, ΔH = 230 J / cm^3 und σ_e = 0.118 J / m^2 kann die kritische Höhe *h** für verschiedene Temperaturen berechnet werden[86].

Bei einer Temperatur von T = 200° C ergibt sich:

$\Delta T = (260°C - 200°C) = 60°$ C

$$h^* = \frac{2 \cdot 0.118\,\mathrm{J} \cdot 533\mathrm{K} \cdot \mathrm{m}^3 \cdot 10^{-6}}{\mathrm{m}^2\, 230\mathrm{J} \cdot 60\mathrm{K}}$$

*h** = 90 Å

Für eine Temperatur von T = 180° C ergibt sich *h** = 70 Å.

Es sind zwei Arten von Keimbildung bekannt: homogene Keimbildung bei thermischen Schwankungen und athermische Keimbildung in heterogenen Umgebungen. Im Vergleich zu homogener Keimbildung tritt heterogene Keimbildung in der Regel bei geringeren Unterkühlungen auf.

Hyperverzweigte Systeme könnten nun entweder die Keimbildung und damit die Kristallisation beschleunigen, oder sie könnten die Keimbildung durch Begrenzung des Freien Volumens unterdrücken. Ein solcher „confinement"-Effekt ist schematisch in Abbildung 46 dargestellt.

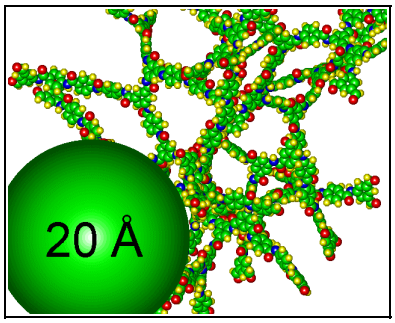


Abbildung 46: „confinement“-Effekt, schematisch

Um den tatsächlichen Effekt der hyperverzweigten Systeme auf die Kristallisationskinetik zu ermitteln, wurden DSC-Experimente durchgeführt, in denen der Wärmefluß bei verschiedenen, statischen Temperaturen nach einem Tempern der Proben oberhalb des Schmelzpunktes gemessen wurde. In Abbildung 47 ist eine typische Meßkurve dargestellt.

Durch Auswertung dieser DSC-Kurven konnte die relative Kristallisationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden. Mit 100% wurde dabei der Zustand bezeichnet, bei dem keine weitere Kristallisation mehr stattfindet. In Abbildung 48 ist eine solche Auswertung dargestellt. Es ergeben sich charakteristische Sigmoidalen.

Die weitere kinetische Analyse wurde nach der Theorie von Avrami[87] durchgeführt. Die Avrami-Gleichung lautet:

$$1\text{-}X(t) = \exp(-K\,t^n).$$

Dabei ist $X(t)$ der kristallisierte Anteil, K die Avrami-Konstante und n der Avrami-Exponent. Die Avrami-Konstante ist ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit, wobei ein großer Wert einer hohen Kristallisationsgeschwindigkeit entspricht. Der Avrami-Exponent hängt von der Art der Kristallisation ab (Tabelle 7).

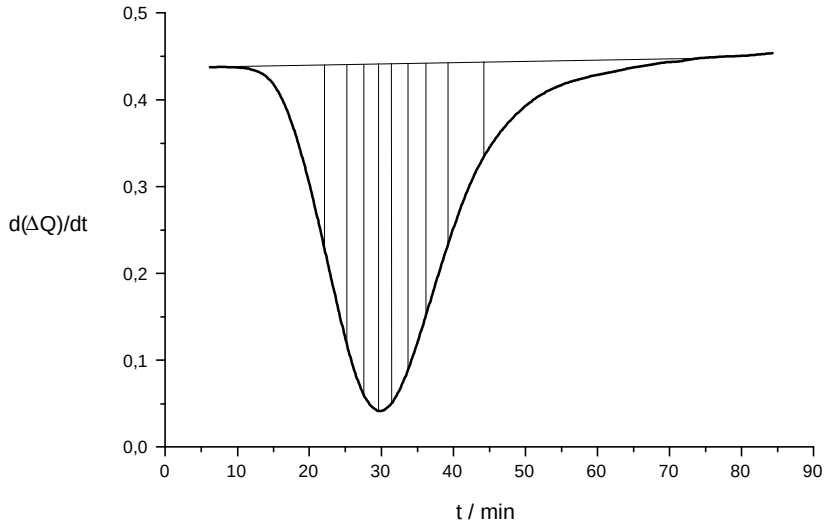


Abbildung 47: DSC-Kurve einer isothermen Kristallisation von Nylon-6 mit 8% CAP3A1. Die vertikalen Striche teilen den Bereich zwischen Gerade und Kurve in flächengleiche Teilstücke auf. Damit entspricht jedes der 10 Teilstücke einem zehnprozentigen Anteil an der Gesamt-Kristallisation.

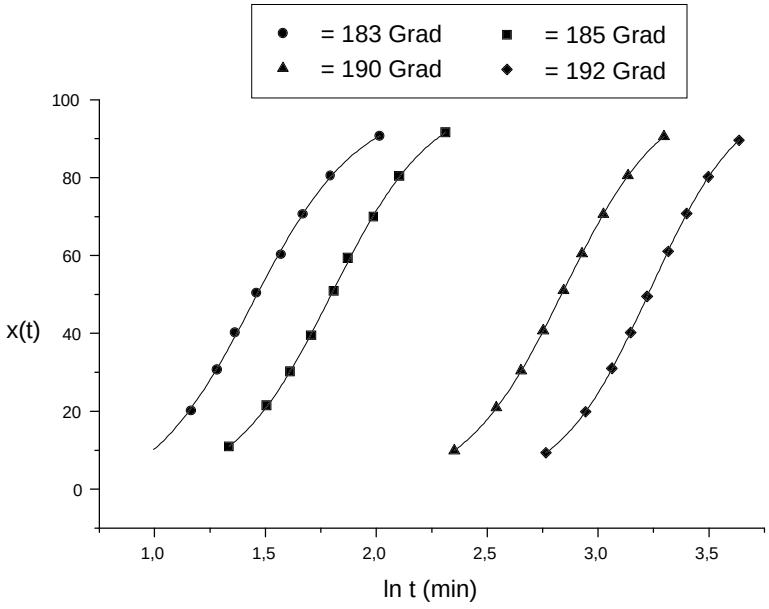


Abbildung 48: Auftragung des Kristallisationsgrades von Nylon-6 mit 8% CAP3A1 gegen die Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Sigmoidalen für unterschiedliche Temperaturen ergeben sich auseinander aus einer Verschiebung auf der logarithmischen Zeitachse.

Da die Kristallite von Nylon-6 ein dreidimensionales Wachstum zeigen, ist ein Avrami-Exponent von 3 ein Hinweis für athermische Kristallisation. Dieses liegt vor, wenn schon zu Beginn der Kristallisation viele Kristallisationskeime vorhanden sind. Ein Avrami-Exponent von 4 deutet bei Nylon auf eine thermische Kristallisation hin. Dies bedeutet, daß zu Beginn der Kristallisation nur wenige Kristallisationskeime vorliegen, und während der Kristallisation ständig neue Keime gebildet werden. Eine Avrami-Auswertung ist in Abbildung 48 dargestellt.

Avrami-Exponent	Konstante Keimkonzentration	Konstante Keimbildungsgeschwindigkeit
1	Stäbchen	-
2	Scheibe	Stäbchen
3	Kugel	Scheibe
4	-	Kugel

Tabelle 7: Avrami-Exponenten in Abhängigkeit von Kristallitwachstum und Form der Kristallite. Bei einer konstanten Keimkonzentration spricht man von athermischem, bei konstanter Keimbildungsgeschwindigkeit von thermischem Verhalten.

Wie erwartet erhöhen sich die Avrami-Konstanten mit wachsender Unterkühlung für Mischungen gleicher Zusammensetzung. Überraschend hingegen ist die Tatsache, daß sich die Avrami-Konstanten auch bei wachsendem Anteil von hyperverzweigten Systemen verringern (Abbildung 50).

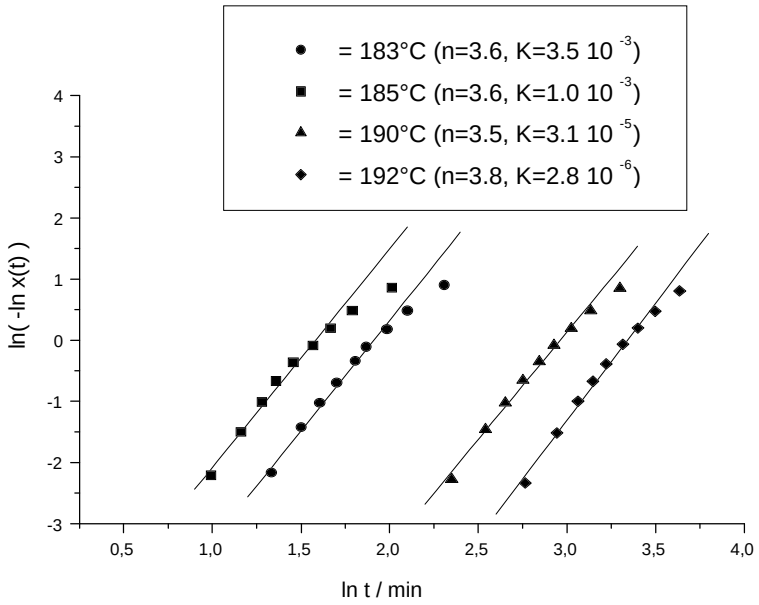


Abbildung 49: Auswertung nach Avrami am Beispiel der Kristallisation von Nylon-6 mit 8% CAP3A1.

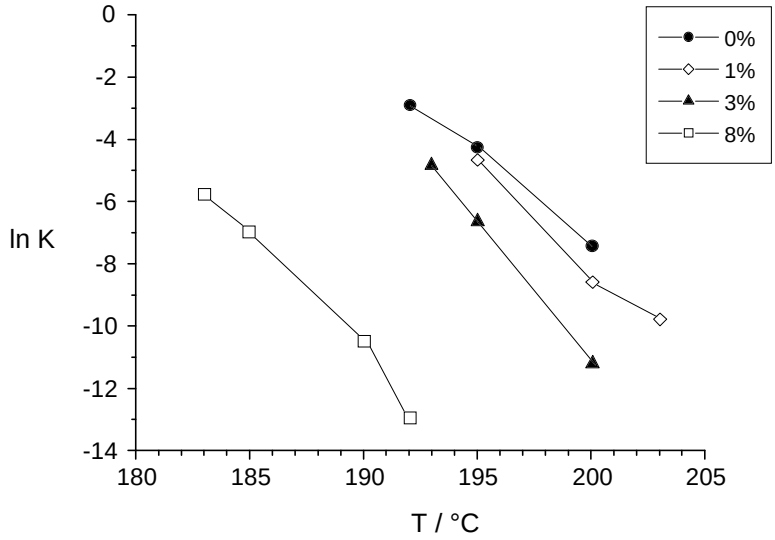


Abbildung 50: Avrami-Konstanten für die Kristallisation von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A1

Eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten könnte die Theorie der Kristallisation in *confined spaces* sein. Die intrinsische Dichte der hyperverzweigten Systeme ist sehr niedrig. Berechnungen zufolge ist der gesamte Raum bereits bei einem Volumenanteil von 8 Gewichtsprozent von diesen Molekülen durchzogen. Die Anzahl der Kristallisationskeime, die sich spontan bilden können, ist deshalb wesentlich verringert, da weniger freier Raum zur Verfügung steht. Für Höhe und Radius eines Kristallisationskeimes existieren kritische Werte, ab denen spontanes Wachstum beginnt. Die kritische Höhe kann auf etwa 90 Å bei

200°C und 70 Å bei 180°C abgeschätzt werden. In Mischungen mit hyperverzweigten Systemen steht wenig freies Volumen dieser Größenordnung zur Verfügung. Deshalb gibt es sehr wenige Kristallisationskeime, die bei 200°C bzw. 180°C spontan wachsen können. Möglicherweise ist dies der Grund, warum hyperverzweigte Systeme die Kristallisation verlangsamen.

Die Schmelz-Temperatur verringert sich mit wachsendem Volumen-Anteil des hyperverzweigten Systems (Tabelle 8), was auf kleinere Kristalle hindeutet. Dies bestätigt die oben angegebene Erklärung.

% CAP3A1	T_m	T_c
0	219	176
1	220	180
3	215	175
5	215	175
8	210	165

Tabelle 8: Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A1

Das gleiche gilt für die Avrami-Exponenten, die mit wachsendem Volumen-Anteil des hyperverzweigten Systems größer werden (Tabelle 9). Dies deutet auf einen Übergang von athermischem zu thermischem Verhalten hin, was auf eine wesentlich geringere Anzahl von großen, heterogenen Kristallisationskeimen in den Mischungen mit hohem Anteil an hyperverzweigten Systemen zurückzuführen ist.

T / °C	Nylon-6	CAP3A1 (1 wt%)	CAP3A1 (3 wt%)	CAP3A1 (8 wt%)
183				3.6
185				3.6
190				3.6
192	2.5		2.5	3.8
193			3.0	
195	2.5	3.3	3.1	
200	2.6	3.4	3.8	
203		3.1		

Tabelle 9: Avrami-Exponenten von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A1

Die Verlangsamung die Kristallisation stellt für die Verarbeitung des Materials kein Problem dar, die Kristallisationstemperatur verringert sich durch die Zugabe von hyperverzweigten Systemen lediglich um 10 K (Tabelle 8).

Mischungen mit hyperverzweigten Systemen, die doppelt so viele lineare Segmente wie Verzweiger besitzen (CAP3A2), weisen ein anderes Verhalten auf. In diesen Fällen erhöhen sich die Avrami-Konstanten bei wachsendem Anteil an hyperverzweigten Systemen (Abbildung 51).

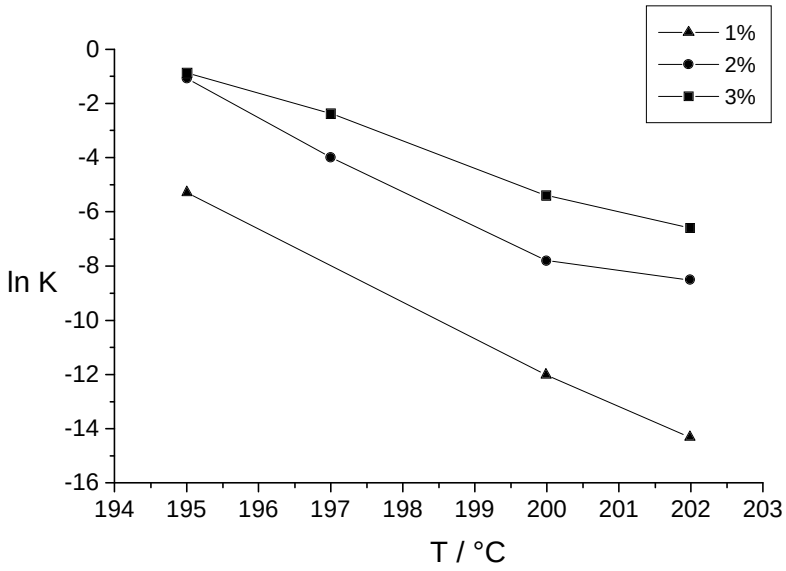


Abbildung 51: Avrami-Konstanten für die Kristallisation von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A2

Die gleiche Tendenz ergibt sich beim Vergleich der Avrami-Exponenten (Tabelle 10). Die Avrami-Exponenten für Mischungen mit höherem Anteil an hyperverzweigten Systemen sind kleiner, was ein Hinweis darauf ist, daß mehr und größere Kristallisationskeime vorliegen.

T / °C	CAP3A2 (1 %)	CAP3A2 (2 %)	CAP3A1 (3 %)
195	3.3	2.1	0.4
197	3.3	2.8	2.3
200	4.2	3.6	2.8
202	4.4	3.3	2.5

Tabelle 10: Avrami-Exponenten von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A2

Aus moleküldynamischen Simulationen folgt, daß die Dichte von hyperverzweigten Systemen mit hohem Molekulargewicht relativ kleiner ist. Solche Systeme sollten daher eine noch bessere Wechselwirkung mit dem Matrix-Polymer aufweisen.

Aus diesem Grunde wurden bei DSM Systeme synthetisiert, die nur die Hälfte an Start-Verzweigern aufweisen (CAP3A2/2). Das Molekulargewicht dieser Systeme sollte damit in etwa doppelt so groß sein.

Das Kristallisationsverhalten der CAP3A2/2-Mischungen unterscheidet sich wesentlich von den CAP3A2-Mischungen mit der doppelten Anzahl an Start-Verzweigern. Die Avrami-Exponenten dieser Systeme werden mit wachsendem Anteil an hyperverzweigten Molekülen größer (Tabelle 11).

T / °C	reines Nylon-6	CAP3A2 /2 (1 wt%)	CAP3A2/2 (2 wt%)	CAP3A1/2 (3 wt%)
195		2.1	3.0	3.3
197	2.7	2.5	3.3	3.4
200	2.9	3.0	4.1	0.2
202	3.2	3.1	3.8	

Tabelle 11: Avrami-Exponenten von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A2/2

Ein entsprechend unterschiedliches Verhalten ergibt sich auch für die Avrami-Konstanten. Die Kristallisationsgeschwindigkeit einer Mischung von Nylon mit einem Gewichtsprozent CAP3A2/2 sinkt, steigt dann aber mit größer werdendem Gehalt an hyperverzweigten Molekülen an (Abbildung 52).

Dies entspricht den Erwartungen: während hyperverzweigte Moleküle in den Mischungen mit CAP3A2 im wesentlichen als Kristallisationskeim wirken und so die Kristallisation beschleunigen, begrenzen die hyperverzweigten Systeme in den CAP3A2/2-Mischungen den Raum und verringern dadurch die Anzahl an Kristallisationskeimen.

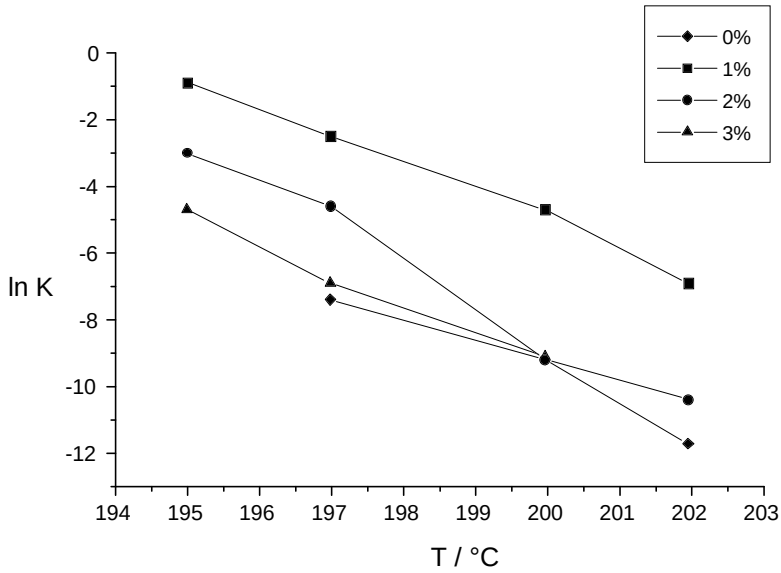


Abbildung 52: Geschwindigkeitskonstanten von Nylon-6 mit unterschiedlichem Gehalt an CAP3A2/2

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Blends können wie folgt zusammengefaßt werden: Schon durch Einmischung weniger Prozent von hyperverzweigten Systemen wird der E-Modul von Nylon-6 signifikant erhöht. Als Ursachen wurden sowohl Kristallisationseffekte als auch molekulare Verstärkungseffekte diskutiert. Ein höherer Kristallisationsgrad kann ausgeschlossen werden. Sowohl die DSC-Untersuchungen als auch die Auswertungen der Röntgenkleinwinkelstreuung zeigen diesbezüglich keine hinreichenden Unterschiede. Die Auswertung der Röntgenweitwinkelstreuung braucht aufgrund der großen Ungenauigkeit in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden. Hinsichtlich der Kristallisationskinetik hingegen weisen die Proben mit hyperverzweigten Systemen große Unterschiede auf. Während bei dem 1:1-System CAP3A1 eine Verlangsamung der Kristallisation festgestellt wird, beschleunigt sich diese bei Zugabe des 1:2-Systems CAP3A2. Eine Verlangsamung wird allerdings bei dem 1:2-System mit größerem Molekulargewicht (CAP3A2/2) festgestellt. Diese Beobachtungen können zum Teil durch die unterschiedliche Struktur der Systeme erklärt werden. Aus den Simulationen folgt, daß 1:1-Systeme kompakter sind als 1:2-Systeme. Bei gleichen Massenanteil ist also ein geringerer Teil des Volumens von hyperverzweigten Strukturen durchzogen. In geringerer Konzentration wirken diese offenbar als Kristallisationskeim und beschleunigen dadurch die Kristallisation. Ebenfalls aus den Simulationen folgt, daß Systeme mit steigendem Molekulargewicht offener werden. Dadurch breiten sich die hyperverzweigten Systeme über einen noch größeren Teil des Raumes aus. Im Falle der CAP3A2/2-Systeme ist offenbar das freie Volumen schon so stark reduziert, daß die Kristallisation von Nylon-6 stärker behindert als beschleunigt wird.

3.4 Modellsystem: Dendrimere

Ein grundsätzliches Problem bei der Simulation der fraktalen Systeme bestand darin, daß sowohl Konstitution als auch Konformation nicht genau bekannt waren. Dies erschwerte den Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Eigenschaften. Dendrimere weisen zwar einen den hyperverzweigten Systemen vergleichbaren Verzweigungsgrad auf, sind in ihrem Aufbau jedoch nicht statistisch und eigneten sich daher hervorragend als Modellsysteme zur Überprüfung der Rechnungen.

3.4.1 Chemischer Aufbau

Untersucht wurden Poly(benzylether)dendrimere. Ihr Aufbau erfolgte konvergent, d.h. es wurden zunächst die Armsysteme aufgebaut und diese dann mit dem Kern verbunden (Abbildung 53). Dargestellt wurden die Dendrimere der 1. , 2. und 3. Generation (G1, G2 und G3). Die Synthese wurde von H. Reynaers, K. Desmedt, B.Forier und W. Dehaen an der Universität Leuven durchgeführt[88].

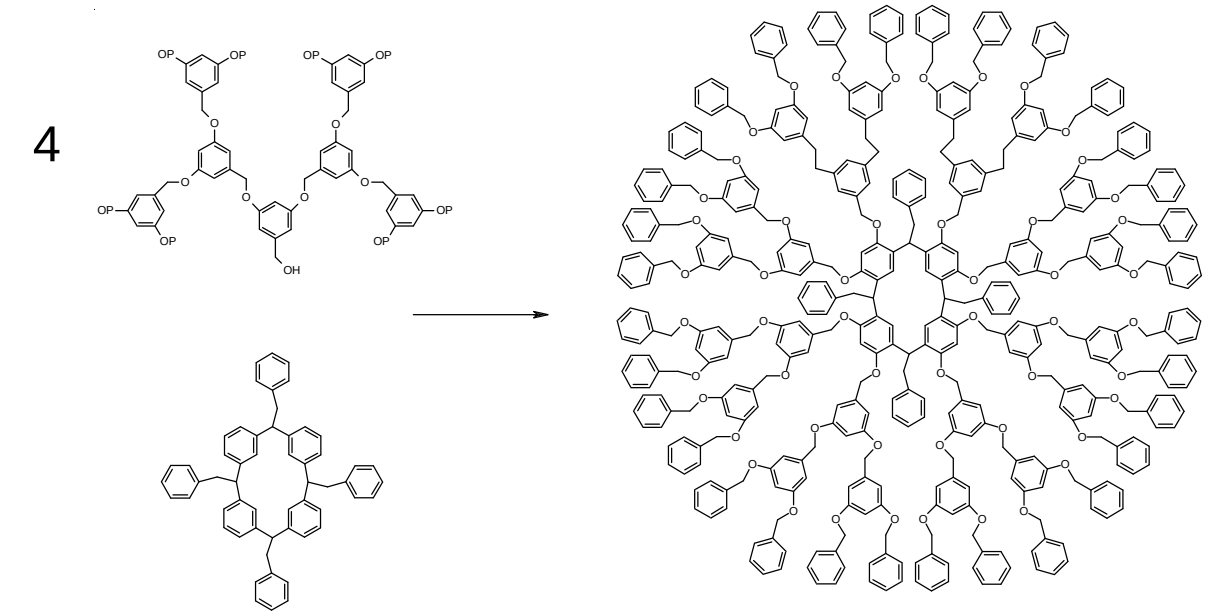


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Synthese des Dendrimers der 2.Generation (G2)

3.4.2 Simulation

Analog zur tatsächlichen Synthese wurden auch die Moleküle der Simulation konvergent konstruiert. Die Geometrien der Arme und des Kerns wurden unabhängig voneinander optimiert und danach die eigentliche Simulation an den kompletten Dendrimeren durchgeführt. Wie im Falle der Fraktale wurden Lösungsmitteleffekte durch Variation des Cutoff-Radius imitiert. Die Resultate sind für die Dendrimere aller drei Generationen vergleichbar: bei einem großen Cutoff-Radius (8-8.5 Å) sind die Strukturen relativ kompakt. Bereits wenige Picosekunden nach Absenken des Cutoff-Radius (2-2.5 Å) öffnen sich die Dendrimere. Dies hat eine signifikante Änderung des Gyrations-Radius zu Folge (Abbildung 55). Der beobachtete Effekt ist reversibel, direkt nach Erhöhung des Cutoff werden die Systeme wieder wesentlich dichter.

Insbesondere beim Dendrimer der dritten Generation beobachtet man in der Simulation bei Variation des Cutoff-Wertes nicht nur eine Veränderung der Dichte, sondern auch der geometrischen Form (Abbildung 56). Während das Dendrimer zunächst die Gestalt eines Rotationsellipsoids hat, wird diese bei kleiner werdendem Cutoff zunehmend kugelförmig.

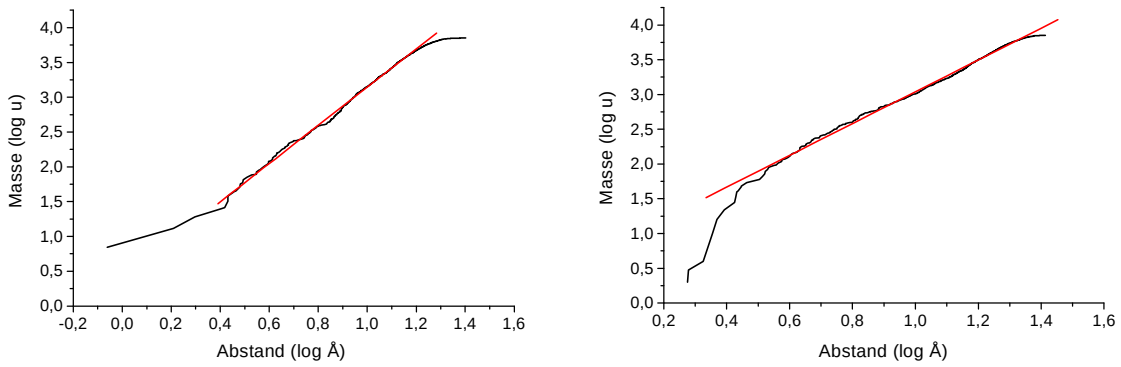


Abbildung 54: Doppeltlogarithmische Auftragung der Masse des G3-Dendrimers innerhalb konzentrischer Kugeln um den Molekülschwerpunkt in Abhängigkeit vom Kugelradius. Links: Simulation mit einem Cutoff von 8-8,5 Å. Rechts: Simulation mit einem Cutoff von 2-2,5 Å. Die höhere Steigung im ersten Fall kann zu der (falschen) Vermutung verleiten, die Simulation mit einem höheren Cutoff liefere eine offenere Struktur.

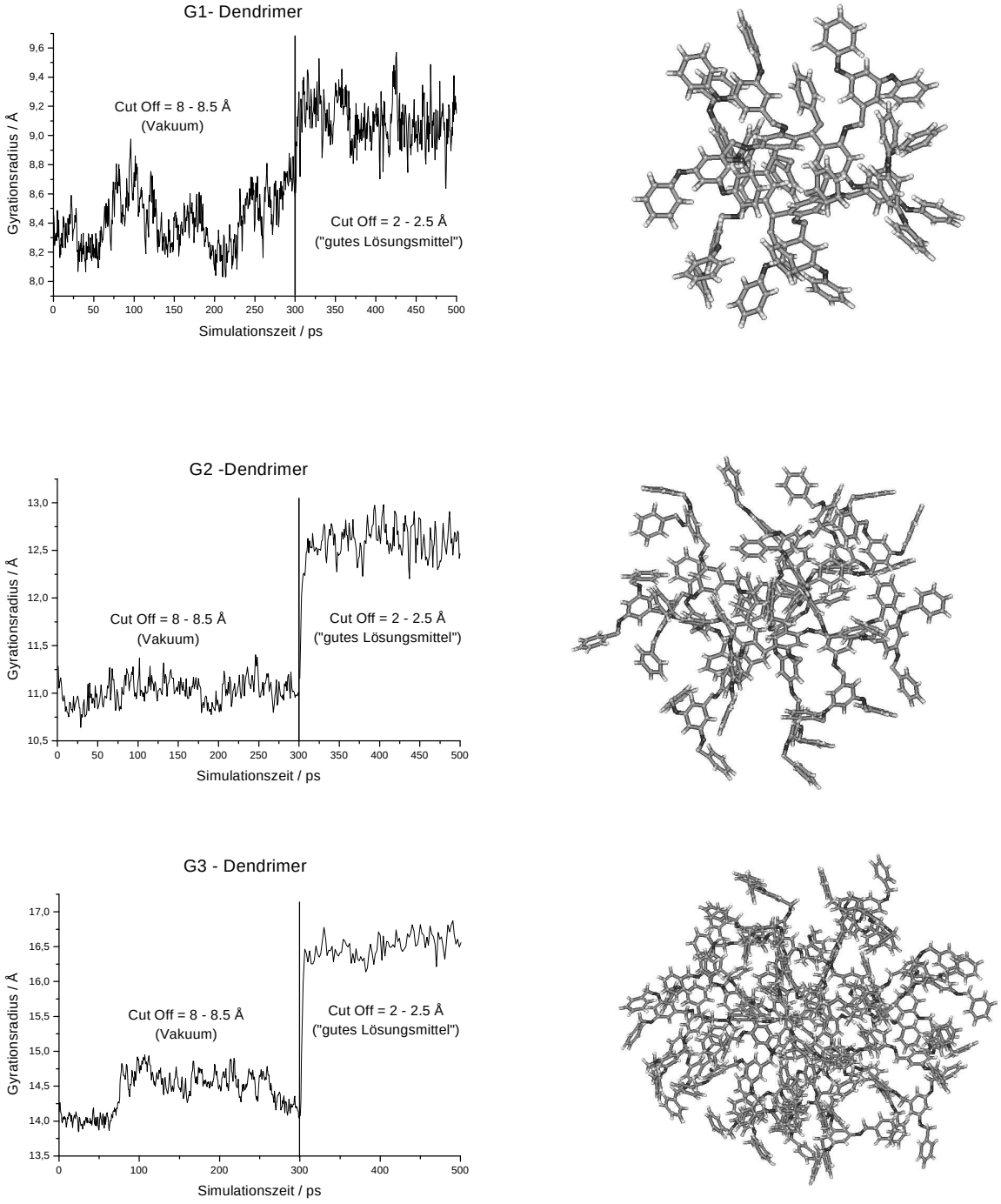


Abbildung 55: Entwicklung der Gyrationsradien in Abhängigkeit vom Cutoff für Dendrimere verschiedener Generationen. Dargestellt jeweils die Struktur für einen Cutoff von 2-2.5 Å.

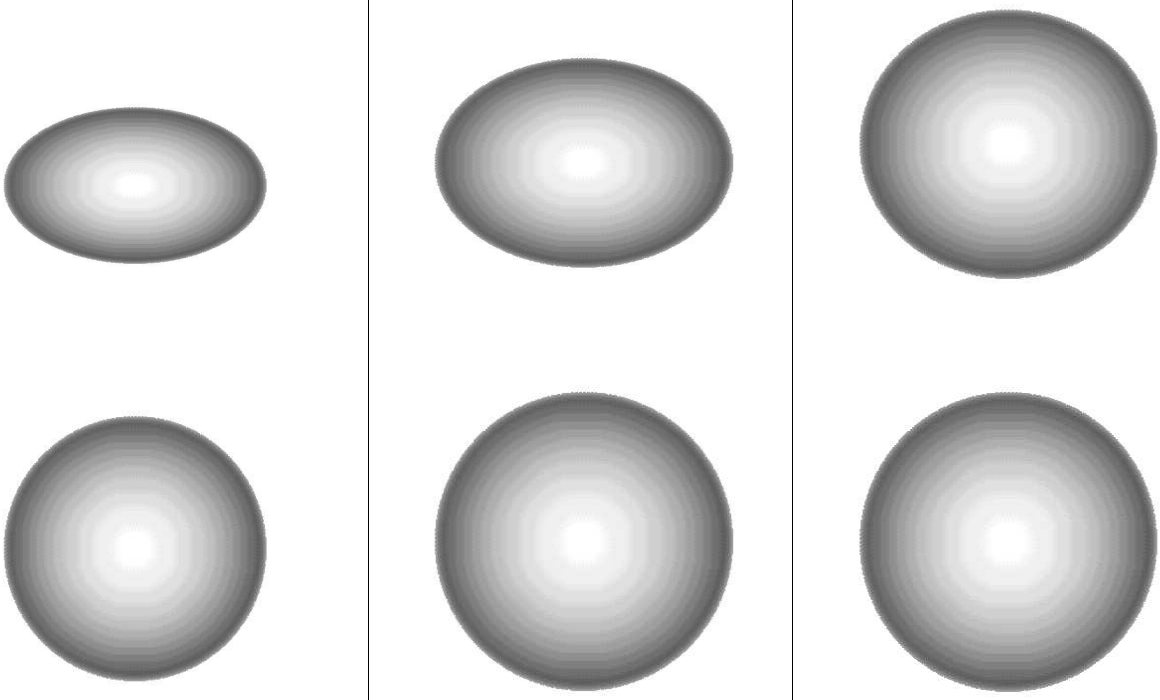
Cutoff = 8-8.5 Å	**Cutoff = 4-4.5 Å**	**Cutoff = 2-2.5 Å**
		
a ≈ 20 Å b ≈ 34 Å	a ≈ 27 Å b ≈ 39 Å	a ≈ 35 Å b ≈ 39 Å

Abbildung 56: Schematische Darstellung der Gestalt des G3-Dendrimers bei unterschiedlichen Cutoff - Werten. Ansicht von oben und von der Seite

Die fraktale Ordnung wurde wie in Kapitel 3.3.1.2 durch eine Doppeltlogarithmische Auftragung der Masse innerhalb konzentrischer Kugelschalen ermittelt. Dabei erhält man nach einer Rechnung mit einem Cutoff von 8-8.5 Å den Wert 2.7, bei einer Rechnung mit einem Cutoff von 2-2.5 Å den Wert 2.3 (Abbildung 54). Daraus wäre zu schließen, daß es sich bei der ersten Struktur um die offenere handelt, da die Dichte nach außen hin weniger schnell abnimmt. Die Ursache für diesen überraschenden Befund ist Abbildung 57 zu entnehmen. Dort ist die Elektronendichte in 1 Å breiten Kugelschalen um den Schwerpunkt

dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Elektronendichte bei einem Cutoff von 8-8.5 Å nur bis etwa 13 Å konstant bleibt und dann wesentlich steiler abfällt als in den beiden anderen Fällen. Dieser Effekt ist in der logarithmischen Auftragung durch die Achsenverzerrung nicht zu erkennen.

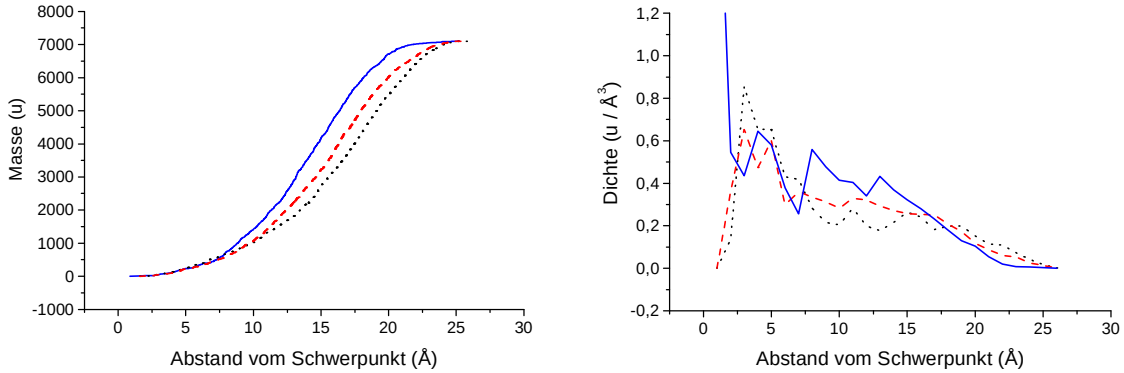


Abbildung 57: Darstellung der Dichteverteilung im G3-Dendrimer. Links: Masse innerhalb von konzentrischen Kugeln. Rechts: Dichte in konzentrischen Kugelschalen. Nur die Kugelschalen-Darstellung vermittelt einen realistischen Eindruck von der Massenverteilung. Bei einem Cutoff von 8-8,5 Å (durchgezogen) ist die Dichte in Nähe des Massenschwerpunktes größer als bei einem Cutoff von 4-4,5 Å (gestichelt) und 2-2,5 (gepunktet).

3.4.3 Vergleich von Simulation und Experiment

Aus den Strukturen, die sich aus den moleküldynamischen Simulationen ergeben, können mit Hilfe der Debye-Formel (2) die Kleinwinkelstreukurven berechnet werden. Die Streukurve für das G3-Dendrimer ist in Abbildung 58 zusammen mit experimentellen Daten dargestellt, die bei Röntgenstreuexperimenten bei DESY in Hamburg von Kleppinger et al.[89] gemessen wurden.

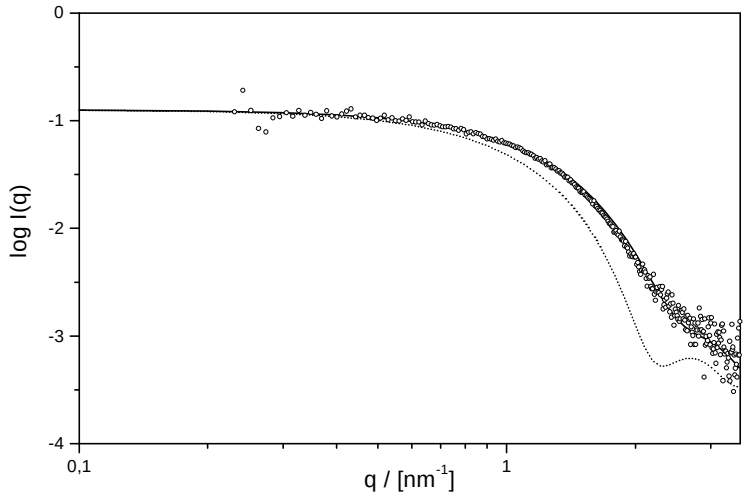


Abbildung 58: Vergleich von gemessener und berechneter Kleinwinkelstreukurve des G3-Dendrimers (gepunktete Linie: Cutoff = 2-2,5 Å, durchgezogene Linie 8-8,5 Å)

Dabei zeigt sich eine ungewöhnlich gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment, und zwar für die Simulation mit einem Cutoff von 8-8,5 Å. Dieses Ergebnis ist für die Interpretation der Simulationen in Kapitel 3.3 von großer Bedeutung. Obwohl die Röntgenstreu-Experimente an den Dendrimeren in einem guten Lösungsmittel durchgeführt wurden, entspricht die Streukurve dem Simulationsmodell für ein schlechtes Lösungsmittel. Folglich ist bei den Simulationen an den hyperverzweigten Molekülen nicht auszuschließen, daß auch dort die tatsächliche Molekülgestalt in guten Lösungsmitteln, also auch in dem Matrix-Polymer, eher den kollabierten Systemen entspricht, die für schlechte Lösungsmittel simuliert wurden. Dies erklärt möglicherweise das unterschiedliche Verstärkungsverhalten von hyperverzweigten Systemen, die sich hinsichtlich ihrer Volumenausfüllung nur bei schlechten Lösungsmitteln, also großen Cutoff - Werten, unterscheiden.

4 Zusammenfassung

Die Gemeinsamkeit von makroskopischer Faserverstärkung und molekularer Verstärkung besteht in dem Prinzip, durch Versetzen von flexiblen Polymeren mit steifen Fasern Materialien zu erhalten, die die positiven Eigenschaften der beiden Ausgangssubstanzen vereinen. Der Nachteil des ersten Verfahrens besteht in der aufwendigen Verarbeitung der Mischungen sowie in den Inhomogenitäten, wodurch der Anwendungsbereich dieser Materialien begrenzt wird. Das Verfahren der molekularen Verstärkung hingegen liefert homogene Verbindungen, die sich zudem leicht verarbeiten lassen. Bei der Realisierung dieses Konzeptes erweist es sich als Problem, daß bereits aus entropischen Gründen flexible Polymere und molekulare Fasern schwer mischbar sind. Günstigere Mischungseffekte folgen aus gleichen Überlegungen hingegen für verzweigte Systeme, sogenannte starre Multipoden.

Die gezielte Synthese eines Multipoden mit definierter Konstitution und Größe ist aufwendig und damit teuer. Solche Verbindungen können daher nicht für großtechnische Lösungen verwendet werden. In dieser Arbeit wurden drei prinzipiell verschiedene Ansätze untersucht, bei denen weniger definierte und damit leichter zu synthetisierende Systeme zur molekularen Verstärkung verwendet werden sollten:

- Multipoden variabler Größe aus aromatischem Polyamid mit einem Kohlenstoffatom als zentraler Verzweigungseinheit,
- Multipoden aus einer Umesterungsreaktion bei der Einmischung von Tri- und Hexacarbonsäure in Vectra, und
- hyperverzweigte Systeme, die in einer statistischen Reaktion aus einer Umsetzungen von linearen- und verzweigenden Monomereinheiten entstehen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden kurz dargestellt werden.

Systeme mit einem Kohlenstoffatom als Verzweigungseinheit

Die grundsätzliche Idee dieses Ansatzes bestand in dem Versuch, eine möglichst einfache Verzweigungseinheit zu verwenden. Bei der Simulation solcher Verbindungen wurde eine prinzipielle Anforderung deutlich: die von der zentralen Einheit ausgehenden Molekülketten müssen so voneinander getrennt sein, daß eine Zusammenlagerung verhindert wird. Ist dies nicht der Fall, nehmen die ursprünglich sternförmigen Strukturen lineare Gestalt an, was eine schlechte Mischbarkeit erwarten läßt. Die Trennung kann vom Verzweiger auf zwei Arten gewährleistet werden: eine so starre Anknüpfung der Arme an den Verzweiger, daß durch eine Rotation um Einfachbindungen keine Aneinanderlagerung stattfinden kann, oder eine hinreichend große räumliche Distanz der Anknüpfungsstellen am Verzweiger. Die Simulation mit einem eigens angepaßten Kraftfeld zeigte, daß diese Bedingungen durch ein einfaches Kohlenstoffatom nicht erfüllt werden. Bei der Auswahl der folgenden Systeme wurden die geschilderten Überlegungen berücksichtigt.

Systeme mit Tri- und Hexacarbonsäure als Verzweigungseinheit

Da ein einfaches Kohlenstoffatom die angebundenen Armsysteme nur unzureichend trennen kann, wurde ein Benzolkern als Verzweigungseinheit untersucht. Diese Idee sollte synthetisch durch den Einbau von Benzoltri- bzw. Benzolhexacarbonsäuremoleküle in das Modellpolymer Vectra umgesetzt werden. In Simulationen konnte die prinzipielle Eignung von Benzol als Verzweigungseinheit gezeigt werden. Dabei wurden keine Vorteile von Hexacarbonsäure gegenüber Tricarbonsäure hinsichtlich der dreidimensionalen Raumausfüllung gefunden. Durch Weitwinkelstreuung konnte dann gezeigt werden, warum bei mechanischen Untersuchungen extrudierter Mischungen von Vectra mit Benzolcarbonsäuren keinerlei Verstärkungseffekt beobachtet werden konnte. Aus den identischen Diffraktogrammen folgt, daß der Kristallinitätsgrad praktisch unverändert ist. Daraus kann geschlossen werden, daß es entgegen der Erwartung unter der Bedingungen der Extrudierung nicht zu einem chemischen Einbau der Verzweiger in die Polymermatrix kommt.

Hyperverzweigte Systeme

Die Benzolkerne, deren Eignung sich in den Simulationen für die vorangegangenen Systeme gezeigt hatte, wurden auch bei diesem Ansatz wieder als zentrale Verzweigungseinheiten eingesetzt. In diesem Fall wurden jedoch durch Umsetzung von zwei- und dreifach funktionalisierten Benzolderivaten hyperverzweigte Verbindungen hergestellt, die dann durch Einmischung in Caprolactam bei der Polymerisation zu Nylon in das Matrixpolymer eingebaut wurden. Durch Simulationen der Strukturen konnte die jeweilige Eignung von hyperverzweigten Systemen mit unterschiedlichem Monomerenverhältnis abgeschätzt werden. Durch Röntgenstreuexperimente an den reinen hyperverzweigten Systemen konnten die in der Simulation gefundenen Struktureigenschaften bestätigt werden. Mit Hilfe von DSC-Messungen sowie Klein- und Weitwinkelstreuung wurden dann die Eigenschaften von Blends untersucht. Dabei konnten Unterschiede im Kristallisationsverhalten aufgezeigt werden, die für die mechanischen Eigenschaften der Polymere von großer Bedeutung sind.

In dieser Arbeit wurden durch Simulationen Informationen hinsichtlich der Struktur unterschiedlicher Verbindungen gewonnen und diese durch Experimente bestätigt. Diese Informationen ersparten zum einen aufwendige Synthesen, zum anderen lieferten sie wichtige Hinweise für die Modifikation bestehender Systeme. Damit hat sich die Kombination von Computersimulation mit Experimenten, insbesondere mit Röntgenstreumethoden, als erfolgreich erwiesen.

5 Anhang

5.1 Literaturhinweise

[1] M. Ballauf, *Structure of Liquid Crystalline Polymers* in *Materials Science and Technology*, **12** (1993)

[2] M. Ballauf, *Chemie in unserer Zeit*, **22**, 63 (1988)

[3] M. Ballauf, *Angew. Chemi.*, **101**, 261 (1989)

[4] P. Lindenmeyer, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 236 (1975)

[5] W. Hwang, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **134**, 507 (1989)

[6] S. Krause, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **134**, 511 (1989)

[7] F. Arnold Jr., F. Arnold, *Adv. in Polym. Sci.*, **117**, 257 (1994)

[8] G. Pawlikowsky, D. Dutta, R. Weiss, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 159 (1991)

[9] W. Hwang, *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers*, D. Acierno and A. Collyer, eds., Chapman & Hall (1996)

[10] P. J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978)

[11] P. J. Flory, *Adv. in Polym. Sci.*, **59**, 1 (1984)

[12] U. Gallenkamp, *Dissertation*, Darmstadt (1996)

[13] S. Glaßen, U. Gallenkamp, M. Wolf, J. H. Wendorff, *Theoretical and Experimental Aspects of the Reinforcement of Thermoplastics by Liquid Crystalline Polymers* in *Integration of Fundamental Polymer Science and Technolog*, **4**, Elsevier, London (1990)

[14] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley & Sons, New York (1969)

[15] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)

[16] D. C. Bassett, *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, Cambridge (1981)

[17] I. H. Hall, M. Toy, *Structure of Crystalline Polymer*, Elsevier Apllied Science, London (1984)

[18] W. M. Wendland, *Thermal Analysis*, Wiley, New York (1986)

[19] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York (1982)

[20] S. Ebashi, M. Koch, E. Rubenstein, *Handbook on Synchrotron Radiation*, Elsevier Science Publishers B. V. (1991)

[21] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry Part II*, Freeman and Co, San Francisco (1980)

[22] L. Feigin, D. Svergun, *Small angle scattering*, Plenum Press, New York (1988)

[23] V. Luzzati, A. Tardieu, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, Palo Alto, California (1979)

[24] H. B. Stuhrmann, R. G. Kirste, *Z. Phys. Chem.*, **46**, 247 (1965)

[25] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York (1955)

[26] L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Chemistry*, McGraw Hill, New York (1935)

[27] D. R. Hartree, *Calculation of Atomic Structures*, Wiley, New York (1957)

[28] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960)

[29] G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. A*, **205**, 541 (1951)

[30] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966)

[31] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807 (1968)

[32] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967)

[33] M. J. S. Dewar, E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970)

[34] D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, **18**, 1467 (1985)

[35] R. W. Kunz, *Molecular Modeling für Anwender*, B. G. Teubner, Stuttgart (1991)

[36] R. Rapold, U.W. Suter, *Macromol. Theory Simm.*, **3**, 1 (1994)

[37] S. Krügel, *Diplomarbeit*, Marburg (1995)

[38] A. J. Stone, *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 233 (1981)

[39] S. L. Price, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 359 (1985)

[40] J. D. Madura, B. M. Pettitt, *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 105 (1988)

[41] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336 (1971)

[42] D. J. Adams, E. M. Adams, G. J. Hills, *Mol. Phys.*, **38**, 387 (1979)

[43] C. L. Brooks, B. M. Pettitt, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5897 (1985)

[44] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford (1987)

[45] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem*, **94**, 8897 (1990)

[46] J.C. Halpin, J.L. Kordos, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2235 (1972)

[47] J.C. Halpin, J.L. Kordos, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 344 (1976)

[48] I. M. Ward, D. W. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley&Sons, Chichester, England (1993)

[49] I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley&Sons, Chichester, England (1983)

[50] C. Meckel-Jonas, *Synthese substituierter Adamantanderivate aus p-Hydroxybenzoesäure und ihre Eigenschaften als starre Multipoden*, Görich & Weiershäuser GmbH, Marburg, Deutschland (1997)

[51] D. Braun, C.-C. Keller, M. D. Roth, B. Schartel, M. Voigt, J. H. Wendorff, *J. prakt. Chem.*, **339**, 708 (1997)

[52] H.-P. Hauck, *Synthese und Eigenschaften von Multipoden mit aramidischen Seitenketten*, Görich & Weiershäuser GmbH, Marburg, Deutschland (1996)

[53] A. J. Shere, M. Sethumadhavan, R. S. Stein, R. F. Saraf, R. A. Gaudiana, P. Metha, T. Adams, *Macromolecules*, **29**, 2088 (1996)

[54] Q. Ying, B. Chu, *Macromolecules*, **20**, 871 (1987)

[55] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond, 3. ed*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 281 (1960)

[56] J. P. Hummel, P. J. Flory, *Macromolecules*, **13**, 479 (1980)

[57] W. E Stewart, T. H. Siddall, *Chem. Rev.*, **70**, 517 (1970)

[58] G. C. Rutledge, U. W. Suter, *Macromolecules*, **24**, 1921 (1991)

[59] S. Harkema, R. J. Gaymans, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 3609 (1977)

[60] S. Harkema, R. J. Gaymans, G. J. van Hummel, D. Zylberlicht, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 506 (1979)

[61] W. W. Adams, S. E. Mori, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 954 (1978)

[62] A. Kaito, M. Kyotani, K. Nakayama, *Macromolecules*, **23**, 1035 (1990)

[63] H. C. Langelaan, A. P. de Boert, *Polymer*, **37**, 5667 (1996)

[64] D. I. Green, A. P. Unwin, G. R. Davies, I. M. Ward, *Polymer*, **31**, 579 (1990)

[65] A. Biswas, J. Blackwell, *Macromolecules*, **21**, 3146 (1988)

[66] E. Schartel, J. H. Wendorff, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 128 (1999)

[67] A. Sariban, J. Brickmann, J. Ruiten, R. J. Meier, *Macromolecules*, **25**, 5950 (1992)

[68] M. Murat, G. S. Grest, *Macromolecules*, **29**, 1278 (1996)

[69] G. S. Grest, K. Kremer, T. A. Witten, *Macromolecules*, **20**, 1376 (1987)

[70] B. Jung, H. Lenhof, C. Rub, *Macromol.Theory Simul.*, **6**, 507 (1997)

[71] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York (1971)

[72] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979)

[73] A. Bunde, S. Havlin, eds., *Fractals in Science*, Springer, Heidelberg (1994)

[74] G. Porod, *Kolloid-Z.*, **124**, 83 (1951)

[75] T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, *J. Polym. Sci. B*, **35**, 2913 (1997)

[76] J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Claredon Press, Oxford (1994)

[77] W. Ruland, *Acta Cryst.*, **14**, 1180 (1961)

[78] M. I. Kohen, *Nylon Physics Handbook*, Hanser-Verlag, 97 (1995)

[79] S.M. Aharoni, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*, John Wiley & Sons, 55 (1997)

[80] K. Heß, H. Kießig, *Z. Physik. Chem.*, **193**, 196 (1944)

[81] W.Ruland, *Macromolecules*, **20**, 87 (1987)

[82] T. Wolff, C. Burger, W. Ruland, *Macromolecules*, **27**, 3301 (1994)

[83] W. Ruland, *Colloid and Polymer Sci.*, **255**, 29 (1977)

[84] W. Ruland, private Mitteilung

[85] U. Gaur, S. Lau, B. B. Wunderlich, B. Wunderlich, *Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 88 (1983)

[86] B. Wunderlich, *Crystal Nucleation,Growth, Annealing*, **2**, 24 (1976)

[87] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941)

[88] R. Kleppinger, H. Reynaers, K. Desmedt, B. Forier, W. Dehaen, M. Koch, P. Verhaert, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 111 (1998)

[89] R. Kleppinger, K. Desmedt, B. Forier, W. Dehaen, M. Koch, H. Reynaers, P. Verhaert, *Macromolecules*, **31**, 1621 (1998)

5.2 Danksagung

Herrn Prof. Dr. J.H. Wendorff danke ich für die interessante Themenstellung sowie die Unterstützung und Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Greiner danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Mein besonderer Dank gilt meinen Projektpartnern von der niederländischen Firma DSM Maria Soliman, Elinor Scott und Lars Wahlen für die Versorgung mit Probenmaterial und viele hilfreiche Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt auch Michel Koch und Ralf Kleppinger für die Unterstützung bei den Synchrotron-Messungen. Bei Herrn Prof. Dr. W. Ruland möchte ich mich herzlich für die Hilfe bei der Auswertung der Röntgenstreudaten bedanken.

Ferner danke ich Asti für viele hochinteressante Diskussionen und vieles mehr, dem A.S.-Ghostworker-Team Ilka und Jörg für die optimale Zusammenarbeit, Jürgen für seine unerschöpfliche Geduld, mich in die Geheimnisse der Simulation einzuweihen, Armin für den langen Tee und verwandte Themen, Alexander für viele hilfreiche Tips und Bemerkungen bezüglich der Hard- und Software, Christoph für die fachkundige Erläuterung der Wein-Welt, Florian für das Verständnis bei Termin-Überschneidungen, Gaby für die Verbesserung meiner Französisch-Kenntnisse, Winnie für die fachkundige Wartung der Röntgen-Anlage, und allen anderen Mitgliedern der AG Wendorff für ihre stete Hilfsbereitschaft und viele schöne Tage auf den Lahnbergen.

Vor allem aber möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre Unterstützung meine Promotion erst ermöglicht haben.

5.3 Lebenslauf

Name:	Matthias Kunze
Geburtsdatum:	10.12.1967
Geburtsort:	Hamburg
Familienstand:	ledig

Schulbildung

1974-1978	Grundschule in Ahrensburg
1978-1987	Gymnasium in Ahrensburg

Universitätsausbildung

1988-1991	Grundstudium Chemie an der Christian-Albrechts-Universität Kiel
1991-1996	Hauptstudium Chemie an der Philipps-Universität Marburg
1995-1996	Diplomarbeit am Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg. Titel: „*Neue Farbstoffe für die optische Datenspeicherung: Quantenmechanische Rechnungen, Synthese und Gitterexperimente*“
1996-2000	Promotion am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Titel: „*Neue Wege zur molekularen Verstärkung: Simulationen und Experimente*“