

Wurmartige Blockcopolymermizellen als Strukturbausteine

Dissertation

zur Erlangung des akademische Grades

Dr. rer. nat.

Fachbereich Chemie
Universität Hamburg

vorgelegt von

Matthias Konrad

aus Tirschenreuth

Hamburg, Juni 2003

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2000 bis Juni 2003 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stephan Förster im Institut für Physikalische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Stephan Förster
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

Datum der Disputation: 18. Juli 2003

***„Ordnung ist die Verbindung
des Vielen nach einer Regel“***

IMMANUEL KANT (1724-1804)

für Katja

EINLEITUNG	1
1 GRUNDLAGEN	3
1.1 Blockcopolymere	3
1.1.1 Synthese von Blockcopolymeren	3
1.1.2 Mikrophasenseparation	5
1.2 Mizellbildung	8
1.2.1 Amphiphile Blockcopolymere	8
1.2.2 Tenside	9
1.2.3 Thermodynamik der Mizellbildung	10
1.2.4 Die Mizellform	10
1.2.5 Zylindermizellen	12
1.3 Flüssigkristalle und Mesophasen	15
1.4 Mesoporöse Silikate.....	17
2 THEORIE UND PRAXIS DER CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	20
2.1 Rheologie und Rheometrie	20
2.1.1 Rheologische Grundbegriffe	20
2.1.2 Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten und viskoelastische Substanzen	22
2.1.3 Rheologie wurmmizellarer Systeme	24
2.1.4 Allgemeines über Rheometrie	25
2.2 Kleinwinkelstreuung	27
2.2.1 Das Streuexperiment	27
2.2.2 Einführung in die Streutheorie	28
2.2.3 Informationsgehalt einer Streukurve	30
2.2.4 Formfaktoren	32
2.2.5 Konzentrierte Systeme und geordnete Strukturen	34
2.2.6 Streulängen in der Kleinwinkelstreuung	40
2.2.7 Experimentelle Details für SAXS und SANS	41
2.2.8 Rheo-SANS-Experimente an Zylindermizellen	42
2.3 Andere Methoden	47
2.3.1 Elektronenmikroskopie	47
2.3.2 Rasterkraftmikroskopie	48
2.3.3 Polarisationsmikroskopie	48
3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG EINES BUTADIEN-ETHYLENOXID-BLOCKCOPOLYMERS	49
3.1 Anionische Polymerisation von PB-PEO-17	49

3.2	Charakterisierung von PB-PEO-17	53
3.2.1	Gelpermeationschromatographie	53
3.2.2	MALDI-ToF	55
3.2.3	Protonen-NMR	56
3.3	Die verwendeten Substanzen im Überblick	58
4	EXPERIMENTE UND ERGEBNISSE	59
4.1	Mizellbildung	59
4.2	Rheologische Eigenschaften der mizellaren Lösungen	67
4.3	Rheo-SANS-Experimente an mizellaren Lösungen	77
4.4	Lyotropes Phasenverhalten	88
4.4.1	Charakterisierung mittels SAXS	88
4.4.2	Auftretende Phasen	89
4.5	Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien und Silikate.....	110
	ZUSAMMENFASSUNG	112
	SUMMARY.....	114
	ANHANG	116
A	Experimentelle Details	116
B	Verwendete Geräte und Messeinrichtungen	117
C	Mathematik.....	119
D	Verzeichnis der Abkürzungen	123
E	Verwendete Gefahrstoffe	124
	LITERATUR- UND QUELLENANGABEN.....	128

Einleitung

Struktur- und Ordnungsprinzipien sind so allgegenwärtig und selbstverständlich, dass sie bewusst kaum wahrgenommen werden. Die Motivation, gleiche Gegenstände in bestimmten Mustern anzuordnen, gehorcht größtenteils ästhetischen sowie funktionellen Gesichtspunkten. Was den ersten Beweggrund anbelangt, so denke man beispielsweise an ein Kopfsteinpflaster oder die Verlegung von Kacheln auf Wänden und Böden. Eher funktioneller Art sind Überlegungen, wie man bestimmte Gegenstände möglichst Platz sparend lagert. Versucht man beispielsweise, Baumstämme oder Rundhölzer zu stapeln, so wird man fast zwangsläufig zu einer Anordnung gelangen, in der nebeneinander liegende Stämme Schichten ergeben. Einzelne Schichten wiederum stehen „auf Lücke“ zueinander, so dass jede Schicht zur vorletzten und übernächsten parallel ist. Betrachtet man einen beliebigen einzelnen Baumstamm, dann hat dieser zu den sechs nächsten „Nachbarn“ jeweils denselben Abstand (vorausgesetzt, die Baumstämme haben den gleichen Durchmesser). Wegen diesen Symmetrieeigenschaften nennt man eine solche Ordnung auch „hexagonal“. Bleibt man beim Beispiel mit den Baumstämmen, so lässt sich auch eine weitere Art der Strukturbildung anführen. In Regionen unserer Welt, in denen auf Grund ausgedehnter Bewaldung die Forstwirtschaft eine große Rolle spielt (z.B. Finnland und Kanada), werden Flüsse bevorzugt als Transportmittel benutzt, indem man die gefällten und entasteten Nadelbäume einfach flussabwärts treiben lässt. Dabei beobachtet man, dass sich die Hölzer in Strömungsrichtung orientieren. Verstärkt wird dieser Effekt, wenn die Wasseroberfläche relativ dicht mit den Baumstämmen bedeckt ist. Das Ergebnis ist eine Struktur, bei der zwar eine gemeinsame Vorzugsorientierung der Elemente (d.h. Baumstämme) vorhanden ist, die Abstände untereinander aber breit verteilt sind. Insgesamt würde man diese Art der Struktur als weniger geordnet einstufen als die der hexagonalen Ordnung.

Die geschilderten Phänomene sind insofern bemerkenswert, als dass sie auch in der mikroskopischen „Welt“, genau genommen im Nanometerbereich, ihre Analoga finden. In der vorliegenden Arbeit stehen zylindrische bzw. wurmartige Mizellen im Mittelpunkt, welche sich bei hohen Konzentrationen hexagonal anordnen. Das Pendant zu den Baumstämmen in der Strömung ist dann die Orientierung der Mizellen im Scherfeld. Die dadurch induzierte Struktur nennt man auch nematisch und zählt sie zu den so genannten „Flüssigkristallen“. Mit diesem Begriff wird die Zwischenform dieser Art von Material verdeutlicht, deren Strukturierung zwischen der einer Flüssigkeit und der eines (im klassischen Sinne) kristallinen Festkörpers zu finden ist.

Das Besondere an Mizellen, welche in den allermeisten Fällen in kugelförmiger Gestalt vorliegen, ist, dass sie selbst wiederum durch einen Ordnungsprozess entstehen, wobei sich aus thermodynamischen Gründen viele Moleküle im flüssigen (meist wässrigen) Medium spontan zu großen Aggregaten sammeln. Diese Form der Selbstorganisation lässt sich auch mit Konzepten der so genannten supramolekularen Chemie beschreiben.^{1,2}

Mizellen werden auch als Assoziationskolloide bezeichnet, sie stellen also einen eigenständigen Zweig der Kolloidwissenschaft dar. Letztere wurde in ihrer modernen Form Anfang des vergangenen Jahrhunderts von Wolfgang Ostwald³ begründet und befasst sich mit Teilchen in der Größenordnung von etwa 1 nm – 1 µm.

Am längsten bekannt und untersucht sind Assoziationskolloide auf der Basis von niedermolekularen Tensiden.^{4,5} Eine andere Substanzklasse, welche ebenfalls eine Form von

Selbstorganisation zeigt, wird von den so genannten Blockcopolymeren^{6,7} repräsentiert; diese können bereits im reinen Zustand eine Nanostrukturierung aufweisen. Mizellbildungsphänomene von Blockcopolymeren in Lösung wurden bereits vor mehreren Jahrzehnten erstmals untersucht.^{8,9,10,11} Eine besondere Neigung zur Mizellbildung zeigen die so genannten amphiphilen Blockcopolymere,¹² welche ausgeprägte wasserunlösliche (hydrophobe) sowie wasserlösliche (hydrophile) Kettenanteile besitzen. Geordnete Strukturen solcher Blockcopolymermizellen im wässrigen Medium können auch als Templat für die Herstellung mesoporöser Silikate dienen.¹³ Dabei wird die Strukturierung über einen Sol-Gel-Prozess in ein festes, anorganisches Material übertragen. Die Nutzung von Tensidsystemen zu diesem Zweck wurde erstmals 1992 beschrieben.¹⁴

Amphiphile Blockcopolymere, welche zylinderförmige bzw. wurmartige Mizellen bilden, sind eher selten. Beispiele solcher Polymere wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Im Vordergrund stand dabei v.a. die Fernordnung der Aggregate bei höheren Konzentrationen und die quantitative Beschreibung des Orientierungsverhaltens der Mizellen im Scherfeld.

Insgesamt ist diese Arbeit als ein kleiner Beitrag zum allgemeinen Verständnis von Ordnungsphänomenen in „weicher, kondensierter Materie“ zu betrachten. Es ist aber zu betonen, dass amphiphile Blockcopolymere auch auf Grund ihres Anwendungspotenzials interessant sind. Wegen ihrer Verwandtschaft zu den Tensiden ist bei amphiphilen Blockcopolymeren ebenso der Einsatz zur Stabilisierung von kolloidalen Systemen (z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen) möglich, wobei der besondere Vorteil in der verlangsamten Austauschdynamik und dadurch in der erhöhten Stabilität zu suchen ist. Speziell wurmartige Blockcopolymermizellen könnten zur Verbesserung des Fließverhaltens von strömenden Systemen dienlich sein, indem sie zur Vermeidung von Turbulenzen beitragen. Gelänge die Solubilisierung geeigneter „Vorstufen“ ins Mizellinnere unter Beibehaltung der anisometrischen Form, so ist auch die Synthese von „Nanokabeln“ („nano wires“) denkbar.

Die Arbeit gliedert sich in vier Kapitel, wovon sich die ersten beiden mit den Grundlagen der untersuchten Materialklasse und ihrer Charakterisierung beschäftigen. Der dritte Abschnitt beschreibt kurz die Synthese eines wurmmizellbildenden Blockcopolymers. Eine detaillierte Behandlung der Experimente und die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse ist Gegenstand des letzten Kapitels.

1 Grundlagen

1.1 Blockcopolymere

Blockcopolymere¹⁵ bestehen aus verschiedenen Homopolymeren, die durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Es ergeben sich also Makromoleküle mit Sequenzen oder Blöcken chemisch verschiedener Wiederholungseinheiten.¹⁶ Der einfachste Fall ist ein AB-Diblockcopolymer, beispielsweise Poly(isopren-*block*-styrol).

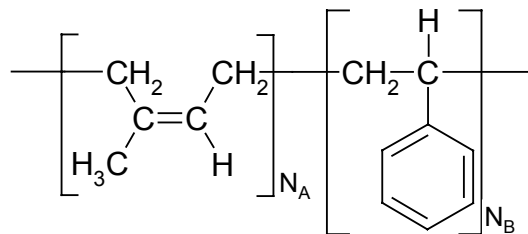


Abb. 1.1.1: Strukturformel von Poly(isopren-*block*-styrol).

A bezeichnet hierbei den Block mit Isopren und B den Block mit Styrol als Wiederholungseinheit. Die Anzahl der Monomere der beiden Blöcke wird durch N_A und N_B angegeben, der gesamte Polymerisationsgrad ergibt sich zu $N = N_A + N_B$.

1.1.1 Synthese von Blockcopolymeren

Die ersten Blockcopolymere wurden durch anionische Polymerisation hergestellt.¹⁷ Heute kommen zwar auch andere Syntheseverfahren in Betracht,^{7, 13} dennoch bleibt aber die anionische Polymerisation die wichtigste Methode, v.a. dann, wenn man an Materialien mit möglichst einheitlichen Kettenlängen interessiert ist. Ein Maß für die Einheitlichkeit der Kettenlängen ist die Polydispersität P , welche definiert ist als:^{18, 19}

$$P = \frac{M_w}{M_n},$$

mit M_w als dem gewichts- und M_n als dem zahlenmittleren Molekulargewicht. Die anionische Polymerisation ist das klassische Beispiel einer „lebenden“ Polymerisation; sie erreicht sehr enge, einer Poissonstatistik gehorchende Molekulargewichtsverteilungen¹⁹ mit $P < 1.1$.

Als Initiatoren werden bei der anionischen Polymerisation in der Regel metallorganische Verbindungen (G-I in Abb. 1.1.2) eingesetzt, beispielsweise Lithiumalkyle. Bei der Initiierung entsteht nun durch Reaktion des organischen Restes I mit dem Monomer M ein

neues Anion $I-M^-$ mit G^+ als Gegenion. Wichtig ist hierbei, dass die Konstitution des verwendeten Monomers das entstehende Anion stabilisiert. Die Polymerisation von Vinylmonomeren ist demnach nur möglich, wenn diese einen „elektronenziehenden“ Rest besitzen (z.B. Nitril-, Carboxyl- und Phenylreste). Je geringer dieser Effekt ist, desto stärker muss die (Lewis-) Basizität des eingesetzten Initiators sein.

Durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen erreicht man, dass bei der Initiierung alle Ketten gleichzeitig gestartet werden.

Die initiierten Ketten können nun durch Addition weiterer Monermoleküle zum Polymeranion P^- wachsen.

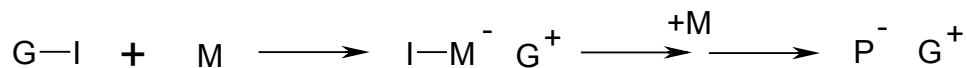


Abb. 1.1.2: Schema zur anionischen Polymerisation.

Erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Wachstums haben dabei das Reaktionsmedium sowie das verwendete Gegenion. Je stärker diese Rahmenbedingungen eine Assoziation zwischen Polymeranion und Gegenion begünstigen, desto langsamer schreitet das Wachstum voran. Bei der anionischen Polymerisation von Butadien beeinflussen Lösungsmittel und Gegenion auch Konfiguration und Konstitution des Produkts.

Beim Abbruch der Ketten macht man sich die starke Basizität der Polymeranionen zu Nutze und gibt gezielt schwache Säuren (beispielsweise Alkohole) zu.

Es versteht sich somit von selbst, dass während Initiierung und Kettenwachstum Spuren von Wasser (und auch von Luftsauerstoff) peinlichst auszuschließen sind, damit ein vorzeitiger Abbruch der lebenden Ketten vermieden wird.

Zu anderen Kettenwachstumspolymerisationen wie beispielsweise der radikalischen Polymerisation weist die anionische Polymerisation entscheidende Unterschiede auf, welche ihr den „lebenden“ Charakter verleihen. Eine wichtige Besonderheit der lebenden anionischen Polymerisation ist, dass alle Ketten (im Idealfall) gleichzeitig gestartet werden und gleichmäßig wachsen. Durch die Ladung der Polymeranionen ist kein Abbruch des Wachstums durch Rekombination oder Kettentransfer möglich. Das Kettenwachstum hält so lange an, wie sich Monomere in der Reaktionslösung befinden. Nachdem alle Monomere verbraucht sind, liegen die Polymere nach wie vor als Anion vor, so dass das Wachstum durch Zugabe von neuem Monomer reaktiviert werden kann.

Genau diese („lebenden“) Eigenschaften der anionischen Polymerisation sind es, welche die Synthese von Blockcopolymeren erlauben. Gibt man nämlich nach Verbrauch des (ersten) Monomers ein geeignetes anderes Monomer zu, so wächst ein zweiter Block an das Ende des ersten.

Weitere Details des Verfahrens werden anhand eines konkreten Beispiels in Abschnitt 3.1 erläutert.

1.1.2 Mikrophasenseparation

Aufgrund der chemischen Verschiedenheit der Blöcke sind Blockcopolymere in der Lage, Strukturen im Nanometerbereich zu bilden. Um diese Form der Selbstorganisation zu verstehen, betrachtet man zunächst Mischungen („Blends“) zweier verschiedener Schmelzen von Homopolymeren A und B mit jeweils n_A bzw. n_B Ketten, wobei die Ketten wiederum aus N_A bzw. N_B Monomeren aufgebaut sind. Die Zusammensetzung der Mischung wird durch die Volumenbrüche Φ beschrieben.²⁰ Es gilt:

$$\Phi_A = \frac{n_A N_A}{n_A N_A + n_B N_B}, \quad \Phi_B = \frac{n_B N_B}{n_A N_A + n_B N_B},$$

wobei dieser Zusammenhang streng genommen nur dann korrekt ist, wenn die Wiederholungseinheiten von A und B dasselbe Volumen einnehmen.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen ist eine Mischbarkeit dann zu erwarten, wenn die freie Enthalpie ΔG bzw. die freie Energie ΔF für den Prozess negativ wird, es müssen also entropische und enthalpische Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Eine „Mean-Field“-Theorie von Flory und Huggins²¹ benutzt als Modell ein Gitter, an dessen Plätzen die Monomere angeordnet werden. Kleinen Molekülen, wie freien Monomeren, stehen dabei alle Gitterplätze mit Ausnahme der bereits besetzten zur Verfügung. Anders sind die Verhältnisse, wenn die Monomere zu einer Polymerkette verbunden sind. Nur für das erste Kettenglied ergeben sich sehr viele Anordnungsmöglichkeiten; das zweite Monomer dagegen kann nur auf einen der Z Gitterplätze, die zum ersten Segment benachbart sind, gesetzt werden. Für die weiteren Monomere ergeben sich dann noch $Z-1$ Anordnungsmöglichkeiten. Mit diesem Modell lässt sich die Mischungsentropie für zwei Polymerschmelzen berechnen. Es ergibt sich schließlich, dass die Mischungsentropie pro Gitterplatz um so geringer wird, je länger die Ketten der Polymere sind.

Ideale Mischungen tragen keine Mischungswärmen zur freien Energie bei, Polymerschmelzen aber verhalten sich nichtideal; man zieht deswegen so genannte Exzessgrößen heran, welche die nichtidealen Wechselwirkungen berücksichtigen. Näher beschrieben wird diese Nichtidealität der Mischungswärme durch den so genannten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} :^{20, 22}

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{kT} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right).$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die thermodynamische Temperatur und Z die Anzahl der nächsten Nachbarn einer Wiederholungseinheit im Gitter; ε_{AA} , ε_{BB} und ε_{AB} geben die Wechselwirkungsenergien gleichartiger und verschiedener Wiederholungseinheiten an. Für die meisten Monomerpaare ergeben sich kleine, positive Werte, was bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen A- und B-Wiederholungseinheiten ungünstig ist, folglich auch Kontakte zwischen beiden Monomeren ungünstig sind. Letztendlich erhält man für die freie Energie des Mischungsvorgangs pro Gitterplatz:^{20, 22}

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B.$$

Die ersten beiden Summanden, welche kleine negative Werte annehmen, berücksichtigen dabei die entropischen Wechselwirkungen und der dritte Summand den Anteil der Mischungswärme. Dieser Anteil wirkt im Allgemeinen einer (freiwilligen) Mischung entgegen und kann durch die geringe Mischungsentropie meist nicht kompensiert werden; mit

anderen Worten: Die freie Energie nimmt insgesamt positive Werte an. Als Konsequenz daraus ergibt sich (bei nicht zu hoher Temperatur) eine Phasenseparation beim Versuch, zwei Polymerschmelzen miteinander zu mischen.

Bei Blockcopolymeren ist die Situation anders, weil die inkompatiblen Blöcke durch eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind. Somit geschieht die Trennung der Phasen auf einer kleineren Längenskala, man spricht von Mikrophasenseparation.

Der einfachste Fall ist ein symmetrisches AB-Diblockcopolymer mit gleichen Anteilen von A- und B-Monomeren:

$$f_A = \frac{N_A}{N} = f_B = \frac{N_B}{N} = 0.5.$$

N_A und N_B bedeuten dabei die jeweiligen Anzahlen der Wiederholungseinheiten der Blöcke A und B, N ist die Summe aus beiden, also der gesamte Polymerisationsgrad; näherungsweise entsprechen f_A und f_B den Volumenbrüchen.

Das Produkt $\chi_{AB}N$ kann man als Maß für die Kompatibilität der Blöcke A und B heranziehen. Theoretische Ansätze sagen nun voraus,¹⁶ dass, von sehr niedrigem $\chi_{AB}N$ kommend zu größeren Werten gehend (beispielsweise durch Temperaturniedrigung, da gilt: $\chi_{AB} \propto T^{-1}$), bei $\chi_{AB} \approx 10.5$ ein Übergang von der ungeordneten Schmelze in den mikrophasenseparierten Zustand durchlaufen wird. Es ergibt sich eine aus Lamellen aufgebaute Struktur. Bei dieser Strukturbildung kommen nun zwei entgegengesetzte Tendenzen ins Spiel. Einerseits versucht das System, aus enthalpischen Gründen die einzelnen Blöcke auf Distanz zu halten und das Grenzflächengebiet zwischen den Blöcken zu minimieren, andererseits müssen die Ketten dabei eine gestreckte Konformation annehmen, wobei sie gleichzeitig der Beschränkung der Inkompressibilität der Polymerschmelze unterliegen. Gestreckte Konformationen sind aber „unwahrscheinlicher“, was bedeutet, dass der Vorgang entropisch ungünstig ist.

Die Theorie unterscheidet zwischen den Grenzfällen der schwachen Separation („weak segregation limit“, WSL) für $\chi_{AB}N$ -Werte um den Schwellenwert von 10.5 bis hin zu $\chi_{AB} \approx 12$ und der starken Separation („strong segregation limit“, SSL) für sehr viel größeres $\chi_{AB}N$ (ca. 50-100). Im zweiten Fall sind die enthalpischen Wechselwirkungen dominant, es resultieren Lamellen, die aus fast reinen Domänen von A- und B-Blöcken bestehen. Die Phasengrenze mit der Breite a zwischen den Lamellen ist gut definiert und sehr eng, es gilt: $a \propto \chi^{-1/2}$. Eine Folge davon ist ein Zusammensetzungsprofil, das sich annähernd durch eine Stufenfunktion beschreiben lässt; die Lamellenperiode L gehorcht der Beziehung $L \propto N^{2/3}$. Innerhalb des Bereichs der schwachen Separation dagegen wird ein fast sinusförmiges Zusammensetzungsprofil erhalten. Die Amplitude dieser Sinusfunktion wächst von 0 (für $\chi_{AB} \approx 10.5$) mit zunehmendem $\chi_{AB}N$, was dem Separationsprozess den Charakter eines Übergangs zweiter Ordnung verleiht. Für die Periode L findet man $L \propto N^{1/2}$. Auch für das Gebiet zwischen den Grenzfällen der starken und schwachen Separation gibt es theoretische Untersuchungen, welche unter anderen das Ergebnis $L \propto N^{4/5}$ liefern.²³ Ein weiteres Skalierungsverhalten mit $L \propto N^1$ wird in der Literatur als super-starke Separation („super strong segregation limit“, SSSL) bezeichnet.²⁴

Für von 0.5 stärker abweichende Werte von f_A bzw. f_B erhält man andere als lamellare Strukturen. Bei sehr kleinem f_A findet man eine Phase mit kugelförmigen A-Domänen in einer B-Matrix, eine Struktur mit kubisch-innenzentrierter „Elementarzelle“. Erhöht man den A-Anteil in der Blockcopolymerkette, so gelangt man zu einer zylindrischen Phase; hier sind aus A-Blöcken bestehende Zylinder hexagonal in einer B-Matrix angeordnet. Des Weiteren wurde

die bikontinuierliche gyroide Phase gefunden. Wird f_A weiter erhöht, so durchläuft man jenseits der lamellaren Phase die erwähnten Morphologien in umgekehrter Reihenfolge, die Strukturen sind nun invers, es sind also beispielsweise B-Kugeln in eine A-Matrix eingebettet. Das theoretisch vorausgesagte Phasendiagramm stimmt relativ gut mit dem experimentell für Poly(isopren-*block*-styrol) gefundenen (siehe Abb. 1.1.3) überein.^{25, 26} Eine Abweichung ist beispielsweise, dass im Experiment zwischen lamellarer und kubischer Phase noch eine weitere Struktur auftritt (perforierte Schichten), welche vermutlich nur eine metastabile Phase darstellt.²²

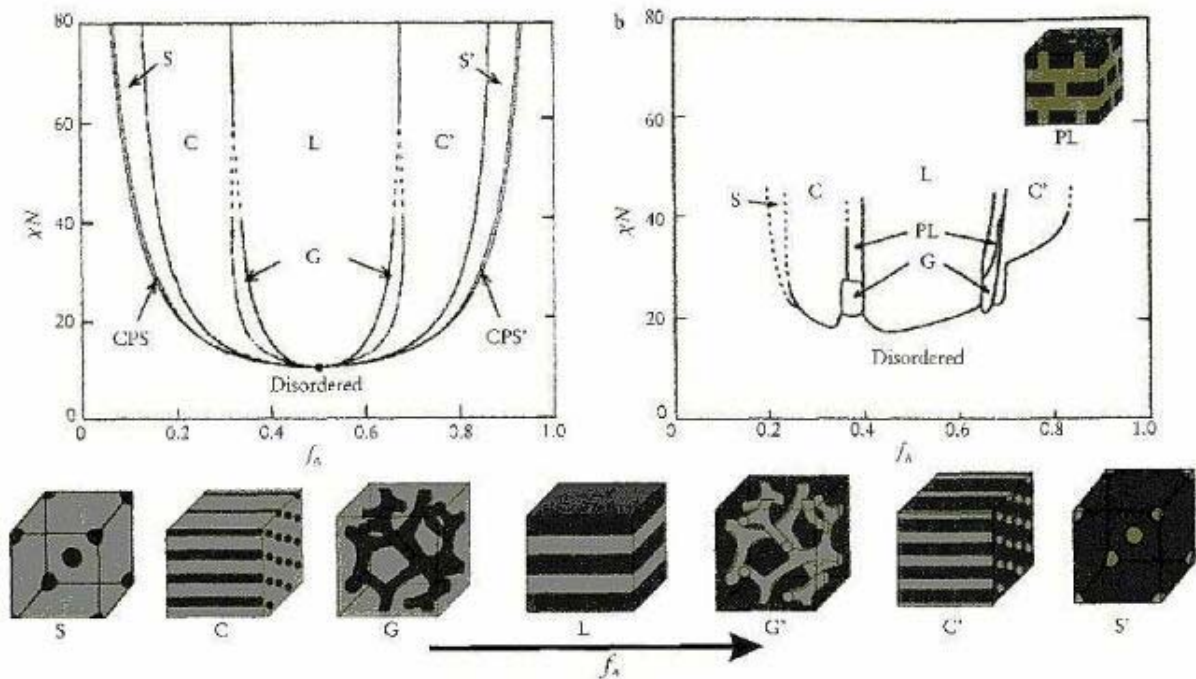


Abb. 1.1.3: Theoretisches Phasendiagramm für ein AB-Diblockcopolymer (links) und experimentell ermitteltes Phasendiagramm (rechts) für Poly(isopren-*block*-styrol). Darunter sind die Schemata für die verschiedenen Strukturen angegeben: Kugelpase mit kubisch innenzentrierter Einheitszelle (S), hexagonale Zylinderphase (C), gyroide Phase (G), lamellare Phase (L) und die entsprechenden inversen Morphologien (G', C', S'). Im theoretischen Phasendiagramm gibt es weiterhin noch einen schmalen Bereich mit dicht gepackten Kugeln (CPS, CPS') und im experimentellen Diagramm tritt eine Phase mit perforierten Schichten (PL) auf.²⁶

Es gibt auch Blockcopolymer mit drei (oder mehr) Blöcken. Sind die beiden äußeren der drei Blöcke gleich (ABA-Triblockcopolymer), so werden im Allgemeinen die gleichen Strukturen wie bei AB-Diblockcopolymeren gebildet. Geht man jedoch zu drei verschiedenen Blöcken (ABC-Triblockcopolymer) über, wird die Situation erheblich komplizierter und man gelangt zu einer Vielzahl neuer, interessanter Strukturen.²²

1.2 Mizellbildung

Lösungen von Blockcopolymeren zeigen eine weitere Form der Selbstorganisation, wenn das Lösungsmittel selektiv für einen der beiden Blöcke ist.^{8, 9, 10, 27, 28} Es bilden sich Aggregate, so genannte Mizellen. Die Mizellen können verschiedene Gestalten annehmen, in den allermeisten Fällen ist dies die Kugelform; seltener sind stäbchen- oder blättchenförmige Mizellen; Blättchenmizellen können gekrümmt und in sich geschlossen sein, so dass sich große Hohlkugeln, so genannte Vesikel, bilden.

Das Innere der Mizellen (Mizellkern) besteht aus den unlöslichen Blöcken, während die Mizellschale (bzw. Corona) aus den löslichen Polymerteilen gebildet wird.

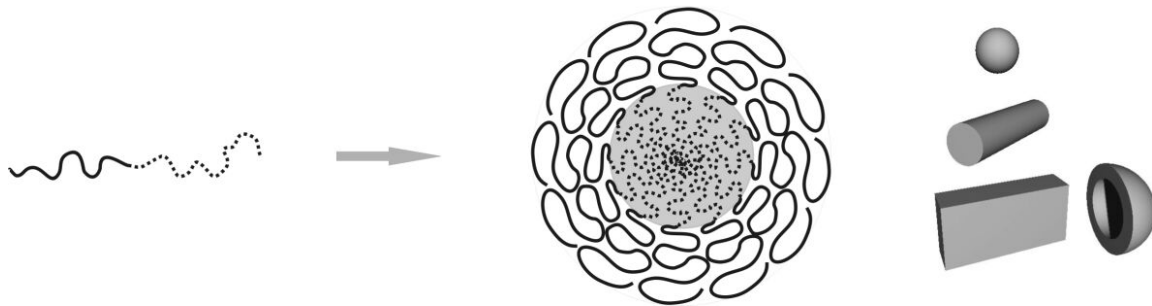


Abb. 1.2.1: Schema zur Mizellbildung; Aggregation eines Diblockcopolymers. Mögliche Formen sind Kugeln, Stäbchen und Blättchen. Letztere können auch zu Vesikeln geschlossen sein (im Bild als Querschnitt einer Hohlkugel dargestellt).

1.2.1 Amphiphile Blockcopolymere

Eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Mizellen weisen so genannte amphiphile Blockcopolymere^{12, 29, 30} auf. Diese stellen einen Spezialfall von Blockcopolymeren dar. Hier ist die Inkompatibilität der Blöcke besonders deutlich; sie zeigen ausgeprägte hydrophobe und hydrophile Eigenschaften. Beispiele sind in Abb. 1.2.2 aufgeführt.

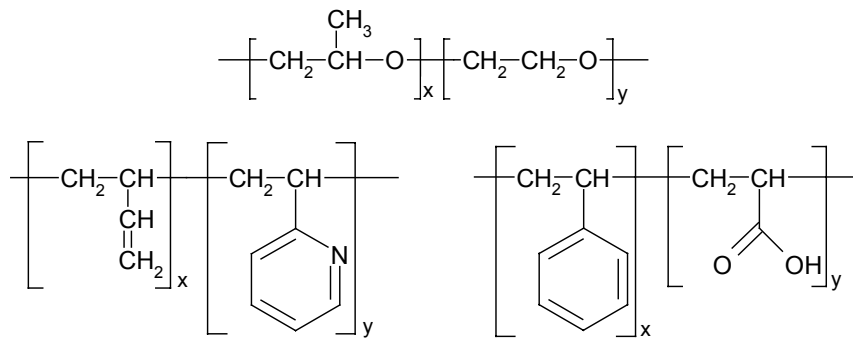


Abb. 1.2.2: Beispiele amphiphiler Blockcopolymerer; oben: Poly(propylenoxid-*block*-ethylenoxid); unten (von links nach rechts): Poly(butadien-*block*-2-vinylpyridin), Poly(styrol-*block*-acrylsäure).

Im Idealfall lösen sich amphiphile Blockcopolymerer sowohl im wässrigen, als auch im typisch organischen Medium unter Bildung von Mizellen. In ihren Eigenschaften ähneln sie sehr den klassischen Tensiden; diese stellen eine weitere wichtige, bereits seit langem gut untersuchte Gruppe von amphiphilen, selbstorganisierenden Systemen dar.

1.2.2 Tenside

Tenside³¹ bestehen im Allgemeinen aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Alkylrest. Je nach Art der Kopfgruppe unterscheidet man anionische, kationische, zwitterionische und nichtionische Tenside. Wichtige anionische Tenside sind Alkylsulfonate und Alkylsulfate. Eine kationische Kopfgruppe ist beispielsweise die Trimethylammoniumgruppe. Bei zwitterionischen Tensiden ist die Betaingruppe zu nennen. Typische nichtionische Tenside sind Alkyl-oligoethylenglykolether (auch genannt: Alkyl-Polyethylenoxide, $\text{C}_x(\text{EO})_y$).³² Diese sind deswegen interessant, weil sie eine starke strukturelle Verwandtschaft zu amphiphilen Blockcopolymeren mit Polyethylenoxidblöcken besitzen.

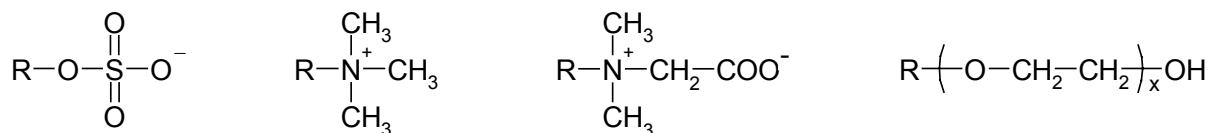


Abb. 1.2.3: Einteilung von Tensiden nach Art ihrer Ladung. „R“ bezeichnet einen Alkylrest. Von links nach rechts: anionisches Tensid (mit Sulfat-Kopfgruppe), kationisches Tensid (mit Trimethylammonium-Kopfgruppe), zwitterionisches Tensid (mit Betain-Kopfgruppe) und nichtionisches Tensid (mit Polyethylenoxid-Kopfgruppe).

1.2.3 Thermodynamik der Mizellbildung

Bei Tensiden beobachtet man im Allgemeinen eine Mizellbildung erst ab einer so genannten kritischen Mizellbildungskonzentration („critical micelle concentration“, CMC), die sich darin äußert, dass sich die Konzentrationsabhängigkeit von Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Oberflächenspannung deutlich ändert.³¹

Die Mizellbildung in verdünnten wässrigen Lösungen lässt sich formal wie eine chemische Reaktion behandeln. Dabei formieren sich Z Unimere, d.h. freie Tensidmoleküle (oder amphiphile Blockcopolymere), zu einer Mizelle mit der Aggregationszahl Z .

Ein anderes Modell betrachtet die Mizellbildung als eine Art Phasentrennung, wobei das Mizellinnere eine „Pseudophase“ bildet, die einer (aus Alkylketten bestehenden) Flüssigkeit ähnlich ist. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die „freie Oberflächenenergie“ der Mizelle. Die Sichtweise der Mizellbildung als Phasenseparation lässt sich v.a. gut auf die Mizellbildung von Blockcopolymeren anwenden, da sie an die Mikrophasenseparation der reinen Blockcopolymere erinnert.

In thermodynamischer Hinsicht kommen bei der Bildung von (Tensid-)Mizellen zwei gegenläufige energetische Effekte ins Spiel.³³ Die freie Standardenthalpie der Mizellbildung setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen:

$$\Delta G_m^0 = \Delta U_m^0 + W_m$$

Der erste Term ist negativ und beruht auf dem so genannten „hydrophoben Effekt“, d.h. durch Transfer der hydrophoben Ketten ins Mizellinnere wird der energetisch ungünstige Kontakt mit dem Solvens minimiert. Einer Mizellbildung entgegen wirkt die Abstoßung von ionischen Kopfgruppen, welche durch den positiven Term W_m beschrieben wird.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Entropie des Mizellbildungsprozesses positiv ist. Zwar gehen die Unimere in einen Zustand höherer Ordnung über, doch wird bei der Entsolvatisierung der Unimere wieder Wasser frei. Zusätzlich bringt auch die günstigere Konfiguration der Ketten im flüssigkeitsähnlichen Inneren der Mizellen einen Entropiegewinn.³¹

1.2.4 Die Mizellform

Für Tensidsysteme entwickelten Israelachvili et al.^{34, 35} ein einfaches Modell, welches allein aus einer geometrischen Betrachtung heraus eine theoretische Vorhersage der Mizellform erlaubt. Für das Volumen V bzw. die Oberfläche A einer Kugelmizelle gelten:

$$V = \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 = Z \cdot v,$$

$$A = 4\pi \cdot R^2 = Z \cdot a.$$

Dabei ist R der Kugelradius, Z die Aggregationszahl, v das Volumen eines Alkylrests und a die Fläche, die einer Kopfgruppe auf der Kugeloberfläche zur Verfügung steht.

Der Kugelradius ergibt sich demnach zu:

$$R = \frac{3v}{a}.$$

Im Gleichgewicht hat die Kopfgruppe der Mizelle eine optimale Fläche von a_0 . Beim Wachstum einer Kugelmizelle kann der Radius einen Schwellenwert von l_c (welcher kleiner als die völlig gestreckte Kette sein muss) nicht überschreiten. Damit ergibt sich eine kritische Bedingung für die Bildung von Kugelmizellen:

$$\frac{v}{a_0 \cdot l_c} = \frac{1}{3}.$$

Der Wert $v/(a_0 l_c)$ wird auch Packungsparameter genannt. Unter der Beschränkung, dass die Kopfgruppen die optimale Fläche einnehmen, ist eine Erhöhung des Packungsparameter über $1/3$ hinaus bei Beibehaltung der Kugelstruktur *nicht* möglich. Nach dem Modell sind nun vielmehr Zylindermizellen begünstigt. Eine weitere Erhöhung des Packungsparameters über $1/2$ hinaus führt zu einer neuen Form, nämlich Scheibchen. Die Schwellenwerte der Packungsparameter ergeben sich, indem man (analog zur Kugelform) Oberfläche und Volumen zueinander in Beziehung setzt.

Zur Beschreibung der Mizellbildung von Blockcopolymeren in Lösung können, ähnlich wie bei der Mikrophasenseparation des reinen Polymers, Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter herangezogen werden.³⁶ Neben dem Wechselwirkungsparameter χ_{AB} zwischen den Blockmonomeren müssen dann zusätzlich auch die Wechselwirkungsparameter der beiden Monomerarten zum Solvens, χ_{AS} und χ_{BS} , betrachtet werden. Bei amphiphilen Blockcopolymeren sind wegen der sehr unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung sehr hohe χ_{AB} -Werte zu erwarten. Wenn beispielsweise der B-Block in einem selektiven Lösungsmittel gut löslich ist, dann äußert sich das darin, dass der Wechselwirkungsparameter dieses Blocks mit dem Solvens klein ist, während der Wechselwirkungsparameter des A-Blocks mit dem Lösungsmittel sehr groß ist.

$$\chi_{AB} \approx \chi_{AS} \gg \chi_{BS}$$

In diesem Fall wären also Mizellen mit einem aus A-Blöcken bestehenden Kern zu erwarten.

Bei amphiphilen Blockcopolymeren lassen sich Zusammenhänge zwischen Kernradien R_c , Aggregationszahlen Z und Polymerisationsgraden der A-Blöcke N_A von sphärischen Mizellen mit einem ähnlichen Formalismus wie bei Tensiden abschätzen. Man erhält:

$$R_c = \frac{3N_A v_0}{b^2},$$

$$Z = \frac{36\pi \cdot v_0^2 \cdot N_A^2}{b^6}.$$

Hier ist nun v_0 das Volumen eines Monomeren des A-Blocks und b die Distanz der Corona-Ketten zueinander. Bemerkenswert ist die formale Ähnlichkeit des Skalierungsverhaltens ($R_c \sim N_A$) zur super-starken Separation (SSSL).

Tatsächlich findet man bei einer Reihe von Blockcopolymeren experimentell ein Verhalten, das bezüglich des Polymerisationsgrades N_A der theoretischen Vorhersage nahe kommt:

$$Z \propto N_A^\alpha \cdot N_B^{-\beta}$$

mit $\alpha = 1.93$ und $\beta = 0.79$.

Auch nichtionische Tenside des Typs $C_x(EO)_y$ zeigen dieses Skalierungsverhalten.

Die Größe b^2 , die in obigen Gleichungen auftritt, kann mit der (optimalen) Fläche pro Kopfgruppe bei Tensiden verglichen werden. Bei Blockcopolymermizellen zeigt sich aber, dass b keine Konstante ist, sondern mit der Länge des B-Blocks steigt. Experimentell findet man:

$$b = b_0 \cdot N_B^{0.14},$$

wobei b_0 die auf den Polymerisationsgrad $N_B = 0$ extrapolierte Kettendistanz ist.

Für einen (eher qualitativen) Vergleich mit Tensiden lässt sich für spezifische Blockcopolymer/Solvens-Systeme ein Packungsparameter herleiten:

$$\Delta = \frac{v_0^{2/3}}{b^2} = \frac{v}{a \cdot l},$$

wobei hier $a = b^2$, $v = N_A v_0$ und $l = N_A v_0^{1/3}$ ist.

1.2.5 Zylindermizellen

Das Interesse an nichtsphärischen und anisometrischen Mizellen ist ziemlich groß, da sie weitaus seltener als Kugelmizellen auftreten. Nach dem Packungsparameter-Formalismus sind solche Aggregate dann zu erwarten, wenn der Raumbedarf der Ketten im Mizellkern relativ groß, und der Platzbedarf der Kopfgruppen (oder Coronaketten) relativ klein ist. Als anisometrische Formen kommen zylinder- und scheibenartige Aggregate in Frage. Letzteres ist bei Lamellen, d.h. Doppelschichten aus amphiphilen Molekülen der Fall. Eine spezielle Form ist das Vesikel, welches durch eine gekrümmte, in sich geschlossene Doppelschicht die Gestalt einer großen Hohlkugel annimmt.³⁷

Besonders interessant sind stäbchen- oder zylinderförmige Aggregate, nicht zuletzt auf Grund ihrer rheologischen Eigenschaften.³⁸ Der Terminus „Stäbchen“ ist dabei nicht immer treffend, da ein zylinderförmiges Aggregat nur bis zu einer gewissen Länge die damit implizierte Steifheit aufweist. Zylindermizellen können aber flexibel sein und auch zu sehr großen Konturlängen anwachsen. Die Länge eines Segments, innerhalb der die Mizelle als steif betrachtet werden kann, nennt man auch Persistenzlänge l_p . Ist die Mizelle wesentlich größer als die Persistenzlänge, so spricht man auch von „wurmartigen“ Mizellen³⁹ („wormlike micelles“). Bei höheren Konzentrationen können solche Mizellen auch Netzwerke bilden, deren dynamische Eigenschaften (siehe auch Kapitel 2.1.2) mit denen von Polymerlösungen⁴⁰ vergleichbar sind. Deswegen findet man auch die Bezeichnung „polymerartige Mizellen“, wobei sich der Begriff „polymerartig“ nicht auf die Unimere, sondern auf die Mizellen als Ganzes bezieht. Ein entscheidender Unterschied zu Polymeren in Lösung ist hierbei, dass die Wurmmizellen Austauschphänomenen unterliegen. Beispielsweise können Mizellen in zwei kürzere Bruchstücke gespalten werden. Hierfür muss Energie zugeführt werden, da an den Bruchstellen sphärische Endkappen gebildet werden, welche energetisch nicht bevorzugt sind.

Nach dem einfachen Modell von Israelachvili sind Zylinder dann zu erwarten, wenn der Packungsparameter einen bestimmten Wert ($1/3$) übersteigt. Tatsächlich erklärt dies, warum ionische Tenside manchmal einen Kugel-Stäbchen-Übergang bei erhöhter Salzkonzentration zeigen.^{33, 41, 42} Mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie lässt sich dies qualitativ folgendermaßen deuten: Die Ladungswolke um die Mizellen wird mit steigender Ionenstärke kleiner. Damit verringert sich auch die Abstoßung der Kopfgruppen, d.h. ihr Platzbedarf wird kleiner, was den Übergang zur Stäbchenform begünstigt.

Die Bildung von Zylindermizellen in verdünnter wässriger Lösung wurde bei verschiedenen Tensiden beobachtet. Bekannte Beispiele sind kationische Tenside des Typs Alkyltrimethylammoniumbromid in Salzlösung, wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)⁴³ oder Cetylpyridinium mit Salicylat als Gegenion.⁴⁴ Unter den anionischen Tensiden ist beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS) in Natriumbromidlösung zur Bildung von Zylindermizellen fähig.⁴⁵

Des Weiteren sind auch beispielsweise Tetradecyldimethylaminoxid⁴⁶ sowie viele Tensidmischungen und ternäre Systeme,⁴⁷ wie z.B. Natriumbromidlösung, Cetylpyridiniumbromid und Hexanol,⁴⁸ in der Lage, Zylindermizellen zu bilden.

Auch bei einigen nichtionischen Tensiden mit Polyethylenoxid-Kopfgruppen treten Zylindermizellen in einem gewissen Konzentrations- und Temperaturbereich auf, vorausgesetzt, die Kopfgruppe ist nicht zu lang.^{32, 49}

Die Beispiele amphiphiler Blockcopolymere, welche in Wasser Wurmizellen bilden, sind nicht allzu zahlreich. Schon relativ lange bekannt ist die Bildung von Zylindermizellen durch ein Propylenoxid-Ethylenoxid-Propylenoxid-Triblockcopolymer,^{50, 51} welches bei erhöhten Temperaturen (im Bereich 60-70°C) einen Kugel-Stäbchen-Übergang aufweist.

Ähnlich ist das Ergebnis einer Untersuchung von Polymeren des Typs Poly(butyleneoxid-*block*-ethylenoxid)⁵², welche ergab, dass das Polymer mit der geringsten Ethylenoxid-Blocklänge bei höheren Temperaturen Zylinder bildet.

Bei „kurzgeschorenen“ Blockcopolymermizellen aus Polymeren des Typs Poly(styrol-*block*-acrylsäure) bzw. Poly(styrol-*block*-ethylenoxid) mit relativ kurzen hydrophilen Blöcken wurden ebenfalls Stäbchenmizellen gefunden.^{53, 54, 55}

Im Fall von Unimeren des Typs Poly(2-hydroxyethyl-vinylether-*block*-*n*-butyl-vinylether)⁵⁶ stellte sich heraus, dass bei längeren hydrophoben Blöcken (*n*-Butyl-vinylether) die Bildung von Zylindermizellen begünstigt ist.

Von Zylindermizellen aus Polymeren des Typs PB-PEO (Poly(butadien-*block*-ethylenoxid))^{57, 58, 59, 60} wurde ebenfalls berichtet. In einer Untersuchung von mehreren Polymeren dieser Art⁶⁰ wurden nur bei einem Polymer mit relativ ausgewogenem Blocklängenverhältnis Zylinder bei niedrigen Konzentrationen gefunden. Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen bewiesen, dass die Wurmizellen teilweise miteinander vernetzt sein können und sehr große Konturlängen aufweisen. Ihre Flexibilität ermöglicht auch die Bildung von geschlossenen Schleifen. Nicht geschlossene Mizellen dagegen weisen an ihren Enden sphärische „Kappen“ auf. Die Radien von Zylinder und Endkappen verhalten sich wie 2:3, was im Einklang mit den Israelachvili-Formalismen steht.

Rein qualitativ gilt, dass für die Bildung von Zylindermizellen die hydrophilen Blöcke nicht zu lang sein sollten, da dies den Platzbedarf auf der Kernoberfläche erhöhen und somit die

Kugelgestalt begünstigen würde. Andererseits scheint auch die Länge des hydrophoben Blocks einen gewissen Einfluss zu haben; im Allgemeinen ist die Bildung von Zylindern also eher bei kürzerkettigen Blockcopolymeren mit ausgewogenem Blocklängenverhältnis zu erwarten. Die stark asymmetrischen Grenzfälle der „kurzgeschorenen“ („crew cut“; mit dünner Corona) und der „haarigen“ („hairy“, mit dicker Corona) Mizelle erlauben dagegen wohl nur in Ausnahmefällen den Übergang zur Zylinderstruktur.

Bei gegebener Polymerstruktur kann, wie erwähnt, auch ein durch Temperaturänderung induzierter Kugel-Stäbchen-Übergang auftreten. Normalerweise findet man, dass Stäbchen sich bei höheren Temperaturen in Kugeln umwandeln. Bei Blockcopolymeren bzw. Tensiden mit Polyethylenoxid als hydrophilen Anteil scheint das Verhalten umgekehrt zu sein. Verantwortlich ist hier die verminderte Löslichkeit der Ethylenoxidgruppen bei erhöhten Temperaturen; frei werdendes Hydratwasser verkleinert dann den Platzbedarf a auf der Kernoberfläche und erlaubt den Übergang zur Zylinderform.^{32, 49, 51, 52}

1.3 Flüssigkristalle und Mesophasen

Die Begriffe Flüssigkristall („liquid crystal“, LC) und Mesophase³¹ bezeichnen Zwischenformen von Materie, die in struktureller Hinsicht zwischen flüssigkeitsähnlich und festkörperähnlich (d.h. kristallin) angesiedelt sind.

Von „flüssigkristallin“ spricht man meist bei Phasen, die von niedermolekularen Verbindungen oder nichtassozierten Polymeren gebildet werden. Voraussetzung dabei ist ein relativ steifer, anisotroper Molekulaufbau. Je nach Architektur können calamitische, d.h. aus stäbchenartigen Molekülen bestehende, sowie discotische, d.h. aus scheibchenförmigen Molekülen bestehende Flüssigkristallphasen unterschieden werden. Bei den calamitischen Flüssigkristallen ist die nematische Phase die „flüssigkeitsähnlichste“ Struktur. Die Stäbchen haben hier nur eine Vorzugsrichtung. Zusätzlich zur Vorzugsorientierung weist die smektische Phase eine Ordnung der Molekülschwerpunkte auf, wodurch es zur Bildung einer Schichtenstruktur kommt. Diese Phase steht einer „kristallinen“ Ordnung wesentlich näher als die nematische Phase. Der Ordnungsgrad der so genannten cholesterischen Phase mit ungeordneten Molekülschwerpunkten in einer Schichtenanordnung ist zwischen nematischer und smektischer Phase zu finden. Wegen des chiralen Charakters der calamitischen Einheiten kommt es dabei von Schicht zu Schicht zu einer schraubenartigen Verdrehung der Vorzugsorientierung. Die cholesterische Phase war das erste, von Reinitzer im Jahr 1888 entdeckte flüssigkristalline System und verdankt ihren Namen dem Cholesterylbenzoat, welches beim Schmelzen diese LC-Phase bildet.

Da die Entstehung von Flüssigkristallen bzw. deren Phasenübergänge von der Temperatur der (meist reinen) Stoffe abhängig ist, spricht man auch von „thermotropen Flüssigkristallen“. Anders ist es bei Stoffen, die abhängig von der Konzentration verschiedene Strukturen ausbilden. Man nennt dies ein „lyotropes Phasenverhalten“.

Typische Beispiele für lyotrope Mesophasen bildende Substanzen sind Tenside und amphiphile Blockcopolymere. Mizellen, deren Entstehung in verdünnter Lösung bereits besprochen wurde (Abschnitt 1.2), bilden gewissermaßen die Basis eines solchen Phasenverhaltens. Bei erhöhten Konzentrationen beobachtet man auf Grund von sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen den Aufbau einer Fernordnung, d.h. die Mizellen ordnen sich in einem Gitter an. Erhöht man die Konzentration noch weiter, so ändern auch die Mizellen selbst ihre Gestalt.

Eine typische Phasenabfolge bei Tensiden³⁷ (sowie auch bei amphiphilen Blockcopolymeren) ist die Bildung von sphärischen Mizellen, die bei steigender Konzentration durch Bildung einer kubisch-innenzentrierten Phase eine Fernordnung aufweisen. Noch höhere Konzentrationen lassen die Gitterkonstanten schrumpfen, indem die Mizellen näher zusammen rücken. Diese Möglichkeit stößt irgendwann an ihre Grenzen und die Mizellen wachsen zu langen, zylinderförmigen Aggregaten zusammen, die hexagonal angeordnet sind (H-Phase). Am Ende des Konzentrationsbereichs werden aus den Zylindern dann Lamellen bzw. Doppelschichten (lamellare Phase, L_α). Unter Umständen kann es auch zur Bildung von inversen Strukturen kommen; beispielsweise besteht dann die kontinuierliche Matrix der hexagonalen Phase aus den hydrophoben Einheiten. Insgesamt ergibt sich also ein Bild, das dem Verhalten von reinen Blockcopolymeren (siehe Abschnitt 1.1.2) sehr ähnelt. Der Unterschied ist, dass beim lyotropen Phasenverhalten amphiphiler Verbindungen v.a. die Konzentration als strukturgebender Parameter auftritt, während die Morphologie von Blockcopolymeren durch das Blocklängenverhältnis sowie dem Produkt χN bestimmt wird.

Neben diesen sehr häufigen Phasen gibt es noch eine Vielzahl anderer Strukturen. Besonders reich ist das Verhalten von ternären Systemen (Tensid/Cotensid/Wasser).⁶¹ Auch typische Strukturen, die den thermotropen Flüssigkristallen ähnlich sind, können gebildet werden, beispielsweise lyotrope Nematenn mit zylinderförmigen Untereinheiten (N_c-Phase).

Erwähnenswert ist auch das Phasenverhalten nichtionischer Tenside vom Typ C_x(EO)_y,³² da diese amphiphilen Verbindungen in ihrer Konstitution den amphiphilen Blockcopolymeren recht ähnlich sind.

Untersuchungen zum Phasenverhalten von amphiphilen Blockcopolymeren vom Typ Poly(ethylenoxid-*block*-propylenoxid-*block*-ethylenoxid) in Wasser wurden erstmals 1994 veröffentlicht.^{62, 63} Insgesamt wurde ein mit Tensiden vergleichbares Verhalten mit sehr typischen Strukturen gefunden. Erwähnenswert ist die bikontinuierliche L₃-Phase (Schwammphase) bei einem Polymer mit kleinem hydrophilen Anteil.⁶⁴

Weitere umfangreiche Untersuchungen an Blockcopolymeren dieser Art wurden von Alexandridis et al. veröffentlicht.⁶⁵

Andere Typen von Blockcopolymeren, deren Phasenverhalten gut untersucht ist, sind Poly(ethylethylen-*block*-ethylenoxid)⁶⁶ und Poly(butadien-*block*-ethylenoxid).^{60, 67} Auch hier ergibt sich wieder ein ähnliches Phasenverhalten wie bei niedermolekularen amphiphilen Verbindungen, außer bei Polymeren, die bereits in verdünnter Lösung Zylinder bilden, welche sich dann bei Konzentrationserhöhung in ein hexagonales Muster einordnen.

Interessant ist das Verhalten eines symmetrischen Triblockcopolymers mit Polyethylenoxid als Seiten- und Polyisobutylenn als Mittelblock.⁶⁸ Als geordnete Struktur tritt nur eine lamellare Phase auf, während in verdünnter Lösung drei verschiedene Arten von Mizellen zu finden sind.

1.4 Mesoporöse Silikate

Lyotrope Flüssigkristalle sind unter anderem deswegen interessant, weil sie die Herstellung strukturierter, mesoporöser Silikate erlauben.

Eine hervorstechende und interessante Eigenschaft mesoporöser Silikate (und poröser Materialien im Allgemeinen) ist deren Möglichkeit zur Adsorption, woraus sich diverse Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der heterogenen Katalyse sowie beim Einsatz in Trennprozessen (Molekularsiebe, Membranen) ergeben. Verschiedene Typen von Adsorption erlauben auch eine Einteilung von porösen Materialien.⁶⁹ Etwas greifbarer ist die IUPAC-Klassifizierung poröser Materialien,⁷⁰ welche die Porenweite zum Kriterium hat. Demnach gibt es drei Klassen: Mikroporöse Materialien mit Porenweiten unterhalb 2 nm, mesoporöse mit Porenweiten von 2 - 50 nm sowie makroporöse, deren Porenweiten jenseits der unteren Grenze von 50 nm liegen.

Die IUPAC-Einteilung sortiert demnach alle Zeolithe in den mikroporösen Bereich ein. Zeolithe wurden erstmals 1756 von Cronstedt entdeckt. Nach Breck⁷¹ sind Zeolithe kristallisierte, hydratisierte, Alkali- und Erdalkalitionen enthaltende Alumosilikate, die zu den Gerüstsilikaten gehören. Dabei bilden SiO_4 - und AlO_4 - Tetraeder zusammen mit den anderen Metallionen eine Porenstruktur. Ein typisches Beispiel für einen natürlich vorkommenden Zeolith ist der Faujasit mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CaAlSi}_{10}\text{O}_{28} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$. Zeolithe zeichnen sich durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche und einer für viele Prozesse katalytischen Wirkung aus. Eingesetzt werden sie beispielsweise auch als Molekularsiebe und als Ionenaustauscher.

Zum Bereich der makroporösen Materialien zählen verschiedene Gläser. Ein Beispiel ist das Vycor-Glas.⁷² Dessen Herstellungsprinzip beruht auf dem Zusammenschmelzen einer Mischung, die im Wesentlichen Bor- und Siliziumoxid enthält. Es findet eine Separation in zwei kontinuierliche Phasen statt, wovon die eine (Boro-Silikatphase) selektiv herausgelöst werden kann.

Mesoporöse Materialien⁷³ führten lange ein Schattendasein, bevor Kresge et al. 1992 mit einem völlig neuen Ansatz die Herstellung hochgeordneter Silikate mit sehr enger Porengrößenverteilung gelang.¹⁴ Die Synthese basiert auf einem Hydrothermalverfahren, bei dem eine Cetyltrimethylammoniumbromidlösung mit einer Ammoniumsilikatlösung gemischt wird. Aus dem festen Produkt werden die organischen Anteile durch Calcinierung entfernt. Das mesoporöse Produkt, welches die Autoren MCM-41 nannten, besitzt ein hoch geordnetes, hexagonales Porensystem mit einer Periodizität von 4.5 nm. Dieselbe Gruppe zeigte weiterhin, dass eine Kontrolle von Porenabstand und -weite möglich ist, zum einen durch Verwendung anderer Tenside, zum anderen durch Zugabe organischer Bestandteile (Mesitylen), so dass letztendlich Porengrößen von 1.5 – 10 nm zugänglich sind. Auch gelang (bei höheren Tensidkonzentrationen) die Synthese anderer Strukturtypen, beispielsweise das MCM-48 mit einer kubischen Phase und das MCM-50 mit einer stabilisierten lamellaren Phase. Die neue Materialklasse, die nun durch diese Methode zugänglich war, wurde als M41S-Familie bezeichnet.⁷⁴

Die „Entdecker“ des MCM-41 nannten ihr Präparationsverfahren „Flüssigkristall-Templat-Mechanismus“ und implizierten damit gewissermaßen, dass sich die Silikatvorstufen in der wässrigen Matrix einer hexagonalen Phase sammeln und dort polymerisieren. Tatsächlich arbeitete man aber bei einer Tensidkonzentration, bei der noch keine hexagonale Phase gebildet wird. Treffender ist, dass die Anwesenheit der Vorstufe in irgendeiner Weise, vor

oder während der Polymerisation, die Bildung einer hexagonalen Struktur induziert. Ganz allgemein führt man die Strukturbildung auf elektrostatische Wechselwirkungen ionischer Tensidkopfgruppen mit geladenen Silikatmonomeren und -oligomeren zurück.^{75,76}

Eine „neutrale“ Synthese ist bei Verwendung nichtionischer Tenside wie Alkylamine⁷⁷ oder Substanzen mit Polyethylenoxid-Kopfgruppe⁷⁸ zusammen mit hydrolysiertem TEOS (Tetraethoxysilan) möglich. Hier geht man von Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Attard et al.⁷⁹ gelang durch Verwendung von konzentrierten $C_x(EO)_y$ -Lösungen im flüssigkristallinen Phasenbereich und TMOS (Tetramethoxysilan) ein „echter“ Templat-Mechanismus, wie ursprünglich von Kresge et al. vorgeschlagen. Dieses Konzept wurde von Göltner et al. später auf amphiphile Blockcopolymere angewandt,^{80,13} wodurch größere Porenweiten oberhalb von 10 nm möglich sind und man einer Schließung der Lücke zu den makroporösen Gläsern nahe kommt.

Der „echte“ Templatierungsmechanismus ist recht anschaulich und sei anhand des Beispiels Blockcopolymer mit TMOS in Abb. 1.4.1 erklärt.

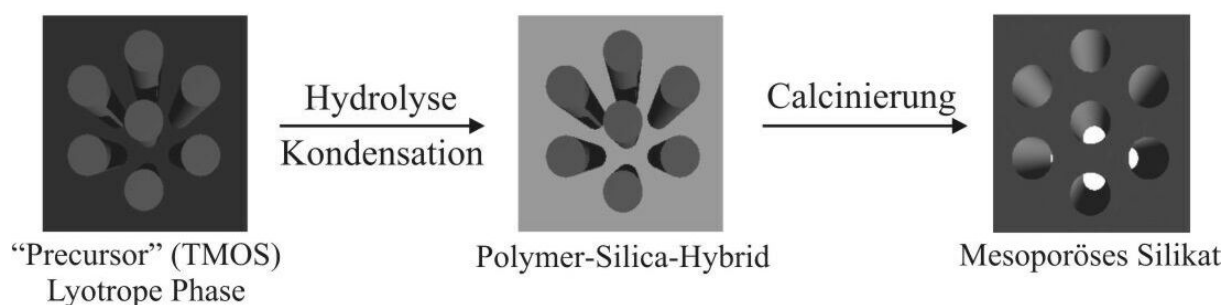


Abb. 1.4.1: Schema der Templatierung. Das TMOS in der wässrigen Phase hydrolysiert und kondensiert dann. Aus dem entstehenden Hybridmaterial kann das mesoporöse Silikat durch „Herausbrennen“ (Calcinieren) der Polymeranteile gewonnen werden.

Demnach ist der Ausgangsstoff beispielsweise eine lyotrope hexagonale Phase. In die wässrige Domäne wird nun hydrolysiertes TMOS gebracht. Wichtig hierbei ist, dass das durch Hydrolyse entstehende Methanol aus dem Synthesegemisch entfernt wird, da andernfalls die hexagonale Phase zerstört wird. Das vollständig hydrolysierte TMOS kann nun zu einem amorphen SiO_2 -Netzwerk polykondensieren. Das Ergebnis ist ein Hybridmaterial, aus dem durch Calcinierung das Polymer entfernt werden kann. Zurück bleibt ein mesoporöses Silikat.

Ein wichtiger Unterschied zur Verwendung von Tensiden ist die nicht zu vernachlässigende Länge des hydrophilen Blocks, welche vermutlich nach der Calcinierung zusätzlich Mikroporen hinterlässt.

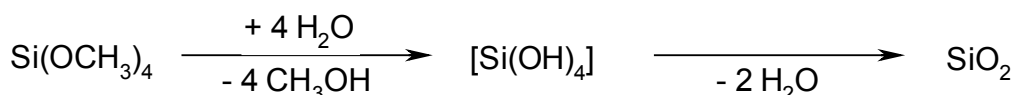


Abb. 1.4.2: Auftretende Reaktionen bei der Templatierung. Zunächst wird TMOS hydrolysiert, dann kondensiert das Zwischenprodukt zum Siliciumdioxid.

Die Synthese mittels „echter“ Templatierung lässt einen direkten Vergleich der Ausgangsstruktur (also der flüssigkristallinen Phase) mit dem mesoporösen Produkt zu; mit

anderen Worten: Durch die Wahl des Ausgangsmaterials ist eine Kontrolle der Produktparameter möglich. Daneben hat die „echte“ Templatierung noch weitere Vorteile.⁸¹ So ist der Mechanismus nicht nur auf nichtionische Tenside und amphiphile Blockcopolymere beschränkt, sondern lässt sich auch auf ionische Tenside, wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid anwenden. Darüber hinaus wird auch von großen „Monolithen“ als Produkt berichtet, was für potenzielle Anwendungen von großem Interesse ist. Melosh et al.⁸² gelang beispielsweise mit Blockcopolymeren vom Typ Poly(ethylenoxid-*block*-propylenoxid-*block*-ethylenoxid) die Herstellung makroskopisch orientierter Monolithe.

Neben Silikaten oder Alumosilikaten sind auch andere poröse anorganische Materialien möglich wie Titan-, Zirkonium- und andere Übergangsmetalloxide.^{83, 84} Auch die Herstellung mesoporöser Materialien mit (semi-)kristallinen Gerüsten wurde gezeigt.^{85, 86}

2 Theorie und Praxis der Charakterisierungsmethoden

2.1 Rheologie und Rheometrie

„Alles fließt“ ($\pi\alpha\nu\tau\alpha \rho\epsilon\iota$), dieses Grundprinzip des griechischen Philosophen Heraklit (ca. 544-484 v.Chr.)⁸⁷ lässt sich auch auf die Welt der Materie übertragen, denn reines Festkörperverhalten ist ein in der Natur eher selten auftretender Grenzfall. Aus dieser Erkenntnis heraus etablierte sich in den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Rheologie⁸⁸ als mehr oder weniger eigenständiger Wissenschaftszweig. Der Begriff selbst geht auf E.C. Bingham zurück und bezeichnet die Lehre von der Deformation und vom Fließen von Materie. Unter dem Begriff Rheometrie fasst man Messmethoden zur Untersuchung rheologischer Eigenschaften zusammen.

2.1.1 Rheologische Grundbegriffe

2.1.1.1 Der Hookesche Festkörper

Im 17. Jahrhundert beschrieb Hooke das elastische Verhalten von Festkörpern:
An eine Fläche A eines (z.B. quaderförmigen) Körpers greife tangential eine Kraft F an.

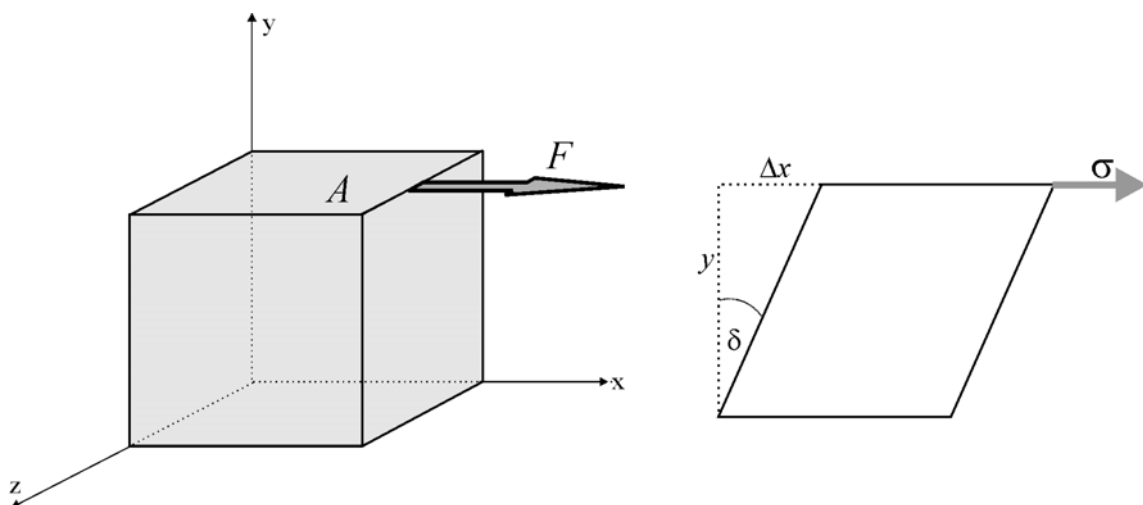


Abb. 2.1.1: Skizze für die Zusammenhänge beim Hookeschen Festkörper.

Den Quotienten aus Kraft und Fläche nennt man Scher- oder Schubspannung σ , welche die Dimension eines Druckes hat.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Unter der Einwirkung der Schubspannung erfährt der Körper eine Deformation γ , welche definiert ist als

$$\gamma = \frac{\Delta x}{y} = \tan \delta,$$

wobei δ den Deformationswinkel bezeichnet.

Von elastischer Deformation spricht man, wenn die Deformation reversibel ist, d.h. der Körper kehrt nach Beendigung der Beanspruchung in den Ausgangszustand zurück; beispielsweise zeigt Stahl dieses Verhalten, wenn die Deformation klein ist und die Beanspruchung nicht zu lange andauert.

Zwischen Deformation und Schubspannung besteht ein linearer Zusammenhang, das so genannte Hookesche Gesetz:

$$\sigma = G \cdot \gamma.$$

Die Konstante G nennt sich Schubmodul und hat, da ja γ dimensionslos ist, dieselbe Einheit wie die Schubspannung, nämlich Pa.

2.1.1.2 Die Newtonsche Flüssigkeit

Der Hookesche Festkörper stellt mit seinem rein elastischen Verhalten den einen Grenzfall dar; das andere Extrem dazu ist ein perfekt flüssiges Verhalten, welches von der Newtonschen Flüssigkeit repräsentiert wird.

Von Fließen spricht man, wenn eine Deformation zeitabhängig und irreversibel ist. Der Vorgang lässt sich mit folgendem „Schichtenmodell“ veranschaulichen.

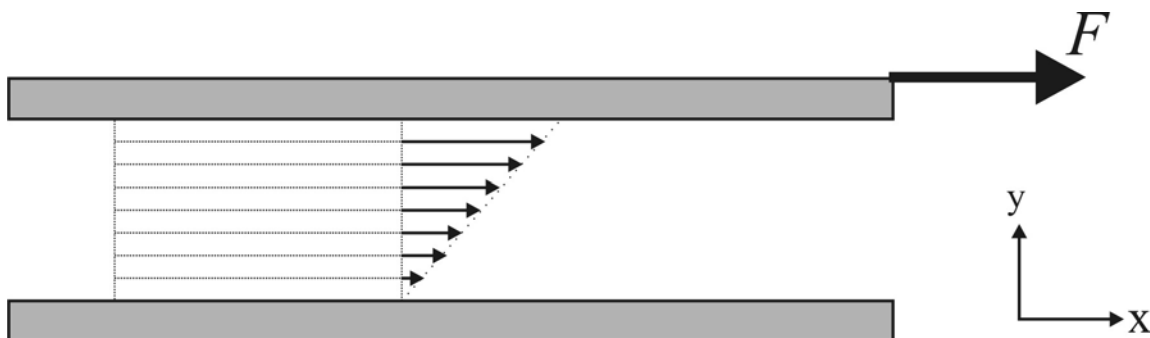


Abb. 2.1.2: Newtonsche Flüssigkeit als „Schichtenmodell“.

Zwischen zwei parallelen Platten befindet sich eine Flüssigkeit. Die untere Platte wird als ruhend angenommen, an der oberen wird mit einer Kraft F in x -Richtung gezogen. Der Kraft wirkt nun der Reibungswiderstand der Flüssigkeit entgegen, so dass eine konstante Geschwindigkeit v_x resultiert. Denkt man sich die Flüssigkeit in Schichten angeordnet (in der

Skizze durch Pfeile symbolisiert), so muss in der Flüssigkeit ein Geschwindigkeitsgradient dv_x/dy herrschen. Für den Gradienten in y -Richtung schreibt man:

$$\frac{dv_x}{dy} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}.$$

Der Geschwindigkeitsgradient wird als Schergeschwindigkeit oder Scherrate bezeichnet. Für das obige Modell ergibt sich nun der lineare Zusammenhang

$$F = \eta \cdot A \cdot \dot{\gamma},$$

oder, wenn man durch die Fläche A der Platten dividiert:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}.$$

Diese Beziehung ist das so genannte Newtonsche Reibungsgesetz; Flüssigkeiten, die dieser Gleichung folgen, werden Newtonsche Flüssigkeiten genannt. Die Proportionalitätskonstante η heißt Viskositätskoeffizient oder einfach Viskosität und ist ein Maß für den Reibungswiderstand („innere Reibung“), den eine Flüssigkeit einer Scherung entgegensetzt. Newtonsche Flüssigkeiten können sich um mehrere Größenordnungen in ihrer Viskosität unterscheiden, so z.B. Wasser und Glycerin (ca. 0.001 und 1 Pas bei Raumtemperatur).

2.1.2 Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten und viskoelastische Substanzen

Der Fall, dass die Viskosität eine Konstante ist, gilt nur für Newtonsche Flüssigkeiten. Bei den nicht-Newtonschen Flüssigkeiten wird die Viskosität eine Funktion der Scherspannung bzw. der Scherrate. Man spricht dann von der apparenten Viskosität bei einer bestimmten Scherrate oder Schubspannung. Häufig tritt der Fall von Scherverdünnung auf (so genanntes strukturviskoses Verhalten), d.h. die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab. Der umgekehrte Fall, d.h. die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate zu, ist eher selten. Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten dieser Art nennt man scherverdickend oder dilatant.

Eine weitere wichtige nicht-Newtonsche Flüssigkeit ist der Bingham'sche Körper. Hier liegt eine Fließgrenze vor; erst ab einer bestimmten Schubspannung wird die Scherrate größer als null; der weitere Verlauf der Schubspannung gegen die Scherrate ist (im Idealfall) linear, unterhalb der Fließgrenze aber kann man dem Bingham'schen Körper elastische Eigenschaften zuschreiben. Das Verhalten kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma = \sigma_y + \eta_B \dot{\gamma}.$$

Dabei ist σ_y die Fließgrenze.

Es gibt auch Systeme, bei denen die Schubspannung nach Überschreiten der Fließgrenze keinen linearen Verlauf nimmt; die Viskosität ist dann also keine Konstante.

Das Fließgrenzen-Modell kann jedoch nur als Näherung betrachtet werden. In Wirklichkeit können schon bei sehr geringen Schubspannungen irreversible Deformationen auftreten, v.a. dann, wenn die Beanspruchung lange genug anhält.

Der Tatsache, dass viele Materialien sich keinem der beiden Grenzfälle Hookescher Festkörper bzw. Newtonsche Flüssigkeit zuordnen lassen, wird man durch Einführung des Begriffs „Viskoelastizität“ gerecht. Besonders Polymerschmelzen und -lösungen zeigen ein ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten, d.h. je nach Bedingung können sie flüssigkeits- sowie festkörperähnliche Eigenschaften zeigen. Ein typisches Beispiel dafür ist das bereits erwähnte Bingham-Verhalten.

Eine ausgeprägte Eigenschaft viskoelastischer Materialien ist ihre Zeitabhängigkeit. Legt man beispielsweise an einen viskoelastischen Stoff sprunghaft eine Schubspannung an, so beobachtet man nicht eine sofortige Deformation, sondern eine zeitlich verzögerte (u.U. teilweise irreversible) Antwort des Systems (sog. „Kriechversuch“). Andere Materialien erlauben sozusagen den umgekehrten Vorgang: Es wird sprunghaft eine Deformation vorgegeben und das (im Allgemeinen exponentielle) Abklingen der auftretenden Spannung beobachtet („Spannungsrelaxation“).

Ein sehr einfaches Modell, mit welchem die Viskoelastizität vieler Stoffe hinreichend beschrieben werden kann, ist das Maxwell-Modell, welches aus einem elastischen („Feder“) und einem viskosen Element („Dämpfer“) in einer Reihenschaltung besteht (siehe Abb. 2.1.3).

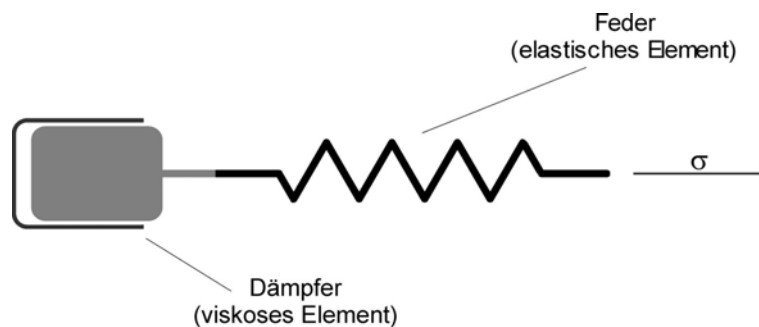


Abb. 2.1.3: Maxwell-Modell zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens. Ein elastisches Element (Feder) und ein viskoses Element (Dämpfer) sind in Reihe geschaltet.

Die an den Elementen auftretenden Spannungen sind gleich, wohingegen sich die Deformationen addieren: $\sigma = \sigma_F = \sigma_D$; $\gamma = \gamma_F + \gamma_D$; $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_F + \dot{\gamma}_D$.

Durch Einsetzen von Hooke- und Newton-Beziehung erhält man die Differentialgleichung:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta},$$

oder

$$\sigma + \dot{\sigma} \tau_M = \eta \dot{\gamma},$$

wobei

$$\tau_M = \frac{\eta}{G}$$

die so genannte Relaxationszeit darstellt, welche als Maß für die zeitabhängige Antwort des Systems herangezogen wird. Für die Spannungsrelaxation (keine zeitliche Änderung der Deformation!) lässt sich als Lösung der Differentialgleichung angeben:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-t/\tau}.$$

Die Scherspannung klingt also exponentiell ab. Für Zeiten weit unter der Relaxationszeit ist das Verhalten dabei eher elastisch, für sehr viel größere Zeiten als die Relaxationszeit wird das Verhalten viskos.

2.1.3 Rheologie wurmmizellarer Systeme

Dispersionen mit anisometrischen Teilchen (wie z.B. Wurmmizellen) zeigen mitunter sehr ausgeprägte nicht-Newtonsche bzw. viskoelastische Eigenschaften. Die Rheologie wurmmizellarer Systeme gleicht insgesamt derjenigen von Polymerlösungen.⁴⁰ Der besondere Unterschied ist, dass einzelne Mizellen einer Austauschdynamik unterliegen, da sie im Gleichgewicht mit den Unimern sind.

Das zeitabhängige Verhalten vernetzter Systeme wie Polymer- und wurmmizellare Lösungen wird (zumindest teilweise) durch Reptation bestimmt. Das bedeutet, dass bei Beanspruchung einzelne Mizellen oder Polymermoleküle durch Diffusion auszuweichen versuchen. Wegen der erhöhten Konzentration ist dies nur entlang der Zylinderachsen, in von benachbarten Mizellen oder Polymeren gebildeten Kanälen möglich.

Bei mizellaren Systemen modifiziert nun das Austauschgleichgewicht den Reptationsmechanismus, da die Mizellen auch durch Brechen und Neuformierung auf die Beanspruchung antworten können. Diese Dynamik ist durch eine Lebenszeit τ_l charakterisiert, die zwischen zwei „Reaktionen“ (Brechen oder Kombination) vergeht. Ist diese Lebenszeit sehr viel geringer als die Reptationszeit, dann ist insgesamt eine einzige Relaxationszeit zu erwarten. Bei längeren Lebenszeiten dagegen beobachtet man eine Dispersion von Relaxationszeiten bis hin zu einem Relaxationszeit-Kontinuum.³⁹

Stäbchen- und Wurmmizellen neigen zur Scherverdünnung (s.o.). Bei Tensiden beobachtet man zwei Plateaus, eines bei niedriger, eines bei sehr hoher Scherrate. Das Plateau bei niedriger Scherrate wird dadurch erklärt, dass erst ab einer gewissen Scherrate die Rotationsdiffusion, welche der Orientierung entgegenwirkt, überwunden werden kann. Bei sehr hoher Scherrate sind die Stäbchen vollständig orientiert.

Die Grenzwerte für hohe und niedrige Scherraten sind auch in der Cole-Cole-Gleichung enthalten, welche z.B. bei Wurmmizellen angewandt werden kann; sie enthält neben der Relaxationszeit τ_c auch einen Exponenten n , welcher die Breite der Relaxationszeitenverteilung angibt.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\tau_c \cdot \dot{\gamma})^n}$$

Eine Simulation mit $\eta_0 = 20$ Pas, $\eta_\infty = 0.07$ Pas und $n = 0.8$ ist in Abb. 2.1.4 zu sehen.

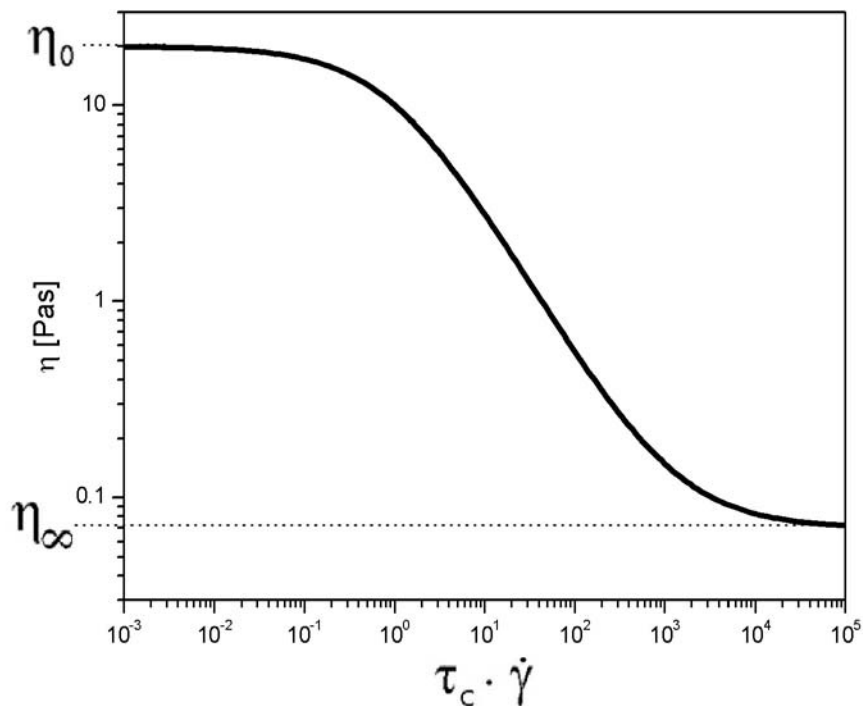


Abb. 2.1.4: Scherverdünnung; Simulation durch die Cole-Cole-Gleichung (siehe Text).

2.1.4 Allgemeines über Rheometrie

Je nach Art des untersuchten Systems stehen verschiedene Methoden³¹ zur Bestimmung rheologischer Eigenschaften zur Verfügung. Für mehr oder weniger flüssige bzw. gelartige Stoffe eignen sich Rotationsrheometer. Diese unterteilen sich in schubspannungs- und scherratenkontrollierte Rheometer. Bei ersteren wird ein definiertes Drehmoment auf das System vorgegeben, die resultierende Drehung wird gemessen und daraus die Deformation bzw. die Scherrate bestimmt. Nach dem umgekehrten Prinzip funktionieren scherratenkontrollierte Geräte, welche wiederum den Vorteil haben, dass sie auf einfache Weise Messungen mit konstanter Deformation oder Scherrate erlauben.

Bei Rotationsrheometern sind verschiedene Messsysteme üblich. Eines davon ist die Anordnung mit konzentrischen Zylindern (so genanntes Couette-System; auch: Searle-Geometrie), wobei der äußere Zylinder ruht, und der innere Zylinder gedreht wird. In einem Spalt zwischen den Zylindern befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit. Ähnlich ist das empfindlichere Doppelspaltsystem mit drei Zylindern und zwei Spalten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine Flüssigkeit zwischen zwei kreisrunden, horizontal und parallel angeordneten Platten zu vermessen. Der Nachteil dieses Platte-Platte-Systems ist, dass keine konstante Scherrate über den gesamten Radius vorliegt.

Diese Einschränkung entfällt beim Kegel-Platte-System, bei welchem die obere Platte durch einen Kegel ersetzt ist. In der Praxis kommen Kegelstümpfe zum Einsatz, also Kegel mit einer abgeflachten Spitze, um eine Reibung durch direktes Aufliegen zu verhindern.

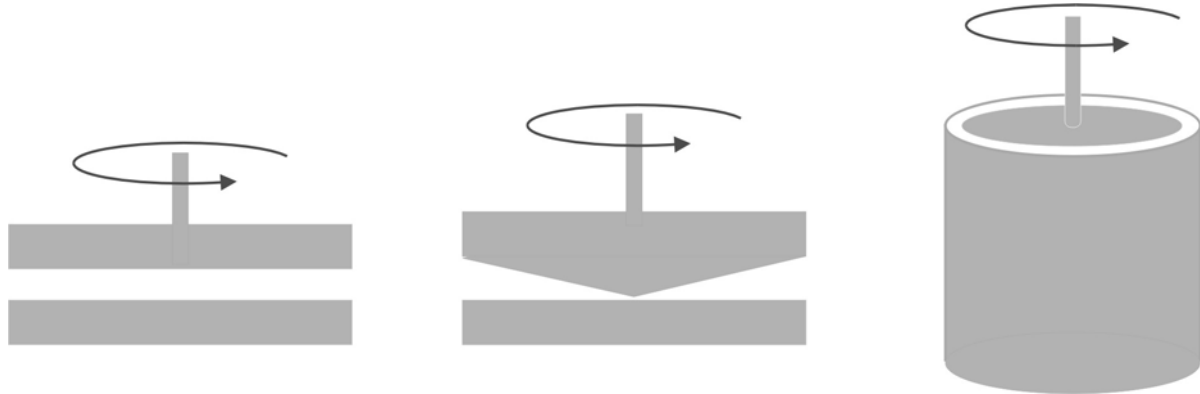


Abb. 2.1.5: Verschiedene Geometrien für Rotationsrheometer. Von links nach rechts: Platte-Platte-System, Kegel-Platte-System, Couette-System („Searle“-Geometrie).

2.2 Kleinwinkelstreuung

Die Frage nach der Charakterisierung nanostrukturierter Materie stellt den Kolloidwissenschaftler vor große Herausforderungen. Zu den ältesten Methoden zählen die Streumethoden.⁸⁹ Die Lichtstreuung⁹⁰ hatte ihre Anfänge bereits im 19. Jahrhundert. Kleinwinkelstreumethoden^{91, 92, 93, 94} sind jüngeren Ursprungs. Pionierarbeit wurde hier v.a. von Guinier und Fournier⁹⁵ in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts geleistet. Besonders in den letzten Jahren erlebte die Kleinwinkelstreuung eine wahre Renaissance, zum einen durch das große Interesse an Nanostrukturen und -teilchen, zum anderen durch die Verfügbarkeit immer intensiverer Strahlungsquellen.

2.2.1 Das Streuexperiment

Das experimentelle Grundprinzip aller Streumethoden ist, im Gegensatz zur zu Grunde liegenden Theorie, in wenigen Worten erklärt: Eine (möglichst monochromatische) Strahlungsquelle („Q“ in Abb. 2.2.1) wird ggf. durch ein Kollimationssystem (K) geleitet und auf die zu untersuchende Probe (P) gerichtet. Am Ende des Strahlengangs befindet sich ein Detektionssystem (D), welches die Streustrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ misst. Ein Großteil der Primärstrahlung tritt unverändert aus der Probe hinaus; der Detektor muss durch einen Primärstrahlfänger (F) vor der Primärstrahlung geschützt werden, da diese um Größenordnungen intensiver ist als die gestreute Strahlung.

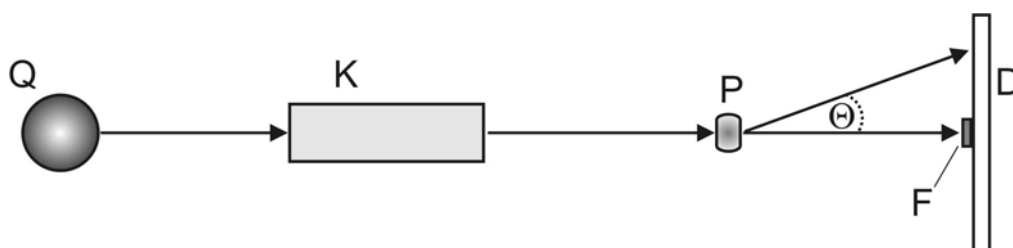


Abb. 2.2.1: Schema eines Streuexperimentes. Die Bedeutung der Symbole ist im Text erklärt.

Im Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels können unterschiedliche Steigungen und lokale Extrema auftreten. Diese kommen durch Interferenzen zu Stande und geben Aufschluss über Größe und Struktur der untersuchten Kolloide.

Als Strahlungsquellen kommen für die Kleinwinkelstreuung sowohl Röntgen- als auch Neutronenquellen in Frage; man spricht demnach von Röntgenkleinwinkelstreuung („Small Angle X-ray Scattering“, SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung („Small Angle Neutron Scattering“, SANS). Betrachtet man die Wellennatur der Neutronenstrahlung, so lassen sich beide Methoden im Wesentlichen auf eine einheitliche Theorie reduzieren.

2.2.2 Einführung in die Streutheorie

Um sich die Entstehung der Interferenzen vor Augen zu führen, betrachtet man einen Primärstrahl, welcher zwei Streuzentren Z_0 und Z_1 , deren Position und Abstand durch den Ortsvektor $\vec{r}$ gegeben sei, innerhalb eines Partikels trifft, sowie die zu einem Winkel Θ gestreute Strahlung (siehe Abb. 2.2.2). Primär- und Streustrahlung seien durch die Wellenvektoren $\vec{k}_0$ und $\vec{k}_s$ charakterisiert, für deren Betrag gilt:

$$k = |\vec{k}_0| = |\vec{k}_s| = 2\pi/\lambda.$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, die beim elastischen Streuprozess gleich bleibt.

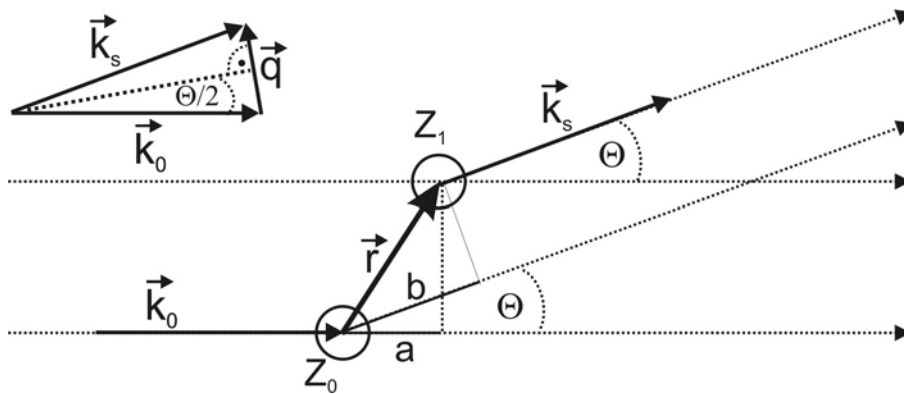


Abb. 2.2.2: Schema zur Herleitung der Phasenbeziehung zweier Strahlen, die durch die Streuzentren Z_0 und Z_1 generiert werden. Die Streustrahlen sind interferenzfähig.

Die an den beiden Streuzentren entstandenen kohärenten Streustrahlen können nun miteinander interferieren und bilden eine neue Welle, deren Amplitude f (in komplexer Notation) beschrieben wird durch:

$$f = b \cdot \exp\{-i(\omega t + kx)\}.$$

Hier ist b die so genannte Streulänge der Streuzentren, deren Natur weiter unten näher beleuchtet wird. Die Zeitabhängigkeit wird im Folgenden nicht von Bedeutung sein, da sie ohnehin nicht experimentell zugänglich ist; allein die Phasenbeziehung kx ist zur Beschreibung der interferierenden Wellen notwendig. Mit Hilfe elementarer geometrischer Überlegungen ergibt sich aus Abb. 2.2.2:

$$kx = k \cdot (a - b) = \vec{r} \cdot (\vec{k}_s - \vec{k}_0) = \vec{q} \cdot \vec{r}.$$

Hier wurde der Streuvektor $\vec{q}$ eingeführt. Die geometrische Bedeutung des Streuvektors ist in Abb. 2.2.2 angedeutet. Daraus ergibt sich weiterhin für den Betrag des Streuvektors:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right).$$

Bei isotroper Streuung wird ein Messergebnis graphisch als Verlauf der Streuintensität gegen den Betrag des Streuvektors q angegeben („Streukurve“). Neben q ist oft auch s als Betrag des Streuvektors in Gebrauch; zwischen q und s existiert eine einfache Beziehung:

$$s = \frac{q}{2\pi} = \frac{2}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right).$$

Der Zusammenhang von s , λ und Θ ähnelt formal dem Bragg'schen Gesetz.

Um von der Streuamplitude f zweier Streuzentren zur Streuamplitude F des gesamten Partikels zu kommen, müssen alle Einzelamplituden summiert werden, bzw. es muss über alle im Partikel (mit dem Volumen V) enthaltenen Streuzentren integriert werden; dabei tritt anstatt der Streulänge die Streulängendichte ρ auf.

$$F = \int_V \rho(r) \cdot \exp\{-i\vec{q}\vec{r}\} d\vec{r}.$$

Diese Gleichung lässt einen wichtigen Schluss zu: Die Streuamplitude ist die Fourier-Transformierte der Streulängendichte. Man hat es also mit zwei Räumen zu tun, dem so genannten realen Raum mit dem Ortsvektor $\vec{r}$ und dem so genannten reziproken Raum mit dem Streuvektor $\vec{q}$.

Die Streuamplitude F ist am Detektor nicht messbar, experimentell zugänglich ist nur ihr Betragsquadrat, die Streuintensität I . Einer Quadrierung in einem Raum entspricht bekanntlich eine Selbstfaltung im Fourier-transformierten Raum. Das Faltungsquadrat $\gamma(r)$ nennt man auch Autokorrelationsfunktion; in der Kristallographie ist ihr Analogon auch als Patterson-Funktion bekannt.

Letztlich ergibt sich für die Intensität:

$$I = F^2 = \int_V \gamma(r) \cdot \exp\{-i\vec{q}\vec{r}\} d\vec{r}.$$

Wie Streuamplitude und Streulängendichte, so bilden auch Intensität und Autokorrelationsfunktion ein Paar von Fourier-Transformierten.

Führt man ein Streuexperiment an völlig ungeordnet vorliegenden anisometrischen Teilchen durch, so kann experimentell nur eine über alle räumlichen Orientierungen gemittelte Intensität erhalten werden. Mathematisch vereinfacht sich dadurch der Ausdruck für die Intensität⁹⁶ zu:

$$I = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr.$$

Hier ist $p(r)$ die so genannte Paarverteilungsfunktion, die in einfachem Zusammenhang mit der Autokorrelationsfunktion steht:

$$p(r) = r^2 \cdot \gamma(r)$$

2.2.3 Informationsgehalt einer Streukurve

Im Guinier-Bereich einer Streukurve (d.h. bei kleinen q -Werten) lässt sich u.U. der Trägheitsradius R_G der Partikel ermitteln, da näherungsweise gilt:

$$I(q) \approx I(q=0) \cdot \exp\left\{-\frac{R_G^2 q^2}{3}\right\} \approx I(q=0) \left[1 - \frac{R_G^2 q^2}{3} + \dots\right].$$

Im „mittleren“ Bereich einer Streukurve kann man aus dem Skalierungsverhalten u.U. auf die Form des Partikels schließen. Es lässt sich nämlich zeigen, dass gilt:

$I(q) \propto q^0$ für Kugeln,

$I(q) \propto q^{-1}$ für Zylinder,

$I(q) \propto q^{-2}$ für Lamellen und Gauß'sche Knäuel,

$I(q) \propto q^{-1.66}$ für Knäuel mit ausgeschlossenen Volumen.

An den „mittleren“ Bereich schließt sich der so genannte Porod-Bereich bei hohen q -Werten an. Hier streben die Kurven aller Partikel (mehr oder weniger oszillativ) mit einer q^{-4} -Abhängigkeit gegen null.

Ziel von Streuexperimenten ist ohne Zweifel die Strukturaufklärung. Führt man sich die Zusammenhänge schematisch zusammengefasst (Abb. 2.2.3) vor Augen, so sind dafür mehrere Wege denkbar. Wünschenswert wäre sicherlich die Lösung des indirekten Streuproblems, d.h. ausgehend von der Streukurve zur Struktur zu gelangen, deren Information im Streulängendichteprofil steckt. Theoretisch ist dies möglich, in der Praxis stößt man dabei aber auf Probleme (experimentelle Abbrucheffekte, v.a. bei kleinem q), wenn man versucht, die Streufunktion (also die Intensität) zu Fourier-transformieren; auch die nachfolgende Entfaltung zur Elektronendichte ist nicht trivial und im Allgemeinen *nicht* modellfrei (s.u.). Ein weiterer gangbarer Weg wäre über die Streuamplitude, hier jedoch tritt das so genannte Phasenproblem auf, d.h. es gibt keine Information über die Vorzeichen.

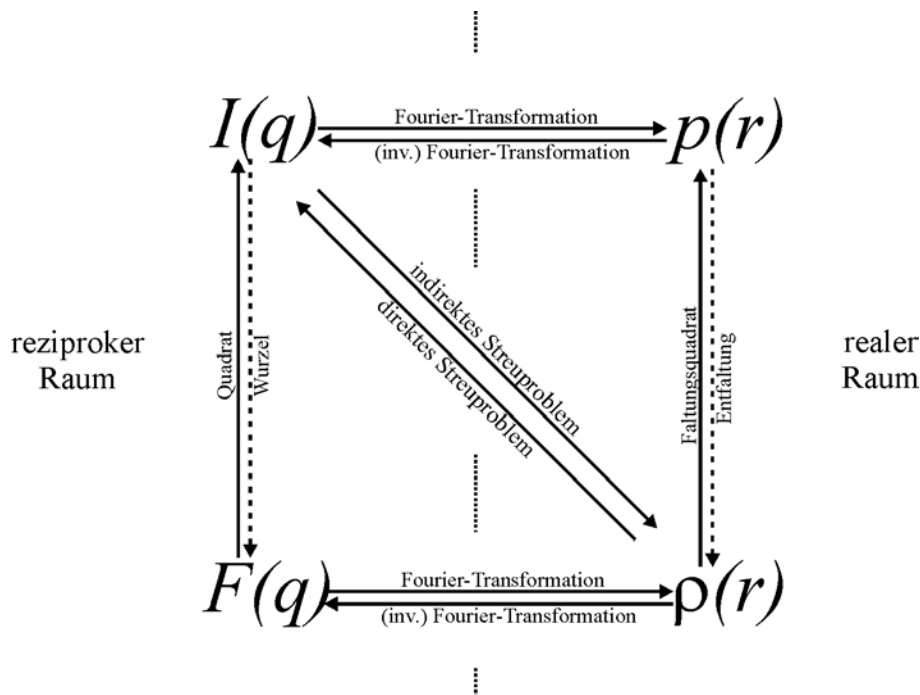


Abb. 2.2.3: Zusammenhänge zwischen reziprokem und realem Raum. In der Praxis nicht triviale, nicht modellfreie und mit Informationsverlust behaftete Operationen sind durch gestrichelte Pfeile gekennzeichnet.

Ein anderer Ansatz sind so genannte indirekte Methoden,⁹⁷ von denen v.a. die indirekte Fourier-Transformation nach Glatter et al.^{98, 99, 100, 101, 102} erwähnenswert ist. Von zentraler Bedeutung ist hier die (a priori natürlich nicht bekannte) Paarverteilungsfunktion $p(r)$, die durch Spline-Funktionen nachgebildet wird; diese Spline-Funktionen werden in den Messraum transformiert und mittels eines „Least-Squares“-Verfahren an die experimentelle Streukurve angepasst. Bei bestmöglicher Anpassung der Spline-Parameter wird schließlich die Funktion $p(r)$ gewonnen. Auch für die anschließende Entfaltung zum Dichteprofil steht ein Verfahren zur Verfügung.^{103, 104}

Das so genannte direkte Streuprobem besteht darin, zu einer gegebenen Struktur mit bekanntem Dichteprofil die zugehörige Streukurve zu suchen. Was zunächst sehr theoretisch und „akademisch“ anmutet, ist auch in der Praxis von Relevanz, da sich Modellrechnungen durchführen lassen, deren Parameter man den experimentellen Ergebnissen anpassen kann, so dass eine möglichst große Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Streukurve hergestellt ist. Nachteil dieser Methode ist, dass sie *nicht* modellfrei ist, d.h. es müssen gewisse Rahmendaten bekannt sein, bzw. eine ungefähre Vorstellung von der Struktur (beispielsweise aus anderen Messmethoden) muss gegeben sein.

2.2.4 Formfaktoren

Den Methoden, die sich des direkten Streuproblems bedienen, ist gemeinsam, dass die q -abhängige Intensität als „Streuungsfunktion“ aufgefasst wird, für die man analytische Ausdrücke sucht. Ganz allgemein schreibt man für die Streufunktion im einfachsten Fall:

$$I(q) = I_0 \cdot P(q),$$

mit I_0 als der eingestrahnten Intensität (beim Winkel 0) und $P(q)$ als dem Formfaktor. Wie schon der Name verrät, ist der Formfaktor abhängig von der Gestalt der Partikel. Für einfache Formen homogener Partikel, d.h. Teilchen mit konstanter Streulängendichte, existieren analytische Ausdrücke für den Formfaktor.¹⁰⁵ Der einfachste Fall ist die homogene (Voll-) Kugel,¹⁰⁶ wie sie beispielsweise für Latices denkbar ist.

$$P(q) = \rho^2 V^2 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2.$$

Der einzige Parameter, der hier auftritt, ist der Radius der Kugel R .

Einfache, jedoch in der Praxis durchaus bedeutsame Fälle anisometrischer Teilchen sind Stäbchen (bzw. Zylinder) und Scheiben (bzw. Lamellen). Hier empfiehlt sich eine weitere Aufspaltung des Formfaktors, wobei nun die Querschnittsformfaktoren P_c bzw. P_t auftreten. Demnach lautet der Formfaktor für Stäbchen mit der (im Vergleich zum Radius R sehr großen) Länge L :

$$P(q) = \frac{L\pi}{q} \cdot P_c(q),$$

und der Formfaktor für Lamellen mit der Basisfläche A :

$$P(q) = \frac{2A\pi}{q^2} \cdot P_t(q).$$

Im Falle homogener Teilchen finden sich analytische Lösungen^{107, 108} für P_c bzw. P_t .

$$P_c(q) = \rho^2 A^2 \left(\frac{J_1(qR)}{qR} \right)^2$$

$$P_t(q) = 4\rho^2 R^2 \left[\frac{\sin(qR)}{qR} \right]^2$$

Hier ist R der Stäbchenradius bzw. die halbe Lamellendicke und J_1 die Bessel-Funktion erster Ordnung.

Um der Flexibilität von Wurmmizellen gerecht zu werden, muss der Formfaktor modifiziert werden, da dieser nur für steife Stäbchen gilt. Das Wurmkettenmodell von Kratky und Porod¹⁰⁹ führt zu folgendem Formfaktor:

$$P(q) = \int_0^L (L-r) \exp[-q^2 C^2 r] \frac{\sin Bq}{Bq} dr.$$

Hier ist:

$$B^2 = \langle R \rangle^2 \eta,$$

$$\begin{aligned}
C^2 &= \langle R \rangle^2 \frac{1-\eta}{6}, \\
2\eta^2 &= 5 - 3 \frac{\langle R^4 \rangle}{\langle R^2 \rangle^2}, \\
\langle R^2 \rangle &= l_k^2 \left(y - \frac{1}{2} (1 - e^{-2y}) \right), \\
\langle R^4 \rangle &= l_k^4 \left(\frac{5}{3} y^2 - \frac{26}{9} y - \frac{1 - e^{-6y}}{54} + 2(1 - e^{-2y}) - ye^{-2y} \right), \\
y &= \frac{s}{l_k}, \\
l_k &= 2l_p.
\end{aligned}$$

Dabei ist l_k die Kuhn- und l_p die Persistenzlänge.

Die Bedeutung der Variablen r und s ist der direkte Abstand zweier Segmente sowie die Konturlänge, durch die sie getrennt sind; die gesamte Konturlänge der Wurmkeite ist L .

Homogene Partikel sind relativ einfach zu behandeln, da sie konstante (Streulängen-)Dichten aufweisen und ihr Dichteprofil sich somit als Stufenfunktion darstellen lässt, wobei die Position der Stufe dem Radius des Teilchens entspricht. Komplizierter wird die Situation bei inhomogenen Teilchen, und mit solchen hat man es schließlich bei typischen Mizellstrukturen zu tun. In einfachen Fällen können solche Kern-Schale-Strukturen modelliert werden, indem man sich beispielsweise sphärische Mizellen aus einer homogenen Vollkugel (Kern) und einer homogenen Hohlkugel (Schale) zusammengesetzt denkt.

Für kompliziertere Verläufe im Dichteprofil können auch mit der Methode von Förster und Burger¹¹⁰ analytische Ausdrücke für den Formfaktor dargestellt werden. Auch hier setzt man das Gesamtdichteprofil aus einzelnen Bereichen mit u.U. unterschiedlichen Dichteverläufen zusammen. Anstatt nun für die einzelnen Domänen eine (möglicherweise numerische) Fourier-Transformation durchzuführen, stellt man die einzelnen Streuamplituden durch so genannte hypergeometrische Funktionen dar. Man gelangt dann zwar zu sehr komplizierten Ausdrücken, doch die auftretenden Integrale sind in vielen Fällen analytisch lösbar. Für die Spezialfälle homogene Kugel, Zylinder und Lamelle erhält man tatsächlich die oben aufgeführten Beziehungen. Auch die Polydispersität und eventuelle Geräteeffekte können in die Modellierung des Formfaktors mit einbezogen werden.

Bei typischen Kern-Schale-Strukturen mit algebraischen Dichteverläufen der Abhängigkeit $r^{-\alpha}$ lautet der Querschnitts-Formfaktor:

$$P_d(q) = \left(\frac{\sum_{i=1}^3 \rho_i R_{i-1}^{-\alpha_i} V(\alpha_i, R_i) {}_1F_2(\alpha_i, R_i) - \rho_{i+1} R_i^{-\alpha_{i+1}} V(\alpha_{i+1}, R_i) {}_1F_2(\alpha_{i+1}, R_i)}{\sum_{i=1}^3 \rho_i R_{i-1}^{-\alpha_i} V(\alpha_i, R_i) - \rho_{i+1} R_i^{-\alpha_{i+1}} V(\alpha_{i+1}, R_i)} \right)^2,$$

mit

$$V(\alpha, R) = \frac{2\pi^{d/2} R^{d+\alpha}}{(d+\alpha)\Gamma(d/2)}.$$

Bei den Ausdrücken für die hypergeometrischen Funktionen ist:

$${}_1F_2(\alpha, R) = {}_1F_2\left(\frac{d+\alpha}{2}, \frac{d}{2}, \frac{d+2+\alpha}{2}; -\frac{q^2 R^2}{4}\right),$$

wobei $d=1$ für Kugeln, $d=2$ für Zylinder und $d=3$ für Lamellen gilt.

2.2.5 Konzentrierte Systeme und geordnete Strukturen

Bisher wurde nur die so genannte „diffuse“ Streuung behandelt, welche streng genommen nur für (unendlich) verdünnte Systeme gilt, bei denen es zu keinen interpartikulären Interferenzen kommt. Trifft diese Näherung nicht mehr zu, ohne dass aber eine definierte Fernordnung (wie bei lyotropen Mesophasen) vorliegt, so wird die Beschreibung kompliziert. Einen Lösungsansatz boten beispielsweise Glatter et al., die ihre Methode der indirekten Fourier-Transformation auf solche Systeme erweiterten.^{111, 112}

2.2.5.1 Der Strukturfaktor

Formal wird man konzentrierten Systemen mit einem so genannten Strukturfaktor $S(q)$ gerecht, welcher nun als weiterer Faktor in einer Gleichung für die Intensität auftritt:

$$I(q) = I_0 \cdot P(q) \cdot S(q).$$

Für den Strukturfaktor lässt sich angeben:

$$S(q) = 1 + \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr.$$

Dies gilt streng genommen nur für isotrope Systeme wie beispielsweise Kugelmizellen, die sich in einem kubischen Gitter anordnen können. Für stark verdünnte, ungeordnete Systeme wird $S(q)=1$. Für schwach geordnete Systeme werden Peaks erzeugt, wobei die Intensitäten exponentiell abfallen. Je besser geordnet das System ist, desto intensiver werden die Peaks.

Das Verhalten der Intensität für drei verschieden gut geordnete Systeme mit sphärischen Teilchen ist in Abb. 2.2.4 gezeigt. Wenn keine Ordnung vorliegt, lässt sich die Streukurve allein durch den Formfaktor beschreiben. Konzentriertere Systeme neigen zu einer leichten Ordnung; insbesondere bei niedrigem q verringert sich dadurch die Intensität, wobei sich gleichzeitig ein Peak andeutet. Noch höhere Konzentrationen führen zu ferngeordneten Strukturen, was für das Beispiel einer kubisch-innenzentrierten Struktur (mit Kugeln an den Gitterplätzen) wiedergegeben ist; hier treten nun Peaks auf, deren Ausprägung für höhere q -Werte schwächer wird.

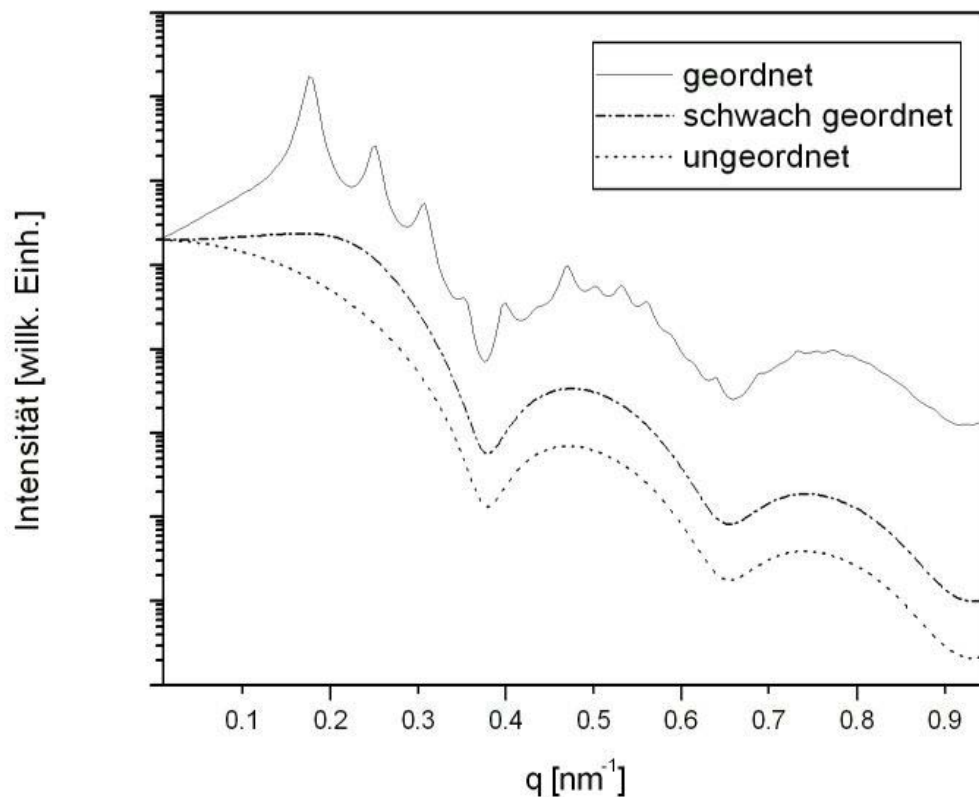


Abb. 2.2.4: Simulierte Streukurven für verschieden konzentrierte sphärische Teilchen; die Intensität ist in „willkürlichen Einheiten“ aufgetragen. Unten für verdünnte Teilchen (völlig ungeordnet); in der Mitte ein höher konzentriertes, schwach (jedoch nicht fern-) geordnetes System; oben hochkonzentriertes System mit Fernordnung der Teilchen in einem kubischen Gitter.

2.2.5.2 Bragg-Reflexe

Wie bereits oben (Abschnitt 1.3) erklärt, ordnen sich bei größeren Konzentrationen die Partikel in ein Gitter und bilden so genannte lyotrope Mesophasen. Zur Charakterisierung solcher ferngeordneten Strukturen lassen sich die Konzepte der klassischen Kristallographie¹¹³ anwenden, da tatsächlich Bragg-Peaks auftreten. Hier ist es auch zweckmäßig, s als Betrag des Streuvektors zu verwenden, da der Reziprokwert einer Peakposition ($1/s$) direkt den dazugehörigen Netzebenenabstand angibt (s.u.).

Die oben aufgeführten Formalismen (Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3) lassen sich in gewissem Umfang auch auf sehr weit ausgedehnte, periodische Strukturen übertragen. Man kann sich das verdeutlichen, wenn man eine eindimensionale Aneinanderreihung von als Streuzentren wirkenden Punkten mit dem periodischen Abstand a betrachtet. Das zugehörige Dichteprofil $\rho(x)$ lässt sich dann als „Deltakamm“ darstellen:⁹²

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na).$$

Fourier-Transformation ergibt für die Streuamplitude:

$$F(s_x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\{2\pi s_x a\} = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(s_x - \frac{n}{a}\right).$$

Dies bedeutet: Auch im reziproken Raum wird ein Deltakamm erhalten. Für die Intensität ergeben sich diskrete Linien im Abstand $1/a$. In der Praxis, d.h. bei räumlich beschränkter Periodizität, werden daraus Peaks mit endlicher Breite.

Auch der Ausdruck für den Strukturfaktor $S(s)$ kann durch einen Deltakamm beschrieben werden, wobei man sich nun die Konzepte der Kristallographie zu Nutze macht. Peaks sollen (analog zum eindimensionalen Fall) nur für diskrete Werte von s erzeugt werden:

$$S(\vec{s}) = \left(\sum_{hkl} \delta(\vec{s} - \vec{H}_{hkl}) \right)^2,$$

mit

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$

Dabei sind h , k und l die Millerschen Indices und $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ die reziproken Vektoren der Einheitszelle (s.u.).

2.2.5.3 Kristallographische Beschreibung lyotroper Mesophasen

Typische lyotrope Mesophasen und deren periodische Strukturen lassen sich mit denselben Formalismen beschreiben wie „echte“ Kristallstrukturen von Festkörpern. Man definiert sich eine Elementarzelle (auch: Einheitszelle), durch deren Translation in drei Raumrichtungen sich die gesamte Struktur ergibt. Die Einheitszelle ist im allgemeinsten Fall ein Parallelepiped und wird durch drei Vektoren mit den Beträgen a , b und c (entsprechend den Kantenlängen der Einheitszelle), sowie den zugehörigen Winkeln α , β und γ definiert (siehe Abb. 2.2.5).

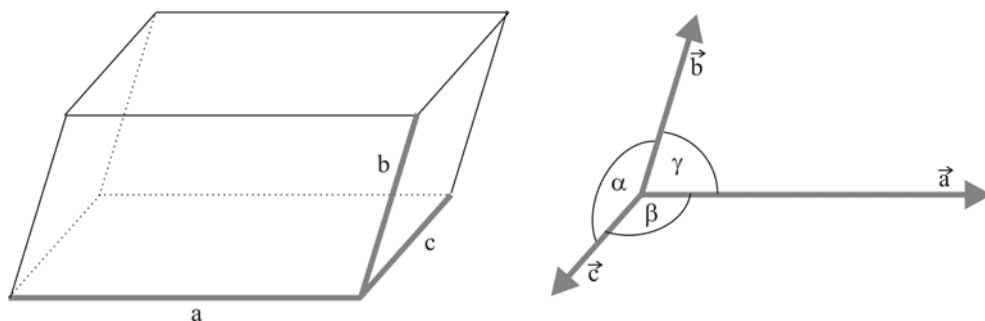


Abb. 2.2.5: Einheitszelle als Parallelepiped mit den Kantenlängen a , b und c (links). Die Kanten der Einheitszelle spannen ein Koordinatensystem mit den Winkeln α , β und γ zwischen den Achsen auf (rechts).

Insbesondere für die Strukturanalyse mittels Beugungs- bzw. Streumethoden sind ferner so genannte Netzebenenscharen von Interesse, welche durch die Millerschen Indices h , k und l eindeutig charakterisiert sind. Die Millerschen Indices erhält man, wenn man die Schnittpunkte (in Einheiten von a , b und c) der dem Ursprung nächsten Ebene ermittelt, davon die Reziprokwerte ermittelt und diese wiederum mittels eines gemeinsamen Faktors auf die kleinstmöglichen, ganzen Zahlen bringt.

„Gängige“ Strukturen von lyotropen Mesophasen mit angedeuteter Elementarzelle sind in Abb. 2.2.6 gezeigt.

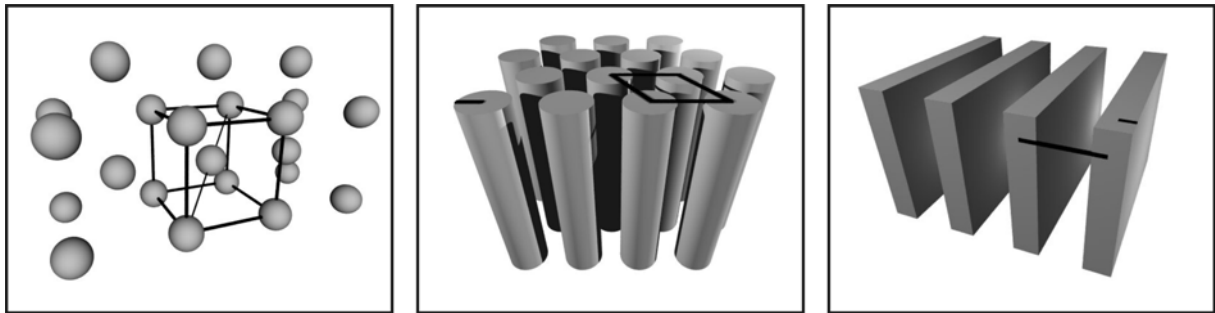


Abb. 2.2.6: Häufige Strukturen lyotroper Mesophasen: kubisch-innenzentrierte Phase (links), hexagonale Phase (Mitte) und lamellare Phase (rechts). Gekennzeichnet ist jeweils die Einheitszelle mit dem charakteristischen Abstand. Angedeutet ist weiterhin der „Radius“ von Zylindern bzw. Lamellen.

Im Falle von kubischen Einheitszellen ist das Koordinatensystem rechtwinklig mit $a=b=c$. Dies ist, wie in Abb. 2.2.6 gezeigt, bei der kubisch-innenzentrierten Struktur der Fall. Die lyotrope Mesophase besteht hier aus ferngeordneten Kugelmizellen. Diese befinden sich sowohl an den Ecken des Würfels, als auch im Zentrum (in Abb. 2.2.6 durch die Raumdiagonale verdeutlicht).

Bei orthogonalen Elementarzellen, zu denen auch die kubisch-innenzentrierte zählt, gilt für den Abstand d_{hkl} von Netzebenen einer Schar:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = h^2 (\vec{a}^*)^2 + k^2 (\vec{b}^*)^2 + l^2 (\vec{c}^*)^2.$$

Dabei sind $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ die so genannten reziproken Vektoren, für die gilt:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_{EZ}}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V_{EZ}}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_{EZ}}.$$

mit V_{EZ} als dem Volumen der Einheitszelle.

Der spezielle Fall einer kubischen Elementarzelle ($a=b=c$) ergibt für den Abstand:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Für die Peakpositionen, die von einer kubisch-innenzentrierten Mesophase im Streuexperiment verursacht werden, erhält man:

$$s_{hkl} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}.$$

Bei einer hexagonalen Phase lässt sich das dreidimensionale Problem auf ein zweidimensionales mit $a=b$ und $\gamma=120^\circ$ reduzieren, da nur $(hk0)$ -Netzebenen interessant sind, d.h. Netzebenen, die parallel zur c -Achse verlaufen. Schematisch lässt sich dies durch ein zweidimensionales Punktgitter veranschaulichen, wobei einem Punkt eine Zylinderposition entspricht. Die Netzebenenscharen lassen sich dann als Scharen von Geraden mit entsprechenden hk -Werten darstellen (siehe Abb. 2.2.7).

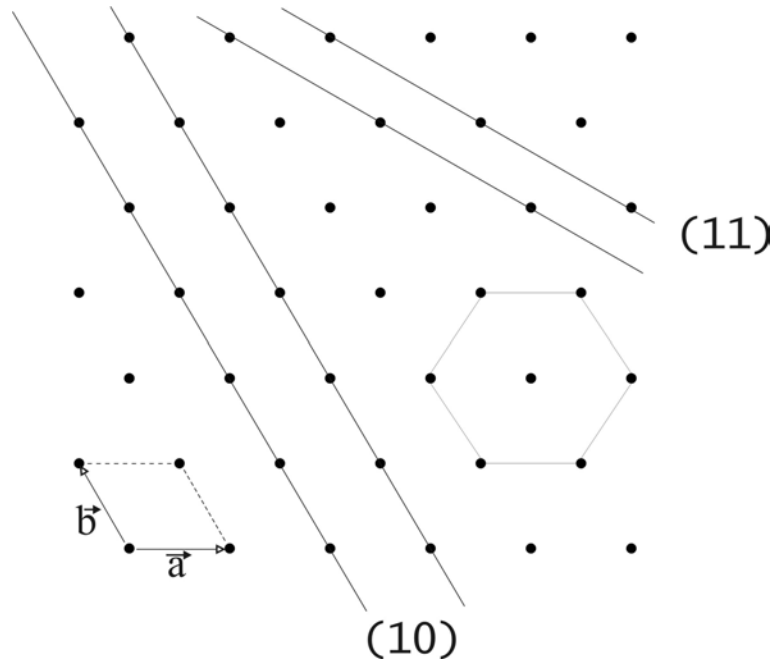


Abb. 2.2.7: Hexagonale Phase als zweidimensionale Projektion (Punktgitter). Angedeutet sind die Netzebenenscharen (10) und (11); ferner ist die Einheitszelle sowie die sechszählige Symmetrie gekennzeichnet.

Die allgemeine Berechnung der Netzebenenabstände einer (hk) -Schar ergibt sich mit Hilfe von elementaren geometrischen Überlegungen aus Abb. 2.2.8. Eine Netzebene verläuft durch den Ursprung des Koordinatensystems, die nächste Gerade der Schar schneidet die Achsen in den Punkten a/h bzw. b/k .

Der Netzebenenabstand einer beliebigen Schar beträgt:

$$d_{hk} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \frac{1}{\sqrt{h^2 + hk + k^2}}.$$

Für die entsprechenden Peakpositionen gilt dann:

$$s_{hk} = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot a} \sqrt{h^2 + hk + k^2}.$$

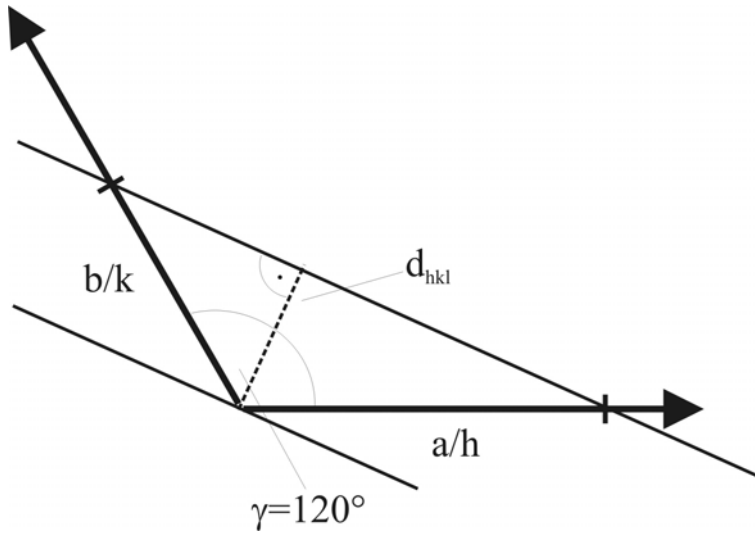


Abb. 2.2.8: Skizze zur Berechnung des Netzebenenabstands einer beliebigen (hk)-Schar

Lamellare Systeme lassen sich gar auf eine Dimension reduzieren, so dass nur noch der Parameter h interessant ist. Die Netzebenenabstände für ein lamellares System mit der Lamellenperiode a sind dann einfach:

$$d_h = \frac{a}{h}.$$

Im reziproken Raum ergeben sich äquidistante Peaks:

$$s_h = \frac{h}{a}.$$

2.2.5.4 Analyse geordneter Systeme

Für eine quantitative Analyse der experimentellen Streudaten von geordneten Systemen durch Modellrechnung sind noch weitere Parameter als die Peakpositionen notwendig. Als kompletten Strukturfaktor für geordnete Systeme lässt sich nach Ruland¹¹⁴ verwenden:

$$S(q) = 1 + \left[\frac{(2\pi)^{d-1}}{c_d V_d n_0} \sum_{hkl} \left(m_{hkl} |F_{hkl}|^2 \frac{L_{hkl}(q)}{q_{hkl}^{d-1}} \right) - 1 \right] F(q).$$

Dabei ist n_0 die Anzahl der Strukturelemente (Kugeln, Zylinder oder Lamellen) pro Elementarzelle, d die Dimensionalität (3 für Kugeln, 2 für Zylinder und 1 für Lamellen) und V_d je nach Dimensionalität das Volumen oder die Fläche der Elementarzelle, bzw. die Langperiode. Der Parameter c_d nimmt die Werte 1 für Lamellen, 2π für Zylinder und 4π für Kugeln an. Der Faktor m_{hkl} berücksichtigt die Multiplizität von Peaks, d.h. die Erzeugung von Peaks an identischen Positionen durch äquivalente Netzebenenscharen. F_{hkl} beinhaltet eventuelle Auslöschregeln.

Von besonderer Bedeutung ist das Profil $L_{hkl}(q)$, welches sowohl die Peakform als auch die Peakpositionen bestimmt. Es ist normiert:

$$\int_0^{\infty} L_{hkl}(q) dq = 1.$$

Nach Burger lässt sich für L_{hkl} eine allgemeine Gleichung angeben, die zwischen Lorentz- und Gauß-Peakform variiert.

$$L_{hkl}(q) = \frac{2}{\pi\delta} \prod_{n=0}^{\infty} \left(1 + \frac{4\gamma^2 (q - q_{hkl})^2}{\delta^2 (n + \nu/2)^2} \right)^{-1} \quad \text{mit } \gamma_{\nu} = \pi^{1/2} \frac{\Gamma[(\nu+1)/2]}{\Gamma[\nu/2]}.$$

Für sehr kleine ν wird die Lorentz-Peakform erhalten,

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} L_{hkl}(q) = \frac{2\delta}{\pi(\delta^2 + 4(q - q_{hkl})^2)},$$

während sehr große ν die Gaußform erzeugen:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} L_{hkl}(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \exp\left[-\frac{(q - q_{hkl})^2}{\delta^2}\right].$$

Die Peakbreite δ wird im Wesentlichen durch die Domänengröße D bestimmt:

$$D = 2\pi / \delta.$$

Die Korrelationsfunktion $F(q)$ ist

$$F(q) = \exp\left[-\frac{q^2 \langle u - u_0 \rangle^2}{3}\right].$$

Sie beschreibt Abweichungen von den idealen Gitterplätzen, wobei gilt:

$$\langle u - u_0 \rangle^2 = \frac{\Delta^2}{\bar{a}^2}.$$

Hier ist Δ die mittlere quadratische Abweichung und $\bar{a}$ der Abstand zum nächsten Teilchen. Die Abweichung nennt man bei Kristallen auch Debye-Waller-Faktor; speziell bei Lamellen verwendet man auch den so genannten Caille-Faktor, für den gilt:

$$\eta = 8 \langle u - u_0 \rangle^2.$$

2.2.6 Streulängen in der Kleinwinkelstreuung

Entscheidend dafür, ob bei Streuexperimenten gut ausgebildete Charakteristika in der Streukurve (Oszillationen, Peaks) erhalten werden, ist auch der so genannte „Kontrast“. Das bedeutet, dass der Unterschied der Streulängendichten von Partikeln und Lösungsmittel (bzw. Umgebung) gut ausgeprägt sein muss. Genaugenommen muss in den behandelten Gleichungen nicht mit der Streulängendichte, sondern der so genannten Differenz-Streulängendichte gerechnet werden.

SAXS und SANS beruhen auf zwei unterschiedlichen Mechanismen. Bei der SAXS stellen Elektronen die eigentlichen Streuzentren dar. Für die Streulänge⁹² eines Elektrons b_e gilt:

$$b_e \approx \frac{e_0^2}{m_e c^2} \approx 2.82 \cdot 10^{-15} \text{ m}.$$

mit e_0 und m_e als Elementarladung und Masse des Elektrons; c ist die Lichtgeschwindigkeit. Für ein Atom der Ordnungszahl Z ergibt sich demnach als Streulänge:

$$b = Z \cdot b_e.$$

Bei der SANS⁹⁴ wechselwirken die Neutronen mit dem Atomkern. Hier gibt es keinen einfachen Zusammenhang, unterschiedliche Isotope haben teilweise sogar völlig unterschiedliche Streulängen; auch verschiedene Vorzeichen sind möglich. Erwähnenswert ist hier der Unterschied zwischen Protium und Deuterium, der für die SANS von immenser Bedeutung ist. Um bei Streuexperimenten einen ausreichenden Kontrast zu erhalten, ist es erforderlich, entweder mit protonierten Substanzen im deuterierten Lösungsmittel, oder mit deuterierten Substanzen im protonierten Lösungsmittel zu arbeiten. Ersterer Weg ist oft vorzuziehen, da Protium den Nachteil hat, viel inkohärente Streuung zu verursachen, die keinerlei Strukturinformation enthält. Andererseits ergibt sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse von deuteriertem zu nichtdeuteriertem Lösungsmittel die Möglichkeit der so genannten Kontrastvariation.

Für beide Strahlungsarten lassen sich Streulängendichten einfach berechnen, wenn die spezifische Massendichte bekannt ist. Bei der SAXS gibt es einen einfachen Zusammenhang mit der Elektronendichte, weshalb man hier die Ausdrücke Elektronen- und Streulängendichte synonym verwendet, was allerdings nicht ganz korrekt ist.

In Tab. 2.2.1 sind Streulängen b für einige Atomsorten aufgelistet, welche in der vorliegenden Arbeit relevant sind.

Atom/Isotop	$b(\text{SANS}) [10^{-14} \text{ m}]$	$b(\text{SAXS}) [10^{-14} \text{ m}]$
^1H	-0.374	0.282
$^2\text{H (D)}$	0.667	0.282
^{12}C	0.665	1.69
^{16}O	0.580	2.26

Tab. 2.2.1.: Vergleich von Streulängen für wichtige Elemente.⁹²

2.2.7 Experimentelle Details für SAXS und SANS

SAXS-Experimente lassen sich, im Gegensatz zur SANS, auch im Labormaßstab durchführen. Als Quelle kam in den letzten Jahrzehnten die „klassische“ Röntgenröhre in Betracht, meist mit der Cu-K_α -Strahlung. Eine neuere Entwicklung ist die so genannte „Rotierende Anode“, welche aus einem sich drehenden, wassergekühlten Rad besteht und den Betrieb bei wesentlich höheren Beschleunigungsspannungen erlaubt. Somit können weitaus höhere Primärstrahlintensitäten erzeugt werden.

Die klassische Röntgenröhre hat sich v.a. im Betrieb mit der so genannten Kratky-Kamera¹¹⁵ durchgesetzt. Diese arbeitet mit einem Blockkollimationssystem, welches ein spaltförmiges Strahlprofil erzeugt. Nachteil der Methode ist, dass die damit verbundene bessere Intensitätsausbeute (im Vergleich zur Punktkollimation) mit einem wesentlichen Geräteeffekt einhergeht; man spricht von „Verschmierungeffekten“. In moderneren Geräten ist das Blockkollimationssystem mit dem vor wenigen Jahren entwickelten Göbel-Spiegel¹¹⁶ modifiziert; dadurch erhöht sich die Primärstrahlintensität und die divergenten Strahlen werden parallel und monochromatisch.

Die wohl intensivste Röntgenquelle bieten Synchrotrons, bei denen Elementarteilchen auf Kreisbahnen gehalten werden. Diese beschleunigten Ladungen geben, sozusagen als Nebenprodukt, Energie in Form von Röntgenstrahlung ab.

Als Neutronenquellen kommen entweder Spallationsquellen oder Kernreaktoren in Frage. Für Experimente mit Neutronenstrahlung kann die Wellenlänge über einen relativ großen Bereich selektiert werden, wobei man aber meist eine im Vergleich zur Synchrotronstrahlung breitere Verteilung in Kauf nimmt.

Für die orts aufgelöste, zweidimensionale Detektion von Streustrahlung gibt es verschiedene Systeme.¹¹⁷ Eines davon ist eine Weiterentwicklung des Prinzips des Proportionalitätszählrohrs. Bei der SAXS werden die dafür benötigten Ladungsträger erzeugt, indem Röntgenquanten ein Gas ionisieren. Im Falle der SANS geht man den „Umweg“ über einen Kernprozess. Die dabei auftretende Energie vermag wiederum Teilchen zu ionisieren. Alternativen für die SAXS, welche einem ähnlichen Prinzip wie dem des zweidimensionalen Gasdetektors gehorchen, sind Halbleiter- und Szintillationsdetektoren. Eine weitere Möglichkeit sind so genannte Bildplatten („image plates“), welche man vereinfacht als wiederverwendbare photographische Platten beschreiben könnte. Hier ist es allerdings, im Gegensatz zu den oben genannten Methoden, nicht möglich, die Entstehung des zweidimensionalen Streubilds „online“ zu verfolgen, da die Bildplatte erst nach der vollständigen Belichtung mit einem eigenen Gerät ausgelesen werden kann.

2.2.8 Rheo-SANS-Experimente an Zylindermizellen

Bei der bisherigen Beschreibung der Kleinwinkelstreuung wurde davon ausgegangen, dass (anisometrische) Teilchen in einer regellosen Orientierungsverteilung vorliegen. In diesem Fall wird auch eine zweidimensional isotrope Streuung detektiert, welche sich einfach als winkel- bzw. q -abhängige Intensität darstellen lässt.

Proben, in denen die Partikel teilweise makroskopisch (in Dimensionen der Strahlgröße) orientiert vorliegen, erzeugen auch zweidimensional anisotrope Streubilder. Während bei der isotropen Streuung nur der Betrag des Streuvektors von Bedeutung ist, müssen nun bei der anisotropen Streuung beide Komponenten des Streuvektors, d.h. q_x und q_y berücksichtigt werden.

Ein Beispiel für anisotrope Streuung sind in einem Scherfeld orientierte Zylindermizellen. Experimentell verwirklichen lässt sich dies durch einen so genannten Rheo-SANS-Aufbau, der in Abb. 2.2.9 skizziert ist. Hierbei wird eine Scherzelle (vorzugsweise mit Searle-Geometrie) in den Strahlengang eines SANS-Instruments gebracht, so dass der Primärstrahl Probe und Scherzelle entlang der Richtung des Geschwindigkeitsgradienten durchläuft, d.h. die Rotationsachse der Scherzelle und der Primärstrahl schneiden sich im rechten Winkel („radiale Geometrie“).^{118, 119, 120} Dieser Aufbau erlaubt nun, die rheologischen Eigenschaften der gescherzten Probe und deren durch Scherorientierung induzierte Struktur simultan zu erfassen.

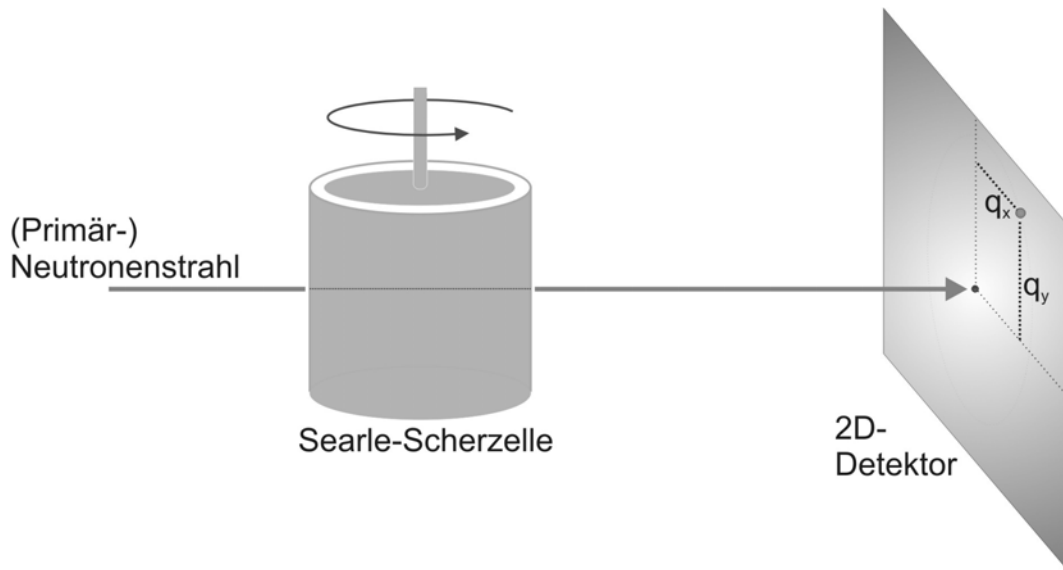


Abb. 2.2.9: Schema eines Rheo-SANS-Experiments; Scherzelle mit Searle-Geometrie; „radialer“ Aufbau.

Richtet sich eine Zylindermizelle im Scherfeld aus, so ist zu erwarten, dass die Streuung des Querschnitts im Wesentlichen auf dem Meridian (d.h. vertikal, in y -Richtung; vgl. Abb. 2.2.9) des Detektorbildes eingeht, während die Streuung entlang der Zylinderachse in äquatorialer (d.h. horizontaler) Richtung erfolgt. Entsprechend der Struktur mit einer Vorzugsrichtung wird dann auch ein anisotropes Streubild erhalten. Führt man sich die Definition des Streuvektors vor Augen und bedenkt, dass nur sehr kleine Streuwinkel auftreten, so lässt sich das zweidimensionale Streubild näherungsweise als ein zweidimensionales, linear skaliertes Abbild des reziproken Raums auffassen.

Anstatt den Streuvektor in seine Komponenten q_x und q_y zu zerlegen, erweist sich die Verwendung von Polarkoordinaten als sinnvoll, d.h. der Streuvektor lässt sich durch seinen Betrag und einen Winkel β beschreiben; genau genommen ist β der Winkel zwischen Zylinderachse und Streuvektor.

Für die Streuintensität gescherter Zylindermizellen lässt sich dann schreiben:¹²¹

$$I(q_x, q_y) = N \int S(q, \beta) P(q, \beta) h(\beta) d\beta.$$

Neben Form- und Strukturfaktor (P und S) tritt in der Gleichung auch der Anteil der Mizellen $h(\beta)$ mit dem Winkel β auf. N ist die Anzahl der Mizellen.

Für den Formfaktor P gilt weiterhin:

$$P(q, \beta) = \int_0^{\pi/2} \langle F_R^2(q, R, \beta) \rangle \langle F_L^2(q, L, \beta) \rangle h(\delta) \sin \delta d\delta.$$

Hier ist die Größe $h(\delta)$ die Verteilungsfunktion, welche die Orientierung der Zylinder durch einen Winkel δ zwischen der Zylinderachse mit dem Einheitsvektor $\vec{r}$ und dem Direktor $\vec{D}$ (d.h. die Richtung des Scherfelds) beschreibt.

Die Ausdrücke F_R und F_L stammen aus einer Faktorisierung der Streuamplitude in einen Querschnitts- und einen Längenanteil (vgl. Abschnitt 2.2.4); die spitzen Klammern symbolisieren die Mittelung über die entsprechenden Größenverteilungen von Zylindern und Radien.

Für typische Blockcopolymerzylinder mit einer Kern-Schale-Struktur und einem Dichteprofil der Form $r^{-\alpha}$ lässt sich F_R durch hypergeometrische Funktionen (vgl. Abschnitt 2.2.4) ausdrücken; man erhält:

$$F_R(x_R) = \frac{\frac{\rho}{2} {}_0F_1\left(2; -\frac{p^2 x_R^2}{4}\right) + \frac{1}{(2-\alpha)p^{2-\alpha}} {}_1F_2\left(\frac{2-\alpha}{2}, 1, \frac{4-\alpha}{2}; -\frac{x_R^2}{4}\right) - \frac{1}{(2-\alpha)} {}_1F_2\left(\frac{2-\alpha}{2}, 1, \frac{4-\alpha}{2}; -\frac{p^2 x_R^2}{4}\right)}{\frac{\rho}{2} + \frac{1}{(2-\alpha)p^{2-\alpha}} - \frac{1}{(2-\alpha)}}$$

Hier ist $x_R = qR \cos \beta$ und p und ρ sind die Verhältnisse der Radien bzw. Dichten von Kern zu Schale: $p = R_c / R$; $\rho = \rho_c / \rho_s$.

Die Berechnung des Formfaktors (Gleichung für $P(q, \beta)$) erfordert eine Beziehung der Winkel β und δ . Die Zusammenhänge sind schematisch in Abb. 2.2.10 wiedergegeben.

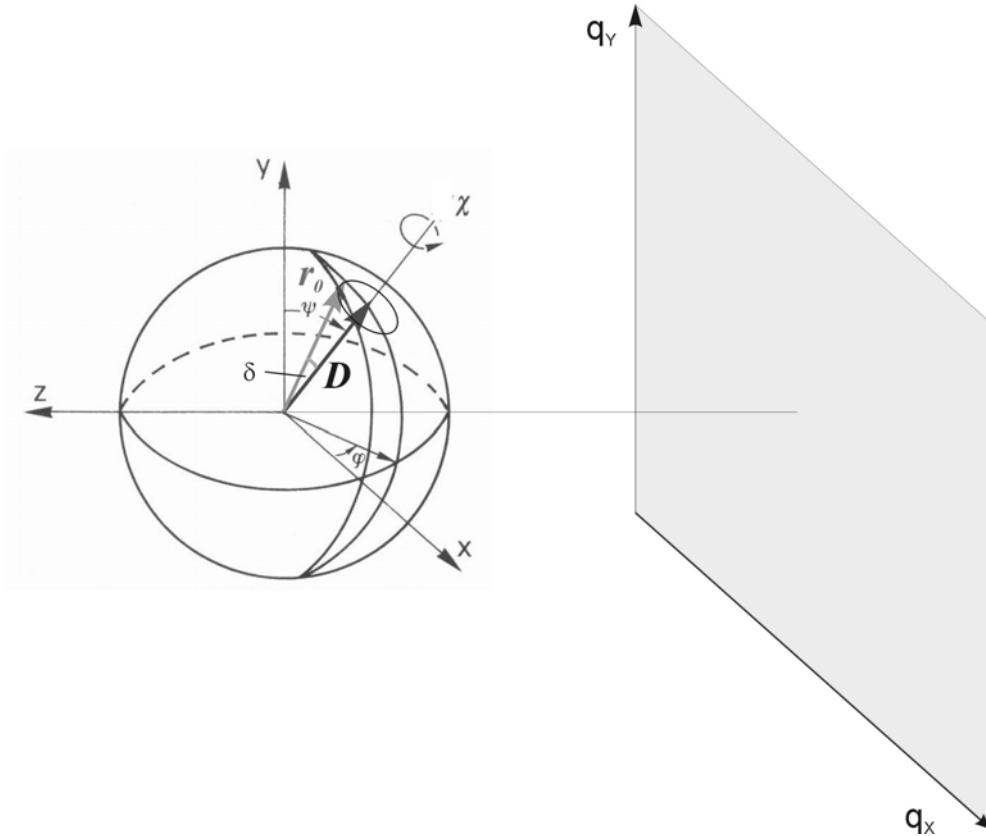


Abb. 2.2.10: Zusammenhänge der auftretenden Vektoren.

Der Direktor $\vec{D}$ sei durch die Winkel ψ und φ festgelegt. Die Einheitsvektoren $\vec{r}$ der Zylinderachsen liegen auf einem Kegel um den Direktor $\vec{D}$, kommen also gleichsam durch Rotation eines Einheitsvektor $\vec{r}_0$ um $\vec{D}$ über einen Winkelbereich $0 \leq \chi < 2\pi$ zu Stande. Für die Integration einer Funktion $f(\delta)$ gilt dann:

$$f(\delta) = \int_0^{\pi/2} f(\delta) h(\delta) \sin \delta d\delta = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} f(\delta, \chi) h(\delta) d\chi d\delta.$$

Der Vektor $\vec{r}$ wird mit Hilfe der Rotationsmatrix $\mathbf{R}_{rot}$ berechnet als:¹¹³

$$\vec{r} = \mathbf{R}_{rot} \vec{r}_0.$$

Es gilt:

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} \sin(\psi) \cos(\varphi) \\ \cos(\psi) \\ -\sin(\psi) \sin(\varphi) \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} \sin(\psi - \delta) \cos(\varphi) \\ \cos(\psi - \delta) \\ -\sin(\psi - \delta) \sin(\varphi) \end{pmatrix}$$

und

$$\mathbf{R}_{rot}(\chi) = \begin{pmatrix} c\chi + (1-c\chi)s^2\psi c^2\varphi & -s\psi s\varphi s\chi + (1-c\chi)c\psi s\psi c\varphi & -c\psi s\chi - (1-c\chi)s^2\psi c\varphi s\varphi \\ s\psi s\varphi s\chi + (1-c\chi)c\psi s\psi c\varphi & c\chi + (1-c\chi)c^2\psi & s\psi c\varphi s\chi - (1-c\chi)c\psi s\psi s\kappa \\ c\psi s\chi - (1-c\chi)s^2\psi c\varphi s\varphi & -s\psi c\varphi s\chi - (1-c\chi)c\psi s\psi s\varphi & c\chi - (1-c\chi)s^2\psi s^2\varphi \end{pmatrix}$$

mit $c(z) = \cos(z)$, $s(z) = \sin(z)$ und $0 \leq \varphi < 2\pi$ and $0 \leq \psi < \pi$.

Für β gilt letztlich:

$$\beta = \arccos(\vec{r}\vec{q}) = \arccos(r_x q_x + r_y q_y + r_z q_z).$$

Die Verteilungsfunktionen $h(\delta)$ wurde bislang nicht näher spezifiziert. Prinzipiell können verschiedene Funktionen in Betracht gezogen werden.

$$h(\delta) = \begin{cases} \exp[-\sin\delta / \bar{\delta}] & \text{Onsager} \\ \exp[-\delta / \bar{\delta}] & \text{Boltzmann} \\ \exp[(\cos\delta / \bar{\delta})^2] - 1 & \text{Maier - Saupe} \\ \exp[-(\delta / \bar{\delta})^2] & \text{Gauß} \\ \sum_{k=0}^{k_{\max}} (\delta / \bar{\delta})^{2k} \frac{\exp[-(\delta / \bar{\delta})^2]}{k!} & \text{Laguerre} \\ \Theta[\delta - \bar{\delta}] & \text{Heaviside} \end{cases}$$

Von Bedeutung sind insbesondere die Verteilungen von Onsager und Maier-Saupe, welche für lyotrope bzw. thermotrope Flüssigkristalle Verwendung finden. Allen diesen Verteilungsfunktionen gemeinsam ist ein Parameter $\bar{\delta}$ mit Werten zwischen null und unendlich.

Die Verteilungsfunktionen sind normiert mit dem Faktor

$$\frac{1}{c_h} = \int_0^{\pi/2} h(\delta) \sin \delta d\delta.$$

Demnach ergibt sich der mittlere Abweichwinkel eines Zylinders vom Direktor (mit Werten von 0° bis 90°) zu:

$$\langle \delta \rangle = c_h \int_0^{\pi/2} \delta h(\delta) \sin \delta d\delta.$$

Eine sehr allgemeine Funktion ist die Laguerre-Verteilung, die für $k = 0$ bzw. sehr große k in die Grenzfälle Gauß-Funktion bzw. Heaviside-Stufenfunktion übergeht.

Für eine bekannte Verteilungsfunktion lässt sich ein Ordnungsparameter S mit Werten zwischen 0 und 1 angeben:

$$S = \langle P_2(\vec{r}\vec{D}) \rangle = \langle P_2(\cos \delta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \delta - 1}{2} \right\rangle.$$

Alle dargestellten Formalismen gelten zunächst nur für verdünnte Lösungen. Bei konzentrierten Systemen (vgl. Abschnitt 2.2.5) kann es notwendig sein, einen Strukturfaktor mit in Betracht zu ziehen, welcher von van-der-Schoot¹²² beschrieben wurde:

$$S(\bar{q}\bar{L}) = \frac{P^2(\bar{q}\bar{L})}{P(\bar{q}\bar{L}) + 2cP^2(\bar{q}\bar{L}) - 5cG^2(\bar{q}\bar{L})/4},$$

mit

$$G(\bar{q}\bar{L}) = \frac{3}{4} \frac{(1 - J_0[2\bar{q}\bar{L}])}{(\bar{q}\bar{L})^2} - \frac{1}{2} P(\bar{q}\bar{L}).$$

Hier ist: $\bar{q}\bar{L} = qL \cos \beta$ und c die Konzentration der Zylinder.

2.3 Andere Methoden

Streumethoden sind sehr abstrakt und die Interpretation von Streuexperimenten ist meist nicht trivial. Deswegen besteht ein großes Interesse an abbildenden Methoden, welche eine direkte Vorstellung von den vorliegenden Strukturen ermöglichen. Leider erweist sich der Wunsch nach einem genauen Abbild in der Praxis als problematisch, weil die Charakterisierung unter „realen“ Bedingungen schwierig ist und deswegen die Möglichkeit von Artefakten nicht ausgeschlossen werden kann.

Für die Abbildung von „weicher kondensierter Materie“, wie z.B. die Strukturen, welche durch Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren entstehen, kommen v.a. Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM) und Elektronenmikroskopie in Frage.

2.3.1 Elektronenmikroskopie

Vereinfacht dargestellt ist das Elektronenmikroskop¹²³ die konsequente Weiterentwicklung des optischen Lichtmikroskops. An Stelle von (sichtbarem) Licht wird hier ein Elektronenstrahl verwendet, welcher dadurch entsteht, dass im Vakuum Elektronen durch eine angelegte Hochspannung zur Probe hin beschleunigt werden. Elektronen besitzen eine von der Beschleunigungsspannung abhängige Wellenlänge, die weit unter der des sichtbaren Lichts liegt und damit eine Auflösung ermöglicht, die bis in den atomaren Bereich hineinreichen kann.

Mögliche Artefaktquellen bei der Elektronenmikroskopie sind teilweise die speziellen Verfahren zur Probenpräparation und das zur Abbildung erforderliche Vakuum.

Prinzipiell unterscheidet man Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Erstere, welche im Wesentlichen nur die Oberfläche erfasst, ist für weiche, kondensierte Materie nur bedingt geeignet. Zudem ist das Präparationsverfahren recht aufwändig.

Wie der Name schon impliziert, wird bei der Transmissionselektronenmikroskopie die gesamte Probe durchleuchtet, wodurch letztendlich als Abbild eine Projektion der tatsächlichen, dreidimensionalen Struktur entsteht. Um damit einhergehende Fehlinterpretationen weitgehend auszuschließen, stellt man von den Proben so genannte Dünnschnitte her.

2.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Eine Alternative zum Elektronenmikroskop als abbildendem Instrument ist das Mitte der 80er Jahre entwickelte Rasterkraftmikroskop.¹²⁴

Vereinfacht gesprochen besteht das Grundprinzip darin, dass eine sehr kleine Spitze am Ende eines Balkens die Probenoberfläche „abtastet“.¹²⁵ Die Spitze ist im Idealfall so klein, dass sich eine Auflösung von wenigen Nanometern bei der Charakterisierung von Oberflächen ergibt.

Arbeitet das Rasterkraftmikroskop im so genannten „Kontaktmodus“, sorgt ein Regelmechanismus dafür, dass die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird, während die Spitze die Probe „abrastert“.

Bei relativ weichen Materialien wie Polymeren können im Kontaktmodus durch Scherkräfte irreversible Deformationen und Beschädigungen auf der Probenoberfläche entstehen. Dieser Nachteil wird im „dynamischen Modus“ umgangen. Hierbei wird der Balken mit einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Befindet sich der Balken nah genug an der Probe, so ist die Spitze in jedem Schwingungszyklus einmal in Kontakt mit der Probenoberfläche. Verglichen mit dem frei schwingenden Balken verringert sich die Amplitude durch den „Kontakt“. Der Regelmechanismus funktioniert nun auf die Weise, dass der Abstand zwischen Probe und Balken auf einen solchen Wert eingestellt wird, dass sich eine bestimmte vorgegebene Amplitude ergibt. Wie beim Kontaktmodus erhält man wieder Aufschluss über die Topographie der Probe. Daneben gewinnt man im dynamischen Modus aber auch noch eine zweite wichtige Information, nämlich die Phasenverschiebung zwischen dem Signal, mit dem der Balken zur Oszillation angeregt wird, und dem detektierten Signal des mit der Probe wechselwirkenden Balkens. Da die Phase abhängig von den Materialeigenschaften ist, kann man bei heterogenen Oberflächen Bereiche mit verschiedener Materialzusammensetzung voneinander unterscheiden.

2.3.3 Polarisationsmikroskopie

Streng genommen ist die Polarisationsmikroskopie¹²⁶ keine abbildende Methode für den Nanometerbereich, da sie sich von der „normalen“ Lichtmikroskopie, welche keine Nanostrukturen auflösen kann, allein dadurch unterscheidet, dass sich das Objekt zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren befindet.

Sichtbar sind im Polarisationsmikroskop nur doppelbrechende Materialien, d.h. Materialien, die im durchleuchteten Bereich eine Vorzugsorientierung aufweisen und dadurch auch zwischen Polarisationsfiltern sichtbar bleiben. Die zu erkennenden „Muster“, so genannte Texturen, haben keinen direkten Bezug zur Struktur, sondern entstehen durch Ordnungsfehler in den lyotropen Mesophasen oder Flüssigkristallen. Bestimmte Phasen erzeugen aber mitunter charakteristische Texturen, weswegen die Polarisationsmikroskopie eine wertvolle Ergänzung zu anderen Charakterisierungsmethoden sein kann.

3 Synthese und Charakterisierung eines Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymers

In der vorliegenden Arbeit wurden wässrige Lösungen von amphiphilen Blockcopolymeren im gesamten Konzentrationsbereich untersucht.

Drei der verwendeten Blockcopolymere waren vom Typ Poly(butadien-*block*-ethylenoxid) und tragen die Namen „PB-PEO-14“, „PB-PEO-16“ und „PB-PEO-17“, wovon die ersten beiden von E. Krämer synthetisiert wurden.¹²⁷

Ein viertes Polymer („GS“) stammt von der Firma Goldschmidt und ist vom Typ Poly(ethylen-butylen-*block*-ethylenoxid) (PEB-PEO); streng genommen lautet der Name: Poly(tetramethylen-*co*-1-butylen-*block*-ethylenoxid). Der hydrophobe Block dieses Polymers lässt sich auffassen als hydrierte Variante einer Polybutadienkette mit ungefähr gleichen Anteilen 1,2-addierter und 1,4-addierter Monomereinheiten ($p \approx q$; siehe Abb. 3.0.1).

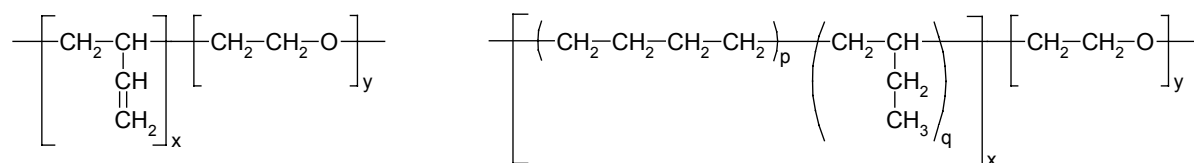


Abb. 3.0.1: Verwendete Polymertypen; von links nach rechts: Poly(butadien-*block*-ethylenoxid) und Poly(ethylen-butylen-*block*-ethylenoxid).

3.1 Anionische Polymerisation von PB-PEO-17

Die anionische Polymerisation von Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymeren erweist sich normalerweise als problematisch, da bei Verwendung von Lithium als Gegenion eine lebende Ethylenoxidkette mit dem Kation ein stark assoziiertes Ionenpaar bildet. Nach Polymerisation von Butadien und Zugabe von Ethylenoxid wird somit nur eine Ethylenoxideinheit an die Kette addiert, was man sich beispielsweise für eine Endgruppenfunktionalisierung zu Nutze machen kann.

In der Vergangenheit wählte man ein Verfahren, bei dem zunächst der Polybutadienblock mit Lithium als Gegenion aufgebaut wurde, und danach der Polyethylenoxidblock mit Kalium als

Gegenion. Für den „Kreuzschritt“ war eine Reinigung, Aufarbeitung und Neuinitiierung der Ketten notwendig.

Dieser Aufwand lässt sich umgehen, indem man sich die katalysierende Wirkung der Phosphazenenbase *t*-BuP₄ (IUPAC-Name: 1-tert-butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis-[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenaamino]-2λ⁵,4λ⁵-catenadi(phosphazenen)) zu Nutze macht, welche das Lithiumgegenion komplexiert, die Bildung eines assoziierten Ionenpaares verhindert und somit ein Wachstum des Ethylenoxidblocks ermöglicht.¹²⁸

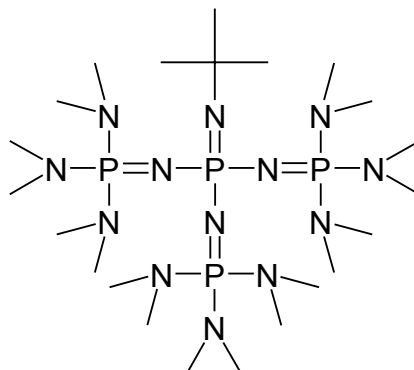


Abb. 3.1.1: Strukturformel der Phosphazenenbase *t*-BuP₄, welche als Katalysator bei der anionischen Polymerisation von Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymeren dient.

Die Polymerisation von PB-PEO-17 wurde an einer vakuumdichten Apparatur durchgeführt, welche sowohl die Reaktion an sich, als auch die Vorbereitung der Monomere und des Lösungsmittels erlaubte. Der Einsatz von Argon als Schutzgas ermöglichte dabei das unbedingt erforderliche wasser- und luftsaurestofffreie Arbeiten.

Die Monomere wurden in mehreren Schritten über verschiedene Reagenzien destilliert; im Falle von Butadien waren dies Dibutylmagnesium und *n*-Butyllithium, bei Ethylenoxid nutzte man Calciumhydrid, Kalium und *n*-Butyllithium.

Im eigentlichen Reaktor wurde zunächst die Phosphazenenbase vorgelegt, indem man eine Lösung der Substanz einbrachte und anschließend das Lösungsmittel (Hexan) abzog. Dann wurde Tetrahydrofuran als Reaktionslösungsmittel einkondensiert, welchem vorher mittels einer Natrium-Kalium-Legierung und eines Benzophenon-Kalium-Komplexes letzte Reste an Wasser entzogen wurden. Als nächstes wurde jetzt eine vorher berechnete Menge (10 ml) an *sec*-Butyllithium-Lösung (1.6 molar in Hexan) in den Reaktor geschleust. Danach startete man die eigentliche Reaktion durch Einkondensieren des bereits fertig aufbereiteten, flüssig vorliegenden Butadiens (48 ml). Man ließ nun die Reaktion bei -78° C fortschreiten.

Nach ca. 6 Stunden zog man aus der Reaktionslösung eine kleine Probe des (fertig aufgebauten) Polybutadienblocks („Precursor“) und terminierte die Polymeranionen dieser Probe in entgastem Methanol.

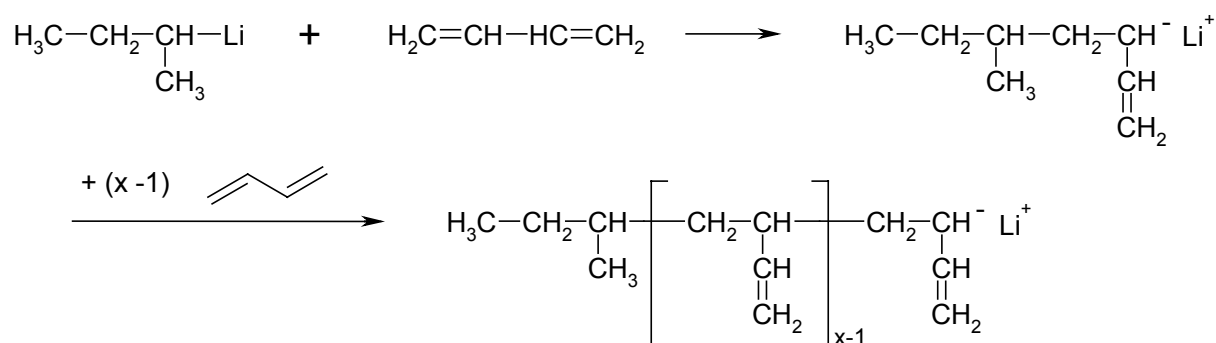


Abb. 3.1.2: Initiierung und Polymerisation des PB-Blocks.

Dann wurde mit der Polymerisation des zweiten Blocks begonnen, indem zunächst bei ca. -40°C eine kleine Menge (ca. 3.5 ml) des aufbereiteten flüssigen Ethylenoxids und dann (nach etwa 30 Minuten) eine größere Menge der Substanz (15.5 ml) aufkondensiert wurde. Die Reaktion lief unter Rühren bei 40°C weiter; nach ca. 60 Stunden erfolgte dann der Abbruch durch Zugabe von Essigsäure.

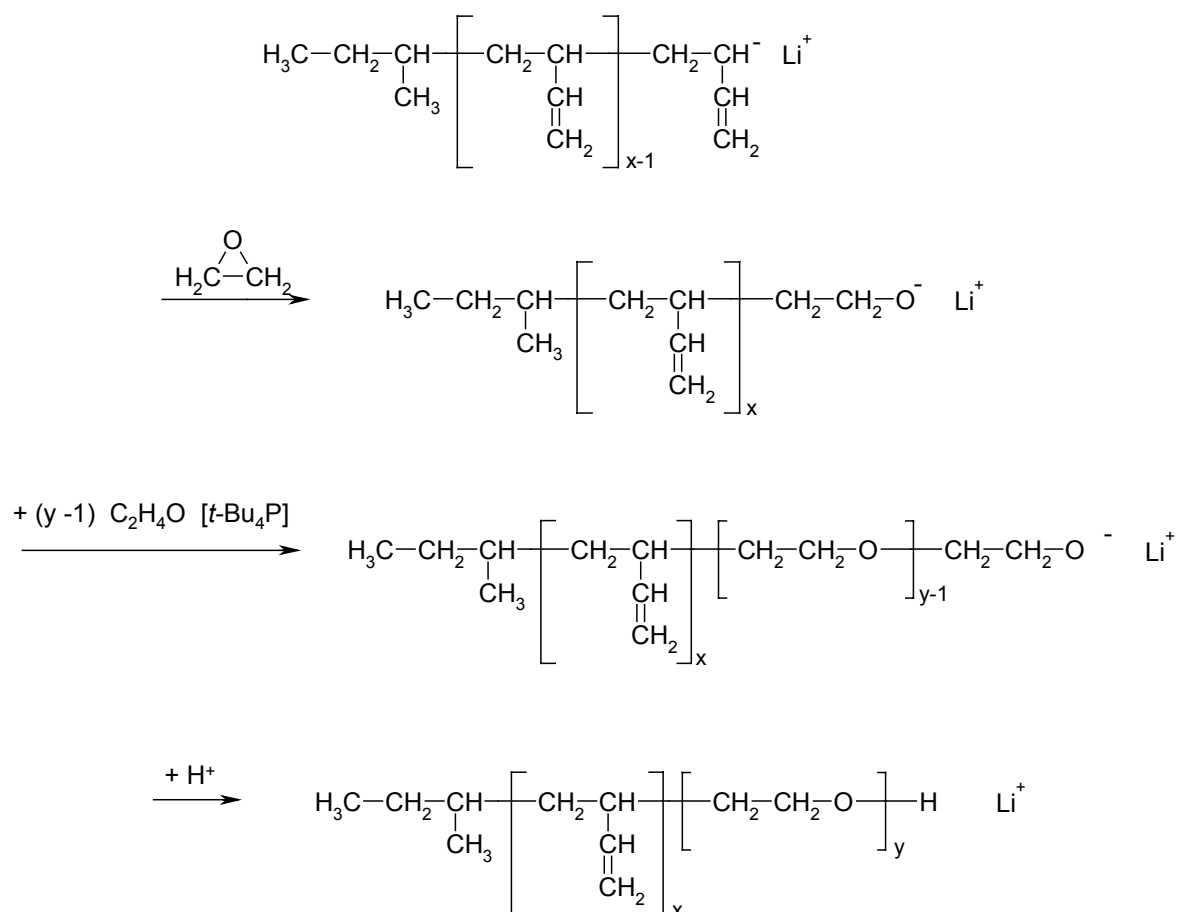


Abb. 3.1.3: „Kreuzschritt“ und Polymerisation des PEO-Blocks mit Hilfe der Phosphazenenbase *t*-BuP₄ als Katalysator; anschließend Abbruch.

Zur Reinigung des Produkts wurde das Polymer zunächst aus der (eingeeengten) Reaktionslösung mit (-30°C kaltem) Aceton gefällt. Danach ließ man das Polymer absetzen und trennte es vom Überstand durch Abdekantieren. Anschließend wurde das Polymer noch drei mal in kaltem Aceton aufgeschlämmt und jeweils durch Abdekantieren vom Überstand getrennt. Zuletzt trocknete man das Polymer einen Tag bei 50°C und zwei weitere Tage bei 35°C unter leichtem Vakuum (100 mbar).

3.2 Charakterisierung von PB-PEO-17

Polymerisationsgrade und Molekulargewichtsverteilung des Blockcopolymers wurden durch eine Kombination von Gelpermeationschromatographie (GPC), MALDI-ToF-Massenspektrometrie („Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight“) und NMR-Spektroskopie ermittelt.

3.2.1 Gelpermeationschromatographie

Bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) schickt man eine Lösung des zu analysierenden Polymers in einem konstanten Lösungsmittelfluss über mehrere Trennsäulen. Diese enthalten Gelkügelchen mit definierten Porengrößen; das Gel besteht dabei aus vernetztem Polystyrol. In den Säulen stellt sich dann ein Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler (Lösungsmittel) und stationärer Phase (Gel) ein. Der Trennungseffekt beruht darauf, dass unterschiedlich große Polymerknäuel der zu trennenden Probe unterschiedlich gut in die Poren des Gels eindringen können. Am Ende der Säule treten dann zunächst die längsten Polymerketten aus, und zum Schluss die kürzesten, welche am längsten im Gel verweilen können. Als Detektionssystem am Ende der Säule kommen verschiedene Methoden in Frage; gebräuchlich sind beispielsweise (wie auch in der vorliegenden Arbeit verwendet) Refraktometer und UV-Detektor.

Im Falle des synthetisierten PB-PEO-17 wurde eine GPC-Analyse sowohl mit dem fertigen Produkt (siehe Abb. 3.2.2), als auch mit dem „Precursor“ (d.h. mit dem Polybutadienblock alleine; Abb. 3.2.1) durchgeführt.

Das Problem der GPC ist, dass sie keine absolute Methode zur Molekulargewichtsbestimmung darstellt, d.h. es müssen Referenz- bzw. Eichmessungen mit einem Polymer derselben Art und bekanntem Molekulargewicht durchgeführt werden. Dies ist nur für Homopolymere in ausreichender Genauigkeit möglich, nicht aber für Blockcopolymere.

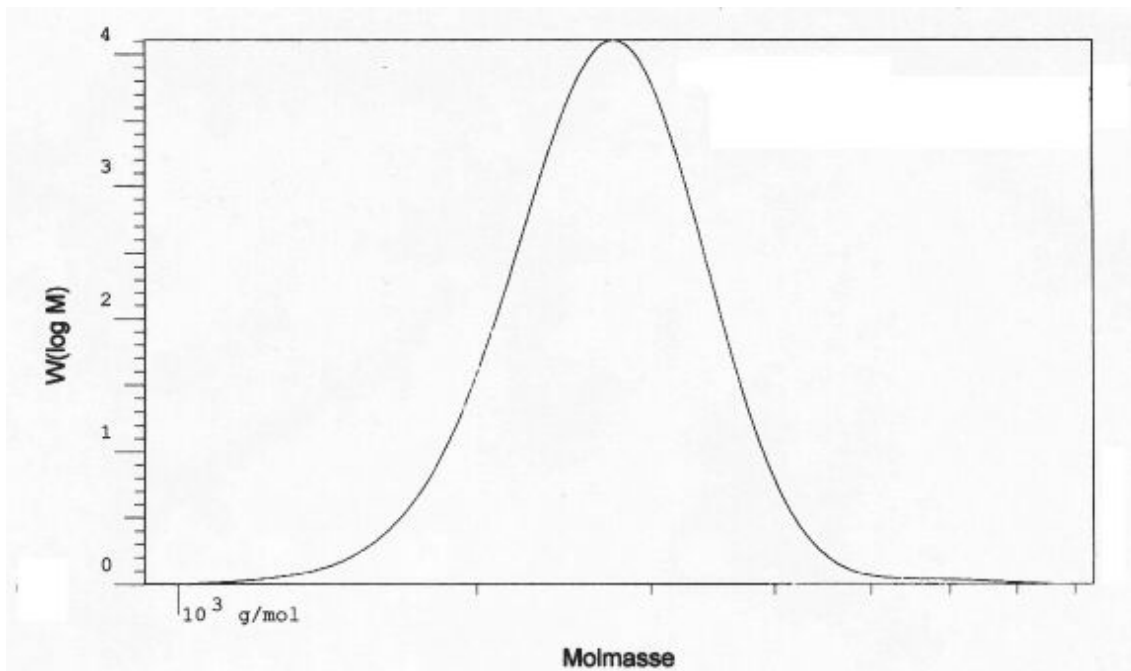


Abb. 3.2.1: GPC-Messung des „Precursors“ von PB-PEO-17.

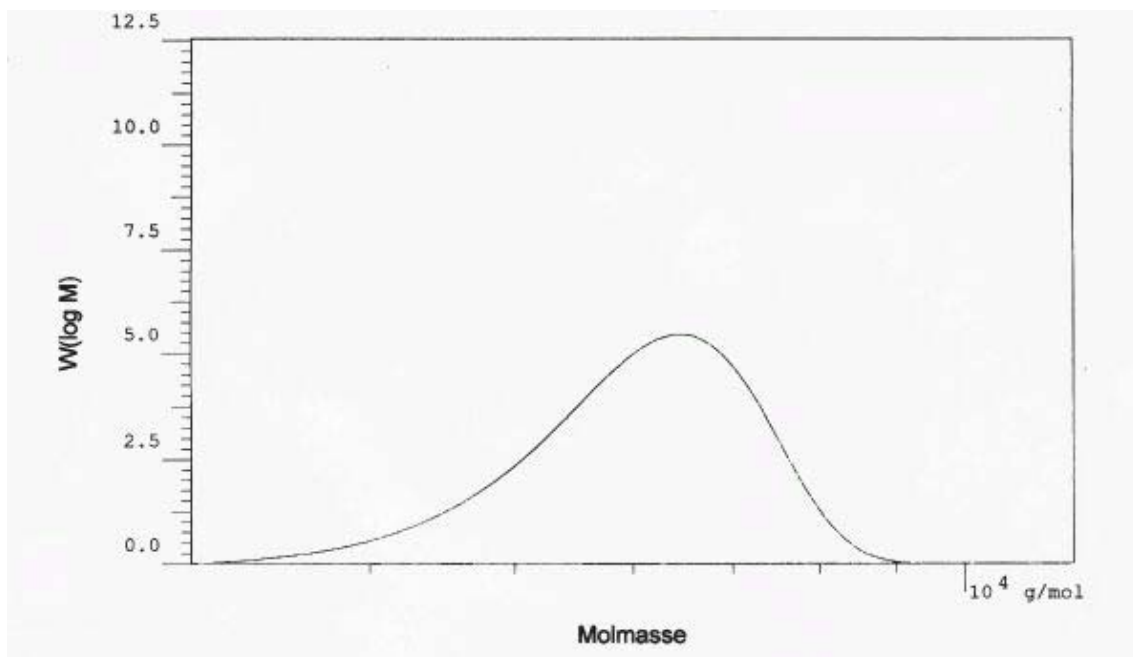


Abb. 3.2.2: GPC-Messung von PB-PEO-17.

Für die Größenverteilung liefert die GPC gute Anhaltspunkte. Im Falle des synthetisierten PB-PEO-17 wurde für den „Precursor“ eine Polydispersität von 1.058 und für das ganze Polymer ein Wert von 1.032 gefunden.

3.2.2 MALDI-ToF

Bei der MALDI-ToF-Methode („Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight“) lässt man eine Polymerlösung zusammen mit einer „Matrixlösung“ auf einem „Target“-Plättchen eintrocknen. Die kristallisierte Matrix erlaubt eine Ionisierung der Polymermoleküle durch einen gepulsten Laser. Ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt im Vakuum die Polymerionen, welche dann nach dem Massenspektrometerprinzip aufgetrennt werden können. Zusätzlich wird die Flugzeit detektiert.

Die MALDI-ToF-Messung von PB-PEO-17 (Abb. 3.2.4) und dessen „Precursor“ (Abb. 3.2.3) wurden mit einer Matrix aus Dithranol und Kaliumtrifluoroacetat durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Blockcopolymerprobe auch Homopolymer enthält. Obwohl dieses vermutlich nur in Spuren vorliegt, erzeugt es ein relativ intensives Signal, weil das Homopolymer sehr viel besser „zum Fliegen“ veranlasst werden kann.

Durch die MALDI-ToF-Daten alleine lassen sich die Polymerisationsgrade des Polybutadien- und des Polyethylenoxiblocks zu ca. 30 und 48 bestimmen.

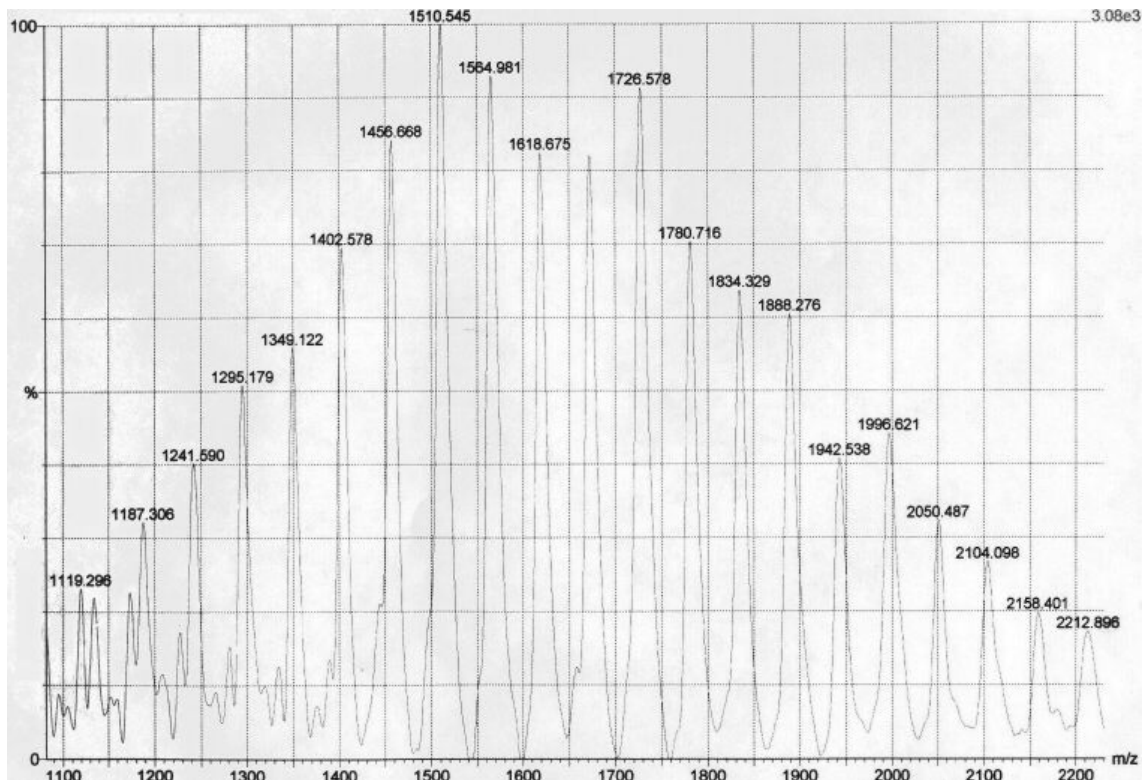


Abb. 3.2.3: MALDI-ToF-Messung des „Precursors“ von PB-PEO-17.

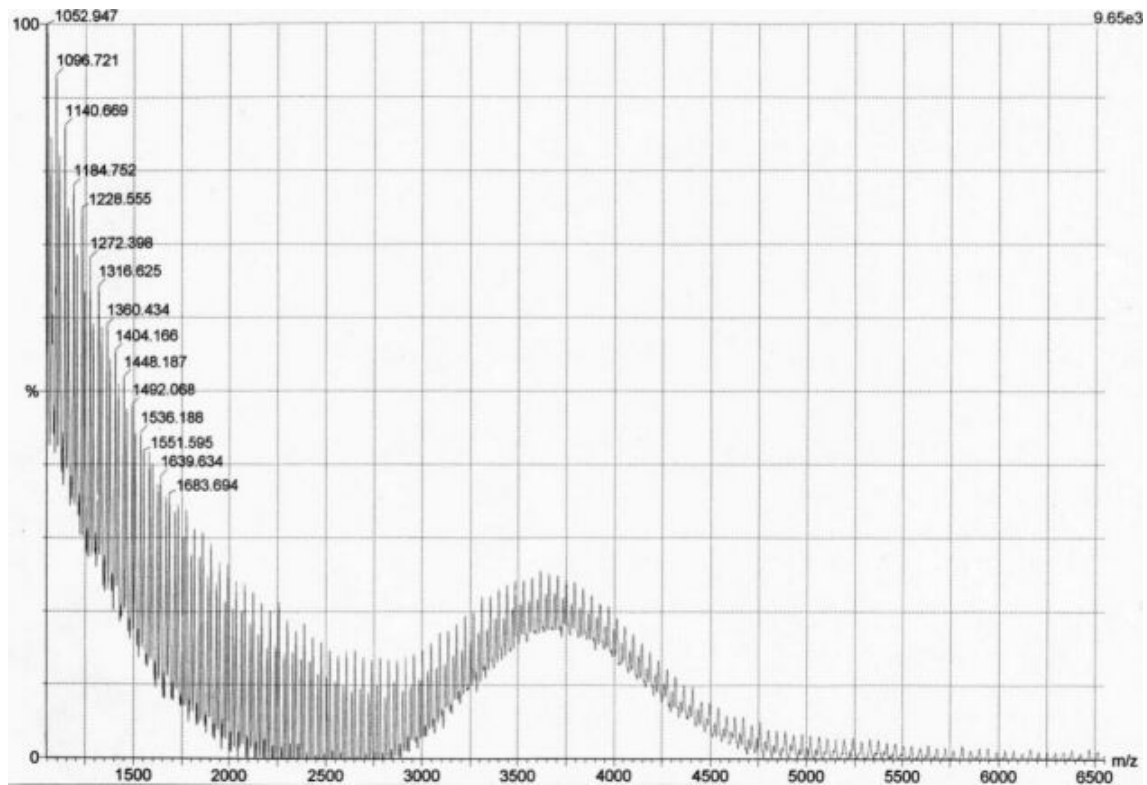


Abb. 3.2.4: MALDI-ToF-Messung von PB-PEO-17.

3.2.3 Protonen-NMR

Ein weiteres wertvolles Hilfsmittel bei der Bestimmung der Polymerisationsgrade ist die ^1H -Kernresonanzspektroskopie (NMR; siehe Abb. 3.2.5). Aus der Kenntnis, bei welcher chemischen Verschiebung Peaks verschiedener Protonen auftauchen, lässt sich das Verhältnis von Ethylenoxid- zu Butadienmonomeren berechnen, indem man die Integrale auswertet. Es ergibt sich insgesamt ein Verhältnis von 1.92 : 1. Auch der Anteil von 1,2- bzw. 1,4-addierten Butadienmonomeren lässt sich ermitteln; der 1,2-Anteil beträgt hier 93.3%.

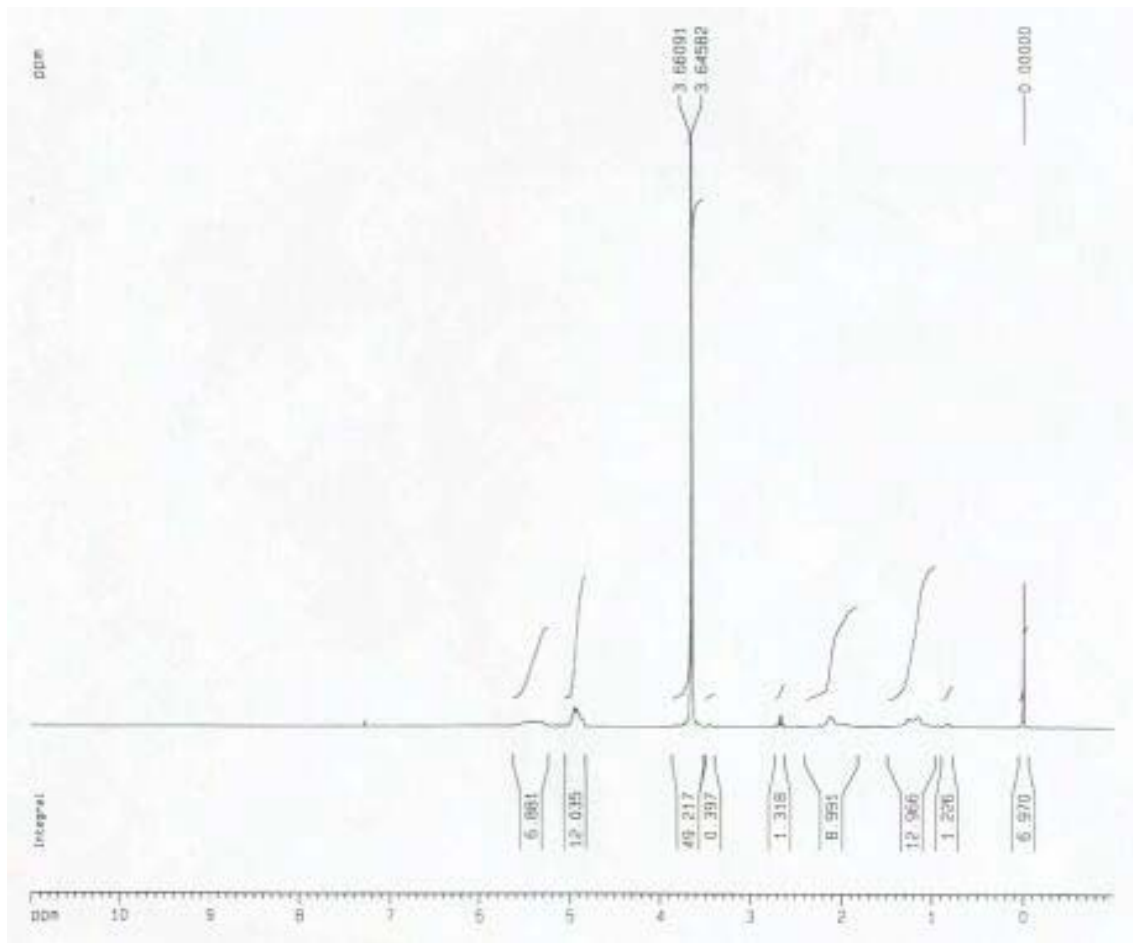


Abb. 3.2.5: ^1H -NMR-Messung von PB-PEO-17.

Zur Bestimmung der genauen Polymerisationsgrade ist die Kombination mit einer Absolutmethode notwendig. Aufgrund der MALDI-ToF- und NMR-Messung lassen sich als mittlere Blocklängen etwa 27 für den Polybutadien- und 51 für den Polyethylenoxidblock angeben.

3.3 Die verwendeten Substanzen im Überblick

Die vier Blockcopolymere mit ähnlicher Zusammensetzung und unterschiedlichen Blocklängen sind in Tab. 3.3.1 zusammengefasst. Im Falle von PB-PEO-14 und PB-PEO-16 wurde dazu eine erneute Charakterisierung mit Hilfe der Kombination MALDI-ToF und NMR vorgenommen, wodurch die Polymerisationsgrade der Blöcke N_{PB} und N_{PEO} erhalten wurden. GPC-Messungen lieferten für die einzelnen Polymere jeweils die Polydispersität P , welche definiert ist als der Quotient aus dem gewichtsmittleren und dem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_w/M_n ; vgl. Abschnitt 1.1.1).

Polymerisationsgrade und Polydispersität von GS (PEB-PEO) wurden ebenfalls durch NMR, MALDI-ToF und GPC ermittelt.¹²⁹ Der in Tab. 3.3.1 angegebene Polymerisationsgrad des hydrophoben Blocks bezieht sich dabei auf das Monomer, wie es in Abb. 3.0.1 definiert ist (d.h.: $N_{PEB} = p + q$).

Mit den Dichten von Polyethylenoxid ($\rho_{PEO} = 1.143 \text{ g/cm}^3$) sowie von Polybutadien bzw. Poly(ethylen-butylen) ($\rho_{PEB} \approx \rho_{PB} = 0.884 \text{ g/cm}^3$) können weitere Parameter bestimmt werden, wie etwa die Gesamtdichte ρ_p der Blockcopolymere und der Volumenanteil an hydrophoben Blöcken Φ_{PB} (bzw. Φ_{PEB}) in Substanz. Für Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymere gilt beispielsweise:

$$\Phi_{PB} = \frac{N_{PB} \cdot M_B \cdot \rho_{PEO}}{N_{PB} \cdot M_B \cdot \rho_{PEO} + N_{PEO} \cdot M_{EO} \cdot \rho_{PB}}$$

und

$$\rho_p = \frac{\rho_{PB} \cdot \rho_{PEO} \cdot (N_{PB} \cdot M_B + N_{PEO} \cdot M_{EO})}{N_{PB} \cdot M_B \cdot \rho_{PEO} + N_{PEO} \cdot M_{EO} \cdot \rho_{PB}}.$$

Dabei sind M_B und M_{EO} die molaren Massen der Butadien- bzw. Ethylenoxidmonomere (54.09 und 44.05 g/mol).

Polymer	N_{PB} bzw. N_{PEB}	N_{PEO}	P	Φ_{PB} bzw. Φ_{PEB}	$\rho_p [\text{g/cm}^3]$
GS	60	105	1.063	0.485	1.017
PB-PEO-14	147	204	1.02	0.534	1.005
PB-PEO-16	43	59	1.043	0.536	1.004
PB-PEO-17	27	51	1.032	0.457	1.025

Tab. 3.3.1: Übersicht zu den verwendeten Polymeren. Die Bedeutung der Symbole ist im Text erklärt.

4 Experimente und Ergebnisse

4.1 Mizellbildung

Zur Charakterisierung verdünnter, mizellarer Lösungen wurde eine Kombination von Neutronenkleinwinkelstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie, verwendet.

Die Daten der vier verschiedenen Substanzen in verdünnter wässriger Lösung sind in Abb. 4.1.1 gezeigt, wobei die Intensität in „willkürlichen Einheiten“ angegeben ist. Alle Streukurven haben im Bereich kleiner q -Werte eine charakteristische Steigung, welche in der logarithmischen Auftragung dem theoretischen Wert für zylinderförmige Aggregate von -1 recht nahe kommt.

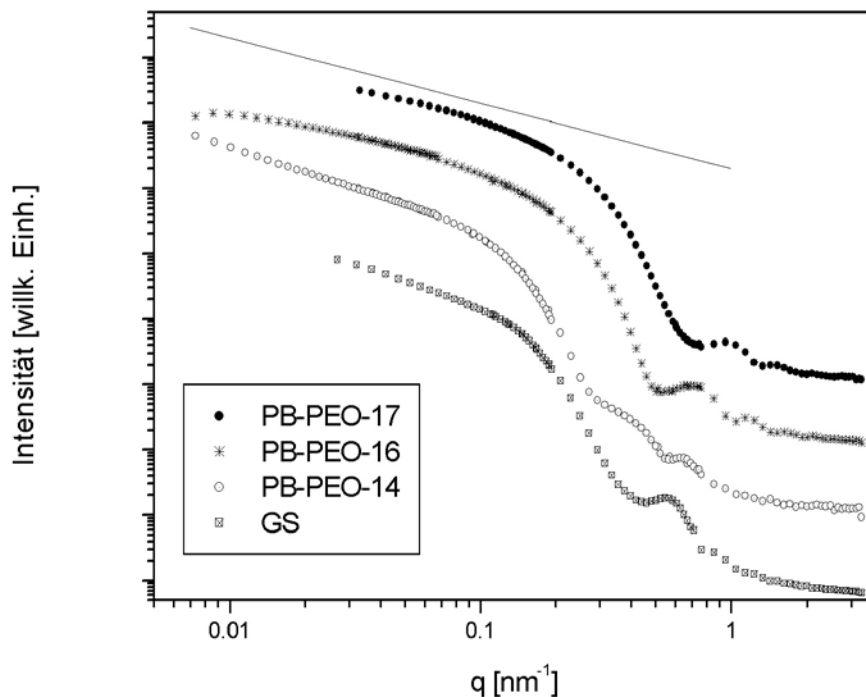


Abb. 4.1.1: Alle SANS-Daten verdünnter, mizellarer Lösungen der vier Polymere im Überblick. Zum Vergleich ist die theoretische Steigung -1 angedeutet.

Zumindest im q -Teilbereich zwischen $0,03$ und $0,08 \text{ nm}^{-1}$ erfüllen PB-PEO-16 und PB-PEO-17 mit Steigungen von $-1,02$ bzw. $-1,06$ die Theorie sehr gut. Etwas deutlichere Abweichungen zeigen dagegen GS und PB-PEO-14. Bei PB-PEO-14 findet man bei kleineren q -Werten einen steileren Abfall. Hier macht sich die Flexibilität bemerkbar, was sich nach

dem Kratky-Porod-Modell auswerten lässt (siehe Abschnitt 2.2.4). Der Wert für die Persistenzlänge beträgt etwa 120 nm.

Die interessanten Parameter von Zylindermizellen sind die Radien. Um diese Daten aus den Streukurven zu gewinnen, wurden Modellrechnungen für den Formfaktor durchgeführt, wobei eine Kern-Schale-Struktur angenommen wurde. Die Kerndichte sollte hierbei konstant sein, während für die Dichte der „polymerbürsten“-artigen Schale ein Skalierungsverhalten von $r^{-\alpha}$ vorausgesetzt wurde (siehe Abschnitt 2.2.4).

Für die Modellrechnungen wurde ein Rechnerprogramm („Scatter“) von S. Förster¹³⁰ verwendet, welches die in Kapitel 2.2.4 vorgestellte Methode nutzt. Die Parameter des berechneten Modells wurden so lange angepasst, bis eine möglichst große Übereinstimmung von Experiment und Modell gegeben war. In Abb. 4.1.2 - Abb. 4.1.5 sind die Endergebnisse des Verfahrens für die vier untersuchten Polymere dargestellt.

Neben den wichtigsten Parametern Gesamt- und Kernquerschnittsradius (R und R_c), liefern die Rechnungen auch weitere Parameter, wie die Standardabweichung σ (die sich sowohl aus der Polydispersität der Partikelgrößen, als auch aus Geräteeffekten wie die Wellenlängenverteilung zusammensetzt), die Konstante α , sowie ρ , das Verhältnis der Schalendichte an der Domänengrenzfläche zur Kerndichte. Es zeigt sich, dass alle Polymere recht ähnliche Werte für diese Parameter aufweisen. So bewegt sich der Wert ρ im Bereich von 0.15 - 0.18, die Standardabweichung σ beträgt im Mittel etwa 0.13 und α nimmt Werte von 0.52 - 0.55 an; dies ist etwas niedriger als der theoretische Wert von 0.66.

Die Werte für die beschriebenen Parameter sind in Tab. 4.4.1 zusammengefasst.

Polymer	R [nm]	R_c [nm]	α	ρ	σ
GS	21.1	9.8	0.55	0.15	0.12
PB-PEO-14	20.5	13.5	0.54	0.17	0.13
PB-PEO-16	14.2	8.0	0.52	0.15	0.13
PB-PEO-17	11.0	6.0	0.54	0.18	0.13

Tab. 4.1.1: Gesamt- und Kernradien (R bzw. R_c) der Zylindermizellen sowie weitere Parameter (siehe Text).

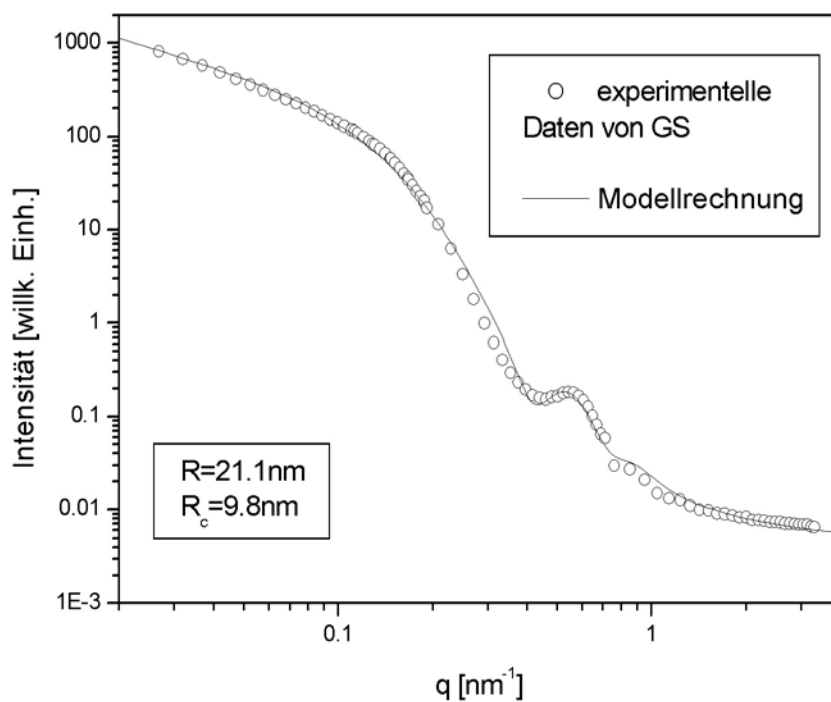


Abb. 4.1.2: GS; experimentelle SANS-Daten und zugehörige Modellrechnung.

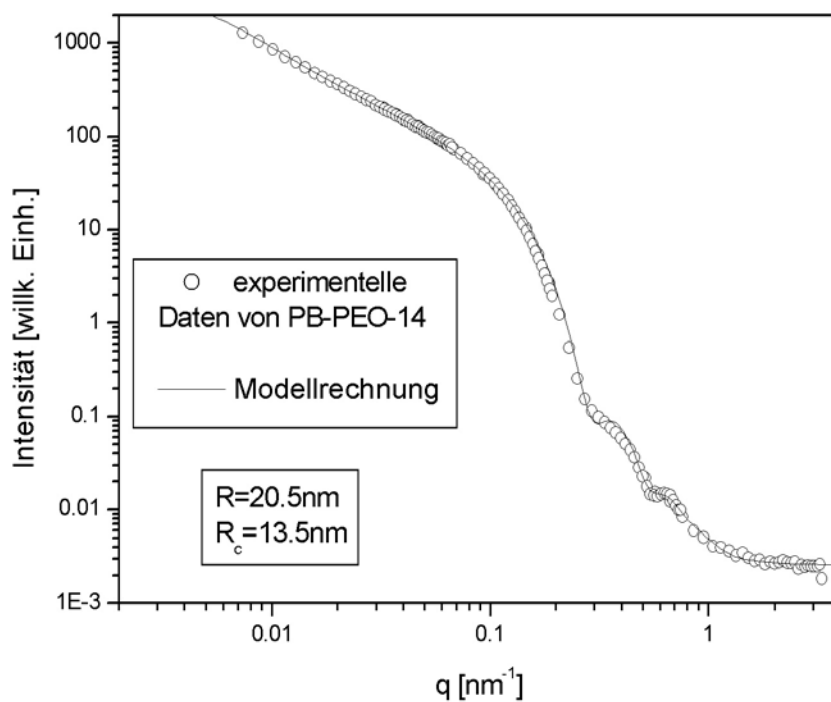


Abb. 4.1.3: PB-PEO-14; experimentelle SANS-Daten und zugehörige Modellrechnung.

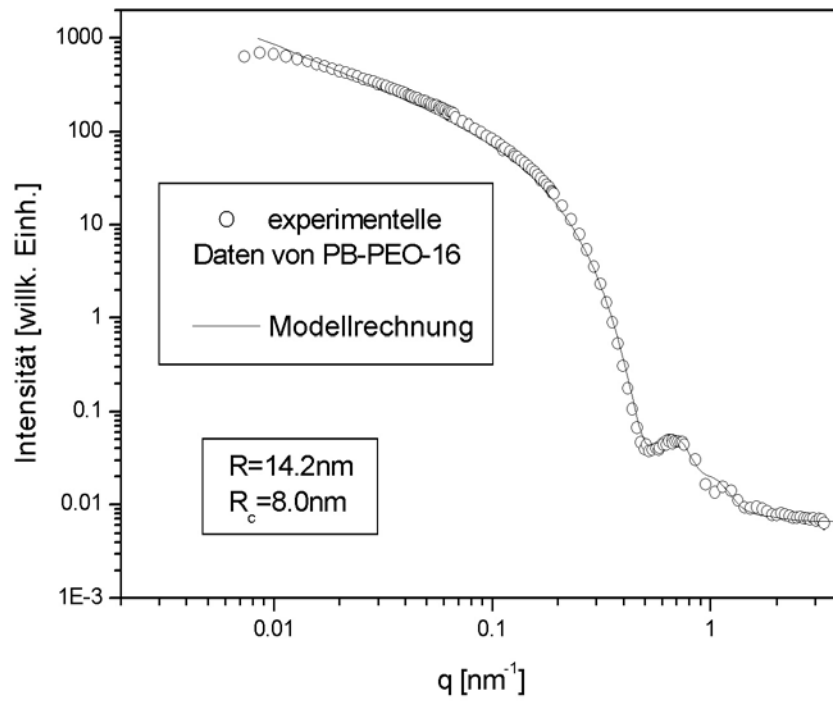


Abb. 4.1.4: PB-PEO-16; experimentelle SANS-Daten und zugehörige Modellrechnung.

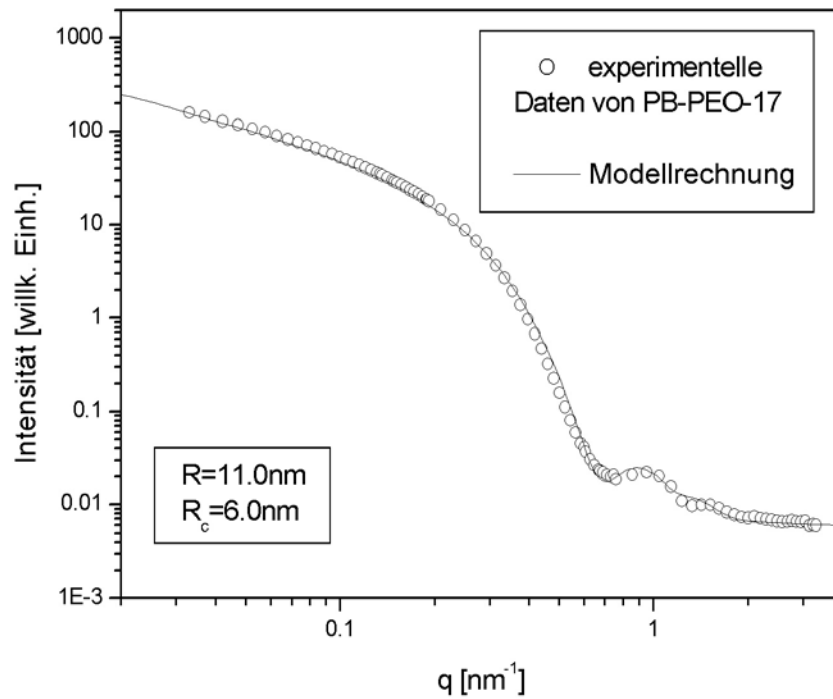


Abb. 4.1.5: PB-PEO-17; experimentelle SANS-Daten und zugehörige Modellrechnung.

Für einen Vergleich mit den Packungsparametern bei klassischen Tensiden ist der Flächenbedarf einer Kette a_c (vgl. Abschnitt 1.2.4) interessant. Er ergibt sich aus einer Betrachtung von Kerngrenzfläche und -volumen eines Zylinders zu:

$$a_c = \frac{2}{R_c} \cdot v_{PB}.$$

Dabei ist R_c der Kernradius der Mizelle und v_{PB} der Volumenbedarf eines PB-Blocks, der sich aus der Dichte von Polybutadien und dem Polymerisationsgrad errechnen lässt.

$$v_{PB} = \frac{N_{PB} \cdot M_{PB}}{N_L \cdot \rho_{PB}}$$

Polymer	N_{PB} bzw. N_{PEB}	N_{PEO}	Kernradius R_c [nm]	Blockvolumen v_{PB} bzw. v_{PEB} [10^{-27} m^3]	Platzbedarf a_c [10^{-18} m^2]
GS	60	105	9.8	6.32	1.29
PB-PEO-14	147	204	13.5	14.94	2.21
PB-PEO-16	43	59	6.0	4.37	1.09
PB-PEO-17	27	51	8.0	2.74	0.91

Tab. 4.1.2: Polymerisationsgrade, Kernradien, Volumina der hydrophoben Blöcke, Platzbedarf auf Kerngrenzfläche .

Es ergibt sich qualitativ folgendes Bild: Der Platzbedarf auf der Kerngrenzfläche nimmt mit steigenden Blocklängen zu, was in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Förster et al.³⁶ ist (vgl. Abschnitt 1.2).

Bezüglich der Radien ist ein Vergleich verschiedener Auswertemethoden interessant. Die Streudaten von PB-PEO-17 wurden auch nach der Methode der indirekten Fourier-Transformation (FT) mit anschließender Entfaltung zum Dichteprofil (siehe Abschnitt 2.2.3) ausgewertet. Das in Abb. 4.1.6 dargestellte Ergebnis für das Dichteprofil zeigt eine Art von gaußförmigen Verlauf, der stetig und differenzierbar gegen null geht. Eine Grenzfläche zwischen Kern und Schale ist nicht zu erkennen ist. Dies könnte daran liegen, dass die Methode der indirekten Fourier-Transformation für die Anpassung im realen Raum von sehr glatten Verläufen ausgeht, welche mit Spline-Funktionen nachgebildet werden. Auf extreme „Sprünge“, wie sie beispielsweise bei Stufenfunktionen auftreten, lässt sich das Verfahren wohl eher unzureichend anwenden.

Dagegen liefert das Verfahren einen Wert für den Gesamtradius. Dieser Wert ist dort zu finden, wo das Dichteprofil den Wert null erreicht (was eine Eigenheit des Verfahrens ist; in Wirklichkeit würde das Dichteprofil mehr oder weniger abrupt bei einem endlichen Wert enden); dies ist bei etwa $r = 10.5 \text{ nm}$ der Fall ist. Tatsächlich stimmt dies gut (innerhalb von etwa 5 % Abweichung) mit dem aus der Modellrechnung erhaltenen Gesamtradius von 11.0 nm überein. Das für die oben geschilderte Anpassung der Streukurve von PB-PEO-17 angenommene Kern-Schale-Dichteprofil ist ebenfalls in Abb. 4.1.6 schematisch eingezeichnet.

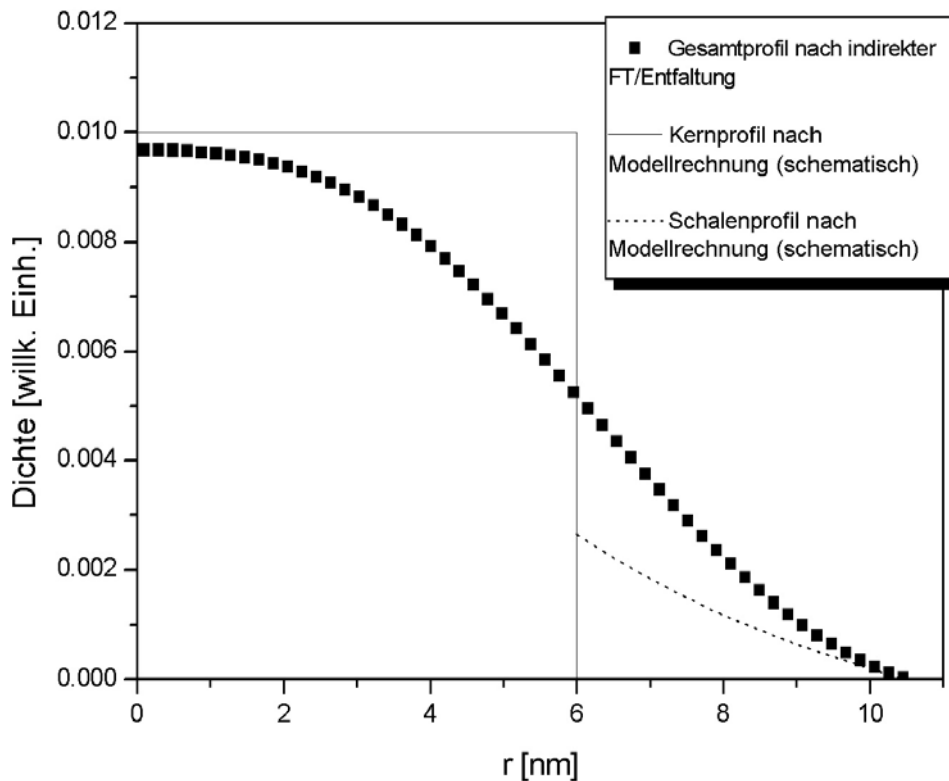


Abb. 4.1.6: Dichteprofil für PB-PEO-17-Mizellen nach verschiedenen Auswertemethoden. Indirekte Fourier-Transformation (FT) und anschließende Entfaltung; Kern-Schale-Struktur der Modellrechnung.

Will man Blockcopolymermizellen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie charakterisieren, so erfordert dies eine spezielle Präparationsmethode, da die Mizellen sonst im Vakuum einen Film bilden. Die Fixierung der mizellaren Struktur ist möglich, wenn die Mizellkerne vernetzt werden.^{59, 127} Dies wurde am Hahn-Meitner-Institut (Berlin) von Eberhard Janata durchgeführt, indem Proben einer Cobalt-60-Quelle ausgesetzt wurden. Die Gammastrahlung bewirkt eine Vernetzungsreaktion der Polybutadienblöcke. TEM-Untersuchungen an den Proben wurden von Andreas Kornowski (Universität Hamburg) vorgenommen.

Die Abbildung von PB-PEO-14 (Abb. 4.1.7) zeigt dabei ein sehr interessantes Ergebnis. Offensichtlich liegen hier sowohl wurmartige, als auch kugelförmige Mizellen vor. Daneben zeigen die Bilder auch Stränge mit teilweise ondulierender Dicke. Die wurmartigen Aggregate sind offensichtlich sehr lang (teilweise einige Mikrometer) und können verzweigt sein.

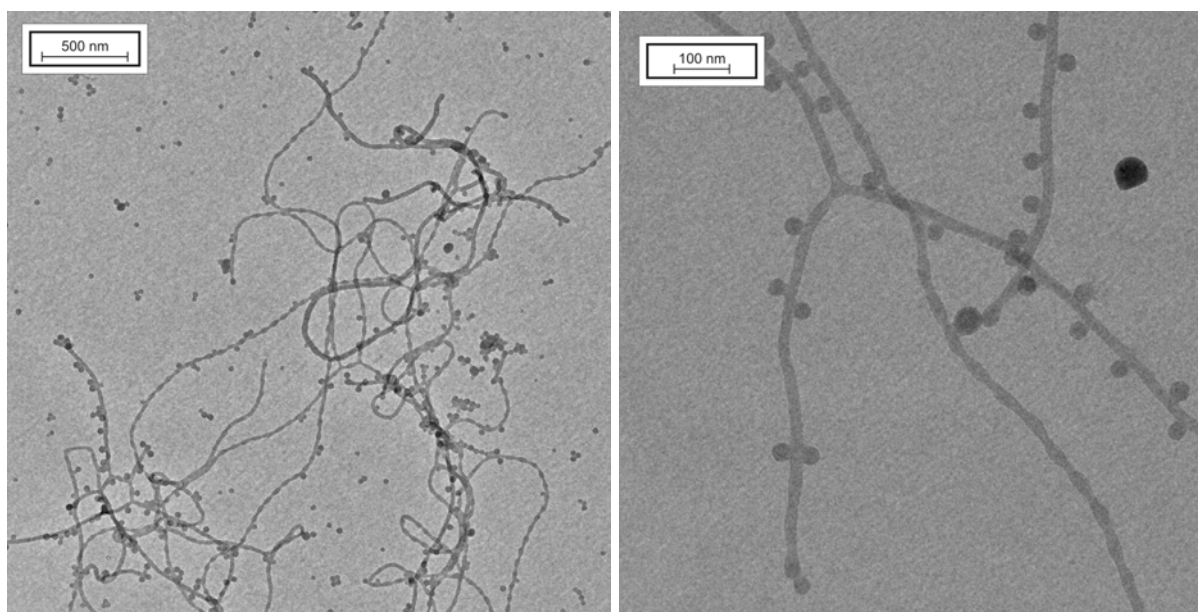


Abb. 4.1.7: TEM-Bilder von vernetzten PB-PEO-14-Mizellen.

Mizellen von PB-PEO-14 wurden bereits von E. Krämer et al. mittels TEM untersucht.⁶⁰ Hier wurden fast ausschließlich lange, zylinderförmige Aggregate mit kugelförmigen Endkappen gefunden.

Zur Klärung der Frage, warum für dasselbe Polymer zwei verschiedene Ergebnisse erhalten wurden, kann eine unterschiedliche Temperatur bei der Vernetzung der Proben in Betracht gezogen werden. Die unterschiedlichen Bilder könnten demnach mit einem Kugel-Stäbchen-Übergang bei tiefer Temperatur erklärt werden. Dabei lassen die ondulierten Stränge auch Spekulationen über den Zerfall von Wurmmizellen in Kugelaggregate zu: dieser könnte demnach über einen „Einschnür“-Mechanismus erfolgen.

Die TEM-Bilder von Mizellen aus PB-PEO-16 und -17 sind von weniger guter Qualität; es sind nur kurze Teilstücke von wurmartigen Mizellen zu sehen, große Flächen der Bilder wirken diffus, sehr wahrscheinlich sind die Polymere hier „verfilmt“. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich die im Vergleich zum PB-PEO-14 kürzerkettigen Polymere PB-PEO-16 und PB-PEO-17 schlechter vernetzen lassen, da hier die Rückreaktion der Vernetzung zu stark ins Gewicht fällt. Tatsächlich entdeckt man auf den Bildern beim Polymer mit den kürzesten Blocklängen (PB-PEO-17) die stärkste Neigung zur Filmbildung.

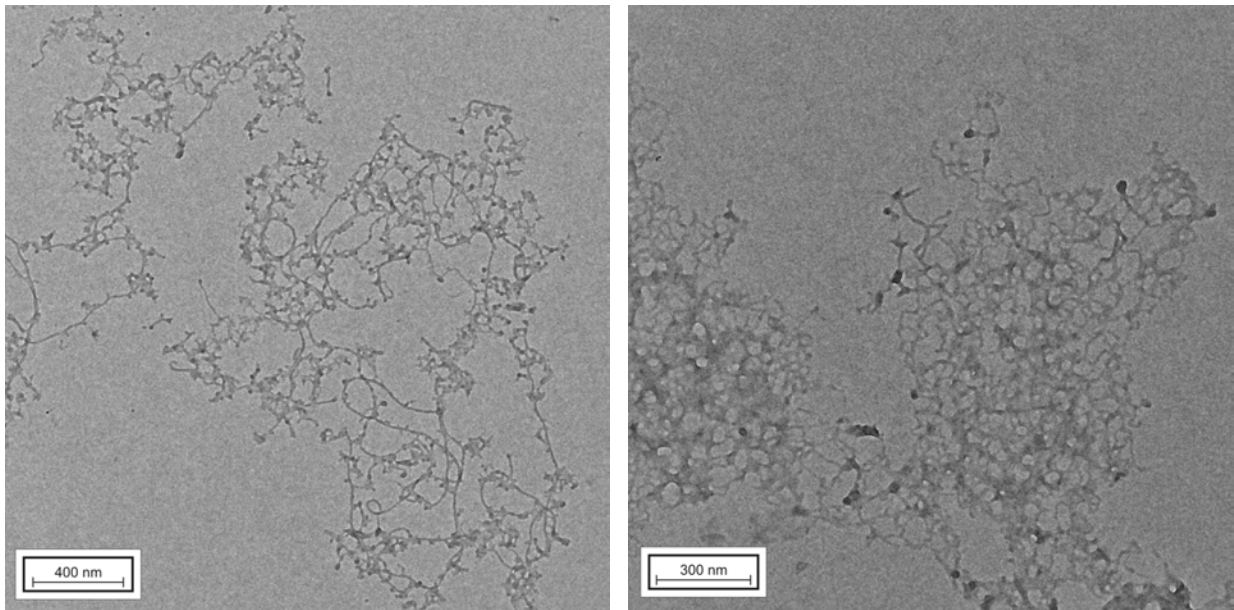


Abb. 4.1.8: TEM-Bilder von vernetzten Mizellen, bestehend aus PB-PEO-16 (links) bzw. PB-PEO-17 (rechts).

Trotz dieser Schwierigkeiten bieten die TEM-Untersuchungen aber sehr überzeugende Indizien auf das Vorliegen von Zylindermizellen und lassen Schlüsse auf Länge und Gestalt derselben zu. Die Kern-Schale-Struktur kann allerdings nicht sichtbar gemacht werden, da die Hülle beim Eintrocknen vermutlich „kollabiert“. Insgesamt aber erweist sich die Kombination von Streu- und abbildender Methode als sehr aufschlussreich.

4.2 Rheologische Eigenschaften der mizellaren Lösungen

Nicht-Newtonsche Fließeigenschaften, welche im Allgemeinen wurmmizellaren Systemen eigen sind, werden auch von den (in Abschnitt 4.1) charakterisierten Mizellen gezeigt. Hierzu wurden Messungen im Konzentrationsbereich von 10 - 100 g/l mit Scherraten von $0.2 - 1000 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt.

Typische Ergebnisse sind für die Beispiele PB-PEO-16 und GS in Abb. 4.2.1 und Abb. 4.2.2 gezeigt.

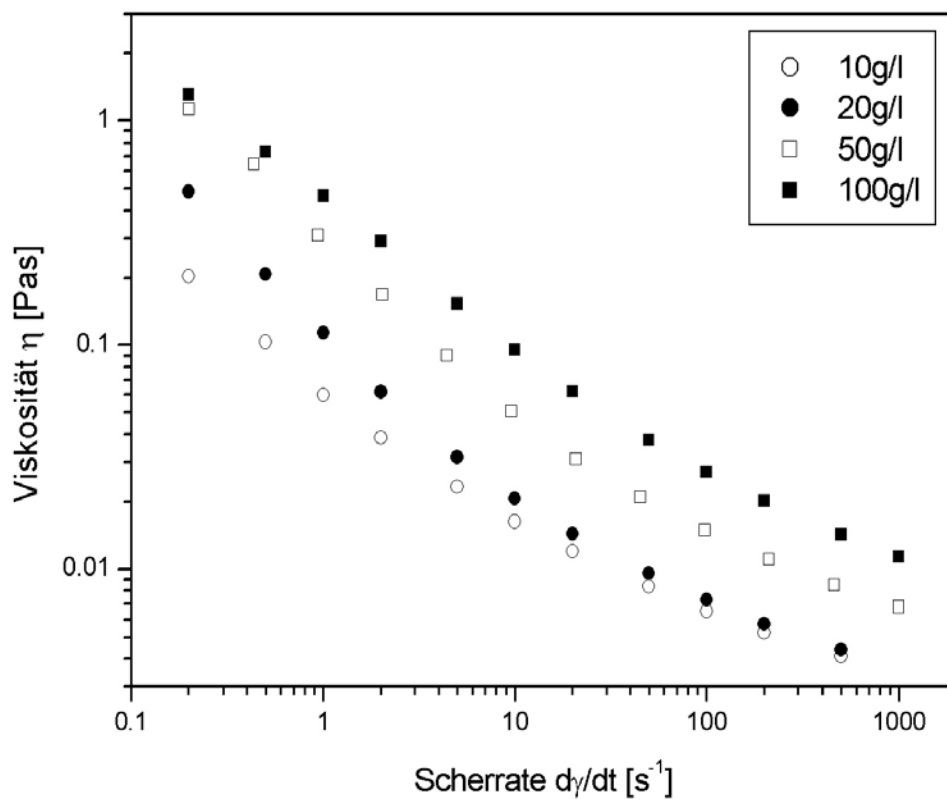


Abb. 4.2.1: Scherverdünnung von PB-PEO-16 bei verschiedenen Konzentrationen.

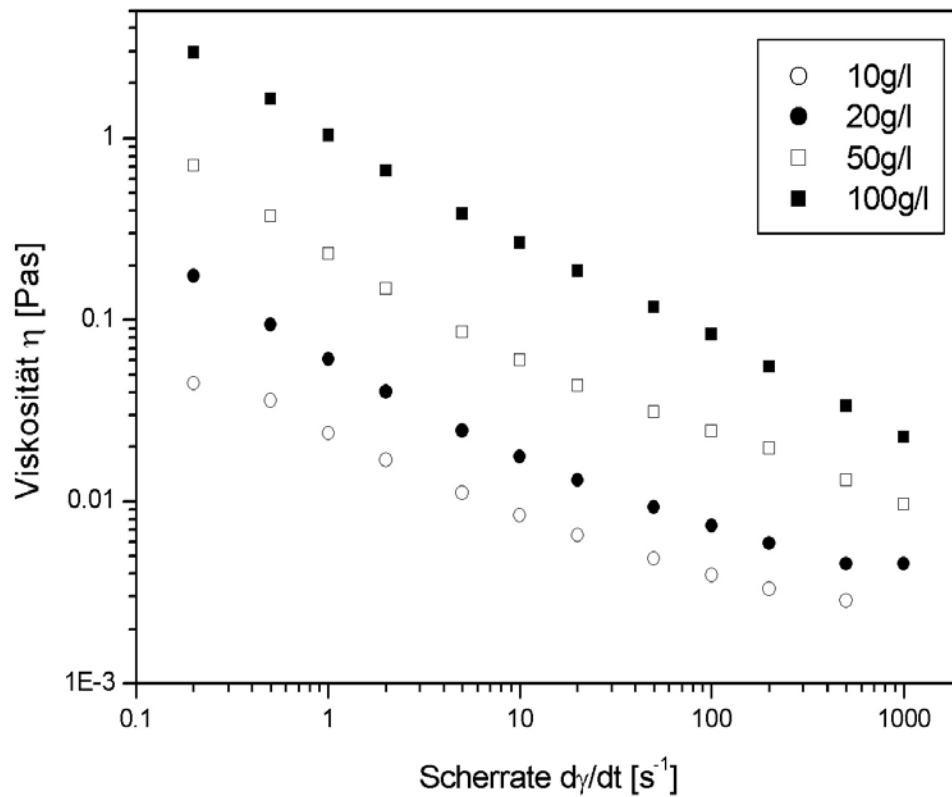


Abb. 4.2.2: Scherverdünnung von GS bei verschiedenen Konzentrationen.

Erwartungsgemäß steigt jeweils die Viskosität mit der Konzentration. Im Vergleich der beiden gezeigten Polymere fällt auf, dass dieser Effekt bei GS stärker ist. Bei niedrigen Scherraten variiert die Viskosität von GS innerhalb von fast zwei Größenordnungen, während bei PB-PEO-16 im selben Konzentrationsbereich nur Viskositätsunterschiede innerhalb einer Größenordnung auftreten. Gemeinsam ist allen Proben, dass der Scherverdünnungseffekt im gesamten Scherratenbereich mindestens eine Größenordnung beträgt; bei der höchsten Konzentration werden sogar fast zwei Größenordnungen überstrichen. Insgesamt ist die Scherverdünnung bei PB-PEO-16 etwas stärker.

Ein Vergleich der verschiedenen Substanzen bei jeweils gleicher Konzentration ist in Abb. 4.2.3 und Abb. 4.2.4 wiedergegeben.

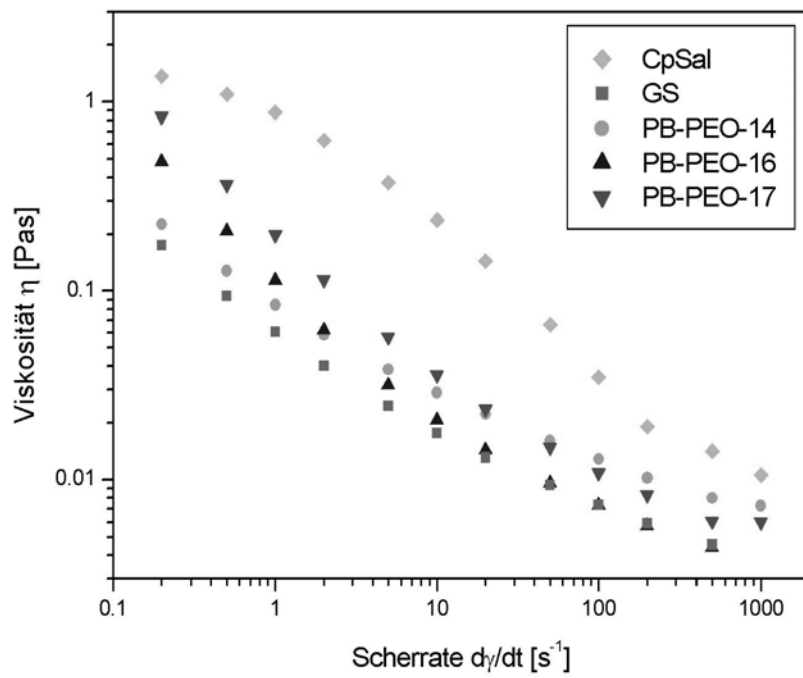


Abb. 4.2.3: Scherverdünnung aller Polymere bei einer Konzentration von 20 g/l. Zusätzlich ist das System Cetylpyridiniumchlorid/Natriumsalicylat („CpSal“, Molverhältnis 10:6, Gesamtkonzentration ebenfalls 20 g/l) gezeigt.

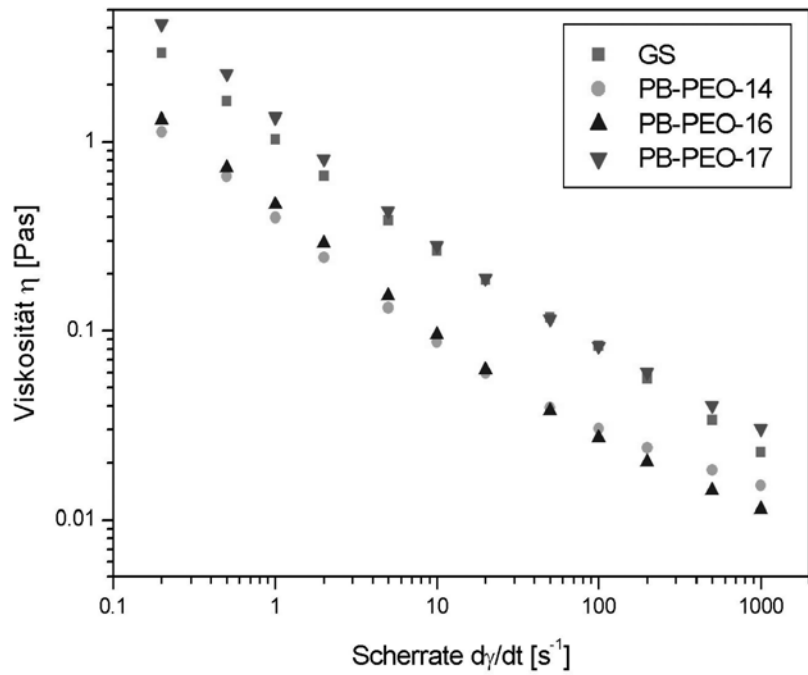


Abb. 4.2.4: Scherverdünnung aller Polymere bei einer Konzentration von 100 g/l.

Die Viskositätskurve von PB-PEO-14 liegt für kleine Scherraten jeweils unter der von PB-PEO-16, verläuft aber flacher, so dass sie bei höheren Scherraten kreuzt. Bei niedrigen Scherraten ergibt sich für die Reihenfolge jeweils: PB-PEO-14, PB-PEO-16 und PB-PEO-17; dies entspricht dem Gang abnehmender Gesamtkettenlänge der Polymere. Das Polymer GS fällt aus der Reihe, da die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität stärker ist (s.o.).

Ebenfalls gezeigt ist die Kurve einer Probe (mit der Gesamtkonzentration 20 g/l), welche Cetylpyridiniumchlorid und Natriumsalicylat im Molverhältnis 10:6 enthält („CpSal“); die Bildung von Zylindermizellen durch dieses System ist in der Literatur beschrieben.³⁸ Der Verlauf ist hier deutlich anders als bei den Polymeren, insbesondere bei niedrigen Scherraten, in deren Bereich die Viskosität wesentlich schwächer abfällt. Dies scheint auf ein Verhalten hinzudeuten, welches oft bei Tensidwurmizellen gefunden wird; d.h. bei sehr niedrigen und sehr hohen Scherraten treten Plateaus auf (siehe Abschnitt 2.1.3). Die untersuchten Polymere zeigen im experimentell zur Verfügung stehenden Messbereich keine eindeutigen Anzeichen auf das Vorhandensein solcher Plateaus. Nimmt man jedoch an, dass es Grenzwerte der Viskosität für sehr niedrige und sehr hohe Scherraten gibt, so lassen sich die Messdaten quantitativ behandeln. Dazu wird die Gleichung von Cole-Cole verwendet. Die Parameter werden dann durch eine Anpassung gewonnen. Wie in Abb. 4.2.5 gezeigt, geben die experimentellen Werte typischerweise nur einen begrenzten Ausschnitt aus dem theoretischen Verlauf der Scherverdünnungskurve wieder. Deshalb erweist es sich als notwendig, mindestens einen der vier Parameter fest vorzugeben, damit die anderen drei mehr oder weniger eindeutig durch Anpassen bestimmt werden können. Als vorgegebener Parameter lässt sich η_0 verwenden; wie dieser Wert erhalten werden kann, wird in Abschnitt 4.3 erklärt.

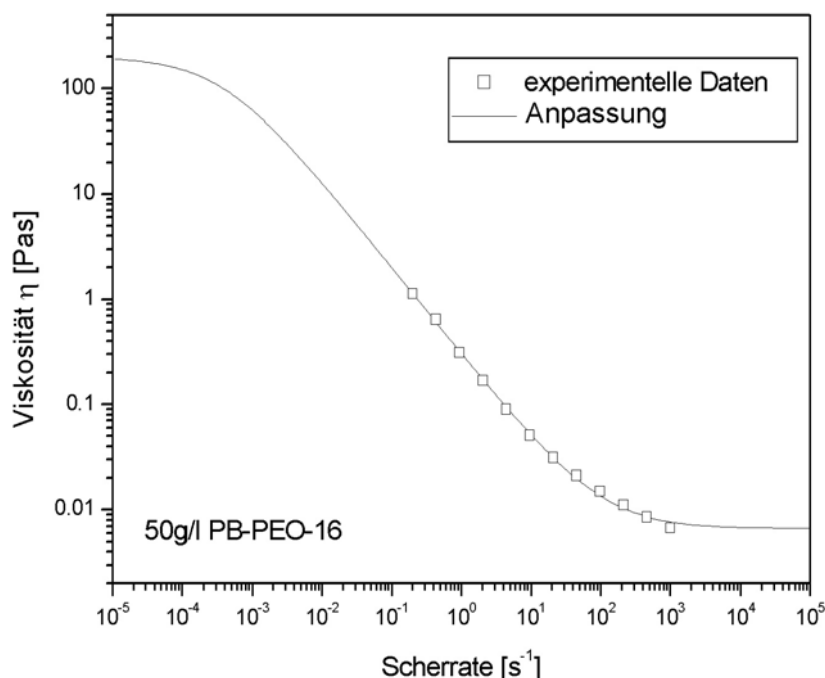


Abb. 4.2.5: Anpassung eines Datensatzes (50 g/l PB-PEO-16) an die Cole-Cole-Gleichung. Die experimentellen Datenpunkte überstreichen nur einen begrenzten Bereich.

Die Ergebnisse sind für alle Proben in Tab. 4.2.1 zusammengefasst. Erwartungsgemäß nehmen die Viskositäts-Grenzwerte mit der Konzentration zu. Auch bei der Relaxationszeit τ_c ist die Zunahme mit der Konzentration eindeutig. Dagegen ist der Gang des Parameters n , welcher die Breite der Relaxationszeitenverteilung beschreibt, etwas unklar. Es scheint, als ob innerhalb einer Konzentrationsreihe ein Maximum durchlaufen würde.

Polymer	Konz. [g/l]	η_0 [Pas]	η_∞ [Pas]	τ_c [s]	n
PB-PEO-14	10	0.476	0.0043	74	0.61
PB-PEO-14	20	6.061	0.0059	1771	0.57
PB-PEO-14	50	27.03	0.007	1070	0.75
PB-PEO-14	100	454.5	0.013	29000	0.69
PB-PEO-16	10	1.818	0.004	98.6	0.73
PB-PEO-16	20	12.5	0.0045	224	0.86
PB-PEO-16	50	200	0.007	2623	0.83
PB-PEO-16	100	5000	0.0078	806000	0.69
PB-PEO-17	10	0.476	0.0039	8.3	0.81
PB-PEO-17	20	2.857	0.006	16.2	0.90
PB-PEO-17	50	35.71	0.0075	91.8	0.94
PB-PEO-17	100	200	0.023	1196	0.70
GS	10	0.125	0.0029	10.9	0.66
GS	20	0.357	0.0044	7.9	0.75
GS	50	5	0.0096	89	0.67
GS	100	25	0.0104	142	0.63
CpSal	20	0.769	0.0064	0.24	0.99

Tab. 4.2.1: Angepasste Werte für die Cole-Cole-Parameter

Die Abhängigkeiten der Relaxationszeiten τ_c und der Parameter n von der Konzentration sind graphisch in Abb. 4.2.6 bzw. Abb. 4.2.7 dargestellt. Vergleicht man die n -Parameter verschiedener Substanzen, so scheint sich ein Zusammenhang mit dem (Kern-)Radius abzuzeichnen. Die „dünnen“ Cetylpyridiniummizellen weisen einen recht hohen n -Wert auf, während die „dicken“ GS- und PB-PEO-14-Mizellen die niedrigsten Werte haben.

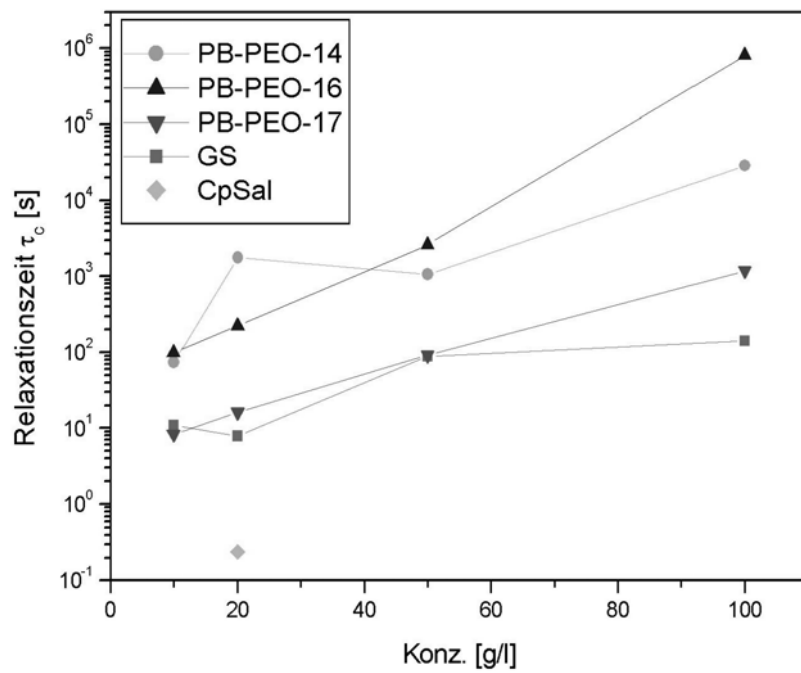


Abb. 4.2.6: Verlauf der Relaxationszeiten τ_c mit der Konzentration.

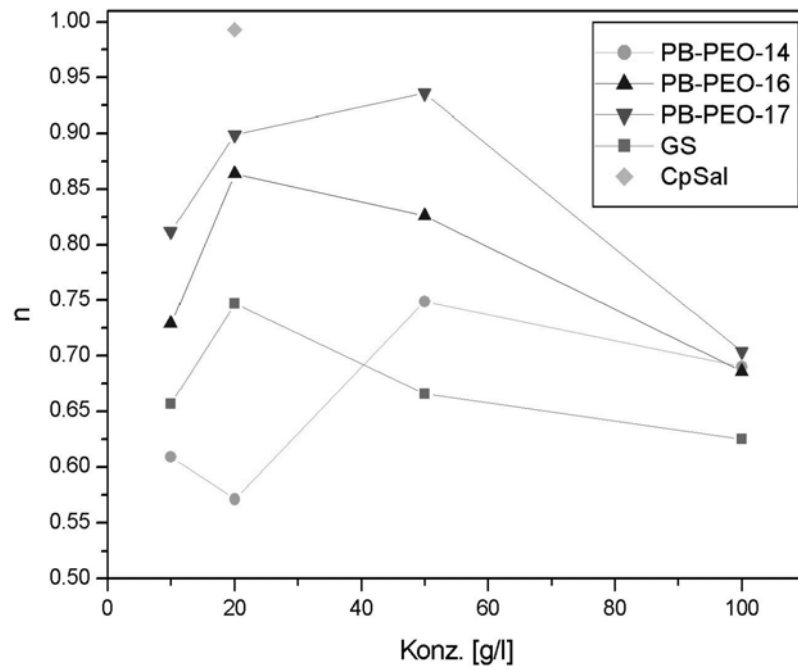


Abb. 4.2.7: Verlauf des Parameters n mit der Konzentration.

Das Verhalten des Parameters n scheint im Einklang mit den allgemeinen Prinzipien der Dynamik von Wurmmizellen³⁹ zu sein. Demnach ist für Mizellen, die einer schnellen Austauschdynamik unterliegen, d.h. leicht brechen bzw. sich neu formieren können, annähernd ein Maxwell-artiges Verhalten mit einer einzigen Relaxationszeit zu erwarten. Die Antwort des Systems auf Deformation wird fast ausschließlich durch Brechen und Neuformierung bestimmt, und nicht durch Reptation, da die Austauschkinetik schnell genug ist (siehe Abschnitt 2.1.3). Im Vergleich zum Cetylpyridiniumsystem haben die polymerbasierten Wurmmizellen wesentlich kleinere n -Werte, wobei die niedrigsten Werte von den besonders „dicken“ Mizellen (aus PB-PEO-14 und GS) gezeigt werden. Solche Mizellen scheinen also wesentlich weniger leicht zu brechen, die Verteilung der Relaxationszeiten ist breiter, da die Antwort auf Deformation nicht alleine durch Brechen und Rekombination bestimmt wird, sondern auch der Reptationsmechanismus eine entscheidende Rolle spielt.

Alle Proben im Konzentrationsbereich 10 – 100 g/l weisen auch Fließgrenzen auf, wie anhand des Beispiels 100 g/l PB-PEO-16 in Abb. 4.2.8 gezeigt ist. In der Darstellung ist die Schubspannung gegen die Scherrate aufgetragen. Bei sehr niedrigen Scherraten ist der Anstieg sehr steil; trotz steigender Schubspannung bleibt die Scherrate annähernd bei null. Erst ab einem gewissen Wert der Schubspannung (im Beispiel ca. 0.16 Pa) beginnt das System zu fließen (vgl. Abschnitt 2.1.2). Nach Überschreiten der Fließgrenze ist der weitere Verlauf (wegen der Scherverdünnung) nicht linear.

Ähnlich lässt sich die Auftragung der Schubspannung gegen die Deformation (Abb. 4.2.9) interpretieren. Für sehr kleine Deformationen müssen zunächst sehr hohe Schubspannungen aufgewendet werden; die Substanz kann in diesem Bereich mit der starken Steigung als „fest“ betrachtet werden. Um höhere Deformationen zu erreichen, sind nach Überschreitung der Fließgrenze schließlich nur noch geringe Spannungsunterschiede notwendig.

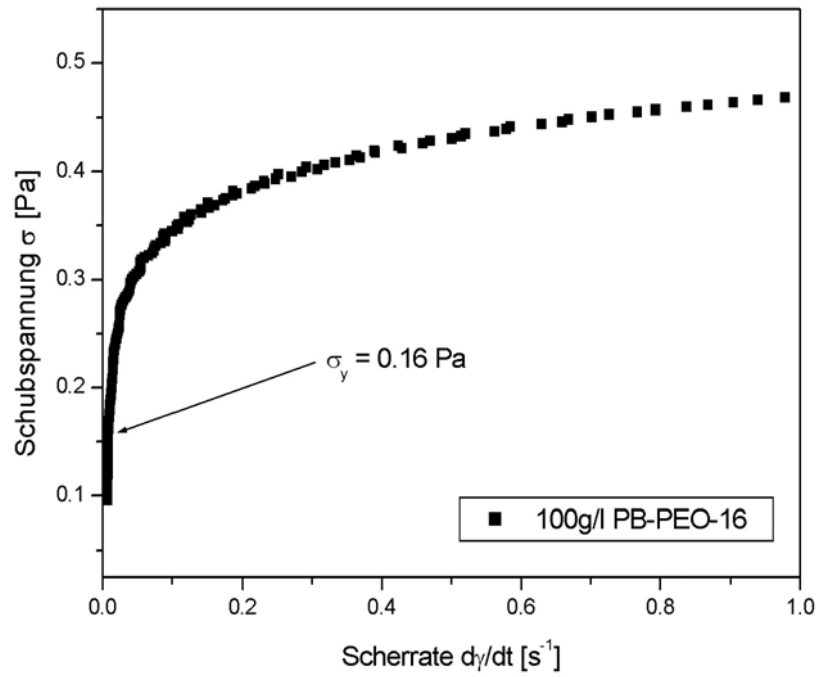


Abb. 4.2.8: Fließgrenze von PB-PEO-16 (100 g/l). Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate.

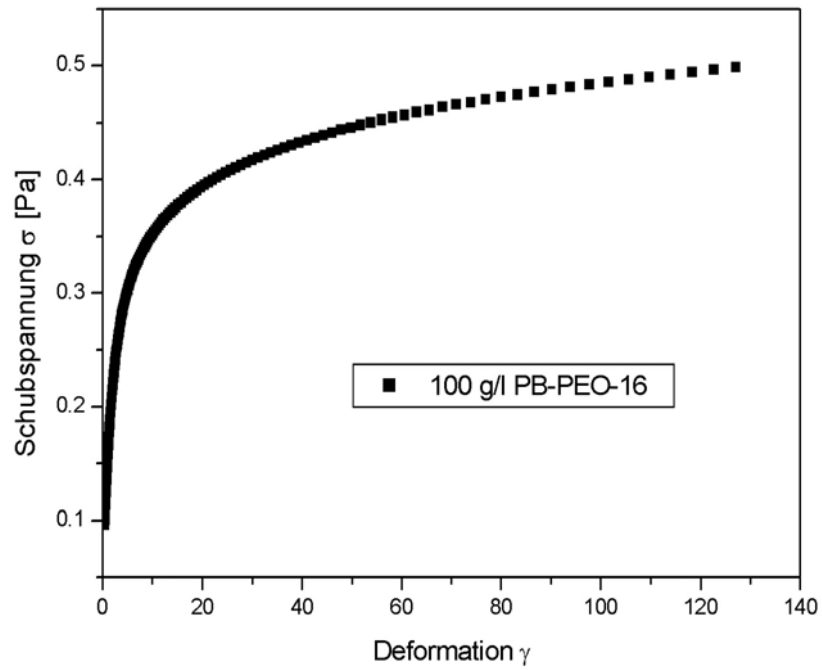


Abb. 4.2.9: Fließgrenze von PB-PEO-16 (100 g/l). Auftragung der Schubspannung gegen die Deformation.

Eine Auftragung der gemessenen Viskosität gegen die Scherrate ist in Abb. 4.2.10 gezeigt, wobei zusätzlich die Messdaten der Scherverdünnung aus den Viskometrie-Messungen (siehe oben und Abschnitt 4.3) eingefügt sind. Man sieht, dass die beiden (an derselben Probe mit unterschiedlichen Rheometern gemessenen) Datensätze relativ gut überlappen. Durch die Fließgrenze-Messung wird sogar ein weiterer Bereich bei kleinen Scherraten zugänglich.

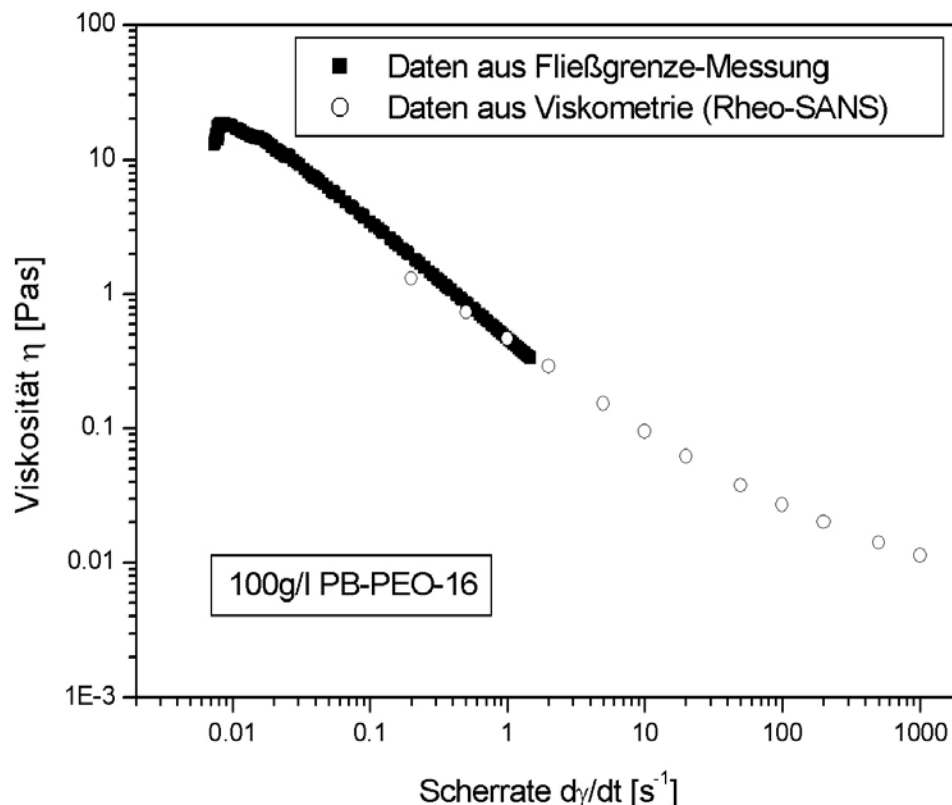


Abb. 4.2.10: Vergleich der Fließgrenze-Messung von PB-PEO-16 (100 g/l) mit der Messung zur Scherverdünnung anhand der Auftragung Viskosität gegen Scherrate.

Die Existenz der Fließgrenzen kann auf mikroskopischer Ebene so interpretiert werden, dass die Wurmizellen zunächst isotrop vorliegen und durch Verhakungen ein Netzwerk bilden. Die Verhakungen können erst ab einem gewissen Schwellenwert der mechanischen Beanspruchung gelöst werden, wobei die Wurmizellen auch zueinander orientiert werden können. An diesem Punkt fängt das System zu fließen an. Bei höheren Konzentrationen, wie im oben gezeigten Beispiel, muss mit dem Auftreten nematischer Strukturen (vgl. Abschnitt 4.4.2.1), bzw. bereits vororientierten Domänen gerechnet werden. Hier lässt sich ein anderer Mechanismus diskutieren, wonach benachbarte Domänen zueinander orientiert werden, welche durch gemeinsame Wurmizellen intensiv miteinander vernetzt sind.

Eine quantitative Auswertung der Fließgrenzen erweist sich als schwierig, da der Effekt nicht besonders stark ausgeprägt ist und hier die Grenzen des zur Verfügung stehenden Messgeräts erreicht werden. Zudem erweist sich die Zeitabhängigkeit der Proben als problematisch, da bereits vorgescherte Proben relativ lange brauchen, um in den isotropen Zustand zu

relaxieren. Erwartungsgemäß scheint aber der Schwellenwert der Fließgrenze mit der Konzentration zu steigen.

Bei manchen Messungen beobachtet man „Unregelmäßigkeiten“ im Verlauf der Schubspannung gegen die Viskosität. Möglicherweise tritt hier in geringem Umfang ein Phänomen auf, welches als „shear banding“ bezeichnet wird.¹³¹ Der Effekt wird insbesondere auch bei wurmmizellaren Systemen beobachtet und beruht auf einer Phasentrennung in der Scherzelle, wobei eine isotrope und eine geordnete (nematische) Phase auftritt. Bei schubspannungskontrollierten Rheometern (wie im vorliegenden Fall) ist „multivalued stress“ möglich, d.h. im Verlauf der Schubspannung gegen die Scherrate kommt es zu einem „schleifenartigen“ Verhalten, bei dem zu manchen Scherraten mehrere Schubspannungen gemessen werden. Wie in Abb. 4.2.11 links zu sehen, können innerhalb einer Messungen sogar mehrere „Schleifen“ auftreten. Rechts ist als Vergleich eine Messung von Boltenhagen et al.¹³² gezeigt. Diese Gruppe konnte bei einem wurmmizellaren System nur im Fall einer schubspannungskontrollierten Messung „multivalued stress“ beobachten (offene Dreiecke in der Abbildung); bei scherratenkontrollierten Experimenten wurde dahingegen eine „Stufe“ gefunden (geschlossenen Kreise).

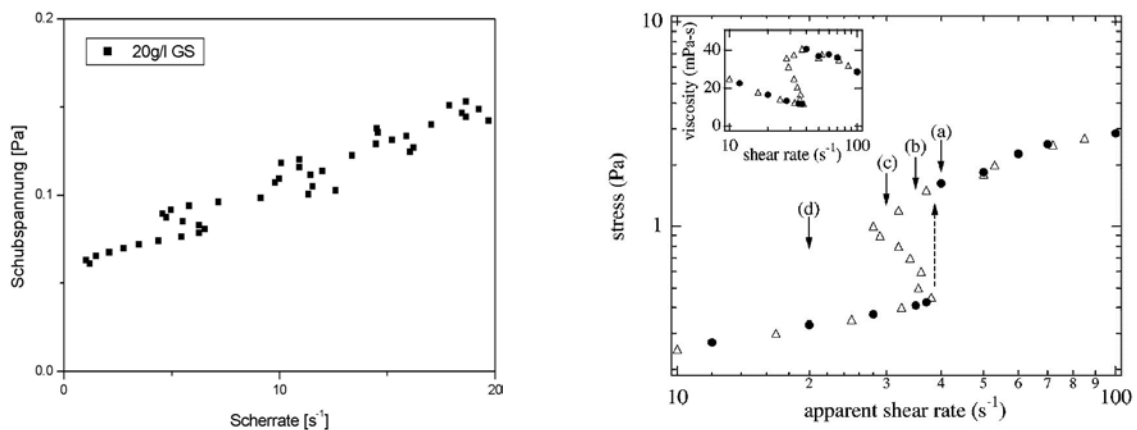


Abb. 4.2.11: Anzeichen für „shear banding“ (links); im Vergleich dazu eine Abbildung von Boltenhagen et al.¹³² (rechts). Details sind im Text erklärt.

Bei den untersuchten Blockcopolymermizellen gibt es allerdings nur im Falle der Fließgrenze-Messungen Hinweise auf „shear banding“. Bei den Messungen zur Scherverdünnung (s.o.) treten keine Instabilitäten auf, vermutlich, weil das System hier über einen langen Zeitraum (vor-)geschert wurde, und sich somit in einem stationären Zustand befindet.

4.3 Rheo-SANS-Experimente an mizellaren Lösungen

Die im vorhergehenden Abschnitt gezeigten scherverdünnenden Eigenschaften von Blockcopolymerlösungen lassen sich mit einem Strukturaufbau durch Orientierung der Mizellen erklären. Rheo-SANS-Experimente, wie in Abschnitt 2.2.8 erklärt, bieten dabei eine Möglichkeit, solche Strukturen bei definierten rheologischen Bedingungen zu erfassen. In Abb. 4.3.1 sind am Beispiel von 20 g/l PB-PEO-17 verschiedene, durch ein Rheo-SANS-Experiment gewonnene, anisotrope Streubilder im Zusammenhang mit der Scherverdünnung gezeigt.

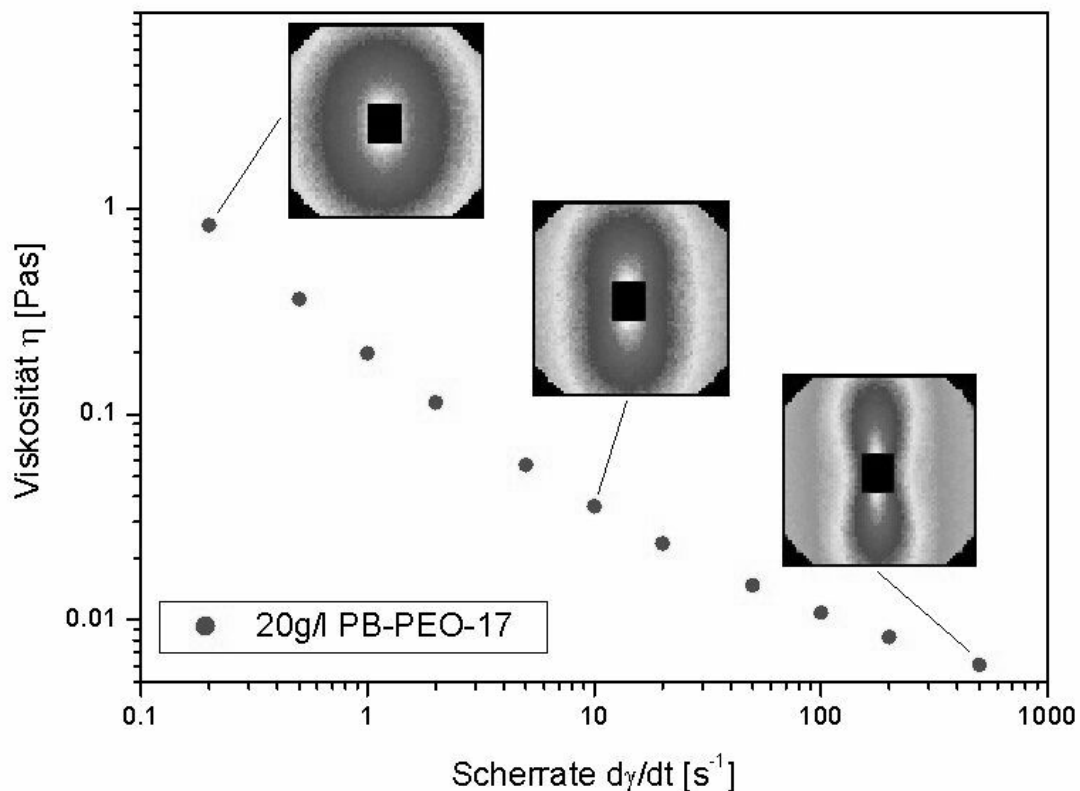


Abb. 4.3.1: Rheo-SANS-Experiment; Scherverdünnung und zugehörige anisotrope Streubilder.

Der rein rheologische Aspekt (d.h. die Scherverdünnung) der durchgeführten Experimente wurde bereits in Abschnitt 4.2 behandelt.

Der interessante Parameter, der in den Streuinformationen enthalten ist, ist der Ordnungsgrad S , welcher in Abschnitt 2.2.8 definiert ist. Dieser wird für ein zweidimensionale Streubild durch Modellrechnungen erhalten. Dazu wurde eine Untersektion des Rechnerprogramms „Scatter“ verwendet.¹³⁰

Die Parameter, mit denen das Programm arbeitet, sind größtenteils identisch mit denen aus den Modellrechnungen für die Formfaktoren isotrop verteilter Zylindermizellen. Für die anisotrope Streuung hinzu kommen die analytische Form der Verteilungsfunktion und der Wert $\bar{\delta}$ (sowie u.U. weitere Parameter; siehe Abschnitt 2.2.8), welche wesentlich die Gestalt des zweidimensionalen Streubilds bestimmen.

Die für die Modellrechnung benötigte Verteilungsfunktion $h(\delta)$ ist a priori nicht bekannt. Bei vergleichenden Rechnungen zeigt sich, dass die Onsager-Verteilung die besten Ergebnisse liefert. In Abb. 4.3.2 ist eine Onsager-Verteilung mit dem Wert $\bar{\delta} = 29^\circ$ gezeigt, die für das Beispiel 10 g/l GS bei 20 s^{-1} verwendet wurde.

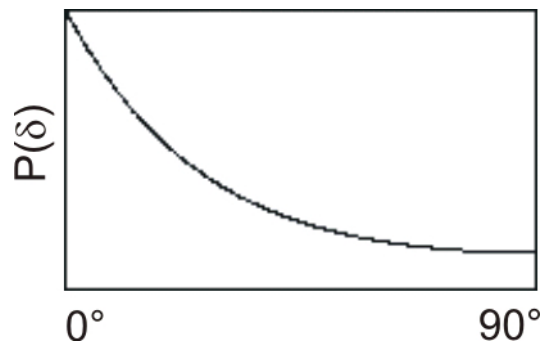


Abb. 4.3.2: Verwendete Onsager-Verteilungsfunktion für 10 g/l GS (20 s^{-1}).

Durch geschickte Wahl aller Parameter lassen sich die Modellrechnungen auf bestmögliche Weise an die experimentellen Daten anpassen. Zum direkten Vergleich verwendete man die Punkte in meridionaler und äquatorialer Richtung, sowie die azimutalwinkelabhängige Streuung in einem Sektor (Variation der Polarkoordinate β von 0 - 90° ; vgl. Abschnitt 2.2.8) des zweidimensionalen Streubilds für einen festen Betrag des Streuvektors bei $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$.

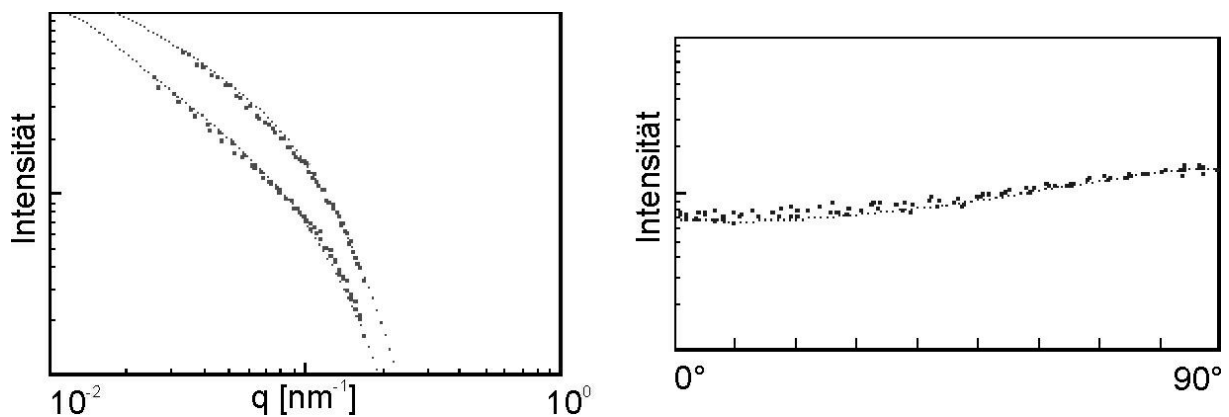


Abb. 4.3.3: Experimentelle Werte (groß punktiert) und Modellrechnung (klein punktiert) am Beispiel 10 g/l GS (20 s^{-1}). Links sind die Intensitäten in äquatorialer Richtung (unten) und meridionaler Richtung (oben) gezeigt. Rechts die Intensität entlang eines (Viertel-)Kreises mit dem Radius $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$.

Für einen bestimmten Parametersatz gewinnt man letztlich den mittleren Orientierungswinkel $\langle \delta \rangle$ und den Ordnungsgrad S . Auch ein komplettes zweidimensionales Streubild lässt sich simulieren, wie in Abb. 4.3.4 gezeigt. Veranschaulicht ist auch die Verteilung der Zylinder im realen Raum.

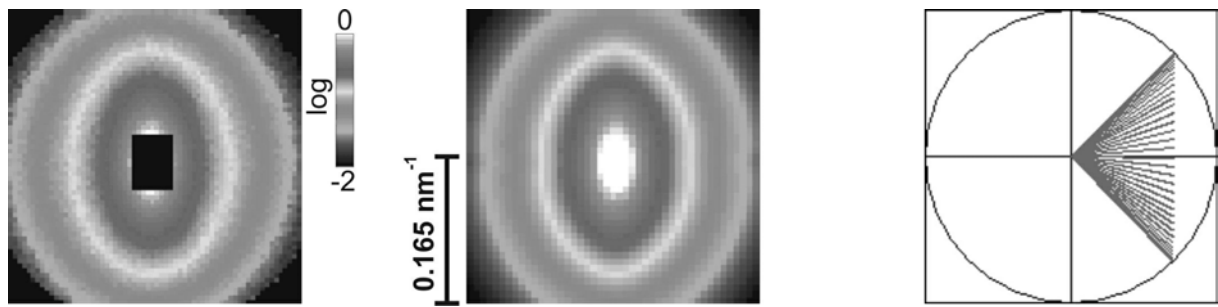
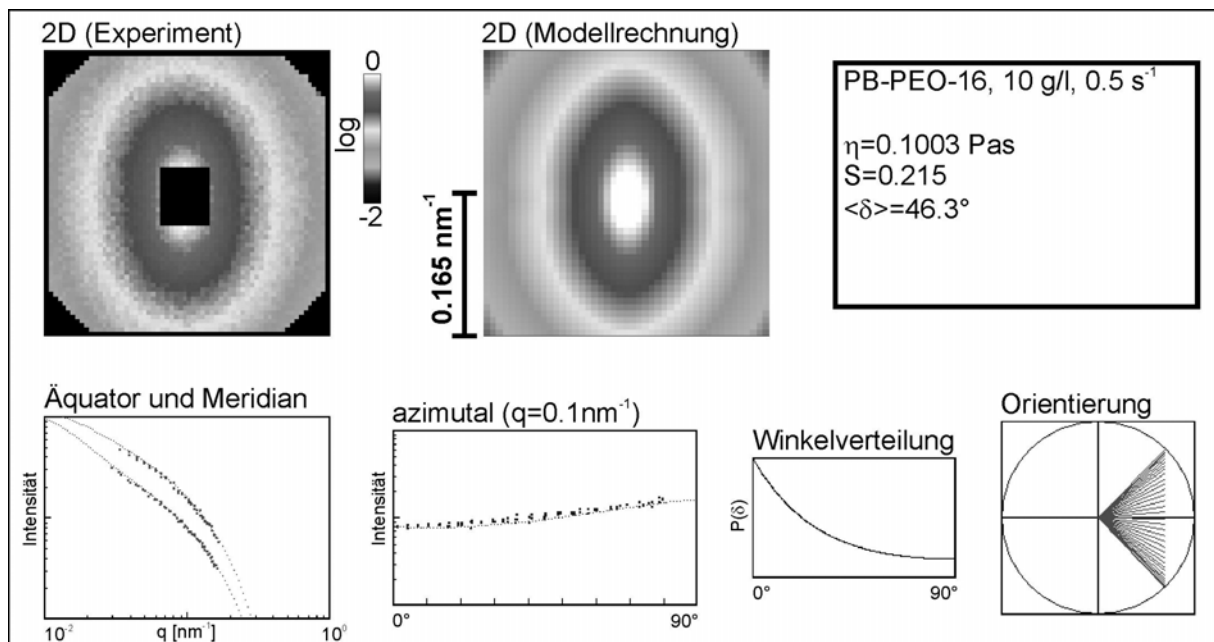
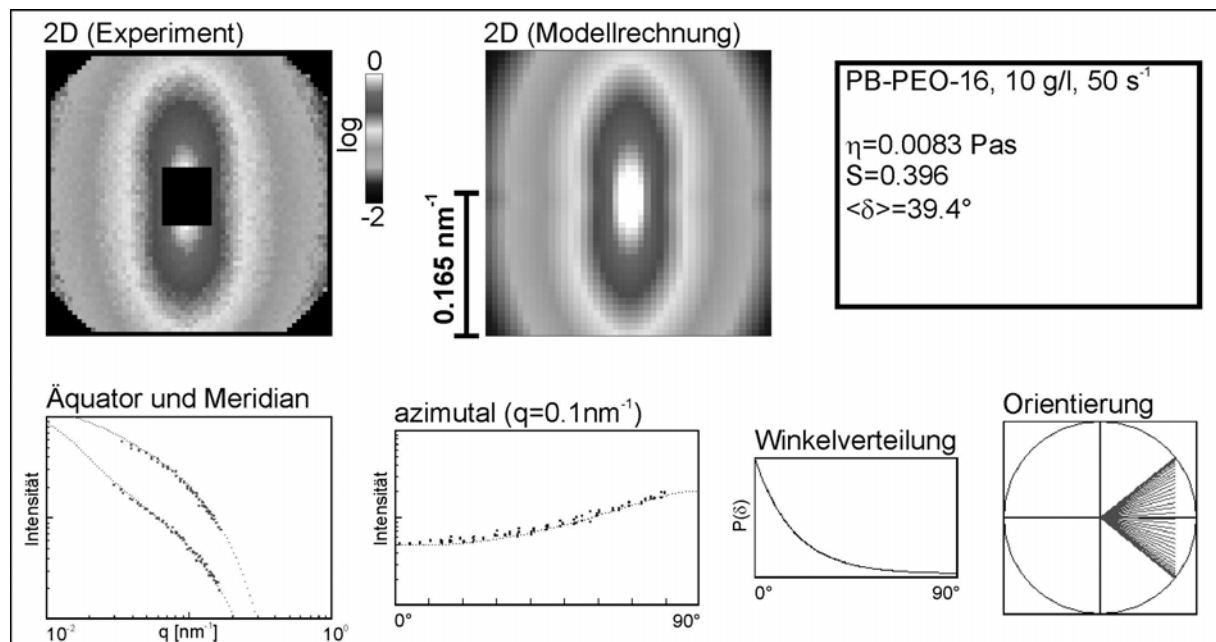
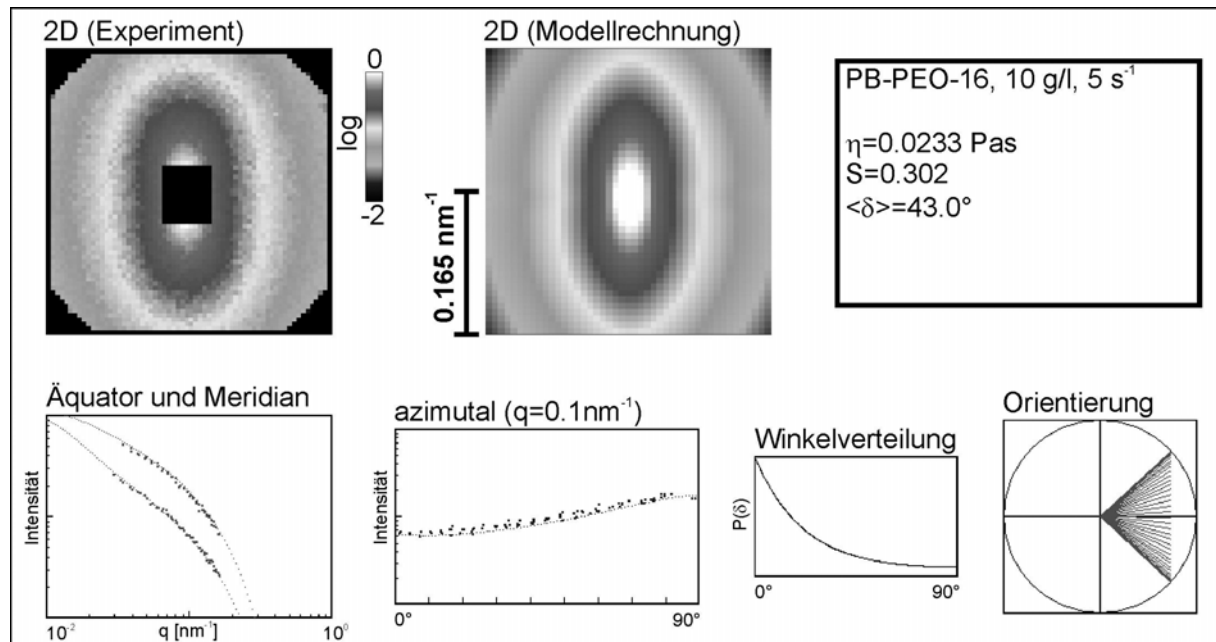


Abb. 4.3.4: Simuliertes zweidimensionales (2D) Streubild (Mitte) als Ergebnis der Modellrechnung für das Beispiel 10 g/l GS (20 s^{-1}). Links im Vergleich das experimentell erhaltene Streubild; rechts die Simulation der Verteilung der orientierten Zylinder im realen Raum.

Beispiele mit verschiedenen Scherraten einer Messreihe mit 10 g/l von PB-PEO-16 sind in den Abb. 4.3.5 a-d gezeigt. Abgebildet sind das experimentell erhaltene zweidimensionale Streubild sowie das zugehörige gerechnete Bild. Vergleiche von Modell und Experiment sind weiterhin für die äquatoriale, die äquatoriale und die meridionale Intensität abgebildet, wie es bereits an obigem Beispiel demonstriert wurde. Weitere Bilder geben die Winkelverteilung, sowie die Orientierung der Zylinder wieder.





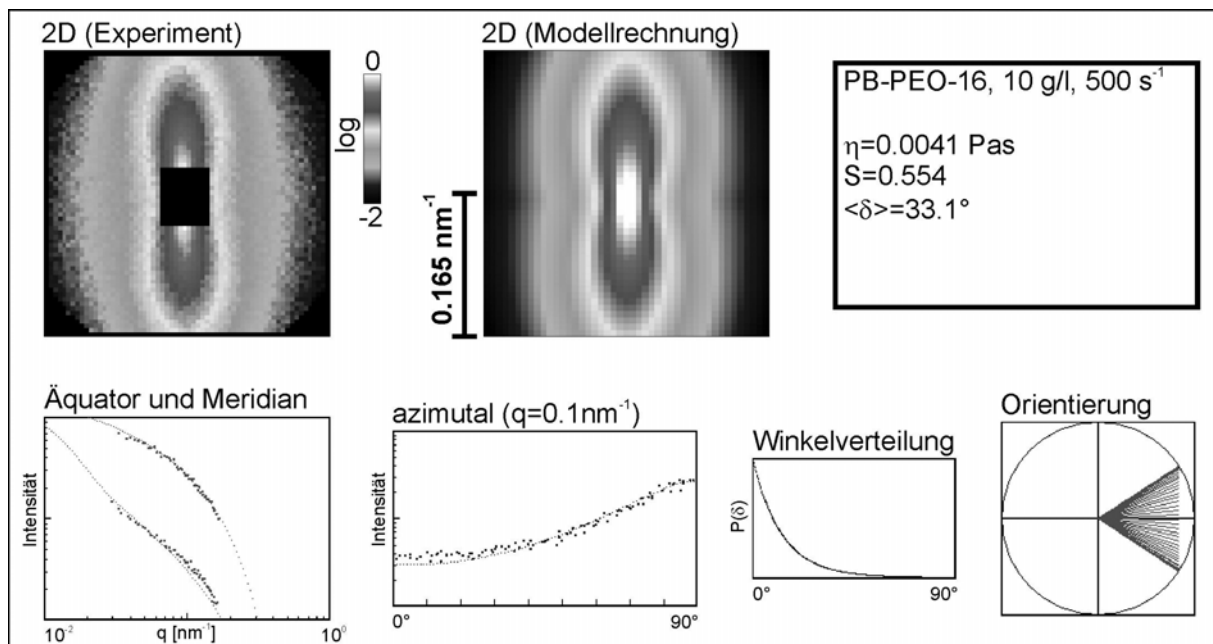


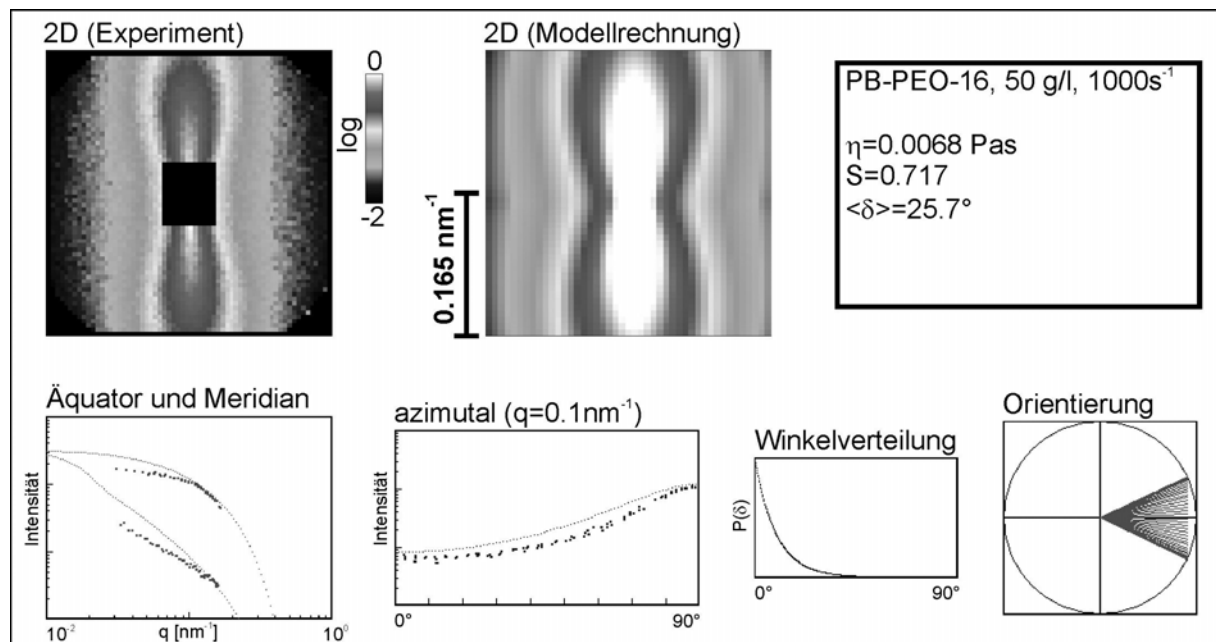
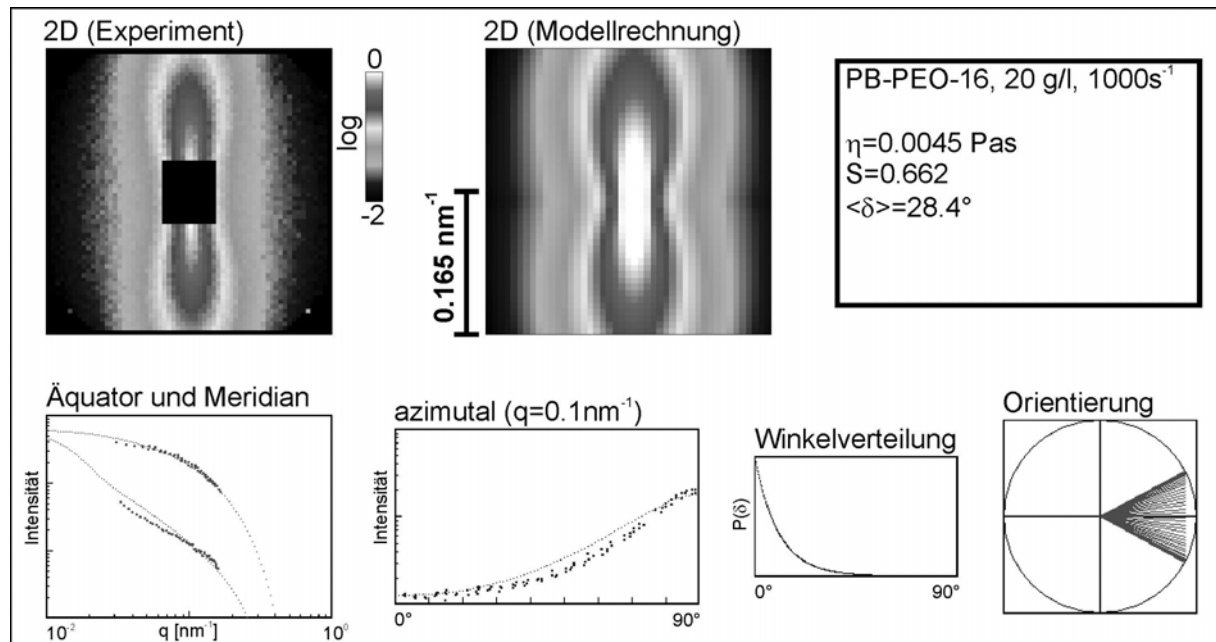
Abb. 4.3.5a-d: Beispiele für Modellrechnungen; 10 g/l PB-PEO-16 bei verschiedenen Scherraten.

Der qualitative Verlauf der Ergebnisse fällt wie erwartet aus: Mit steigender Scherrate (und sinkender Viskosität) gewinnen die Streubilder an Anisotropie, was sich v.a. in der azimuthalen Intensität widerspiegelt, sowie im zunehmenden Abstand zwischen äquatorialer und meridionaler Intensität. Einher geht eine steiler verlaufende Winkelverteilung und damit ein kleiner werdender mittlerer Orientierungswinkel. Daraus wiederum ergibt sich der steigende Ordnungsgrad S .

Im Allgemeinen gelingt die Anpassung durch die Modellrechnung hier sehr gut, die Abweichungen von Modell und Experiment nehmen aber für höhere Scherraten leicht zu.

Stärkere Abweichungen ergeben sich auch bei höheren Konzentrationen, so dass die Anpassung insgesamt bei den höchsten Konzentrationen (100 g/l) und den höchsten Scherraten am schwierigsten ist. Bei den hohen Konzentrationen bewirkt ein vorhandener Strukturfaktor ein deutliches Abflachen der äquatorialen und meridionalen Intensität zu kleinen q -Werten hin. Man kann sich bei den zugehörigen Modellrechnungen mit dem Strukturfaktor von van-der-Schoot¹²² behelfen (siehe Abschnitt 2.2.8).

Ein Vergleich verschiedener Konzentrationen von PB-PEO-16 bei einer Scherrate von 1000s⁻¹ ist in den Abb. 4.3.6 a-c dargestellt.



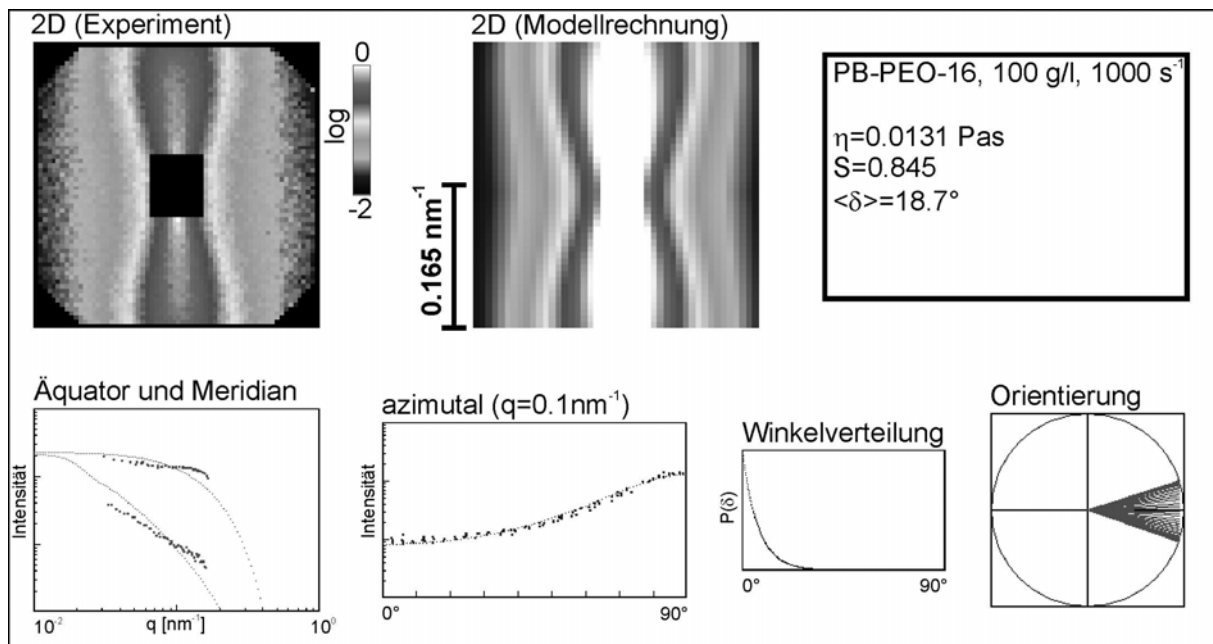


Abb. 4.3.6a-c: Modellrechnungen für verschiedene Konzentrationen von PB-PEO-16 bei gleicher Scherrate (1000 s⁻¹).

Die drei Proben wurden mit verschiedenen Werten für den Parameter „Konzentration“ des Strukturfaktors berechnet.

Es stellt sich als schwierig heraus, simultan sowohl die azimutale, als auch die äquatoriale (bzw. meridionale) Intensität anzugleichen. Die simulierten zweidimensionalen Daten erscheinen insgesamt in der Intensität zu stark angehoben.

Qualitativ erhält man eine Zunahme des Ordnungsgrads mit der Konzentration.

Betrachtet man den quantitativen Verlauf der Viskosität mit dem Ordnungsparameter, so ergibt sich in der halblogarithmischen Auftragung ein annähernd linearer Verlauf. Dies scheint für verschiedene Konzentrationen zu gelten, wie für das Beispiel PB-PEO-16 in Abb. 4.3.7 dargestellt ist. Die Übereinstimmungen sind für die kleineren Konzentrationen und für Ordnungsparameter im mittleren Bereich am besten.

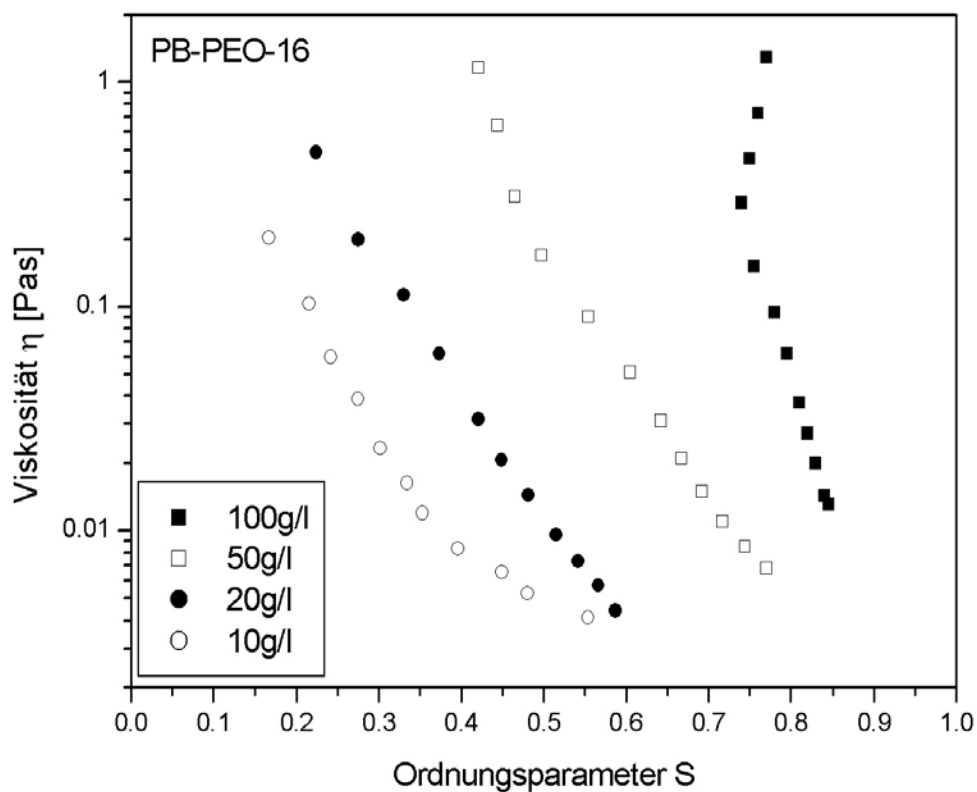


Abb. 4.3.7: Verlauf der Viskosität mit dem Ordnungsparameter für verschiedene Konzentrationen von PB-PEO-16.

Ein Vergleich verschiedener Polymere mit gleicher Konzentration ist in Abb. 4.3.8 gezeigt. Auch hier ergibt sich für alle Proben annähernd dieselbe Steigung. Zusätzlich sind hier die Messergebnisse des Systems Cetylpyridiniumchlorid/Natriumsalicylat (siehe Abschnitt 4.2) aufgetragen; zumindest teilweise ist hier ebenfalls die gleiche Steigung zu finden.

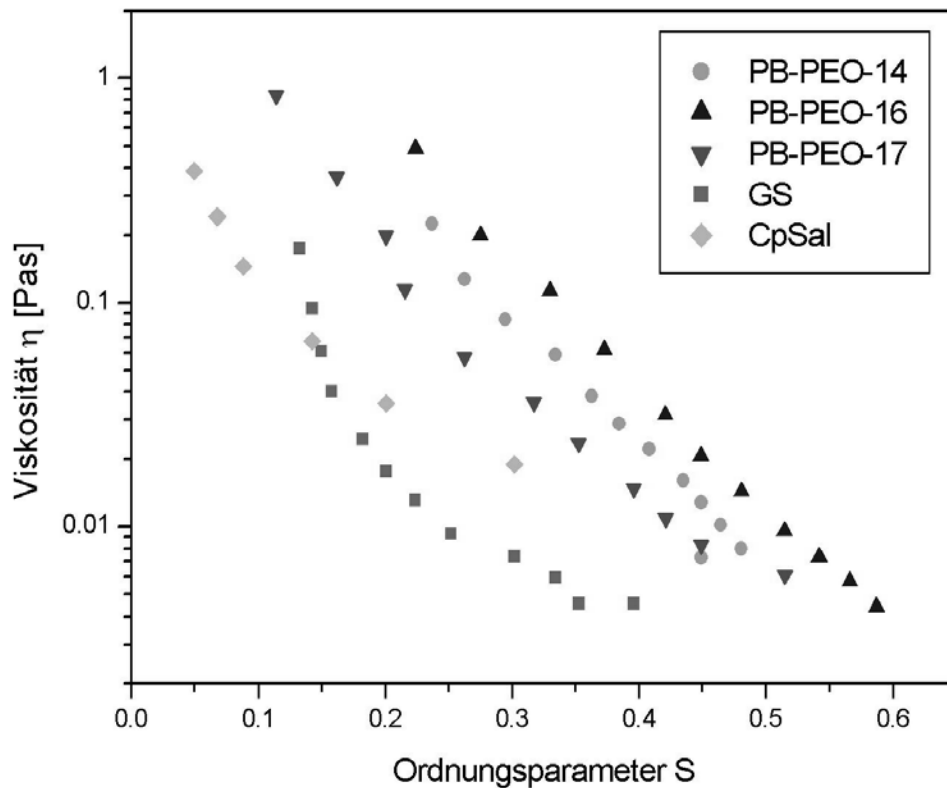


Abb. 4.3.8: Auftragung verschiedener Polymere mit der gemeinsamen Konzentration 20 g/l. Zusätzlich ist Cetylpyridiniumchlorid/Natriumsalicylat (CpSal) gezeigt.

Insgesamt scheint ein allgemeiner Zusammenhang der Art $\eta \sim e^{-\alpha S}$ zu gelten, wobei die Konstante α für alle untersuchten Substanzen nur wenig variiert. Unterschiede gibt es allein im jeweiligen Vorfaktor der Exponentialfunktion. Somit können alle Kurven übereinander gelegt werden, wenn man die Viskosität mit einem geeigneten Faktor „skaliert“, und dadurch die zugehörige Kurve in der logarithmischen Auftragung parallel verschiebt. Man gelangt dann zu einer Art „Masterplot“, welcher in Abb. 4.3.9 gezeigt ist. Hier wurde die Verschiebung erreicht, indem die Viskositätswerte durch einen für jede Probe individuellen Parameter η_0 dividiert wurden. Dieser Parameter geht in die Auswertung nach der Cole-Cole-Gleichung in Kapitel 4.2 ein.

Bei dem Verfahren ist es notwendig, eine bestimmte „Referenz“ zu wählen, an der alle Messpunkte ausgerichtet werden. Hier wurde eine Gerade verwendet, die im halblogarithmischen Diagramm die Gleichung $\eta/\eta_0 = 10^{-6S}$ bzw. $\eta/\eta_0 = e^{-13.8 \cdot S}$ erfüllt; der Wert $\alpha=13.8$ erweist sich als am besten, um für alle Proben eine gemeinsame Steigung zu erhalten.

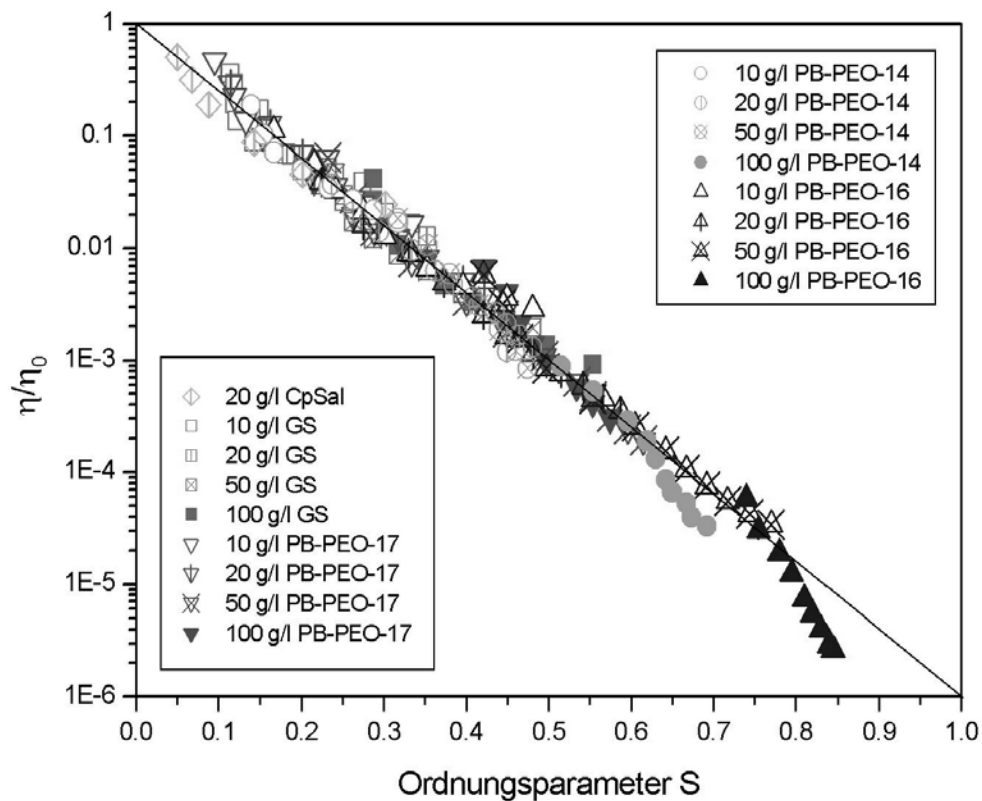


Abb. 4.3.9: „Masterplot“ mit allen Daten.

In Abb. 4.3.9 ist zu erkennen, dass bei zwei hoch konzentrierten Proben (100 g/l PB-PEO-16 und PB-PEO-14) das Verhalten für höhere Ordnungsgrade anders ist, es gilt hier $\alpha < -13.8$. In solchen Fällen lässt sich ein anderer Mechanismus der Orientierung diskutieren: Während bei niedrig konzentrierten Proben eine Orientierung einzelner Zylinder durch das Scherfeld erfolgt, so ist es denkbar, dass bei höheren Konzentrationen und höheren Scherraten bereits vorhandene vororientierte Domänen zueinander ausgerichtet werden. Schematisch ist dies in Abb. 4.3.10 dargestellt.

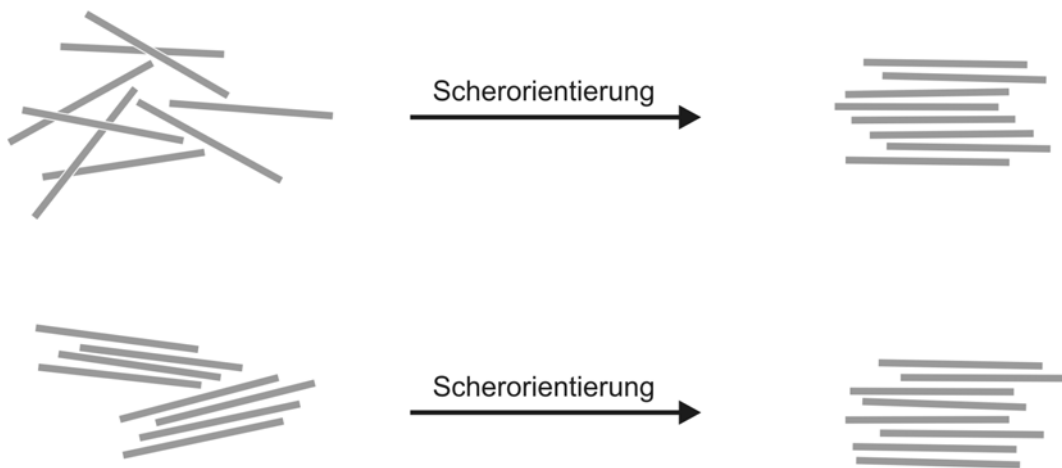


Abb. 4.3.10: Verschiedene Orientierungsmechanismen unter Scherung. Orientierung einzelner Mizellen (oben) sowie Orientierung bereits vorgeordneter Domänen (unten).

Es stellt sich nun die Frage nach einem systematischen Zusammenhang bei den Parametern η_0 . Die Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abb. 4.3.11 gezeigt.

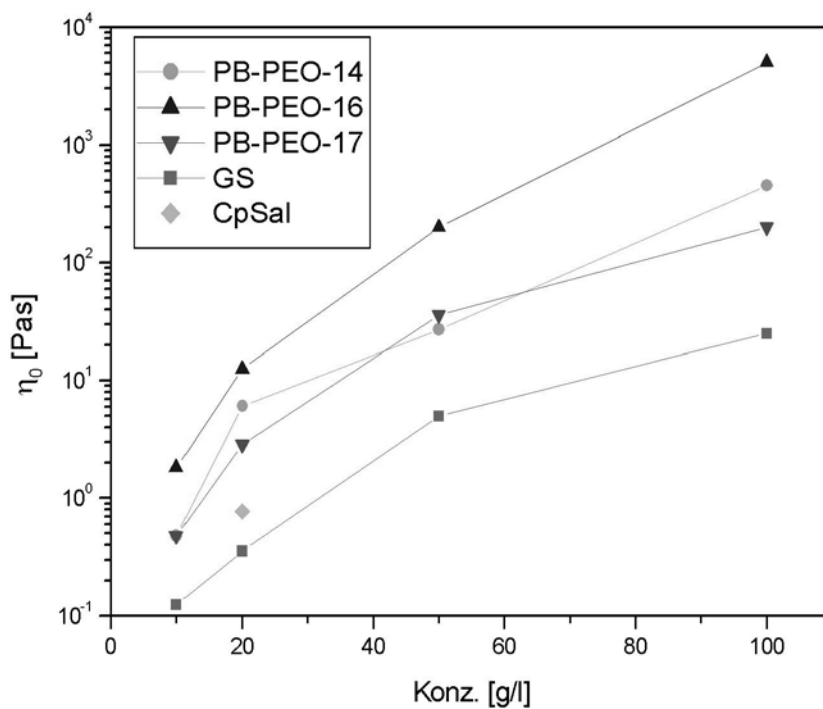


Abb. 4.3.11: Abhängigkeit des Parameters η_0 von der Konzentration.

Sieht man von geringeren Abweichungen (insbesondere bei PB-PEO-14) ab, so ergibt sich für alle Substanzen ein ähnliches Verhalten in Abhängigkeit von der Konzentration. Eine darüber hinaus gehende Aussage, z.B. was eine Interpretation der Reihenfolge der beteiligten Substanzen anbelangt, scheint zunächst nicht möglich zu sein.

4.4 Lyotropes Phasenverhalten

Die bei niedrigen Konzentrationen gebildeten Zylindermizellen der Polymere PB-PEO-14, PB-PEO-16 und PB-PEO-17 sind gewissermaßen Bausteine für weitere Strukturen, die bei höheren Konzentrationen entstehen. Dabei ordnen sich die Zylinder in Überstrukturen.

Die Charakterisierung der lyotropen Phasen erfolgte dabei größtenteils durch Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), ergänzt durch polarisations- und elektronenmikroskopische Aufnahmen. Die Präparation der Proben für die Transmissions-elektronenmikroskopie wurde bereits weiter oben beschrieben (Abschnitt 4.1).

4.4.1 Charakterisierung mittels SAXS

Die SAXS-Messungen wurden mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Behandlung der Rohdaten erfolgte mit einem Rechnerprogramm („SXave“) von Heimo Schnablegger.¹³³

Bei typisch ferngeordneten lyotropen Mesophasen ist die Angabe des Betrags des Streuvektors als s von Vorteil (siehe Kap. 2.2).

Einen Überblick der Charakterisierung von lyotropen Mesophasen mittels SAXS gibt Abb. 4.4.1, welche Streukurven verschieden konzentrierter Lösungen von PB-PEO-17 zeigt. Man sieht, dass bei niedrigen Konzentrationen von etwa 10 w% noch die typischen Oszillationen des Zylinderformfaktors die Streukurve dominieren. Bei höheren Konzentrationen entstehen echte Peaks, welche durch eine Fernordnung der Zylinder zu Stande kommen. Gut zu erkennen ist weiterhin die Verschiebung der ersten Peakposition zu höheren s -Werten mit steigender Konzentration, gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der Elementarzelle. Konzentrationsabhängige Strukturänderungen schlagen sich in der Gestalt der Streukurve nieder. Bei noch höheren Konzentrationen werden beispielsweise äquidistante Peaks erzeugt (oberste Streukurve mit 75 w% in Abb. 4.4.1), die einer lamellaren Struktur zuzuordnen sind.

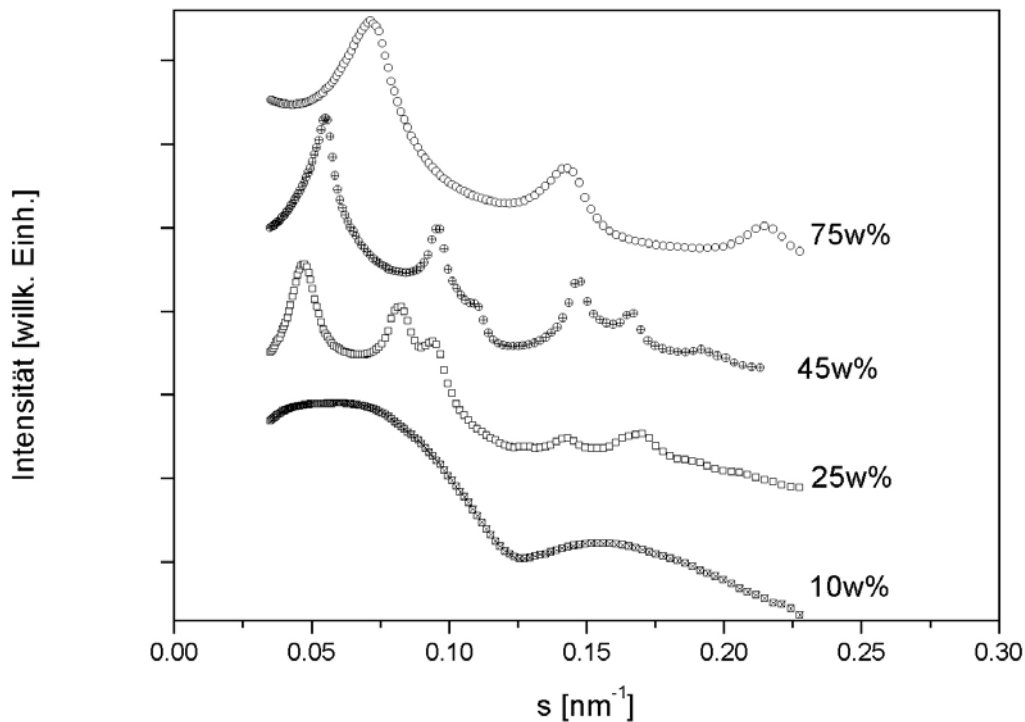


Abb. 4.4.1: Streukurven von PB-PEO-17 bei verschiedenen Konzentrationen.

Bei allen drei Polymeren sind bei höheren Konzentrationen (ab ca. 15 w%) die entsprechenden Streukurven größtenteils durch hexagonale bzw. lamellare Strukturen zu erklären.

Wie bei den mizellaren Lösungen wurden auch bei den lyotropen Mesophasen Modellrechnungen durchgeführt, um eine optimale Übereinstimmung von Simulation und Experiment zu erhalten, wodurch dann als Ergebnis wichtige Größen erhalten werden. Eine entsprechende Untersektion des Rechnerprogramms „Scatter“¹³⁰ erlaubt dabei u.a. die Wahl folgender Parameter (vgl. Abschnitt 2.2.5): Radien R der Zylinder bzw. Lamellen, Länge L der Zylinder bzw. Lamellen, Kantenlänge der Einheitszelle a , Domänengröße, Peakform und Debye-Waller-Faktor. Weitere relative Abweichungen der Parameter und Geräteeffekte wie die Wellenlängenverteilung werden in einer Standardabweichung σ zusammengefasst.

4.4.2 Auftretende Phasen

Für eine Charakterisierung des Phasenverhaltens kann es vorteilhaft sein, die Konzentrationen vom Polymer-Gewichtsanteil w_P in einen Volumenanteil von PB der lyotropen Phase Φ_{PB} umzurechnen, da die PB-Domänen die Elemente der Struktur darstellen. Die Umrechnung erfolgt nach:

$$\Phi_{PB} = \Phi_{PB,bulk} \frac{f_P}{f_P + (1 - f_P) \frac{\rho_P}{\rho_W}}.$$

Der PB-Volumenanteil in Substanz $\Phi_{PB,bulk}$ sowie die (Gesamt-)Dichte des Polymers ρ_P ergeben sich aus den Polymerisationsgraden und den Dichten der Einzelblöcke (siehe Abschnitt 3.3); ρ_W ist die Dichte des Wassers.

4.4.2.1 Lyotrop-nematische Strukturen

Es finden sich Hinweise, dass die drei untersuchten Polymere bei Konzentrationen von etwa 10 w% lyotrop-nematische Strukturen bilden, die sich einerseits durch eine gewisse Vorzugsorientierung der Wurmizellen, andererseits jedoch durch das Fehlen einer Fernordnung auszeichnen. Die zugehörigen Streukurven werden eindeutig vom Zylinder-Formfaktor dominiert, nur bei kleinen q - (bzw. s -) Werten zeigt sich eine peakähnliche Verbreiterung (siehe Abb. 4.4.2). Die Vorzugsorientierung wird aus den zweidimensionalen Streubildern deutlich, welche mehr oder weniger anisotrop sind, wie in Abb. 4.4.3 (zusammen mit einem Literaturvergleich¹³⁴ einer niedrigmolekularen Verbindung) gezeigt ist.

Als ergänzende Methode zum Nachweis der Nematiten bietet sich die Polarisationsmikroskopie an. Tatsächlich ergeben sich typische Streifentexturen (Abb. 4.4.4). Ähnliche Streifentexturen werden auch von hexagonalen Phasen erzeugt; deren Vorliegen kann im konkreten Fall jedoch durch die Erkenntnisse aus den SAXS-Experimenten ausgeschlossen werden. Auch die SANS-Messungen an Proben mit einer sehr ähnlichen Konzentration von 100 g/l (siehe Abschnitt 4.3) liefern keinen Hinweis auf eine hexagonale Struktur; es dominiert ebenfalls der Formfaktor.

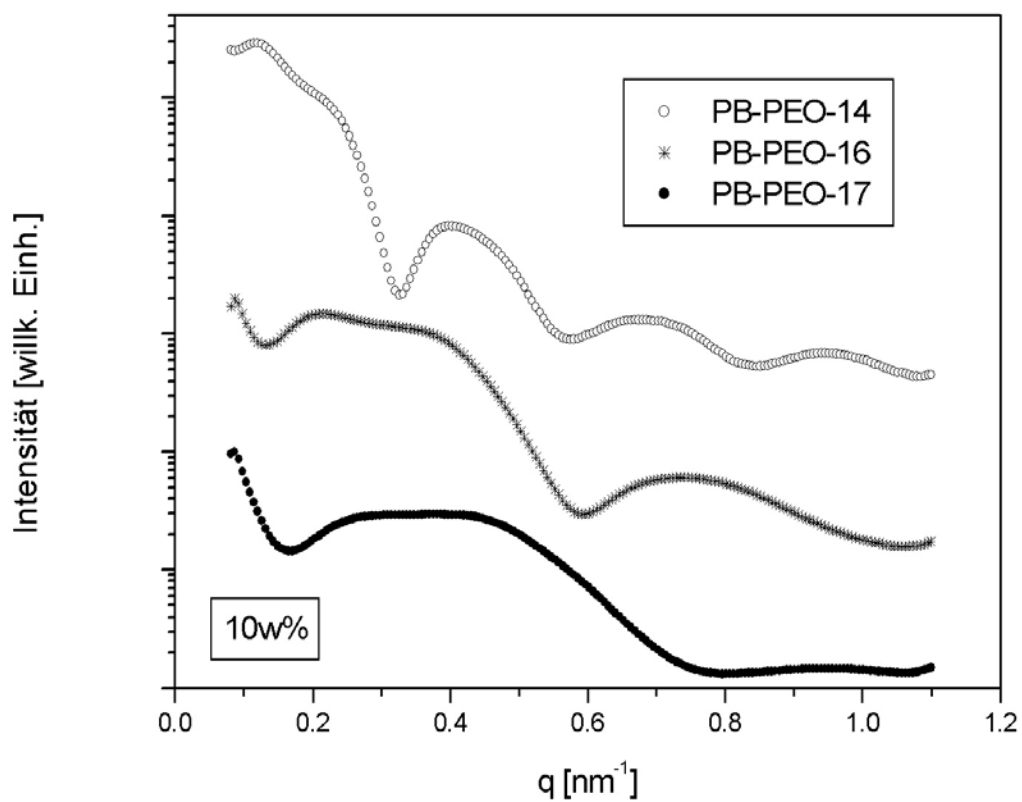


Abb. 4.4.2: Streukurven der Polymere bei 10 w%.

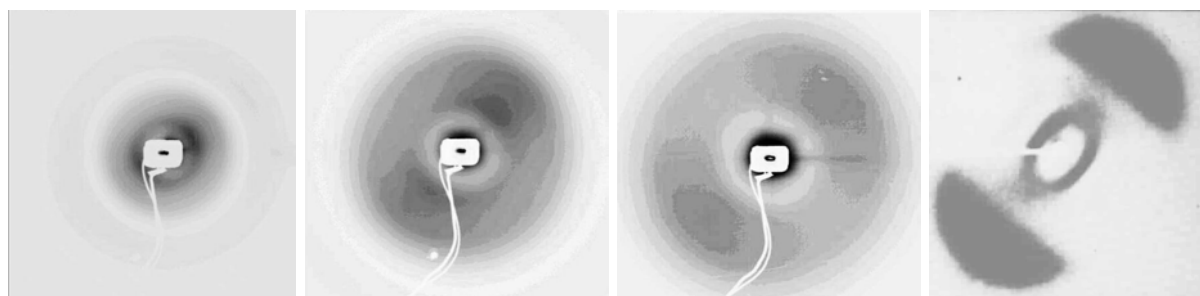


Abb. 4.4.3: Anisotrope Streubilder von Polymerlösungen mit 10 w%. Von links nach rechts: PB-PEO-14, PB-PEO-16, PB-PEO-17. Ganz rechts ist das Streubild einer niedrigmolekularen Verbindung¹³⁴ gezeigt, welche ebenfalls eine nematische Struktur bildet.

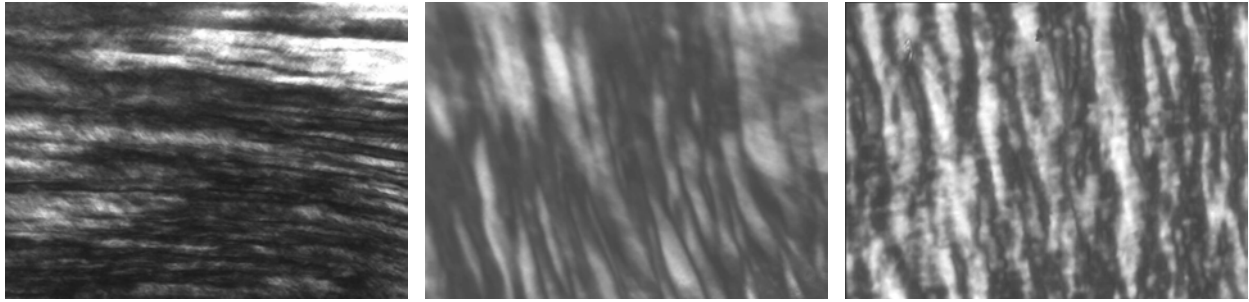


Abb. 4.4.4: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Polymerlösungen mit 10 w%. Von links nach rechts: PB-PEO-14, PB-PEO-16, PB-PEO-17.

4.4.2.2 Hexagonale Phasen

Allen drei Polymeren ist ein weit ausgedehnter Konzentrationsbereich eigen, in denen sich die Streukurven durch hexagonale Strukturen erklären lassen. Für die Modellrechnungen ist hier prinzipiell die Einbeziehung eines Kern-Schale-Formfaktors möglich, scheint aber wegen den erhöhten Konzentrationen nicht notwendig zu sein. Es zeigt sich, dass es genügt, die eigentlichen Mizellkerne als Zylinder in einer (näherungsweise homogenen) Matrix aus Wasser und Polyethylenoxid-Teilketten zu betrachten.

Führt man bei hexagonalen Phasen Modellrechnungen aus, so erweist sich der Verlauf der gerechneten Kurven als stark abhängig vom für den Formfaktor verwendeten Radius. Den experimentellen Ergebnissen wird man durch einen ganz bestimmten Wert für den Zylinderradius gerecht, der sich nur innerhalb einer relativ geringen Schwankungsbreite von etwa 0.5 nm variieren lässt, ohne das Erscheinungsbild der Modellkurve zu stark zu verändern. Letztendlich liefern die Modellrechnungen, von denen ein typisches Beispiel in Abb. 4.4.5 gezeigt ist, neben dem wichtigsten Parameter, der Länge der Elementarzelle a , also auch den Radius der Zylinder.

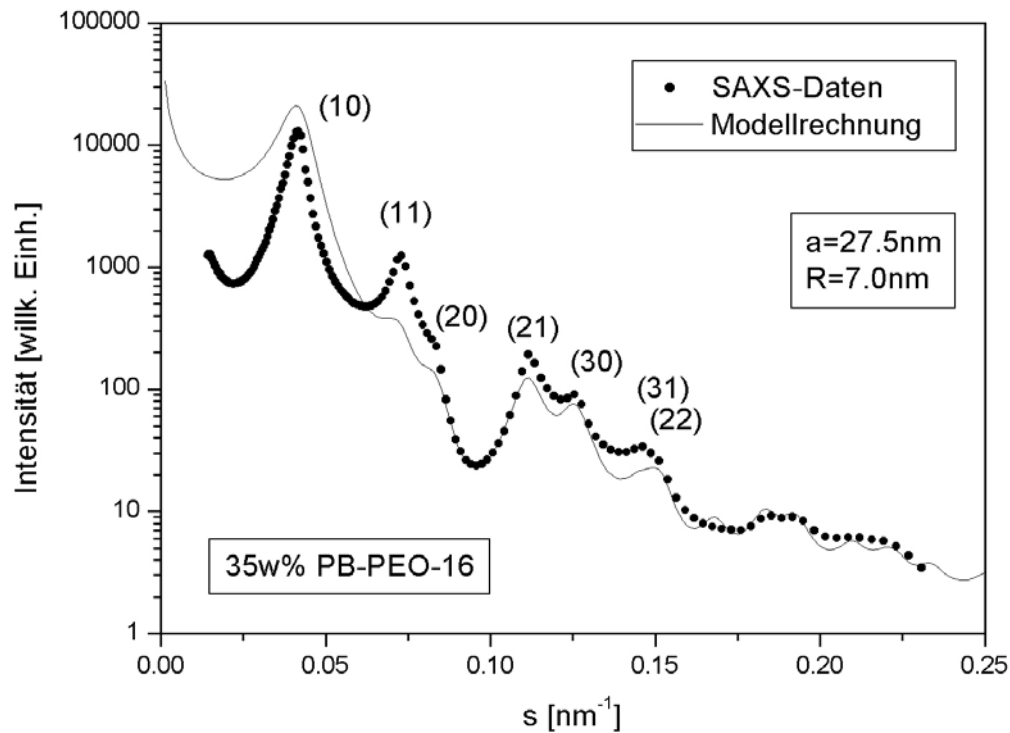


Abb. 4.4.5: Streudaten einer Probe von PB-PEO-16 mit 35 w% und zugehörige Modellrechnung. Einzelne Peaks sind mit den zugehörigen Netzebenenscharen indiziert. Die Peakpositionen der ersten fünf Peaks verhalten sich wie $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$.

Man findet bei allen Polymeren einen charakteristischen, innerhalb der Fehlergrenzen konzentrationsunabhängigen Zylinderradius, welcher sich nicht wesentlich von den Kernradien aus den SANS-Messungen unterscheidet. Dies rechtfertigt die Näherungs-Annahme von homogenen Zylindern in einer homogenen Matrix (s.o.). Einen Vergleich der mittleren Zylinderradien der hexagonalen Phasen und der aus den SANS-Messungen erhaltenen Kernradien der isotrop-mizellaren Lösungen zeigt Tab. 4.4.1.

Polymer	Kernradius [nm] der Zylindermizellen (SANS)	Zylinderradius [nm] in hexagonaler Phase (SAXS)
PB-PEO-14	13.5	12.5
PB-PEO-16	8.0	7.0
PB-PEO-17	6.0	5.5

Tab. 4.4.1: Vergleich von Mizellkernradien (aus SANS-Messungen) mit den Zylinderradien der hexagonalen Phasen (aus SAXS-Messungen).

Mit steigender Konzentration ist zu erwarten, dass die Zylinder in der hexagonalen Struktur enger „zusammen rücken“ und so die Elementarzelle verkleinern, da der Radius (und somit auch die Dichte) der Zylinder über den gesamten Konzentrationsbereich konstant bleibt. Tatsächlich liefert die Röntgenkleinwinkelstreuung qualitativ dieses Ergebnis.

Die zu den Volumenbrüchen gehörenden Werte für die Einheitszelle lassen sich nun mit „theoretischen“ Werten vergleichen, die sich aus einfachen geometrischen Überlegungen zur Raumauffüllung ergeben. Der theoretische Zusammenhang zwischen Elementarzelle und Volumenbruch Φ_{PB} lautet für die hexagonale Struktur:

$$a = R_c \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3} \cdot \Phi_{PB}}}.$$

Um theoretische a -Werte zu erhalten, kann für den Zylinderradius R_c der mittlere experimentelle Wert herangezogen werden. Einen Vergleich von experimentellen und theoretischen a -Werten gibt Abb. 4.4.6 für das Beispiel PB-PEO-16 wieder. Ein weitgehend sehr ähnliches Verhalten ergibt sich auch für die beiden anderen Polymere.

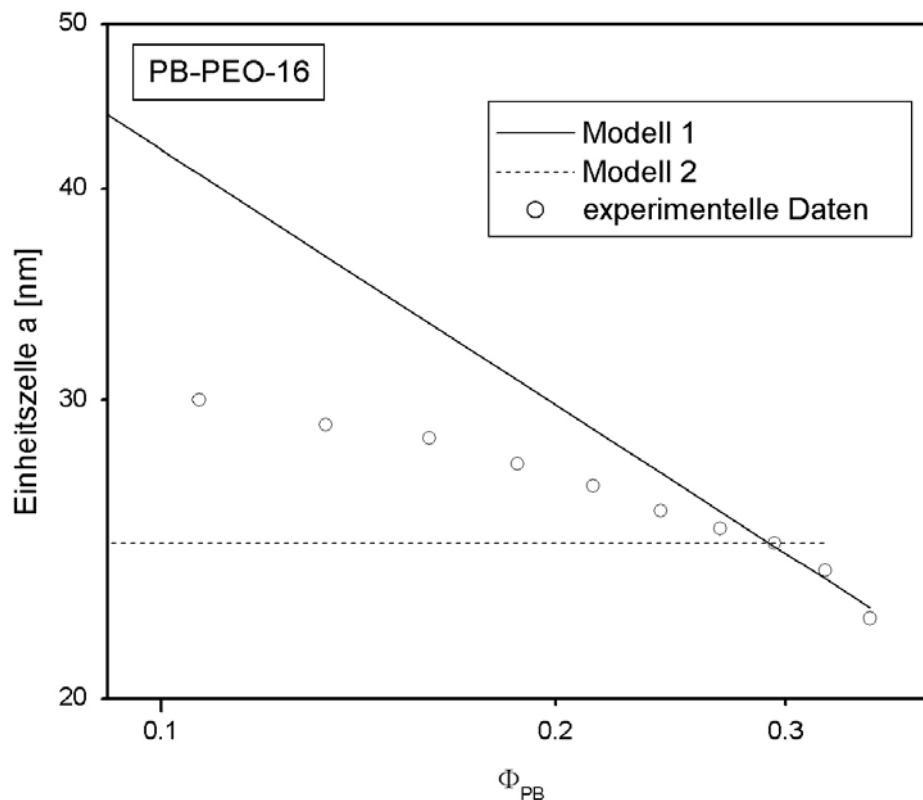


Abb. 4.4.6: Verlauf der Kantenlängen a der (hexagonalen) Einheitszelle in Abhängigkeit des Volumenbruchs Φ_{PB} ; neben den experimentellen Daten ist auch der theoretisch zu erwartende Verlauf für einphasiges Verhalten („Modell 1“) sowie für zweiphasiges Verhalten („Modell 2“) angegeben.

Offensichtlich liegen die experimentellen Ergebnisse unter den theoretisch für ein einphasiges hexagonales System („Modell 1“) zu erwartenden Werten. Auch die Abnahme der Einheitszellengröße mit dem Volumenbruch fällt in der logarithmischen Auftragung mit der Steigung -0.23 deutlich schwächer aus als die theoretisch zu erwartende Steigung -0.5 . Am Ende des hexagonalen Bereichs stimmt aber die experimentelle Steigung mit der theoretischen gut überein.

Die Diskrepanzen lassen den nahe liegenden Schluss zu, dass es sich bei dem untersuchten Konzentrationsgebiet tatsächlich um einen Zweiphasenbereich handelt, in dem die hexagonale Phase mit einer ungeordneten mizellaren (bzw. nematischen) Phase koexistiert.

Im klassisch-thermodynamischen Sinne („Modell 2“) wäre für ein Zweiphasengebiet allerdings zu erwarten, dass sich bei steigender Konzentration die Gestalt der koexistenten Phasen selbst nicht verändert, sondern die eine Phase (d.h. die hexagonale) auf Kosten der anderen wächst, bis das ganze Material einphasig vorliegt.

Experimentell wird für die untersuchten Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymere also ein Verhalten gefunden, dass zwischen den „klassischen“ Modellen 1 und 2 liegt. Mit steigender Konzentration wächst vermutlich der Anteil an hexagonaler Phase, gleichzeitig schrumpft aber auch die Einheitszelle. Im gezeigten Beispiel gehen die Kurve von „Modell 1“ und die experimentellen Daten bei etwa $\Phi_{PB}=0.3$ in eine gemeinsame Steigung über. Man kann annehmen, dass an diesem Punkt das Zweiphasengebiet abgeschlossen ist.

Der jeweilige Volumenanteil einer Phase im Zweiphasengebiet lässt sich halb-quantitativ erfassen. Es muss nämlich für den Volumenanteil der hexagonalen Phase im Koexistenzgebiet φ_{hex} gelten (siehe mathematischer Anhang):

$$\varphi_{hex} = \frac{\Phi_{PB} - \Phi_{mic}}{\Phi_{hex} - \Phi_{mic}}.$$

Dabei ist Φ_{PB} der gesamte, durch die Einwaagekonzentration gegebene PB-Volumenanteil; Φ_{hex} und Φ_{mic} sind die PB-Volumenbrüche in der hexagonalen bzw. mizellaren Teilphase.

Zu einem gegebenen Einwaage-Volumenbruch und einem dazugehörigen Wert a_{exp} für die Einheitszelle ergibt sich der PB-Volumenbruch in der hexagonalen Teilphase Φ_{hex} zu (vgl. oben):

$$\Phi_{hex} = \frac{2\pi \cdot R_c^2}{\sqrt{3} \cdot a_{exp}^2}.$$

Graphisch veranschaulicht zieht man von dem jeweiligen experimentell erhaltenen Punkt in Abb. 4.4.6 eine Parallele zur Abszisse und bestimmt den Φ -Wert des Schnittpunkts mit der theoretischen Geraden (von „Modell 1“). Zu dieser Vorgehensweise finden sich Analogien in der Thermodynamik von Zweiphasengebieten („Hebelgesetz“).

Problematisch ist allerdings der PB-Volumenbruch der mizellaren Teilphase, welcher nicht bekannt ist. Für eine weitergehende Auswertung kann man die Näherungs-Annahme treffen, dass dieser Volumenbruch im gesamten Zweiphasengebiet konstant ist, und in etwa dem Wert entspricht, bei dem mittels SAXS zuletzt noch keine hexagonale Ordnung festgestellt wurde (10 w%).

Der Verlauf des hexagonalen Anteils in Abhängigkeit vom PB-Einwaage-Volumenbruch ist in Abb. 4.4.7 gezeigt. Erwartungsgemäß vergrößert sich der Anteil mit steigender Gesamtkonzentration, um sich dem Wert 1 anzunähern.

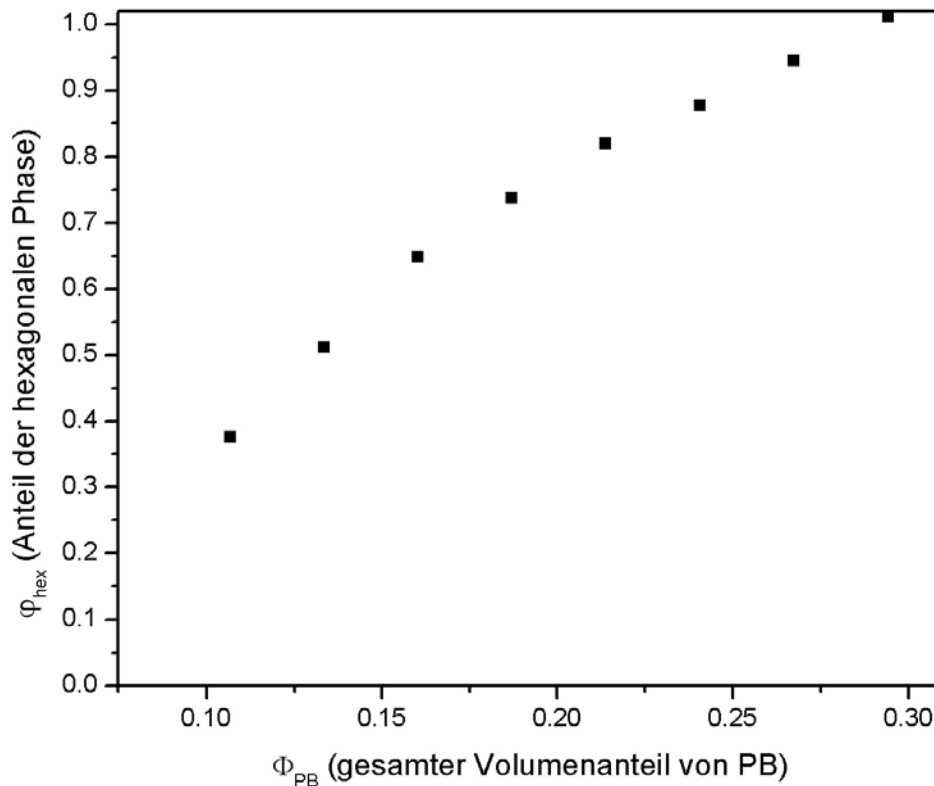


Abb. 4.4.7: Volumenanteil der hexagonalen Phase im Zweiphasengebiet.

Eine präparative Phasentrennung (mittels Ultrazentrifugation) zur experimentellen Überprüfung der Konzentrationsverhältnisse im Zweiphasengebiet war nicht möglich; vermutlich deswegen, weil die Dichten der Blockcopolymere zu nahe am Wert von Wasser liegen und somit auch die Teilphasen sehr ähnliche Dichten aufweisen. Ein weiterer Grund mag sein, dass geordnete und ungeordnete Domänen gewissermaßen „vernetzt“ sein könnten, indem einzelne, sehr lange Zylindermizellen sowohl ungeordnete, als auch geordnete Domänen „durchlaufen“.

In Abb. 4.4.8 ist das Ergebnis einer von Nikolai Severin (Humboldt-Universität Berlin) durchgeführten AFM-Messung an einer PB-PEO-14-Probe gezeigt.

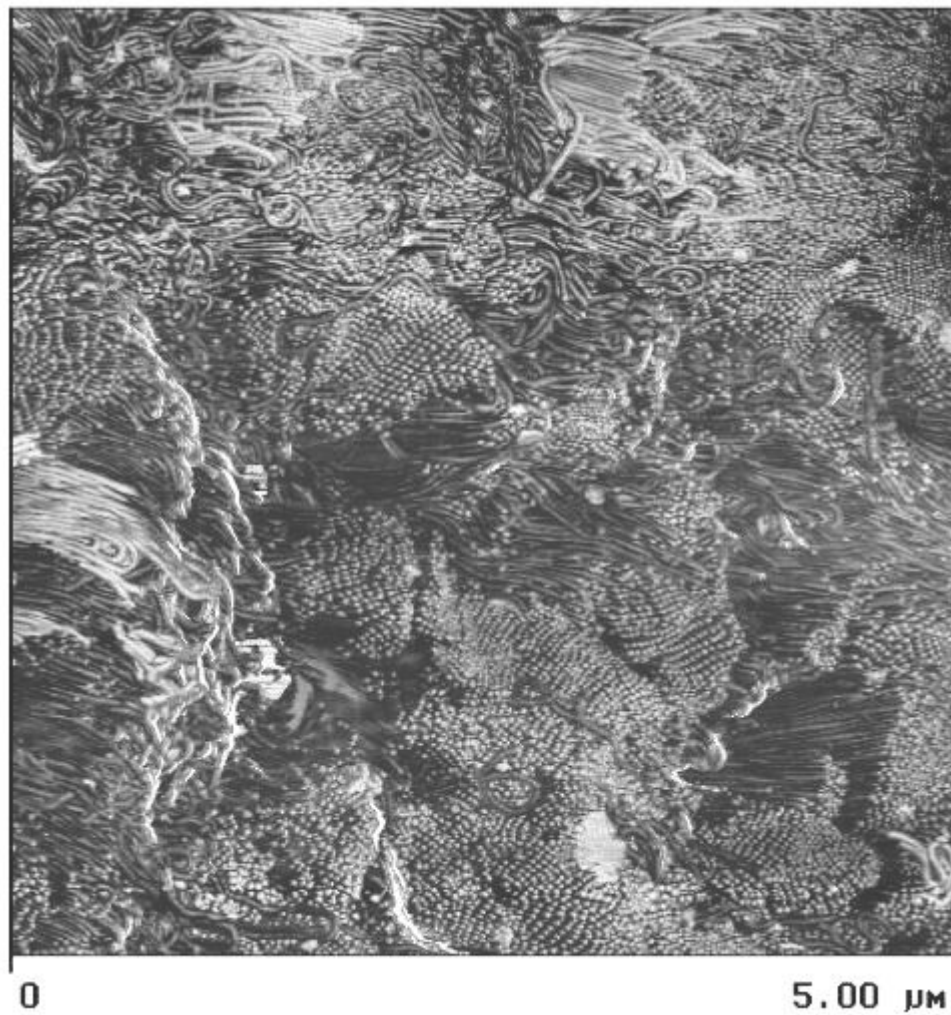


Abb. 4.4.8: AFM-Aufnahme einer hexagonalen Phase (PB-PEO-14) mit ungeordneten Anteilen.

Im Bild sind zu einem großen Teil hexagonal geordnete Gebiete klar zu erkennen, aber auch einige ungeordnete Domänen.

Der Umstand, dass ein und dieselbe Mizelle sowohl Bestandteil von ungeordneten, als auch von geordneten Gebieten sein könnte, erinnert an das Modell der „Fransenmizelle“, welche bis Mitte der 50er Jahre als Struktur teilkristalliner Polymere in Substanz postuliert wurde.¹⁸ Man nahm an, dass einzelne, kurze Abschnitte langer Polymerketten mit Abschnitten benachbarter Ketten kleine Kristallite in einer amorphen Matrix aus geknäuelten Kettenabschnitten bilden.

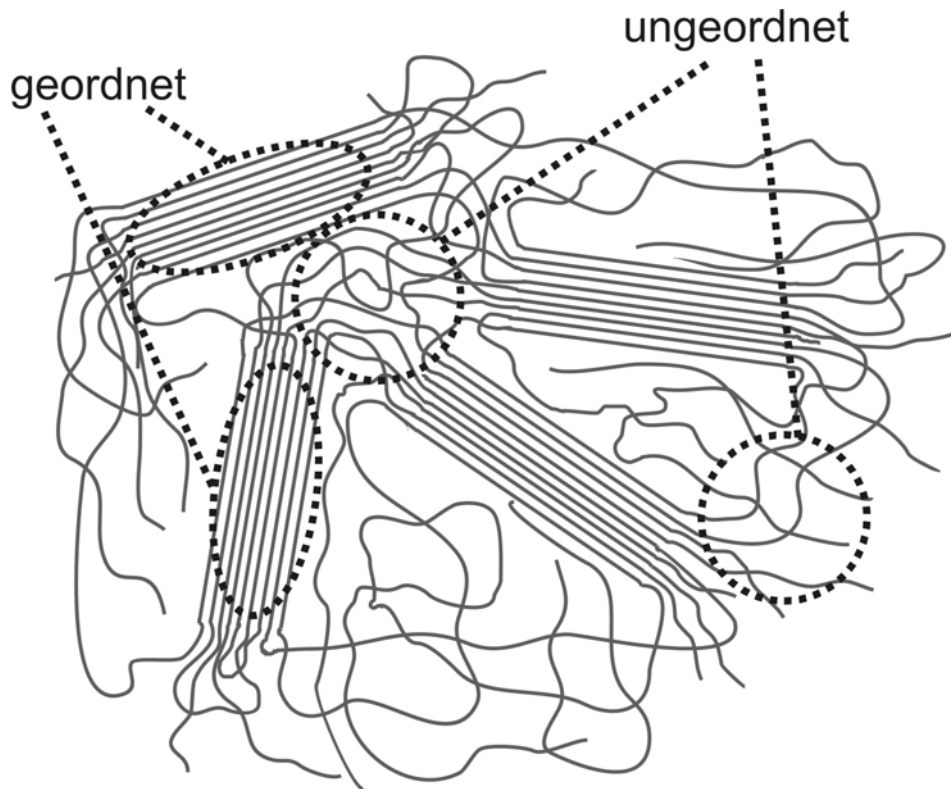


Abb. 4.4.9: Schema des Zweiphasenmodells; Analogie zur Fransenmizelle.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass es sich bei diesem Vergleich der „Fransenmizell“-Struktur mit dem „vernetzten“ Zweiphasengebiet von PB-PEO-Polymeren lediglich um eine Analogie handelt. Dem Begriff „Mizelle“ kommt in beiden Fällen eine völlig andere Bedeutung zu (vgl. Tab. 4.4.2)

„Fransenmizell“-Modell	Modell: „vernetztes“ Zweiphasengebiet
Einzelne Polymerkette	Einzelne Wurmmizelle
Kristalline Bereiche aus zueinander ausgerichteten Kettenabschnitten	Hexagonal geordnete Bereiche mit zueinander parallelen Zylinderabschnitten
Amorphe Bereiche mit geknäuelten Kettenabschnitten	Ungeordnete, mizellare Bereiche

Tab. 4.4.2: Analogie und Vergleich zwischen dem „Fransenmizell“-Modell und dem Modell des „vernetzten“ Zweiphasengebiets bei PB-PEO-Polymeren. Zueinander äquivalente Elemente der Modelle sind gegenübergestellt.

4.4.2.3 Lamellare Phasen

Bei hohen Konzentrationen jenseits des hexagonalen Bereichs bilden alle Polymere lamellare Phasen.

Der Lamellenradius (d.h. die halbe Dicke der PB-Domäne) kann aus den Streukurven im Vergleich zum Zylinderradius der hexagonalen Strukturen weniger genau bestimmt werden. Im Mittel ergibt sich etwa 3.0 nm bei PB-PEO-17, 4.1 nm bei PB-PEO-16 und 7.3 nm bei PB-PEO-14.

Die Streukurve einer lamellaren Probe des Polymers PB-PEO-14 (mitsamt Anpassung durch Modellrechnung) ist in Abb. 4.4.10 gezeigt.

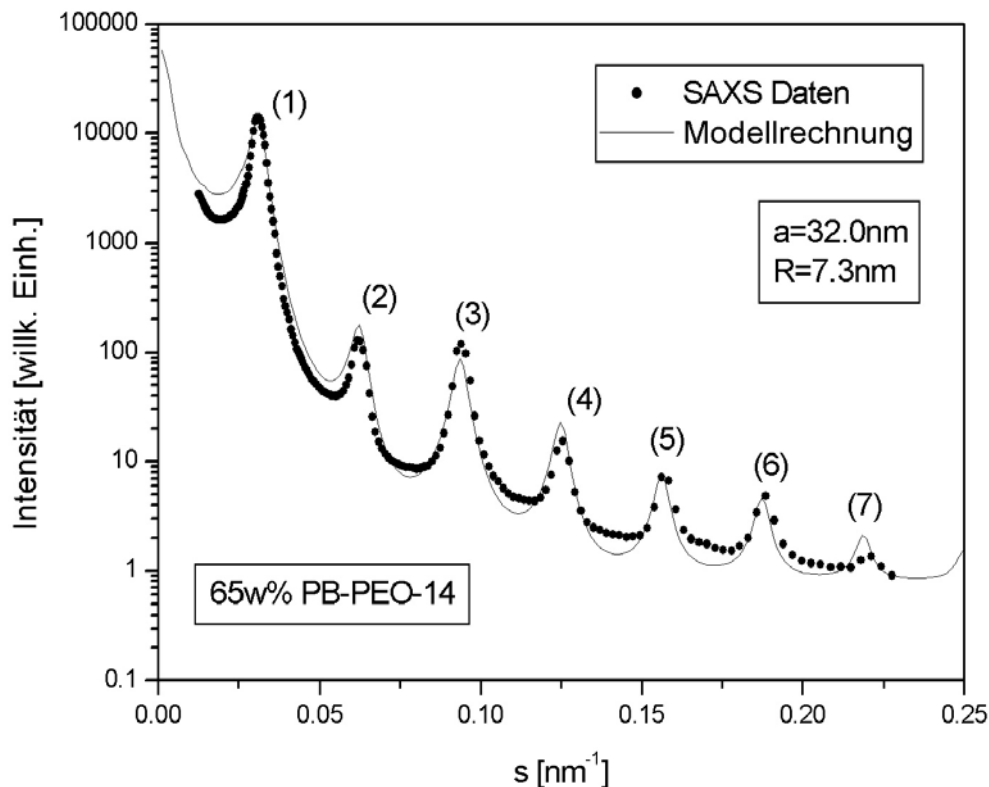


Abb. 4.4.10: Streudaten einer Probe von PB-PEO-14 mit 65 w% und zugehörige Modellrechnung. Es treten Peaks bis zur 7. Ordnung auf.

Interessant ist das Grenzgebiet zwischen hexagonalen und lamellaren Strukturen. Ob eine Koexistenz von Zylindern und Lamellen bei den entsprechenden Konzentrationen vorhanden ist, lässt sich aus den Streukurven alleine schlecht ableiten, da normalerweise alle Peaks, die bei der lamellaren Phase auftauchen, auch bei der hexagonalen zu beobachten sind. Man findet in diesem Gebiet aber teilweise Streukurven, die sich weder durch eine lamellare Phase, noch durch eine hexagonale Phase befriedigend erklären lassen. Die Streukurven könnten einem Koexistenzgebiet von Zylindern und Lamellen zugeordnet werden, wobei aber für beide Phasen beispielsweise ein gemeinsamer Peak erster Ordnung aufzutreten scheint. Bei der lamellaren Phase entspricht diese Peakposition der reziproken Langperiode, und bei der hexagonalen Struktur dem (10)-Reflex; der Reziprokwert ist also der Abstand der „Zylinderreihen“. Für die Elementarzellen beider koexistenten Strukturen gilt:

$$a_{\text{lam}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{hex}} .$$

Man kann sich nun vorstellen, dass beim Übergang von hexagonalen Zylindern zur Lamellenstruktur die Zylinder einer Reihe zu Lamellen „zusammenschmelzen“. Schematisch dargestellt ist eine solche Koexistenz der Phasen, die man auch als „epitaktische Beziehung“ bezeichnet, in Abb. 4.4.11.

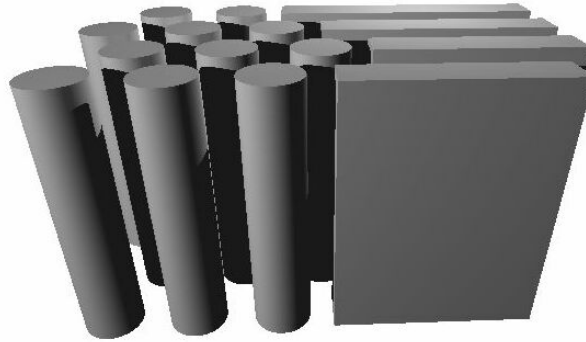


Abb. 4.4.11: Epitaktische Beziehung. Lamellen entstehen aus „Reihen“ von Zylindern.

Der konzentrationsabhängige Verlauf der Lamellenperiode lässt sich mit dem der hexagonalen Einheitszelle direkt vergleichen, indem man die jeweils äquivalenten Reflexe betrachtet. Man findet einen nicht allzu sprunghaften Verlauf der Netzebenenabstände d_{10} mit der Konzentration, was als weiteren Hinweis auf das Vorliegen der epitaktischen Beziehung gewertet werden kann. Gezeigt ist dies am Beispiel PB-PEO-16 in Abb. 4.4.12. Der Bereich, in dem Zylinder und Lamellen mit einer epitaktischen Beziehung koexistieren, ist zwischen den senkrechten Linien angedeutet.

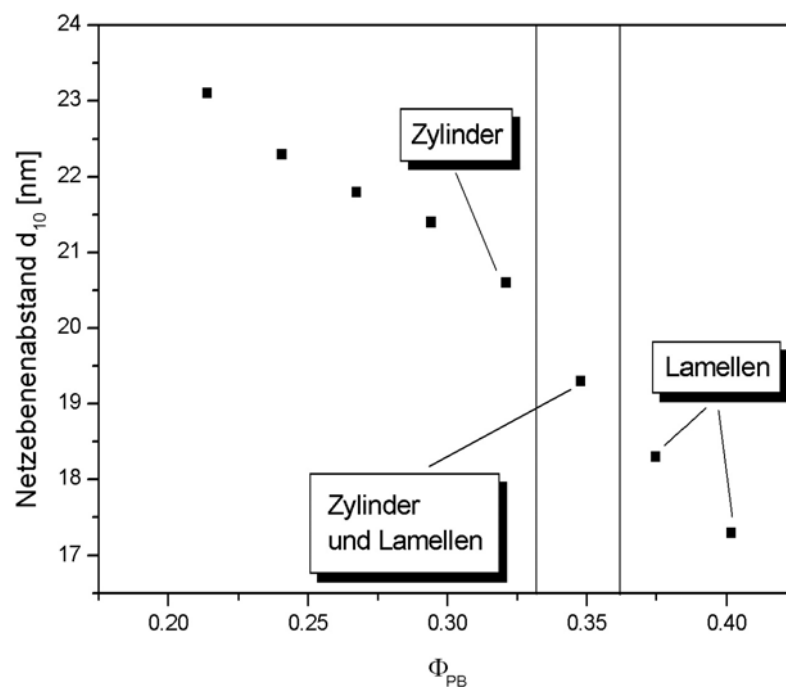


Abb. 4.4.12: Konzentrationsabhängiger Verlauf der Netzebenenabstände d_{10} , welche für Lamellen den Langperioden und für hexagonale Phasen den Abständen von „Zylinderreihen“ entsprechen.

Die Polymere PB-PEO-16 und PB-PEO-17 zeigen bei sehr hohen Konzentrationen ein eigentümliches Verhalten in der Kleinwinkelstreuung. Die Kurven lassen sich am besten erklären, wenn man zwei lamellare Phasen annimmt, wie das Beispiel in Abb. 4.4.13 zeigt.

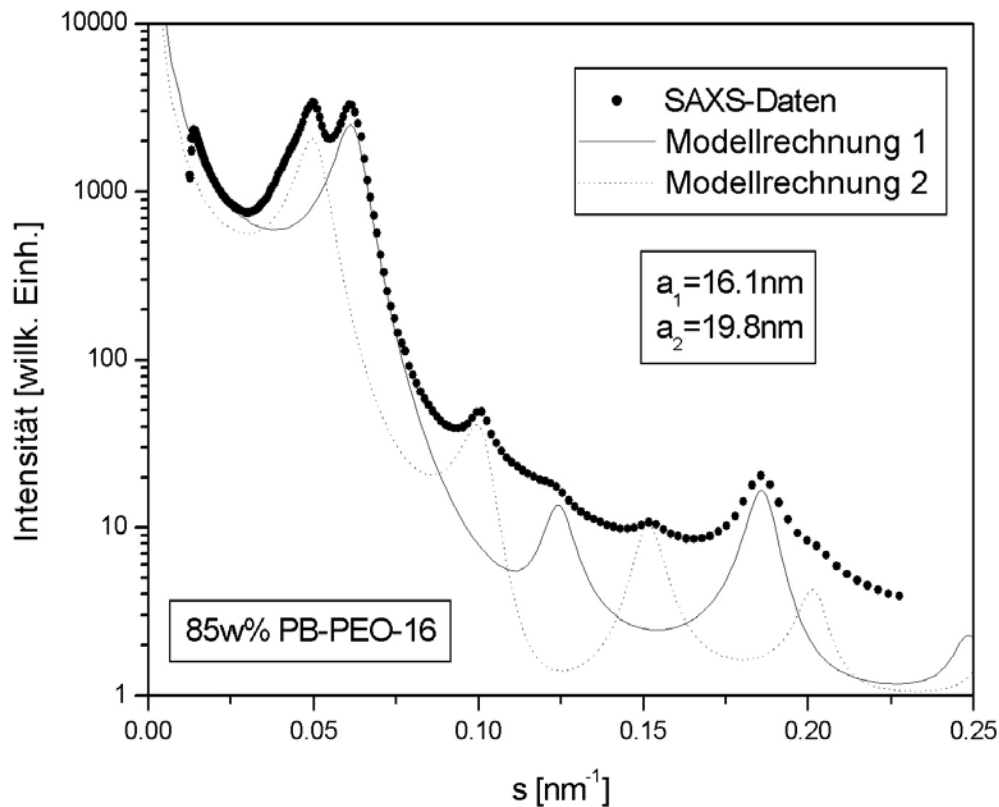


Abb. 4.4.13: Streukurve eines Polymers bei hoher Konzentration. Scheinbar existieren zwei lamellare Phasen.

Die Konzentration, bei der diese „neue“ lamellare Phase auftritt, liegt bei 85 w% im Fall von PB-PEO-16. Im weiteren Verlauf zeigt sich, dass diese „neue“ Phase ihre Lamellenperiode mit steigender Konzentration nicht mehr ändert, sondern nur an Dominanz gewinnt, um im reinen Polymer als einzige Phase vorzuliegen. Allerdings werden in diesem hoch konzentrierten Bereich eng beieinander liegende Peaks, welche von unterschiedlichen Phasen erzeugt werden, nur schlecht aufgelöst; deshalb sind die erhaltenen Lamellenperioden auch mit einem relativ großen Fehler behaftet. Für PB-PEO-16 ist in Abb. 4.4.14 der konzentrationsabhängige Verlauf der Langperioden mit dem theoretischen Verhalten verglichen.

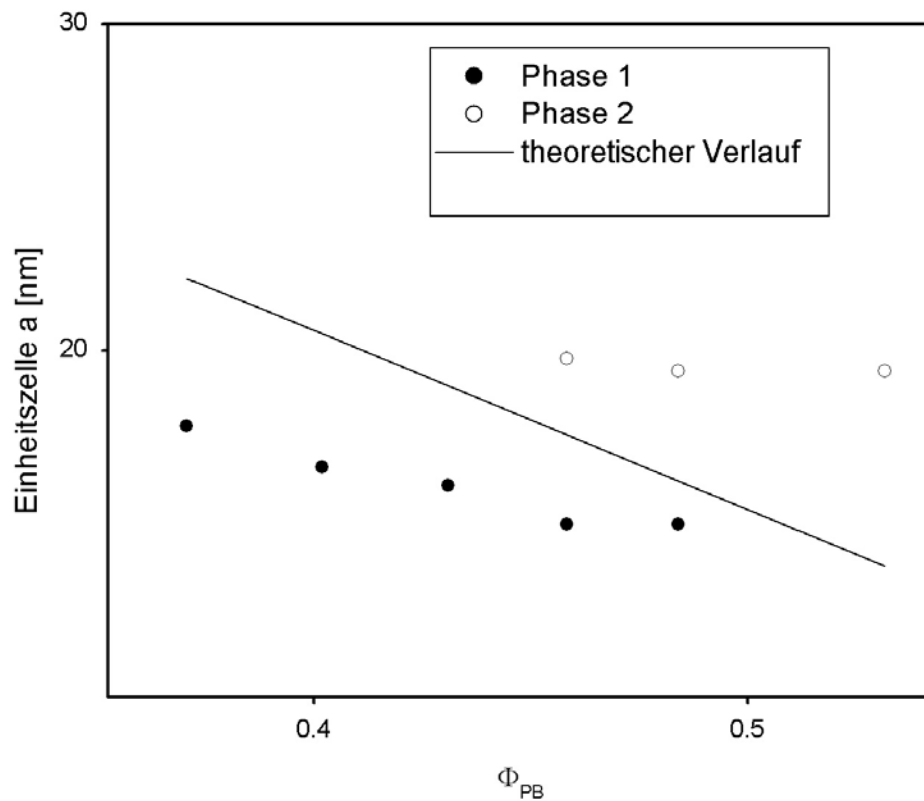


Abb. 4.4.14: Verhalten von PB-PEO-16 bei hohen Konzentrationen. Scheinbar treten zwei lamellare Phasen auf. Gezeigt ist auch der theoretische Verlauf (für eine lamellare Phase).

Ein temperaturabhängiges Streuexperiment liefert als Ergebnis, dass in der reinen Substanz nach Aufheizen und Abkühlen an Stelle der großen Langperiode die kleinere erhalten bleibt, im Fall von PB-PEO-16 beträgt der Lamellenabstand nach dem Tempern also etwa 16 nm. Gezeigt ist dies in Abb. 4.4.15. Das Verhalten, dass die Lamellenperiode beim Heizen und Schmelzen abnimmt, ist ungewöhnlich.

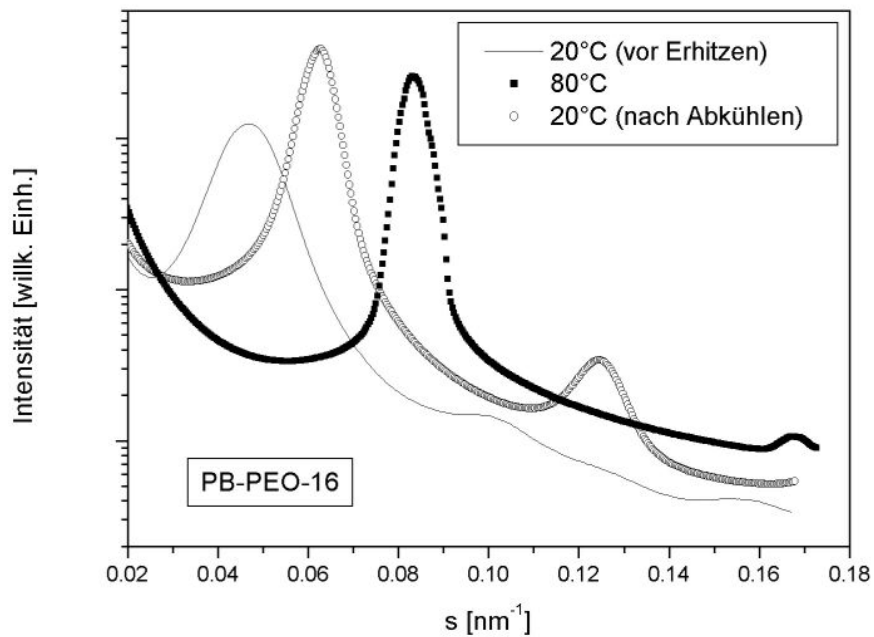


Abb. 4.4.15: Temperaturabhängige Streudaten von reinem PB-PEO-16.

Es wurden auch TEM-Messungen mit gammastrahlungsvernetzten Proben (vgl. Kapitel 4.1) verschiedener Konzentration im lamellaren Bereich (von Jürgen Hartmann, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung) durchgeführt (Abb. 4.4.16 - Abb. 4.4.18). Bei Proben von PB-PEO-17 (Abb. 4.4.18) zeigt sich wieder, dass das Polymer vermutlich nur unzureichend vernetzt werden kann (vgl. Abschnitt 4.1) und es deswegen zu Artefakten kommen kann.

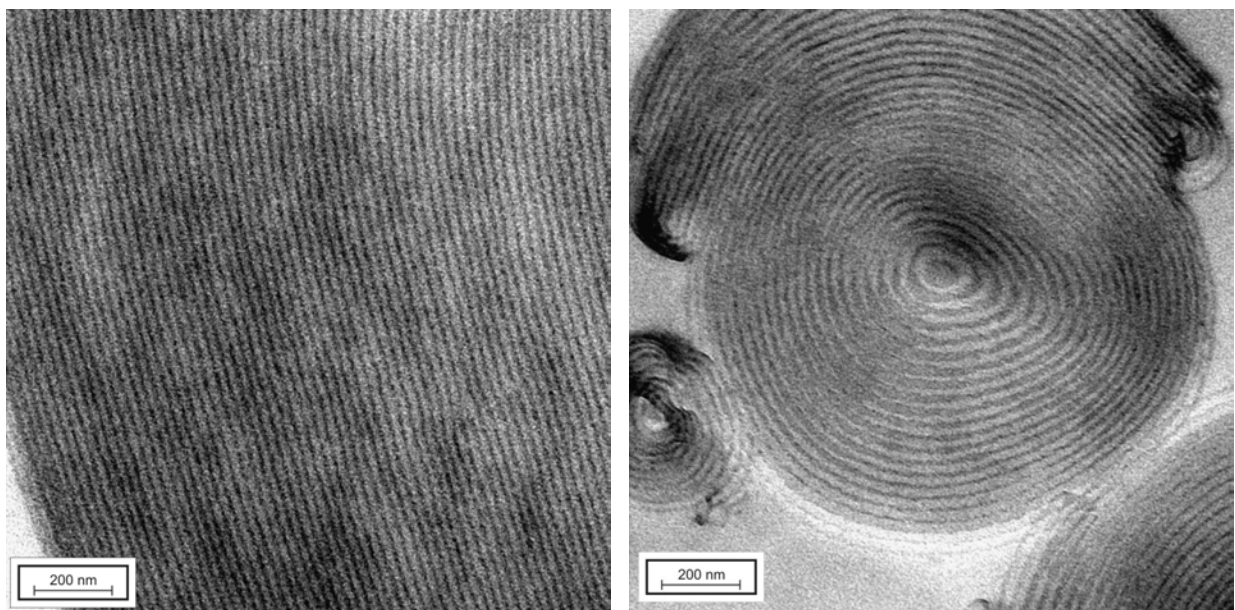


Abb. 4.4.16: TEM-Aufnahmen einer vernetzten PB-PEO-16-Probe (80 w%).

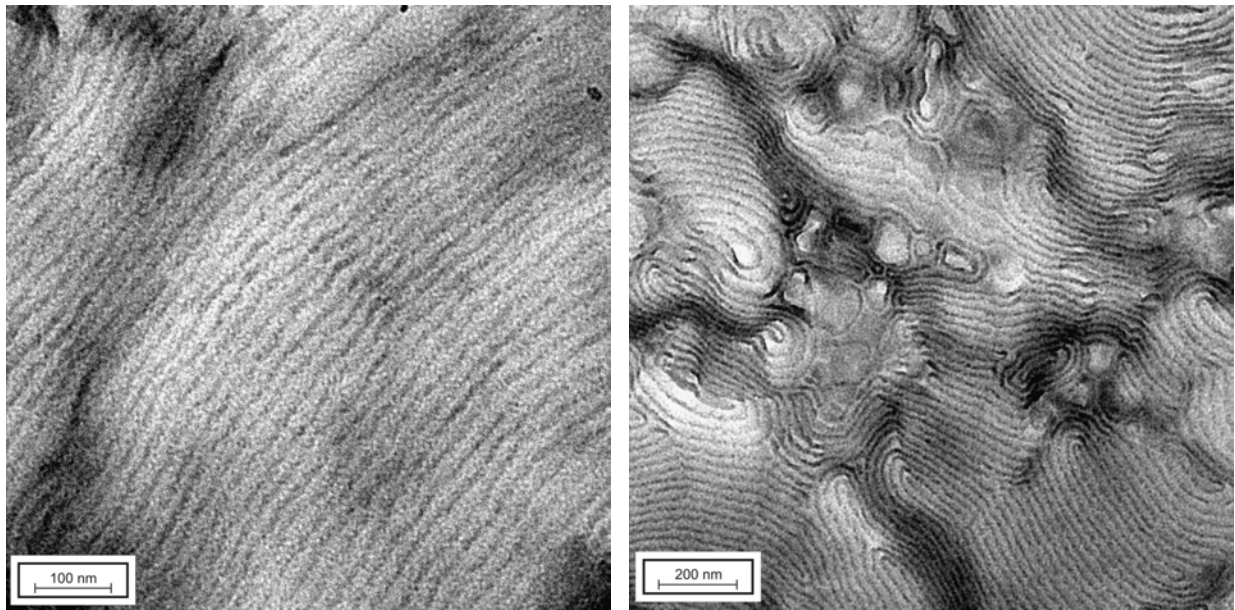


Abb. 4.4.17: TEM-Aufnahmen einer vernetzten PB-PEO-16-Probe (85 w%).

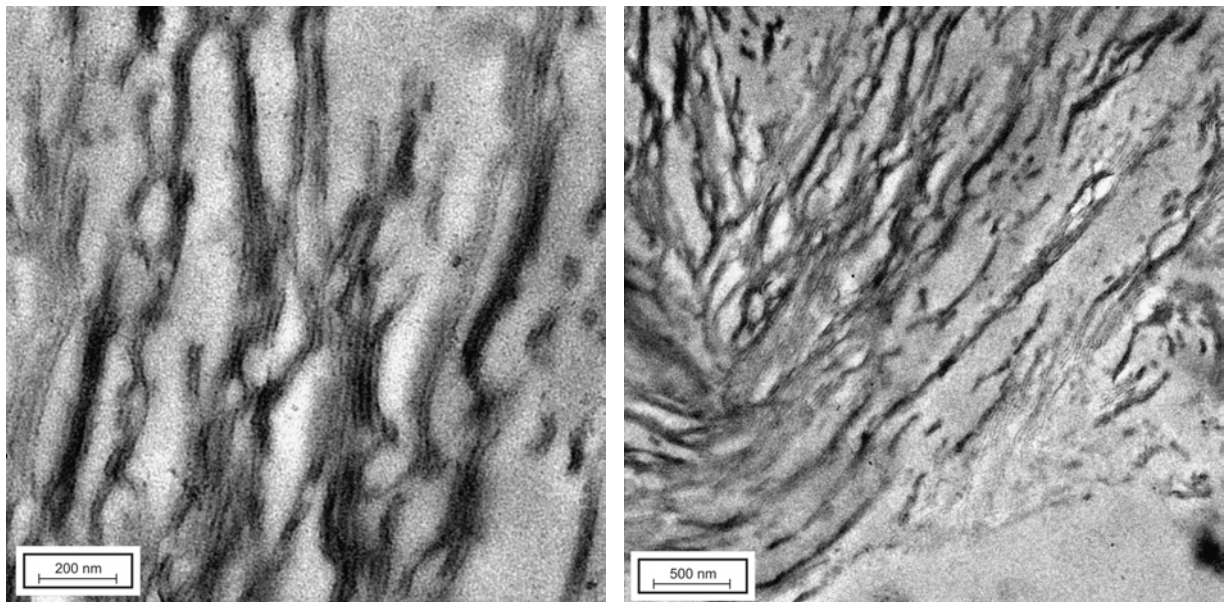


Abb. 4.4.18: TEM-Aufnahmen einer vernetzten PB-PEO-17-Probe (85 w%)

Die Deutung der Messergebnisse erweist sich als schwierig. Betrachtet man nur die Streudaten, so wären auch kleine Liposome („multilamellare Vesikel“) denkbar, da solche Strukturen (siehe Abb. 4.4.19 links) Streukurven ähnlicher Form erzeugen können. Zwar findet man mittels TEM auch Liposome (siehe Abb. 4.4.16 rechts), allerdings treten solche Strukturen schon bei einer Konzentration (80 w%) auf, bei der die Streukurve eindeutig als einphasig lamellar zu interpretieren ist. Ansonsten zeigen die TEM-Bilder von PB-PEO-16 relativ weit ausgedehnte lamellare Bereiche.

Ein anderes Modell, welches die zwei Sätze von äquidistanten Peaks in der Streukurve erklären würde, ist eine Struktur mit „ondulierten“ Lamellen (siehe Abb. 4.4.19 rechts). Hier treten zwei charakteristische Abstände auf, nämlich die eigentliche Langperiode und die

Wellenperiode. Für diese ondulierten Lamellen finden sich aber keine Hinweise in den TEM-Aufnahmen. Außerdem ist der Größenunterschied der mittels SAXS festgestellten Perioden zu gering. Weiterhin spricht dagegen, dass die größere Periode in der Streukurve des („ungetemperten“) reinen Polymers als einzige erhalten bleibt, weswegen sie nicht der Ondulation (d.h. der Wellenperiode) zugeordnet werden kann.

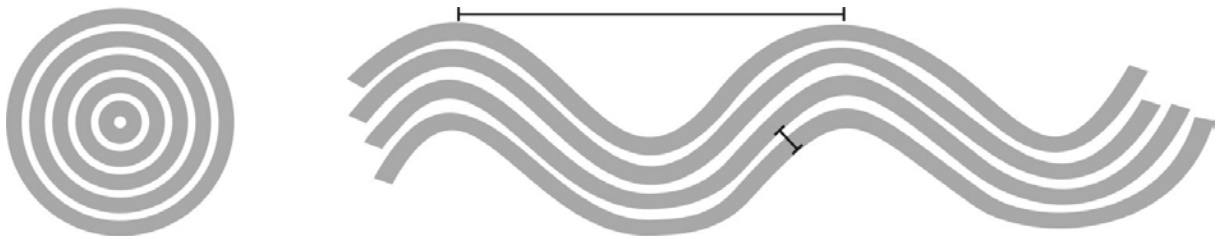


Abb. 4.4.19: Mögliche Interpretationen der Streudaten im hoch konzentrierten Bereich. Multilamellare Vesikel (links) oder ondulierte Lamellen (rechts) mit zwei charakteristischen Abständen (Wellenperiode und Lamellenperiode).

4.4.2.4 Vergleich der drei Polymere

Insgesamt zeigen alle drei Polymere ein recht ähnliches lyotropes Phasenverhalten bei Raumtemperatur. Es werden folgende Ordnungshierarchien bzw. Strukturen durchlaufen: Bei niedrigen Konzentrationen aggregieren die Polymere zu langen Wurmizellen mit statistischer Orientierung (isotrop-mizellare Phase, I_c). Erhöht man die Konzentration, so gelangt man durch teilweise Ausrichtung zu einer höher geordneten Struktur, der lyotrop-nematischen Phase (N_c). Weitere Konzentrationserhöhung führt eine Fernordnung der Wurmizellen herbei, es entsteht die hexagonale Phase (H), welche letztendlich in die lamellare Struktur (L_α) übergeht. Schematisch ist dies in Abb. 4.4.20 dargestellt, wobei zweiphasige Strukturen nicht berücksichtigt sind.

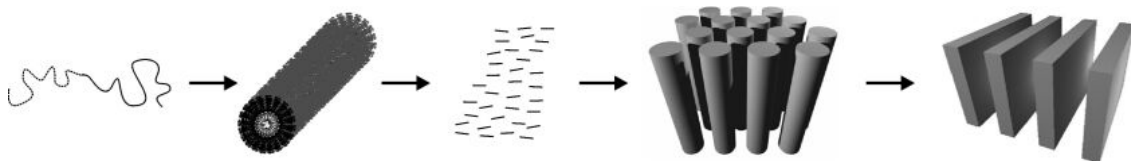


Abb. 4.4.20: Auftretende Strukturen bzw. Ordnungshierarchien bei den untersuchten Polymeren.

Die Unterschiede im Phasenverhalten der Polymere (Abb. 4.4.21 - Abb. 4.4.23) sind relativ gering. In allen Fällen existieren bis zu einer Konzentration von etwa 55-60 w% (im Mittel ca. $\Phi_{PB}=0.3$) hexagonale Strukturen (im Gleichgewicht mit nicht ferngeordneten Mizellen); der Übergang zu Lamellen erfolgt im Konzentrationsbereich von 65-75 w% (im Mittel ca. $\Phi_{PB}=0.35$). Die in den Abbildungen gezeigten Phasengrenzen sind teilweise mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, insbesondere gilt dies für den Übergang der nematischen Phase zum Zweiphasengebiet hexagonal/mizellar sowie im Übergangsgebiet von Zylindern zu Lamellen.

Bei PB-PEO-14 (Abb. 4.4.21) ist die Änderung von a (der hexagonalen Struktur) beim Übertritt in den vermuteten epitaktischen Bereich größer als bei den beiden anderen Polymeren. Ein weiterer deutlicher Unterschied ist, dass, wie bereits erwähnt, kein Bereich mit zwei Sorten von Lamellen existiert. Die Phasengrenzen zwischen Zylindern und Lamellen sowie deren gemeinsamer Existenzbereich liegen, verglichen mit den kürzerkettigen Polymeren, bei etwas niedrigeren Konzentrationswerten.

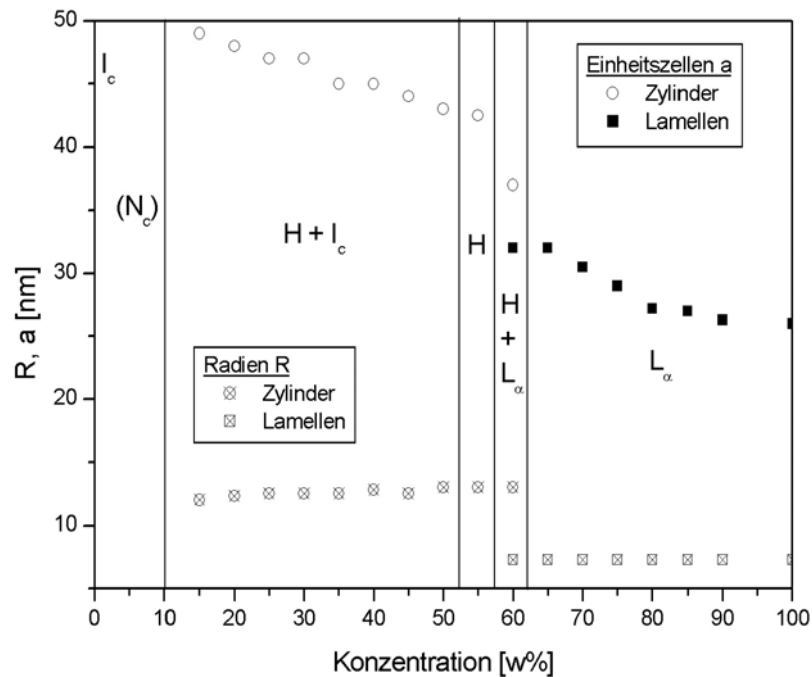


Abb. 4.4.21: Phasenverhalten von PB-PEO-14 bei Raumtemperatur; Abhängigkeit der Radien R und der Kantenlängen a der Einheitszellen von der Gesamtkonzentration.

Die Polymere PB-PEO-16 (Abb. 4.4.22) und PB-PEO-17 (Abb. 4.4.23) unterscheiden sich trotz ihrer vergleichbaren Blocklängen leicht in den Phasengrenzen. Auffällig ist die hohe Langperiode der „zweiten“ lamellaren Phase bei PB-PEO-17.

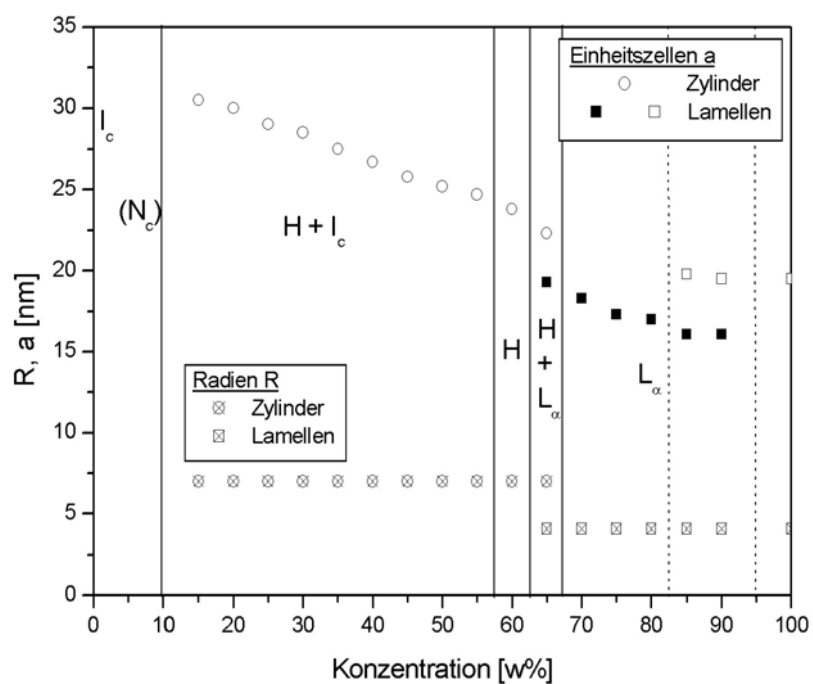


Abb. 4.4.22: Phasenverhalten von PB-PEO-16 bei Raumtemperatur; Abhängigkeit der Radien R und der Kantenlängen a der Einheitszellen von der Gesamtkonzentration.

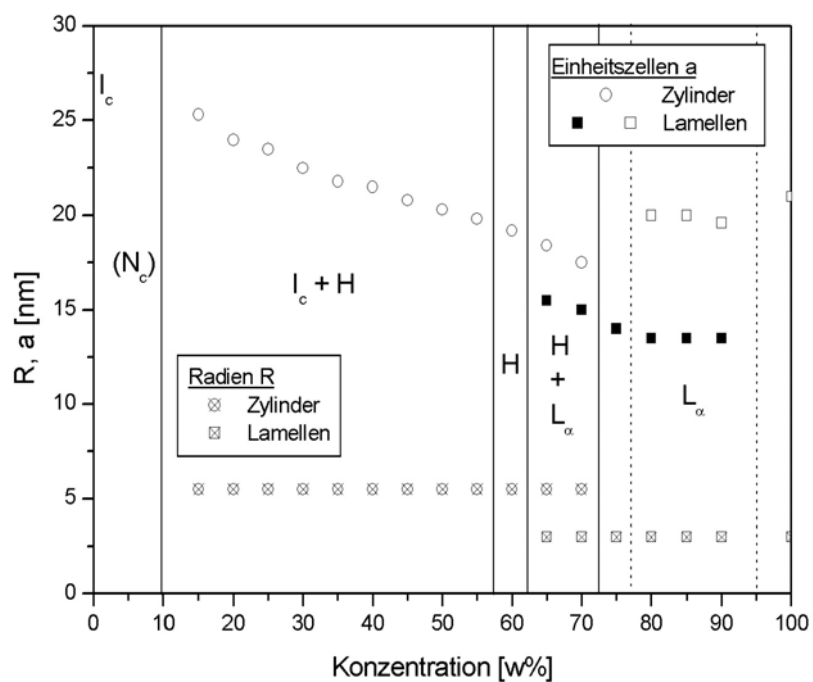


Abb. 4.4.23: Phasenverhalten von PB-PEO-17 bei Raumtemperatur; Abhängigkeit der Radien R und der Kantenlängen a der Einheitszellen von der Gesamtkonzentration.

Für die Morphologie von reinen, mikrophasenseparierten Blockcopolymeren (vgl. Abschnitt 1.1.2) ist neben dem jeweiligen Anteil eines Blocks auch die gesamte Kettenlänge N entscheidend. Zudem spiegelt sich der thermotrope Charakter eines solchen Phasenverhaltens im Parameter χ wider (welcher sich indirekt proportional zur Temperatur verhält), so dass insgesamt das Produkt χN von Bedeutung ist.

Will man das (lyotrope) Phasenverhalten der untersuchten Polymere in einen solchen Zusammenhang stellen, so müssen gewisse Näherungen gemacht werden; beispielsweise ist die Wechselwirkung des hydrophilen Blocks mit dem Lösungsmittel zu vernachlässigen, so dass nur noch der Volumenanteil des hydrophoben Blocks betrachtet werden muss. Dieser Anteil kann allerdings nicht über den Wert im reinen Blockcopolymer hinaus erhöht werden. Der alleinige χ -Parameter, welcher (näherungsweise) im System auftritt, ist also der der beiden Blöcke, für den sich im Falle von Polymeren des Typs PB-PEO bzw. PEB-PEO der Wert 1 annehmen lässt, d.h. die Unverträglichkeit ist sehr stark. Die Produkte χN bewegen sich für die untersuchten Polymere dann auf jeden Fall im stark-separierten Bereich („strong segregation limit“, SSL).

Das Phasenverhalten aller Polymere in Abhängigkeit des Volumenanteils des hydrophoben Blocks ist in Abb. 4.4.24 skizziert, wobei die einzelnen Polymere als horizontale „Balken“ dargestellt sind, deren Ordinatenabschnitt den zugehörigen χN -Wert angibt. Gezeigt ist hier auch das Phasenverhalten von GS, welches von Goroncy untersucht wurde.¹³⁵ Auch GS weist ein Zweiphasengebiet auf, bestehend aus hexagonalen Zylindern und isotroper (bzw. nematischer) Mizellphase. Allerdings scheint keine reine hexagonale Phase zu existieren.

Die Phasengrenzen in Abhängigkeit des gesamten Gewichtsanteils sind in Abb. 4.4.25 wiedergegeben.

In beiden Auftragungen scheint sich kein eindeutiger Zusammenhang der Phasengrenzen in Abhängigkeit des Gesamtpolymerisationsgrads bzw. des Produkts χN zu ergeben. Die Ähnlichkeit im Phasenverhalten ist jedoch sehr deutlich, v.a. wenn man den Gewichtsanteil als Konzentrationsgröße verwendet. Lässt man das Polymer GS außen vor, so variieren die Phasengrenzen nur innerhalb von etwa 5 - 10 w%.

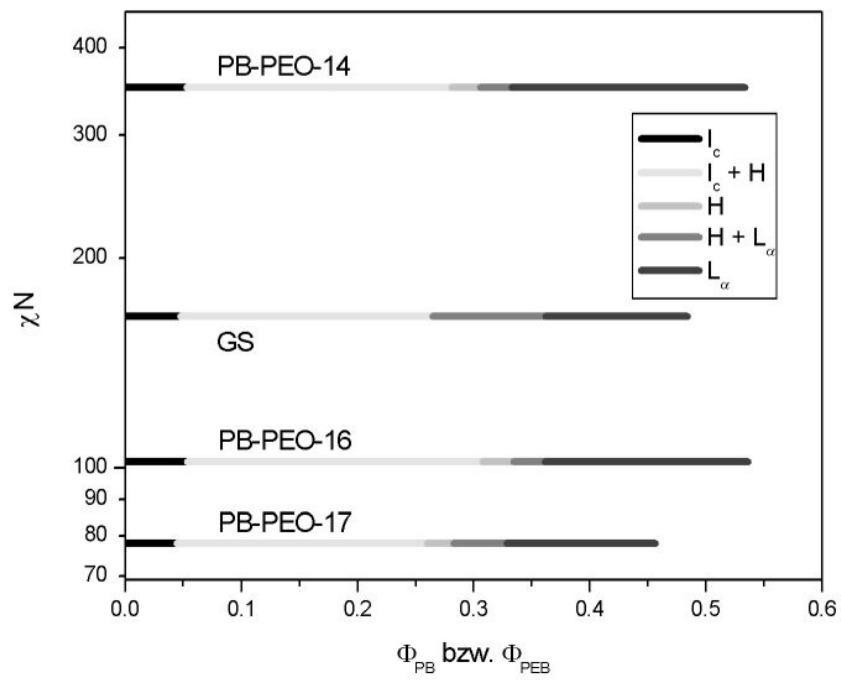


Abb. 4.4.24: Phasenverhalten der vier Polymere im Überblick. Konzentration als Volumenbruch des hydrophoben Blocks.

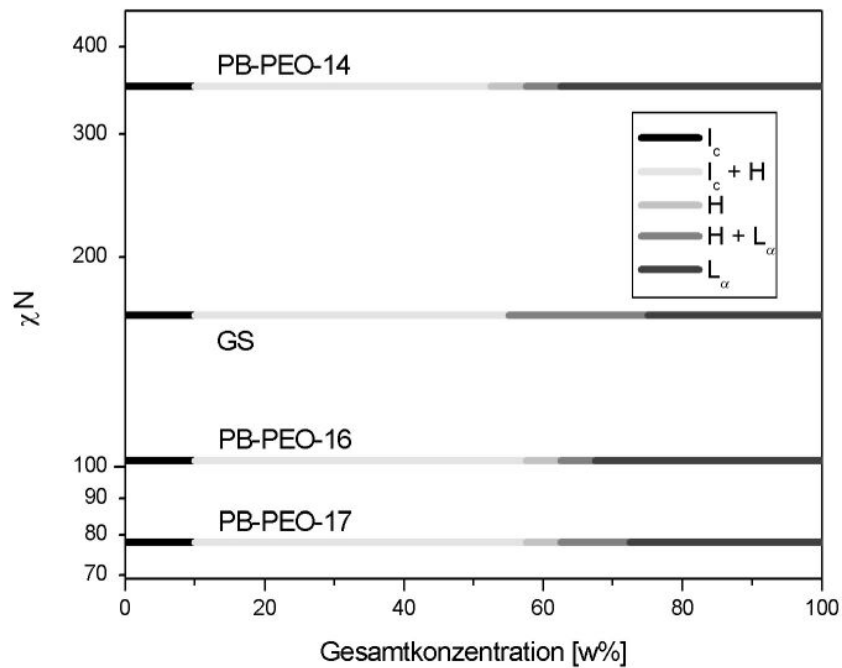


Abb. 4.4.25: Phasenverhalten der vier Polymere im Überblick. Konzentration als gesamter Gewichtsanteil des Polymers.

4.5 Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien und Silikate

Die beschriebenen Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymere können selbstverständlich auch zu einer Templatierung herangezogen werden, wie in Abschnitt 1.4 erklärt. Die Neigung zur Bildung von zylinderförmigen Aggregaten, welche sich bei höheren Konzentrationen hexagonal anordnen, scheint solche Blockcopolymere geradezu für diesen Verwendungszweck zu prädestinieren.

Abb. 4.5.1 zeigt ein Resultat, welches durch Templatierung einer lyotropen Mesophase von PB-PEO-14 erreicht wurde. Aus dem Hybridmaterial wurde das mesoporöse Silikat durch Calcinierung erhalten. Wie in der TEM-Aufnahme (durchgeführt von Andreas Kornowski, Universität Hamburg) erkennbar, ist die hexagonale Ordnung insgesamt eher schwach ausgeprägt; in den Randbereichen des Bruchstücks sind die Poren besser geordnet. Zu sehen sind in der Projektion weiterhin kreisförmige Gebilde. Die Ursache für solche „Fehlstellen“ und die schwache Ordnungstendenz könnten in der Länge der Wurmmizellen zu suchen sein, welche bei der Templatierung die Ordnung erschweren; zudem existiert eine reine hexagonale Phase bei den untersuchten Blockcopolymeren nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich (vgl. Abschnitt 4.4.2.2). Möglicherweise kommt es auf Grund von Konzentrationsinhomogenitäten auch zur Bildung von Lamellen, welche sich zu Vesikeln schließen.

Die durchgeführten Scherexperimente (Abschnitt 4.3) werfen die Frage auf, ob ein höherer Grad von Orientierung auch bei templatierten Proben erhalten werden kann, wenn beispielsweise während des Templatierungsprozesses eine mechanische Beanspruchung erfolgt.

Dass dies prinzipiell möglich ist, zeigen Streumessungen von Proben, bei denen ebenfalls eine PB-PEO-14-Phase als Templat dienten. In Abb. 4.5.2 sind die zweidimensionalen Streubilder sowohl des orientierten Hybridmaterials (links), als auch des calcinierten Endproduktes (rechts) abgebildet. Klar ersichtlich ist die erhaltene Anisotropie des Beugungs-„Rings“ in beiden Fällen, sowie die unterschiedliche Größe, deren Ursache in einem Zusammenschrumpfen durch die Calcinierung liegt. Die Positionen der Streumaxima sind (in Werten von s als Betrag des Streuvektors) bei 0.038 nm^{-1} (Hybrid) bzw. bei 0.042 nm^{-1} (Silikat).

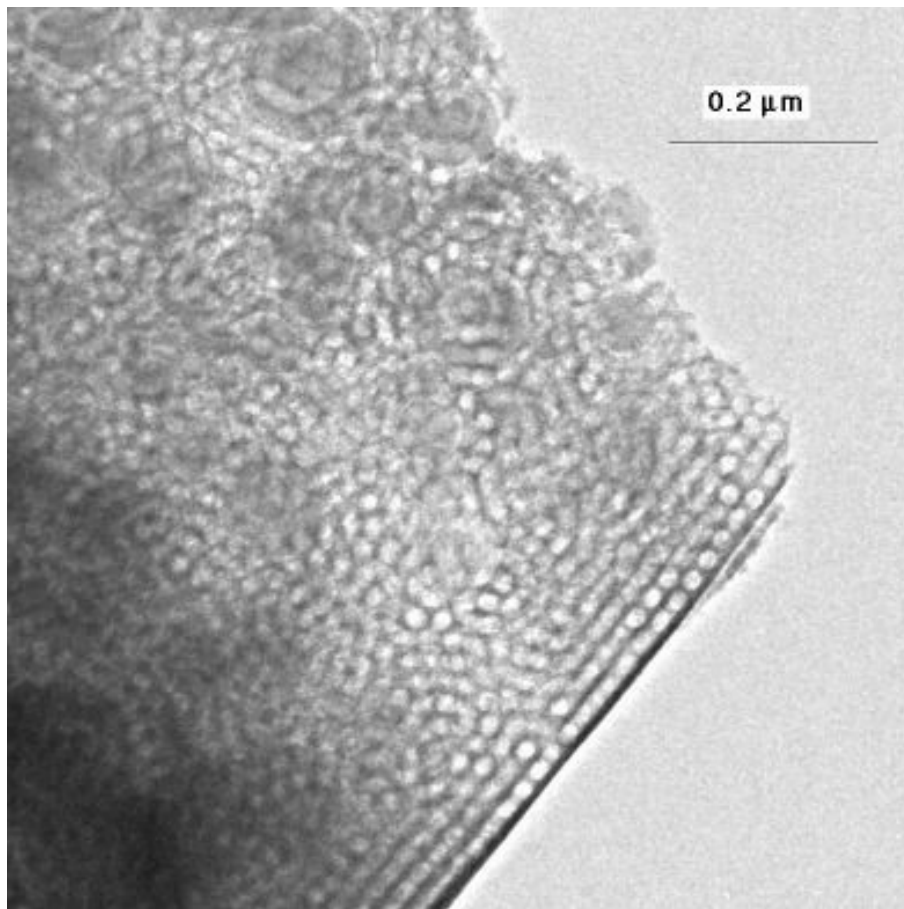


Abb. 4.5.1: TEM-Aufnahme eines Silikats, erhalten nach Calcinierung einer Probe mit einer PB-PEO-14-Phase als Templat.

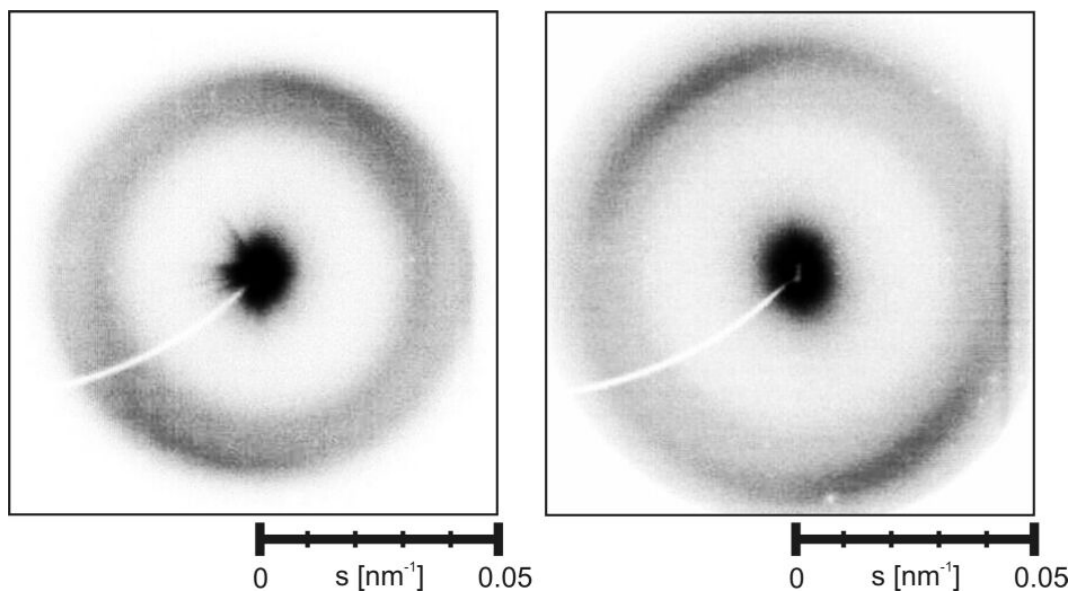


Abb. 4.5.2: Streubilder eines orientierten Hybridmaterials (links) und des dazugehörigen mesoporösen Silikats (nach Calcinierung); PB-PEO-14-Phase als Templat.

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das Ordnungsverhalten von wurmartigen Blockcopolymermizellen. Dazu wurden vier amphiphile Blockcopolymere mit Polyethylenoxid als hydrophilen Block untersucht. Der hydrophobe Block war bei drei Polymeren vom Typ Polybutadien, beim vierten Polymer war es Poly(ethylen-butylen). Die einzelnen Blocklängen der Polymere waren verschieden.

Im Rahmen der Arbeit wurde eines der Polymere der Art Poly(butadien-*block*-ethylenoxid) mittels lebender anionischer Polymerisation hergestellt. Die Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke sowie die Polydispersität wurden durch eine Kombination mehrerer polymeranalytischer Methoden (NMR, GPC, MALDI-ToF) ermittelt.

Alle vier Polymere bilden in verdünnter, wässriger Lösung Wurmizellen. Die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) erlaubte eine Charakterisierung der Querschnittsdimensionen. Unter der Annahme einer Kern-Schale-Struktur mit homogenem Kern und einer Schale mit algebraischem Dichteprofil konnten die Kern- bzw. Gesamtradien bestimmt werden. Für eines der vier Polymere konnte auch die Persistenzlänge erfasst werden. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von vernetzten Mizellen zeigen, dass die Konturlängen der Mizellen im Bereich mehrerer Mikrometer liegen können.

Wurmizellare Lösungen im Konzentrationsbereich von 10 – 100 g/l zeigen interessante rheologische Eigenschaften. Die Viskoelastizität manifestiert sich im Vorhandensein von Fließgrenzen, welche aber an der Grenze des messbaren Bereichs liegen. Für das dynamische Verhalten muss von einer breiten Verteilung der Relaxationszeiten ausgegangen werden. Ein hervorstechendes Merkmal ist die Scherverdünnung, welche im gemessenen Scherratenbereich (von 0.2 - 1000 s⁻¹) eine Erniedrigung der Viskosität von rund zwei Dekaden mit sich bringt. Die Daten konnten an die Cole-Cole-Gleichung angepasst werden, um die Relaxationszeiten und deren Verteilungsbreite zu erhalten.

Um die Scherverdünnung, welche als eine zunehmende Orientierung der Wurmizellen im Scherfeld erklärt werden kann, näher zu untersuchen, wurde eine Kombination von Neutronenkleinwinkelstreuungs- und rheologischen Messungen durchgeführt (so genannte Rheo-SANS-Experimente). Die zweidimensionalen Streubilder wurden durch Modellrechnungen quantitativ ausgewertet, so dass für einen bestimmten Parametersatz (Polymer, Konzentration, Scherrate, Viskosität) jeweils auch ein Wert für den Ordnungsparameter S bestimmt werden konnte. Auftragungen des Logarithmus der Viskosität gegen den Ordnungsparameter zeigen für alle Substanzen und Konzentrationen ein weitgehend gleiches Skalierungsverhalten; hier scheint zu gelten: $\eta \sim e^{-13.8 S}$. Abweichungen mit einem größeren Wert als 13.8 im Exponenten können durch einen unterschiedlichen Mechanismus erklärt werden, bei welchem bereits vorgeordnete Domänen aneinander ausgerichtet werden.

Das lyotrope Phasenverhalten der Butadien-Ethylenoxid-Blockcopolymere in Wasser wurde (bei Raumtemperatur) durch Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) aufgeklärt. Es ergab sich für alle Polymere ein weitgehend ähnliches Bild. Demnach gibt es starke Hinweise auf die

Existenz einer lyotrop-nematischen Phase bei etwa 10 w%, d.h. die Wurmmizellen ordnen sich in großen Domänen auch ohne angelegtes Scherfeld aneinander an. Ab etwa 15 w% existiert ein sehr weit ausgedehnter zweiphasiger Bereich mit ungeordneten (bzw. nematisch vorliegenden) Wurmmizellen und hexagonal geordneten Mizellen. Aus den Streukurven lassen sich die Abstände der Zylinder (d.h. die Kantenlängen der hexagonalen Einheitszellen) sowie deren Radien entnehmen. Eine Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Abstände ergibt das bemerkenswerte Ergebnis, dass diese Abstände über das Zweiphasengebiet nicht konstant bleiben, wie zunächst erwartet. Die Abnahme mit der Konzentration erfolgt aber schwächer, als es für ein Einphasengebiet der Fall wäre. An das Zweiphasengebiet schließt sich ein kleiner Bereich mit einer reinen hexagonalen Phase an. Es folgt ein weiteres Zweiphasengebiet, in dem Zylinder und Lamellen koexistieren. Hier gibt es Hinweise auf eine epitaktische Beziehung, d.h. einzelne Reihen von Zylindern „verschmelzen“ zu Lamellen. Im folgenden lamellaren Bereich treten teilweise verschiedene „Sätze“ von Lamellen mit unterschiedlichen Langperioden auf.

Die hexagonalen Strukturen lassen sich auch zur Templatierung nutzen, d.h. die Struktur wird durch einen Sol-Gel-Prozess in ein mesoporöses Silikat abgebildet. Auch die Möglichkeit, makroskopisch orientierte Silikate herzustellen, wurde aufgezeigt.

Summary

This work focuses on the ordering behaviour of wormlike block copolymer micelles. For this purpose four amphiphilic block copolymers with poly(ethylene oxide) as the hydrophilic block were investigated. The hydrophobic block of three polymers was of the type poly(butadiene), in the case of the fourth polymer it was poly(ethylene butylene). The particular block lengths of the polymers were different.

Within the framework of this study, one of the polymers of the kind poly(butadiene-*block*-ethylene oxide) was synthesised via living anionic polymerisation. The degrees of polymerisation of the blocks as well as the polydispersity were determined with a combination of different methods of polymer analytics (NMR, GPC, MALDI-ToF).

All of the four polymers form wormlike micelles in dilute aqueous solution. Small angle neutron scattering (SANS) allowed the cross-section dimensions to be characterised. With the assumption of a core-shell structure with a homogeneous core and a shell with an algebraic density profile, core and total radii could be determined. For one of the four polymers the persistence length could be detected, too. Transmission electron micrographs of cross-linked micelles reveal that the contour lengths can be in the scope of several micrometers.

Wormlike micellar solutions in the concentration range of 10 - 100 g/l showed interesting rheological properties. Viscoelasticity manifests in the existence of yield stresses, which are, however, at the edge of the measurable region. Considering the dynamic behaviour, a broad distribution of relaxation times must be taken into account. The shear thinning is an outstanding feature which yields a decrease of viscosity of about two orders of magnitude in the measured range of shear rates ($0.2 - 1000 \text{ s}^{-1}$). The data could be fitted to the Cole-Cole equation to obtain the relaxation times and the width of their distributions.

Shear thinning is interpreted as an increasing orientation of the wormlike micelles in the shear; to investigate this further, a combination of small angle neutron scattering and rheological measurements (so called rheo-SANS experiments) was carried out. The 2D scattering images were analysed quantitatively. In this way for a distinct set of parameters (polymer, concentration, shear rate, viscosity) a value for the parameter of order S is gained. Plotting the logarithm of the viscosities versus the parameter of orders S yields a behaviour of scaling which is to a large extent equal for all substances and concentrations; it seems to be valid: $\eta \sim e^{-13.8S}$. Deviances with a value higher than 13.8 in the exponent can be explained with a different mechanism: here already pre-ordered domains are aligned at each other.

The lyotropic phase behaviour of the butadiene ethylene oxide block copolymers in water (at room temperature) was detected with small angle X-ray scattering (SAXS). To a large extent, a similar result was obtained for all polymers. There is strong evidence for a lyotropic nematic phase to exist at about 10 w%, i.e. the wormlike micelles get arranged over a wide area without applying an external shear. From about 15 w% onward there is a widely extended two phase region with unordered (or nematic) wormlike micelles and micelles arranged in a hexagonal order. From the scattering curves the inter cylinder distances (i.e. the dimension of the hexagonal unit cell) as well as the radii can be extracted. An analysis of the distances' concentration dependence yields a remarkable result: the distances are not constant in the two

phase regime, as would be expected. The decrease is less pronounced as would be the case for a one phase region. After the two phase region there is a small region with a pure hexagonal phase. Then another two phase region occurs with cylinders and lamellae coexisting. There is evidence for an epitaxial relationship, i.e. rows of cylinders “fuse” into lamellae. In the following lamellar regime partially two sets of lamellae with different spacings appear.

The hexagonal phases can be used for templating, i.e. the structures can be reproduced in mesoporous silica via a sol-gel process. Also the ability to produce macroscopically orientated silica was shown.

Anhang

A Experimentelle Details

Herstellung mizellarer Lösungen und lyotroper Mesophasen

In Probengläschen wurden berechnete Mengen der Polymere eingewogen und mit deionisiertem Wasser versetzt. Nach Homogenisierung der Proben mit einem Spatel wurden die Gefäße dicht verschlossen und bei 60°C über Nacht in einem Trockenschrank „getempert“.

Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien und mesoporöser Silikate

Zur Templatierung lyotroper Mesophasen gibt es mehrere experimentelle Vorgehensweisen. Bei der im TEM-Bild (Abb. 4.5.1) von Abschnitt 4.5 gezeigten Probe wurde zunächst eine lyotrope Mesophase mit ca. 200 mg Polymer und 100 mg Wasser hergestellt. Diese Probe wurde dann mit 200 mg Tetramethylorthosilikat (TMOS) intensiv homogenisiert. Danach gab man Spuren von Chlorwasserstoffgas zu. Das entstandene Methanol wurde mit dem Rotationsverdampfer (40°C, 200 mbar) entzogen. Anschließend wurde das Produkt über Nacht im Vakuumtrockenschrank (35°C, 40 mbar) getrocknet.

Für die Calcinierung füllte man das Hybridmaterial in ein Porzellanschiffchen und brachte dieses in einen Ofen („Carbolite MTF“), in welchem die Probe unter Stickstoffzufuhr erhitzt wurde. Nach etwa 5 Stunden bei 500°C im Stickstoffstrom wurde auf Sauerstoffzufuhr umgeschaltet. Man beließ die Probe über Nacht unter diesen Bedingungen und kühlte danach die Apparatur auf Raumtemperatur ab.

Das orientierte Hybridmaterial sowie das zugehörige Silikat (Abb. 4.5.2) in Abschnitt 4.5 wurden auf eine abgewandelte Weise erhalten.

Dazu wurden 1.71 g TMOS mit 200 mg Salzsäure (0.1 molar) teilweise vorhydrolysiert. Diese Substanz wurde abgekühlt (auf ca. 5°C) und mit 480 mg einer Polymerlösung (ca. 27 w%) zusammengegeben. Nach Homogenisierung des Gemisches engte man mit dem Rotationsverdampfer (40°C, 130 mbar) soweit ein, bis die verbleibende Konsistenz sehr zähflüssig war. Diese Masse wurde nun zwischen Teflon und Papier geschert. Aus dem erhaltenen Film entfernte man letzte flüssige Reste im Trockenschrank.

Bei der Calcinierung ging man wie oben beschrieben vor.

B Verwendete Geräte und Messeinrichtungen

NMR

Bruker AMX-400 (400 MHz).

GPC

Thermo Separation Products, Spectra System 1000.

MALDI-ToF

Micromass M@ldi linear.

Vernetzen durch Bestrahlung mit einer Cobalt-60-Quelle

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Glienicker Str. 100, 14109 Berlin (-Wannsee).

SANS

Beamline D11, Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble, Cedex 9 (Frankreich).

Die Wellenlänge des Kleinwinkelinstruments war 0.6 nm (mit einer Verteilungsbreite von ca. 8%). Die Messstrecke ist mit einem ^3He -gefüllten ortsauflösenden Detektor mit der Fläche $64 \times 64 \text{ cm}^2$ (1 cm^2 pro „Pixel“) ausgestattet.

Alle Messungen wurden mit Lösungen in schwerem Wasser durchgeführt. Dazu wurde bei verschiedenen Probe-Detektor-Abständen gemessen; ebenso wurde jeweils Transmission, Hintergrundstreuung, etc. bestimmt. In Kombination mit den Streudaten aus einer Messung mit („leichtem“) Wasser als Standard ist eine Datenreduktion mit anschließendem Erhalt absoluter Intensitätswerte („differentieller Streuquerschnitt“) möglich.

SAXS

Messungen mit Synchrotronstrahlung am HASYLAB/DESY, Notkestr. 85, 22603 Hamburg. Es wurden die Messstrecken A2 und BW4 benutzt, wobei die Wellenlängen 0.150 nm (A2) und 0.138 nm (BW4) betragen. Als ortsauflösende Detektoren kamen ein „Image Plate“-System (A2) bzw. ein Gasdetektor (BW4) zum Einsatz.

Eine genaue Behandlung der Rohdaten mit Hintergrundkorrektur, Berücksichtigung der Transmission usw. ist insbesondere mit dem „Image Plate“-System aufwändig.

TEM:

Philips CM 300 UT, Beschleunigungsspannung 300kV (Uni Hamburg).

Zeiss EM 912 Omega, Beschleunigungsspannung 120 kV (Max-Planck-Institut f. Kolloid- und Grenzflächenforschung, Am Mühlenberg 1, 14476 Golm).

AFM:

Digital Instruments Nanoscope IIIa; Messungen im dynamischen Modus („Tapping ModeTM“).

Humboldt-Universität Berlin, Institut f. Physik, Newtonstr. 15, 12489 Berlin.

Mikroskop:

Zeiss Axiovert 100.

Rheometrie:

Fließgrenzen wurden mit einem schubspannungskontrollierten Bohlin CVO 50 gemessen. Das verwendete Kegel-Platte-System hatte einen Durchmesser von 40 mm und einen Kegelwinkel von 1°.

Die Rheo-SANS-Experimente wurden mit einem (ebenfalls schubspannungskontrollierten) Bohlin CVO 120 durchgeführt. Man verwendete eine temperierbare Couette-Scherzelle („Searle-Geometrie“) aus Quarzglas. Die Durchmesser des äußeren („Stator“) und inneren Zylinders („Rotor“) betrugen 48 und 46 mm. Somit war die Spaltbreite 1 mm. Das Fassungsvermögen der Scherzelle war auf 10 ml Substanz ausgelegt.^{118, 119}

C Mathematik

In diesem Teil des Anhangs befindet sich eine Herleitung, die den Abschnitt 4.4.2.2 betrifft, sowie verwendete allgemeinere Zusammenhänge,^{136, 137} welche über die „grundlegende“ Mathematik hinausgehen.

Zusammenhänge im Zweiphasengebiet der PB-PEO-Proben (Abschnitt 4.4.2.2)

Für den (theoretisch bestimmbaren) PB-Volumenbruch in der hexagonalen Teilphase Φ_{hex} gilt:

$$\Phi_{hex} = \frac{V_{PB,hex}}{V_{hex}}.$$

Dabei ist $V_{PB,hex}$ das Volumen der Butadienblöcke in der hexagonalen Phase und V_{hex} das Volumen der hexagonalen Phase. Entsprechend lässt sich für die zweite (d.h. mizellare) Phase angeben:

$$\Phi_{mic} = \frac{V_{PB,mic}}{V_{mic}}.$$

Die Bilanz für das gesamte, vorliegende Polybutadien lautet:

$$V_{PB} = V_{PB,mic} + V_{PB,hex}.$$

Mit den beiden obigen Gleichungen wird daraus:

$$V_{PB} = V_{mic} \cdot \Phi_{mic} + V_{hex} \cdot \Phi_{hex}.$$

Division durch das Gesamtvolumen ergibt schließlich:

$$\Phi_{PB} = \varphi_{mic} \cdot \Phi_{mic} + \varphi_{hex} \cdot \Phi_{hex}.$$

Φ_{PB} ist dabei der durch die Einwaagekonzentration gegebene (gesamte!) PB-Volumenbruch des jeweiligen Zweiphasensystems. Die Größen φ_{hex} und φ_{mic} geben direkt den Volumenanteil einer der jeweiligen Phasen an.

Mit der Bilanz

$$1 = \varphi_{mic} + \varphi_{hex}$$

und aufgelöst nach φ_{hex} ergibt sich schließlich:

$$\varphi_{hex} = \frac{\Phi_{PB} - \Phi_{mic}}{\Phi_{hex} - \Phi_{mic}}.$$

Eulersche Formel

Die Eulersche Formel

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$$

setzt trigonometrische Funktionen in einen Zusammenhang mit einer komplexen Exponentialfunktion. Diese Beziehung ist die Grundlage der Funktionentheorie.

Fourier-Reihe, -Integral und -Transformation

Eine stetige, mit $2l$ periodische Funktion,

$$f(x) = f(x + 2l),$$

lässt sich durch eine Reihe aus Sinus- und Cosinusfunktionen darstellen.

$$f(x) = b_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(a_{\nu} \sin \frac{\nu\pi}{l} x + b_{\nu} \cos \frac{\nu\pi}{l} x \right)$$

Dabei ist jeweils:

$$b_0 = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} f(x) dx,$$

$$b_{\nu} = \frac{1}{l} \int_{-l}^{+l} f(x) \cos \frac{\nu\pi}{l} x dx,$$

$$a_{\nu} = \frac{1}{l} \int_{-l}^{+l} f(x) \sin \frac{\nu\pi}{l} x dx.$$

Eine wichtige Folgerung der Entwicklung einer Funktion in eine solche Fourier-Reihe ist, dass für gerade Funktionen ($f(x) = f(-x)$) die Sinusterme wegfallen, während für ungerade Funktionen ($f(x) = -f(-x)$) die Cosinusterme verschwinden.

Wenn man die Variable $k_{\nu} = \nu\pi/l$ einführt, die Periode gegen unendlich gehen lässt und die Summation durch eine Integration ersetzt, gelangt man von der Fourier-Reihe zum Fourier-Integral; auf diese Weise lassen sich auch beliebige nichtperiodische Funktionen annähern. In komplexer Schreibweise gilt:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) \cdot e^{ikx} dk,$$

mit

$$c(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot e^{-ikx} dx.$$

Durch diese beiden Gleichungen wird die so genannte Fourier-Transformation und deren inverse Transformation definiert. Je nach Definition der Variablen und behandeltem Problem findet man auch andere Faktoren vor dem Integral, beispielsweise 1 für die eine Transformation und $(2\pi)^{-1}$ für die Rücktransformation; ebenso können die Vorzeichen in den Exponentialfunktionen vertauscht sein.

Die Fourier-Transformation lässt sich auch für mehrere Variablen, bzw. für Vektoren definieren.

Diracsche Deltafunktion

Die Diracsche Deltafunktion lautet:

$$\delta(x-b) = \lim_{\alpha \rightarrow +\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha(x-b)^2}.$$

Sie hat nur an der Stelle $x=0$ einen von null verschiedenen Funktionswert, nämlich unendlich; ihr Integral ist 1.

Mit Hilfe der Fourier-Transformation lässt sich auch folgende Darstellung einführen:

$$\delta(x-b) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik(x-b)} dk,$$

oder, in reeller Schreibweise:

$$\delta(x-b) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \cos(k(x-b)) dk.$$

Man erkennt daraus, dass die Fourier-Transformierte einer Deltafunktion eine Konstante sein muss.

Ein Deltakamm ist eine (unendliche) Aneinanderreihung von Deltafunktionen in einem festen Abstand; hier gibt die Fourier-Transformation wieder einen Deltakamm.

Faltung

Das Faltungsprodukt $f(x)$ zweier Funktionen g und h ist definiert als:

$$f(x) = g(x) * h(x) = \int g(x') h(x-x') dx'.$$

Gammafunktion

Die Gammafunktion stellt eine Erweiterung des Fakultätsbegriffs dar.

Für natürliche Zahlen z sei definiert:

$$z \cdot \Gamma(z) = \Gamma(z+1) = z!.$$

Nach Euler gilt dann als Verallgemeinerung für positive reelle Werte x :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} dt.$$

Bessel-Funktionen

Die Besselfunktion α -ter Ordnung ist als konvergente Reihe definiert:

$$J_{\alpha}(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^{\alpha} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k + \alpha + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k}.$$

Hypergeometrische Funktion¹¹⁰

Die hypergeometrische Funktion ist:

$${}_pF_Q(a, b; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\prod_{j=1}^P (a_j)_n}{\prod_{k=1}^Q (b_k)_n} \cdot \frac{x^n}{n!}.$$

Dabei gilt jeweils:

$$(a)_n = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a)} = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1).$$

D Verzeichnis der Abkürzungen

2D	zweidimensional
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
CpSal	Cetylpyridiniumchlorid in Natriumsalicylat-Lösung
$C_x(EO)_y$	Nichtionisches Tensid vom Typ Alkyl-Polyethylenoxid-Ether
GPC	Gelpermeationschromatographie
GS	Kommerzielles Polymer (der Firma Goldschmidt) vom Typ PEB-PEO
H	Hexagonale Phase
I_c	Isotrope Phase mit Zylindermizellen
L_α	Lamellare Phase
LC	Flüssigkristall (Liquid Crystal)
MALDI-ToF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight
N_c	(Lyotrop-)Nematische Phase mit Zylindermizellen
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
PB-PEO	Poly(butadien- <i>block</i> -ethylenoxid)
PEB-PEO	Poly(ethylen-butylen- <i>block</i> -ethylenoxid)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering)
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (Small Angle Neutron Scattering)
<i>t</i> -BuP ₄	Phosphazenenbase
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMOS	Tetramethoxysilan
Willk. Einh.	Willkürliche Einheiten

E Verwendete Gefahrstoffe

Substanz	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi
Argon		38	
Benzophenon	50/53	61	N
1,3-Butadien	45-46-12	53.1-45	F+, T
<i>n</i> -Butyllithium (in Hexan)	11-14/15-34-48/20-51/53-62	6.3-16-26-36/37/39-45-61-62	F, C, N
<i>sec</i> -Butyllithium in 1.3m Cyclohexan	14-17-20/21/22-34	16-26-27-36/37/39-45	F, C
Calciumhydrid	15	7/8-24-25-43.6	F
Cetylpyridiniumchlorid-Monohydrat	25-26-38	28-36/37-45-7/9	T+
Dibutylmagnesium	12-14/15-34	7/8-16-26-36/37/39-43.11-45	F, C
Essigsäure	10-35	26-26/37/39-45	C
Ethylenoxid	45-46-12-23.1-36/37/38	53.1-45	F+, T
Kalium	14/15-34	5.3-8-43.6-45	F, C
Methanol	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45	F, T
Natrium	14/15-34	5.3-8-43.7-45	F, C
Natriumsalicylat	22-62-63	36/37	Xn
Phosphazenenbase <i>t</i> -BuP4 in Hexan	11-34-48/20-51/53-62-65-67	9-16-26-36/37/39-45-51-61-62	F, C, N
Salzsäure	34-37	26-36/37/39-45	C
Sauerstoff	8	17	O
Stickstoff		38	
Tetrahydrofuran	11-19-36/37	16-29-33	F, Xi
Tetramethylorthosilikat	10-26-34-37-41	16-26-36/27/39-45	T+, C

Gefahrenhinweise (R-Sätze)

R 1:	In trockenem Zustand explosionsgefährlich
R 2:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
R 3:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
R 4:	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
R 5:	Beim Erwärmen explosionsfähig
R 6:	Mit und ohne Luft explosionsfähig
R 7:	Kann Brand verursachen
R 8:	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 9:	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 12:	Hochentzündlich
R 14:	Reagiert heftig mit Wasser
R 15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 16:	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
R 17:	Selbstentzündlich an der Luft
R 18:	Bei Gebrauch Bildung explosiver/leichtentzündlicher Dampf/Luft-Gemische möglich
R 19:	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 21:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
R 22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23:	Giftig beim Einatmen

R 24:	Giftig bei Berührung mit der Haut
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 26:	Sehr giftig beim Einatmen
R 27:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
R 28:	Sehr giftig beim Verschlucken
R 29:	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
R 30:	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
R 31:	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
R 32:	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
R 33:	Gefahr kumulativer Wirkungen
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 35:	Verursacht schwere Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 39:	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
R 40:	Irreversibler Schaden möglich
R 41:	Gefahr ernster Augenschäden
R 42:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
R 43:	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 44:	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss
R 45:	Kann Krebs erzeugen
R 46:	Kann vererbare Schäden verursachen
R 48:	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
R 49:	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
R 50:	Sehr giftig für Wasserorganismen
R 51:	Giftig für Wasserorganismen
R 52:	Schädlich für Wasserorganismen
R 53:	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 54:	Giftig für Pflanzen
R 55:	Giftig für Tiere
R 56:	Giftig für Bodenorganismen
R 57:	Giftig für Bienen
R 58:	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
R 59:	Gefährlich für die Ozonschicht
R 60:	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 61:	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
R 62:	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 63:	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
R 64:	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
R 65:	Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
R 66:	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
R 67:	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen

Kombination der R-Sätze

R 14/15:	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 15/29:	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
R 20/21:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 20/22:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
R 20/21/22:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 21/22:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 23/24:	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 23/25:	Giftig beim Einatmen und beim Verschlucken
R 23/24/25:	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 24/25:	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 26/27:	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 26/28:	Sehr giftig beim Einatmen und beim Verschlucken
R 26/27/28:	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 27/28:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 36/37:	Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R 36/38:	Reizt die Augen und die Haut
R 36/37/38:	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
R 37/38:	Reizt die Atmungsorgane und die Haut
R 39/23:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 39/24:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 39/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 39/23/24:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 39/23/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 39/24/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/23/24/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/26:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 39/27:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut

- R 39/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
 R 39/26/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
 R 39/26/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
 R 39/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 39/26/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
 R 40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
 R 40/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
 R 40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
 R 40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
 R 40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 42/23: Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
 R 48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
 R 48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
 R 48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
 R 48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
 R 48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
 R 48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
 R 48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
 R 48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
 R 48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
 R 48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
 R 48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
 R 50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
 R 51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
 R 52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S 1: Unter Verschluss aufbewahren
 S 2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
 S 3: Kühl aufbewahren
 S 4: Von Wohnplätzen fernhalten
 S 5: Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
 S 6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
 S 7: Behälter dicht geschlossen halten
 S 8: Behälter trocken halten
 S 9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
 S 12: Behälter nicht gasdicht verschließen
 S 13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
 S 14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
 S 15: Vor Hitze schützen
 S 16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
 S 17: Von brennbaren Stoffen fernhalten
 S 18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
 S 20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken
 S 21: Bei der Arbeit nicht rauchen
 S 22: Staub nicht einatmen
 S 23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
 S 24: Berührung mit der Haut vermeiden
 S 25: Berührung mit den Augen vermeiden
 S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
 S 27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
 S 28: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
 S 29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
 S 30: Niemals Wasser hinzugeben
 S 33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
 S 35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
 S 36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
 S 37: Geeignete Schutzhandschuhe tragen
 S 38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
 S 39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

- S 40: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (vom Hersteller anzugeben)
 S 41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen
 S 42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
 S 43: Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (Wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: „Kein Wasser verwenden“)
 S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
 S 46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
 S 47: Nicht bei Temperaturen über ...°C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
 S 48: Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
 S 49: Nur im Originalbehälter aufbewahren
 S 50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
 S 51: Nur in gut gelüfteten Bereichen (Abzug) verwenden
 S 52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden
 S 53: Exposition vermeiden - Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
 S 56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
 S 57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
 S 59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen
 S 60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
 S 61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
 S 62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen
 S 63: Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen
 S 64: Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist)

Kombination der S-Sätze

- S 1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
 S 3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
 S 3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
 S 3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
 S 3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
 S 3/9/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
 S 3/14: An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
 S 7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten
 S 7/9: Behälter dicht geschlossen an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
 S 7/47: Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über°C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
 S 20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
 S 24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
 S 27/28: Bei Berührung mit der Haut beschmutzte Kleidung sofort ausziehen und sofort abwaschen mit viel (vom Hersteller anzugeben)
 S 29/35: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
 S 29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
 S 36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
 S 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
 S 36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
 S 37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
 S 47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ...°C (vom Hersteller anzugeben) aufbewahren

Literatur- und Quellenangaben

- ¹ F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart **1989**.
- ² J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim **1995**.
- ³ W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, 10. Aufl., Steinkopff, Dresden **1927**.
- ⁴ Y. Chevalier, T. Zemb, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 279.
- ⁵ R.G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press, London **1994**.
- ⁶ A. Noshay, J.E. McGrath, *Block Copolymers*, Academic Press, London **1977**.
- ⁷ T.P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265.
- ⁸ F.M. Merrett, *J. Polym. Sci.* **1957**, *24*, 467.
- ⁹ I.E. Climie, E.F.T. White, *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 149.
- ¹⁰ G.M. Burnett, P. Meares, C. Paton, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *58*, 737.
- ¹¹ S. Krause, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1948.
- ¹² S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem* **2002**, *114*, 712.
- ¹³ S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- ¹⁴ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- ¹⁵ I.W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford **1998**.
- ¹⁶ Frank S. Bates, Glenn H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- ¹⁷ M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
- ¹⁸ H.G. Elias, *Makromoleküle, Band 1, Grunlagen, Struktur – Synthese – Eigenschaften*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf, Heidelberg, **1990**.
- ¹⁹ P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry – The Basic Concepts*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel **1984**.
- ²⁰ T.P. Lodge, M. Muthukumar, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13275.
- ²¹ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca **1986**.
- ²² F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Physics Today* **1999**, *52*, 32.
- ²³ G.H. Fredrickson, F.S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 501.
- ²⁴ I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov, M. Doi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 26.
- ²⁵ S. Förster, A.K. Khandpur, J. Zhao, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6922.
- ²⁶ A.K. Khandpur, S. Förster, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796.
- ²⁷ Z. Tuzar, P. Kratochvil, in *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic (Hrsg.), Plenum Press, New York **1993**, Bd. 15, Kap.1, 1-83.
- ²⁸ B. Chu, *Langmuir* **1995**, *11*, 414.
- ²⁹ P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 490.
- ³⁰ P. Alexandridis, B. Lindman (Hrsg.), *Amphiphilic Block Copolymers*, Elsevier, Amsterdam **2000**.
- ³¹ H. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1994**.
- ³² D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostok, M.P. McDonald, *J. chem. Soc. Faraday Trans. I* **1983**, *79*, 975.
- ³³ C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78* (24), 2469.
- ³⁴ J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 1525.
- ³⁵ J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface forces*, Academic Press, London **1991**.
- ³⁶ S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (24), 9956.
- ³⁷ H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Chem. i. u. Zeit* **1995**, *29*, 2, 76.
- ³⁸ H. Rehage, H. Hoffmann, *Molecular Physics* **1991**, *74*, 5, 933.
- ³⁹ M.E. Cates, S.J. Candau, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869.
- ⁴⁰ M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon, Oxford **1986**.
- ⁴¹ S. Ikeda, S. Ozeki, M. Tsunoda, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *73*, 27.
- ⁴² R. Nagarajan, E. Ruckenstein, *Langmuir* **1991**, *7*, 2934.
- ⁴³ P. Debeye, E.W. Anacker, *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 644.
- ⁴⁴ H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage, W. Schorr, W. Ulbricht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 255.
- ⁴⁵ L. Arleth, M. Bergström, *Langmuir* **2002**, *18*, 5343.
- ⁴⁶ V.M. Garamus, J.S. Pedersen, H. Kawasaki, H. Maeda, *Langmuir* **2000**, *16*, 6431.
- ⁴⁷ H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1433.
- ⁴⁸ R. Gomati, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, G. Porte, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6203.

- ⁴⁹ O. Glatter, G. Fritz, H. Lindner, J. Brunner-Popela, R. Mittelbach, R. Strey, S.U. Egelhaaf, *Langmuir* **2000**, *16*, 8692
- ⁵⁰ K. Mortensen, J.S. Pedersen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 805.
- ⁵¹ K. Schillen, W. Brown, R. M. Johnsen, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4825.
- ⁵² I.W. Hamley, J.S. Pedersen, C. Booth, V.M. Nace, *Langmuir* **2001**, *17*, 6386.
- ⁵³ L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728.
- ⁵⁴ M. Moffit, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 560.
- ⁵⁵ L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science* **1996**, *272*, 1777.
- ⁵⁶ M. Nakano, H. Matsuoka, H. Yamaoka, A. Poppe, D. Richter, *Macromolecules* **1999**, *32*, 697.
- ⁵⁷ Y.Y. Won; H.T. Davis, F.S. Bates, *Science* **1999**, *283*, 960.
- ⁵⁸ Y.Y. Won, K. Paso, H.T. Davis, F.S. Bates *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8302.
- ⁵⁹ H.P. Hentze, E. Krämer, B. Berton, S. Förster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5803.
- ⁶⁰ S. Förster, B. Berton, H.P. Hentze, E. Krämer, M. Antonietti, P. Lindner, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4610.
- ⁶¹ H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1433.
- ⁶² G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145.
- ⁶³ O. Glatter, G. Scherf, K. Schillen, W. Brown, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6046.
- ⁶⁴ E. Hecht, K. Mortensen, H. Hoffmann, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5465.
- ⁶⁵ P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 478.
- ⁶⁶ D.A. Hajduk, M.B. Kossuth, M.A. Hillmyer, F.S. Bates, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4269.
- ⁶⁷ H.P. Hentze, E. Krämer, B. Berton, S. Förster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5803.
- ⁶⁸ K. Mortensen, Y. Talmon, B. Gao, J. Kops, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6764.
- ⁶⁹ T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, *Chem Mater.* **1999**, *11*, 2633.
- ⁷⁰ A.D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd edition, Blackwell Science, Oxford **1997**; Online-Version unter www.chemsoc.org/chembytes/goldbook
- ⁷¹ L. Puppe, *Chem. i. u. Zeit* **1986**, *20*, 116.
- ⁷² T.H. Elmer, *ASM Engineered Materials Handbook*, S.J. Schnieder Jr. (Hrsg.), Materials Park, OH **1991**, *4*, 427.
- ⁷³ J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 58.
- ⁷⁴ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- ⁷⁵ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schlüth, G.D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
- ⁷⁶ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schlüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- ⁷⁷ P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865.
- ⁷⁸ S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242.
- ⁷⁹ G.S. Attard, J.C. Glyde, C. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366.
- ⁸⁰ C.G. Göltner, S. Henke, M.C. Weißenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 633.
- ⁸¹ C. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431.
- ⁸² N.A. Melosh, P. Davidson, B.F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 823.
- ⁸³ D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1*, 523.
- ⁸⁴ P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561.
- ⁸⁵ P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152.
- ⁸⁶ Y. Yue, Z. Gao, *Chem. Commun.* **2000**, *0*, 1755.
- ⁸⁷ J. Hirschberger, *Geschichte der Philosophie*, Herder, Freiburg **1991**.
- ⁸⁸ H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- ⁸⁹ P. Lindner, T. Zemb (Hrsg.), *Neutrons, X-rays and Light. Scattering Methods applied to Soft Condensed Matter*, North Holland (Elsevier), Amsterdam **2002**.
- ⁹⁰ H.C. Hulst, *Light Scattering of Small Particles*, Wiley, New York **1969**.
- ⁹¹ O. Glatter, O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London **1982**.
- ⁹² L.A. Feigin, G.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York **1987**.
- ⁹³ C.E. Williams, R.P. May, A. Guinier, *Small Angle Scattering of X-rays and Neutrons*, in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Hrsg.), *Materials Science and Technology*, Band 2B: Characterisation of Materials, Part II, Verlag Chemie, Weinheim **1994**.
- ⁹⁴ J.S. Higgins, H. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford **1994**.
- ⁹⁵ A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley, New York **1955**.
- ⁹⁶ P. Debye, *Ann. Physik* **1915**, *28*, 809.

-
- ⁹⁷ D.I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **1991**, 24, 485.
- ⁹⁸ O. Glatter, *Acta Phys. Austr.* **1977**, 47, 83.
- ⁹⁹ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1977**, 10, 415.
- ¹⁰⁰ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1979**, 12, 166.
- ¹⁰¹ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1980**, 13, 7.
- ¹⁰² O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1980**, 13, 577.
- ¹⁰³ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 101.
- ¹⁰⁴ O. Glatter, B. Hainisch, *J. Appl. Cryst.* **1984**, 14, 435.
- ¹⁰⁵ W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 48, 1.
- ¹⁰⁶ J.W. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London* 1914, A90, 210.
- ¹⁰⁷ T. Neugebauer, *Ann. Phys.* **1943**, 42, 509.
- ¹⁰⁸ O. Kratky, G. Porod, *J. Colloid Sci.* **1949**, 4, 35.
- ¹⁰⁹ O. Kratky, G. Porod, *Rec. Trav. Chim.* **1949**, 68, 1106.
- ¹¹⁰ S. Förster, C. Burger, *Macromolecules* **1998**, 31, 879.
- ¹¹¹ J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 431.
- ¹¹² B. Weyerich, J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 197.
- ¹¹³ C. Giacovazzo (Hrsg.), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford **1992**.
- ¹¹⁴ W. Ruland, Vorlesungsskript, Universität Marburg.
- ¹¹⁵ O. Kratky, H. Stabinger, *Colloid Polym. Sci.* **1984**, 262, 345.
- ¹¹⁶ A. Bergmann, D. Orthaber, G. Scherf, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 869.
- ¹¹⁷ H. Ullmeier in: FZ Jülich (Hrsg.), *Streuethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Kapitel B8, Jülich **1996**.
- ¹¹⁸ G. Schmidt, S. Müller, P. Lindner, C. Schmidt, W. Richtering, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 507.
- ¹¹⁹ J. Zipfel, J. Berghausen, G. Schmidt, P. Lindner, P. Alexandridis, M. Tsianou, W. Richtering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3905.
- ¹²⁰ P. Lindner, J. Zipfel, J. Berghausen, F. Nettesheim, W. Richtering, *ILL Annual Report 99*, **1999**, Online-Version: www.ill.fr/AR-99/page/tech06.htm
- ¹²¹ S. Förster, persönliche Mitteilung.
- ¹²² P.v.d. Schoot, *Macromolecules* **1992**, 25, 2923.
- ¹²³ S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, Oxford University Press, Oxford **1997**.
- ¹²⁴ G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56 (9), 930.
- ¹²⁵ S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim **1996**.
- ¹²⁶ W.C. McCrone, *Polarized Light Microscopy*, Butterworth-Heinemann, Oxford **1978**.
- ¹²⁷ E. Krämer, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen **2000**.
- ¹²⁸ S. Förster, E. Krämer, *Macromolecules* **1999**, 32, 2783.
- ¹²⁹ U. Lipprandt, persönliche Mitteilung.
- ¹³⁰ Scatter wurde von S. Förster programmiert.
- ¹³¹ J.K.G. Dhont, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, 4534.
- ¹³² P. Boltzenhagen, Y. Hu, E.F. Matthys, D.J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79 (12), 2359.
- ¹³³ H. Schnablegger, persönliche Mitteilung.
- ¹³⁴ S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge **1977**.
- ¹³⁵ F. Goroncy, Examensarbeit, Universität Hamburg **2002**.
- ¹³⁶ H.G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1994**.
- ¹³⁷ E. Zeidler (Hrsg.), *Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Leipzig **1996**.

....und danken möchte ich:

- Prof. Dr. Förster für die Überlassung und Betreuung des Themas.
- Prof. Dr. Weller für das Zweitgutachten.
- Den ehemaligen Mitgliedern des AK Förster. Besonders: Heimo Schnablegger für seine Einführung in die Kleinwinkelstreuungsmethode; Thomas Plantenberg für seine Tipps und weil er einfach ein angenehmer „Zellengenosse“ war. Und beiden auch für die gemeinsame Mitarbeit am Projekt „Aufbau Nord“. Zwar waren die Anfangstage schwierig, im Rückblick aber auch irgendwie schön.
- Den derzeitigen Mitgliedern des AK Förster, v.a. Nina Schober.
- Den KorrekturleserInnen: Katja, Andreas Meyer und Ute Lipprandt.
- Inge Schulte (Uni HH) für das NMR-Spektrum.
- Andreas Kornowski (Uni HH) für die TEM-Bilder.
- Jürgen Hartmann (MPI Golm) für die TEM-Bilder.
- Nikolai Severin (HU Berlin) für das AFM-Bild.
- Eberhard Janata (HMI Berlin) für das Vernetzen von Proben.
- Den „Local Contacts“ Sergio Funari (HASYLAB), Sabine Cunis (HASYLAB), Peter Lindner (ILL Grenoble) und Vasil Haramus (GKSS).
- Diversen PraktikantInnen.
- Den „Bayreuthern“, weil sie mir den Weg wiesen.
- Meinen Freunden.
- Meinen Eltern.
- Katja.
- *...und allen, die ich jetzt vergessen habe...*

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben.

Ebenfalls versichere ich, keinen weiteren Promotionsversuch an einer anderen Einrichtung unternommen zu haben.

Hamburg,

(Matthias Konrad)