

Zusammenfassung der Dissertation

Wurmartige Blockcopolymermizellen als Strukturbausteine

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 Wurmizellen 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) Wurmizellen 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

Wormlike Block Copolymer Micelles as Structural Building Blocks

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 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: $\eta \sim e^{-13.8 S}$. 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.