Strukturbildung und Wechselwirkungen geladener amphiphiler Blockcopolymermizellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Thomas Plantenberg
aus Tettnang

Hamburg 2001

Die Arbeit entstand im Zeitraum vom Juli 1998 bis September 2001 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung (Golm) sowie der Universität Hamburg unter Betreuung von Prof. Dr. Stephan Förster.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Förster

2. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 20. November 2001

„Nichts ist so unglaubwürdig
wie die Wirklichkeit“

Fjodor M. Dostojewski (1821-1881)

für meine Eltern

1. EINLEITUNG 3

2. GRUNDLAGEN 5

2.1 Anionische Polymerisation 5

2.2 Strukturbildung amphiphiler Blockcopolymere 6

2.3 Prinzipien der Kolloidstabilisierung 15

2.3.1 Elektrostatische Stabilisierung 16

2.3.2 Sterische Stabilisierung 21

2.4 Gelpermeationschromatographie (GPC) 23

2.5 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) 24

2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 26

2.7 Röntgen- und Neutronenstreuung 28

2.7.1 Auswerteverfahren für Kern/Schale-Teilchen 34

2.8 Rheologie 40

2.8.1 Viskosimetrie 42

2.8.2 Dynamisch-Mechanische Messungen 45

3. SYNTHESE DER POLYELEKTROLYT-BLOCKCOPOLYMERE 50

3.1 Anionische Polymerisation der PB-P2VP Blockcopolymere 50

3.2 Polymeranaloge Umsetzungen - Quarternisierung 55

4. AGGREGATIONSVERHALTEN DER POLYELEKTROLYT- BLOCKCOPOLYMERE 58

4.1 Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) 59

4.2 Transmissionselektronenmikroskopie der PEBC-Mizellen 61

4.3 Neutronenkleinwinkelstreuung der PEBC-Mizellen 66

4.3.1 Meßaufbau der Neutronenkleinwinkelstreuung 67

4.3.2 Auswertung der Meßergebnisse 69
4.3.3 Aggregation im salzfreien System 70
4.3.4 Aggregation unter dem Einfluß von NaCl 74
4.4 Zusammenfassung und Vergleich der Charakterisierungsmethoden 78

5. WECHSELWIRKUNGEN DER PEBC-MIZELLEN 81
5.1 Rheologisches Verhalten bei niedrigen PEBC-Konzentrationen / Viskosimetrie 82
5.2 Rheologisches Verhalten bei hohen PEBC-Konzentrationen / Dynamisch-Mechanische Messungen 87
5.3 Mizellabstände bei hohen PEBC-Konzentrationen 91
5.3.1 Berechnete Mizellabstände 91
5.3.2 Mizellabstände aus Neutronenkleinwinkelmessungen 93
5.4 Mizell-Mizell Wechselwirkungen 95
5.5 Beziehung zwischen Speichermodul und Wechselwirkung 99

6. ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY 104

7. EXPERIMENTELLER TEIL 109
7.1 Vergleich VE-System und Ubbelohde-Viskosimeter 109
7.2 Verwendete Geräte und Methoden 112
7.3 Verwendete Chemikalien und Sicherheitsdaten 113
7.4 Abkürzungen 119

8. LITERATURVERZEICHNIS 121

1. EINLEITUNG

Bereits im Jahre 2500 v. Chr. nutzten die Chinesen und die Ägypter Tinten, die nach Trocknung wieder leicht in Wasser redispergierbar waren [1]. Was damals als praktisch galt ist ein Resultat einer besonderen Stabilisierung der Farbpigmente in der Tinte, der „*sterischen Stabilisierung*".
Die damals bereits unbewußt verwendete Stabilisierung von kleinen („*kolloidalen*") Teilchen spielt auch heute noch eine große Rolle in vielen Anwendungen des täglichen Lebens. Beispiele sind eine Vielzahl von Dispersionen mit denen wir täglich -bewußt oder unbewußt- umgehen. Dazu gehören die Wandfarben zum Streichen der Wohnung. Ebenso wie Kontrastmittel bei medizinischen Anwendungen. In der Landwirtschaft werden Dispersionen eingesetzt um eine genaue Dosierung von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf dem Feld zu ermöglichen [2].
Dispersionen sind Verteilungen von Stoffen in einem -meist in großem Überschuß vorhandenen- Dispersionsmittel. Um eine gleichmäßige Verteilung zu erhalten, ist eine Stabilisierung notwendig. Diese erfolgt auf verschiedene Arten. Ein vertiefendes Verständnis der Stabilisierungsmechanismen trägt somit zu einem effektiven Einsatz des Stabilisators und damit zur Kostenreduktion bei.
Neben der *sterischen Stabilisierung* sind noch andere Arten der Stabilisierung bekannt. Dazu zählen die *elektrostatische* und die *elektrosterische Stabilisierung*. Gerade auf dem Gebiet der *elektrosterischen Stabilisierung* sind jedoch erst recht wenige Untersuchungen gemacht worden.
Interessant ist, daß auch biologische Zellen „*elektrosterisch*" durch Proteoglycane (Protein + Polysaccharid) in der gallertartigen Substanz zwischen ihnen stabilisiert werden und damit ganz entscheidend die mechanischen Eigenschaften von Binde- oder Knorpelgewebe beeinflussen [3].

Kolloidale Systeme werden grob in drei Arten unterschieden [4]: a) die Molekülkolloide, b) die zweiphasigen Systeme mit meist einer anorganischen Phase und c) die Assoziationskolloide. Zu den Letzteren zählen die Mizellen, welche die Grundlage dieser Arbeit bilden.

Die Beschreibung eines kolloidalen Systems umfaßt stufenweise die dispergierten Partikel, das Dispersionsmittel und schließlich noch die im System befindlichen Ionen. Je mehr Komponenten einbezogen werden, desto genauer können die Eigenschaften des Systems beschrieben werden, desto komplizierter wird jedoch auch die Theorie. Es muß hier eine Abwägung zwischen Aufwand und Ergebnis erfolgen.

Der vielseitige technische Einsatz von Dispersionen stellt große Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und damit die Handhabbarkeit der Produkte. Es ist hier beispielsweise der Transport durch Leitungen und der damit verbundene Energieaufwand zu nennen. Diese mechanischen Eigenschaften sind direkt mit den Wechselwirkungen innerhalb des Systems verknüpft. Diesem Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und den Wechselwirkungen wird in dieser Arbeit durch die Untersuchungen mit rheologischen Meßverfahren Rechnung getragen [5].

Erste Arbeiten zur Mizellbildung von Blockcopolymeren (BC) in selektiven Lösungsmitteln erschienen schon in den sechziger Jahren [6], besonderes Interesse finden BC-Mizellen aber allerdings erst in jüngerer Zeit. Verursacht wird dies unter anderem durch die Möglichkeiten Mizellen als Mikroreaktoren zur Herstellung von Edelmetallkolloiden zu verwenden [7, 8] oder auch als „*Drug-Delivery*"-Systeme zum gezielten Transport und zur Freisetzung von Medikamenten. Dazu werden bioverträgliche Polymere, wie Polyethylenglycol oder Polyethylenimin eingesetzt [9, 10].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es durch geeignete Kombination von Meßmethoden zu einem vertieften Verständnis der Wechselwirkungen in elektrosterisch stabilisierten Systemen zu gelangen. Die Arbeit gliedert sich in drei Stufen. Zunächst der Synthese geeigneter Blockcopolymere, dann der Charakterisierung deren Aggregationsverhaltens in wäßriger Lösung und abschließend der Untersuchung der Wechselwirkungen.

2. GRUNDLAGEN

2.1 Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation wird 1958 erstmalig von SZWARC [11] beschrieben. Die Polymerisation verläuft dabei über die schrittweise Addition von Monomermolekülen an das negative Ende der wachsenden Polymerkette. Die negative Ladung wird jeweils von der addierten Monomereinheit übernommen.
Der anionischen Polymerisation sind Monomere mit elektronenziehenden Gruppen, wie die Ester und Nitrile der Acrylsäure oder Methacrylsäure, zugänglich. Ebenfalls sind solche Monomere, die negative Ladungen durch Resonanz stabilisieren können, wie Styrol, Butadien oder Isopren anionisch polymerisierbar.
Als Initiator der anionischen Polymerisation werden basische Verbindungen, wie Alkoholate oder (erd)alkalimetallorganische Verbindungen, eingesetzt. Die Wahl orientiert sich an dem zu polymerisierenden Monomer. Die über die anionische Polymerisation hergestellten Polymere bleiben auch nach Verbrauch der Monomeren reaktiv, weshalb die anionische Polymerisation als „*lebende Polymerisation*“ bezeichnet wird.
Der Ablauf der lebenden Polymerisation wird von den Schritten Initiierung und Kettenwachstum bestimmt. Kettenübertragungs- und Kettenabbruch-Reaktion finden bei der lebenden Polymerisation praktisch nicht statt, sofern auf die absolute Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff während der Polymerisation geachtet wird. Durch die lebende Polymerisation sind nahezu monodisperse Polymere, deren Molmasse durch die anfängliche Initiator- und Monomerkonzentration bestimmt wird, synthetisierbar. Es wird davon ausgegangen, daß alle Ketten gleichzeitig gestartet werden und ab dem Start gleich schnell wachsen. Die Molmassenverteilung entspricht dann im Idealfall einer POISSON-Verteilung, welche die Wahrscheinlichkeit $p(N)$ beschreibt, eine Kette des Polymerisationsgrades N zu erhalten.

$$p(N) = \frac{\lambda^N}{\Gamma(N-1)} \cdot e^{-\lambda} \qquad \textit{Gl. 2.1}$$

Der Parameter λ der Verteilung ist der Erwartungswert (=Maximum der Verteilung). Γ ist die Gammafunktion mit Γ(N) = (N-1)! . Die Beibehaltung der Reaktivität, das „lebende Ende" der Kette nach Monomerverbrauch, ermöglicht die Addition eines zweiten, dritten oder weiteren Monomertyps, wodurch über die anionische Polymerisation Blockcopolymere synthetisiert werden können. Blockcopolymere sind Polymere, bei denen zwei oder mehrere monomerreine Polymerketten kovalent verknüpft sind. Die weitreichenden Möglichkeiten der lebenden anionischen Polymerisation zur Herstellung von Blockcopolymeren sind in der Literatur dargestellt [12].
Neben der anionischen Polymerisation wurden in den letzten Jahren als neue Methoden die lebende kationische [13] und lebende radikalische [14] Polymerisation entwickelt. Die lebenden Kettenenden sind dabei weniger reaktiv, was den technischen Aufwand zur Einhaltung der Polymerisationsbedingungen bei der Polymerisation verringert und die technische Relevanz erhöht. Beispiele für anionisch polymerisierte technische Polymere sind die Kraton™-IR-Elastomere der Firma SHELL, welche als Ausgangsmaterialien für die Klebstoffherstellung verwendet werden.

2.2 Strukturbildung amphiphiler Blockcopolymere

Der Begriff „*Amphiphil*" leitet sich vom griechischen „*ampho*" (=beides) und „*philos*" (=liebend) ab. Es kommt hierbei die Eigenschaft zum Ausdruck, daß die Blöcke in unterschiedlichen Lösungsmitteln löslich sind und sich nicht ineinander lösen. Diese Eigenschaft führt zu einer Entmischungstendenz beider Blöcke, welche die Triebkraft für das im folgenden beschriebene Strukturbildungsverhalten ist. Die kovalent verknüpften Blöcke können sich makroskopisch nicht trennen und weichen der Entmischungstendenz durch „*Mikrophasenseparation*" aus. Es bilden sich entmischte „*Mikrodomänen*". Die

genaue Morphologie dieser Domänen ist abhängig von der Temperatur T, dem FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ, dem Gesamtpolymerisationsgrad N und dem Blocklängenverhältnis $f_a = N_A/N$. Der Parameter χ ist reziprok von der Temperatur T abhängig und beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den chemisch unterschiedlichen Monomereinheiten.

$$\chi \sim \frac{\chi_0}{T} \qquad \textit{Gl. 2.2}$$

Das Produkt χN wird Segregationsparameter genannt [15] und ist ein Maß für die Tendenz zur Mikrophasenseparation. Es können unterschiedlich starke Tendenzen zur Entmischung unterschieden werden, welche zur Bildung unterschiedlicher Strukturen der Mikrophasen (=„*Morphologien*“) in der Lage sind (siehe Abbildung 2.1). Man unterscheidet Bereiche *schwacher Entmischung* ($\chi N < 20$) von Bereichen *starker Entmischung* ($\chi N > 100$). Im Bereich schwacher Segregation sind auch kompliziertere Strukturen wie der „*Gyroid*“ als bikontinuierliche Phase stabil. Im Bereich starker Segregation existieren scharfe Grenzflächen zwischen den Mikrodomänen.

Tabelle 2.1 *Bereiche der Entmischung*

	Bezeichnung	*Morphologie*
$\chi N \approx 10\text{-}20$	WSL “Weak Segregation Limit“	LAM, HEX, *bcc*, Gyroid
$\chi N > 50$	SSL “Strong Segregation Limit“	LAM, HEX, *bcc*
$\chi N > 100$	SSSL “Super Strong Segregation limit“	bevorzugt LAM

LAM : lamellare Phase ; HEX : hexagonales Gitter
bcc : kubisch innenzentriertes Gitter

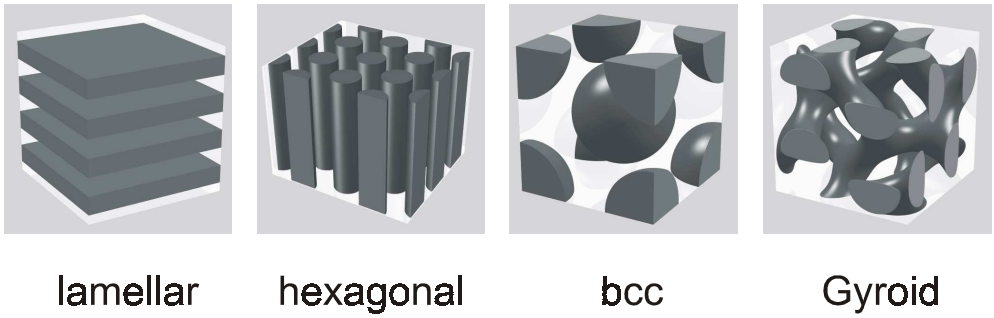


Abbildung 2.1 *Auswahl einiger typischer Phasenmorphologien von Blockcopolymeren*

LEIBLER führte aufgrund theoretischer Berechnungen im Rahmen der selbstkonsistenten mittleren Feldtheorie (SCF) für Blockcopolymere ein allgemeines Phasendiagramm ein [16]. Ein durch MATSEN und BATES berechnetes Phasendiagramm ist in Abbildung 2.2 dargestellt [17].

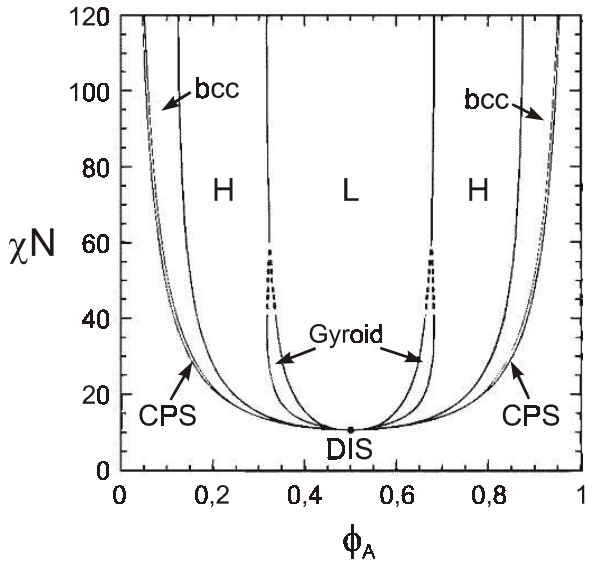


Abbildung 2.2 *Allgemeines Phasendiagramm für Blockcopolymere nach [17] mit H: hexagonal gepackte Zylinder; L: Lamellen; CPS: kubisch dicht gepackte Kugeln (fcc, hcp); DIS: ungeordnete Phase; bcc: kubisch innenzentrierte Kugelpackung f_a:Blocklängenverhältnis, χN: Seggregationsparameter ϕ_A: Volumenbruch der A-Mikrodomäne*

Auf der Ordinate ist der Segregationsparameter χN und auf der Abszisse der Volumenbruch ϕ_A der A-Mikrodomäne aufgetragen. Der Parameter ϕ_A beeinflußt als geometrischer Faktor die Morphologie.
Nicht nur in Schmelzen oder in festen Phasen von Blockcopolymeren tritt Strukturbildung auf, sondern auch in Lösungen von amphiphilen Blockcopolymeren kommt es wie in Lösungen niedermolekularer Tenside zur Aggregatbildung. Typisch ist die Bildung von kugel- oder zylinderförmigen Mizellen (siehe Abbildung 2.3). Die Aggregate bestehen aus einem inneren lyophoben Teil und einem äußeren Teil aus den lyophilen Blöcken des mizellbildenden amphiphilen Blockcopolymers.

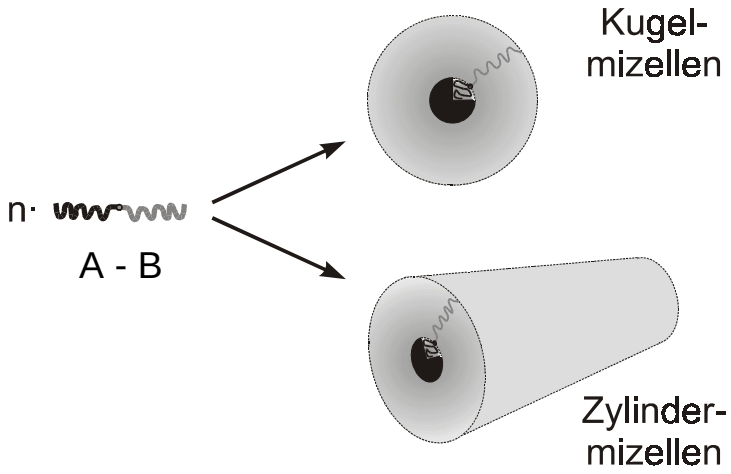


Abbildung 2.3 *Mizellbildung eines amphiphilen Blockcopolymers in einem für den B-Block (grau) selektiven Lösungsmittel*

Niedermolekulare Tenside

Durch den ebenfalls amphiphilen Charakter von niedermolekularen Tensiden bilden sich auch hier durch Selbstorganisation Aggregate. In der Praxis zeigt sich, daß sich die gebildeten Strukturen neben der Form durch eine eng verteilte Aggregationszahl sowie eine charakteristische kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) auszeichnen. Die Strukturbildung wird durch das Wechselspiel von attraktiven und repulsiven Kräften induziert. Attraktive

Wechselwirkungen sind die LONDON-Dispersionswechselwirkungen, welche eine Aggregation ermöglichen. Die repulsiven Kräfte, wie die ionischen Wechselwirkungen, begrenzen hingegen das Wachstum des Aggregates. Die Sensibilität dieser Strukturbildung im Bezug auf dieses Kräftepaar wird bei der Betrachtung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Mizellbildung deutlich [18]. Es wurden thermodynamische Modelle zur Beschreibung der Aggregation von niedermolekularen Tensiden eingeführt. Diese sind auch auf Blockcopolymere übertragbar. Die verschiedenen Modelle sollten sowohl der CMC als auch der typischen Aggregationszahl Rechnung tragen. In einem ersten Modell geht man von der schrittweisen Anlagerung von Unimeren S an ein bestehendes Aggregat (S_{N-1}) aus:

$$S + S_{N-1} \Leftrightarrow S_N$$

Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante K_N ist:

$$K_N = \frac{[S_N]}{[S] \cdot [S_{N-1}]} \qquad \textit{Gl. 2.3}$$

Dieses „*isodesmische Modell*“, welches postuliert, daß K_n unabhängig von der Aggregationszahl N ist, kann die CMC oder auch die Einstellung einer bevorzugten Aggregationszahl nicht erklären.
Beim „*Phasenseparationsmodell*“ wird die Mizellbildung wie die Bildung einer zweiten Phase beschrieben, wobei dann Mizellen und freie Tensidketten im Gleichgewicht stehen. Als thermodynamische Größe wird das chemische Potential μ herangezogen. Damit kann die Startbedingung, die CMC, einbezogen werden, da im Gleichgewicht die Konzentration an freiem Tensid [S] gleich der CMC ist. Das chemische Potential $\mu^0_{Mizelle}$ der Mizelle kann über das Standardpotential des Lösungsmittels μ^0_{Lsm} berechnet werden:

$$\mu^0_{Mizelle} = \mu^0_{Lsm} + RT \ln[S] \qquad \textit{Gl. 2.4}$$

Im dritten Modell, dem „*Closed-Association*"-Modell, wird auch der Abbruch bei einer bevorzugten Aggregationszahl berücksichtigt. Es wird hierbei davon ausgegangen, daß Mizellen (S_N) einer „festen" Aggregationszahl N im Gleichgewicht mit den Unimeren stehen:

$$NS \Leftrightarrow S_N$$

Die Gesamtkonzentration $[S]_{total}$ des Tensides kann über die Aggregationszahl N, die Konzentration $[S_N]$ an Aggregaten und die Konzentration [S] an freiem Tensid ausgedrückt werden als:

$$[S]_{total} = N \cdot [S_N] + [S] = N \cdot K_N [S]^N + [S] \qquad \textit{Gl. 2.5}$$

Für die Gleichgewichtskonstante K_N gilt:

$$K_N = \frac{[S_N]}{[S]^N} \qquad \textit{Gl. 2.6}$$

Die Konzentration $[S]_{Total}$, bei der die Hälfte des zugesetzten Tensides Mizellen bildet, wird *kritische Mizellbildungskonzentration* (CMC) genannt. Aus Gl. 2.5 folgt:

$$\frac{\partial [S_N]}{\partial [S]_{total}} = \frac{K^{1/N}}{\left(N \cdot K^{1/N} + \frac{1}{N} [S_N]^{(1-N)/N} \right)} \qquad \textit{Gl. 2.7}$$

Eine Auftragung von Gl. 2.7 ist in Abbildung 2.4 für K=1 dargestellt. Er zeigt, daß die Mizellbildung für steigende Aggregationszahlen N zu einem scharfen Übergang führt.

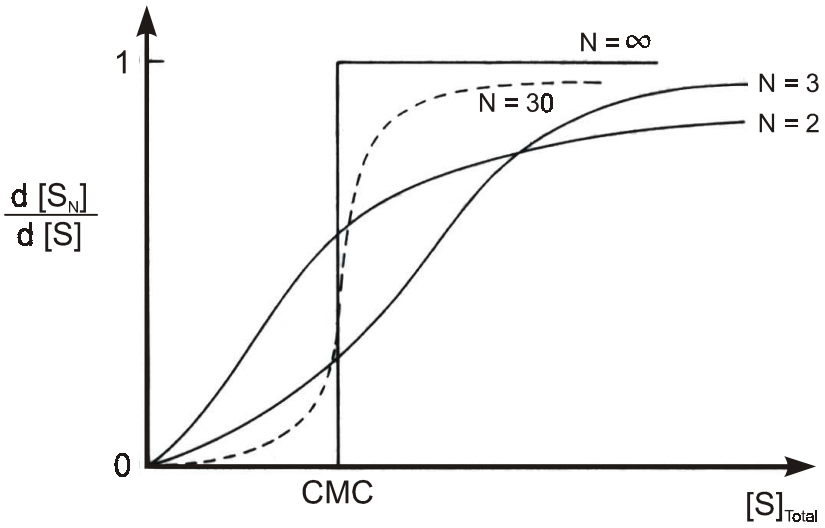


Abbildung 2.4 *Anteil der oberhalb der CMC in ein Mizellaggregat eintretenden Unimere in Abhängigkeit von der Aggregationszahl N*

Neben der CMC und der Aggregationszahl N wird auch die Form der Aggregate durch die Eigenschaften der Amphiphile bestimmt. Für niedermolekulare Tenside kann ein geometrischer Faktor herangezogen werden, der schon anhand der Amphiphilform die Aggregatform voraussagt. Dieser geometrische Faktor wurde von ISRAELACHVILI als Packungsparameter Δ eingeführt und bezieht das Volumen V, die Konturlänge L der Alkylkette sowie den (idealen) Oberflächenbedarf a_0 der Tensidkopfgruppe ein [19]:

$$\Delta = \frac{V}{a_0 \cdot L} \qquad \textit{Gl. 2.8}$$

Je nach Betrag von Δ kann die Tensidform beschrieben und damit die resultierende Aggregatform vorausgesagt werden. Beispiele hierfür sind in Tabelle 2.2 zu finden.

Tabelle 2.2 *Abhängigkeit der Tensid- und Aggregatform vom Packungsparameter Δ*

Packungsparameter	*Tensidform*	*Aggregatform*
$\Delta < 1/3$	Kegel	Kugel
$1/3 < \Delta < 1/2$	Keil	Stäbchen / Zylinder
$1/2 < \Delta < 1$	Keil	Vesikel
$1 < \Delta$	Zylinder	Doppelschicht

Mizellbildung amphiphiler Blockcopolymere

In Lösungsmitteln, die selektiv nur einen der beiden Blöcke lösen, bilden Blockcopolymere Aggregate (z.B. Mizellen). Die Bildung und Eigenschaften von Blockcopolymermizellen wurden schon in den sechziger Jahren untersucht. In der Literatur finden sich Übersichtsartikel zur Mizellbildung von Blockcopolymeren in organischen [20, 21] und in wäßrigen Lösungen [22, 23, 24]. Die Bildung sphärischer Blockcopolymermizellen ist ein bereits gut untersuchtes Beispiel für Selbstorganisationsstrukturen. Es gibt auch hier, wie bei den niedermolekularen Tensiden, einen direkten Zusammenhang zwischen Blockcopolymer- und Mizellstruktur. In Abbildung 2.5 ist der systematische Zusammenhang zwischen der Aggregationszahl Z und dem Polymerisationsgrad N_A des kernbildenden Blockes für nichtionische Blockcopolymere gezeigt [25]. Der Zusammenhang läßt sich durch ein Skalengesetz $Z = Z_0 N_A^{\alpha} N_B^{-\beta}$ beschreiben, wobei $\alpha = 2$ und $\beta = 0{,}8$ betragen. Solche Skalengesetze mit gebrochenen Exponenten wie 0.8 treten häufig in polymeren Systemen auf. Die Gleichung

beschreibt die Mizellbildung sowohl für Diblock-, Triblock- und Pfropfcopolymere als auch für niedermolekulare kationische, anionische und nichtionische Tenside, d.h. über einen Bereich von drei Größenordnungen der Blocklängen N.

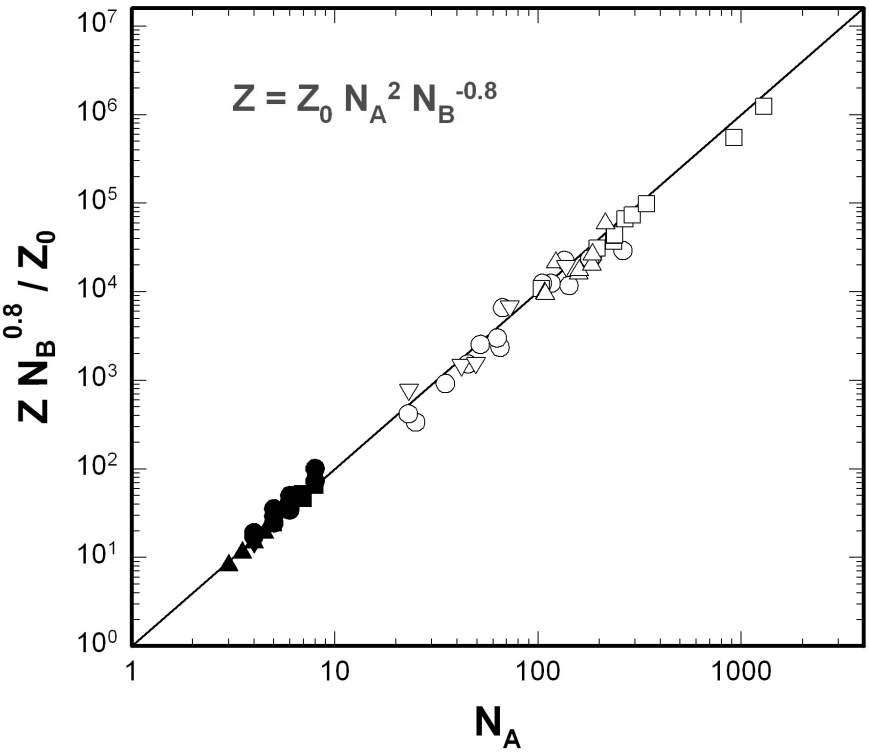


Abbildung 2.5 *Skalierung der Aggregationszahl nichtionischer Blockcopolymere mit der Blocklänge N_A des kernbildenden Blockes*

Die Gültigkeit eines Skalengesetztes zeigt die Universalität solcher Selbstorganisationsmechanismen. Die untersuchten Systeme zeichnen sich durch hohe Werte des Wechselwirkungsparameters χ_{AB} („*Strong-Segregation*“) aus. Z_0 ist für viele Blockcopolymere tabelliert und meist gilt $Z_0 \approx 1$. Damit ist es möglich, die Aggregationszahl und die Größe der Mizellen direkt über die Polymerisationsgrade der Blöcke einzustellen.

2.3 Prinzipien der Kolloidstabilisierung

Kolloidale Teilchen in einem Dispersionsmedium, wie z.B. Titandioxid Partikel in der Wandfarbe, müssen stabilisiert sein, um nicht zu größeren Aggregaten zu koagulieren und schließlich auszufallen. Die Anziehungskräfte, welche zur Koagulation führen, werden durch die langreichweitigen LONDON-Dispersionswechselwirkungen verursacht. Diese wurden durch HAMAKER von den ursprünglich auf Atome bezogenen Wechselwirkungen auf Teilchen erweitert [26]. Für zwei gleiche Kugeln wirkt ein attraktives Potential V_A welches durch die effektiv wirksame HAMAKER-Konstante A*, den Abstand H der beiden Kugeln und den Kugelradius r gegeben ist:

$$V_A \approx -\frac{A^* \cdot r}{12 \cdot H} \qquad \textit{Gl. 2.9}$$

Die Stabilisierung kann auf verschiedene Arten erfolgen. Anorganische Partikel, wie Metalloxide, tragen meist eine Oberflächenladung, die zu einer elektrostatischen Abstoßung führt. Ursprung dieser Oberflächenladung ist die Dissoziation von ionischen Gruppen an der Teilchenoberfläche. Man spricht dann von einer *elektrostatischen Stabilisierung* durch die COULOMB-Wechselwirkungen.

Anders bei der *sterischen Stabilisierung*, bei der die Teilchenoberfläche mit Polymeren beladen wird, welche dann durch osmotische und elastische Wechselwirkungen die Partikel hindert sich so weit zu nähern, daß es zur Koagulation kommt. Die Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Polymer müssen hierbei so sein, daß die Adsorption ausreichend stark ist. Copolymere ermöglichen hierbei eine Abstimmung dieser Eigenschaften auf die jeweiligen Anforderungen.

Die Kombination aus den beiden vorangehend beschriebenen Stabilisierungen ist die *elektrosterische Stabilisierung*, deren Untersuchung die Grundlage dieser Arbeit bildet. Es soll geklärt werden inwieweit die elektrostatischen und sterischen Effekte additiv sind, ob ein Effekt die Stabilisierung dominiert oder gar ein synergetischer Effekt beider Stabilisierungen vorliegt. Die

Stabilisierungsarten sind in Abbildung 2.6 noch einmal zur Übersicht schematisch dargestellt.

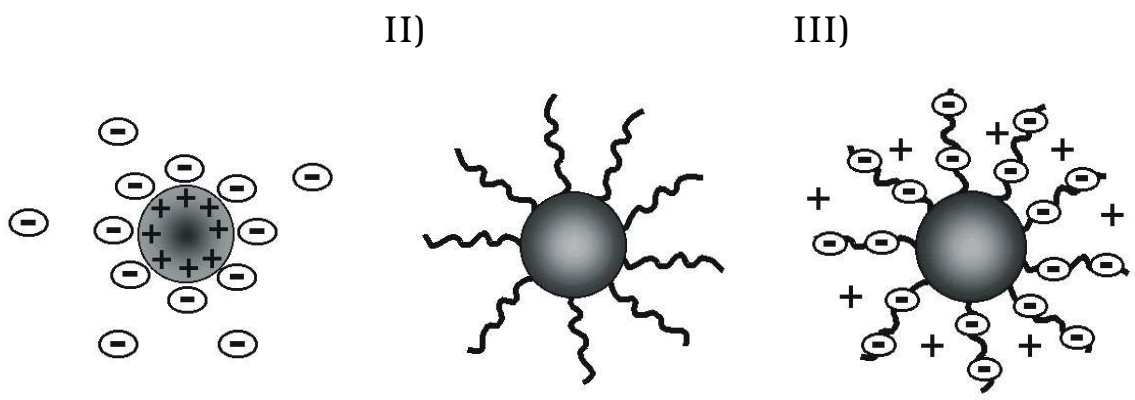


Abbildung 2.6 *Schematische Darstellung der stabilisierten kolloidalen Teilchen:*
I) elektrostatische Stabilisierung
II) sterische Stabilisierung
III) elektrosterische Stabilisierung

2.3.1 Elektrostatische Stabilisierung

Kolloidale Teilchen besitzen im Allgemeinen Oberflächenladungen, die durch Adsorption oder Desorption von Ionen an der Grenzflächen zwischen Teilchen und umgebenden Dispersionsmedium entstehen. Typische Oberflächenladungen anorganischer Kolloide wie zum Beispiel von Tonmineralen liegen im Bereich von 0,007 bis 0,7 C/m^2 [27]. Als Folge der Oberflächenladung bildet sich um die Teilchen herum eine diffuse Wolke aus entgegengesetzt zur Oberfläche geladenen Ionen aus. Diese Hülle aus Gegenionen sorgt für eine Abstoßungskraft zwischen den Teilchen. GOUY [28] und CHAPMAN [29] entwickelten ein Modell, welches die diffuse Ionenschicht um ein Teilchen beschreibt. Die Abstoßung zweier Kolloide wird durch die Wechselwirkungen dieser Ionenschichten hervorgerufen. Die Ionenschicht zwischen zwei (planaren) Teilchenoberflächen ist Ausgangspunkt der Betrachtung der repulsiven Wechselwirkungen und ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

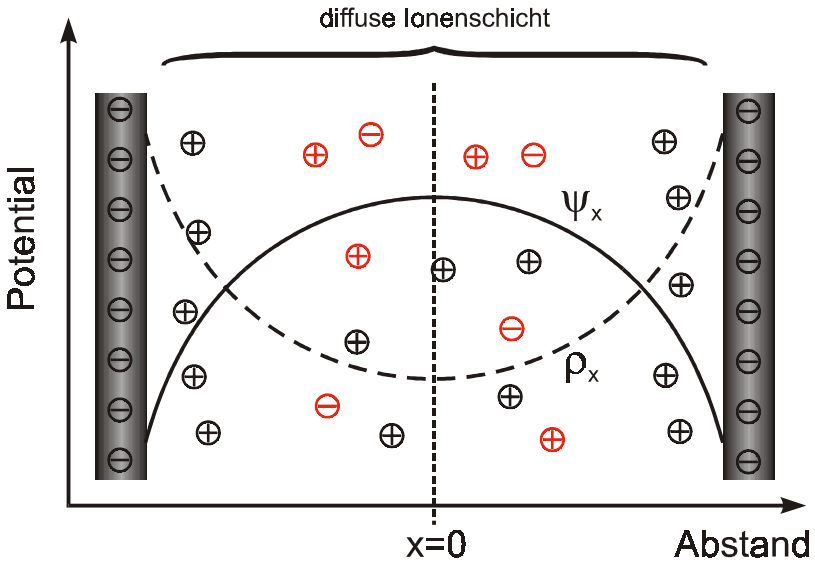


Abbildung 2.7 *Gouy-Chapman Modell der diffusen Ionenschicht aus Gegenionen (schwarz) und Elektrolytionen (rot) zwischen zwei negativ geladenen Oberflächen*

Die Ladungsdichte ρ_i ist über die Anzahl der Ladungen z_i pro Volumenelement dV definiert:

$$\rho_i = \frac{Q_i}{dV} = \frac{z_i \cdot e}{dV} \qquad \textit{Gl. 2.10}$$

Die Elementarladung e beträgt $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb. Ein Ion i an der Stelle r hat die attraktive potentielle elektrostatische Energie $V'_a = z_i \cdot e \cdot \psi(r)$ und die repulsive thermische Energie $V'_R = k \cdot T$. Die Konzentration $\rho_{x,i}$ der Ionen der Sorte i mit der Ladung z_i an der Stelle r kann nach BOLTZMANN beschrieben werden:

$$\rho_{r,i} = \rho_{\infty,i} \cdot e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi_i(r)}{kT}} \qquad \textit{Gl. 2.11}$$

$\rho_{\infty,i}$ ist die Ionenkonzentration am Punkt r = 0, welcher sich genau in der Mitte zwischen den beiden Teilchenoberflächen befindet (siehe Abbildung 2.7). Für die Gesamtionendichte ρ gilt:

$$\rho = \sum \rho_{r,i} \cdot z_i \cdot e = \sum \rho_{\infty,i} \cdot e \cdot z_i \cdot e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi_i(r)}{kT}} \qquad \textit{Gl. 2.12}$$

Die Ionenkonzentration ist mit dem Potential Ψ_i für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen über die POISSON-Gleichung verknüpft:

$$\frac{d^2\psi_i(r)}{dr^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \qquad \textit{Gl. 2.13}$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ε ist dabei durch das verwendete Lösungsmittel gegeben (ε_{Wasser} = 78,4 bei 20 °C). ε_0 beträgt 8,8· 10^{-12} $C^2J^{-1}m^{-1}$. Die Kombination von Gl. 2.12 und Gl. 2.13 ergibt die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung:

$$\frac{d^2\psi_i(r)}{dr^2} = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \sum \rho_{\infty,i} \cdot e \cdot z_i \cdot e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi_i(r)}{kT}} \qquad \textit{Gl. 2.14}$$

Zur Lösung von Gl. 2.14 kann bei kleinen Potentialen ($kT >> |z_i e\psi|$) die DEBYE-HÜCKEL-Näherung benutzt und der Exponentialterm (e^{-y}) durch die ersten zwei Glieder einer Reihenentwicklung ersetzt werden:

$$\frac{d^2\psi_i(r)}{dr^2} = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \left(\sum \rho_{\infty,i} \cdot e \cdot z_i - \sum \frac{\rho_{\infty,i} \cdot e^2 \cdot z_i^2 \cdot \psi_i(r)}{kT} \right) \qquad \textit{Gl. 2.15}$$

Da wegen der Elektroneutralität $\sum \rho_{\infty,i} \cdot e \cdot z_i = 0$ ist, folgt:

$$\frac{d^2\psi_i(x)}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \sum \frac{\rho_{\infty,i} \cdot e^2 \cdot z_i^2 \cdot \psi_i(x)}{kT} \qquad \textit{Gl. 2.16}$$

Die abstandsunabhängigen Größen werden im DEBYE-HÜCKEL-Parameter κ zusammengefaßt:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum \rho_{\infty,i} \cdot z_i^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} \right)^{1/2} \qquad \textit{Gl. 2.17}$$

Damit folgt:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = \kappa^2 \psi \qquad \textit{Gl. 2.18}$$

Für ein Zentralion, welches mit einer Ladungswolke umgeben ist, ergibt sich ein Potential von:

$$\psi = A \cdot \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r} \qquad \textit{Gl. 2.19}$$

Für die Integrationskonstante A gilt:

$$A = \frac{z_i \cdot e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{e^{-\kappa a}}{1 + \kappa a} \qquad \textit{Gl. 2.20}$$

Hierbei ist a der Radius des Zentralions. Die repulsive Wechselwirkungsenergie V_R ergibt sich aus Potential Ψ und Ladung $Q = z \cdot e$ nach $U_R = \Psi \cdot Q$:

$$V_R = \frac{Z_{eff}^2 \cdot L_B \cdot e^{-\kappa(r-2a)}}{r \cdot (1 + \kappa a)^2} \qquad \textit{Gl. 2.21}$$

$L_B = (e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT)$ ist die BJERRUM-Länge. Gl. 2.21 wird in Kapitel 5 für die quantitative Auswertung der Wechselwirkungen verwendet.

DLVO-Theorie

Das Wechselspiel zwischen der Repulsion V_R und Attraktion V_A wird durch die DLVO Theorie nach DERJAGUIN und LANDAU [30] sowie VERWEY und OVERBEEK [31,32] beschrieben:

$$V = V_A + V_R + V_{Born} \qquad \textit{Gl. 2.22}$$

V_{Born} ist die BORN-Abstoßung der Teilchen bei niedrigen Abständen. Die Potentialverläufe sind in Abhängigkeit vom Abstand H der Teilchen schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

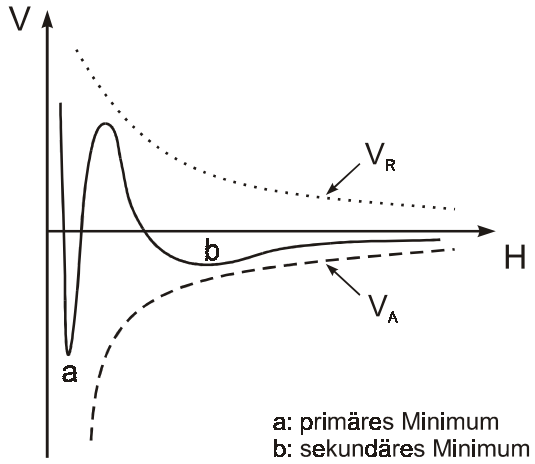


Abbildung 2.8 *Schematische Darstellung der Potentialverläufe für elektrostatisch stabilisierte Teilchen. Die durchgezogene Linie ist die resultierende Wechselwirkung nach der DLVO Theorie*

Zwei elektrostatisch stabilisierte Teilchen werden sich zunächst nur auf einen Abstand H, der dem sekundären Minimum entspricht, nähern. Wenn die Energiebarriere durch Verringerung der DEBYE-Doppelschicht (charakterisiert durch $1/\kappa$) nach Salzzugabe oder auf Grund einer Temperaturerhöhung durch die thermische Energie der Teilchen überschritten wird, nähern sich die Teilchen weiter einander an und koagulieren irreversibel bei einem Abstand H, der dem primären Minimum entspricht.

2.3.2 Sterische Stabilisierung

Bei der sterischen Stabilisierung werden die Teilchen von einer Polymerhülle, welche die Koagulation verhindert, umgeben. FARADAY berichtete bereits 1857 über die Stabilisierung von Goldsolen mit dem Biopolymer Gelatine [33]. Der Begriff der sterischen Stabilisierung wurde dann 1954 von HELLER und PUGH [34], die Goldsole mit Polyethylenglykol stabilisierten, eingeführt. Um eine Stabilisierung der Teilchen zu erreichen, müssen die Polymere mit der Teilchenoberfläche verankert werden. Dies kann sowohl physikalisch durch Adsorption als auch chemisch durch eine kovalente Bindung erfolgen. Die Gesamtwechselwirkung V sterisch stabilisierter Teilchen setzt sich analog zur DLVO Theorie aus den repulsiven sterischen (V_S) und attraktiven Dispersions-wechselwirkungen (V_A) zusammen:

$$V = V_S + V_A + V_{Born} \qquad \textit{Gl. 2.23}$$

Die sterischen Wechselwirkungen zu beschreiben ist schwierig. Sie hängen im Wesentlichen ab von:

- der chemischen Natur des Polymers
- der Polymer-Polymer-Wechselwirkung
- der Polymer-Dispersionsmedium-Wechselwirkung
- der Oberflächendichte des Polymers

Nach HESSELINK *et al.* [35] ist die osmotische Kraft durch eine lokale Überkonzentration des Polymers im Überlappungsbereich zwischen den Teilchen der Ursprung von V_S. OSMOND hingegen schreibt V_S einem entropischen Beitrag durch Kompression der Polymerketten und damit einem Verlust an Kettenkonformationen bei der Teilchenannäherung zu [36]. OTTEWILL und WALKER [37] beziehen in ihr Modell die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und einen rein geometrischen Faktor der Polymerhülle ein und erhalten für V_S in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Hülle des Teilchens c_p^2, der Polymerdichte ρ_p^2, der Hüllendicke δ, dem Molvolumen des Lösungsmittels $\overline{V}_{Lsm}$,

dem FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ, dem Teilchenradius a und dem Teilchenabstand H:

$$V_S = \frac{4\pi kTc_p^2}{3\overline{V}_{Lsm}\rho_p^2}\left(\frac{1}{2}-\chi\right)\left(\left(\delta-\frac{H}{2}\right)^2\left(3a+2\delta+\frac{H}{2}\right)\right) \qquad \textit{Gl. 2.24}$$

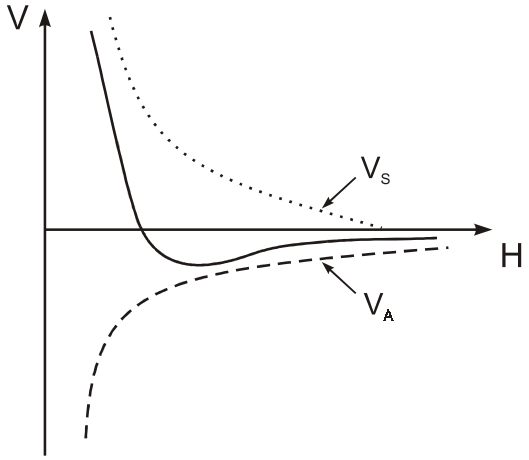


Abbildung 2.9 *Potentialverlauf nach OTTEWILL und WALKER bei der sterischen Stabilisierung kolloidaler Teilchen. Die durchgezogene Linie ist die resultierende Wechselwirkung*

Einen Überblick über die diskutierten Modelle gibt NAPPER [38]. Aus den Potentialverläufen der sterischen (siehe Abbildung 2.9) und der elektrostatischen Stabilisierung nach der DLVO Theorie (siehe Abbildung 2.8) wird ersichtlich, daß die elektrostatisch stabilisierten Kolloide sich in einem metastabilen Zustand befinden, wohingegen die sterisch stabilisierten Teilchen in einem thermodynamisch stabilen Zustand sind. Dies zeigt sich in der Praxis durch die Redispergierbarkeit und die Unempfindlichkeit gegenüber einer Salzzugabe bei sterisch stabilisierten Dispersionen.

2.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine chromatographische Methode, bei der eine mobile Phase (Lösung der zu untersuchenden Probe) durch eine mit einer stationären Phase (Gele aus vernetztem Polystyrol, vernetztem Dextran, Polyacrylamid, Cellulose oder Silica Partikeln) gepackten Säule gepumpt wird. Das Prinzip der Trennung beruht auf den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der sich durch ihren Polymerisationsgrad unterscheidenden Makromoleküle in der mobilen Phase. Die GPC wird daher auch als Größenausschluß- oder „*Size-Exclusion*"-Chromatographie (SEC) bezeichnet. Große Moleküle können nicht in die Poren der stationären Phase eindringen und durchlaufen die Säule schneller mit dem Lösungsmittelstrom. Kleine Moleküle hingegen haben die Möglichkeit in die Poren zu diffundieren und werden so relativ zum Lösungsmittelstrom zurückgehalten. Das Trennprinzip der GPC ist in Abbildung 2.10 noch einmal schematisch dargestellt.

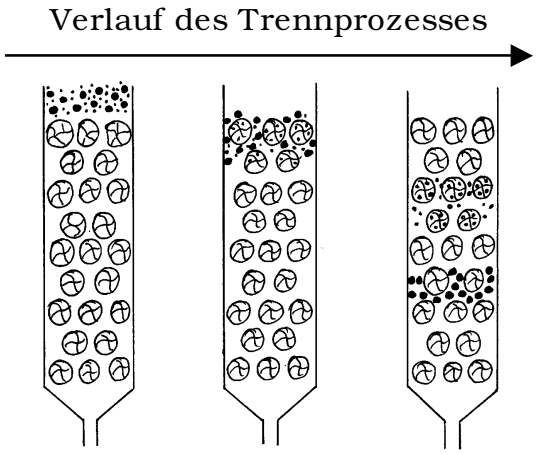


Abbildung 2.10 Prinzip der Trennung bei der Gelpermeationschromatographie

Durch das Prinzip des Größenausschluß sind auch die Eigenschaften einer verwendeten Säule charakterisiert. Die Verteilung der Porengrößen im Säulenmaterial muß idealerweise so sein, daß die hochmolekularen

Polymeranteile (Molmasse M_u) der Probe gerade ausgeschlossen sind und die niedermolekularen Anteile (Molmasse M_l) gerade noch in die kleinsten Poren passen. Getrennt werden dann alle Molmassen M im Bereich von $M_u > M > M_l$. Die GPC ist eine Relativmethode, sofern nicht im Eluat die Molekulargewichte mit einem Molmassendetektor (z.B. über einen Lichtstreudetektor) direkt bestimmt werden. Die Eichung erfolgt mit Standards sehr enger Molmassenverteilung. Diese sollten im Idealfall zur gleichen Substanzklasse wie die zu untersuchende Probe gehören oder zumindest große strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Die Eichung läßt nun zu, jedem Elutionsvolumen eine Molmasse zuzuordnen. Liegen nur Eichdaten einer Eichsubstanz (E) vor, so kann dennoch die zugehörige Molmasse des untersuchten Polymers (P) gefunden werden, solange das gleiche Laufmittel verwendet wurde:

$$M_P = \left(\frac{k_E}{k_P} M_E^{(1+\alpha_E)} \right)^{1/(1+\alpha_P)} \qquad \textit{Gl. 2.25}$$

Gl. 2.25 ergibt sich unter Verwendung der MARK-KUHN-HOUWINK-SAKURADA-Gleichung (siehe Gl. 2.73). Um die Anteile einer bestimmten Molmassenfraktion zu erfassen, muß die Konzentration der Komponente im Eluat bestimmt werden. Dies erfolgt zum Beispiel durch ein Differentialrefraktometer oder einen UV-Detektor. Meist werden mehrere Detektoren kombiniert. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) liefert nicht nur einen Mittelwert der Molmassenverteilung sondern die vollständige Molmassenverteilung.

2.5 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Befindet sich ein Atom in einem Magnetfeld B_0, dann rotieren die Elektronen des Atoms um die Richtung des magnetischen Feldes. Diese Rotation erzeugt ebenfalls ein kleines magnetisches Feld mit entgegengesetztem Feldvektor. Die Stärke des „effektiven Magnetfeldes“ B um den Kern ist somit um einen

Bruchteil σ geringer als das angelegte Magnetfeld B_0. Es wird hier von der „Entschirmung“ des Kernes gesprochen.

$$B = B_0 (1-\sigma) \qquad \textit{Gl. 2.26}$$

Sowohl die Elektronendichte als auch die Art der Bindung beeinflussen σ und damit die Abschirmung und das effektive magnetische Feld am betreffenden Atom. Somit sind Atome über das sie umgebende effektive Feld unterscheidbar. Der NMR zugänglich sind Kerne mit einer ungeraden Spinquantenzahl I (z.B. ^{1}H oder ^{13}C mit jeweils I=1/2).
Über eine um die Probe angeordnete Spule kann ein Hochfrequenzfeld erzeugt werden, mit dem die Resonanzfrequenz der Kerne bestimmt werden kann. Die Resonanzfrequenz ν ist dabei abhängig von der Magnetfeldstärke. Je stärker ein Kern abgeschirmt ist, desto größer muß das äußere Hochfrequenzfeld sein, um die Kerne zur Resonanz anzuregen. Um für unterschiedliche Magnetfeldstärken vergleichbare Aussagen treffen zu können, wurde die „chemische Verschiebung“ δ eingeführt, die definiert ist als:

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{Ref})}{\nu_{Ref}} \cdot 10^{-6} \qquad \textit{Gl. 2.27}$$

δ wird in ppm angegeben. ν_{Ref} ist die Resonanzfrequenz eines Standards. Meist wird als Standard Tetramethylsilan ($Si(CH_3)_4$) (TMS) verwendet. Chemisch gleiche Atome in „gleicher Umgebung“ haben die gleiche chemische Verschiebung und werden „*äquivalent*“ genannt. Sich nahe Kerne, die nicht äquivalent sind (bis 3 Bindungslängen) beeinflussen sich zusätzlich in ihrem effektiven Feld B. Dieser Effekt wird „*Kopplung*“ genannt. Die Kopplung sorgt für eine Aufspaltung des Signals in „*Multipletts*“.
Eine Auftragung von Intensität der Resonanz gegen die chemische Verschiebung δ erlaubt eine Charakterisierung der Probe in Bezug auf die vorhandenen Umgebungen der Kerne, worüber schließlich eine Aussage zur Struktur möglich ist.

2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der prinzipielle Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskopes ist zu dem eines Durchlichtmikroskopes nahezu äquivalent. Ein Vergleich ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

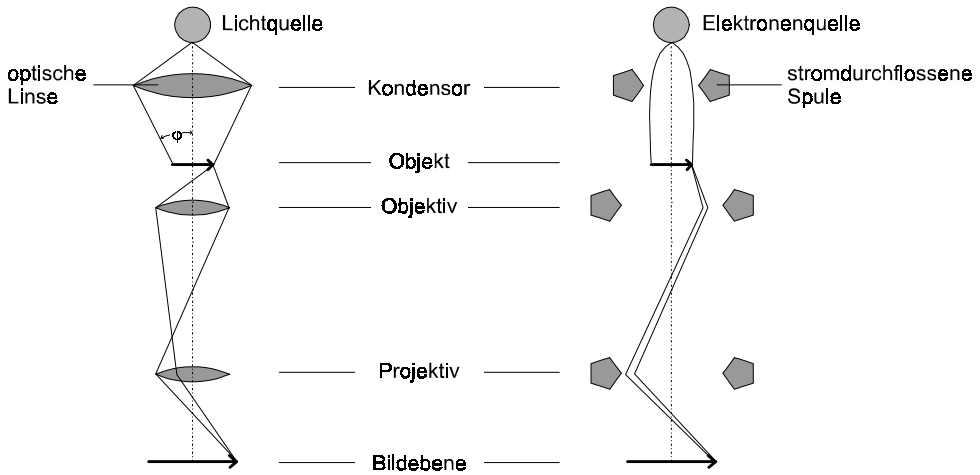


Abbildung 2.11 Vergleich des Strahlengangs bei einem Durchlichtmikroskop (links) und einem Transmissionselektronenmikroskop (rechts). φ: Winkel zwischen Randstrahl und optischer Achse

Die Elektronenmikroskopie ist mit höherem Präparationsaufwand verbunden als die Lichtmikroskopie, erreicht jedoch wesentlich höhere Vergrößerungen durch ein stärkeres Auflösungsvermögen. Mit Lichtmikroskopen sind Vergrößerungen bis zu einem Faktor 1000 möglich, dann reicht deren Auflösungsvermögen nicht mehr aus. Das Auflösungsvermögen g ist nach ABBE durch die Wellenlänge des Lichtes λ sowie die Numerische Apertur N.A. definiert als:

$$g = \frac{N.A.}{\lambda} \quad \text{mit } N.A. = n \cdot \sin(\varphi) \qquad \textit{Gl. 2.28}$$

Die Numerische Apertur wird durch den Brechungsindex n des Mediums (z.B. Luft oder ein Öl bei Immersionsobjektiven) zwischen Objekt und Objektiv und

dem Winkel zwischen optischer Achse und Randstrahl des Objektivs bestimmt. Bei einem gegebenen Auflösungsvermögen g können zwei Punkte im Abstand 1/g gerade noch unterschieden werden. Die Wellenlänge λ des verwendeten „Lichtes“ (das ist beim Elektronenmikroskop der Elektronenstrahl) ist nach DEBROGLIE gegeben durch das Verhältnis aus PLANCK-Konstante h, dem Impuls $p = m \cdot v$ und der Masse m des Elektrons.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \qquad \textit{Gl. 2.29}$$

Die Geschwindigkeit v des Elektrons ist abhängig von seiner vorherigen Beschleunigung. Wird ein Elektron durch eine Potentialdifferenz U beschleunigt, so hat es die kinetische Energie $E_{kin} = U \cdot e$. Die kinetische Energie ist gegeben durch:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin}}{m}} \qquad \textit{Gl. 2.30}$$

Mit Gl. 2.29 und Gl. 2.30 ergibt sich:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \approx \frac{1{,}24}{\sqrt{U}} \qquad \textit{Gl. 2.31}$$

Das Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops ermöglicht normalerweise Objekte bis zu einer minimalen Größe von etwa 5 nm zu beobachten. Es gibt auch ultrahochauflösende Elektronenmikroskope mit entsprechend höherem Auflösungsvermögen. Bei der TEM wird das Objekt von einem Elektronenstrahl durchdrungen, welcher dann im unteren Teil des Mikroskopes auf einem fluoreszierenden Schirm ein Abbild der Probe erzeugt. Der Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische Linsen (Spulen) gebündelt. Aufgrund der geringen Durchdringungstiefe der Elektronen durch Materie müssen die Objekte sehr dünn sein. Es werden deshalb normalerweise Dünnschnitte der zu untersuchenden Probe mit dem Ultramikrotom angefertigt. Es kann aber auch die eingefrorene Probe gebrochen und eine Replik der Bruchfläche durch Bedampfung erzeugt werden („*Gefrierbruchtechnik*“). Zur Untersuchung der Blockcopolymermizellen reicht es sogar aus einen Tropfen

einer stark verdünnten Lösung auf ein mit einem Kohlenstoffilm überzogenes Trägernetzchen aus Kupfer aufzuträufeln und eintrocknen zu lassen.

2.7 Röntgen- und Neutronenstreuung

Die Streuung von elektromagnetischen Wellen stellt ein wichtiges Werkzeug für die Kolloid- und Polymerchemie dar. Streumethoden ermöglichen den Einblick in ein kolloidales System auf verschiedenen Längenskalen. Durch die Wahl von Wellenlänge und Beobachtungswinkel kann eine Auflösung von atomarer Ebene bis hin zum Gesamtteilchen (bis ungefähr 100 nm) erreicht werden. Ein Streuexperiment wird durchgeführt, indem man eine elektromagnetische Welle auf eine Probe auftreffen läßt und die Intensität des gestreuten Strahls in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ mißt. Neben der in Abbildung 2.12 skizzierten Anordnung in Transmission werden auch Streuexperimente in Reflexion durchgeführt.

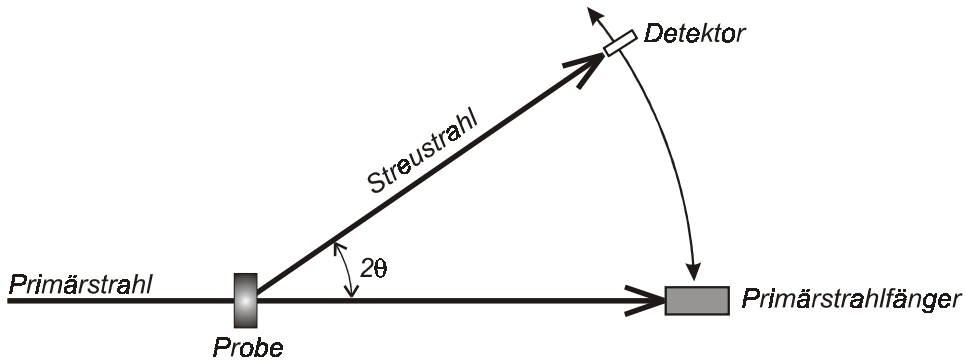


Abbildung 2.12 Schematische Darstellung eines Streuexperimentes

Zur Detektion der Streukurve (winkelabhängige Intensitätsverteilung) werden Zählrohre, 1D- oder 2D-ortsempfindliche Zähler, Filmaufnahmen oder *Imaging Plates* verwendet. Die Streuung erfolgt je nach verwendeter Strahlung am Elektronensystem (Röntgen- und Lichtstreuung) oder den Atomkernen (Neutronenstreuung) der Probe. Die Streuung erfolgt hierbei normalerweise

elastisch. Das heißt, daß die einfallende und die gestreute Welle die gleiche Wellenlänge haben. Die störende *inelastische* Streuung (COMPTON-Streuung) muß abgezogen werden. Das Streubild wird durch Interferenz der gebeugten kohärenten Wellen erzeugt. Abbildung 2.13 veranschaulicht das Auftreten von Interferenzeffekten. Es gilt nach BRAGG:

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \cdot \sin\theta}{\lambda} \qquad \textit{Gl. 2.32}$$

Es entstehen dort Reflexe (=Intensitätsmaxima), wo es infolge eines Gangunterschiedes $\Delta = \overline{st} + \overline{tu}$ von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ zu konstruktiver Interferenz kommt. Die Entstehung des Gangunterschiedes ist in Abbildung 2.13 verdeutlicht. Der Gangunterschied wird bestimmt durch den Streuwinkel 2θ und den Abstand d der „Streuebenen".

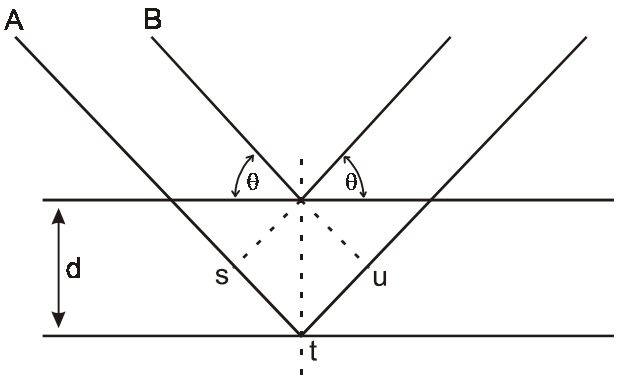


Abbildung 2.13 *Skizze zur BRAGGschen Gleichung.*
A,B: Röntgenstrahlen, d: Abstand der Streuebenen, θ: halber Streuwinkel, st + tu: Gangunterschied der reflektierten Strahlen

Aus Gl. 2.32 lassen sich die folgenden wichtigen Schlüsse ziehen:

- Kleine Strukturen erscheinen bei großen Winkeln. Große Strukturen erscheinen bei kleinen Winkeln („reziproker Raum").

- Damit überhaupt Streuwinkel in einem experimentell erfaßbaren Bereich auftreten, muß die verwendete Wellenlänge λ von vergleichbarer Größenordnung wie die Dimensionen der zu untersuchenden Struktur sein.

Kolloidale oder polymere Systeme besitzen räumliche Ausdehnungen im Bereich von etwa 1 - 100 nm. Elektromagnetische Strahlung mit dieser Wellenlänge wird jedoch von der Materie sehr stark absorbiert. Um solche Strukturen trotzdem untersuchen zu können, muß man zu einer Strahlung mit eigentlich zu kleiner Wellenlänge greifen. Das ist beispielsweise Cu-K_α Strahlung mit λ = 0,154 nm. Wie aus der BRAGG-Gleichung (Gl. 2.32) ersichtlich ist, werden nun die für diese Strahlung eigentlich zu großen Strukturen nur bei sehr kleinen Winkeln streuen. Dies bezeichnet man als „*Kleinwinkelstreuung*".
Fällt ein monochromatischer Röntgenstrahl auf zwei Elektonen mit den Ortsvektoren $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$, deren Abstand durch $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ gegeben ist, dann ergibt sich für den Gangunterschied ξ:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = \vec{r} \cdot \vec{S}_0 - \vec{r} \cdot \vec{S} = \vec{r} \cdot \left(\vec{S}_0 - \vec{S}\right) \qquad \textit{Gl. 2.33}$$

$\vec{S}_0$ und $\vec{S}$ sind die Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden bzw. gebeugten Strahls. Es herrscht somit eine Phasenverschiebung φ von:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \qquad \textit{Gl. 2.34}$$

zwischen den beiden gestreuten Wellen. Über die Ausbreitungsvektoren der einfallenden $(\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{S}_0)$ und der gestreuten Welle $(\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{S})$ ist der Streuvektor $\vec{q}$ definiert (vgl. Abbildung 2.14):

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda}(S - \vec{S}_0) \qquad \textit{Gl. 2.35}$$

Für den Betrag des Streuvektors q gilt in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ :

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \textit{Gl. 2.36}$$

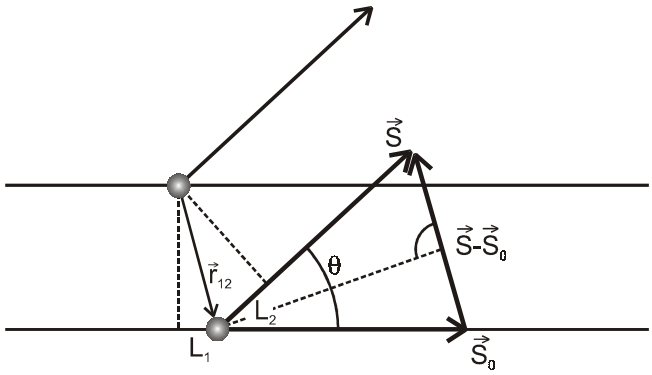


Abbildung 2.14 Streuung an zwei Streuzentren

Die Gesamtstreuung der Probe setzt sich nun aus der Summe aller Streuamplituden zusammen. Wird die Amplitude der einzelnen gestreuten Welle mit Eins angenommen, so liefert jedes Streuzentrum einen Beitrag von $e^{-i\vec{q}r}$. Die "Dichteverteilung" der Streuzentren im Teilchen wird durch $\rho(\vec{r})$ beschrieben. Die Gesamtstreuamplitude $A(\vec{q})$ ergibt sich durch die Integration über alle Streuzentren:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot d^3\vec{r} \qquad \textit{Gl. 2.37}$$

Experimentell gemessen wird jedoch nicht die komplexe Amplitude $A(\vec{q})$ sondern die Intensität $I(\vec{q})$:

$$I(q) = \left\langle \left| A(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle \qquad \textit{Gl. 2.38}$$

Die Notation $\langle ... \rangle$ bedeutet die zeitliche Mittelung der Intensitäten, da die Messung lang im Vergleich zur Systemdynamik ist ($\vec{q} \rightarrow q$).
Gl. 2.37 ist eine aus der Mathematik bekannte Funktion und wird als FOURIER-Transformation bezeichnet. Das bedeutet, daß die Streuamplitude die FOURIER-Transformierte der Streuzentren-Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ ist. Ein weitere wichtige mathematische Operation in diesem Zusammenhang ist die Faltung. Die Faltung zweier Funktionen $f(\vec{r})$ und $g(\vec{r})$ ist definiert als:

$$f(\vec{r}) * g(\vec{r}) = \int f(\vec{r}') \cdot g(\vec{r} - \vec{r}') \cdot d^3\vec{r}' \qquad \textit{Gl. 2.39}$$

Die Faltung der Funktionen $f(\vec{r})$ und $g(\vec{r})$ im realen Raum entspricht einer Multiplikation ihrer FOURIER-Transformierten $F(\vec{q})$ und $G(\vec{q})$ im reziproken Raum:

$$f(\vec{r}) * g(\vec{r}) \xleftrightarrow{F.T.} F(\vec{q}) \cdot G(\vec{q}) \qquad \textit{Gl. 2.40}$$

Die Übertragung des Faltungstheorems (Gl. 2.40) auf die Beziehung zwischen komplexer Amplitude und Intensität (Gl. 2.38) ergibt:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A^{+}(\vec{q}) \xleftrightarrow{F.T.} \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) \equiv \rho^{*2}(\vec{r}) \equiv P(\vec{r}) \qquad \textit{Gl. 2.41}$$

Der Übersichtlichkeit halber soll in Abbildung 2.15 noch einmal der Zusammenhang zwischen den in der Streuung verwendeten Funktionen gegeben werden. Sowohl Streuamplitude $A(q)$ und Streuzentrendichte des Systems $\rho(r)$, als auch Streuintensität $I(q)$ und Paarkorrelationsfunktion $P(r)$ bilden FOURIER-Transformiertenpaare. Die Intensität $I(q)$ resultiert aus der Absolutquadratbildung der Streuamplitude $A(q)$. $P(r)$ ergibt sich aus $\rho(r)$ durch Selbstfaltung.
Die Streuung von Teilchen wird durch den „*Formfaktor*“ $P(q)$ beschrieben. Der Formfaktor darf dabei nicht mit der Paarkorrelationsfunktion $P(r)$ verwechselt werden.

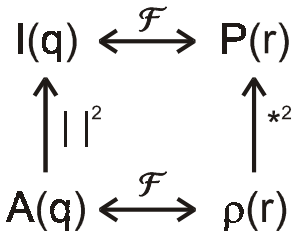


Abbildung 2.15 Zusammenhang zwischen den Funktionen im realen (r-Raum) und reziproken Raum (q-Raum)

Für kugelförmige Teilchen homogener Dichte mit einem Radius R läßt sich der Formfaktor P(q) nach Gl. 2.42 berechnen und ist in Abbildung 2.16 aufgetragen.

$$I(q) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 = P(q) = \text{„}\textit{Formfaktor}\text{“} \qquad \textit{Gl. 2.42}$$

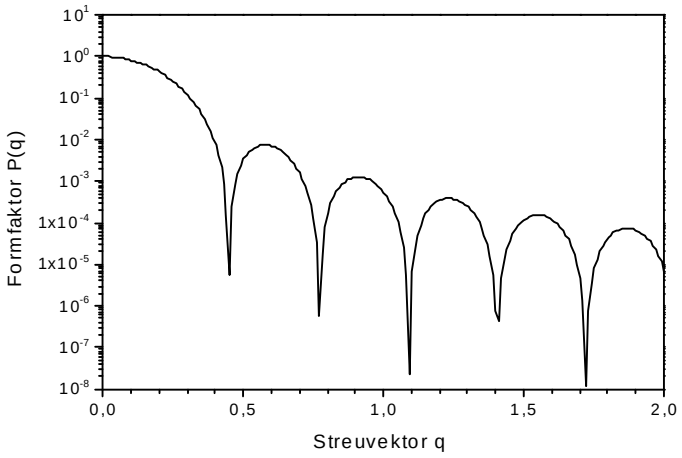


Abbildung 2.16 Darstellung des Kugelformfaktors nach Gl. 2.42

Formfaktoren für kompliziertere Teilchenmorphologien sind in dem Artikel von PEDERSEN *et al.* [39] zusammengefaßt. Beim Übergang zu konzentrierteren Systemen muß neben dem Formfaktor P(q) noch ein interpartikulärer

„*Strukturfaktor*“ S(q) berücksichtigt werden. Dieser wird durch die Anordnung der Partikel zueinander bestimmt. Ein allgemeiner Ausdruck für I(q) ist nach [40]:

$$I(q) = \frac{N}{V} b^2 P(q) S(q) \qquad \textit{Gl. 2.43}$$

N ist hierbei die Teilchenzahl im Volumen V. Der Kontrastfaktor b ist je nach Streumethode unterschiedlich. Bei der Röntgenstreuung ist er eine Funktion der Elektronendichteverteilung im System, bei der Lichtstreuung hängt er von der Polarisierbarkeit des Elektronensystems ab. Bei der Neutronenstreuung ist er abhängig von der Atomkernart. Es gilt bei gegebenem Abstand R von Probe zu Detektor und mit einem isotopenspezifischen Parameter a:

$$b^2 = \left(\frac{a}{R} \right)^2 \qquad \textit{Gl. 2.44}$$

2.7.1 Auswerteverfahren für Kern/Schale-Teilchen

Die Auswertung der Streukurven der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) ermöglicht die Beschreibung des mizellaren Systems. Zur Auswertung der Streuergebnisse ist wie bei allen Streuexperimenten eine Modellannahme notwendig. Die Elektronenmikroskopie (siehe Kapitel 4.2) gibt bereits einen ersten Hinweis auf die Kern/Schale-Struktur der Aggregate. Für den Kern kann aufgrund der Hydrophobizität des Polybutadiens eine kompakte Struktur, vergleichbar mit der in einer Schmelze, angenommen werden. Weiterhin wird davon ausgegangen, daß der Kern nicht mit dem Lösungsmittel Wasser gequollen ist. Für die Hülle wird in Lösung aufgrund theoretischer Überlegungen zu solchen „*Polymer-Brushes*“ auf Oberflächen von einem Dichteprofil ρ(r) der Form:

$$\rho(r) \sim r^{-2(d-1)/3} \qquad \textit{Gl. 2.45}$$

ausgegangen [41, 42]. Die Dimensionalität d gibt an, ob es sich um planare (d = 1), zylindrische (d = 2) oder sphärische (d = 3) Oberflächen handelt. Somit ist für die sphärischen Mizellen ein Profil der Form $\rho(r) \sim r^{-4/3}$, oder allgemeiner $\rho(r) \sim r^{-\alpha}$, zu erwarten.

Aus diesem Ansatz ergibt sich für das Dichteprofil ρ(r) bei gegebenem Kernradius R_C, Mizellradius R_m, Kerndichte ρ_C und Hüllendichte ρ_G am Übergang Kern/Schale (= Grenzflächendichte):

$$\rho(r) \sim \begin{cases} \rho_{Kern} & 0 \le r \le R_C \\ \rho_G \cdot r^{-\alpha} & \text{für} \quad R_C < r \le R_m \\ 0 & R_m < r \end{cases} \qquad \textit{Gl. 2.46}$$

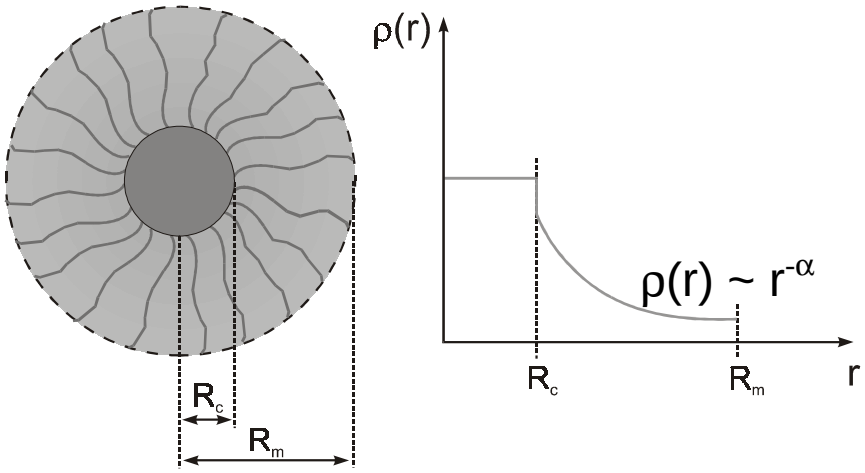


Abbildung 2.17 Schema eines Dichteprofils eines Kern/Schale-Teilchens

Das Modell einer sphärischen Mizelle mit dem zugehörigen Dichteprofil ist in der Abbildung 2.17 schematisch dargestellt. Die Auswertung der SANS-

Meßdaten für ein solches Kern/Schale-Teilchen erfolgt nach dem Formalismus von FÖRSTER und BURGER [43], welcher nun kurz beschrieben werden soll.
Der Formfaktor P(q) ist das Betragsquadrat der Streuamplitude A(q), welche wiederum die FOURIER-Transformierte (Φ) der Dichteverteilung ρ(r) in allen Raumrichtungen d ist (vergleiche Abbildung 2.15):

$$A(q)=\Phi\{\rho(r)\}=\int\left\langle\ \rho(r)\right\rangle_d\left\langle e^{iqr}\right\rangle_d\left\langle d^d r\right\rangle_d \qquad \textit{Gl. 2.47}$$

Für ein einfaches „segmentiertes“ Dichteprofil der Form:

$$\rho(r)\sim\begin{cases}\rho_1(r) & \text{für } R_0\le r<R_1\\ \rho_2(r) & R_1\le r<R_2\\ \quad\ldots. & \\ \rho_{N+1}(r) & R_N\le r<R_{N+1}\end{cases} \qquad \textit{Gl. 2.48}$$

kann die komplexe Amplitude A(q) als Summe der FOURIER-Transformierten Dichteprofile jedes einzelnen Segmentes dargestellt werden als:

$$A(q)=\frac{\sum_{i=1}^{N+1}A(q,R_i,R_{i-1})}{\sum_{i=1}^{N+1}V(R_i,R_{i-1})} \qquad \textit{Gl. 2.49}$$

Dabei gilt für die komplexen Amplituden:

$$A(q,R_i,R_{i-1})=\int\ \rho(r)\left\langle e^{iqr}\right\rangle_d\left\langle d^d r\right\rangle_d \qquad \textit{Gl. 2.50}$$

sowie für die Volumenelemente:

$$V(R_i,R_{i-1})=\int\ \rho(r)\left\langle d^d r\right\rangle_d \qquad \textit{Gl. 2.51}$$

Die Gl. 2.50 und Gl. 2.51 lassen sich als sogenannte *hypergeometrische Funktionen* ${}_PF_Q$ umschreiben [44]. Hypergeometrische Funktionen stellen Reihenentwicklungen dar, die mit dem Computer einfach berechnet werden können und sich dementsprechend komfortabel in entsprechenden *Fit*-Programmen verwenden lassen:

$$A(q,R) = \int_0^R \rho(r)\ {}_0F_1\left(\frac{d}{2};-\frac{q^2r^2}{4}\right)\frac{2\cdot\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}r^{d-1}dr \qquad \textit{Gl. 2.52}$$

und

$$V(R) = \int_0^R \rho(r)\cdot\frac{2\cdot\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}r^{d-1}dr \qquad \textit{Gl. 2.53}$$

Dabei gilt:

$${}_PF_Q(a,b;x) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\prod_{j=1}^{P}(a_j)_n}{\prod_{k=1}^{Q}(b_k)_n}\frac{x^n}{n!} \qquad \textit{Gl. 2.54}$$

Die Funktion ${}_PF_Q(a,b;x)$ konvergiert für alle $P < Q$. Die sogenannten POCHHAMMER-Fakultäten $(a)_n$ und $(b)_n$ lassen sich über eine Rekursion nach Gl. 2.55 mit dem Computer einfach berechnen.

$$(a)_n \equiv \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \equiv a(a+1)(a+2)\ldots(a+n-1) \qquad \textit{Gl. 2.55}$$

Ausgehend von einem Dichteprofil des Typs

$$\rho(r) = \rho_i\left(\frac{r}{R_{i-1}}\right)^{\alpha_i} \qquad \textit{Gl. 2.56}$$

führt Einsetzen in Gl. 2.49 und anschließende Integration zu:

$$P(q) = V_\alpha(R)\ {}_1F_2\left(\frac{d+\alpha}{2}, \frac{d}{2}, \frac{d+2+\alpha}{2}; -\frac{q^2R^2}{4}\right) \qquad \textit{Gl. 2.57}$$

mit

$$V_\alpha(R) = \frac{2\cdot\pi^{d/2}}{(d+\alpha)\cdot\Gamma(d/2)} R^{d+\alpha} \qquad \textit{Gl. 2.58}$$

In den Formfaktor muß weiterhin die Polydispersität der Teilchen einbezogen werden, was durch die Mittelung über eine SCHULZ-ZIMM-Verteilung h(R) mit dem mittleren Radius <R> und dem Parameter der Verteilung z erfolgt:

$$h(R) = \frac{(z+1)^{(z+1)} R^z}{\langle R\rangle^{z+1}\Gamma(z+1)} \exp\left[-(z+1)\frac{R}{\langle R\rangle}\right] \qquad \textit{Gl. 2.59}$$

Die Standardabweichung ist $\sigma = (z+1)^{-1/2}$. Für den über die SCHULZ-ZIMM-Verteilung gemittelten Formfaktor $\langle P(q,R)\rangle$ gilt damit:

$$\langle P(q,R)\rangle = \int_0^\infty h(R)\, A(q,R)^2\, dR \qquad \textit{Gl. 2.60}$$

Der Formfaktor für Mizellen mit einem gegebenem algebraischen Dichteprofil kann nun berechnet werden. Die für die Auswertung eingesetzten Formfaktoren sind in Tabelle 2.3 angeben.

Im Bereich großer q-Werte sind weiterhin Fluktuationen der Mizellhülle zu beachten, welche ebenfalls einen Beitrag zur Streuintensität geben. Diese Fluktuationen können als additiver Beitrag zum Formfaktor betrachtet werden, wenn deren Längenskala deutlich unterschiedlich zu der Längenskala des Mizelle ist:

$$P(q) = P_{Mizelle}(q) + P_{Fluktuationen}(q) \qquad \textit{Gl. 2.61}$$

Die Längenskala der Fluktuationen wird durch die sogenannte „*Blob*"-Größe ξ beschrieben [45]. Wenn die *Blob*-Größe im Bereich der charakteristischen Mizellgrößen liegt, dann kommt es zu Kreuztermen, welche die Additivität verhindern, jedoch berücksichtigt werden können [46].

Tabelle 2.3 Formfaktoren für die Auswertung der SANS-Meßdaten

Bereich	*Formfaktor P(q)*
Kern	$P_{Kern}(q) = \left\langle \left[{}_0F_1\left(\frac{3}{2};-\frac{q^2R_c^2}{4}\right)\right]^2 \right\rangle$
Schale	$P_{Hülle}(q) = \frac{1}{c}\left\{p_1^{-2(d+\alpha_2)}\left\langle \left[{}_1F_2\left(a_{\alpha_2},b_{\alpha_2};x_1\right)\right]^2\right\rangle + \left\langle \left[{}_1F_2\left(a_{\alpha_2},b_{\alpha_2};x_1\right)\right]^2\right\rangle - 2p_1^{-(d+\alpha_2)}\left\langle {}_1F_2\left(a_{\alpha_2},b_{\alpha_2};x_1\right){}_1F_2\left(a_{\alpha_2},b_{\alpha_2};x_2\right)\right\rangle\right\}$ *mit* $c = p_1^{-2(d+\alpha_2)} - 2p_1^{-(d+\alpha_2)} + 1$
Mizelle	$P_{Mizelle}(q) = \left(\frac{\frac{b_c}{3}{}_0F_1\left(\frac{3}{2};-\frac{q^2R_C^2}{4}\right) - \frac{b_s}{3-\alpha}{}_1F_2\left(\frac{3-\alpha}{2};\frac{3}{2};\frac{5-\alpha}{2};-\frac{q^2R_C^2}{4}\right)}{\frac{b_c}{3} - \frac{b_s}{3-\alpha} + \left(\frac{R_C}{R_M}\right)^{\alpha-3}\frac{b_s}{3-\alpha}} + \frac{\left(\frac{R_C}{R_M}\right)^{\alpha-3}\frac{b_s}{3-\alpha}\,{}_1F_2\left(\frac{3-\alpha}{2};\frac{3}{2};\frac{5-\alpha}{2};-\frac{q^2R_C^2}{4}\right)}{\frac{b_c}{3} - \frac{b_s}{3-\alpha} + \left(\frac{R_C}{R_M}\right)^{\alpha-3}\frac{b_s}{3-\alpha}} \right)^2$

mit ${}_PF_Q$: hypergeometrische Funktion; R_C: Kernradius; R_M: Gesamtradius (MIzelle); b_c: Kernkontrast; b_s: Hüllenkontrast; α: Exponent des Hüllendichteabfalls p_i: Radienverhältnis (i-tes Segment zum Gesamtradius); q: Streuvektor

2.8 Rheologie

Die Rheologie ist die Lehre der Fließ- und Deformationseigenschaften der Stoffe. Bei rheologischen Messungen wirkt eine Kraft auf eine Probe ein und die Deformationen wird registriert. Alternativ ist auch der umgekehrte Weg möglich. Darüber können die mechanischen Eigenschaften bestimmt werden. Es werden zwei Grenzfälle im mechanischen Verhalten unterschieden. Zum einen das *perfekt elastische* Verhalten (Festkörperverhalten) und zum anderen das *rein viskose* Verhalten (Flüssigkeitsverhalten). Beim perfekt elastischen Verhalten kehrt der Körper nach der Deformation in die ursprüngliche Form zurück und die für die Deformation notwendige Arbeit wird vollständig wieder freigesetzt (siehe Abbildung 2.18). Nach HOOKE kann das beschrieben werden als:

$$\tau = G \cdot \frac{\Delta x}{\Delta h} = G \cdot \tan(\gamma) \approx G \cdot \gamma \qquad \textit{Gl. 2.62}$$

Die Schubspannung τ ist proportional zur Deformation $\Delta x/\Delta h$. Die Proportionalitätskonstante ist der Elastizitätsmodul G. Für kleine Deformationen γ kann der Ausdruck $\tan(\gamma)$ durch γ ersetzt werden.

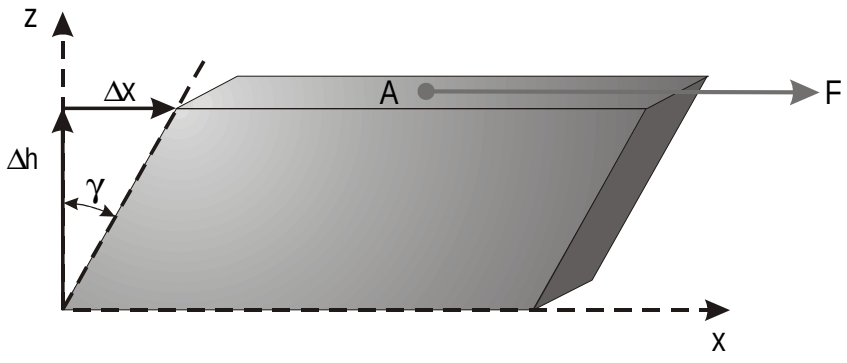


Abbildung 2.18 Deformation eines Probenkörpers zur Veranschaulichung des elastischen Verhaltens eines Festkörpers

Beim rein viskosen Verhalten ist die Schubspannung τ proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$. Es gilt nach NEWTON:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{mit} \quad \dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dz} \qquad \textit{Gl. 2.63}$$

Proportionalitätskonstante ist die Viskosität η. Eine Platte mit der Fläche A wird durch eine Flüssigkeit bewegt. Die unterschiedlich schnell laminar fließenden Flüssigkeitsschichten erzeugen den Geschwindigkeitsgradienten $\dot{\gamma}$ (Abbildung 2.19).

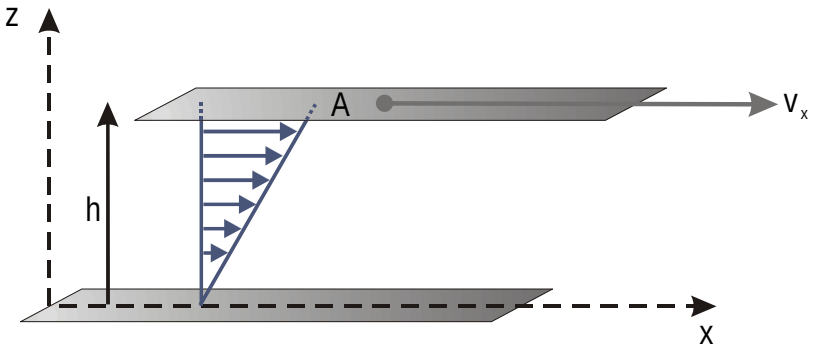


Abbildung 2.19 Veranschaulichung der Ausbildung eines Geschwindigkeitsgradienten in einer rein viskosen Flüssigkeit

2.8.1 Viskosimetrie

Strömt eine Flüssigkeit (Probe) durch Einwirkung einer Druckdifferenz Δp durch eine Kapillare, so bildet sich in der Flüssigkeit ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus (siehe Abbildung 2.20).

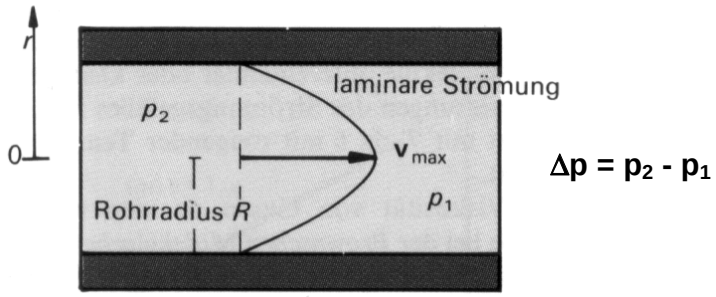


Abbildung 2.20 Aufbau eines parabolischen Geschwindigkeitsprofiles bei der Kapillarströmung.

Nach POISEUILLE kann dieses Geschwindigkeitsprofil beschrieben werden mit:

$$v(r) = \frac{\Delta p \cdot R^2}{4 \cdot \eta \cdot L} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \qquad \textit{Gl. 2.64}$$

Das Profil wird bestimmt durch das Druckgefälle Δp, die Viskosität η der Probe, den Kapillarradius R, die Kapillarlänge L und den Abstand r zur Kapillarachse. Jeder Kreisring transportiert im Zeitintervall dt das Flüssigkeitsvolumen $dV = v(r) \cdot dt \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr$. Die Integration über alle Kreisringe ergibt das in der Zeit Δt durchgeflossene Gesamtvolumen V:

$$\frac{V}{\Delta t} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{\Delta p \cdot R^4}{\eta \cdot L} \Rightarrow \eta = K \cdot \Delta p \cdot \Delta t \quad \text{mit} \quad K = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot \Delta V \cdot L} \qquad \textit{Gl. 2.65}$$

Gl. 2.65 wird HAGEN-POISEUILLE-Gesetz genannt. Die Konstante K ist durch das Viskosimeter bestimmt.
In dieser Arbeit wurden 2 verschiedene viskosimetrische Meßaufbauten verwendet:

- die Bestimmung der relativen Viskositäten mit Hilfe eines UBBELOHDE-Viskosimeters durch Bestimmung der Durchlaufzeiten
- die Bestimmung der absoluten Viskositäten mittels eines Kapillar-Rheometers der Firma VILASTIC (VE-System).

Da bei Verwendung eines UBBELOHDE-Viskosimeters Δp nicht direkt meßbar ist, wird es durch den hydrostatischen Druck $\Delta p = \rho g L$ ersetzt. Bei der Verwendung des VILASTIC VE wird ein bestimmtes Volumen der zu vermessenden Probe durch Erzeugung eines Druckes Δp in der Probenkammer (siehe Abbildung 7.2) durch die Kapillare gepreßt, so daß über Gl. 2.65 direkt die Viskosität bestimmt werden kann. Werden relative Viskositäten $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ verwendet, braucht die instrumentelle Konstante K (vgl. Gleichung Gl. 2.65) nicht bekannt zu sein. Für Messungen mit dem UBBELOHDE-Viskosimeter ergibt sich η_{rel} dann unter der Annahme, daß in verdünnten Lösungen die Dichten der Lösung ρ und des Lösungsmittels ρ_0 annähernd gleich sind, durch das Verhältnis der Durchlaufzeit t für die Lösung und der Durchlaufzeit t_0 des reinen Lösungsmittels:

$$\eta_{rel} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \approx \frac{t}{t_0} \qquad \textit{Gl. 2.66}$$

Neben der relativen Viskosität η_{rel} werden noch die spezifische Viskosität η_{sp} und die reduzierte Viskosität η_{red} definiert:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad , \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad \textit{Gl. 2.67, Gl. 2.68}$$

Dabei ist C die Massenkonzentration des gelösten Stoffes in g/ml.

Die reduzierte Viskosität η_{red} ist eine charakteristische Größe des gelösten Polymers. Sie ist jedoch konzentrationsabhängig, so daß eine Extrapolation auf $c = 0$ notwendig ist: $[\eta] = \lim_{c \to 0} \eta_{red}$. [η] wird STAUDINGER-Index oder „*Grenzviskositätszahl*" genannt. Kann nicht linear (nach HUGGINS) auf [η] extrapoliert werden, so gibt es weitere empirische Reihenentwicklungen, die hierfür verwendet werden können.

HUGGINS	$\eta_{red} = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k_H \cdot c + ...$	*Gl. 2.69*
MARTINS	$\lg \eta_{red} = \lg[\eta] + [\eta] \cdot k_M \cdot c + ...$	*Gl. 2.70*
KRÄMER	$\frac{\ln \eta_{red}}{c} = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k_K \cdot c + ...$	*Gl. 2.71*
SCHULZ-BLASCHKE	$\eta_{red} = [\eta] + [\eta] \cdot k_{SB} \cdot \eta_{sp} + ...$	*Gl. 2.72*

Es wird dabei die am besten die Meßwerte wiedergebende Reihe für die Extrapolation gewählt. Bei Homopolymeren gibt es einen Zusammenhang zwischen [η] und der Molmasse M. Dieser wird von der MARK-KUHN-HOUWINK-SAKURADA-Gleichung beschrieben:

$$[\eta] = K_v \cdot M^{\alpha} \qquad \textit{Gl. 2.73}$$

Der Exponent α liegt im Bereich von 0 (starre Kugeln) bis 2 (unendlich lange Stäbchen). Makromoleküle in Lösung (Knäuel) haben üblicherweise ein α von 0,5 bis 0,8. Eine Besonderheit bei der Viskosimetrie von Polyelektrolyten ist, daß den Lösungen ein niedermolekularer Elektrolyt (z.B. NaCl) zugesetzt wird. Der Elektrolyt verhindert durch die Abschirmung der ionischen Gruppen eine zu große intra- und intermolekulare elektrostatische Wechselwirkung der Makromoleküle. Das wird als „Polyelektrolyteffekt" bezeichnet [47]. Der Polyelektrolyteffekt bewirkt sonst bei niedrigen Polymerkonzentrationen einen Anstieg der Viskosität, welcher die genaue Extrapolation der Meßreihe auf $c = 0$ stark erschwert. Genauere Untersuchungen zum Polyelektrolyteffekt und seinem Ursprung sind in der Dissertation von BRIEL [48] zu finden.

2.8.2 Dynamisch-Mechanische Messungen

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einer Kegel-Platte-Geometrie oder mit einem Doppelspalt-Meßsystem (COUETTE-Anordnung) durchgeführt. Die beiden Meßsysteme sind in Abbildung 2.21 schematisch dargestellt.

I) II)

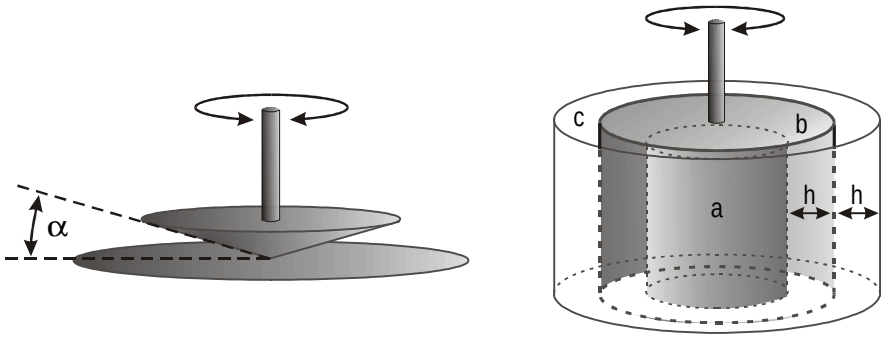


Abbildung 2.21 Veranschaulichung der I) Kegel-Platte und II) COUETTE Meßanordnung

Die Probe wird in den Spalt zwischen dem beweglichen Teil (Kegel bzw. Zylinder b) und dem starren Teil (Platte bzw. Zylinder a und c) gegeben. Die Wahl der Kegel-Platte Geometrie ergibt sich aus einem praktischen Vorteil. Normalerweise steigt die Scherrate, der die Probe ausgesetzt ist, bei einer Platte-Platte-Geometrie mit zunehmenden Radius an. Das hat eine inhomogene Scherratenverteilung in der Probe zur Folge. Durch die Öffnung des Kegels um den Winkel α wird aber gleichzeitig bei größerem Radius der Probenspalt vergrößert, was der Erhöhung der Scherrate entgegenwirkt und die Scherrate somit über die gesamte Probe konstant ist. Die Doppelspalt-Anordnung eignet sich besonders für sehr niedrigviskose Proben. Für reproduzierbare rheologische Messungen muß darauf geachtet werden, daß die Deformation der Probe sehr klein gehalten wird. Zu große Deformationen γ führen zu einem Verlassen des „*linear-viskoelastischen*“ Bereiches, was bedeutet, daß die

Meßgrößen (z.B. G' und G") nicht mehr unabhängig von γ sind. Zu kleine Deformationen führen aber zu meßtechnischen Problemen. Die genaue Erfassung der Deformation ist nicht mehr möglich („Auflösung" der Messung). Es muß also bei maximal möglicher Deformation γ, jedoch noch innerhalb des *linear-viskoelastischen* Bereiches, gemessen werden.

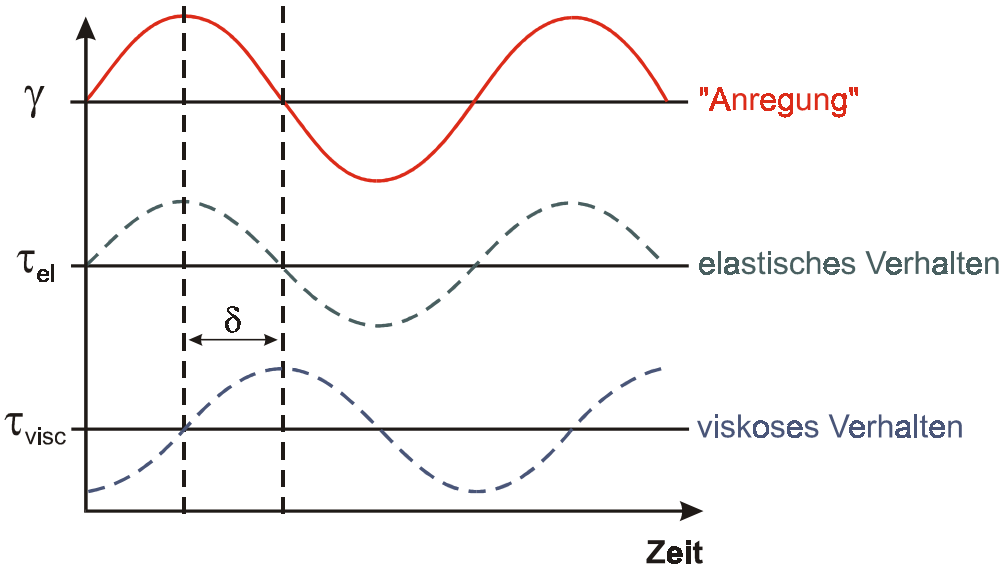


Abbildung 2.22 Anregung und Antwort einer Probe

Für die Messung der dynamisch mechanischen Eigenschaften wird die Probe mit einer um eine Ruhelage oszillierenden Bewegung deformiert (γ, „Anregung"). Die resultierende Schubspannung τ eines perfekt elastischen Festkörpers ist mit der Deformation γ in Phase, da nach HOOKE τ proportional zu γ ist (vergleiche Gl. 2.62). Für rein viskose Proben ergibt sich eine Phasenverschiebung δ um 90°, da hier dv_x/dz ein Maximum erreicht (siehe Abbildung 2.22). Für viskoelastische Proben gilt deswegen, daß $0 \le \delta \le 90$. Es gilt:

„Anregung": $\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$ *Gl. 2.74*

„Antwort“: $$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$
$$= \underbrace{\tau_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\delta)}_{\text{in Phase mit } \gamma} + \underbrace{\tau_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta)}_{90° \text{ phasenverschoben zu } \gamma} \qquad \textit{Gl. 2.75}$$

Die „Antwort“ τ der Probe ist zerlegbar in einen elastischen (τ') und einen viskosen (τ'') Anteil:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \cdot \sin(\omega t) + \tau_0'' \cdot \cos(\omega t) \qquad \textit{Gl. 2.76}$$

Der Vergleich von Gl. 2.75 und Gl. 2.76 zeigt:

$$\tau_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\delta) = \tau_0' \cdot \sin(\omega t) \quad \Rightarrow \quad \tau_0 = \frac{\tau_0'}{\cos(\delta)} \qquad \textit{Gl. 2.77}$$

$$\tau_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta) = \tau_0'' \cdot \cos(\omega t) \quad \Rightarrow \quad \tau_0 = \frac{\tau_0''}{\sin(\delta)} \qquad \textit{Gl. 2.78}$$

aus Gl. 2.77 und Gl. 2.78 folgt:

$$\frac{\tau_0''}{\tau_0'} = \tan(\delta) \qquad \textit{Gl. 2.79}$$

mit $\tau = G \cdot \gamma$ (nach HOOKE) kann das viskoelastische Verhalten nun durch die Phasenverschiebung δ ausgedrückt werden:

$$\frac{\tau_0''}{\tau_0'} = \tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \qquad \textit{Gl. 2.80}$$

G’ wird Speichermodul genannt und ist verknüpft mit der reversibel im System gespeicherten und damit wieder freisetzbaren Arbeit. Dagegen wird G’’ als Verlustmodul bezeichnet und ist ein Maß für die in der Probe „*dissipierten*“ (=irreversibel in Wärme umgewandelte) Arbeit. Durch die Phasenverschiebung

von 90° zwischen elastischem und viskosen Anteil können der komplexe Modul G* und die komplexe Viskosität η* eingeführt werden:

$$G^* = G' + iG'' \qquad \textit{Gl. 2.81}$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \qquad \textit{Gl. 2.82}$$

Der Zusammenhang zwischen G* und η* ist gegeben durch:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \qquad \textit{Gl. 2.83}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \qquad \textit{Gl. 2.84}$$

Die dynamisch mechanischen Eigenschaften von Polymerlösungen können oft mit dem MAXWELL-Modell beschrieben werden, welches als Modellvorstellung eine „Reihenschaltung“ aus einem viskosen Stoßdämpfer und einem elastischen Federelement darstellt.

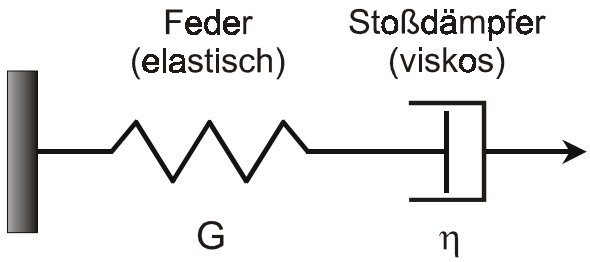


Abbildung 2.23 Das MAXWELL-Modell zur Beschreibung viskoelastischer Eigenschaften von Polymerlösungen

Das MAXWELL-Modell besitzt neben den elastischen und viskosen Eigenschaften, die durch G und η gegeben sind, noch eine charakteristische Zeit τ_1, welche die Relaxationseigenschaften der MAXWELL-Anordnung beschreibt. Die Frequenz-

abhängigkeit von Speichermodul G', Verlustmodul G'' und dynamischer Viskosität η' sind gegeben durch:

$$G'(\omega) = \frac{G\omega^2\tau_1^2}{1+\omega^2\tau_1^2} \qquad \textit{Gl. 2.85}$$

$$G''(\omega) = \frac{G\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} \qquad \textit{Gl. 2.86}$$

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta}{1+\omega^2\tau_1^2} \qquad \textit{Gl. 2.87}$$

In Abbildung 2.24 sind Speichermodul G', Verlustmodul G'' und die dynamische Viskosität η' als Funktion der Kreisfrequenz ω (ω = 2· π· ν) aufgetragen. Unterhalb einer charakteristischen Frequenz ν überwiegen die viskosen Eigenschaften des Modells um dann oberhalb dieser abzufallen und in ein elastisches Verhalten überzugehen.

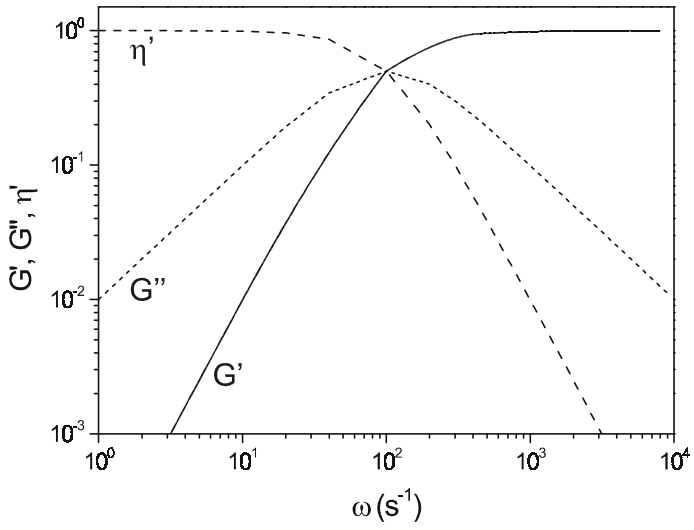


Abbildung 2.24 Frequenzabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul, sowie die der dynamischen Viskosität

3. SYNTHESE DER POLYELEKTROLYT-BLOCKCOPOLYMERE

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Poly(butadien-*b*-2-vinylpyridin) Blockcopolymere (PB-*b*-P2VP) erfolgte in zwei Stufen:

I. Anionische Polymerisation der PB-*b*-P2VP Blockcopolymere
II. Polymeranaloge Umsetzung des PB-*b*-P2VP zu PB-*b*-P2VP(CH_3I)

Die anionische Polymerisation der *Precursor*-Blockcopolymere (PB-*b*-P2VP) erfolgte nach [49]. Die Polymere sind mit einer fortlaufenden Nummer gekennzeichnet (PB-P2VP_*x*). Die Polymere PB-P2VP_1, PB-P2VP_2 und PB-P2VP_4 wurden durch Ines Below synthetisiert. Die übrigen Polymere wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt.
In der polymeranalogen Umsetzung wurden die PB-*b*-P2VP Blockcopolymere mit Methyliodid (CH_3I) quarternisiert [50]. Die Quarternisierung erzeugte eine positive Ladung am Stickstoffatom der 2-Vinylpyridin Einheiten, welche für die starke Hydrophilie des 2VP-Blockes sorgte. Das Iodid war das Gegenion. Die Bezeichnung der quarternisierten Polymere erfolgte analog zu den Precursor-Polymeren (PB-P2VP(CH_3I)_*x*)

3.1 Anionische Polymerisation der PB-P2VP Blockcopolymere

Die Synthese der Blockcopolymere stellt hohe Anforderungen an die Synthesebedingungen. Die Polymerisation mußte unter absoluter Sauerstoff- und Wasserfreiheit durchgeführt werden. Die Synthese erfolgte deshalb in einer Hochvakuumanlage, die in Abbildung 3.1 schematisch mit ihren Hauptbestandteilen dargestellt ist. Die Konzeption der Anlage gewährleistete, daß die Synthesebedingungen eingehalten werden konnten, weil entweder unter Hochvakuum oder Schutzgas gearbeitet wurde. Das Vakuum wurde über ein zweistufiges Pumpensystem aus einer Öl- und einer Spiromolekularpumpe erzeugt (Enddruck ~10^{-3} mbar). Das Schutzgas Argon wurde über einen Trockenturm mit Phosphorpentoxid (P_2O_5) und Waschflaschen mit einer

Kalium/Natrium-Legierung in Bis-(2-methoxyethyl)-ether („Diglyme“) geleitet und dadurch absolut wasserfrei gehalten. Die Waschflaschen enthielten Benzophenon, welches durch Blaufärbung die Wasserfreiheit anzeigte.

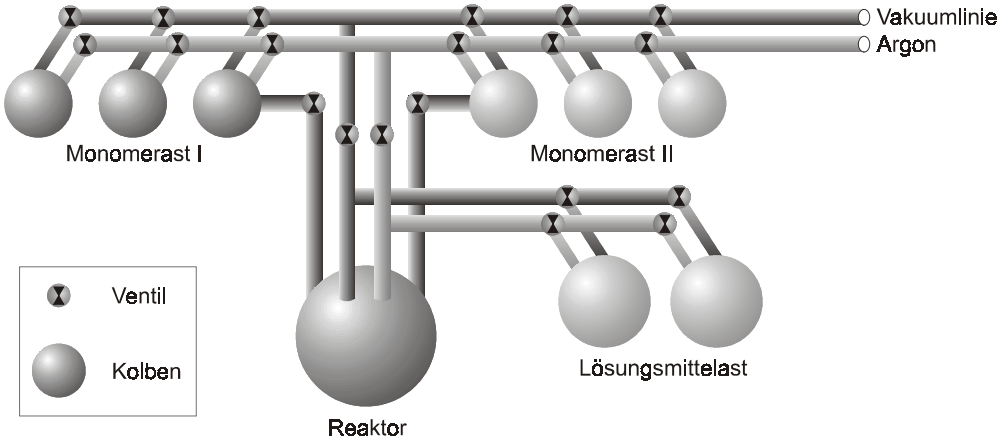
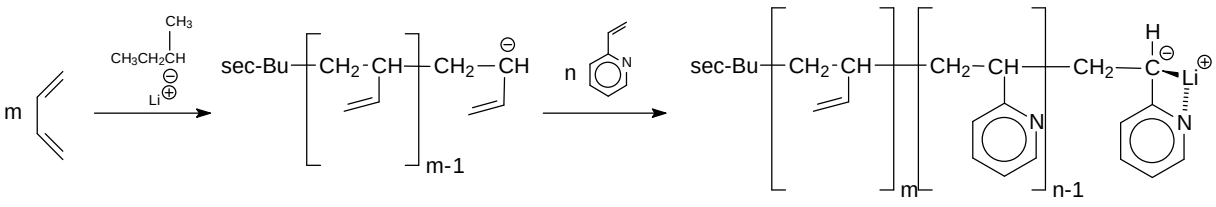


Abbildung 3.1 Schematische Zeichnung der Hochvakuumapparatur zur Synthese der Blockcopolymere

Die Anlage gliedert sich in die Teile:

- Lösungsmittelast
- Monomerast I
- Monomerast II
- Reaktor

In den Monomerästen wurden die Monomere stufenweise gereinigt. Der Reaktor konnte je nach den notwendigen Synthesebedingungen in einem Bereich von -80°C bis +60°C temperiert werden. Die Polymerisation der amphiphilen Blockcopolymere erfolgte nach dem folgenden schematischen Reaktionsverlauf:



Zur Synthese wurde das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) im Lösungsmittelast über Kalium gerührt und mit Benzophenon versetzt. Eine dann eintretende Blaufärbung zeigte die Wasserfreiheit des THF an. Das THF wurde nun in den mit flüssigem Stickstoff (l-N_2) gekühlten Reaktor einkondensiert (ca. 1,5 bis 2 Liter). Das Butadien wurde durch Rühren über Dibutylmagnesium (bei -40 °C über eine Stunde) sowie anschließendes Rühren über n-Butyllithium (bei -40 °C über eine Stunde) von Verunreinigungen befreit und konnte dann auf das gefrorene THF aufkondensiert werden.
Initiator der Reaktion war sec.-Butyllithium. Die eingesetzte Menge V_{ini} (in ml) wurde bestimmt durch die gewünschte Masse an Polybutadien m_{PB} und die Blocklänge n_{PB} des PB-Blockes. Der Initiator wurde als Lösung in Hexan geliefert, weshalb noch die Konzentration C_{ini} dieser Lösung berücksichtigt werden mußte.

$$V_{ini} = \frac{m_{PB}}{M_{Butadien} \cdot n_{PB}} \frac{1000}{C_{ini}} \qquad \textit{Gl. 3.1}$$

Der Start der Polymerisation erfolgte durch schnelles Einspritzen des Initiators in das gerade aufgeschmolzene THF/Butadien-Gemisch im Reaktor. Um die Polymerisation vollständig ablaufen zu lassen, wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei -79 °C gerührt. Parallel dazu wurde das 2-Vinylpyridin (2VP) über Calciumhydrid aufbewahrt. Der zweite Reinigungsschritt des 2VP erfolgte mit Ethylaluminium(II)chlorid (bei Raumtemperatur; über eine Stunde rühren). Das 2VP wurde dann langsam in den Reaktor einkondensiert. Dabei kam es bei erfolgreichem Kreuzschritt zu einer Umfärbung der Reaktionslösung von Gelb nach Rot. Die Polymeristation des 2VP erfolgte nun bei -79°C (Rühren für zwei Stunden) und wurde durch Rühren über zwei Stunden bei Raumtemperatur vervollständigt.
Nach Abschluß der Polymerisation des Polybutadien-Blockes erfolgte immer eine Charakterisierung dieses Blockes durch eine GPC-Messung. Hierzu wurde eine kleine Probe (ca. 5 bis 10 ml) des Reaktorinhaltes entnommen, mit entgastem Methanol abgebrochen und mit Chloroform im Verhältnis 1:5 verdünnt. Durch die Probennahme vor Zugabe des zweiten Monomers war

damit die Molmassenverteilung des PB-Blockes genau charakterisiert. Die Analysenergebnisse für die verwendeten Polymere sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Tabelle 3.1 Charakterisierungsergebnisse der GPC für die PB-Blöcke

Polymer	M_n *(PB-Block) [g/mol]*	M_w *(PB-Block) [g/mol]*	M_w / M_n
PB-P2VP_1	6045	6245	1,03
PB-P2VP_2	3976	4132	1,04
PB-P2VP_4	12090	12858	1,06
PB-P2VP_5	2899	2938	1,01
PB-P2VP_6	24620	26510	1,08
PB-P2VP_7	6652	7133	1,07

Zur Charakterisierung des entstandenen Blockcopolymers wurde mit der Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR) das Blocklängenverhältnis von PB- zu P2VP-Block bestimmt. Hierzu wurde das Blockcopolymer in deuteriertem Chloroform ($CDCl_3$-d1) gelöst und ein ^{1}H-NMR Spektrum aufgenommen. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Verhältnis der Peakflächen der Wasserstoffsignale des Polybutadiens bei den chemischen Verschiebungen von 4,9 und 5,5 ppm ($I_{(4,9)}$ und $I_{(5,5)}$) zu denen des Poly(2-vinylpyridins) ($I_{(6\text{-}8,5)}$) im Bereich von 6 bis 8,5 ppm ergibt das Blocklängenverhältnis nach Gl. 3.2:

$$\frac{n_{PB}}{n_{P2VP}} = \frac{x_{1,2-PB} + x_{1,4-PB}}{x_{P2VP}} \qquad \textit{Gl. 3.2}$$

$$\text{mit} \quad x_{1,2-PB} = \frac{I_{(4,9)}}{2} \;\; ; \;\; x_{1,4-PB} = \frac{I_{(5,5)} - x_{1,2-PB}}{2}$$

$$\text{und} \quad x_{P2VP} = \frac{I_{(6-8,5)}}{4}$$

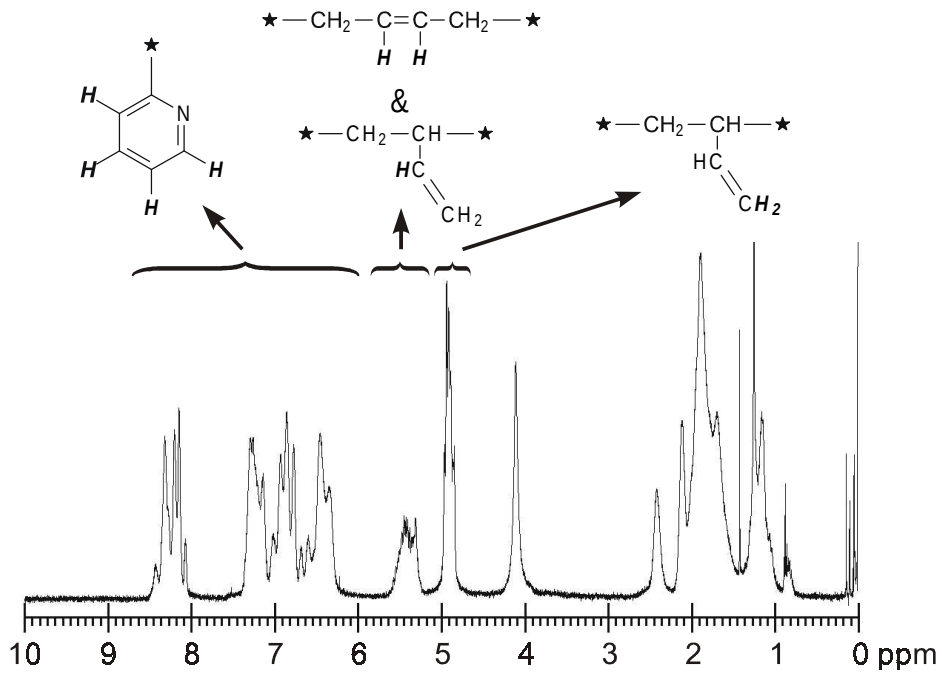


Abbildung 3.2 *^{1}H-NMR Spektrum von PB-P2VP_6 in $CDCl_3$*

Es war zu berücksichtigen, daß der Polybutadienblock sowohl 1,2- als auch 1,4 verknüpftes Butadien enthielt. Das Verhältnis ist ebenfalls aus dem NMR-Spektrum abzulesen. Der 1,2-Anteil liegt bei allen Polymeren bei über 90%. Die Ergebnisse aus den GPC- und NMR-Untersuchungen führten zu den in Tabelle 3.2 und Abbildung 3.3 wiedergegebenen Blocklängen.

Tabelle 3.2 *Charakterisierungsergebnisse der ^{1}H-NMR und GPC*

Polymer	n_{Bu}/n_{2VP} *aus NMR*	n_{PB}* *aus GPC*	n_{P2VP}	f_{PB}	*Anteil 1,2-PB*
PB-P2VP_1	0,815	112	137	0,45	91 %
PB-P2VP_2	0,608	74	122	0,38	98 %
PB-P2VP_4	0,847	224	264	0,46	92 %
PB-P2VP_5	0,313	54	173	0,24	95 %
PB-P2VP_6	0,459	455	991	0,31	95 %
PB-P2VP_7	0,432	123	285	0,30	95 %

*) berechnet aus dem Zahlenmittel der Molmassenverteilung;
$f_{PB} = n_{PB}/(n_{PB}+n_{P2VP})$ = Blockanteil des Polybutadiens

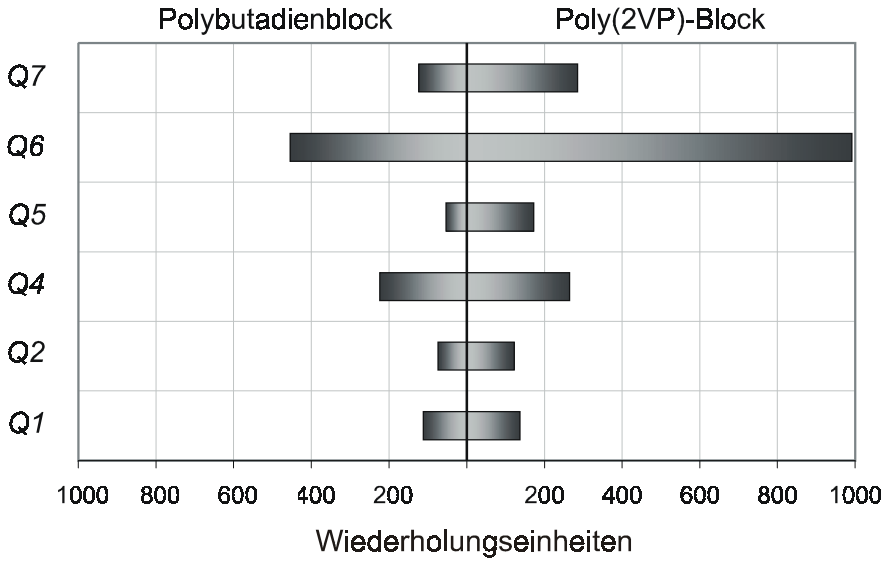
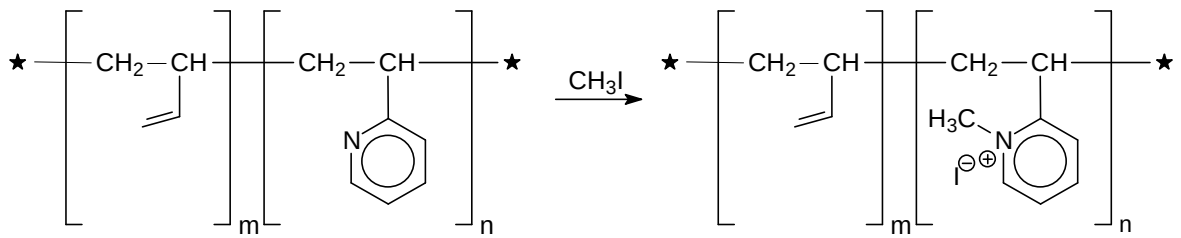


Abbildung 3.3 Blocklängen der synthetisierten PB-b-P2VP Blockcopolymere

3.2 Polymeranaloge Umsetzungen - Quarternisierung

Durch die polymeranalogen Umsetzungen wurden die PB-*b*-P2VP Blockcopolymere chemisch modifiziert. Die beiden wichtigsten Anforderung an eine polymeranaloge Umsetzung sind der Erhalt der Blockcopolymerarchitektur und ein kontrollierter, möglichst vollständiger, Umsatz.

Um einen geladenen, hydrophilen Block zu erzeugen, der dann im wäßrigen Medium die Mizellhülle bildet, wurden die 2-Vinylpyridineinheiten mit Methyliodid (CH_3I) quarternisiert [51]. Die Verwendung von Methyliodid hatte den Vorteil, daß überschüssiges CH_3I nach erfolgter Reaktion problemlos abdestilliert werden konnte und eine komplizierte Aufreinigung des Produktes entfiel.



Zur Quarternisierung wurden die PB-*b*-P2VP Blockcopolymere in einem Gemisch aus THF und Nitromethan (Verhältnis THF/Nitromethan = 1/2) gelöst und anschließend mit einem 10fachen molaren Überschuß (im Verhältnis zu den 2VP-Monomereinheiten) an Methyliodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei dann das quarternisierte Polymer ausfiel. Das überschüssige CH_3I sowie die Lösungsmittel wurden dann abdestilliert und das erhaltene PEBC im Vakuumtrockenschrank von den Resten des Lösungsmittels befreit.
Durch das Ausfallen des Reaktionsproduktes während des Reaktionsverlaufes war der Quarternisierungsgrad Q beschränkt. Er konnte aus der Ausbeute m_{PEBC}, der Masse des eingesetzten Polymers m und den Polymerisationsgraden n_{PB} und n_{P2VP} der Blöcke nach Gl. 3.3 berechnet werden. Dabei entspricht Q = 1 einer vollständigen Quarternisierung.

$$Q = \frac{M_{2VP} \cdot n_{P2VP} \cdot (m - m_{PEBC}) + M_B \cdot n_{PB} \cdot (m - m_{PEBC})}{m \cdot (M_{2VP} - M_{2VP-Mel}) \cdot n_{P2VP}} \qquad \textit{Gl. 3.3}$$

mit M_{Bu} = 54,1 g/mol ; M_{2VP} = 105,1 g/mol ; $M_{2VP\text{-}Mel}$ = 247,1 g/mol

Mit dem Quarternisierungsgrad ergab sich auch die Gesamtmolmasse M_p des Polyelektrolytblockcopolymers. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgeführt

Tabelle 3.3 *Quarternisierungsgrade Q und Molmasse M_p der PEBC*

Polymer	*Q*	M_P *[g/mol]*
PB-P2VP(CH_3I)_1	0,78	35720
PB-P2VP(CH_3I)_2	0,79	30440
PB-P2VP(CH_3I)_4	0,72	66940
PB-P2VP(CH_3I)_5	0,66	37210
PB-P2VP(CH_3I)_6	0,60	213200
PB-P2VP(CH_3I)_7	0,51	57180

Es wurden auch die Dichten ρ der PEBC mit Hilfe des Dichteschwingers ermittelt. ρ ist für die in den folgenden Kapiteln durchgeführten Berechnungen notwendig. Das Prinzip des Dichteschwingers basiert auf der Ermittlung der Resonanzfrequenz ν_{Probe} einer mit der Probe gefüllten Glaskapillare. Die Schwingungsdauer $T_{Probe} = 1/\nu_{Probe}$ ergibt mit der Schwingungsdauer T_{Wasser} der mit Wasser gefüllten Kapillare die Dichte der Probe [52, 53]. A ist eine Gerätekonstante.

$$\rho = \rho_{Wasser} + \frac{T^2_{Probe} - T^2_{Wasser}}{A} \qquad \textit{Gl. 3.4}$$

Wasser dient als Referenzsubstanz, da seine Dichten als Funktion der Temperatur sehr genau bekannt sind. Die Temperatur wurde auf ±0,01 °C genau eingestellt. Die Genauigkeit der Einzelmessung lag bei $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3. Zur Bestimmung von ρ wurden die Dichten von mindestens 10 Polymerlösungen je Polymer mit Polymerkonzentrationen im Bereich von 0,1 bis 1 % vermessen. Durch die geringe Konzentration konnte eine Erhöhung der Probenviskosität ausgeschlossen werden. Die Dichten der Polymerlösungen wurden gegen den Wassergehalt der Probe aufgetragen. Es ergab sich eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate der Dichte des Polymers entsprach. Die Dichten sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4 *Dichten der Polyelektrolytblockcopolymere*

Polymer	*Dichte [g/cm^3]*
PB-P2VP(CH_3I)_1	1,4375
PB-P2VP(CH_3I)_2	1,4864
PB-P2VP(CH_3I)_4	1,4029
PB-P2VP(CH_3I)_5	1,5080
PB-P2VP(CH_3I)_6	1,4809
PB-P2VP(CH_3I)_7	1,4895

4. AGGREGATIONSVERHALTEN DER POLYELEKTROLYT-BLOCKCOPOLYMERE

In diesem Kapitel soll auf die Strukturbildung der verwendeten amphiphilen Polyelektrolytblockcopolymere eingegangen werden. Zur Selbstorganisation von ungeladenen (nicht-ionischen) Blockcopolymeren ist bereits eine große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden [54]. Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der Selbstorganisation von geladenen Blockcopolymeren und versucht Gemeinsamkeiten und Unterschiede herauszustellen. Die Untersuchungen, die im folgenden beschrieben werden, ergeben charakteristische Eigenschaften der mizellaren Systeme. Das sind:

- Mizellform
- Mizellkernradius
- Mizellradius
- Hüllenprofil

Für die geladenen Mizellen ist besonders auch der Einfluß eines Elektrolytzusatzes auf die Mizellbildung und die Wechselwirkungen interessant. Dieser wird später entsprechend diskutiert werden.
Als Untersuchungsmethoden kommen die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zum Einsatz. Die Verwendung und der anschließende Vergleich beider voneinander unabhängiger Methoden sichert die Ergebnisse gegeneinander ab.
Für das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_1 wurde darüber hinaus exemplarisch die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie gemessen.
Bei den gebildeten Aggregaten handelte es sich um Gleichgewichtsstrukturen. Das bedeutet eine spontane Bildung durch Selbstorganisation aufgrund thermodynamischer Effekte ohne äußere Einflüsse durch die Präparation der Probe. Bisherige Arbeiten zu PEBC-Mizellen hatten mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß nur Blockcopolymere mit sehr kurzen Kernblöcken löslich waren und die Präparation der Mizellen über einen Umweg erfolgte. Die Polymere wurden dazu zuerst in einem organischen Lösungsmittel (z.B. DMF oder THF)

gelöst, dann wurde Wasser zugegeben, um die Mizellbildung einzuleiten und anschließend das organische Lösungsmittel durch Dialyse entfernt. Bei der Mizellbildung gehen die Kernblöcke dabei in einen glasartigen Zustand über und der Unimeraustausch der Mizelle ist nicht mehr möglich. Es wird dann von „*frozen micelles*“ gesprochen [55]. Für diese eingefrorenen Mizellen sind der Kernradius und die Aggregationszahl somit ausschließlich durch die Präparationstechnik und nicht die Thermodynamik bestimmt. Dieses Problem wird durch die Verwendung eines „weichen“ Kernblockes in Verbindung mit einem hoch geladenen Polyelektrolytblock vermieden. Weicher Kernblock bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Glastemperatur T_G des kernbildenden Blockes unterhalb der Raumtemperatur liegt. Der in dieser Arbeit verwendete Kernblock aus Polybutadien hat eine niedrige Glastemperatur (T_g = -30 °C) und liegt somit „flüssig“ vor. Diese Art von Mizellen unterliegt dementsprechend einer Austauschdynamik, welche schon in der Literatur [56, 57] beschrieben wurde. Es können dabei hauptsächlich zwei Prozesse unterschieden werden. Der erste Prozeß ist der Unimeraustausch mit der Lösung (*Expulsion/Impulsion*), der bei niedrigen Konzentrationen dominiert. Der zweite ist der Austausch zwischen zwei Mizellen, die in Kontakt miteinander sind (*Merger/Splitting*). Deshalb dominiert dieser Prozeß bei hohen Konzentrationen. Die charakteristischen Zeiten für diese dynamischen Prozesse liegen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-3} Sekunden [58].

4.1 Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC)

Die in Kapitel 2.2 beschriebene niedrige CMC für Blockcopolymere wurde exemplarisch für das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_1 bestimmt. Als geeignete Methode erwies sich die Fluoreszensspektroskopie. Versuche mit Oberflächenspannungsmessungen (Tensiometrie) verliefen wenig erfolgreich, da die Blockcopolymere eine geringe Grenzflächenaktivität zeigen. Diese Grenzflächenaktivität, wie sie für niedermolekulare Tenside (z.B. SDS) beobachtet wird, zeigt

sich in einer Verminderung der Oberflächenspannung mit steigender Tensidkonzentration.

Bei der Fluoreszenzmethode wird die Intensität der Fluoreszenzbanden des Emissionsspektrums von Pyrenmolekülen in Abhängigkeit von der Polarität ihrer Umgebung genutzt [59, 60]. Mit Änderung der Umgebungspolarität verändern sich die Intensitäten und die genaue Wellenlänge der I_1 und I_3 Bande des Emissionsspektrums des Pyrens. Ab der CMC löst sich das hydrophobe Pyren nahezu vollständig in den hydrophoben Mizellkernen, was an einer sprunghaften Änderung des Quotienten I_1/I_3 deutlich wird. Ein Eindruck hiervon wird in Abbildung 4.1 vermittelt. Unterhalb der CMC ist die I_1-Bande deutlich intensiver als die I_3-Bande, um dann oberhalb sprunghaft auf fast den gleichen Wert abzufallen. Zur Bestimmung der CMC wurde das Blockcopolymer mit steigender Polymerkonzentration in einer gesättigten (d.h. ca. 10^{-6} molaren) Pyrenlösung gelöst und für jede Konzentration ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Die Anregungswellenlänge lag bei den Versuchen bei λ_{ex} = 333 nm. Wird das aus den Spektren bestimmte Verhältnis von I_1/I_3 gegen die Konzentration aufgetragen, so ist die CMC ablesbar (siehe Abbildung 4.2).

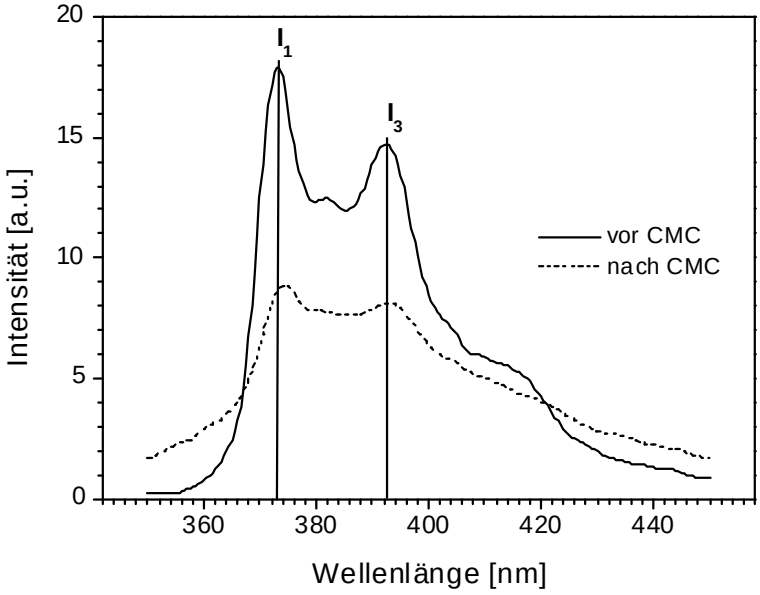


Abbildung 4.1 Fluoreszenz-Emissionsspektren von Pyren. Die Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 verschieben sich nach der CMC

Für das untersuchte Blockcopolymer lag die CMC bei einer Konzentration von 1,9· 10^{-5} mol/l. Im Vergleich zu der CMC eines niedermolekularen Tensides (die CMC von Natriumdodecylsulfat (SDS) beträgt 8,2· 10^{-3} mol/l [61]) liegt sie damit etwa um den Faktor 400 niedriger.

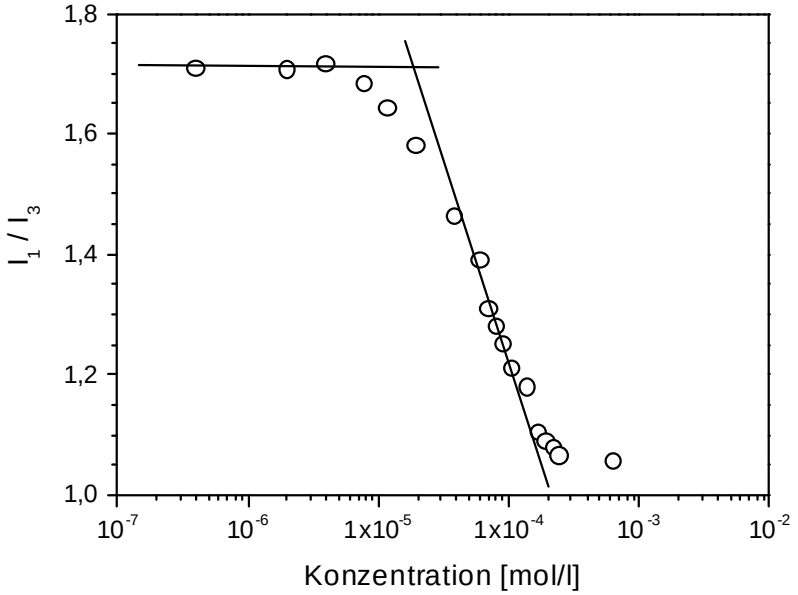


Abbildung 4.2 CMC-Bestimmung über die Änderung des I_1/I_3-Verhältnisses der Fluoreszenzmessungen

Umgerechnet auf die Massenkonzentration lag die CMC für das untersuchte Polymer (PB-P2VP(CH_3I)_1) bei 0,6 g/l. Das bedeutet, daß für dieses Polymer in allen später untersuchten Proben Mizellen vorlagen. Analog gilt das bei den anderen PEBCs im untersuchten Konzentrationsbereich.

4.2 Transmissionselektronenmikroskopie der PEBC-Mizellen

Als abbildende Methode eignet sich in der Kolloidwissenschaft die Elektronenmikroskopie, da mit ihr die charakteristischen Größen der Strukturen aufgelöst werden können. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) lieferte für die

gebildeten Blockcopolymerstrukturen einen optischen Hinweis auf die Form und die Größe der Aggregate. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß durch die Präparation die Probe beeinflußt werden kann und so entstandene Artefakte zu fehlerhaften Schlüssen führen können. Das erforderte den Vergleich mit einer zweiten, unabhängigen Methode. Diese ist die Neutronenkleinwinkelstreuung (siehe Kapitel 4.3).

In Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 sind TEM-Aufnahmen von PEBC-Mizellen gezeigt. Bei den Mizellen sind deutlich zwei Bereiche zu unterscheiden. Ein heller Innenteil, der Kern, und ein dunkler umgebender Ring, welcher der kollabierten Hülle zuzuordnen ist. Die dunklere Färbung erklärt sich durch die höhere Elektronenabsorption des Iodid-Gegenions. Die Probenpräparation war vergleichsweise einfach. Sie erfolgte durch das Auftragen eines kleinen Tropfens einer stark verdünnten PEBC-Lösung auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Trägernetzchen aus Kupfer und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels Wasser bei Raumtemperatur in einem staubfreien Kolben. Die verdünnte Lösung des PEBC hatte eine Konzentration von 0,01 bis 0,05 Masse-% und wurde durch Auflösen der entsprechenden Menge des jeweiligen PEBC in Wasser hergestellt.

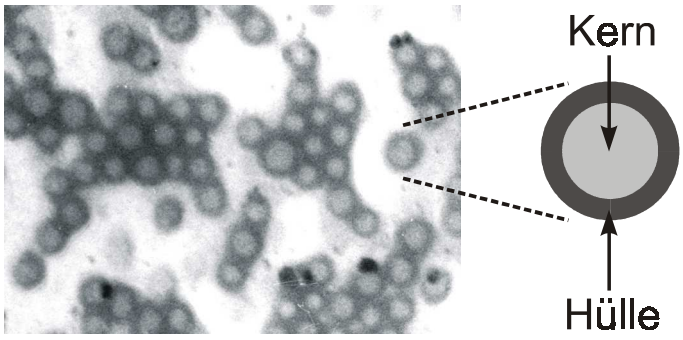
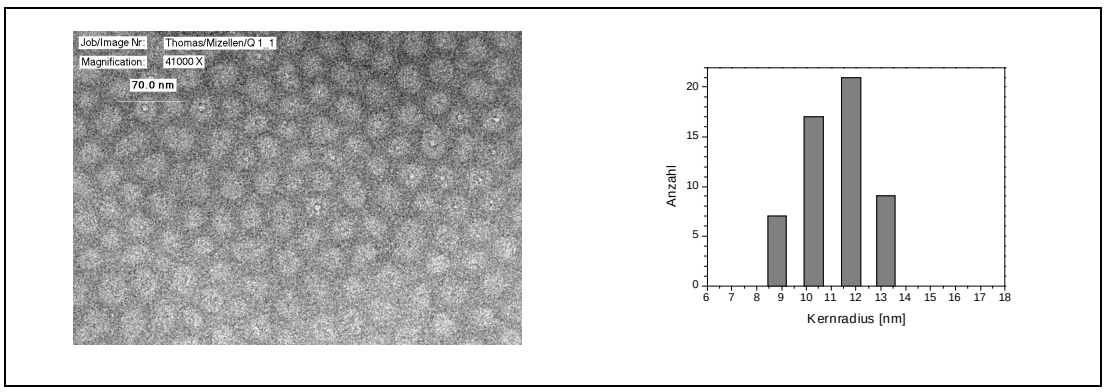


Abbildung 4.3 *TEM Aufnahme einer eingetrockneten PEBC-Lösung mit deutlich sichtbarer Kern/Schale-Struktur der Mizellen*

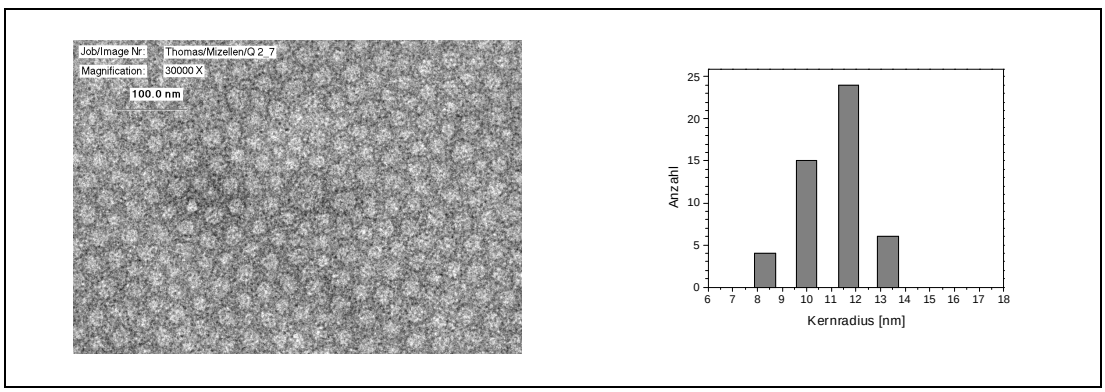
Neben einem optischen Eindruck der Form der Mizellaggregate war die Radienauswertung der Mizellkerne über eine „Auszählung“ möglich. Die

Auszählung ergab ein Histogramm (siehe Abbildung 4.4) mit der Häufigkeit der gefundenen Kernradien, aus dem dann ein mittlerer Kernradius R_C berechnet werden konnte. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.1. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß die Mizellform trotz Eintrocknung zu einem Film erhalten blieb. Während der Eintrocknung erhöhte sich die Konzentration der PEBC und damit die Mizelldichte stark, ohne daß dies einen Einfluß auf die Form oder den Kernradius hatte. Das wurde aus dem Vergleich mit den SANS Ergebnissen der Mizellen in gering konzentrierten Lösungen (ca. 5 g/l) deutlich. Dabei wurden nahezu die gleichen Kernradien gefunden (siehe die Kapitel 4.3 und 4.4). Das spricht zum einen für eine sehr hohe mechanische Stabilität der Mizellen, zum anderen für von der Polymerkonzentration unabhängige Aggregationszahlen. Der gefundene Form- und Größenerhalt ermöglicht die später in Kapitel 5 vorgestellten Untersuchungen zum Wechselwirkungsverhalten der mizellaren Systeme.

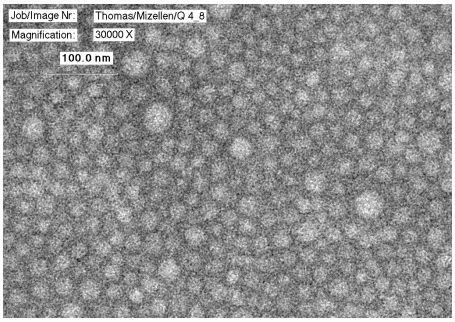
PB-P2VP(CH_3I)_1

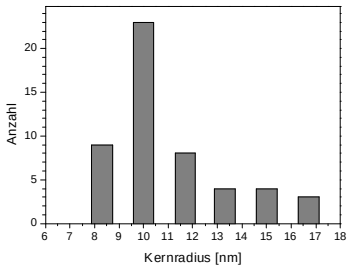


PB-P2VP(CH_3I)_2

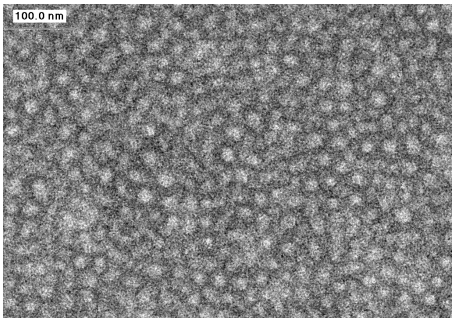


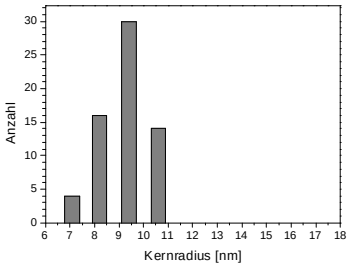
PB-P2VP(CH_3I)_4



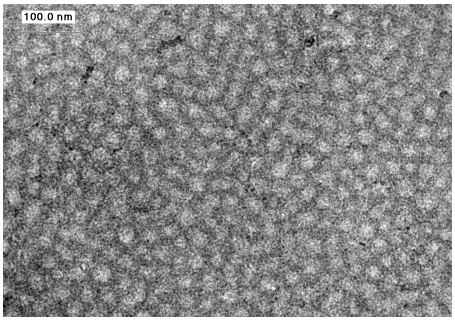


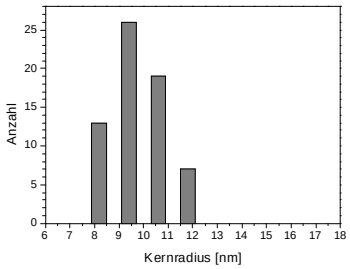
PB-P2VP(CH_3I)_5





PB-P2VP(CH_3I)_6





PB-P2VP(CH_3I)_7

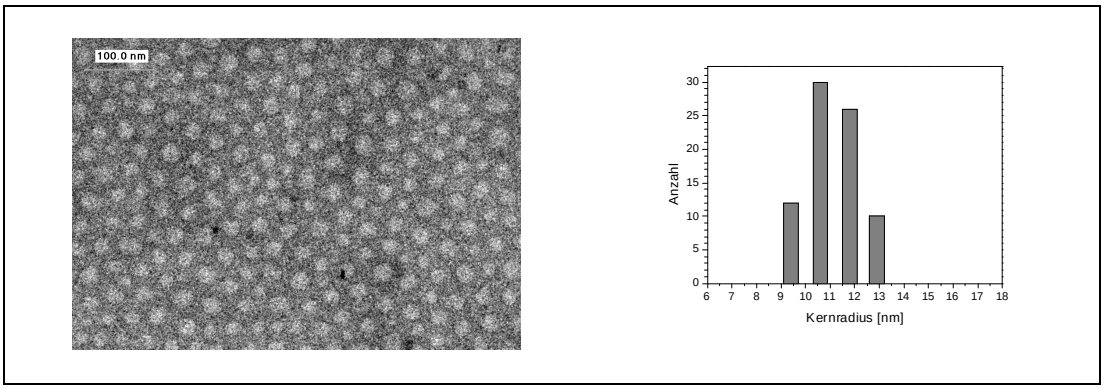


Abbildung 4.4 *TEM-Bilder der Mizellen und das zugehörige Histogramm der Kernradienverteilung*

Die Bildung des arithmetischen Mittels aus den Histogrammen ergab die mittleren Mizellkernradien R_c (siehe Tabelle 4.1). Aus den Kernradien R_c konnten die Aggregationszahlen N nach der in Gl. 4.1 gegebenen Formel berechnet werden. Dabei wurde von einer Dichte ρ_{PB} des Polybutadien-Kernes ausgegangen, die der *Bulk*-Dichte von Polybutadien entspricht (ρ_{PB} = 0,89 g/cm^3). Es sind weiterhin n_{PB} die Blocklänge des PB-Blockes sowie $M_{Butadien}$ die Momomermolmasse von Butadien ($M_{Butadien}$ = 54,1 g/mol).

$$N = \frac{4 \cdot \pi \cdot R_c^3 \cdot \rho_{PB} \cdot n_{PB} \cdot N_L}{3 \cdot M_{Butadien}} \qquad \textit{Gl. 4.1}$$

Es zeigte sich, daß die Mizellkernradien für alle Polymere nahezu gleich sind. Sie erscheinen zunächst unabhängig von den Blocklängen n_i der beiden Blöcke oder der Gesamtmolmasse M des Polymers. Auf diese Eigenschaft wird in der Diskussion der Meßergebnisse in Kapitel 4.4 näher eingegangen, wo dann ein Parameter diskutiert wird, welcher mit der Blocklänge des kernbildenden Blockes verknüpft ist und die Aggregation beschreibt.

Tabelle 4.1 Mittlere Kernradien R_c und Aggregationszahl N

Polymer	*Anzahl der ausgezählten Mizellen*	R_c *[nm]*	N_{EM}
PB-P2VP(CH_3I) 1	54	11,2 ± 0,2	420
PB-P2VP(CH_3I) 2	94	11,1 ± 0,2	470
PB-P2VP(CH_3I) 4	51	11,0 ± 0,3	210
PB-P2VP(CH_3I) 5	64	9,2 ± 0,1	190
PB-P2VP(CH_3I) 6	65	9,8 ± 0,1	39
PB-P2VP(CH_3I) 7	78	11,1 ± 0,1	200

Die Untersuchungen des Mizellbildungsverhaltens mittels der EM wurden nur für die Aggregation in salzfreier Lösung durchgeführt. Aufgrund der Präparationstechnik und die damit verbundene Verdampfung des Lösungsmittels würde ein Salzzusatz zu einem nicht definierten Anstieg der Salzkonzentration in der Matrix führen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wäre nicht gegeben.

4.3 Neutronenkleinwinkelstreuung der PEBC-Mizellen

Mit der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) stand eine sehr leistungsfähige Methode zur Charakterisierung der PEBC-Systeme zur Verfügung. Der Nachteil des sehr hohen technischen Aufwandes wird durch die Vorteile aufgewogen. Zu einem wesentlichen Vorteil der SANS gehört die große Durchdringtiefe des primären Neutronenstrahls durch Materie aufgrund der schwachen Wechselwirkungen. Damit ist die Untersuchung von hoch konzentrierten mizellaren Systemen der PEBC möglich. Derartig konzentrierte Systeme sind anderen Streumethoden wie Lichtstreuung und Röntgenstreuung nicht mehr zugänglich.

Wie schon in vorangegangenen Arbeiten gezeigt, kann mit der SANS die Struktur der gesamten Mizelle aufgelöst werden [62, 63]. Das bedeutet, daß Strukturinformationen sowohl zum Kern, als auch zur Hülle in den Meßdaten enthalten sind und mit Hilfe eines entsprechenden Modells bei der Auswertung gleichzeitig erfaßt werden können. Damit entfällt das aufwendige „*matching*“, das Anpassen des Streukontrastes des Lösungsmittels an den des Polymers. Dieses führt ansonsten dazu, daß jeweils nur eine Mizellkomponente (Kern oder Schale) einen Streubeitrag gibt und charakterisiert werden kann.

4.3.1 Meßaufbau der Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Experimente der Neutronenkleinwinkelstreuung wurden am Institut Laue-Langevin in Grenoble an der Kleinwinkelmeßstrecke D11 [64, 65] durchgeführt. Der schematische Aufbau des D11 ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Neutronen stammen aus einem wassermoderierten Reaktor und werden nach der Monochromatisierung an der Probe gestreut. Um einen monochromen Primärstrahl zu erzeugen, werden Neutronen einer bestimmten Geschwindigkeit (und damit Wellenlänge) aus dem vom Reaktor kommenden Neutronenstrahl herausgeschnitten. Dieses Ausschneiden erfolgt mittels einer mechanischen Geschwindigkeitsselektion durch eine rotierende Schlitztrommel und führt zu einer sehr guten Monochromatisierung mit $\Delta\lambda/\lambda = 9$ %. Der Primärstrahl wird dann zur Probe geleitet und dort gestreut. Die Streuintensitäten werden winkelabhängig mit einem Detektor registriert. Die Zählung der gestreuten Neutronen findet auf einem mit ^{3}He durchspülten Detektor mit einer Matrix von 64x64 Feldern zu je einem cm^2 statt. Dieser befindet sich auf einem beweglichen Schlitten in einer Vakuumröhre und kann in einem Abstand von 1,1 bis 36,7 m zur Probe verstellt werden. Je nach Distanz von Probe zu Detektor werden unterschiedliche q-Bereiche (und damit Längenskalen) erfaßt. Insgesamt ist mit den möglichen Wellenlängen der Neutronen von 0,5 bis 4 nm ein q-Bereich von ca. $5\cdot 10^{-5}$ bis $3\cdot 10^{-2}$ nm^{-1} abgedeckt.

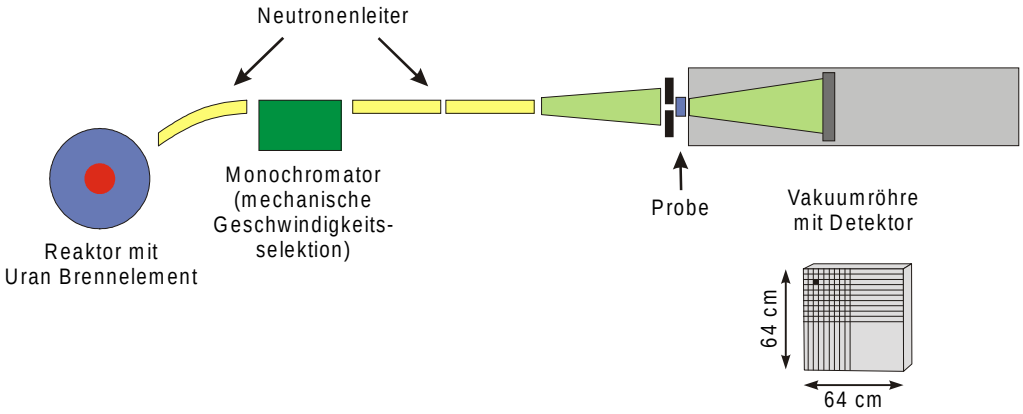


Abbildung 4.5 Aufbau der Neutronenmeßstrecke D11 am ILL in Grenoble

Die auf dem Detektor registrierten Rohdaten werden noch korrigiert und aufgearbeitet durch:

- Abzug des „Untergrundes“ durch Streuung des Probenhalters und der Hintergrundstrahlung
- Ermittelung der Transmission für absolute Intensitäten
- Ermittelung des Strahlzentrums
- Radiale Mittelung des 2D-Detektorbildes

Die Absolutstreuintensität I(q) wird nach der folgenden Formel gewonnen und hat die Einheit cm^{-1} [66]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{\left[\frac{1}{d_{sample}}\left(\frac{I_{sample}-I_{Cd}}{T_{sample}} - \frac{I_{s-cell}-I_{Cd}}{T_{s-cell}}\right)\right]}{\left[\frac{1}{d_{water}}\left(\frac{I_{water}-I_{Cd}}{T_{water}} - \frac{I_{w-cell}-I_{Cd}}{T_{w-cell}}\right)\right]}\left[\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right]_{water}^{d=1mm} \qquad \textit{Gl. 4.2}$$

mit I_i: Streuintersitäten von Probe (sample), Cadmium (Cd), Probenküvette (s-cell) und Wasserküvette (w-cell) in [counts]
T_i: Transmission von Probe, Cadmium, Probenküvette und Wasserküvette
d_i: Dicke der Probe und der Wasserküvette
Σ: Streuintensität in [cm^{-1}]
Ω: Raumwinkel

4.3.2 Auswertung der Meßergebnisse

In Kapitel 2.7.1 wurde das Auswerteverfahren für die SANS-Meßdaten vorgestellt. Um den Einfluß der im Modell verwendeten Parameter auf die Streukurven zu verdeutlichen sind in Abbildung 4.6 die Dichteprofile für 4 Modellteilchen, sowie die damit berechneten Streukurven dargestellt. Der Exponent α des Hüllendichteabfalls wurde auf 0,5 gesetzt. Für die Standardabweichung σ des Fits, in die auch die Polydispersität der Mizellen eingeht, wurde ein Wert von 0,1 angenommen, was im Bereich der später gefundenen Werte für die untersuchten Systeme liegt. Der Sprung ρ der Streulängendichten (=Streukontrast) an der Kern/Schale-Grenzfläche

$$\rho = \frac{\rho_{Grenzfläche}}{\rho_{Kern}} \qquad \textit{Gl. 4.3}$$

wurde von 0 bis 1 variiert. Der Fall ρ = 0 bedeutet, daß die Hülle keinen Streukontrast hat. Damit entspricht die Streukurve der einer homogenen Kugel. Wie aus der Abbildung 4.6 ersichtlich ist, prägt sich mit steigendem Dichtesprung ρ der Abfall der Streukurve im Bereich des Hüllenbeitrages stärker aus. Diese Stelle ist durch den eingezeichneten Pfeil gekennzeichnet.

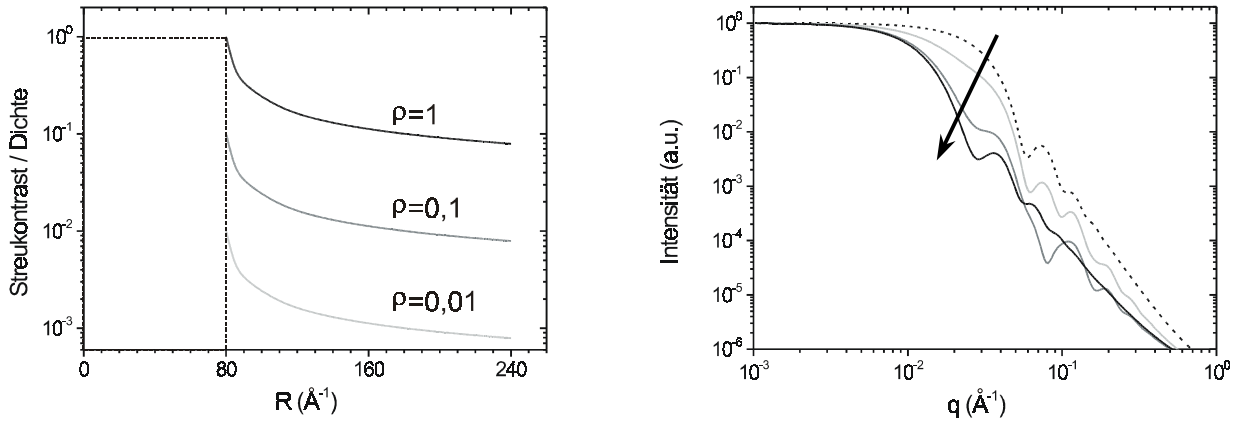


Abbildung 4.6 *Links: Modelldichteprofile für 3 Kern/Schale-Teilchen (durchgezogene Linien), sowie eine Kugel (gestrichelte Linie). Rechts: Die zugehörigen, berechneten Streukurven. Erklärung des Pfeiles siehe Text*

4.3.3 Aggregation im salzfreien System

Zunächst wurde das Mizellbildungsverhalten der PEBC in Wasser ohne den Zusatz eines niedermolekularen Elektrolyten untersucht. Zur Probenpräparation wurden die Polymere in der entsprechenden Menge eingewogen und in Wasser gelöst. Das Auflösen der PEBC wurde durch eine kurze Ultraschallbehandlung bei einer Temperatur von 30 bis 35 °C unterstützt. Nachdem die Lösungen optisch transparent und frei von „Partikeln“ waren, wurden sie noch über 24 Stunden gerührt, um die Gleichgewichtseinstellung zu garantieren. Längere Rührzeiten führten dabei zu keiner weiteren Veränderung. Die Polymerkonzentrationen der vermessenen Lösungen betrugen konstant 5 g/l. Versuche mit niedrigeren (1 g/l) und höheren Konzentrationen (10 g/l und 20 g/l) führten zu schlechteren Streukurven. Entweder war das Signal/Rausch-Verhältnis zu gering oder es trat bereits der Einfluß des Strukturfaktors auf.

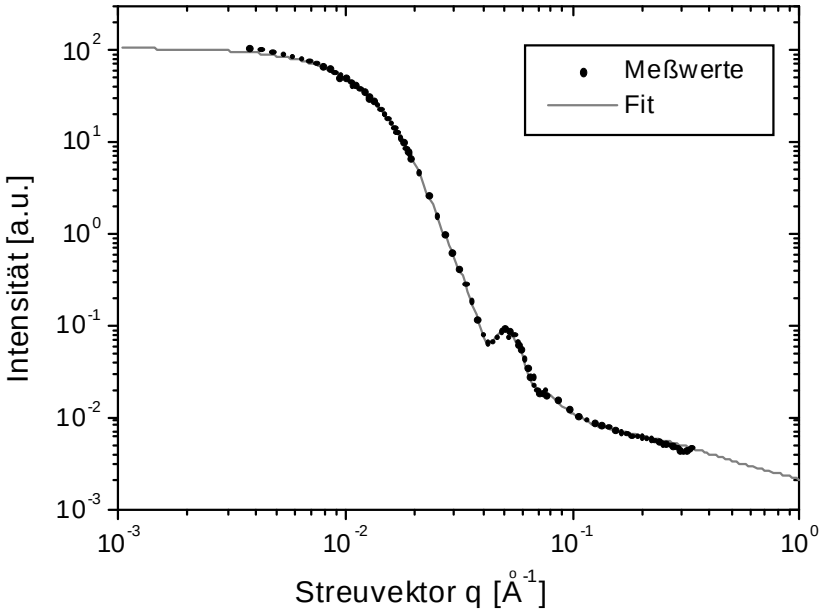


Abbildung 4.7 *SANS Streukurve einer wässrigen Lösung des Polymers PB-P2VP(CH_3I)_1 (Punkte) und der dazugehörige Fit (durchgezogene Linie)*

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Anpassung des Kern/Schale-Modells an die Meßdaten der SANS liefert die charakteristischen Parameter der mizellaren Systeme. Für das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_1 ist die Anpassung in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Abfall der Streukurve im q-Bereich von etwa 0,01 $Å^{-1}$ charakterisiert die Hüllenstruktur der Mizelle mit ihrem Radius R_m sowie dem Exponenten α, der den Abfall der Hüllendichte beschreibt (vergleiche Abbildung 2.17). Zu höheren q-Werten hin (q ≈ 0,04 $Å^{-1}$) zeigt die Streukruve eine deutliche Oszillation, welche durch den Kern erzeugt wird und über die der Kernradius R_c bestimmt wird. Die SANS Streukurven der salzfreien PEBC-Systeme sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

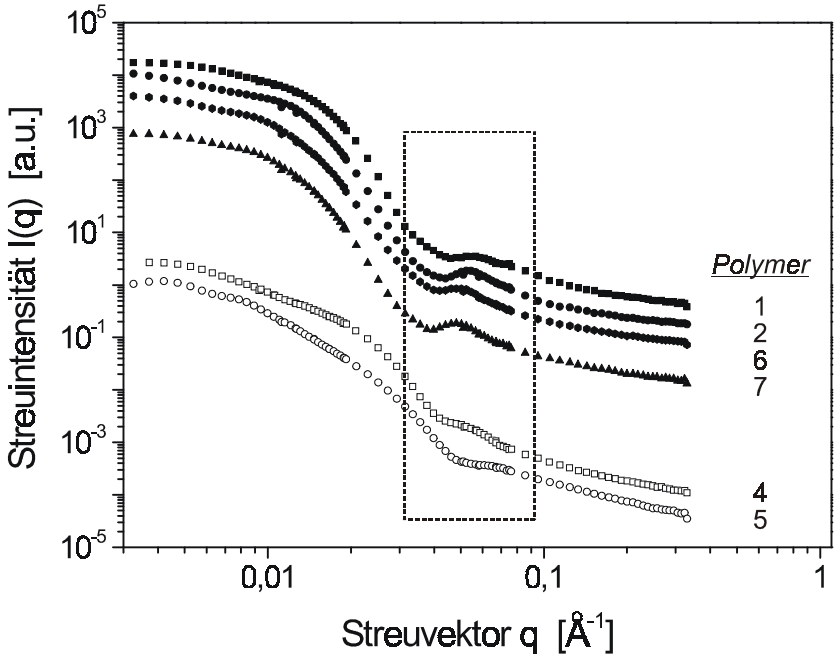


Abbildung 4.8 *SANS-Streukurven der salzfreien PEBC-Lösungen bei einer Polymerkonzentration von 5 g/l. Die Kurven sind auf der Ordinate der Übersichtlichkeit halber gegeneinander verschoben. Der Bereich der Kernoszillation ist mit einem Kasten umgeben.*

Die Streukurven sind der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 4.8 auf der Ordinate gegeneinander verschoben, da sie ursprünglich auf dem selben

Intensitätsniveau lagen. Aus der Abbildung wird deutlich, daß die PEBC-Mizellen in 2 Klassen unterschieden werden können. Erkennbar ist ein Unterschied der Systeme in Bezug auf die Ausprägung des durch den Kern verursachten Oszillation im q-Bereich von 0,03-0,06 $Å^{-1}$. Mit Ausnahme der Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 (offene Symbole) zeigen die übrigen Systeme (gefüllte Symbole) hier ein ausgeprägtes Minimum, wohingegen die oben genannten Polymere dort lediglich eine schwächer ausgeprägte Schulter in der Streukurve erkennen lassen. Diese Schulter zeigt entweder eine „unscharfe“ Grenzfläche zwischen Kern und Hülle oder eine größere Abweichung von der Kugelsymmetrie und die damit verbundene größere Polydispersität der Kernradien. Diese Eigenheit der Polymere wird sich auch später in den Untersuchungen wiederfinden und dort weiter diskutiert werden. Ein Grund für das abweichende Verhalten liegt in der Asymmetrie $A_B = |n_{PB}/n_{P2VP} - 1|$ der Blockcopolymere begründet. Die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 bilden bei den untersuchten Polymeren die untere und obere Grenze von A_B (siehe Abbildung 4.9).
In Tabelle 4.2 sind die die wesentlichen Ergebnisse der Charakterisierung der PEBC in salzfreier Lösung zusammengefaßt.

Tabelle 4.2 Mizellcharakterisierung für die salzfreien Lösungen

Polymer	R_C *[nm]*	R_m *[nm]*	α	σ	N_{SANS}	A_B
PB-P2VP(CH_3I)_1	10,6	25	0,71	0,12	440	0,19
PB-P2VP(CH_3I)_2	10,9	30	0,69	0,10	750	0,39
PB-P2VP(CH_3I)_4	11,8	28	0,20	0,16	310	0,15
PB-P2VP(CH_3I)_5	9,8	29	0,20	0,15	720	0,69
PB-P2VP(CH_3I)_6	11,9	30	0,95	0,12	150	0,54
PB-P2VP(CH_3I)_7	12,2	30	0,96	0,10	620	0,57

R_c: Kernradius / R_m: Mizellradius / α: Exponent des Dichteabfalls in der Hülle / σ: Standardabweichung des Fits / A_B: Asymmetrie des Blockcopolymers / N_{SANS}: Aggregationszahl der Mizellen

Die aus dem Fit stammende Standardabweichung σ, in die auch die Polydispersität der Mizellen eingeht, liegt für die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 mit σ = 0,16 und σ = 0,15 auch deutlich höher als bei den übrigen PEBC. In Abbildung 4.9 ist σ gegen A_B aufgetragen. Es ist zu sehen, daß σ in einem Bereich von $0{,}25 < A_B < 0{,}65$ gering ist und zu größeren oder kleineren Werten hin stark ansteigt. Polymer PB-P2VP(CH_3I)_6 fällt aufgrund seiner sehr hohen Molmasse leicht aus dem systematischen Zusammenhang.

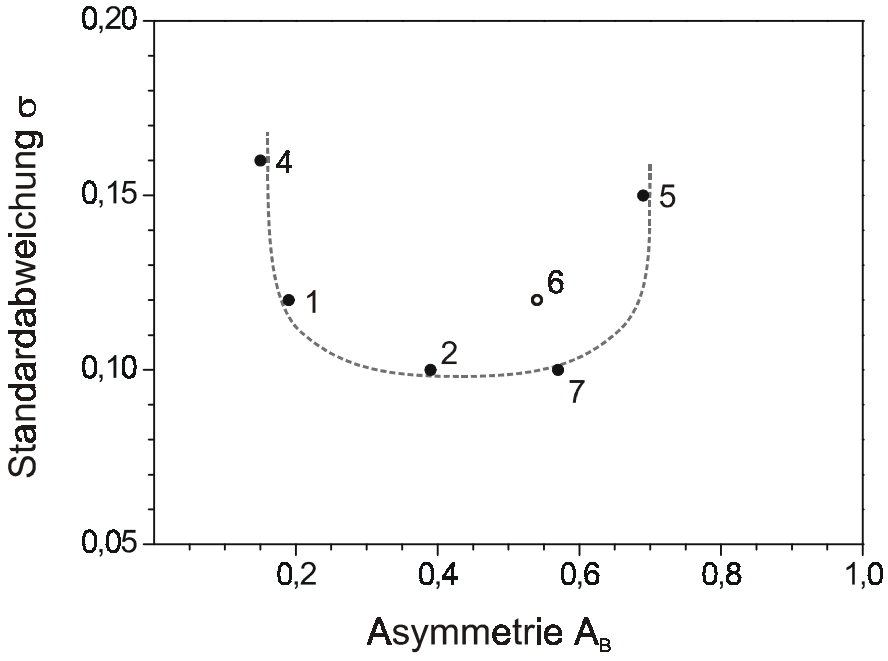


Abbildung 4.9 *Abhängigkeit der Standardabweichungen der Anpassungen durch den Asymmetrieparameter der Blockcopolymere. Die Ziffern geben das Polymer an*

Für die salzfreien Systeme bestätigt die Neutronenstreuung das schon bei der Elektronenmikroskopie beobachtete Verhalten, daß die Kernradien R_C der unterschiedlichen Polymere nahezu gleich und scheinbar unabhängig von den Blocklängen der Polymere sind. Der die Aggregation bestimmende Parameter wird weiter unten in Kapitel 4.4 diskutiert werden.

4.3.4 Aggregation unter dem Einfluß von NaCl

Nach der Charakterisierung der Systeme ohne Salzzusatz folgte die Frage nach dem Einfluß eines niedermolekularen Elektrolyten auf die Mizellbildung. Zu diesem Zweck wurden die PEBC in Salzlösungen unterschiedlicher Konzentrationen gelöst. Als niedermolekularer Elektrolyt wurde Natriumchlorid (NaCl) gewählt. Um Auszuschließen, daß der fremdionische Zusatz von Chlorid-Gegenionen einen Einfluß auf die Aggregation hat, wurden Vergleiche mit dem Zusatz von Kaliumiodid (KI) gemacht.

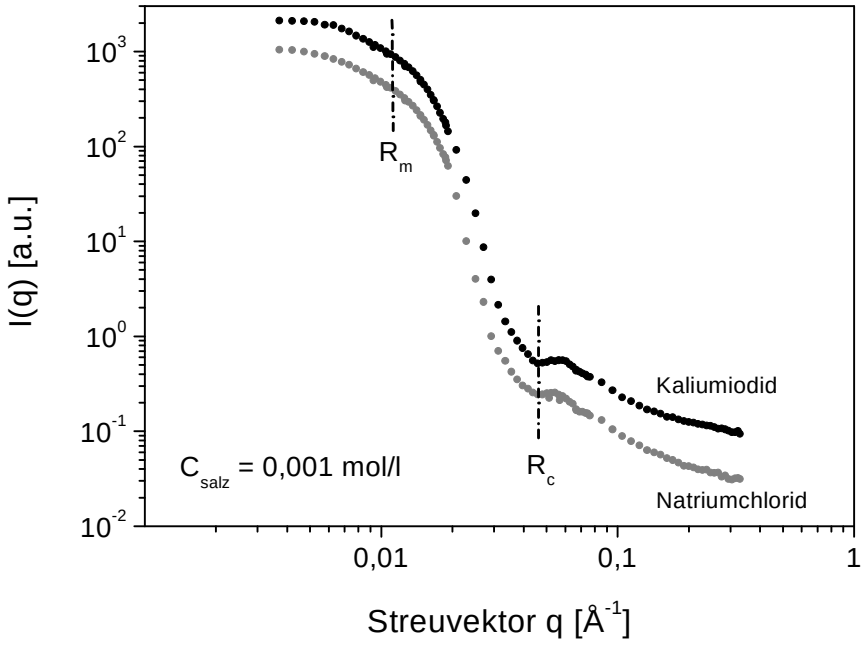


Abbildung 4.10 Untersuchung des Einflusses der Elektrolytwahl auf die Aggregation

Abbildung 4.10 zeigt, daß die Aggregation bei gleicher Elektrolytkonzentration unabhängig von der Wahl des Salzes ist. Die charakteristischen Bereiche der Streukurve bleiben erhalten und liegen bei gleichen q-Werten.
Die salzkonzentrationsabhängigen Streukurven des Polymers PB-P2VP(CH_3I)_1 sind in Abbildung 4.11 dargestellt und auf der Ordinate gegeneinander

verschoben. Beginnend ab einer Salzkonzentration von etwa 0,01 mol/l veränderten sich die Streukurven. Das ausgeprägte Minimum der Kernoszillation verschiebt sich bei höheren Salzkonzentrationen zu kleineren q-Werten. Das bedeutet, daß die Kernradien zunehmen. Der Mizellradius R_m hingegen bleibt vom Salzzusatz unbeeinflußt. Dieses Verhalten findet sich auch bei den Polymeren PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7. Eine Ausnahme bilden wieder die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5, welche sich ja bereits bei den Untersuchungen der salzfreien Systeme unterschieden. Sie bleiben in ihren Kernradien durch den NaCl-Zusatz unbeeinflußt. Die genauen Radien der Polymere sind in Tabelle 4.3 zusammen-gefaßt und in Abbildung 4.12 dargestellt.

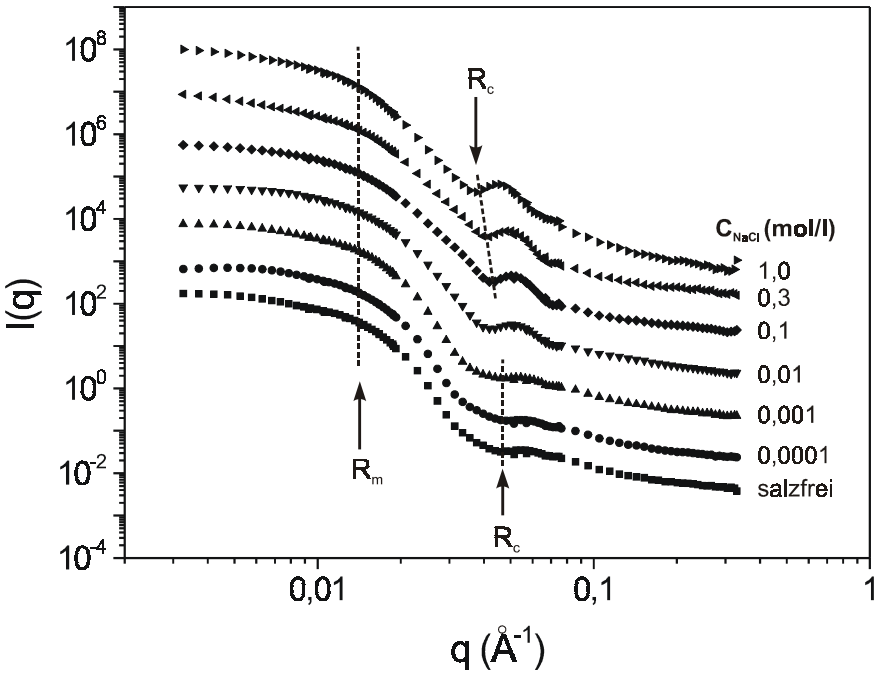


Abbildung 4.11 Salzeinfluß auf die Mizellcharakteristik am Beispiel des PB-P2VP(CH_3I)_1

Der Einfluß des Salzzusatzes auf die Mizellbildung der Polymere PB-P2VP(CH_3I)_1, PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 beginnt oberhalb einer spezifischen Salzkonzentration (siehe Tabelle 4.3). Diese Salzkonzentration von

etwa 0,1 mol/l entspricht der bereits in vorherigen Arbeiten [63] ermittelten inneren Salzkonzentration der Hülle. Die kugelsymmetrische Mizellform mit einem scharf abgegrenzten Kern- und Schale Bereich bleibt erhalten. Die Zunahme der Kernradien geht einher mit einem Zuwachs der Aggregationszahl N, welche sich nach Gl. 4.1 (siehe Elektronenmikroskopie) berechen läßt.
Bei den Polymeren PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 kommt es bei Salzkonzentrationen oberhalb von 0,3 mol/l zur Entmischung in zwei Phasen. Es bildet sich eine polymerreiche Phase und eine klare Lösungsmittelphase, welche kein Polymer mehr enthält. Diese Bildung eines Zweiphasensystems bei steigendem Salzzusatz deutet entweder auf den Zusammenbruch der elektrostatischen Stabilisierung hin oder zeigt einen Übergang zu anderen Aggregationsformen. Das können zum Beispiel Netzwerkstrukturen sein [67]. Unterhalb der Salzkonzentration von 0,3 mol/l ist R_C unbeeinflußt.

Tabelle 4.3 Mizellkernradien bei steigender Salzkonzentration

Polymer						
C_{NaCl} *[mol/l]* =	0	0,001	0,01	0,1	0,3	1,0
	Mizellkernradius [nm]					
PB-P2VP(CH_3I)_1	10,6	11,2	11,5	11,6	12,1	12,9
PB-P2VP(CH_3I)_4	11,8	11,7	11,7	11,9	-[1)]	-[1)]
PB-P2VP(CH_3I)_5	9,8	9,8	9,5	9,7	-[1)]	-[1)]
PB-P2VP(CH_3I)_6	11,9	11,9	11,9	11,7	12,4	14,2
PB-P2VP(CH_3I)_7	12,2	11,8	11,7	11,9	12,9	15,0

[1)] Entmischung in zwei Phasen bei dieser Salzkonzentration

In Abbildung 4.12 werden die Kernradien in Abhängigkeit von der Fremdsalzkonzentration gezeigt. Es ist zu sehen, daß der einsetzende Anstieg der Kernradien für die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 bei

einer Salzkonzentration von etwa 0,1 mol/l beginnt und spontaner erfolgt als für das PB-P2VP(CH_3I)_1, bei dem der Anstieg früher (bei etwa 0,0001 mol/l), dafür aber weniger sprunghaft erfolgt.
Bei den Polymeren PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 bleibt der Kernradius bis zu der Salzkonzentration, ab der die Entmischung in zwei Phasen eintritt bei steigender Salzkonzentration nahezu konstant.

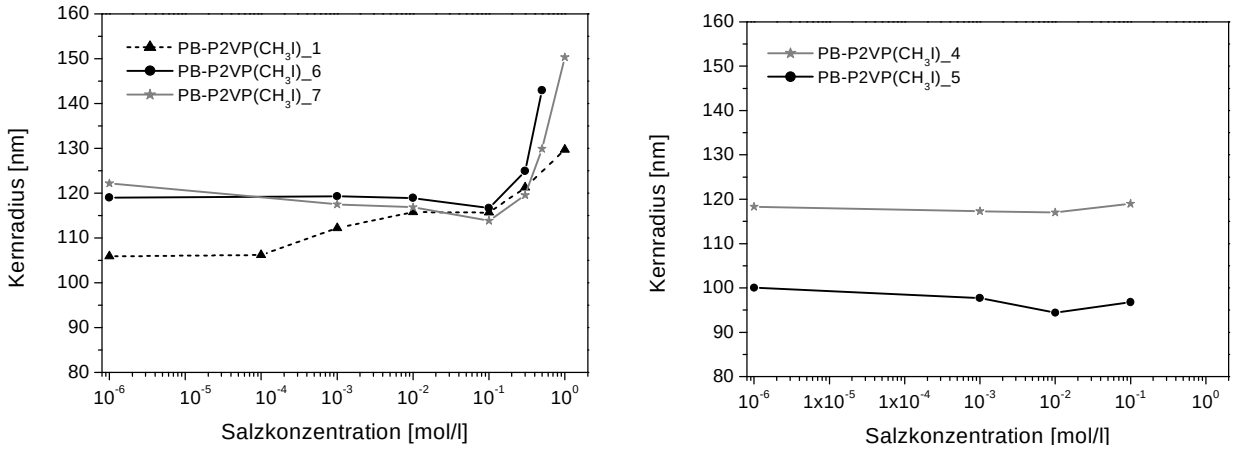


Abbildung 4.12 Beeinflussung der Kernradien durch den Zusatz eines niedermolekularen Elektrolyten

Durch die Verwendung der Neutronenkleinwinkelstreuung war es möglich, die Aggregation und deren Beeinflussung zu untersuchen und das Bild der Selbstorganisation weiter zu vertiefen. Darüber hinaus konnten die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie bestätigt werden. Die Parallelen und Unterschiede der Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden werden im nachfolgenden Kapitel zusammenfassend diskutiert werden.

4.4 Zusammenfassung und Vergleich der Charakterisierungsmethoden

Ein Vergleich der mit TEM (siehe Tabelle 4.1) und SANS (siehe Tabelle 4.2) bestimmten Kernradien zeigt, daß die Abweichungen mit der Aggregationszahl N skalieren. Je größer N, desto geringer wird die Abweichung. Nur für kleine Aggregationszahlen ist die Abweichung groß (siehe Abbildung 4.13). Dies ist unter Umständen auf die unterschiedliche Austauschdynamik der Mizellen zurückzuführen. Die Mizellen mit kleinerem N unterliegen einem schnelleren Austausch, als solche mit großen Aggregationszahlen. Mizellen mit großen Austauschraten sind offensichtlich weniger stabil.

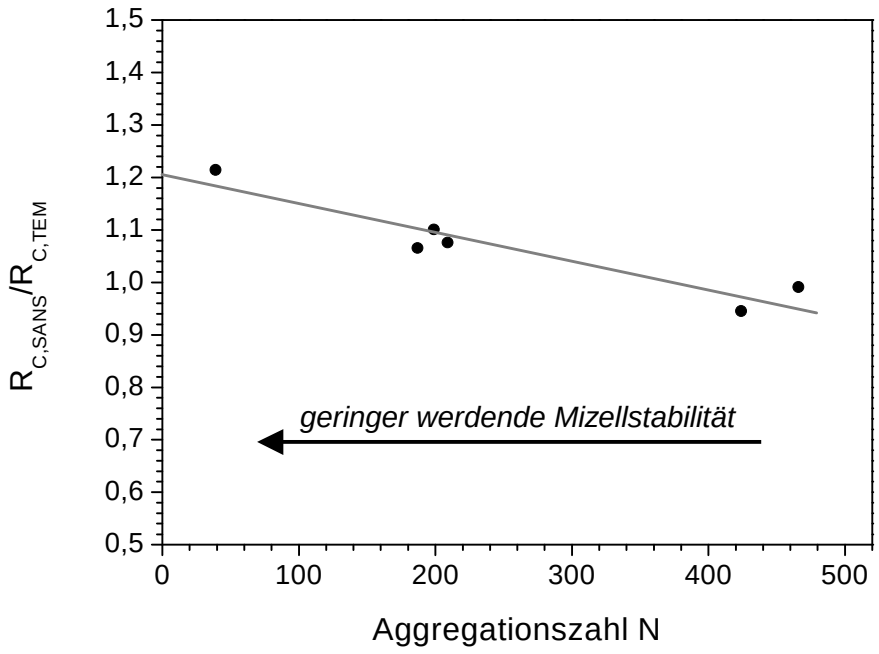


Abbildung 4.13 Die Abweichung der Kernradienbestimmung mit SANS und TEM in Abhängigkeit von der Aggregationszahl N

Untersucht man die Gesetzmäßigkeiten nach denen sich die Mizellen aus den PEBC bilden, so findet man eine Abhängigkeit von dem mittleren Polymerkettenabstand an der Kern/Schale-Grenzfläche der Mizelle. Dieser

Abstand (siehe Abbildung 4.14) wird als b bezeichnet und kann aus dem Kernradius R_C und der Aggregationszahl N berechnet werden:

$$b = \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot R_C^2}{N}} \qquad \textit{Gl. 4.4}$$

Eine Auftragung des mittleren Kettenabstandes b gegen den Polymerisationsgrad n_{PB} des PB-Blockes läßt erkennen, daß $b \sim n_{PB}^{\beta}$ ist. Der Wert für β liegt bei etwa 0,5 und verändert sich mit größerem Salzzusatz zu kleineren Werten (siehe Tabelle 4.4).

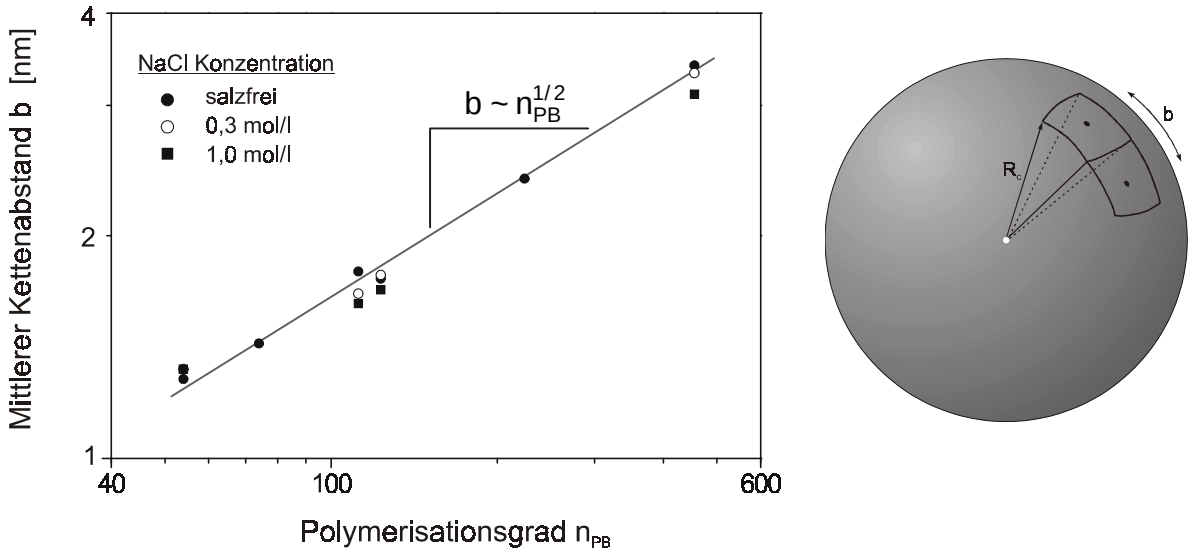


Abbildung 4.14 Beeinflussung der Mizellbildung durch den Polymerisationsgrad n_{PB} des kernbildenden Polybutadien-Blockes. Die Punkte sind die berechneten b Werte. Die Gerade stellt den theoretischen Verlauf dar

Der Wert β = 0,5 kann theoretisch abgeleitet werden. Ansatz ist die thermodynamische Überlegung, daß zwei Kräfte den mittleren Oberflächenabstand b bestimmen und die Energie des Systems ein Minimum anstrebt. Zum einen wirkt die Grenzflächenenergie F_{surf} und zum anderen die Streckungsenergie F_{el} der Polybutadienketten des kernbildenden Blockes [68].

Tabelle 4.4 *Exponent β der Anpassungen für unterschiedliche Salzkonzentrationen*

Salzzusatz [mol/l]	β
salzfrei	0,46
0,3	0,44
1,0	0,41

F_{surf} und F_{el} werden wiederum durch die Grenzflächenspannung γ, den Oberflächenabstand b der Polymerketten, die Segmentlänge l und den Polymerisationsgrad n_{PB} bestimmt. Es gilt für die freie Energie ΔF des Systems:

$$\Delta F = F_{surf} + F_{el} = \gamma b^2 + \frac{3kTl^2 n^2}{2b^2} \qquad \textit{Gl. 4.5}$$

Das Minimum der freien Energie des Systems liegt bei:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial b} = 2\gamma b - \frac{3kTl^2 n^2}{b^3} = 0 \qquad \textit{Gl. 4.6}$$

Damit gilt für b:

$$b = \left(\frac{3kTl^2}{\gamma} \right)^{1/4} n^{1/2} = b_0 \cdot n^{1/2} \qquad \textit{Gl. 4.7}$$

Im idealen System sollte somit gelten, daß $b \sim n^{1/2}$ ist. Das stimmt gut mit Abbildung 4.14 überein. Mit steigendem Salzgehalt wird b_0 kleiner, was durch die Abschirmung der Polyelektrolytketten und der damit möglichen stärkeren Annäherung der Ketten erklärt werden kann.

Für die weitere Diskussion werden die aus der Neutronenstreuung bestimmten Kernradien verwendet, da diese unabhängig von Eintrocknungseffekten bestimmt wurden.

5. WECHSELWIRKUNGEN DER PEBC-MIZELLEN

Die mechanischen Eigenschaften der Mizell-Systeme haben ihre Ursache in den intermizellaren Wechselwirkungskräften. Diese Kräfte sind hauptsächlich die attraktiven Dispersionskräfte sowie die repulsiven elektrostatischen und sterischen Kräfte. Die Wechselwirkungen bestimmen das rheologische Verhalten der Mizellsysteme. Von VALINT *et al.* wurden Untersuchungen zum Einfluß von Zusammensetzung und Architektur des Polyelektrolytblockcopolymers Poly(*tert*-butylstyrol-*b*-styrolsulfonat) auf die rheologischen Eigenschaften publiziert [69]. Es wurde gefunden, daß die Aggregation zu Mizellen die Viskosität der Lösungen im Vergleich zu einem statistischen Copolymer gleicher chemischer Zusammensetzung deutlich erhöht. Bisher wurden nur relativ wenige Untersuchungen zur quantitativen Beschreibung von Wechselwirkungen in elektrosterisch stabilisierten Systemen veröffentlicht [70]. Im folgenden Kapitel sollen die im mizellaren System wirkenden Kräfte über einen großen Konzentrationsbereich von etwa 0,1 bis 700 g/l untersucht und beschrieben werden.

Für die Untersuchung der niedrig konzentrierten Lösungen kommt die Kapillar-Viskosimetrie zum Einsatz, welche bereits wichtige Zusammenhänge im Wechselwirkungsverhalten, besonders in Bezug auf den Einfluß eines niedermolekularen Salzzusatzes, aufzeigen kann (Kapitel 5.1).

Die Untersuchungen der höher konzentrierten Proben (Konzentrationen oberhalb von 100 bis 200 g/l) erfolgten mittels dynamisch-mechanischer Messungen (Kapitel 5.2). Aus diesen Messungen sollen dann Aussagen zum abstandsabhängigen Wechselwirkungsverhalten in dichten Mizellsystemen getroffen werden und ein einfaches Modell (DEBYE-HÜCKEL) zur quantitativen Beschreibung vorgesetellt werden (Kapitel 5.3 und Kapitel 5.4).

Untersuchungsergebnisse zum Wechselwirkungsverhalten von polyelektrolyt-beladenen Latexpartikeln wurden von BUSCALL *et al.* veröffentlicht [71]. Die dort beschriebenen Effekte des Salzeinflusses auf verdünnte und konzentrierte Dispersionen wurden auch für die Blockcopolymermizellen gefunden und in den entsprechenden Kapiteln im folgenden beschrieben.

5.1 Rheologisches Verhalten bei niedrigen PEBC-Konzentrationen / Viskosimetrie

Da die Viskosität abhängig von der Polymerkonzentration ist, mußte aus den viskosimetrischen Daten der von der Polymerkonzentration unabhängige STAUDINGER-Index [η] ermittelt werden. Dazu wurden Konzentrationsreihen der Mizelllösungen in dem entsprechenden Lösungsmittel (d.h. in Wasser und in den unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen) sowohl mit einem UBBELOHDE-Viskosimeter, als auch an einem Kapillarviskosimeter (VE-System der Firma Vilastic) vermessen und die reduzierten Viskositäten η_{red} erhalten. Der STAUDINGER-Index wurde dann durch Extrapolation von η_{red} auf die Polymerkonzentration $C_{PEBC} = 0$ bestimmt (siehe Abbildung 5.1). Die Präparation der Lösungen erfolgte nach dem in Kapitel 4.3.3 beschrieben Verfahren.

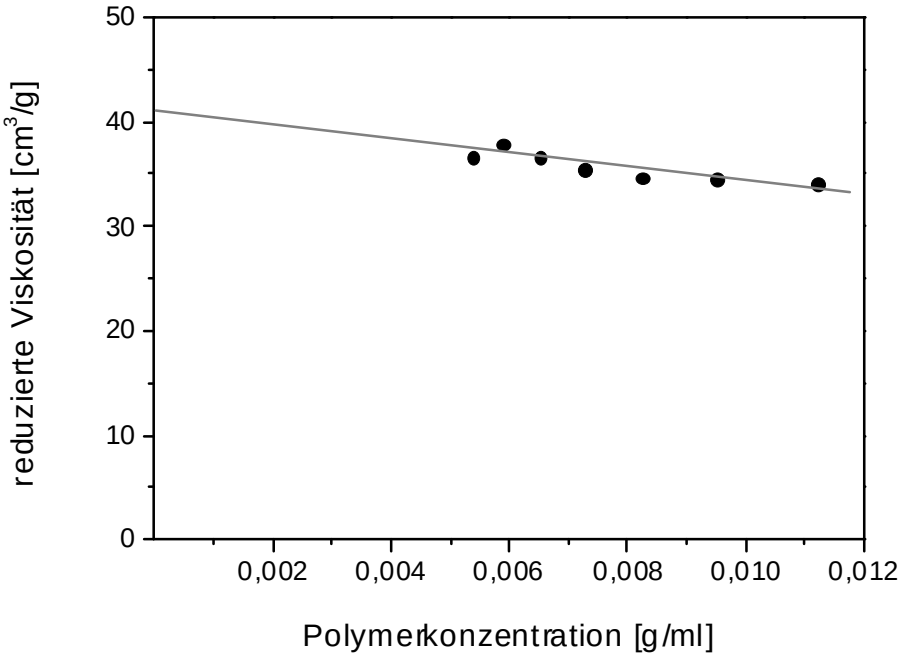


Abbildung 5.1 Extrapolation des STAUDINGER-Index für die salzfreie Lösung des Polymers PB-P2VP(CH_3I)_1

Es zeigte sich eine Übereinstimmung der Ergebnisse aus den Messungen mit beiden Meßsystemen, weshalb die im folgenden besprochenen Ergebnisse

ausschließlich aus Messungen am VE-System stammen. Ein genauerer Vergleich von UBBELOHDE- und VE-Messungen ist im Anhang 7.1 aufgeführt. Der Anstieg der Viskosität zu kleineren Polymerkonzentrationen hin ist mit dem Polyelektrolyteffekt zu erklären. Dieser tritt nur bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen auf. (siehe Kapitel 2.8.1).
Die viskosimetrischen Daten bieten weiterhin eine Möglichkeit den Mizellradius aus dem STAUDINGER-Index zu bestimmen. Durch Annahme eines geometrischen Modells nach EINSTEIN ist die Bestimmung des Teilchenradius R_η möglich. Da jedoch die viskosimetrischen Messungen auch von elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflußt werden, führt die Interpretation über dieses rein geometrische Modell zu einem apparenten hydrodynamischen Radius R_η. Der elektrostatische Einfluß wird bei der Diskussion der Ergebnisse deutlich. Zunächst kann nach EINSTEIN [72,73] die spezifische Viskosität η_{sp} in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ undurchspülter harter Kugeln beschrieben werden:

$$\eta_{sp} = 2{,}5 \cdot \phi = 2{,}5 \cdot \frac{n_e \cdot V_e}{V} \qquad \textit{Gl. 5.1}$$

Der Volumenbruch ϕ ist wiederum vom Teilchenvolumen V_e, der Teilchenanzahl n_e und dem Gesamtvolumen V bestimmt. Wird die reduzierte Viskosität:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \qquad \textit{Gl. 5.2}$$

das Teilchenvolumen:

$$V_e = 4/3 \, \pi R_\eta^3 \qquad \textit{Gl. 5.3}$$

und die Mizellanzahl in diesem Volumen:

$$n_e = \frac{m_p \cdot N_L}{M \cdot Z} \qquad \textit{Gl. 5.4}$$

in Gl. 5.1 eingesetzt und η_{red} durch den Staudinger Index [η] ersetzt, ergibt sich:

$$R_e = \left(\frac{3 \cdot M \cdot N \cdot [\eta]}{10 \cdot \pi \cdot N_L} \right)^{1/3} \qquad \textit{Gl. 5.5}$$

M ist die Molmasse des Polymers, N die Aggregationszahl und N_L die AVOGADRO-Konstante.

Werden die apparenten Mizellradien R_η gegen die Konzentration des zugegebenen Elektrolyten aufgetragen (Abbildung 5.2), zeigt sich, daß die aus [η] errechneten Radien bei niedrigen Salzkonzentrationen sehr groß sind. Sie liegen deutlich oberhalb der mit der Neutronenstreuung ermittelten Mizellradien R_m (vergleiche Tabelle 4.2). Bereits bei geringer Erhöhung des Salzgehaltes fallen die R_η-Werte ab und weisen so auf einen ausgeprägten Einfluß der Elektrostatik hin.

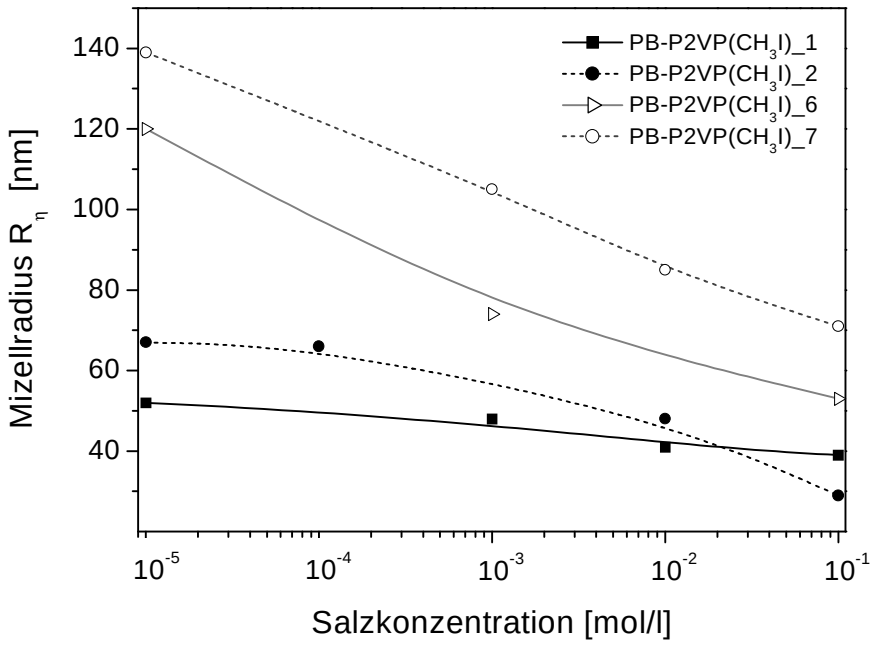


Abbildung 5.2 Auftragung der apparenten Mizellradien gegen die Salzkonzentration des Lösungsmittels

Die Auswertung der SANS-Meßdaten ergab bereits, daß sich die damit bestimmten Mizellradien R_m auch bei hohem Salzzusatz nicht verändern (siehe

Abbildung 4.11). Daraus läßt sich folgern, daß der ausgeprägte Abfall der Viskositäten auf die Abschirmung von elektrostatischen Wechselwirkungen durch den Elektrolytzusatz zurückzuführen ist. Die elektrostatischen Effekte bei viskosimetrischen Messungen wurden von ANTONIETTI *et al.* [74] beschrieben. Durch die Anpassung einer erweiterten HUGGINGS-Formel (siehe Gl. 2.69) an die reduzierten Viskositäten η_{red} können der hydrodynamische Radius R_H, der HUGGINS-Koeffizient K_H und eine effektive Ladungszahl Z_{eff} bestimmt werden:

$$\eta_{red} = [\eta] + K_H[\eta]^2 C_M + \frac{R_H}{160}\left(\frac{4\pi L_b N_L}{M_M}\right)^{1/2} \frac{Z_{eff}^4\, C_M}{\left(\frac{2M_S^2\, C_S}{M_M} + Z_{eff}\, C_M\right)^{3/2}} \qquad \textit{Gl. 5.6}$$

$$\text{mit} \qquad [\eta] = \frac{10\pi N_L}{3M_M}\left(R_H + \frac{1}{2}Z_{eff}^2 \cdot L_b\right) \qquad \textit{Gl. 5.7}$$

M_M und M_S sind die Molmassen der Mizelle und des Elektrolyten. C_M und C_S sind die Konzentrationen des Polymers und des Elektrolyten, N_L ist die AVOGADRO-Konstante und L_B die BJERRUM-Länge. Eine Anpassung an die Meßdaten ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

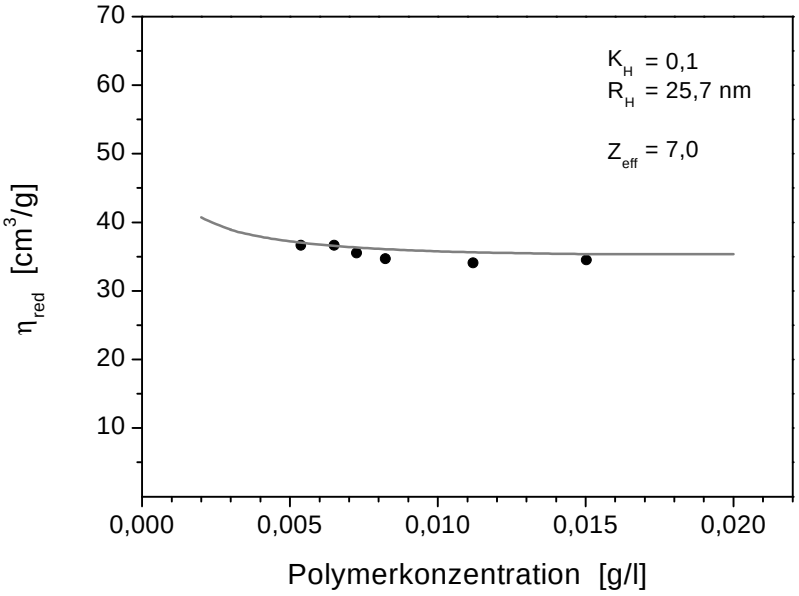


Abbildung 5.3 Anpassung der reduzierten Viskosität am Beispiel des PB-P2VP(CH_3I)_1 in salzfreier Lösung

Um die Anzahl der freien Parameter zu minimieren wurde für R_H der mit der Neutronenstreuung für das jeweilige Polymer bestimmte Mizellradius R_m eingesetzt. Die Werte für K_H wurden im Bereich von 0,1 bis 0,01 variiert, zeigten jedoch keinen großen Einfluß auf die Anpassung. Als einziger freier Parameter der Anpassung blieb somit Z_{eff}. Wie schon vorher bei den bisherigen Untersuchungen festgestellt, lassen sich die Meßdaten der Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 nicht gut anpassen. Eine Auftragung der für die übrigen Polymere ermittelten effektiven Ladungszahlen Z_{eff} ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

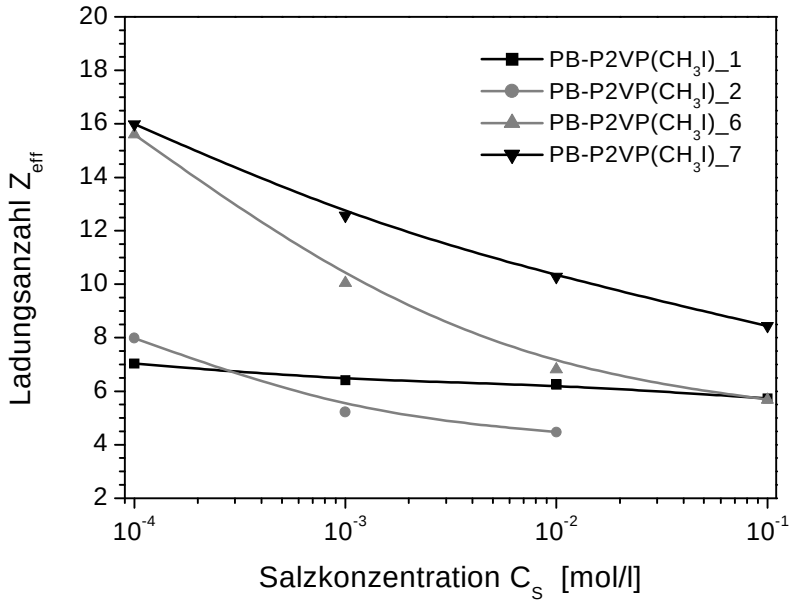


Abbildung 5.4 *Auftragung der effektiven Ladungszahlen der Mizellen gegen die Salzkonzentration*

Bei Salzzugabe fällt Z_{eff} ab und zeigt damit die zunehmende Abschirmung der Ladungen. Die absoluten Werte der Ladungen sind sehr klein, was aus der Verwendung des DEBYE-HÜCKEL Modells folgt, bei dem die Ladungen auf eine Punktladung abgebildet werden. Der starke Salzeinfluß auf die Viskosität bei niedrigen Polymerkonzentrationen C_P, welcher für höhere C_P nicht mehr auftritt, wurde bereits durch BUSCALL *et al.* beschrieben [71]. Als Begründung wird die hohe Ionenstärke in den konzentrierten Systemen angeführt, welche unabhängig vom Zusatz an Fremdsalz zu einem „*self-screening*“ führt.

5.2 Rheologisches Verhalten bei hohen PEBC-Konzentrationen / Dynamisch-Mechanische Messungen

Bei steigender Konzentration der PEBC in Lösung nähern sich die Mizellen durch ihre steigende Anzahl zwangsläufig immer stärker an. Damit werden auch die Wechselwirkungen zwischen den Mizellen größer. Die dynamisch-mechanischen Messungen der konzentrierten Proben (C_{PEBC} > 100 g/l) spiegeln dies im gemessenen Modul wieder. Die Messungen erfolgten für jede Probe in folgender Reihenfolge:

- Bestimmung des *linear-viskoelastischen* Bereiches
- Frequenzabhängige Messung von G* und η*

Die Bestimmung des *linear-viskoelastischen* Bereiches muß stattfinden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Hierzu wird die Probe bei mehreren Frequenzen ν_i mit ansteigender Deformation γ geschert und die dynamisch-mechanischen Größen G* und η* bestimmt. Eine Auftragung des Speicher-moduls G' in Abhängigkeit γ ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Es ist zu sehen, daß bei den 3 gewählten Frequenzen der Modul G' nur in einem bestimmten Intervall ($\gamma_l < \gamma < \gamma_h$) konstant und unabhängig von γ ist. Dieses Intervall wird „*linear-viskoelastischer*" Bereich genannt. Die Frequenzen (ν_1 = 0,1 Hz, ν_2 = 1 Hz und ν_3 = 10 Hz) wurden so gewählt, daß sie den später im frequenzabhängigen Meßprogramm untersuchten Frequenzbereich abdecken. Die untere Grenze γ_l wird durch das Meßgerät und dessen Auflösevermögen bei kleinen Deformationen bestimmt. Es ist zu erkennen, daß die Meßwerte unterhalb von γ_l stärker streuen. Die obere Grenze γ_h ist sowohl durch das Meßgerät als auch durch die Probe beeinflußt. Für die frequenzabhängige Messung wird nun ein möglichst hoher Wert γ gewählt. Aus der Auftragung in Abbildung 5.5 ergibt sich für γ ein Wert von 0,02 bis 0,03.
Die frequenzabhängigen Messungen wurden dann mit der selben Probe, für die γ bestimmt wurde in einem Frequenzintervall von 0,08 bis 40 Hz durchgeführt. Als Folge der Konzentrationszunahme steigen die Wechselwirkungskräfte an.

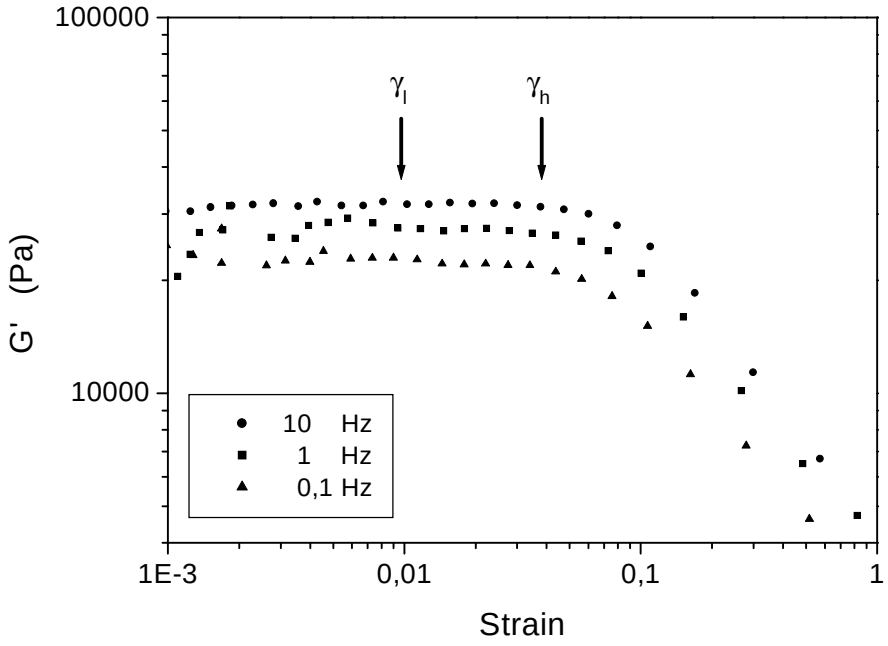


Abbildung 5.5 Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereiches einer Probe des Polymers PB-P2VP(CH_3I)_2

Oberhalb einer charakteristischen Konzentration C* entsprechen die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Systems dann nicht mehr denen einer konzentrierten Polymerlösung, sondern zeigen eine Festkörpercharakteristik. Merkmal hierfür ist, daß der Speichermodul G' frequenzunabhängig wird. In diesem Zusammenhang wird von einem Flüssig-Fest-Übergang gesprochen. Vor diesem Übergang ist G' gemäß des MAXWELL-Modells (Gl. 2.85) proportional zu ν^2. Ein Flüssig-Fest-Übergang ist in Abbildung 5.6 für das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_2 in Wasser gezeigt. Oberhalb einer PEBC-Konzentration von C* ≈ 150 g/l wird G' bei diesem Polymer frequenzunabhängig. Tabelle 5.1 enthält C* für die untersuchten Blockcopolymere. Der Flüssig-Fest-Übergang zeigt sich nicht nur in den Meßdaten, sondern auch in der optischen Erscheinung und der Handhabung der Proben. Diese fließen oberhalb von C* nicht mehr und bilden transparente orangefarbene Gele.

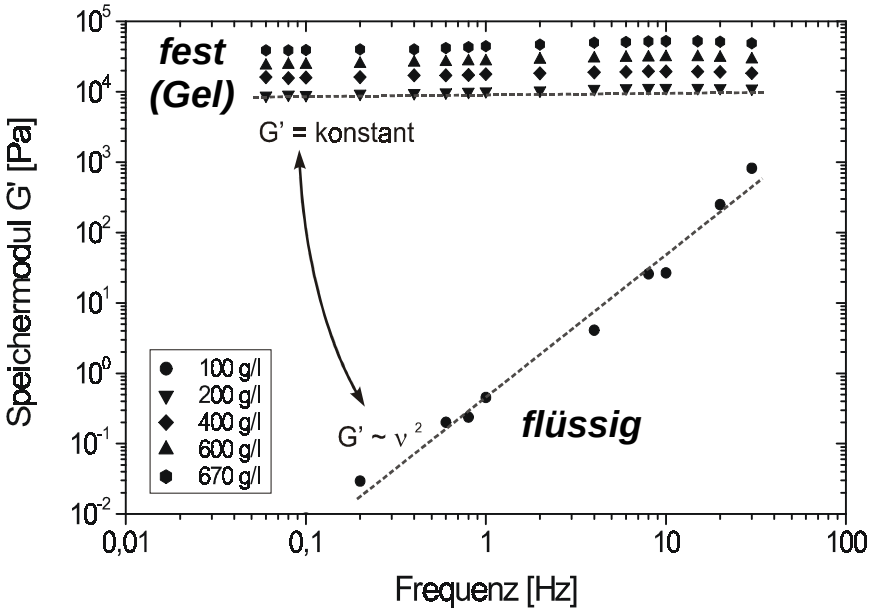


Abbildung 5.6 *Darstellung des Flüssig-Fest-Überganges oberhalb einer charakteristischen Polymerkonzentration am Beispiel des PB-P2VP(CH_3I)_2*

Tabelle 5.1 *Konzentration der Polymere beim Flüssig-Fest-Übergang*

Polymer	*C* [g/l]*
PB-P2VP(CH_3I)_1	250
PB-P2VP(CH_3I)_2	150
PB-P2VP(CH_3I)_4	140
PB-P2VP(CH_3I)_5	200
PB-P2VP(CH_3I)_6	320
PB-P2VP(CH_3I)_7	350

Um den Einfluß der Konzentration oberhalb von C* auf die rheologischen Eigenschaften der Mizellsysteme zu zeigen, wurden in Abbildung 5.7 die frequenzunabhängigen Module (= „Plateaumodule“) der Gele gegen die Polymer-

konzentration aufgetragen. In der Auftragung ist zu erkennen, daß die Speichermodule mit steigendem Polymergehalt zunehmen. Die Systeme unterscheiden sich in der Stärke der Zunahme der Module mit der Konzentration. Der Anstieg ist in der doppeltlogarithmischen Auftragung nahezu linear, was eine Abhängigkeit der Form

$$G' \sim C_{PEBC}^{a} \qquad \textit{Gl. 5.8}$$

zeigt. Der Exponent a ist dabei ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen. Je größer a, desto stärker sind die repulsiven Wechselwirkungen der Mizellen aufgrund sterischer und elektrostatischer Abstoßung.

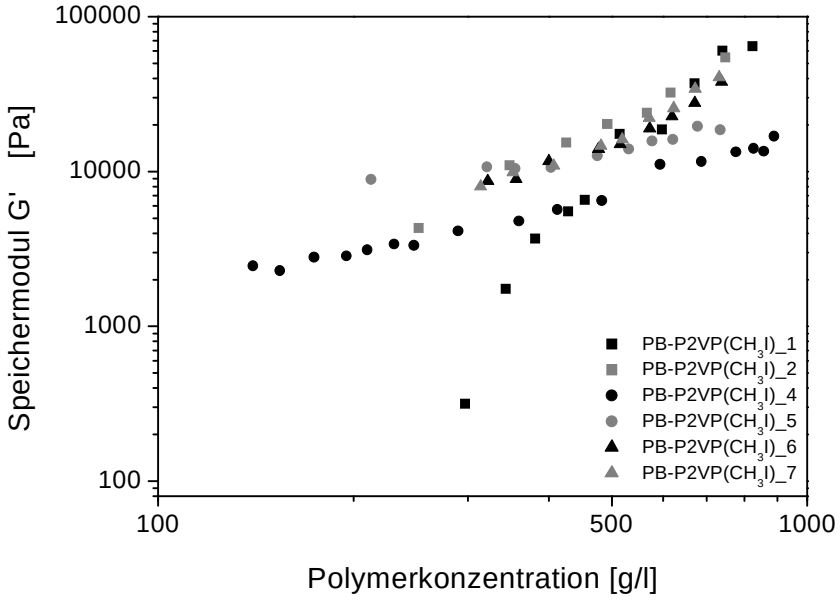


Abbildung 5.7 *Plot der frequenzunabhängigen Module gegen die Konzentration der PEBC in den salzfreien Systemen*

Der Parameter a wird im Verlauf des Kapitels noch weiter diskutiert werden. Um zu einer detailierteren Beschreibung zu gelangen, soll im folgenden Kapitel zunächst auf die mittleren Mizellabstände eingegangen werden, um die Auftragung gegen die Konzentration durch eine Auftragung gegen den mittleren Mizellabstand zu ersetzten. Die mittleren Mizellabstände werden von der

Aggregationszahl N und der Polymerkonzentration C_{PEBC} und damit der Anzahl der Mizellen im vorgegebenen Volumenelement bestimmt. Die Berücksichtigung dieser individuellen Eigenschaften der Mizellen bildet die Grundlage für eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen PEBC-Mizellen untereinender.

5.3 Mizellabstände bei hohen PEBC-Konzentrationen

Die Bestimmung der Abstände ist entweder über eine Berechnung oder über die Auswertung von Streudaten möglich. Beide Möglichkeiten sollen im folgenden vorgestellt und miteinander verglichen werden.

5.3.1 Berechnete Mizellabstände

Zur Berechnung des Mizellabstandes muß ein Gitter angenommen werden in dem die Mizellen angeordnet sind. Als Gitter werden in erster Näherung ein einfach-kubisches (*sc*) [75], ein kubisch-innenzentriertes (*bcc*) oder ein kubisch-flächenzentriertes (*fcc*) Gitter (siehe Abbildung 5.8) angenommen. *bcc*- und *fcc*-Gitter wurden von MCCONNELL für konzentrierte Mizellsysteme mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung beschrieben („*micellar crystals*“) [76]. Neben dem Gitter müssen die Konzentration C_{PEBC} des Polymers und die Aggregationszahl N bekannt sein, um den mittleren Mizellabstand zu errechnen. Die Aggregationszahlen wurden bereits aus dem Kernradius bestimmt (siehe Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2). Dabei wurde angenommen, daß der Kern nicht mit Lösungsmittel gequollen ist und dieser die Dichte des Homopolymers Polybutadien besitzt (ρ_{PB} = 0,89 g/cm^3 [77]). Eine weitere Voraussetzung ist die Annahme, daß sich die Aggregationszahl und/oder Form der Aggregate bei steigender Polymerkonzentration nicht ändert. Diese Voraussetzung kann als bestätigt angesehen werden (siehe Kapitel 4).

Für die beschriebenen Gitter gibt es jeweils drei charakteristische Abstände. Der Abstand r_i ist der kleinste Abstand zweier Mizellen zueinander. Er wird als „*nearest-next-neighbor*" Abstand bezeichnet.

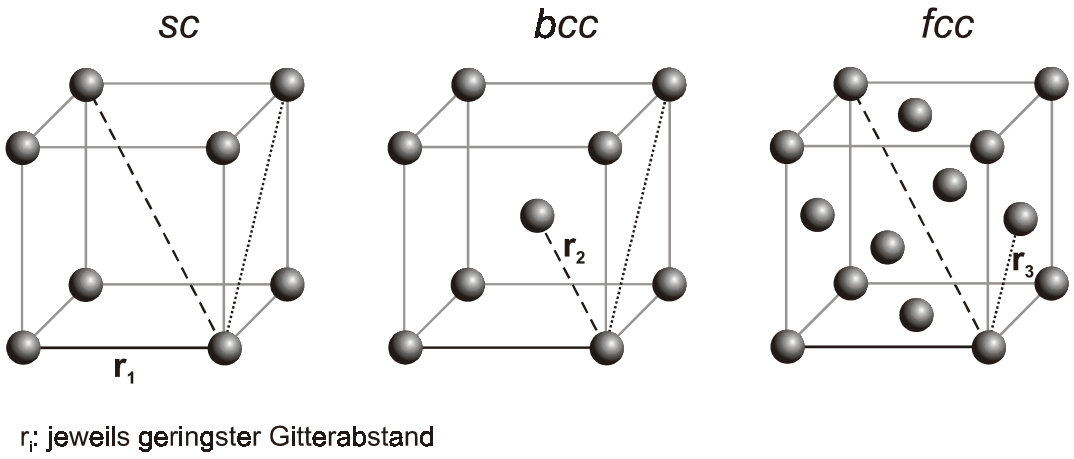


Abbildung 5.8 *Mögliche Anordnung der Mizellen in den verschiedenen Gittertypen*

Der Abstand r_i errechnet sich aus der Polymerkonzentration C_{PEBC}, der Aggregationszahl N, dem Molekulargewicht M_W, der maximalen Raumerfüllung der Kugelpackung φ_m und der AVOGADRO-Zahl N_L.

$$r_i = \left(\frac{6 \cdot \varphi_m \cdot N \cdot M_w}{\pi \cdot C_{PEBC} \cdot N_L} \right)^{1/3} \qquad \textit{Gl. 5.9}$$

Die maximale Raumerfüllung φ_m beträgt für das *sc*-Gitter 0,52, für das *bcc*-Gitter 0,68 und für das *fcc*-Gitter 0,74. Der „*nearest-next-neighbor*" Abstand wird für die später diskutierten Wechselwirkungspotentiale von Bedeutung sein, da dieser kleinste Abstand die Wechselwirkungen des mizellaren Systems im wesentlichen bestimmt.

5.3.2 Mizellabstände aus Neutronenkleinwinkelmessungen

Neben der Berechnung der mittleren Mizellabstände ist es möglich, diese direkt aus Streuexperimenten durch Anpassung eines Strukturfaktors S(q) an die Streudaten zu erhalten. Die Lösung der ORNSTEIN-ZERNICKE-Paarverteilungsfunktion h(r) nach PERCUS und YEVICK [78] führt zu einem Strukturfaktor S_{PY}. Dieser bietet sich für „flüssigkeitsähnliche“ Anordnungen (harter) Kugeln an, welche in den mizellaren Systemen eher zu erwarten sind als eine (hoch)geordnete Gitterstruktur. Zur Auswertung wurden Gele der PEBC im Konzentrationsbereich von 100 bis 400 g/l mit der SANS untersucht. Eine Anpassung von S_{PY} an die Meßdaten ist in Abbildung 5.9 gezeigt.

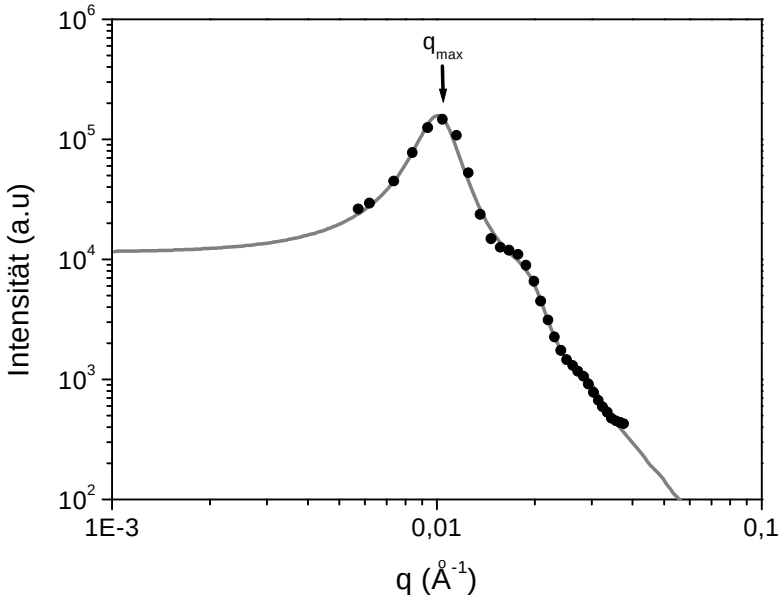


Abbildung 5.9 *Anpassung des PERCUS-YEVICK Strukturfaktors (graue Linie) an die SANS Meßdaten (Punkte) des Polymers PB-P2VP(CH_3I)_1 bei einer Konzentration von 100g/l*

Die Anpassung gibt die Meßdaten ausgesprochen gut wieder. Die Parameter der Anpassung sind der effektive Volumenbruch ϕ_e und ein effektiver Mizellradius R_m.

$$\phi_e = \frac{V_{Mizelle}}{V_{Gesamt}} = \frac{n \cdot 4 \cdot \pi}{3}\left(\frac{R_m}{r}\right)^3 \qquad \textit{Gl. 5.10}$$

Mit der Anzahl n der Mizellen pro Einheitszelle läßt sich der mittlere Mizellabstand r_{PY} berechnen:

$$r_{PY} = \left(\frac{n \cdot 4 \cdot \pi}{3} \frac{R}{\phi_e} \right)^{1/3} \qquad \textit{Gl. 5.11}$$

Weiterhin kann der Mizellabstand auch aus der Lage des Peakmaximums q_{max} (siehe Abbildung 5.9) nach der Formel:

$$r_{Peak} = \frac{2\pi}{q_{max}} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \qquad \textit{Gl. 5.12}$$

berechnet werden. Die Parameter h, k und l sind die MILLERSCHEN Indizes, welche die Gitterebene des ersten Reflexes angeben. Es gilt bei den unterschiedlichen Gittern, daß $(hkl)_{sc} = (100)$, $(hkl)_{bcc} = (110)$ und $(hkl)_{fcc} = (111)$ ist.
Der aus der Konzentration berechnete und die beiden aus den Streuexperimenten resultierenden Abstände sind in Abbildung 5.10 für die Polymere PB-P2VP(CH3I)_1 und PB-P2VP(CH3I)_2 im Vergleich dargestellt. Es gilt, daß sich die aus den Streudaten bestimmten Abstände beim bevorzugten Gitter zu höheren Polymerkonzentrationen hin an die aus der Konzentration berechneten Abstände angleichen. Aus Abbildung 5.10 ergibt sich für das Polymer PB-P2VP(CH3I)_1 ein *sc*-Gitter. PB-P2VP(CH3I)_2 bevorzugt ein *bcc*-Gitter. Ebenso ordnen sich PB-P2VP(CH3I)_6 und PB-P2VP(CH3I)_7 in einem *bcc*-Gitter an. Für die *fcc*-Gitter sind die Abweichungen zu groß, weswegen davon ausgegangen werden kann, daß sich die Mizellen nicht in einem solchen Gitter anordnen.
Wie bereits bei der Mizellcharakterisierung bildeten die Polymere PB-P2VP(CH3I)_4 und PB-P2VP(CH3I)_5 eine Ausnahme. Bei ihnen ließen sich die PERCUS-YEVICK Strukturfaktoren nicht anpassen.
Für die weiteren Betrachtungen werden nun die ermittelten Gitter berücksichtigt und die berechneten Mizellabstände herangezogen.

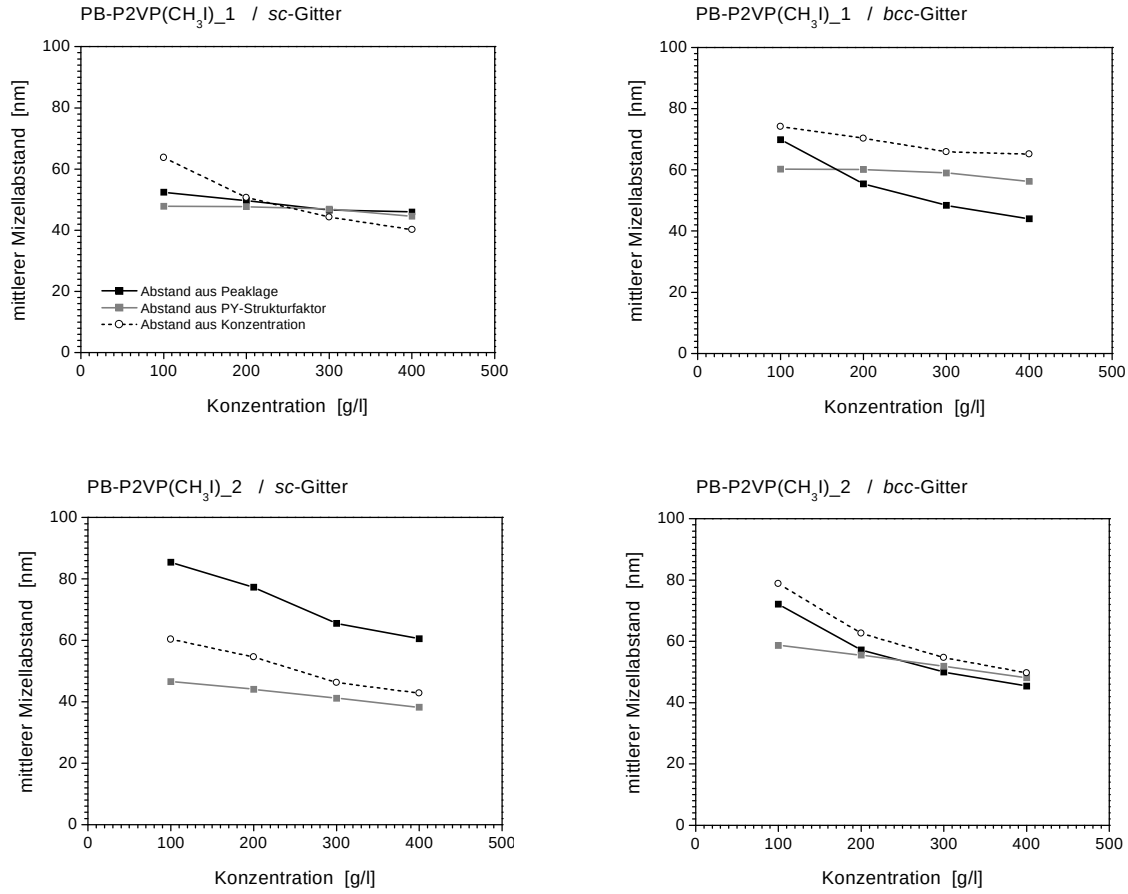


Abbildung 5.10 Vergleich der mit der Neutronenstreuung ermittelten (volle Symbole) und der berechneten (offene Symbole) mittleren Mizellabstände.

5.4 Mizell-Mizell Wechselwirkungen

Mit den mittleren Abständen r der Mizellen ist es nun möglich, von der konzentrationsabhängigen Auftragung der Plateaumodule G' (siehe Abbildung 5.7) zu einer abstandsabhängigen Auftragung überzugehen. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Zu den kleinen Abständen hin steigen die Module an, was aus der Kompression und der damit verbundenen zunehmenden repulsiven Wechselwirkungen der Mizellhüllen folgt. Die Auftragung zeigt, daß die Zunahme der Module zu kleineren Abständen hin für das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_1 am größten ist. Die Steigung ist ein Maß für die

Stärke der Wechselwirkungen. Die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_2, PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 zeigen eine geringere, untereinander aber nahezu gleiche Wechselwirkung.

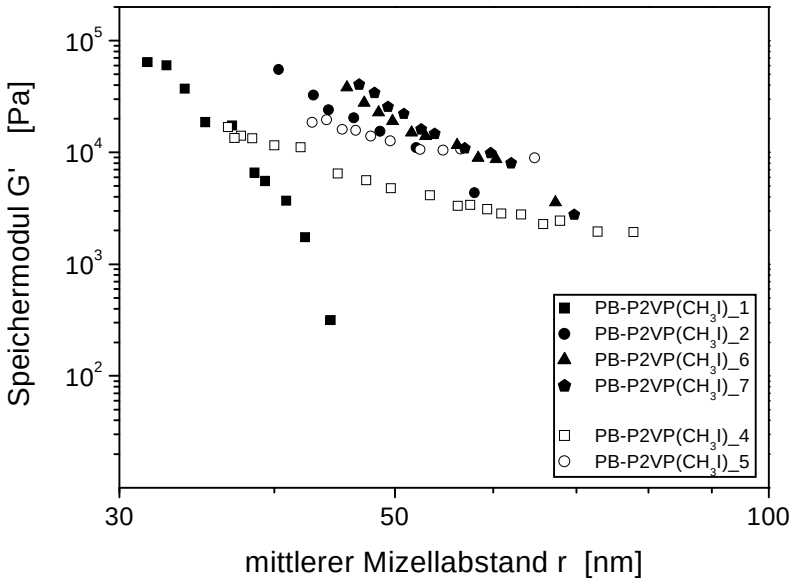


Abbildung 5.11 Speichermodule G' in Abhängigkeit vom mittleren Mizellabstand r

Die mit den offenen Symbolen dargestellten Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 wurden aufgrund der bisherigen Ergebnisse der Charakterisierung gesondert eingezeichnet und weisen auch die schwächsten Wechselwirkungen auf. Insbesondere ist bei diesen Polymeren zu vermuten, daß die mechanischen Eigenschaften auch auf strukturellen Charakteristika (Netzwerkbildung) basieren und nicht nur aus den Mizell-Mizell-Wechselwirkungen resultieren.

Da sich die Mizellradien R_m für die verschiedenen Mizellsysteme unterscheiden, ist es in einem weiteren Schritt sinnvoll, den Mizellradius als Normierungsparameter in die Auftragung einzubeziehen. Werden die Module G' gegen die Kompression $r/2R_M$ aufgetragen, so ergeben sich in der Grafik folgende Bereiche:

$r/2R_m > 1$	Die Mizellen sind nicht mit ihren Hüllen in Kontakt. Es liegt eine flüssigkeitsähnliche Anordung vor
$r/2R_m = 1$	Die Mizellhüllen sind in Kontakt
$r/2R_m < 1$	Die Mizellhüllen werden komprimiert

Die Mizellen besitzen schon unterhalb der Konzentration bei der sie in Kontakt kommen ein Festkörperverhalten, das heißt, daß die Bildung des Gels bereits leicht oberhalb von $r/2R_m = 1$ beginnt.

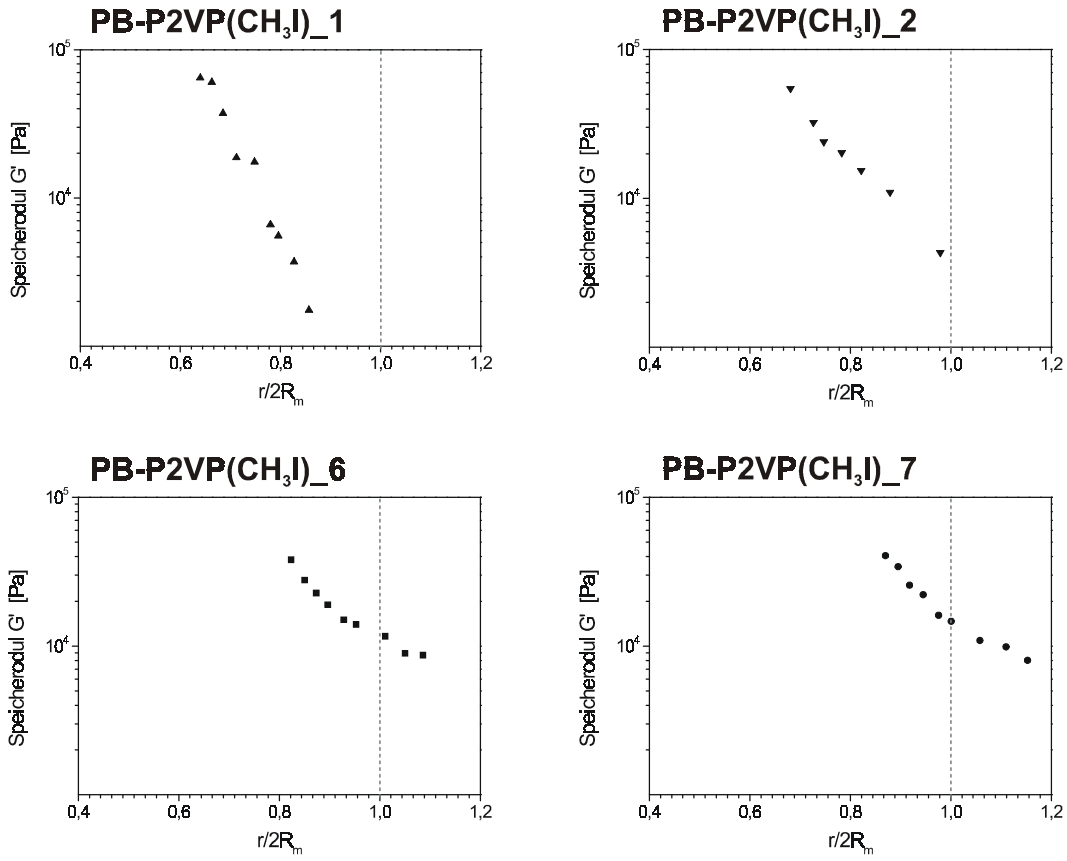


Abbildung 5.12 Auftragung der Plateaumodule gegen die Kompression

Die Auftragung der Module gegen die Kompression in Abbildung 5.12 zeigt jedoch auch, daß die Module erst im Bereich der Mizellkompression dem Gesetz aus Gl. 5.8 entsprechen.

Der Einfluß der Elektrostatik auf die Wechselwirkungen wird beim Vergleich mit ungeladenen Mizellen deutlich. Die Daten zu diesen Systemen stammen von BUITENHUIS und FÖRSTER [79]. Die in Abbildung 5.13 dargestellten Module (offene Symbole) stammen von ungeladenen Mizellen, die eine vergleichbare Größe zu den in dieser Arbeit untersuchten PEBC-Mizellen besitzen.

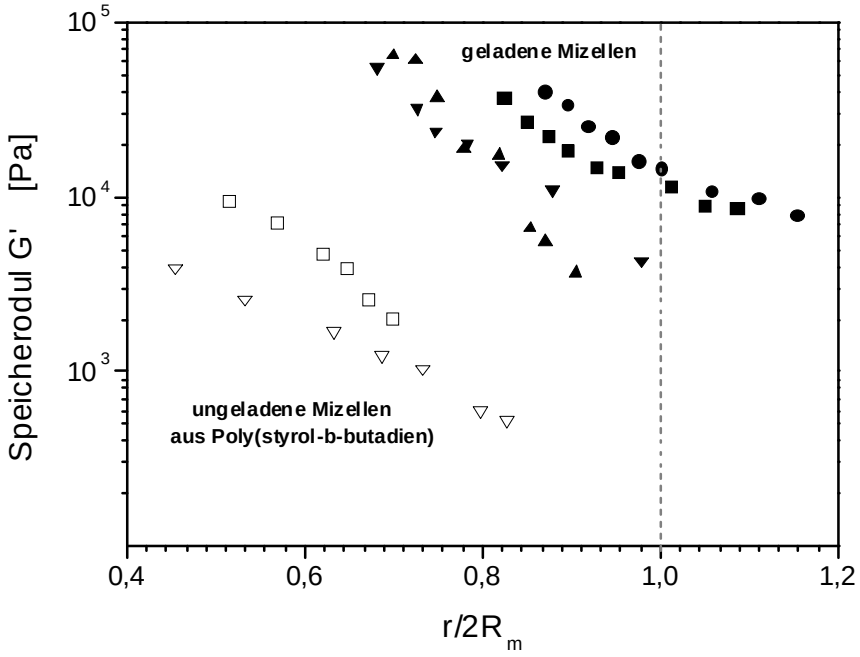


Abbildung 5.13 *Vergleich der Speichermodule von sterisch- und elektrosterisch stabilisierten Mizellen. Auftragung der Speichermodule gegen die Kompression*

Die Wechselwirkungen der ungeladenen, rein sterisch stabilisierten Systeme treten erst bei hohen Kompressionen der Mizellhülle auf. Auch sind die erreichbaren Module bei gleicher Kompression um eine Größenordnung kleiner. Das zeigt die schwächere Wechselwirkung bei der rein sterischen Stabilisierung. Das Berücksichtigen der Elektrostatik gibt eine weitere Möglichkeit zu einer universellen Darstellung zu gelangen. Dazu wird der Modul G', und damit die Wechselwirkungen, über einen weiteren Parameter normiert. Dieser Parameter ist die Ladungsdichte ρ_Z^2 in der Mizellhülle und ergibt sich aus dem Hüllenvolumen V_S und der Ladungszahl $N_{ion} = Q \cdot N \cdot n_{P2VP}$ mit dem Quarternisierungsgrad Q, der Aggregationszahl N und dem Polymerisationsgrad n_{P2VP} des Poly(2VP)-Blockes:

$$\rho_Z = \frac{Q \cdot N \cdot n_{2VP}}{V_S} \qquad \textit{Gl. 5.13}$$

Nach dem COULOMB-Modell [80] sollte die Abhängigkeit des Moduls von der Ladungsdichte dem Gesetz $G' \sim \rho_Z^2$ gehorchen. Die Auftragung in Abbildung 5.14 bestätigt diese Annahme. Die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_2, PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 fallen auf eine Linie zusammen. Das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_1 weicht für geringere Kompressionen zu geringeren Modulen hin ab.

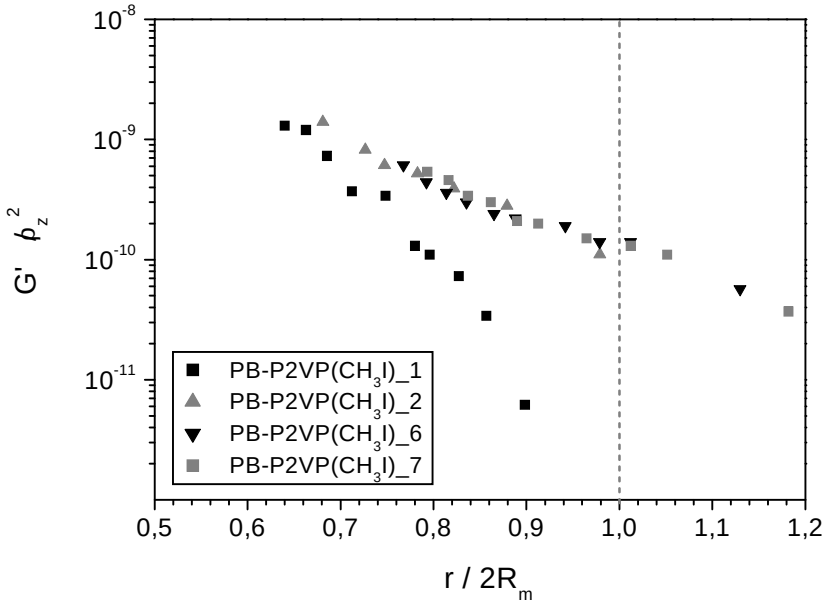


Abbildung 5.14 Auftragung des mit der Ladungsdichte normierten Moduls gegen die Kompression

5.5 Beziehung zwischen Speichermodul und Wechselwirkung

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den kolloidalen Eigenschaften des Mizellsystems und seinen rheologischen Eigenschaften. Die Beziehung zwischen dem Plateaumodul G'∞ und der Wechselwirkung, ausgedrückt durch die potentielle Energie V(r), wurden für einfache Flüssigkeiten [81] und elastische Festkörper [82] abgeleitet:

$$G'_{\infty} = \rho kT + \frac{2\pi}{15}\rho^2 \int_0^{\infty} g(r)\frac{\partial}{\partial r}\left[r^4 \frac{\partial V(r)}{r}\right]dr \qquad \textit{Gl. 5.14}$$

Dabei sind ρ die Anzahldichte der Teilchen (Mizellen) und g(r) die Paarverteilungsfunktion. Der Abstand r ist der Mittelpunktsabstand der Teilchen. Für konzentrierte Systeme, in denen die Mizellen in Kontakt kommen und eine kristalline Ordnung aufweisen („*micellar crystals*“) gilt, daß g(r) für den „*nearest-next-neighbor*“-Abstand einen scharfen Peak aufweist. Daraus leiten MEWIS und D'HAENE auf Basis von Gl. 5.14 einen Zusammenhang zwischen dem Speichermodul G'(r) und der Wechselwirkungsenergie V(r) ab [83]:

$$G'(r) = \frac{1}{5\pi} \cdot \frac{n \cdot \rho_{max}}{r} \cdot \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \qquad \textit{Gl. 5.15}$$

Hierbei ist n die Koordinationszahl (= Anzahl der nächsten Nachbarn) der Teilchen und ρ_{max} die maximale Raumerfüllung für das angenomme Gitter. Für ein *bcc*-Gitter beträgt $n = 8$ und $\rho_{max} = 0{,}68$. Bei einem *sc*-Gitter gilt $n = 6$ und $\rho_{max} = 0{,}52$.

Über Gl. 5.15 kann nun untersucht werden, ob die gemessenen Module G' einem gegebenen Potential entsprechen. Für sterisch stabilisierte Systeme wurde von WITTEN und PINCUS ein Potential vorgeschlagen [84]. Für rein elektrostatische Wechselwirkungen bietet sich das DEBYE-HÜCKEL-Potential an. Die Potentiale sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.2 Verwendete Potentiale und die resultierenden Module

Art der Wechselwirkung	***V(r)*** *[J]*	***G'(r)*** *[Pa]*
sterisch	$V_s(r) = f^{3/2} \nu kT \ln\left(\frac{R}{r}\right)$	$G_S'(r) = b p_m \nu kT f^{3/2} r^{-2}$
elektrostatisch	$V_{el}(r) = Z^2 L_B kT \frac{e^{-\kappa r}}{r}$	$G_{el}'(r) = b p_m Z^2 L_B kT \left(2 + 2\kappa r + \kappa^2 r^2\right) \frac{e^{-\kappa r}}{r^3}$

Um einen Eindruck für den abstandsabhängigen Verlauf von G' bei sterisch und elektrostatisch stabilisierten Teilchen zu bekommen wurden die Module G' für

Modellteilchen mit dem Radius von R_m = 30 nm berechnet und in Abbildung 5.15 dargestellt. Bei der sterischen Stabilisierung wurde eine Aggregationszahl N = 400 und ein *„cut-off“* der Wechselwirkungen für den Abstand r = 2· R_m angenommen. Der Modul der elektrostatischen Stabilisierung wurde bei einer Ladungszahl von 1000 Ladungen pro Teilchen für eine 0,001 molare Elektrolytlösung berechnet.

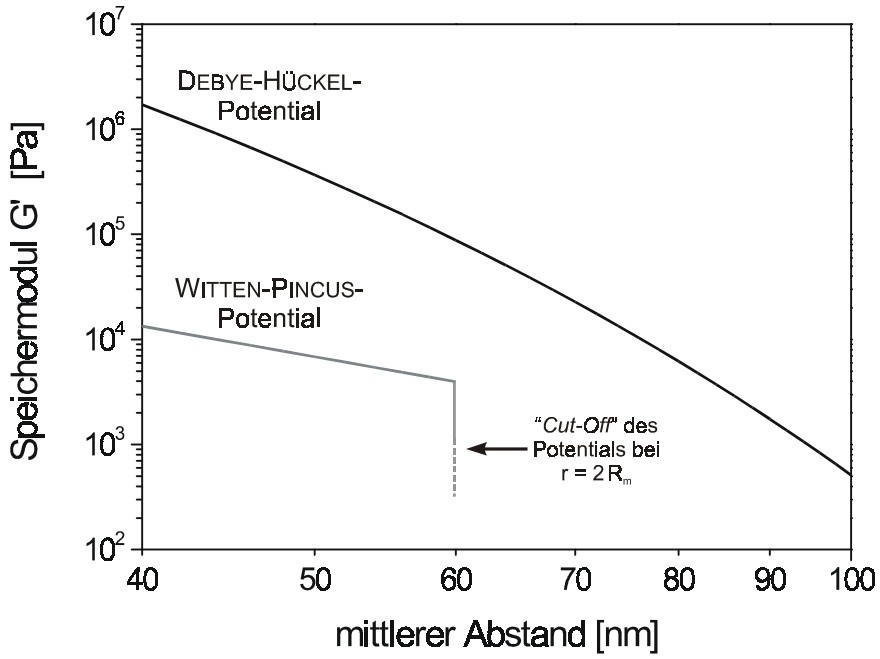


Abbildung 5.15 Verlauf der Module G' für sterisch- und elektrostatisch stabilisierte Modellteilchen

Ein Vergleich von Abbildung 5.15 mit Abbildung 5.13 zeigt die große Ähnlichkeit zwischen der rein theoretischen Betrachtung und den meßbaren Eigenschaften der realen Systeme.

Im letzten Schritt wurden die Module G' an die rheologischen Meßdaten der salzfreien Systeme angepaßt. Es zeigt sich, daß die gemessenen Module der Polymere PB-P2VP(CH_3I)_1, PB-P2VP(CH_3I)_2, PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 durch ein DEBYE-HÜCKEL-Modell sehr gut wiedergegeben werden können. Die Anpassungen sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Die offenen Symbole

zeigen die Meßpunkte, die bei der Anpassung nicht berücksichtigt wurden. Das Vernachlässigen dieser Meßpunkte bei größeren Abständen soll sicherstellen, daß die Gelphase voll ausgebildet ist und die von MEWIS und D'HAENE geforderte kristallähnliche Struktur erreicht ist. Die angepaßten Parameter sind die Anzahl der „freien" oder effektiv wirksamen Ladungen Z pro Mizelle und der DEBYE-HÜCKEL Parameter κ.

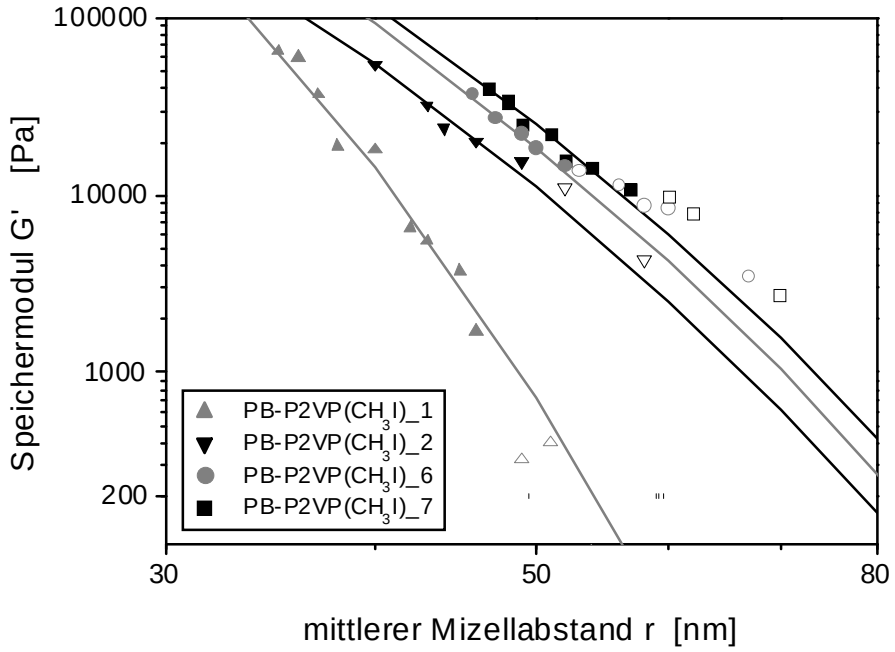


Abbildung 5.16 Anpassung des DEBYE-HÜCKEL Modells an die Meßdaten. Die offenen Symbole stellen die nicht in der Anpassung berücksichtigten Meßpunkte dar

Über κ kann eine Salzkonzentration berechnet werden, die der Ionenkonzentration C_H innerhalb der Hülle entspricht:

$$C_H = \frac{\kappa^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}{2000 \cdot N_L \cdot e^2} \qquad \textit{Gl. 5.16}$$

Die Berechnung ist für einwertige 1:1-Elektrolyten gültig. Das ist bei den untersuchten Systemen gegeben. In Tabelle 5.3 sind die Untersuchungsergebnisse zu finden. Die Ionenkonzentration liegt in einem Bereich von 10^{-3} mol/l. Das Polymer PB-P2VP(CH_3I)_1 zeichnet sich durch einen besonders hohen Wert für C_H aus.

Tabelle 5.3 Ergebnisse der DEBYE-HÜCKEL Fits

Polymer	*Z*	κ *[1/m]*	C_H *[mol/l]*
PB-P2VP(CH_3I)_1	1170	$2{,}28 \cdot 10^{8}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$
PB-P2VP(CH_3I)_2	590	$1{,}06 \cdot 10^{8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
PB-P2VP(CH_3I)_6	760	$1{,}06 \cdot 10^{8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
PB-P2VP(CH_3I)_7	780	$1{,}00 \cdot 10^{8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$

Die Anpassungen an die gemessenen Module der Polymere PB-P2VP(CH_3I)_4 und PB-P2VP(CH_3I)_5 waren mit dem DEBYE-HÜCKEL-Modell nicht möglich. Erneut bilden hier diese Polymere eine Sonderstellung. Das rheologische Verhalten folgt eher dem rein sterischen WITTEN-PINCUS-Modell, obwohl auch mit diesem eine Anpassung nicht mit genügender Genauigkeit möglich ist.
Zusammenfassend ergibt sich das Bild, daß die Polymere PB-P2VP(CH_3I)_1, PB-P2VP(CH_3I)_2, PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 in ihrer Wechselwirkung stark von der Elektrostatik dominiert werden, wohingegen bei den übrigen Polymeren die sterische Stabilisierung überwiegt.

6. ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polyelektrolytblockcopolymere (PEBC) synthetisiert, ihre Selbstorganisation zu Mizellen charakterisiert und das Wechselwirkungsverhalten der mizellaren Systeme untersucht.

Die Synthese der PEBC erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurde die Synthese der Poly(butadien-*b*-2-vinylpyridin) Blockcopolymere (PB-P2VP) mittels der anionischen Polymerisation durchgeführt. Es wurden 6 in ihren Blocklängen und Blocklängenverhältnissen verschiedene Polymere synthetisiert. Im zweiten Schritt wurde der Polyelektrolytblock durch eine polymeranaloge Umsetzung mit Methyliodid (Quarternisierung) erzeugt (PB-P2VP(CH_3I)). Die Quarternisierungsgrade lagen dabei im Bereich von 50 bis 80 %. Die Charakterisierung der chemischen Eigenschaften erfolgte durch die Gelpermeationschromatographie (GPC) und die Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR).

Die PEBC waren sehr gut in Wasser und wäßrigen Elektrolytlösungen löslich und bildeten dabei oberhalb einer spezifischen Polymerkonzentration durch Selbstorganisation Mizellen. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie war die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) möglich. Die CMC lag für die verwendeten PEBC sehr niedrig ($1{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/l), was die Untersuchung der mizellaren Systeme auch bei sehr geringen Konzentrationen ermöglichte.

Die PEBC bildeten definierte kugelsymmetrische Kern/Schale-Strukturen (Kugelmizellen), die mit der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) und der Elektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert wurden. Die Charakterisierungsmethoden waren unabhängig voneinander und sicherten sich somit in ihren Ergebnissen gegenseitig ab.
Die Mizellgrößen waren über die Polymerisationsgrade der Blöcke einstellbar. Als wichtiger Parameter wurde dabei der mittlere Kettenabstand b der Polymer-

ketten an der Kern/Schale-Grenzfläche gefunden. Er wird durch die Thermodynamik des Systems bestimmt, wobei sich ein energetisch günstiger Zustand zwischen Kettenstreckung und Grenzflächenenergie einstellt. Die Selbstorganisation als Wechselspiel zwischen repulsiven und attraktiven Kräften wurde somit experimentell bestätigt.

Die Mizellen aus Polyelektrolytblockcopolymeren zeichneten sich durch ihre hohe mechanische Stabilität aus und waren deshalb als Modellsysteme zur Untersuchung der Wechselwirkungen in elektrosterisch stabilisierten Dispersionen geeignet.

Aussagen über die Wechselwirkungen und damit der Stabilisierung der Mizellen erfolgten durch rheologische Untersuchungen. Die makroskopischen mechanischen Eigenschaften der Systeme spiegelten die mikroskopischen Wechselwirkungen wider. In der Literatur bereits beschriebene theoretische Zusammenhänge konnten damit experimentell bestätigt werden. Die Mizellen bildeten oberhalb einer charakteristischen Polymerkonzentration Gele mit frequenzunabhängigen Speichermoduli (Flüssig-Fest-Übergang).
Die Viskositätsmessungen zeigten, daß der STAUDINGER-Index [η] von der Salzzugabe abhängt und bereits bei geringen Salzkonzentrationen stark abfiel. Bei den konzentrierten gelartigen Proben, die bereits Festkörpereigenschaften besaßen war dieser Einfluß nicht mehr vorhanden, da hier die hohe Gesamtionenstärke zu einem *„self-screening“* (=Abschirmung) der Polyelektrolytketten führte.

Die Untersuchungen zeigten weiterhin, daß die Mizellsysteme sich in zwei Gruppen gliederten, die sich in ihren Eigenschaften unterschieden. Die Einteilung erfolgte mit Hilfe eines Asymmetrieparameters $A_B = \left| n_{PB} / n_{P2VP} - 1 \right|$, der die Blocklängen n_i der beiden Blöcke zueinander berücksichtigte. Die erste Gruppe (Gruppe A) umfaßte die Mizellen der Polymere PB-P2VP(CH_3I)_1, PB-P2VP(CH_3I)_2, PB-P2VP(CH_3I)_6 und PB-P2VP(CH_3I)_7 mit $0{,}25 < A_B < 0{,}65$. Die zweite Gruppe (Gruppe B) schloß die Mizellen aus PB-P2VP(CH_3I)_4 und

PB-P2VP(CH_3I)_5 ein, bei denen A_B oberhalb oder unterhalb des für Gruppe A genannten Bereiches lag.
Mizellen der ersten Gruppe waren noch bei hohen Konzentrationen C_S an Fremdsalz (NaCl) stabil gegen Flokkulation und oberhalb einer spezifischen Fremdsalzkonzentration stiegen die Kernradien und die Aggregationszahlen der gebildeten Mizellen an. Bei den Mizellen der zweiten Gruppe trat bei $C_S > 0{,}1$ mol/l eine Phasenseparation ein, wobei bis zu dieser Phasenseparation die Kernradien nicht durch den Salzzusatz beeinflußt wurden.
Die Auswertung der SANS-Daten durch die Anpassung eines Kern/Schale-Formfaktors war bei den Mizellen der Gruppe A mit Standardabweichungen σ kleiner als 0,12 möglich. Weiterhin konnten die mittleren Mizellabstände bei den Mizellen dieser Gruppe aus der Neutronenstreuung ermittelt werden. Bei der Gruppe B war σ größer als 0,15 und eine Bestimmung der Mizellabstände war nicht möglich.

An die Speichermoduli der Mizellen der Gruppe A ließ sich das elektrostatische DEBYE-HÜCKEL-Modell anpassen, was eine stark durch die Elektrostatik geprägte Wechselwirkung zeigte. Bei Gruppe B entsprachen die Moduli mehr dem durch das Modell von WITTEN und PINCUS gegebenen Verlauf, was die Dominanz der sterischen Wechselwirkungen deutlich machte.
Die Wechselwirkungen in elektrosterisch stabilisierten Systemen wurden nach den diskutierten Ergebnissen also entweder sterisch oder elektrostatisch dominiert.

Summary

This work describes the synthesis of polyelectrolyte blockcopolymers, their aggregation into micelles and the investigations concerning the interactions of these micelles.

The synthesis followed a two step approach. First the poly(butadiene-*b*-2-vinylpyridine) block copolymers (PB-*b*-P2VP) with six different blocklength-ratios

were synthesized by anionic polymerization. In a second step the polyelectrolyte block copolymers (PEBC) were formed by a polymer-analogous reaction of PB-*b*-P2VP with Iodomethane (PB-*b*-P2VP(CH_3I)). The chemical characteristics of the PEBCs were determined with size-exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The degree of quarternization was in the range from 50 to 80 %.

The PEBCs are soluble in water and aqueous electrolyte solutions and they form micelles due to self-organization processes. By using fluorescence spectroscopy the critical micellation concentration (CMC) was determined. As the CMC value is very low ($1{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/l) and therefore makes it possible to examine the properties of the micellar system at low polymer concentrations.

The micelles form well defined spherical core/shell-structures, which can be characterized by means of neutron small-angle scattering (SANS) and electron microscopy (TEM). These two complementary characterization methods support their results. The size of the micelles can be tuned via blocklength variation. An important parameter is the average chain-to-chain distance b of the polymers at the core/shell-interface. The parameter b is influenced by thermodynamical properties of the system, such as repulsion and stretching of the chains and provides an experimental evidence of the subtle interplay of repulsive and attractive forces leading to self-organization.

The micelles are mechanically stable. Therefore they are suitable model-systems for investigating the interaction of electrosterically stabilized dispersions.

Information about the intermicellar interaction is obtained from rheological measurements. The macroscopic mechanical properties are caused by the microscopic interactions. Theoretically predicted relations could be supported by the measured data. The micelles form gels above a specific polymer concentration (liquid-solid-transition). The viscosity measurements show a strong electrolyte-concentration dependency of the viscosity for the samples with low polymer concentration, whereas the storage moduli for the systems

with high polymer concentration are independent of the amount of added salt. This shows the "*self-screening*" effect of the polyelecrolyte chains due to the high ionic strength.

Furthermore, the polymers can be divided into two different groups, which can be distinguished by the asymmetry $A_B = |n_{PB}/n_{P2VP} - 1|$ between the block lengths of the two polymer blocks. Group A includes the Polymers PB-P2VP(CH3I)_1, PB-P2VP(CH3I)_2, PB-P2VP(CH3I)_6 and PB-P2VP(CH3I)_7, which have an asymmetry in the range of about $0.25 < A_B < 0.65$. The remaining polymers PB-P2VP(CH3I)_4 and PB-P2VP(CH3I)_5 belong to Group B and have a larger or lower A_B-value.
Micelles of Group A do not flocculate at high electrolyte concentrations C_S and their core radii start to increase above a certain electrolyte concentration. Micelles from Group B don' t change their radii andflocculate above $C_S > 0{,}1$ mol/l.
When fitting the core/shell form factors to the SANS data for micelles from Group A the standard deviation σ is below 0.12. Furthermore the determination of the micellar distances via a PERCUS-YEVICK structure factor is possible. For micelles of Group B σ is larger than 0.15 and the average micellar distances can not be evaluated.

The measured storage-moduli of Group A micelles can be fitted to a DEBYE-HÜCKEL model. This reveals a strong influence of electrostatic forces for these micelles. Micelles from Group B follow the predictions of the WITTEN-PINCUS model, indicating a stabilization controlled by sterical interactions.
The interaction, and thus the stabilization, is obviously dominated by either steric interactions or electrostatic interactions.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Vergleich VE-System und Ubbelohde-Viskosimeter

Die Messungen mit dem Ubbelohde-Viskosimeter wurden mit einer Kapillare des Typs KOc (Länge $L = 9{,}3$ cm; Radius $R = 0{,}053$ mm; Durchlaufvolumen $V = 9$ cm^3) durchgeführt. Der hydrostatische Druck $\Delta p' = \rho g h$ beträgt hierbei für Wasser ($\rho = 0{,}998$ g/cm^3) für diese Kapillare $\Delta p' = 91$ Pa, was in guter Übereinstimmung zu dem mit Gl. 7.1 für eine gemessene Durchlaufzeit ($\Delta t = 280$ s) bei gegebener Viskosität η (Wasser: $\eta = 0{,}89$ mPas bei 25°C) errechneten Laufzeit steht:

$$\Delta p = \frac{8 \cdot V \cdot \eta \cdot L}{\Delta t \cdot \pi \cdot R^4} = 94 \text{ Pa} \qquad \textit{Gl. 7.1}$$

Der hydrostatische Druck ist bei gegebener Kapillare also nur durch die Dichte der Lösung bestimmt. Die Dichte der Lösungen ist als konstant anzusehen, da die Polymerkonzentrationen immer kleiner als 1 % sind. Das bedeutet, daß die Durchlaufzeiten Δt direkt proportional zur Lösungsviskosität sind. Die durch den Kapillarfluß entstehenden Scherraten sind durch Ableitung der Gleichung 2.28 nach dx berechenbar:

$$\frac{\partial v(r)}{\partial r} = -\frac{4 \cdot V \cdot r}{\pi \cdot \Delta t \cdot R^4} \qquad \textit{Gl. 7.2}$$

Der Parameter r bezeichnet den Abstand von der Kapillarachse. An den Wänden der Kapillare ($r = R$) herrscht die maximale Scherrate und fällt zur Mitte der Kapillare hin auf 0 ab. Die maximale Scherrate ist unabhängig von der Lösungsviskosität η und umgekehrt proportional zur Durchflußzeit Δt. Die Abhängigkeit ist für eine gegebene Kapillare (K0c) in Abbildung 7.1 für typische experimentell erhaltene Durchlaufzeiten dargestellt.

Es zeigt sich, daß Scherraten im Bereich von 130 s^{-1} bis 270 s^{-1} zu erwarten sind. Deshalb wurde bei den Messungen mit dem VE-System die Ablesung der Viskosität bei einer mittleren Scherrate vom 300 s^{-1} durchgeführt.

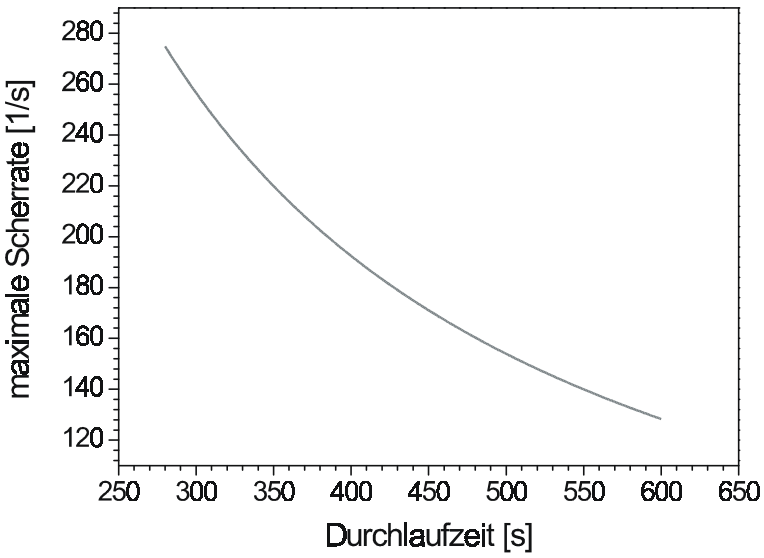


Abbildung 7.1 Abhängigkeit der maximalen Scherrate von der Durchflußzeit bei einer KOc-Kapillare

Die Messung mit dem VE-System der Firma Vilastic erfolgt dermaßen, daß die Probe in die Probenkammer (siehe Abbildung 7.2) gefüllt wird und dann (gesteuert über die Meßgeräte-Software) vom VE-System durch die Kapillare gepresst wird. Dabei werden die primären Daten wie notwendiger Druck, Durchflußvolumen und Durchlaufzeit gemessen. Aus diesen Werten ist eine Berechnung der Viskosität möglich. Es können grundsätzlich folgende Meßprogramme gewählt werden:

- konstante Frequenz bei variabler Scherrate (0 bis 1000 1/s)
- variable Frequenz (0,1 bis 30 Hz) bei konstanter Scherrate

Für die Messung der Viskositäten zeigte sich, daß die besten Ergebnisse bei einer konstanten Frequenz von 2 Hz und variabler Scherrate erhalten werden (siehe Abbildung 7.3). Das System arbeitet hier in einem mittleren Frequenzbereich, was offensichtlich den Fehler der Einzelmessung gering hält.

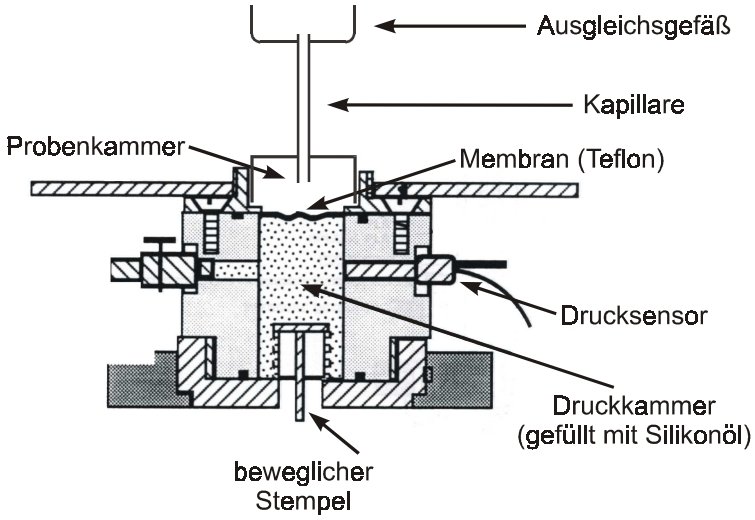


Abbildung 7.2 Darstellung der Meßanordnung des VE-Systems

Es zeigt sich weiterhin, daß die vermessenen PEBC-Lösungen im untersuchten Scherratenintervall (ca. 50-800 s^{-1}) ein newtonisches (d.h. ein scherratenunabhängiges) Fließverhalten zeigen (siehe Abbildung 7.3).

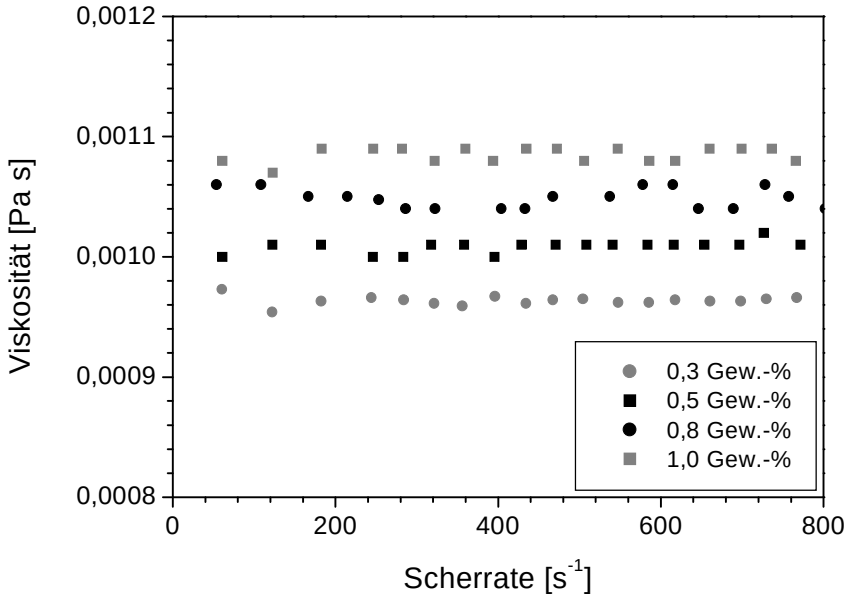


Abbildung 7.3 Newtonsches Verhalten der Viskosität gegenüber der Scherrate für Lösungen von PB-P2VP(CH_3I)_1 in Wasser

Eine Extrapolation der konzentrationsabhängigen reduzierten Viskositäten für beide Methoden zeigt, daß innerhalb eines Fehlers von 10 % die gleichen STAUDINGER-Indizes [η] erhalten werden. Die Ergebnisse sind beispielhaft in Tabelle 7.1 für zwei Polymerlösungen wiedergegeben.

Tabelle 7.1

Polymer	C_{Salz} *[mol/l]*	*Staudinger-Index [ml/g]*		*Abweichung [%]*
		VE-System	*Ubbelohde*	
PB-P2VP(CH_3I)_1	10^{-4}	29,7	32,1	7,7
PB-P2VP(CH_3I)_4	0	274,4	299,2	8,3

7.2 Verwendete Geräte und Methoden

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Pumpe: Thermo Seperation Products, Spectra System P1000

Probengeber: Thermo Seperation Products , Autosampler Spectra System AS1000

Säulen: 4 Trennsäulen 300x8 mm (Reihenfolge in Fließrichtung : 10^5, 10^3, 500, 100 Angström), davor eine Vorsäule

Software: HS NTeqGPC Version 5.1.5

Dichtemessung

Dichte-schwinger: Anton Paar, DMA 5000

Meßbereich: 0 - 3 g/cm^3; Genauigkeit 10^{-5} g/cm^3

Fluoreszenzmessungen

Spektrometer: Perkin-Elmer LS 50B Lumineszenz-Spektrometer

Software: FL WinLab

Dynamisch-Mechanische Messungen

Rheometer: Bohlin Instruments Ltd. Controlled Stress Rheometer CVO-50

Software: Bohlin Instruments - Version 4.85

Viskosimetrie

Viskosimeter: VE-Kapillar-System von Vilasitc Scientific Inc., USA
Einfache Kapillare (Radius: 0,053 mm/Länge: 6,095 cm)
Scherratenbereich: 0,1 bis 1000 s^{-1} /
Frequentbereich: 0,01 bis 40 Hz
Viskositätsbereich: 0,0007 bis 0,05 Pa· s

Software: Systemsoftware Version 4.85

Transmissionselektronenmikroskopie

Mikroskop: Philips Transmissionselektronenmikroskop CM 300 UT, Beschleunigungsspannung 300kV

Kamera: Gatan Multiscan CCD-Kamera 794-MSC (1024x1024 Bildpunkte)

Bild-verarbeitung: Standard Bildbearbeitungssoftware

Kernresonanzspektroskopie

Spektrometer: Bruker AMX-400
Meßfrequenz: 400 MHz (^{1}H-Spektren)

Software: zur Auswertung: MestReC 2.3a (Freeware)

7.3 Verwendete Chemikalien und Sicherheitsdaten

Stoff	R-Sätze Gefahren-hinweise	S-Sätze Sicherheits-daten	Gefahren-symbole
1,3-Butadien	45 12	53 45	F+, T
2-Vinylpyridin	10 20/21 25 34	26 36/37/39 45	T
Benzophenon	50/53	61	N

Stoff	R-Sätze Gefahren-hinweise	S-Sätze Sicherheits-daten	Gefahren-symbole
Butyllithium	11 14/15 17 34 48/20 62 67	6.1 16 26 33 36/37/39 45	F, C
Calciumhydrid	15	7/8 24/25 43.6	F
Chloroform	22 38 40 48/20/22	36/37	Xn
Dibutylmagnesium	12 14-15 34	7/8 16 26 36/37/39 43.11 45	F, C
Diethylenglycol-dimethylether	60 61 10 19	53 37 45	T
Ethyl-Aluminium-chlorid	11 14/15 17 34	26 36/37/39 43.11 45	F, C
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
Methyliodid	21 23/25 37/38 40	36/37 38 45	T
Natrium	14/15 34	5.3 8 43.7 45	F, C

Stoff	R-Sätze Gefahren-hinweise	S-Sätze Sicherheits-daten	Gefahren-symbole
n-Hexan	11 38 48/20 51/53 62 65 67	9 16 29 33 36/37 61 62	F, Xn
Phosphorpentoxid	35	22 26 36/37/39 45	C
Tetrahydrofuran	11 19 36/37	16 29 33	F, Xi

Gefahrensymbole

E = explosionsgefährlich O = brandfördernd C = ätzend

F = leichtentzündlich F+ = hochentzündlich T = giftig

T+ = sehr giftig Xn = gesundheitsschädlich

Xi = reizend N = umweltgefährlich

Gefahrenhinweise (R-Sätze)

R01	In trockenem Zustand explosionsgefährlich
R02	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
R03	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
R04	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
R05	Beim Erwärmen explosionsfähig
R06	Mit und ohne Luft explosionsfähig
R07	Kann Brand verursachen
R08	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R09	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
R10	Entzündlich
R11	Leichtentzündlich
R12	Hochentzündlich
R14	Reagiert heftig mit Wasser
R14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
R16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
R17	Selbstentzündlich an der Luft
R18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf/Luft-Gemische möglich
R19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
R21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut

R21/22	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R23	Giftig beim Einatmen
R23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken
R24	Giftig bei Berührung mit der Haut
R24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R25	Giftig beim Verschlucken
R26	Sehr giftig beim Einatmen
R26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
R27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
R27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R28	Sehr giftig beim Verschlucken
R29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
R30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
R31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
R32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
R33	Gefahr kumulativer Wirkungen
R34	Verursacht Verätzungen
R35	Verursacht schwere Verätzungen
R36	Reizt die Augen
R36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
R36/38	Reizt die Augen und die Haut
R37	Reizt die Atmungsorgane
R37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut
R38	Reizt die Haut
R39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
R39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R40	Irreversibler Schaden möglich
R40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
R40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R41	Gefahr ernster Augenschäden
R42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
R42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
R43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß
R45	Kann Krebs erzeugen
R46	Kann vererbbare Schäden verursachen
R48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
R48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen

R48/20/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
R48/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R48/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R48/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durchBerührung mit der Haut und durch Verschlucken
R48/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
R48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R48/23/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
R48/23/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R48/23/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R48/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
R49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
R50	Sehr giftig für Wasserorganismen
R50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R51	Giftig für Wasserorganismen
R51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R52	Schädlich für Wasserorganismen
R52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R54	Giftig für Pflanzen
R55	Giftig für Tiere
R56	Giftig für Bodenorganismen
R57	Giftig für Bienen
R58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
R59	Gefährlich für die Ozonschicht
R60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
R62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
R64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
R65	Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
R66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
R67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen

Sicherheitsratschläge (S-Sätze; safety phrases)

S01	Unter Verschluß aufbewahren
S01/02	Unter Verschluß und für Kinder unzugänglich aufbewahren
S02	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S03	Kühl aufbewahren
S03/07	Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
S03/09/14	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
S03/09/14/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von...aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
S03/09/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
S03/14	An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
S04	Von Wohnplätzen fernhalten
S05	Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
S06	Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
S07	Behälter dicht geschlossen halten
S07/08	Behälter trocken und dicht geschlossen halten
S07/09	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S07/47	Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
S08	Behälter trocken halten
S09	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S12	Behälter nicht gasdicht verschließen

S13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S14	Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
S15	Vor Hitze schützen
S16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S17	Von brennbaren Stoffen fernhalten
S18	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
S20	Bei der Arbeit nicht essen und trinken
S20/21	Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen
S21	Bei der Arbeit nicht rauchen
S22	Staub nicht einatmen
S23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
S24	Berührung mit der Haut vermeiden
S24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S25	Berührung mit den Augen vermeiden
S26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
S27/28	Bei Berührung mit der Haut beschmutzte Kleidung sofort ausziehen und sofort abwaschen mit viel ... *(vom Hersteller anzugeben)*
S28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
S29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S29/35	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
S29/56	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
S30	Niemals Wasser hinzugießen
S33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
S35	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
S36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen
S37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
S39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S40	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben)
S41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen
S42	Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
S43	Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden")
S45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
S46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
S47	Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
S47/49	Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ...°C (vom Hersteller anzugeben) aufbewahren
S48	Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
S49	Nur im Originalbehälter aufbewahren
S50	Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
S51	Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden
S52	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden
S53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
S56	Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
S57	Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
S59	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen
S60	Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
S62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen
S63	Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen
S64	Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewußtsein ist)

7.4 Abkürzungen

^{1}H-NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie des ^{1}H-Kernes
Δ	Packungsparameter
Ψ	Potential
α	Exponent des Hüllendichteabfalls
χ	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter
γ	Deformation („strain“)
η	Viskosität
$[\eta]$	STAUDINGER-Index
η_{red}	reduzierte Viskosität
η_{rel}	relative Viskosität
η_{sp}	spezifische Viskosität
κ	DEBYE-HÜCKEL-Parameter
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
τ	Schubspannung
A(q)	Streuamplitude
a.u.	willkürliche Einheit („arbitrary unit“)
A_B	Parameter der Blockasymmetrie
b	Polymerkettenabstand an der Kern/Schale-Grenzfläche
bcc	kubisch-innenzentriertes Gitter
C*	Konzentration der PEBC am Flüssig-Fest-Übergang
C_H	Ionenkonzentration der Mizellhülle
C_i	Konzentration der Komponente i
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
fcc	kubisch-flächenzentriertes Gitter
G*	komplexer Modul
G’	Speichermodul
G”	Verlustmodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Abstand
h	PLANCKsches-Wirkungsquantum
h*	komplexe Viskosität
HEX	hexagonales Gitter
I(q)	Streuintensität
K	Gleichgewichtskonstante
k	BOLTZMANN-Konstante
L	Konturlänge
LAM	lamellare Phase
L_B	BJERRUM-Länge
M_i	Molmasse der Komponente i
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
N	Aggregationszahl [1)]
N	Gesamtpolymerisationsgrad (in Kapitel 2)
n	Blocklänge
N_{EM}	Aggregationszahl (mit der TEM ermittelt)

N_L	AVOGADRO-Konstante
N_{SANS}	Aggregationszahl (aus der SANS ermittelt)
p(n)	POISSON-Verteilung
P(q)	Formfaktor
PB-P2VP[CH_3I]_*x*	mit Methyliodid quarterniertes PB-P2VP_x
PB-P2VP_*x*	Diblockcopolymer aus Polybutadien und 2-Vinylpyridin
PEBC	Polyelektrolytblockcopolymer
PEL	Polyelektrolyt
q	Streuvektor
Q	Quarternisierungsgrad
r	mittlerer Mizellabstand
R_c	Kernradius
R_m	Mizellradius
R_η	apparenter hydrodynamischer Mizellradius
S(q)	Strukturfaktor
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
sc	einfach-kubisches Gitter
SEC	Größenausschlußchromatographie (Size-Exclusion-Chromatographie)
T	Temperatur
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
V	Volumen
V	Wechselwirkungspotential
V_A	attraktives Potential
V_{Born}	BORN-Abstoßung
V_R	repulsives Potential (durch elektrostatische Wechselwirkungen)
V_S	repulsives Potential (durch sterische Wechselwirkungen)
Z	Ladungszahl
Z_{eff}	effektive Ladungszahl

[1)] ab Kapitel 5 sind das die aus der SANS ermittelten Aggregationszahlen

8. LITERATURVERZEICHNIS

1 D.Napper, *„Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions“*, Academic Press, New York (1983)

2 D. Lagaly, O.Schulz, R. Ziemehl, „*Dispersionen und Emulsionen*“, Steinkopff, Darmstadt (1997)

3 U. Dammer et. al., *Science* 267, 1173 (1995)

4 H.D. Dörfler, „*Grenzflächen und Kolloidchemie*“, VCH, Weinheim (1994)

5 H. Watanabe, *Acta Polymer.* 48, 215 (1997)

6 S. Krause, *J. Phys. Che*m. 68, 1948 (1964)

7 J.P. Spatz, A. Roescher und M. Möller, *Adv. Mate*r. 8, 337 (1996)

8 M. Antonietti et al., *Coll. Polym. Sc*i. 274, 795 (1996)

9 Y. Li, G.S. Kwon, *Pharm. Res.* 17, 607 (2000)

10 K. Kataoka et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.* 47, 113 (2001)

11 M.Szwarc, M. VanBeylen, *„Ionic Polymerization and living Polymers“*, Chapman and Hall, New York (1993)

12 G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, *in:* „*Encyclopedia of Polymer Science and Enginerring“* (Eds.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges), Wiley, New York (1985)

13 K. Matyjaszewski, „*Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications*“, Marcel Dekker, New York (1996)

14 K. Matyjaszewski, T.E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 674 (1997)

15 F.S. Bates, G.H.Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 525 (1990)

16 L. Leibler, *Macromolecules* 13, 1602 (1980)

17 M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules* 29, 1091 (1996)

18 B. Lindemann, H. Wennerström, *Top. Cur. Chem.* 87, 1 (1980)

19 N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72, 1525 (1976)

20 Z. Tuzar, P. Kratochvil, *in: „Surface and Colloid Science”* (Ed: E. Matijevic), Plenum, New York (1993)

21 A. Gast, *NATO ASI Ser. E* 303, 311 (1998)

22 B. Chu, *Langmuir* 11, 414, (1995)

23 P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1, 490, (1996)

24 M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* 29, 95, (1996)

25 S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys.* 104, 9956, (1996)

26 H. C. Hamaker, *Physica* 4, 1058 (1937)

27 K. Jasmund, K. Lagaly, „*Tonminerale und Tone. [...]*“, Steinkopf Verlag, Darmstadt (1993)

28 G. Gouy, *J. Phys.* 4(9), 457 (1910)

29 D.L. Chapman, *J. of Sci.* 6(25), 475 (1913)

30 B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Phys-Chim*, (1941)

31 E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, „*Theory of the stability of lyophobic colloids[...]*“, Elsevier, New York (1948)

32 E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Kolloid Z.* 141, 44 (1955)

33 M. Faraday, *Phil. Trans.* 145, 145 (1857)

34 W. Heller, T. L. Pugh, *J. Chem. Phys.* 22, 1778 (1954)

35 F. Hesselink, *J. Phys. Chem.* 75, 65 (1971)

36 D. W. J. Osmond, B. Vincent, F. A. Waite, *Colloid Polym. Sci.* 253, 676 (1975)

37 R. H. Ottewill, T. Walker, *Kolloid Z. Z. Polym.* 227, 108 (1968)

38 D. H. Napper, *„Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions“*, 1. Aufl., Academic Press London (1983)

39 J.S. Pedersen, *Adv. Colloid Interface Sci.* 70, 171 (1997)

40 J.S. Higgins, H.C. Benoit, „*Polymers and Neutron Scattering*“, Clarendon Press, Oxford (1994)

41 S. Alexander, *J. Phys.* 38, 983 (1977)

42 P.-G. de Gennes, *J. Phys.* 37, 1443 (1976)

43 S. Förster, C. Burger, *Macromolecules* 31, 879 (1998)

44 C. Burger, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow (1994)

45 D. Richter et al., *J.Phys.* 3, 3 (1993)

46 J.S. Pedersen, M.C.Gerstenberg, *Macromolecules* 29, 1363 (1996)

47 P.J. Flory, „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell University, Ithaka, New York (1953)

48 A.Briel, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow (1997)

49 S.Förster, *Habilitation*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow (1998)

50 H.G.O. Becker et al., „*Organikum*“, 19. Aufl., Barth Verlagsgesellschaft, Leipzig (1993)

51 J. Selb, Y. Gallot, in: „*Developments in Block Copolymers*” (Ed.: I. Goodman), Vol.2, 27, Elsevier, Amsterdam (1985)

52 H. Stabinger et al., *Monatsh. Chem.* 98, 436 (1967)

53 O. Kratky et al., *Z. Angew. Phys.* 27, 273 (1969)

54 Z. Tuzar, P. Kratochvil, *in: „Surface and Colloid Science“*, Plenum Press, New York (1993)

55 Z.Tuzar, *in: „Solvents and Self-Organisation of Polymers“ (Eds.:* S.E. Webber, P. Munk, Z.Tuzar, NATO ASI-Series, 327, Kluwer, Niederlande (1996)

56 T. Haliloglu, W.L. Mattice, *in: „Solvents and Self-Organisation of Polymers" (Eds.:* S.E. Webber, P. Munk, Z.Tuzar), NATO ASI-Series, 327, Kluwer, Niederlande (1996)

57 T. Haliloglu et al., *Macromolecules* 29, 4764 (1996)

58 Z. Tuzar, P.Kratochvil, *in: „Surface and Colloid Science"*, Plenum Press, New York (1993)

59 I. Astafieva, X.F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* 26, 7339 (1993)

60 K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2039 (1977)

61 E.A.G. Aniansson, *J. Phys. Chem* 80, 905 (1976)

62 E. Wentz, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow (1996)

63 N. Hermsdorf, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow (1999)

64 K.Ibel, *J. Appl. Cryst.* 9, 296-309 (1976)

65 Lindner, R.P. May, P.A. Timmins, *Physica B* 180 & 181, 967-972 (1992)

66 R.E. Gosh, S.U. Engelhaaf, A.R. Rennie, „*A Computing Guide for Small Angle Scattering Experiments*", ILL, Grenoble (1998)

67 S. Förster et al., *J.Phys.Chem.* 103, 6657 (1999)

68 E.B. Zuhlina, T.M. Birshtein, *Vysokomol. Soedin.* 27, 511 (1985)

69 P.L. Valint, J. Bock, *Macromolecules* 21, 175 (1988)

70 M.S. Romero-Cano, A. Martin-Rodriquez, F.J. de las Nieves, *Langmuir* 17, 3505 (2001)

71 R. Buscall, T. Corner, I. McGrowan, *Colloids Surf.* 15, 1 (1985)

72 A. Einstein, *Ann. Phys.* 19, 289 (1906)

73 A. Einstein, *Ann. Phys.* 34, 591 (1911)

74 M. Antonietti, A. Briel, S. Förster, *J. Chem. Phys.* 105, 7795 (1997)

75 H. Watanabe, *Rheol.* 26, 153 (1982)

76 G.A. McConnell et al., *Phys. Rev. Lett.* 71, 2102 (1993)

77 J. Brandrup, *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley, New York (1999)

78 J.P. Hansen, I.R. McDonald, „*Theory of Simple Liquids*", 2nd edition, Academic Press, London (1977)

79 J. Buitenhuis, S. Förster, *J. Chem. Phys.* 107, 262 (1997)

80 C. Gerthsen, „*Physik*", 18.Aufl., Springer, Berlin (1995)

81 R. Zwanzig, R.D. Mountain, *J. Chem. Phys.* 43, 4464 (1965)

82 R. Buscall, J.W. Goodwin, M.W. Hawkins, R.H. Ottewil, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 78, 2889 (1982)

83 J. Mewis, P. D'Haene, *Makromol.Chem., Macromol. Symp.* 68, 213 (1993)

84 T.A. Witten, P.A. Pincus, *Macromolecules* 19, 2509 (1986)

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Stephan Förster danken. Er hat mir ermöglicht, die Arbeit in der vorliegenden Form anzufertigen. Seine stete Begeisterung für die Ergebnisse haben mich immer motiviert.

Bei Herrn Prof. Dr. Markus Antonietti, der es mir „damals“ möglich machte, meine Promotion am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung zu beginnen, möchte ich mich dafür bedanken.

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Übernahme des Koreferates.

An die „alten“ Kollegen am MPI geht besonderer Dank. Sie haben mich immer daran erinnert, wie wichtig Freundschaft und Hilfsbereitschaft sind. Zu nennen sind hier Ines Below, Charl Faul, Sascha General, Klaus Padtberg, Bernd Smarsly, Bodo zu Putliz und die vielen anderen.....

Den Hamburgern "der ersten Stunde", Dr. Heimo Schnablegger und Matthias Konrad, will ich für eine gelungene Anfangszeit im „kühlen Norden“ und die Unterstützung in jeder Lebenslage danken. An dieser Stelle sind Herwig Döllefeld und Andreas Kornowski aus dem AK-Weller zu nennen, die von Anfang an aufgeschlossen und freundschaftlich auf mich zukamen. Danke für die schönen TEM Aufnahmen....„Das ist kein Schotter!“

Ein Dankeschön soll an den mittlerweile stark gewachsenen Arbeitskreis um Stephan Förster gehen. Nina Schober danke ich besonders für die vielen „Fachgespräche“ und einige Einblicke in die „alten Zeiten“ des Institutes für Physikalische Chemie.

Für die vielen praktischen Hilfen will ich mich bei den Glasbläsern, Hilmar Zacharek und Werner Gehring sowie bei unserem Elektroniker Ulf König bedanken.

Besonders zu erwähnen sind die „VierwochenpraktikantInnen“, die als emsige Bienen unermüdlich Datenpunkte gesammelt haben und mich so maßgeblich unterstützt haben. Es hat viel Spaß gemacht mich Euch!

Nicht zuletzt möchte ich mich besonders bei meinem Vater für das Korrekturlesen und die vielen Anregungen bedanken....es war mehr als Gold wert!

Abschließend bleibt noch ein großer Dank an Anja.....Ich liebe Dich!

PUBLIKATIONEN

1. T. Plantenberg, J. Kötz
"*Liquid Crystalline Polyanion/Polycation/Water-Systems*"
Polymer (2001), 42(8), 3523-3532
2. S. Förster, T. Plantenberg
"*Von selbstorganisierenden Polymeren zu Hybrid- und Biomaterialien*"
Angewandte Chemie, eingereicht

POSTER

1. T. Plantenberg, S. Förster
„*Rheology of Charged Block-Copolymer-Micelles*“
DPG/DRG Jahrestagung, 1.-3. März 1998, Leipzig
2. T. Plantenberg, S. Förster
„*Wechselwirkung geladener Blockcopolymermizellen*“
DFG Gutachtertreffen, 13.-14. Dezember 1999, Wiesbaden-Naurod
3. T. Plantenberg, H. Schnablegger, M. Konrad, S. Förster
„*Nanostructured Composite Materials*“
MATERIALICA, 25.-28. September 2000, München
4. T. Plantenberg, S. Förster
„Strukturbildung und Wechselwirkung geladener Blockcopolymermizellen“
DFG Wissenschaftstreffen, 13.-14. September 2001, Berlin

VORTRÄGE

1. „*Micelle Formation of Amphiphilic Block-Copolymers in Aqueous Solution - Structural Investigation of Core-Shell Morphologies*“
5th European Summer School on Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter, 28.5.-3.6.2000, Carcans-Maubuisson, Frankreich

ANGABEN ZUR PERSON

Geburtsdatum	29.03.1973
Geburtsort	Tettnang (Bodensee)
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
Eltern	Dipl.-Ing. Rainer Plantenberg und Roswitha Plantenberg (geb. Greiffenstern)

SCHULAUSBILDUNG

1979 - 1981	Katholische Grundschule Niederkassel-Rheidt
1981 - 1983	Gemeinschaftsgrundschule Wahlscheid
1983 - 1992	Paul-Klee-Gymnasium Overath
06/1992	Allgemeine Hochschulreife

WEHRDIENST

07/1992 - 06/1993	Grundwehrdienst in Koblenz

STUDIUM

ab 10/1993	Grundstudium Diplom-Chemie an der Universität zu Köln
10/1995	Diplom-Vorprüfung
ab 11/1995	Hauptstudium Diplom-Chemie an der Universität Potsdam
11/1997	Diplom-Hauptprüfung
ab 11/1997	Diplomarbeit „Selbstorganisation in konzentrierten Polyanion/Polykation-Systemen" am Institut für Theoretische Chemie und Physikalische Chemie der Universität Potsdam
07/1998	Diplom-Chemiker

PROMOTION

ab 07/1998	Promotion am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Antonietti mit dem Thema „Strukturbildung und Wechselwirkungen geladener amphiphiler Blockcopolymermizellen" unter der Betreuung von Dr. Stephan Förster
ab 01/2000	Fortsetzung der Promotion an der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stephan Förster

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben. Ebenfalls versichere ich, noch keinen weiteren Promotionsversuch an einer anderen Einrichtung unternommen zu haben.

Hamburg, 25.09.2001 Thomas Plantenberg