

**UNTERSUCHUNGEN ZUM KOLLABIERUNGS- UND
AGGREGATIONSVERHALTEN VON GELÖSTEN
POLYACRYLATEN IN GEGENWART ZWEIWERFIGER
KATIONEN**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

von Diplom-Chemiker

Sebastian Lages

aus RÜHLE

Paderborn 2009

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2005 bis November 2009 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Huber im Fachgebiet Physikalische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Huber
2. Gutachter: Prof. Dr. Claudia Schmidt

Die Arbeit wurde eingereicht am: 18.12.2009
Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2010

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Klaus Huber** für die Themenstellung und die intensive Betreuung dieser Arbeit. Seine stete Diskussionsbereitschaft, sein Engagement und die hervorragenden Arbeitsbedingungen haben grundlegend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Frau Prof. **Dr. Claudia Schmidt** möchte ich mich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates bedanken.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Herrn **Dr. Ralf Schweins** vom Institut Laue-Langevin für seine Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei mehreren Aufenthalten an Großforschungseinrichtungen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Dr. Günther Goerigk** vom Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Durchführung der SAXS- und ASAXS-Experimente. Seine Erläuterungen zu den ASAXS-Experimenten sind ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit.

Herrn **Dr. Peter Lindner** vom Institut Laue-Langevin möchte ich für seine Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der SANS-Experimente danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung der vorliegenden Arbeit im Rahmen des Forschungsprojektes Nr. HU807/7.

Bedanken möchte mich auch bei Herrn Alexander Lorenz und Herrn Frank M. Bayer für die Organisation der Aktivitäten, die im Anschluss an die Verteidigung stattgefunden haben. Für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre in unserem Labor möchte ich Herrn Frank M. Bayer ganz herzlich danken.

Den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Huber, namentlich Herrn Thomas Kramer, Herrn Thomas Witte, Herrn Raymond Hodiamont, Frau Jianing Liu, Frau Carolin Röder, Herrn Thomas Sinemus, Herrn Stephan Leiding und Herrn Carsten Hillmann, danke ich für die angenehme Atmosphäre während der Arbeit und die gemeinsamen Aktivitäten.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Physikalischen Chemie danke ich für das hervorragende Arbeitsklima und die angenehme Atmosphäre. Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt danke ich für ihre professionelle Unterstützung bei der Konstruktion und Herstellung eines Probenhalters zur Durchführung der SAXS- und ASAXS-Experimente.

Meinen Kommilitonen Herrn Hendrik Radies, Herrn Torsten Sicking und Herrn Marcus Steckhan möchte ich für die gemeinsamen Aktivitäten während des gesamten Studiums danken.

Meinen ehemaligen Mitbewohnern Herrn Tobias Grote, Herrn Nils-Peter Kriegel, Herrn Michael Lönneker und Frau Regina Thiele möchte ich ganz herzlich für die gemeinsame Zeit in der Wohngemeinschaft im Peter-Hille-Weg 13 danken.

Meinen Eltern danke ich für ihre große Unterstützung während des Studiums und der Promotion. Ohne sie wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundbegriffe	3
2.1	Polymere in Lösung	3
2.1.1	Ausdehnung gelöster Polymere	3
2.1.2	Einfluss des ausgeschlossenen Volumens	5
2.1.3	Skalierungsgesetze	7
2.1.4	Polyelektrolyte in Lösung	7
3	Stand der Forschung und Zielsetzung der Arbeit	10
3.1	Natriumsalze der Polyacrylsäure in Gegenwart ein- und zweiwertiger Kationen	10
3.2	Gestalt kollabierender Polyelektrolytketten	11
3.3	Zielsetzung der Arbeit	14
4	Experimente mit Calcium- und Kupferionen	15
4.1	Temperaturabhängige Experimente mit Calciumionen	15
4.1.1	Temperaturabhängigkeit der Kettenkollabierung	16
4.1.2	Temperaturabhängige SANS-Experimente: SANS-01	19
4.1.3	Temperaturabhängige SANS-Experimente: SANS-02	24
4.2	Experimente mit Kupferionen	36

4.2.1	Zeitaufgelöste Lichtstreuexperimente	40
4.2.2	Reduktion der Kupferionen	52
5	Experimente mit Bleiionen	55
5.1	Lichtstreuexperimente mit Bleiionen	55
5.2	SAXS-Experimente mit Bleiionen	56
5.2.1	Modellrechnungen	63
5.3	Quantitative ASAXS-Experimente	76
6	Zusammenfassung und Ausblick	80
6.1	Zusammenfassung	80
6.2	Ausblick	81
7	Experimenteller Teil	83
7.1	Lichtstreuung	83
7.1.1	Grundlagen der statischen Lichtstreuung	83
7.1.2	Auswertung der SLS-Experimente	86
7.1.3	Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung	88
7.1.4	Auswertung der DLS-Experimente	91
7.1.5	Kombinierte SLS und DLS	93
7.1.6	Lichtstreuinstrumente	94
7.1.7	Probenvorbereitung für ein Lichtstreuexperiment	96
7.1.8	Verwendete Chemikalien	98
7.1.9	Temperaturabhängige Experimente mit Calciumionen	97
7.1.10	Experimente mit Bleiionen	98
7.1.11	Experimente mit Kupferionen	99
7.1.12	TR-SLS Experimente	100
7.2	Kleinwinkelstreuung	101

7.2.1	Neutronenkleinwinkelstreuung – SANS	102
7.2.1	Durchführung der SANS-Experimente	103
7.2.2	Auswertung der SANS-Experimente	104
7.2.3	Röntgenkleinwinkelstreuung – SAXS und ASAXS	105
7.2.4	Durchführung der SAXS- und ASAXS-Experimente	106
7.2.5	Auswertung der ASAXS-Experimente	108
7.2.6	Quantitative Auswertung der ASAXS-Experimente	113
8	Literaturverzeichnis	117

KAPITEL 1

EINLEITUNG

Polyelektrolyte sind Polymere, entlang deren Rückgrat ionisierbare Gruppen angeordnet sind. In polaren Lösemitteln wie Wasser dissoziieren diese Gruppen, so dass in Lösung Polyionen und die entsprechenden Gegenionen vorliegen. Polyelektrolyte, die entgegengesetzt geladene Gruppen tragen, werden Polyampholyte genannt, zu ihnen gehören z.B. Proteine und DNA. Sind die Ladungen entlang des Rückgrats positiv wie bei Poly(-N-n-butylpyridin)hydroxid handelt es sich um Polykationen, sind die Ladungen negativ handelt es sich um Polyanionen wie Polystyrolsulfonsäure-Natriumsalz (NaPSS) oder Polyacrylsäure-Natriumsalz (NaPA).

Den in dieser Arbeit untersuchten Natriumsalzen der Polyacrylsäure kommt besondere Bedeutung zu. So werden sie in technischen Anwendungen als Wasserenthärter, zur Fällung von Schwermetallen aus Abwässern und als Superabsorber eingesetzt [1-3].

Die Beschreibung der Eigenschaften von Polyelektrolyten ist komplizierter als im Fall neutraler Polymere wie Polyethylen oder Polystyrol, deren Verhalten mit dem ausgeschlossenen Volumen und der Kettensteifigkeit gut beschrieben werden kann [4,5]. Bei Polyelektrolyten müssen zusätzlich die elektrostatischen Wechselwirkungen entlang der Kette in die Beschreibung mit einbezogen werden. So kann das Coulomb-Potential zwischen den geladenen Gruppen durch Zugabe eines niedermolekularen Inertsalzes wie NaCl abgeschirmt werden, wodurch Größen- und Konformationsänderungen der Kette hervorgerufen werden [1].

Die in Gegenwart zweiwertiger Kationen wie Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} -Ionen auftretenden Größen- und Konformationsänderungen von Polyacrylsäureketten können anhand stärkerer elektrostatischer Wechselwirkungen alleine nicht erklärt werden, da sie in einer Inertsalzlösung gleicher Ionenstärke nicht auftreten [6-8]. Verantwortlich für dieses Verhalten sind die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Polyacrylaten und den zweiwertigen Kationen, d.h. die Fähigkeit der Polyacrylsäure mit diesen Kationen Chelatkomplexe auszubilden. Allerdings hängt die Fähigkeit zur Bildung der Komplexe auch von den Gegenionen des niedermolekularen Salzes ab. Natriumionen und Silberionen sind gleich groß [9] und tragen die gleiche positive Ladung, dennoch ist das Verhalten von Polyacrylsäure in

ihrer Gegenwart sehr unterschiedlich. Natriumionen schirmen lediglich die elektrostatischen Kräfte zwischen den ionischen Gruppen ab [8], Silberionen allerdings führen zu einer Kollabierung der Polymerkette bis hin zur Bildung von Polyacrylsäure-Aggregaten [10].

Die Arbeit ist in sieben Kapitel unterteilt. In Kapitel 2 werden einige Grundbegriffe erklärt, die zur Beschreibung von neutralen Polymeren und Polyelektrolyten angewendet werden. Kapitel 3 gibt eine kurze Übersicht zum Stand der Forschung und schließt mit einer Zusammenfassung der Ziele der vorliegenden Arbeit ab. In Kapitel 4 werden Experimente an Polyacrylaten in Gegenwart von Calcium- und Kupferionen vorgestellt. Die temperaturabhängige Kollabierung in Gegenwart von Calciumionen wird mit kombinierter statischer und dynamischer Lichtstreuung (SLS und DLS) sowie mit Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) verfolgt. Die Phasengrenze und der Kollabierungsmechanismus von NaPA in Gegenwart von Kupferionen werden mit kombinierter SLS und DLS untersucht und mit dem Verhalten von NaPA in Gegenwart von Calciumionen verglichen. Mit zeitaufgelöster SLS (TR-SLS) wird das Aggregationsverhalten von Polyacrylaten in Gegenwart von Calcium- und Kupferionen untersucht und verglichen. In Kapitel 5 werden Ergebnisse von Experimenten an NaPA in Gegenwart von Bleiionen vorgestellt. Anhand von SLS- und DLS-Experimenten werden geeignete Proben identifiziert, die mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht werden. Mit ASAXS-Experimenten (resonante SAXS) kann die rein resonante Streukurve der Bleikationen-Verteilung isoliert werden. Der Anteil der Bleiionen, die an das Polyacrylat gebunden sind, kann anhand der rein resonanten Streukurve ermittelt werden. Kapitel 6 fasst die Ergebnisse aus Kapitel 4 und Kapitel 5 zusammen und liefert einen Ausblick auf weitere Fragestellungen. In Kapitel 7 werden die verwendeten Messmethoden und die Verfahren zur Auswertung der experimentellen Daten erläutert. Des Weiteren wird die Präparation ausführlich erklärt.

KAPITEL 2

GRUNDBEGRIFFE

2.1 Polymere in Lösung

2.1.1 Ausdehnung gelöster Polymere

Um die Gestalt und die Eigenschaften von Polymeren in Lösung zu beschreiben, bedient man sich verschiedener Größen wie des Fadenendenabstands R_F , der Konturlänge L_K und des Trägheitsradius R_g der Polymere. Die unterschiedlichen Modelle zur Beschreibung von Polymeren werden in den Büchern von FLORY [4,19], YAMAKAWA [20], GROSBERG und KHOKLOV [21], TERAOKA [5] und COLBY und RUBINSTEIN [22] ausführlich behandelt.

Die Konturlänge eines Polymeren ist der Abstand der Endpunkte der Kette in ihrer gestreckten Konformation und kann aus der Länge b der chemischen Monomeren und deren Anzahl N berechnet werden. Der Fadenendenabstand ist der mittlere Abstand der endständigen Monomere der verknäuelte vorliegenden Polymerkette, dessen anschauliche Bedeutung bei ring- oder sternförmigen Polymeren verloren geht. Der Trägheitsradius ist aus Streumethoden zugänglich und ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$R_g \equiv \sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle} \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 sind die $\langle r_i^2 \rangle$ die gemittelten quadratischen Abstände der Monomere vom Schwerpunkt der Polymerkette.

Das einfachste Modell zur Beschreibung eines Makromoleküls ist das KUHNsche Segmentmodell [23], auch Freely Jointed Chain (FJC) genannt. Die Segmente der Länge A_K sind an ihren Endpunkten miteinander verbunden. Die Orientierung der Segmente zueinander unterliegt keinerlei Einschränkungen wie Bindungswinkeln oder Rotationsbarrieren. In realen Makromolekülen haben allerdings sowohl Bindungswinkel als auch Rotationsbarrieren einen Einfluss auf die Orientierung benachbarter Monomere. Daher werden nach dem Modell von KUHN eine gewisse Anzahl chemischer Monomere der Länge b so zusammengefasst, dass die

obige Voraussetzung der unkorrelierten Orientierung weiterhin Gültigkeit besitzt. Die reale Polymerkette aus N Monomeren der Länge b wird durch eine Phantomkette bestehend aus N_K Segmenten der Länge A_K ersetzt, so dass die Konturlänge L_K beider Ketten identisch ist.

$$L_K = N \cdot b = N_K \cdot A_K \quad (2.2)$$

Die Berechnung des Fadenendenabstands und des Trägheitsradius erfolgt anhand des dreidimensionalen Irrflugs, dessen grundlegende Annahme ist, dass N_K Schritte der Länge A_K mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen erfolgen. Die mathematische Behandlung führt zu einer Binomialverteilung anhand derer das mittlere Fadenendenabstandsquadrat und das mittlere Trägheitsradienquadrat berechnet werden können. Das Ergebnis für große N_K ist:

$$\langle R_F^2 \rangle = N_K \cdot A_K^2, \quad R_F \equiv \sqrt{\langle R_F^2 \rangle} = A_K \cdot \sqrt{N_K} \quad (2.3)$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{N_K \cdot A_K^2}{6}, \quad R_g \equiv \sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = A_K \cdot \sqrt{\frac{N_K}{6}} \quad (2.4)$$

Das Segmentmodell von KUHN eignet sich zur Beschreibung der Eigenschaften von Polymerketten wenn die Anzahl der Kuhnsegmente N_K genügend groß ist. Ist die Konturlänge von vergleichbarer Größe wie die Segmentlänge, sind also die Polymerketten besonders kurz oder besonders steif, so versagt das Modell.

Das KUHNsche Segmentmodell wurde von KRATKY und POROD [24] erweitert um auch steife Ketten beschreiben zu können. KRATKY und POROD gehen davon aus, dass die Ausrichtung des i -ten Monomeren die Ausrichtung der folgenden Monomeren beeinflusst. Durch eine Grenzwertbetrachtung, in deren Zug unter Beibehaltung der Konturlänge die Anzahl der Monomere N gegen unendlich und gleichzeitig die Bindungslänge b gegen null gehen, wird aus dem diskreten Modell aneinandergereihter Monomere das Modell des kontinuierlich gekrümmten Fadens. Mit diesem Modell ist es möglich, auch kurze Ketten oder steife Polymere wie DNA korrekt zu behandeln. Die Richtungskorrelation der Einheitsvektoren \bar{u}_i , die als Tangente an den kontinuierlich gekrümmten Faden gelegt werden, ist das Skalarprodukt zweier Einheitsvektoren \bar{u}_k und \bar{u}_{k+j} , zwischen denen der Abstand entlang der Kontur der Kette $L = |(k+j)-k| \cdot b$ beträgt. Die Persistenzlänge L_p ist ein

Maß für die Krümmung der Kette, bei dem die Richtungskorrelation auf den Wert $1/e$ abgefallen ist.

Sind die Polymerketten ausreichend lang, d.h. $L_K \gg L_P$, steht die Persistenzlänge mit der Kuhnlänge A_K in folgendem Zusammenhang (mit Gleichung 2.3 und $L_K = N_K \cdot A_K$)

$$\langle R_F^2 \rangle = L_K \cdot A_K = 2 \cdot L_P \cdot L_K \quad (2.5)$$

Das Trägheitsradienquadrat der KRATKY-POROD-Kette beträgt nach BENOIT und DOTY [25] im monodispersen Fall:

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle &= \frac{L_P \cdot L_K}{3} - L_P^2 + \frac{2 \cdot L_P^3}{L_K} \cdot \left(1 - \frac{L_P}{L_K} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{L_K}{L_P}\right) \right) \right) \\ &= \frac{L_K \cdot A_K}{6} - \frac{A_K^2}{4} + \frac{A_K^3}{4 \cdot L_K} - \frac{A_K^4}{8 \cdot L_K^2} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot L_K}{A_K}\right) \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Unter Annahme einer SCHULZ-ZIMM-Verteilung [26] der einzelnen Polymerketten konnte OBERTHÜR [27] das Trägheitsradienquadrat einer polydispersen KRATKY-POROD-Kette berechnen:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{L_K \cdot A_K \cdot (z+2)}{3 \cdot (z+1)} - A_K^2 + \frac{2 \cdot A_K^3}{L_K} - \frac{2 \cdot (z+1)^2 \cdot A_K^4}{z \cdot (z+1) \cdot L_K^2} \cdot \left(1 - \left(\frac{(z+1) \cdot A_K}{(z+1) \cdot A_K + L_K} \right)^z \right) \quad (2.7)$$

In Gleichung 2.7 ist z der Parameter, der die Breite der Verteilung beschreibt. Er ist eine Funktion der zahlenmittleren Molmasse M_n und der massenmittleren Molmasse M_w :

$$\frac{1}{z} = \frac{M_w - M_n}{M_n} \quad (2.8)$$

2.1.2 Einfluss des ausgeschlossenen Volumens

Die Tatsache, dass zwei Monomereinheiten nicht denselben Platz einnehmen können, wurde bei den im letzten Kapitel vorgestellten Modellen nicht berücksichtigt. Die Ausdehnung der gelösten Polymeren hängt demnach nicht nur von der Steifigkeit der betrachteten Kette ab, sondern auch von dem Volumen, das die Monomere beanspruchen. Das

Volumen, das von einem Monomeren beansprucht wird, ist für andere Monomere nicht zugänglich. Das ausgeschlossene Volumen führt zu einer zusätzlichen Aufweitung des Polymerknäuels und wird zu den langreichweitigen Wechselwirkungen gezählt, wohingegen Wechselwirkungen aufgrund von Rotationsbarrieren und Bindungswinkeln zu den kurzreichweitigen Wechselwirkungen gezählt werden. Abbildung 2.1 verdeutlicht dies.

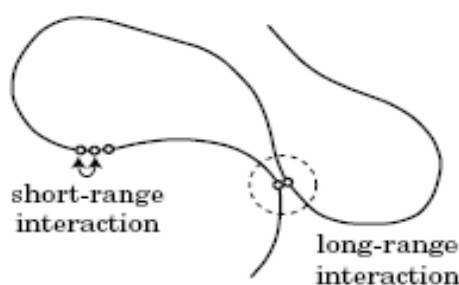


Abbildung 2.1: Langreichweitige und kurzreichweitige Wechselwirkungen einer realen Polymerkette [5]

Unter bestimmten Bedingungen verhalten sich Polymere in Lösung scheinbar ideal, d.h. es scheint kein ausgeschlossenes Volumen zu geben und die Polymere gehorchen den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Gesetzen der Kettenstatistik. Dieser Effekt tritt auf, wenn sich die Mischungsentropie, die aus der Verteilung der Schwerpunkte der Polymermoleküle in der Lösung resultiert, und die Mischungsenthalpie gegenseitig kompensieren. Einzig der Entropiebeitrag, der auf den inneren Freiheitsgraden der Polymerketten aufgrund deren Flexibilität beruht, trägt in diesem Zustand zur Freien Energie bei. Dieser Zustand wird Θ -Zustand genannt [5] und beschreibt eine pseudoideale Lösung. Die Ausdehnung des Polymeren unter diesen Bedingungen sind als Θ -Dimension oder ungestörte Dimension bekannt. Das Lösemittel und die Temperatur bei denen dieser pseudoideale Zustand erreicht wird werden Θ -Lösemittel und Θ -Temperatur genannt. So liegt z.B. in Cyclohexan gelöstes Polystyrol bei 34,5 °C in seinen ungestörten Dimensionen vor [5].

Durch den Expansionsfaktor α_g wird der Effekt des ausgeschlossenen Volumens berücksichtigt:

$$\alpha_g = \frac{R_g}{R_g(\Theta)} \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.9 bezeichnet $R_g(\theta)$ den Trägheitsradius des Polymeren in seinem ungestörten Zustand, R_g bezeichnet den Trägheitsradius in einem guten Lösemittel.

2.1.3 Skalierungsgesetze

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Polymeren lässt sich deren Ausdehnung in Lösung durch sogenannte Skalierungsgesetze beschreiben [28]. So gilt für den Trägheitsradius:

$$R_g \propto M^{\nu} \propto N_K^{\nu} \quad (2.10)$$

In Gleichung 2.10 ist ν der Skalierungsexponent und M die molare Masse des Polymeren, die der Anzahl N_K der Kuhnsegmente proportional ist. Durch eine doppelt logarithmische Auftragung des Trägheitsradius gegen die Molmasse lässt sich der Skalierungsexponent als Steigung der Ausgleichsgeraden ermitteln.

Gemäß Gleichung 2.4 wird für Polymere in ihren ungestörten Dimensionen ein Skalierungsexponent von $\nu = 0,5$ gefunden. Liegen die Makromoleküle als aufgeweitete Knäuel in einem guten Lösemittel vor, so gilt $\nu = 0,6$. Ein Exponent von $\nu = 0,6$ wird FLORY-Exponent genannt [5].

2.1.4 Polyelektrolyte in Lösung

Lösungen starker Elektrolyte werden anhand der DEBYE-HÜCKEL-Theorie beschrieben [29]. Die grundlegende Modellvorstellung geht von einem Ion aus, das von einer Wolke entgegen gesetzter Ladungen umgeben ist und dessen Potential $\varphi(r)$ mit der POISSON-Gleichung berechnet werden kann:

$$\Delta\varphi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (2.11)$$

mit dem LAPLACE-Operator Δ , der Ladungsdichte $\rho(r)$ der Ionenwolke, der elektrischen Feldkonstanten des Vakuums ϵ_0 und der stoffspezifischen Dielektrizitätszahl ϵ_r . Die Ladungsdichte $\rho(r)$ der Ionenwolke ist das Produkt aus Ionendichte $n_i(r)$ und der Ladung der Ionen $z_i \cdot e_0$. Für $n_i(r)$ wird eine BOLTZMANN-Verteilung angenommen. Die Ladungsdichte ergibt sich als Summe über alle Produkte von $z_i \cdot e_0 \cdot n_i(r)$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i z_i \cdot e_0 \cdot n_i(\mathbf{r}) = \sum_i z_i \cdot e_0 \cdot N_i \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot e_0 \cdot \varphi(\mathbf{r})}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

In Gleichung 2.12 ist k_B die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur, z_i und N_i die Ladungszahl und die Anzahl der Ionen der Sorte i und e_0 ist die Elementarladung.

Die BOLTZMANNsche Exponentialfunktion wird in eine Reihe entwickelt, die nach dem linearen Term abgebrochen wird:

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \sum_i N_i \cdot z_i \cdot e_0 - \frac{e_0^2 \cdot \varphi(\mathbf{r})}{k_B \cdot T} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot N_i \quad (2.13)$$

Aufgrund der geforderten Elektroneutralität der Lösung ist der erste Term der Reihenentwicklung gleich null. Das Einsetzen des verbleibenden linearen Ausdrucks in die POISSONSche Gleichung (Gleichung 2.11) liefert die linearisierte POISSON-BOLTZMANN-Gleichung, die analytisch gelöst werden kann [30]:

$$\varphi(r) = \frac{z \cdot e_0}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (2.14)$$

Die Abschirmung, die das zentrale Ion von der umgebenden Ionenwolke erfährt, wird durch die DEBYE-Länge λ_D beschrieben, die auch als mittlerer Durchmesser der Ionenwolke interpretiert wird:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B T}{2 \cdot e_0^2 \cdot I_S}} \quad (2.15)$$

wobei I_S die Ionenstärke der Elektrolytlösung ist:

$$I_S = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (2.16)$$

In Gleichung 2.16 ist c_i die Konzentration der Ionensorte i .

Nach der Theorie der Ionenassoziation von BJERRUM [31] gibt es in elektrolythaltigen Lösungen eine charakteristische Länge, die BJERRUM-Länge λ_B , die den Abstand zweier

entgegengesetzt geladener Ionen angibt, der es ihnen noch ermöglicht sich durch thermische Energie der gegenseitigen elektrostatischen Anziehung zu entziehen. Die BJERRUM-Länge λ_B ergibt sich aus dem Quotienten aus elektrostatischer und kinetischer Energie:

$$\lambda_B = \frac{e_0^2 / 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{k_B \cdot T} \quad (2.17)$$

Nach BJERRUM sind entgegen gesetzt geladene Ionen assoziiert, wenn der Abstand zwischen ihnen kleiner als λ_B ist. Für Wasser gilt bei einer Temperatur von 25 °C $\lambda_B = 0,72$ nm, für Methanol gilt unter gleichen Bedingungen $\lambda_B = 1,79$ nm.

Für makromolekulare Ionen kann das Bild einer punktförmigen Ladung, die von einer Wolke entgegengesetzt geladener Ionen umgeben ist, nicht mehr aufrecht erhalten werden. Ist kein zusätzlich zugefügtes Salz in der Lösung vorhanden, kann die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung im Rahmen des Zellmodells [32,33] gelöst werden. Für eine detaillierte Beschreibung des Zellmodells sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [32-37].

Die hohe Ladungsdichte am Polymeren führt dazu, dass die elektrostatische Energie größer als die kinetische Energie der Gegenionen werden kann und deren Beweglichkeit einschränkt. In mikroskopischer Betrachtungsweise ist das der Fall, wenn der Abstand gleichartig geladener Gruppen entlang des Polymeren kleiner als die BJERRUM-Länge wird und ein Anteil Φ der Gegenionen in unmittelbarer Nähe des Polyelektrolyten lokalisiert ist. OOSAWA [34,35] und MANNING [36,37] prägten für dieses Phänomen den Begriff der *Gegenionenkondensation*.

Als Resultat ist der osmotische Druck einer fremdsalzfreen Polyelektrolytlösung kleiner als der für eine ideal verdünnte Lösung nach VAN'T HOFF berechnete osmotische Druck [38,39].

Der Anteil Φ der an die Polymerkette kondensierten Ionen wird MANNING-Fraktion genannt. Zum osmotischen Druck der Polyelektrolytlösung trägt dann nur noch der nichtkondensierte Anteil $1-\Phi$ bei.

KAPITEL 3

STAND DER FORSCHUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT

3.1 Natriumsalze der Polyacrylsäure in Gegenwart ein- und zweiwertiger Kationen

Die Ausdehnung von Polyelektrolyten in Lösung ist abhängig von der Lösemittelqualität für das Rückgrat des Polymeren, von der Anzahl der Ladungen entlang der Kette und von dem Gehalt an zugesetztem Salz. Dabei wird unterschieden, ob das zugesetzte Salz nur aufgrund elektrostatischer Kräfte mit dem polymeren Ion wechselwirkt oder ob die Wechselwirkungen durch Komplexbildung und elektrostatische Kräfte erfolgen. Ist Ersteres der Fall, so wird das zugesetzte Salz als Inertsalz bezeichnet.

SCHWEINS et al. [6] untersuchten das Natriumsalz der Polyacrylsäure (NaPA) in wässrigen Lösungen bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen und identifizierten einen NaCl-Gehalt von 1,5 M in Übereinstimmung mit Ergebnissen von TAKAHASHI et al. [38], die NaPA in Gegenwart von NaBr untersuchten, als Θ -Lösemittel. Umfangreiche Lichtstreuungsmessungen an NaPA unterschiedlicher Molmasse lieferten außerdem Skalierungsgesetze gemäß Gleichung 2.10. In Lösungen mit einem Salzgehalt von 1,5 M wird ein Exponent von $\nu = 0,52$ gefunden, beträgt die NaCl-Konzentration 0,1 M so ergibt sich $\nu = 0,60$ [6], d.h. die Polyacrylate liegen in 0,1 M NaCl-Lösung als aufgeweitete Knäuel vor (Kapitel 2.1.3).

Das Verhalten von NaPA in Gegenwart spezifisch wechselwirkender Kationen ist Gegenstand der Forschung seit den 1950er Jahren. WALL und DRENAN [39] untersuchten das Fällungsverhalten von NaPA in Gegenwart von Erdalkaliumionen und interpretierten ihre Ergebnisse als Gelierung. FLORY und OSTERHELD [40] stellten fest, dass Calcium- und Kupferionen die Viskosität verdünnter NaPA-Lösungen wesentlich stärker herabsetzten als Natriumionen. MICHAELI [41] untersuchte das Phasenverhalten von Polymethacrylsäure-Natriumsalz in NaCl-haltigen Lösungen in Gegenwart von Magnesium-, Calcium- und Bariumionen und stellte fest, dass das einphasige Gebiet mit steigendem NaCl-Gehalt größer wird und gleichzeitig die Steigung der Phasengrenzlinie abnimmt. HUBER [7] konnte anhand von Lichtstreuungsmessungen zeigen, dass der Trägheitsradius von NaPA-Ketten in verdünnter

Lösung mit steigender Konzentration von Calciumionen bei konstanter NaPA-Konzentration stark abnimmt und konstruierte anhand dieser Daten ein Phasendiagramm. Um Effekte, die auf die steigende elektrostatische Wechselwirkung mit steigender Calciumkonzentration zurückzuführen sind, weitgehend auszuschließen, führte er die Experimente bei konstanter Konzentration positiver Ladungen $[C] = [Na^+] + 2 \cdot [Ca^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ aus. SCHWEINS et al. [42] konnte anhand von Lichtstreuungsmessungen Phasendiagramme von NaPA in Gegenwart von Calcium-, Strontium- und Bariumionen bei unterschiedlichen Salzkonzentration $[C]$ bestimmen.

Der starke Einfluss der zweiwertigen Kationen auf die Größe der Polymeren beruht auf ihrer Fähigkeit mit den Carboxylgruppen stabile Komplexverbindungen einzugehen und die Natriumionen, die diese Fähigkeit nicht besitzen, zu verdrängen. Durch die Anbindung der zweiwertigen Kationen wird das Rückgrat des Polymeren hydrophober und damit zunehmend schlechter löslich in Wasser. Das Resultat ist eine Schrumpfung der Kette. Ist die Polymerkonzentration groß genug, so aggregieren die Polymere und fallen aus. Dies geschieht bereits bevor sämtliche Ladungen entlang der Kette durch zweiwertige Ionen abgesättigt sind. Die Fähigkeit der zweiwertigen Kationen zur Verdrängung der Natriumionen nimmt mit steigender Konzentration des Inertsalzes ab, so dass sich die Fällungsgrenze mit steigendem NaCl-Gehalt verschiebt und das einphasige Gebiet im Phasendiagramm größer wird [42].

ANTONIETTI et al. [43] konnten zeigen, dass die Komplexierung der Calciumionen durch die Carboxylgruppen ein endothermer Prozess ist. Die Anbindung von einem Calciumion führt zur Freisetzung von zehn bis zwölf Wassermolekülen und zwei Natriumionen.

3.2 Gestalt kollabierender Polyelektrolytketten

Die Gestalt neutraler Polymere in Lösung hängt von der Lösemittelqualität ab. Nach STOCKMAYER und DE GENNES kollabiert das Knäuel zur Kugel wenn die Lösemittelqualität abnimmt [44,45]. Der Übergang von der Knäuel- zur Kugelgestalt bei der Kollabierung neutraler Polymere konnte erstmalig von SUN et al. [46] experimentell nachgewiesen werden. Der Kollabierungsprozess findet in zwei Stufen statt. Die erste Stufe stellt die Bildung und das Wachstum von kompakten Domänen entlang der Kette dar, die im zweiten Schritt zu einer Kugel fusionieren [47,48]. Monte Carlo Simulationen von KUZNETSOV et al. [49] zur Kinetik des Knäuel-zu-Kugel-Übergangs ergaben, dass zu Beginn des Kollapses kompakte Domänen entstehen, die weiter wachsen und sich schließlich zu einer kompakten Kugel innerhalb der Kette zusammenfinden.

Im Fall von Polyelektrolyten in Lösung hängt die Gestalt zusätzlich zur Lösemittelqualität noch von der Anzahl an Ladungen entlang der Kette ab. KHOKLOV [11] wies darauf hin, dass die Abstoßung der geladenen Gruppen dazu führt, dass die Kugelgestalt kollabierter Polyelektrolytketten zylindrisch verzerrt ist. Die zylindrisch verzerrte Kugel ist instabil und unterliegt den von LORD RAYLEIGH [51] beschriebenen Kapillarwellen-Fluktuationen, die bei elektrisch aufgeladenen Flüssigkeitstropfen auftreten und zur Aufspaltung des Tropfens in zwei oder mehr kleinere Tropfen führen, wenn die abstoßend wirkenden elektrostatischen Kräfte die Größenordnung der Oberflächenspannung des Tropfens erreichen. KANTOR und KARDAR [12,13] entwickelten aus kollabierenden Polyampholyten das Modell einer thermodynamisch stabilen Perlenkette. Die zur verzerrten Kugel kollabierten Polyampholytketten verhalten sich ähnlich wie der elektrisch aufgeladene Flüssigkeitstropfen, indem die zur verzerrten Kugel kollabierende Polymerkette in zwei oder mehr kleinere Perlen aufspaltet, die durch nicht kollabierte Abschnitte der Kette miteinander verbunden sind.

RUBINSTEIN et al. [14] konnten anhand von Skalierungsargumenten zeigen, dass eine homogen mit gleichnamigen Ladungen besetzte Polyelektrolytkette in einem inertsalzfreien Lösemittel in Abhängigkeit der Lösemittelqualität und Ladungszahl eine Serie von Gestaltsänderungen durchläuft. Sie konnten zeigen, dass eine zur Kugel kollabierte Polyelektrolytkette aufgrund der Kapillarwellen-Fluktuationen aufspaltet und eine Perlenkette mit 2 Perlen (Hantel), die durch einen nicht kollabierten Strang verbunden sind, bildet. Diese Hantel kann weiter aufspalten und eine Perlenkette mit 3 untereinander verbundenen Perlen bilden. Dieses Geschehen kann fortgesetzt werden und führt dazu, dass sich Perlenketten mit 4 Perlen, 5 Perlen usw. ausbilden. Die Voraussetzung für die Aufspaltung einer Kugel zur Perlenkette mit 2 oder mehr Perlen ist, dass die elektrostatische Energie F_{Coulomb} der sich abstoßenden gleichnamigen Ladungen und die Oberflächenenergie F_{Surface} von vergleichbarer Größenordnung sind.

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{e_0^2 \cdot f^2 \cdot N^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot R} \quad (3.1)$$

In Gleichung 3.1 ist e_0 die Elementarladung, N ist der Polymerisationsgrad, R ist der Radius der Kugel, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante des Vakuums, ϵ_r ist die stoffspezifische Dielektrizitätszahl und f ist der Anteil der ladungstragenden Monomere.

$$F_{\text{Surface}} = \frac{k_B \cdot T \cdot R^2}{\xi_T^2} \quad (3.2)$$

In Gleichung 3.2 ist k_B die BOLTZMANN-Konstante, T ist die absolute Temperatur und R ist der Radius der Kugel. Die Korrelationslänge ξ_T ist die Längenskala, unterhalb der sich der Abschnitt der Kette innerhalb der Kugel wie ein Knäuel unter Θ -Bedingungen verhält. Die Rechnungen von RUBINSTEIN et al. [14] ergaben, dass die Perlenkettengestalt thermodynamisch stabiler ist als eine zylindrische Gestalt, da die Perlenkette eine geringere Freie Energie besitzt als der Zylinder. Die niedrigere Freie Energie ist darauf zurückzuführen, dass die sich abstoßenden elektrischen Ladungen im Fall der Perlenkette weiter voneinander entfernt sind als das bei der zylindrischen Gestalt der Fall ist. Durch weitere Rechnungen und Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Konzentration des Polyelektrolyten, die Lösemittelqualität, die Konzentration an Inertsalz und die Anzahl der elektrischen Ladungen, die das Polymere trägt, die Ausbildung von Perlenketten sowie Größe und Anzahl der Perlen beeinflussen [14-16,52].

SCHWEINS, GOERIGK und HUBER [53] gaben eine Übersicht, wie die Kollabierung von Polyelektrolytketten gestartet werden kann. Zum einen kann die Kollabierung durch eine Verringerung der Anzahl der Ladungen entlang der Kette erfolgen. Dazu kann durch chemische Modifizierung deren Anzahl z. B. bei Verwendung von Copolymeren variiert werden. Andere Wege die Kollabierung herbeizuführen sind das Ausnutzen der Gegenionenkondensation oder die Absättigung mit spezifisch wechselwirkenden Gegenionen. Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch die Variation des pH-Wertes oder durch die Verwendung von Lösemittelgemischen um die Lösemittelqualität für das Rückgrat des Polyelektrolyten zu verändern. Mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) untersuchten GEISSLER et al. [54] verdünnte Lösungen von Poly(methacryloylethyltrimethylammoniummethylsulfat) und führten die Kollabierung durch einen steigenden Acetonanteil im Lösemittel herbei. BOUE et al. [55] führten SANS-Experimente an Polystyrolsulfonaten in halbverdünnter Lösung durch. Das Ausmaß der Kollabierung steuerten sie durch die Verwendung von Polystyrolsulfonaten mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden und durch den Einsatz von NaCl als Inertsalz. BORKOVEC et al. [56] untersuchten an einer Mica-Oberfläche adsorbiertes Poly(vinylamin) mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) bei unterschiedlichen pH-Werten. Sie beobachteten, dass eine teilweise Entladung des Polymeren durch Erhöhung des pH-Wertes zum Übergang von der Knäuel- zur Perlenkettengestalt führt. Das entladene Poly(vinylamin) ist zur Kugel kollabiert [56]. Ebenfalls mit AFM untersuchten STAMM et al. das Verhalten von Poly(2-Vinylpyridin) und Poly(methacryloyloxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid) [57,58] auf Mica-Oberflächen in Gegenwart von Na_3PO_4 . Dabei stellten sie fest, dass mit zunehmender Konzentration des Inertsalzes ein Knäuel-zu-

Kugel-Übergang mit einer Serie perlenkettenartiger Zwischenstufen stattfindet. SCHWEINS et al. untersuchten NaPA in Gegenwart von Calciumionen mittels SANS [59] und in Gegenwart von Strontiumionen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und ASAXS (resonante SAXS) [53, 60, 61]. Die Gestalt der kollabierenden NaPA-Ketten in Gegenwart von Calcium- und Strontiumionen interpretierten sie mit einem Formfaktor einer Perlenkette [18,53,59-61]. Die ASAXS-Experimente ermöglichten es ihnen zudem, den Formfaktor der fest an die NaPA-Kette gebundenen Strontiumionen zu isolieren [53,60] und deren Menge quantitativ zu bestimmen [61].

3.3 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Natriumsalzen der Polyacrylsäure in Gegenwart zweiwertiger Kationen in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichem Salzgehalt und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die Größen- und Konformationsänderungen werden mittels kombinierter statischer und dynamischer Lichtstreuung (SLS und DLS) verfolgt. Mit dem Ziel, den Formfaktor der streuenden Partikel über einen Streuvektorbereich von mehreren Größenordnungen zu ermitteln, werden geeignete Proben Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreueexperimenten (SANS, SAXS und ASAXS) unterzogen. Die experimentell erhaltenen Streudaten werden anhand unterschiedlicher Formfaktoren diskutiert. Aus den Daten der ASAXS-Experimente wird die Menge der von der Polyacrylsäure komplexierten zweiwertigen Kationen ermittelt. Mit zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung (TR-SLS) wird das Aggregationsverhalten der Polyacrylsäure in Gegenwart zweier unterschiedlicher Kationen untersucht und miteinander verglichen.

KAPITEL 4

EXPERIMENTE MIT CALCIUM- UND KUPFERIONEN

4.1 Temperaturabhängige Experimente mit Calciumionen

ANTONIETTI et al. [43] stellten fest, dass die Anbindung von Calciumionen an die Carboxylgruppen mit einem Entropiegewinn verbunden ist. Um den Einfluss der Temperatur auf die Knäuelgröße und –gestalt in Abwesenheit von Calciumionen zu ermitteln, wird zunächst eine Polyacrylsäure (P800)[§] bei 15 °C, 25 °C und 40 °C in 0.01 M NaCl mittels kombinierter DLS und SLS untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass Größe und Gestalt der Ketten nicht von der Temperatur abhängen [62]. In Abbildung 4.1 sind der Trägheitsradius R_g und der hydrodynamisch effektive Radius R_h gegen die Temperatur aufgetragen.

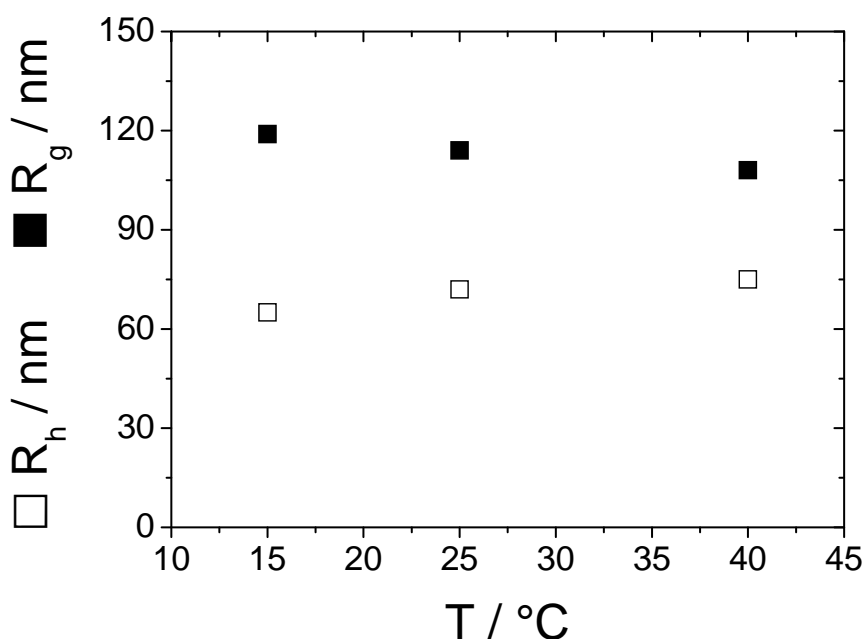


Abbildung 4.1: Auftragung des Trägheitsradius R_g (■) und des hydrodynamisch effektiven Radius R_h (□) gegen die Temperatur. Die verwendete Polyacrylsäure P800 hat eine Molmasse von 650 000 g/mol.

[§] Eine tabellarische Auflistung der verwendeten Polyacrylsäure-Natriumsalze befindet sich in Kapitel 7.

4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Kettenkollabierung

In Gegenwart von Calciumionen bewirkt eine Temperaturerhöhung eine deutliche Schrumpfung der Polymerknäuel. Die Temperaturerhöhung bewirkt aufgrund des entropiegetriebenen Charakters der Calciumanbindung [43], dass eine größere Anzahl Calciumionen von den Carboxylgruppen komplexiert wird. Dadurch wird das Polymere hydrophober und die Knäuelgröße nimmt aufgrund der schlechteren Löslichkeit ab. Die Abnahme von R_g und R_h mit steigender Temperatur ist in Abbildung 4 dargestellt [62].

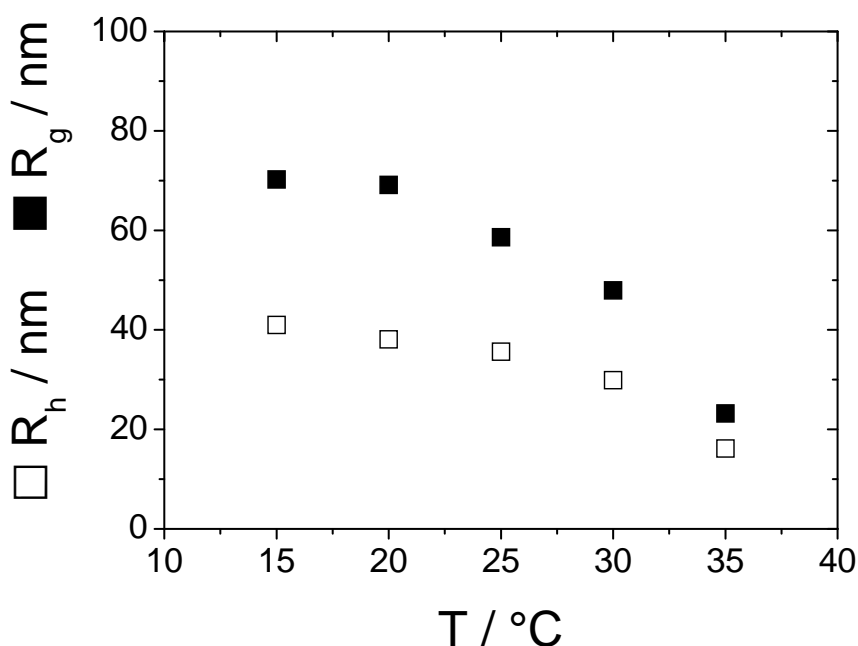


Abbildung 4.2: Auftragung von R_g (■) und R_h (□) gegen die Temperatur [62]. Die Konzentrationen der Polyacrylsäure P800 und der Calciumionen betragen $[PA] = 1,12 \text{ mM}$ und $[Ca^{2+}] = 0,6 \text{ mM}$.

Der Trägheitsradius nimmt von 70 nm bei 15 °C auf 23 nm bei 35 °C ab. Das Ausmaß der Kollabierung kann anhand des Expansionsfaktor α_g (Gl. 2.9), welcher sich auf die ungestörten Dimensionen von $R_g(\Theta) = 37,9 \text{ nm}$ aus [6]

$$R_g(\Theta) = 0,0374 \cdot M_w^{0,517} \quad (4.1)$$

bezieht, beschrieben werden. Bei 35 °C beträgt demnach der Platzbedarf des Polymerknäuels nur noch 60% der ungestörten Dimensionen. Eine weitere dimensionslose Kenngröße ist der struktursensitive Parameter ρ (Gl. 7.33). Für monodisperse Kugeln beträgt $\rho = 0,774$ [63-67]. Mit steigender Polydispersität wird ρ größer, überschreitet aber selbst bei $M_w/M_n = \infty$ einen Wert von $\rho = 0,86$ nicht, wenn als Verteilungsfunktion eine SCHULZ-ZIMM-Verteilung [26]

angesetzt wird. Für lineare Polymere werden abhängig von Polydispersität und Lösemittelqualität ρ -Werte im Bereich von $1,3 \leq \rho \leq 1,8$ gefunden, Stäbe haben Werte von $\rho \geq 2$ [63-67].

Eine Auftragung von ρ gegen α_g gibt Aufschluss darüber, ob sich die Gestalt der kollabierenden Kette im Zuge des Schrumpfungsprozesses ändert oder ob die Kollabierung selbstständig verläuft. Die Auftragung von ρ gegen α_g für die in Abbildung 4.2 vorgestellte Messreihe ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

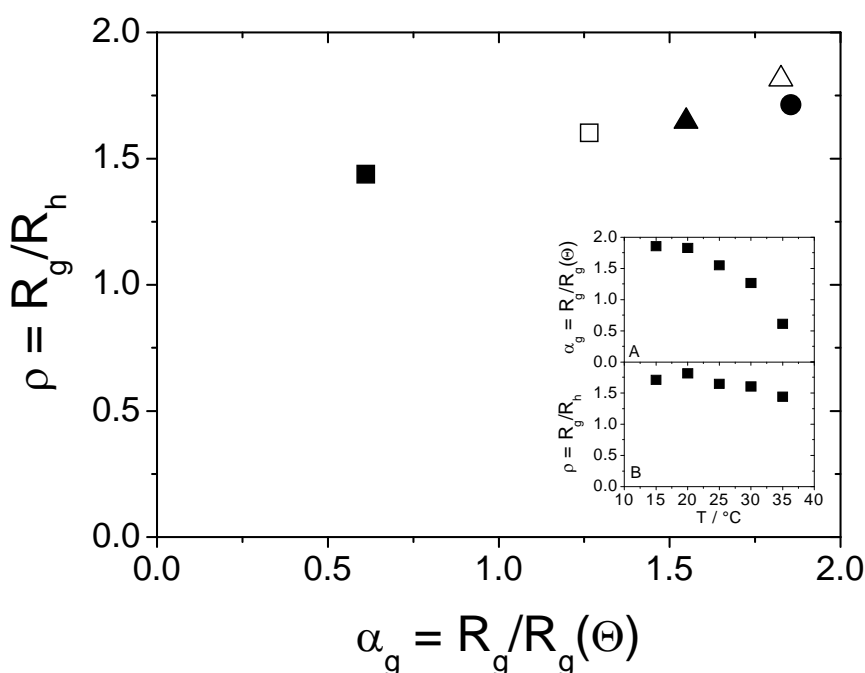


Abbildung 4.3: Auftragung von ρ gegen α_g bei 15 °C (●), 20 °C (△), 25 °C (▲), 30 °C (□) und 35 °C (■). Die Konzentrationen der Polyacrylsäure P800 und der Calciumionen betragen $[PA] = 1,12$ mM und $[Ca^{2+}] = 0,6$ mM. Das Inlet [62] zeigt den Verlauf von α_g (A) und ρ (B) gegen die Temperatur.

Wie aus Abbildung 4.3 hervorgeht ist die deutliche Größenabnahme des Knäuels mit einer kleinen Änderung von ρ verbunden. Der Wert des struktursensitiven Parameters bewegt sich dabei allerdings innerhalb der für Polymerknäuel üblichen Grenzen [63-67] und erreicht den Wert von $\rho \approx 0,8$, wie er für eine Kugel erwartet wird, nicht. Der Schrumpfungsprozess verläuft selbstständig oder unter Ausbildung der in Kapitel 3 erwähnten anisotropen Strukturen wie z.B. Perlenketten. Um diese beiden Fälle unterscheiden zu können müssen Kleinwinkelstreuexperimente durchgeführt werden, die es ermöglichen Informationen über die interne Struktur kollabierter Ketten zu erfassen und die in Lichtstreuexperimenten nicht zugänglich ist.

HUBER [7] und SCHWEINS und HUBER [8] konstruierten Phasendiagramme von NaPA in Gegenwart von Erdalkaliionen und konnten zeigen, dass die Polymere ausfallen, sobald ein

gewisser Anteil der Carboxylgruppen mit zweiwertigen Kationen belegt ist. Die in den temperaturabhängigen Kollabierungsexperimenten gemachten Beobachtungen, dass die Größe der Polymerknäuel in Gegenwart von Calciumionen mit steigender Temperatur abnimmt, lässt vermuten, dass der Verlauf der Phasengrenzlinie ebenfalls von der Temperatur beeinflusst wird. Anhand der umfangreichen Daten der Kollabierungsexperimente ist es möglich, die Phasengrenzen bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Hierzu wird die vierte Potenz von R_h [7,8] gegen die NaPA-Konzentration bei konstanter Ca^{2+} -Konzentration aufgetragen. Unter der Annahme, dass direkt an der Phasengrenze eine kugelförmige Gestalt eingenommen wird, kann aus dem Polymerisationsgrad $\text{DP}_w = M_w/M_0 = 650000/94 = 6900$ und dem Volumen eines Monomeren $V_0 = 0,6 \text{ nm}^3$ [18] der Radius R_K dieser Kugel berechnet werden (M_0 ist die Molmasse des Monomeren). Die Berechnung liefert $R_K = 10 \text{ nm}$. Die lineare Extrapolation der Daten auf die vierte Potenz von R_K liefert schließlich die kritische NaPA-Konzentration unterhalb der die NaPA bei besagter Ca^{2+} -Konzentration ausfällt. Die Phasendiagramme bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 4.4 dargestellt [62].

Aus den Phasendiagrammen in Abbildung 4.4 geht hervor, dass die Phasengrenzlinien zwar ähnliche Steigungen haben, jedoch unterschiedliche Achsenabschnitte aufweisen. Unterhalb der Phasengrenzlinie befindet sich der einphasige Bereich. In diesem Gebiet sind die kollabierten Knäuel stabil und liegen noch nicht aggregiert vor. Oberhalb der Phasengrenzlinie bilden sich Aggregate die bei genügend hoher Polymerkonzentration zu einer Trübung der Lösung führen.

Die Steigung der Phasengrenzlinien bei Ausfällung ist ein Maß dafür, wie groß der Anteil der Carboxylgruppen ist, die durch die Ca^{2+} -Ionen abgesättigt sind. Eine Steigung von 0,3 bedeutet zum Beispiel, dass 60% der negativen Ladungen des Polyacrylats durch Ca^{2+} -Ionen neutralisiert sind. Die Achsenabschnitte hingegen geben die Mindestmenge an Ca^{2+} -Ionen an die benötigt wird, um NaPA aus einer unendlich verdünnten Lösung auszufällen. Unterhalb dieser Ca^{2+} -Konzentration ist eine Ausfällung der Polyacrylsäure nicht möglich. Aus den Phasendiagrammen in Abbildung 4.4 geht hervor, dass der Anteil der durch Ca^{2+} -Ionen abgesättigten Carboxylgruppen bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Phasengrenze vergleichbar ist, da die Phasengrenzlinien nahezu parallel verlaufen. Bei höherer Temperatur hat der Ordinatenabschnitt einen kleineren Wert als bei niedriger Temperatur. Darum ist bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ die Mindestmenge an Ca^{2+} -Ionen, die zur Fällung der Polyacrylate benötigt wird, geringer als bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Das bedeutet, dass das einphasige Gebiet bei höherer Temperatur kleiner ist. Die in Abbildung 4.2 gezeigte temperaturinduzierte Größenabnahme hat dieses Resultat schon vermuten lassen. ANTONIETTI et al. [43] konnte zeigen, dass die Anbindung der Calciumionen an die Carboxylgruppen ein endothermer Prozess ist. Die Triebkraft für den

Anbindungsprozess ist demnach ein Entropiegewinn. Eine Temperaturerhöhung bewirkt deshalb, dass eine größere Anzahl von Calciumionen an die Polyacrylatketten gebunden wird. Dadurch werden die Ketten hydrophober und die Polyacrylatknäuel schrumpfen weiter.

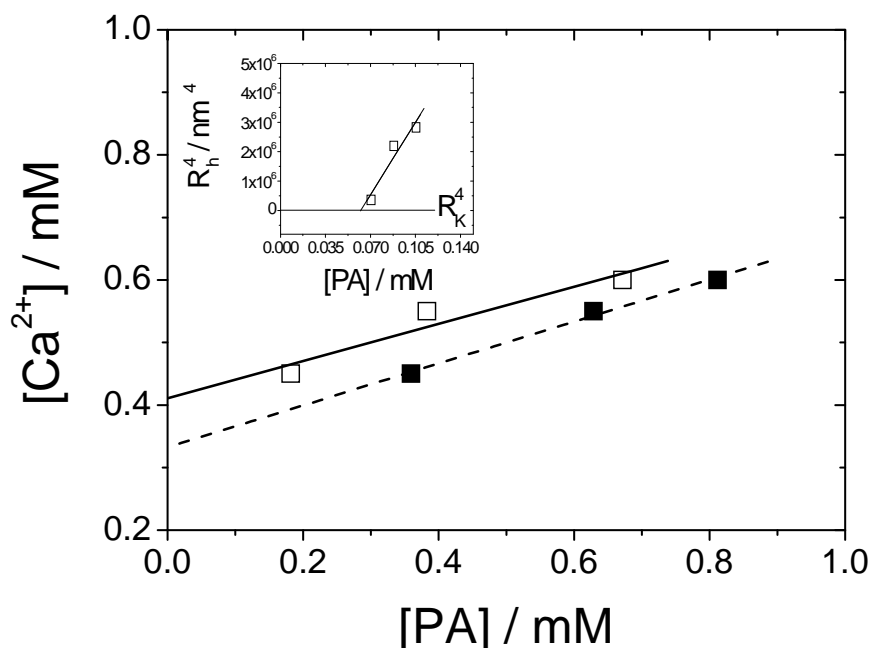


Abbildung 4.4: Phasendiagramme von der Probe P800 in 0.01 M Salzlösung in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen bei 15 °C (□) und bei 30 °C (■) [62]. Das Inlet zeigt die im Text beschriebene Extrapolation an einem Beispiel bei 15 °C und einer Ca^{2+} -Konzentration von 0.6 mM.

4.1.2 Temperaturabhängige SANS-Experimente: SANS-01

Die kombinierten DLS und SLS Experimente liefern die globalen Dimensionen der kollabierten Polymerknäuel und geben anhand des struktursensitiven Parameters Hinweise auf die Gestalt der kollabierten NaPA-Ketten. Um Informationen auf die interne Struktur kollabierter Ketten zu erhalten, werden mit der Polyacrylsäure P802 in 0.01 M Salzlösung temperaturabhängige SANS-Experimente in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen durchgeführt. Die NaPA- und Ca^{2+} -Konzentrationen betragen 1.14 mM und 0.6 mM und die Experimente werden bei 15 °C und 35 °C durchgeführt. Die Trägheitsradien, die hydrodynamisch effektiven Radien, der Expansionsfaktor α_g und der struktursensitive Parameter ρ sind in Tabelle 4.1 aufgeführt [62].

Tabelle 4.1: Trägheitsradien R_g , hydrodynamisch effektive Radien R_h , Expansionsfaktor α_g und struktursensitiver Parameter ρ für das Experiment SANS-01 bei 15 °C und 35 °C [62]. Zur Berechnung von α_g (Gl. 2.9) wird eine massenmittlere Molmasse von $M_w = 812\,000$ g/mol verwendet ($R_g(\Theta) = 42.1$ nm nach Gl. 4.1 [6]).

Temperatur / °C	R_g / nm	R_h / nm	α_g	ρ
15	52,6	39,3	1,3	1,3
35	35,7	14,3	0,8	2,5

Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, nimmt der Trägheitsradius beim Übergang von 15 °C zu 35 °C um 30% ab. Die Abnahme des hydrodynamisch effektiven Radius beträgt hingegen 65%. Im gleichen Maße nimmt der Wert des struktursensitiven Parameters von 1,3 auf 2,5 zu. Der erste Wert kann noch mit einer Knäuelgestalt in Einklang gebracht werden [67]. Der zweite Wert von $\rho = 2,5$ kann nach bisherigem Wissensstand nicht erklärt werden. In Abbildung 4.5 sind die nicht normierten SANS-Daten dieses Experiments dargestellt [62].

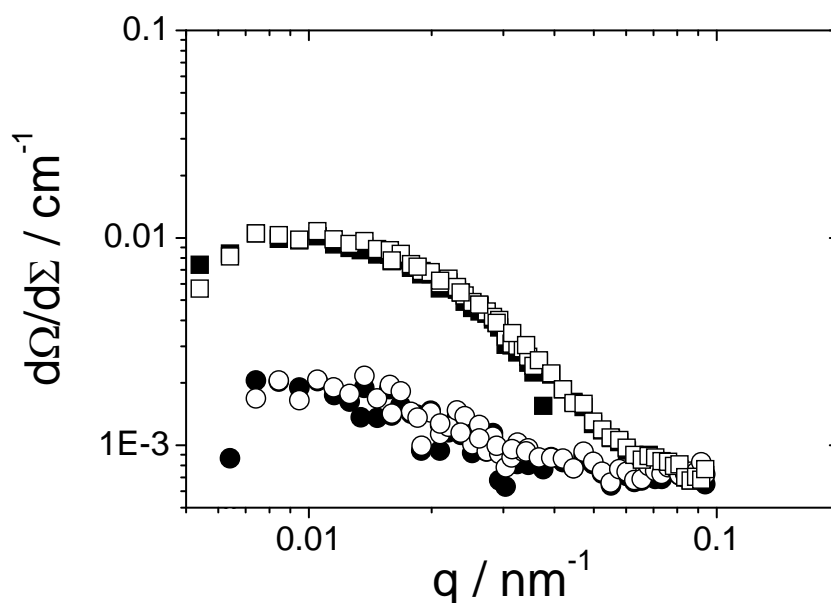


Abbildung 4.5: Die SANS-Daten des Experiments SANS-01 bei 15 °C (●) und bei 35 °C (■). Die offenen Symbole sind die Daten von Wiederholungsmessungen bei 15 °C (○) und 35 °C (□), die 14 Tage später an der selben Probe durchgeführt wurden [62].

Aus Abbildung 4.5 geht hervor, dass sich die interne Struktur der Polymerketten bei 15 °C und bei 35 °C deutlich unterscheidet. Nachdem die Experimente bei 15 °C und 35 °C abgeschlossen waren verblieb die Probe in der SANS-Küvette. Nach 14 Tagen wurde dieselbe Probe in derselben Küvette wieder zwei SANS-Experimenten, einem bei 15 °C und einem bei

35 °C, unterzogen. Wie aus Abbildung 4.5 hervorgeht, sind die Schrumpfung beziehungsweise die Expansion der Ketten reversibel und reproduzierbar [62].

Ein qualitativer Vergleich der Streudaten mit dem Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuel [26,68,69] ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Die SANS-Daten sind in dieser Abbildung gemeinsam mit den Daten aus der SLS aufgetragen. Die Polydispersität des Polymeren wird mit einer SCHULZ-ZIMM-Verteilung [26] beschrieben, deren Verteilungsbreite z mit der massenmittleren Molmasse M_w , der zahlenmittleren Molmasse M_n und dem Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$ durch $z = 1/(PDI-1)$ gegeben ist. Ein Wert von $PDI = 2,1$ ist durch die DLS-Analyse [70] der Streudaten ermittelt worden.

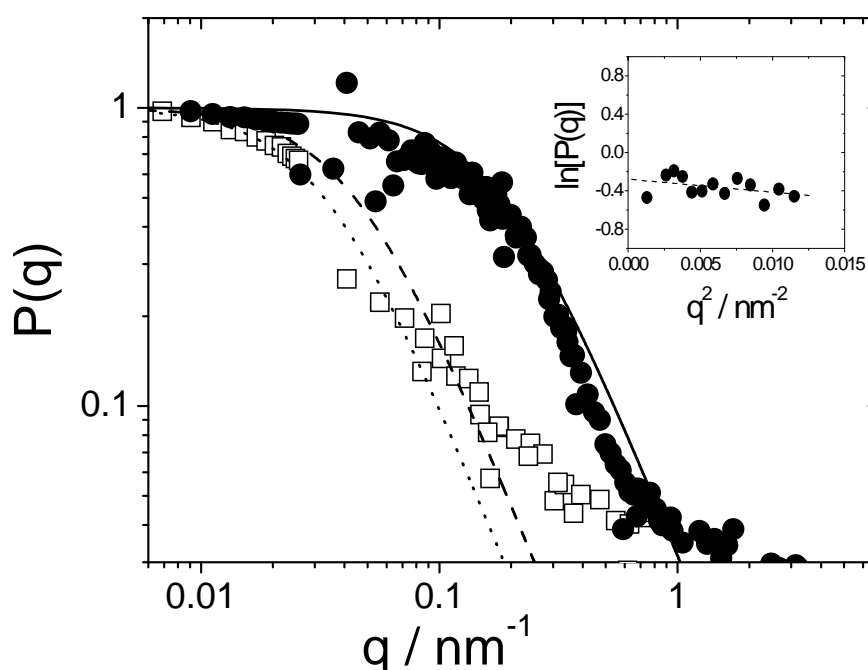


Abbildung 4.6: Auftragung von $P(q)$ gegen q bei 15°C (\square) und bei 35°C (\bullet) [62]. Die Streudaten bei $q < 0,3 \text{ nm}^{-1}$ stammen aus der SLS. Formfaktoren eines polydispersen Gauss-Knäuel ($PDI = 2,1$) mit Trägheitsradien von $52,6 \text{ nm}$ (.....), $35,7 \text{ nm}$ (---) und $9,6 \text{ nm}$ (—) [26,68,69]. Das Inlet zeigt eine Guinier-Auftragung [71] der SANS-Daten bei 35°C im q -Bereich $0,04 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ nm}^{-1}$.

Da die Qualität der SANS-Daten im Bereich kleiner q -Werte nicht sonderlich gut ist, ist die Normierung auf die SLS-Daten fehlerbehaftet. Dennoch soll an dieser Stelle die q -Abhängigkeit der SANS-Daten qualitativ diskutiert werden. Die Streuintensität bei 35°C fällt zwischen $0,2 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,6 \text{ nm}^{-1}$ mit q^{-2} ab. Das ist typisch für knäuelartiges Verhalten der Polymere [72]. Der Vergleich der Streudaten in Abbildung 4.6 mit dem Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuels liefert für das Experiment bei 15°C eine gute Übereinstimmung für $q < 0,03 \text{ nm}^{-1}$. Für die Abweichungen von diesem Modell bei größeren q -Werten und das Abfallen der Streuintensität mit q^{-k} , wobei k im Rahmen der

experimentellen Genauigkeit zwischen $1,3 \leq k \leq 1,6$ liegt, ist die Kettensteifigkeit verantwortlich [72].

Das Experiment bei 35 °C lässt sich nicht mit dem Formfaktor [26,68,69] für ein polydisperses Gauss-Knäuel in Einklang bringen legt man den bei 35 °C aus dem SLS-Experiment ermittelten Trägheitsradius von 39,3 nm zugrunde. Das Inlet in Abbildung 4.6 zeigt eine Guinier-Auftragung [71] der Streudaten bei 35 °C im Bereich $0,04 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ nm}^{-1}$. Sie liefert einen Trägheitsradius von 9,6 nm. Der Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuels [26,68,69] mit diesem Trägheitsradius ist besser im Einklang mit den experimentellen SANS-Daten als ein polydisperses Gauss-Knäuel mit einem Trägheitsradius von 39,3 nm.

Aus Abbildung 4.7 geht hervor, dass eine Kratky-Auftragung der Streudaten bei 35 °C ein schwach ausgeprägtes Maximum bei $q_{\text{max}} \approx 0,25 \text{ nm}^{-1}$ zeigt. Das Auftreten eines Maximums in der Kratky-Darstellung ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von kompakteren Strukturen als dies die linearen Gauss-Knäuel sind. Dabei gilt, dass das Maximum umso ausgeprägter ist, je kompakter die Struktur der streuenden Partikel ist. So kann man z.B. den Kompaktheitsgrad durch den Verzweigungsgrad erhöhen [72]. Eine mögliche Ursache für das in Abbildung 4.7 auftretende Maximum können im vorliegenden Fall kompakte Domänen entlang der Kette sein. RUBINSTEIN et al. [14] schlugen eine perlenkettenartige Gestalt für kollabierende Polyelektrolytketten vor (Kapitel 3).

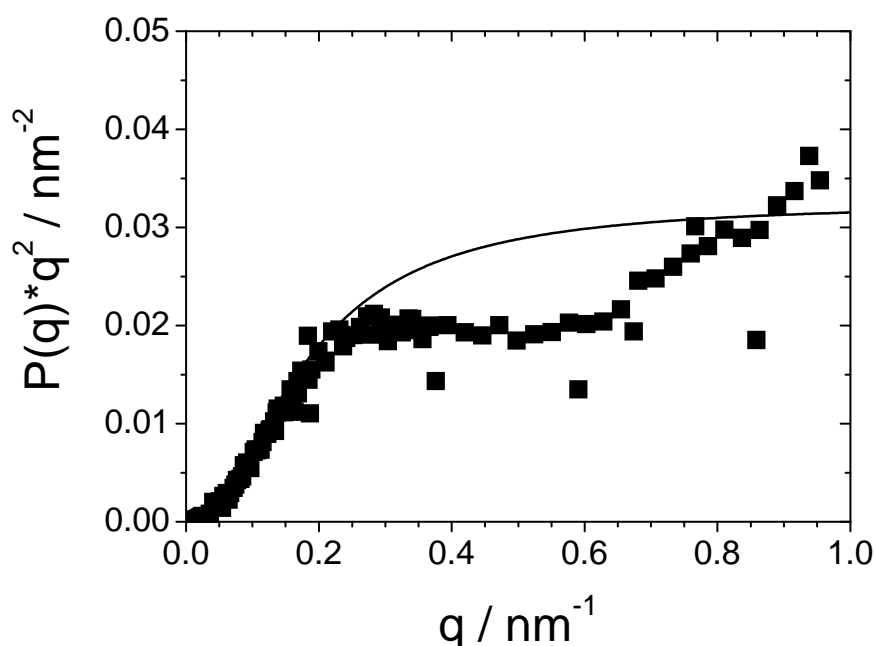


Abbildung 4.7: Kratky-Auftragung der Streudaten von Experiment SANS-01 bei 35 °C [62]. Ebenfalls eingezeichnet ist der Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuels (—) mit einem PDI = 2,1 [26,68,69] und einem Trägheitsradius von 9,6 nm.

DOBRYNIN et al. [17] konnten anhand von Simulationen zeigen, dass die perlenkettenartige Gestalt kollabierender Polyelektrolyte zu einem Maximum in der Kratky-Auftragung führt und brachten die Lage des Maximums mit dem Trägheitsradius der kompakten Domäne via $q_{\max} = 2,5/R_{g,\text{Domäne}}$ in Verbindung. Wird der Formfaktor einer monodispersen Kugel [73] zugrunde gelegt, so steht der Radius der Kugel mit der Lage des ersten Maximums via $q_{\max} = 2,081/R_{\text{Kugel}}$ in Verbindung. Die beiden Zahlenwerte führen wie die Guinier-Auswertung der Streudaten im Bereich $0,04 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ nm}^{-1}$ zu einem Trägheitsradius von etwa 8 nm - 10 nm für die kompakten Domänen. Zusammen mit der Lage der Maxima in der Kratky-Darstellung, dem Trägheitsradius aus der Guinier-Auswertung und einem ρ -Wert von 2,5 liegen einige Indizien für das Auftreten einer perlenkettenartigen Übergangsstruktur vor. Ähnliche Resultate wurden von SCHWEINS et al. berichtet [59]. Dort wurden Polyacrylatketten in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen mit kombinierter DLS und SLS sowie mit SANS untersucht. Für die Probe SANS-1 in Ref. 59 fanden sie einen ρ -Wert von 2 und für die kompakten Domänen, die sie als Perlen interpretierten, einen Radius von 10 nm. Die höhere Qualität der Daten von SCHWEINS et al. ermöglichte es, die SANS- und die SLS-Daten im überlappenden q -Bereich zur Deckung zu bringen. Sie interpretierten die Daten mit dem Formfaktor einer Perlenkette [18] mit 2 Perlen vom Radius 10 nm und einem Schwerpunktsabstand von 75 nm und konnten zeigen, dass sich die experimentellen Daten mit den Modelldaten bis auf eine Diskrepanz gut erklären ließen. Der Trägheitsradius ihres Modells betrug 37,5 nm und war damit gut 70% größer als der aus den SLS-Daten ermittelte Trägheitsradius von 21,8 nm [59].

Im Fall der hier vorgestellten Ergebnisse lässt es die Datenqualität nicht zu, mit Sicherheit die Gestalt einer Perlenkette zu postulieren. Aus den Daten der SLS-Experimente (Tabelle 4.1) geht allerdings hervor, dass die kollabierten Ketten kleiner sind als in ihren ungestörten Dimensionen. Nach DOBRYNIN et al. [17] kann das Maximum in der Kratky-Darstellung mit dem Auftreten von kompakten Domänen entlang der Polyacrylatkette in Verbindung gebracht werden. Durch die Lage des Maximums kann den kompakten Domänen ein Trägheitsradius von ungefähr 10 nm zugeordnet werden [17]. Dieser Wert stimmt mit dem Trägheitsradius überein, der durch eine Guinier-Auswertung [71] der SANS-Daten im Bereich $0,04 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,1 \text{ nm}^{-1}$ erhalten wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Kollabierung und die Expansion der Polyacrylatketten reversibel sind. Die Proben können über einen Zeitraum von 14 Tagen gelagert werden ohne Aggregate zu bilden. Die Kollabierung der Knäuel und die Änderung der Kettengestalt, wie sie mit den SANS-Experimenten nachgewiesen werden konnte, wird durch die verstärkte Anbindung von Ca^{2+} -Ionen bei höherer Temperatur verursacht. Die Triebkraft der erhöhten Belegung ist entropischen Ursprungs, wie von ANTONIETTI et al. [43] ermittelt wurde. Je mehr Carboxylgruppen durch Ca^{2+} -Ionen

abgesättigt sind, desto kompakter werden die Polyacrylate, da ihre Löslichkeit schlechter wird.

4.1.3 Temperaturabhängige SANS-Experimente: SANS-02

Um die Hinweise zu temperaturinduzierten Konformationsänderungen zu erhärten, werden die im letzten Kapitel vorgestellten SANS-Experimente systematisch fortgeführt. Zu diesem Zweck werden Experimente mit der Polyacrylsäure P804 in 0,01 M Salzlösung in Gegenwart von Calciumionen durchgeführt [74]. An beiden Proben werden kombinierte DLS und SLS- und SANS-Experimente bei 15 °C und 35 °C vorgenommen. Um die Probenstabilität zu überprüfen wird die Probe SASE nach den SANS-Experimenten ein weiteres Mal mittels kombinierter DLS und SLS bei 15 °C und 35 °C untersucht. In Tabelle 4.2 ist die Zusammensetzung der beiden unterschiedlichen Lösungen aufgeführt, in Abbildung 4.8 sind die Daten aus der statischen Lichtstreuung gezeigt.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Lösungen SASE und SASH.

Probe	[PA] / mM	[Ca ²⁺] / mM
SASE	2,50	1,00
SASH	1,38	0,65

Die Ergebnisse der Lichtstreuexperimente sowie die Werte des Expansionsfaktors und des struktursensitiven Parameters sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die SLS-Experimente wurden im q -Bereich $0.015 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.03 \text{ nm}^{-1}$ ($60^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$) ausgewertet. Die mit einem hochgestellten „w“ gekennzeichneten Daten beziehen sich auf die Überprüfung der Probenstabilität die nach den SANS-Experimenten durchgeführt wurde.

In Abbildung 4.9 sind die Daten der SLS-Experimente gezeigt, mit denen die Probenstabilität untersucht wurde. Wie aus dieser Abbildung hervorgeht sind die Streukurven bei $q \geq 0.015 \text{ nm}^{-1}$ bei gleicher Temperatur nahezu identisch. Das ist ein klarer Beweis dafür, dass die Proben über einen Zeitraum von 12 Tagen, in dem die Experimente durchgeführt wurden, stabil sind.

In Abbildung 4.10 sind die SANS-Daten zusammen mit den SLS-Daten der Experimente bei 15 °C gezeigt. Die SANS-Daten sind dabei im überlappenden q -Bereich durch Verschiebung entlang der Ordinate mit den SLS-Daten zur Deckung gebracht worden.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der kombinierten DLS- und SLS-Experimente an SASE und SASH bei 15 °C und 30 °C. Die DLS- und SLS-Daten die nach den SANS-Experimenten gewonnen wurden sind mit einem hochgestellten w gekennzeichnet. ($R_g(\Theta) = 41,7$ nm mit $M_w = 783\,000$ g/mol nach Gl. 4.1 [6])

Probe	T / °C	R_g / nm	R_h / nm	α_g	ρ
SASE	15	34.3	31.2	0,8	1,1
SASE ^w	15	38.3	31.3	0,9	1,2
SASE	30	19.3	15.8	0,5	1,2
SASE ^w	30	25.6	15.4	0,6	1,7
SASH ^w	15	52.8	40.0	1,3	1,3
SASH ^w	30	32.8	15.7	0,8	2,1

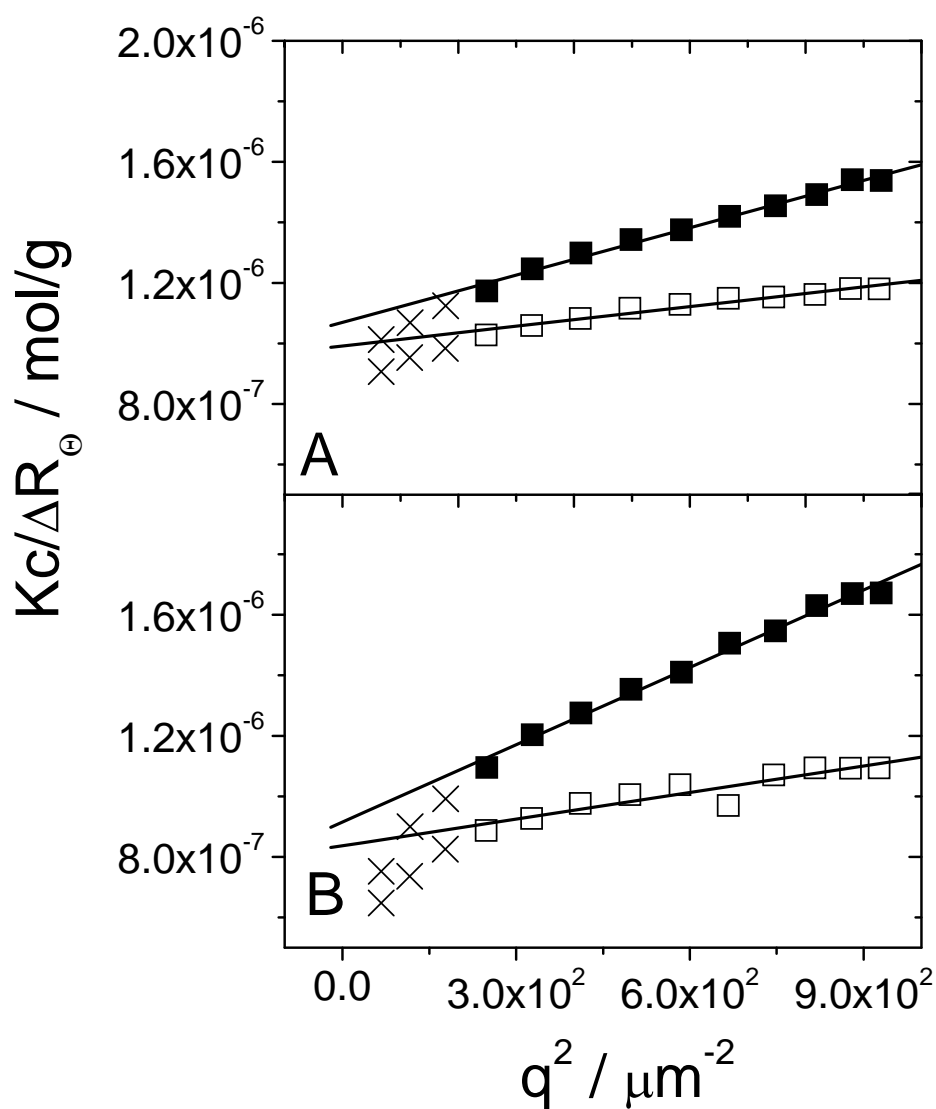


Abbildung 4.8: Zimm-Auftragung der Proben SASE (A) und SASH (B) bei 15 °C (■) und 30 °C (□) [74]. Die durch die Kreuze (×) dargestellten Datenpunkte werden nicht für die lineare Auswertung (—) herangezogen.

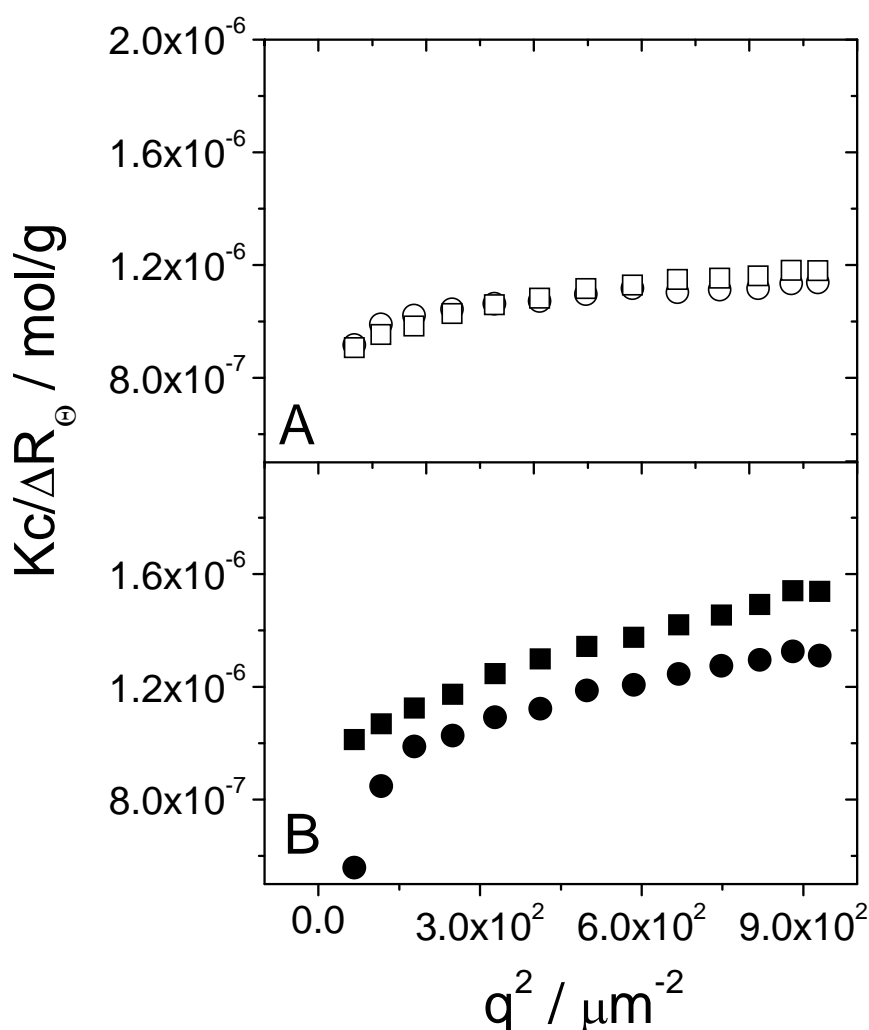


Abbildung 4.9: (A) Zimm-Auftragung der Proben SASE bei 30 °C (A) vor (○) und nach (□) den SANS-Experimenten [74]. (B) Zimm-Auftragung der Proben SASE bei 15 °C (A) vor (●) und nach (■) den SANS-Experimenten [74].

Aus Abbildung 4.10 geht hervor, dass die Streuintensität für beide Proben mit q^{-2} abfällt und damit auf eine knäuelartige Gestalt der Polymere hinweist [63]. Auch die ρ -Werte von 1,2 und 1,3 (vgl. Tabelle 4.3) sowie der Vergleich mit dem Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuel [26,68,69] stützen diese Vermutung. Die Formfaktoren wurden mit den aus der SLS gewonnenen Trägheitsradien von 38,3 nm für SASE und 52,8 nm für SASH berechnet. Dabei scheint die Übereinstimmung mit dem Modell im Fall von SASH etwas schlechter zu sein, das mit einem $\alpha_g = 1,3$ zudem 30% größer ist als die ungestörten Dimensionen. Die Probe SASE ist hingegen mit $\alpha_g = 0,9$ kleiner als der Trägheitsradius im Θ -Zustand.

In Abbildung 4.11 sind die Daten der Experimente bei 30 °C gezeigt. Wie im Fall der Experimente bei 15 °C wurden die SANS-Daten im überlappenden q -Bereich mit den SLS-Daten zur Deckung gebracht.

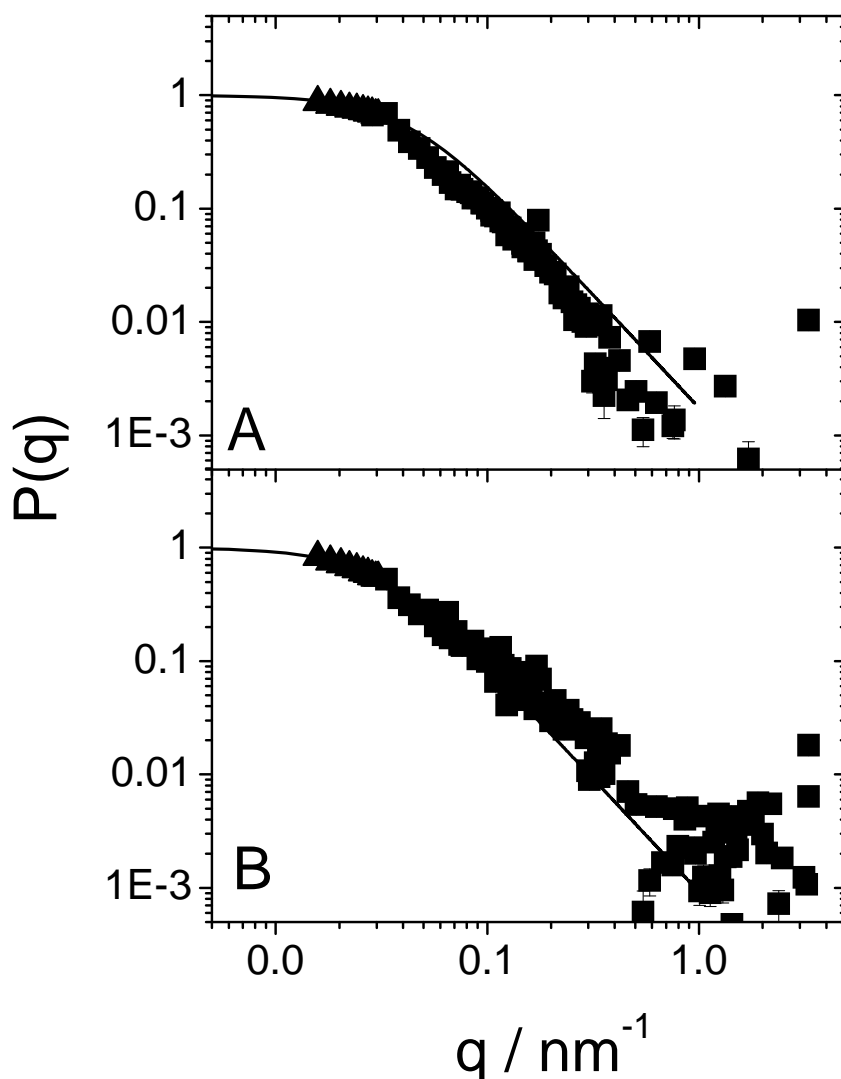


Abbildung 4.10: Die SLS-Daten (\blacktriangle) und die SANS-Daten (\blacksquare) von Probe SASE (A) und Probe SASH (B) der Experimente bei 15 °C [74]. Die schwarzen Linien entsprechen dem Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuel (PDI = 2,1) mit einem Trägheitsradius von 38,3 nm (A) und 52,8 nm (B) [26,68,69]. Für beide Proben werden die SLS-Daten verwendet, die nach den SANS-Experimenten gewonnen wurden.

Wie aus Abbildung 4.11 hervorgeht, fällt die Streuintensität mit einem Exponenten von fast -4 ab, wie es bei kompakten Partikeln beobachtet wird. Unter der Annahme, dass dieser Abfall von kugelförmigen Domänen entlang der Kette verursacht wird, werden die Streudaten im Bereich $0.1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.5 \text{ nm}^{-1}$ einer *non linear least squares*-Anpassung (NLS-Anpassung) mit dem Formfaktor einer polydispersen Kugel unterzogen [73] um die Größe dieser Domänen zu ermitteln. Die Polydispersität $z = 1$ wird durch eine SCHULZ-ZIMM-Verteilung [26] berücksichtigt. Als anzupassende Parameter werden der Kugelradius R_P und eine Konstante S gewählt, die berücksichtigt, dass der Formfaktor die Ordinate nicht bei $P(q \rightarrow 0) = 1$ schneidet. Für die Probe SASE wird ein Kugelradius von $R_P = 10,7 \text{ nm}$ erhalten, für die Probe SASH $R_P = 10,2 \text{ nm}$.

Die NLS-Anpassung ist ein iteratives Verfahren. Es minimiert die Summe der quadratischen Differenzen zwischen den Modelldaten und den experimentellen Daten. Für die NLS-Anpassung wird das Computeralgebrasystem MAPLE, Version 9.5, verwendet.

Eine weitere Besonderheit ist das Auftreten einer Einbuchtung im Bereich $0.03 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.06 \text{ nm}^{-1}$, die im Fall der Probe SASE ausgeprägter ist als für die Probe SASH. Molekulardynamische Computersimulation von Limbach und Holm [16] ergaben, dass eine solche Einbuchtung in den Streukurven von Übergangstrukturen mit perlenkettenartiger Gestalt auftritt, wie sie von RUBINSTEIN et al. [14] für kollabierende Polyelektrolyte und von KUZNETSOV et al. [49] für kollabierende neutrale Polymere vorgeschlagen wurde (Kapitel 3).

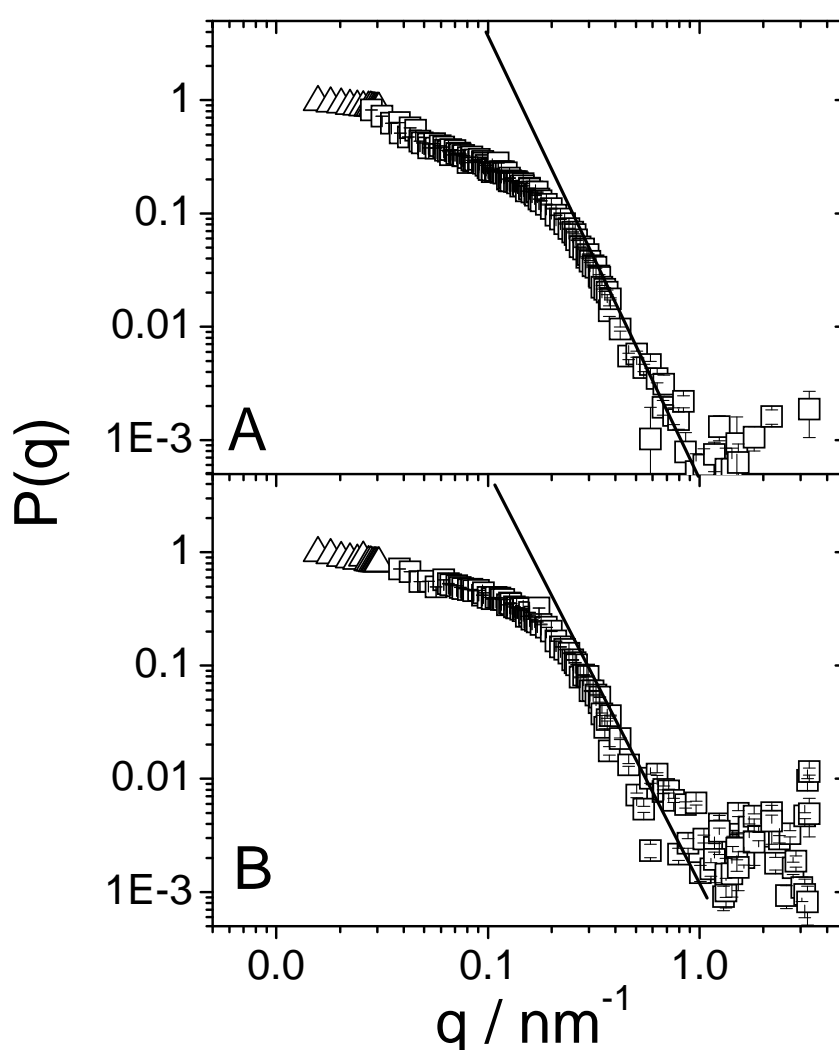


Abbildung 4.11: Die SLS-Daten (\triangle) und die SANS-Daten (\square) von Probe SASE (A) und Probe SASH (B) der Experimente bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Für beide Proben werden die SLS-Daten verwendet, die nach den SANS-Experimenten gewonnen wurden. Die beiden Linien (\rightarrow) stellen den Abfall der Intensität mit $q^{-3,7}$ dar.

Ein analytisches Modell dieser perlenkettenartigen Gestalt muss die Polydispersität des Polymeren, die Größe, die Gestalt und die Anzahl der kompakten Domänen, die Länge und

die Flexibilität der die Domänen verbindenden Segmente und den unter Umständen unterschiedlichen Kontrast von Domänen und verbindenden Segmenten berücksichtigen.

SCHWEINS und HUBER [18] haben das Problem vereinfacht und den Formfaktor einer Perlenkette vorgestellt, dessen Gerüst durch eine *Freely Jointed Chain* (FJC) von Stäben der Länge A und vernachlässigbarem Querschnitt gegeben ist. An jeden Verbindungspunkt und an den Anfangs- und Endpunkt dieses Gerüsts platzierten sie eine kompakte Domäne, in ihrem Modell dargestellt durch eine kompakte Kugel. Die Modellparameter, die zur Beschreibung einer perlenkettenartigen Gestalt notwendig sind, sind in ihrem Modell der Perlenradius R_p , die Stablänge A und der Kontrast des einzelnen Stabes m_R und der Kontrast der einzelnen Perle m_p . Hinzu kommt noch die Anzahl Perlen N , durch die die Anzahl M der Stäbe via $M = N + 1$ fixiert ist.

Das Modell von SCHWEINS und HUBER [18] wurde benutzt, um die Streudaten aus Abbildung 4.11 einer NLS-Anpassung zu unterziehen. Zur Anwendung kommt hierbei die einfachste Spezies, eine Perlenkette mit 2 Perlen, die auch als Hantel bezeichnet wird. Die willkürliche Festlegung auf ein Modell mit nur zwei Perlen ist darin begründet, dass die Einbuchtung im Bereich $0.03 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.06 \text{ nm}^{-1}$ ein Maß für den Schwerpunktsabstand zweier Perlen darstellt und eine Separierung benachbarter Perlen auf den Abstand A festlegt. Für den Schwerpunktsabstand A zweier Perlen konnte die empirische Beziehung $A = 10,67/q_s^{0,83}$ abgeleitet werden [18], wobei q_s die Lage der Einbuchtung in der Streukurve ist. Wird in diesem Zusammenhang $q_s = 0.06 \text{ nm}^{-1}$ eingesetzt, so ergibt das einen Schwerpunktsabstand von $A = 110 \text{ nm}$. Wird bei diesem Abstand die Perlenanzahl $N > 2$, so sind die Dimensionen dieser Perlenkette nicht mehr mit den aus der SLS gewonnenen Trägheitsradien (vgl. Tabelle 4.3) in Einklang zu bringen. Die Modellkurven sind zusammen mit den Streudaten aus Abbildung 4.11 in Abbildung 4.12 aufgetragen.

Als anzupassende Parameter werden für die Probe SASE der Schwerpunktsabstand A , der Kontrast des Stabes m_R und der Kontrast der Perle m_p gewählt. Die Anzahl der Perlen wird auf $N = 2$ festgelegt und als Perlenradius wird das Ergebnis der NLS-Anpassung mit einer polydispersen Kugel verwendet, d.h. $R_p = 10,7 \text{ nm}$. Die Probe SASH wird mit einer Summe aus einem polydispersen Kugelformfaktor und dem Formfaktor einer Perlenkette mit zwei Perlen beschrieben. Der Grund hierfür ist die nur wenig ausgeprägte Einbuchtung, die allein durch die Verwendung einer Perlenkette nicht beschrieben werden kann. Die anzupassenden Parameter in diesem Fall sind der Schwerpunktsabstand A , der Kontrast des Stabes m_R , der Kontrast der Perle m_p und der Anteil w_{PS} der polydispersen Kugel. Der Anteil des Formfaktors der Perlenkette ist $1 - w_{PS}$. Die Anzahl der Perlen wird aus dem gleichen Grund wie bereits beschrieben auf $N = 2$ beschränkt, der Perlenradius und der Radius der

polydispersen Kugel ($z = 1$) werden auf 10,2 nm festgesetzt. Die Ergebnisse der NLS-Anpassung im q -Bereich $0.02 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.5 \text{ nm}^{-1}$ sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

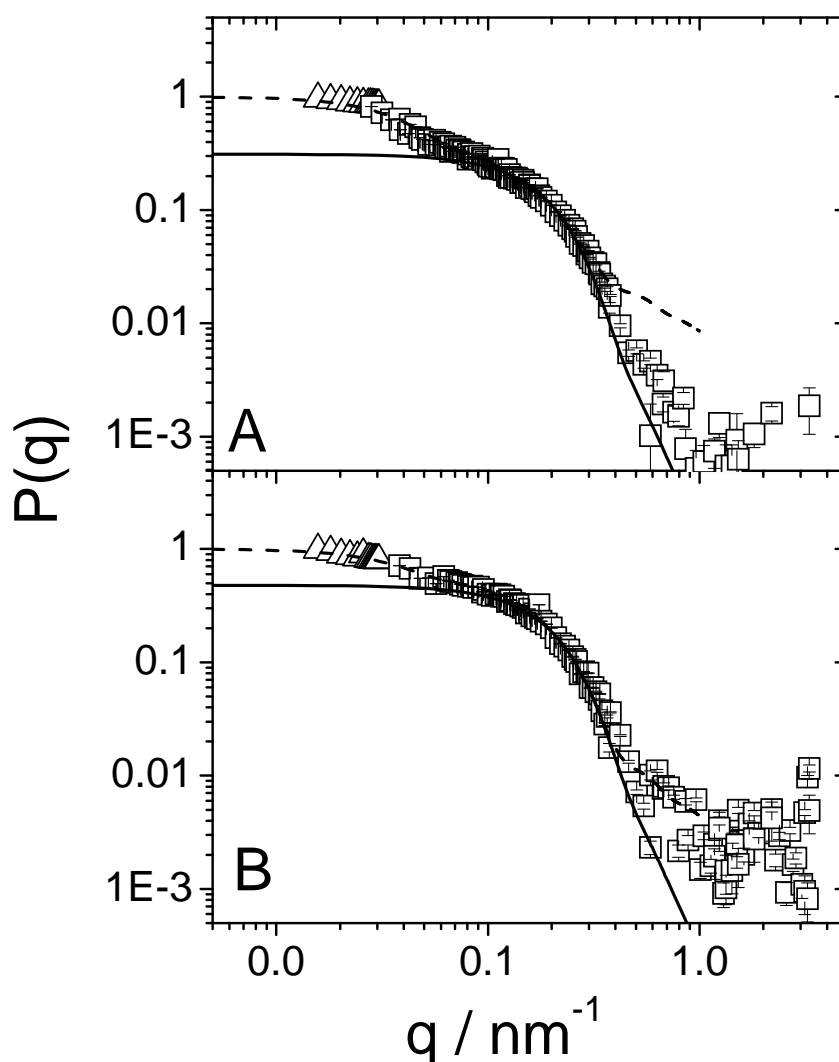


Abbildung 4.12: Die SLS-Daten (\triangle) und die SANS-Daten (\square) von Probe SASE (A) und Probe SASH (B) der Experimente bei 30 °C [74]. Formfaktoren für eine polydisperse Kugel (\rightarrow) [26,73] mit Kugelradien von 10,7 nm (A) und 10,2 nm (B). (A) Formfaktor für eine Perlenkette (\dashrightarrow) mit zwei Perlen vom Radius 10,7 nm und dem Schwerpunktsabstand 78,5 nm. (B) Summe der Formfaktoren einer polydispersen Kugel und einer Perlenkette (\dashrightarrow) mit zwei Perlen. Der Perlen- und der Kugelradius sind gleich und betragen 10,2 nm, der Schwerpunktsabstand der Perlen beträgt 82,0 nm, der Anteil des Formfaktors der polydispersen Kugel ist $w_{PS} = 0,31$. Die Ergebnisse der NLS-Anpassung sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

In Abbildung 4.12 ist zu sehen, dass die Modellformfaktoren die experimentellen Streudaten unterhalb $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$ recht gut beschreiben. Der steile Abfall der experimentellen Daten oberhalb $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$ wird durch das Modell nicht mehr erfasst, da der Einfluss der stabförmigen Komponente hier die q -Abhängigkeit des Modells dominiert. Das führt dazu, dass die Modellformfaktoren in diesem Bereich mit q^{-1} abfallen. Der Vergleich der Trägheitsradien der Modelle (Tabelle 4.4) mit den Trägheitsradien aus der SLS (Tabelle 4.3)

ergibt eine bessere Übereinstimmung im Fall von Probe SASH, die dem 31%-igen Anteil der polydispersen Kugel geschuldet sind. Der experimentelle Trägheitsradius der Probe SASE ist allerdings 20% kleiner als der Trägheitsradius des Modells. Diese Diskrepanz wird noch verschärft, wenn Perlenketten mit einer Perlenanzahl $N \geq 2$ als Modell verwendet werden, da als Ergebnis für den Perlenabstand A immer Werte oberhalb von 70 nm erhalten wurden. HUBER und SCHWEINS [59] stießen auf ein ähnliches Problem und versuchten es durch eine Kombination von Perlenkettenformfaktor und Kugelformfaktor zu lösen. Um den experimentellen Trägheitsradius mit einer Summe dieser beiden Formfaktoren zu erhalten mussten sie den Anteil des Kugelformfaktors auf 60% setzen [59].

Tabelle 4.4: Ergebnisse der NLS-Fits für die Proben SASE und SASH bei 30 °C. Die Fitparameter sind der Schwerpunktsabstand A der Perlen, der Perlenradius R_p , das Verhältnis des Kontrasts einer einzelnen Perle m_p zu dem Kontrast des verbindenden Stabes m_R sowie der Anteil des Formfaktors einer polydispersen Kugel w_{PS} . Die Trägheitsradien werden durch eine Guinier-Auswertung [71] der Formfaktoren im Bereich $0.005 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.02 \text{ nm}^{-1}$ gewonnen.

Probe	A / nm	R_p / nm	m_p/m_R	w_{PS}	R_g / nm
SASE	78.5	10.7	0.76/1.00	-	31.9
SASH	82.0	10.2	0.94/1.00	0.31	28.3

Eine weiterer Versuch den Kurvenverlauf in den experimentellen Daten von Probe SASE bei 30 °C zu beschreiben wurde unter Verwendung bidisperser Systeme unternommen [74]. Der Formfaktor $P_{\text{ges}}(q)$ eines aus zwei unterschiedlichen Partikeln bestehenden Systems lässt sich als Summe zweier unterschiedlich gewichteter Formfaktoren $P_1(q)$ und $P_2(q)$ schreiben:

$$\begin{aligned}
 P_{\text{ges}}(q) &= \frac{N_1 \cdot M_1^2 \cdot P_1(q)}{(N_1 \cdot M_1^2 + N_2 \cdot M_2^2)} + \frac{N_2 \cdot M_2^2 \cdot P_2(q)}{(N_1 \cdot M_1^2 + N_2 \cdot M_2^2)} \\
 &= w_1 \cdot P_1(q) + w_2 \cdot P_2(q)
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Die Formfaktoren $P_1(q)$ und $P_2(q)$ in Gleichung 4.2 werden mit der Anzahl N und dem Quadrat der Masse M der Partikel gewichtet. Der Anteil der unterschiedlichen Partikel wird mit w_1 und w_2 abgekürzt.

Abbildung 4.13 zeigt die Summe der Formfaktoren eines polydispersen Gauss-Knäuel [26,68,69] und einer polydispersen Kugel [26,73], In Abbildung 4.14 ist die Summe der

Formfaktoren zweier polydisperser Kugeln [26,73], beide mit $PDI = 1,4$, zusammen mit den experimentellen Daten aufgetragen.

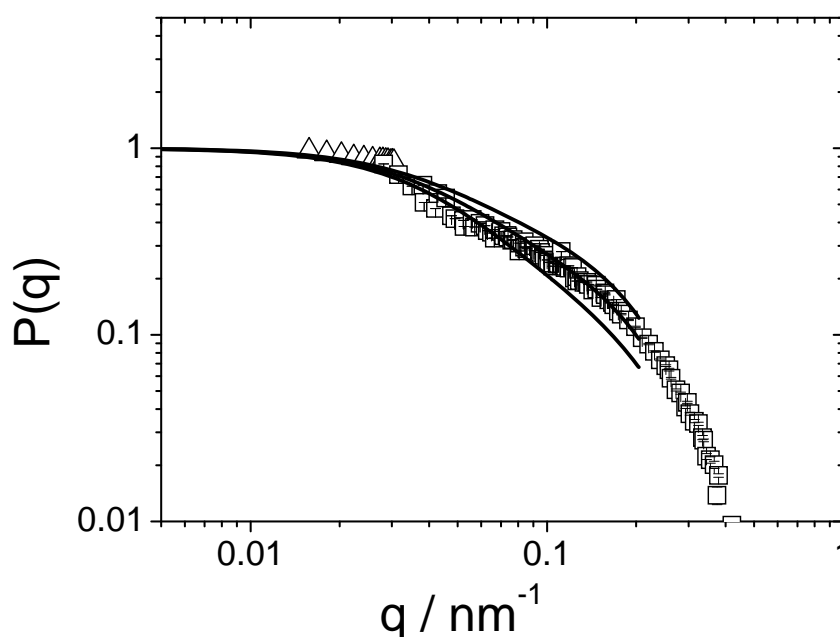


Abbildung 4.13: Die experimentellen Daten der Probe SASE bei 30 °C (□) mit der Summe der Formfaktoren eines polydispersen Gaussknäuel mit einem Trägheitsradius von 40 nm und einer polydispersen Kugel mit einem Kugelradius von 10,7 nm [26,68,69,73,74]. Für beide Spezies wird ein $PDI = 1,4$ verwendet. Die Modellkurven (—) sind von oben nach unten mit einem Kugelanteil von 30%, 20% und 10% berechnet.

Die experimentellen Streudaten lassen sich mit der Summe der Formfaktoren eines polydispersen Gauss-Knäuel und einer polydispersen Kugel nicht beschreiben, wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Die Summe dieser beiden Modelle ist nicht in der Lage, die Schulter wieder zu geben. Aus Abbildung 4.14 geht hervor, dass die Summe zweier Kugelformfaktoren den experimentellen Kurvenverlauf qualitativ wiedergibt. Allerdings sind auch hier die Trägheitsradien, die mittels einer Guinier-Auswertung [71] gewonnen werden, größer als der Trägheitsradius von 25,6 nm (Tabelle 4.3) aus der SLS. So ergeben sie R_g -Werte von 35 nm (mit 40% für den Anteil der größeren Kugel), 33 nm (mit 30% für den Anteil der größeren Kugel) und 30 nm (mit 20% für den Anteil der größeren Kugel).

Der hydrodynamisch effektive Radius $R_{h,ges}$ des binären Gemisches kann aus den hydrodynamisch effektiven Radien $R_{h,1}$ und $R_{h,2}$ der unterschiedlichen Partikel und deren Anteilen w_1 und w_2 aus Gleichung 4.2 berechnet werden. Der hydrodynamisch effektive Radius einer Kugel ist der Kugelradius.

$$R_{h,ges} = \left(\frac{w_1}{R_{h,1}} + \frac{w_2}{R_{h,2}} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

Der hydrodynamisch effektive Radius $R_{h,ges}$ des augenscheinlich besten Kugel-Kugel-Gemisches aus Abbildung 4.14 (mit 30% für den Anteil der größeren Kugel) ist mit 14 nm vergleichbar mit dem experimentell ermittelten hydrodynamisch effektiven Radius von 15,8 nm (Tabelle 4.3) aus der DLS [74]. Ein direkter Vergleich des Formfaktors der Perlenkette aus Abbildung 4.12-A mit dem Formfaktor des Kugel-Kugel-Gemisches ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

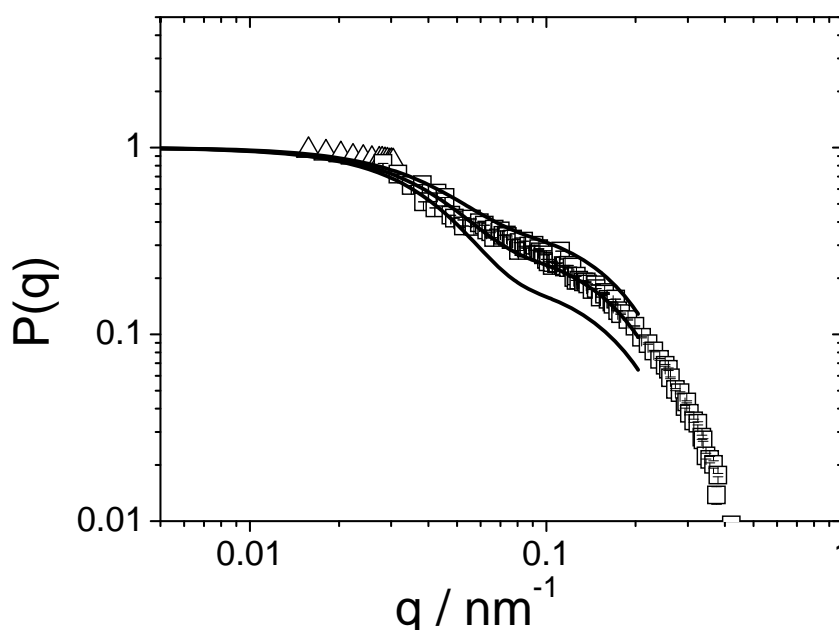


Abbildung 4.14: Die experimentellen Daten der Probe SASE bei 30 °C (□) mit der Summe der Formfaktoren zweier polydispenser Kugeln mit Kugelradien von 48 nm und 10,7 nm [26,73,74]. Für beide Spezies wird ein PDI = 1,4 verwendet. Die Modellkurven (—) sind von oben nach unten mit einem Kugelanteil von 40%, 30% und 20% der größeren Kugel berechnet.

Aus Abbildung 4.15 geht hervor, dass die experimentellen Daten der Probe SASE bei 30 °C mit dem Modell einer Hantel und mit dem Formfaktor eines Kugel-Kugel-Gemisches beschrieben werden können. Die Diskrepanz zwischen experimentell ermitteltem Trägheitsradius und dem Trägheitsradius der Modelle tritt in beiden Fällen auf. Der hydrodynamisch effektive Radius von 14 nm des Kugel-Kugel-Gemisches aus Abbildung 4.15 stimmt mit dem experimentellen Wert von 15,8 nm überein.

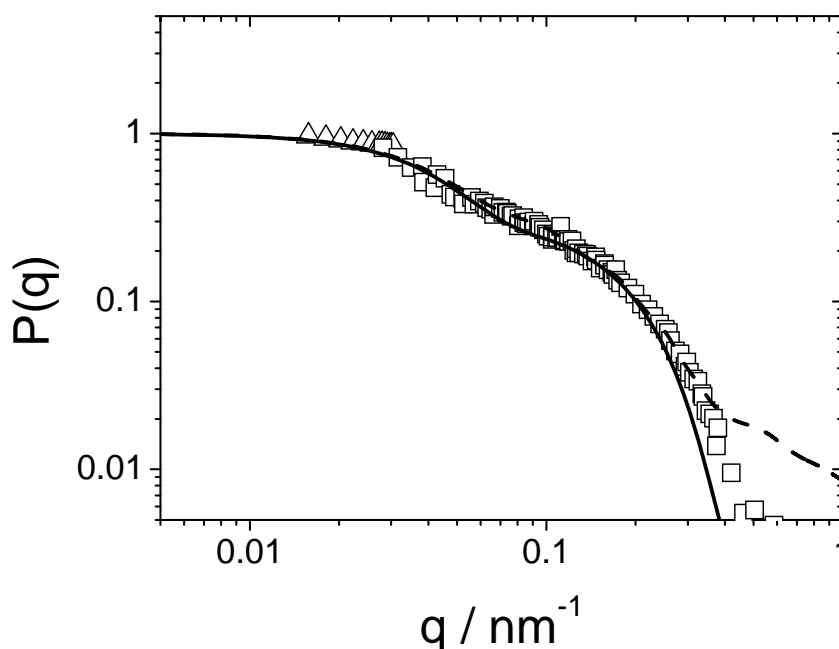


Abbildung 4.15: Die experimentellen Daten der Probe SASE bei 30 °C (□) mit dem Formfaktor einer Perlenkette mit 2 Perlen (—) aus Abbildung 4.12-A [74]. Zum Vergleich aufgetragen ist die Summe der Formfaktoren zweier polydispenser Kugeln (---) mit Kugelradien von 48 nm und 10,7 nm [26,73] aus Abbildung 4.14, wobei der Anteil der größeren Spezies 30% beträgt.

Das Vorliegen eines binären Gemisches aus zwei unterschiedlich großen Kugeln mit Radien von 10,7 nm und 48 nm kann allerdings nicht mit dem durch Rayleigh-Instabilität verursachten Kollabierungsmechanismus (Kapitel 3) erklärt werden.

Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen einer perlenkettenartigen Gestalt bietet die Kratky-Darstellung der Daten aus Abbildung 4.12. Die Maxima der Kratky-Darstellung aus Abbildung 4.16 können nach DOBRYNIN et al. [17] mit der Größe der kompakten Domäne einer Perlenkette via $q_{\max} = 2,5/R_{g,\text{Domäne}}$ in Verbindung gebracht werden und liefern im Fall der Proben SASE und SASH einen Perlenradius von ungefähr 10 nm. Dieser Wert stimmt gut mit den Ergebnissen der NLS-Anpassungen mit dem Formfaktor einer polydispersen Kugel im Bereich $0,1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,5 \text{ nm}^{-1}$ überein. Experimentelle Ergebnisse, die BOUÉ et al. [55] mit SANS-Messungen an Polystyrolsulfonat unter Ausnutzung der „Zero Average Contrast“-Methode erhielten, konnten anhand der Simulationsergebnisse von DOBRYNIN et al. [17] mit einer perlenkettenartigen Gestalt in Verbindung gebracht werden [17].

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse der Experimente an Polyacrylaten in der Gegenwart von Calciumionen können bei einer Temperatur von 15 °C mit dem Verhalten polydisperser Polymerknäuel beschrieben werden. Hinweise auf dieses Verhalten ist der Abfall der Streuintensität mit q^{-2} und die ρ -Werte von 1,2 und 1,3 für die Proben SASE und

SASH. Die Streukurven beider Proben zeigen zudem gute Übereinstimmung mit dem Formfaktor eines polydispersen Knäuels.

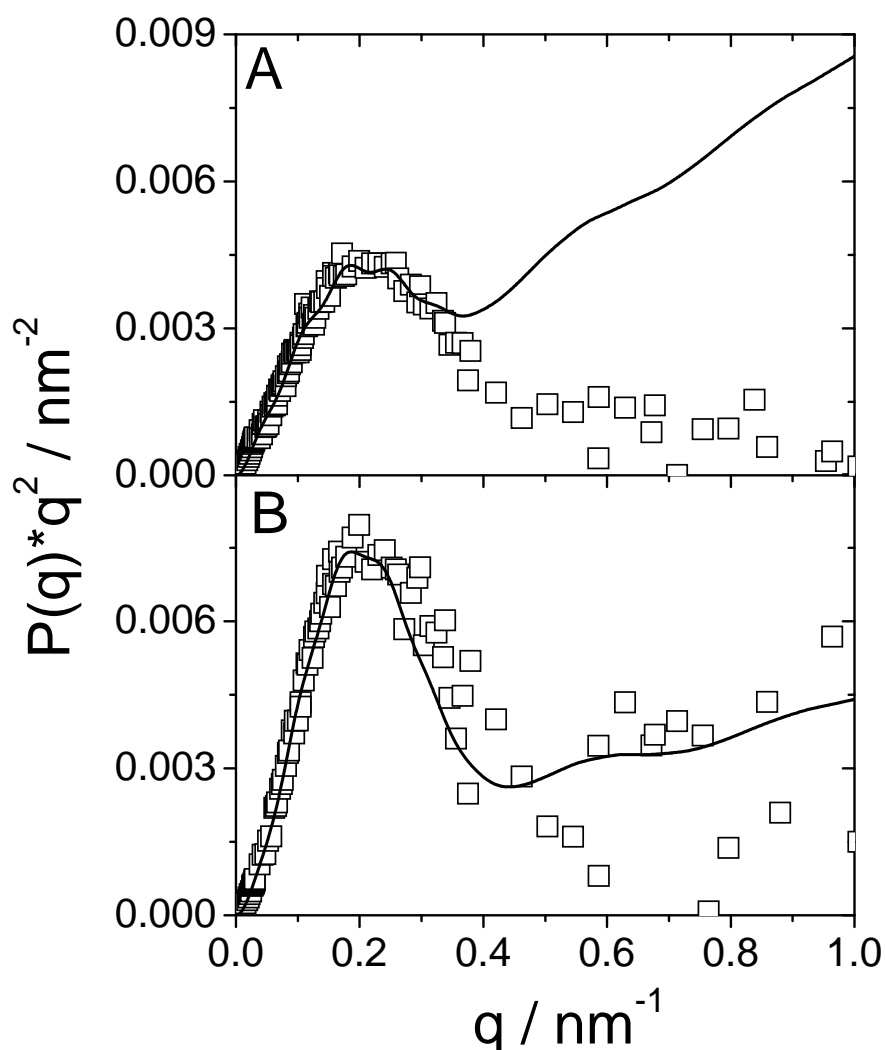


Abbildung 4.16: Kratky-Darstellung der experimentellen Daten (\square) von SASE (A) und SASH (B) bei 30 °C [74]. Außerdem gezeigt sind die Modellformfaktoren (\rightarrow) der Perlenkette (A) und der Summe aus Perlenkette und polydisperser Kugel (B) wie in Abbildung 4.12.

Die Ergebnisse der Experimente bei 30 °C können mit dem Formfaktor einer Hantel oder der Summe aus den Formfaktoren einer Hantel und einer polydispersen Kugel beschrieben werden. Durch die NLS-Anpassung mit dem Modell der polydispersen Kugel im q -Bereich $0.1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.5 \text{ nm}^{-1}$ gelingt es, die Anzahl der anzupassenden Parameter für das Perlenkettenmodell zu reduzieren. Dass diese Vorgehensweise gerechtfertigt ist, zeigt sich darin, dass sich der Abfall der Streuintensität mit q^{-4} im Bereich $0.07 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ sowohl durch die polydisperse Kugel als auch durch die Kugel als Strukturelement des Perlenkettenformfaktors darstellen lässt. Die im Bereich $0.03 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.06 \text{ nm}^{-1}$ auftretende Einbuchtung ist ein weiteres charakteristisches Element für Streukurven von

perlenkettenartigen Strukturen [16]. Weiterhin sind die Perlenradien, die aus der NLS-Anpassung mit der polydispersen Kugel ermittelt werden, in Übereinstimmung mit dem aus der Lage der Maxima in der Kratky-Darstellung errechneten Größe der kompakten Domänen. Die Perlengröße $R_p \approx 10$ nm und der Abstand $A \approx 80$ nm stimmen mit den Ergebnissen früherer Experimente [59] an einem ähnlichen System überein. Perlenketten mit einer Perlenanzahl $N \geq 2$ führen zu Diskrepanzen zwischen dem experimentell ermittelten Trägheitsradius und dem Trägheitsradius des Modells, da der Schwerpunktabstand zweier Perlen größer als 70 nm bleibt. Die Ergebnisse der Streuexperimente an der Probe SASE bei 30 °C konnten nicht mit der Summe von Formfaktoren bidisperser Systeme (Abbildungen 4.13-4.15) in Einklang gebracht werden. Obwohl es möglich ist, den experimentellen Kurvenverlauf qualitativ durch die Verwendung einer Summe aus zwei Kugelformfaktoren zu beschreiben, muss diese Interpretation verworfen werden. Sie widerspricht der Annahme, dass die Kollabierung durch die in Kapitel 3 vorgestellte Rayleigh-Instabilität hervorgerufen wird [14-17]. Die Interpretation, dass im Fall der Probe SASH bei 30 °C Perlenketten neben kompakten Kugeln koexistieren, widerspricht, dieser Annahme ebenfalls. Die Koexistenz von Perlenketten und Kugeln nebeneinander ist vielmehr ein Hinweis darauf, dass die Kollabierung ähnlich wie im Fall neutraler Polymere vonstatten geht [49]. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass die Anbindung der Calciumionen an die Carboxylgruppen zu einer geringeren Löslichkeit der Polyacrylatketten aufgrund der Neutralisation der Ladungen führt [43].

An beiden Proben wurden außerdem bei 15 °C und bei 30 °C AFM-Experimente durchgeführt [74,75]. Obwohl ein direkter Vergleich zwischen den an einer Oberfläche adsorbierten und den in Lösung vorliegenden Polymerketten schwierig ist, wurden ähnliche Ergebnisse erzielt wie mit den Streuexperimenten. Die bei 30 °C adsorbierten Polymere sind deutlich kleiner als die bei 15 °C adsorbierten Polymere [74,75].

4.2 Experimente mit Kupferionen

Die ersten Ergebnisse zum Verhalten von Polycarboxylaten in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen publizierten FLORY und OSTERHELD im Jahr 1954 [40]. In diesem Kapitel werden Ergebnisse vorgestellt, die das Phasenverhalten von Polyacrylaten in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen zum Gegenstand haben. Bei fünf verschiedenen NaPA-Konzentrationen im Bereich $0.11 \text{ mM} \leq [\text{PA}] \leq 0.39 \text{ mM}$ werden Schrumpfungsexperimente an der Polyacrylsäure P1300 mit jeweils sechs unterschiedlichen Cu^{2+} -Konzentrationen durchgeführt, als Lösemittel wird eine 0,1 M Salzlösung verwendet. Die Polyacrylsäure P1300 hat eine Molmasse von

$M_w = 2,8 \cdot 10^6$ g/mol. In jeder der fünf Serien werden Cu^{2+} -Konzentrationen von 0,01 mM, 0,02 mM, 0,03 mM, 0,04 mM, 0,05 mM und 0,06 mM verwendet. In Abbildung 4.17 ist die Änderung der Trägheitsradien und der hydrodynamisch effektiven Radien gegen das steigende Konzentrationsverhältnis $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{PA}]$ aufgetragen.

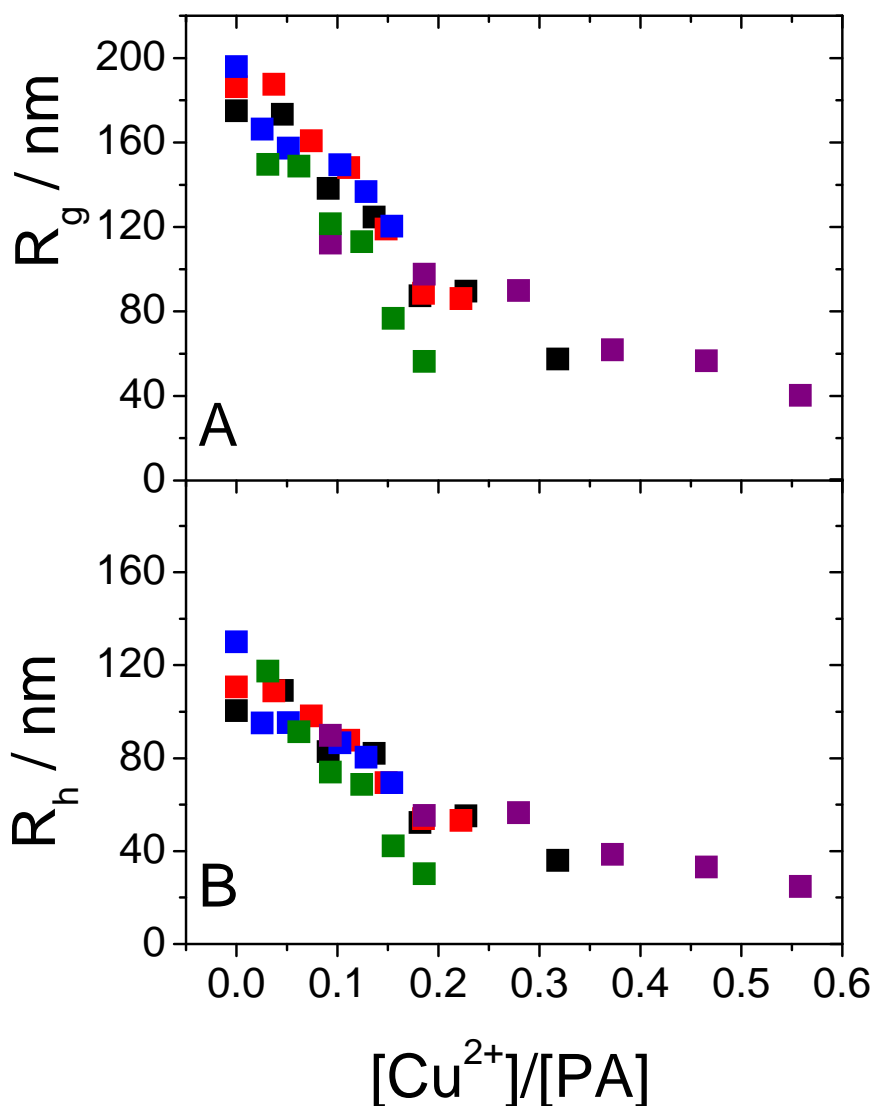


Abbildung 4.17: Trägheitsradien (A) und hydrodynamisch effektive Radien (B) aufgetragen gegen das Verhältnis von Cu^{2+} -Konzentrationen zu NaPA-Konzentration $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{PA}]$. Die NaPA-Konzentrationen der unterschiedlichen Serien sind 0,11 mM (■), 0,22 mM (■), 0,27 mM (■), 0,32 mM (■) und 0,39 mM (■). Die Cu^{2+} -Konzentrationen sind in jeder Serie 0,01 mM, 0,02 mM, 0,03 mM, 0,04 mM, 0,05 mM und 0,06 mM.

Aus Abbildung 4.17 geht hervor, dass die Ausdehnung der Polymerknäuel innerhalb einer Serie mit steigender Cu^{2+} -Konzentrationen erheblich abnimmt. Da die Daten für die fünf Serien nahezu übereinander liegen, lässt sich vermuten, dass die das Ausmaß der Kollabierung bestimmende Größe das Konzentrationsverhältnis von Cu^{2+} -Ionen zu Carboxylgruppen ist. Um Gestaltsänderungen und das Ausmaß der Schrumpfung zu

analysieren, ist der struktursensitive Parameter in Abbildung 4.18 gegen den Expansionsfaktor aufgetragen. Die ρ -Werte liegen im Bereich $1,3 \leq \rho \leq 1,8$ und deuten damit auf knäuelartiges Verhalten hin [63-67] obwohl die ungestörten Dimensionen zum Teil erheblich unterschritten werden.

Um einen direkten Vergleich mit dem Kollabierungsverhalten von NaPA in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen im gleichen Lösemittel zu zeigen, sind in Abbildung 4.18 zusätzlich zu den eigenen Daten noch Daten aus Ref. 8 aufgetragen. Aus diesem Vergleich geht hervor, dass der Kollaps der Polymerketten in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen bis zur Kugel führt. Ein solches Ausmaß der Schrumpfung mit einem $\alpha_g \approx 0,3$ wird in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen nicht erreicht. Dennoch scheinen die Polyacrylate in Gegenwart beider Kationen vergleichbar zu kollabieren bis ein $\alpha_g \approx 0,5$ erreicht ist. Aus dem umfangreichen Datensatz konnte ein Cu^{2+} -PA-Phasendiagramm konstruiert werden, dass zusammen mit dem Ca^{2+} -PA-Phasendiagramm aus [8] in Abbildung 4.19 gezeigt wird.

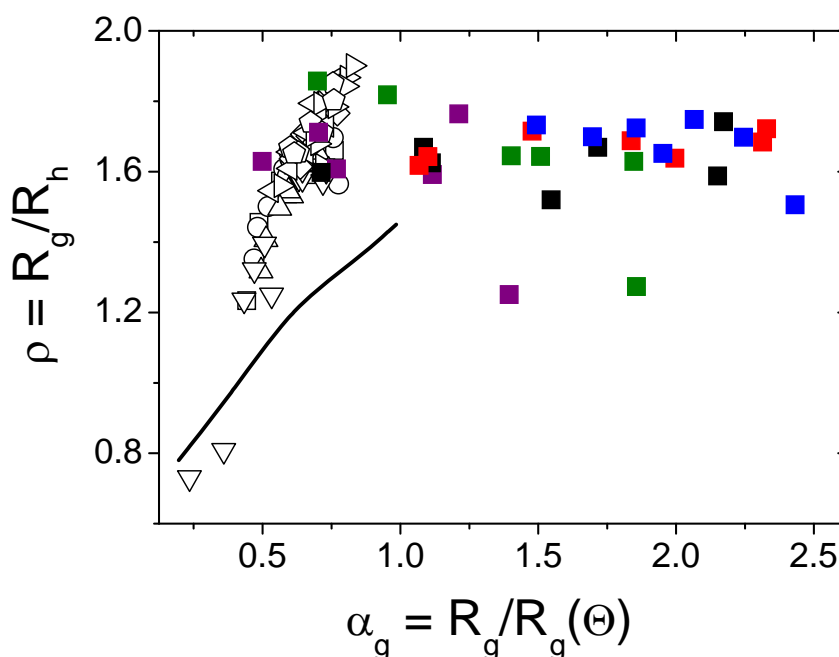


Abbildung 4.18: Auftragung des struktursensitiven Parameters gegen den Expansionsfaktor. Die NaPA-Konzentrationen der unterschiedlichen Serien sind 0,11 mM (■), 0,22 mM (■), 0,27 mM (■), 0,32 mM (■) und 0,39 mM (■). Die offenen Symbole sind Ref. 8 entnommen. Die schwarze Linie (—) zeigt das Kollabierungsverhalten von Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) in wässriger Lösung [48]. PNIPAM eignet sich als Vergleich, da es sich um ein neutrales Derivat der Polyacrylsäure handelt.

Um die Wertepaare für die Cu^{2+} -PA-Phasengrenze zu erhalten, werden die logarithmierten hydrodynamisch effektiven Radien für jede Serie gegen die Cu^{2+} -Konzentration aufgetragen. Für alle fünf Serien wird so ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der kollabierten

Knäuel und der Cu^{2+} -Konzentration erhalten. Nimmt man an, dass direkt an der Phasengrenze eine kugelförmige Gestalt angenommen wird, so kann aus dem Polymerisationsgrad $\text{DP}_w = M_w/M_0 = 2800000/94 = 30000$ und dem Volumen eines Monomeren $V_0 = 0,6 \text{ nm}^3$ [18] der Radius $R_K = 16,2 \text{ nm}$ dieser Kugel berechnet werden. Der lineare Zusammenhang zwischen den logarithmierten hydrodynamisch effektiven Radius und der Cu^{2+} -Konzentration kann nun auf den Wert $\log(R_K/\text{nm}) = \log(16,2)$ extrapoliert werden und ermöglicht die Berechnung der Cu^{2+} -Konzentration an der Phasengrenze. Das Inlet in Abbildung 4.19 zeigt dieses Verfahren exemplarisch bei einer NaPA-Konzentration von 0,11 mM.

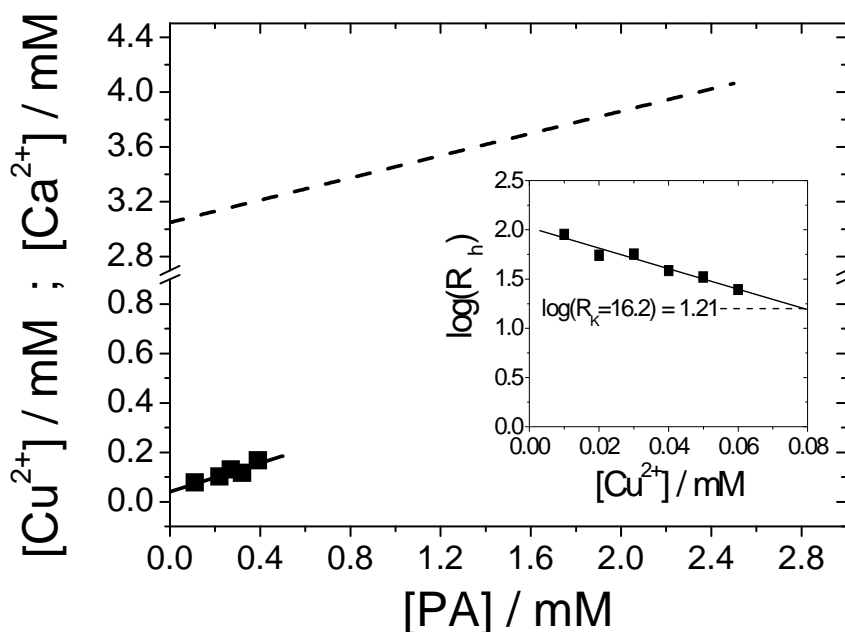


Abbildung 4.19: Phasendiagramm von NaPA in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen. Die Phasengrenzlinie (—) ist eine lineare Funktion an die aus den Streudaten ermittelten Punkten der Phasengrenze. Ebenfalls gezeigt ist die Phasengrenze für NaPA in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen [8] (---). Das Inlet zeigt, wie ein Wertepaar der Phasengrenze für eine NaPA-Konzentration von 0,11 mM ermittelt wird.

Der Achsenabschnitt der Phasengrenzlinie gibt die Mindestkonzentration an zweiwertigen Kationen an, die benötigt wird um Polyacrylate aus unendlich verdünnter Lösung auszufällen. Das bedeutet, dass die Na^+ -Ionen kaum in der Lage sind, die an die Carboxylgruppen gebundenen Cu^{2+} -Ionen zu verdrängen. Im Gegensatz dazu sind ungefähr 3 mM von den Ca^{2+} -Ionen erforderlich, um dem Austauschdruck der Na^+ -Ionen stand zu halten. Das Resultat dieser mikroskopischen Betrachtungsweise ist der verschwindende Achsenabschnitt für das System Cu^{2+} -NaPA. Die Phasengrenzlinie für das System Cu^{2+} -NaPA hat eine Steigung von $0,29 \pm 0,06$. Das bedeutet, dass an der Phasengrenze 46% bis 70% der negativen Ladungen der Polyacrylatketten durch Cu^{2+} -Ionen neutralisiert sind. Die

Steigung der Phasengrenze für das System Ca^{2+} -NaPA beträgt 0,41. An der Phasengrenze sind dann 82% der Ladungen durch Ca^{2+} -Ionen abgesättigt [76].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wechselwirkungen von NaPA mit Cu^{2+} -Ionen wesentlich stärker sind als die Wechselwirkung von NaPA mit Ca^{2+} -Ionen. Dies erkennt man daran, dass der Expansionsfaktor α_g im Fall von Ca^{2+} -Ionen bis auf einen Wert von 0,25 abfällt und die kollabierten Knäuel dabei eine kugelförmige Gestalt annehmen. In Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen wird dieses Ausmaß an Schrumpfung und ebenfalls die kugelförmige Gestalt nicht erreicht, sondern es tritt Aggregation als Konkurrenzreaktion zur Kollabierung ein. Wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht findet die Kollabierung bis $\alpha_g \approx 0,5$ in beiden Fällen unter Beibehalt einer knäuelartigen Gestalt oder unter Ausbildung anisotroper Strukturen wie z.B. Perlenketten statt. Ein weiterer Hinweis für die wesentlich stärkeren Wechselwirkungen der Cu^{2+} -Ionen ist das Fehlen des Achsenabschnitts der Phasengrenzlinie in Abbildung 4.19. Aus mikroskopischer Sicht sind die in großer Überzahl anwesenden Na^+ -Ionen nicht in der Lage, die komplexierten Cu^{2+} -Ionen von den Carboxylgruppen zu verdrängen. Zudem ist anscheinend der Einfluss der Cu^{2+} -Ionen auf den hydrophoben Charakter der Polyacrylate größer als dies bei den Ca^{2+} -Ionen der Fall ist. Die Ketten bilden bereits bei einer Absättigung von $\approx 60\%$ der negativen Ladungen Aggregate aus. Dieser Zahlenwert muss jedoch vorsichtig betrachtet werden, da die Steigung der Phasengrenze in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen mit einem Fehler von $\pm 20\%$ behaftet ist. Um diesen Fehler zu verringern, wären Experimente über einen größeren NaPA-Konzentrationsbereich nötig. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass eine NaPA-Konzentration $\approx 0,4$ mM die Obergrenze des experimentell zugänglichen Bereichs darstellt. Wird die Konzentration über diesen Wert hinaus erhöht, so tritt bei Zugabe selbst geringer Mengen Cu^{2+} -Ionen sofort die Aggregatbildung ein.

4.2.1 Zeitaufgelöste Lichtstreuexperimente

Experimente mit Kupferionen

Oberhalb der Phasengrenze beginnen Polyacrylsäure-Natriumsalze in Gegenwart zweiwertiger Kationen zu aggregieren [8,76,77]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser Prozess mit zeitaufgelöster SLS (TR-SLS) in Gegenwart von Cu^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen verfolgt werden. Für die Experimente wird, wie schon im vorangegangenen Kapitel, die Polyacrylsäure P1300 in einer 0,1 M Salzlösung verwendet.

Zu Beginn der Experimente wird eine NaPA-Lösung durch Zusatz geringer Mengen einer Cu^{2+} - oder Ca^{2+} -haltigen Lösung in die Nähe der jeweiligen Phasengrenze gebracht und nach jeder Zugabe mit TR-SLS-Experimenten analysiert. Sind die Lösungen über einen Zeitraum

von einigen Minuten stabil wird das Vorgehen wiederholt bis der Aggregationsprozess einsetzt. Die genaue Vorgehensweise ist in Kapitel 7 beschrieben.

Der Trägheitsradius der Polyacrylatketten mit einem $M_w = 2,8 \cdot 10^6$ g/mol in 0,1 M Cu^{2+} -freier Salzlösung beträgt nach dem Skalierungsgesetz aus [6] $R_g = 153$ nm.

$$R_g(0,1 \text{ M NaCl}) = 0,0214 \cdot M_w^{0,598} \quad (4.4)$$

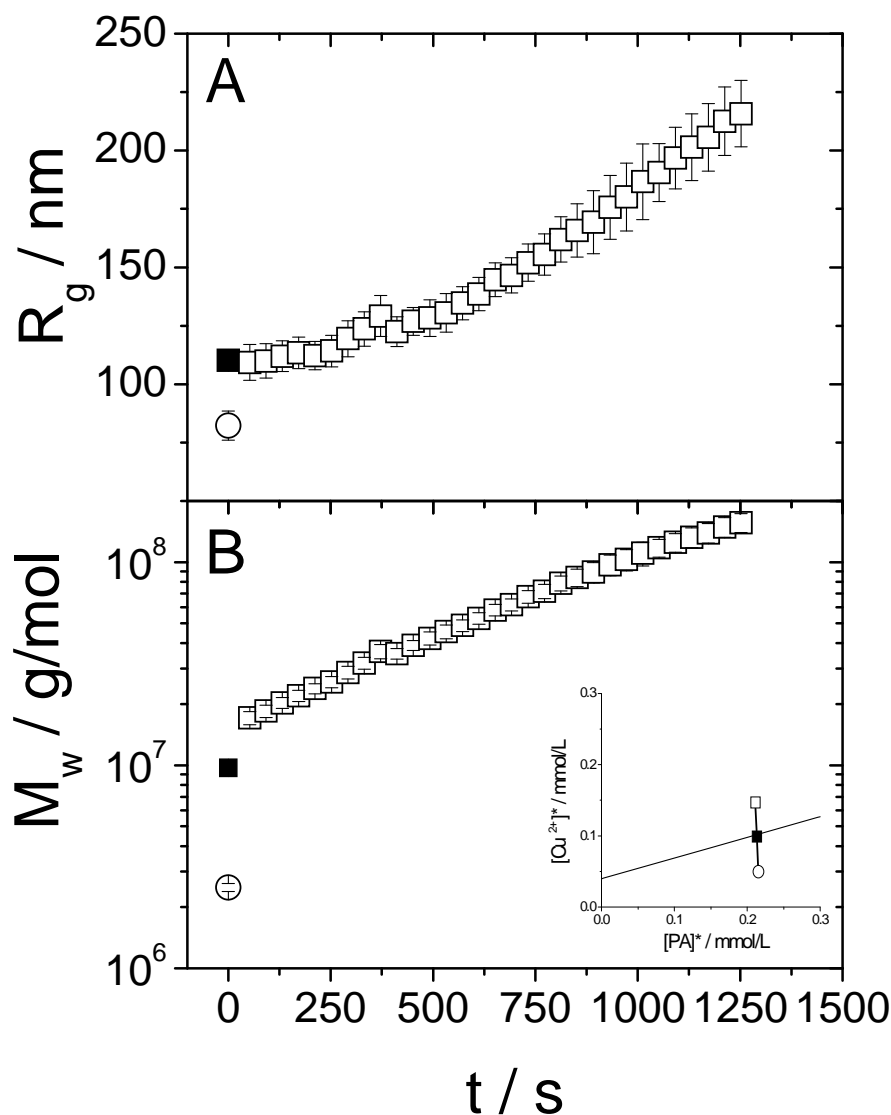


Abbildung 4.20: Trägheitsradius (A) und massenmittlere Molmasse M_w (B) gegen die Zeit für die Proben Cu01-a (○), Cu01-b (■) und Cu01-c (□). Das Inlet zeigt den Konzentrationsverlauf von Beginn bis zum Überschreiten der Phasengrenzlinie aus Abbildung 4.19. R_g - und M_w -Werte von Cu01-a und Cu01-b sind Mittelwerte die aus TR-SLS-Experimenten an den noch nicht aggregierenden Partikeln über einen Zeitraum von 600 s gewonnen wurden. Der Konzentrationsverlauf der Serie Cu01 ist in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Wie in Abbildung 4.20 gezeigt ist, nimmt dieser Wert durch Zugabe einer Cu^{2+} -haltigen Lösung auf $R_g \approx 80$ nm ab, ohne dabei eine Änderung der Molmasse erkennen zu lassen.

Nach der Zugabe einer weiteren Portion der Cu^{2+} -haltigen Lösung nehmen Masse und Radius auf $M_w \approx 10^7$ g/mol und $R_g \approx 110$ nm zu, wobei die Lösung über einen Zeitraum von 600 s stabil ist. An den stabilen Proben Cu01-a und Cu01-b wurden zusätzlich noch kombinierte SLS- und DLS-Experimente durchgeführt. Die Werte des struktursensitiven Parameters aus Tabelle 4.5 lassen für diese noch nicht aggregierten Spezies kurz unterhalb der Phasengrenze (Cu01-a) und an der Phasengrenze (Cu01-b) noch eine knäuelartige Gestalt vermuten. Zwar kann im Fall der erhöhten Molmasse von Cu01-b ein gewisser Anteil stabiler Aggregate nicht ausgeschlossen werden, allerdings kann eine Veränderung des Streukontrasts durch die Anbindung der Cu^{2+} -Ionen ebenso für die Massenzunahme verantwortlich sein. Die Zugabe einer weiteren Portion Cu^{2+} -haltiger Lösung führt dazu, dass der Aggregationsprozess beginnt. Mittels TR-SLS lässt sich das Partikelwachstum 1200 s lang verfolgen. Dabei steigen R_g und M_w auf Werte bis zu $M_w \approx 2 \cdot 10^8$ g/mol und $R_g \approx 210$ nm wie aus Abbildung 4.20 hervorgeht.

Tabelle 4.5: Konzentrationsverlauf und Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die Serien Cu01 und Cu02. Die mit einem hochgestellten A indizierten Werte stammen aus den TR-SLS-Experimenten vor dem Einsetzen des Aggregationsprozesses. Die Proben Cu01-a und Cu01-b werden vor dem Einsetzen der Aggregation zusätzlich mit kombinierten DLS- und SLS-Experimenten untersucht, deren Ergebnisse mit einem hochgestellten B kenntlich gemacht sind. Die mit einem hochgestellten C indizierten Werte stammen aus TR-SLS-Experimenten am Beginn des Aggregationsprozesses.

Experiment	[NaPA] / mM	[Cu^{2+}] / mM	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g/R_h$
Cu01-a	0.215	0.050	82.3 ^A	50.9 ^B	1.79 ^B
			90.9 ^B		
Cu01-b	0.213	0.099	110.2 ^A	75.1 ^B	1.53 ^B
			115.1 ^B		
Cu01-c	0.211	0.147	109.3 ^C	-	-
Cu02-a	0.211	0.147	62.3 ^A	-	-
Cu02-b	0.209	0.194	76.5 ^C	-	-

Das Experiment Cu01 wird wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Streudaten zu überprüfen. Auf eine Analyse mittels kombinierter DLS- und SLS-Experimente wird in dieser Serie verzichtet. Die Startbedingungen werden so gewählt, dass sie den Bedingungen beim Einsetzen der Aggregation der Serie Cu01 entsprechen (Tabelle 4.5). Trotz der ansonst gleichen Bedingungen setzt die Aggregation der Polymere in der Serie Cu02 nicht bei den gleichen NaPA- und Cu^{2+} -Konzentrationen wie in der Serie Cu01 ein. Erst eine weitere

Erhöhung der Cu^{2+} -Konzentration lässt die Aggregation der Partikel starten. Zum Vergleich sind die Aggregationsprozesse der beiden Proben gemeinsam in Abbildung 4.21 aufgetragen.

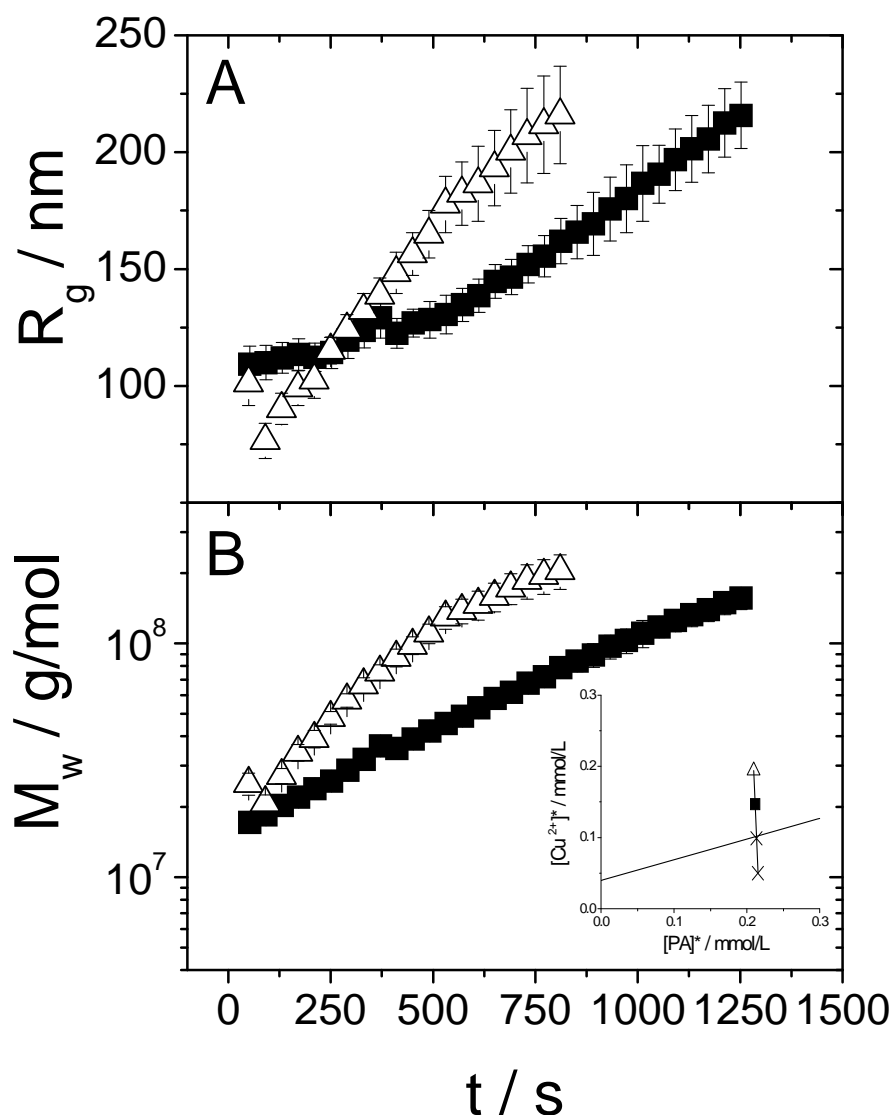


Abbildung 4.21: Trägheitsradien (A) und massenmittlere Molmassen M_w (B) gegen die Zeit für die Proben Cu01-c (■), Cu02-b (△). Das Inlet zeigt den Konzentrationsverlauf von Beginn der Serie Cu02 bis zum Überschreiten der Phasengrenzlinie aus Abbildung 4.19. Der Konzentrationsverlauf oberhalb der Phasengrenze ist in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Die Wachstumskurven von Probe Cu01-c und Cu02-b in Abbildung 4.21 haben einen unterschiedlichen Verlauf. Die Molmassen und Trägheitsradien von Probe Cu01-c werden im Fall der Probe Cu02-b schon nach 70% der Zeit erreicht. Allerdings ist die Cu^{2+} -Konzentration von Probe Cu02-b 30% höher.

Der Trägheitsradius von selbstähnlichen Partikeln kann über ein Exponentialgesetz mit deren Molmasse in Verbindung gebracht werden:

$$R_g \propto M_w^\beta \quad (4.5)$$

Der Skalierungsexponent β hat charakteristische Werte für unterschiedliche Partikelgestalten. Für Kugeln und Würfel gilt $\beta = 0,33$. Polymerknäuel unter Θ -Bedingungen und Stäbe liefern Werte von $\beta = 0,5$ und $\beta = 1,0$ [78].

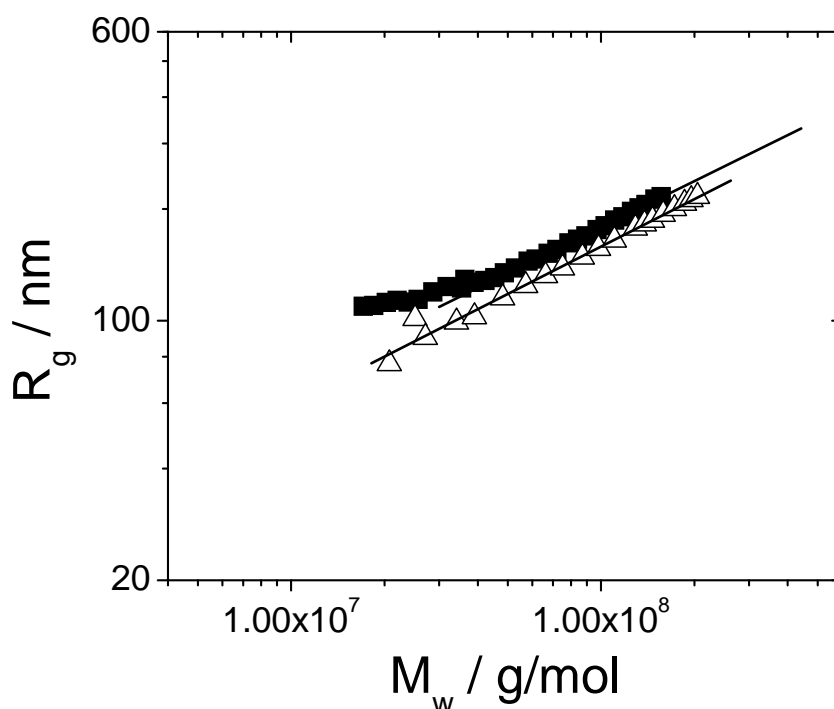


Abbildung 4.22: Doppelt-logarithmische Auftragung von R_g gegen M_w der Experimente Cu01-c (■) und Cu02-b (Δ). Die durchgezogenen Linien stellen das Skalierungsgesetz nach Gl. 4.5 mit einem Exponenten von $\beta = 0,40$ (Cu01-c) und $\beta = 0,42$ (Cu02-b) dar. Sie wurden oberhalb einer Molmasse von $M_w = 4,2 \cdot 10^7$ g/mol (Cu01-c) und $M_w = 2 \cdot 10^7$ g/mol (Cu02-b) durch eine lineare Anpassung an die doppelt-logarithmische Auftragung ermittelt.

Eine doppelt-logarithmische Auftragung der Trägheitsradien gegen die Molmasse kann Aufschluss über den Wachstumsmechanismus der Aggregate liefern. Handelt es sich um einen Aggregationsprozess, bei dem ausschließlich Monomere an bereits existierende Aggregate mit selbstähnlicher Struktur und konstanter Größenverteilung addieren, so halbieren sich die Skalierungsexponenten [78]. In diesem Fall gilt also $\beta = 0,167$ für Kugeln oder Würfel, $\beta = 0,25$ für Polymerknäuel unter Θ -Bedingungen und $\beta = 0,5$ für Stäbe [78]. Koagulieren die Partikel unter Ausbildung einer selbstähnlichen Struktur, so gilt $\beta = 0,33$ für Kugeln oder für Würfel, $\beta = 0,5$ für Polymerknäuel unter Θ -Bedingungen und $\beta = 1,0$ für Stäbe [78]. Exponenten von $\beta = 0,33$ oder $\beta = 0,5$ können ebenfalls mit

Lichtstreuexperimenten beobachtet werden, wenn kugel- oder knäueförmige Partikel mit beliebigen Aggregationsgrad koagulieren [78].

Zur Berechnung der Molmasse wurde der Kontrast von NaPA in Cu^{2+} -freier 0,1 M Kochsalzlösung verwendet (Kapitel 7). Es muss also an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, dass der Kontrast der mit Cu^{2+} -Ionen beladenen Polyacrylate unbekannt ist und es sich deshalb bei der Molmasse nur um apparente Werte handelt.

In Abbildung 4.22 sind die Aggregationsprozesse der Proben Cu01-c und Cu02-b zur Ermittlung des Skalierungsexponenten gemäß Gl. 4.5 aufgetragen. Aus der Auftragung lässt sich ermitteln, ob der Wachstumsmechanismus in beiden Experimenten identisch ist. Die Auftragungen ergeben Exponenten $\beta = 0,40$ (Cu01-c) und $\beta = 0,42$ (Cu02-b) daher kann angenommen werden, dass der Aggregationsmechanismus in beiden Fällen identisch ist. Außerdem kann ausgeschlossen werden, dass im Zuge der Aggregation kompakte Partikel entstehen. Je nach Mechanismus wären in diesem Fall Exponenten von $\beta = 0,167$ (Monomeraddition) oder $\beta = 0,33$ (Koagulation) zu erwarten. Ein Monomer-Additions-Mechanismus, der zu knäueförmigen Aggregaten führt, kann aufgrund eines theoretisch zu erwartenden Exponenten von $\beta = 0,25$ ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die Darstellung der Formfaktoren der Aggregate als $P(u)$ gegen u bzw. als $P(u) \cdot u^2$ gegen u in Abbildung 4.23 zeigt, dass es sich nicht um stabförmige Partikel handelt, obwohl ein Exponent von $\beta = 0,40$ im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit einem stabförmigen Aggregat in Einklang gebracht werden kann. Vielmehr lassen sich die Streudaten mit dem Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuels gut beschreiben.

Das RLCA- und das DLCA-Modell (*reaction-limited cluster aggregation* und *diffusion-limited cluster aggregation*) liefern Exponenten $\beta = 0,48$ (RLCA-Modell) und $\beta = 0,57$ (DLCA-Modell) [79-81]. Diese Modelle können ausgeschlossen werden, da durch sie das zeitabhängige Größenwachstum mit Exponentialgesetzen beschrieben wird, denen die vorliegenden Streudaten nicht genügen.

Anhand der Skalierungsexponenten aus Abbildung 4.22 und der Formfaktoren aus Abbildung 4.23 konnten bis auf die Koagulation knäueförmiger Aggregate alle anderen Aggregationsmechanismen ausgeschlossen werden. Das oberhalb der Phasengrenze knäueförmige Partikel zu knäueförmigen Aggregaten koagulieren wird außerdem durch die Auftragung von ρ gegen α_g in Abbildung 4.18 gestützt. Die Auftragung zeigt, dass die Polyacrylate bis zum Einsetzen der Aggregation eine knäueförmige Gestalt besitzen. Der Wert $\rho = 1,53$ für die Probe Cu01-b (Tabelle 4.5) direkt an der Phasengrenze unterstützt diese Annahme zusätzlich.

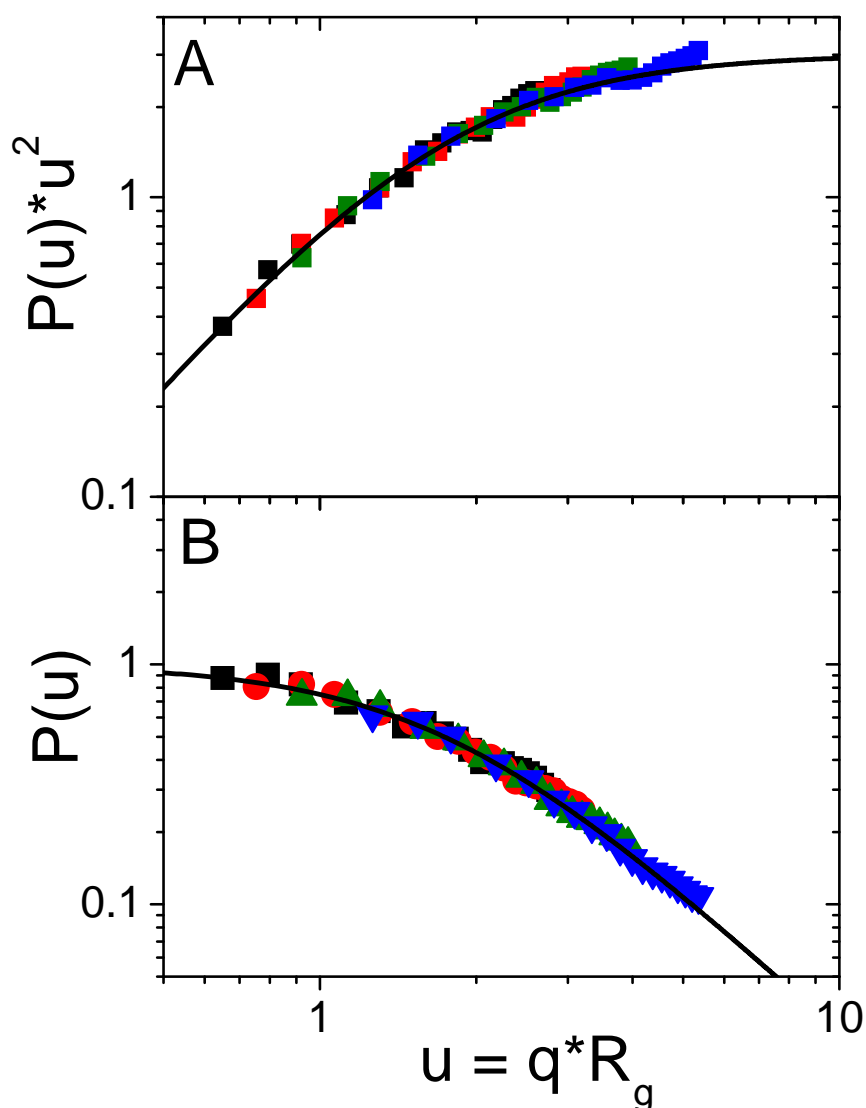


Abbildung 4.23: Kratky-Darstellung der Formfaktoren (A) und die Formfaktoren (B) von Probe Cu01-c bei Zeiten von 50 s (■), 450 s (■), 770 s (■) and 1200 s (■). Ebenfalls aufgetragen ist der normierte Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuel (—) mit einem PDI = 2 [26,68,69].

Experimente mit Calciumionen

Zum Vergleich wurde das Aggregationsverhalten von NaPA in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen mittels TR-SLS untersucht. Aus Abbildung 4.18 und Ref. 8 ist bekannt, dass die Polymere in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen eine kugelförmige Gestalt annehmen bevor der Aggregationsprozess jenseits der Phasengrenze einsetzt. In diesem Fall wurden mit drei Proben Serien von TR-SLS-Experimenten durchgeführt. Die Zusammensetzung der Proben Ca01, Ca02 und Ca03 ist in Tabelle 4.6 aufgelistet.

In den Serien Ca01 und Ca02 werden vergleichbare NaPA-Konzentrationen verwendet, die jedoch deutlich höher sind als die Konzentrationen des Polyacrylats in den Experimenten mit Cu^{2+} -Ionen. Die NaPA-Konzentration in der Serie Ca03 ist vergleichbar mit den NaPA-Konzentrationen aus den Serien Cu01 und Cu02. In Abbildung 4.24 ist der

Aggregationsprozess für die Serien Ca01 und Ca03 gezeigt. Das Inlet in Abbildung 4.24 zeigt die Konzentrationsverläufe und das Überschreiten der Phasengrenzlinie.

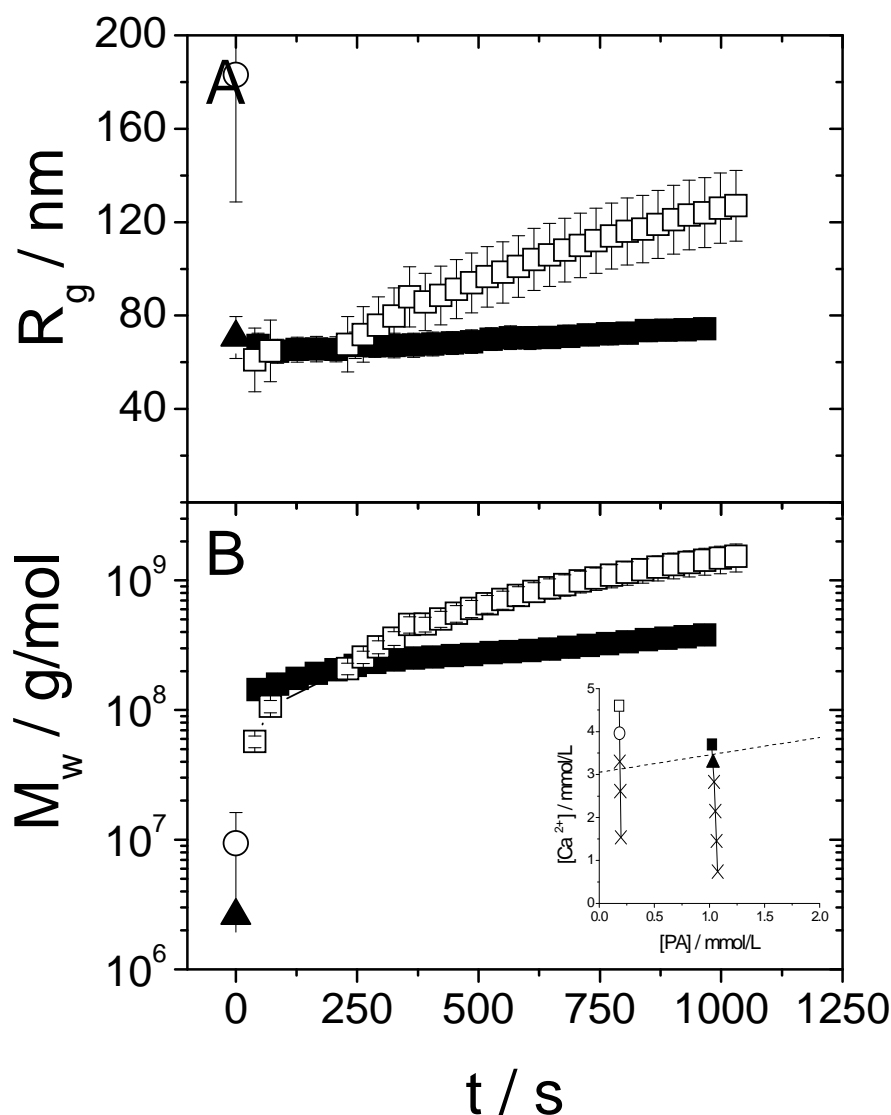


Abbildung 4.24: Trägheitsradius (A) und massenmittlere Molmasse M_w (B) gegen die Zeit für die Proben Ca01-a (▲), Ca01-b (■), Ca03-a (○) und Ca03-b (□). Das Inlet zeigt den Konzentrationsverlauf von Beginn bis zum Überschreiten der Phasengrenzlinie aus Abbildung 4.19 bzw. Ref. 8. R_g - und M_w -Werte von Ca01-a und Ca03-a sind Mittelwerte die aus Experimenten an den noch nicht aggregierenden Partikeln über einen Zeitraum von 600 s gewonnen wurden. Der Konzentrationsverlauf der Serien Ca01 und Ca03 ist in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Bemerkenswert ist, dass die Molmasse der aggregierenden Partikel in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen am Ende des Wachstumsprozesses um den Faktor zehn größer ist als bei den Experimenten mit Cu^{2+} -Ionen und vergleichbarer NaPA-Konzentration. Die Größe von ≈ 200 nm wird allerdings in der Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen nicht erreicht. Dies kann schon als ein erster Hinweis gelten, dass die Polyacrylatketten in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen zu wesentlich

kompakteren Aggregaten heranwachsen. Bei der höheren Polyacrylat-Konzentration wurde eine deutlich geringere Wachstumsrate beobachtet.

Um den Aggregationsprozess zu starten muss die Phasengrenzlinie im Fall der Probe Ca03 deutlich überschritten werden wie im Inlet in Abbildung 4.24-B zu sehen ist. Zudem betragen die Fehler der Molmasse und des Trägheitsradius etwa 20%. Sobald nach weiterer Zugabe Ca^{2+} -haltiger Lösung der Aggregationsprozess begonnen hat, verdoppelt sich die Molmasse innerhalb von 100 s wohingegen kaum eine Zunahme des Trägheitsradius zu verzeichnen ist.

Tabelle 4.6: Konzentrationsverlauf und Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die Serien Ca01, Ca02 und Ca03. Die mit einem hochgestellten A indizierten Werte stammen aus den TR-SLS-Experimenten vor dem Einsetzen des Aggregationsprozesses. Die Probe Ca01-a wird vor dem Einsetzen der Aggregation zusätzlich mit kombinierten DLS- und SLS-Experimenten untersucht, deren Ergebnisse mit einem hochgestellten B kenntlich gemacht sind. Die mit einem hochgestellten C indizierten Werte stammen aus TR-SLS-Experimenten am Beginn des Aggregationsprozesses. Die TR-SLS-Experimente an der Probe Ca02-b wurden nach ungefähr 1000 s abgebrochen um an dieser Probe noch ein kombiniertes DLS- und SLS-Experiment durchzuführen. Die Ergebnisse dieses Experiments sind mit einem hochgestellten D gekennzeichnet.

Experiment	[NaPA] / mM	[Ca^{2+}] / mM	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g/R_h$
Ca01-a	1.032	3.271	70.6 ^A	37.3 ^B	1.94 ^B
			72.4 ^B		
Ca01-b	1.021	3.704	67.1 ^C	-	-
Ca02-a	0.956	4.029	70.6 ^A	-	-
Ca02-b	0.953	4.158	66.8 ^C	176.8 ^D	0.773 ^D
			136.6 ^D		
Ca03-a	0.188	3.963	183.0 ^A	-	-
Ca03-b	0.183	4.602	61.0 ^C	-	-

Der Wachstumsprozess der Probe Ca01 beginnt im Unterschied dazu direkt nach Überschreiten der Phasengrenze. Um Hinweise auf den Skalierungsexponenten zu erhalten werden Trägheitsradius und Molmasse in Abbildung 4.25 doppelt-logarithmisch gegeneinander aufgetragen. Wie aus dieser Abbildung hervorgeht kann für die Probe mit höherer NaPA-Konzentration kein Exponent aus den vorliegenden Daten ermittelt werden. Für die Probe mit der kleineren NaPA-Konzentration wird ein Exponent von $\beta = 0,32$ gefunden, der auf eine Koagulation von kompakten Partikeln hinweist. Dieses Ergebnis wird weiterhin durch die von SCHWEINS et al. [8] durchgeführten Experimente, deren Ergebnisse in Abbildung 4.18 gemeinsam mit den eigenen Daten in einer Auftragung von ρ gegen α_g dargestellt sind, gestützt. SCHWEINS et al. ermittelten an der Phasengrenze zum zweiphasigen

Gebiet einen Wert von $\rho \approx 0,8$ und schlossen daraus, dass die Partikel eine kugelförmige Gestalt besitzen [8].

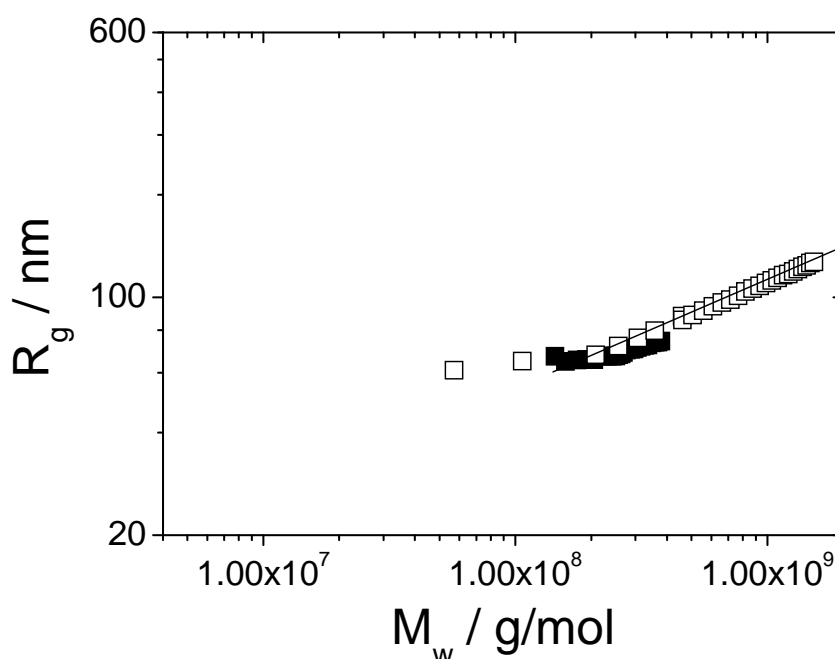


Abbildung 4.25: Doppelt-logarithmische Auftragung von R_g gegen M_w der Experimente Ca01-b (■) und Ca02-b (□). Die durchgezogene Linie durch die Daten von Ca03-b stellt das Skalierungsgesetz nach Gl. 4.2 mit einem Exponenten von $\beta = 0,32$ dar. Der Exponent wurde oberhalb einer Molmasse von $M_w = 2 \cdot 10^8$ g/mol durch einen linearen Fit an die doppelt-logarithmische Auftragung ermittelt. Aufgrund der geringen Größenänderung kann für die Probe Ca01-b kein Exponent ermittelt werden.

Die Darstellung der Formfaktoren der Aggregate als $P(u)$ gegen u bzw. als $P(u) \cdot u^2$ gegen u in Abbildung 4.26 zeigt ebenfalls, dass es sich um kugelförmige Aggregate handelt.

In Abbildung 4.27 ist die Wiederholung des Experiments Ca01 mit einer ähnlichen NaPA-Konzentration gezeigt. Obwohl der Wachstumsprozess im Experiment Ca02 mit einer kleineren Molmasse beginnt, sind die Trägheitsradien beider Proben während der Dauer des Experiments fast identisch. Als das Experiment nach 1000 s abgebrochen wird, stimmen die Ergebnisse im Rahmen der experimentellen Genauigkeit überein. Die Wiederholung des Experiments Ca01 liefert zudem einen struktursensitiven Parameter von $\rho = 0,77$ aus kombinierten SLS- und DLS-Experimenten (Tabelle 4.6). Die Darstellung der Formfaktoren als $P(u)$ gegen u bzw. als $P(u) \cdot u^2$ gegen u für die Probe Ca01-b in Abbildung 4.28 ergibt, dass anhand der Formfaktoren noch nicht zwischen knäuel- und kugelförmiger Gestalt unterschieden werden kann, da die Partikel noch zu klein sind. Allerdings deutet der Wert des struktursensitiven Parameters ($\rho = 0,77$) auf eine kompakte Gestalt der aggregierten Knäuel hin.

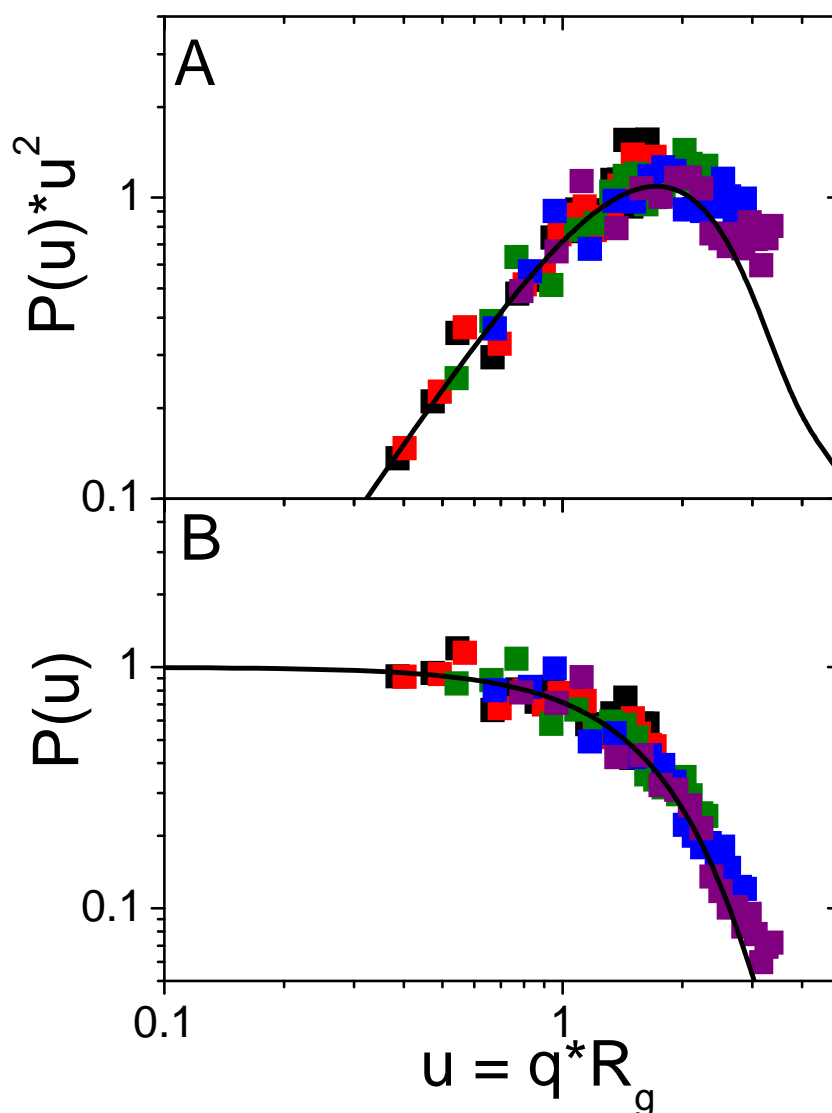


Abbildung 4.26: Die Formfaktoren und deren Kratky-Darstellung (A) und die Formfaktoren (B) von Probe Ca03-b bei Zeiten von 71 s (■), 230 s (■), 454 s (■), 774 s (■) and 1190 s (■). Ebenfalls aufgetragen ist der normierte Formfaktor einer polydispersen Kugel (—) mit einem PDI = 2 [26,73].

Die hier vorgestellten Experimente zeigen, dass es sich bei dem Wachstumsprozess der Polyacrylatketten um die Koagulation von knäueförmigen Partikeln in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen handelt und um die Koagulation von kugelförmigen Partikeln in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen. Wie im vorangegangenen Kapitel lassen auch die hier vorgestellten Experimente den Schluss zu, dass die überaus starken Wechselwirkungen der Cu^{2+} -Ionen mit den Polyacrylaten die Kollabierung der Polymere bis hin zu einer kugelförmigen Gestalt verhindern. Eine weitere Schrumpfung der Polymerketten scheint trotz des hydrophoben Charakters nicht möglich. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass die Abstoßungskräfte der übrigen negativen Ladungen entlang der Kette nicht von den hydrophoben Wechselwirkungen der Polymersegmente überwunden werden können um eine kompakte Struktur auszubilden.

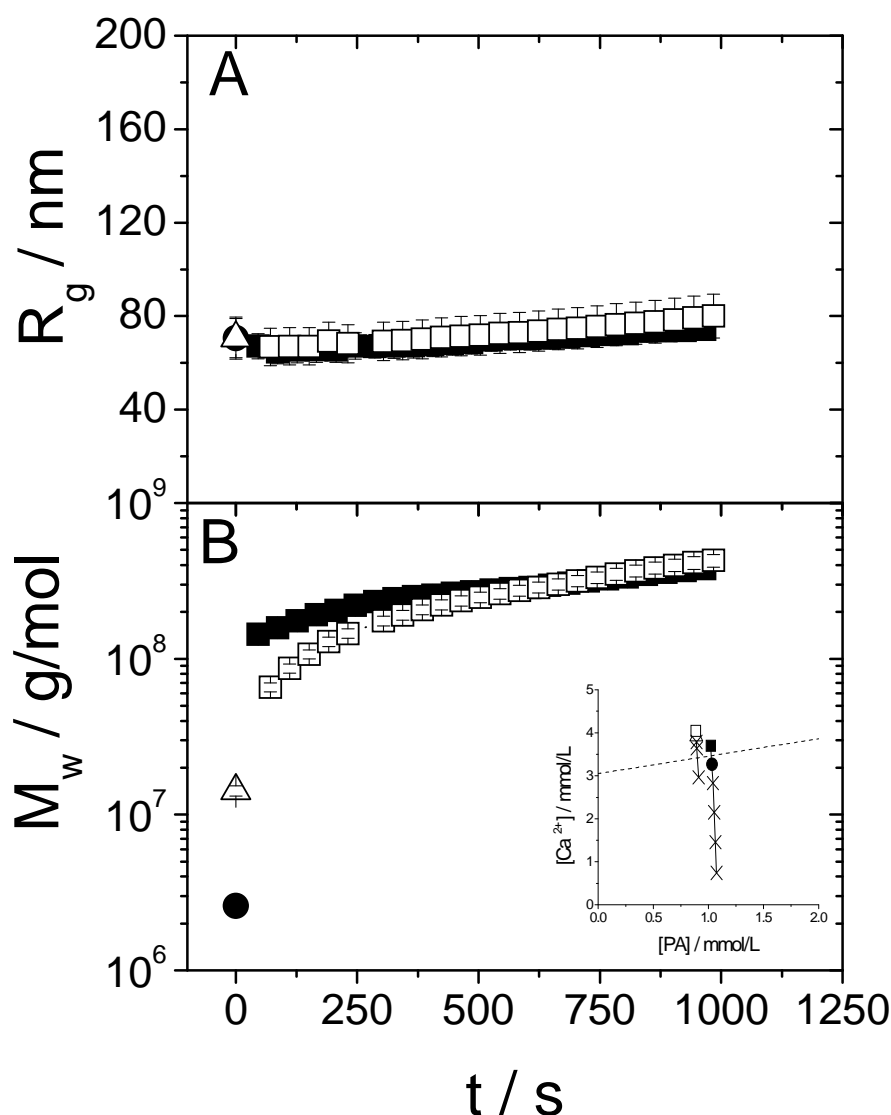


Abbildung 4.27: Trägheitsradius (A) und massenmittlere Molmasse M_w (B) gegen die Zeit für die Proben Ca01-a (\blacktriangle), Ca01-b (\blacksquare), Ca02-a (\circ) und Ca02-b (\square). Das Inlet zeigt den Konzentrationsverlauf von Beginn bis zum Überschreiten der Phasengrenzlinie aus Abbildung 4.19 bzw. Ref. 8. R_g - und M_w -Werte von Ca01-a und Ca02-a sind Mittelwerte die aus Experimenten an den noch nicht aggregierenden Partikeln über einen Zeitraum von 600 s gewonnen wurden. Der Konzentrationsverlauf der Serien Ca01 und Ca02 ist in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Statt dessen kann das von RIEGER und MOLNAR [82] beschriebene Phänomen auftreten, dass die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Segmenten unterschiedlicher Polyelektrolytketten die abstoßenden Kräfte der gleichartigen Ladungen überwinden und zur Aggregation führen. Das Auftreten dieses Phänomens erklärt ebenso, dass während des Wachstums der Aggregate keine kompakten Partikel ausgebildet werden. Damit in Einklang ist der Grad der Absättigung der negativen Ladungen entlang der Kette, die an der Phasengrenze im Fall von Cu^{2+} -Ionen $\approx 60\%$ und im Fall von Ca^{2+} -Ionen $\approx 80\%$ beträgt.

Die weniger kompakte Gestalt der Aggregate in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen kann aber auch damit erklärt werden, dass aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zwischen

Polyacrylatketten und Cu^{2+} -Ionen die Kollabierung und die Aggregation so schnell vorstatten gehen, dass keine Zeit für eine raumfüllende Kompaktierung bleibt.

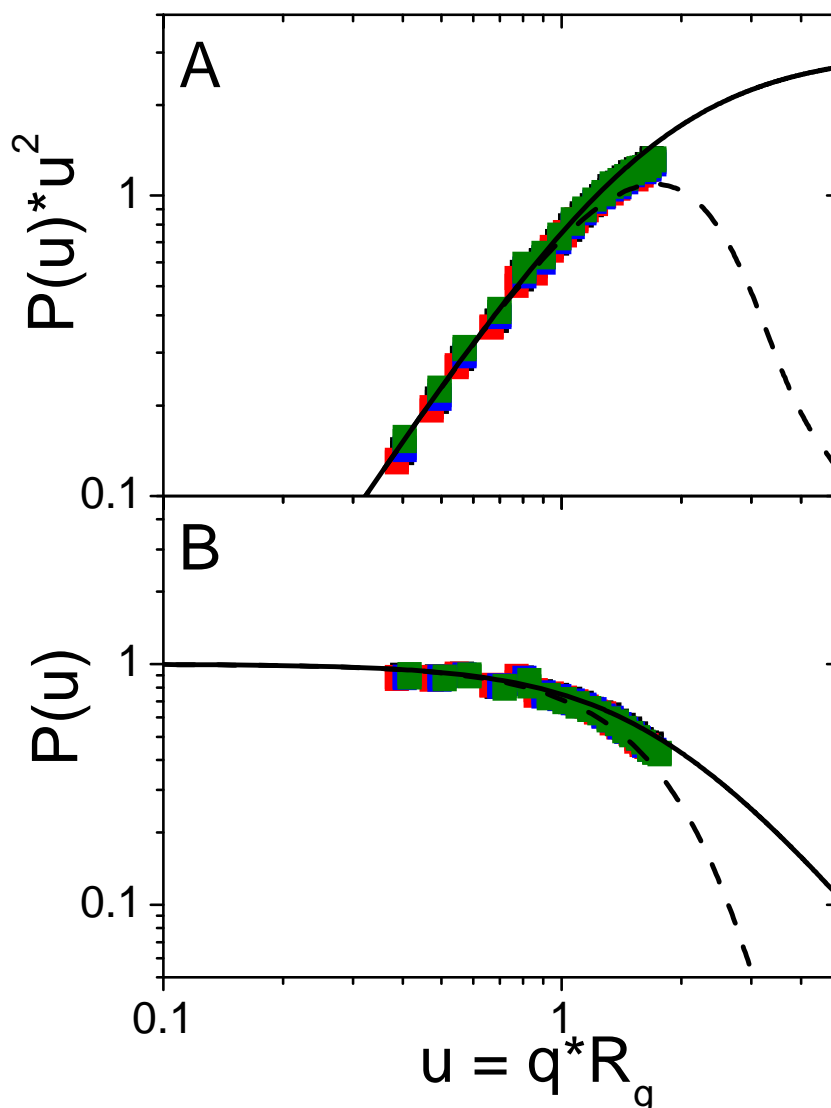


Abbildung 4.28: Die Formfaktoren und deren Kratky-Darstellung (A) und die Formfaktoren (B) von Probe Ca01-b bei Zeiten von 46 s (■), 206 s (■), 406 s (■) and 606 s (■). Ebenfalls aufgetragen ist der normierte Formfaktor eines polydispersen Gauss-Knäuel (—) mit einem PDI = 2 [26,68,69] und der normierte Formfaktor einer polydispersen Kugel (---) mit einem PDI = 2 [26,73].

4.2.2 Reduktion der Kupferionen

Silberionen können in Gegenwart von NaPA zu Silbernanopartikeln reduziert werden [10]. Die Reduktion der an die Polyacrylatketten gebundenen Silberionen erfolgt durch UV-Licht. Im Rahmen der hier vorgestellten Experimente wird versucht, die an das Polyacrylat P1300 gebundenen Kupferionen auf chemischen Weg mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu reduzieren. Das

experimentelle Vorgehen ist in Kapitel 7 ausführlich geschildert. In Tabelle 4.7 sind die Zusammensetzungen der Lösungen aufgelistet.

Tabelle 4.7: Zusammensetzungen der Proben für die Experimente zur Reduktion der Kupferionen.

Probe	[NaPA] / mM	[NaCl] / mM	[Na ₂ S ₂ O ₃] / mM	[Cu ²⁺] / mM
A	0,22	100	0	0
B	0,22	50	25	0
C	0,22	99,9	0	0,05
D	0,22	49,9	25	0,05

Alle Lösungen enthalten 0,1 M positive Ladungen, es gilt folgender Zusammenhang:

$$0,1 \text{ M} = [C] = [\text{NaCl}] + 2 \cdot ([\text{Cu}^{2+}] + [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]) \quad (4.6)$$

Tabelle 4.8: Ergebnisse der kombinierten DLS- und SLS-Experimente an den vier Proben aus Tabelle 4.7.

Probe	M _w / g/mol	R _g / nm	R _h / nm
A	4,75	217,7	154,7
B	3,14	179,1	133,5
C	2,91	182,8	121,0
D	3,23	194,6	134,8

Um den Einfluss des Reduktionsmittels auf die Polyacrylatketten in Abwesenheit von Kupferionen zu ermitteln werden die Proben A und B miteinander verglichen. Der Einfluss des Reduktionsmittels in Gegenwart von Kupferionen wird durch den Vergleich der Proben C und D festgestellt. Die Streukurven der vier Proben sind in Abbildung 4.29 nach Zimm aufgetragen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, hat die Anwesenheit des Reduktionsmittels keinen Einfluss auf den Verlauf der Streukurven. Unter Verwendung der eingesetzten Mengen an Na₂S₂O₃ ist es anscheinend nicht möglich, die an die Polyacrylate gebundenen Kupferionen zu reduzieren.

Während in Abwesenheit des Reduktionsmittels noch eine Größenänderung der Polyacrylatketten von etwa 20% durch den Zusatz von Kupferionen hervorgerufen werden kann, haben die Kupferionen in Gegenwart des Reduktionsmittels zwar einen Einfluss auf den Trägheitsradius aber nicht auf den hydrodynamisch effektiven Radius. Die Molmasse unterliegt Schwankungen, die mit dem veränderten Streukontrast durch die unterschiedliche Lösemittelzusammensetzung erklärt werden kann. Die aus der Auswertung der SLS- und

DLS-Daten im Bereich $0,008 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,022 \text{ nm}^{-1}$ erhaltenen Molmassen, Trägheitsradien und hydrodynamisch effektive Radien sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

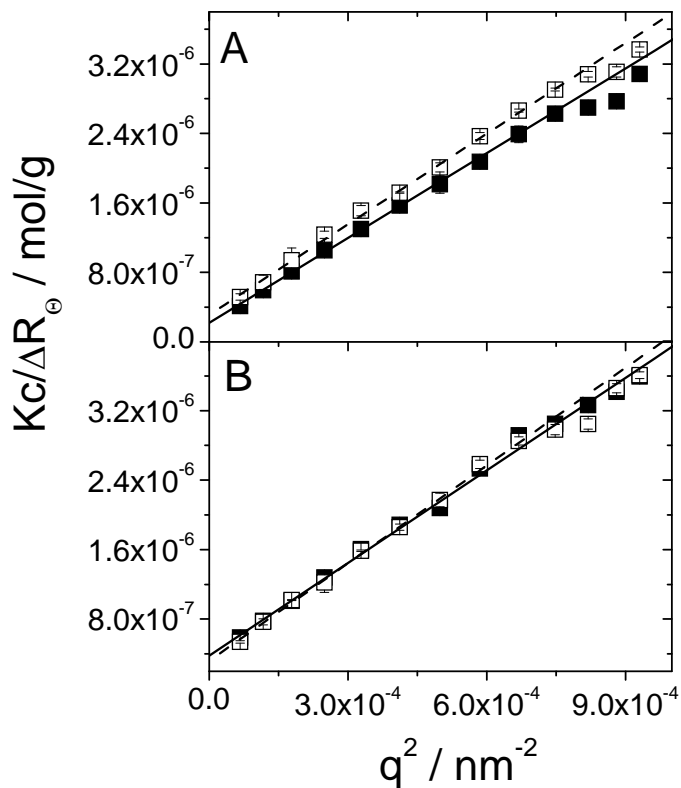


Abbildung 4.29: (A) Zimm-Auftragung der Streukurven der Proben A (■) und B (□) in Abwesenheit von Kupferionen. (B) Zimm-Auftragung der Streukurven der Proben C (■) und D (□) in Gegenwart von Kupferionen. Zimm-Auswertungen im Bereich $0,008 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,022 \text{ nm}^{-1}$ (—,--).

KAPITEL 5

EXPERIMENTE MIT BLEIIONEN

5.1 Lichtstreuexperimente mit Bleiionen

Die Experimente mit NaPA in Gegenwart von Bleiionen werden in einer 0,1 M Salzlösung bei 25 °C durchgeführt. Da Bleiionen in Gegenwart von Chloridionen als PbCl_2 ausfallen, kann NaCl nicht als Inertsalz verwendet werden. PbCl_2 scheidet aus diesem Grund ebenso bei der Probenpräparation aus. Als Inertsalz wird daher NaNO_3 verwendet. Ein Handversuch ohne Bleikationen hat ergeben, dass sich die Ergebnisse von Lichtstreuexperimenten in Gegenwart von NaCl und NaNO_3 nicht unterscheiden. Die Polyacrylsäure P585 wird in 0,1 M Salzlösungen in Gegenwart von Bleiionen mittels kombinierter SLS und DLS untersucht. Die Probenpräparation ist in Kapitel 7 ausführlich beschrieben.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der kombinierten SLS- und DLS-Experimente für die unterschiedlichen Probenzusammensetzungen aufgeführt.

Tabelle 5.1: Massenmittlere Molmasse M_w , Trägheitsradius R_g , hydrodynamisch effektiver Radius R_h , Expansionsfaktor α_g und struktursensitiver Parameter ρ für die Experimente der Probe P585 in Gegenwart von Bleiionen. Der Trägheitsradius der ungestörten Dimensionen zur Berechnung von α_g wird mit $M_w = 456\,000$ g/mol nach [6] ermittelt und beträgt $R_g(\Theta) = 31,5$ nm.

Probe	[NaPA] / mM	[Pb ²⁺] / mM	M_w / g/mol	R_g / nm	R_h / nm	α_g	ρ
H-029	7,20	1,65	449 300	28,0	15,7	0,89	1,78
H-030	6,45	1,65	570 900	26,7	14,5	0,85	1,84
H-031	3,33	1,00	7 676 000	80,7	47,5	2,56	1,70
H-034	6,18	1,65	620 000	23,8	13,9	0,75	1,71
H-037	4,84	1,25	655 300	30,3	15,6	0,96	1,95
H-038	5,80	1,65	1 093 000	29,4	15,7	0,93	1,87

Aus Tabelle 5.1 geht anhand des Expansionsfaktors α_g hervor, dass durch den Kollabierungsprozess die ungestörten Dimensionen erreicht oder unterschritten werden. Die Probe H-031, deren Größe das 2,5-fache der ungestörten Dimensionen beträgt, bildet eine

Ausnahme. Die Polyacrylate in dieser Probe sind allerdings aggregiert, da die Molmasse etwa 15 mal höher ist als die Molmasse der Probe P585 in Abwesenheit zweiwertiger Kationen. Eine Veränderung des Streukontrasts durch die Anbindung der zweiwertigen Kationen kommt in diesem Fall aufgrund der um mehr als eine Größenordnung zu hohen Molmasse nicht in Betracht. Vielmehr ist in diesem Fall eine starke Ähnlichkeit mit dem Verhalten von NaPA in Gegenwart von Kupferionen erkennbar, das in Kapitel 4.2.1 vorgestellt wurde. Im Unterschied zu den Kupferproben sind die Aggregate im Fall von Probe H-031 über einen Zeitraum von 21 Tagen stabil. Die nur etwas höheren Molmassen der anderen Proben können mit einer Änderung des Streukontrasts erklärt werden, die durch die Anbindung der zweiwertigen Kationen verursacht wird. Der struktursensitive Parameter weist für keine der Proben auf kompakte Partikel hin [63-67]. Im Fall der Probe H-037 kommt der Wert des struktursensitiven Parameters $\rho = 1,95$ dem ρ -Wert eines Stabes sehr nahe [67]. Eine Erklärung kann hierfür nicht gegeben werden.

5.2 SAXS-Experimente mit Bleiionen

Die in Kapitel 5.1 vorgestellten Proben werden SAXS-Experimenten unterzogen, um den Formfaktor über einen q -Bereich von mehreren Größenordnungen ermitteln zu können. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation der SAXS-Experimente ist in Kapitel 7 zu finden.

Abbildung 5.1 zeigt die bei einer Energie von 12 400 eV Elektronenvolt aufgenommenen Streukurven sowie die anhand von Gleichung 7.51 (Kapitel 7.2.5) berechneten rein resonanten Streukurven. Der q -Bereich der SLS ist bei den verwendeten Energien $\approx 13\,000$ eV ($\lambda \approx 0,1$ nm) mit dem JUSIFA-Instrument technisch nicht erreichbar. Deshalb sind die Streukurven aus den SLS-Experimenten in Abbildung 5.1 nicht mit aufgetragen, da eine Überlappung der Streuvektorbereiche aus der SLS und der SAXS nicht realisiert werden konnte. Eine Guinier-Auswertung [71] an den vorderen q -Bereich Streukurven ($0,08\text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,09\text{ nm}^{-1}$) aus Abbildung 5.1 A ergibt Trägheitsradien von $11,7\text{ nm} \leq R_g \leq 12,9\text{ nm}$. Da die Trägheitsradien aus den in Kapitel 5.1 vorgestellten SLS-Experimenten zwei- bis dreimal größer sind, ist eine Extrapolation der SAXS-Daten auf $q = 0$, die auch den Achsenabschnitt zur Normierung der Streukurven liefert, nicht zulässig. Eine Normierung auf die Streuintensität bei $q = 0$ muss aus diesem Grund unterbleiben.

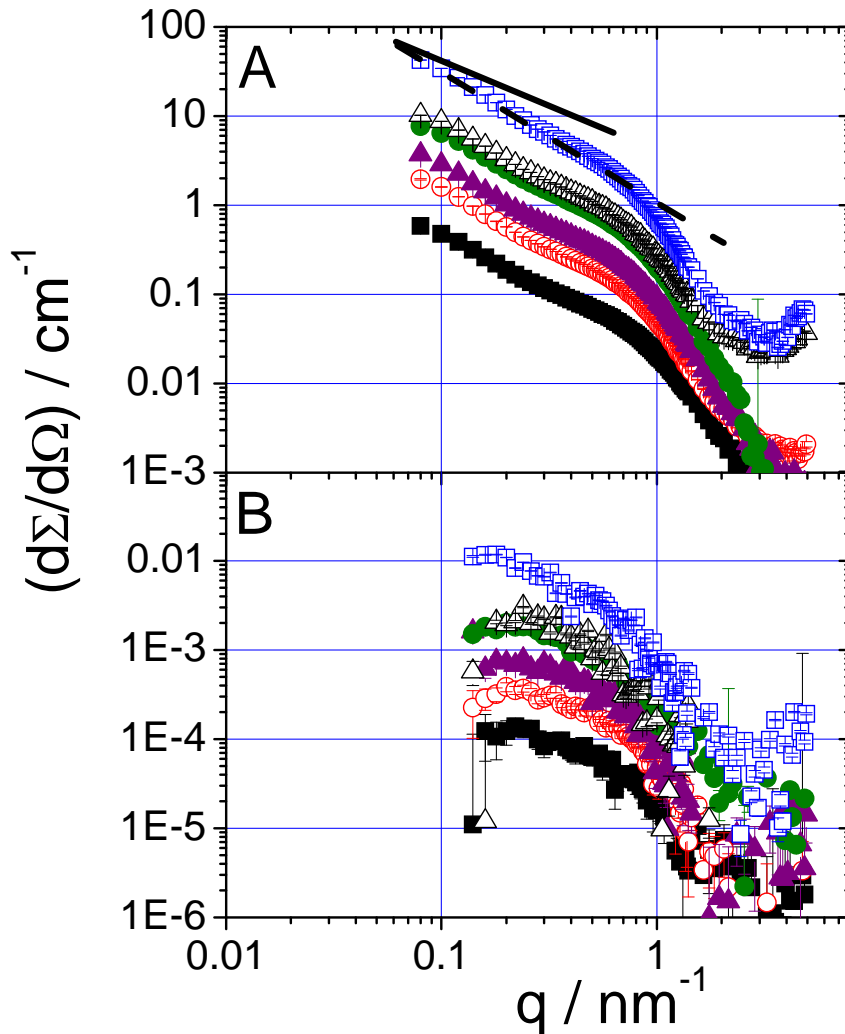


Abbildung 5.1: (A) SAXS-Streukurven der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Proben. Die Streukurven wurden bei einer Energie von 12 400 eV aufgenommen. (B) Nach Gleichung 7.51 (Kapitel 7.2.5) berechnete rein resonante Streukurven. Zur besseren Übersicht wurden die Streukurven in Abbildung A und B mit einem Faktor 1 (■, H-029), 2 (○, H-030), 4 (▲, H-031), 8 (●, H-034), 16 (△, H-037) und 32 (□, H-038) multipliziert. In Abbildung (A) ist ebenfalls der Abfall der Streuintensität mit q^{-1} (—) und mit $q^{-1.5}$ (---) gezeigt.

Die in Abbildung 5.1 A gezeigten Streukurven sind der Übersicht wegen auf der Ordinate in der Höhe verschoben worden. Allen Streukurven gemeinsam ist ein Abfall der Streuintensität mit $\approx q^{-1.5}$ im Bereich $0,08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,5 \text{ nm}^{-1}$. Mit den struktursensitiven Parametern aus Tabelle 5.1 und den Trägheitsradien aus der Guinier-Auswertung [71] an den vorderen q -Bereich der Streukurven können damit Ortsdomänen mit einer Größenordnung von mindestens 12 nm definiert werden, in denen sich die Polyacrylatketten wie aufgeweitete Knäuel in einem guten Lösemittel verhalten. Eine weitere Gemeinsamkeit der Streukurven ist das Auftreten einer wenig ausgeprägten Einbuchtung im Bereich $0,1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,3 \text{ nm}^{-1}$. Diese Einbuchtung wurde in Kapitel 4.1.3 mit einer Perlenkettengestalt der Polyacrylate in Verbindung gebracht. Für $q \geq 0,6 \text{ nm}^{-1}$ fällt die Intensität der Streukurven mit q^{-4} bis q^{-3} ab.

Dieses stärker ausgeprägte Abklingen des Streusignals deutet auf kompakte Domänen entlang der Polyacrylatkette hin.

Eine erste Größenabschätzung der kompakten Domänen kann durch eine Guinier-Auswertung [71] an den vorderen q -Bereich ($0,2 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,60 \text{ nm}^{-1}$) der rein resonanten Streukurven aus Abbildung 5.1 B erhalten werden. Die so ermittelten Trägheitsradien liegen zwischen $2,8 \text{ nm} \leq R_g \leq 3,2 \text{ nm}$ und sind mit einem Fehler von $\pm 10\%$ behaftet. Das liegt daran, dass die rein resonanten Streukurven durch mehrfache Differenzbildung der Streukurven bei drei unterschiedlichen Energien erhalten werden (Kapitel 7) und sich durch die Fehlerfortpflanzung im Zuge der Rechnung für die rein resonanten Streukurven größere Fehler ergeben als für die SAXS-Daten.

In Abbildung 5.2 sind die Daten aus Abbildung 5.1 A in der Kratky-Darstellung aufgetragen. In dieser Auftragung sind die Streukurven nicht entlang der Ordinate verschoben. Alle Streukurven zeigen ein Maximum bei $q_{\text{max}} \approx 0,75 \text{ nm}^{-1}$. Ebenso wie es möglich ist, die Trägheitsradien der kompakten Domänen mit einer Guinier-Auswertung [71] der rein resonanten Streukurven zu berechnen, kann die Größe auch aus der Lage des Maximums in der Kratky-Darstellung ermittelt werden. Zu diesem Zweck werden die Daten im q -Bereich $0,55 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,85 \text{ nm}^{-1}$ mit einem Polynom zweiten Grades ausgewertet aus dem dann rechnerisch q_{max} ermittelt wird. Die Positionen der Maxima sind Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Positionen der Maxima der Streukurven H-029, H-030, H-031, H-034, H-037 und H-038.

Probe	H-029	H-030	H-031	H-034	H-037	H-038
$q_{\text{max}} / \text{nm}^{-1}$	0,83	0,73	0,73	0,73	0,75	0,69

Die Berechnung der Trägheitsradien der kompakten Domänen nach DOBRYNIN et al. [17] anhand der Gleichung $q_{\text{max}} = 2,5/R_{g,\text{Domäne}}$ liefert Werte von $3,0 \text{ nm} \leq R_{g,\text{Domäne}} \leq 3,6 \text{ nm}$.

Der Trägheitsradius einer monodispersen Kugel [73] ist mit dem Maximum in der Kratky-Darstellung über $q_{\text{max}} = 2,081 \cdot (0,6)^{0,5} / R_{g,\text{Kugel}}$ verknüpft (mit $R_{g,\text{Kugel}} = R_{\text{Kugel}} \cdot (0,6)^{0,5}$ und $q_{\text{max}} = 2,081 / R_{\text{Kugel}}$). Aus der Lage der Maxima ergeben sich Werte für die Trägheitsradien von $1,9 \text{ nm} \leq R_{g,\text{Kugel}} \leq 2,3 \text{ nm}$.

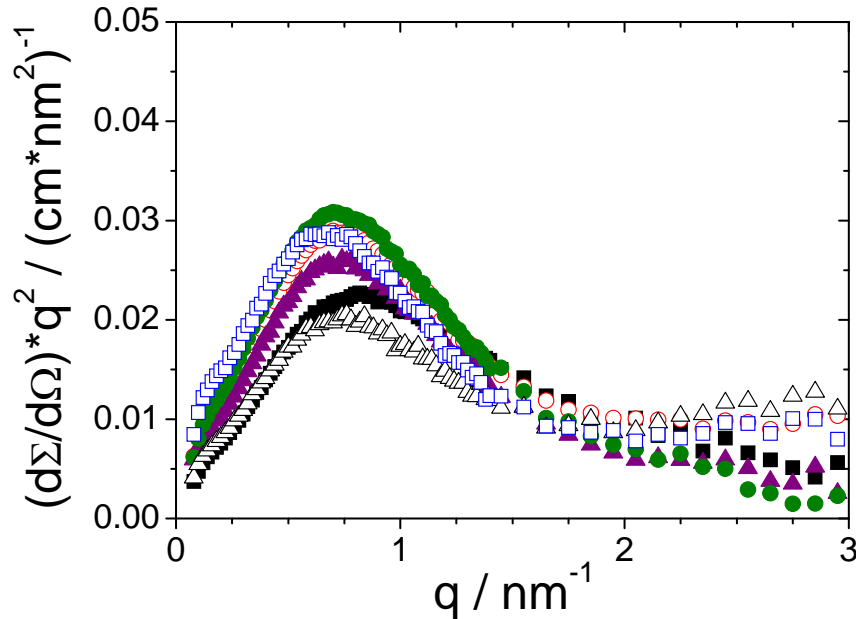


Abbildung 5.2: Kratky-Darstellung der Streukurven H-029 (■), H-030 (○), H-031 (▲), H-034 (●), H-037 (△) und H-038 (□) bei einer Energie von 12 400 eV. Im Gegensatz zu Abbildung 5.1 A sind die Streukurven nicht durch Multiplikation entlang der Ordinate verschoben.

Eine weitere kompakte Struktur stellt das nicht-statistisch verzweigte ABC-Polykondensat dar, dessen Formfaktor von BURCHARD [83] berechnet wurde. Grundlage der Berechnung ist ein Monomeres mit den drei funktionellen Gruppen A, B und C, wobei A entweder mit B oder mit C reagieren kann. Andere Reaktionen sind ausgeschlossen. Weitere Details zu diesem Modell sollen hier nicht besprochen werden. Sie können der Arbeit von BURCHARD [83] entnommen werden. Der Formfaktor ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$P_{ABC}(q) = \frac{\left(1 + \frac{\Gamma}{3} \cdot (q \cdot R_{g,ABC})^2\right)}{\left(1 + \left(\frac{1+\Gamma}{6}\right) \cdot (q \cdot R_{g,ABC})^2\right)^2} \quad (5.1)$$

Die Größe Γ in Gleichung 5.1 ist der Grad der Verzweigung des ABC-Polykondensats. Die maximale Verzweigung liegt bei $\Gamma = 0$ vor, ist $\Gamma = 1$ handelt es sich um eine lineare Kette. Das ABC-Polykondensat wird an dieser Stelle verwendet, um eine Brücke zu schlagen zwischen der Domänenbildung durch chemische Verzweigungsreaktionen und der Bildung von Chelatkomplexen zwischen den Bleiionen und den Carboxylgruppen, da durch beide Bindungsarten eine kompakte Struktur ausgebildet wird. Aus der Auftragung von $P_{ABC}(q) \cdot q^2$ gegen q kann die Lage des Maximums in der Kratky-Darstellung rechnerisch ermittelt werden:

$$q_{\max} = \frac{6}{(6 - 18 \cdot \Gamma)^{0,5} \cdot R_{g,ABC}} \quad (5.2)$$

Aus Gleichung 5.2 geht hervor, dass in der Kratky-Darstellung für $\Gamma \geq 1/3$ kein Maximum mehr auftritt. Für $\Gamma = 0.005$ ($q_{\max} = 2,47/R_{g,ABC}$) werden aus der Lage der Maxima Trägheitsradien von $3,0 \text{ nm} \leq R_{g,ABC} \leq 3,6 \text{ nm}$ ermittelt.

Der Wert $\Gamma = 0.005$ ist willkürlich gewählt. Für $\Gamma = 0$, $\Gamma = 0.005$ und $\Gamma = 0.01$ werden anhand von Gleichung 5.2 identische Trägheitsradien ermittelt, ein Wert $\Gamma = 0.1$ ergibt nach Gleichung 5.2 einen Trägheitsradius von 4 nm für die Probe H-034.

Wie aus Abbildung 5.3 hervorgeht, ist der Formfaktor einer monodispersen Kugel in der Lage, die Position des Maximums wiederzugeben, fällt aber links und rechts des Maximums zu steil ab. Die Formfaktoren des nicht-statistisch verzweigten ABC-Polykondensats geben die experimentellen Daten besser wieder und zeigen für Verzweigungsgrade von $\Gamma = 0$, $\Gamma = 0.005$ und $\Gamma = 0.01$ kaum Unterschiede. Nimmt die Verzweigung auf $\Gamma = 0.1$ ab, so wird der Anstieg noch gut wiedergegeben, das Abklingen der Streukurve aber nicht mehr. Die bislang besprochenen Resultate sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

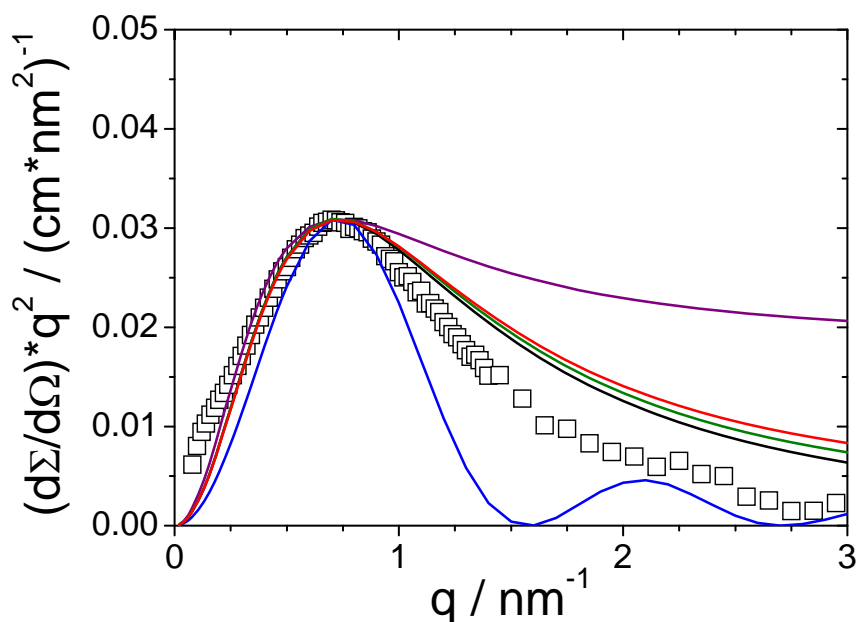


Abbildung 5.3: Kratky-Darstellung der Streukurve H-034 (\square) bei einer Energie von 12 400 eV. Ebenfalls aufgetragen ist der Formfaktor einer monodispersen Kugel [73] mit $R_{g,Kugel} = 2,2 \text{ nm}$ (---) und die Formfaktoren eines nicht-statistisch verzweigten ABC-Polykondensats [83] mit einem Trägheitsradius $R_{g,ABC} = 3,4 \text{ nm}$ und Verzweigungsgraden von $\Gamma = 0$ (---), $\Gamma = 0,005$ (---) und $\Gamma = 0,01$ (---) und sowie $R_{g,ABC} = 4,0 \text{ nm}$ und $\Gamma = 0,1$ (---). Die Modellformfaktoren wurden so normiert, dass das Maximum der experimentellen Daten und die Maxima der Modelle auf gleicher Höhe auf der Ordinate liegen.

Tabelle 5.3: Trägheitsradien nach einer Guinier-Auswertung [71] an den vorderen q -Bereich der SAXS-Daten aus Abbildung 5.1 A (2. Spalte), Trägheitsradien der kompakten Domänen nach einer Guinier-Auswertung [71] an den vorderen q -Bereich der rein resonanten Streukurven aus Abbildung 5.1 B (3. Spalte), Trägheitsradien der kompakten Domänen aus der Kratky-Darstellung der SAXS-Daten aus Abbildung 5.2 nach DOBRYNIN et al. [17] (4. Spalte), Trägheitsradien der kompakten Domänen aus der Kratky-Darstellung der SAXS-Daten aus Abbildung 5.2 unter der Annahme dass es sich um monodisperse, kompakte Kugeln [73] handelt (5. Spalte) und Trägheitsradien der kompakten Domänen aus der Kratky-Darstellung der SAXS-Daten aus Abbildung 5.2 unter der Annahme dass es sich um nicht-statistisch verzweigte ABC-Polykondensate [83] mit einem Verzweigungsgrad von $\Gamma = 0,005$ handelt (6. Spalte).

Probe	R_g / nm	$R_{g,\text{Domäne}} / \text{nm}$	$R_{g,\text{Domäne}} / \text{nm}$	$R_{g,\text{Kugel}} / \text{nm}$	$R_{g,\text{ABC}} / \text{nm}$
	$0,08 \leq q / \text{nm}^{-1} \leq 0,09$	$0,20 \leq q / \text{nm}^{-1} \leq 0,60$	$0,55 \leq q / \text{nm}^{-1} \leq 0,85$	$0,55 \leq q / \text{nm}^{-1} \leq 0,85$	$0,55 \leq q / \text{nm}^{-1} \leq 0,85$
H-029	11,7	2,8	3,0	1,9	3,0
H-030	12,6	2,9	3,4	2,2	3,4
H-031	12,9	3,0	3,4	2,2	3,4
H-034	11,7	3,1	3,4	2,2	3,4
H-037	11,9	3,2	3,3	2,1	3,3
H-038	12,6	3,2	3,6	2,3	3,6

Die in Tabelle 5.3 zusammengefassten Ergebnisse ergeben folgendes Bild: i) Wählt man ein Ortsfenster mit einer Größenordnung von 12 nm so verhalten sich die Polyacrylatketten wie aufgeweitete Knäuel. ii) Der Abfall der Streuintensität bei Werten des Streuvektors $q \geq 0,6 \text{ nm}^{-1}$ wird durch kompakte Domänen verursacht, die in die aufgeweiteten Polyacrylatketten eingebettet sind. iii) Diesen kompakten Domänen kann anhand einer Guinier-Auswertung [71] der rein resonanten Streukurven ein Trägheitsradius von ungefähr 3 nm zugeordnet werden. iv) Die kompakten Domänen verursachen ein Maximum in der Kratky-Darstellung der Streukurven. Mit der Lage des Maximums ergibt sich je nach Modell ein R_g von 2 nm – 4 nm.

Die Ergebnisse der Guinier-Auswertung [71] der rein resonanten Streukurven beruhen nicht auf der Annahme bestimmter Modelle, liefern jedoch Ergebnisse die eher in Verbindung mit den Modellen von BURCHARD [83] und DOBRYNIN et al. [17] gebracht werden als mit dem Modell einer monodispersen Kugel [73]. Die Trägheitsradien, die mit dem Kugelmodell gewonnen werden, sind durchweg signifikant kleiner. Die Berechnung der Trägheitsradien nach DOBRYNIN et al. [17] beruht auf den Ergebnissen aus molekular dynamischen Simulationen von Perlenketten. Die Gleichung, die aus dem Formfaktor eines nicht-statistisch verzweigten ABC-Polykondensats [83] zur Berechnung der Trägheitsradien hergeleitet wurde (Gleichung 5.2) liefert für hohe Verzweigungsgrade ($\Gamma \ll 0,1$) eine erstaunliche

Übereinstimmung mit dem von DOBRYNIN et al. [17] angegebenen Zusammenhang zwischen dem Trägheitsradius und der Lage des Maximums.

An den vorgestellten Daten der SAXS-Experimente fällt auf, dass sich die Kurvenverläufe aller sechs Proben bemerkenswert ähnlich sind. Auch die Streukurve der Probe H-031, die anscheinend aus aggregierten Polyacrylatketten besteht, zeigt in den SAXS-Experimenten keine nennenswerten Unterschiede zu den anderen Proben. Daher wird eine Probe herausgegriffen um daran eine detaillierte Diskussion der Experimente exemplarisch fortzusetzen.

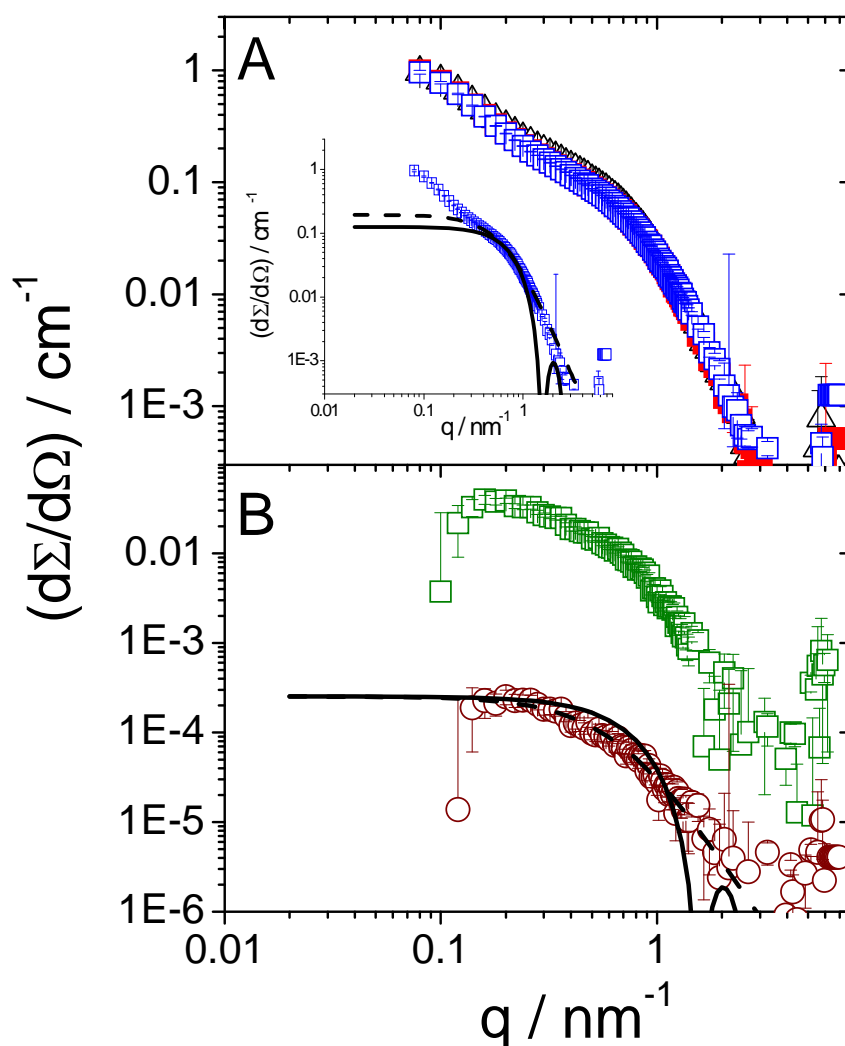


Abbildung 5.4: (A) Die energieabhängigen Streukurven der Probe H-034 bei 12 400 eV (Δ), 13 025 eV (\blacksquare) und 13 035 eV (\square). Das Inlet zeigt den Formfaktor einer monodispersen Kugel [73] mit einem Trägheitsradius von 2,2 nm (---) und den Formfaktor eines nicht-statistisch verzweigten ABC-Polykondensats [83] mit einem Trägheitsradius von 3,4 nm und einem Verzweigungsgrad von $\Gamma = 0,005$ (-- --). Die Modellformfaktoren sind entlang der Ordinate verschoben. (B) Kreuzterm (\square) nach Gleichung 7.48 und rein resonante Streukurve (\circ) nach Gleichung 7.51. Die Modellformfaktoren sind die gleichen wie in (A), allerdings mit einer anderen Verschiebung entlang der Ordinate.

In Abbildung 5.4 A sind die Streukurven von Probe H-034, die bei Energien von 12 400 eV, 13 025 eV und 13 035 eV gemessen sind, aufgetragen. Die Abbildung 5.4 B zeigt die Streukurve, die an der Pb-L_{III}-Kante bei 13 035 eV gemessen ist, eine separierte Streukurve nach Gleichung 7.48 aus Kapitel 7.2.5 sowie die rein resonante Streukurve nach Gleichung 7.51 aus Kapitel 7.2.5.

In Abbildung 5.4 A sind die bei unterschiedlichen Energien gemessenen Streukurven kaum voneinander zu unterscheiden. Obwohl die Daten nur mit kleinen Fehlern behaftet sind führt die Fehlerfortpflanzung im Zuge der wiederholten Differenzbildung zur Ermittlung der rein resonanten Streukurve (Abbildung 5.4 B) zu teilweise erheblichen Fehlern im vorderen und hinteren q -Bereich. Auch die wenig ausgeprägte Einbuchtung im Bereich $0,1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,3 \text{ nm}^{-1}$ die bei den Streukurven in Abbildung 5.4 A zu sehen ist, ist nach der Differenzbildung nicht mehr erkennbar.

Die rein resonante Streukurve in Abbildung 5.4 B kann durch den Formfaktor des vorgestellten ABC-Polykondensats [83] beschrieben werden, während der Formfaktor einer monodispersen Kugel [73] den Kurvenverlauf nicht so gut beschreibt, da er zu steil abfällt. Beide Formfaktoren sind ungeeignet die Streukurve bei 13 035 eV aus Abbildung 5.4 A für $q \leq 0,4 \text{ nm}^{-1}$ zu beschreiben. Sie bilden nur das starke Abklingen der Streuintensität genügend gut ab und ermöglichen die Diskussion der Lage des Maximums in der Kratky-Darstellung.

5.2.1 Modellrechnungen

Die Streukurve der Probe H-034 wird einer *non linear least squares*-Anpassung (NLS-Anpassung) mit zwei verschiedenen Formfaktoren für Perlenketten unterzogen. Der literaturbekannte Perlenkettenformfaktor von SCHWEINS und HUBER [18] wurde schon für die NLS-Rechnungen in Kapitel 4.1.3 verwendet. Das Modell [18] besteht aus einem Gerüst von Stäben, die an den Endpunkten so miteinander verknüpft sind, dass die Bindungswinkel an den Verbindungsstellen keinen Einschränkungen unterliegen, d.h. die Stäbe bilden eine *Freely Jointed Chain* (FJC). An jeden Verbindungspunkt und an den beiden Endpunkten des Gerüsts werden Perlen platziert, wobei die Perlen durch eine monodisperse Kugel repräsentiert werden. Durch die Anzahl der Perlen ist auch die Anzahl der Stäbe die das Gerüst bilden festgelegt. Die in das Modell einflussenden Größen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Der Perlenkettenformfaktor von SCHWEINS und HUBER [18] soll im folgenden mit „Modell-1“ bezeichnet werden.

Tabelle 5.4: Modellparameter des Perlenkettenformfaktors von SCHWEINS und HUBER [18].

Anzahl der Perlen	Anzahl der Stäbe	Länge des Stabes	Radius der Perle	Kontrast des Stabes	Kontrast der Perle
M	N = M-1	A	R _P	m _R	m _P

Im Rahmen der NLS-Anpassung wird die Anzahl der Perlen vorgegeben. Die Länge des Stabes, der Radius der Perle, der Kontrast des Stabes und der Kontrast der Perle sind die durch NLS-Rechnung anzupassenden Parameter. Der Formfaktor dieser Perlenkette ist durch folgende Gleichung gegeben [18]:

$$P_1(q) = \frac{I_1(q)}{I_1(q=0)} \quad (5.3 \text{ a})$$

$$= \frac{|A_{P,1}(q)|^2 + |A_{S,1}(q)|^2 + |A_{P,1}(q)| \cdot |A_{S,1}(q)|}{(M \cdot m_P + N \cdot m_R)^2}$$

$$I_1(q) = P_1(q) \cdot I_1(q=0)$$

$$= P_1(q) \cdot (M \cdot m_P + N \cdot m_R)^2 \quad (5.3 \text{ b})$$

$$= |A_{P,1}(q)|^2 + |A_{S,1}(q)|^2 + |A_{P,1}(q)| \cdot |A_{S,1}(q)|$$

In Gleichung 5.3 ist $|A_{P,1}|^2$ der Streubeitrag der Korrelation Perle-Perle, $|A_{S,1}|^2$ ist der Streubeitrag der Korrelation Stab-Stab und $|A_{P,1}| \cdot |A_{S,1}|$ ist der Streubeitrag der Korrelation Perle-Stab, der aus der Überlagerung der Streuamplituden von Perle und Stab stammt.

Sowohl RUBINSTEIN et al. [14] als auch HEITZ et al. [84] gaben Formfaktoren für Perlenketten an. Beide Autoren vernachlässigten jedoch den Streubeitrag der Segmente, die die Perlen verbinden. Die Normierung erfolgt durch den Term im Nenner von Gleichung 5.3. Die Intensität bei $q=0$ ist gleich der quadrierten Summe der streuenden Partikel, da in Vorwärtsrichtung alle Amplituden in Phase sind. Jeder Summand wird dabei mit seinem Kontrast gewichtet.

Der modifizierte Formfaktor geht ebenfalls von einer FJC aus starren Stäben als Gerüst aus. Anders als im Modell-1 [18] werden in diesem Modell aber nicht alle Verbindungspunkte mit Perlen besetzt. Die Skizzen in Abbildung 5.5 verdeutlichen den Unterschied.

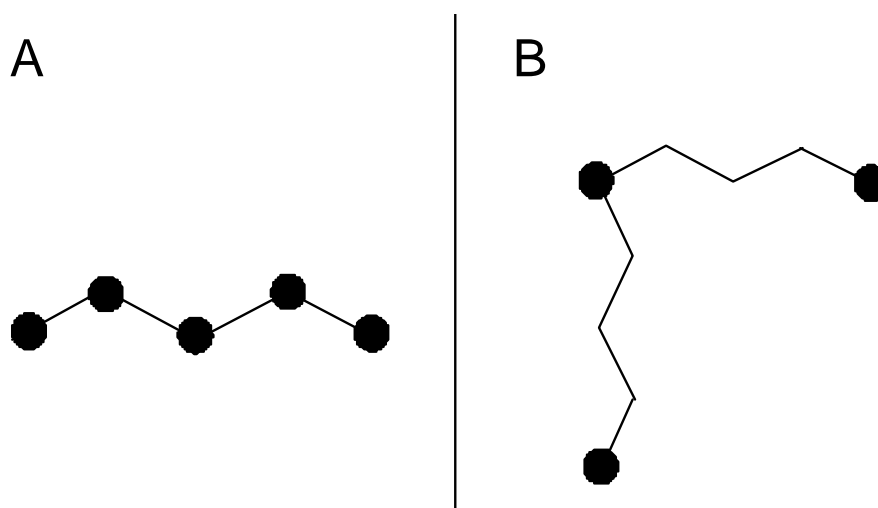


Abbildung 5.5: (A) Modell einer Perlenkette nach SCHWEINS und HUBER [18]. (B) Modell des im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Formfaktors. Beide Modelle zeichnen sich dadurch aus, dass die Bindungswinkel benachbarter Stäbe keinerlei Einschränkung unterliegen.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Formfaktor modelliert den Abstand zwischen den Perlen nicht durch starre Stäbe sondern durch FJC-artige Segmente aus starren Stäben. Wie auch im Modell-1[18] sind im modifizierten Formfaktor die Perlen regelmäßig entlang der Kontur des Gerüsts angeordnet, d.h. jedes FJC-Segment besteht aus der gleichen Anzahl an Stäben. Dem starren Abstand A zweier benachbarter Perlen entspricht im modifizierten Modell die Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fadenendenabstand einer FJC-Domäne (Gleichung 2.3, Kapitel 2.1.1). Der Vorteil des neuen Modells, das im folgenden als „Modell-2“ bezeichnet werden soll, liegt darin, dass für die Polymerkette zwischen den Perlen knäuelartiges Verhalten zugelassen wird. Die Modellparameter sind Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Modellparameter des modifizierten Perlenkettenformfaktors.

Anzahl der Perlen	Anzahl der Stäbe/Segment	Kontrast des Stabes	Radius der Perle
M	d	m_R	R_P
Anzahl aller Stäbe	Konturlänge des Gerüsts	Kontrast der Perle	Länge des Stabes
$N = (M-1) \cdot d$	$L_K = N \cdot A_K$	m_P	A_K

Wie der Perlenkettenformfaktor Modell-1 [18] lässt sich auch das modifizierte Modell durch die Summe dreier Streubeiträge schreiben. Die Normierung erfolgt durch den gleichen Ausdruck wie in Gleichung 5.3.

$$\begin{aligned}
P_2(q) &= \frac{I_2(q)}{I_2(q=0)} \\
&= \frac{|A_{P,2}(q)|^2 + |A_{S,2}(q)|^2 + |A_{P,2}(q)| \cdot |A_{S,2}(q)|}{(M \cdot m_P + N \cdot m_R)^2}
\end{aligned} \tag{5.4 a}$$

$$\begin{aligned}
I_2(q) &= P_2(q) \cdot (M \cdot m_P + N \cdot m_R)^2 \\
&= |A_{P,2}(q)|^2 + |A_{S,2}(q)|^2 + |A_{P,2}(q)| \cdot |A_{S,2}(q)|
\end{aligned} \tag{5.4 b}$$

Für den Selbstterm der Perlen erhält man:

$$\begin{aligned}
&|A_{P,2}(q)|^2 \\
&= 2 \cdot P_K(q) \cdot m_P^2 \cdot \left(\frac{M}{2} - \frac{M}{1 - (s(q \cdot A_K))^d} - \frac{[1 - (s(q \cdot A_K))^{M \cdot d}] \cdot (s(q \cdot A_K))^d}{[1 - (s(q \cdot A_K))^d]^2} \right)
\end{aligned} \tag{5.5}$$

$$s(q \cdot A_K) = \frac{\sin(q \cdot A_K)}{q \cdot A_K}$$

In Gleichung 5.5 ist $P_K(q)$ der Formfaktor einer monodispersen Kugel [73]. Die Terme in den Klammern sind ein Korrelationsfaktor, der die Streubeiträge unterschiedlich weit voneinander entfernter Kugeln berücksichtigt. Im Selbstterm der Perlen in Modell-1 hat der Parameter d immer den Wert $d = 1$. Das liegt daran, dass benachbarte Perlen in Modell-1 nur durch einen Stab voneinander getrennt sind.

Der Selbstterm der Stäbe bleibt unverändert, d.h. es gilt der Ausdruck wie ihn SCHWEINS und HUBER [18,85] verwendet haben:

$$\begin{aligned}
&|A_{S,2}(q)| \\
&= 2 \cdot N \cdot \left(a_s(q) - 2 \cdot \left(\frac{\sin(q \cdot A_K/2)}{q \cdot A_K} \right)^2 + \left(2 \cdot N \cdot \frac{(a_s(q))^2}{1 - s(q \cdot A_K)} \right) \right. \\
&\quad \left. - 2 \cdot (a_s(q))^2 \cdot \frac{1 - (s(q \cdot A_K))^N}{(1 - s(q \cdot A_K))^N} \right)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

In Gleichung 5.6 ist $a_s(q)$ die Streuamplitude eines einzelnen Stabes [18,85]. Die Integration erfolgt über die gesamte Stablänge A_K . Im Selbstterm der Stäbe nach Modell-1 erfolgt die Integration hingegen nur über die Stablänge die über den Perlenradius hinausgeht. Da die Anzahl der Stäbe in Modell-2 sehr viel größer ist als die Anzahl der Perlen ist dieses Vorgehen gerechtfertigt.

$$a_s(q) = \frac{\int_0^{A_K \cdot q} \frac{\sin(x)}{x} dx}{q \cdot A_K} \quad (5.7)$$

Der Kreuzterm ist in Modell-2 durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned} & |A_{P,2}(q)| \cdot |A_{S,2}(q)| \\ &= 12 \cdot m_R \cdot m_P \cdot a_K(q) \cdot a_S(q) \\ & \times \left(\frac{M-1}{1-s(q \cdot A_K)} - \frac{M \cdot (s(q \cdot A_K))^N}{1-s(q \cdot A_K)} + \frac{(s(q \cdot A_K))^N}{1-s(q \cdot A_K)} - \sum_{k=0}^{N-1} \left[(s(q \cdot A_K))^k \cdot \text{floor}\left(\frac{k}{d}\right) \right] \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

In Gleichung 5.8 ist $a_K(q)$ die Streuamplitude einer Kugel [73]. Sie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$a_K(q) = 3 \cdot \left(\frac{\sin(q \cdot R_P) - (q \cdot R_P) \cdot \cos(q \cdot R_P)}{(q \cdot R_P)^3} \right) \quad (5.9)$$

Wie in Gleichung 5.5 ist der Term in der zweiten Zeile von Gleichung 5.8 ein Korrelationsfaktor der die Amplituden unterschiedlich weit voneinander entfernter Perlen und Stäbe kombiniert. SCHWEINS und HUBER [18] konnten einen analytischen Ausdruck für die Korrelationen von M Perlen mit $N = M-1$ Stäben angeben, da die Anzahl der Stäbe von der Anzahl der Perlen abhängt. Im Fall Formfaktors von Modell-2 ist dies nicht möglich gewesen. Die korrekte Gewichtung der Amplituden wird durch den Summenausdruck in der Klammer anhand des Terms $\text{floor}(k/d)$ gewährleistet. Dies ist eine Funktion, die dem Quotienten zweier Zahlen k und d die nächstniedrige ganze Zahl zuordnet. So ergibt $\text{floor}(14/5) = 2$ und $\text{floor}(14/6) = 2$. Unter *Maple 9.5* wird diese Funktion durch die Eingabe „floor“ aufgerufen.

In Abbildung 5.6 sind einige Modellkurven des modifizierten Formfaktors aufgetragen, deren Trägheitsradius $R_{g, \text{Modell}}$ nach Gleichung 5.10 berechnet wird. Die Parameter der Modellkurven sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

$$R_{g, \text{Modell}} \approx \sqrt{\frac{N}{6}} \cdot A_K \quad (5.10)$$

Tabelle 5.6: Parameter der modifizierten Perlenkettenformfaktoren aus Abbildung 5.6. Der Trägheitsradius R_g wird mit einer Guinier-Auswertung [71] der Modellkurven im Bereich $0,001 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,01 \text{ nm}^{-1}$ berechnet, der Trägheitsradius $R_{g, \text{Modell}}$ wird nach Gleichung 5.10 berechnet.

	M	d	N	R_P / nm	A_K / nm	m_P	m_R	R_g / nm	$R_{g, \text{Modell}} / \text{nm}$
M-01	4	100	300	3,0	4,2	285	16	30,1	29,7
M-02	8	43	301	3,0	4,2	285	16	30,0	29,7
M-03	12	27	297	3,0	4,2	285	16	29,7	29,5
M-04	12	27	297	3,0	4,2	285	32	29,5	29,5
M-05	8	45	315	3,0	4,2	285	16	29,3	29,0
M-06	8	41	287	3,0	4,2	285	16	30,6	30,4
M-07	8	43	301	3,0	8,4	285	16	57,5	59,5
M-08	8	86	595	3,0	4,2	285	16	41,5	41,8

Wie aus Abbildung 5.6 A hervorgeht, fällt die Streuintensität ab $q \geq 0,4 \text{ nm}^{-1}$ bei konstantem Verhältnis m_P/m_R mit steigender Perlenanzahl steiler ab. Wird bei konstanter Perlenanzahl der Kontrast des Stabes verdoppelt, ist das Absinken weniger ausgeprägt. Da die Anzahl der Stäbe/Segment d nur ganzzahlige Werte annehmen kann, unterscheidet sich die Gesamtzahl der gerüstbildenden Stäbe je nach Perlenanzahl um ungefähr $\pm 5\%$. Die Kurven M-05 und M-06 in Abbildung 5.6 B lassen jedoch kaum Unterschiede in ihrem Verlauf erkennen obwohl die Anzahl der Stäbe in M-05 10% größer ist als in M-06. Wird bei gleicher Konturlänge des Gerüsts die Länge eines Stabes verdoppelt, so resultiert daraus eine deutlicher ausgebildete Schulter im Kurvenverlauf. Die Oszillationen, die in einigen Modellkurven bei $q \geq 1,0 \text{ nm}^{-1}$ auftreten sind umso weniger ausgeprägt, je höher der Gesamtkontrast der Stäbe wird. Dabei ist unerheblich ob bei ansonsten gleichen Parametern der Kontrast des einzelnen Stabes oder die Gesamtzahl der Stäbe erhöht wird. Aus Tabelle 5.6 geht außerdem hervor, dass die Abschätzung der Trägheitsradien nach Gleichung 5.10 sehr gut mit den nach einer Guinier-Auswertung [71] ermittelten Trägheitsradien übereinstimmt.

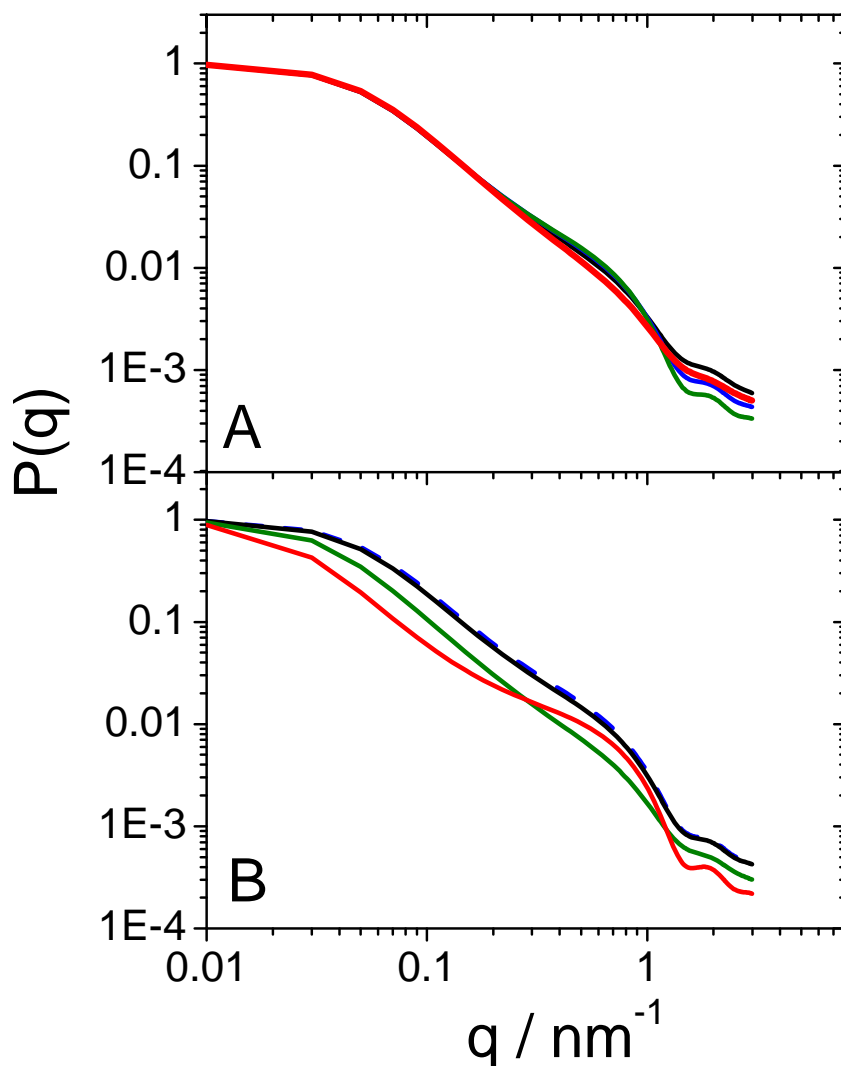


Abbildung 5.6: Modellkurven des Perlenkettenformfaktors nach Modell-2, deren Parameter in Tabelle 5.6 zusammengefasst sind. (A) Formfaktoren von M-01 (4 Perlen, —), M-02 (8 Perlen, —), M-03 (12 Perlen, —) und M-04 (12 Perlen, —). Die Kurven M-01, M-02 und M-03 unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der Perlen. Im Modell der Kurve M-04 ist der Kontrast des Stabes doppelt so groß wie in den vorhergehenden Kurven. (B) Das Gerüst von Modell M-05 (—) besteht aus $N = 315$ Stäben, das Gerüst von M-06 (—) besteht aus $N = 287$ Stäben. Das Gerüst von Modell M-07 (—) besteht aus $N = 301$ Stäben der Länge $A_K = 8,4$ nm, das Gerüst von Modell M-08 (—) besteht aus $N = 595$ Stäben der Länge $A_K = 4,2$ nm. Alle vier Modelle sind Perlenketten mit 8 Perlen.

Den NLS-Anpassungen liegt mathematisch die Minimierung der Fehlerquadratsumme χ^2 nach Gleichung 5.11 zugrunde:

$$\chi^2 = \sum_q (I_M(q) - I_E(q))^2 \equiv \text{Minimum} \quad (5.11)$$

Da die Streukurven der SAXS-Experimente nicht normiert sind (siehe Kapitel 5.2) werden die NLS-Anpassungen nicht mit den normierten Formfaktoren durchgeführt. Darum stehen in Gleichung 5.11 nicht die Formfaktoren der Modelle und der experimentelle Formfaktor, sondern die experimentellen Streuintensitäten $I_E(q)$ und Intensitäten der Modellformfaktoren $I_1(q)$ und $I_2(q)$ aus den Gleichungen 5.3 b und 5.4 b.

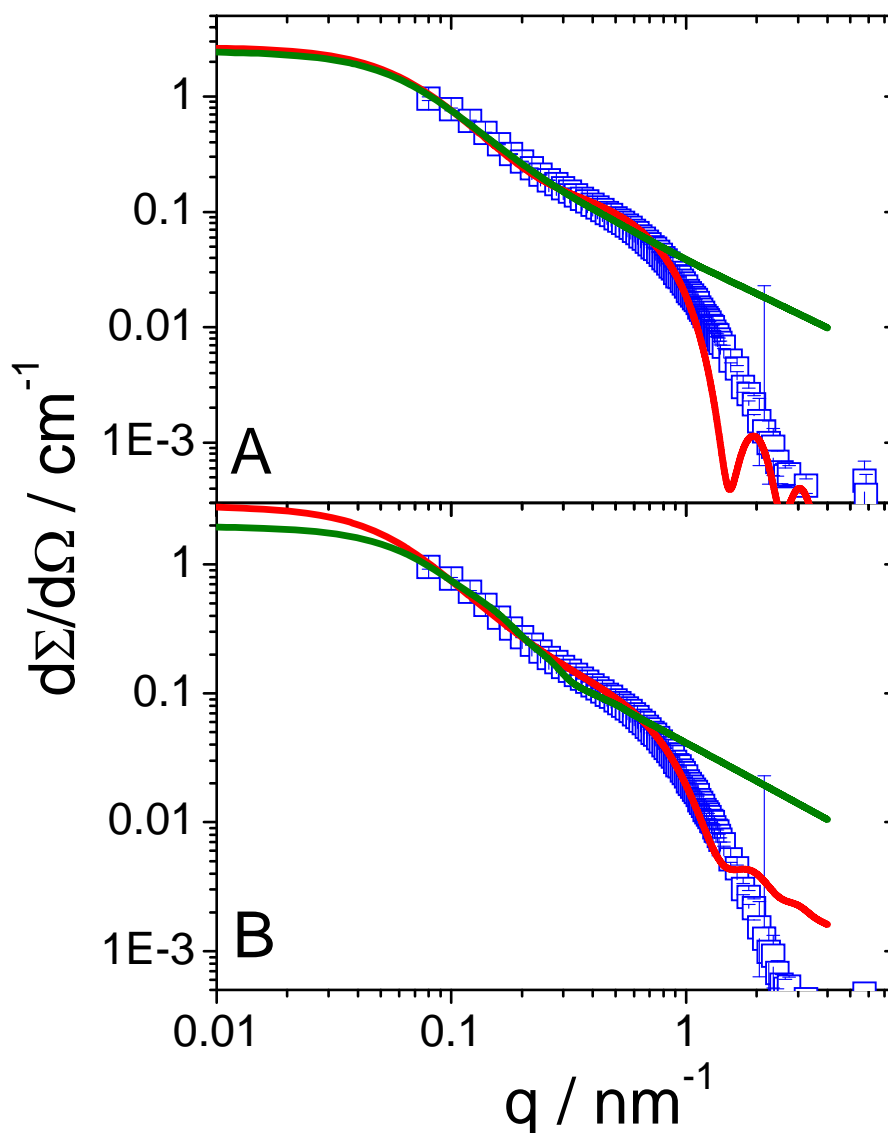


Abbildung 5.7: Anpassung des Perlenkettenformfaktors nach Modell-1 [18] (—) und des Perlenkettenformfaktors nach Modell-2 (—) an die Streukurve der Probe H-034, die bei einer Energie von 13 035 eV gemessen wurde. (A) Perlenketten mit 12 Perlen. (B) Perlenketten mit 2 Perlen. Die Ergebnisse der NLS-Anpassungen sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

In Abbildung 5.7 sind vier NLS-Anpassungen der Streukurve H-034 bei 13 035 eV gezeigt. Die Perlenkettenformfaktoren nach Modell-1 [18] sowie nach Modell-2 werden zwischen $0,08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 1,26 \text{ nm}^{-1}$ an die experimentellen Daten angepasst.

Die anzupassenden Parameter sind für beide Modelle der Perlenradius R_P , der Kontrast der Perle m_P und der Kontrast des Stabes m_R . Für die Stablänge A_K wird die von SCHWEINS et al. [6] ermittelte Kuhnlänge $A_K = 4,2$ nm von NaPA in 1,5 M NaCl-Lösung verwendet. Die Ergebnisse der NLS-Anpassungen sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Die Ergebnisse der NLS-Anpassungen an die bei einer Energie von 13 035 eV gemessene Streukurve der Probe H-034. Die anzupassenden Größen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die Trägheitsradien werden mit einer Guinier-Auswertung [71] im Bereich $0,01 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,02 \text{ nm}^{-1}$ ermittelt. Der Trägheitsradius aus dem SLS-Experiment beträgt 23,8 nm (Tabelle 5.1).

Ergebnisse der Anpassung an den Perlenkettenformfaktor nach Modell-1 [505]							
M	N	A / nm	* R_P / nm	* m_P	* m_R	χ	R_g / nm
2	1	48	11,19	0,409	0,587	0,119	19,9
4	3	34	6,57	0,168	0,294	0,127	22,8
6	5	26	4,00	0,091	0,200	0,111	22,5
8	7	22	3,10	0,054	0,160	0,113	22,6
10	9	20	2,67	0,031	0,141	0,124	23,2
12	11	18	2,32	0,017	0,124	0,129	23,1
Ergebnisse der Anpassung an den Perlenkettenformfaktor nach Modell-2							
M	N	A_K / nm	* R_P / nm	* m_P	* m_R	χ	R_g / nm
2	192	4,2	3,03	0,224	$6,45 \cdot 10^{-3}$	0,098	26,0
4	192	4,2	2,97	0,162	$5,22 \cdot 10^{-3}$	0,110	24,8
6	190	4,2	2,95	0,136	$4,35 \cdot 10^{-3}$	0,119	24,4
8	189	4,2	2,95	0,121	$3,54 \cdot 10^{-3}$	0,128	24,2
10	189	4,2	2,96	0,112	$2,76 \cdot 10^{-3}$	0,137	24,2
12	187	4,2	2,97	0,105	$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,145	24,0

Aus Abbildung 5.7 geht hervor, dass die Anpassung an das Modell-1 [18] den starken Abfall der Streuintensität ab $q \geq 0,7 \text{ nm}^{-1}$ viel schlechter wiedergibt als Modell-2. Trotzdem sind die Fehlerquadratsummen der beiden Modelle für die gleiche Anzahl von Perlen nur wenig unterschiedlich wie die Werte in Tabelle 5.7 zeigen. Der Grund hierfür ist, dass der Betrag der Fehlerquadratsumme von den Wertepaaren im vorderen q -Bereich dominiert wird. In diesem Bereich wird der Verlauf der Streukurve durch die Segmente zwischen den Perlen bestimmt. Durch die Anpassung mit dem Modell von SCHWEINS und HUBER [18] wird aus diesem Grund der Stab-Charakter der Perlenkette ab $q \geq 0,7 \text{ nm}^{-1}$ überbewertet. Die Anpassung an den modifizierten Perlenkettenformfaktor, der den Bereich zwischen den

Perlen als FJC modelliert, liefert eine bessere Übereinstimmung mit dem Verlauf der experimentellen Streudaten. Die Kratky-Darstellung der Daten aus Abbildung 5.7 verdeutlicht diesen Sachverhalt in Abbildung 5.8.

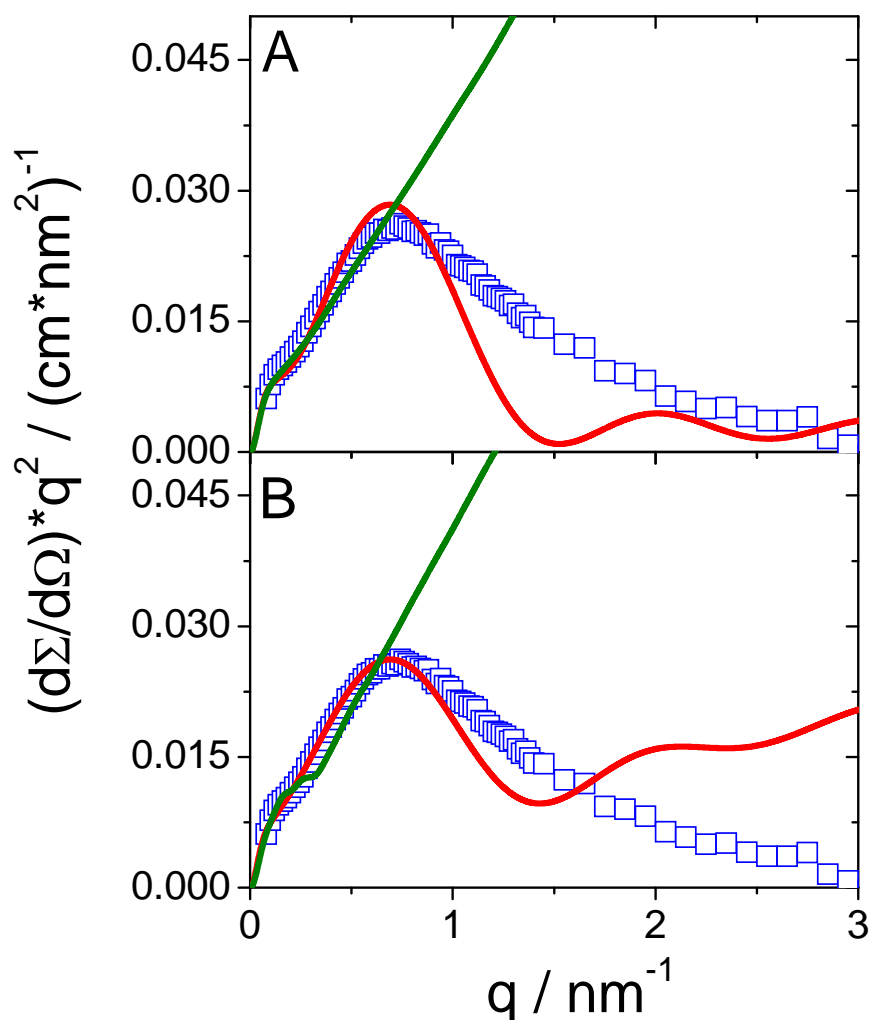


Abbildung 5.8: Kratky-Darstellung der Daten aus Abbildung 5.7. (A) Perlenketten mit 12 Perlen. (B) Perlenketten mit 2 Perlen.

Die experimentellen Daten ergeben mit einer Perlenkette nach Modell-2 mit 2 Perlen ein kleineres χ^2 als eine Perlenkette mit 12 Perlen nach dem gleichen Modell. Die Lage des Maximums in der Kratky-Darstellung wird nicht von der Perlenanzahl beeinflusst. Die nach dem Modell-1 [18] angepassten Streukurven zeigen in der Kratky-Darstellung kein Maximum. Das liegt daran, dass in diesem Modell die stabförmige Komponente überbewertet wird.

Mit zunehmender Perlenanzahl steigen die Werte der Fehlerquadratsumme für beide Modelle. Das Modell-1 [18] liefert abnehmende Perlenradien mit steigender Perlenanzahl während die Perlenradien nach Modell-2 um einen Wert von $R_P \approx 3$ nm schwanken und

vergleichbar mit den in Kapitel 5.2 nach verschiedenen Methoden ermittelten Trägheitsradien der kompakten Domänen sind. Die Trägheitsradien der Modellkurven besitzen Werte von $19,9 \text{ nm} \leq R_g \leq 26,0 \text{ nm}$ und zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $23,8 \text{ nm}$ (siehe Tabelle 5.1). In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse der NLS-Rechnungen gegen die Perlenanzahl aufgetragen.

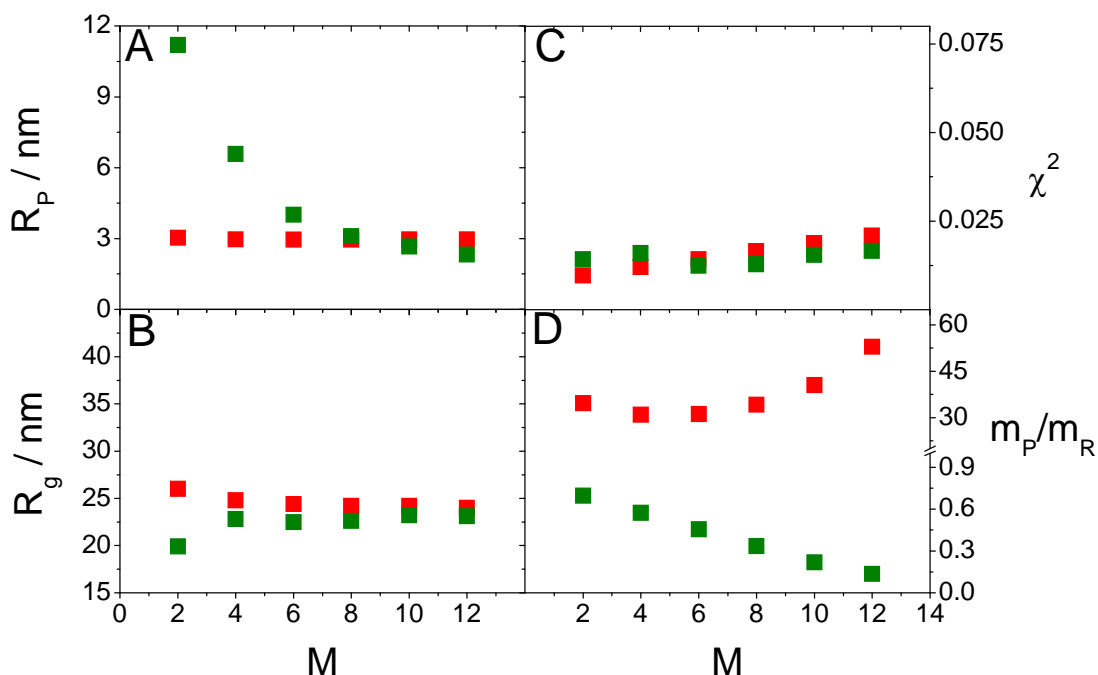


Abbildung 5.9: Auftragung der Perlenradien R_p (A), der Trägheitsradien R_g (B), der Fehlerquadratsumme χ^2 (C) und des Verhältnisses des Kontrasts der Perlen zum Kontrast der Stäbe m_p/m_R (D) gegen die Perlenanzahl M für die NLS-Anpassungen mit dem Modell-1 (■) [18] und für das Modell-2 (■).

In Abbildung 5.10 sind die Werte der Fehlerquadratsumme aufgetragen die für den modifizierten Formfaktor erhalten werden, wenn der Kontrast einer Perle und der Kontrast eines Stabes gegenüber den optimalen Werten $*m_p$ und $*m_R$ aus Tabelle 5.7 verändert werden. Durch die Auftragung soll gezeigt werden, dass die aus den NLS-Rechnungen gewonnenen Werte tatsächlich das beste Ergebnis darstellen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, vergrößert sich der Betrag der Fehlerquadratsumme beträchtlich sobald für den Kontrast Werte gewählt werden die um einige Prozentpunkte vom optimalen Ergebnis abweichen. Für den Radius der Perlen wurde auf diese Rechnung verzichtet, da unabhängig von der Perlenanzahl Radien von $R_p \approx 3 \text{ nm}$ ermittelt wurden. Ähnliche Werte ergeben sich mit anderen Methoden, wie in Kapitel 5.2 schon diskutiert wurde.

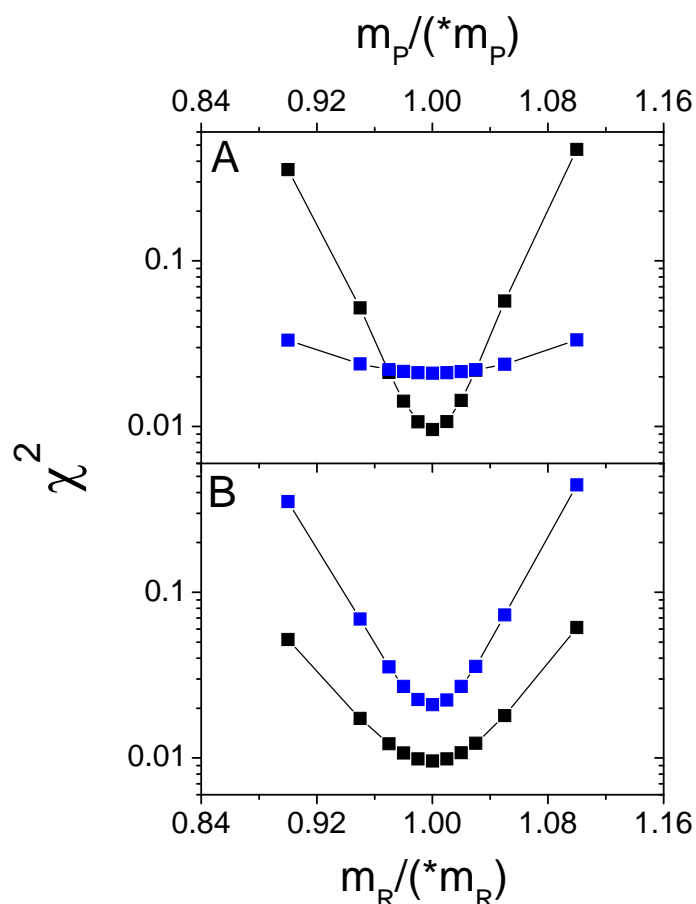


Abbildung 5.10: Auftragung der Fehlerquadratsumme gegen die Änderung des Kontrasts der Perle (A) und gegen die Änderung des Kontrasts des Stabes (B) gegenüber den optimalen Ergebnissen der NLS-Anpassungen mit dem Modell-2. (■) Perlenkette mit 2 Perlen, (■) Perlenkette mit 12 Perlen.

In Abbildung 5.11 sind die SAXS-Daten und die Modellkurven der NLS-Anpassungen der Proben H-034 und H-029 zum Vergleich gemeinsam aufgetragen. Die Ergebnisse der NLS-Rechnungen sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Die Streudaten der Proben H-029 und H-034 sind einander sehr ähnlich wie aus Abbildung 5.11 hervorgeht. Die in Tabelle 5.8 zum Vergleich zusammengefassten Daten der NLS-Anpassungen zeigen, dass die Radien der Perlen für beide Proben fast gleich sind, die Differenz beträgt weniger als 10%. Lediglich der Kontrast des Stabes und der Kontrast der Perle weichen stärker voneinander ab und auch der Wert der Fehlerquadratsumme ist für die Probe H-029 etwas kleiner. Das kann aber damit erklärt werden, dass die Streukurve der Probe H-029 bei annähernd gleichem Verlauf etwas tiefer liegt als die Streukurve der Probe H-034. Der Wert der Fehlerquadratsumme nimmt mit steigender Perlenanzahl zu wie es schon im Fall von Probe H-034 beobachtet werden konnte.

Tabelle 5.8: Die Ergebnisse der NLS-Anpassungen mit Formfaktor nach Modell-2 an die bei einer Energie von 13 035 eV gemessenen Streukurven der Proben H-029 und H-034. Die anzupassenden Größen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die Trägheitsradien werden mit einer Guinier-Auswertung [71] im Bereich $0,01 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0,02 \text{ nm}^{-1}$ ermittelt. Der Trägheitsradius aus dem SLS-Experiment beträgt 28,0 nm für die Probe H-029 und 23,8 nm für die Probe H-034 (Tabelle 5.1).

Ergebnisse der Anpassung für die Probe H-029							
M	N	A_K / nm	$*R_P / \text{nm}$	$*m_P$	$*m_R$	χ	R_g / nm
2	306	4,2	2,82	0,185	$3,81 \cdot 10^{-3}$	0,074	32,2
12	308	4,2	2,79	0,082	$1,73 \cdot 10^{-3}$	0,107	30,4
Ergebnisse der Anpassung für die Probe H-034							
M	N	A_K / nm	$*R_P / \text{nm}$	$*m_P$	$*m_R$	χ	R_g / nm
2	192	4,2	3,03	0,224	$6,45 \cdot 10^{-3}$	0,098	26,0
12	187	4,2	2,97	0,105	$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,145	24,0

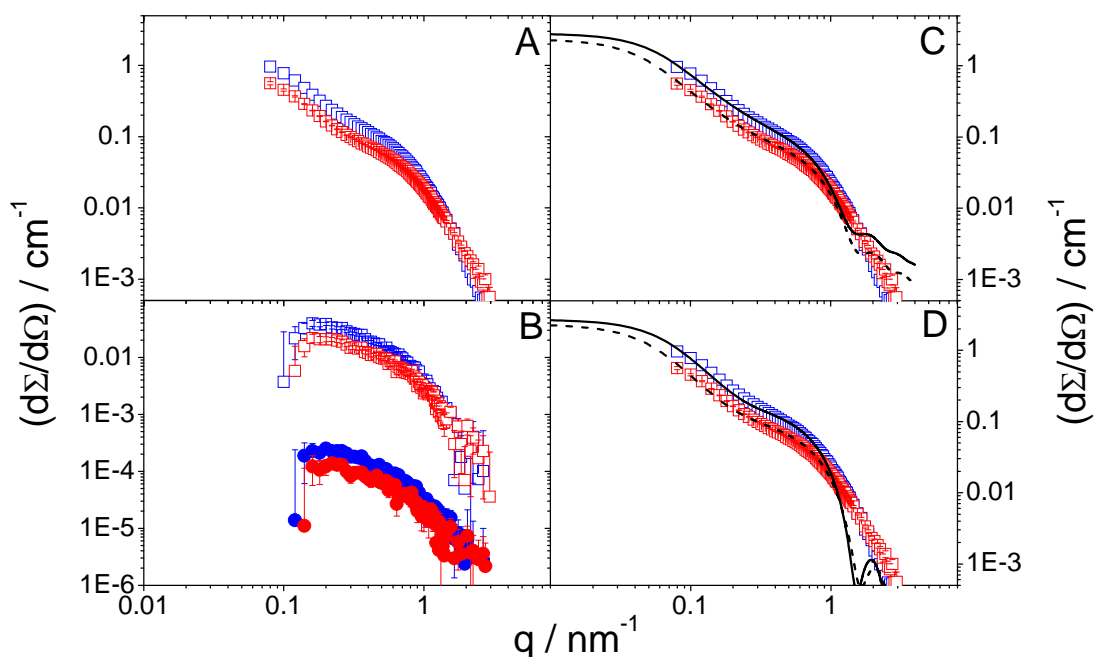


Abbildung 5.11: (A) Vergleich der Streukurven von Probe H-029 (□) und H-034 (□), die bei einer Energie von 13 035 eV gemessen worden sind. (B) Kreuzterme (□, □) nach Gleichung 7.48 und rein resonante Streukurve (●, ●) nach Gleichung 7.51. (C) Modellkurven des Perlenkettenformfaktors nach Modell-2 für Perlenketten mit 2 Perlen für die Proben H-029 (---) und H-034 (—). (D) Modellkurven des Perlenkettenformfaktors nach Modell-2 für Perlenketten mit 12 Perlen für die Proben H-029 (---) und H-034 (—).

Aus den vorgestellten Daten und NLS-Rechnungen geht hervor, dass nicht nur die Fehlerquadratsumme zur Beurteilung der Güte einer Anpassung herangezogen werden kann wenn unterschiedliche Modelle zur NLS-Anpassung verwendet werden. Das liegt daran, dass der Wert der Fehlerquadratsumme durch die Wertepaare im vorderen q-Bereich dominiert

wird. In diesem Bereich liefern aber beide Modelle vergleichbar gute Ergebnisse. Insbesondere in der Kratky-Darstellung der Streudaten von Probe H-034 fällt auf, dass die NLS-Anpassung nach Modell-1 [18] die die kompakten Domänen verbindenden Stäbe überbewertet. Die FJC-Segmente in Modell-2 sind flexibler als die starren Stäbe in Modell-1 und verursachen im Bereich $1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 2 \text{ nm}^{-1}$ einen stärkeren Abfall der Streuintensität.

Können die experimentellen Streukurven nicht auf $I(q=0)$ normiert werden, muss bei einem Vergleich der NLS-Anpassungen zweier Experimente noch die Lage der Streukurven zueinander mit in Betracht gezogen werden. Der Vergleich zwischen den Proben H-029 und H-034, deren Streukurven annähernd den gleichen Verlauf haben, macht dies deutlich. Die mit Modell-2 ermittelte Größe der kompakten Domänen stimmt gut mit den in Kapitel 5.2 anhand anderer Rechnungen gefundener Abmessungen der kompakten Domänen überein.

Ähnliche Ergebnisse wie die hier vorgestellten wurden von SCHWEINS, HUBER und GOERIGK [60,61,86] gefunden. Sie untersuchten NaPA in 0,01 M NaCl in der Gegenwart von Strontiumionen mit SAXS-Experimenten. Den Verlauf der Streukurven konnten sie mit dem Formfaktor einer Perlenkette [18] anpassen und fanden Perlenradien zwischen $15 \text{ nm} \leq R_p \leq 20 \text{ nm}$. HEITZ et al. [84,87] untersuchten das Natriumsalz der Polymethacrylsäure (NaPMA) in Gegenwart von Kupferionen bei unterschiedlichen Dissoziationsgraden der NaPMA mit SAXS-Experimenten. Sie beobachteten ein Maximum in der Kratky-Darstellung der Streukurven und ordneten den kompakten Domänen einen Radius von $\approx 1 \text{ nm}$ zu. Der Perlenkettenformfaktor, den HEITZ et al. [84,87] zur Interpretation der Streukurven verwendeten, vernachlässigt allerdings den Beitrag der Segmente, die die Perlen verbindet.

5.3 Quantitative ASAXS-Experimente

Aus den Kratky-Auftragungen der rein resonanten Streukurven kann nach einem von GOERIGK et al. [61] publiziertem Verfahren anhand von Gleichung 7.61 der Anteil der zweiwertigen Kationen ermittelt werden, die an die Polyacrylatketten angebunden sind. Abbildung 5.12 zeigt die Kratky-Darstellung der rein resonanten Streukurven der Proben H-029 und H-034. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Wie aus Tabelle 5.9 hervorgeht, sind zwischen 10-19% der in der Lösung vorhandenen Bleikationen an die Polyacrylate gebunden. Dabei werden 2,7-5,1% der Carboxylgruppen belegt. Das entspricht einer Ladungsabsättigung von 5,4-10,2%, da die Bleiionen zweifach positiv geladen sind.

Tabelle 5.9: Auflistung der Konzentrationen der Polyacrylsäure [NaPA], der in der Lösung vorhandenen Bleiionen $[Pb^{2+}]$, der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleiionen $[Pb^{2+}]^*$, dem Anteil der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleiionen $[Pb^{2+}]^*/[Pb^{2+}]$ und der Anteil der mit Bleiionen belegten Carboxylgruppen $[Pb^{2+}]^*/[NaPA]$.

Probe	[NaPA] / mM	$[Pb^{2+}]$ / mM	$[Pb^{2+}]^*$ / mM	$[Pb^{2+}]^*/[Pb^{2+}]$	$[Pb^{2+}]^*/[NaPA]$
H-029	7.20	1.65	0.196	0,12	0,027
H-030	6.45	1.65	0.204	0,12	0,032
H-031	3.33	1.00	0.150	0,15	0,045
H-034	6.18	1.65	0.317	0,19	0,051
H-037	4.84	1.25	0.162	0,10	0,033
H-038	5.80	1.65	0.231	0,14	0,040

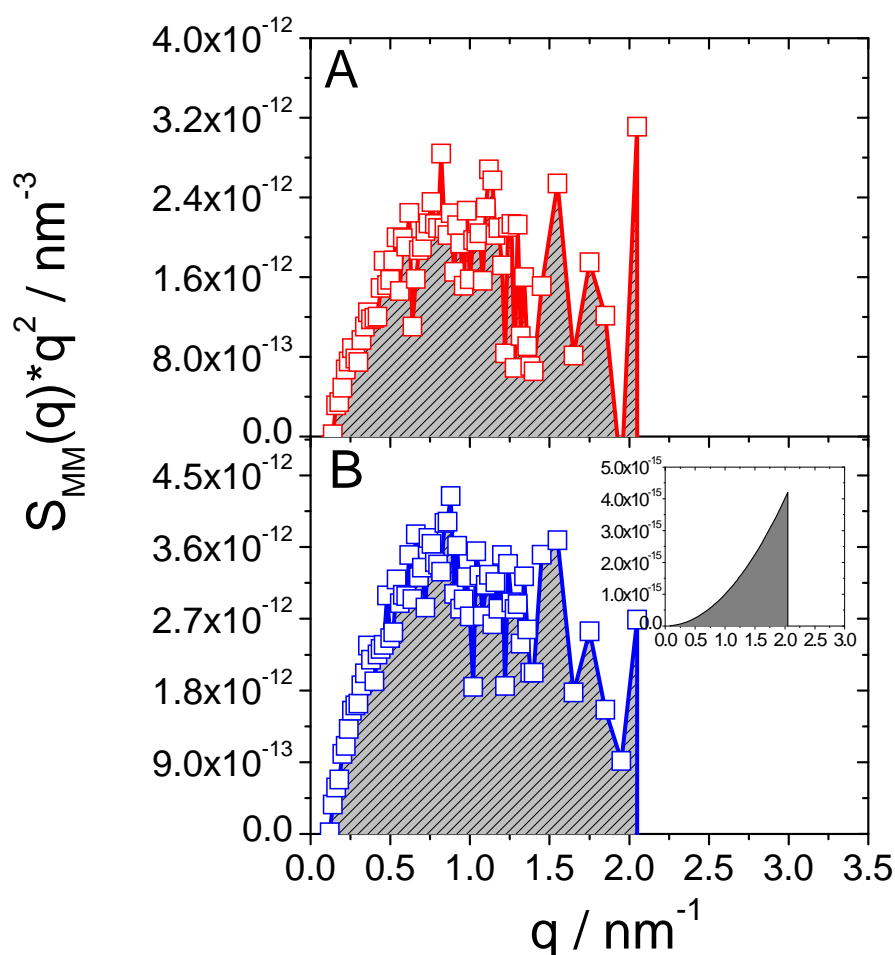


Abbildung 5.12: Kratky-Darstellung der rein resonanten Streukurven $S_{MM}(q)$ der Proben H-029 (A) und H-034 (B). Die Fläche unter den Kurven wird benötigt um nach Gleichung 7.61 den Anteil der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleiionen zu berechnen. Das Inlet in Abbildung B zeigt den Beitrag der ungebundenen Bleiionen im q -Bereich $0,08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 2,05 \text{ nm}^{-1}$.

Zur Berechnung der Werte in Tabelle 5.9 anhand von Gleichung 7.61 wird die Fläche unter den Kurven der Kratky-Darstellung der rein resonanten Streukurven für alle Proben in einem q -Bereich von $0,08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 2,05 \text{ nm}^{-1}$ ermittelt. Die Fläche im Bereich von $q = 0$ bis $q = 0,08 \text{ nm}^{-1}$ ist um den Faktor 10^3 geringer und kann deswegen vernachlässigt werden. Oberhalb von $q = 2,05 \text{ nm}^{-1}$ sind die Fehler der rein resonanten Streukurve so groß, dass eine korrekte Auswertung nicht mehr möglich ist. Deshalb stellen die in Tabelle 5.9 aufgeführten Werte die Mindestmenge der an die Polyacrylate gebundenen Bleikationen dar. Anhand von Gleichung 7.62 kann der Beitrag der ungebundenen Bleiionen zu der Fläche unterhalb der Kurven ermittelt werden. Er ist um den Faktor 10^3 geringer als der Beitrag der gebundenen Bleiionen. Das Inlet in Abbildung 5.12 B zeigt den Beitrag der ungebundenen Bleiionen im q -Bereich $0,08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 2,05 \text{ nm}^{-1}$.

GOERIGK et al. [61] ermittelten nach dem gleichen Verfahren den Anteil an Strontiumionen der an Polyacrylatketten in 0,01 M NaCl Lösung gebunden ist. Die an der $\text{Sr}^{2+}/\text{NaPA}$ -Phasengrenze durchgeführten Experimente zeigten, dass 9-23% der Strontiumionen an die Polyacrylate angebunden sind wobei 4-11% der Carboxylgruppen belegt sind. Der Anteil der mit Bleiionen belegten Carboxylgruppen ist in den hier vorgestellten Experimenten nur halb so groß.

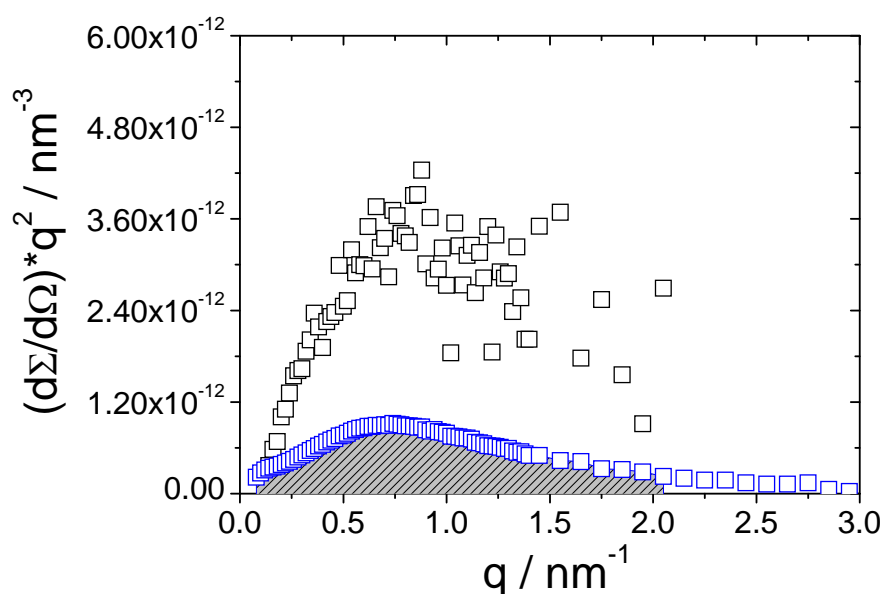


Abbildung 5.13: Kratky-Auftragung der bei 13 035 eV gemessenen Streukurve (□) von Probe H-034. Die bei 13 035 eV gemessene Streukurve wurde durch den Wert des Kontrastterms $|\Delta f_M(E)|^2 = 2855,45$ dividiert. Die Fläche unter der Kurve wird benötigt, um den Anteil der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleikationen abzuschätzen. Zum Vergleich ist die Kratky-Darstellung der rein resonanten Streukurve von Probe H-034 aus Abbildung 5.12 B ebenfalls gezeigt (□).

Für die Probe H-034 wurde untersucht, ob die Anzahl der gebundenen Bleiionen auch anhand von Gleichung 7.60 abgeschätzt werden kann. Um Kontrastterm mit den Gleichungen 7.43 b und 7.52 zu berechnen, müssen die Elektronendichte des Lösemittels ρ_{LM} und das Volumen eines einzelnen Bleikations V_M (Kapitel 7.2.6) bekannt sein. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass es sich bei dem Lösemittel um H_2O handelt. Die Werte für f' und f'' werden Tabelle 7.4 entnommen. Der Wert von $f_{0,M}$ entspricht der Elektronenanzahl eines zweifach positiv geladenen Bleikations.

Mit $f_{0,M} = 80$, $f' = -24,739$, $f'' = 3,939$, $V_M = 5,885 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ und $\rho_{LM} = 3,35 \cdot 10^2 \text{ nm}^{-3}$ [114] ergibt sich für $|\Delta f_M(E)|^2$ anhand von Gleichung 7.43 b und Gleichung 7.52 ein Wert von $|\Delta f_M(E)|^2 = 2855,45$ bei einer Energie von 13 035 eV. Die bei einer Energie von 13 035 eV gemessene Streukurve der Probe H-034 wird durch $|\Delta f_M(E)|^2$ dividiert und in der Kratky-Darstellung aufgetragen. Die Kratky-Darstellung ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Im q -Bereich von $0,08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 2,05 \text{ nm}^{-1}$ bestimmt man die Fläche unter dieser Kurve. Die Fläche wird in Gleichung 7.60 eingesetzt. Für die Konzentration der an die Polyacrylate gebundenen Bleiionen ergibt sich ein Wert von $[Pb^{2+}]^{\#} = 0,08 \text{ mM}$. Anhand der rein resonanten Streukurve wird mit Gleichung 7.61 ein viermal so großer Wert von $[Pb^{2+}]^* = 0,32 \text{ mM}$ ermittelt (Tabelle 5.9). Das zeigt, dass mit Gleichung 7.60 eine Abschätzung in der richtigen Größenordnung gemacht werden kann. Die genaue Ermittlung der Anzahl der gebundenen Bleiionen erfordert jedoch die Berechnung der rein resonanten Streukurve und die Verwendung von Gleichung 7.61. Dass die Abschätzung der Anzahl der an die Polyacrylate gebundenen Bleiionen nach 7.60 zu niedrig ausfällt liegt daran, dass der Kreuzterm (Gleichung 7.46) einen negativen Wert hat. Die Streukurve bei 13 035 eV ist aus diesem Grund erheblich reduziert wodurch die Berechnung der an die Polyacrylate gebundenen Bleiionen nach Gleichung 7.60 einen zu niedrigen Wert liefert.

KAPITEL 6

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurde das Kollabierungsverhalten von Polyacrylaten in Gegenwart mehrwertiger Kationen in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Salzgehalten untersucht. Die Untersuchungen erfolgten mittels kombinierter DLS- und SLS-Experimente sowie mittels TR-SLS-Experimenten. Mit Hilfe von SANS- und SAXS-Experimenten konnte der Verlauf der Formfaktoren kollabierter Polyacrylatketten über einen weiten q -Bereich ermittelt und mit theoretischen Modellen verglichen werden. Die vorgestellte Arbeit liefert folgende Resultate:

1. In Gegenwart von Calciumionen ist die Kollabierung der Polyacrylatketten temperaturabhängig. Eine Erhöhung der Temperatur verstärkt die Anbindung der Calciumionen an die Polymerketten woraus ein Phasendiagramm resultiert, in dem der einphasige Bereich mit steigender Temperatur deutlich kleiner wird. Zudem nimmt die Größe der Polyacrylatketten mit steigender Temperatur deutlich ab. Die Größenänderung ist reversibel.
2. SANS-Experimente an Polyacrylatketten in Gegenwart von Calciumionen zeigen, dass bei höherer Temperatur kompakte Domänen entlang der Kette ausgebildet werden. Die Ergebnisse konnten mit einem literaturbekannten Formfaktor für Perlenketten durch NLS-Anpassungen beschrieben werden.
3. Kupferionen binden stärker an Carboxylgruppen der Polyacrylate. Der einphasige Bereich im Phasendiagramm ist sehr viel kleiner als in der Gegenwart von Calciumionen.
4. Oberhalb der Phasengrenzlinie konnte das Aggregationsverhalten der Polyacrylatketten mit TR-SLS-Experimenten verfolgt werden. Dabei stellte sich heraus, dass die entstehenden Aggregate in Gegenwart von Calciumionen kompakt sind während die Aggregate in Gegenwart von Kupferionen knäuelartiges Verhalten zeigen.

5. Eine Reduktion der an die Polyacrylatketten gebundenen Kupferionen auf chemischen Weg unter Einsatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Reduktionsmittel war nicht möglich.
6. Es konnte gezeigt werden, dass eine Kollabierung der Polyacrylate auch mit Bleiionen möglich ist. Ein Phasendiagramm konnte aus den Daten nicht ermittelt werden.
7. Mit SAXS-Experimenten konnte der Verlauf der Streukurven der Polyacrylate in Gegenwart von Bleiionen über einen weiten q -Bereich ermittelt werden. Die Analyse der SAXS-Daten liefert Hinweise für die Ausbildung kompakter Domänen entlang der Polymerkette.
8. Die SAXS-Daten wurden NLS-Anpassungen mit einem literaturbekannten und einem im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Formfaktor für Perlenketten unterzogen. Im Zuge dieser Anpassungen wurde gezeigt, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Formfaktor den Verlauf der Streukurven besser abbildet, obwohl die Fehlerquadratsummen, die ein Maß für die Güte der Anpassungen sind, für beide Modellformfaktoren fast identische Werte zeigen. Es wurde darauf hingewiesen, dass der Betrag der Fehlerquadratsumme als alleiniges Entscheidungsmerkmal für die Güte einer NLS-Anpassung nur bedingt geeignet ist.
9. Anhand von ASAXS-Experimenten erfolgte die Berechnung des Anteils an Bleiionen, der an die Polyacrylatketten gebunden ist.

6.2 Ausblick

Die vorgestellten Resultate führen zu weiteren Fragestellungen, deren Beantwortung bisher nicht erfolgt ist:

1. Die Temperaturabhängigkeit der Kollabierung in Gegenwart anderer spezifisch wechselwirkender Kationen und bei anderen Salzgehalten ist noch nicht untersucht worden.
2. Phasendiagramme von Polyacrylaten in Gegenwart von Kationen des gleichen Metalls aber unterschiedlicher Ladungszahl sind noch nicht bestimmt worden.
3. Der Aggregationsprozess von Polyacrylaten in Gegenwart anderer Kationen und bei anderen Salzgehalten ist noch nicht untersucht worden.

4. Zeitaufgelöste Kleinwinkelstreuexperimente an aggregierenden Polyacrylatketten ermöglichen aufgrund des erweiterten q -Bereichs einen tieferen Einblick in die Gestalt der Aggregate.
5. Die Reduzierung der spezifisch wechselwirkenden Kationen auf chemischen Weg unter Einsatz von anderen Reduktionsmitteln wurde noch nicht untersucht.

KAPITEL 7

EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Lichtstreuung

Für die vollständige Ableitung der theoretischen Zusammenhänge der in dieser Arbeit verwendeten kombinierten statischen und dynamischen Lichtstreuung (SLS und DLS), sei an dieser Stelle auf die Bücher von KERKER [88], BROWN [67, 89], BERNE und PECORA [90] und SCHÄRTL [91] verwiesen.

7.1.1 Grundlagen der statischen Lichtstreuung

Der Ausgangspunkt ist die ZIMM-Gleichung [26] anhand der alle weiteren benötigten Größen erläutert werden:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\Theta}} = \frac{1}{M \cdot P(q)} + 2 \cdot A_2 \cdot c \quad (7.1)$$

In Gleichung 7.1 ist c die Massenkonzentration des Analyten mit der molaren Masse M (im Rahmen dieser Arbeit ist der Analyt immer ein Polymeres), ΔR_{Θ} die als RAYLEIGH-Verhältnis bezeichnete Nettostreuintensität des Polymeren, K der Kontrastfaktor, A_2 der zweite osmotische Virialkoeffizient und $P(q)$ der Formfaktor.

Die Nettostreuintensität ΔR_{Θ} wird aus den Messgrößen des Lichtstreuexperiments gewonnen:

$$\Delta R_{\Theta} = R_{\text{Standard}} \times \frac{r(\Theta)_{\text{Lsg}} - r(\Theta)_{\text{LM}}}{r(\Theta)_{\text{Standard}}} \quad (7.2)$$

R_{Standard} ist das RAYLEIGH-Verhältnis eines Standards (Toluol), $r(\Theta)_{\text{Lsg}}$, $r(\Theta)_{\text{LM}}$, und $r(\Theta)_{\text{Standard}}$ sind die auf die Primärlichtintensität, den Abstand der Streuwelle zum Detektor

und das Streuvolumen normierten Streuintensitäten der Lösung, des Lösemittels und des Standards Toluol beim Streuwinkel Θ .

Der Kontrastfaktor K ist nach HERMANN und LEVINSON [92] bei Verwendung zylindrischer Streulichtküvetten durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$K = \frac{4\pi^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \cdot \left(n_{\text{Bad}} \cdot \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (7.3)$$

In Gleichung 7.3 ist N_A die Avogadro-Konstante, λ_0 die Vakuumwellenlänge der verwendeten Primärstrahlung, n_{Bad} der Brechungsindex der Badflüssigkeit in die die Küvetten zur Messung gestellt werden (im Rahmen dieser Arbeit wird Toluol verwendet) und $\partial n/\partial c$ das Brechungsindexinkrement. Das Brechungsindexinkrement, auch Streukontrast genannt, beschreibt wie sich der Brechungsindex der zu untersuchenden Lösung mit der Konzentration des gelösten Materials ändert. Wird der Streukontrast null, so liefert die Lösung kein Nettostreusignal gegenüber dem Lösemittel.

Der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 beschreibt die Abweichung der Lösung vom idealen Verhalten. Er wird aus der Reihenentwicklung des osmotischen Drucks erhalten. Der A_2 -Wert lässt sich durch das Eigenvolumen b der gelösten Moleküle, dem Wechselwirkungsparameter a , der allgemeinen Gaskonstanten R , der Temperatur T und der molaren Masse M annähern:

$$A_2 = \frac{b - a/(RT)}{M^2} \quad (7.4)$$

Die Größe des A_2 -Wertes ist ein Maß für die Lösemittelqualität: In einem guten Lösemittel wird das Polymerknäuel von den Lösemittelmolekülen durchdrungen und dadurch aufgeweitet, der A_2 -Wert ist größer als null. In einem schlechten Lösemittel ist der A_2 -Wert kleiner als null. Die Lösemittelmoleküle werden aus dem Polymerknäuel verdrängt. Ein besonderer Fall tritt ein, wenn sich die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen gerade kompensieren. In diesem Fall ist der A_2 -Wert gleich null. Nach FLORY [4] werden die Bedingungen, bei denen dieser Zustand eintritt Θ -Bedingungen genannt. Das gelöste Polymere liegt in seinen ungestörten Dimensionen vor (Kapitel 2).

Die von verschiedenen Streuzentren innerhalb eines Moleküls ausgehende gestreute Strahlung interferiert und führt zu einer vom Beobachtungswinkel Θ abhängigen Streuintensität wenn das Polymere größer als $\lambda_0/20$ ist. Der von DEBYE [93] eingeführte

Formfaktor $P(q)$ in Gleichung 7.1 ist die auf den Streuwinkel $\Theta = 0$ normierte Streuintensität der gelösten Teilchen und beschreibt die Winkelabhängigkeit der Teilchenstreuung, die charakteristisch ist für die Gestalt der gelösten Partikel. Durch eine nach dem zweiten Glied abgebrochene Reihenentwicklung kann der Formfaktor angenähert werden durch:

$$P(q) = \frac{\Delta R_{\Theta}}{\Delta R_{\Theta=0}} \cong 1 - \frac{R_g^2 \cdot q^2}{3} \quad (7.5)$$

In Gleichung 7.5 ist q der Betrag des Differenzvektors zwischen dem Wellenvektor der Primärstrahlung und dem Wellenvektor der gestreuten Strahlung. Er wird im folgenden als Streuvektor bezeichnet. Er ist abhängig von Wellenlänge der verwendeten Primärstrahlung λ_0 , dem Streuwinkel Θ und dem Brechungsindex des Lösemittels n_{LM} :

$$q = \frac{4\pi \cdot n_{LM}}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (7.6)$$

R_g^2 in Gleichung 7.5 ist das mittlere Trägheitsradienquadrat. Es ist die Summe aller mittleren quadratischen Abstände $\langle r_i^2 \rangle$ der Streuzentren vom Molekülschwerpunkt, dividiert durch deren Anzahl N :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle \quad (7.7)$$

Unter der Bedingung, dass $R_g^2 \cdot q^2 < 1$ kann Gleichung 7.1 mit der Näherung $1/(1-x) \approx 1+x$ geschrieben werden als:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\Theta}} = \frac{1}{M} + \frac{R_g^2 \cdot q^2}{3 \cdot M} + 2 \cdot A_2 \cdot c \quad (7.8)$$

Sind die untersuchten Partikel polydispers werden aus den SLS-Experimenten folgende Mittelwerte gewonnen:

$$\frac{\Delta R}{Kc} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta R_i}{K \sum_{i=1}^n c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot M_i}{K \sum_{i=1}^n c_i} \quad (7.9)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot M_i}{K \sum_{i=1}^n m_i} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2}{K \sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i} = \frac{M_w}{K}$$

$$P_z(q) = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2 \cdot P_i(q)}{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2} \quad (7.10)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2 \cdot \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2} \quad (7.11)$$

In den Gleichungen 7.9 bis 7.11 sind M_w das Massenmittel der Molmasse, $P_z(q)$ der z-mittlere Formfaktor (Zentrifugenmittel) und $\langle R_g^2 \rangle_z$ das z-mittlere Trägheitsradienquadrat. Letzteres wird im Folgenden R_g^2 , die Wurzel aus R_g^2 wird Trägheitsradius R_g genannt.

7.1.2 Auswertung der SLS-Experimente

Die Auswertung statischer Lichtstreuexperimente nach ZIMM [26] beruht auf Gleichung 7.8. Hierzu werden Streuintensitäten als Funktion des Winkels und der Konzentration gemessen und eine doppelte Extrapolation auf $q^2 = 0$ und $c = 0$ anhand folgender Gleichungen durchgeführt:

$$\left. \frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right|_{c=0} = \frac{1}{M_w} + \frac{R_g^2 \cdot q^2}{3 \cdot M_w} \quad (7.12)$$

$$\left. \frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right|_{q^2=0} = \frac{1}{M_w} + 2 \cdot A_2 \cdot c \quad (7.13)$$

Die Auftragung von $Kc/\Delta R_\Theta$ gegen q^2 an der Stelle $c = 0$ (Gleichung 7.12) liefert die massenmittlere Molmasse als Achsenabschnitt, der Trägheitsradius R_g wird aus dem Achsenabschnitt und der Steigung berechnet. Wird $Kc/\Delta R_\Theta$ auf $c = 0$ an der Stelle $q^2 = 0$ extrapoliert, so liefern diese Daten eine Gerade mit der inversen massenmittleren Molmasse als Achsenabschnitt und dem doppelten A_2 -Wert als Steigung (Gleichung 7.13).

Sind die Streudaten nicht linear von q^2 und c abhängig, ist eine Auswertung nach ZIMM nicht ausreichend. Eine Modifizierung der Auswertung nach BERRY [94] besteht darin, die Wurzel aus Gleichung 7.8 in eine Taylor-Reihe zu entwickeln. Nur das erste Glied dieser Reihenentwicklung wird zur Auswertung der Streudaten herangezogen:

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{Kc}{\Delta R_\Theta}} &= \sqrt{\frac{1}{M_w} + \frac{R_g^2 \cdot q^2}{3 \cdot M_w} + 2 \cdot A_2 \cdot c} \\ &\cong \sqrt{\frac{1}{M_w}} \cdot \left(1 + A_2 \cdot M_w \cdot c + \frac{R_g^2 \cdot q^2}{6} \right)\end{aligned}\quad (7.14)$$

Die Streudaten werden ebenfalls durch doppelte Extrapolation auf $q^2 = 0$ und $c = 0$ ausgewertet. Die Auftragung von Gleichung 7.14 gegen q^2 an der Stelle $c = 0$ liefert:

$$\left. \sqrt{\frac{Kc}{\Delta R_\Theta}} \right|_{c=0} = \sqrt{\frac{1}{M_w}} \cdot \left(1 + \frac{R_g^2 \cdot q^2}{6} \right) \quad (7.15)$$

Nach Gleichung 7.15 ergibt sich die Wurzel aus der inversen massenmittleren Molmasse als Achsenabschnitt, der Trägheitsradius wird aus der Steigung und dem Achsenabschnitt ermittelt. Die Auftragung von Gleichung 7.14 gegen c an der Stelle $q^2 = 0$ führt zu folgendem Zusammenhang:

$$\left. \sqrt{\frac{Kc}{\Delta R_\Theta}} \right|_{q^2=0} = \sqrt{\frac{1}{M_w}} \cdot \left(1 + A_2 \cdot M_w \cdot c \right) \quad (7.16)$$

Aus Gleichung 7.16 ergibt sich die Wurzel der inversen massenmittleren Molmasse als Achsenabschnitt. Der A_2 -Wert wird aus dem Achsenabschnitt und der Steigung ermittelt.

Die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Natriumpolyacrylsäure-Standards (NaPA) erfolgt in 0.01 M oder 0.1 M wässriger NaCl. Zur Auswertung der Streudaten hat sich

eine gemischte Auswertung nach ZIMM [26], BERRY [94] und SCHMIDT et al [6,95] bewährt. Zu diesem Zweck werden die Streukurven gemäß Gleichung 7.8 für jede Konzentration gegen q^2 aufgetragen. Eine Auftragung der Quadratwurzel der nach Gleichung 7.8 ermittelten Achsenabschnitte gegen die Konzentration c liefert gemäß Gleichung 7.16 die Molmasse M_w aus dem Achsenabschnitt und den A_2 -Wert aus der Steigung und dem Achsenabschnitt. Zur Ermittlung des Trägheitsradius nach SCHMIDT et al [95] werden die anhand von Gleichung 7.8 ermittelten Steigungen gegen die Konzentration aufgetragen. Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden ist $R_g^2/(3 \cdot M_w)$. Die Auswertung erfolgt im Winkelbereich $30^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$.

In Gegenwart der für die Kollabierung erforderlichen zweiwertigen Metallkationen kann eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht mehr durchgeführt werden. Durch die Anbindung unterschiedlicher Mengen zweiwertiger Kationen an die Polyacrylsäurekette wird das Polyacrylat modifiziert. Die Auswertung der Streukurven liefert deshalb apparente Molmassen $M_{w,app}$ und apparente Trägheitsradien $R_{g,app}$. Zudem muss Gleichung 7.13 dahingehend modifiziert werden, dass sie auch gekrümmten Streukurven Rechnung trägt:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\Theta} \cong \frac{1}{M_w} + \frac{R_g^2 \cdot q^2}{3 \cdot M_w} + B \cdot q^4 \quad (7.17)$$

Diese Form der ZIMM-Gleichung wird in den Experimenten herangezogen, in denen die Streukurven eine konkave Krümmung aufweisen und nicht mehr durch eine lineare q^2 -Abhängigkeit ausgewertet werden können. Differentiation von Gleichung 7.17 nach q^2 liefert den Trägheitsradius aus $R_g^2/(3 \cdot M_w)$ und dem Achsenabschnitt $1/M_w$:

$$\frac{d}{dq^2} \left(\frac{Kc}{\Delta R_\Theta} \right) = \frac{R_g^2}{3 \cdot M_w} + 2B \cdot q^2 \quad (7.18)$$

Die Auswertung erfolgt im Winkelbereich $30^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$.

7.1.3 Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung

Im SLS-Experiment wird die zeitlich gemittelte Streuintensität als Funktion des Streuwinkels gemessen. Aufgrund der BROWNSCHEN Molekularbewegung der gelösten Polymere tritt jedoch eine kleine Frequenzverschiebung der gestreuten Strahlung auf. In der Akustik ist dieses Phänomen als DOPPLER-Effekt bekannt. Die Frequenzverschiebungen

machen sich als Intensitätsschwankungen bemerkbar, die im DLS-Experiment ausgewertet werden. Abbildung 7.1 zeigt eine schematische Darstellung.

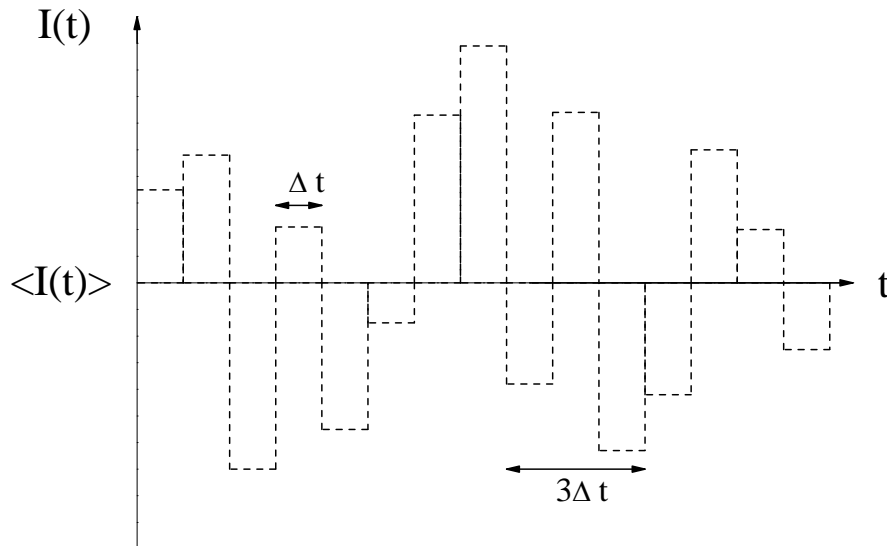


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Fluktuation der Streuintensität $I(t)$ als Funktion der Zeit t . Im statischen Lichtstreuexperiment wird der Mittelwert der Intensität $\langle I(t) \rangle$ ausgewertet. Die Intervallgröße Δt bestimmt die Auflösung des DLS-Experiments.

Die mathematische Beschreibung der Intensitätsschwankungen erfolgt durch eine Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(q, \tau)$. Zur Berechnung von $g_2(q, \tau)$ werden die gemessenen Intensitäten miteinander korreliert. Hierzu wird das Streusignal in N Intervalle der Dauer Δt zerlegt, wobei das Zeitintervall Δt kleiner sein muss als die Dauer der dynamischen Prozesse in der Lösung:

$$t_M = N \cdot \Delta t \quad (7.19)$$

t_M ist die Dauer der winkelabhängigen Messung. Die Intensitäten zweier durch die Verzögerungszeit $\tau = n \cdot \Delta t$ getrennten Intervalle werden miteinander korreliert. Die Größe n durchläuft die natürlichen Zahlen von $n = 0$ bis zu einem von der Messsoftware vorgegebenen Wert. Die Korrelation der Intensitäten gehorcht damit folgendem Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(q, t_i) \cdot I(q, t_i + \tau) \\ &= \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_0^{t_M} I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) dt \end{aligned} \quad (7.20)$$

Der Übergang von der Summenschreibweise zum Integral ist dadurch gerechtfertigt, dass die gesamte Dauer der Messung t_M viel größer ist als Δt . Gleichung 7.20 fällt von $\langle I(q,t)^2 \rangle$ für $\tau = 0$ auf $\langle I(q,t) \rangle^2$ für $\tau = t_M$ ab. Die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(q,\tau)$ ist:

$$\begin{aligned} g_2(q,\tau) &= \frac{\langle I(q,t) \cdot I(q,t+\tau) \rangle}{\langle I(q,t)^2 \rangle} \\ &= \frac{\langle I(q,0) \cdot I(q,\tau) \rangle}{\langle I(q,\tau)^2 \rangle} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Zur Auswertung der DLS-Experimente wird die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(q,\tau)$ gemäß Gleichung 7.22 a benötigt, wobei $E^*(\tau)$ die zu $E(\tau)$ konjugiert-komplexe Größe ist:

$$\begin{aligned} g_1(q,\tau) &= \frac{\langle E(q,0) \cdot E^*(q,\tau) \rangle}{\langle E(q,\tau) \cdot E^*(q,\tau) \rangle} \\ &= \frac{\langle E(q,0) \cdot E^*(q,\tau) \rangle}{\langle |E(q,\tau)|^2 \rangle} \end{aligned} \quad (7.22 \text{ a})$$

Unter der Annahme, dass die Schwankungen des komplexen elektrischen Feldes E einer Gauss-Verteilung unterliegen, kann $g_1(q,\tau)$ anhand der SIEGERT-Relation aus $g_2(q,\tau)$ berechnet werden [90,96,97].:

$$\begin{aligned} g_1(q,\tau) &= \frac{\langle E(q,0) \cdot E^*(q,\tau) \rangle}{\langle |E(q,\tau)|^2 \rangle} \\ &= \sqrt{g_2(q,\tau) - 1} \end{aligned} \quad (7.22 \text{ b})$$

Gleichung 7.22 b ist eine monoton fallende Funktion und kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 g_1(q, \tau) &= \sum_i \gamma_i \cdot \exp(-\Gamma_i \cdot \tau) \\
 &= \int_0^{\infty} G(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma \cdot \tau) d\Gamma
 \end{aligned}
 \tag{7.23}$$

Gleichung 7.23 gilt für polydisperse Systeme. Die Koeffizienten γ_i geben die Gewichtung der Fraktion i an. In der Integralschreibweise enthält die Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$ die Gewichtung. Für monodisperse Systeme reduziert sich die Gleichung zu $g_1(q, \tau) = \exp(-\Gamma \cdot \tau)$.

Die Relaxationszeit $1/\Gamma$ ist die Zeit, die ein Polymermolekül durchschnittlich benötigt um eine Strecke zurückzulegen, die dem reziproken Betrag des Streuvektors (dem Wert $1/q$) entspricht. Durch q^2 ist Γ mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D verknüpft:

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \tag{7.24}$$

DLS-Experimente ermöglichen anhand von Gleichung 7.24 die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der gelösten Polymere. Bei polydispersen Proben wird aus der inversen Relaxationszeit Γ der z-mittlere Diffusionskoeffizient D_z gemäß Gleichung 7.24 bestimmt.

7.1.4 Auswertung der DLS-Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die quantitative Auswertung der DLS-Experimente anhand der Kumulantenmethode von KOPPEL [70]. Dazu wird der natürliche Logarithmus von $g_1(\tau)$ in eine Potenzreihe entwickelt, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$\ln[g_1(\tau)] = \text{konst.} - K_1 \cdot \tau + \frac{K_2}{2} \cdot \tau^2 \dots \tag{7.25}$$

Der erste Kumulant, K_1 , ergibt D_z gemäß:

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle = D_z \cdot q^2 \tag{7.26}$$

Der zweite Kumulant, K_2 , ist das zweite zentrierte Moment (die Varianz) der Verteilung $G(\Gamma)$ aus Gleichung 7.23:

$$K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle \quad (7.27)$$

Aus den ersten beiden Kumulanten kann die Uneinheitlichkeit U der Probe nach folgender Gleichung berechnet werden [70]:

$$U = \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right) = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{K_2}{K_1^2} \quad (7.28)$$

In Gleichung 7.28 ist M_n das Zahlenmittel der Molmasse und v der Skalierungsexponent, der den Diffusionskoeffizienten D mit der Molmasse M über ein Skalierungsgesetz ($D \sim M^v$) vermindert [70].

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (7.29)$$

Durch doppelte Extrapolation auf $q^2 = 0$ und $c = 0$ der apparenten, z -mittleren Diffusionskoeffizienten $D_{z,app}$ aus der Kumulanten-Auswertung nach KOPPEL (Gleichung 7.26) wird nach STOCKMAYER [98,99] der z -mittlere Diffusionskoeffizient D_z ermittelt:

$$D_{z,app}(q^2, c) = D_z (1 + k_D \cdot c + C \cdot R_g^2 \cdot q^2) \quad (7.30)$$

In Gleichung 7.30 ist C eine dimensionslose Konstante, die von der Gestalt der gelösten Partikel und der Lösemittelqualität abhängt [20,63,100]. Mit dem Diffusionskoeffizienten aus der DLS kann anhand der STOKES-EINSTEIN-Beziehung [101] der hydrodynamisch effektive Radius R_h berechnet werden. Der hydrodynamisch effektive Radius gibt an wie groß der Radius einer Kugel ist, die den gleichen Diffusionskoeffizienten wie den eines beliebig geformten Partikels besitzt.

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D_z} \quad (7.31)$$

In Gleichung 7.31 ist k_B die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität der Lösung. Die Größe k_D in Gleichung 7.30 ist durch folgenden Zusammenhang gegeben [20]:

$$k_D = 2 \cdot A_2 \cdot M_w - k_f - V_P \quad (7.32)$$

Der Term k_f in Gleichung 7.32 beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten, V_P ist das partielle spezifische Volumen der gelösten Partikel.

Wie im Fall der SLS-Experimente kann die Extrapolation auf unendliche Verdünnung in Gegenwart der zweiwertigen Metallkationen nicht durchgeführt werden. Die Auswertung der DLS-Daten liefert daher apparente Diffusionskoeffizienten, $D_{z,app}$.

Eine andere Methode $g_1(q, \tau)$ auszuwerten besteht darin, das Integral in Gleichung 7.23 einer inversen LAPLACE-Transformation zu unterziehen. Die Transformation liefert die Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$. Die von PROVENCHER [102] entwickelte numerische Invertierungsprozedur ist unter dem Namen CONTIN bekannt. Tritt neben der Kollabierung der Polyacrylsäure in Gegenwart von zweiwertigen Metallkationen noch eine teilweise Aggregation auf, so können die verschiedenen Moden durch die CONTIN-Analyse aufgelöst werden, wenn der Größenunterschied deutlich genug ausgeprägt ist. Die Proben, bei denen Aggregation zu beobachten ist werden verworfen. Der Nachteil der CONTIN-Methode ist die Störanfälligkeit bei dem für verdünnte Polymerlösungen niedrigen Signal/Rausch-Verhältnis, die zu Invertierungsfehlern führt. Die Kumulantenmethode ist hingegen nicht so anfällig gegenüber statistischem Rauschen in der Korrelationsfunktion $g_1(q, \tau)$.

7.1.5 Kombinierte SLS und DLS

Auch ohne Kenntnis des Formfaktors $P(q)$ kann durch die Kombination der Ergebnisse aus SLS und DLS mit Hilfe des struktursensitiven Parameters ρ eine Aussage über die Gestalt der streuenden Partikel gemacht werden:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (7.33)$$

Der struktursensitive Parameter ρ nimmt für monodisperse Kugeln einen Wert von 0,77 an. Für Polymere in Lösung werden in Abhängigkeit von Lösemittelqualität und Polydispersität Werte von ρ im Bereich von 1,3 bis 1,8 gefunden [63-67].

7.1.6 Lichtstreuinstrumente

Kombinierte SLS- und DLS-Experimente

Die kombinierten SLS- und DLS-Experimente werden mit zwei unterschiedlichen Instrumenten der ALV Laser-Vertriebsgesellschaft (Langen, Deutschland) durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Modelle ALV 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System und ALV CGS-3. Beide Instrumente erlauben die simultane Durchführung von SLS- und DLS-Experimenten. Das Modell 5000E soll an dieser Stelle ausführlich beschrieben werden, da bis auf ein Experiment alle SLS- und DLS-Daten hiermit gewonnen werden. Der schematische Aufbau der beiden Instrumente ist identisch und ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Auf die Unterschiede der technischen Details wird am Ende eingegangen.

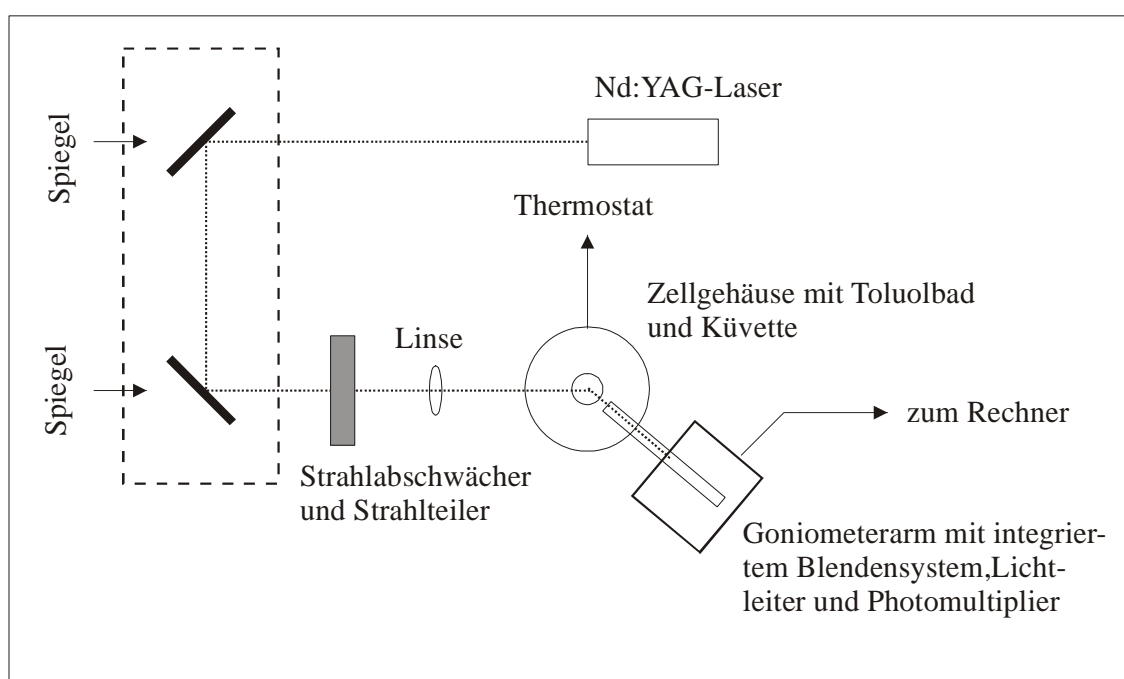


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau des Lichtstreuinstrumentes ALV 5000E. Die Unterschiede zum Modell ALV CGS-3 werden im Text vorgestellt.

Als Primärlichtquelle des Instruments 5000E dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser mit einer Leistung von 100 mW, der Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm liefert. Der Laserstrahl wird über zwei Spiegel nacheinander durch einen Strahlabschwächer, einen Strahlteiler und eine Linse in das Toluolbad geführt, in dem sich die Streulichtküvette befindet. Die beiden Spiegel dienen zur Justage der Strahlage. Der Strahlabschwächer kann manuell betätigt werden und ermöglicht die Regulierung der Primärintensität. Nach Passieren des Strahlabschwächers wird der Primärstrahl im Strahlteiler zur Ermittlung der Primärlichtintensität geteilt. Durch die Linse wird der Strahl in die Küvettenmitte fokussiert.

Die Streuküvette selbst steht in einem temperierten Toluolbad. Das Toluol dient dazu, die Brechungsindexunterschiede der optisch unterschiedlich dichten Materialien (Glas, Luft) zu vermeiden und so störende Reflexe zu unterdrücken. Das Toluolbad wird mit einem Haake Thermostaten auf 0,01 °C genau temperiert. Das gestreute Licht wird in eine optische Faser eingekoppelt und mit einem Photomultiplier detektiert. Der Photomultiplier ist auf dem Goniometerarm montiert, mit dem stufenlos alle Streuwinkel von 15° bis 153° relativ zur Primärstrahlrichtung angefahren werden können. Die Präzision beträgt 0,001°. Die Streulichtintensitäten werden üblicherweise bei 13 verschiedenen Winkeln im Bereich von 30° bis 150° in 10°-Schritten gemessen. Die Auswertung des Messsignals erfolgt auf einer in den Computer integrierten Einsteckkarte.

Im Unterschied zum Modell ALV 5000E kommt im Modell ALV CGS-3 ein He-Ne-Laser mit einer Leistung von 22 mW zum Einsatz, dessen Wellenlänge 632 nm beträgt. Der Strahlabschwächer, der im Modell ALV 5000E von Hand bedient werden muss, arbeitet automatisch. Das gestreute Licht wird mit einer APD (Avalanche Photo Diode) detektiert. Die Auswertung der Messsignale geschieht in einer externen Einheit, die via PCI- oder USB-Anschluss mit dem Computer verbunden ist.

Die von der ALV gelieferte Software *ALV5000E/Win* wird zur Durchführung der Messungen und zur CONTIN-Analyse der Streudaten verwendet. Die Auswertung der kombinierten SLS- und DLS-Daten erfolgt mit der Software *ALV Static & Dynamic FIT AND PLOT 4.31*.

Zeitaufgelöste SLS-Experimente

Die zeitaufgelösten SLS-Experimente (TR-SLS-Experimente) werden mit einem von BECKER und SCHMIDT [103] entwickelten Goniometer durchgeführt. Eine exzellente Beschreibung der Details des apparativen Aufbaus und der Messdatenerfassung ist bei WITTE [104] zu finden. Darum soll hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden. Das Instrument ist mit einem He-Ne-Laser mit einer Leistung von 35 mW als Primärlichtquelle ausgestattet. Die Wellenlänge beträgt 632 nm. Die Streuintensität wird simultan über 38 optische Fasern, die paarweise symmetrisch um das Toluolbad angeordnet sind, zu den Detektoren geleitet. Als Detektoren dienen Photodioden. Das Toluolbad wird mit einem Haake Thermostaten auf 0,1 °C temperiert. Die Fasern decken auf jeder Seite des Bades einen Winkelbereich von 25,84° bis 143,13° ab. Die Anordnung der optischen Fasern erfolgt so, dass gilt:

$$\Delta q^2 = q_{i+1}^2 - q_i^2 = \text{const.} \quad (7.34)$$

Die Messung einer einzelnen Streukurve dauert $2 \cdot 10^{-3}$ s. Die Gesamtstreukurve wird durch Mittelung über mehrere einzelne Streukurven erhalten um eine ausreichende Datenqualität zu gewährleisten. Die Anzahl der einzelnen Streukurven, die zur Berechnung der Gesamtstreukurve herangezogen werden, kann in der Messsoftware eingestellt werden. Durch diese Anzahl wird auch das mindestens erforderliche Zeitintervall definiert, das zwei Gesamtstreukurven voneinander trennt. In der vorliegenden Arbeit wird zur Berechnung der Gesamtstreukurve über 4000 einzelne Streukurven gemittelt. Das Zeitintervall beträgt in diesem Fall 30 s. Davon entfallen 8 s auf die Messung und 22 s auf die Verarbeitung der Signale durch die Messelektronik. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit der Software *Microcal Origin 7.0*.

7.1.7 Probenvorbereitung für ein Lichtstreuexperiment

Die Streuküvetten werden von der Firma Hellma (Müllheim, Deutschland) bezogen. Die zylindrischen Küvetten bestehen aus Suprasilglas mit einem Außendurchmesser von 20 mm. Da Staubpartikel einen erheblichen Einfluss auf die Streuintensität haben, müssen sie vor dem Experiment aus den Küvetten und den Lösungen entfernt werden. Um Staubpartikel zu entfernen werden die gereinigten Küvetten in einem von SCHWEINS [105] beschriebenen Acetonspringbrunnen gespült. Die zu untersuchende Lösung wird mittels einer Einwegkanüle in eine 10 mL-Einwegspritze aufgezogen. Durch einen auf die Spritze aufgesetzten Spritzenvorsatzfilter werden 5 mL der Probenlösung zur Konditionierung des Filters als Vorlauf genommen und verworfen. Der in der Spritze verbleibende Rest wird über den gleichen Filter in die Küvette filtriert. Kanüle, Spritze und Filter werden nach einmaligem Gebrauch entsorgt. Die Spritzenvorsatzfilter werden von der Firma Millipore (Eschborn, Deutschland) bezogen. Das reine Lösemittel wird durch einen Millex-GS Filter mit Celluloseacetat-Membran in die Küvetten filtriert. Die Filterporen haben einen Durchmesser von $0,22 \mu\text{m}$. Für die Polymerlösungen werden Millex-HV Filter mit Polyvinylidendifluorid-Membranen verwendet. Die Porenweite beträgt $0,45 \mu\text{m}$. Die Küvetten werden unmittelbar nach der Befüllung verschlossen. Mit einem acetongetränkten, staubfreien Zellstofftuch werden die Küvetten von außen gereinigt bevor sie zur Messung in das Toluolbad gestellt werden.

7.1.8 Verwendete Chemikalien

Die Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Es werden ausschließlich Chemikalien vom Reinheitsgrad p.a. verwendet. Soweit nicht anders erwähnt, wird Wasser mit einer Leitfähigkeit $< 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ zum Ansetzen der Lösungen verwendet.

Die NaPA-Standards werden im Vorfeld der Kollabierungsexperimente in 0,01 M NaCl-Lösung mit kombinierten SLS- und DLS-Experimenten bei 25 °C charakterisiert. Für den Brechungsindex n , das Brechungsindexinkrement $\partial n/\partial c$ von NaPA in 0,01 M NaCl-Lösung und die Viskosität η wurden Werte von $n = 1,336$, $\partial n/\partial c = 0,171 \text{ mL}/\text{g}$ und $\eta = 0,8573$ verwendet [6]. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	Chemikalie	Bezugsquelle
NaCl	Fluka (Buchs, Schweiz)	NaOD	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
NaOH	Fluka (Buchs, Schweiz)	P800	Polysciences (Eppelheim)
CaCl ₂	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)	P802	Polysciences (Eppelheim)
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Fluka (Buchs, Schweiz)	P804	Polysciences (Eppelheim)
Pb(NO ₃) ₂	Fluka (Buchs, Schweiz)	P1300	Polysciences (Eppelheim)
D ₂ O	Deutero (Kastellaun)	P585	PSS (Mainz)

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Charakterisierung der NaPA-Standards in 0,01 M wässriger NaCl-Lösung bei 25 °C.

NaPA	$M_w / \text{g}/\text{mol}$	R_g / nm	R_h / nm	$A_2 \cdot 10^6 / \text{L} \cdot \text{mol}/\text{g}^2$
P800	$650\,000 \pm 7000$	114 ± 3	72 ± 1	$3,9 \pm 0,4$
P802	$812\,000 \pm 8000$	109 ± 3	68 ± 1	$3,8 \pm 0,4$
P804	$783\,000 \pm 14\,000$	126 ± 4	77 ± 2	$3,2 \pm 0,2$
P1300	$2\,810\,000 \pm 140\,000$	265 ± 7	138 ± 3	$4,4 \pm 0,9$
P585	$457\,000 \pm 5000$	81 ± 5	45 ± 1	$3,3 \pm 0,4$

7.1.9 Temperaturabhängige Experimente mit Calciumionen

Die Schrumpfungsexperimente in Gegenwart von Calciumionen werden mit den Polyacrylaten P800, P802 und P804 in 0,01 M Salzlösung durchgeführt. Die Konzentration [C] an positiven Ladungen im Lösemittel ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$[C] = [Na^+] + 2 \cdot [Ca^{2+}] = 0,01 \text{ M} \quad (7.35)$$

Da die Kollabierungsexperimente in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgen, müssen der Brechungsindex und die Viskosität des Lösemittels ebenfalls bei diesen Temperaturen bekannt sein. Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex und des Brechungsindexinkrements bei Verwendung der Lichtstreuapparatur ALV CGS-3 sowie die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexinkrements werden vernachlässigt. Das verwendete Brechungsindexinkrement für NaPA in 0,01 M NaCl-Lösung wird nach Gleichung 3 aus Ref. 6 berechnet und beträgt $\partial n/\partial c = 0,171 \text{ mL/g}$. Die Ermittlung der in Tabelle 7.3 aufgeführten Daten ist in [62] beschrieben.

Tabelle 7.3: Brechungsindices ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) und Viskositäten von 0.01 M NaCl in Abhängigkeit der Temperatur [62].

Temperatur / °C	15	20	25	30	35	40
$n(\lambda = 532 \text{ nm})$	1,3369	1,3364	1,3360	1,3345	1,3337	1,3329
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	1,1039	1,0027	0,8573	0,7978	0,7198	0,6534

Die Kollabierungsexperimente mit den Polyacrylsäuren P802 und P804 in Gegenwart von Calciumionen werden in D_2O durchgeführt, da die Proben noch mittels Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten untersucht werden (Kapitel 7.2). Dazu werden die getrockneten NaPA-Standards in einer 0,01 M NaCl/ D_2O -Lösung gelöst. Der pH-Wert der hierzu verwendeten NaCl-Lösung wird vorher mit einer 0,01 M NaOD/ D_2O -Lösung auf $\text{pH} = 9$ eingestellt. Die Herstellung einer $CaCl_2/D_2O$ -Lösung mit einem Salzgehalt von $[C] = 0,01 \text{ M}$ erfolgt durch Einwaage der benötigten Menge wasserfreien $CaCl_2$ in einen Messkolben. Um Luftfeuchtigkeit auszuschließen geschieht dies in einer Glovebox. Unmittelbar nach der Entnahme aus der Box wird der Messkolben mit D_2O aufgefüllt. Aus der NaPA-Stammlösung in 0,01 M NaCl/ D_2O und der $CaCl_2$ -Lösung können nun Probelösungen mit variierenden $[Ca^{2+}]/[PA]$ -Verhältnissen hergestellt werden. Der Gehalt an positiven Ladungen ist immer $[C] = 0,01 \text{ M}$.

7.1.10 Experimente mit Bleiionen

Die Kollabierungsexperimente in Gegenwart von Bleiionen werden mit dem NaPA-Standard P585 bei 25 °C durchgeführt. Für die Kollabierungsexperimente findet $NaNO_3$ statt

NaCl Verwendung, da die Bleiionen in Gegenwart von Chloridionen als PbCl_2 ausfallen. Der Gehalt an positiven Ladungen beträgt:

$$[\text{C}] = [\text{Na}^+] + 2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ M} \quad (7.36)$$

Das Polymere wird in einer 0,1 M $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gelöst, deren pH-Wert zuvor mit 0,1 M NaOH auf $\text{pH} = 9$ eingestellt wird. Des weiteren wird eine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$ -Lösung mit 0,005 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0,090 M NaNO_3 hergestellt, deren pH-Wert nicht eingestellt wird um die Bildung von kolloidalem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zu vermeiden. Die Herstellung von Probelösungen mit unterschiedlichen $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{PA}]$ -Verhältnissen erfolgt durch Zusammengeben verschiedener Volumina der drei Lösungen. Das Brechungsindexinkrement von NaPA in 0,1 M NaCl-Lösung, der Brechungsindex und die Viskosität der 0,1 M NaCl-Lösung werden auch für die bleihaltige 0,1 M NaNO_3 -Lösung verwendet. Als Brechungsindexinkrement wird ein Wert von 0.167 mL/g verwendet, Brechungsindex und Viskosität betragen 1,336 und 0,8979 mPa·s [6].

7.1.11 Experimente mit Kupferionen

Für die Experimente mit Kupferionen wird der NaPA-Standard P1300 verwendet. Der Salzgehalt $[\text{C}]$ des Lösemittels beträgt:

$$[\text{C}] = [\text{Na}^+] + 2 \cdot [\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M} \quad (7.37 \text{ a})$$

Das Polyacrylat wird in einer auf $\text{pH} = 9$ eingestellten 0,1 M $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gelöst. Eine wässrige $\text{NaCl}/\text{CuCl}_2$ -Lösung mit einer NaCl-Konzentration von 0,098 M und einer CuCl_2 -Konzentration von 0,001 M wird mit der 0,1 M NaCl-Lösung im Verhältnis 1:10 verdünnt. Die resultierende Lösung hat eine Kupferkonzentration von 10^{-4} M und eine NaCl-Konzentration von 0,0998 M. Der pH-Wert der $\text{NaCl}/\text{CuCl}_2$ -Lösungen wird nicht auf $\text{pH} = 9$ eingestellt, um die Bildung von kolloidalem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu vermeiden. Die Probelösungen mit unterschiedlichen $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{PA}]$ -Verhältnissen werden durch Zusammengeben verschiedener Volumina der NaPA-Stammlösung in 0,1 M NaCl, der verdünnten kupferhaltigen Lösung mit einer Kupferkonzentration von 10^{-4} M und der 0,1 M NaCl-Lösung hergestellt.

Im Rahmen der Experimente mit Kupferionen wird versucht, die an die NaPA-Ketten gebundenen Kupferionen zum metallischen Kupfer zu reduzieren. Der Salzgehalt des Lösemittels beträgt:

$$[C] = [Na^+] + 2 \cdot ([Cu^{2+}] + [Na_2S_2O_3]) = 0,1 \text{ M} \quad (7.37 \text{ b})$$

Die Reduktion soll auf chemischem Weg mit $Na_2S_2O_3$ erfolgen. Dazu werden gleiche Volumina der NaPA-Stammlösung in 0,1 M wässriger NaCl in vier Messkolben pipettiert. Ein Messkolben (A) wird mit 0,1 M NaCl aufgefüllt ein weiterer mit 0,05 M $Na_2S_2O_3$ -Lösung (Messkolben B). Diese Lösungen dienen als Referenz. In die verbliebenen zwei Messkolben werden die gleichen Volumina der verdünnten kupferhaltigen NaCl-Lösung gegeben. Das Auffüllen des vorletzten Messkolbens (C) erfolgt mit der 0,1 M NaCl-Lösung, der andere Messkolben (D) wird mit der 0,05 M $Na_2S_2O_3$ -Lösung aufgefüllt. Die Zusammensetzungen der Lösungen sind in Tabelle 4.7, Kapitel 4.2.2, aufgelistet.

Diese Versuchsanordnung ermöglicht den Vergleich kupferfreier NaPA-Lösungen in Abwesenheit und in Gegenwart des Reduktionsmittels (A und B), den Vergleich kupferhaltiger und kupferfreier NaPA-Lösungen in Gegenwart von NaCl (A und C) sowie die Auswirkungen des Reduktionsmittels in Gegenwart von Kupferionen und Polyacrylat (D) im Vergleich zu den Lösungen A, B und C.

Als Brechungsindexinkrement von NaPA in 0,1 M wässriger NaCl-Lösung wird ein Wert von 0.167 mL/g verwendet, Brechungsindex und Viskosität betragen 1,336 und 0,8979 mPa·s [6].

7.1.12 TR-SLS Experimente

Die zeitaufgelösten Kollabierungsexperimente werden mit dem NaPA-Standard P1300 in 0,1 M Lösung in Gegenwart von Calcium- bzw. Kupferionen durchgeführt.

Für die Experimente mit Kupferionen wird in einer Lichtstreu Küvette ein Volumen von 5 mL NaPA-Lösung ohne zweiwertige Kationen vorgelegt, in eine weitere staubfreie Küvette wird kupferhaltige ($[Cu^{2+}] = 5,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) NaCl-Lösung filtriert. Die Zugabe staubfreier kupferhaltiger Lösung zur Polyacrylat-Lösung erfolgt mit einer Eppendorf-Pipette in Volumeninkrementen von 50 μL . Nach jeder Zugabe wird die Küvette vorsichtig geschüttelt, in das Toluolbad, gestellt und ungefähr 10 Minuten gemessen. Dieses Vorgehen wird bis zum Auftreten einer sichtbaren Trübung wiederholt. Die Durchführung der Kollabierungsexperimente mit Calciumionen erfolgt auf die gleiche Art. Allerdings beträgt die Ca^{2+} -Konzentration der zugegebenen Lösung 0,05 mol/L und die Lösung wird in Volumeninkrementen von 75 μL mit einer Eppendorf-Pipette zudosiert. Die

Zusammensetzungen der Lösungen sind in den Tabellen 4.5 und 4.6, Kapitel 4.2.1, aufgelistet.

Als Brechungsindexinkrement von NaPA in 0,1 M wässriger NaCl-Lösung wird ein Wert von 0.167 mL/g verwendet, Brechungsindex und Viskosität betragen 1,336 und 0,8979 mPa·s [6].

Die TR-SLS Experimente in Gegenwart der Kupferionen werden nach ZIMM [26] im q -Bereich $7 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2} < q^2 < 2.82 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ linear ausgewertet. Die TR-SLS Experimente, die in Gegenwart von Calciumionen durchgeführt werden, werden linear nach GUINIER [71] im q -Bereich $3.52 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2} < q^2 < 3.17 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ ausgewertet.

7.2 Kleinwinkelstreuung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung (SANS, Small Angle Neutron Scattering und SAXS, Small Angle X-ray Scattering) zur Untersuchung der Polymere in Lösung eingesetzt.

Die Röntgenphotonen und die Neutronen, denen aufgrund der DEBROGLIE-Beziehung eine Wellenlänge zugeordnet werden kann, haben Wellenlängen im Bereich von 0,1 nm bis 1 nm, der experimentell zugängliche q -Bereich im Kleinwinkelstreuexperiment erstreckt sich ungefähr von $0,025 \text{ nm}^{-1}$ bis 5 nm^{-1} , in der SLS hingegen von $0,008 \text{ nm}^{-1}$ bis $0,03 \text{ nm}^{-1}$. Mit der SLS ist der Formfaktor $P(q)$ erst zugänglich, wenn die streuenden Partikel eine Größe von ca. 100 nm überschreiten und ermöglicht somit bei kleineren Streuern nur die Ermittlung deren globaler Dimensionen. Mit Hilfe der Kleinwinkelstreuungsmethoden ist es möglich den Formfaktor $P(q)$ der zu untersuchenden Partikel über einen weiten q -Bereich zu erfassen. Abbildung 7.3 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

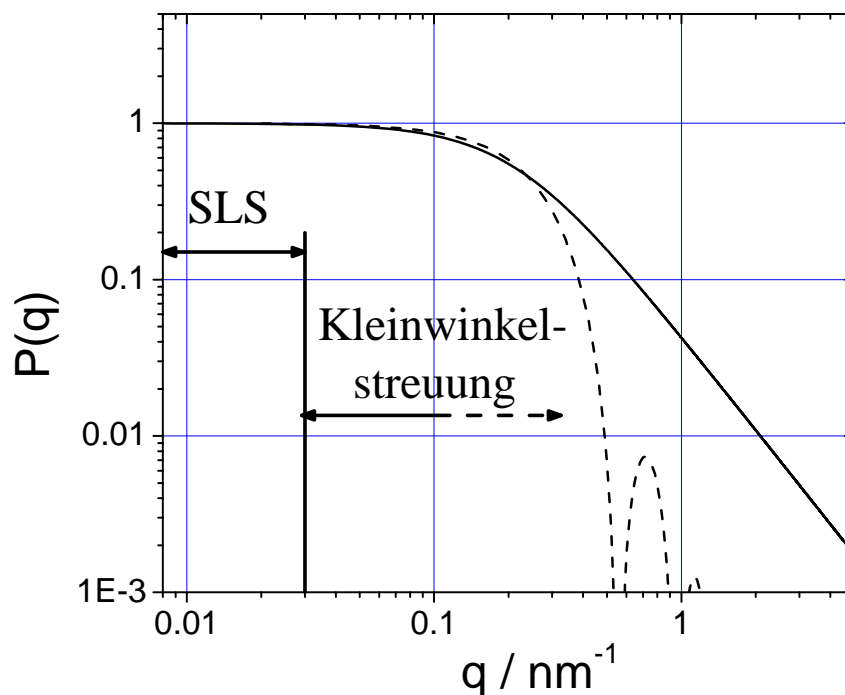


Abbildung 7.3: Formfaktor eines Polymerknäuels [26] unter Θ -Bedingungen (\rightarrow) und einer monodispersen Kugel [73] (\dashrightarrow). Polymerknäuel und Kugel haben den gleichen Trägheitsradius R_g .

Eine detaillierte Behandlung der beiden Kleinwinkelstreuungsmethoden wird von BENOIT und HIGGINS [106], GLATTER und KRATKY [107] und STRIBECK [108] gegeben.

7.2.1 Neutronenkleinwinkelstreuung – SANS

Im SANS-Experiment beruht der Streukontrast auf der Wechselwirkung der eingestrahnten Neutronen mit den Kernen der beteiligten Atome. Dabei zeigen Isotope des gleichen Elements verschiedene Streukontraste.

Der Streuquerschnitt σ ist ein Maß für den Streukontrast – analog zum Brechungsindexinkrement in der Lichtstreuung. Einen besonders deutlichen Unterschied des Streuquerschnittes zeigen die Isotope Wasserstoff ($\sigma = 1,8 \cdot 10^{-28}$ m) und Deuterium ($\sigma = 5,6 \cdot 10^{-28}$ m) [109]. Dadurch lässt sich der Kontrast experimentell durch die Kombination eines deuterierten Lösemittels mit einem protonierten Polymeren oder eines protonierten Lösemittels mit einem deuterierten Polymeren realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird die erste Möglichkeit genutzt.

Die SANS-Experimente werden am D11-Instrument des Instituts LAUE-LANGEVIN (ILL) in Grenoble durchgeführt. Abbildung 7.4 zeigt den schematischen Aufbau des Instruments.

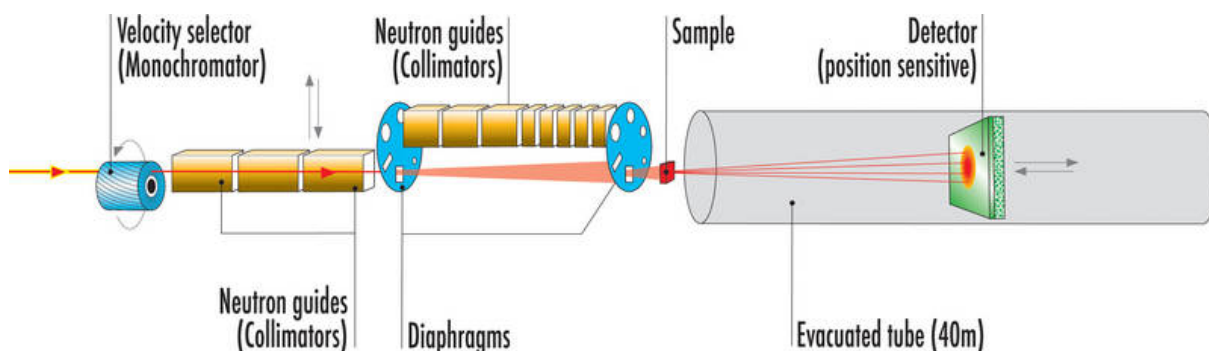


Abbildung 7.4: Schematischer Aufbau des D11-Instruments. Die Skizze ist dem Internetauftritt des D11 am ILL entnommen.

Der mechanische Geschwindigkeitsselektor ermöglicht die Auswahl von Neutronen einer bestimmten Geschwindigkeit, denen nach DEBROGLIE eine bestimmte Wellenlänge zugeordnet werden kann. Nach Passieren des Selektors werden die Neutronen durch die Neutronenleiter kollimiert und zur Probe geführt. Die Probe steht in einem Probenhalter, der mit einem Haake Thermostaten temperiert wird. Die von der Probe gestreuten Neutronen werden von einem mit ^3He gefüllten Detektor detektiert. Die Ortsauflösung des $64 \times 64 \text{ cm}^2$ großen zweidimensionalen Detektors beträgt in horizontaler wie vertikaler Richtung 1 cm. Zur Variation des q -Bereichs kann er innerhalb der evakuierten Röhre an verschiedene Positionen gefahren werden. Bei kleinem Abstand von der Probe werden Intensitäten bei großen q -Werten gemessen, bei großen Abständen von der Probe werden Intensitäten im Bereich kleiner q -Werte detektiert.

7.2.1 Durchführung der SANS-Experimente

Die SANS-Experimente werden bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Primärwellenlänge von 0,6 nm durchgeführt. Die Lösungen und das Lösemittel befinden sich in Flachzellen aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 5 mm. Reines Wasser, das als interner Standard dient, wird in einer Flachzelle mit einer Dicke von 1 mm gemessen. Dem Wasser kommt die gleiche Rolle zu wie dem Toluol im SLS-Experiment. Die Flachzellen werden von der Firma Hellma (Müllheim, Deutschland) bezogen. Zur Ermittlung der Umwelteinflüsse auf den Detektor (auch „electronic background“ genannt) wird eine Cadmiumfolie verwendet. Alle genannten Komponenten befinden sich in einem temperierbaren Probenhalter aus Kupfer.

Die Lösungen, das Lösemittel und die Detektorempfindlichkeit werden bei Detektorabständen von 1,10 m, 2,50 m, 10,0 m und 22,0 m gemessen. Das reine Wasser wird nur bei einem Abstand von 2,5 m gemessen. Daher liegen nur die Streudaten bei dieser

Distanz in absoluten Einheiten vor. Durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor werden die Streudaten der anderen Detektorabstände auf den bei 2,50 m erhaltenen Datensatz umgerechnet. Daraus resultiert ein Zeitgewinn, der der Messung der Proben zu gute kommt. Von Lösemittel, Lösung und Wasser müssen außerdem noch die Transmissionen gemessen werden.

7.2.2 Auswertung der SANS-Experimente

Eine genaue Beschreibung, wie die Auswertung der SANS-Experimente vonstatten geht, findet sich in einem vom ILL zur Verfügung gestellten Manuskript [110]. Daher sollen an dieser Stelle nur die Vorgehensweise skizziert und die notwendigen Gleichungen präsentiert werden.

Da die Neutronen der Schwerkraft unterliegen, muss für jeden Detektorabstand zuerst die Strahlage bestimmt werden. Danach werden die in der Auswertung nicht berücksichtigten Bereiche des Detektors maskiert. Es handelt sich hierbei um den Bereich um den ausgeblendeten Primärstrahl herum und um die Randbereiche des Detektors. Im dritten Schritt werden die Streuintensitäten $I(x,y)$ durch radiale Mittelung in Streuintensitäten $I(q)$ überführt. Die Nettostreuintensität der gelösten Polymere $(d\Sigma/d\Omega)_P$ wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_P = \left(\frac{(I_{Lsg} - I_{Cd}) - \frac{T_{Lsg}(1 - n_S \cdot \tau)}{T_{LM}(1 - n_{LM} \cdot \tau)} \cdot (I_{LM} - I_{Cd})}{(I_w - I_{Cd}) - \frac{T_w(1 - n_w \cdot \tau)}{T_{EC}(1 - n_{EC} \cdot \tau)} \cdot (I_{EC} - I_{Cd})} \right) \times \left(\frac{T_w(1 - n_w \cdot \tau) \cdot d_w \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_w}{T_{LM}(1 - n_{LM} \cdot \tau) \cdot d_{LM}} \right) \quad (7.38)$$

In Gleichung 7.38 sind I die Streuintensitäten, T die Transmissionen, n die integralen Zählraten und τ die Totzeit des Detektors. Die Indices „Lsg“ und „LM“ geben die Messungen an der Lösung und am Lösemittel an, die Indices „Cd“ und „w“ kennzeichnen die Cadmium- und Wassermessungen. Der Index „EC“ bezieht sich auf eine leere Flachzelle, die die gleiche Schichtdicke wie die Wasserküvette hat. Die Schichtdicke der Wasserküvette beträgt $d_w = 1$ mm. Die Lösungen und die Lösemittel befinden sich in Küvetten mit einer

Schichtdicke $d_{LM} = 5$ mm. Der Streuquerschnitt von Wasser $(d\Sigma/d\Omega)_w$ beträgt bei einer Wellenlänge von 0,6 nm $(d\Sigma/d\Omega)_w = 0,905$ cm⁻¹ [111].

Von der Nettostreuintensität der Probe gemäß Gleichung 7.38 muss noch der inkohärente Streubeitrag $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inkohärent}}$, der von den im Polymeren enthaltenen H-Atomen stammt, abgezogen werden. Die Kohlen- und Sauerstoffatome des Polymeren liefern kaum einen inkohärenten Beitrag zur Nettostreuintensität. Der inkohärente Beitrag des Deuteriums sowie die inkohärenten Beiträge der Natrium-, Calcium- und Chloridionen werden durch den Abzug des Lösemittels beseitigt. Der inkohärente Streubeitrag ist isotrop und enthält keine Information über die Gestalt der gelösten Partikel. Um den inkohärenten Anteil zu ermitteln, wird das bei großen q-Werten auftretende Plateau genutzt. Dazu werden die Intensitäten des Plateaus gemittelt und von der gesamten Streukurve abgezogen.

Wenn die q-Bereiche der SLS und der SANS überlappen, können die Streudaten durch geeignete Verschiebung entlang der Ordinate gemeinsam als $P(q)$ gegen q aufgetragen werden.

7.2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung – SAXS und ASAXS

Der Kontrast im SAXS-Experiment beruht auf der Elektronendichtedifferenz der beteiligten Komponenten. Deshalb stammt der größte Beitrag zur Streuintensität von den zweiwertigen Blei-Kationen, die an die Polyacrylate gebundenen sind. Die Polymerkette selbst liefert aufgrund der geringen Elektronendichtedifferenz zum Lösemittel nur einen geringen Beitrag.

Die SAXS- und ASAXS-Experimente werden am DESY-HASYLAB (DESY: Deutsches Elektronen Synchrotron, HASYLAB: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) am Instrument B1 durchgeführt. Das B1-Instrument ist das frühere JUSIFA-Instrument (Jülichs User Dedicated Small-Angle Scattering Facility) des Forschungszentrum Jülichs. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 7.5 gezeigt.

Die Quelle der Röntgenstrahlung ist der Speicherring DORIS III. Aus der polychromatischen Strahlung wird durch den Monochromator die Energie ausgewählt, mit der das SAXS-Experiment durchgeführt werden soll. Ein Blendensystem ermöglicht die Einstellung des Strahlquerschnitts in horizontaler und vertikaler Richtung. Die zu messenden Proben befinden sich in einem auf 25 °C temperierten Probenhalter in einer Vakuumkammer. Der Druck in der Probenkammer beträgt zwischen 10^{-4} mbar und 10^{-5} mbar. Der Detektor kann in Abständen von 935 mm, 1384 mm, 1835 mm, 2735 mm oder 3635 mm von der Probe positioniert werden. Es handelt sich dabei um einen zweidimensionalen Drahtzähler mit einer

aktiven Fläche von $180 \times 180 \text{ mm}^2$. Die Ortsauflösung beträgt $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$. Die Energieauflösung des Instruments beträgt $\Delta E/E \approx 10^{-4}$.

**Layout of ASAXS beamline B1
at HASYLAB, Hamburg
February 2009**

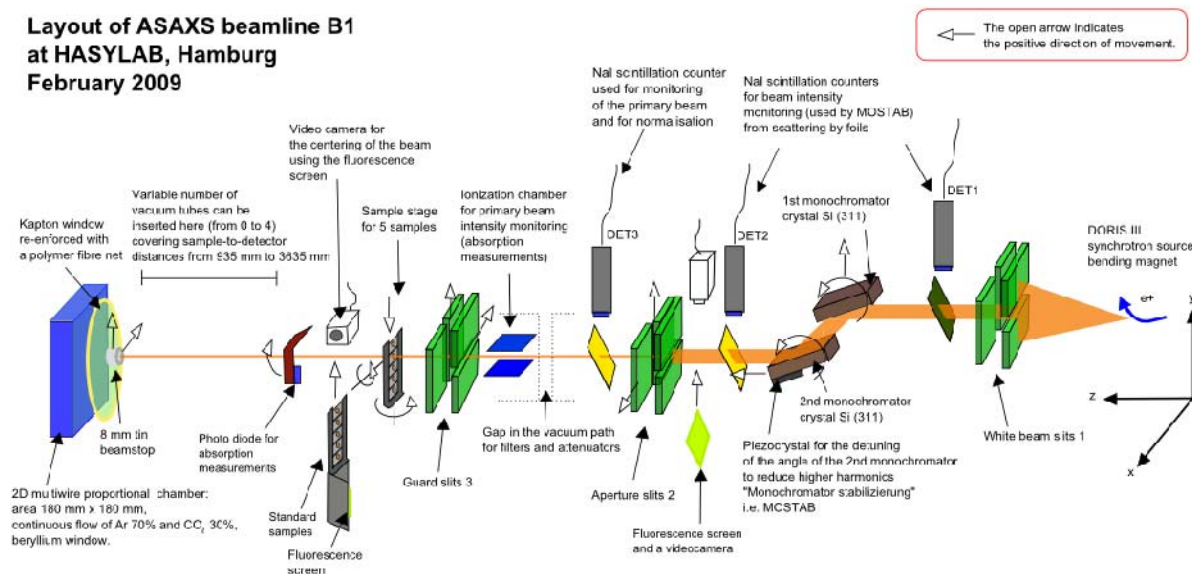


Abbildung 7.5: Schematischer Aufbau des B1-Instruments. Die Zeichnung ist dem Internetauftritt des Instruments am HASYLAB entnommen.

7.2.4 Durchführung der SAXS- und ASAXS-Experimente

Da Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie einer starken Absorption unterliegt, müssen die Probengefäße und deren Schichtdicken so gewählt werden, dass die Transmission mindestens 37% beträgt. In der vorliegenden Arbeit werden Borosilikatglas-Kapillaren der Firma Hilgenberg (Malsfeld) verwendet. Die zylindrischen Kapillaren haben einen Innendurchmesser von 2,00 mm und eine Wandstärke von 0,05 mm. Ein Ende der beidseitig offenen Röhren wird zugeschmolzen. Von einer Pasteur-Pipette wird ein 3,5 cm langes Stück des dünnen Endes abgeschnitten und beidseitig zugeschmolzen. Dann wird die Probe mit einer Spritze und einer dünnen Kanüle in die Kapillare eingefüllt. Zum Verschließen werden die zuvor hergestellten Pipettenstücke mit Zweikomponentenkleber in das offene Ende der Kapillare eingeklebt. Das Verfahren ist in Abbildung 7.6 zeichnerisch dargestellt.

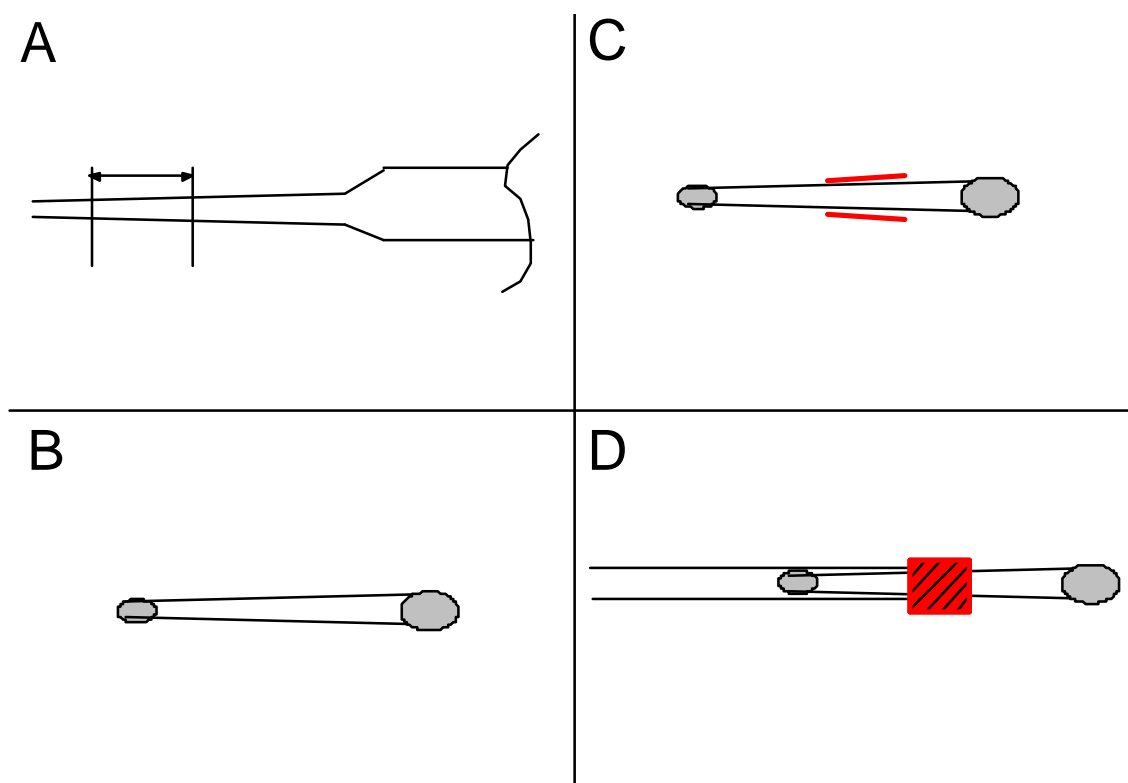


Abbildung 7.6: Ein 3,5 cm langes Stück wird vom dünnen Ende einer Pasteur-Pipette abgeschnitten (A) und beidseitig zugeschmolzen. Zum Verschließen wird das Glasstück mit Zweikomponentenkleber umstrichen (C, —) und in die Kapillare eingeklebt (D). Die Nahtstelle zwischen dem Glasstück aus der Pipette und der Kapillare wird ebenfalls mit Zweikomponentenkleber umstrichen.

Die verschlossenen Kapillaren werden nach Aushärten des Klebers im temperierten Probenhalter befestigt. Der Probenhalter bietet Platz für vier Kapillaren. Er wird mit drei Probelösungen und dem Lösemittel bestückt und in der Vakuumkammer auf dem Proben Tisch festgeschraubt.

Vor Beginn der Experimente muss die Detektorempfindlichkeit mit Zirkonfolie gemessen werden. Die Lage der L_{III} -Kante der Blei-Kationen wird mit einer gesättigten $Pb(NO_3)_2$ -Lösung bestimmt. Es ergibt sich eine Differenz von $-13,6$ eV zum Literaturwert von 13035 eV. Diese Kalibration wird in der Auswertung benötigt um die apparenten Energien in absolute Energien umzurechnen. Die anschließenden SAXS-Experimente werden bei Energien von 12400 eV, 13025 eV und 13035 eV durchgeführt.

Eine Messreihe bei einer konstanten Energie beginnt mit der Messung des leeren Strahls für 600 s. Anschließend wird der Standard „glassy carbon“ (poröser Kohlenstoff) für 300 s gemessen. Der Standard dient der Ermittlung des absoluten Streuquerschnitts und erfüllt den gleichen Zweck wie das Toluol in der SLS und das Wasser in der SANS. Außerdem wird das zweidimensionale Streubild des porösen Kohlenstoffs verwendet um die Strahlage zu überprüfen. Im Anschluss werden die vier Kapillaren je für 900 s gemessen. Den Abschluss

der Messreihe bildet eine erneute Messung des porösen Kohlenstoffs. Das geschilderte Vorgehen wird für alle drei Energien mehrfach wiederholt um die Statistik zu verbessern.

Die Auswertung erfolgt mit einer für das Instrument B1 entwickelten Software [112] anhand folgender Gleichung [113]:

$$dI_X = \left(dI - \frac{t_X}{t_{DC}} \cdot dI_{DC} \right) - T_X \cdot \frac{M_X}{M_E} \cdot \left(dI_E - \frac{t_E}{t_{DC}} \cdot dI_{DC} \right) \quad (7.39)$$

Der Index X in Gleichung 7.39 bezeichnet die Messung des Standards, des Lösemittels oder der Probelösung. Die Intensität dI wird in jedem Detektorelement $d\Omega$ gemessen. Der Dunkelstrom dI_{DC} und die parasitäre Streuung dI_E werden abgezogen. Den einzelnen Größen sind jeweils ihre Messzeiten t zugeordnet. Die zeitgleich mitgemessenen Primärintensitäten sind durch M abgekürzt. Die parasitäre Streuung wird beim Passieren der Probe abgeschwächt, so dass nur deren transmittierter Anteil abgezogen werden muss. Die Transmission $T = \exp(-\mu \cdot D)$ (mit dem Absorptionskoeffizienten μ) in Gleichung 7.39 trägt dem Rechnung. Der differentielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega|_X$ wird folgendermaßen berechnet:

$$\frac{dI_X}{d\Omega} = I_0 \cdot F_X \cdot D_X \cdot T_X \cdot \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_X \quad (7.40)$$

In Gleichung 7.40 sind I_0 die Primärintensität, D die Probendicke, F die beleuchtete Probenfläche und T die Transmission.

Die bei gleicher Energie gemessenen Intensitäten der Probe werden addiert und anschließend radial gemittelt. Mit den zweidimensionalen Streubildern des Lösemittels und des Standards wird ebenso verfahren. Die Nettostreuintensität wird durch Differenzbildung und Normierung auf den Standard ebenso berechnet wie in der SLS (Gleichung 7.2).

7.2.5 Auswertung der ASAXS-Experimente

Der Streukontrast im SAXS-Experiment beruht auf der Exzess-Elektronendichte $\Delta\rho$ der Polyacrylate und der Bleikationen gegenüber dem Lösemittel. Mit der Exzess-Elektronendichte lässt sich die Amplitude der gestreuten Strahlung $A(q)$ schreiben als [61]:

$$\begin{aligned}
A(\mathbf{q}) &= \int_{\mathcal{V}} \Delta\rho_P(\mathbf{r}) \cdot \langle \exp(-i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rangle d^3r + \int_{\mathcal{V}} \Delta\rho_M(\mathbf{r}) \cdot \langle \exp(-i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rangle d^3r \\
&= A_P(\mathbf{q}) + A_M(\mathbf{q})
\end{aligned} \tag{7.41}$$

In Gleichung 7.41 sind $\Delta\rho_P(\mathbf{r})$ und $\Delta\rho_M(\mathbf{r})$ die Exzess-Elektronendichten der Polyacrylate und der Bleikationen. Für die weiteren Rechnungen soll der Index „P“ für Größen, die sich auf die Polyacrylate beziehen, verwendet werden. Die Größen, die mit den Bleikationen verknüpft sind, erhalten den Index „M“ (Metall).

Die Terme in den eckigen Klammern von Gleichung 7.41 bedeuten die räumliche Mittelung über alle möglichen Orientierungen. Diese Rechnung wurde schon 1915 von DEBYE [93] mit folgendem Ergebnis ausgeführt:

$$\langle \exp(-i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rangle = \frac{\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \tag{7.42}$$

Mit der Partikeldichte der Polyacrylate $u_P(\mathbf{r})$ und der Partikeldichte der Bleikationen $w_M(\mathbf{r})$ können die Exzess-Elektronendichten geschrieben werden als:

$$\Delta\rho_P(\mathbf{r}) = \Delta f_P \cdot u_P(\mathbf{r}) \tag{7.43 a}$$

$$= (f_P - \rho_{LM} \cdot V_P) \cdot u_P(\mathbf{r})$$

$$\Delta\rho_M(\mathbf{r}) = \Delta f_M(E) \cdot w_M(\mathbf{r}) \tag{7.43 b}$$

$$= ((f_{0,M} - \rho_{LM} V_M) + f'_M(E) + if''_M(E)) \cdot w_M(\mathbf{r})$$

In den Gleichungen 7.43 a und 7.43 b ist ρ_{LM} die Elektronendichte des Lösemittels und V_P und V_M sind die Volumina der Polyacrylate und der Bleikationen. Der Streufaktor f_P entspricht der Elektronenanzahl der Polyacrylate und ist nahezu unabhängig von der Energie der verwendeten Röntgenstrahlung. Der Streufaktor der Bleikationen f_M hingegen hängt in der Nähe der Absorptionskante sehr stark von der Energie der verwendeten Röntgenstrahlung ab. In Gleichung 7.43 b entspricht der energieunabhängige Term $f_{0,M}$ der Ordnungszahl des Metalls. Die beiden Terme f' und f'' sind energieabhängig und tragen zum Wert von f_M bei, wenn SAXS-Experimente in der unmittelbaren Nähe der Absorptionskante durchgeführt werden. Weit entfernt von der Röntgenabsorptionskante ist ihr Beitrag vernachlässigbar klein.

Die ASAXS (Resonante SAXS, engl. Anomalous SAXS) nutzt die Energieabhängigkeit des Streufaktors f_M aus. Dadurch lassen sich Aussagen über die räumliche Verteilung des energieabhängig streuenden Elements treffen.

Um den differentiellen Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(q)$ zu erhalten, muss das Betragsquadrat $|A(q)|^2$ der Amplitude der gestreuten Strahlung anhand $d\Sigma/d\Omega(q) = A(q) \cdot A(q)^* = |A(q)|^2$ berechnet werden. Hierbei ist $A(q)^*$ die zu $A(q)$ konjugiert-komplexe Größe. Im Folgenden soll der differentielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(q)$ als $I(q,E)$ geschrieben werden. Mit der Gleichung 7.41 und der Mittelung über alle Orientierungen (Gleichung 7.42) ergibt sich die gesamte Streuintensität $I(q,E)$ als eine Summe von drei Termen ($\text{Re}\{Z\}$ bezeichnet den Realteil der komplexen Funktion Z):

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \equiv I(q,E) = |A_P(q)|^2 + 2\text{Re}\{A_M(q,E)\} \cdot \text{Re}\{A_P(q)\} + |A_M(q,E)|^2 \quad (7.44)$$

$$|A_P(q)|^2 = \Delta f_P^2 \cdot \underbrace{\iint_V u_P(r) \cdot u_P(r') \cdot \frac{\sin(q|r-r'|)}{q|r-r'|} d^3r d^3r'}_{S_{PP}(q)} \quad (7.45)$$

$$2\text{Re}\{A_M(q,E)\} \cdot \text{Re}\{A_P(q)\} \quad (7.46)$$

$$= 2 \cdot \Delta f_P \cdot (f_{0,M} - \rho_{LM} \cdot V_M + f'_M(E)) \cdot \underbrace{\iint_V u_P(r) \cdot w_M(r') \cdot \frac{\sin(q|r-r'|)}{q|r-r'|} d^3r d^3r'}_{S_{PM}(q)}$$

$$|A_M(q,E)|^2 = |\Delta f_M(E)|^2 \cdot \underbrace{\iint_V w_M(r) \cdot w_M(r') \cdot \frac{\sin(q|r-r'|)}{q|r-r'|} d^3r d^3r'}_{S_{MM}(q)} \quad (7.47)$$

Gleichung 7.45 ist der Anteil der Streuintensität, der allein vom Polymeren ausgeht. Das Produkt der Realteile der Streuamplituden der Polyacrylate und der Bleikationen wird Kreuzterm oder gemischt-resonanter Term genannt, d.h. Gleichung 7.46 beschreibt die Überlagerung der Streuamplituden die vom Polymeren und den zweiwertigen Kationen ausgehen. Die Streuintensität, die allein von den Bleikationen ausgeht, ist durch Gleichung 7.47 gegeben. Um weitere Rechnungen übersichtlicher zu gestalten, werden die drei Integrale in den Gleichungen 7.45 – 7.47 mit den Abkürzungen $S_{PP}(q)$, $S_{PM}(q)$ und $S_{MM}(q)$ bezeichnet. Das Integral $S_{MM}(q)$ ist der Formfaktor der Bleikationen-Verteilung, dessen Ermittlung das Ziel des ASAXS-Experiments ist.

Wird die Streuintensität bei zwei unterschiedlichen Energien in der Nähe der Absorptionskante gemessen, so kann der energieunabhängige Anteil des Polyacrylats an der Streuintensität durch Differenzbildung eliminiert werden, da Δf_p und $\Delta f_{0,M}$ energieunabhängig sind.

$$\begin{aligned}\Delta I_{3,2} &= \Delta I(q, E_3, E_2) = I(q, E_3) - I(q, E_2) \\ &= 2 \cdot \Delta f_p \cdot (f'_M(E_3) - f'_M(E_2)) \cdot S_{PM}(q) + \left(|\Delta f_M(E_3)|^2 - |\Delta f_M(E_2)|^2 \right) \cdot S_{MM}(q)\end{aligned}\quad (7.48)$$

Um den Kreuzterm zu eliminieren ist ein drittes Experiment bei einer weiteren Energie notwendig:

$$\begin{aligned}\Delta I_{3,1} &= \Delta I(q, E_3, E_1) = I(q, E_3) - I(q, E_1) \\ &= 2 \cdot \Delta f_p \cdot (f'_M(E_3) - f'_M(E_1)) \cdot S_{PM}(q) + \left(|\Delta f_M(E_3)|^2 - |\Delta f_M(E_1)|^2 \right) \cdot S_{MM}(q)\end{aligned}\quad (7.49)$$

Um den rein resonanten Streubeitrag der allein von Bleikationen stammt zu isolieren, werden die Differenzen $\Delta I_{3,1}$ und $\Delta I_{3,2}$ zu einer weiteren Rechnung herangezogen:

$$\frac{\Delta I_{3,1}}{f'_M(E_3) - f'_M(E_1)} - \frac{\Delta I_{3,2}}{f'_M(E_3) - f'_M(E_2)} = F(E_1, E_2, E_3) \times S_{MM}(q) \quad (7.50a)$$

$$F(E_1, E_2, E_3) = \left(\frac{|\Delta f_M(E_3)|^2 - |\Delta f_M(E_1)|^2}{f'_M(E_3) - f'_M(E_1)} - \frac{|\Delta f_M(E_3)|^2 - |\Delta f_M(E_2)|^2}{f'_M(E_3) - f'_M(E_2)} \right) \quad (7.50b)$$

Durch die Differenzbildung in Gleichung 7.50a verschwindet der Kreuzterm und nur der Formfaktor der Bleikationen-Verteilung bleibt übrig, multipliziert mit einer Funktion der Streufaktoren der Bleikationen, $F(E_1, E_2, E_3)$. Das Umstellen von Gleichung 7.50a ergibt den von den Kontrasttermen befreiten Formfaktor der Bleikationen-Verteilung $S_{MM}(q)$:

$$\begin{aligned}
S_{\text{MM}}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{\Delta I_{3,2}}{f'_M(\mathbf{E}_3) - f'_M(\mathbf{E}_2)} - \frac{\Delta I_{3,1}}{f'_M(\mathbf{E}_3) - f'_M(\mathbf{E}_1)} \right) \cdot \frac{1}{F(\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3)} \\
&= \iint_V w_M(\mathbf{r}) \cdot w_M(\mathbf{r}') \cdot \frac{\sin(\mathbf{q}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{q|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'
\end{aligned} \tag{7.51}$$

Zur Berechnung von $F(\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3)$ wird das Betragsquadrat des Streufaktors der Bleikationen benötigt. Das Betragsquadrat ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned}
|\Delta f_M(\mathbf{E})|^2 &= (\Delta f_M(\mathbf{E})) \cdot (\Delta f_M(\mathbf{E}))^* \\
&= (\Delta f_{0,M} + f'_M(\mathbf{E}) + i \cdot f''_M(\mathbf{E})) \cdot (\Delta f_{0,M} + f'_M(\mathbf{E}) - i \cdot f''_M(\mathbf{E})) \\
&= \Delta f_{0,M}^2 + 2 \cdot \Delta f_{0,M} \cdot f'_M(\mathbf{E}) + f_M'^2(\mathbf{E}) + f_M''^2(\mathbf{E})
\end{aligned} \tag{7.52}$$

Das Einsetzen von Gleichung 7.52 in Gleichung 7.50b ergibt, dass sich die Terme, die den energieunabhängigen Faktor $\Delta f_{0,M}$ enthalten, im Ausdruck für $F(\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3)$ gegenseitig aufheben (Gleichung 7.53):

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3) &= \left(\frac{(f_M'^2(\mathbf{E}_3) - f_M'^2(\mathbf{E}_1)) + (f_M''^2(\mathbf{E}_3) - f_M''^2(\mathbf{E}_1))}{f'_M(\mathbf{E}_3) - f'_M(\mathbf{E}_1)} \right. \\
&\quad \left. - \frac{(f_M'^2(\mathbf{E}_3) - f_M'^2(\mathbf{E}_2)) + (f_M''^2(\mathbf{E}_3) - f_M''^2(\mathbf{E}_2))}{f'_M(\mathbf{E}_3) - f'_M(\mathbf{E}_2)} \right)
\end{aligned} \tag{7.53}$$

Die energieabhängigen Größen f' und f'' werden im Experiment für alle drei Energien bestimmt. Dazu wird das Absorptionsspektrum einer gesättigten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gemessen und f'' anhand von Gleichung 7.54a ermittelt [114].

$$f_M''(\mathbf{E}) = \frac{mc^2}{4\pi \cdot e^2} \cdot \frac{E^2}{h} \cdot \sigma_a \tag{7.54a}$$

In Gleichung 7.54a ist m die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, h das PLANCKSche Wirkungsquantum und σ_a der Absorptionsquerschnitt.

Aus f'' wird f' mittels der KRAMERS-KRONIG-Beziehung [115,116] nach Gleichung 7.54a berechnet [114] wobei ω die Frequenz der Röntgenstrahlung ist.

$$f'_M(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot f''_M(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (7.54b)$$

Bei dem Integral in Gleichung 7.54b handelt es sich um ein Hauptwertintegral, d.h. dass in den Grenzen von null bis unendlich integriert werden muss, die tatsächliche Integration aber nur über die experimentellen Werte erfolgen kann. Die Zahlenwerte der energieabhängigen Größen f' und f'' sind in Tabelle 7.4 aufgelistet.

Tabelle 7.4: Auflistung der energieabhängigen Größen f' und f'' . Die Werte wurden mit der Energieauflösungsfunktion des JUSIFA-Monochromators gefaltet.

Energie	12 400 eV	13 025 eV	13 035 eV
f'	-9,015	-17,022	-24,739
f''	4,270	3,944	3,939

Anhand der Gleichungen 7.41 – 7.54 ist der Gedankengang skizziert worden, wie aus den experimentellen Daten die rein resonante Streuung und damit die Streuintensität der Bleikationen-Verteilung isoliert werden kann. Gleichung 7.51 ist die „Rechenvorschrift“ nach der der von den Kontrasttermen befreite experimentelle Streuverlauf $S_{MM}(q)$ der Bleikationen-Verteilung ermittelt wird. $S_{MM}(q)$ wird rein resonante Streukurve genannt. Die Ermittlung der rein resonanten Streukurve anhand von Gleichung 7.51 wird unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung mit der Software *Microcal Origin 7.0* durchgeführt.

7.2.6 Quantitative Auswertung ASAXS-Experimente

Aus der rein resonanten Streukurve kann die Menge der an die Polyacrylate gebundenen Bleikationen rechnerisch ermittelt werden. GOERIGK et al. [61] berechneten anhand der ASAXS-Daten von Polyacrylsäure in Gegenwart von Strontiumionen den Anteil der an die Carboxylgruppen gebundenen Strontiumionen. Grundlage der Berechnung ist die sogenannte *POROD-Invariante* Q [107]. Die Invariante ist der mittleren quadratischen Schwankung der Exzess-Elektronendichte proportional und hängt nicht von der Gestalt und der Anordnung der streuenden Partikel ab. An dieser Stelle soll kurz der Weg skizziert werden, den GOERIGK et al. [744] eingeschlagen haben um die Invariante der rein resonanten Streuung zu berechnen.

Zuerst wird die zugrunde liegende Invariante der Bleikationen nach Porod entwickelt um dann zum Schluss zu einer „Rechenvorschrift“ zu gelangen. Der Einfachheit halber wird davon ausgegangen, dass die Röntgenstreuung hauptsächlich durch die Bleiionen hervorgerufen wird. Die Invariante der Bleikationen Q_M ist definiert als [107,117]:

$$\begin{aligned} Q_M &= 2\pi^2 \cdot \langle \eta_M^2 \rangle \\ &= 2\pi^2 \cdot \left(\langle \rho_M^2 \rangle - \langle \rho_M \rangle^2 \right) \end{aligned} \quad (7.55 \text{ a})$$

$$Q_M = \int_{\mathbf{q}} I(\mathbf{q}, E) \cdot q^2 d\mathbf{q} \quad (7.55 \text{ b})$$

In den Gleichungen 7.55 a und 7.55 b ist $\langle \eta_M^2 \rangle$ die mittlere quadratische Schwankung der Exzess-Elektronendichte der Bleikationen und $I(\mathbf{q}, E)$ ist der in Gleichung 7.44 eingeführte differentielle Streuquerschnitt. Mit der Exzess-Elektronendichteverteilung $\Delta\rho_M(\mathbf{r}) = \Delta f_M(E) \cdot w_M(\mathbf{r})$ der Bleikationen in Lösung (Gleichung 7.43 b) lässt sich Gleichung 7.55 a umschreiben zu:

$$Q_M = 2\pi^2 \cdot |\Delta f_M(E)|^2 \cdot \left(\langle w_M^2 \rangle - \langle w_M \rangle^2 \right) \quad (7.56)$$

An dieser Stelle soll kurz der Begriff Streuquerschnitt, der die Dimension einer Fläche hat, erläutert werden: Ein Primärstrahl von Photonen besitzt die Querschnittsfläche A und die Intensität I_0 . Trifft dieser Strahl auf ein Partikel, so wird ein Bruchteil der Photonen mit der Streuintensität I_S gestreut. Der Streuquerschnitt entspricht dem Bruchteil der Fläche A , der ebenso viele Photonen enthält wie die in alle Richtungen gestreuten Photonen I_S .

Zur Kalibrierung in absolute Streuquerschnitte muss Gleichung 7.56 mit r_0^2 multipliziert werden, wobei $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-13}$ cm der Elektronenradius ist [30]. Der Wert r_0^2 entspricht dem Streuquerschnitt eines einzelnen Elektrons.

$$Q_M = 2\pi^2 \cdot r_0^2 \cdot |\Delta f_M(E)|^2 \cdot \left(\langle w_M^2 \rangle - \langle w_M \rangle^2 \right) \quad (7.57)$$

Mit dem Volumen V_M eines einzelnen Bleikations und der Anzahl N_M der Bleikationen im gesamten Volumen V der Lösung kann deren mittlere quadratische Teilchenanzahl $\langle w_M^2 \rangle$ anhand Gleichung 7.58 berechnet werden:

$$\langle w_M^2 \rangle = \frac{N_M \cdot V_M}{V} \cdot \frac{1}{V_M^2} = \frac{\langle w_M \rangle}{V_M} \quad (7.58)$$

Das Volumen V_M eines einzelnen Bleikations ergibt sich mit dessen Radius $R_M = 0,112 \text{ nm}$ [9] zu $V_M = 5,885 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{Kation}$. Einsetzen von Gleichung 7.58 in Gleichung 7.57 liefert:

$$\begin{aligned} Q_M &= 2\pi^2 \cdot r_0^2 \cdot |\Delta f_M(E)|^2 \cdot \left(\frac{\langle w_M \rangle}{V_M} - \langle w_M \rangle^2 \right) \\ &\approx 2\pi^2 \cdot r_0^2 \cdot |\Delta f_M(E)|^2 \cdot \frac{\langle w_M \rangle}{V_M} \end{aligned} \quad (7.59)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden Bleikonzentrationen von $\approx 1,5 \text{ mM}$ verwendet. Das bedeutet, dass die Anzahl der Bleikationen $\approx 10^{21} / \text{Liter}$ beträgt. Sind alle Bleikationen an die Polyacrylate gebunden, so ist $\langle w_M \rangle / V_M \approx 10^{47} / (\text{Liter})^2 \gg \langle w_M \rangle^2 \approx 10^{42} / (\text{Liter})^2$. Somit ist die Näherung in Gleichung 7.59 gerechtfertigt. Das Umstellen von Gleichung 7.59 und Einsetzen von Gleichung 7.55 b liefert die Anzahl der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleikationen unter der Annahme, dass der Streubeitrag der Polyacrylatketten (Gleichung 7.45) und der Kreuzterm (Gleichung 7.46) vernachlässigbar sind.

$$\langle w_M \rangle^{\#} \approx \frac{V_M}{2\pi^2 \cdot r_0^2 \cdot |\Delta f_M(E)|^2} \cdot \int_q I(q, E) \cdot q^2 dq \quad (7.60)$$

Gleichung 7.60 beschreibt, wie die Anzahl der an die Polyacrylate gebundenen Bleiionen näherungsweise aus der gesamten Streukurve nach Gleichung 7.44 ermittelt werden kann. Gleichzeitig eröffnet Gleichung 7.60 einen Weg, die Anzahl der gebundenen Bleikationen anhand der rein resonanten Streukurve zu ermitteln. Dazu müssen in Gleichung 7.60 lediglich der Kontrastterm $|\Delta f_M(E)|^2 = 1$ gesetzt und der differentielle Streuquerschnitt $I(q, E)$ durch die rein resonante Streukurve $S_{MM}(q)$ ersetzt werden:

$$\langle w_M \rangle = \frac{V_M}{2\pi^2 \cdot r_0^2} \cdot \int_q S_{MM}(q) \cdot q^2 dq \quad (7.61)$$

In Kapitel 7.2.5 ist der Weg geschildert worden, wie der von den Kontrasttermen befreite Formfaktor der Bleikationen-Verteilung $S_{MM}(q)$ experimentell ermittelt werden kann.

Die Gleichungen 7.60 und 7.61 liefern den Zugang zur Ermittlung der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleikationen. In Gleichung 7.61 wird dazu die von den Kontrasttermen befreite, rein resonante Streukurve $S_{MM}(q)$ verwendet. Im Unterschied zu Gleichung 7.60 muss in Gleichung 7.61 weder angenommen werden, dass der Streubeitrag der Polyacrylate und der Kreuzterm vernachlässigbar sind, noch muss der Betrag des energieabhängigen Kontrastterms $|\Delta f_M(E)|^2$ bekannt sein. Um die Anzahl der an die Polyacrylatketten gebundenen Bleikationen nach Gleichung 7.60 zu ermitteln muss der Kontrastterm anhand von Gleichung 7.43 b und Gleichung 7.52 mit den in Tabelle 7.4 aufgelisteten Werten für f' und f'' berechnet werden. In Kapitel 5.3 ist dieses Vorgehen an einem ausgesuchten Beispiel gezeigt. Dabei stellt sich heraus, dass die Berechnung nach Gleichung 7.60 zu einer zu geringen Anzahl gebundener Bleikationen führt. Anhand der Gleichungen 7.48 oder 7.49 kann unter Verwendung der Werte für f' und f'' sowie der rein resonanten Streukurve gezeigt werden, dass der gemischt-resoante Term einen erheblichen negativen Beitrag zur gesamten Streukurve liefert. Deshalb muss die Berechnung der gebundenen Bleikationen nach Gleichung 7.60 zu gering ausfallen.

Den Wert der Integrale in den Gleichungen 7.60 und 7.61 kann man ermitteln, indem man die entsprechenden Streukurven mit q^2 multipliziert, gegen q aufträgt und dann die Fläche unter der Kurve ermittelt. Die Einheit der Größe $\langle w_M \rangle$ ist die Anzahl der Bleikationen/Volumen. Die Stoffmengenkonzentration $[Pb^{2+}]$ der gebundenen Bleikationen ist unter Verwendung der AVOGADRO-Zahl N_A mit Gleichung 7.60 über $[Pb^{2+}]^\# = \langle w_M \rangle^\# / N_A$ bzw. mit Gleichung 7.61 über $[Pb^{2+}]^* = \langle w_M \rangle / N_A$ zugänglich.

Der Beitrag der ungebundenen Bleikationen zur rein resonanten Streukurve kann vernachlässigt werden. Das gilt auch unter der Annahme, dass sämtliche Bleikationen ungebunden vorlägen. Sie liefern eine rein resonante isotrope Streuintensität $I_{isotrop}$, die um den Faktor $\approx 10^4$ geringer ist als die rein resonante Streuintensität $S_{MM}(q)$.

Der rein resonante isotrope Beitrag kann anhand folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} I_{\text{isotrop}} &= P(q) \cdot r_0^2 \cdot \langle w \rangle \approx r_0^2 \cdot \langle w \rangle \\ &\approx 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \tag{7.62}$$

In Gleichung 7.62 ist $P(q) \approx 1$ der Formfaktor der Bleikationen und für $\langle w \rangle$ wird ein Wert von 10^{21} Kationen/Liter ($\approx 1,5$ mM) eingesetzt. Die Näherung $P(q) \approx 1$ ist zulässig, da der Formfaktor der nicht gebundenen Bleikationen im experimentell zugänglichen q -Bereich lediglich von $P(q) = 1$ auf $P(q) = 0,98$ abfällt.

KAPITEL 8

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Winkler, R. G. *Polyelectrolytes in Soft Matter: Complex Materials on Mesoscopic Scales* Dhont, J. K. G. ; Gompper, G. ; Richter, D. (Hrsg.), Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich (2002)
- [2] Selegny, E. ; Rembaum, A. (Hrsg.) *Charged and reactive Polymers, Volume II: Polyelectrolytes and their Applications* D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1975)
- [3] Chisaka, S. ; Norisuye, T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **2001**, 39, 2071
- [4] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, Ithaca (1953)
- [5] Teraoka, I. *Polymer Solutions* Wiley-Interscience, New York (2002)
- [6] Schweins, R. ; Hollmann, J. ; Huber, K. *Polymer* **2003**, 44, 7131
- [7] Huber, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9825
- [8] Schweins, R. ; Huber, K. *Eur. Phys. J. E* **2001**, 5, 117
- [9] Wiberg, N. *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie* 101. Auflage, deGruyter, Berlin (1995)
- [10] Witte, T. ; Huber, K. ; Hollmann, J. ; Keuker-Baumann, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1089
- [11] Khoklov, A. R. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1980**, 13, 979
- [12] Kantor, Y. ; Kardar, M. *Europhys. Let.* **1994**, 27, 643
- [13] Kantor, Y. ; Kardar, M. *Phys. Rev. E* **1995**, 51, 1299
- [14] Dobrynin, A. V. ; Rubinstein, M. ; Obukhov, S. P. *Macromolecules* **1996**, 29, 2974
- [15] Schiessel, H. *Macromolecules* **1999** 32, 5673
- [16] Limbach, H. J. ; Holm, Ch. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8041
- [17] Liao, Q. ; Dobrynin, A. V. ; Rubinstein, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 1920
- [18] Schweins, R. ; Huber, K. *Macromol. Symp.* **2004**, 211, 25
- [19] Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules* Interscience Publishers, New York (1969)
- [20] Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions* Harper and Row, New York (1971)
- [21] Grosberg, A. Y. , Khoklov, A. R. *Statistical Physics of Macromolecules* AIP Press, New York (1994)

- [22] Colby, R.H. , Rubinstein, M. *Polymer Physics* Oxford University Press (2003)
- [23] Kuhn, H. ; Kuhn, W. *Helv. Chim. Acta* **1943**, 26, 1394
- [24] Kratky, O. ; Porod, G. *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* **1949**, 68, 1106
- [25] Benoit, H. ; Doty, P. *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 958
- [26] Zimm, B. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1099
- [27] Oberthür, R. C. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2693
- [28] de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* Cornell University Press, Ithaca, (1979)
- [29] Debye, P. ; Hückel, E. *Phys. Z.* **1923**, 24, 185 und *Phys. Z.*, **1923**, 24, 305
- [30] Moelwyn-Hughes, E. A. *Physikalische Chemie* Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970)
- [31] Bjerrum, N. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **1926**, 6, 125
- [32] Alfrey, T. ; Berg, P. W. ; Morawetz, H. *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 543
- [33] Fuoss, R. M. ; Katchalsky, A. ; Lifson, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, 37, 579
- [34] Oosawa, F. *J. Polym. Sci.* **1957**, 23, 421
- [35] Oosawa, F. *Polyelectrolytes* Marcel Dekker Inc., New York (1971)
- [36] Manning, G. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 924 und *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 934
- [37] Manning, G. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 443
- [38] Takahashi, A. ; Yamori, S. ; Kagawa, I. *Kogyo Kagaku Zashi* **1962**, 83, 14
- [39] Wall, F. T. ; Drenan, J. W. *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 83
- [40] Flory, P. J. ; Osterheld, J. E. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 653
- [41] Michaeli, I. *J. Polym. Sci.* **1960**, 48, 291
- [42] Schweins, R. ; Huber, K. *Eur. Phys. J. E* **2001**, 5, 117
- [43] Sinn, C. G. ; Dimova, R. ; Antonietti, M. *Macromolecules* **2004**, 37, 3444
- [44] Stockmayer, W. H. *Makromol. Chem.* **1960**, 35, 54
- [45] de Gennes P.-G. *Le Journal de Physique Lettres* **1975**, 36, L55
- [46] Sun, S.-T. ; Nishio, I. ; Swislow, G. ; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5971
- [47] Chu, B. ; Ying, Q. ; Grosberg, Y. *Macromolecules* **1995**, 28, 180
- [48] Wu, C. ; Zhou, S. *Macromolecules* **1995**, 28, 5388 und *Macromolecules* **1995**, 28, 8281
- [49] Kuznetsov, Y. A. ; Timoshenko, E. G. ; Dawson, K. A. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4807
- [50] Khoklov, A. R. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1980**, 13, 979
- [51] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.* **1892**, 32, 184
- [52] Uyaver, S. ; Seidel, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18804

- [53] Schweins, R. ; Goerigk, G. ; Huber, K. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *21*, 99
- [54] Aseyev, V. O. ; Klenin, S. I. ; Tenhu, H. ; Grillo, I.; Geissler, E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3706
- [55] Spiteri, M. N. ; Williams, C. E. ; Boué, F. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6679
- [56] Kirwan, L. J. ; Papastavrou, G. ; Borkovec, M. ; Behrens, S. H. *Nano Letters* **2004**, *4*, 149
- [57] Minko, S. ; Kiriy, A. ; Gorodyska, G. ; Stamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3218
- [58] Kiriy, A. ; Gorodyska, G. ; Minko, S. ; Jaeger, W. ; Stepanek, P. ; Stamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13454
- [59] Schweins, R. ; Lindner, P. ; Huber, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9564
- [60] Goerigk, G. ; Schweins, R. ; Huber, K. ; Ballauff, M. *Europhys. Lett.* **2003**, *66*, 331
- [61] Goerigk, G. ; Schweins, R. ; Huber, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154908
- [62] Lages, S. ; Schweins, R. ; Huber, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10431
- [63] Burchard, W. ; Schmidt, M. ; Stockmayer, W. H. *Macromolecules* **1980**, *13*, 580 und *Macromolecules* **1980**, *13*, 1265
- [64] Wu, C. *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 947
- [65] Nordmeier, E. ; Lechner, M. D. *Polymer Journal* **1989**, *21*, 623
- [66] Huber, K. ; Bantle, S. ; Lutz, P. ; Burchard, W. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1461
- [67] Schmidt, M. *Simultaneous static and dynamic light scattering: application to polymer structure analysis* in *Dynamic Light Scattering: The method and some applications* W. Brown (Hrsg.), Clarendon Press, Oxford, (1993)
- [68] Franken, I ; Burchard W. *Br. Polym. J.* **1977**, *9*, 103
- [69] Greschner, G. S. *Makromol. Chem.* **1973**, *170*, 203
- [70] Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814 und Selser, J. C. *Macromolecules*, **1979**, *12*, 909
- [71] Guinier, A. ; Fournet, G. *Small Angle X-Ray Scattering* Wiley, New York, (1955)
- [72] Burchard, W. *Adv. Polym. Sci.* **1983**, *48*, 1
- [73] Rayleigh, L. *Proc. R. Soc.* **1914**, *A90*, 219
- [74] Lages, S. ; Sinha, P. ; Kiriy, A. ; Stamm, M. ; Huber, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4288
- [75] Sinha, P. ; Lages, S. ; Kiriy, A. ; Huber, K. ; Stamm, M. „Adsorption behavior of partially collapsed polyacrylate coils on mica surfaces: A reciprocal space approach”, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, eingereicht und angenommen, 2009
- [76] Volk, N. ; Vollmer, D. ; Schmidt, M. ; Oppermann, W. ; Huber, K. *Advances in Polymer Science* **2004**, *166*, 29

- [77] Ikeda, Y. ; Beer, M. ; Schmidt, M. ; Huber, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 728
- [78] Liu, J. ; Rieger, J. ; Huber, K. *Langmuir* **2008**, *24*, 8262
- [79] Weitz, D. A. ; Huang, J.S. ; Lin, M. Y. ; Sung, J. *Phys. Rev Lett.* **1984**, *53*, 1657
- [80] Weitz, D. A. ; Huang, J.S. ; Lin, M. Y. ; Sung, J. *Phys. Rev Lett.* **1985**, *54*, 1416
- [81] Lin, M. Y. ; Lindsay, H. M. ; Weitz, D. A. ; Ball, R. C. ; Klein, R. ; Meakin, P. *Phys. Rev A* **1990**, *41*, 2005
- [82] Molnar, F. ; Rieger, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 786
- [83] Burchard, W. *Macromolecules* **1972**, *5*, 604
- [84] Heitz, C. ; Rawiso, M. ; Francois, J. *Polymer* **1999**, *40*, 1637
- [85] Hermans, Jr. J. ; Hermans, J. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1543
- [86] Schweins, R. ; Goerigk, G. ; Huber, K. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *21*, 99
- [87] Heitz, C. ; Francois, J. *Polymer* **1999**, *40*, 3331
- [88] Kerker, M. *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation* Academic Press, New York, (1969)
- [89] Brown, W. (Hrsg.), *Light Scattering: Principles and Development* Clarendon Press, Oxford (1996)
- [90] Berne, B. J. ; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics* Dover Publications Inc., New York (Reprint 2000)
- [91] Schärtl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* Springer-Verlag, Heidelberg (2007)
- [92] *ALV 5000 Reference Manual Addition for Static Light Scattering*, Version 1.3 (1994)
- [93] Debye, P. *Ann. Physik Leipzig* **1915**, *46*, 809
- [94] Berry, G. C. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4550
- [95] Beer, M. ; Schmidt, M. ; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8375
- [96] Pusey, P. N. *Dynamic Light Scattering in Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods applied to Soft Condensed Matter* Lindner, P. ; Zemb, Th. (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam (2002)
- [97] Wang, M. C. ; Uhlenbeck, G. E. *Rev. Mod. Phys.* **1945**, *17*, 323
- [98] W. H. Stockmayer, W. H. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 407
- [99] W. H. Stockmayer. *Macromolecules* **1984**, *17*, 509
- [100] Akacsu, A. Z. ; Benmouna, M. ; Han, C. C. *Polymer* **1980**, *21*, 866
- [101] Einstein, A. *Ann. Physik Leipzig* **1905**, *17*, 549
- [102] Provencher, S. W. *Comp. Phys.* **1982**, *27*, 213 und *Comp. Phys.* **1982**, *27*, 229
- [103] Becker, A. ; Schmidt, M. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *50*, 249

- [104] Witte, T. *Untersuchung zur Aggregation mesoskopischer Systeme mittels zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung* Dissertation, Universität Paderborn (2005)
- [105] Schweins, R. *Statische und dynamische Lichtstreuung an Lösungen von Salzen der Polyacrylsäure in Wasser*, Diplomarbeit, Universität Paderborn (1998)
- [106] Benoit, H. C. ; Higgins, J. S. *Polymers and Neutron Scattering* Clarendon Press, Oxford (1994)
- [107] Glatter, O. ; Kratky, O. *Small Angle X-Ray Scattering* Academic Press, London (1982)
- [108] Stribeck, N. *X-Ray Scattering of Soft Matter* Springer-Verlag, Heidelberg (2007)
- [109] Wall, F. T. ; Drenan, J. W. ; Hatfield, M. R. ; Painter, C. L. *J. Chem. Phys.*, **1951**, *19*, 585
- [110] Ghosh, R. E. ; Egelhaaf, U. ; Rennie, A. R. *A Computing Guide for Small-Angle Scattering Experiments* Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble (2000)
- [111] Lindner, P. *J. App. Cryst.* **2000**, *33*, 807
- [112] Haubold, H. G. ; Gruenhagen, K. ; Wagener, M. ; Jungbluth, H. ; Heer, H. ; Pfeil, A. ; Rongen, H. ; Brandenburg, G. ; Moeller, R. ; Matzerath, J. ; Hiller, P. ; Hailing, H. *Rev. Sci. Instr.* **1989**, *60*, 1943
- [113] Haubold, H. G. *Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung in Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* Vorlesungsmanuskripte des 27. IFF-Ferienkurses im Forschungszentrum Jülich (1996)
- [114] Schurtenberger, P. *Contrast and Contrast Variation in Neutron, X-Rays and Light Scattering* Lindner P. ; Zemb, Th. (Hrsg), Elsevier, Amsterdam (2002)
- [115] Kramers, H. A. *Phys. Z.* **1929**, *30*, 522
- [116] Kronig, R. de L. *J. Opt. Soc. Amer.* **1926**, *12*, 547
- [117] Spalla, O. *General Theorems in Small Angle Scattering in Neutron, X-Ray and Light Scattering* Lindner P. ; Zemb, Th. (Hrsg), Elsevier, Amsterdam (2002)