

Gestaltsänderungen gelöster anionischer Polyacrylatketten in Gegenwart von Erdalkaliionen

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte
Dissertation

von

Diplom-Chemiker
Ralf Schweins

aus Büren

Paderborn 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Huber
2. Gutachterin: Prof. Dr. C. Schmidt

Tag der Abgabe: 10.07.2002

Tag der Prüfung: 02.08.2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1998 bis Juli 2002 an der Universität Paderborn im Fachgebiet Physikalische Chemie des Fachbereichs Chemie und Chemietechnik.

Danksagung

Herrn **Prof. Dr. K. Huber** gilt mein besonderer Dank für die Themenstellung, die intensive Betreuung sowie sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die hervorragenden Arbeitsbedingungen trugen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Mein Dank gilt auch Frau **Prof. Dr. C. Schmidt** für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Der BASF AG, insbesondere Herrn **Dr. E. Winkler**, danke ich für das Ausleihen einer Dialysezelle. Der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn **F. Risse** danke ich für den Nachbau der Dialysezelle sowie für die Anfertigung einer dazugehörigen technischen Zeichnung.

Herrn **Prof. Dr. M. Schmidt** vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz danke ich für die Möglichkeit der Streukontrastmessungen sowie **G. Conrad** für die dabei gewährte Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei **Dr. P. Lindner** vom Institut Laue – Langevin in Grenoble für die Durchführung der SANS Experimente und die lehrreichen Erläuterungen und Diskussionen bei der Auswertung der Experimente.

Herrn **Prof. Dr. M. Ballauff** danke ich für die anregenden Diskussionen in Bezug auf die ASAXS Experimente. Herrn **Dr. G. Goerigk** vom Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich danke ich für die unkomplizierte Gewährung von Messzeit am HASYLAB/DESY, die Durchführung der ASAXS Experimente und die Erläuterungen zum Experiment.

Mein Dank gilt nicht zuletzt der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** für die finanzielle Förderung der Arbeit im Schwerpunktprogramm SP 1009. Besonders sei hier die oft ermöglichte Präsentation von Ergebnissen auf nationalen und internationalen Konferenzen genannt.

Besonderer Dank gilt den Absolventen der Arbeitsgruppe und den jetzigen Kollegen **Th. Kramer** und **Th. Witte** für das gute Miteinander und die angenehme Atmosphäre während der Arbeit wie auch bei abendlichen Aktivitäten.

Allen Mitarbeitern der Physikalischen Chemie sei für das hervorragende Arbeitsklima und die freundschaftliche Atmosphäre während aller Unternehmungen gedankt.

Für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit im gesamten Studium danke ich besonders **Th. Haßheider** und **O. Seewald**.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziele der Arbeit.....	1
2	Polyelektrolyte in verdünnter Lösung: Das Referenzsystem	3
2.1	Polymere in Lösung	3
2.1.1	Grundlegende Modelle zur Gestaltsbeschreibung von Polymeren in Lösung	3
2.1.2	Effekt des ausgeschlossenen Volumens	7
2.1.3	Konzentrationsbereiche von Polymerlösungen: Überlappungskonzentration	8
2.1.4	Polyelektrolyte in Lösung	9
2.2	Lichtstreuung an Polyelektrolyt-Lösungen	11
2.2.1	Grundlagen der Statischen Lichtstreuung (SLS)	11
2.2.2	Auswertung der Statischen Lichtstreuung	15
2.2.3	Grundlagen der Dynamischen Lichtstreuung (DLS)	17
2.2.4	Auswertung der Dynamischen Lichtstreuung	20
2.2.5	Kombinierte Lichtstreuung	23
2.3	Die Brechungsindexinkremente	24
2.3.1	Funktionsprinzip des ScanRef	24
2.3.2	Auswertung der Messungen	25
2.3.3	Resultate der Brechungsindexinkrement-Messungen	27
2.4	Inertsalzabhängigkeit der Molekülparameter von NaPA	29
2.5	Molmassenabhängigkeit der Molekülparameter von NaPA in 0,1 M und 1,5 M NaCl-Lösung	31
2.6	Die Persistenzlänge a^*	34
2.7	Die Interpenetrationsfunktion	38

3	Kollabierung der Polyelektrolytketten.....	40
3.1	Auswertung der Kollabierungsexperimente	40
3.2	Phasendiagramme von Polyelektrolyt-Lösungen	43
3.2.1	Stand der Forschung	43
3.2.2	Phasendiagramm NaPA – CaCl ₂	44
3.2.3	Verlauf der Radien in 0,8 M NaCl-Lösung	48
3.2.4	Vergleich der Phasendiagramme in 0,01 M NaCl-Lösung	50
3.3	Vorschläge zur Gestalt kollabierender Polyelektrolytketten	51
3.4	Parameter zur Diskussion der Kollabierungsexperimente	54
3.5	Ergebnisse der Kollabierungsexperimente	56
3.5.1	Lichtstreuungsmessungen in Gegenwart von Calciumionen	56
3.5.2	Ionenaustausch von Calcium durch Natrium: Knäuelaufweitung	62
3.5.3	Lichtstreuungsmessungen in Gegenwart von Strontiumionen	65
3.5.4	Lichtstreuungsmessungen in Gegenwart von Bariumionen	68
4	Kleinwinkelstreuung an kollabierenden Polyelektrolytketten.....	70
4.1	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	70
4.1.1	Grundlagen	70
4.1.2	Auswertung der SANS-Daten	72
4.1.3	Ergebnisse der SANS-Experimente	76
4.1.3.1	SANS bei Abwesenheit von Calciumionen	76
4.1.3.2	SANS bei Anwesenheit von Calciumionen	77
4.2	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) in Gegenwart von Strontiumionen	82
4.2.1	Grundlagen	82
4.2.2	Auswertung der SAXS und ASAXS	83
4.2.3	Ergebnisse der SAXS und ASAXS in Gegenwart von Strontiumionen	85

5	Theoretische Berechnung von Formfaktoren.....	91
5.1	Allgemeines	91
5.2	Formfaktor einer Perlenkette	92
5.3	Erste Berechnungen von Perlenketten-Formfaktoren	94
5.4	Vergleich der Berechnungen mit einer ausgewählten SANS-Streukurve	97
5.5	Verbesserung des Modells zur Formfaktorberechnung	98
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	100
7	Experimenteller Teil.....	102
7.1	Chemikalien	102
7.1.1	Verwendete Polyacrylsäureproben	102
7.1.2	Verwendete Chemikalien	102
7.2	Statische (SLS) und Dynamische (DLS) Lichtstreuung	103
7.2.1	Lichtstreuapparatur	103
7.2.2	Verwendete Streulichtküvetten	104
7.3	Ansetzen der Lösungen	105
7.3.1	Ansetzen des Lösungsmittels	105
7.3.2	Ansetzen der Polymerlösungen	105
7.3.3	Ionenaustauschexperimente	106
7.4	Filtration der Lösungen	106
7.5	Annäherung an die Phasengrenze	107
7.5.1	Annäherung nach Methode I	107
7.5.2	Annäherung nach Methode II	108
7.6	Bestimmung der Brechungsindexinkremente dn/dc	110
7.6.1	Dialyse von Polymerlösungen zur Bestimmung der Brechungsindexinkremente	110
7.6.2	Allgemeine Vorbemerkungen zu den Geräten und zum Messprinzip	112
7.6.3	Durchführung einer Messreihe	112

7.7	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	113
7.7.1	Allgemeines	113
7.7.2	Durchführung der Messungen	114
7.8	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS)	115
7.8.1	Präparation der Kapillaren	115
7.8.2	Beschreibung der Apparatur am HASYLAB	117
7.8.3	Messreihenfolge	118
8	Literaturverzeichnis.....	120
9	Anhang.....	126
9.1	Abkürzungsverzeichnis	126
9.2	Berechnung von ρ -Werten polydisperser Kugeln	127
9.3	Berechnung polydisperser Kugelformfaktoren	129
9.4	Ableitung des Formfaktors einer Perlenkette	130
9.4.1	Korrelation Kugel – Kugel	130
9.4.2	Korrelation Stäbchen – Stäbchen	131
9.4.3	Korrelation Stäbchen – Kugel	132
9.5	Ergebnisse der Messungen in 0,1 M und 1,5 M NaCl-Lösung	133
9.6	Zusammenstellung der gemessenen Brechungs- indexinkremente	134
9.7	Wichtige Konstanten	135
9.8	Neutronen-Streulängen und Streuquerschnitte der in den Proben enthaltenen Isotope	136

1 Einleitung und Ziele der Arbeit

Die Wasserlöslichkeit von Polymeren wird durch ionische Gruppen erreicht, die eine Hydrophilisierung der Polymerkette bewirken. Diese Vielzahl an kationischen oder anionischen Ladungen drückt sich in der Namensbezeichnung „Polyelektrolyte“ aus. In wässriger Lösung dissoziieren Polyelektrolyte und besitzen die Eigenschaften von Makromolekülen und von Elektrolyten. Es kommt zu Ladungsabstoßungen innerhalb einer Kette sowie auch zwischen verschiedenen Ketten. Diese können durch Zusatz eines niedermolekularen Salzes (Inertsalz) abgeschwächt werden.

Polyelektrolyte zeichnen sich durch weit gefächerte Anwendungsmöglichkeiten aus. Eine spezielle Gruppe der Polyelektrolyte sind die Polycarboxylate, hier sind die ionischen Gruppen Säuregruppen bzw. Säurederivate. Leicht vernetzte Polyacrylsäure findet z. B. als Superabsorber Einsatz in Babywindeln. Aufgrund ihrer Neigung zur Ausbildung von Chelatkomplexen mit mehrwertigen Metallkationen eignen sich Polycarboxylate außerdem zur Inhibierung von Kalkablagerungen sowohl in Kühlrohrsystemen als auch auf der Haushaltswäsche [1, 2]. Aus letztgenanntem Grund finden sie sich in Waschmitteln. Weiterhin werden sie zur Schwermetallabtrennung aus Abwässern [3] sowie zur Dispergierung von Pigmenten aus mehrwertigen Metallkationen eingesetzt.

Neben der technisch-industriellen Relevanz spielen Polyelektrolyte eine wichtige biologische Rolle. Nukleinsäuren, insbesondere die DNA als Träger der Erbinformationen, und Proteine sind Polyelektrolyte [3]. Besonders hervorgehoben seien die Enzyme, die ebenfalls zur Klasse der Polyelektrolyte zählen. Durch Anbindung mehrwertiger Metallkationen ändern Enzyme ihre Konformation [4] und können so bestimmte chemische Reaktionen katalysieren.

Trotz ihrer Bedeutung ist das Verhalten von Polyelektrolyten in Lösung noch immer nicht vollständig verstanden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher eingehend mit dem Verhalten eines ausgewählten Polycarboxylats (dem Natriumsalz der Polyacrylsäure: NaPA) in diversen Lösungsmitteln. Dabei interessieren vor allem die Gestalt und das Ausmaß der Gestaltsänderungen bei Anwesenheit zweiwertiger Erdalkalitionen.

Exemplarisch werden die Moleküldimensionen einer NaPA Probe bei verschiedenen Inertsalzgehalten mittels kombinierter Statischer (SLS) und Dynamischer (DLS)

Lichtstreuung beobachtet. Aus der kombinierten Lichtstreuung lässt sich eine Information über die Gestalt von Partikeln in Lösung erhalten. Aus dieser Messserie wird ein Inertsalzgehalt ermittelt, der einem guten Lösungsmittel entspricht, sowie ein zweiter für Θ -Bedingungen. Bei beiden Inertsalzgehalten erfolgt anschließend die Charakterisierung mehrerer NaPA Proben über einen großen Molekulargewichtsbereich. Die erhaltenen Resultate werden mit verschiedenen Theorien verglichen und dienen als ausführliches Referenzsystem zur besseren Beurteilung der Kollabierungsexperimente in den folgenden Abschnitten.

Durch die selektive Anbindung der zweiwertigen Gegenionen wird eine Verkleinerung der Polyacrylatkette und damit einhergehend eine Gestaltsänderung induziert. Es soll versucht werden, verschiedene Gestalten im Verlauf eines Kollabierungsprozesses zu charakterisieren und wenn möglich, auch gezielt einzustellen. Am Ende eines Kollabierungsprozesses steht die Ausfällung des Polymeren. Für Polyelektrolyte gibt es auf verschiedene Arten theoretisch vorhergesagte Konformationen (wie z. B. die Zigarrenform oder die Perlenkette), die vor der Ausfällung angenommen werden [6-11]. Die Mehrzahl der Messungen wird daher direkt an der Phasengrenze durchgeführt, um so sich eventuell einstellende Konformationen erkennen zu können.

Die hieraus gewonnenen Informationen dienen zur gezielten Auswahl von Messpunkten für Kleinwinkelstreuexperimente, die im vierten Abschnitt vorgestellt werden. Es werden Neutronenkleinwinkelstreuexperimente (engl.: **S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering, SANS) sowie Röntgenkleinwinkelstreuexperimente (engl.: **S**mall **A**ngle **X**-Ray **S**cattering, SAXS) durchgeführt. Ziel der Experimente ist die Aufnahme des struktursensitiven Formfaktors (i. e. die normierte Streuintensität) über einen weiten Streuvektorbereich.

Die experimentellen Streukurven werden mit Formfaktoren verschiedener Gestalten verglichen. Dazu wird unter anderem erstmals ein analytischer Ausdruck für den Formfaktor einer Perlenkette abgeleitet. Auf diesem Weg soll die eindeutige Bestimmung der Strukturen kollabierter Ketten versucht werden.

2 Polyelektrolyte in verdünnter Lösung: Das Referenzsystem

Um Art und Ausmaß der durch zweiwertige Gegenionen induzierten Gestaltsänderungen von Polyelektrolyten in Lösung abzuschätzen, muss ein geeignetes Referenzsystem zur Verfügung stehen. Dieses wird durch Inertsalzzusatz generiert, zeichnet sich aber durch die völlige Abwesenheit zweiwertiger Gegenionen aus. Als Untersuchungsmethode dient die kombinierte Statische und Dynamische Lichtstreuung. In einem ersten Schritt erfolgt die Untersuchung der Inertsalzabhängigkeit einer Natriumpolyacrylatprobe, ausgehend davon werden zahlreiche Messungen verschiedener Proben unterschiedlichen Molekulargewichts in zwei verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse dienen zur Ermittlung der ungestörten Dimensionen sowie zur Überprüfung der Zwei-Parameter-Theorie. Zuerst werden einige Begriffe zur Beschreibung von Polymeren bzw. Polyelektrolyten in verdünnter Lösung vorgestellt.

2.1 Polymere in Lösung

2.1.1 Grundlegende Modelle zur Gestaltsbeschreibung von Polymeren in Lösung

Die Gestalt von Polymermolekülen in Lösung ist schon seit längerem Gegenstand der Forschung. Zu deren Beschreibung eignen sich der Fadenendenabstand h , das Trägheitsradienquadrat R_g^2 und die Konturlänge L_K . Eine gute Beschreibung verschiedener Modelle findet sich bei FLORY [12] sowie bei STUART [13] und YAMAKAWA [14].

Der Fadenendenabstand ist der Abstand zwischen den beiden Endgruppen des Polymeren. Sein Vorteil ist die anschauliche Bedeutung, die allerdings bei sternförmigen Molekülen verloren geht. Experimentell ist das mittlere Trägheitsradienquadrat zugänglich (z. B. über Lichtstreuung):

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

Es ist definiert als der mittlere quadratische Abstand aller Segmente r_i , hier der Monomeren, vom Schwerpunkt des Moleküls. In bestimmten Fällen ist das Trägheitsradienquadrat in den Fadenendenabstand überführbar. Die Konturlänge ist definiert als die

gesamte Länge des Makromoleküls; demzufolge ist bei einem Stab die Konturlänge gleich dem Fadenendenabstand.

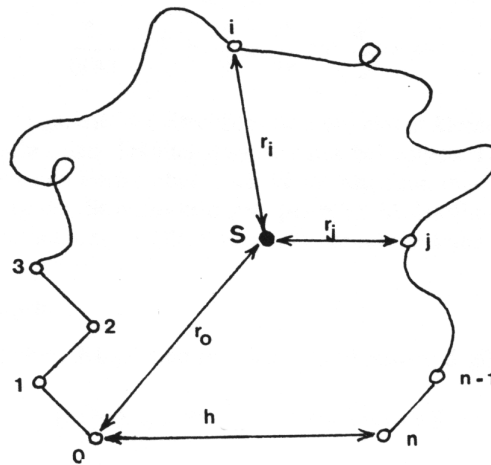


Abb. 2.1: Schematische Zeichnung eines linearen Kettenmoleküls und Erklärung der Parameter: h ist der Fadenendenabstand, S der Schwerpunkt des Moleküls und r_i der Abstand des i -ten Monomeren vom Schwerpunkt.

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Gestalt eines Makromoleküls in Lösung ist das KUHNSche Segmentmodell [15] (engl.: **F**reely **J**ointed **C**hain, FJC [12]). Das Makromolekül wird dabei als eine Aneinanderreihung vieler, gleich langer und unendlich dünner Bausteine betrachtet. Zwischen zwei Segmenten kann jeder beliebige Winkel angenommen werden [13]. Dieses Modell scheint schon aufgrund der Valenzwinkelbeschränkung zu vereinfachend, liefert jedoch unter der Bedingung, dass ein Segment aus mehreren Monomeren besteht, eine gute Beschreibung der Wirklichkeit. Der mittlere quadratische Fadenendenabstand ergibt sich für die FJC zu:

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot A_m^2 \quad (2.2)$$

mit N als Anzahl der statistischen Vorzugslängen A_m (i. e. ein Segment)

$$A_m = \frac{\langle h^2 \rangle}{L_K} \quad (2.3)$$

Die Beweglichkeit der verschiedenen Vorzugslängen eines Makromoleküls zueinander in Lösung aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung macht eine Mittelung über alle Konformationen erforderlich.

Die Erweiterung des FJC-Modells erfolgt unter Berücksichtigung fester Valenzwinkel. Es herrscht allerdings immer noch freie Rotierbarkeit um die Bindungsachsen, weshalb dieses Modell im Englischen auch **F**reely **R**otating **C**hain (FRC) genannt wird. Der Fadenendenabstand vergrößert sich durch die Fixierung der Bindungswinkel:

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l^2 \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \quad (2.4)$$

wobei ϑ der Valenzwinkel und l die Länge eines Monomeren ist (hier entspricht ein Segment einem Monomeren!). Die nächste Verfeinerung des Modells ist die Annahme einer behinderten Drehbarkeit um die Bindungsachse, wie sie z. B. durch sterische Effekte der Substituenten (auch schon durch ein Wasserstoffatom) an der Rückgratkette hervorgerufen wird. Somit ist ein oder sind mehrere Rotationswinkel Φ energetisch begünstigt. Die behinderte Rotation bedeutet in fast allen Fällen eine zusätzliche Aufweitung des Moleküls. Der Fadenendenabstand ergibt sich zu

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l^2 \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \Phi \rangle}{1 - \langle \cos \Phi \rangle} \quad (2.5)$$

Der festgelegte Valenzwinkel lässt das vorgestellte einfache KUHNsche Segment-Modell zur Beschreibung von Makromolekülen in Lösung bei kurzen Ketten versagen. KRATKY und POROD [16] erweiterten das Modell für kurze Ketten.

Durch den Valenzwinkel kann ein nachfolgendes Monomer nicht mehr jede beliebige Lage annehmen [13]. Die Richtung des ersten Monomeren beeinflusst die Lage der darauffolgenden Monomeren. Dabei ist die Auswirkung auf die Lage eines weiteren Monomeren in dem Maß abnehmend, je weiter es vom ersten Glied entfernt ist. Diese Nachwirkung, hervorgerufen durch die Richtung des Anfangsgliedes, wird Persistenz genannt. Die Persistenzlänge a^* stellt ein Maß für die Krümmung der Polymerkette dar. Sie ergibt sich als der Abstand, bei dem das mittlere Skalarprodukt der Tangenteneinheitsvektoren an den Stellen Null und x auf den Wert $1/e$ abgefallen ist. Anschaulich macht die Persistenzlänge eine Aussage über die Steifigkeit der Kette.

Von der diskreten Betrachtung einer persistenten Stäbchenfolge (aneinandergereihte Monomere) erfolgt der Übergang zum kontinuierlich gekrümmten Faden unter folgenden Annahmen:

- die Zahl der Kettenglieder N geht gegen unendlich,
 - gleichzeitig geht die Länge eines Kettengliedes gegen Null,
- \Rightarrow somit bleibt die Konturlänge L_K konstant und die Persistenz erhalten.

Durch diesen Übergang ist es möglich, auch steife Molekülketten wie z. B. Cellulose-derivate bzw. kurze Ketten korrekt zu beschreiben. Die Persistenzlänge steht über folgende Beziehung im Zusammenhang mit dem Fadenendenabstand:

$$\langle h^2 \rangle = 2 \cdot a^* \cdot L_K \quad (2.6)$$

Daraus folgt direkt, dass die Persistenzlänge a^* gleich der halben KUHN-Länge A_m ist:

$$A_m \cdot L_K = \langle h^2 \rangle = 2 \cdot a^* \cdot L_K \quad (2.7)$$

Die Wurmchette ermöglicht die Beschreibung einer Vielzahl von Konformationen. Im Grenzfall einer unendlich langen Persistenzlänge wird die Wurmchette zum Stäbchen; geht Gleichung 2.8 in $R_g^2 = A_m L_K / 6$ über, so liegt die Wurmchette in ihren ungestörten Dimensionen vor.

BENOIT und DOTY berechneten [17] das Trägheitsradienquadrat einer monodispersen Wurmchette:

$$R_g^2 = \frac{A_m \cdot L_K}{6} - \frac{A_m^2}{4} + \frac{A_m^3}{4 \cdot L_K} - \frac{A_m^4}{8 \cdot L_K^2} \left(1 - e^{-2 \cdot L_K / A_m} \right) \quad (2.8)$$

OBERTHÜR [18] erweiterte die Arbeit von BENOIT und DOTY auf polydisperse Systeme unter Annahme einer SCHULZ-ZIMM-Verteilung der einzelnen Fraktionen:

$$R_g^2 = \frac{(z+2) \cdot A_m \cdot L_K}{(z+1) \cdot 3} - A_m^2 + \frac{2 \cdot A_m^3}{L_K} - \frac{2 \cdot A_m^4 (z+1)^2}{L_K^2 \cdot z \cdot (z+1)} \cdot \left[1 - \left(\frac{(z+1) \cdot A_m}{(z+1) \cdot A_m + L_K} \right)^z \right] \quad (2.9)$$

mit dem Kopplungsparameter z , der die Information über die Polydispersität enthält:

$$\frac{1}{z} = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (2.10)$$

Abschließend sei die Korrektheit des Terms Fadenmolekül anhand eines einfachen Beispiels erläutert. Ein Polystyrol-Molekül hat bei einem Molekulargewicht von 10.000.000 g/mol ca. 200.000 Kohlenstoff-Atome in der Rückgratkette. Das entspricht einer Kettenlänge von 252.000 Å bei einer Dicke von gerade 5 Å, was einem dünnen Faden nahe kommt [19].

2.1.2 Effekt des ausgeschlossenen Volumens

Der Platzbedarf einer Kette in Lösung ist zusätzlich zu den Winkelbeschränkungen noch von ihrer lateralen Ausdehnung beeinflusst. Wo sich ein Kettensegment im Raum befindet, kann kein weiteres Segment derselben oder auch einer anderen Kette sein. Dieses Volumen plus die unmittelbare Umgebung der Kette (der Raum, in dem aufgrund der Monomerlänge der Schwerpunkt eines anderen Monomeren nicht eindringen kann), ist für alle anderen Monomere unbesetzbar und somit ausgeschlossen (engl.: excluded volume).

Des weiteren gibt es Wechselwirkungen zwischen Kettensegmenten, die abstoßend oder anziehend sein können; in jedem Fall wirken sie sich auf den Platzbedarf der Gesamtkette aus.

Unter Θ -Bedingungen, wenn sich diese beiden Effekte kompensieren, sind die vorher abgeleiteten Beziehungen gültig. Unter anderen Bedingungen muss diesen Faktoren Rechnung getragen werden.

Der „excluded volume“ – Effekt wird durch den Expansionsfaktor α berücksichtigt, der in guten Lösungsmitteln größer als eins ist:

$$\alpha = \frac{R}{R_\Theta} \quad (2.11)$$

wobei R einen beliebigen Parameter zur Quantifizierung der Größe des Makromoleküls bezeichnet.

2.1.3 Konzentrationsbereiche von Polymerlösungen: Überlappungskonzentration

Grundsätzlich werden Polymerlösungen in die folgenden drei Konzentrationsbereiche eingeteilt: verdünnt, halbverdünnt und konzentriert. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse sind sämtlich in verdünnter Lösung gewonnen worden. Nur in verdünnter Lösung liegt das einzelne Polymermolekül isoliert und unabhängig vor. Demzufolge ist über Streuexperimente an verdünnten Polymerlösungen die Charakterisierung der einzelnen Polymerkette möglich. Abbildung 2.2 stellt den Übergang von einer verdünnten zu einer konzentrierten Lösung schematisch dar.

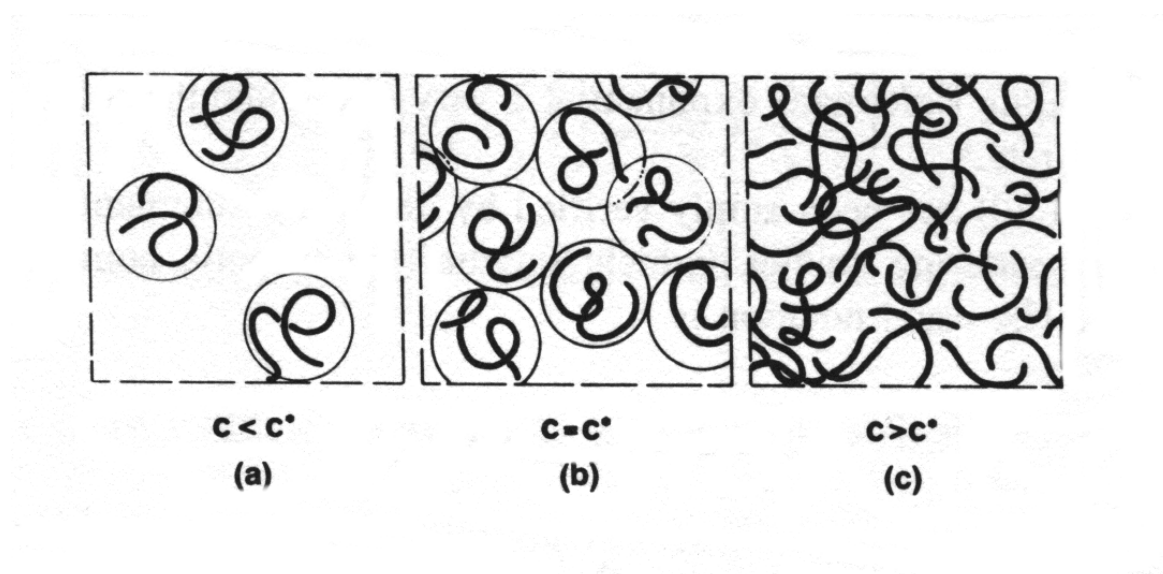


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Übergangs von einer verdünnten (a) zu einer konzentrierten (c) Polymerlösung nach DE GENNES [22].

Wenn die Konzentration an Polymeren in einer Lösung erhöht wird, kommen sich die Moleküle immer näher und beginnen sich gegenseitig zu behindern. Es bilden sich Verhakungen zwischen den verschiedenen Polymeren aus. Die Konzentration, ab der es zu Berührungen zwischen den verschiedenen Polymermolekülen kommt, wird Überlappungskonzentration c^* genannt. Sie findet sich in der Literatur in unterschiedlichen Definitionen [21]. Die gängigste geht von sphärischen Polymerknäueln aus. Ist die Summe

der Einzelvolumina der Polymerknäuel gleich dem Gesamtvolumen der Lösung, so ist c gleich c^* . Damit ist c^* wie folgt definiert:

$$c^* = \frac{3 \cdot M}{4 \pi R_g^3 \cdot N_A} \quad (2.12)$$

mit M als dem Molekulargewicht und N_A als der AVOGADRO-Konstanten.

2.1.4 Polyelektrolyte in Lösung

Wird ein Polyelektrolytmolekül in einem Lösungsmittel gelöst, dissoziiert es in ein Polyion und viele Gegenionen. Durch die Dissoziation sind am Rückgrat der Polymerkette viele benachbarte gleichnamige Ladungen freigesetzt, welche sich aufgrund ihres COULOMB-Potenzials gegenseitig abstoßen.

Die Anwesenheit einer Vielzahl von Ladungen in einer Polyelektrolytlösung erschwert die Beschreibung solcher Systeme erheblich. Die grundlegende Beschreibung von Elektrolytlösungen erfolgt durch die DEBYE-HÜCKEL-Theorie [23] starker Elektrolyte. Auf die dabei gemachten Vereinfachungen bei der Anwendung auf Polyelektrolytlösungen [24, 25] wird hier nicht eingegangen.

Die POISSON-Gleichung liefert einen Ausdruck für das elektrische Potenzial einer punktförmigen Ladung, die von einer Ionenwolke umgeben ist. Dabei wird der Ladungsdichte in der Ionenwolke eine BOLTZMANN-Verteilung zu Grunde gelegt. Die linearisierte POISSON-BOLTZMANN-Gleichung – es handelt sich um eine Differentialgleichung 2. Ordnung – kann unter Wahl geeigneter Randbedingungen [26] analytisch gelöst werden.

Aus der Lösung der linearisierten POISSON-BOLTZMANN-Gleichung wird ein neuer Parameter zur Beschreibung geladener Systeme erhalten, die DEBYE-Länge λ_D , auch *Abschirmlänge* genannt. Die DEBYE-Länge ist ein Maß für die Abschirmung, die die umgebende Ionenwolke auf das Zentralteilchen ausübt:

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 e^2 \cdot I_S}} \quad (2.13)$$

mit der BOLTZMANN-Konstanten k_B , der Temperatur T , der Dielektrizitätskonstanten ϵ (ϵ als Produkt der elektrischen Feldkonstanten im Vakuum ϵ_0 und der stoffspezifischen Dielektrizitätszahl ϵ_r), der Elementarladung e und der Ionenstärke I_S :

$$I_S = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 c_i \quad (2.14)$$

wobei Z_i für die Ladungszahl und c_i für die molare Konzentration der i -ten Ionenspezies stehen. Die reziproke DEBYE-Länge wird *Abschirmparameter* κ genannt.

Wird die Ionenstärke eines Systems, also die Konzentration an Inertsalz, variiert, so verändert sich die Abschirmung der Polyelektrolytladungen. Eine Erniedrigung der Ionenstärke ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der DEBYE-Länge. Das wiederum impliziert eine stärkere intramolekulare COULOMB-Abstoßung der Ladungen an einer Kette, was zu einer Aufweitung des Knäuels führt. Außerdem steigt die intermolekulare COULOMB-Abstoßung der Ketten untereinander. Dies beeinträchtigt die Auswertung von Streuexperimenten, solange aus diesen Informationen über die einzelne Kette gewonnen werden sollen. Bei intermolekularer Abstoßung ist dem Formfaktor ein Strukturfaktor überlagert.

Sollen die elektrischen Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel charakterisiert werden, so wird die BJERRUM-Länge herangezogen. Die BJERRUM-Länge λ_B ist definiert als ein Maß für das Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Energie ($e^2/4\pi\epsilon$) und kinetischer Energie ($k_B T$). Anschaulich gibt die BJERRUM-Länge den minimalen Abstand zweier Ladungen bzw. Ionen in einem Lösungsmittel mit gegebener Dielektrizitätskonstante ϵ an.

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \quad (2.15)$$

Ist nun aber der Abstand zweier entgegengesetzter Ladungen kleiner als die entsprechende BJERRUM-Länge in dem Lösungsmittel, so kommt es unweigerlich durch Kondensation zur Ladungslöschung.

Unter Einbeziehung der BJERRUM-Länge kann die DEBYE-Länge auch folgendermaßen formuliert werden:

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{1}{4\pi \cdot \lambda_B \cdot I_S}} \quad (2.16)$$

Die aus der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung erhaltene Potenzialfunktion des Polyelektrolyten ermöglicht die näherungsweise Berechnung der Gegenionenverteilung. MANNING [27, 28] fasst in seiner Theorie die Polyelektrolytkette als unendlich langen Stab auf, auf dem in gleichmäßigen Abständen die Ladungen verteilt sind. Die Elektroneutralität wird durch die Anwesenheit der Gegenionen gewährleistet. Nun befindet sich ein Teil Φ der Gegenionen aufgrund des anziehenden Potenzials der Polyelektrolytkette in direkter Umgebung der Kette. Das führt aber zu einer Reduzierung der effektiven Ladung der Kette auf $(1-\Phi)$, was wiederum das Potenzial der Kette erniedrigt. Der Anteil der kondensierten Gegenionen Φ wird MANNING-Fraktion genannt. Die restlichen Gegenionen sind frei beweglich in der Lösung. Näher soll auf das Thema der Gegenionenkondensation nicht eingegangen werden, es sei auf die zitierte Originalliteratur verwiesen.

2.2 Lichtstreuung an Polyelektrolyt-Lösungen

2.2.1 Grundlagen der Statischen Lichtstreuung (SLS)

Um die gleichnamigen Ladungen der verschiedenen Polyelektrolytketten abzuschirmen, wird Polyelektrolytlösungen niedermolekulares Inertsalz zugesetzt. Meist wird als Inertsalz das Salz verwendet, was die Coionen der Polyelektrolytkette enthält. Es sei bemerkt, dass erst durch die Abschirmung der Ladungen und die damit einhergehende Eliminierung von Ordnungsphänomena die Charakterisierung der einzelnen Kette über Streuexperimente möglich wird. Denn die Abschirmung ist gleichbedeutend mit der Abschwächung interpartikulärer Anteile an der Streufunktion.

Die Statische Lichtstreuung ist mittlerweile ein Standardverfahren in der Polymeranalytik. Auch im Alltag gibt es Beispiele für Lichtstreuung, z. B. das Sichtbarwerden eines Lichtstrahles durch Staubpartikel oder Nebel. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie der Lichtstreuung findet sich z. B. in den Büchern von BROWN [29], HUGLIN [30] oder KRATOCHVIL [31]. Im Folgenden werden die wichtigsten Gleichungen vorgestellt.

Die Grundgleichung der Statischen Lichtstreuung von Molekülen in Lösung lautet

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R} = \frac{1}{M} + 2 A_2 \cdot c \quad (2.17)$$

mit der Konzentration der gelösten Moleküle c , die das Molekulargewicht M haben, und der Nettostreuintensität der gelösten Moleküle als ΔR , die als RAYLEIGH-Verhältnis bezeichnet wird

$$\Delta R = \frac{(I_S^{Lösung} - I_S^{Lsg.Mittel}) r^2}{I_0 \cdot V_\theta} \quad (2.18)$$

mit I_S als der summierten Streuintensität aller Teilchen im detektierten Streuvolumen V_θ , I_0 als der Primärintensität, r als dem Abstand zwischen dem Detektor und dem Streuvolumen V_θ und der Konstanten K :

$$K = \frac{4 \pi^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \cdot \left(n_0 \cdot \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2.19)$$

In Gleichung 2.19 ist λ_0 die Wellenlänge des Primärlichts im Vakuum, N_A die AVOGADRO-Konstante, n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels und $\partial n / \partial c$ das Brechungsindexinkrement, welches auch Streukontrast genannt wird. Es erlaubt eine Aussage über die Nettostreuintensität gelöster Teilchen: Je größer der Streukontrast, umso mehr Streulicht wird emittiert.

Die Größe A_2 ist der zweite osmotische Virialkoeffizient und stammt demzufolge aus einer nach dem zweiten Glied abgebrochenen Reihenentwicklung des osmotischen Drucks. Er beschreibt Abweichungen einer Lösung vom idealen Verhalten, analog zur VAN DER WAALS-Gleichung, welche nicht-ideale Gase beschreibt:

$$A_2 = \frac{b - \frac{a}{R \cdot T}}{M^2} \quad (2.20)$$

mit dem Eigenvolumen der Moleküle b , einer Stoffkonstanten a zur Beschreibung der Anziehungskräfte, der Gaskonstanten R und dem Molekulargewicht M . Der zweite osmotische Virialkoeffizient erlaubt eine Aussage über die Qualität eines Lösungsmittels: Ist A_2 kleiner als Null, handelt es sich um ein schlechtes Lösungsmittel, ist A_2 größer als Null, dringt Lösungsmittel in das Polymermolekül ein und weitet es auf, demzufolge liegt ein gutes Lösungsmittel vor. Im Fall A_2 gleich Null kompensieren sich Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Molekülsegmente, ohne jedoch selbst Null zu sein. Das Molekül liegt unter Θ -Bedingungen, also in seinen ungestörten Dimensionen, vor.

Bei neutralen Polymeren erzielt man die Einstellung der Lösungsmittelqualität über die Variation der Temperatur. Die Temperatur, bei der A_2 Null ist, wird nach FLORY [12] Θ -Temperatur genannt. Bei Polyelektrolyten in Lösung kann die Einstellung der Lösungsmittelqualität zusätzlich über den Gehalt an zugesetztem Inertsalz gesteuert werden. Demzufolge gibt es einen Θ -Salzgehalt, bei dem die Polyelektrolytketten ungestört vorliegen. Durch Zusatz eines Inertsalzes verhält sich eine Polyelektrolytkette wie ein neutrales Polymer in Lösung [32].

Moleküle mit einem Durchmesser, der größer als $1/20$ der Primärlichtwellenlänge ist, streuen aufgrund von intrapartikulären Interferenzen nicht isotrop in alle Raumrichtungen. Die von den vielen Streuzentren in einem großen Molekül ausgehenden Streuintensitäten interferieren destruktiv miteinander. Mit zunehmendem Beobachtungswinkel nimmt die beobachtete Streuintensität ab. Diese Interferenzeffekte werden durch Einführung des Formfaktors $P(q)$ (DEBYE [33]) in Gleichung 2.17 berücksichtigt:

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M \cdot P(q)} + 2 A_2 \cdot c \quad (2.21)$$

Der Formfaktor $P(q)$ kann durch eine Reihenentwicklung angenähert werden, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$P(q) = 1 - \frac{R_g^2}{3} \cdot q^2 \quad (2.22)$$

Die Größe q ist der Betrag des Differenzvektors zwischen dem Wellenvektor des Primärlichts und dem des gestreuten Lichts:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.23)$$

Der Formfaktor ist für q gleich Null gleich Eins. Mit zunehmendem Streuvektor nimmt $P(q)$ ab. Die Stärke der Abnahme sowie der gesamte Verlauf der Funktion hängt von der Gestalt des Moleküls ab. Aus dem linearen Anfangsteil ist die Bestimmung des Trägheitsradienquadrates R_g^2 möglich. Unter Annahme der Näherung $1/(1-x) \approx (1+x)$, die für kleine x gilt, wird Gleichung 2.21 zu:

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{R_g^2}{3M} \cdot q^2 + 2A_2 \cdot c \quad (2.24)$$

Diese nach ZIMM [34] benannte Gleichung ist die Grundlage für die Standardauswertung von Lichtstreuexperimenten.

Ist die untersuchte Substanz polydispers, so ist das gemessene RAYLEIGH-Verhältnis ΔR gleich der Summe aller RAYLEIGH-Verhältnisse der Molmassen M_i :

$$\frac{\Delta R}{c} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta R_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = M_w \quad (2.25)$$

Anstelle von M steht in Gleichung 2.24 das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w . Das Trägheitsradienquadrat geht in das z -mittlere (z steht für Zentrifuge) Trägheitsradienquadrat $\langle R_g^2 \rangle_z$ über:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot M_i \cdot \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_{i=1}^n m_i \cdot M_i} \quad (2.26)$$

mit m_i als dem Massenanteil der Teilchenspezies i . Da für die vorliegende Arbeit ausnahmslos polydisperse Proben untersucht wurden, wird im Folgenden das z -mittlere Trägheitsradienquadrat $\langle R_g^2 \rangle_z$ kurz R_g^2 genannt.

2.2.2 Auswertung der Statischen Lichtstreuung

Die Statische Lichtstreuung misst die über einen bestimmten Zeitraum gemittelte Streuintensität als Funktion der Konzentration und des Streuvektors. Aus ihr wird das gewichtsmittlere Molekulargewicht, der Trägheitsradius und der zweite osmotische Virialkoeffizient erhalten.

Die Auswertung nach ZIMM [34] beruht auf der Gleichung 2.27, die die Winkel- und die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Streuintensitäten beinhaltet:

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{R_g^2}{3M_w} \cdot q^2 + 2A_2c \quad (2.27)$$

Da die q^2 -Werte in der Größenordnung von 10^{14} 1/m^2 und die Konzentrationen (es wird immer in verdünnter Lösung gearbeitet) in der Größenordnung von 0,5% liegen (das entspricht einer Größenordnung von 10^{-3} g/m^3), muss das c -abhängige Glied mit einem Maßstabsfaktor k multipliziert werden, um eine gemeinsame Auftragung zu ermöglichen.

Das Prinzip der *doppelten linearen Extrapolation* besteht nun darin, zuerst eine der beiden Variablen q^2 oder c auf Null zu extrapolieren, um so einen der beiden Terme aus Gleichung 2.27 zu eliminieren. Wird c auf Null extrapoliert, so liegen die extrapolierten Punkte auf einer Geraden der Form

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{R_g^2}{3M_w} \cdot q^2 \quad (2.28)$$

Der inverse Ordinatenabschnitt ergibt das gewichtsmittlere Molekulargewicht und die Steigung erhält den Trägheitsradius. Wird das q^2 -abhängige Glied auf Null extrapoliert, so vereinfacht sich Gleichung 2.27 für die extrapolierten Punkte zu

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_{\theta=0}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (2.29)$$

Wiederum liefert der inverse Ordinatenabschnitt das gewichtsmittlere Molekulargewicht, die Steigung entspricht dem doppelten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten.

In einigen Fällen weichen sowohl die Winkelabhängigkeit als auch die Konzentrationsabhängigkeit stark vom linearen Verhalten ab. In diesen Fällen kann eine Datenauswertung nach ZIMM nicht durchgeführt werden. BERRY [35] hat das ZIMM-Verfahren dahingehend modifiziert, dass die Quadratwurzel des Quotienten $K \cdot c / \Delta R_\theta$ gegen $q^2 + k \cdot c$ aufgetragen wird.

Die Durchführung der Auswertung erfolgt analog zur ZIMM-Auswertung. Der Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden durch die extrapolierten Punkte stellt die inverse Quadratwurzel des gewichtsmittleren Molekulargewichts dar.

Der zweite osmotische Virialkoeffizient ergibt sich aus der Anfangssteigung m der Geraden durch die auf q^2 gleich Null extrapolierten Punkte gemäß

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sqrt{Kc / \Delta R_{q^2=0}}}{\partial c} \right) = A_2 \cdot \sqrt{M_w} = m \quad (2.30)$$

Der Trägheitsradius wird aus der Steigung m der Geraden durch die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Punkte ermittelt:

$$\lim_{q^2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sqrt{Kc / \Delta R_{c=0}}}{\partial q^2} \right) = \frac{R_g^2}{6\sqrt{M_w}} = m \quad (2.31)$$

Im Fall der Abwesenheit zweiwertiger Gegenionen erfolgt die Auswertung der SLS wie in [36] beschrieben. Die Abhängigkeit der Intensität vom Streuwinkel bei finiter Konzentration ist in allen Fällen linear, die Konzentrationsabhängigkeit der auf q^2 gleich Null extrapolierten Punkte weicht jedoch vom linearen Verhalten ab. Daher erfolgt die Auswertung auf q^2 gleich Null nach ZIMM; und die Auswertung auf unendliche Verdünnung, also Konzentration Null, nach BERRY. Abbildung 2.3 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

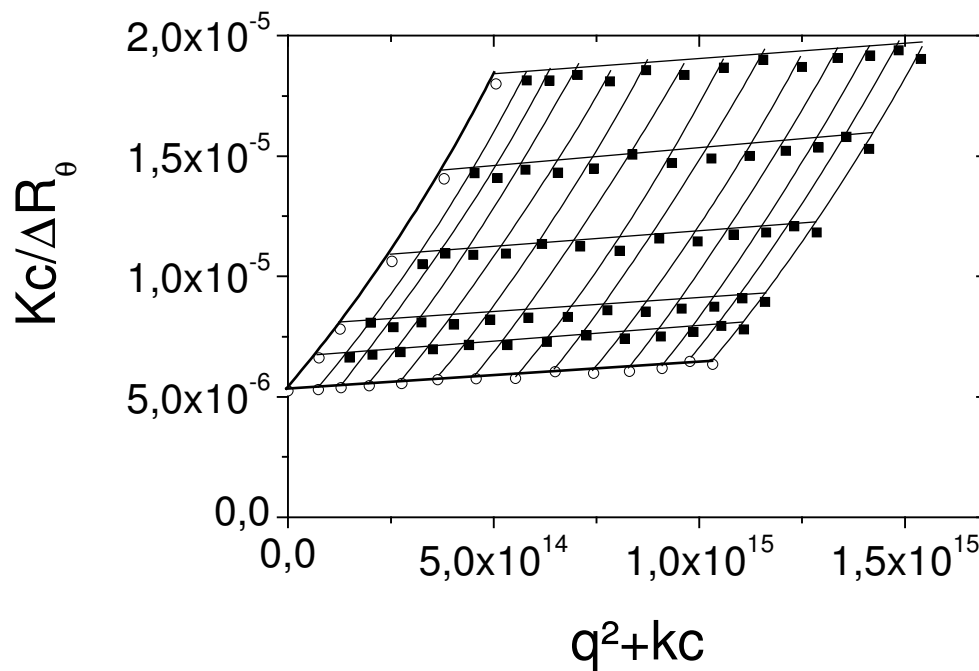


Abb. 2.3: Exemplarische Darstellung des ZIMM-Diagramms bei einer gemischten Auswertung nach ZIMM und BERRY [37]

Da das Auswertungsprogramm *ALV Statik Fit & Plot* der ALV GmbH, Langen, nicht in der Lage ist, eine gemischte Auswertung nach ZIMM und BERRY durchzuführen, wird mit Hilfe des Programms nur nach ZIMM linear auf den Streuvektor q^2 gleich Null extrapoliert. Das Resultat sind apparente Molekulargewichte (als inverser Ordinatenabschnitt) sowie apparente Trägheitsradien (aus der Steigung). Die erhaltenen Werte sind noch von der Konzentration abhängig und somit nicht gleich den Werten der einzelnen Polymerkette in verdünnter Lösung.

Die weitere Auswertung der apparenten Molekulargewichte erfolgt manuell nach BERRY. Die Trägheitsradien können einfach als Achsenabschnitt der Auftragung $1/R_{g,app.}$ gegen c ermittelt werden.

2.2.3 Grundlagen der Dynamischen Lichtstreuung (DLS)

Im vorangegangenen Kapitel wurde erklärt, dass die Frequenz des Streulichts gleich der Frequenz des anregenden Lichts ist. Bei einer genaueren Betrachtung wird das Frequenzspektrum des Streulichts jedoch nicht als scharfe Linie (Peak) wahrge-

nommen, sondern es wird eine Linienverbreiterung in der Größenordnung von ca. 100 bis zu einigen 1000 Hz [38] festgestellt. Ursache dafür sind die Bewegungen der streuenden Teilchen relativ zum Detektor und auch relativ zur Primärlichtquelle – analog zum DOPPLER-Effekt [39] bei Schallwellen.

Die Geschwindigkeit der streuenden Teilchen und damit einhergehend ihre Größe beeinflusst das Ausmaß der Linienverbreiterung. Diese Linienverbreiterung (z. B. 1 kHz bezogen auf 564 THz bei 532 nm Wellenlänge) äußert sich in Fluktuationen der Intensität des Streulichts. Während die statische Lichtstreuung die über einen bestimmten Zeitraum gemittelte Streuintensität als Funktion des Streuwinkels misst, beobachtet die dynamische Lichtstreuung hingegen die Fluktuationen im Streulicht als Funktion der Zeit bei einem festen Streuwinkel. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

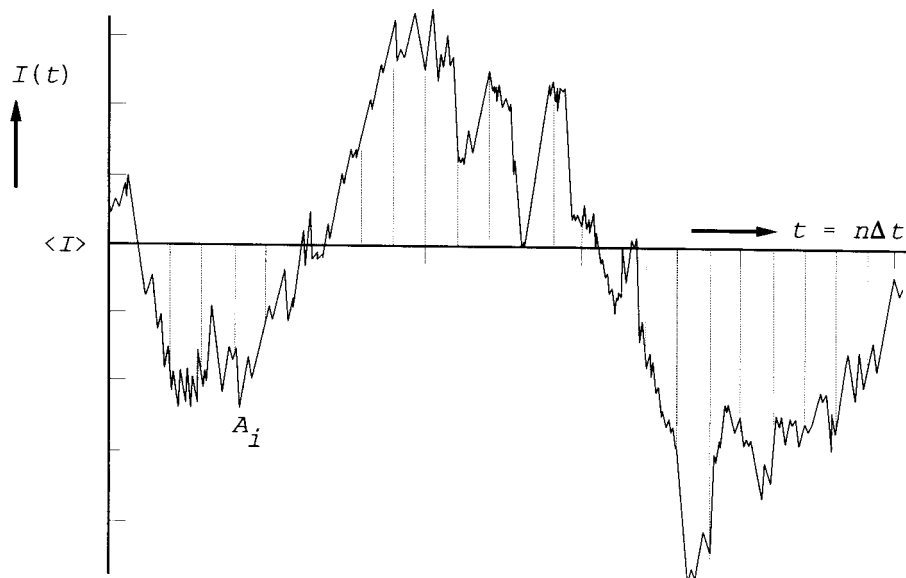


Abb.2.4: Schematische Darstellung [40] der Fluktuationen in der Streuintensität als Funktion der Zeit bei festem Beobachtungswinkel, die in der DLS ausgewertet werden. $\langle I \rangle$ ist der Mittelwert der Streuintensität, der in der SLS ermittelt wird. Δt ist ein Beobachtungszeitintervall und bestimmt die zeitliche Auflösung des DLS-Experiments.

Die gemessenen Intensitätsfluktuationen werden mathematisch durch eine Korrelationsfunktion $g_2(t)$ beschrieben. Die Streuintensität wird zu verschiedenen Zeitpunkten mit sich selber korreliert. Die Bildung der Korrelationsfunktion wird kurz erklärt: Die gesamte Messzeit T wird in eine Vielzahl gleich großer Zeitintervalle Δt unterteilt

$$T = N \cdot \Delta t \quad (2.32)$$

Das Zeitintervall Δt muss kleiner als die Zeit eines dynamischen Prozesses der Teilchenbewegung sein, um diese erfassen zu können. Nun werden die Intensitäten zweier Intervalle, die durch eine bestimmte Verzögerungszeit τ ($\tau = n\Delta t$) zeitlich voneinander getrennt sind, miteinander korreliert. Die Größe n durchläuft die natürlichen Zahlen von 1 bis zu einem endlichen Wert, der von der Messsoftware vorgegeben wird. Bei n gleich 1 z. B. werden je zwei Intervalle miteinander korreliert, die um 1 Intervall voneinander getrennt sind. Diese Korrelation wird für alle Intervalle gleichen Wertes τ entlang der Zeitachse durchgeführt. Danach erfolgt für diesen Wert von τ die Summation über alle Produkte und Mittelung durch Division durch die Gesamtzahl der Summanden N . Diese Vorgehensweise wird für viele Verzögerungszeiten τ wiederholt. Da der Gesamtzeitraum N sehr groß ist im Vergleich zum Zeitintervall Δt , kann von der diskreten Summenschreibweise zur Integration übergegangen werden. Damit ergibt sich für die Korrelation der Intensitäten folgender Ausdruck:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \int_0^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (2.33)$$

Durch Division mit dem gemittelten Quadrat der Intensitäten ergibt sich die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(\tau)$ zu:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad (2.34)$$

Die Korrelationsfunktion beginnt bei $\langle I^2 \rangle$ und fällt streng monoton ab bis auf $\langle I \rangle^2$ für große Verzögerungszeiten τ [41]. Zur Auswertung muss die Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion in die nicht messbare Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ überführt werden. Der Zusammenhang zwischen beiden ist über die SIEGERT-Relation [42] gegeben:

$$g_2(\tau) = 1 + [g_1(\tau)]^2 \quad (2.35)$$

mit der Feld-Zeit-Korrelationsfunktion

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(0) E^*(q, \tau) \rangle}{\langle E(\tau)^2 \rangle} \quad (2.36)$$

Für monodisperse Systeme fällt die $g_1(\tau)$ streng monoton ab und kann mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (2.37)$$

mit

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (2.38)$$

Die Zeitkonstante Γ ist die inverse Durchschnittszeit, die ein Molekül braucht, um eine Strecke gleich der Wellenlänge des Lichtes zurückzulegen. D ist der translatorische Diffusionskoeffizient und wird aus der linearen Anfangssteigung der Auftragung von $\log[g_1(\tau)]$ erhalten. Es ist ein apparater Wert, der – genau wie das Molekulargewicht in der SLS – noch auf q gleich Null und c gleich Null extrapoliert werden muss.

Bei der Untersuchung polydisperser Systeme kann der Verlauf der Korrelationsfunktion nicht mehr mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden; es liegt eine Überlagerung von Exponentialfunktionen entsprechend der Verteilung der Teilchengrößen und damit einhergehend der Korrelationsfunktionen vor:

$$g_1(\tau) = \sum_{i=1}^n \gamma_i \cdot e^{-\Gamma_i\tau} = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \cdot e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (2.39)$$

In der diskreten Schreibweise ist γ_i die Gewichtung der Fraktion i ; in der kontinuierlichen Schreibweise enthält die Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$ die Gewichtung. Bei polydispersen Proben wird der z -mittlere Diffusionskoeffizient D_z gemessen.

2.2.4 Auswertung der Dynamischen Lichtstreuung

Die Auswertung von Messungen polydisperser Proben erfolgt entweder nach der Kumulantenmethode von KOPPEL oder nach der CONTIN-Methode von PROVENCHER.

Aufgrund der Polydispersität der Polymeren weicht der gefundene Exponentialverlauf von dem einer einfachen Exponentialfunktion ab. Dem gefundenen Verlauf nähert man sich durch eine Reihenentwicklung in Funktion von τ nach KOPPEL [43] an

$$\ln(g_1(q, \tau)) = \text{const.} - K_1 \cdot \tau + \frac{K_2}{2!} \cdot \tau^2 - \frac{K_3}{3!} \cdot \tau^3 \quad (2.40)$$

Aus dem ersten Kumulanten K_1 ergibt sich der Diffusionskoeffizient nach

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle = \langle D_z \cdot q^2 \rangle \quad (2.41)$$

Die weiteren Kumulanten sind wie folgt definiert:

$$K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle \quad (2.42)$$

$$K_3 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^3 \rangle \quad (2.43)$$

Die Kumulantenentwicklung erlaubt außerdem die Bestimmung des Polydispersitätsindex PDI der Probe nach:

$$PDI = \frac{K_2}{K_1^2} = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.44)$$

Die so ermittelten z-mittleren Diffusionskoeffizienten werden nun ZIMM-analog nach STOCKMAYER [44, 45] ausgewertet:

$$D_{app} = D_0 \left(1 + k_D \cdot c + C \cdot R_g^2 \cdot q^2 \right) \quad (2.45)$$

mit C als dimensionsloser Konstante, die von der Polydispersität, der Lösungsmittelqualität und der Struktur abhängt und zwischen 0 und 0,33 liegt [14, 46, 47]. k_D ist der die

Konzentrationsabhängigkeit beschreibende Term, der eine Funktion von A_2 , M_w , k_f (beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten) und dem partiellen spezifischen Volumen des Polymeren V_p ist [14]:

$$k_D = 2 A_2 \cdot M_w - k_f - V_p \quad (2.46)$$

Daraus folgt, dass unter Θ -Bedingungen (d. h. $A_2 = 0$) k_D negativ wird.

Die Diffusionskoeffizienten D stammen aus der nach dem quadratischen Glied abgebrochenen Form der Reihenentwicklung nach KOPPEL; D_0 ist der auf c und q^2 gleich Null extrapolierte Diffusionskoeffizient.

Die Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit sind sämtlich nach der Kumulantenmethode erhalten worden. Die Kumulantenmethode ist unanfällig gegen statistisches Rauschen in der Korrelationsfunktion, welches bei geringen Konzentrationen gerade bei hohen Winkeln vermehrt auftritt.

PROVENCHER [48] entwickelte 1982 eine Invertierungsprozedur für verrauschte Korrelationsfunktionen. Die gesamte Prozedur, als CONTIN-Analyse bezeichnet, umfasst 66 Unterprogramme. Sie durchläuft zwei Zyklen: Im ersten wird eine ungewichtete Analyse zur Auswahl eines Parametersatzes durchgeführt, im zweiten Durchgang erfolgt eine gewichtete Analyse zur Auswahl des besten Fits der vorher ermittelten Parameter [49]. Im Gegensatz zur Kumulantenauswertung handelt es sich beim CONTIN-Verfahren um eine inverse LAPLACE-Transformation der Korrelationsfunktion

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \cdot e^{-\Gamma \tau} d\Gamma \quad (2.47)$$

Das Resultat ist die Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$, die eine Überlagerung einer Vielzahl von Exponentialfunktionen darstellt. Aus der Verteilungsfunktion ergeben sich die zugehörigen Mittelwerte der inversen Relaxationszeiten Γ . Nach Umrechnung gemäß $\Gamma = D q^2$ erhält man hieraus die Diffusionskoeffizienten.

Die CONTIN-Analyse wurde in dieser Arbeit nur qualitativ verwendet, um zu entscheiden, ob eine Aggregation der Polymeren vorlag oder nicht. Über die CONTIN-Analyse können verschiedene Teilchengrößen, wenn sie um mindestens einen Faktor 7

bis 10 im Radius auseinanderliegen, nebeneinander detektiert werden. Die Kumulanten-Analyse liefert dahingegen den Mittelwert über alle Teilchen in Lösung. Zeigt die Verteilungsfunktion, dass nur eine diffusive Teilchenspezies in der Lösung vorliegt, wird diese Messung mittels Kumulantenfit ausgewertet, um den Diffusionskoeffizienten und daraus den hydrodynamisch effektiven Radius zu ermitteln. Grund dafür ist, dass die CONTIN-Analyse bei schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis störanfällig ist und Invertierungsfehler auftreten können.

2.2.5 Kombinierte Lichtstreuung

Der aus der DLS ermittelte Diffusionskoeffizient kann über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung [50] in einen hydrodynamisch effektiven Radius R_h umgerechnet werden:

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta} \cdot \frac{1}{D_0} \quad (2.48)$$

mit dem auf Konzentration und Streuvektor Null extrapolierten Diffusionskoeffizienten D_0 , der Temperatur T und der Viskosität der Lösung η . Der Quotient aus dem Trägheitsradius und dem hydrodynamisch effektiven Radius ist ein struktursensitiver Parameter und wird ρ genannt:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (2.49)$$

Dieser Parameter ermöglicht Aussagen über die Gestalt von Molekülen in Lösung, ohne den Formfaktor über einen weiten Bereich gemessen zu haben. Ihm kommt daher eine zentrale Rolle in dieser Arbeit zu, da eine Aussage über die verschiedenen Gestalten im Kollabierungsprozess möglich wird. Für ein monodisperses aufgeweitetes Polymerknäuel beträgt ρ 1,5 und nimmt bei polydispersen Polymeren Werte bis 1,8 an. Ein monodisperses Knäuel unter Θ -Bedingungen hat einen ρ -Wert von ca. 1,3; ein polydisperses Knäuel von ca. 1,5 [46, 51-54]. Eine zunehmende Kettensteifigkeit (Extremfall z. B. Stäbchen) bewirkt eine Zunahme des ρ -Wertes [46, 55]. Eine kollabierte Kugel hat einen ρ -Wert von 0,77.

2.3 Die Brechungsindexinkremente

Die Untersuchungen der Polyelektrolyte erfolgen in wässrigen Lösungen, die Inertsalz zur Abschirmung der ladungsbedingten Abstoßung der Kettensegmente zueinander sowie der verschiedenen Ketten untereinander enthalten. Aufgrund des Potenzials der Polyelektrolyte ist das von ihnen okkupierte Volumen für die Anionen des Inertsalzes unzugänglich, sie werden aus diesem verdrängt. Die Elektroneutralitätsbedingung bewirkt die Verdrängung der Kationen des Inertsalzes aus dem Volumen der Polyelektrolyte. Das dem Inertsalz zur Verfügung stehende Lösungsvolumen ist kleiner als bei Abwesenheit der Ketten, was eine Erhöhung der Inertsalzkonzentration im Restvolumen nach sich zieht. Dieser Effekt wirkt sich auf den osmotischen Druck von Polyelektrolyt-Lösungen aus und wird nach seinem Entdecker DONNAN-Effekt [56] genannt.

Der DONNAN-Effekt hat einen Einfluss auf das Brechungsindexinkrement. Deswegen ist es zur Bestimmung absoluter Molekulargewichte unbedingt erforderlich, die Brechungsindexinkremente im durch Dialyse eingestellten DONNAN-Gleichgewicht zu bestimmen (siehe auch Kap. 7.6). Nach BRÜSSAU [57] ist es aber nicht erforderlich, die Lichtstreuulösungen selbst zu dialysieren.

Aufgrund der unbefriedigenden Datenlage in der Literatur sind die Streukontraste für das untersuchte System selbst bestimmt worden. Dazu wurden Messungen an einem Differential-Refraktometer der NFT GmbH bei 543,5 nm, sowie zur Überprüfung der erzielten Resultate an zwei nichtkommerziellen Differential-Refraktometern gleichen Typs bei 543,5 nm und bei 633 nm am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz durchgeführt.

2.3.1 Funktionsprinzip des ScanRef

Das Differential-Refraktometer funktioniert nach dem Prinzip eines MICHELSON-Interferometers. Es ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Ein Strahlteiler teilt den Laserstrahl auf. Der eine Teilstrahl wird durch die Referenzzelle R (engl.: reference) geleitet und der andere durch die Probenzelle S (engl.: sample). Nach Durchlaufen der Zellen treffen die beiden Strahlen auf einen Spiegel und werden wieder durch die Zellen zurückgelenkt. Anschließend werden die Teilstrahlen wieder vereinigt.

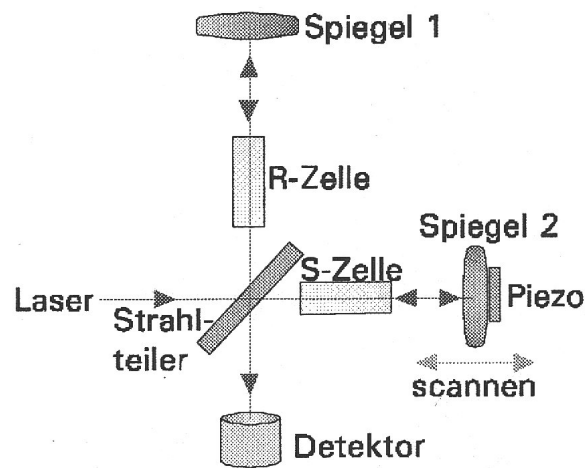


Abb. 2.5: Aufbau des Differential-Refraktometers ScanRef der NFT GmbH [58].

Aufgrund der unterschiedlichen optischen Dichte der Lösung in Zelle S und des Lösungsmittels in Zelle R haben die beiden Teilstrahlen einen Phasenunterschied. Dieser führt zu unterschiedlichen Intensitäten des wiedervereinigten Laserstrahls, welche detektiert werden. Zur Erhöhung der Genauigkeit müssen die Intensitätsschwankungen des Lasers eliminiert werden. Dies geschieht über einen mit einem Piezo-Kristall beweglichen Spiegel hinter der Probenzelle S. Die abtastenden Bewegungen des Piezo-Kristalls sind in der Größenordnung der Laserwellenlänge. Als Folge wird nun nicht mehr nur ein wiedervereinigtes Lasersignal überlagert, sondern eine Vielzahl von Messpunkten, die auf einer Sinuskurve liegen. Die so erhöhte Genauigkeit liegt in der Größenordnung von 10^{-7} bezogen auf den Brechungsindex. Diese hohe Genauigkeit stellt jedoch auch hohe Anforderungen an die Durchführung der Messungen (vgl. Kapitel 7.6), da geringe Störungen in den Umgebungsbedingungen die Messung massiv beeinflussen.

2.3.2 Auswertung der Messungen

Wie in Kapitel 7.6 beschrieben, kommt es während einer Messreihe zu einer geringfügigen Erwärmung des Gerätes, die innerhalb von 20 Minuten 0,2 K nicht überschreitet. Der Temperatureffekt drückt sich in einer Drift der Basislinie aus (vgl. Abb. 2.6). Die Messung des reinen Lösungsmittels (mit Δn gleich Null) vor und nach den Probenkonzentrationen ermöglicht es, über eine Basislinienkorrektur den Temperatureff-

fekt zu korrigieren. Hierbei werden beide Lösungsmittelmessungen auf dasselbe Niveau gesetzt.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass Phasenverschiebungen, die ein ganzzahliges Vielfaches von 2π sind, nicht von 2π unterschieden werden können. Laut Bedienungshandbuch [58] ist bei einer Konzentration kleiner 0,5 g/L gewährleistet, dass der Phasenunterschied dieser Konzentration innerhalb der Wellenlänge des Lasers liegt. Im zweiten Auswertungsschritt erfolgt die Umrechnung der relativen Phasenunterschiede in absolute.

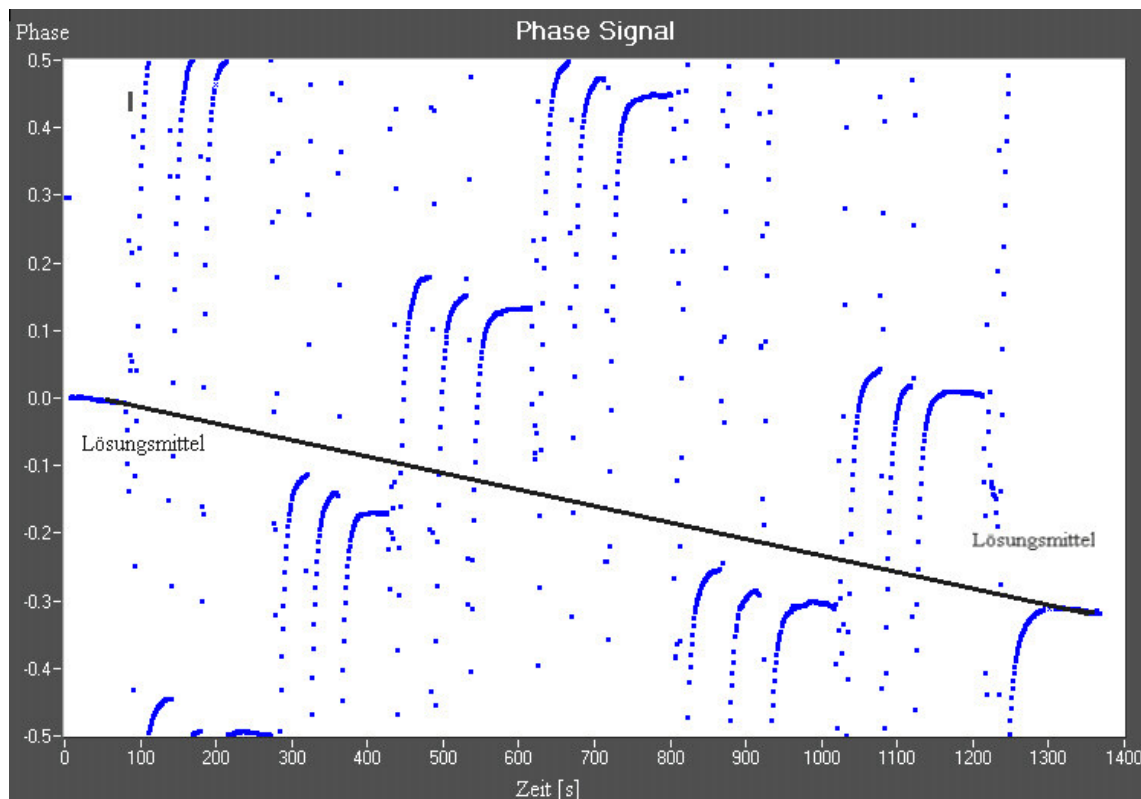


Abb. 2.6: Typisches Messdiagramm zur Bestimmung des Streukontrastes eines Polymeren in Lösung. Aufgetragen ist der Phasenunterschied Φ gegen die Zeit t . Im ersten Schritt der Auswertung erfolgt die im Text beschriebene Basislinienkorrektur, d. h. die durchgezogene Linie wird – unter Verschiebung sämtlicher Messpunkte – auf das Null-Niveau angehoben. Die Auswertung erfolgt mit dem Programm *ScanRef.Exe*.

Diese *Modulo-Pi-Korrektur* genannte Prozedur benutzt die aus dem Lösungsmittelabgleich und dem ersten Messpunkt vorgegebene Steigung der Geraden des Phasenunterschiedes gegen die Konzentration. Sämtliche höheren Konzentrationen ergeben Phasenunterschiede, die auf dieser Geraden liegen müssen. Die Multiplikation des relativen Phasenunterschiedes mit einem ganzzahligen Vielfachen von 2π schiebt den Messpunkt auf die Gerade. Dann ist der absolute Phasenunterschied ermittelt.

Der detektierte absolute Phasenunterschied Φ ist dem Brechungsindexunterschied Δn zwischen den beiden Zellen direkt proportional:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\Phi}{2l} \quad (2.50)$$

wobei λ die Wellenlänge des Lasers (543,5 nm) und l die Weglänge des Laserstrahls in den Zellen (2 mm) bezeichnet. Die Auftragung des auf 2π normierten Phasenunterschiedes Φ gegen die Polymerkonzentration in g/L ergibt eine Gerade mit der Steigung m :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) \equiv m = \frac{\lambda}{2l} \cdot \frac{\Phi}{2\pi \cdot c} \quad (2.51)$$

2.3.3 Resultate der Brechungsindexinkrement-Messungen

Um den DONNAN-Potenzialeffekt zu berücksichtigen, müssen die Lösungen vor Messung im Refraktometer zwecks Einstellung des Gleichgewichtes [57] dialysiert werden. Zur Demonstration des Einflusses der Dialyse auf das Brechungsindexinkrement werden bei jedem Salzgehalt auch undialysierte Lösungen gemessen. Abbildung 2.7 zeigt die Mittelwerte der nach einer Dialyse gemessenen Brechungsindexinkremente und vergleicht diese mit den vorhandenen Literaturangaben.

Die nach Dialyse gemessenen Brechungsindexinkremente fügen sich gut in die Literaturwerte ein. Es ist ein Trend dahingehend erkennbar, dass mit zunehmendem Inertsalzgehalt das Brechungsindexinkrement kleiner wird.

Die erzielten Einzelergebnisse sind der Übersichtlichkeit halber im Anhang (9.6) zusammengestellt. Zu bemerken ist, dass die Brechungsindexinkremente der undialysierten Proben stark schwanken, aber dennoch weder von der Wellenlänge, vom Molekulargewicht noch vom Salzgehalt abhängig sind. Der Messfehler ist in 1,5 M NaCl-Lösung größer als in 0,1 M NaCl-Lösung, was an der hohen Teilchenzahl und den großen experimentellen Schwierigkeiten aufgrund der hohen Viskosität liegen kann. Die Brechungsindexinkremente der dialysierten Proben zeigen nur die erwartete Abhängigkeit vom Salzzusatz. Eine Abhängigkeit des Brechungsindexinkrementes von der Wellenlänge ist gemäß [59] nur für Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen zu

erwarten, da solche Polymere eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich aufweisen. Die Aussage, dass das Brechungsindexinkrement nicht vom Molekulargewicht abhängt, muss auf den untersuchten Bereich zwischen $75.000 \text{ g/mol} < M_w < 3.300.000 \text{ g/mol}$ eingeschränkt werden.

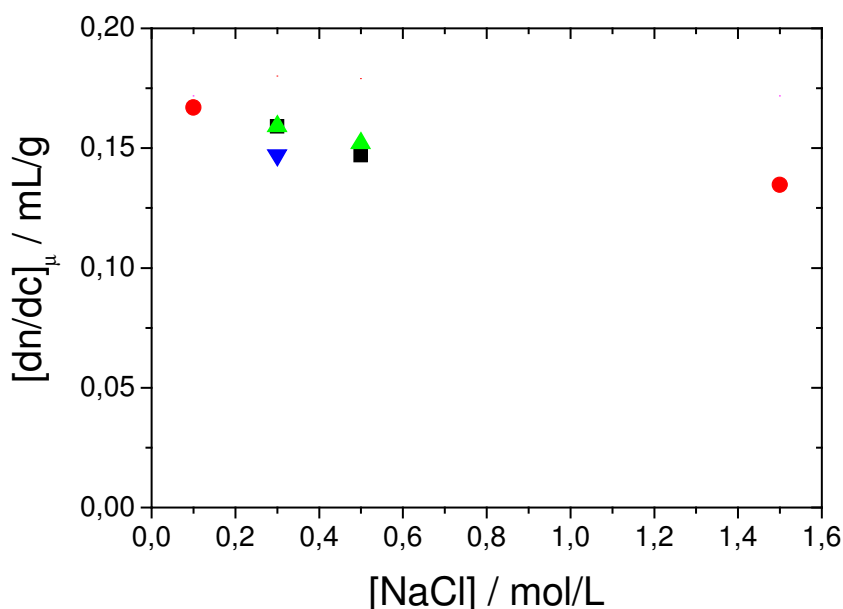


Abb. 2.7: Auftragung der nach Dialyse (Index μ) bestimmten Brechungsindexinkremente für NaPA als Funktion des Kochsalzgehaltes des Lösungsmittels: (●) eigene Messungen bei 543,5 nm (gemittelt aus den Einzelwerten im Anhang); (■) BRÜSSAU et al. bei 633 nm; (▲) bei 488 nm und (▼) bei 633 nm, beide aus [60].

In der Tabelle 2.1 sind die aus mehreren Messungen gemittelten Brechungsindexinkremente für NaPA zusammengestellt.

Tab. 2.1: Zusammenstellung der aus mehreren Messungen gemittelten Brechungsindexinkremente nach Dialyse (Index μ) und ohne Dialyse für NaPA in Lösungen mit verschiedenen NaCl-Gehalten.

Lösungsmittel	$(dn/dc)_\mu$ [mL/g]	(dn/dc) [mL/g]	Wellenlänge [nm]
0,1 M NaCl-Lsg.	0,1670	0,1736	543,5
1,5 M NaCl-Lsg.	0,1346	0,1658	543,5
0,1 M NaCl-Lsg.	0,1665	0,1840	633
1,5 M NaCl-Lsg.	0,1303	---	633

Die Molekulargewichte sind mit den in Tabelle 2.1 angegebenen Resultaten für 543,5 nm berechnet. Die Abweichung der beiden dialysierten Werte für 1,5 M NaCl-Lösung ergibt sich aus der Tatsache, dass der Wert bei 543,5 nm der Mittelwert vieler Messungen ist, der bei 633 nm aber eine Einfachbestimmung ist. Dieser Wert liegt in der Schwankung der bei 543,5 nm bestimmten Werte, so dass keine Wellenlängenabhängigkeit erkannt werden kann.

2.4 Inertsalzabhängigkeit der Molekülparameter von NaPA

Wie zuvor schon erwähnt, bestimmt die Menge an Inertsalz die Lösungsmittelqualität. Darüber hinaus verhält sich ein Polyelektrolyt erst durch Zusatz von Inertsalz wie ein neutrales Polymer in Lösung und lässt sich über Streumethoden untersuchen. Die hochmolekulare Probe PA2 ($M_w = 3.300.000$ g/mol; PDI = 1,2) wird als erstes in Lösungsmitteln mit verschiedenen hohen Inertsalzgehalten charakterisiert. Ziel dieser Serie ist die Bestimmung des Θ -Salzgehaltes, bei dem der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 Null oder fast Null ist.

Die präsentierte Messreihe zeigt eine deutliche Abnahme des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten um eine Dekade. Dies bedeutet eine Abnahme der Lösungsmittelqualität: Bei einem Inertsalzgehalt von 0,1 M Natriumchlorid ist das Knäuel von Lösungsmittelmolekülen durchdrungen und liegt aufgeweitet vor. Ein weiteres Indiz dafür ist der mit ca. 1,8 hohe strukturspezifische Parameter ρ , was auf ein gutes Lösungsmittel hinweist [46, 51-54]. Einhergehend mit der Abnahme des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten ist eine Verringerung des Trägheitsradius um fast einen Faktor zwei sowie des hydrodynamisch effektiven Radius um ca. 35 % zu beobachten. In 1,5 M NaCl-Lösung ist der ρ -Wert 1,55 und nimmt den Wert eines polydispersen Knäuels unter Θ -Bedingungen an [46, 51-54]. Eine weitere Erhöhung der Kochsalzmenge erscheint nicht erforderlich, da der A_2 -Wert nicht linear von der Kochsalzmenge abhängt, sondern sich der Abszisse asymptotisch annähert.

Das Resultat dieser Messreihe ist die Ermittlung des Inertsalzgehaltes eines guten und eines Θ -Lösungsmittels. Um diesen Befund zu bestätigen, wird in einem zweiten Schritt in Kap. 2.5 die Molmassenabhängigkeit der Molekülparameter R_g , R_h und A_2 untersucht.

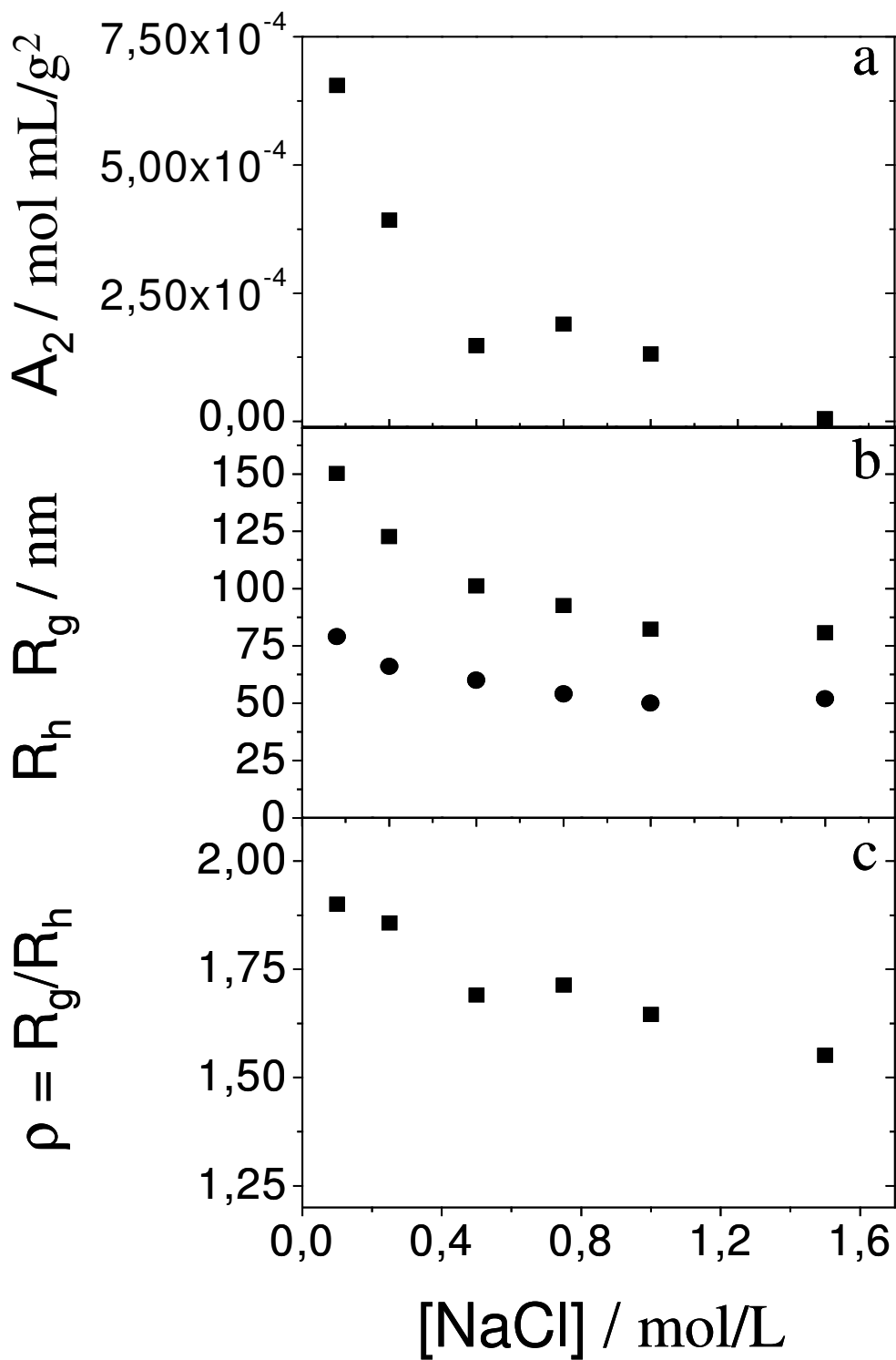


Abb. 2.8: NaPA Probe PA2 (M_w 3.300.000 g/mol) in Lösungsmitteln mit verschiedener Kochsalzkonzentration zur Ermittlung des Θ -Salzgehaltes. Abb. a zeigt die Abnahme des A_2 -Wertes, Abb. b die Abnahme der Radien aus SLS (■) und DLS (●), Abb. c den Quotienten ρ , der in 1,5 M NaCl-Lösung den Wert für ein Θ -Lösungsmittel annimmt.

2.5 Molmassenabhängigkeit der Molekülparameter von NaPA in 0,1 M und 1,5 M NaCl-Lösung

Die Messung vieler Polymerproben gleicher chemischer Natur und gleicher Polydispersität im selben Lösungsmittel ermöglicht eine Aussage über die Abhängigkeit der Molekülparameter R_g , R_h und A_2 vom Molekulargewicht. Dazu werden mehrere NaPA-Proben (vgl. Kap. 7.1) mit einer über die DLS selber ermittelten Polydispersität von ca. 1,2 kommerziell erworben und in 0,1 M sowie in 1,5 M NaCl-Lösung charakterisiert.

Bei logarithmischer Auftragung resultieren Geraden (z. B. R_g versus M_w) mit Exponenten, die eine Aussage über die Qualität des Lösungsmittels erlauben. Diese Art der Auftragung liefert die sogenannten Skalierungsgesetze (engl.: Scaling Laws, vgl. DE GENNES [22]), oder auch Exponentialgesetze genannt. Es ist bekannt, dass knäueiförmige Polymere in Θ -Lösungsmitteln für R_g als Funktion von M_w einen Exponenten von 0,5 aufweisen. In guten Lösungsmitteln steigt der Exponent an, je nach Güte des Lösungsmittels bis auf 0,6 [61-63]. Vergleichbares gilt für den hydrodynamisch effektiven Radius R_h aus der DLS.

Diese Skalierungsgesetze gelten allerdings nur für Polymere mit hinreichend großen Molekulargewichten. Polymere mit zu kleinen Molekulargewichten bestehen aus zu wenigen Monomeren und können deswegen nicht mehr verknäuelte Vorliegen. In diesem Fall überwiegt die Kettensteifigkeit. Dieser Bereich kleiner Molekulargewichte liegt aber noch deutlich unter dem untersuchten Bereich. Für Polystyrol in Toluol gelten die Exponentialgesetze schon ab einem M_w von ca. 15.000 g/mol.

Die Bedeutung der gefundenen Exponenten liegt darin, dass aus ihnen hervor geht, ob die Polymerketten als Knäuel vorliegen oder nicht. Die Ergebnisse in 0,1 M NaCl-Lösung (vgl. Abb. 2.9) lassen klar erkennen, dass das Polymer als aufgeweitetes Knäuel vorliegt. Die Abstoßung der negativen Ladungen an der Polymerkette wird durch einen Zusatz von 0,1 M Natriumchlorid weitgehend abgeschirmt; das Polyacrylat verhält sich wie ein neutrales Polymer in einem guten Lösungsmittel. In 1,5 M NaCl-Lösung ist der A_2 -Wert nahe bei Null, das Polymer liegt in seinen ungestörten Dimensionen vor. Dies deckt sich mit Messungen von TAKAHASHI et al. [64], die bei Verwendung von Natriumbromid als Inertsalz und einer Temperatur von 15 °C einen Θ -Salzgehalt von 1,5 M bestimmten.

Die zur Abbildung 2.9 gehörenden Exponentialgesetze lauten wie folgt:

in 0,1 M NaCl-Lösung

$$R_g = 0,0214 M_w^{0,598} \quad (2.52)$$

$$R_h = 0,0104 M_w^{0,602} \quad (2.53)$$

in 1,5 M NaCl-Lösung

$$R_g = 0,0374 M_w^{0,517} \quad (2.54)$$

$$R_h = 0,0217 M_w^{0,522} \quad (2.55)$$

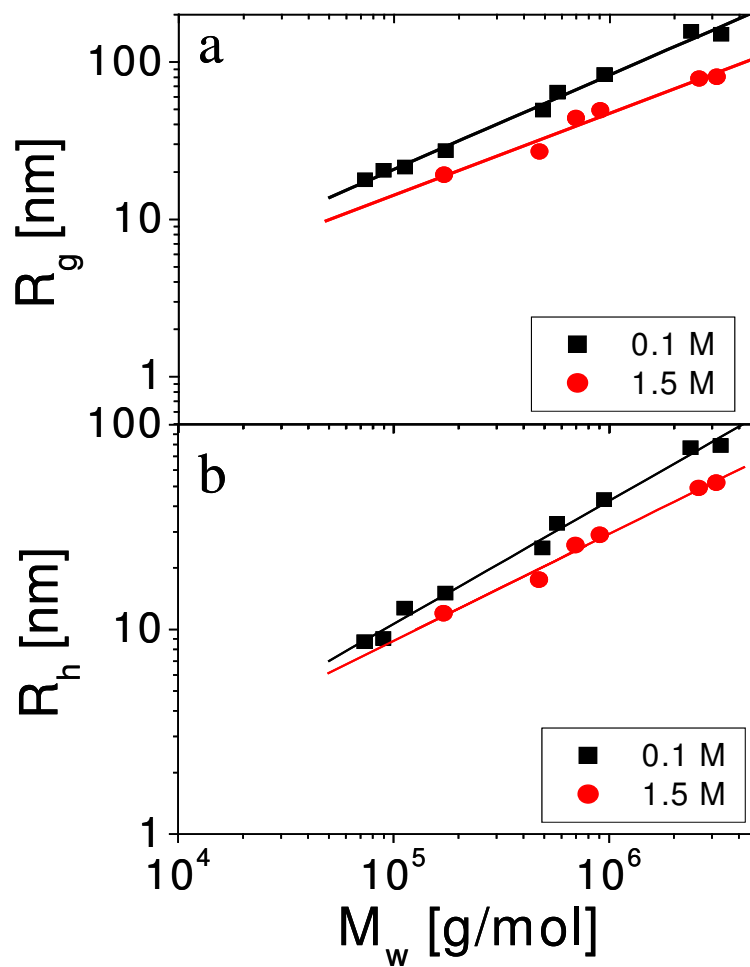


Abb. 2.9: Exponentialgesetze für NaPA in 0,1 M (■) und 1,5 M NaCl-Lösung (●). Abb. a zeigt die SLS Daten, Abb. b die DLS Daten.

Die einzelnen Messwerte der NaPA-Proben sind im Anhang (9.5) in Tabellenform dargestellt.

Abbildung 2.10 zeigt die A_2 -Werte in 0,1 M und 1,5 M NaCl-Lösung. Allgemein gilt, je besser ein Lösungsmittel ist, desto größer ist der A_2 -Wert. Dabei löst sich ein Polymer höheren Molekulargewichtes generell schlechter als eines mit geringerem Molekulargewicht. Diese Molekulargewichtsabhängigkeit (vgl. Gl. 2.56) ist jedoch gering.

Trotz der größeren Zunahme des A_2 -Wertes mit Abnahme des Molekulargewichts in 1,5 M NaCl-Lösung ist dieser immer noch um fast eine Dekade kleiner als der entsprechende Wert in 0,1 M NaCl-Lösung. Die A_2 -Werte in 0,1 M NaCl-Lösung ergeben folgende Abhängigkeit von M_w :

$$A_2 = 0,107 M_w^{-0,34} \quad (2.56)$$

Die gestrichelte Linie in Abb. 2.10 mit einer Steigung von $-0,2$ zeigt den theoretischen Wert des Exponenten [53, 65], experimentell werden jedoch Werte zwischen $-0,15$ und $-0,35$ ermittelt [31].

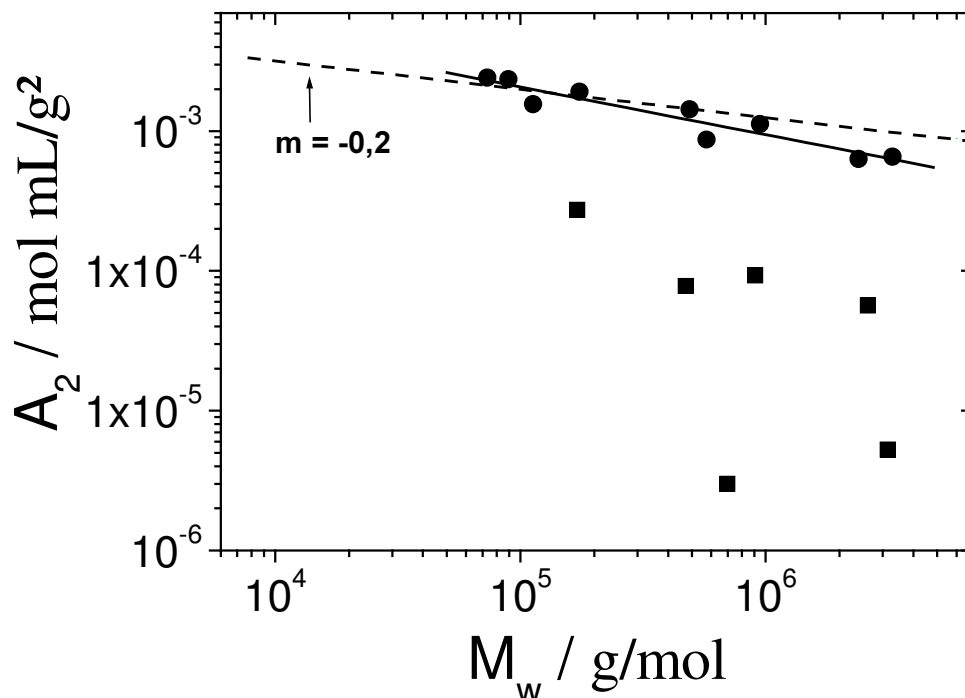


Abb. 2.10: Auftragung der experimentell ermittelten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 für NaPA in 0,1 M NaCl-Lösung (●) und 1,5 M NaCl-Lösung (■) als Funktion des Molekulargewichtes M_w .

2.6 Die Persistenzlänge a^*

Nach der Theorie von ODIK [66-68], SKOLNICK und FIXMAN [69] (OSF-Theorie) enthält die Persistenzlänge von Polyelektrolyten neben dem inhärenten Anteil noch einen elektrostatischen Anteil:

$$a^* = a_{inh} + a_{el} \quad (2.57)$$

Der inhärente Anteil hängt – wie bei neutralen Polymeren auch – von der Struktur der Polymerkette ab. Für steife, sehr lange Ketten ist der elektrostatische Anteil proportional zum Quadrat des DEBYE-Länge. Die Theorie versagt bei flexiblen Ketten, hier ist der elektrostatische Anteil direkt proportional zur DEBYE-Länge. Mit zunehmender Steifigkeit erfolgt die Annäherung an die OSF-Theorie [70]. In der vorliegenden Arbeit wird der elektrostatische Anteil nicht quantifiziert.

Zur Ermittlung der Persistenzlänge wird auf Gleichung 2.9 zurückgegriffen. Über sie ist nach OBERTHÜR bzw. BENOIT und DOTY die Berechnung der Trägheitsradienquadrate polydisperser Wurmketten möglich. Voraussetzung ist die Kenntnis der Polydispersität, die aus der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung erhalten wurde und durchgängig bei 1,2 liegt. Außerdem wird die Länge einer Monomereinheit benötigt. Mit Hilfe eines Programms zur Darstellung und Evaluierung chemischer Strukturformeln wird die Länge eines Acrylatmonomeren zu 2,591 Å berechnet, was mit [71] übereinstimmt. Damit ist es nun möglich, aus den experimentell ermittelten Molekulargewichten die Konturlängen zu berechnen:

$$L_K = \frac{M_w}{M_{Monomer}} \cdot l_{Monomer} \quad (2.58)$$

Einziges noch verbleibendes unbekannter Parameter in Gleichung 2.9 ist die Persistenzlänge. Nun wird das Trägheitsradienquadrat zu jedem Molekulargewicht unter Variation der Persistenzlänge berechnet, bis die berechneten Trägheitsradienquadrate $R_{g,th}^2$ den experimentellen entsprechen bzw. die Abweichung minimiert ist:

$$\Delta = R_{g,exp}^2 - R_{g,th}^2 \quad (2.59)$$

Abbildung 2.11 zeigt die apparenten Persistenzlängen, die aus den Messungen in 0,1 M und in 1,5 M NaCl-Lösung berechnet wurden. Da in 0,1 M NaCl-Lösung aufgrund der Knäuelaufweitung der Trägheitsradius als Funktion des Molekulargewichts mit 0,6 skaliert, ist die berechnete Länge bei einem Molekulargewicht keine echte Persistenzlänge. Geht das Molekulargewicht gegen Null, geht auch der Effekt des ausgeschlossenen Volumens gegen Null. Somit ist die Persistenzlänge durch Eliminierung dieses Effekts zugänglich, respektive als Ordinatenabschnitt aus der linearen Regression der Daten. Die Persistenzlänge wird so zu 4,7 nm bestimmt. Sie ist deutlich größer als die aus den Messungen in 1,5 M NaCl-Lösung ermittelte, da der geringere Inertsalzgehalt einen höheren elektrostatischen Anteil der Persistenzlänge zur Folge hat. Als Persistenzlänge in 1,5 M NaCl-Lösung wird der Mittelwert aller berechneten Werte genommen, sie beträgt damit 2,1 nm.

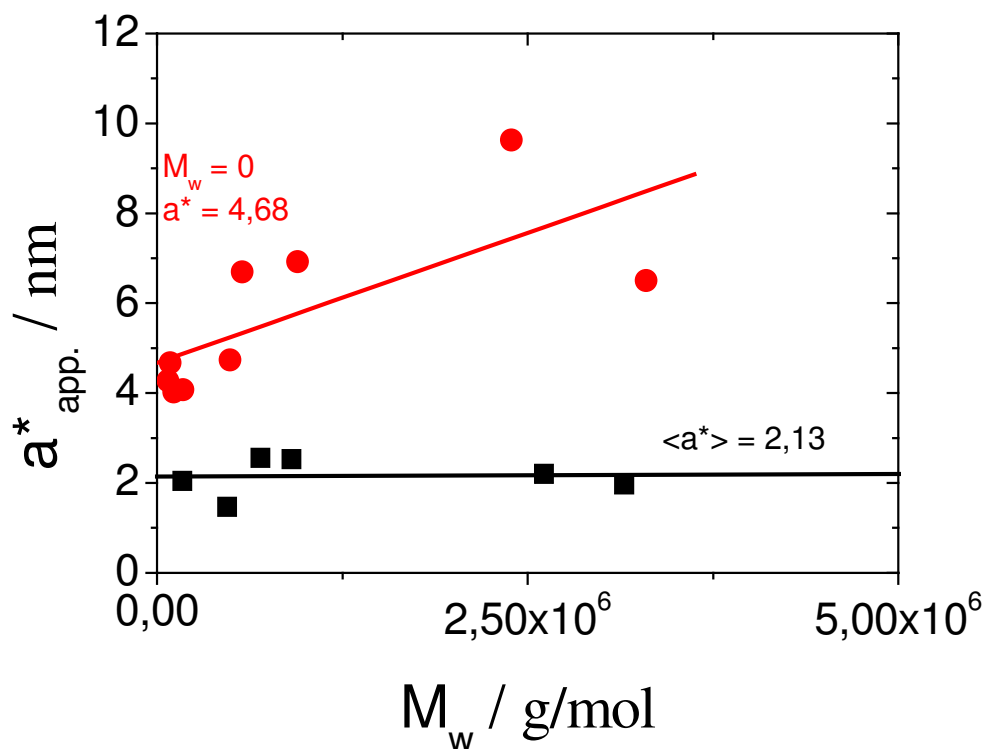


Abb. 2.11: Apparente Persistenzlänge von NaPA in 0,1 M NaCl-Lösung (●) und 1,5 M NaCl-Lösung (■) als Funktion des Molekulargewichts nach [72]. Die Persistenzlänge in 0,1 M NaCl-Lösung ist gleich dem Ordinatenabschnitt.

Die aus den salzabhängigen Messungen der Probe PA2 mit einem Molekulargewicht von 3.300.000 g/mol erhaltenen apparenten Persistenzlängen können nach

REED et al. [73] als Funktion von $1/[\text{NaCl}]^{0,5}$ aufgetragen werden. REED et al. untersuchten teilionisierte Copolymere aus Polyacrylamid und Polyacrylat mit einem maximalen Anteil an geladenen Monomeren von 27 %. Sie ermittelten aus dem Ordinatenabschnitt die apparente Persistenzlänge zu 2,7 nm unabhängig vom Ionisierungsgrad. Selbst bei hohen Inertsalzgehalten beobachteten sie Effekte des ausgeschlossenen Volumens, die sich in einem deutlich positiven A_2 -Wert ausdrückten. Der in der eigenen Messreihe gefundene Ordinatenabschnitt von 0 könnte mit der Tatsache in Zusammenhang stehen, dass sich bei einem Salzgehalt von 1,5 M die Ketten bereits in ihren ungestörten Dimensionen befinden.

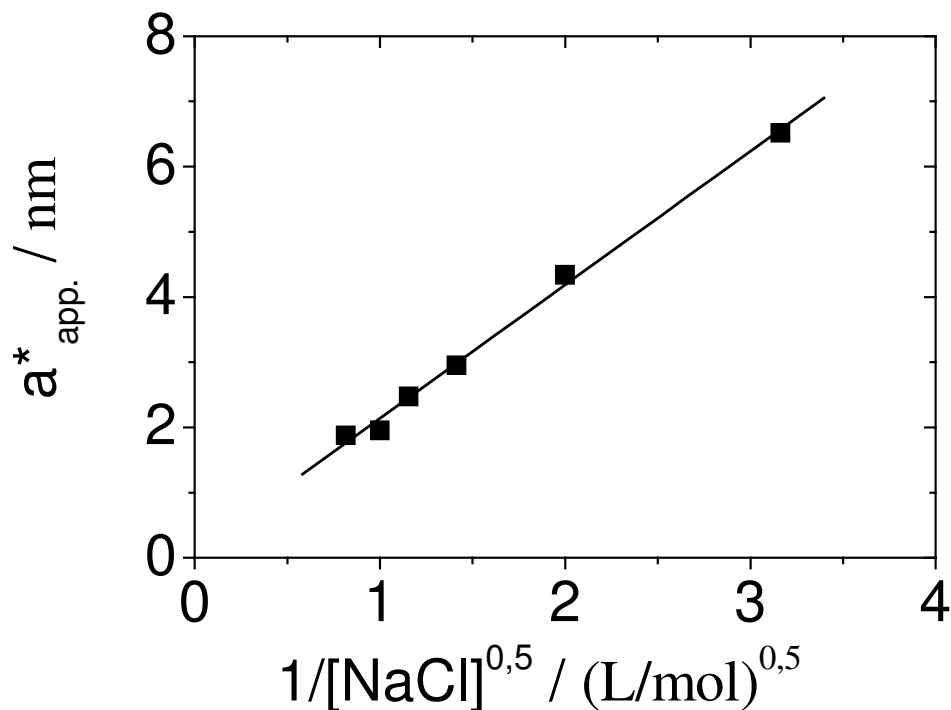


Abb. 2.12: Auswertung der salzabhängigen Messungen der Probe PA2 nach Gl. 2.9 als Funktion des Inertsalzgehalts $1/[\text{NaCl}]^{0,5}$.

Mit der Kenntnis der Persistenzlänge in 1,5 M NaCl-Lösung, die 2,1 nm beträgt, kann mit Hilfe der Gleichung 2.9 der Trägheitsradius zu jedem Molekulargewicht bei verschiedenen Polydispersitäten berechnet werden. Es erfolgt die Berechnung für monodisperse Proben ($\text{PDI} = 1$ bzw. $z = 0$ unendlich) sowie für Proben mit einer Polydispersität von 1,17 ($z = 6$) und 1,20 ($z = 5$). Die über die DLS ermittelte Polydispersität der verwendeten Proben liegt nahe bei 1,2 bzw. bei $z = 5,26$. Die berechneten Trägheits-

radien werden in der Abbildung 2.13 mit den experimentellen verglichen. Die aus der Regression erhaltenen Exponentialgesetze sind dem eigenen Exponentialgesetz gegenübergestellt:

$$R_g = 0,0423 M_w^{0,503} \quad z = \text{unendlich} \quad \text{PDI} = 1 \quad (2.60)$$

$$R_g = 0,0454 M_w^{0,503} \quad z = 6 \quad \text{PDI} = 1,17 \quad (2.61)$$

$$R_g = 0,0459 M_w^{0,503} \quad z = 5 \quad \text{PDI} = 1,2 \quad (2.62)$$

$$R_g = 0,0374 M_w^{0,517} \quad z = 5,26 \quad \text{PDI} = 1,19 \quad (2.54)$$

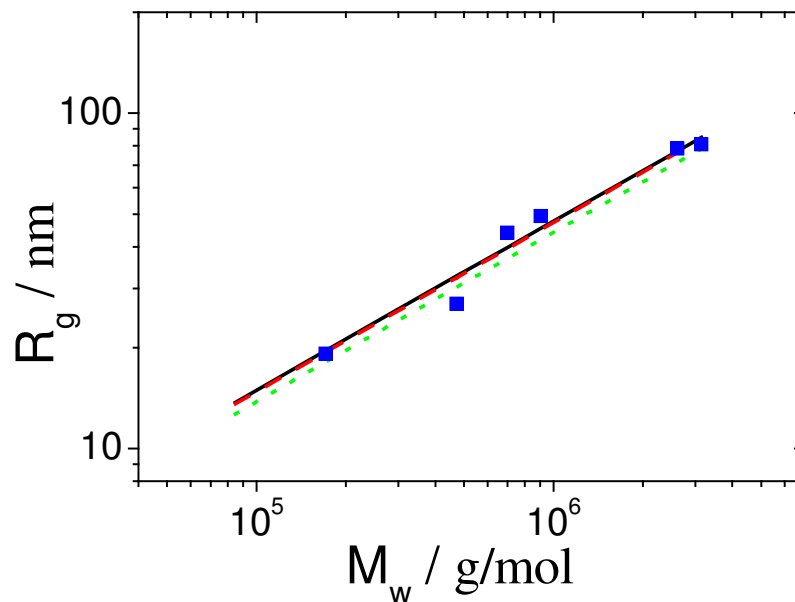


Abb. 2.13: Vergleich der in 1,5 M NaCl-Lösung gemessenen Trägheitsradien (■) (PDI ca. 1,2) mit Trägheitsradien nach BENOIT und DOTY bzw. OBERTHÜR [17, 18] mit einer Polydispersität von 1 (---), 1,2 (—) und von 1,17 (----).

Die Polydispersität hat einen Einfluss auf den präexponentiellen Faktor. Er zeigt im Bereich von $1 < \text{PDI} < 1,20$ nur eine schwache Veränderung, die geringer als der experimentelle Fehler der gemessenen Trägheitsradien ist. Daraus lässt sich schließen, dass ein Inertsalzgehalt von 1,5 M Natriumchlorid dem Θ -Inertsalzgehalt sehr nahe kommt.

2.7 Die Interpenetrationsfunktion

Die Interpenetrationsfunktion Ψ diskutiert die Durchdringbarkeit von flexiblen Polymeren mit hohen Molekulargewichten in verdünnter Lösung. Es ist eine dimensionslose Funktion, die in Beziehung zum zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 steht, der wiederum die Abweichungen von der Idealität einer Lösung beschreibt:

$$\Psi = \frac{1}{4\sqrt{\pi^3}} \cdot \frac{M_w^2 A_2}{N_A R_{g,\text{exp}}^3} \quad (2.63)$$

Ψ ist als Funktion des „excluded volume“-Parameter β darstellbar. Der „excluded volume“-Parameter ist allerdings experimentell nicht direkt zugänglich, steht jedoch in Beziehung zum Expansionskoeffizienten α . Eine Auftragung von Ψ als Funktion von α umgeht ihn aber [14], wobei eine Zunahme des Expansionsfaktors einer Erhöhung des „excluded volume“-Parameter gleichkommt.

So ist eine Überprüfung der Zwei-Parameter-Theorie möglich, die das Verhalten von Polymeren in verdünnter Lösung unter der Annahme von Θ -Ketten [14] beschreibt: Ein Parameter ist der mittlere quadratische Fadenendenabstand $\langle h^2 \rangle$ bzw. ein Parameter, der Aussagen über die Größe der Polymerketten erlaubt, der zweite Parameter ist der „excluded volume“-Parameter β . In einem guten Lösungsmittel skaliert der Trägheitsradius als Funktion des Molekulargewichts mit 0,6, so dass der Quotient aus M_w^2/R_g^3 zu $M_w^{0,2}$ wird. Wie schon diskutiert, skaliert A_2 mit dem Molekulargewicht mit $-0,2$, so dass Ψ unabhängig von M_w wird und gegen einen konstanten Wert läuft.

Bei Annäherung an Θ -Bedingungen, also bei α gleich eins, wird der „excluded volume“-Parameter sowie der zweite osmotische Virialkoeffizient und damit auch Ψ Null. In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Experimenten, in denen über eine Variation der Temperatur die Steuerung des „excluded volume“-Parameters erfolgt [14, 35, 74-77]. In guter Übereinstimmung mit der Theorie wird ein monotoner Anstieg von Ψ mit α^3 gefunden, bei großen Werten von α^3 strebt die Interpenetrationsfunktion einem Grenzwert entgegen (vgl. Abb. 2.14).

Eine andere Möglichkeit zur Variation des „excluded volume“-Parameters ist über die Variation des Molekulargewichts gegeben. Auch solche Auftragungen sollten denselben Verlauf wie bei einer Variation der Temperatur zeigen. HUBER und STOCKMAYER [78] zeigten jedoch, dass in diesem Fall Ψ bei kleiner werdendem α^3 ansteigt. Dem-

zufolge beschreibt die Zwei-Parameter-Theorie das Verhalten von Polymeren in guten Lösungsmitteln nicht komplett. Bei Ketten mit nur einer geringen Zahl von Basislängen muss ein zusätzlicher, die Kettensteifigkeit berücksichtigender Parameter, eingeführt werden.

Es ist möglich, aus der auf M_w gleich Null extrapolierten Persistenzlänge aus Abb. 2.11 (in 0,1 M NaCl-Lösung) die Trägheitsradien unter Θ -Bedingungen zu berechnen. Mit diesen berechneten Trägheitsradien kann zu jedem Molekulargewicht der Expansionsfaktor α ($=R_g[\text{gemessen}]/R_g[\text{berechnet}]$) berechnet werden. Eine Auftragung von Ψ gegen α^3 stellt einen Vergleich zu den Literaturdaten her. Auch hier geht aus der Abb. 2.14, trotz der Schwankung der eigenen Werte, deutlich hervor, dass Ψ mit kleiner werdendem α^3 ansteigt. Der Trend folgt dem in der Literatur beschriebenen Verlauf bei einer Variation von M_w . Allerdings sind die untersuchten Molekulargewichte in dieser Arbeit deutlich größer als die in der Literatur verwendeten. Der dennoch zu verzeichnende Anstieg von Ψ rührt demzufolge vom ionischen Charakter her. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu EISENBERG [79], der bei Polyelektrolyten keinen Einfluss der Kettensteifigkeit findet.

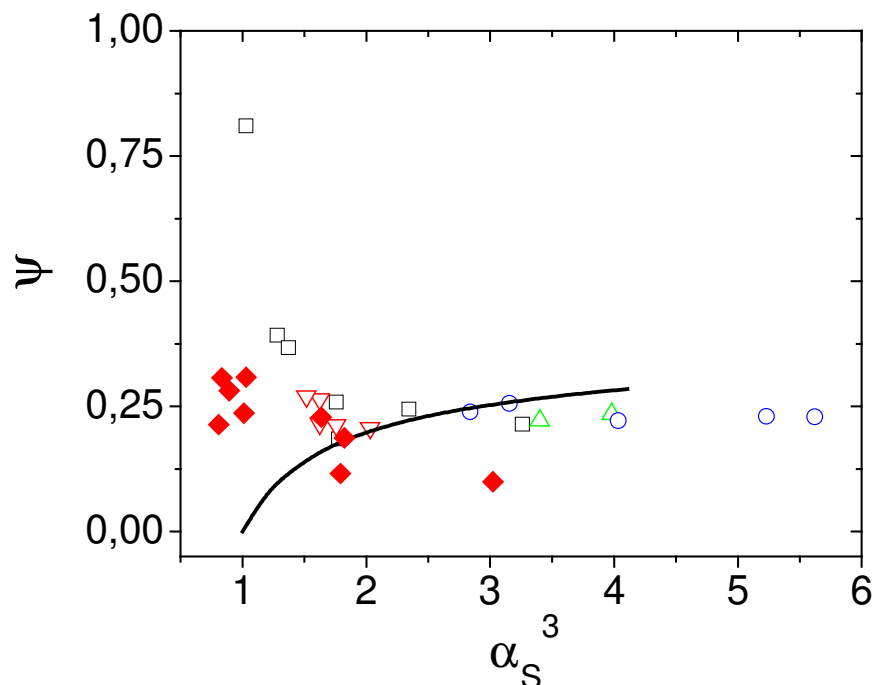


Abb. 2.14: Auftragung von Ψ gegen α^3 für NaPA in 0,1 M NaCl-Lösung (♦) und Vergleich mit Daten für Polystyrol in Toluol nach HUBER (□) [78], RAGNETTI (▽) [74], BANTLE (△) [75], VARMA (○) [76] und YAMAKAWA (—) [77].

3 Kollabierung der Polyelektrolytketten

Nach Festlegung eines geeigneten Referenzsystems erfolgt nun der *partielle Austausch von einwertigen Natriumionen durch zweiwertige Erdalkalitionen unter Konstanthaltung der Anzahl kationischer Ladungen*. Hierdurch können alle erzielten Strukturänderungen auf die spezifische Wechselwirkung der zweiwertigen Gegenionen mit der Acrylatkette zurückgeführt werden.

Die zugesetzte molare Menge an zweiwertigem Gegenion wird auf die molare Konzentration der Acrylatmonomeren bezogen. Das Verhältnis $[M^{2+}]/[NaPA]$ ist ein Maß für die Belegung der Säurefunktionen mit zweiwertigen Gegenionen. Ist das Verhältnis 0,5, so ist jede Acrylatladung mit einer positiven Ladung der zweiwertigen Gegenionen abgesättigt.

3.1 Auswertung der Kollabierungsexperimente

Im Gegensatz zu den Charakterisierungen ohne zweiwertige Kationen muss bei Messungen mit diesen auf eine Extrapolation auf die Konzentration gleich Null verzichtet werden. Die zweiwertigen Kationen adsorbieren präferentiell an die Acrylatkette und neutralisieren diese zu einem großen Teil. Dadurch wird die Kette partiell hydrophobisiert und chemisch verändert, so dass sich innerhalb einer Konzentrationsreihe jede Probe von allen anderen unterscheidet.

Deswegen wird jede Konzentration, d. h. jede Probe, auf q^2 gleich Null extrapoliert. Die Resultate sind demnach der apparente Trägheitsradius und das apparente Molekulargewicht. Das apparente Molekulargewicht dient zur Entscheidung, ob eine interpartikuläre Aggregation durch Erdalkalitionenbrücken vorliegt oder nicht. Je dichter man sich der Phasengrenze nähert, desto größer ist das Verhältnis von M^{2+} zur Anzahl der Acrylatmonomeren und umso größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass trotz der geringen Polymerkonzentration sich ein Erdalkalitionen an zwei Säuregruppen aus zwei verschiedenen Ketten bindet. Steigt das apparente Molekulargewicht an und wird deutlich größer als das der Einzelkette, so muss davon ausgegangen werden, dass Aggregation vorliegt. Eine solche Streukurve wird nicht weiter interpretiert, da sie neben den gewünschten intrapartikulären auch interpartikuläre Informationen enthält. Abbildung 3.1 zeigt eine typische, nach ZIMM aufgetragene Messreihe. Die beiden untersten Mes-

sungen ergeben ein apparentes Molekulargewicht, welches um einen Faktor drei bzw. um fast einen Faktor 10 größer als das einer einzelnen Polymerkette ist. Dies ist durch das Auftreten von Aggregation zu erklären, was dazu führt, dass die beiden Messungen bezüglich Aussagen über die Kollabierung einzelner Polymerketten verworfen werden.

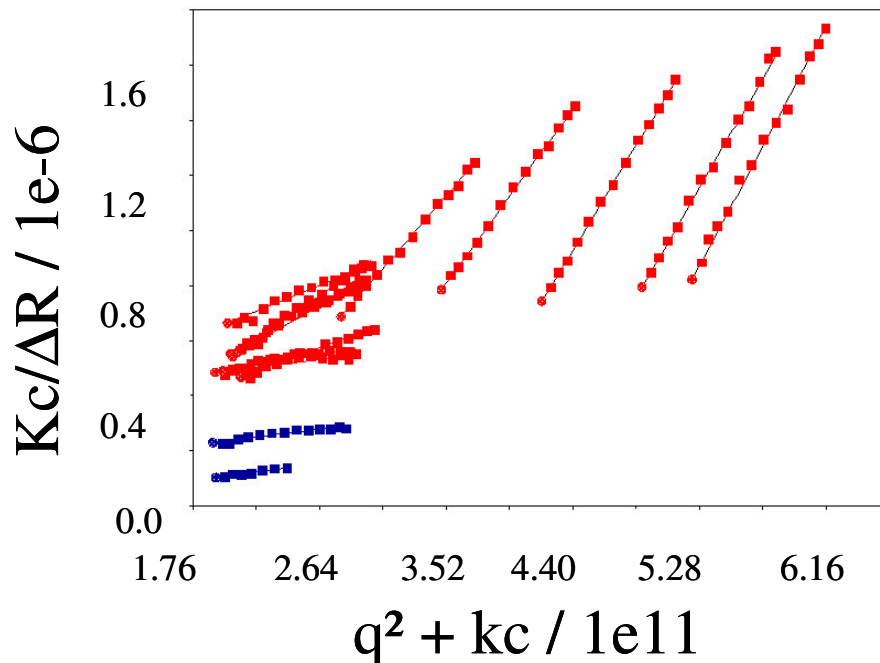


Abb. 3.1: Typischer ZIMM-Plot einer Kollabierungs-Messreihe in 0,1 M NaCl-Lösung in Gegenwart von Calciumionen. Die abnehmende Steigung entspricht einem abnehmenden Trägheitsradius, die Abnahme des extrapolierten (runden) Punktes am unteren Ende einer Messung entspricht einer Zunahme des inversen apparenten Molekulargewichts (Graphik mit dem Auswertungsprogramm ALV Statik Fit & Plot erstellt).

Auch die DLS wird nur auf den Streuvektor q^2 gleich Null extrapoliert. Über die CONTIN-Analyse wird jeder Messpunkt auf das Vorliegen von Aggregaten aus mehreren Polymerketten überprüft und gegebenenfalls verworfen. In Abbildung 3.2 sind Verteilungsfunktionen bei einem Streuwinkel von 30° dargestellt. Es handelt sich um Messungen in 1,5 M NaCl-Lösung mit Calciumionen. Von Teilbild a bis d steigt die Calciumionenkonzentration, beginnend bei 5,65 mM in Bild a. Ab einer Calciumionenkonzentration von 6,125 mM zeigt die CONTIN-Analyse zwei diffusive Moden, die rechte entspricht der einzelnen Polymerkette, die linke einem Aggregat aus mehreren Ketten. Die beiden letzten Messpunkte werden daher nicht mehr zur Ermittlung von Daten über das Einzelkettenverhalten herangezogen.

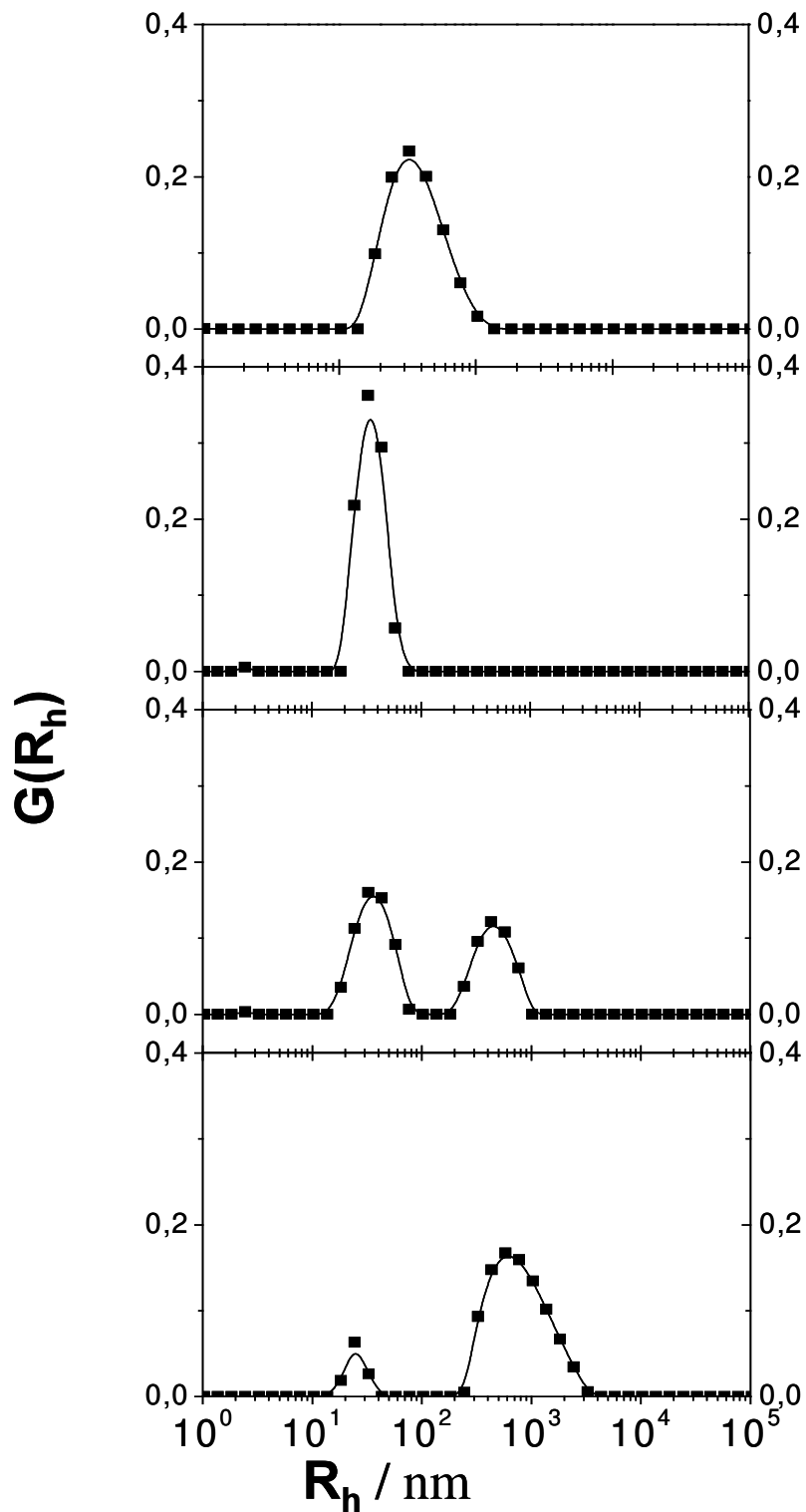


Abb. 3.2: Auftragung der Verteilungsfunktion $G(R_h)$ aus der CONTIN-Analyse bei einem Winkel von 30° gegen den hydrodynamisch effektiven Radius R_h bei 1,5 M NaCl-Gehalt und verschiedenen Ca^{2+} -Gehalten: a) 5,65 mM, b) 6 mM, c) 6,125 mM, d) 6,25 mM.

3.2 Phasendiagramme von Polyelektrolyt-Lösungen

3.2.1 Stand der Forschung

Bei neutralen Polymeren wird eine Variation der Lösungsmittelqualität meist durch Temperaturänderung erzielt; bei Polyelektrolyten kann außerdem der hydrophobe Charakter der Kette erhöht werden. Die Kollabierung neutraler Polymeren bei Annäherung an die Θ -Temperatur ist für eine Vielzahl von Polymeren untersucht worden [80-82]. Es handelt sich dabei um einen Übergang von einer Knäuelstruktur zu einer sphärischen Struktur, die kinetisch stabil vorliegen kann [83, 84]. Besonders interessant für die eigenen Untersuchungen sind die Arbeiten von WU et al. [83, 84] über PNIPAM (Poly-N-Isopropylacrylamid), da es sich hierbei um ein neutrales Derivat der Polyacrylsäure handelt.

In einem Phasendiagramm – mit der kritischen Salzmenge auf der Ordinate und der kritischen Polymermenge auf der Abszisse – wird das Zweiphasengebiet von dem einphasigen Gebiet durch eine Phasengrenze getrennt. Die jeweilige Menge am Fällungspunkt wird als kritische Menge bezeichnet.

Eine grundlegende Arbeit über Phasendiagramme von Polyelektrolyten in Gegenwart verschiedener Kationen stammt von MICHAELI [85]. Er untersuchte das Phasenverhalten von Polymethacrylsäure unterschiedlichen Ionisierungsgrads in Gegenwart von zugesetztem Natriumchlorid und bei Anwesenheit von zweiwertigen Magnesium-, Calcium- und Bariumionen. Mit zunehmendem Natriumchloridgehalt fand er eine abnehmende Steigung der Phasengrenzlinie und eine Ausdehnung des einphasigen Gebiets. Daneben wies er darauf hin, dass die Zusammensetzung des Präzipitats unbekannt ist.

Grundsätzlich werden drei verschiedene Typen von Phasendiagrammen unterschieden. Polyelektrolyte können durch hohe Mengen an Inertsalz ausgefällt werden. Entscheidend ist in diesem Fall nur die Menge an Inertsalz und nicht dessen Zusammensetzung. Die Fällung ist des weiteren unabhängig von der Polymerkonzentration; die Phasengrenzlinie ist demzufolge eine Horizontale im Phasendiagramm. Aufgrund der hohen Salzmenge wird diese Art der Fällung als **H-Typ** (engl.: high) bezeichnet.

Daneben kann es auch bei niedrigen Mengen an Inertsalz zur Ausfällung kommen. Diese als **L-Typ** (engl.: low) bezeichnete Fällungsart hat ihre Ursache in der spezifischen Anbindung des Gegenions aus dem Inertsalz an die geladenen Gruppen der Polymerkette. Bei dieser Ausfällung ist die Konzentration an Kationen direkt proportional zur Konzentration der Ladungen an der Polymerkette, was sich in der positiven Stei-

gung der Phasengrenze ausdrückt. Beiden Fällungsarten ist gemeinsam, dass es zu einer quantitativen Ausfällung des Polymeren kommt. H-Typ und L-Typ wurden erstmals von IKEGAMI et al. beschrieben [86].

Die dritte Fällungsart erfolgt nach dem Massenwirkungsgesetz und wird deshalb auch **MA-Typ** genannt (engl.: mass action). Die kritische Konzentration an Kationen ist dabei, gemäß Massenwirkungsgesetz, umgekehrt proportional zur kritischen Konzentration an Polyelektrolyt, was im Phasendiagramm einen abfallenden Kurvenverlauf hervorruft. NARH und KELLER [87] fanden bei Polystyrolsulfonat eine Fällung nach MA-Typ.

FRANCOIS [88] zeigte, dass L-Typ und MA-Typ Grenzfälle eines durch folgende Gleichung beschreibbaren Verhaltens sind:

$$C_S^* = k_1 \cdot C_P^* + \frac{k_2}{K_B \cdot C_P^*} \quad (3.1)$$

mit C_S^* und C_P^* als der Salzkonzentration und Polyelektrolytkonzentration, welche bei Eintritt der Trübung vorliegt, K_B als der Komplexbildungskonstanten zwischen Metallkation und der Säurefunktion des Polyelektrolyten und k_1 und k_2 als systemabhängige Konstanten. Ein experimenteller Nachweis im salzfreien Medium gelang SABBAGH et al. [89]; in Gegenwart von Inertsalz steht der Nachweis noch aus.

3.2.2 Phasendiagramm NaPA – CaCl₂

In einem Kollabierungsprozess nehmen der Trägheitsradius und der hydrodynamisch effektive Radius bei Vergrößerung des Verhältnis $[Ca^{2+}]/[NaPA]$ ab. Durch die Anbindung der Calciumionen kommt es zum Anstieg des hydrophoben Charakters der Kette. Das verschlechtert die Löslichkeit der Polymerketten in wässrigen Medien. Am Ende des Kollabierungsprozesses steht die Ausfällung des Polymeren.

Der Phasengrenze kann sich auf zwei verschiedenen Wegen genähert werden: Einerseits kann das Verhältnis $[Ca^{2+}]/[NaPA]$ über die NaPA-Konzentration bei konstantem Gehalt an Calciumionen (Methode I) variiert werden, andererseits kann die Calciumionenkonzentration bei konstanter molarer Menge an NaPA variiert werden (Methode II) [90]. Wie bei beiden Methoden experimentell vorgegangen wird, ist im siebten Kapitel (7.5) explizit erläutert.

Der genaue Ausfällungspunkt lässt sich sowohl visuell an der Trübung als auch durch eine Extrapolation ermitteln. Die Abnahme der Radien ist im Konzentrationsbereich direkt vor dem Phasenübergang maximal. Die Radienabnahme erlaubt eine Extrapolation entweder der Trägheitsradien oder der hydrodynamisch effektiven Radien auf die Fällungskonzentration.

Die graphische Extrapolation ist exemplarisch in der Abbildung 3.3 vorgestellt. Der Trägheitsradius wird in der vierten Potenz aufgetragen, weil so die Radienänderung besser zu betrachten ist als in der Auftragung des Trägheitsradienquadrates. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass bei hohen Polymerkonzentrationen die Polymere nur schwach kollabiert sind. Die größte Veränderung im Trägheitsradius wird erst direkt an der Phasengrenze erzielt. Hier ist die Polymerkonzentration geringer und damit das Verhältnis $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NaPA}]$ größer, bis es schließlich zur Ausfällung kommt.

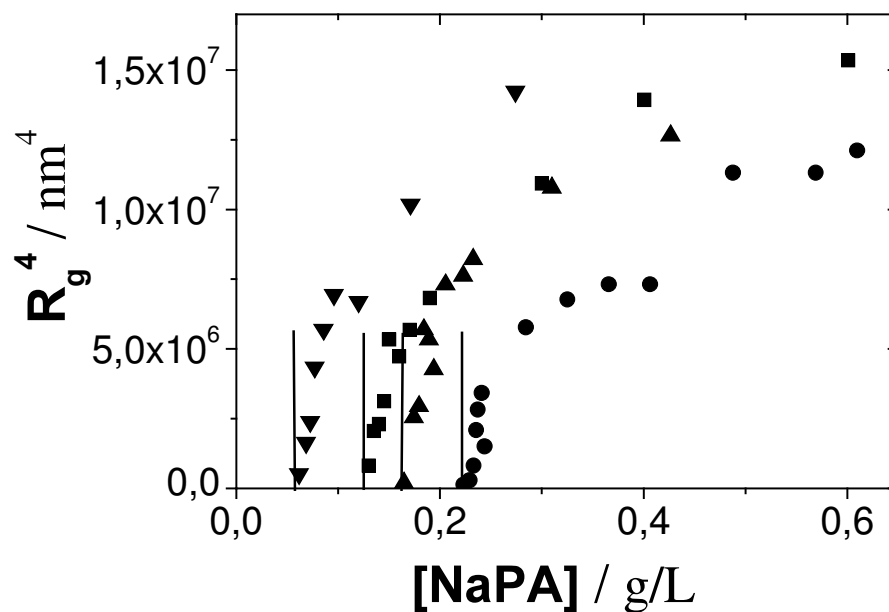


Abb. 3.3: Exemplarische Darstellung der Ermittlung des Phasenüberganges über die Extrapolation der Trägheitsradien. Aufgetragen ist R_g^4 gegen die Konzentration an NaPA für PA2 in 0,1 M NaCl-Lösung und bei verschiedenen Calcium-Gehalten: 3,25 mM (\blacktriangledown), 3,5 mM (\blacksquare), 3,75 mM (\blacktriangle) und 4 mM (\bullet). Die vertikalen Linien symbolisieren die Polymerkonzentration, bei der es zur Ausfällung kommt.

Jede Kollabierungsserie liefert einen Punkt im Phasendiagramm (Abb. 3.4). Auf der Ordinate des Phasendiagramms ist die zweifache Menge an Calciumionen aufgetragen. Erst wenn die zugesetzte Menge an Calciumionen verdoppelt und zu der restlichen Nat-

riummenge addiert wird, erhält man die molare Menge an zugesetztem Salz. Die Schnittpunkte der Phasengrenzlinien mit der Ordinate geben dabei die Menge an zweiwertigem Gegenion an, die mindestens notwendig ist, um eine Ausfällung des Polymeren zu induzieren. Bei einem geringeren Gehalt an Calciumionen kommt es zwar zu einer Verkleinerung der Knäuelldimension, eine Ausfällung des Polymeren wird jedoch nicht hervorgerufen.

Unterhalb einer Phasengrenzlinie liegt der stabile Bereich; jenseits dieser Grenzlinie liegt das zweiphasige Gebiet. Die beiden Phasengrenzen in 0,1 M NaCl-Lösung liegen sehr dicht beieinander. Das Resultat ist demnach, dass das Molekulargewicht im untersuchten Bereich nur einen geringen Einfluss auf den Stabilitätsbereich hat.

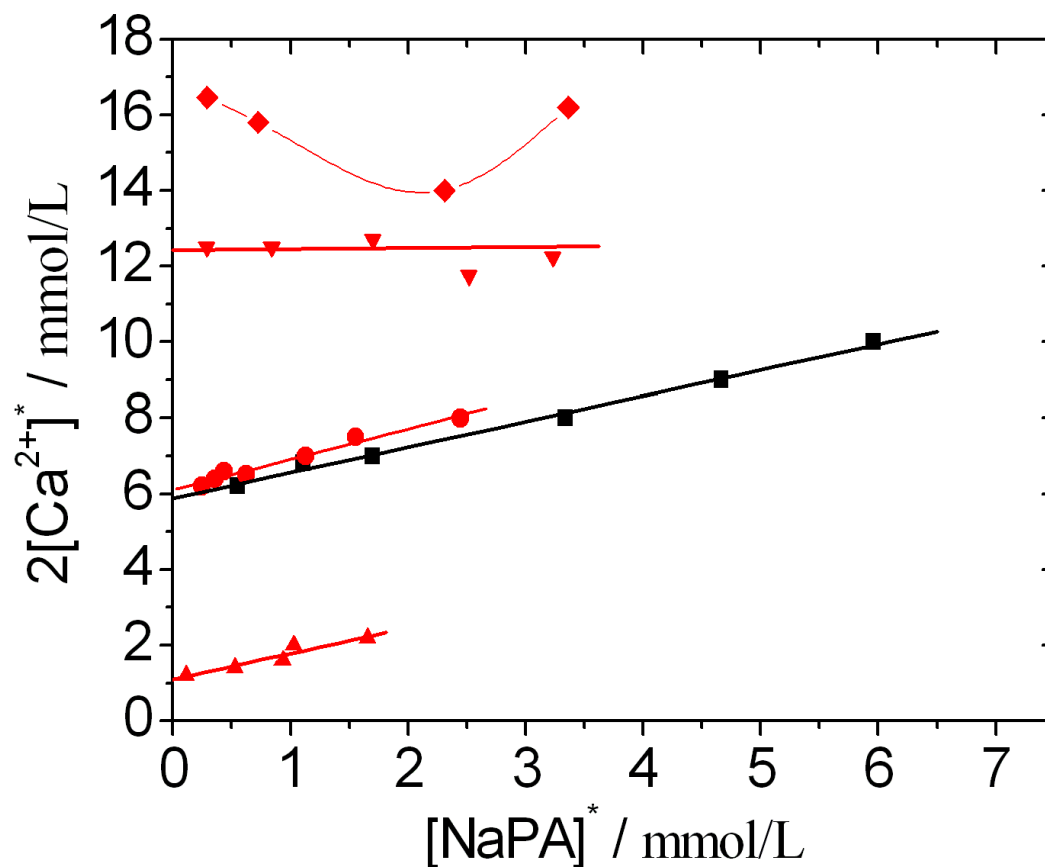


Abb. 3.4: Darstellung des kompletten Phasendiagramms für das System NaPA in Gegenwart von Calciumchlorid bei verschiedenen Gehalten an Inertelektrolyt (NaCl): PA1 in 0,1 M NaCl-Lösung (■), PA2 in 0,01 M NaCl-Lösung (▲), in 0,1 M NaCl-Lösung (●), in 1,5 M NaCl-Lösung (▼) und in 0,8 M NaCl-Lösung (◆). Aufgetragen ist die zweifache kritische Menge an Ca^{2+} gegen die kritische Menge an NaPA-Monomereinheiten, jeweils in mmol/L. Die kritische Menge bezeichnet die Menge am Fällungspunkt.

Im Zusammenhang mit den Messungen in 0,1 M NaCl-Lösung sei die Ausdehnung des Stabilitätsbereichs als Funktion der NaPA-Konzentration erklärt. Die dem Phasendiagramm zu Grunde liegenden Streulichtmessungen sollen Aussagen über die Kollabierung einzelner Polyacrylatketten liefern. Demzufolge müssen die Messungen deutlich unterhalb der Überlappungskonzentration durchgeführt werden. Diese ist abhängig vom Molekulargewicht (vgl. Gl. 2.12), was den deutlich größeren Messbereich bezüglich der Probe PA1 erklärt. Die Abhängigkeit des untersuchten Bereichs als Funktion der Natriumchloridmenge ergibt sich aus dem Trägheitsradius. Mit zunehmender Natriumchloridmenge vergrößert sich auch der experimentell zugängliche Bereich.

Die Ergebnisse der linearen Regressionen aus der Abbildung 3.4 sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 3.1: Zusammenstellung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus der Abb. 3.4.

Mw [g/mol]	[NaCl] / M	Steigung	Ordinatenabschnitt /mM
3.300.000	0,01	0,345	0,459
3.300.000	0,1	0,405	3,05
950.000	0,1	0,34	2,94
3.300.000	1,5	0	6,13

Bezüglich des Stabilitätsbereichs als Funktion der zugesetzten Natriumchloridmenge lässt sich ein unerwarteter Verlauf erkennen. Es gibt eine optimale Menge an Natriumchlorid, bei der der Stabilitätsbereich maximal ist. Ausgehend von 0,01 M NaCl-Lösung mit einem Stabilitätsbereich von bis zu 1 mM Calciumionenzusatz, steigt der einphasige Bereich bei einer Natriumchloridmenge von 0,1 M bis auf maximal 5 mM für die Probe PA1 an. Eine weitere Erhöhung der Natriumchloridmenge auf 0,8 M dehnt den einphasigen Bereich, der dann zwischen 7 mM und 8,5 mM Calciumionen liegt, auf sein Maximum aus. Wird die Natriumchloridmenge bis auf den Θ -Gehalt von 1,5 M erhöht, fällt der stabile Bereich wieder auf einen Calciumionengehalt von ca. 6 mM ab. Dieses erstaunliche Resultat ist eine Ergänzung des von MICHAELI [85] gefundenen Fällungsverhaltens von PMA, der nur bis zu einem Natriumchloridgehalt von 0,25 M Untersuchungen durchführte und somit dieses Verhalten nicht finden konnte.

Die Steigungen der Phasengrenzlinien geben Aufschluss über den Belegungsgrad der Monomergruppen mit Calciumionen. Bei einer Steigung von 0,5 wäre jede Säure-

funktion neutralisiert. Die Messungen in 0,01 M und 0,1 M NaCl-Lösung ergeben jedoch Steigungen zwischen 0,34 und 0,405. Es kommt folglich zur Ausfällung des Polymeren, bevor jede Säuregruppe durch Komplexierung mit Calciumionen neutralisiert ist. Der hydrophobe Charakter der Kette ist bei einer unvollständigen Belegung schon so stark ausgeprägt, dass die Polymerketten nicht länger in Lösung verbleiben können. Die Wechselwirkung zwischen Lösemittelteilchen und Polymersegmenten ist thermodynamisch ungünstig; es kommt zu einer Kollabierung der Kette, die dann schließlich als Calciumsalz mit Natriumanteilen ausfällt [91]. Dass die Steigung der Phasengrenze in 1,5 M NaCl-Lösung Null ist, ist im Zusammenhang mit der von MICHAELI gefundenen Abnahme der Steigungen vorhersehbar.

Auffällig ist, dass die Phasengrenzlinie in 0,8 M NaCl-Lösung keine einheitliche Steigung wie in den anderen Fällen aufweist, sondern ein Minimum durchläuft. Diese Fällungsgrenze scheint eine Kombination aus L-Typ und MA-Typ zu sein (vgl. [88]). Der rechte Ast entspricht dabei dem L-Typ. Experimentell wurde eine Phasengrenzlinie mit einem Minimum für Polyacrylsäure in Gegenwart von Calciumchlorid von SABBAGH und DELSANTI [89] beobachtet, allerdings in Abwesenheit von Fremdsalz. Sie beobachteten in einem Molekulargewichtsbereich zwischen 2.800 und 600.000 g/mol eine Verschiebung des Minimums zu kleineren Polymerkonzentrationen mit zunehmendem Molekulargewicht des Polymeren. Da die in 0,01 M NaCl-Lösung untersuchte Probe mit einem Molekulargewicht von 3.300.000 g/mol fast sechsmal so schwer ist wie die größte von SABBAGH und DELSANTI untersuchte, ist es möglich, dass auch in 0,01 M NaCl-Lösung ein Minimum vorgefunden würde, wenn eine Probe mit niedrigerem Molekulargewicht verwendet würde.

3.2.3 Verlauf der Radian in 0,8 M NaCl-Lösung

Nähert man sich dem rechten Ast der Phasengrenzlinie bei einer konstanten Calciumionenkonzentration, so nimmt der Radius mit abnehmender Polymerkonzentration wie erwartet ab. Bei Erhöhung der Polymerkonzentration und Annäherung an den linken Ast der Phasengrenzlinie nimmt der Radius mit steigender Polymerkonzentration ebenfalls ab. Das ist bemerkenswert, da eine Zunahme der Polymerkonzentration gleichbedeutend mit einer Abnahme des Verhältnis $[Ca^{2+}]/[NaPA]$ ist, was die Löslichkeit erhöhen sollte.

Der Verlauf der Trägheitsradien sowie der hydrodynamisch effektiven Radien links und rechts von der Mischungslücke ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Es handelt sich um eine Messserie bei einer konstanten Calciumkonzentration von 8 mM. Sowohl links als auch rechts von der Mischungslücke lässt sich eine deutliche Abnahme der Trägheitsradien um ca. 20 bis 25 % beobachten. Im mittleren Polymerkonzentrationsbereich sind keine Messpunkte aufgetragen; hier liegt der instabile Bereich, wo es zu einer Ausfällung des Polymeren kommt. Ob es sich hierbei um eine quantitative Ausfällung handelt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, denn es wird immer noch ein Streusignal detektiert, was von dem des reinen Lösungsmittels verschieden ist.

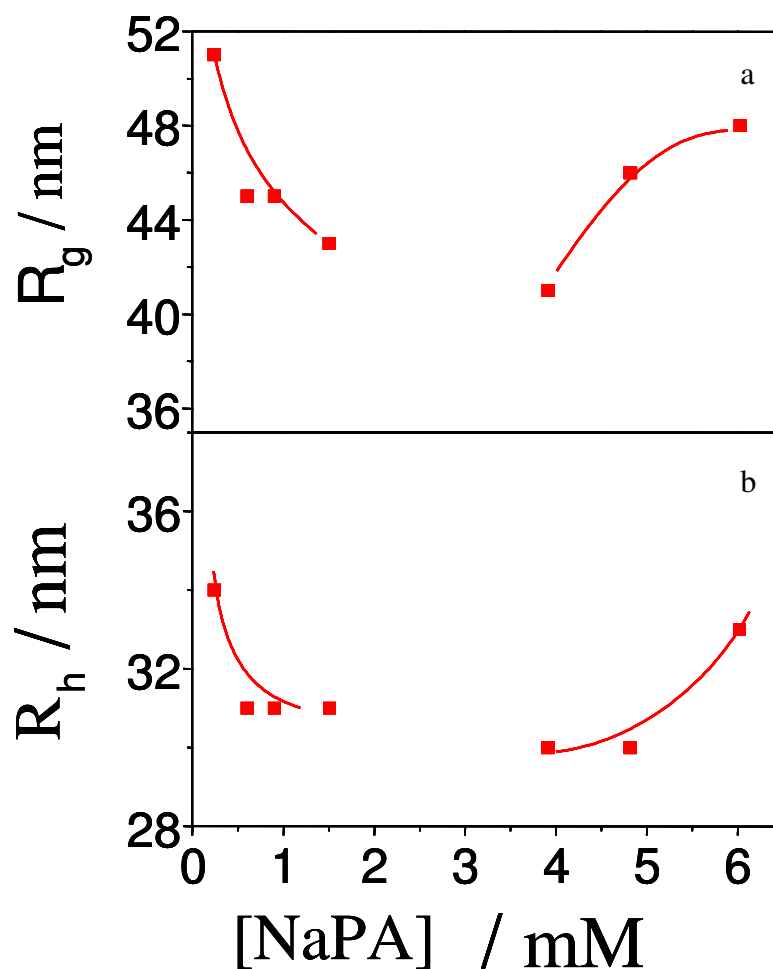


Abb. 3.5: Messserie der Probe PA2 in 0,8 M NaCl-Lösung bei Anwesenheit von 8 mM Calciumionen. Dargestellt sind die Trägheitsradien (a) und die hydrodynamisch effektiven Radien (b) als Funktion der Polymerkonzentration. Die Linien dienen der Visualisierung des Trends.

Zum Schluss dieses Unterkapitels sei noch einmal auf die technische Bedeutung der Ergebnisse hingewiesen. Es ist ein Inertsalzgehalt gefunden worden, bei dem eine ma-

ximale Menge an Calciumionen in Lösung gehalten werden kann. So kann beispielsweise die Vermeidung von Kalkablagerungen optimiert werden.

3.2.4 Vergleich der Phasendiagramme in 0,01 M NaCl-Lösung

In diesem Unterkapitel werden die Phasengrenzen für die Systeme NaPA – Sr^{2+} und NaPA – Ba^{2+} vorgestellt und mit dem von NaPA – Ca^{2+} verglichen. Aus der Abbildung 3.6 geht hervor, dass in 0,01 M NaCl-Lösung der Bereich stabiler Lösungen in allen drei Fällen vergleichbar groß ist.

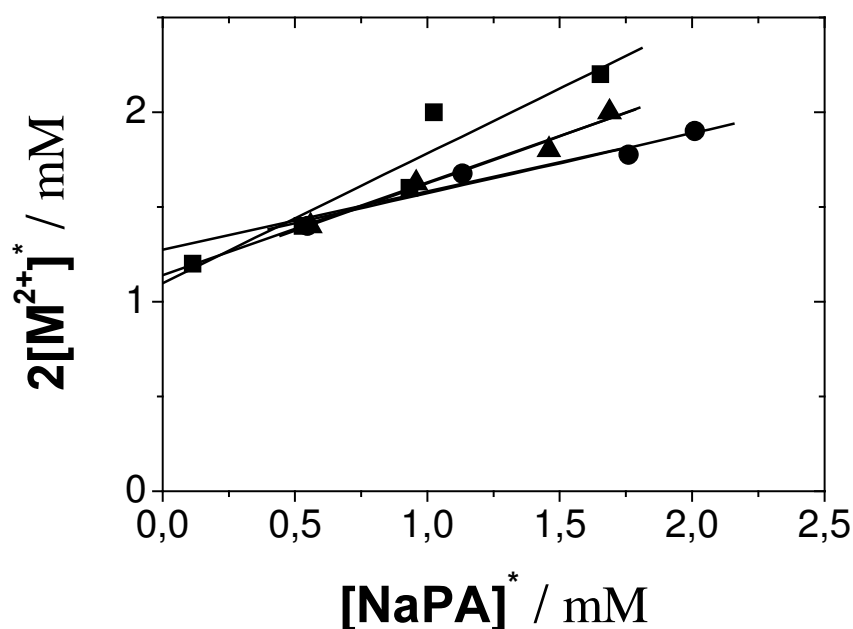


Abb. 3.6: Phasendiagramm der Probe PA2 in 0,01 M NaCl-Lösung bei Zusatz von Ca^{2+} (■), Sr^{2+} (▲) und Ba^{2+} (●). Auf der Ordinate ist die zweifache kritische Menge an zweiwertigen Gegenionen gegen die kritische Menge an Acrylatmonomeren aufgetragen.

Tab. 3.2: Zusammenstellung der Ergebnisse der linearen Regressionen aus der Abb. 3.6.

M^{2+}	Steigung	Ordinatenabschnitt /mM
Ca	0,345	0,549
Sr	0,249	0,563
Ba	0,160	0,622

Die Phasengrenzen unterscheiden sich nur unerheblich in ihrem Ordinatenabschnitt. Es fällt aber auf, dass die Steigung der Phasengrenzlinien mit zunehmender Ordnungszahl kontinuierlich abnimmt, d. h. Bariumionen induzieren die größte Hydrophobisierung der Kette. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu FOISSY et al. [91], die über Leitfähigkeitsmessungen und mikrokolorimetrische Untersuchungen den durch Bariumionen induzierten hydrophoben Charakter geringer einstufen als den durch Calciumionen hervorgerufenen. Darüber hinaus stellten sie, wie auch LUDWIG und LOEBEL [92], einen Anteil einwertiger Gegenionen im Niederschlag fest, da einige Säurefunktionen aus sterischen Gründen und aus Gründen der Kettensteifigkeit nicht zur Anbindung zweiwertiger Gegenionen zur Verfügung stehen.

Die Vergleichbarkeit der Phasengrenzlinien in 0,01 M NaCl-Lösung legt den Schluss nahe, dass auch die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Erdalkalitionen und den Polymermolekülen vergleichbar sind.

3.3 Vorschläge zur Gestalt kollabierender Polyelektrolytketten

Bei Polyelektrolyten hängt die Gestalt einer kollabierenden Polyelektrolytkette neben der Lösungsmittelqualität noch von der Anzahl der Ladungen auf der Kette ab. Wie auch bei einer kollabierten Kugel eines neutralen Polymeren, beeinflusst die Lösungsmittelqualität das Volumen, welches eine Polyelektrolytkette einnimmt [8]. Die Ladungen der Polyelektrolytkette jedoch bewirken eine Abstoßung zwischen den geladenen Gruppen. Der daraus resultierende Effekt kann eine Änderung der Kugel-Gestalt sein, ohne jedoch das Volumen stark zu erhöhen. Die geänderte Gestalt entspricht einer „zylindrischen Kugel“. KHOKHLOV [5] schrieb schon 1980, dass diese „zylindrische Kugel“ bzw. die zylindrisch gedehnte Kugel instabil ist. Es kommt zu Kapillarwellen-Fluktuationen, genau wie bei der von RAYLEIGH [93] schon 1882 beschriebenen Aufspaltung eines geladenen Flüssigkeitstropfens.

KANTOR und KARDAR [6, 7] entwickelten, ausgehend von Polyampholyten mit Anziehungs- und Abstoßungseffekten, das Modell einer Perlenkette. Die Aufspaltung der zylindrisch gedehnten Kugel erfolgt demnach in zwei oder mehrere kompakte Perlen, die durch ungeschrumpfte kürzere Kettenabschnitte voneinander getrennt sind. Die Perlenkettenstruktur bewirkt eine räumliche Trennung der Ladungen und ist aufgrund der minimierten freien Energie thermodynamisch stabil.

RUBINSTEIN et al. [8] erweiterten das Modell von KANTOR und KARDAR unter Benutzung einer Skalierungs-Theorie. Ihr Ergebnis ist, dass ein Polyelektrolyt in einem schlechten Lösungsmittel eine Kaskade von abrupten Übergängen zwischen verschiedenen perlenkettenartigen Gestalten mit variierender Anzahl von Perlen durchläuft. Vergleichbar zum Ergebnis von KANTOR und KARDAR, ist die Länge der Perlenkette dabei proportional zur Gesamtladung des Polyelektrolyten. Entscheidend für die Aufspaltung der Kugel in eine Perlenkette sind die Abstoßungsenergie und die Oberflächenenergie. Die elektrostatische Abstoßungsenergie F_{COULOMB} berechnet sich nach

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{e^2 f^2 N^2}{\epsilon R} \quad (3.2)$$

mit der Elementarladung e , der Ladungsdichte f , dem Polymerisationsgrad N , der Dielektrizitätskonstanten ϵ und dem Radius der Kugel R . Die Oberflächenenergie F_{Surface} ist gegeben durch folgenden Ausdruck

$$F_{\text{Surface}} = \frac{k_B T R^2}{\xi_T^2} \quad (3.3)$$

mit der BOLTZMANN-Konstante k_B , der Temperatur T , dem Radius der Kugel R und der Korrelationslänge ξ_T . Auf einer Längenskala, die kleiner als die Korrelationslänge ist, ist die Kettenstatistik ungestört, d. h. dieser Abschnitt der Kette (in der Kugel!) verhält sich wie ein Θ -Knäuel. Die Korrelationslänge entspricht dem Durchmesser eines „thermal blob“ nach DE GENNES [22].

Ist die Grenzflächenenergie in derselben Größenordnung wie die Abstoßungsenergie, dann gibt es zwei Möglichkeiten, die Gesamtenergie der Polyelektrolytkette zu senken [8]: durch eine Elongation der Kugel zum Zylinder oder durch eine Aufspaltung der Kugel in eine Hantel bzw. Perlenkette.

Die totale freie Energie des Zylinders ergibt sich aus der Summe der beiden Energien. Die Minimierung erfolgt bei konstantem Volumen, welches durch die Lösungs-mittelqualität bestimmt wird. Ändert sich entweder die Ladungsdichte f der Polyelektrolytkette oder die Lösungsmittelqualität τ , durchläuft die Kette eine Kaskade von Übergängen zwischen Perlenketten mit einer unterschiedlichen Anzahl von Perlen.

Abbildung 3.7 ist einer Publikation von STOLL und CHODANOWSKI [11] entnommen und zeigt einige Strukturen von Polyelektrolyten als Funktion des Inertsalzgehalts, die aus Monte-Carlo-Simulationen erhalten worden sind.

Abhängig von der Ladungsabschirmung, die durch die Menge an Inertsalz bestimmt wird, nimmt die Kette die Gestalt einer kompakten Kugel an bzw. die einer Perlenkette oder die eines Zylinders.

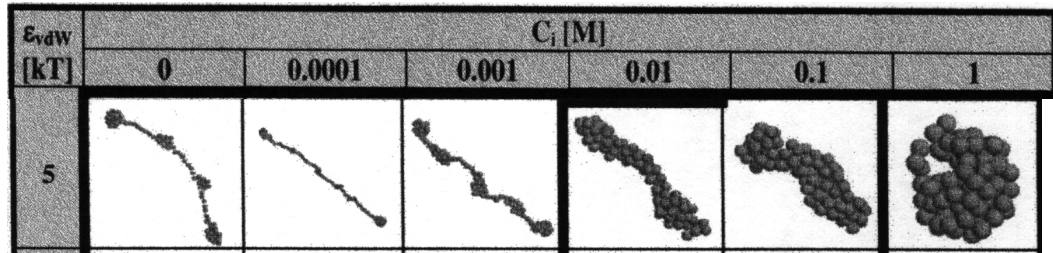


Abb. 3.7: Verschiedene Strukturen eines Polyelektrolyten bei einer festgelegten Hydrophobizität ($5 k_B T$) als Funktion des Inertsalzgehalts C_i .

SCHIESSEL [94] führte unter Anwendung von Skalierungs-Argumenten Berechnungen für Polyelektrolyte in Gegenwart von Inertsalz durch. Abhängig vom ausgeschlossenen Volumen und der BJERRUM-Länge nimmt die kollabierende Polyelektrolytkette eine zylindrische oder eine Kugelgestalt an. Abbildung 3.8 stammt aus der Arbeit von RUBINSTEIN et al. [8] und zeigt den Perlenstrang, der als Ganzes verknäuelst vorliegen kann.

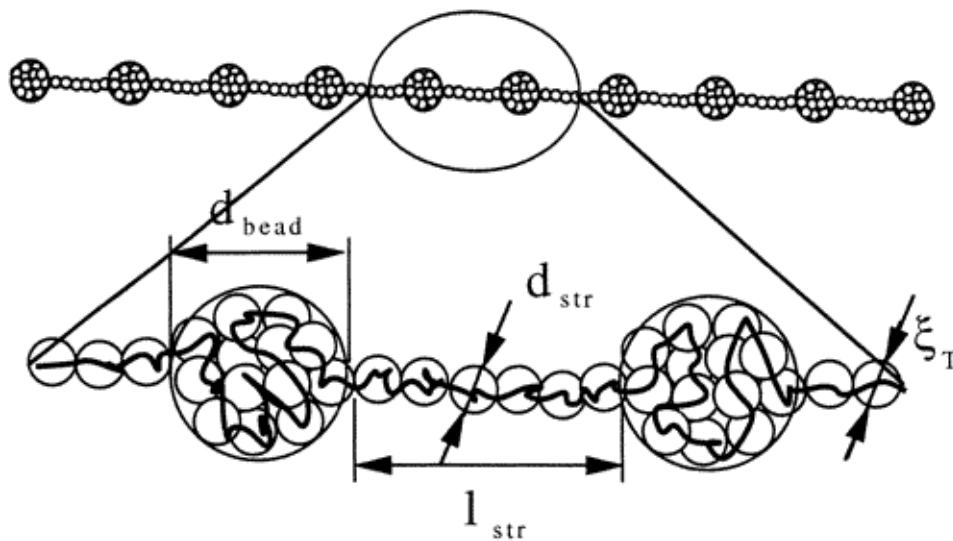


Abb. 3.8: Modell des Perlenstrangs nach RUBINSTEIN et al.: d_{bead} bezeichnet den Durchmesser einer Perle, d_{str} den eines Strangs mit der Länge l_{str} , ξ_T die Korrelationslänge eines „thermal blob“.

Auch für die Kollabierung neutraler Polymeren werden aus Monte-Carlo-Simulationen perlenkettenartige Zwischenstufen vorhergesagt [95]. Diese werden vor der Kollabierung zur kompakten Kugel und damit direkt vor der Ausfällung angenommen. Der experimentelle Nachweis scheint jedoch kaum durchführbar, da diese Strukturen wieder direkt zur Kugel kollabieren.

Im Gegensatz dazu wird von den Perlenketten-Strukturen, die von Polyelektrolyten gebildet werden, aufgrund der ladungsbedingten Aufspaltung eine größere Stabilität erwartet. Durch den Ersatz einwertiger durch zweiwertige Gegenionen und deren präferenzielle Anbindung an die Kette erfolgt in dieser Arbeit eine Variation der Ladungsdichte. Gleichzeitig wird die Kette hydrophobisiert, damit sinkt die Lösungsmittelqualität für den Polyelektrolyten.

Mittlerweile gibt es erste experimentelle Hinweise auf das Vorliegen intermediärer Zwischenstufen im Kollabierungsprozess. Die experimentellen SANS-Streukurven von GEISLER et al. [96] zeigen Charakteristika einer Kugel, sind aber nicht mit einem Kugelformfaktor zu erklären, und werden daher als kleine sphärische Einheiten auf der Kette betrachtet. MORAWETZ et al. [97] führten NMR-Untersuchungen an verschiedenen Polyelektrolyten in schlechten Lösungsmitteln durch. Sie behaupteten, dass von einer Perlenkette nur die flexiblen Stränge einen Beitrag zum Spektrum ergeben würden. Dementsprechend deuteten sie die Abnahme der spektralen Intensität bei einer Verschlechterung der Lösungsmittelqualität als Beweis für eine Perlenkettenstruktur. Eine Aussage über die Kugelgröße ist mit dieser Methode nicht möglich. FRANCOIS et al. [98] führten SAXS-Messungen an Polymethacrylsäure durch und fanden einen Korrelationspeak, den sie mit dem Perlenkettenmodell zu deuten versuchten.

3.4 Parameter zur Diskussion der Kollabierungsexperimente

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, den Verlauf der Kollabierung knäuelartiger Polymeren zu kollabierten Kugeln zu beobachten. Voraussetzung hierfür ist es, die Größe und somit das Ausmaß der Kollabierung zu verfolgen. Ein Parameter, der demzufolge nahe liegt, ist der Trägheitsradius einer durch Anbindung zweiwertiger Gegenionen modifizierten Kette im Verhältnis zum Trägheitsradius einer Referenzkette (vgl. Gleichung 2.11). Dadurch erfolgt gleichzeitig eine Quantifizierung des Schrumpfungsausmaßes. Damit ist ein Vergleich verschiedener Gegenionen und der von ihnen hervorgerufenen Verkleinerung der Polymerkette möglich. Als Bezugsradius der Referenz-

kette wird der Trägheitsradius des jeweiligen Polymeren unter Θ -Bedingungen, also in 1,5 M NaCl-Lösung, gewählt.

Dieser Quotient aus aktuell bestimmten Trägheitsradius und Θ -Trägheitsradius ist eine schon lange verwendete Größe in der Polymerchemie. Es handelt sich um den Expansionsfaktor α , der die Aufweitung eines Θ -Knäuels bei zunehmender Lösungsmitelqualität quantifiziert:

$$\alpha = \frac{R_g}{R_g(\Theta)} \quad (3.4)$$

Bei einer Verbesserung der Lösungsmittelqualität ist demzufolge α größer 1. In dieser Arbeit erfolgt jedoch eine Modifizierung der Polymeren, die eine schlechtere Löslichkeit bewirkt, α ist folglich kleiner als 1. Es sei betont, dass die Ausgangsradien der Polymeren in Lösungsmitteln mit einem Inertsalzgehalt, der niedriger als der Θ -Salzgehalt ist, wesentlich größer sind als der Trägheitsradius unter Θ -Bedingungen. Somit wäre in diesen Fällen das Ausmaß der Schrumpfung bezogen auf den M^{2+} -freien Ausgangszustand noch größer.

Der aus der kombinierten Lichtstreuung erhaltene struktursensitive Faktor ρ ($= R_g/R_h$) ist der zweite Parameter, der zur Evaluierung der Resultate herangezogen wird. Er liefert eine erste Aussage über die Gestalt von Polymeren in Lösung und erlaubt die Unterscheidung zwischen globulären, knäuelartigen und formanisotropen Strukturen.

Eine Auftragung von ρ gegen α kann also eine Aussage über die Gestalt von Molekülen in Lösung bei verschiedenen Kollabierungsausmaßen ermöglichen. Diese Art der Auftragung sollte unabhängig sein von der Menge an zweiwertigen Gegenionen, der Konzentration des Polymeren sowie dem Molekulargewicht des Polymeren. Die Gestalt von Polymeren in Lösung ist dann nur noch eine Funktion der Größe bzw. des Schrumpfungsausmaßes. Dadurch sollte es möglich sein, eine Aussage über den Mechanismus der Schrumpfung in Hinblick auf das Auftreten intermediärer Zwischenstrukturen zu treffen, bevor die Ketten zur Kugel kollabieren und ausfallen.

3.5 Ergebnisse der Kollabierungsexperimente

3.5.1 Lichtstreuemessungen in Gegenwart von Calciumionen

Es gibt eine Vielzahl an Veröffentlichungen über Polyacrylate in Gegenwart mehrwertiger Kationen: 1951 veröffentlichten WALL et al. erste Lichtstreuresultate [99, 100], gefolgt von FLORY et al. [101, 102]. WALL et al. deuteten ihre Resultate als durch Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} induzierte Gelierung, während FLORY et al. die Schrumpfung als rein osmotisch erklärten, bedingt durch die stärkere elektrostatische Wechselwirkung des Ca^{2+} im Vergleich zu der des Na^+ . In diesem Kapitel werden systematische Untersuchungen im Konzentrationsbereich direkt an der Phasengrenze durchgeführt, um so weitergehende Erkenntnisse über die Gestalt kollabierender Ketten zu erhalten. Diese Untersuchungen sind eine Ergänzung der von HUBER [103] geleisteten Arbeiten.

Zuerst werden die Ergebnisse in 1,5 M NaCl-Lösung in Abbildung 3.9 präsentiert und mit Resultaten von PNIPAM verglichen.

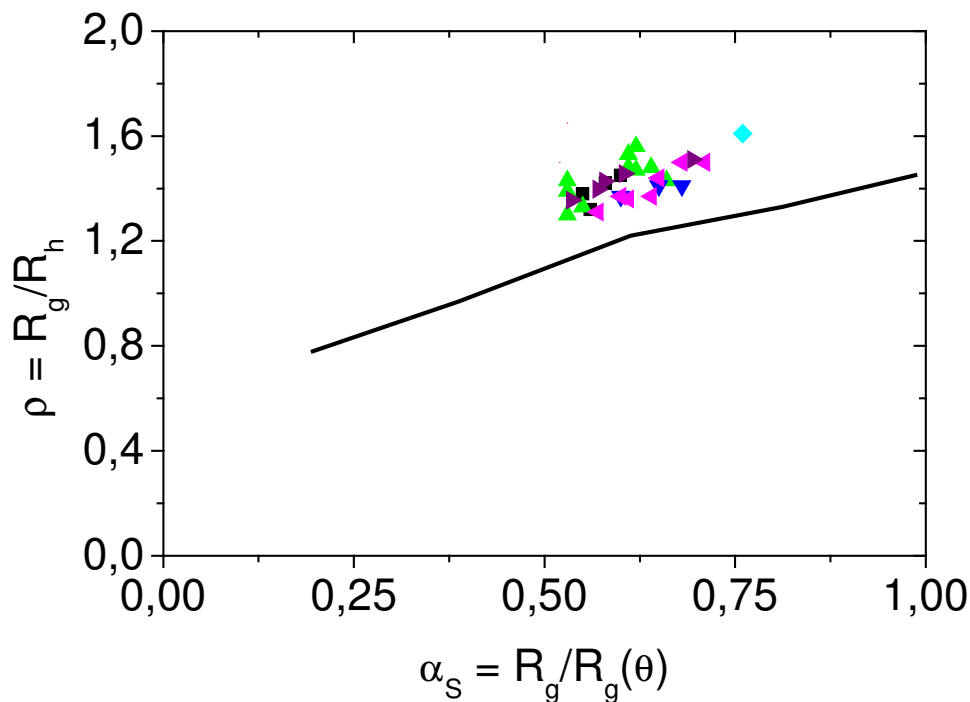
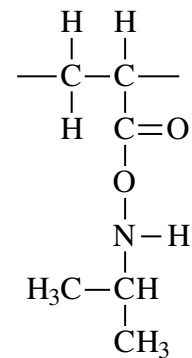
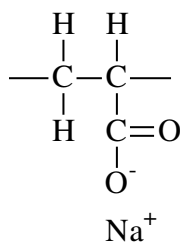


Abb. 3.9: Auftragung von ρ versus α der Probe PA2 in 1,5 M NaCl-Lösung. Die Messungen werden bei verschiedenen, konstanten Polymerkonzentrationen C_P durchgeführt: 0,68 mM (◆), 0,84 mM (▲), 1,70 mM (◆), 2,52 mM (◀), 3,23 mM (■) und 3,39 mM (▼). Die durchgezogene Linie markiert Daten für einen Knäuel – Kugel – Übergang von monodispersen PNIPAM in H_2O bei der Θ -Temperatur von 30,6 °C nach WU [83].

Die Auftragung der Kollabierung des PNIPAM beginnt bei einem p -Wert von ca. 1,5 für ein Schrumpfungsausmaß α von 1. Die Kollabierung beginnt demzufolge mit der Gestalt eines ungestörten Knäuels. Mit fortschreitender Kollabierung nimmt der p -Wert ab. Ab einem α von ca. 0,6 wird die Steigung des Graphen größer. Am Ende der Kollabierung hat das PNIPAM eine Kugelgestalt, dementsprechend liegt der p -Wert bei ca. 0,8. Der Graph fällt ab einem α von ca. 0,37 unter einen p -Wert von 1.

Aus Abbildung 3.9 geht hervor, dass alle NaPA Datenpunkte einer p - α -Linie zu folgen scheinen, unabhängig von der Polymerkonzentration oder der zugesetzten Calciummenge. Das maximal eingestellte Schrumpfungsausmaß liegt bei 0,5. Dadurch ist eine Aussage über den Kollabierungsmechanismus nur schwer möglich. Die leichte Abnahme von p mit kleiner werdendem α legt jedoch den Schluss nahe, dass die Ketten zumindest im experimentellen Bereich ähnlich wie PNIPAM schrumpfen.

Außerdem fällt auf, dass die Daten über denen des PNIPAM liegen. Dies kann eine Folge der Polydispersität sein, die bekanntermaßen eine Erhöhung des p -Wertes bewirkt (vgl. Kap. 2.2.5). PNIPAM eignet sich gut als Vergleichspolymer, da es sich um ein neutrales Derivat der Polyacrylsäure handelt, wie die rechte Strukturformel der Monomereinheit im Vergleich zu der links von NAPA zeigt:



Erfolgt der Ersatz von Natrium- durch Calciumionen bei einem Inertsalzgehalt von 0,1 M, so ist die Abnahme der Polymerdimensionen wesentlich größer. Bei der Betrachtung der Abbildung 3.10 stellt man fest, dass die Messdaten den ganzen Kollabierungsbereich des Vergleichssystems von WU abdecken.

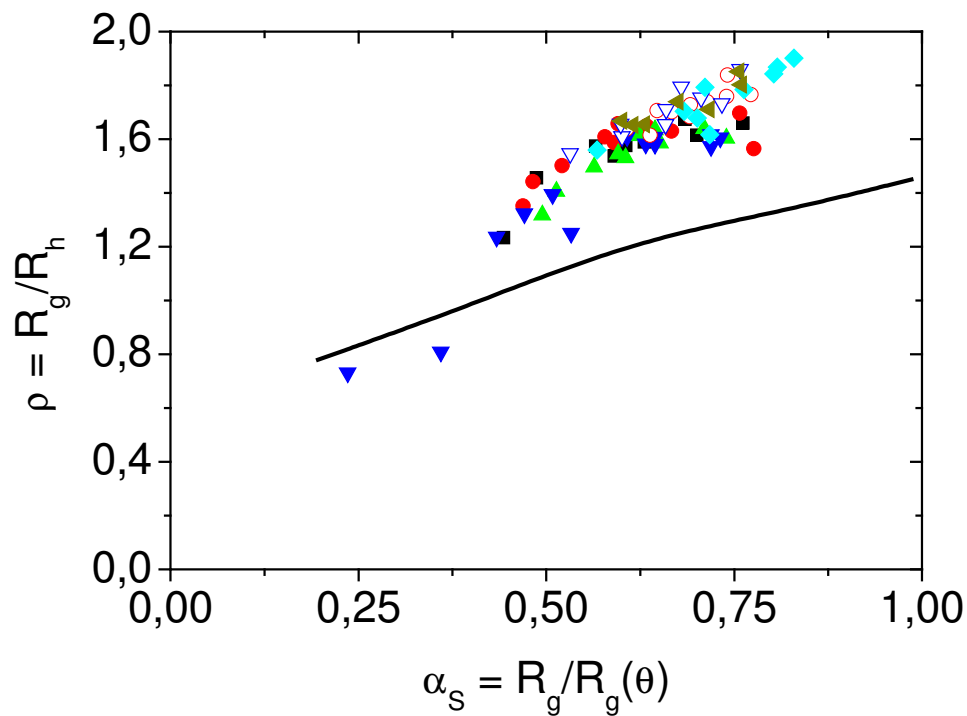


Abb. 3.10: Auftragung von ρ versus α für die Proben PA1 und PA2 in 0,1 M NaCl-Lösung. Die Messungen werden bei verschiedenen, konstanten Calciumkonzentrationen durchgeführt: Für PA1 3,5 mM (\circ), 4,0 mM (∇), 4,5 mM (\diamond) und 5,0 mM (\blacktriangledown); für PA2 3,25 mM (\blacksquare), 3,5 mM (\bullet), 3,75 mM (\blacktriangle) und 4,0 mM (\blacktriangledown). Die durchgezogene Linie markiert Daten für einen Knäuel – Kugel – Übergang von monodispersen PNIPAM in H_2O bei der Θ -Temperatur von 30,6 °C nach WU [83].

Hier kann der ganze Bereich eines Kollabierungsprozesses beobachtet werden: Am Anfang, bei großen Werten von α , liegen die Polymere als Knäuel vor. Entsprechend ist der ρ -Wert ca. 1,65 [46, 51-54]. Mit zunehmendem Verhältnis von $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NaPA}]$ wird die Löslichkeit in wässriger Kochsalzlösung herabgesetzt. Der Expansionsfaktor α nimmt daher kontinuierlich ab. Die Polydispersität bewirkt bei Knäueln eine größere Zunahme des ρ -Wertes als bei kompakten Kugeln. Berechnungen von ρ -Werten polydisperser Kugelverteilungen (siehe 9.2) zeigen nur eine geringe Erhöhung des ρ -Wertes mit zunehmender Polydispersität. Demzufolge nähern sich die experimentellen Punkte mit abnehmendem α den Daten von WU an. Die Steigungsänderung ist deutlicher ausgeprägt als bei den Vergleichsdaten. Jedoch beginnt bei beiden Datensätzen die Kollabierung mit einer Knäuelgestalt und endet mit einer Kugelgestalt.

Ab einem p -Wert von ca. 1,2 nimmt die Anzahl der verwertbaren Messpunkte stark ab. Die präsentierten Messpunkte liegen sehr dicht an der Phasengrenze. Demzufolge müssen immer mehr Messpunkte verworfen werden, da nur Daten erwünscht sind, die Aussagen über die einzelnen Polymerketten zulassen.

Auffällig ist die Abnahme der erhaltenen p -Werte bis unter 0,8. Das ist ein starkes Indiz für das Vorliegen globulärer Polymerstrukturen. Hiermit ist also nachgewiesen, dass am Ende dieses Kollabierungsprozesses direkt vor der Ausfällung die Polymere eine Kugelgestalt annehmen. p -Werte kleiner als 0,77, dem theoretischen Wert für eine Kugel, sind durch den bei kleinen Molekülen im Vergleich zum hydrodynamisch effektiven Radius großen Fehler im Trägheitsradius zu erklären.

Die präsentierten Werte sind bei verschiedenen Polymerkonzentrationen und verschiedenen Calciumgehalten ermittelt worden und stammen darüber hinaus von zwei Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Dennoch fallen die Messpunkte auf eine Kurve. Das bestätigt die im vorherigen Abschnitt angestellte Vermutung, dass diese Art der Auftragung (p versus α) nur vom Mechanismus bzw. von der Gestalt der Polymeren abhängig ist.

Nach STOLL und CHODANOWSKI [11] ist zur Einstellung einer Perlenketten-Struktur ein schlechtes Lösungsmittel und eine niedrige Ionenstärke erforderlich. Durch die partielle Neutralisierung wird die Verschlechterung der Polyelektrolytlöslichkeit bewirkt. Die zweite Bedingung jedoch scheint bei einem Inertsalzgehalt von 0,1 M nicht gegeben: Die DEBYE-Länge beträgt 0,96 nm und liegt damit in derselben Größenordnung wie die BJERRUM-Länge (0,72 nm), was einer niedrigen Ionenstärke *nicht* entspricht. Deshalb erfolgt nun eine Verringerung der Inertsalzmenge um einen Faktor 10.

Vorweg sei bemerkt, dass ein Inertsalzgehalt von 0,01 M ausreicht, um die Abstoußungen der negativen Ladungen an einer Polymerkette aufgrund der COULOMB-Wechselwirkungen abzuschirmen. Die Abschirmung der Ladungen und die knäuelartige Gestalt ist experimentell bestätigt. Eine Messung der Probe PA1 mit 950.000 g/mol in 0,01 M NaCl-Lösung und in völliger Abwesenheit zweiwertiger Gegenionen (also bei Vorliegen sämtlicher Ladungen an den Polyacrylatketten) ergibt einen p -Wert von 1,8, das entspricht einem Wert für ein aufgeweitetes polydisperses Polymerknäuel in einem guten Lösungsmittel. Außerdem zeigt die SANS-Kurve der Probe PA1 bei Abwesenheit von CaCl_2 einen Abfall der Streuintensität mit q^{-2} (vgl. Abb. 4.3), ein Stäbchen hätte jedoch einen Exponenten von -1 [104].

Es lassen sich aus der Abbildung 3.11 interessante Resultate extrahieren. Der Kollabierungsprozess startet ebenfalls bei der Gestalt eines Knäuels. Auch hier wird die Kugelgestalt als Endstufe eines Kollabierungsprozesses nachgewiesen. Soweit gleichen die experimentellen Daten für NaPA denen von WU für PNIPAM. In einem Bereich mit einem Schrumpfungsausmaß von $0,3 < \alpha < 0,50$ weicht der Verlauf der experimentellen Daten deutlich von den Literaturdaten ab. Hier liegen die experimentellen Daten auf einem Plateau bei ρ -Werten von 1,5, wohingegen die Vergleichsdaten für PNIPAM ab dem Beginn des Kollabierungsprozesses abnehmen.

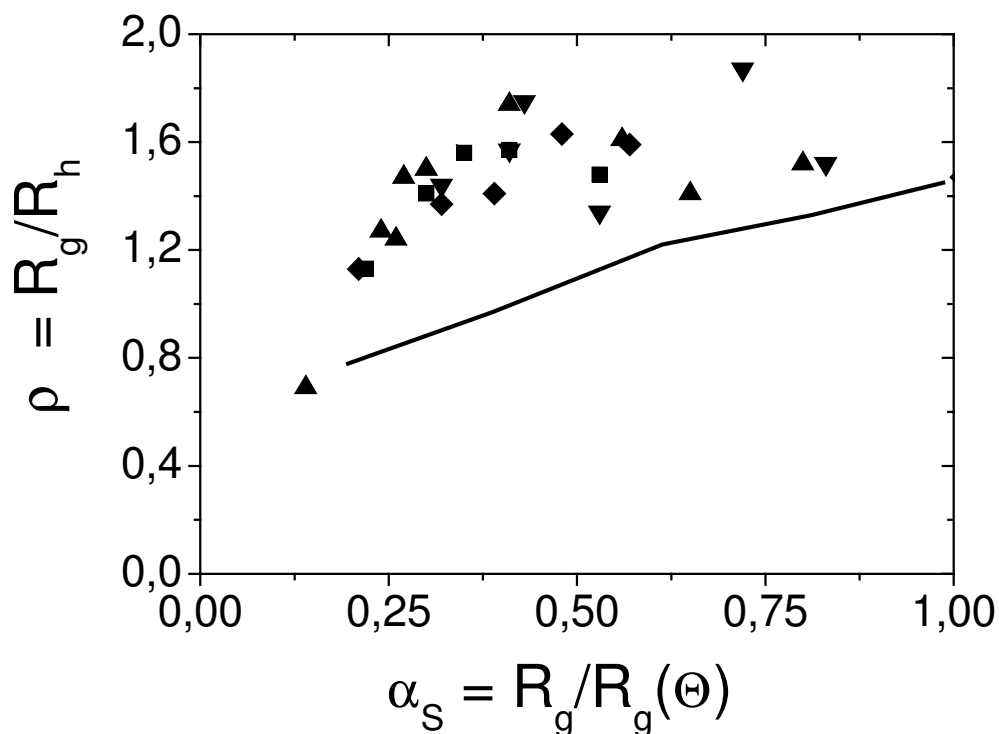


Abb. 3.11: Auftragung von ρ versus α für PA2 in 0,01 M NaCl-Lösung. Die Messungen werden bei verschiedenen konstanten Calciumgehalten 0,6 mM (▲), 0,7 mM (■), 0,80 mM (▼), 1,0 mM (◆) durchgeführt. Die durchgezogene Linie markiert Daten für einen Knäuel – Kugel – Übergang von monodispersen PNIPAM in H₂O bei der Θ -Temperatur von 30,6 °C nach WU [83].

Der in diesem Bereich gefundene konstante ρ -Wert kann zwei mögliche Ursachen haben: Entweder erfolgt die Kollabierung unter Beibehaltung der Knäuelgestalt (also selbstähnlich), oder es kommt zur Ausbildung anderer formanisotroper Gestalten wie z. B. einer „Zigarre“ oder einer „Perlenkette“. Letztere haben ebenfalls einen ρ -Wert von 1,5 oder höher [55]. Aufgrund der stark fortgeschrittenen Kollabierung erscheint es

eher unwahrscheinlich, dass die Ketten weiterhin eine Knäuelgestalt haben. Die in 0,01 M NaCl-Lösung erhaltenen Ergebnisse könnten somit ein erster Hinweis auf das Vorliegen formanisotroper Strukturen im Kollabierungsprozess sein. Eine gemeinsame Auftragung der Messungen in 0,01 M und 0,1 M NaCl-Lösung – siehe Abbildung 3.12 – verdeutlicht eindrucksvoll den Unterschied der in 0,01 M und in 0,1 M NaCl-Lösung gewonnenen Daten und weist auf das Durchlaufen verschiedener Mechanismen hin.

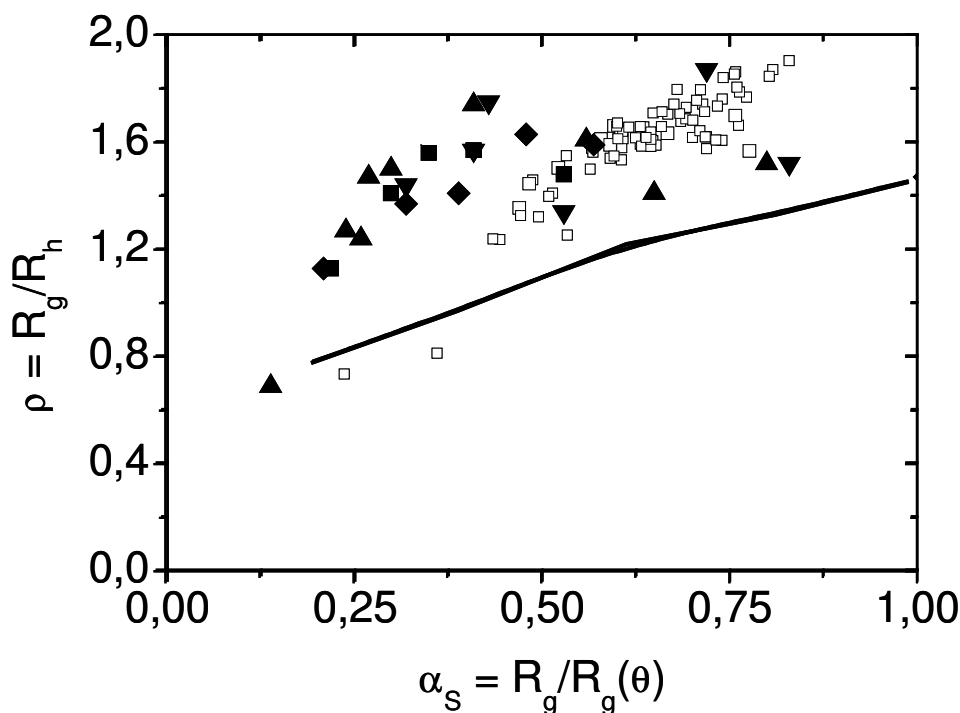


Abb. 3.12: Gemeinsame Auftragung der experimentellen Daten ρ versus α für NaPA in Gegenwart von Calcium in 0,01 M NaCl-Lösung (■) und in 0,1 M NaCl-Lösung (□) und Vergleich mit den Daten von WU [83]. Details zu den einzelnen Messpunkten sind den Abbildungsunterschriften 3.10 und 3.11 zu entnehmen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Messungen in Gegenwart von Calciumionen interessante Resultate liefern. So ist es gelungen, die gesamte Kollabierung des aufgeweiteten Knäuels bis zu einer kompakten Kugel zu beobachten, letztere wird unmittelbar vor der Ausfällung des Polymeren gebildet. Zudem gibt es – je nach zugesetzter Menge an Inertsalz – unterschiedliche Kollabierungsmechanismen. In einem Fall (0,01 M NaCl-Lösung) gibt es Indizien für das Vorliegen jener theoretisch vorhergesagten intermediären Übergangsstrukturen vor der Ausfällung des Polymeren. Ein eindeutiger Nachweis für das Vorliegen von perlenkettenartigen oder zigarrenförmigen Kon-

formationen ist jedoch erst über den Formfaktor und seine Interpretation möglich. Durch die Vielzahl an Lichtstreuemessungen ist nun genau bekannt, in welchem System die beschriebenen intermediären Zwischenstufen erwartet werden können und wo nicht. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse verschiedener Kleinwinkelstreuexperimente vorgestellt. Im fünften Kapitel werden theoretisch berechnete Formfaktoren mit den Experimenten aus Kapitel vier verglichen.

3.5.2 Ionenaustausch von Calcium durch Natrium: Knäuelaufweitung

Die Messungen des letzten Kapitels wurden jeweils bei konstanter Lösungsmittelqualität, d. h. bei konstantem Gehalt an Inertsalz, durchgeführt. Ebenso interessant ist jedoch das Verhalten von NaPA in Gegenwart von Calciumchlorid bei Variation der Menge an Inertsalz. Dazu werden drei Messserien durchgeführt, in denen nur die zugesetzte Natriumchloridmenge variiert wird. Ausgangspunkt ist in zwei Fällen 0,01 M NaCl-Lösung und in einem weiteren Fall 0,1 M NaCl-Lösung. Die Konzentrationen an NaPA und an CaCl_2 sind so gewählt, dass das Polymer jeweils als stark geschrumpfte Kette vorliegt. Es handelt sich also in allen drei Fällen um Punkte im Phasendiagramm, die direkt an der Fällungsgrenze, aber noch im löslichen Bereich liegen. Die genaue Beschreibung der Vorgehensweise findet sich im experimentellen Teil (Kap. 7.3.3) wieder.

Es ist bekannt, dass die Menge an Inertsalz entscheidend ist für die Lösungsmittelqualität (vgl. Abb. 2.8. b). Wird die Menge an zugesetztem Inertsalz deutlich über den Θ -Salzgehalt hinaus erhöht, so kommt es auch ohne Zusatz mehrwertiger Gegenionen zum Kollaps und zur Ausfällung der Ketten.

Was ist nun bei der Erhöhung der Natriumchloridmenge zu erwarten, wenn gleichzeitig eine geringe Menge an Calciumionen vorhanden ist, welche die Polymerdimensionen bereits stark verkleinert hat?

Die der Abbildung 3.13 zu entnehmenden Resultate zeigen einen überraschenden Trend. In allen drei Fällen steigen mit zunehmender Kochsalzmenge sowohl die Trägheitsradien als auch die hydrodynamisch effektiven Radien an. Es kommt zu einer Aufweitung der Polymeren. Die Messserie in Gegenwart von 0,9 mM Ca^{2+} weist dabei die größten Änderungen auf. Hier nimmt der Trägheitsradius schon bei einer Erhöhung der Natriumchloridmenge um 0,02 M auf insgesamt 0,03 M von 20 nm auf 100 nm zu; der hydrodynamisch effektive Radius steigt von 24 auf 56 nm an. Gleichzeitig erhöht sich

der p -Wert von 0,88 auf 1,82. Aus der kollabierten Kugel wird demzufolge durch den Zusatz an Natriumchlorid ein aufgeweitetes Knäuel. Bei weiterem Natriumchloridzusatz verringern sich Trägheitsradius und hydrodynamisch effektiver Radius bis auf die Werte unter Θ -Bedingungen.

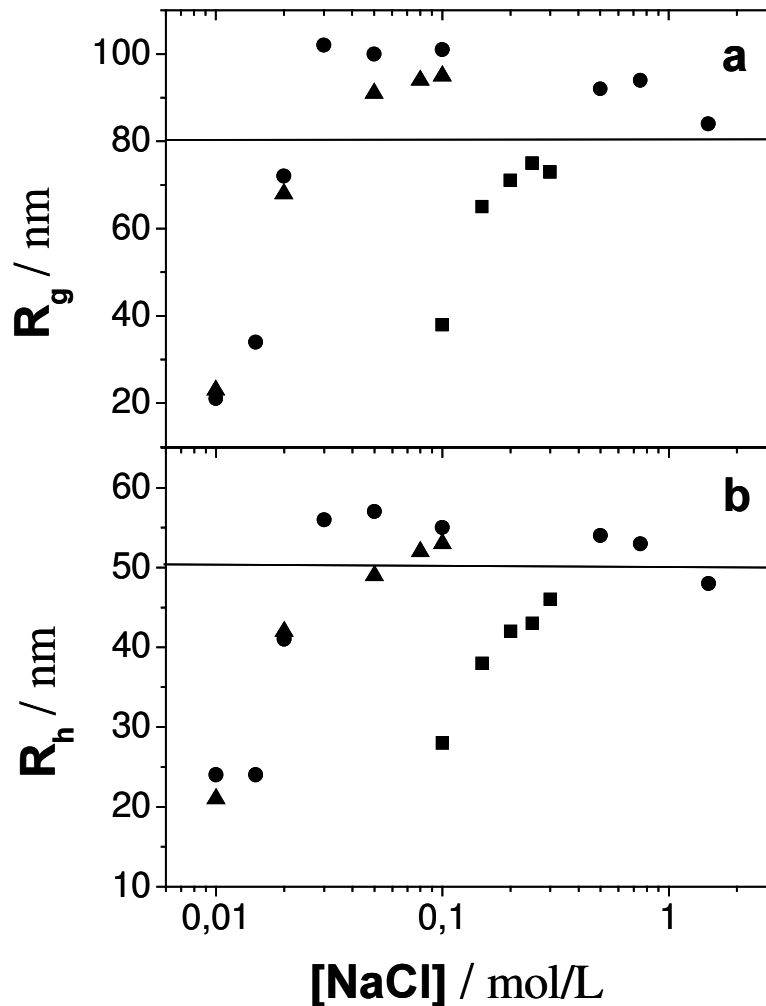


Abb. 3.13: Darstellung der Trägheitsradien (a) und der hydrodynamisch effektiven Radien (b) der Probe PA2 als Funktion der Kochsalzkonzentration. Ausgangspunkte sind kollabierte Ketten mit folgenden Konzentrationen: 1,2 mM NaPA und 0,9 mM Ca^{2+} (●), 2,18 mM NaPA und 1,2 mM Ca^{2+} (▲) in 0,01 M NaCl-Lösung, und 2,5 mM NaPA und 4 mM Ca^{2+} (■) in 0,1 M NaCl-Lösung. Die horizontalen Linien markieren die jeweiligen Radien unter Θ -Bedingungen.

Einen ähnlichen Verlauf beobachtet man in der Messreihe mit 1,2 mM Ca^{2+} . Auch hier bewirkt schon eine Erhöhung der Natriumchloridmenge auf insgesamt 0,02 M eine Aufweitung der Kugel und einen Übergang zur Knäuelgestalt. Der Trägheitsradius

steigt von 23 nm auf 68 nm an, der hydrodynamisch effektive Radius nimmt von 21 nm auf 42 nm zu, während der p -Wert sich von 1,1 auf 1,6 erhöht. Der Unterschied zwischen den beiden Messserien besteht lediglich darin, dass bei 1,2 mM Ca^{2+} die Werte der Θ -Radien nicht so stark überschritten werden wie bei 0,9 mM Ca^{2+} .

Die dritte Messreihe startet in 0,1 M NaCl-Lösung und enthält demzufolge mehr Calciumionen. Ausgangspunkt ist hier nicht eine zur Kugel kollabierte Kette, sondern ein mit einem Trägheitsradius von 38 nm und einem hydrodynamisch effektiven Radius von 28 nm ($p = 1,35$) stark geschrumpftes Knäuel. Wie in den beiden zuvor beschriebenen Fällen, weitet sich auch hier das Knäuel unter NaCl-Zusatz stark auf, ohne jedoch über die Θ -Radien hinaus anzusteigen. Schon bei einer Gesamtmenge von 0,3 M NaCl liegt der Trägheitsradius mit 73 nm nahe beim Θ -Radius; der hydrodynamisch effektive Radius beträgt 46 nm, was den p -Wert auf 1,6 ansteigen lässt.

Die in diesem Kapitel gefundene Aufweitung liegt in der Natur der Calciumionen bzw. ihren spezifischen Wechselwirkungen mit den Säuregruppen des NaPA begründet. Durch die Anbindung der Calciumionen erfährt das Polymer eine Verkleinerung seiner Struktur. Wird nun die Natriumchloridmenge erhöht, so verdrängen die Natriumionen wegen ihrer größer werdenden Überzahl immer mehr Calciumionen aus den spezifischen Bindungen und aus der Domäne des Polymeren. Durch die Hydrophilisierung kommt es zu einer Aufweitung der Ketten und damit einhergehend zur Vergrößerung der Moleküldimensionen. Das bedeutet, dass die Komplexierung der Säuregruppen mit Calciumionen reversibel ist. Untersuchungen von JÖNSSON et al. [105] an DNA mit Fluoreszenzspektroskopie sowie Monte-Carlo-Simulationen haben analoge Resultate geliefert.

Dieses Verhalten hat durchaus eine praktische Bedeutung. Durch die gezielte Variation des Konzentrationsverhältnis von NaPA, Ca^{2+} und NaCl zueinander ist es möglich, jegliche Polymergröße zwischen 20 nm und 150 nm für die Probe PA2 mit einem M_w von 3.300.000 g/mol einzustellen. Es ist eine Möglichkeit aufgezeigt worden, die Polymergröße für verschiedenste Anwendungen „maßzuschneidern“.

Die im Text diskutierten p -Werte sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Anzahl der Messpunkte erscheint allerdings zu gering, um eine verlässliche Aussage darüber zu treffen, ob der Entfaltungsmechanismus in allen drei Messserien – unabhängig vom Natriumchloridgehalt – gleich ist oder nicht.

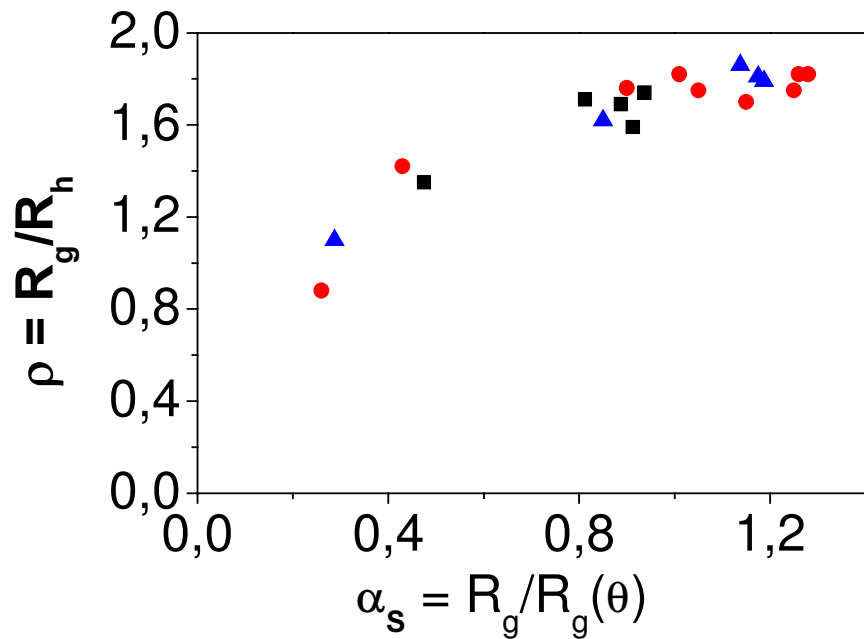


Abb. 3.14: Auftragung der ρ -Werte als Funktion des Kochsalzgehaltes für die in Abb. 3.13 präsentierten Messreihen mit folgenden Konzentrationen: 1,22 mM NaPA und 0,9 mM Ca^{2+} (●), 2,18 mM NaPA und 1,2 mM Ca^{2+} (▲) in 0,01 M NaCl-Lösung sowie 2,5 mM NaPA und 4 mM Ca^{2+} (■) in 0,1 M NaCl-Lösung.

3.5.3 Lichtstreuemessungen in Gegenwart von Strontiumionen

Neben den ausführlichen Untersuchungen des Verhaltens von NaPA in Gegenwart von Calcium werden nun Ergebnisse mit Strontium als Gegenionen vorgestellt. Diese Messungen sowie die mit Barium dienen dazu, einen Vergleich der Wechselwirkung von NaPA mit verschiedenen Erdalkaliionen anzustellen. Außerdem eignet sich Strontium wegen der Lage seiner Absorptionskante hervorragend für Untersuchungen mit anomaler Kleinwinkel-Röntgenstreuung (vgl. Kap. 4.2) an der JUSIFA am HASY-LAB/DESY in Hamburg.

Strontium, das dem Calcium folgende Homologe der 2. Hauptgruppe im Periodensystem, bindet ebenfalls spezifisch an die Säuregruppen des Polymeren. In 0,01 M NaCl-Lösung ist es möglich, den gesamten Prozess der Kollabierung vom ungestörten Knäuel bis zur Kugel zu verfolgen. Die gewonnenen ρ - α -Werte sind der Abbildung 3.15 zu entnehmen.

Vorweg ist zu bemerken, dass das System NaPA – SrCl_2 eine deutlich längere Zeit benötigt, bis es im Gleichgewicht ist. In Gegenwart von Ca^{2+} ist bereits nach wenigen Minuten bis maximal 2 Stunden die endgültige Konformation des sich bildenden Moleküls eingestellt und dann für mehrere Tage bis hin zu 4 Wochen stabil, d. h. es erfolgt keine weitere Änderung der Trägheits- und der hydrodynamisch effektiven Radien. Bei Zusatz von Strontium hingegen kann es bis zu zwei Tage dauern, bis die Polymermoleküle ihre endgültige Gestalt und damit auch Größe angenommen haben.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass das Ausmaß der durch Strontiumionen induzierten Schrumpfung weitaus größer ist. In fast jeder Messreihe werden nicht aggregierte Proben direkt vor der Phasengrenzlinie detektiert, die keine Winkelabhängigkeit in der statischen Lichtstreuung mehr zeigen. Damit ist die Bestimmung des Trägheitsradius nicht mehr möglich. Demzufolge muss der Trägheitsradius kleiner als ca. 15 nm sein, da dies die untere Messgrenze der verwendeten Lichtstreuungsanlage ist. Die Bestimmung des Molekulargewichtes ist weiterhin möglich, dieses entspricht dem der einzelnen Polymerkette.

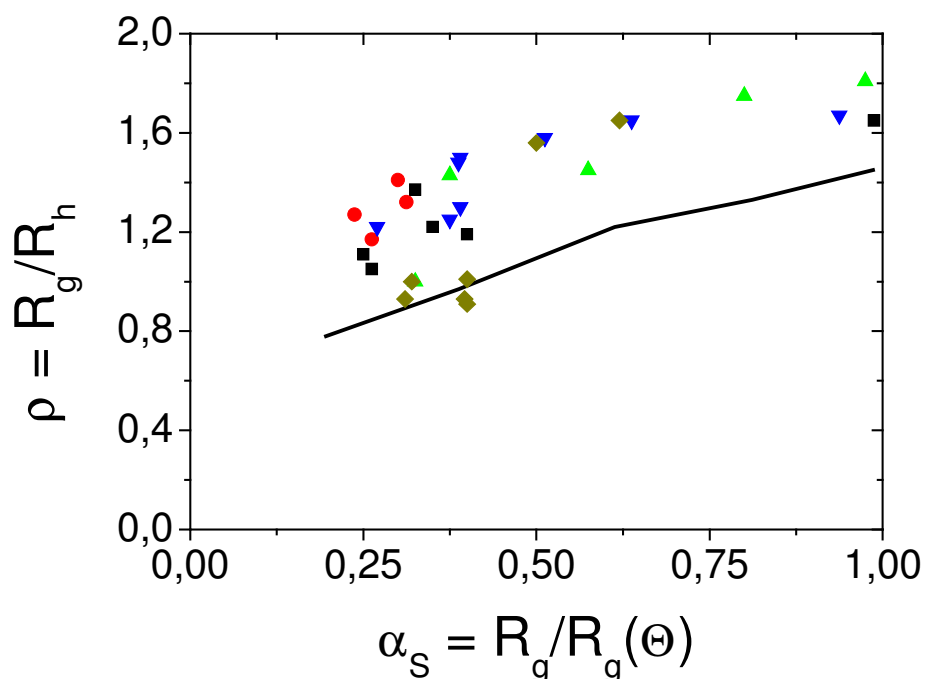


Abb. 3.15: Auftragung von ρ versus α für PA1 und PA2 in 0,01 M NaCl-Lösung. Die Messungen werden bei konstanten Strontiumkonzentrationen durchgeführt: PA1 mit 1,5 mM Sr (◆), PA2 mit 0,9 mM Sr (▲), PA2 mit 1,0 mM Sr (▼); und bei konstant gehaltener Polymerkonzentration (nur PA2): 0,957 mM (■) und 0,559 mM (●). Die durchgezogene Linie markiert Daten für einen Knäuel – Kugel – Übergang von monodispersen PNIPAM in H_2O bei der Θ -Temperatur von 30,6 °C nach WU [83].

Die Nachweisgrenze der hydrodynamisch effektiven Radien liegt mit ca. 2 nm bis 5 nm deutlich niedriger. Demzufolge werden hier Korrelationsfunktionen mit sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis aufgenommen. Die CONTIN-Analyse zeigt durchgehend eine monomodale Verteilung und unterstützt so die Aussage, dass keine Aggregation vorliegt. Die aus dem Kumulanten-Fit erhaltenen hydrodynamisch effektiven Radien sind in den hier genannten Fällen durchgehend größer als 15 nm. Der daraus resultierende ρ -Wert ist folglich maximal 1 bzw. kleiner 1. Die Schlussfolgerung ist eindeutig: Alle Messpunkte mit winkelunabhängiger SLS rühren von zu Kugeln kollabierten Polymeren her. Leider können, aus genannten Gründen, diese Punkte nicht in Abb. 3.15 aufgeführt werden.

Im Fall des Systems NaPA – SrCl_2 ist die Schwankung der Messpunkte gerade im Bereich kleiner Werte für α am größten. Im Bereich von $\alpha = 0,5$ liegen die ρ -Werte höher als die Vergleichsdaten. Obwohl die ρ -Werte mit abnehmenden α niedriger werden, erscheint das Ausmaß der Abnahme geringer als bei den Vergleichsdaten für PNI-PAM zu sein. Im Unterschied zum System NaPA – CaCl_2 in 0,01 M NaCl-Lösung ist das Plateau hoher ρ -Werte hier nicht so deutlich ausgeprägt.

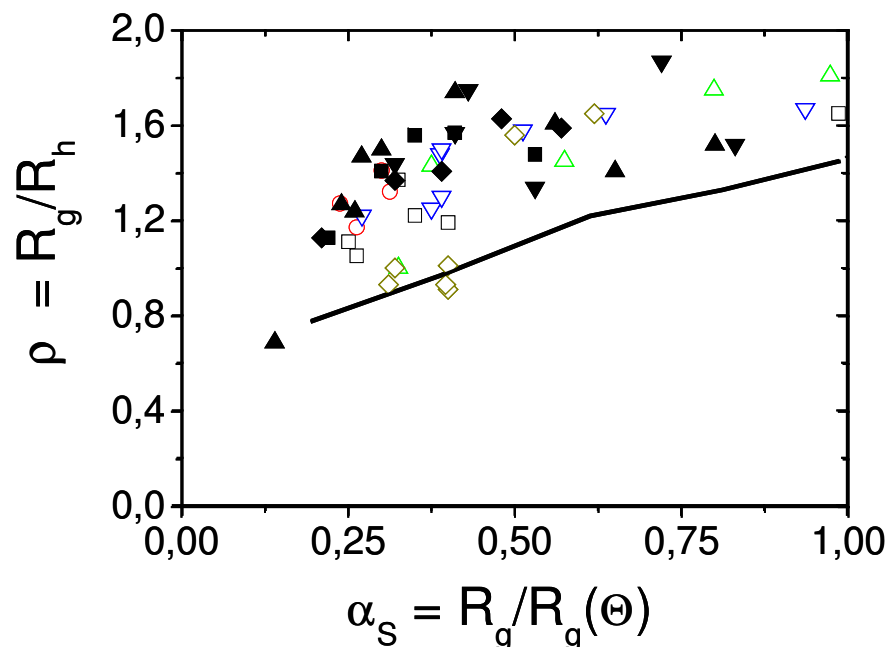


Abb. 3.16: Vergleich der ρ - α -Daten für PA2 in Gegenwart von Ca^{2+} in 0,01 M NaCl-Lösung aus Abb. 3.9 (geschlossene Symbole) mit den ρ - α -Daten in Gegenwart von Sr^{2+} in 0,01 M NaCl-Lösung (offene Symbole) aus Abb. 3.15 und Vergleich mit den Daten von WU (Linie).

Zum Schluss dieses Kapitels wird der Vergleich zwischen den Daten des Systems NaPA – CaCl₂ in 0,01 M NaCl-Lösung und dem System NaPA – SrCl₂ in 0,01 M NaCl-Lösung in Abbildung 3.16 präsentiert.

3.5.4 Lichtstreuemessungen in Gegenwart von Bariumionen

Auch mit dem nächst höheren Homologen der 2. Hauptgruppe, dem Barium, wurden Lichtstreuuntersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen beschränken sich auf 0,01 M NaCl-Lösung als Medium, da aus den Erkenntnissen, die mit CaCl₂ gewonnen wurden, in diesem Medium das Auftreten der gesuchten intermediären Übergangsstrukturen vor Ausfällung des Polymeren am ehesten erwartet werden kann.

Die erhaltenen ρ - α -Daten sind in der Abbildung 3.17 aufgetragen. Deutlich zeigt sie, dass auch hier die komplette Kollabierung vom Knäuel bis zur Kugelgestalt messtechnisch erfasst wird.

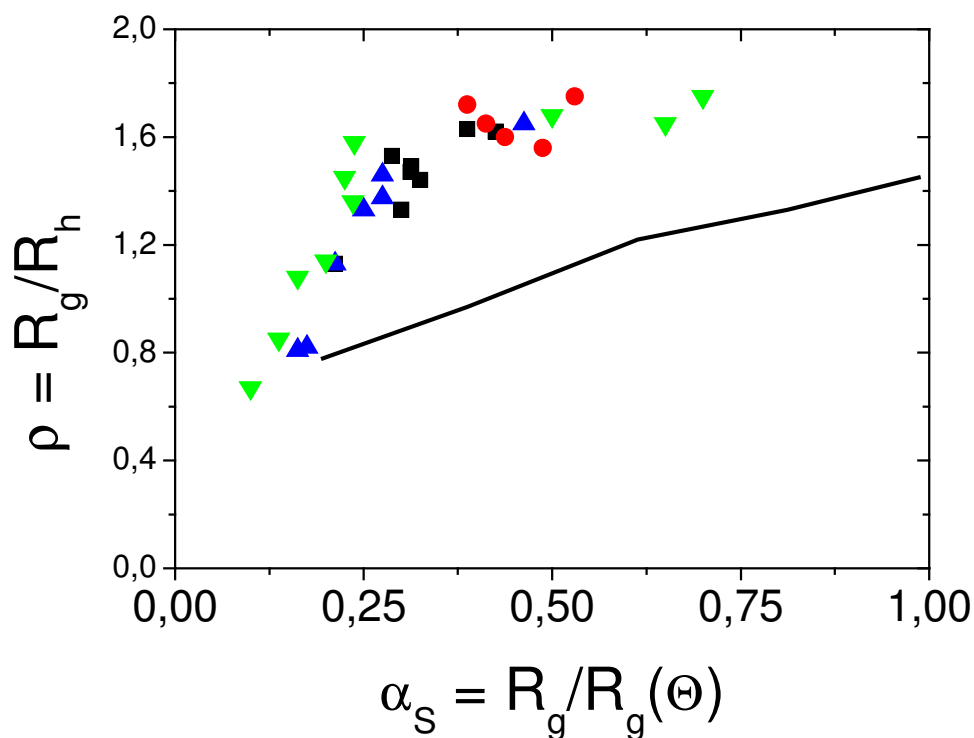


Abb. 3.17: Auftragung von ρ versus α für PA2 in 0,01 M NaCl-Lösung. Die Messungen werden bei konstantem Ba²⁺-Gehalt von 0,95 mM (▼) und bei konstantem NaPA-Gehalt von 0,55 mM (▲), 1,13 mM (■), 1,76 mM (●) durchgeführt. Die durchgezogene Linie markiert Daten für einen Knäuel – Kugel – Übergang von monodispersen PNIPAM in H₂O bei der Θ -Temperatur von 30,6 °C nach WU [83].

Die Messpunkte liegen sehr dicht zusammen und beschreiben eine „Masterkurve“ wie z. B. NaPA mit Calciumionen in 0,1 M NaCl-Lösung. Das Plateau hoher ρ -Werte um 1,6 bei stark verkleinerten Molekülen ist über einen Bereich von $0,25 < \alpha < 0,75$ eindeutig ausgebildet und zeigt – im Vergleich der drei untersuchten Erdalkalitionen – die deutlichste Abweichung vom Vergleichssystem. Darüber hinaus fällt die hohe Anzahl von Messwerten im Bereich $0,1 < \alpha < 0,25$ auf. Nebenbei sei noch bemerkt, dass die Gleichgewichtseinstellung bei Zusatz von Bariumionen am schnellsten abzulaufen scheint. Innerhalb von Minuten ist die endgültige Molekülgestalt angenommen und dann wie beim Calcium über Wochen stabil.

Ein Vergleich der experimentellen Daten für Calciumionen und Bariumionen in 0,01 M NaCl-Lösung verdeutlicht, dass die Daten einen vergleichbaren Verlauf aufweisen, der von den Daten des PNIPAM abweicht.

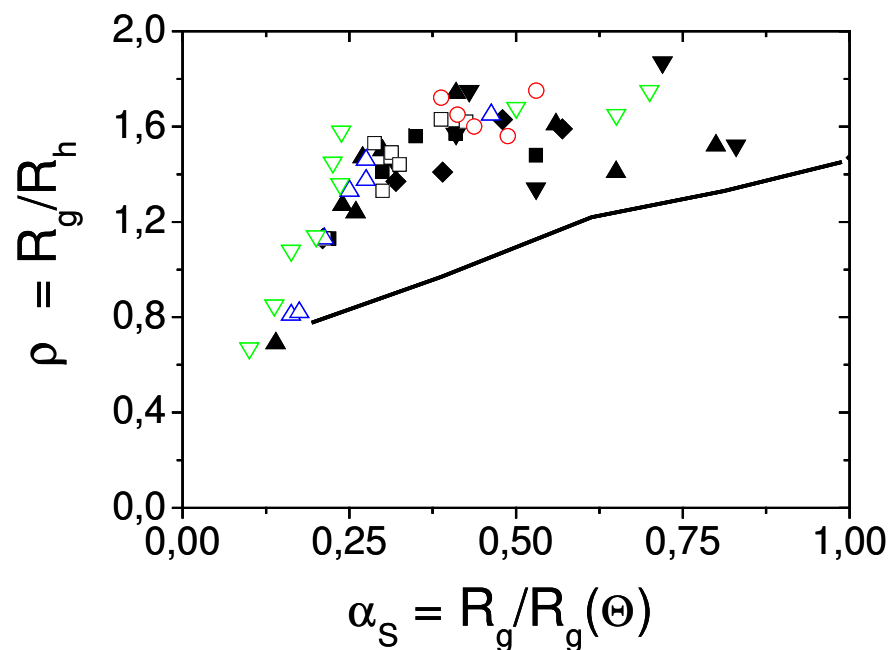


Abb. 3.18: Vergleich der ρ - α -Daten für PA2 in Gegenwart von Ca^{2+} in 0,01 M NaCl-Lösung aus Abb. 3.9 (geschlossene Symbole) mit den ρ - α -Daten in Gegenwart von Ba^{2+} in 0,01 M NaCl-Lösung (offene Symbole) aus Abb. 3.17 und Vergleich mit den Daten von WU (Linie).

4 Kleinwinkelstreuung an kollabierenden Polyelektrolytketten

Die geringe Wellenlänge der Neutronen, Röntgenstrahlen oder Elektronen ermöglicht die Erfassung von Merkmalen der Gestalt auf einer Längenskala von 1 nm bis zu einigen 100 nm. Demzufolge können Kleinwinkelstreuexperimente zur Aufklärung der inneren Struktur von Polymeren dienen, wohingegen die Lichtstreuung die globale Gestalt der Moleküle erfasst.

4.1 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

4.1.1 Grundlagen

Bei einer Wechselwirkung von Licht mit Materie kommt es zur Emission von Streulicht. Die Neutronen wechselwirken jedoch nicht – wie das elektrische Feld der Lichtwellen – mit der Elektronenhülle, sondern mit den Atomkernen. Es ist daher einsehichtig, dass die Neutronen unterschiedlich sensitiv für verschiedene Isotope eines Elementes sind.

Die Isotopenabhängigkeit der Streuintensität liefert nun eine interessante Möglichkeit der Kontrastvariation, die die SANS zu einer idealen Ergänzung für SLS/DLS und auch SAXS-Experimente macht. Die Streulänge ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen anregendem Medium (hier Neutronen) und dem Stoff selbst und damit das Analogon zum Brechungsindexinkrement aus der SLS. Besonders deutlich ist der Unterschied in der Streulänge von Wasserstoff ($-0,374 \times 10^{-12}$ cm) und Deuterium ($0,667 \times 10^{-12}$ cm) [100]. Die kohärenten Streulängen aller beteiligten Atome sind im Anhang unter 9.8 tabelliert. Nun sind drei Arten von Experimenten zugänglich:

- Untersuchung protonierter Polymeren in einem deuterierten Lösungsmittel
- Untersuchung deuterierter Polymeren in einem protonierten Lösungsmittel
- Untersuchung eines partiell deuterierten Polymeren (z. B. interessant bei Copolymeren) in einem protonierten oder deuterierten Lösungsmittel.

In allen drei Fällen besteht nun ein Kontrast zwischen dem Polymeren und dem Lösungsmittel, der zu einer messbaren Nettostreuintensität des Polymeren führt. In der vorliegenden Arbeit wurden protonierte Polyacrylate in deuteriertem Salzwasser untersucht.

Aufgrund der Wellenlänge, die den Neutronen nach DE BROGLIE zugeordnet werden kann, ist in SANS-Experimenten ein der SLS komplementärer Streuvektorbereich zugänglich. In der SLS wird die Streuintensität in einem Streuvektorbereich von ca. $8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} < q < 3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Bei einer Wellenlänge von 6 \AA und Abständen des Detektors von der Probe zwischen 20 m und 1 m ist in der SANS die Messung der Streuintensität in einem Streuvektorbereich von ca. $2,7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ möglich. Durch die Kombination von SLS und SANS wird die Aufnahme des Formfaktors über einen großen Streuvektorbereich möglich und damit eine direkte Chance gegeben, Aussagen über die Gestalt des Polymeren in Lösung zu machen.

Informationen über die Struktur des Polymeren in Lösung liefert allerdings nur der kohärente Anteil der Streuintensität. Kohärente Streuung bedeutet, dass die einfallende und die gestreute Neutronenwelle in einer festen Phasenbeziehung stehen. Der inkohärente Anteil an der Streuintensität ist isotrop in alle Raumwinkelemente verteilt und trägt somit keine Information über die Anordnung der Atome im Molekül. Daher ist es erforderlich, diesen Anteil der Streuintensität von der Gesamtstreuintensität zu subtrahieren, wie auch die Streuung des Lösungsmittels. Ein starker isotroper Streuer ist der im Polymer enthaltene Wasserstoff. Kohlenstoff und Sauerstoff liefern kaum einen inkohärenten Streubeitrag. Der des NaCl und des Deuterium ist ebenfalls gering und wird schon durch die Subtraktion des Lösungsmittels von der Gesamtintensität abgezogen. Es gibt zwei Möglichkeiten, den inkohärenten Streubeitrag des Wasserstoffs zu ermitteln:

- 1) Die mit zunehmendem q stark abfallende Kleinwinkelstreuung des Polymeren bewirkt, dass die Gesamtstreuintensität auf ein Plateau ausläuft. Die Intensität dieses Plateaus ist identisch mit dem inkohärenten Anteil und kann von der gesamten Streukurve abgezogen werden,
- 2) Es wird bei einem vorderen Detektorabstand pro Polymerkonzentration eine Küvette mit einer Konzentration an H_2O in D_2O , wobei die molare Menge an Wasserstoff im Polymeren genau gleich der im H_2O ist, sowie eine Küvette mit reinem D_2O als Lösungsmittel gemessen. Die berechnete Nettostreuintensität des H_2O entspricht dem inkohärenten Streubeitrag des Wasserstoff.

Beide Verfahren sollten denselben Wert für den inkohärenten Anteil des Wasserstoff ergeben, d. h. das Plateau nach dem ersten Verfahren sollte identisch sein mit dem des zweiten Verfahrens. Bei den durchgeführten Experimenten war allerdings die Polymerkonzentration und demzufolge auch die Wasserstoffkonzentration sehr gering, so dass es sich als äußerst problematisch erwies, eine genügend genaue Einwaage an H_2O in D_2O herzustellen. Hinzu kommt ein generelles Problem: An Kohlenstoff gebundener Wasserstoff hat eine andere inkohärente Streulänge als der Wasserstoff im H_2O [106], so dass der erstgenannte folglich nicht absolut korrekt aus einer H_2O -Messung ermittelt werden kann. Aus den beiden Gründen erfolgte die Ermittlung des inkohärenten Streubeitrags aus der Messung der Polymerlösungen bei kleinen Detektorabständen und den dort gefundenen Plateaus der Streuintensität.

4.1.2 Auswertung der SANS-Daten

Die gestreuten Neutronen werden durch einen mit ^3He gefüllten Flächenzähler detektiert. Der Flächenzähler ist in 64×64 quadratische Messzellen mit einer lateralen Auflösung von 1 cm^2 unterteilt. Die vom Detektor aufgenommene Streuintensität wird mit den am Institut LAUE – LANGEVIN (ILL) entwickelten Computerprogrammen ausgewertet [107].

In einem ersten Schritt wird mit dem Programm *WINDET* die Primärstrahlage ermittelt. Dazu wird aus der Leerstrahlungsmessung der Detektorbereich mit maximaler Intensität bestimmt. Da Neutronen aufgrund ihrer Masse – anders als Photonen oder Elektronen – der Gravitationskraft unterliegen, fällt der Primärstrahl nach Ende der Kollimationsstrecke deutlich nach unten ab. Dies führt dazu, dass die Strahlage für jeden Detektorabstand bestimmt werden muss. Außerdem wird mit dem Programm *WINDET* die Transmission der einzelnen Proben und des Lösungsmittels bestimmt. Die Transmission wird im Gegensatz zur Strahlage nur bei einem Detektorabstand ermittelt. Die Transmission ist definiert als Verhältnis der Intensität einer Probe I_{Pr} zur Intensität des Primärstrahles I_{EB} ohne Probe:

$$T_{\text{Pr}} = \frac{I_{\text{Pr}}^T}{I_{\text{EB}}^T} \quad (4.1)$$

Dazu wird die Intensität über den zentralen Detektorbereich in der Nähe des Primärstrahls integriert.

In einem zweiten Schritt wird mit Hilfe des Programms *RMASK* die zentrale Region um den Primärstrahl („beam stop“) sowie die Außenbereiche der Detektorfläche maskiert und für die weitere Datenauswertung verworfen. Da die Strahllage für jeden Detektorabstand anders ist, muss auch für jeden Detektorabstand eine andere Maske erstellt werden.

Nach Erstellung der Masken erfolgt die radiale Mittelung der Streuintensitäten mit dem Programm *RNLS*. Dieser Auswertungsschritt beinhaltet erstmalig den Streuvektor q als Variable – aus $I(x,y)$ wird $I(q)$.

Anschließend werden die Streuintensitäten mit *SPOLLY* unter Verwendung der Messung des Standards Wasser normiert. Da der Standard nur bei einem Detektorabstand von 5 m gemessen wird, sind nur die Probandaten bei einem Detektorabstand von 5 m Absolutwerte. Die Streuintensitäten bei allen anderen Detektorabständen können aber ohne Probleme aufgrund der Überlappung zweier benachbarter Detektorabstände im q -Bereich auf die Absolutwerte bei 5 m geschoben werden, indem sie mit einem experimentell zu ermittelnden Faktor multipliziert werden. Durch die Standardmessung bei nur einem Detektorabstand wird Messzeit gespart.

Der Datenevaluierung liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Pr} = \frac{I_{Pr} - A_2 \cdot I_{EC}}{I_{H_2O} - A_1 \cdot I_{EC}} \cdot \frac{A_3}{A_4} \quad [cm^{-1}] \quad (4.2)$$

mit I_{Pr} , I_{EC} und I_{H_2O} als Intensität der Probe, der Leerküvette und des Standards Wasser. Der Quotient $(d\Sigma/d\Omega)$ steht für die in einem Raumwinkelement gemessene Streuintensität. Die Terme A_1 bis A_4 sind Konstanten und wie folgt definiert:

$$A_1 = \frac{T_{H_2O}}{T_{EC}} = \frac{I_{H_2O}^T / I_{EB}^T}{I_{EC}^T / I_{EB}^T} \equiv \frac{I_{H_2O}^T}{I_{EC}^T} \quad (4.3)$$

$$A_2 = \frac{T_{Pr}}{T_{EC}} = \frac{I_{Pr}^T / I_{EB}^T}{I_{EC}^T / I_{EB}^T} \equiv \frac{I_{Pr}^T}{I_{EC}^T} \quad (4.4)$$

$$A_3 = \frac{I_{H_2O}^T}{I_{EB}^T} \cdot d_{H_2O} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O} \quad d_{H_2O} = 1 \text{ cm} \quad (4.5)$$

$$A_4 = \frac{I_{Pr}^T}{I_{EB}^T} \cdot d_{Pr} \quad [cm^{-1}] \quad d_{Pr} = 5 \text{ cm} \quad (4.6)$$

Die Indizes Pr, EC, EB, H₂O stehen für Probe, Leerzelle, Leerstrahl und Wasser; d gibt die jeweilige Schichtdicke an.

Wie aus der Gleichung 4.2 zu entnehmen ist, wird zunächst als Probenhintergrund (engl.: sample background) die Messung einer Leerküvette abgezogen. Dies wird sowohl für die Polymerlösungen als auch für die Lösungsmittelküvette durchgeführt. Erst in einem zweiten Auswertungsschritt von *SPOLLY* erfolgt die Subtraktion des hintergrundbereinigten Lösungsmittels von der ebenfalls hintergrundbereinigten Probe.

Trägt man die Netto-Streuintensität des Polymeren graphisch auf, so läuft die Streuintensität bei großen q-Werten auf ein Plateau aus. Dieses Plateau entspricht dem inkohärenten Streuanteil des Wasserstoffes der Polymerkette. Die Streuintensität des jeweiligen Plateaus $[(d\Sigma/d\Omega)_{inkoh.}]$ wird nun graphisch ermittelt und von der gesamten Streukurve abgezogen. Damit ergibt sich die endgültige Netto-Streukurve der in Lösung befindlichen Polymeren gemäß

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Pol} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Lösung} - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{LöMi} - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{inkoh} \quad (4.7)$$

In der Abbildung 4.1 ist exemplarisch an einer Probe die graphische Ermittlung des inkohärenten Untergrundes gezeigt. Er ergibt sich für die Probe SANS-3 zu $5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/cm}$, dieser Wert wird im letzten Auswertungsschritt von der gesamten Streukurve subtrahiert. Die endgültig ausgewerteten Streukurven sind in der Abbildung 4.5 dargestellt.

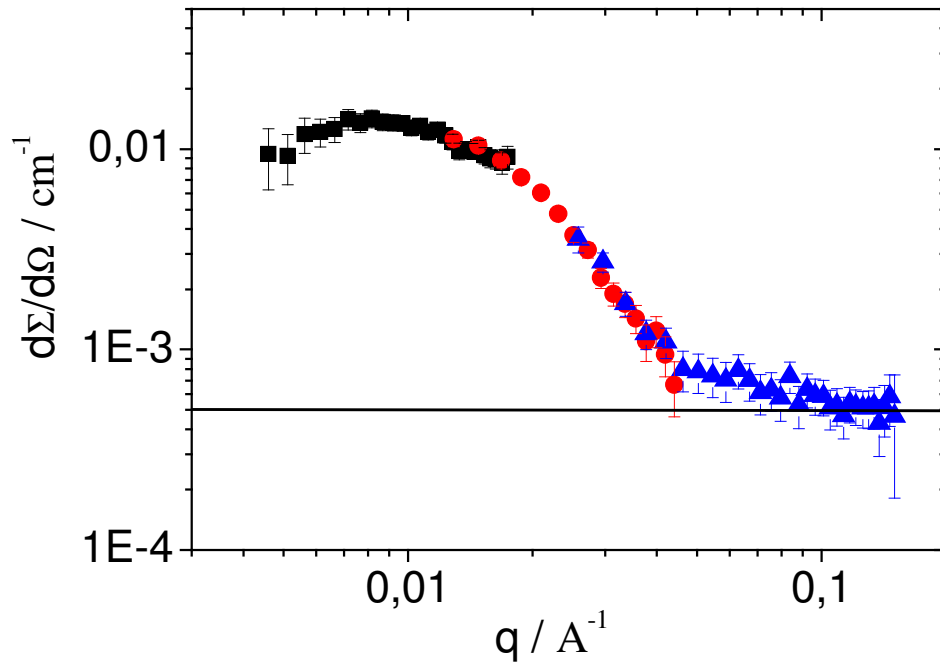


Abb. 4.1: Exemplarische Ermittlung des inkohärenten Streubeitrags der Probe SANS-3 aus dem auslaufenden Ast der Streuintensität bei großen q -Werten.

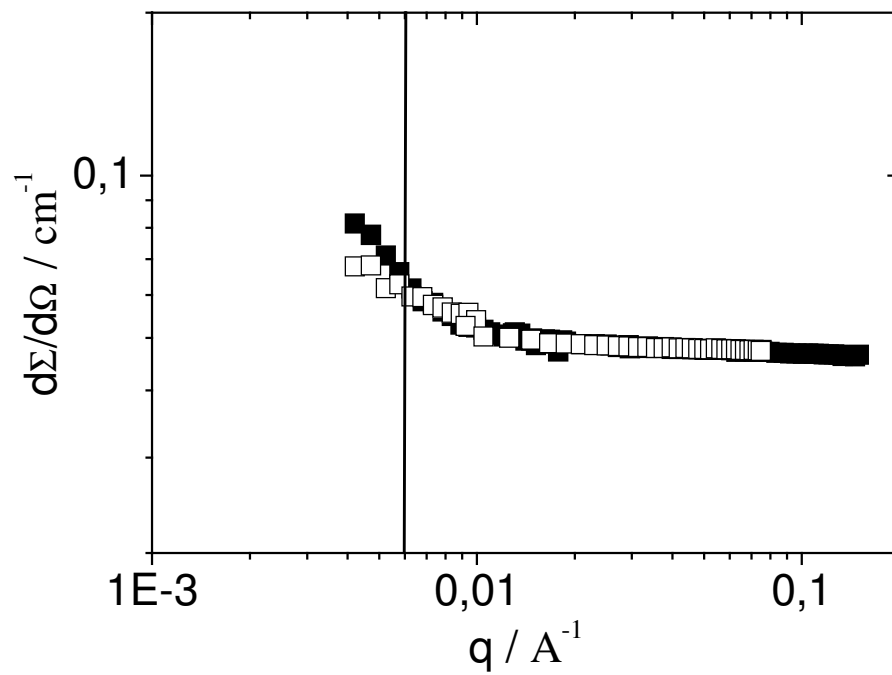


Abb. 4.2: Vergleich der beiden Lösungsmittelmessungen in Gegenwart von 1 mM Calciumionen aus der Messreihe im Apr. 00 (\square) und der im Mrz. 02 (\blacksquare).

Die Abbildung 4.2 zeigt die Lösungsmittelmessungen aus den beiden Messreihen. Es fällt auf, dass die Intensität des Lösungsmittels aus der zweiten Messreihe bei kleinen q -Werten höher als in der ersten Messreihe ist. Eine Erhöhung wie die gefundene kann beispielsweise durch leichte Verunreinigungen erklärt werden. Die Subtraktion einer zu hohen Lösungsmittelintensität ruft eine zu geringe Nettostreuintensität der Polymerketten hervor. Ein Abwärtstrend der Polymerstreucurve in diesem q -Bereich kann folglich nicht zweifelsfrei mit der Gestalt der Ketten in Verbindung gebracht werden.

4.1.3 Ergebnisse der SANS-Experimente

4.1.3.1 SANS bei Abwesenheit von Calciumionen

Die ladungsbedingte interpartikuläre Abstoßung der Polyelektrolytketten im salzfreien Medium bedingt einen Interferenzpeak, aus dem der Abstand der Ketten zueinander bestimmt werden kann. Damit ist eine Aussage über die Gestalt der einzelnen Kette mittels Streuexperimenten nicht möglich. In einem ersten Schritt wird daher überprüft, ob ein Inertsalzgehalt von 0,01 M Natriumchlorid ausreicht, um die ladungsbedingte Abstoßung in genügendem Umfang zu minimieren.

Dazu wird eine NaPA-Konzentration bei Abwesenheit von Calciumionen in 0,01 M NaCl-Lösung gemessen. Die Streukurve der vollständig geladenen Polyacrylatkette ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die offenen Symbole kennzeichnen die SLS-Daten, die geschlossenen die SANS-Daten. Die SLS-Daten wurden auf die Streuintensität beim Streuvektor Null normiert. Die SANS-Daten wurden nicht gesondert normiert, sondern auf die normierte SLS-Kurve geschoben. Die geringe Streuintensität bewirkt eine Schwankung der Punkte im mittleren q -Bereich, die aber nicht die Aussage der Messung beeinflusst. Es geht aus der Messung deutlich hervor, dass kein Interferenzpeak aufgrund interpartikulärer Interferenzen zu sehen ist.

Weiterhin ist die Steigung der SANS-Daten mit $-1,99$ charakteristisch für eine Knäuelgestalt [104] der Polyacrylatkette. Das bedeutet, dass der Inertsalzgehalt die Ladungen ausreichend abschirmt. Dies deckt sich mit veröffentlichten Ergebnissen von GRÖHN und ANTONIETTI [108] und WILLIAMS et al. [109], die eine ausreichende Ladungsabschirmung bei einem Verhältnis $[\text{NaCl}]/[\text{NaPA}]$ von größer als 0,22 [108] bzw. 0,33 [109] fanden. Im hier vorliegenden Fall ist der Quotient mit 4 deutlich über dem geforderten Mindestwert.

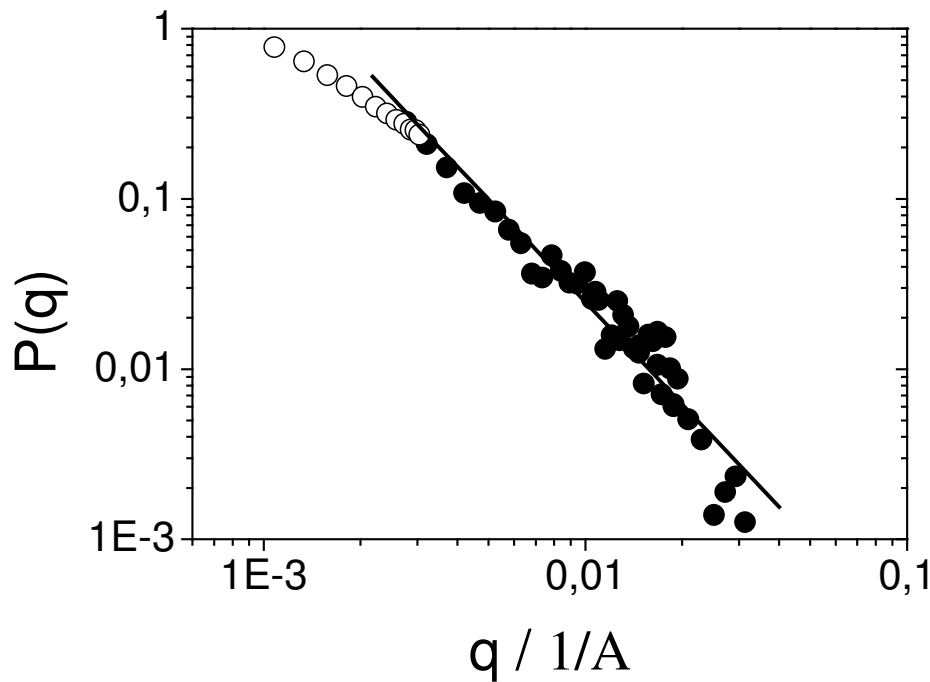


Abb. 4.3: Kombinierte Streukurve aus SLS (\circ) und SANS (\bullet) von PA1 mit einer Konzentration von 2,49 mM in 0,01 M NaCl-Lösung. Die SANS-Daten haben eine q -abhängige Steigung von $-1,99$.

4.1.3.2 SANS bei Anwesenheit von Calciumionen

In Gegenwart von Calciumionen erfolgt die partielle Neutralisierung der Polyacrylatkette. Dadurch wird die Abstoßung verringert und ein Interferenzpeak noch unwahrscheinlicher als in Abb. 4.3. Die im Folgenden gezeigten Charakteristika der Streukurven sind folglich auf die Gestalt der einzelnen Ketten zurückzuführen.

Zur Auswahl geeigneter Messpunkte werden Messreihen in D_2O durchgeführt. Alle Messungen erfolgen in 0,01 M NaCl-Lösung. Die Annäherung an die Phasengrenze erfolgt immer nach der Methode I (vgl. Kapitel 7.5.1). Die Ergebnisse der Lichtstreuung sind als p - α -Diagramm in Abb. 4.4 dargestellt. Ausgehend von diesen Lichtstreudaten werden Messpunkte ausgewählt und mittels SANS untersucht.

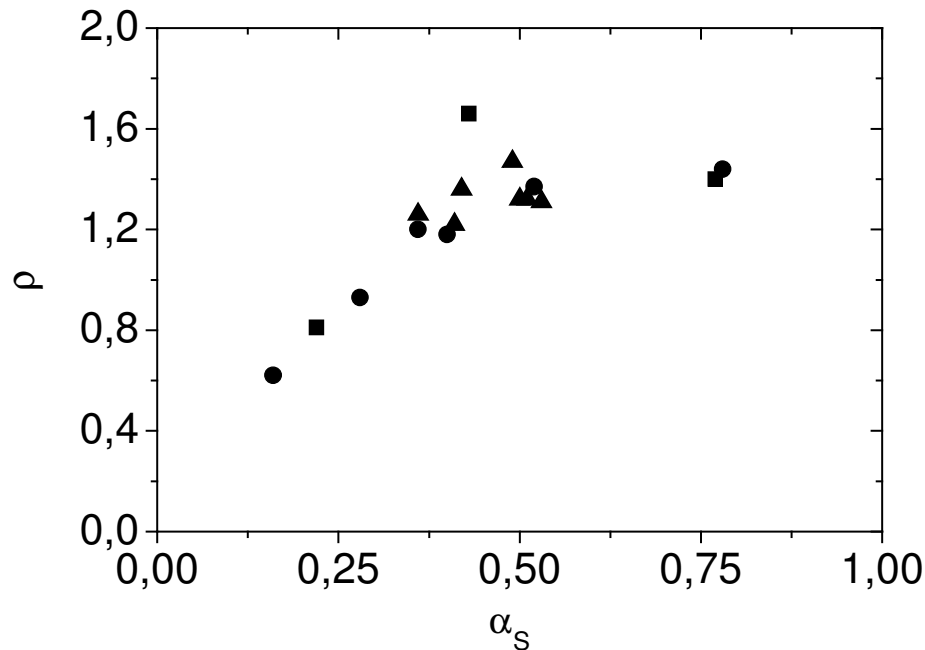


Abb. 4.4: Auftragung von ρ gegen α für die Probe PA1 in Gegenwart von 1 mM Ca^{2+} in D_2O mit einem Inertelektrolytgehalt von 0,01 M NaCl. Die Messungen sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt: (■) Apr. 00, (●) Aug. 01 und (▲) Mrz. 02.

In Tabelle 4.1 sind die ausgewählten Messpunkte aufgelistet. Sämtliche Kleinwinkelstreuexperimente wurden mit der NaPA-Probe PA1 ($M_w = 950.000$ g/mol) durchgeführt. Es ist anzumerken, dass die Messgrenze der statischen Option der LS der verwendeten Anlage bei ca. 15 bis 20 nm liegt. Die dynamische Option ist deutlich sensitiver und erlaubt eine Bestimmung der hydrodynamisch effektiven Radien bis ca. 2 – 5 nm. Deswegen sind neben den Expansionsfaktoren aus der SLS auch die aus der DLS tabelliert.

Tab. 4.1: Charakteristika aus der SLS der zusätzlich mit SANS untersuchten Proben in 0,01 M NaCl-Lösung in Gegenwart von 1 mM Calciumionen in D_2O .

Probe	Datum	R_g / nm	R_h / nm	ρ	α_{SLS}	α_{DLS}	[NaPA] /mM	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{NaPA}]$
SANS-1	Apr. 00	21,6	13	1,66	0,43	0,45	2,48	0,40
SANS-2	Mrz. 02	21	15,4	1,36	0,42	0,53	2,37	0,422
SANS-3	Mrz. 02	20,8	17,1	1,22	0,416	0,59	2,44	0,410
SANS-4	Mrz. 02	26,7	20,4	1,31	0,534	0,70	2,51	0,399

Die Abbildung 4.5 zeigt die ausgewerteten und vom inkohärenten Untergrund bereinigten Streukurven.

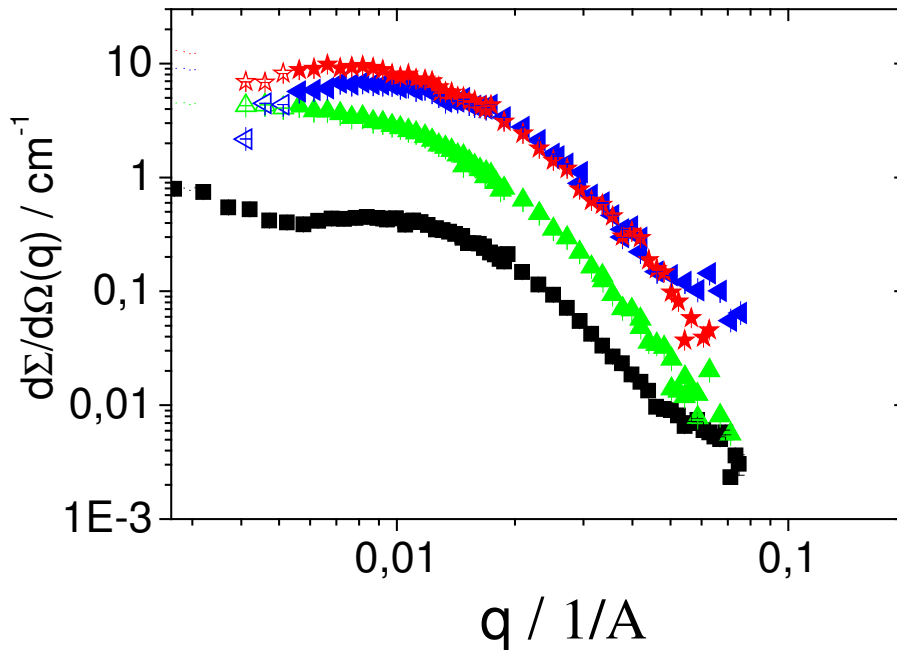


Abb. 4.5: Auftragung der SANS-Streukurven SANS-1 (■), SANS-2 (▲), SANS-3 (◄) und SANS-4 (★). Die offenen Symbole der Streukurven resultieren aus einer Lösungsmittelsubtraktion mit zu hoher Intensität und sind daher fraglich. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden drei Formfaktoren mit Konstanten multipliziert und so nach oben verschoben.

Der bei kleinen q -Werten gefundene Abwärtstrend der Streukurven ist (vgl. Abb. 4.2) mit großer Wahrscheinlichkeit nicht probenbedingt, sondern das Resultat der Subtraktion einer falschen Lösungsmittelintensität. Zur Kenntlichmachung dieses Bereiches sind die betroffenen Messpunkte offen dargestellt. Die geschlossenen Symbole stammen aus der Subtraktion der aktuellen Lösungsmittelintensitäten, die identisch mit denen in der ersten Messreihe erhaltenen sind. Liegt hier ein Minimum in der Streuintensität vor, so ist dies möglicherweise durch die Gestalt der Polyacrylatketten bedingt.

Der untersuchte q -Bereich bei der zweiten Messreihe (SANS-2 bis SANS-4) war experimentell bedingt geringer als in der ersten Messreihe und ergab keine Überlappung der SANS-Daten mit den SLS-Daten. Eine Anpassung der SANS-Daten auf die normierten SLS-Daten ist daher nicht direkt durchführbar. Deswegen wird wie folgt vorgegangen: Der aus der SLS bestimmte Trägheitsradius wird verwendet, um den Verlauf

des Formfaktors der SLS bis zu q -Werten zu berechnen, die im Bereich der vorderen SANS-Punkte liegen. Die Berechnung erfolgt nach GUINIER [110] gemäß $\exp[-R_g^2 \cdot q^2/3]$. Diese Berechnung ist nur erlaubt bis $q \cdot R_g = 1,2$ [111]. Die auf diese Weise kombinierten Formfaktoren sind der Abbildung 4.6 zu entnehmen.

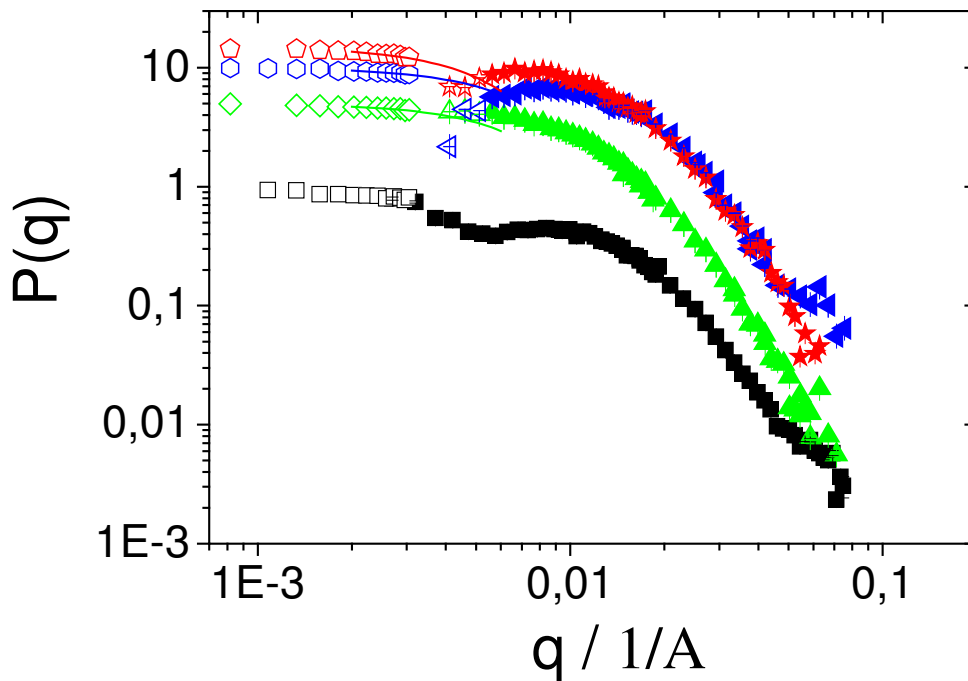


Abb. 4.6: Kombinierte Formfaktoren der SLS (linke offene Symbole) und der SANS (geschlossene Symbole plus die rechten offenen Symbole). Die Linien markieren die nach GUINIER berechneten Streuintensitäten (Bedeutung der Symbole vgl. Abb. 4.5). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden drei Formfaktoren mit Konstanten multipliziert und so nach oben verschoben.

Auffallend ist der steile Abfall der Streuintensität ab einem q von ca. $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Es werden die folgenden Exponenten α aus einer linearen Regression von $d\Sigma/d\Omega$ gegen $q^{-\alpha}$ gefunden:

SANS-1	$\alpha = 3,33$
SANS-2	$\alpha = 4,11$
SANS-3	$\alpha = 3,82$
SANS-4	$\alpha = 3,92$

Ein Polymerknäuel hätte einen Exponenten von -2 [104]. Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass die geschrumpften Ketten keine Knäuelgestalt mehr besitzen. Nach POROD [112, 113] ist ein Exponent von -4 charakteristisch für Partikel, die eine kompakte Struktur und eine glatte Oberfläche aufweisen, wie es z. B. bei Kugeln der Fall ist.

Daher erfolgt der Vergleich mit theoretisch berechneten Formfaktoren von Kugelverteilungen mit einem PDI von 1,2. Die Berechnung der Formfaktoren ist im Anhang unter 9.3 erklärt. Die Kugelformfaktoren werden mit einem Kugelradius angepasst, der dem gemessenen hydrodynamisch effektiven Radius entspricht. Bei einer Kugel ist der hydrodynamisch effektive Radius gleich dem Außenradius der Kugel.

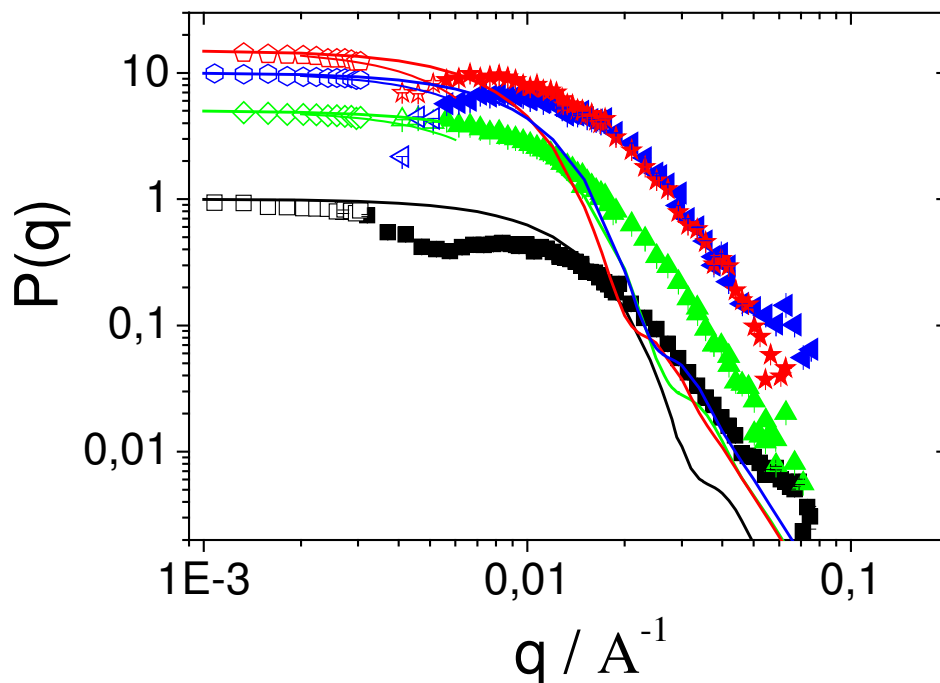


Abb. 4.7: Vergleich der experimentellen Streukurven aus Abb. 4.6 mit polydispersen Kugelformfaktoren ($\text{PDI} = 1,2$; jeweilige Linie), wobei der Kugelradius gleich dem hydrodynamisch effektiven Radius ist.

Obwohl die Streukurven – bis auf SANS-1 – einen q^{-4} -Abfall zeigen, ergibt der Vergleich mit den Kugelformfaktoren (siehe Abb. 4.7) keine befriedigende Übereinstimmung.

Der ρ -Wert aus der Lichtstreuung bestätigt dieses Ergebnis. Er liegt in allen Fällen deutlich über 1, für eine Kugel müsste er ca. 0,8 betragen. Es ist daher möglich, dass

diese Streukurven die Gestalt intermediärer Konformationen widerspiegeln. Eine mögliche Gestalt der Konformationen ist die Perlenkette. Im fünften Kapitel wird der analytische Ausdruck eines Perlenkettenformfaktors abgeleitet und es werden erste Berechnungen mit den experimentellen Streukurven verglichen.

4.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) in Gegenwart von Strontiumionen

4.2.1 Grundlagen

Im Gegensatz zur SANS kann bei SAXS-Messungen in protonierten Lösungsmitteln gearbeitet werden, da der Kontrast aus der Elektronendichtedifferenz zwischen den Polymermolekülen und den Lösungsmittelmolekülen resultiert [114]. Diese Tatsache erleichtert die Präparation der Probenlösungen. Die Natriumionen haben, einhergehend mit ihrer vergleichsweise niedrigen Ordnungszahl, eine niedrige Elektronendichte und somit einen nur geringen Streubeitrag. Die Hauptintensität kommt von den zweiwertigen Gegenionen. Wenn die Strontiumionen präferentiell an die Polyelektrolytkette adsorbieren, sollten sie das vergleichsweise schwach streuende Polymer abbilden, d. h. die Verteilung der Strontiumionen sollte Rückschlüsse über die Gestalt der Kette erlauben.

Bei der resonanten (i. e. anomalen) SAXS wird die Tatsache ausgenutzt, dass jedes Element eine charakteristische Absorptionskante besitzt [115, 116], an der sich durch anomale, steile Dispersion der Brechungsindex stark mit der Energie bzw. Wellenlänge der Röntgenstrahlen ändert. Durch Variation der Primärenergie in der Nähe der Absorptionskante eines Elementes wird selektiv der Streubeitrag dieses Elementes variiert, sämtliche Streubeiträge aller anderen Elemente sind (nahezu) unabhängig von dieser Energievariation.

Die dem Streukontrast dn/dc aus der SLS analoge Größe bei der SAXS ist die Streulänge f , auch Atomformfaktor genannt. Die Streulänge ist für jedes Element charakteristisch, da sie von der Gesamtanzahl der Elektronen abhängt. Der Atomformfaktor ist definiert als [115]:

$$f = f_0 + f' + i \cdot f'' \quad (4.8)$$

mit f_0 als dem energieunabhängigen Anteil – dieser ist gleich der Ordnungszahl des betreffenden Elements – und den beiden energieabhängigen realen und imaginären Anteilen f' und f'' . Werden also SAXS-Experimente bei einer Energie, die weit entfernt von der Absorptionskante liegt, durchgeführt, so sind die beiden Terme f' und f'' vernachlässigbar klein.

Bei Experimenten, die mit Einstrahlenergien in der Nähe der Absorptionskante durchgeführt werden, streut das betreffende Element energieabhängig. Alle anderen Elemente sind davon nicht betroffen, sie streuen unabhängig von der Anregungsenergie. Durch Bildung der Differenz zweier bei verschiedenen Energien aufgenommenen Streukurven kann der energieabhängige Anteil vom energieunabhängigen isoliert werden, d. h. es ist eine Aussage über den Streubeitrag des energieabhängig streuenden Atoms möglich.

Die Streuintensität $I_0(q)$ ist gegeben nach [117, 118]:

$$I_0(q) = F_0^2(q) + 2f'F_0(q)v(q) + (f'^2 + f''^2)v^2(q) \quad (4.9)$$

In Gleichung 4.9 ist $F_0(q)$ die Streuamplitude der energieunabhängigen Elektronendichteverteilung ($\text{PA}^- + \text{Sr}^{2+}$) und $v(q)$ die energieabhängige Streuamplitude der Strontiumionen. $I_0(q)$ lässt sich auch darstellen als

$$I_0(q) = P_{\text{Sr, PA}}(q) + 2f'F_0(q)v(q) + (f'^2 + f''^2)P_{\text{Sr}}(q) \quad (4.10)$$

wobei $P_{\text{Sr, PA}}(q) = F_0^2(q)$ und $P_{\text{Sr}}(q) = v^2(q)$ die Formfaktoren des Strontiumpolyacrylatkomplexes und der Strontiumwolke sind und $F_0(q)v(q)$ der Mischterm aus beiden ist.

4.2.2 Auswertung der SAXS und ASAXS

Die Datenauswertung der SAXS- bzw. ASAXS-Daten erfolgt auf dem Auswertungsrechner am HAYSLAB/DESY mit den speziell für die JUSIFA entwickelten Programmen [119] entweder direkt oder über Netzzugriff.

Im ersten Schritt erfolgt die Addition der Wiederholungsmessungen der einzelnen Proben bei den jeweiligen Energien. Das ist allerdings nur möglich, wenn sich die Strahllage und damit das Auftreffen des Primärstrahles auf den Detektor nur marginal

verändert hat. Als nächstes erfolgt die Energiekalibration. Die experimentell gefundene Absorptionskante (s. Kap. 7.8.3) wird zunächst benutzt, um die gemessenen Energien festzulegen und diese in den Kopf der Probendatensätze (engl.: header) einzutragen. Erst in der Auswertung wird die tatsächliche Energie, die aus der Literatur bekannt ist, in die Header eingetragen. Die Header enthalten alle Informationen über den jeweiligen Datensatz. Aus ihnen lässt sich jederzeit entnehmen, wie die Daten ausgewertet worden sind. Neben der Energie wird nun auch die Strahlmitte sowie die Dateinummer der zu berücksichtigenden Detektorsensitivitätsmessung (zieht den Detektoruntergrund ab bzw. berücksichtigt die örtlich unterschiedliche Empfindlichkeit) in den Header eingetragen. Außerdem wird die ermittelte Transmission in den Header geschrieben.

Die Referenzmessungen werden analog ausgewertet. Über die zu jedem Zeitpaket gemessene Intensität von porösem Kohlenstoff (engl.: „glassy carbon“) erfolgt die Umrechnung der relativen Streuintensitäten in absolute [120]. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Absolutintensitäten der Proben zu bestimmen. Die aus den Referenzmessungen gewonnenen Faktoren zur Berechnung der Absolutintensitäten werden nun zusammen mit der Schichtdicke der Proben in die Header eingetragen.

Danach werden die addierten Probendateien radial gemittelt. Auch das Lösungsmittel wird analog, also als Probe, behandelt. Die Nettostreuintensitäten der Polymeren werden erst anschließend durch Subtraktion des separat ausgewerteten Lösungsmittels erhalten.

Die in einem Detektorauflösungselement $d\Omega$ gemessene Streuintensität der Probe I_p (Messzeit t) berechnet sich nach [121]

$$\frac{d I_p}{d \Omega} = \left(d I - \frac{t}{t_D} \cdot d I_D \right) - T \cdot \frac{M_p}{M_E} \left(d I_E - \frac{t_E}{t_D} \cdot d I_D \right) \quad (4.11)$$

In Gleichung 4.11 bezeichnet dI die Gesamtintensität, dI_D den Detektordunkelstrom (Messzeit t_D), T die Probentransmission und dI_E einen parasitären Streuuntergrund aufgrund von Blendenstreuung (Messzeit t_E). Die jeweils mit einem Monitorzähler simultan gemessene Primärintensität wird durch M abgekürzt. Da die parasitäre Streuung beim Durchtritt durch die Probe abgeschwächt wird, wird nur der transmittierte Teil abgezogen. Die Probentransmission T ist gegeben nach

$$T = e^{-\mu \cdot D} \quad (4.12)$$

mit μ als dem Absorptionskoeffizienten und D als der Probenschichtdicke. Die optimale Transmission erhält man, wenn das Produkt aus μ und D gleich 1 ist, T beträgt dann $1/e$. Der auf das durchstrahlte Probenvolumen V_p bezogene differentielle Streuwirkungsquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ ergibt sich zu

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V_p} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad [cm^{-1}] \quad (4.13)$$

mit

$$\frac{dI_p}{d\Omega} = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot D} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} = I_0 \cdot F \cdot D \cdot e^{-\mu \cdot D} \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega} \quad (4.14)$$

wobei das Produkt aus der beleuchteten Probenfläche F und der Schichtdicke D dem Probenvolumen V_p entspricht. I_0 ist die Leuchtdichte der Röntgenstrahlung am Ort der Probe, das Produkt aus I_0 und F ist folglich die Primärintensität.

Um die Energieabhängigkeit der Streuintensität betrachten zu können, müssen die bei verschiedenen Energien gemessenen Streukurven voneinander subtrahiert werden. Da bei den verschiedenen Energien auch die Wellenlänge verschieden ist und somit auch der Streuvektor q , kann eine Subtraktion der $[q, I(q)]$ -Paare der Polymerdatensätze nicht unmittelbar erfolgen. Die Vorgehensweise ist daher folgendermaßen: Zuerst wird der untersuchte Streuvektorbereich jeder Probe bei jeder Energie in kleine q -Intervalle unterteilt. Dann wird über jedes Intervall die gemessene Streuintensität integriert. Nun erfolgt die Subtraktion der integrierten Streuintensitäten zweier Energien voneinander, der dieser Streuintensität zugewiesene q -Wert ist gerade die Mitte des Intervalls. Demzufolge ist das Ergebnis wieder ein Datensatz der Form q gegen $I(q)$ mit Angabe des Fehlers von $I(q)$.

4.2.3 Ergebnisse der SAXS und ASAXS in Gegenwart von Strontiumionen

Zwei Konzentrationen der Probe PA1 wurden mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung untersucht. Eine der beiden Proben (SAXS-1) wurde zuvor mittels Lichtstreuung untersucht. Die andere wurde nicht untersucht, sie lag aufgrund ihrer Zusammensetzung sehr weit von der Phasengrenze entfernt.

Tab. 4.2: Spezifikationen der beiden mittels SAXS untersuchten Proben.

Probe	R_g / nm	R_h / nm	ρ	α_{SLS}	α_{DLS}	[NaPA] / mM	$[Sr^{2+}]/[NaPA]$
SAXS-1	15,9	15	1,06	0,318	0,52	3,25	0,46
SAXS-2	---	---	---	---	---	3,61	0,42

In Abbildung 4.8 sind die bei einer Energie von 15.507,3 eV aufgenommenen SAXS-Streukurven beider Proben dargestellt.

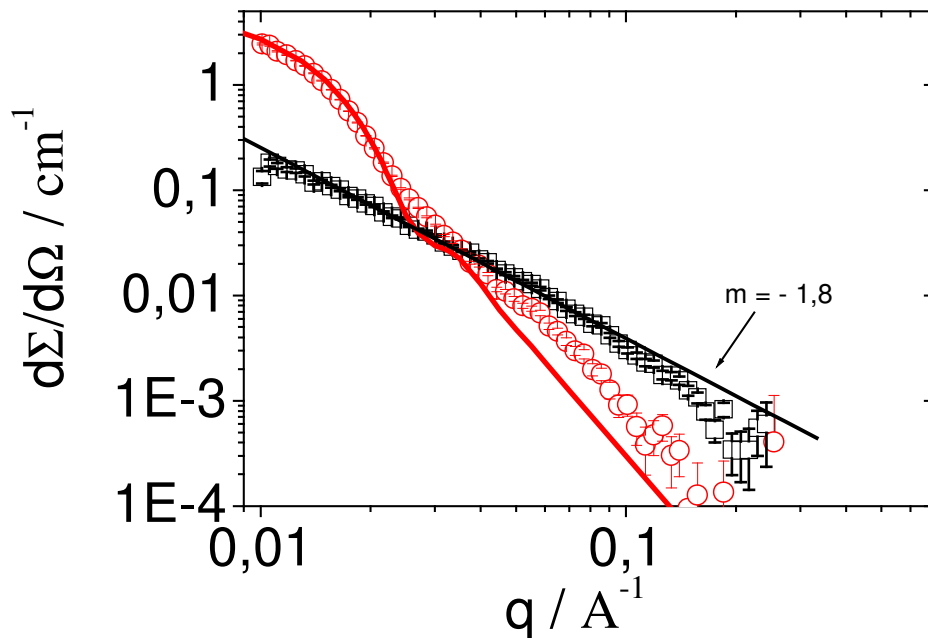


Abb. 4.8: Streukurven der Proben SAXS-1 (○) und SAXS-2 (□) bei einer Einstrahlenergie von 15.507,3 eV. SAXS-1 ist mit einem polydispersen Kugelformfaktor angepasst, wobei der Kugelradius dem hydrodynamisch effektiven Radius entspricht.

Die beiden Streukurven zeigen verschiedene Verläufe. Die Probe SAXS-2 weist einen Exponenten von $-1,8$ auf, was einem Knäuel entspricht [104]. Der Abfall der Streuintensität der Probe SAXS-1 beträgt $-3,88$ und liegt damit nahe bei -4 . Ein solcher Exponent wird von kompakten Strukturen mit glatter Oberfläche wie z. B. von Kugeln hervorgerufen [112, 113]. Wie der Abbildung 4.8 zu entnehmen ist, lässt sich die Streukurve bis zu einem q von $0,03 \text{ Å}^{-1}$ gut mit einem Kugelformfaktor beschreiben.

Der mit 1,06 niedrige ρ -Wert der Lichtstreuung legt nahe, dass es sich um eine recht kompakte Struktur handelt. Es kann allerdings sein, dass dieses Gebilde noch von Lösungsmittelmolekülen durchspült ist und folglich keine glatte Oberfläche besitzt.

Die bei verschiedenen Energien gemessenen SAXS-Streukurven können voneinander subtrahiert werden. Wird die Differenz zweier Streuintensitäten bei zwei verschiedenen Energien E_1 und E_3 gebildet, fällt der energieunabhängige Term weg:

$$\Delta I_0(q)(E_1 - E_3) = 2(\Delta f')F_0(q)\nu(q) + [\Delta(f'^2 + f''^2)]P_{Sr}(q) \quad (4.15)$$

Die so erhaltenen „separierten“ Streukurven (der resonante Beitrag wird vom nicht resonanten separiert) sind in den Abbildungen 4.9 für die Probe SAXS-2 und in 4.11 für die Probe SAXS-1 dargestellt.

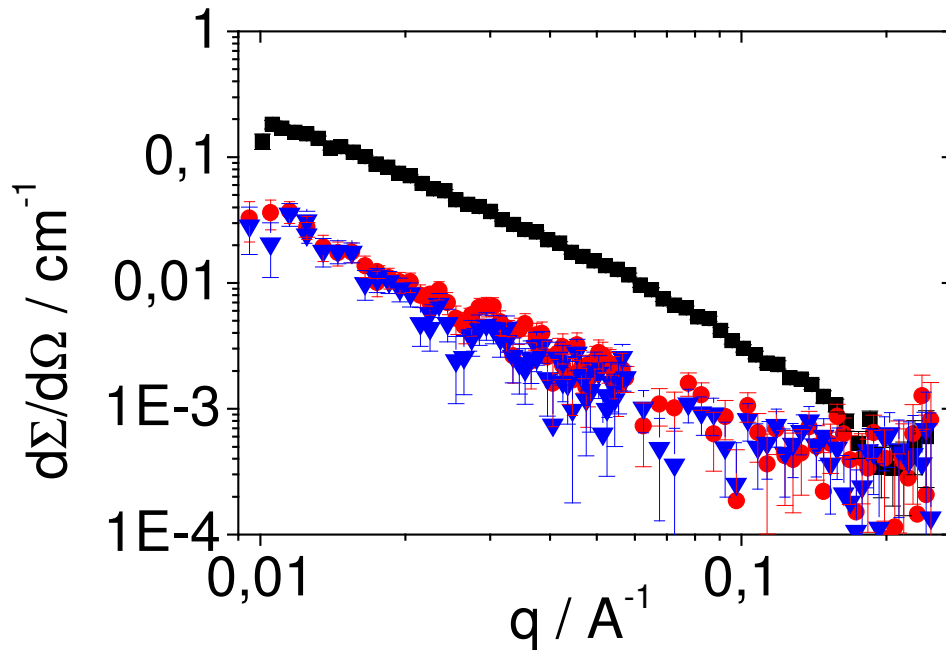


Abb. 4.9: Totale Streukurve der Probe SAXS-2 bei 15.507,3 eV (■), sowie zwei separierte Streukurven: 15507,3 eV – 16.104 eV (●) und 15.507,3 eV – 16093 eV (▼).

Die separierten Streukurven haben einen ähnlichen abfallenden Verlauf der Streuintensität wie die totale Streukurve. Doch sie weisen beide in einem Streuvektorbereich von ca. 0,02 bis 0,04 \AA^{-1} Minima und Maxima auf. In der totalen Streukurve sind allen-

falls leichte Stufen zu erkennen, die jedoch außerhalb des Fehlerbalkens liegen. Interessant ist, dass die beiden separierten Streukurven absolut parallel verlaufen.

Zusätzliche Informationen sind dem Quotienten zweier separierter Streukurven zu entnehmen:

$$\frac{\Delta I_0(q)(E_1 - E_2)}{\Delta I_0(q)(E_1 - E_3)} = \frac{2(\Delta f')F_0(q)v(q) + [\Delta(f'^2 + f''^2)]P_{Sr}(q)}{2(\Delta f')F_0(q)v(q) + [\Delta(f'^2 + f''^2)]P_{Sr}(q)} \quad (4.16)$$

Ist $F_0(q)$ gleich $v(q)$, so ist der Mischterm gleich dem rein resonanten Term der Strontiumionen und das Produkt von $F_0(q)$ und $v(q)$ ist gleich $P_{Sr}(q)$. Dann kann dieser Term ausgeklammert und gekürzt werden, so dass nur Konstanten überbleiben. Dies ist aber nur der Fall, wenn die Strontiumionen in der Lösung genau gleich verteilt wie die Polyacrylatanionen sind. Folglich kann in dem Fall aus der räumlichen Verteilung der Strontiumionen auf die Gestalt der Polyacrylatanionen geschlossen werden. DELSANTI et al. [122] berichteten über SAXS-Messungen an Polyacrylaten in Gegenwart von Co^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen unter Zusatz eines Inertsalzes. Sie schlossen aus den Ergebnissen, dass sich möglicherweise alle zweiwertigen Gegenionen in der unmittelbaren Nähe der Ketten befinden und dadurch die schwach streuenden Ketten abbilden.

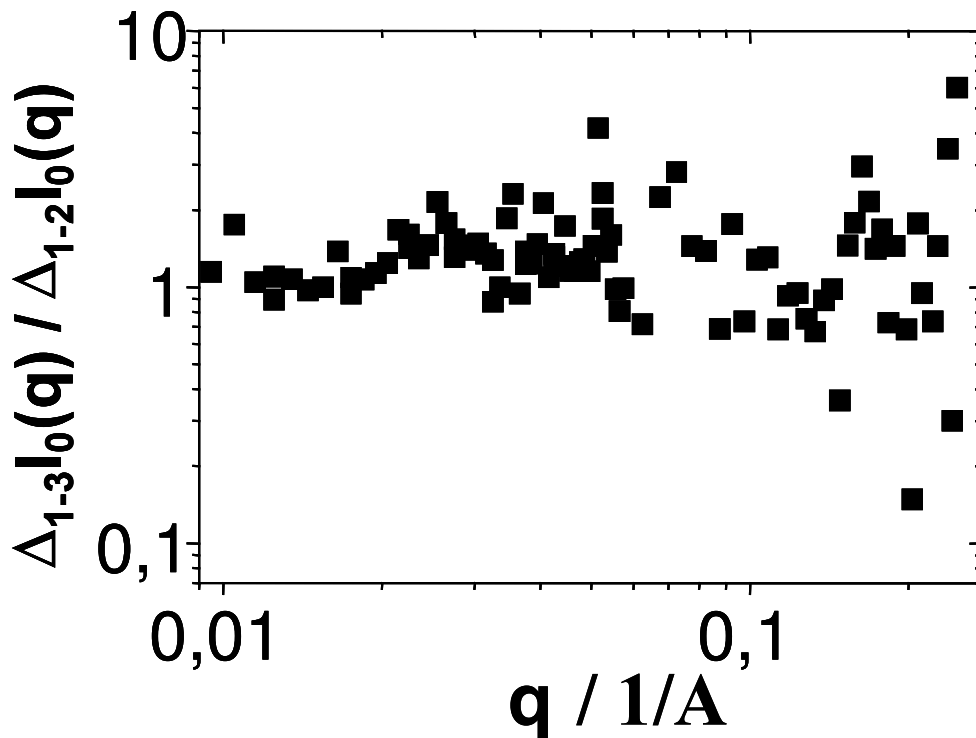


Abb. 4.10: Quotient der beiden separierten Streukurven der Probe SAXS-2 aus Abb. 4.9.

Der Quotient der beiden Streukurven aus Abbildung 4.9 ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es ist eine konstante Funktion über den gesamten Streuvektorbereich.

Bei großen q -Werten schwankt der Wert des Quotienten stark, was dadurch zu erklären ist, dass hier die Einzelfehler der separierten Streukurven groß sind. Die Aussage ist dennoch eindeutig: Die Strontiumionen sind in der näheren Umgebung der Polyacrylatanionen und bilden deren globale Gestalt ab. Die SAXS ist demnach eine geeignete Methode zur Untersuchung der Gestalt von Polyacrylaten in Lösung.

Die separierten Streukurven der Probe SAXS-1 zeigen noch deutlicher Minima und Maxima als die der Probe SAXS-2. Diese erinnern zwar an einen monodispersen Kugelformfaktor, sie können aber mit einem solchen nicht befriedigend beschrieben werden, da die Abstände der Minima und Maxima zu gering sind.

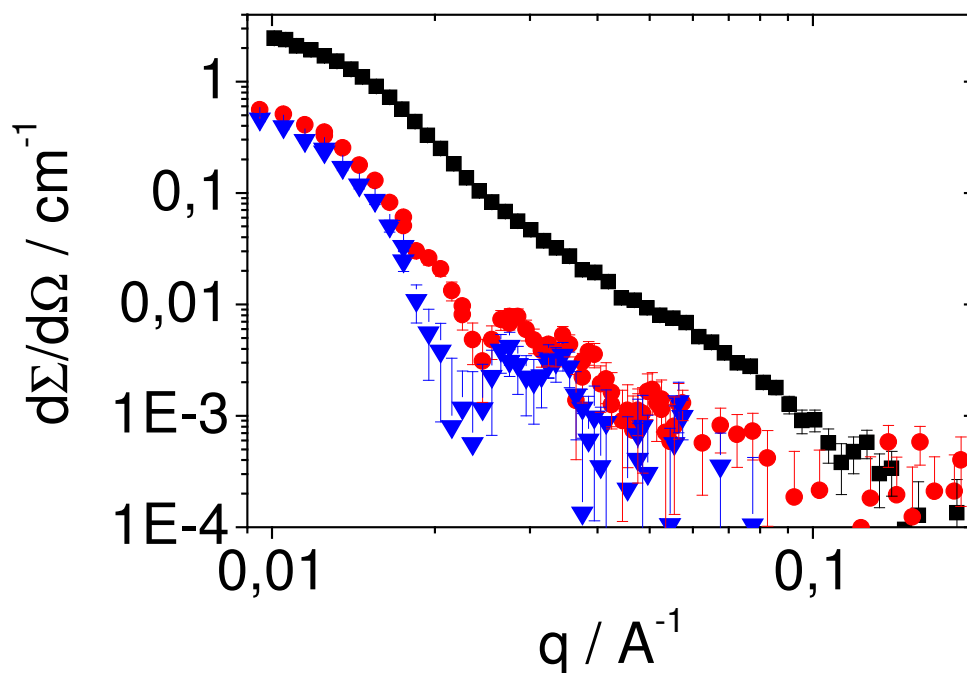


Abb. 4.11: Totale Streukurve der Probe SAXS-1 bei 15.507,3 eV (■), sowie zwei separierte Streukurven: 15.507,3 eV – 16.104 eV (●) und 15.507,3 eV – 16.093 eV (▼).

Es ist denkbar, dass durch die Anbindung der Strontiumionen kollabierte Subdomänen entstehen, die monodispers sind. Die globale Struktur könnte wie eine Brombeere aussehen, d. h. bei der Kollabierung zur Kugel blieben die perlenartigen Subdomänen erhalten. Interessant ist außerdem, dass die beiden separierten Streukurven in einem

Streuvektorbereich von $0,015 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ nicht parallel verlaufen. Die Probe SAXS-1 hat ein größeres Verhältnis $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{NaPA}]$ (vgl. Tab. 4.2), es sollten mehr Strontiumionen an die Polyacrylate gebunden sein und diese demzufolge noch besser abbilden.

Die Abbildung 4.12 zeigt bei q -Werten bis ca. $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ einen Anstieg des Quotienten. Bei größeren q -Werten schwankt der Quotient stark, aber er scheint einen konstanten Wert anzunehmen. Es gibt aber Bereiche der Polyacrylatanionen, in denen sich keine Strontiumionen befinden. Das könnte mit ungeschrumpften Abschnitten erklärt werden, die also als Strang aus Acrylatmonomeren vorliegen und zwei geschrumpfte Bereiche voneinander räumlich trennen. Die nicht vollständige lokale Abbildung der Polyacrylate durch die Strontiumionen ließe sich mit dem Bild einer Perlenkette in Einklang bringen, die als globale Gestalt sehr kompakt ist.

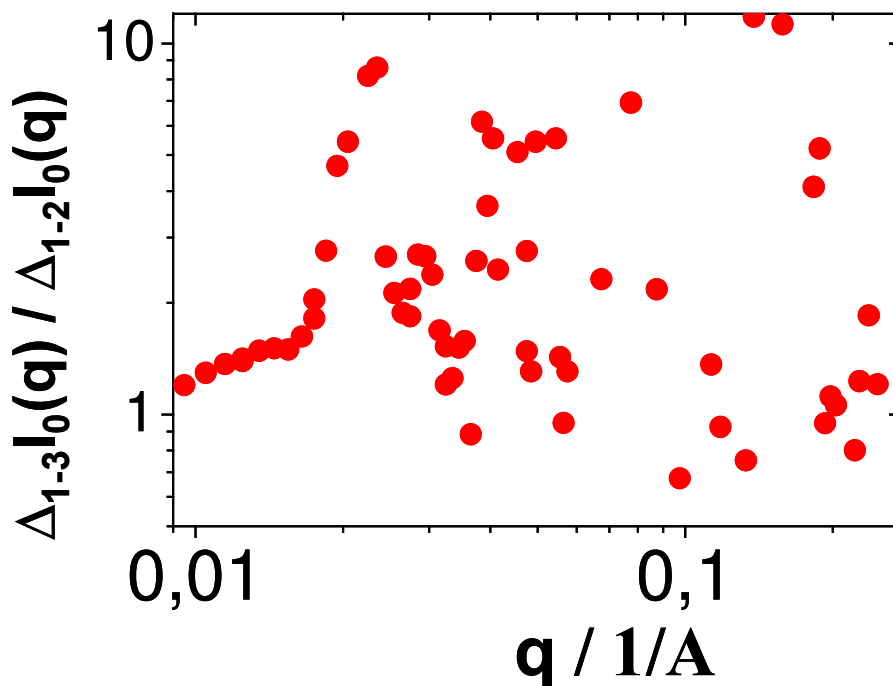


Abb. 4.12: Quotient der beiden separierten Streukurven der Probe SAXS-1 aus Abb. 4.11.

5 Theoretische Berechnung von Formfaktoren

5.1 Allgemeines

Der Verlauf der Streuintensität als Funktion des Streuvektors q ist charakteristisch für die Gestalt eines Makromoleküls. Die auf die beim Streuvektor Null normierte Streuintensität als Funktion des Streuvektors wird daher Formfaktor genannt:

$$P(q) = \frac{I_s(q)}{I_s(q=0)} \quad (5.1)$$

Um Informationen über die Struktur von Makromolekülen in Lösung zu erhalten, muss der Formfaktor jedoch über einen weiten Streuvektorbereich aufgenommen werden. Dies ist durch die drastische Verkleinerung der Wellenlänge wie z. B. in der Neutronen- oder Röntgen-Kleinwinkelstreuung möglich.

Um den Formfaktor eines Moleküls in Lösung zu berechnen, muss die Gesamt-Streuintensität als Funktion des Streuvektors berechnet werden. Das Primärlicht wird an den einzelnen Bausteinen (z. B. Atome oder Monomere) gestreut; die jeweiligen Wellenzüge des Streulichtes verschiedener Bausteine interferieren miteinander. Die Gesamtstreuintensität eines Makromoleküls ergibt sich demzufolge aus der Summe über alle Streupaare des Moleküls. Die Bewegungen des Moleküls in Lösung erfordern eine Mittelung über alle möglichen Orientierungen. Die orientierungsgemittelte Streuintensität eines Paares zweier Bausteine i und j mit dem Abstand r_{ij} ergibt sich bei konstantem q nach DEBYE [33] zu

$$\langle I_s(i, j) \rangle \sim \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \quad (5.2)$$

Die normierte Gesamt-Streuintensität eines Moleküls mit N Monomeren ist

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \quad (5.3)$$

5.2 Formfaktor einer Perlenkette

Eine mögliche Gestalt der bei der Kollabierung fassbaren Zwischenstufen ist die Perlenkette. Zur Berechnung wird als Modell eine Perlenkette mit folgender Struktur entwickelt: Kugeln sind über starre Stäbe miteinander verknüpft, wobei analog zur FJC (Freely Jointed Chain) keine Bindungswinkelbeschränkung zwischen jeweils zwei benachbarten Stäbchen herrschen soll.

Der Formfaktor dieser Perlenkette lässt sich in folgende Anteile unterteilen:

- Streubeitrag der Korrelation Stäbchen – Stäbchen „RSS“,
- Streubeitrag der Korrelation Stäbchen – Kugel „RSK“,
- Streubeitrag der Korrelation Kugel – Kugel „RKK“.

Zur Erläuterung der verwendeten Parameter ist in Abbildung 5.1 eine Perlenkette aus drei Perlen und zwei Stäben wiedergegeben.

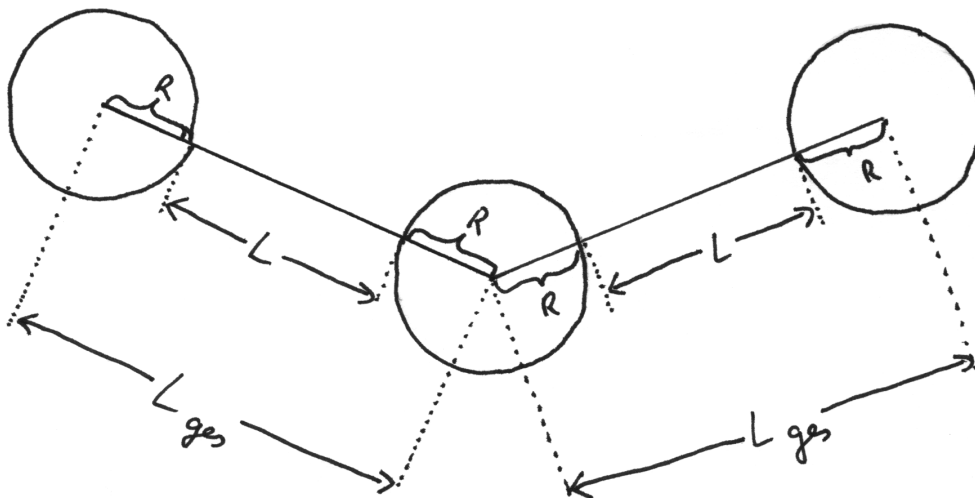


Abb. 5.1: Schematische Darstellung einer Perlenkette aus 3 Kugeln und 2 Stäbchen.

Für jeden dieser Beiträge wird die Streuintensität berechnet. Dazu wird die Doppelsumme, die die Informationen über die Abstandsverteilung zu korrelierender Elemente enthält, mit der jeweiligen Streuamplitude der Elemente multipliziert.

Der „RSS“-Streubeitrag entspricht einer FJC. Dabei ist die Orientierung eines jeden Stäbchens unabhängig von allen anderen Stäbchen. Die Orientierungsmittelung der FJC kann durch eine unabhängige Orientierungsmittelung der einzelnen Stäbchen ersetzt werden. Der „RSS“-Streubeitrag berechnet sich nach HERMANS und HERMANS JR. [123] zu:

$$RSS = \left[2N \left[AS - \frac{2}{(q \cdot L_{ges})^2} \left(\sin\left(\frac{qL_{ges}}{2}\right) \right)^2 \right] + \left[2N \cdot \frac{AS^2}{1-\gamma} \right] - \left[2AS^2 \cdot \frac{1-\gamma^N}{(1-\gamma)^2} \right] \right] \quad (5.4)$$

mit der Länge eines Stäbchens L_{ges} , der Anzahl der Stäbchen N und der Streuamplitude des Stäbchens AS

$$AS = \frac{\int_{R \cdot q}^{(L_{ges} - R) \cdot q} \frac{\sin(t)}{t} dt}{q \cdot L_{Mono}} \quad (5.5)$$

L_{Mono} bezeichnet hier die Länge eines Acrylatmonomeren und dient zur realitätsnahen Berechnung der FJC. Im Gegensatz zu HERMANS und HERMANS JR. wird in Gleichung 5.5 nur über die Stäbchenlänge L integriert, die aus den Kugeln mit dem Radius R herausragt und folgendermaßen definiert ist:

$$L = L_{ges} - 2 \cdot R \quad (5.6)$$

Der Abstand der Stäbchen ist jedoch über die Gesamtlänge gegeben und so folgt für γ :

$$\gamma = \frac{\sin(q \cdot L_{ges})}{(q \cdot L_{ges})} \quad (5.7)$$

Der Streubeitrag des Terms Kugel – Kugel RKK ergibt sich aus dem einer FJC, an deren Gelenken jeweils eine Kugel mit Radius R gesetzt wird. Da Kugeln invariant bezüglich Rotationen sind, ist eine Orientierungsmittelung nicht erforderlich. Der Streubeitrag RKK ergibt sich nach BURCHARD und KAJIWARA [124] zu:

$$RKK = 2 \cdot \left[\left[\frac{M \cdot AK^2}{1 - \gamma} \right] - \left(\frac{M \cdot AK^2}{2} \right) - \left[(1 - \gamma^M) \cdot \frac{\gamma \cdot AK^2}{(1 - \gamma)^2} \right] \right] \quad (5.8)$$

mit M als der Anzahl der Kugeln, die um eins größer als die Zahl der Stäbchen ist ($M = N+1$), und der Streuamplitude einer Kugel [125] nach

$$AK = \left(4 \cdot \frac{\pi \cdot R^3}{3} \right) \cdot \frac{1}{v_0} \cdot \left[3 \cdot \frac{\sin(q \cdot R) - (q \cdot R) \cdot \cos(q \cdot R)}{(q \cdot R)^3} \right] \quad (5.9)$$

wobei v_0 das Volumen eines Acrylatmonomeren bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die beiden aus der Literatur bekannten Streuamplituden als Bausteine für die Berechnung des Formfaktors einer Perlenkette herangezogen. Zusätzlich musste im Rahmen der eigenen Arbeit ein Ausdruck für den Mischterm abgeleitet werden. Ausgehend von Gl. 5.3, ergibt sich der Mischterm RSK zu

$$RSK = 2 \cdot \left[\left[AS \cdot AK \cdot \frac{M-1}{1-\gamma} \right] - \frac{(\gamma - \gamma^M) \cdot AS \cdot AK}{(1-\gamma)^2} \right] \quad (5.10)$$

Der Formfaktor einer Perlenkette ist dann die Summe der drei Einzelterme, normiert auf die Gesamtstreuintensität aller Monomeren,

$$PN = \frac{RSK + RKK + RSS}{(M \cdot m + N \cdot n)^2} \quad (5.11)$$

mit m und n als der Anzahl der Monomeren pro Kugel und pro Stäbchen.

Sowohl FRANCOIS [98] als auch RUBINSTEIN [8] gaben einen analytischen Ausdruck für die Streuintensität der Perlen an, beide vernachlässigten jedoch den Beitrag der Stäbchen zur Gesamtintensität.

5.3 Erste Berechnungen von Perlenketten-Formfaktoren

Zum Vergleich mit den experimentellen Streukurven erfolgt eine Anpassung der Parameter an das Experiment. Dazu wurde die Länge einer Acrylatmonomereinheit mit

einem chemischen Strukturformelprogramm selbst bestimmt. Das Volumen eines Acrylatmonomeren in einer Perle musste ebenfalls berechnet werden. Dies geschah unter Zuhilfenahme einer mittels Lichtstreuung untersuchten Polyacrylatkette mit Kugelgestalt. Der hydrodynamisch effektive Radius entspricht bei einer Kugel dem Außenradius. Mit ihm wurde das Volumen der Kugel berechnet. Da die gesamte Kette zur Kugel kollabiert ist, befinden sich in diesem Volumen sämtliche Monomereinheiten. Über den bekannten Polymerisationsgrad ließ sich das Volumen einer Monomereinheit berechnen.

Die Länge eines Acrylatmonomeren beträgt 2,591 Å und das Volumen 586,2 Å³.

Nach BENOIT und DOTY [17] ist der Trägheitsradius einer FJC definiert als

$$R_g^2 = \frac{N}{6} \cdot \frac{N+2}{N+1} \cdot L_{ges}^2 \quad (5.12)$$

Der Einfluss der Kugeln auf den Trägheitsradius hat sich als gering herausgestellt. Der Trägheitsradius der Probe SANS-1 wurde sowohl aus der SLS als auch aus der SANS zu 218 Å bestimmt. Daher erfolgt zuerst eine Anpassung an diese Streukurve. Die entsprechende Stäbchenanzahl N und die daraus resultierende Gesamtlänge eines Stäbchens sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Tab. 5.1: Experimentelle Anpassung der Stäbchenlänge und –anzahl an den experimentellen Trägheitsradius von 218 Å nach Gleichung 5.12.

Stäbchenanzahl N	1	2	3
Stäbchenlänge [Å]	436	327	276

Zusätzlich wird bei den folgenden Berechnungen der Polymerisationsgrad, d. h. der Normierungsfaktor in Gleichung 5.11, konstant gehalten. Bei einem untersuchten Molekulargewicht von 950.000 g/mol besteht die Kette aus 10.106 Acrylatmonomeren. Durch Vorgabe der Stäbchenlänge (über die Perlenanzahl) ist automatisch die Anzahl der Monomeren in einem Stäbchen festgelegt.

Die verbleibenden Monomeren werden auf die Kugeln aufgeteilt. Deren Volumen und damit auch Radius ergibt sich über die Summe der Volumina aller Monomeren pro

Kugel. Die berechneten Formfaktoren einer Hantel, einer Zweier- und einer Dreier-Perlenkette sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben.

Außerdem wird ein weiterer Formfaktor einer Perlenkette mit 2 Perlen berechnet, die jedoch einen größeren Abstand voneinander haben, was auch einen größeren Trägheitsradius verursacht. Die Parameter, die den Formfaktoren zu Grunde liegen, sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet.

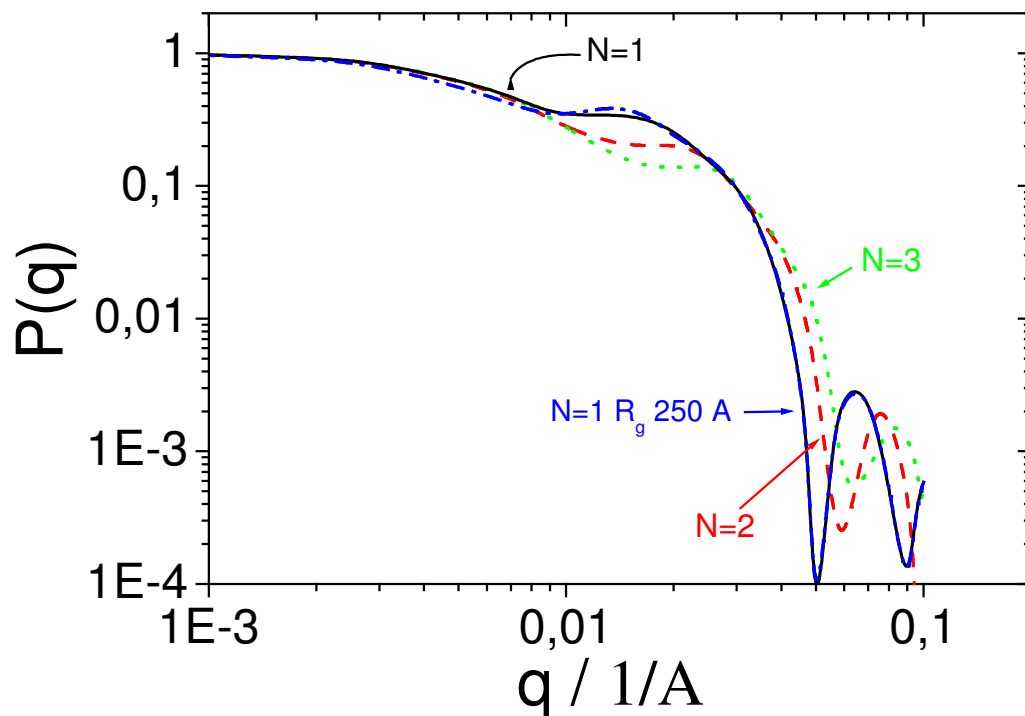


Abb. 5.2: Formfaktoren einer Perlenkette mit einem R_g von 220 Å: 2 Perlen (—), 3 Perlen (---) und 4 Perlen (····), sowie 2 Perlen mit einem R_g von 250 Å (-·-·-·-).

Das Minimum bei q -Werten von ca. $0,06 \text{ Å}^{-1}$ entspricht dem ersten Minimum im Kugelformfaktor und verhält sich zum Radius der Kugel gemäß $4,5=q \cdot R$ [110]. Die minimalen Größenunterschiede im Kugelradius resultieren aus der variierenden Monomeranzahl pro Kugel. Die Schulter bei kleineren q -Werten steht über die BRAGG-Beziehung

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (5.13)$$

im Zusammenhang mit dem Abstand zweier benachbarter Kugeln.

Tab. 5.2: Zusammenstellung der in die Gl. 5.11 eingehenden Parameter.

Formfaktor	(—)	(- - -)	(••••)	(-•-•-•) R_g 250 Å
N	1	2	3	1
n	100	66	52	125
L_{ges} [Å]	436,7	326	276	501,3
L [Å]	259,1	172	135,2	323,9
M	2	3	4	2
m	5003	3324	2487	4991
R [Å]	88,8	77,5	70,4	88,72

5.4 Vergleich der Berechnungen mit einer ausgewählten SANS-Streukurve

Im vorhergehenden Kapitel wurde schon gezeigt, dass die Streukurven weder einen knäueltypischen q^{-2} -Abfall haben, noch mit einem Kugelformfaktor beschrieben werden können. Die dennoch nahe bei q^{-4} liegende Steigung könnte demzufolge auf sphärische Unterstrukturen hindeuten.

Der Vergleich erfolgt mit der SANS-Streukurve SANS-1, da hier eine Überlappung mit der SLS erzielt werden konnte. Aufgrund des messtechnisch erreichten Guinier-Bereichs ($q \cdot R_g = 1,2$) [110,111] kann hier der Trägheitsradius auch aus den SANS-Daten ermittelt werden, der gut mit dem der SLS übereinstimmt.

Die Perlenketten-Formfaktoren beschreiben den Verlauf der Streukurve in der Tat besser als die in Abb. 4.7 gezeigten reinen Kugelformfaktoren. Der Abfall ist jedoch steiler als bei der experimentellen Kurve. Außerdem werden nicht alle Charakteristika wiedergefunden. Das ausgeprägte erste Minimum bei q -Werten von ca. $0,06 \text{ Å}^{-1}$ ist in der Streukurve nur als Änderung der Steigung des Abfalls zu sehen. Möglicherweise kommt es aufgrund der Polydispersität zu einer Verschmierung des Minimums, so dass nur eine Steigungsänderung zurückbleibt. Weiterhin wird die ausgeprägte Schulter bei einem q von $0,01 \text{ Å}^{-1}$ nicht richtig erfasst, auch durch eine Vergrößerung des Perlenab-

stands in der Zweierperlenkette wird das Minimum der experimentellen Streukurve noch nicht korrekt erfasst.

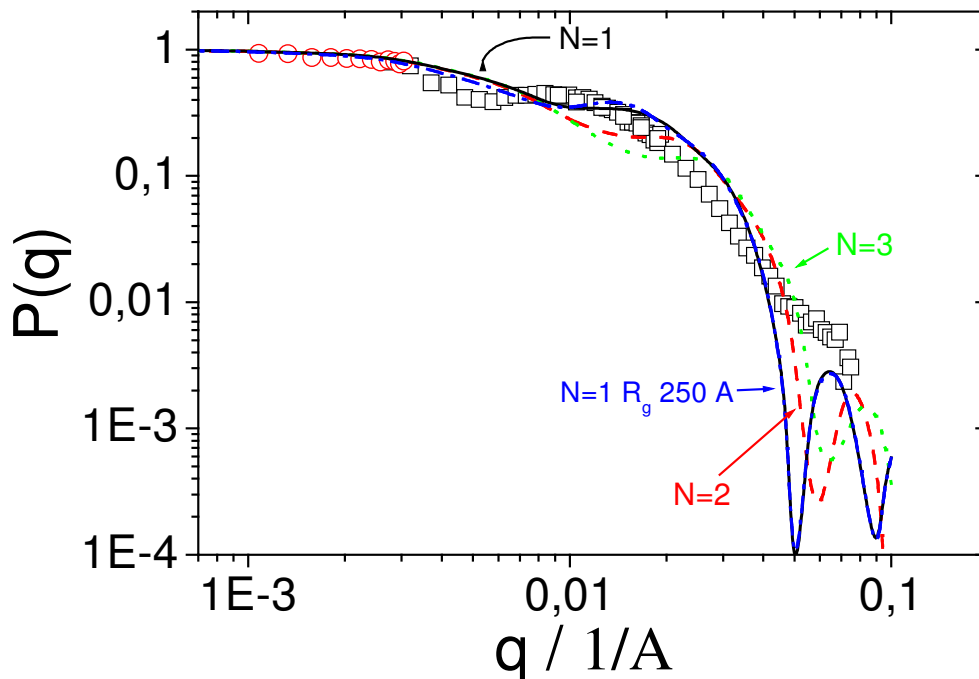


Abb. 5.3: Formfaktoren einer Perlenkette mit einem R_g von 220 Å: 2 Perlen (—), 3 Perlen (---) und 4 Perlen (····), sowie 2 Perlen mit einem R_g von 250 Å (-·-·-) verglichen mit einer SANS-Kurve (\square) und einer SLS-Kurve(\circ).

5.5 Verbesserungen des Modells zur Formfaktorberechnung

Ausgehend von den Resultaten des letzten Unterkapitels werden hier Möglichkeiten aufgezeigt, die Anpassung der theoretisch berechneten Formfaktoren zu optimieren. Über eine Veränderung des Monomervolumens in einer Kugel und der Monomerlänge in einem Stäbchen kann das Massenverhältnis und damit der Streuanteil der beiden Komponenten variiert werden. Dadurch können die jeweiligen Charakteristika wie z. B. das erste Minimum des Kugelformfaktoranteils zusätzlich verändert werden.

Des weiteren ist die Annahme, dass die ungeschrumpften Stränge vollkommen gestreckt vorliegen, zu hinterfragen. In einem ungeschrumpften Strang können die Acrylatmonomere zumindest zum Teil verknäuelte vorliegen. Dadurch bleibt die Anzahl der

Monomere pro Strang unverändert, aber die effektive Stranglänge nimmt bei gleichzeitiger Zunahme der lateralen Ausdehnung ab. Die Amplitude des Stäbchens gilt streng genommen nur für einen unendlich dünnen Stab. Deswegen erscheint es vielversprechend, den Massenanteil der Stäbchen durch Austausch der Stäbchenamplitude mit der Amplitude eines Zylinders zu erhöhen. Dies könnte ebenfalls zu einer genaueren Beschreibung der experimentellen Streukurven führen.

Die ASAXS ist sensitiv für den Streubeitrag der Strontiumionen. Vielleicht ist die Unterscheidung zwischen gebundenen, also zur Schrumpfung führenden, und kondensierten Strontiumionen möglich. Ein ungeschrumpfter Strang kann frei von gebundenen Strontiumionen sein, dennoch kann ein Teil der Strontiumionen durch MANNING-Kondensation in der Domäne der Stränge sein. In diesem Fall könnte der Austausch der Stäbchenamplitude durch die Streuamplitude eines Hohlzylinders zu einer besseren Anpassung an die experimentellen ASAXS-Streukurven verhelfen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten gelöster Polyacrylatketten ausführlich mit kombinierter Statischer und Dynamischer Lichtstreuung untersucht. Das Ziel war die Verfolgung einer durch Zusatz von Erdalkaliionen hervorgerufenen Kollabierung. Als Referenzsystem dienten Untersuchungen, die ohne Zusatz von zweiwertigen Gegenionen durchgeführt wurden. Neben der Lichtstreuung als Untersuchungsmethode wurden Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuexperimente zur weiteren Charakterisierung durchgeführt. Die gewonnenen Daten wurden mit theoretisch berechneten Formfaktoren verglichen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

- Durch Zusatz von Inertsalz wird die Lösungsmittelqualität massiv beeinflusst. Es ist gelungen, die Molmassenabhängigkeit der Molekülparameter in einem guten und in einem Θ -Lösungsmittel zu bestimmen. Polyacrylate zeigen das gleiche Verhalten wie neutrale Polymere in guten bzw. Θ -Lösungsmitteln.
- Der Gehalt an Inertsalz beeinflusst den Kollabierungsmechanismus und bestimmt daher, welche intermediären Konformationen die Polyacrylat-Ketten während der Kollabierung annehmen.
- Es gibt einen optimalen Inertsalzgehalt, bei dem ein maximaler Gehalt an Calciumionen in Lösung gehalten werden kann.
- Die Kollabierung konnte durch Zusatz von Natriumchlorid wieder rückgängig gemacht werden. Auf diese Weise konnte die Größe der Ketten gezielt eingestellt werden.
- Die Art der Anbindung der verschiedenen Erdalkaliionen an die Ketten scheint nur von der Gesamtmenge an Inertsalz abzuhängen.
- Die ASAXS erwies sich als geeignete Methode zur Charakterisierung der Gegenionenverteilung und damit zusammenhängend der Gestalt der Ketten.
- Es gelang, einen analytischen Ausdruck für den Formfaktor einer Perlenkette abzuleiten. So konnte die Beschreibung der Streukurven verbessert werden.

Trotz der Vielzahl an Resultaten gibt es noch weitere Fragestellungen, deren grundlegende Erforschung ein tieferes Verständnis ermöglichen:

- Die Berechnung von Streukurven muss noch verfeinert werden, um eine bessere Anpassung an die experimentellen Streukurven zu erhalten (vgl. Kap. 5.5).
- Ein Vergleich von Phasendiagrammen verschiedener Polycarboxylate könnte weitere Informationen über die Wechselwirkung zwischen den zweiwertigen Gegenionen und den Säurefunktionen liefern und so den technischen Einsatz der Polycarboxylate effektiver gestalten.
- Weiterhin ist eine Untersuchung der Komplexierung zwischen Säurefunktionen und einwertigen Gegenionen wie z. B. Cu^+ und Ag^+ interessant. So könnte der Einfluss der Komplexbindungskonstanten auf die Art der Bindung und die Gestalt der Ketten genauer erfasst werden.
- Der optimale Kochsalzgehalt zur Verhinderung einer Kalkausfällung (vgl. Phasendiagramm aus Kap. 3.2.2) könnte vielleicht über eine theoretische Berechnung erklärt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Chemikalien

7.1.1 Verwendete Polyacrylsäureproben

Es wurden Natriumsalze der Polyacrylsäure mit einer angegebenen Polydispersität von 1,5 bis 1,6 untersucht. Aus der Kumulantenauswertung der DLS nach KOPPEL [43] ergibt sich die Polydispersität zu 1,2. Die mit der SLS bestimmten Molekulargewichte liegen zwischen 75.000 und 3.300.000 g/mol. Der Großteil der Polymerproben wurde von PSS (Polymer Standards Service), Mainz bezogen. Drei weitere Polymerproben, darunter auch die beiden für die Schrumpfungsexperimente verwendeten, wurden bei Polysciences, Eppelheim, gekauft. Im Anhang finden sich unter 9.5 die Ergebnisse der Charakterisierungen in 0,1 M und 1,5 M NaCl-Lösung.

7.1.2 Verwendete Chemikalien

Bidestilliertes Wasser wurde mit einer Heraeus-Destillationsapparatur selbst gewonnen. Dabei wird vollentsalztes Wasser zweifach destilliert und in einem Vorratsbehälter aufgefangen. Vor Gebrauch bzw. nach Verlassen des Vorratsgefäßes passiert das bidestillierte Wasser zwei Ionenaustauschersäulen sowie danach einen Aktivkohlefilter. Zum Schluß wird es durch einen 0,2 µm Celluloseacetat-Filter der Firma Millipore filtriert. Die Leitfähigkeit des so hergestellten bidestillierten Wassers ist $< 0,1 \mu\text{S/cm}$. Das D₂O wurde von Deutero, Kastellaun bezogen.

Die übrigen benutzten Chemikalien wurden bei Fluka, Buchs (Schweiz) gekauft. Sie hatten ausnahmslos eine Qualität von puriss. p.a.. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Tabelle 7.1: Auflistung aller verwendeten Chemikalien, bezogen von Fluka (Buchs, Schweiz).

Natriumchlorid NaCl	Natriumhydroxid NaOH
Calciumchlorid $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bariumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Toluol

7.2 Statische (SLS) und Dynamische (DLS) Lichtstreuung

7.2.1 Lichtstreuapparat

Sämtliche Lichtstreuexperimente werden mit einer Apparatur der ALV Laser-Vertriebsgesellschaft aus Langen, Deutschland, Modell ALV 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System, durchgeführt. Die Anlage ermöglicht die simultane Messung der statischen und der dynamischen Lichtstreuung. Das Prinzip des *Multiple-Tau-Korrelators* ist in [127] erklärt. Ein Neodym-Yttriumaluminiumgranat-Laser (Nd:YAG) liefert vertikal polarisiertes Licht der Wellenlänge 1064 nm, welches durch einen Frequenzverdoppler auf 532 nm mit 100 mW moduliert wird. Nach zwei Umlenkspiegeln, die zur regelmäßigen Justierung der Lage des Primärstrahles dienen, befindet sich im Strahlengang ein Abschwächer, der bei stark streuenden Proben zum Schutz des Photomultipliers Messungen bei einer geringeren Primärintensität erlaubt. Die Küvette mit der zu untersuchenden Probe steht in einem mit destilliertem Toluol gefüllten Badgefäß. Über eine Fokussierlinse, dessen Brennpunkt in der Küvettenmitte liegt, wird ein genau definiertes Detektions- bzw. Streuvolumen gewährleistet. Das Toluol im Badgefäß dient zur Minimierung von störenden Reflexen aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der vom Strahl durchlaufenen Medien wie Luft, Glas und Lösung in der Küvette.

Die Intensität des gestreuten Lichtes wird bei 13 Winkeln zwischen 30° und 150° (in 10°-Abständen) in Relation zur Primärstrahlrichtung gemessen und über eine optische Fiber zu den beiden Photomultipliern geleitet. Diese sind auf einen Goniometerarm montiert, der die jeweiligen Winkel über einen Schrittmotor mit einer Genauigkeit von 1/1000° anfährt. Die gemessenen Intensitäten werden über eine PC-Einsteckkarte an einen Computer übermittelt und dort ausgewertet. Die Messtemperatur betrug immer 25 °C und wird mit einem Thermostaten der Firma Haake auf 0,01 °C konstant gehalten. Die Abbildung 7.1 zeigt einen schematischen Aufbau der Lichtstreuapparat, die Abbildung 7.2 zeigt die reale Apparatur.

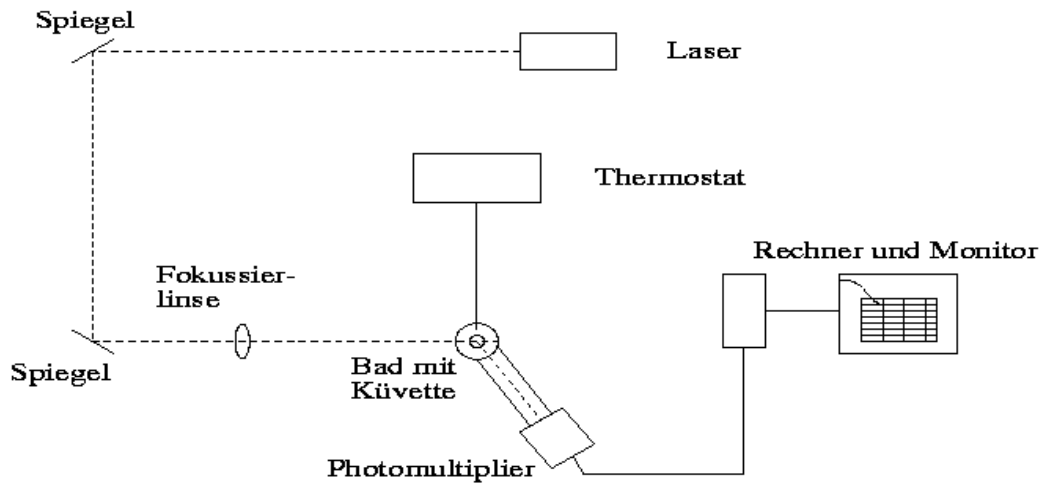


Abb. 7.1: ALV 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System in einer schematischen Zeichnung.

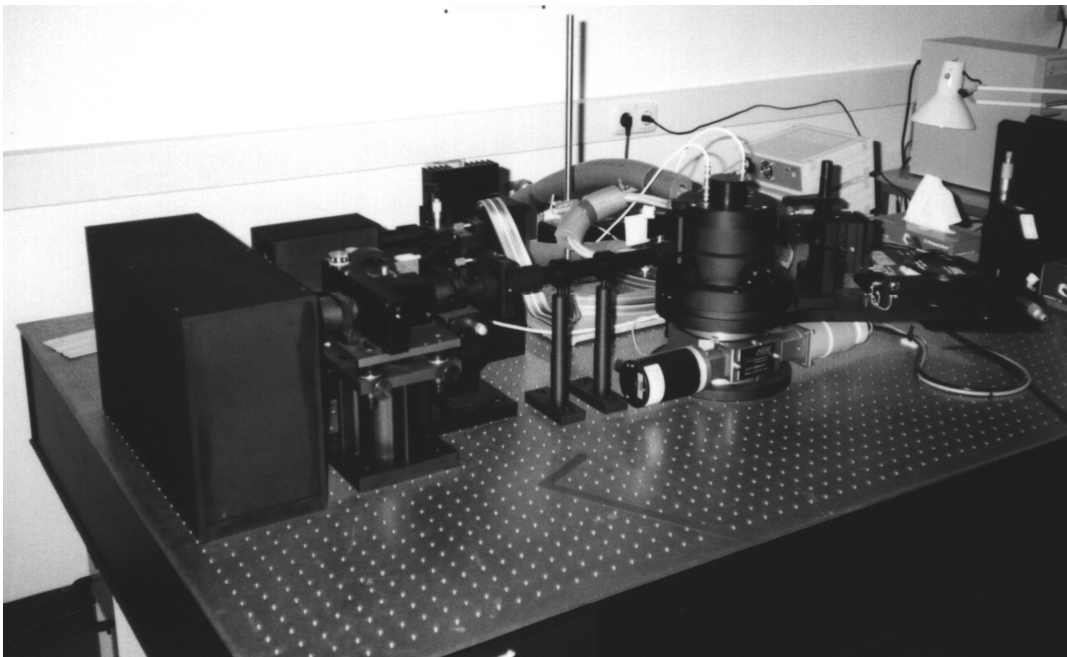


Abb. 7.2: Photographie des ALV 5000E SLS/DLS Compact Goniometer Systems.

7.2.2 Verwendete Streulichtküvetten

Die zu messenden Polymerlösungen wurden direkt in Spezialküvetten der Firma Hellma, Müllheim filtriert. Die Küvetten sind aus poliertem Suprasilglas und haben

einen Außendurchmesser von 20 mm. Alternativ dazu sind für die Lichtstreuapparat Kuvetteneinsätze für 10 mm und 25 mm Außendurchmesser vorhanden. Vor Benutzung wurden die Kuvetten mit Wasser und Spülmittel gesäubert, anschließend mit Aceton gespült. Um die Staubfreiheit der Kuvetten zu gewährleisten, werden sie für ca. 10 bis 20 Minuten in einer vom Glasbläser des Fachbereiches gebauten Apparatur gereinigt und anschließend verschlossen. In dieser Kuvettenspülapparatur wird Aceton verdampft, anschließend an einem Kühlfinger kondensiert, und durch den Überdruck des verdampfenden Acetons durch eine Düse gedrückt. Die zu reinigende Kuvette steht auf dem Kopf über der Düsenöffnung, so dass das frisch kondensierte Aceton diese von innen durchspült und dabei sämtliche Staubpartikel entfernt. Der genaue Aufbau ist an anderer Stelle erklärt [36].

7.3 Ansetzen der Lösungen

7.3.1 Ansetzen des Lösungsmittels

Zur Erstellung der Lösungsmittel wurde bidestilliertes Wasser in einen Messkolben gefüllt und mit der entsprechenden Menge an Kochsalz versetzt (z. B. 5,844 g NaCl auf 1 Liter Wasser ergibt eine 0,1 M NaCl-Lösung). Dann wurde sukzessive Natriumhydroxid-Lösung zugesetzt und gleichzeitig mit einem pH-Meter der Marke Metrohm (Modell 632) der pH-Wert gemessen, bis der pH-Wert 9 betrug. So wurde die vollständige Dissoziation aller Säuregruppen der Polyelektrolytketten sichergestellt. Die so erstellte Lösung enthält nur NaCl als Inertsalz.

Die Lösung mit zweiwertigen Erdalkalikationen wurde separat angesetzt. Prinzipiell wurde wie bei der NaCl-Lösung vorgegangen, jedoch ist zu berücksichtigen, dass sich bei Erdalkalitionen Normalität und Molalität um den Faktor 2 unterscheiden.

7.3.2 Ansetzen der Polymerlösungen

Vor Einwaage der Polymerproben mussten diese – aufgrund ihrer großen Oberfläche und damit einhergehend ihrer Hygroskopie – getrocknet werden. Dazu wurden die Polymere in einem Vakuumexsikkator bei 60 °C und 30 mbar für mindestens acht Stunden getrocknet. Die Einwaage reduzierte sich dabei im Mittel um 30 % [36]. Direkt nach Entnahme aus dem Vakuumexsikkator und Abkühlen der Probe wurde die ge-

wünschte Menge an Polymer in NaCl-Lösung gelöst, welche auf pH 9 eingestellt und frei von mehrwertigen Kationen war. Dadurch wurde sichergestellt, dass es beim Lösen des Polymeren nicht zu einer kinetisch bedingten Ausfällung desselben als Erdalkalipolyacrylat kommt. Nach drei Tagen Lösezeit wurde die Polymerlösung mit Lösung an mehrwertigen Gegenionen unter Konstanthaltung der Zahl der positiven Ladungen versetzt. Eine Messreihe konnte nun auf zwei verschiedene Arten erfolgen: Bei konstanter Polymerkonzentration und variabler M^{2+} -Konzentration, oder bei konstanter M^{2+} -Konzentration und variabler Polymerkonzentration. In beiden Fällen wurde das Verhältnis von $[M^{2+}]/[NaPA]$ variiert. Die Vorgehensweise der beiden Arten ist in Kap. 7.5.1 und 7.5.2 näher erläutert.

Nach Beendigung einer Messreihe bzw. direkt vor der Entleerung der Küvetten wurde der pH-Wert sämtlicher Polymerlösungen gemessen. Dieser betrug, wenn die Polymerlösung 4 Wochen in der Küvette war, ca. 7,5. In der Mehrzahl der Messungen wurden die Küvetten nach ca. einer Woche entleert, der pH-Wert war dann größer als 8.

7.3.3 Ionenaustauschexperimente

Bei den Ionenaustauschexperimenten in 3.5.2 musste sowohl die NaPA- als auch die Calciumionenkonzentration konstant gehalten werden. Dazu wurden zuerst 3 Messreihen bei konstanter Calciumionenkonzentration zur Ermittlung dreier stark kollabierter und stabiler Ausgangspunkte durchgeführt. Anschließend wurden diese Messpunkte aus folgenden Ausgangslösungen separat reproduziert: reine 1,5 M NaCl-Lösung, reine 5 mM $CaCl_2$ -Lösung und NaPA-Lösung in bidestilliertem Wasser. Die weiteren Messpunkte der Serie mit einer höheren NaCl-Konzentration wurden danach hergestellt, indem die Volumina an $CaCl_2$ -Lösung und die an NaPA-Lösung konstant blieben, aber die Menge an 1,5 M NaCl-Lösung variiert wurde. Als letztes wurde in allen Fällen mit bidestillierten Wasser auf 20 mL Volumen aufgefüllt.

7.4 Filtration der Lösungen

Vor Untersuchung der Lösungen mit SLS/DLS mussten diese filtriert werden, um jeglichen Staub aus den Lösungen zu entfernen. Staubpartikel sind deutlich größer als die Polymerteilchen, sie würden die Streuintensität der Proben überdecken und die Quantifizierung des Polymerbeitrages zur Streuintensität unmöglich machen. Die Filter

wurden ausnahmslos von der Millipore GmbH, Eschborn bezogen. Reines Lösungsmittel wurde immer durch Millex GS Filter (Celluloseacetatmembran CA) mit einer Porenweite von $0,22\ \mu\text{m}$ filtriert. Die Polymerlösungen wurden, je nach Größe der Teilchen, durch den gleichen Filter wie die Lösungsmittel, oder durch Millex HV Filter (Polyvinylidendifluoridmembran PVDF) mit einer Porenweite von $0,45\ \mu\text{m}$ filtriert. In seltenen Fällen kamen Millex GS Filter (Celluloseacetatmembran CA) mit einer Porenweite von $0,8\ \mu\text{m}$ zum Einsatz.

Zur Filtration wurde die Lösung mit einer Spritze und einer Kanüle aufgezogen und anschließend die Kanüle durch den gewünschten Filter ersetzt. Dann wurden ca. 15 mL, mindestens aber 6 mL (je nach vorhandener Lösungsmenge) als Vorlauf zur Konditionierung durch den Filter gedrückt. Die restlichen 4 – 5 mL wurden direkt danach in die soeben geöffnete Küvette gedrückt, welche sofort danach wieder verschlossen wurde.

Die Filter sind nicht wiederverwendbar, auch innerhalb einer Konzentrationsreihe muss für jede Konzentration, also für jeden Messpunkt, ein neuer Filter verwendet werden!

7.5 Annäherung an die Phasengrenze

Die nachfolgend beschriebenen Annäherungen an die Phasengrenze [90] sind unabhängig von der verwendeten Untersuchungsmethode. Diese experimentellen Techniken wurden sowohl bei SLS/DLS- als auch bei Kleinwinkelstreuexperimenten angewendet.

7.5.1 Annäherung nach Methode I

Bei dieser Methode wurde die Konzentration an mehrwertigen Gegenionen konstant gehalten und die Polymerkonzentration variiert. Die Methode I wurde in der Mehrzahl der Schrumpfungsexperimente verwendet.

Es wurden zwei Stammlösungen erstellt, eine mit NaPA in NaCl-Lösung ohne M^{2+} , die andere Stammlösung enthielt nur M^{2+}Cl_2 und NaCl ohne NaPA. Beide Stammlösungen wurden für drei Tage am STAUDINGER-Rad bei Raumtemperatur homogenisiert. Danach wurden gleiche Mengen beider Lösungen vereinigt, und die resultierende Stammlösung wurde wiederum für drei Tage am STAUDINGER-Rad bei Raumtemperatur homogenisiert.

Ein konkretes Beispiel (gewünscht seien 4 mM CaCl_2 bei 0,1 M Kationenladungen) soll die Methode I erläutern. Die Ausgangslösungen hatten eine Konzentration von 0,1 M Kationenladungen. War eine resultierende Stammlösung mit 4 mM CaCl_2 und 0,1 M an Kationenladungen erwünscht, wurde eine Stammlösung (A in Abb. 7.3) mit 8 mM CaCl_2 und 0,084 M NaCl angesetzt – ohne NaPA. Als zweite Stammlösung (B) wurde eine Lösung mit 0,1 M NaCl und der zweifachen gewünschten Menge an NaPA angesetzt – ohne CaCl_2 . Nach Vereinigung gleicher Mengen beider Ausgangslösungen wurde die gewünschte Stammlösung (A') mit 4 mM CaCl_2 , 0,092 mM NaCl und der gewünschten Menge an NaPA erhalten. Ausgehend von dieser Stammlösung (A') wurde eine Messreihe durchgeführt, in der die Polymerkonzentration durch Verdünnung mit Lösungsmittel (C) variiert wurde. Die Salzzusammensetzung von C entspricht derjenigen von A' .

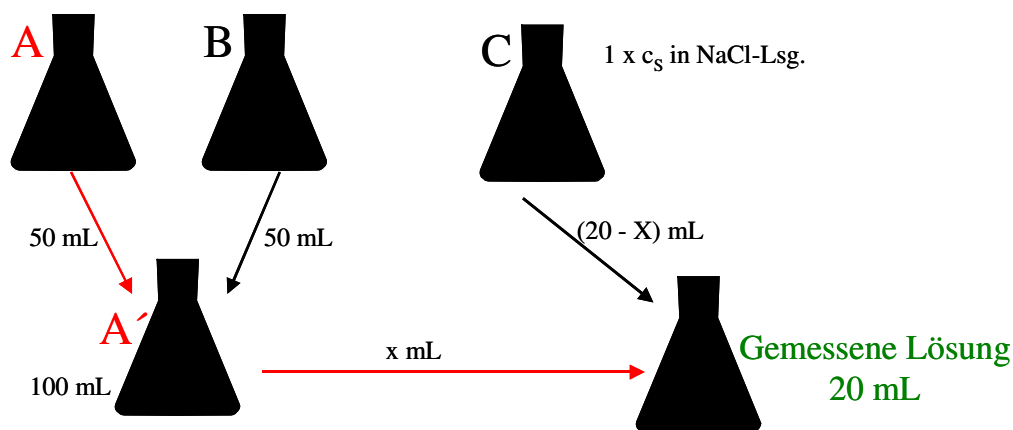


Abb. 7.3: Diagramm zur Darstellung der Methode I. C_s bezeichnet die molare Konzentration an zweiwertigen Gegenionen.

7.5.2 Annäherung nach Methode II

Bei Annäherungen an die Phasengrenze nach Methode II wurde die NaPA-Konzentration konstant gehalten und die Konzentration an zweiwertigen Gegenionen variiert. Diese Methode wurde beispielsweise bei allen Messungen in 1,5 M NaCl-Lösung angewendet, da die Steigung der Phasengrenzlinie Null und somit eine Annäherung bei konstantem C_s nicht möglich ist. Auch hier wurde eine M^{2+} freie Stammlösung erstellt, die Polymer in der gewünschten NaCl-Lösung enthält. Diese wurde sechs Tage

lang bei Raumtemperatur am STAUDINGER-Rad gedreht. Von dieser Lösung wurden pro generiertem Messpunkt immer 10 mL entnommen und anschließend mit einer Lösung aus M^{2+} und Na^+ in derselben Kationenladungskonzentration auf 20 mL aufgefüllt, so dass die NaPA-Konzentration konstant war.

Ein konkretes Beispiel für 1,5 M Inertsalzgehalt wird nun zur Illustration der Methode II gegeben: Gewünscht war beispielsweise ein Calcium-Gehalt von 6 mM. Dazu wurde eine Stammlösung (A in Abb. 7.4) an NaPA in 1,5 M NaCl ohne $CaCl_2$ erstellt. Außerdem wurde eine Lösung mit 0,05 M $CaCl_2$ und 1,4 M NaCl (B) angesetzt, die demzufolge ebenfalls 1,5 M Kationenladungen enthält. Die zu erstellende Lösung zur Charakterisierung per SLS/DLS war wie folgt zusammengesetzt: 10 mL an NaPA Lösung ($[NaPA]$ konstant, also immer 10 mL in einer Messserie), dazu 2,4 mL an Lösung mit $CaCl_2$ und NaCl. Anschließend wurde auf 20 mL mit 1,5 mol/L NaCl Lösung ohne $CaCl_2$ und ohne NaPA (C) aufgefüllt. Man erhielt verschiedene Verhältnisse $[M^{2+}]/[NaPA]$ durch Variation der zugegebenen Menge an Lösung (B).

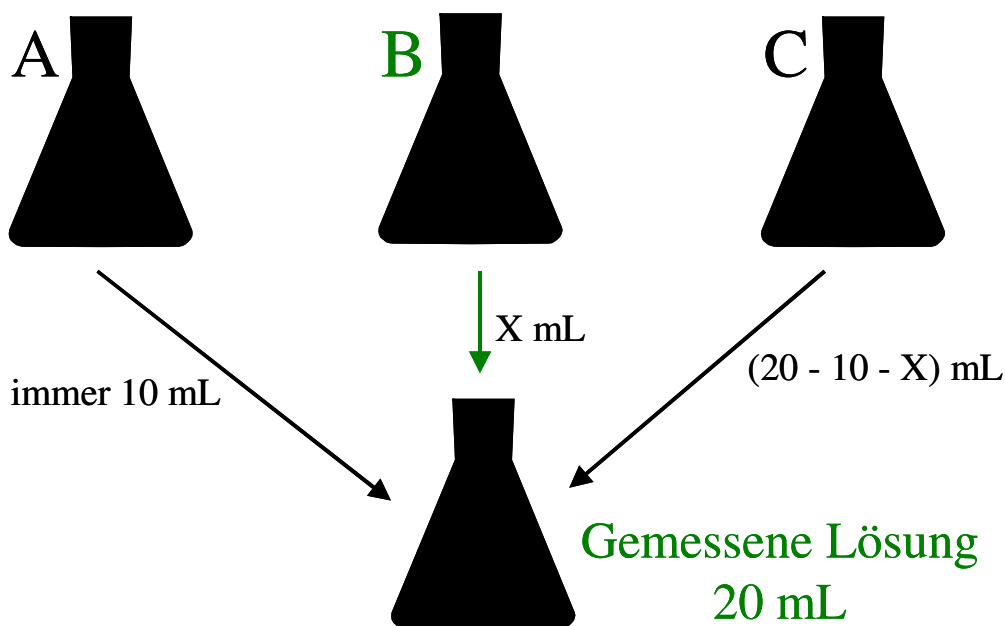


Abb. 7.4: Diagramm zur Darstellung der Methode II.

7.6 Bestimmung der Brechungsindexinkremente dn/dc

7.6.1 Dialyse von Polymerlösungen zur Bestimmung der Brechungsindexinkremente

Nach BRÜSSAU [57] müssen die einzelnen Lösungen zur Molekulargewichtsbestimmung nicht dialysiert werden, wohl aber die Probenlösungen zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements. Dazu wurden in der mechanischen Werkstatt der BASF AG Dialysezellen konstruiert. Eine dieser Zellen wurde uns dankenswerterweise als Muster zur Verfügung gestellt. Nach diesem Muster wurden in der mechanischen Werkstatt der Fachbereiche Chemie und Physik der Universität Paderborn Dialysezellen mit einem vierfach größeren Volumen gebaut. Die Abbildung 7.5 zeigt eine Photographie zweier Dialysezellen. Im linken Bildteil sind die offenen Kammern sowie die Stützscheibe für die Membran zu sehen, im rechten Teil ist die zusammengeschrabte Zelle gezeigt.

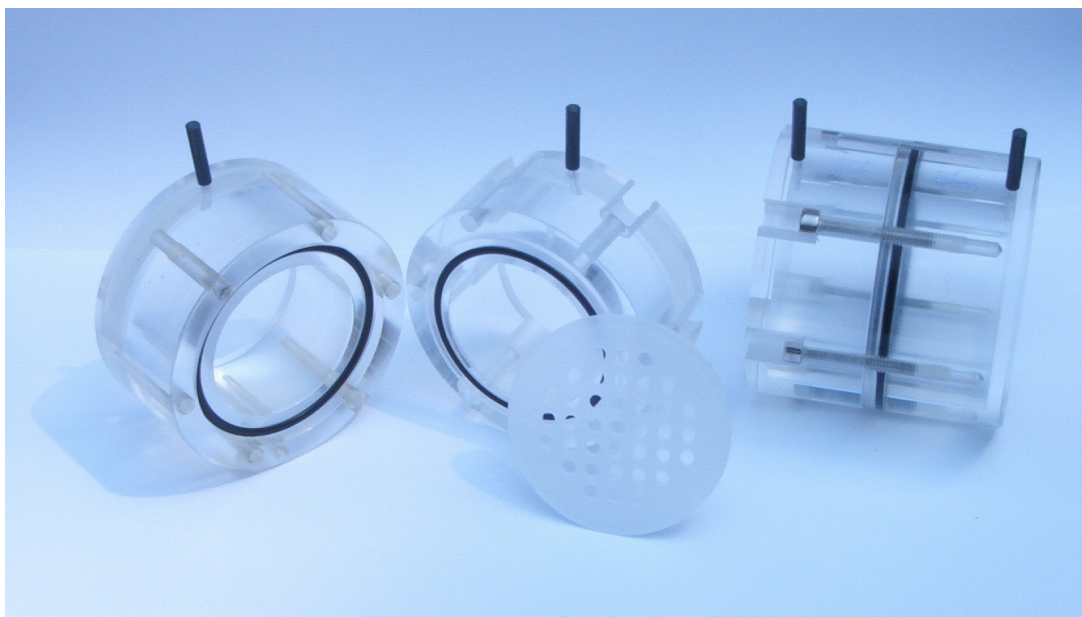


Abb. 7.5: Photographie der verwendeten Dialysezellen im aufgeschraubten (links) und im befüllungsfertigen Zustand.

Die Zellen ähneln den schon von YAMAKAWA et al. [126] beschriebenen. Eine Zelle besteht aus zwei miteinander verbundenen Kammern. Jede Kammer hat ein Volumen von 25,5 mL sowie ein Loch mit einem Durchmesser von 1 mm zur Befüllung. Beide

Kammern sind durch die Membran voneinander getrennt. Die Membran wird durch eine gelöcherte Scheibe (Dicke ca. 2 mm, Durchmesser 5 cm) gestützt.

Zu Beginn einer Dialyse wurde die Membran zurecht geschnitten. Die Membran lag als Flach-Schlauch vor und hatte eine nominelle Ausschlussgrenze von $M = 10.000$ bis 15.000 g/mol („Thomapor Dialyseschlauch Standard“ der Firma Reichelt Chemietechnik, Heidelberg, Best.-Nr. 50432). Mit einem Skalpell wurde ein Schlauchstück abgeschnitten und anschließend aus diesem ein Kreis mit 5 cm Durchmesser ausgeschnitten (zweilagige Membran noch trennen in einlagige!). Diese Membran wurde nun für ca. 24 Stunden in das jeweilige Lösemittel eingelegt. Dies diente der Entfernung von Weichmachersubstanzen aus dem Cellulose-Schlauch. Nach dem Einlegen wurde die Membran mit bidestilliertem Wasser salzfrei gewaschen, leicht getrocknet und dann auf die Stütz-Scheibe gelegt. Die Scheibe musste ganz von der Membran bedeckt sein, sonst hätten sich die beiden Zelleninhalte vermischen können. Als nächstes wurde die Scheibe plus Membran auf die Zellenhälfte mit der Vertiefung gelegt, dann wurde die andere Zellenhälfte aufgelegt und festgeschraubt. Wie in jeder osmotischen Zelle ist das reine Lösemittel bestrebt, auf die Lösungsseite zu diffundieren und so einen Ausgleich der Konzentrationen herbeizuführen.

Die beiden Zellen mussten so befüllt werden, dass das reine Lösemittel gegen die Seite der Membran drückt, die nicht auf der Stützscheibe liegt. Anderenfalls hätte das reine Lösemittel die Membran von der Stützscheibe abdrücken können und durch Verbeulungen würde möglicherweise Lösungsmittel neben der angehobenen Membran her in die jeweils andere Zelle eindringen. Die Polymerlösung wurde analog zur Beschreibung in Kap. 7.3.2 angesetzt. Nach Befüllen der beiden Zellen durch Spritzen mit 0,9 mm dicken Kanülen, welches langsam und unter besonderer Sorgfalt geschehen musste, wurden die Einfülllöcher durch Stopfen verschlossen. Die Zelle wurde für 72 Stunden stehen gelassen und regelmäßig auf Undichtigkeiten kontrolliert. Nach Ende der Dialyse wurden die beiden Kammern durch Spritzen mit Kanülen entleert. Es wurden nur die Stammlösungen dialysiert, aus dieser wurden mehrere Konzentrationen durch Verdünnung generiert. Das Lösemittel aus der einen Kammer diente nun als Lösemittel für die Verdünnungsreihe und zur Befüllung der Referenzzelle des Differentialrefraktometers.

7.6.2 Allgemeine Vorbemerkungen zu den Geräten und zum Messprinzip

Zur Ermittlung absoluter Molekulargewichte mittels Lichtstreuung ist die Kenntnis des Brechungsindexinkrements dn/dc erforderlich. Hierzu steht in Paderborn ein Scan-Ref Monocolor der NFT GmbH, Göttingen zur Verfügung, welches bei einer Wellenlänge von 543,5 nm arbeitet. Zusätzlich wurden Messungen an zwei Geräten im Institut für Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. SCHMIDT, an der Johannes-Gutenberg Universität Mainz durchgeführt. Es handelt sich dabei um selbstgebaute Prototypen des von uns benutzten Differentialrefraktometers. Die Messungen in Mainz erfolgten bei 543,5 nm zur Bestätigung unserer eigenen Messwerte, sowie bei 633 nm zur Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des dn/dc . Die Geräte waren im Gegensatz zu dem in Paderborn thermostatisiert.

7.6.3 Durchführung einer Messreihe

Im Folgenden ist die praktische Durchführung einer Messreihe zur Bestimmung des Streukontrastes geschildert. Nach der Trocknung der Probe wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration zwischen 1 und 3 g/L (je nach verfügbarer Probenmenge) und einem Volumen von 20 mL angesetzt. Für zu dialysierende Lösungen betrug das Volumen 25 mL (es wurden nur die Stammlösungen dialysiert, aus diesen wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt!) angesetzt. Nach einer Lösungszeit von 6 Tagen bei Raumtemperatur am STAUDINGER-Rad bzw. nach der Dialyse wurde aus der Stammlösung eine Verdünnungsreihe mit sechs Konzentrationen erstellt. Jeder Messpunkt hatte dabei 5 mL Volumen. Die insgesamt sieben Konzentrationen wurden über Nacht direkt auf dem Messzellenblock des Differentialrefraktometers gelagert. Dadurch wurde eine optimale Vortemperierung gewährleistet, welche umso bedeutender war, da das verwendete Gerät selbst nicht thermostatisiert war.

Am darauffolgenden Messtag wurden als erstes beide Zellen mit je ca. 50 mL Lösungsmittel gespült. Das Spülen erfolgte dabei abwechselnd schnell (zur intensiven Reinigung bzw. Entfernung von Resten einer vorherigen Messreihe) und langsam (um eine Luftblasenbildung in den Zellen zu vermeiden). Nach Spülen der Referenzzelle wurde diese unter langsamer Zugabe mit Lösungsmittel befüllt und verschraubt. Da sich dann in beiden Zellen reines Lösungsmittel befand, war der Brechungsindexunterschied Null. Das Messsignal wurde auf Null gesetzt und für ca. 100 Sekunden aufgezeichnet und auf dem Monitor beobachtet. Unter idealen Bedingungen wird eine horizontale Linie

nie detektiert, da der Phasenunterschied und damit einhergehend der Unterschied im Brechungsindex hier gleich Null ist. Temperatureffekte können nun aber eine Steigung bewirken, wodurch keine horizontale Linie mehr aufgezeichnet wird. Da eine Probe, egal ob Lösungsmittel oder Polymerlösung, nur einen diskreten Phasenunterschied Φ zur Referenz hat, war die Steigung nicht probenimmanent. Diese temperaturbedingte Steigung musste in der Auswertung korrigiert werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel in der Probenzelle durch die kleinste Polymerkonzentration ersetzt. Es wurden dreimal je 1,5 mL Probenlösung eingespritzt und jeweils für 45 Sekunden das Signal verfolgt. Die dreimalige Einspritzung diente der Entfernung jeglicher Spuren der vorherigen Lösung. Nur so konnte sichergestellt werden, dass die tatsächliche Konzentration der Lösung auch in der Messzelle vorlag. War bei der Lösungsmittelmessung eine temperaturbedingte Steigung zu beobachten, so sollte die gleiche Steigung auch bei jeder Probenlösung zu sehen sein. Nach der ersten Probenlösung wurde direkt mit der zweiten, nächsthöheren Probenkonzentration dreimal mit je 1,5 mL gespült. In der skizzierten Weise wurden nun alle sieben Probenkonzentrationen gemessen. Abschließend wurden dreimal je 1,5 mL Lösungsmittel eingespritzt; die letzte Lösungsmittelmessung wurde wie am Anfang 100 Sekunden lang beobachtet. Die zweite Lösungsmittelmessung sollte nun die gleiche Steigung zeigen wie die „Probenplateaus“ und das am Anfang aufgenommene Lösungsmittelplateau. Dies war bei den kurzen Messzeiten auch gewährleistet.

Eine wie oben beschriebene Messung dauert ca. 20 Minuten. Für diese Zeit kann ein linearer Temperaturverlauf angenommen werden. Optimal wäre jedoch ein durch Thermostatisierung kompensierter Temperatureffekt. Die diesbezüglich in Mainz gewonnenen Erfahrungen werden nun auch in Paderborn angewendet. Es sei auf die gute Übereinstimmung der an den verschiedenen Geräten gewonnenen Werte hingewiesen, die dafür sprechen, dass die Art und Weise der Messungen in Paderborn ebenfalls verlässliche Werte produzierte.

7.7 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

7.7.1 Allgemeines

Abbildung 7.6 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Instruments, dem D11 am Institut Laue – Langevin (ILL) in Grenoble. Über einen mechanischen

Geschwindigkeitsselektor wird die Wellenlänge der Neutronen eingestellt. Die Primärintensität ist wellenlängenabhängig. Die durchgeführten Messungen erfolgten hauptsächlich bei 6 Å. Über Neutronenleiter wird der Strahl kollimiert und zum Probenort geführt. Die Proben stehen in einem Autosampler mit 15 Stellplätzen. Der gesamte Autosampler ist auf 25 °C temperiert. Der Detektor befindet sich in einem evakuierten Rohr hinter den Proben. Er kann an jede beliebige Position in dem Rohr positioniert werden, woraus Detektor – Probenabstände zwischen 1,1 m und 36,7 m resultieren. Der Detektor ist mit ^3He gefüllt und hat eine Größe von 64 cm Höhe und 64 cm Breite bei einer Ortsauflösung von 1 cm in beiden Richtungen. Der detektierte Streuvektorbereich hängt nun sowohl vom Abstand Detektor – Probe als auch von den Detektordimensionen selber ab. Ein kleiner Abstand Detektor – Probe ergibt große q-Werte; ein großer Abstand Detektor – Probe ergibt kleine q-Werte. Ebenso ergeben Detektorbereiche in der Nähe des Primärstrahles, also in der Mitte des Detektors, kleine q-Werte und umgekehrt.

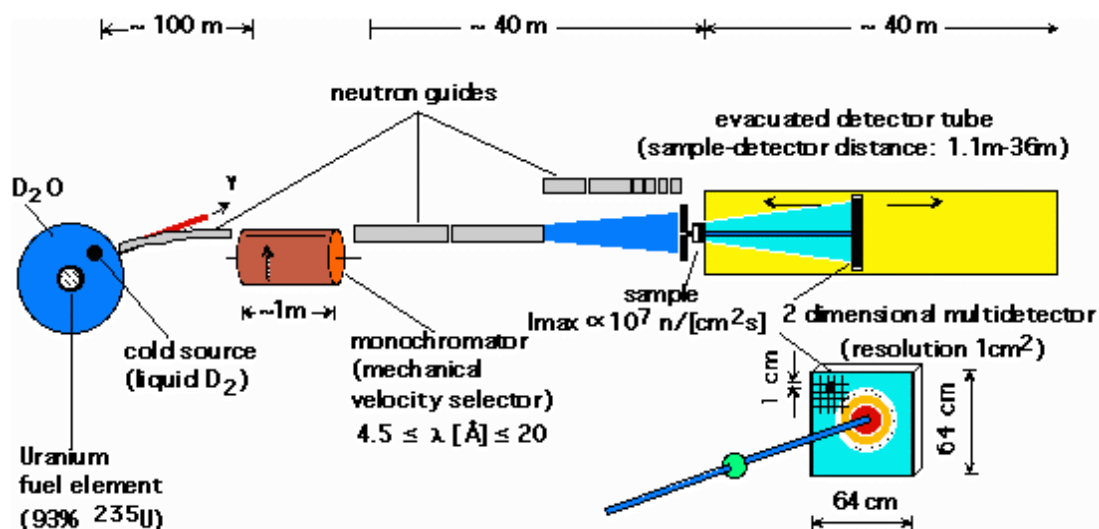


Abb. 7.6: Schemazeichnung des Instruments D11 am ILL. Die Zeichnung ist der Internetpräsentation [128] entnommen und daher nur in englischer Sprache verfügbar.

7.7.2 Durchführung der Messungen

Die Probenlösungen wurden in Küvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 5 mm und einer Breite von 25 mm gefüllt. Danach wurden die Küvetten mit Stopfen inklusive Teflondichtring verschlossen und mit Parafilm umwickelt. Bevor die befüllten

Küvetten in den Autosampler gestellt wurden, wurden sie auf die Spitze gestellt und leicht auf den Boden geklopft. Dadurch wurden kleine Luftblasen aus der Lösung entfernt.

Im Autosampler befanden sich neben den zu untersuchenden Probenlösungen das dazugehörige Lösungsmittel (NaCl und CaCl_2 in D_2O), Wasser als Standardsubstanz, Cadmium zur Ermittlung der Detektorempfindlichkeit, eine Leerküvette zur Ermittlung der Küvettenstreuung, reines D_2O , sowie Mischungen aus H_2O und D_2O . Letztere dienten zur Abschätzung des inkohärenten Untergrundes des Wasserstoff.

Die Messung des Wassers erfolgte nur bei einem Detektorabstand von 5 Metern. Hier ist die Berechnung absoluter Streuintensitäten möglich. Da die q-Bereiche der verschiedenen Detektorabstände deutlich miteinander überlappen, ist es ohne weiteres möglich, die bei anderen Detektorabständen gewonnenen Streukurven durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor auf die Streukurve des 5 m-Abstandes zu verschieben. Die Messungen der $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemische sowie des reinen D_2O , das als Lösungsmittel der Gemische gemessen wird, erfolgte nur bei einem Detektorabstand von 1,1 m und einer Wellenlänge von 4,51 Å.

Die eigentlichen Probenlösungen sowie das dazugehörige Lösungsmittel wurden bei einer Wellenlänge von 6 Å und bei Detektor – Probenabständen von 20 m, 10 m, 5 m und 2,5 m gemessen. Zu jeder befüllten Küvette erfolgte eine Transmissionsbestimmung.

7.8 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS)

7.8.1 Präparation der Kapillaren

Herkömmliche Küvetten, wie sie für die SLS/DLS oder die SANS verwendet werden, sind aufgrund ihrer großen Wandstärke für SAXS-Messungen nicht zu gebrauchen. Die Streuung des Siliziums ist sehr groß im Vergleich zur Streuung des Strontiums und würde letztere überdecken. Es ist daher unbedingt erforderlich, Probengefäße mit Wandstärken kleiner 0,5 mm zu benutzen. Aus diesem Grund werden kommerzielle runde Borosilikatklarglaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm benutzt (HILGENBERG GmbH, Malsfeld). Ein Innendurchmesser von 4 mm entspricht der fast optimalen zu durchstrahlenden Probenmenge für die

Sr-K-Kante bei 16.105 eV. Die Kapillaren wurden als Meterware geliefert und vom Glasbläser des Fachbereichs Chemie auf ca. 8 cm abgelängt und einseitig zugeschmolzen.

Nach einer Reinigung wurden je eine Kapillare mit der Probenlösung, die direkt aus der Lichtstreuküvette kam, dem Lösungsmittel mit gleicher Sr-Konzentration, sowie einer Probenlösung, die nicht mit Lichtstreuung charakterisiert wurde, befüllt. Das Verschließen der Kapillaren erforderte einige Übung, da aufgrund des geringen Druckes in der Probenkammer schon bei kleinen Undichtigkeiten die Lösung aus der Kapillare verdampfen würde.

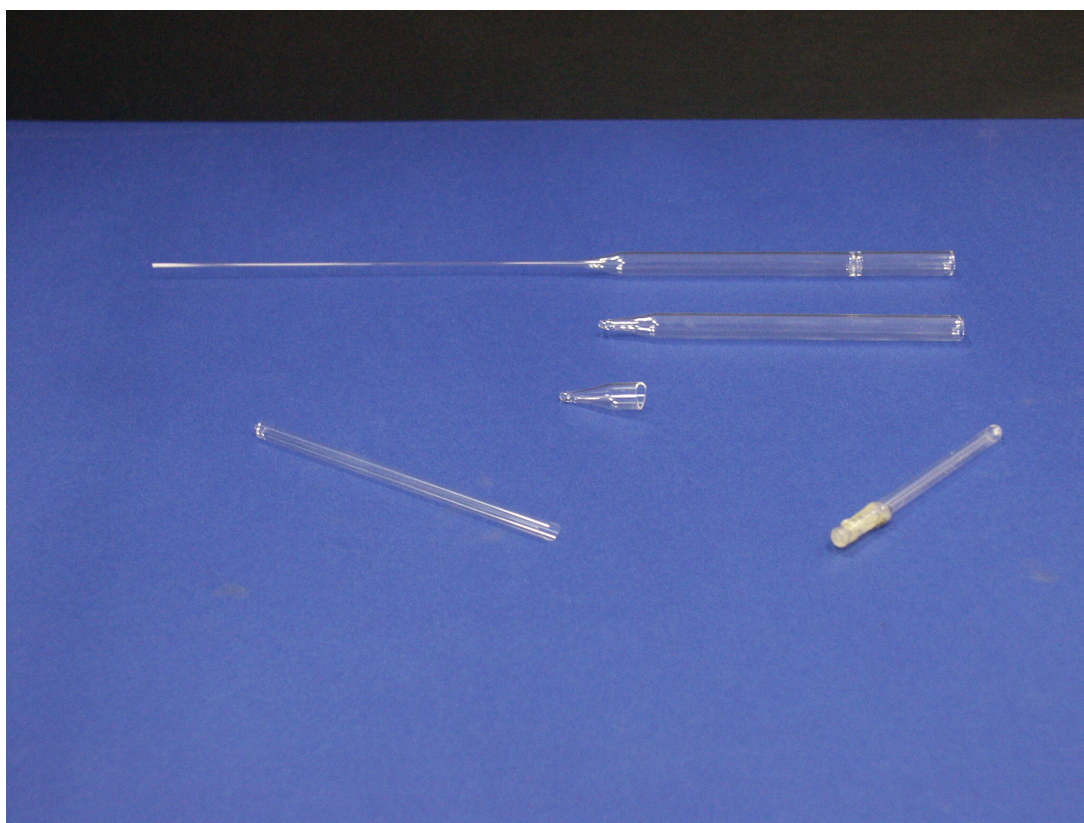


Abb. 7.7: Photographie der einseitig abgeschmolzenen Kapillare (vorne links) und der verschlossenen Kapillare (vorne rechts). Eine 230 mm Pasteurpipette (hinten) wird zuerst an der dünnen Seite abgesägt und durch Abschmelzen verschlossen (Mitte). Danach wird die andere Seite ebenfalls abgesägt 3. von hinten). Dieses Stück wird mit "UHU Sofort fest" umstrichen und vorsichtig in die Kapillare geschoben. Anschließend wird die Kapillare noch von außen bestrichen.

Zum Verschließen werden 230 mm lange Pasteurpipetten genommen und 2 cm sowohl unterhalb als auch oberhalb der Verbreiterung des Durchmessers abgesägt. Die dünne Seite wurde anschließend über einer Bunsenbrennerflamme zugeschmolzen. Dieses Stück hatte nun an einer Stelle einen Außendurchmesser von 4 mm und eignete sich

daher zum Verschluss der Kapillare. Das abgesägte Pipettenstück wurde dazu mit frisch angerührtem 2-Komponentenkleber "Uhu Sofort fest" mit einer Verarbeitungszeit von 2 Minuten umstrichen, und dann mit der dünnen abgeschmolzenen Seite zuerst vorsichtig in die Kapillare geschoben, ohne dass diese dabei zerbrach.

Während der Kleber aushärtete und damit die Küvette verschloss, wurde zusätzlich noch weiterer Kleber von außen um das Pipettenstück aufgetragen. Nach einer Aushärtungszeit von ca. 1 Stunde konnte die Kapillare auf den Probenhalter befestigt werden. Sie wurde wiederum mit 2-Komponentenkleber horizontal auf zwei Schrauben geklebt, die auf gleicher Höhe aus dem Probenhalter herausragen. Ein solcher Probenhalter kann bis zu fünf horizontal liegende Kapillaren senkrecht übereinander aufnehmen.

7.8.2 Beschreibung der Apparatur am HASYLAB

Die geringen Konzentrationen an Strontium lassen eine Messung mit normaler Röntgenstrahlung auch bei Verwendung sehr langer Messzeiten unmöglich erscheinen, daher ist die Verwendung von hochintensiver Synchrotronstrahlung erforderlich. Die Experimente werden am **Hamburger Synchrotronstrahlungslabor** (HASYLAB) am **Deutschen Elektronensynchrotron** (DESY) in Hamburg durchgeführt. Gemessen wird an der JUSIFA-Anlage (**J**ülich's **U**ser **D**edicated **S**mall-Angle **S**cattering **F**acility) des Instituts für Festkörperforschung (IFF) des Forschungszentrums Jülich. Die Anlage erhält die Primärstrahlung vom Elektronenspeicherring DORIS. Mit Hilfe von drei computer-gesteuerten Kreuzblenden wird der Primärstrahl auf einen Strahlquerschnitt zwischen 0,01 und 1 mm² kollimiert. Über einen Doppelkristallmonochromator wird die Energie eingestellt. Der zugängliche Energiebereich liegt zwischen ca. 5 und 35 keV. Charakteristisch für Röntgenstrahlung ist die enge Energieverteilung $\Delta E/E$ von nur ca. $2 \cdot 10^{-4}$ (vgl. Neutronenstrahlung: ca. 10 %). Die Monochromatoren sind zur Selektion einer Energie um ortsfeste Achsen drehbar; außerdem sind sie horizontal und vertikal verschiebbar. Durch die Verschiebbarkeit werden Schwankungen in der Strahllage kompensiert.

Der Primärstrahl wird zu der auf ca. 10^{-5} mbar evakuierten Probenkammer geführt. In ihr steht der Probenhalter, auf dem die Kapillaren (Probenlösungen plus Lösungsmittel plus Leerkapillare) befestigt sind. Bleibt der Druck in der Probenkammer in der Größenordnung von 10^{-5} mbar konstant, öffnet sich automatisch der Schieber, der die Probenkammer vom Detektionsrohr trennt. In ihm befindet sich der verkapselte Detek-

tor, der ein 2-dimensional ortsempfindlicher Drahtzähler mit einer Fenstergröße von 250 mm Durchmesser und einer Verzögerungszeit von etwa 270 nsec [129] ist. Er wird mit einem Gasgemisch aus 78% Argon, 20% Ethan und 2% Freon (R14) betrieben. Der Meßbereich beträgt etwa 180x180 mm.

Durch Versenken von Teilen des Detektionsrohres sind verschiedene Abstände des Detektors von der Probe zwischen 0,3 m und 3,42 m möglich. Die Messungen erfolgen bei einem Detektorabstand von 3,42 m. Die Abbildung 7.8 zeigt den schematischen Aufbau der JUSIFA.

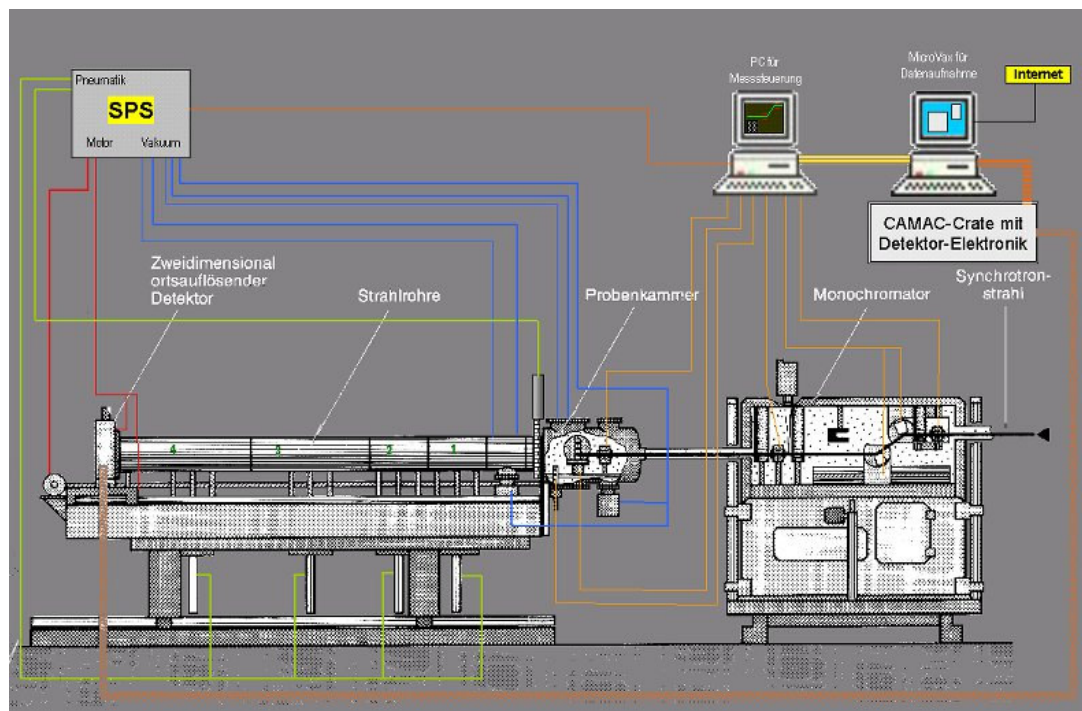


Abb. 7.8: Schematischer Aufbau der JUSIFA am HASYLAB/DESY in Hamburg [129].

7.8.3 Messreihenfolge

Die genaue Lage der Strontium – K-Kante wurde durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums von $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Die Kante ist definiert als die Stelle des steilsten Anstiegs. Sie wurde zu 16.210 eV bestimmt, liegt aber laut Literatur bei 16.105 eV. Über diese Messung erfolgte in der Auswertung die Kalibration der Energien, also die Umrechnung in absolute.

Anschließend wurden drei Energien ausgewählt: 15.507,3 eV, 16093,1 eV und 16105 eV. Die dritte Energie entsprach genau der Absorptionskante. Fluoreszenzbeiträge zur Streuenergie können ohne Probleme vernachlässigt werden, da die Strontiummenge in den Probenlösungen nur 1,5 mM betrug, i.e. 0,4 g/L bzw. bei einem Probenvolumen von 0,75 mL nur 0,3 mg in der Kapillare.

Bei jeder Energie wurden in folgender Reihenfolge der leere Strahl (1200 s), die Referenzprobe „glassy carbon“ (poröser „glasartiger“ Kohlenstoff) (300 s), das Lösungsmittel und die beiden Polymerlösungen (je 1800 s) gemessen, sowie zum Abschluss noch einmal die Referenzprobe „glassy carbon“ (120 s). Diese Messserie wurde mehrfach wiederholt und bei den drei Energien durchgeführt. Die Detektorempfindlichkeit wurde einmalig für den gesamten Messzeitraum über die Messung einer Zirkonfolie bestimmt.

8 Literaturverzeichnis

- 1 Rieger, J., Hädicke, E., Rau, I. U., Boeckh, D. *Tenside Surf. Det.* (1997) **34** 430
- 2 Satsuki, T.; Nagoh, Y.; Yoshimura, H. *Tenside Surf. Det.* (1998) **35** 60; *Tenside Surf. Det.* (1998) **35** 112
- 3 Rembaum, A. „Polyelectrolytes and their applications“, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1975)
- 4 Kaim, W., Schwederski, B. „Bioanorganische Chemie“, B. G. Teubner, Stuttgart (1991)
- 5 Khokhlov, A. R. *J. Phys. A: Math. Gen.* (1980) **13** 979
- 6 Kantor, Y.; Kardar, M. *Europhys. Lett.* (1994) **27** 643
- 7 Kantor, Y.; Kardar, M. *Phys. Rev. E* (1995) **51** 1299
- 8 Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M.; Obukhov, S. P. *Macromolecules* (1996) **29** 2974
- 9 Solis, F. J.; Olvera de la Cruz, M. *Macromolecules* (1998) **31** 5502
- 10 Micka, U.; Holm, C.; Kremer, K. *Langmuir* (1999) **15** 4033
- 11 Chodanowski, P.; Stoll, S. *J. Chem. Phys.* (1999) **111** 6069
- 12 Flory, P. J. „Principles of Polymer Chemistry“ Cornell University Press, Ithaca (1953)
- 13 Stuart, H. A. „Molekülstruktur“, Springer, Berlin (1967)
- 14 Yamakawa, H. „Modern Theory of Polymer Solutions“, Harper and Row, New York (1971)
- 15 Kuhn, W.; Kuhn, H. *Helv. Chim. Acta* (1943) **26** 1394
- 16 Kratky, O.; Porod, G. *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* (1949) **68** 1106
- 17 Benoit, H.; Doty, P. *J. Phys. Chem.* (1953) **57** 958
- 18 Oberthür, R. C. *Makromol. Chem.* (1978) **179** 2693
- 19 Elias, H.-G. „Makromoleküle“, Hüthig und Wepf, Heidelberg (1975)
- 20 Doi, M. „Introduction to Polymer Physics“, Clarendon Press, Oxford (1996)
- 21 Brostow, W.; Wolf, B. A. *Polymer Comm.* (1991) **32** 551
- 22 de Gennes, P.-G. „Scaling Concepts in Polymer Physics“, Cornell University Press, Ithaca NY (1979)
- 23 Debye, P.; Hückel, E. *Phys. Z.* (1923) **24** 185; *Phys. Z.* (1923) **24** 305
- 24 Schmitz, K. S. „Macroions in Solution and Colloidal Suspension“ VCH, New York (1993)

- 25 Schmitz, K. S. „An Overview of Polyelectrolytes“ in „Macroion Characterization: From Dilute Solution to Complex Fluids“, ed. by Schmitz, K. S., ACS Symposium Series (1994)
- 26 Wedler, G. „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, VCH, Weinheim (1987)
- 27 Manning, G. *J. Chem. Phys.* (1969) **51** 924; *J. Chem. Phys.* (1969) **51** 934
- 28 Manning, G. *Acc. Chem. Res.* (1979) **12** 443
- 29 Brown, W. (Ed.) „Light Scattering: Principles and Development“, Clarendon Press, Oxford (1996)
- 30 Huglin, M. B. (Ed.) „Light Scattering from Polymer Solutions“, Academic Press, London (1972)
- 31 Kratochvil, P. „Classical Light Scattering from Polymer Solutions“, Elsevier, Amsterdam (1987)
- 32 Wang, L.; Yu, H. *Macromolecules* (1988) **21** 3498
- 33 Debye, P. *Ann. Physik Leipzig* (1915) **46** 809
- 34 Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* (1948) **16** 1093
- 35 Berry, G. C. *J. Chem. Phys.* (1966) **44** 4550
- 36 Schweins, R. „Statische und dynamische Lichtstreuung an Lösungen von Salzen der Polyacrylsäure in Wasser“ Diplomarbeit, Universität Paderborn (1998)
- 37 Thienenkamp, S. „Charakterisierung von verfahrenstechnisch unterschiedlich hergestellten Polystyrolen“ Examensarbeit, Universität Paderborn (1999)
- 38 Brezesinski, G.; Mögel, H.-J. „Grenzflächen und Kolloide“, Spektrum Verlag, Heidelberg (1993)
- 39 Gerthsen, C.; Vogel, H. „Physik“, Springer, Berlin (1993)
- 40 Dörfler, H.-D. „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, VCH, Weinheim, (1994)
- 41 Berne, B. J.; Pecora, R. „Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics“, Dover Publications, Mineola, NY (2000)
- 42 Schulz-DuBois, E. O. „Photon Correlation“, Lecture given at Viana do Castelo, Portugal, July 23, 1984
- 43 Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* (1972) **57** 4814
- 44 Stockmayer, W. H.; Schmidt, M. *Pure Appl. Chem.* (1982) **54** 407
- 45 Stockmayer, W. H.; Schmidt, M. *Macromolecules* (1984) **17** 509
- 46 Burchard, W.; Schmidt, M.; Stockmayer, W. H. *Macromolecules* (1980) **13** 580; *Macromolecules* (1980) **13** 1265
- 47 Akcasu, A. Z.; Benmouna, M.; Han, C. C. *Polymer* (1980) **21** 866

- 48 Provencher, S. W. *Comp. Phys.* (1982) **27** 213; *Comp. Phys.* (1982) **27** 229
- 49 Schmitz, K. S. „An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules“, Academic Press, London (1993)
- 50 Einstein, A. *Ann. Physik Leipzig* (1905) **17** 549
- 51 Wu, C. *Colloid Polym. Sci.* (1993) **271** 947
- 52 Nordmeier, E.; Lechner, M. D. *Polymer Journal* (1989) **21** 623
- 53 Huber, K.; Bantle, S.; Lutz, P.; Burchard, W. *Macromolecules* (1985) **18** 1461
- 54 Schmidt, M. „Simultaneous static and dynamic light scattering: application to polymer structure analysis“, in Brown, W. (Ed.) „Dynamic Light Scattering: The method and some applications“, Clarendon Press, Oxford (1993)
- 55 Burchard, W.; Frank, M.; Michel, E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1996) **100** 807
- 56 Donnan, F. G. Z. *Elektrochem.* (1911) **17** 572
- 57 Brüßau, R.; Goetz, N.; Mächtle, W.; Stölting, J. *Tenside Surf. Det.* (1991) **28** 396
- 58 NFT GmbH „Handbuch des scannenden Refraktometers ScanRef monocolor“ (1999)
- 59 Laven, J.; van den Esker, M. W. J.; Vrij, A. *J. Polym. Sci.* (1975) **13** 443
- 60 Kato, T.; Tokuya, T.; Nozaki, T.; Takahashi, A. *Polymer* (1984) **25** 218
- 61 Hodgson, D. F.; Amis, E. J. *J. Chem. Phys.* (1991) **95** 7653
- 62 Burchard, W. „Static and Dynamic Light Scattering from Branched Polymers and Biopolymers“, in „Light Scattering from Polymers“, *Adv. Polym. Sci.* (1983) **48** 1
- 63 Takahashi, A.; Nagasawa, M. *J Am. Chem. Soc.* (1964) **86** 543
- 64 Takahashi, A.; Yamori, S.; Kagawa, I. *Kogyo Kagaku Zashi* (1962) **83** 14
- 65 Fujita, H. „Polymer Solutions“, Elsevier, Amsterdam (1990)
- 66 Odijk, T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1977) **15** 477
- 67 Odijk, T.; Houwaart, A. C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1978) **16** 627
- 68 Odijk, T. *Macromolecules* (1979) **10** 944
- 69 Skolnick, J.; Fixman, M. *Macromolecules* (1977) **10** 944
- 70 Ullner, M.; Woodward, C. E. *Macromolecules* (2002) **35** 1437
- 71 van Rijn, C. J. M.; Jesse, W.; de Bleijser, J.; Leyte, J. C. *J. Phys. Chem.* (1987) **91** 203
- 72 Inglés, S. E.; Katzenstein, A.; Schlenker, W.; Huber, K. *Langmuir* (2000) **16** 3010
- 73 Reed, W. F.; Ghosh, S.; Medjahdi, G.; François, J. *Macromolecules* (1991) **24** 6189

- 74 Ragnetti, M.; Geiser, D.; Höcker, H.; Oberthür, R. G. *Makromol. Chem.* (1985) **186** 1701
- 75 Bantle, S.; Schmidt, M.; Burchard, W. *Macromolecules* (1982) **15** 1604
- 76 Varma, B. K.; Fujita, H.; Takahashi, M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1984) **22** 1718
- 77 Yamakawa, H.; Tanaka, G. *J. Chem. Phys.* (1967) **47** 3991
- 78 Huber, K.; Stockmayer, W. H. *Macromolecules* (1987) **20** 1400
- 79 Eisenberg, H. *Acta Polym.* (1998) **49** 534
- 80 Park, I. H.; Wang, Q.-W.; Chu, B. *Macromolecules* (1987) **20** 1965
- 81 Kubota, K.; Fujishige, S.; Ando, I. *J. Phys. Chem.* (1990) **94** 5154
- 82 Meewes, M.; Ricka, J.; de Silva, M.; Nyffenegger, R.; Binkert, T. *Macromolecules* (1991) **24** 5811
- 83 Wu, C.; Zhou, S. *Macromolecules* (1995) **28** 5388; *Macromolecules* (1995) **28** 8381
- 84 Wang, X.; Quiu, X.; Wu, C. *Macromolecules* (1995) **31** 2972
- 85 Michaeli, I. *J. Polym. Sci.* (1960) **48** 291
- 86 Ikegami, A.; Imai, N. *J. Polym. Sci.* (1962) **56** 133
- 87 Narh, K. A.; Keller, A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (1993) **31** 231
- 88 Axelos, M. A. V.; Mestdagh, M. M.; François, J. *Macromolecules* (1994) **27** 6594
- 89 Sabbagh, I.; Delsanti, M. *Eur. Phys. J. E* (2000) **1** 75
- 90 Schweins, R.; Huber K. *Eur. Phys. J. E* (2001) **5** 117
- 91 Pochard, I.; Foissy, A.; Couchot, P. *Colloid Polym. Sci.* (1998) **276** 1088; *Colloid Polym. Sci.* (1999) **277** 818
- 92 Ludwig, H.; Loebel, K. H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1996) **100** 863
- 93 Lord Rayleigh *Philos. Mag.* (1882) **14** 184
- 94 Schiessel, H. *Macromolecules* (1999) **32** 5673
- 95 Kuznetsov, Y. A.; Timoshenko, E. G.; Dawson, K. A. *J. Chem. Phys.* (1995) **103** 4807
- 96 Aseyev, V. O.; Klenin, S. I.; Tenhu, H.; Grillo, I.; Geissler, E. *Macromolecules* (2001) **34** 3706
- 97 Lee, M-Y; Green, M. M.; Mikes, F.; Morawetz, H. *Macromolecules* (2002) **35** 4216
- 98 Heitz, C.; Rawiso, M.; François, J. *Polymer* (1999) **40** 1637
- 99 Wall, F. T.; Drenan, J. W. *J. Polym. Sci.* (1951) **7** 83

- 100 Wall, F. T.; Drenan, J. W.; Hatfield, M. R.; Painter, C. L. *J. Chem. Phys.* (1951) **19** 585
- 101 Flory, P. J.; Osterheld, J. E. *J. Phys. Chem.* (1954) **58** 653
- 102 Orofino, T. A.; Flory, P. J. *J. Phys. Chem.* (1959) **63** 283
- 103 Huber, K. *J. Phys. Chem.* (1993) **97** 9825
- 104 Ragnetti, M.; Oberthür, R. C. *Colloid Polym. Sci.* (1986) **264** 32
- 105 Khan, M. O.; Mel'nikov, S. M.; Jönsson, B. *Macromolecules* (1999) **32** 8836
- 106 Ragnetti, M. Dissertation, Universität Mainz (1984)
- 107 Ghosh, R. E.; Egelhaaf, S. U.; Rennie, A. R. „A Computing Guide for Small-Angle Scattering Experiments“, ILL Grenoble ILL98GH14T (1998)
- 108 Gröhn, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* (2000) **33** 5938
- 109 Williams, C.E.; Nierlich, M.; Cotton, J.P.; Jannink, G.; Boué, F.; Daoud, M.; Farnoux, B.; Picot, C.; deGennes, P.G.; Rinaudo, M.; Moan, M.; Wolff, C. *J. de Physique* (1979) **40** 701
- 110 Guinier, A.; Fournet, G. „Small Angle Scattering of X-Rays“, John Wiley, London (1955)
- 111 Benoit, H. C.; Higgins, J. „Polymers and Neutron Scattering“, Clarendon Press, Oxford (1994)
- 112 Porod, G. *Kolloid-Z.* (1951) **124** 83; *Kolloid-Z.* (1952) **125** 51
- 113 Porod, G. in Glatter, O.; Kratky, O. „Small Angle X-ray Scattering“, Academic Press, London (1982)
- 114 Williams, C. E. „Contrast variation in X-ray and neutron scattering“, in Lindner, P.; Zemb, Th. „Neutron, X-ray and Light Scattering“, Elsevier, Amsterdam (1991)
- 115 James, R. W. „The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays“, G. Bell and sons Ltd., London (1965)
- 116 Hodaue, J.-L.; Favre-Nicolin, V.; Bos, S.; Renevier, H.; Lorenzo, E.; Berar, J.-F. *Chem. Rev.* (2001) **101** 1843
- 117 Guillaume, B.; Ballauff, M.; Goerigk, G.; Wittemann, M.; Rehahn, M. *Colloid Polym. Sci.* (2001) **279** 829
- 118 de Robillard, Q.; Guo, X.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Goerigk, G. *Macromol. Symp.* (2001) **164** 81
- 119 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

- 120 Goerigk, G.; Williamson, D. L. *J. Non-Cryst. Solids* (2001) **281** 181
- 121 Goerigk, G. pers. Mitteilung
- 122 Sabbagh, I.; Delsanti, M.; Lesieur, P. *Eur. Phys. J. B* (1999) **12** 253
- 123 Hermans Jr., J.; Hermans, J. J. *J. Phys. Chem.* (1958) **62** 1543
- 124 Burchard, W.; Kajiwara, K. *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1970) **316** 185
- 125 Pedersen, J. S. *Adv. Colloid Interface Sci.* (1997) **70** 171
- 126 Takashima, K.; Nakae, K.; Shibata, M.; Yamakawa, H. *Macromolecules* (1974) **7** 641
- 127 Schätzel, K. *Appl. Phys. B* (1987) **42** 193
- 128 <http://www.ill.fr/YellowBook/D11/>
- 129 <http://www.desy.de/~jusifa>
- 130 Gradshteyn, I. S.; Ryzhik, I. M. „Table of Integrals, Series, and Products“, Academic Press, London (1990)
- 131 „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, System-Nr. 21 (Natrium), VCH, Weinheim (1973)
- 132 „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, CRC Press, Boca Raton (1993-1994)

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

SLS		Statische Lichtstreuung
DLS		Dynamische Lichtstreuung
PDI		Polydispersitätsindex
z		Kopplungsparameter (Gl. 2.10)
SANS		Small Angle Neutron Scattering
SAXS		Small Angle X-Ray Scattering
ASAXS		Anomalous Small Angle X-Ray Scattering
NaPA		Natriumsalz der Polyacrylsäure
NaCl		Natriumchlorid
c^*	[g/L]	Überlappungskonzentration
M	[mol/L]	Abkürzung für molare Konzentrationen
q^2	[1/m ²]	Streuvektor
D_0	[m ² /s]	Auf c und q gleich 0 extrapolierter translatorischer Diffusionskoeffizient
D_Z	[m ² /s]	Apparenter Diffusionskoeffizient
$(\partial n / \partial c)$	[mL/g]	Brechungsindexinkrement, Streukontrast
η	[Pa s]	Viskosität
k_B	[J/K]	BOLTZMANN-Konstante
λ	[nm]	Wellenlänge
M_n	[g/mol]	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	[g/mol]	Massenmittleres Molekulargewicht
n	[-]	Brechungsindex
N_A	[1/mol]	AVOGADRO-Zahl
R_g	[nm]	Trägheitsradius, aus der SLS
R_h	[nm]	Hydrodynamischer Radius, aus der DLS
ρ	[-]	Struktursensitiver Parameter
β	[-]	„excluded volume“-Parameter

9.2 Berechnung von ρ -Werten polydisperser Kugeln

Bei polydispersen Kugeln muss der Gyrationradius S durch die Wurzel des z-mittleren quadratischen Wertes R_g ersetzt werden:

$$R_g = \langle S^2 \rangle_z^{0.5} = \sqrt{\frac{\int_0^\infty w(M) \cdot M \cdot S^2 \cdot dM}{\int_0^\infty w(M) \cdot M \cdot dM}} \quad (9.1)$$

Der hydrodynamische Radius R_h ist durch den z-mittleren Diffusionskoeffizienten gegeben. Letzterer ist proportional zum inversen STOKES-EINSTEIN – Radius R_{SE} einer monodispersen Kugel:

$$R_h = \frac{1}{\left\langle \frac{1}{R_{SE}} \right\rangle_z} = \frac{\int_0^\infty w(M) \cdot M \cdot dM}{\int_0^\infty w(M) \cdot M \cdot R_{SE}^{-1} \cdot dM} \quad (9.2)$$

In den Gleichungen 9.1 und 9.2 bezeichnet M das Molekulargewicht einer monodispersen Partikelfraktion und $w(M)$ die Gewichtsfraktion einer SCHULZ-ZIMM – Verteilungsfunktion von Molekulargewichten der Partikel:

$$w(M) = \frac{y^{z+1}}{\Gamma(z+1)} \cdot M^z \cdot e^{-yM} \quad (9.3)$$

mit Γ als Gammafunktion und z als Polydispersitätsindex, der mit dem gewichtsmittleren M_w und zahlenmittleren Molekulargewicht M_n wie folgt zusammenhängt:

$$\frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{1}{z} \quad (9.4)$$

Der Parameter y ist definiert als:

$$y = \frac{z+1}{M_w} \quad (9.5)$$

Für homogene Kugeln kann M durch das Kugelvolumen ersetzt werden, basierend auf dem Gyrationradius:

$$M \propto V = \frac{4 \cdot \pi}{3 \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{5}}\right)^3} \cdot S^3 \quad (9.6)$$

und dem STOKES-EINSTEIN – Radius:

$$M \propto V = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R_{SE}^3 \quad (9.7)$$

Daraus resultiert für den ρ -Parameter einer polydispersen Probe:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (9.8)$$

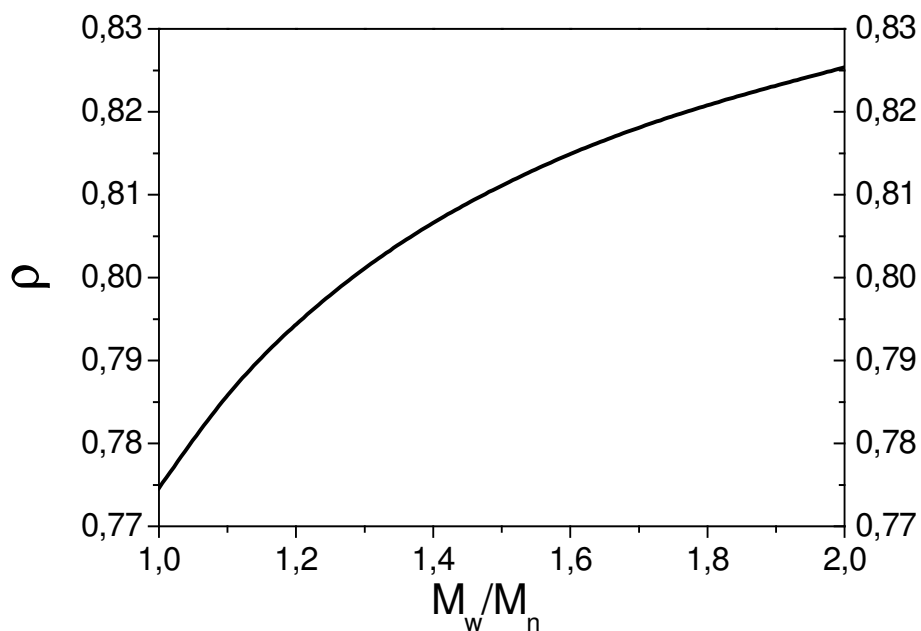


Abb. 9.1: Abhängigkeit des struktursensitiven Parameters ρ von der Polydispersität M_w/M_n .

Die Abbildung 9.1 zeigt ρ in Abhängigkeit von M_w/M_n für Kugeln. Eine monodisperse Kugel weist für ρ einen Wert von 0,775 auf. Die verwendeten Proben haben eine zertifizierte Polydispersität von 1,5 bis 1,6 bzw. eine aus der DLS ermittelte Polydispersität von 1,2. Dies entspricht in jedem Fall ρ -Werten, die kleiner als 0,81 sind.

9.3 Berechnung polydispenser Kugelformfaktoren

Unter Annahme einer SCHULZ-ZIMM-Verteilung zur Gewichtung der einzelnen Fraktionen $w(M)$ ist der Formfaktor $P(q)$ gegeben als

$$P(q) = \frac{\int_A^B w(M) \cdot M \cdot KFF_m \, dM}{\int_A^B w(M) \cdot M \, dM} \quad (9.9)$$

mit dem Formfaktor einer Kugel

$$KFF_m = \left[\frac{3}{(q \cdot R)^3} \cdot [\sin(q \cdot R) - q \cdot R \cdot \cos(q \cdot R)] \right]^2 \quad (9.10)$$

Für homogene Kugeln gilt, dass die Masse proportional zum Volumen ist ($V \sim R_h^3$). Die Gewichtungsfunktion $w(M)$ wird zu $w(V)$

$$w(V) = \frac{y^{z+1}}{\Gamma(z+1)} \cdot V^z \cdot \exp(-y \cdot V) \quad (9.11)$$

mit

$$y = \frac{z+1}{V_w} \quad (9.12)$$

Die Berechnung des Formfaktors erfolgt in 3 Schritten. Als erstes wird iterativ zu einem gemessenen hydrodynamisch effektiven Radius R_h analog zu Gl. 9.2 das ge-

wichtsmittlere Volumen V_w einer Radienverteilung mit einem $z = 5$ berechnet. Im zweiten Schritt wird die Verteilungsfunktion gegen den Radius aufgetragen. Mit zunehmender Polydispersität wird die Verteilung breiter. Bei einer Polydispersität von 1,2 fällt die Verteilungsfunktion schnell ab, so dass es nicht erforderlich ist, als Integrationsgrenzen in Gleichung 9.9 Null und unendlich zu wählen. Die Integrationsgrenzen werden so gewählt, dass ca. 99 % der Fläche unter der Kurve erfasst werden. Danach wird in einem dritten Schritt der Formfaktor nach Gleichung 9.9 berechnet.

9.4 Ableitung des Formfaktors einer Perlenkette

Nachfolgend wird die Umformung und Berechnung der Ausdrücke für die Streubeiträge RSS, RKK und RSK präsentiert. Den Ausdruck für den jeweiligen Streubeitrag erhält man nach Multiplikation der jeweiligen Doppelsummen nach Gleichung 5.2 mit den jeweiligen Streuamplituden.

9.4.1 Korrelation Kugel – Kugel

Die Doppelsumme (Gl. 5.2) lässt sich schreiben als

$$\sum_{j=0}^M \sum_{i=0}^M v^{i-j} = \sum_{i=0}^M v^0 + \sum_{j=0}^M \sum_{j \neq i=0}^M v^{i-j} \quad (9.13)$$

mit der Kugelanzahl M und

$$v = \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} \quad (9.14)$$

Die Einfachsumme ist der Selbstterm, d. h. es wird eine Kugel mit sich selbst korreliert, dementsprechend ist der Exponent 0. Sie hat als Resultat M . Die Doppelsumme mit den verbleibenden Summengliedern kann in eine Einfachsumme transformiert werden [124]

$$\sum_{j=0}^M \sum_{j \neq i=0}^M v^{i-j} = 2 \cdot \sum_{n=1}^{M-1} (M-n) \cdot v^n \quad (9.15)$$

Die Laufzahl der Einfachsumme n entspricht dem Betrag $(i-j)$. Das Glied $(M-n)$ in der Einfachsumme gibt die Häufigkeit der einzelnen Summenglieder an. Die Umformung der Einfachsumme findet man im GRADSHTEYN [130]

$$\sum_{K=0}^{M-1} (a + K \cdot r) \cdot q^K = \frac{a - [a + (M-1) \cdot r] \cdot q^M}{1-q} + \frac{r \cdot q \cdot [1 - q^{M-1}]}{(1-q)^2} \quad (9.16)$$

mit K als n , a als M und r als -1 . Die Einfachsumme aus Gl. 9.15 hat folglich die Lösung

$$\sum_{K=0}^{M-1} (a + K \cdot r) \cdot q^K = \sum_{K=1}^{M-1} (a + K \cdot r) \cdot q^K + a \cdot q^0 \quad (9.17)$$

Einsetzen in Gl. 9.13 liefert als Ergebnis

$$\sum_{n=1}^{M-1} (M-n) \cdot v^M = \frac{M - [M + (M-1) \cdot (-1)] \cdot v^M}{1-v} - \frac{v[1 - v^{M-1}]}{(1-v)^2} - M \quad (9.18)$$

Nach Umformung resultiert

$$2 \left[\frac{M}{1-v} - \frac{M}{2} - \frac{1-v^M}{(1-v)^2} \cdot v \right] \quad (9.19)$$

9.4.2 Korrelation Stäbchen – Stäbchen

Der Selbstterm der Korrelationen Stäbchen – Stäbchen [123] mit dem Exponenten 0 lautet

$$2N \left(AS - \frac{2}{(q \cdot L)^2} \cdot \left(\sin \left(\frac{q \cdot L}{2} \right) \right)^2 \right) \quad (9.20)$$

Die verbleibenden Terme der Doppelsumme können in die folgende Einfachsumme überführt werden.

$$2 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \cdot \gamma^{n-1} \equiv \frac{2}{\nu} \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \cdot \gamma^n \quad (9.21)$$

Die Lösung ergibt sich nach GRADSHTEYN [130] gemäß Gleichung 9.16 zu

$$2 \cdot \left[\frac{N}{1-\gamma} - \frac{1-\gamma^N}{(1-\gamma)^2} \right] \quad (9.22)$$

γ ist – im Gegensatz zu ν , welches von R abhängt - abhängig von der Stäbchenlänge L_{ges} !

9.4.3 Korrelation Stäbchen – Kugel

Die Doppelsumme aller Korrelationen mit $N = M-1$ Stäbchen und M Kugeln lautet

$$\sum_{n=1}^M \sum_{m=1}^{M-1} \gamma^\alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = \begin{cases} |m-n-1| & \text{für } m > n \\ |m-n| & \text{für } n \geq m \end{cases} \quad (9.23)$$

Sie lässt sich in die folgende Einfachsumme überführen

$$2 \cdot \sum_{\alpha=0}^{M-2} [(M-1)-\alpha] \cdot \gamma^\alpha \quad (9.24)$$

wobei der Term $[(M-1)-\alpha]$ die Häufigkeit der einzelnen Summenglieder angibt. Unter Verwendung von Gleichung 9.16 ergibt sich die Lösung der Einfachsumme zu

$$\sum_{K=0}^{M-2} (a + K \cdot r) \cdot q^K = \sum_{K=0}^{M-1} (a + K \cdot r) \cdot q^K - \llbracket a + (M-1) \cdot r \rrbracket \cdot q^{N-1} \quad (9.25)$$

Nach einigen Umformungen ergibt sich die Lösung von Gleichung 9.23 zu

$$2 \cdot \left[\frac{M-1}{1-\nu} - \frac{\nu - \nu^M}{(1-\nu)^2} \right] \quad (9.26)$$

9.5 Ergebnisse der Messungen in 0,1 M und 1,5 M NaCl-Lösung

Tab. 9.1: Ergebnisse der Messungen in 0,1 M NaCl-Lösung. M_w wurde mit einem dn/dc von 0,1670 mL/g berechnet.

Hersteller	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ	A_2 [mol mL/g ²]	k_D [cm ³ /g]
PSS	73.000	17,8	8,7	2,05	0,00241	88,9
PSS	90.000	20,6	9	2,29	0,00235	169,4
PSS	113.000	21,5	12,7	1,70	0,00156	189,7
PSS	174.000	27,2	15	1,81	0,00191	201,5
Polysciences	491.000	49,4	25	1,98	0,00143	304,7
PSS	575.000	64,3	33	1,95	8,70E-4	203
<i>Polysciences PA1</i>	<i>950.000</i>	83,2	43	<i>1,93</i>	<i>0,00112</i>	<i>479,9</i>
PSS	2.390.000	156,7	77	2,04	6,39E-4	998
<i>Polysciences PA2</i>	<i>3.300.000</i>	<i>150</i>	<i>79</i>	<i>1,90</i>	<i>6,56E-4</i>	<i>1073</i>

Tab. 9.2: Ergebnisse der Messungen in 1,5 M NaCl-Lösung. M_w wurde mit einem dn/dc von 0,1346 mL/g berechnet.

Hersteller	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ	A_2 [mol mL/g ²]	k_D [cm ³ /g]
PSS	171.000	19,2	12	1,60	1,24E-4	0,0
Polysciences	473.000	27	17,5	1,54	7,77E-5	-42,2
PSS	700.000	44	25,8	1,71	2,99E-6	-171,9
<i>Polysciences PA1</i>	<i>907.000</i>	<i>49,3</i>	<i>29</i>	<i>1,70</i>	<i>9,23E-5</i>	<i>-120,3</i>
PSS	2.610.000	78,4	49	1,60	5,64E-5	-249,1
<i>Polysciences PA2</i>	<i>3.150.000</i>	<i>80,7</i>	<i>52</i>	<i>1,55</i>	<i>5,27E-6</i>	<i>-122,7</i>

Tab. 9.3: Ergebnisse der Messungen von PA2 als Funktion des NaCl-Gehalts. Die A_2 -Werte wurden mit salzabhängig extrapolierten Streukontrasten berechnet.

[NaCl] [mol/L]	$(dn/dc)_u$ [mol mL/g ²]	A_2 [mol mL/g ²]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ
0,1	0,1670	6,56E-4	150	79	1,90
0,25	0,1608	3,924E-4	122,6	66	1,86
0,5	0,1520	1,479E-4	101,1	60	1,69
0,75	0,1450	1,895E-4	92,5	54	1,71
1,0	0,1398	1,313E-4	82,2	50	1,64
1,5	0,1346	5,27E-6	80,7	52	1,55

Anmerkung: Das RAYLEIGH-Verhältnis von Toluol bei 298,15 K beträgt für die verwendete Anlage $2,737E-5 \text{ cm}^{-1}$.

9.6 Zusammenstellung der gemessenen Brechungsindexinkremente

Tab. 9.4: Zusammenstellung der Brechungsindexinkrementergebnisse in 0,1 M NaCl-Lösung in Paderborn (PB) bei 543,5 nm und Mainz(MZ) bei 543,5 nm und 633 nm.

M_w [g/mol]	dn/dc ± Fehler [mL/g] nach Dialyse	dn/dc ± Fehler [mL/g] ohne Dialyse
174.000 (PB)	0,1682 ± 0,00602	0,1716 ± 0,00178
491.000 (PB)	0,1669 ± 0,00188	0,1745 ± 0,00560
3.300.000 (PB)	0,1667 ± 0,01184	0,1748 ± 0,00272
3.300.000 (MZ 543,5 nm)	0,1663	0,1840
3.300.000 (MZ 633 nm)	0,1665	

Tab. 9.5: Zusammenstellung der Brechungsindexinkrementergebnisse in 1,5 M NaCl-Lösung in Paderborn (PB) bei 543,5 nm und Mainz(MZ) bei 543,5 nm und 633 nm.

M_w [g/mol]	dn/dc ± Fehler [mL/g] nach Dialyse	dn/dc ± Fehler [mL/g] ohne Dialyse
171.000 (PB)	0,1468 ± 0,0291	
473.000 (PB)	0,1431 ± 0,01809	0,1782 ± 0,01821
907.000 (PB)	0,1203 ± 0,0065	0,1568 ± 0,00453
3.300.000 (PB)	0,1365 ± 0,02401	0,1624 ± 0,00843
390.000 (MZ 543,5 nm)	0,1311	
390.000 (MZ 633 nm)	0,1303	
3.300.000 (MZ 543 nm)	0,1404	

Anmerkung:

Die Auswertung in Mainz erlaubt keine automatische Angabe eines Messfehlers.

9.7 Wichtige Konstanten

Tab. 9.6: Brechungsindizes und Viskositäten einiger Natriumchlorid-Lösungen für 25 °C.

[NaCl] / M	Brechungsindex	Viskosität /μPas
0,01	1,335668	947,71
0,1	1,33627	955,98
0,25	1,337868	969,71
0,5	1,3402065	991,677
0,75	1,34262	1015,76
1,0	1,344743	1038,75
1,5	1,349701	1084,73

Anmerkungen:

Sämtliche Brechungsindizes gelten für 25 °C. Die Brechungsindizes wurden durch Extrapolation der von GMELIN [131] tabellierten Werte auf 532 nm erhalten.

Sämtliche Viskositäten gelten für 25 °C. Die relativen Viskositäten, bezogen auf die von Wasser, sind durch Extrapolation der von GMELIN [131] tabellierten Werte berechnet. Die Umrechnung in absolute Viskositäten erfolgte unter Bezugnahme auf die Viskosität von Wasser bei 25 °C, die laut "CRC Handbook" [132] 947,07 μ Pas beträgt .

9.8 Neutronen-Streulängen und Streuquerschnitte der in den Proben enthaltenen Isotope

Tab. 9.7: Kohärente und inkohärente Streulängen und Streuquerschnitte nach BÉE [132].

Isotop	Streulängen b [10^{-15} m]		Streuquerschnitte σ [barn]	
	kohärent	inkohärent	kohärent	inkohärent
^1H	-3,7423	25,217	1,7599	81,67
^2D	6,674	4,033	5,597	2,04
C	6,6484		5,554	0,001
O	5,805		4,235	0
Na	3,63	3,59	1,66	1,62
^{35}Cl	11,6	6,0	17,08	4,5
^{37}Cl	3,08	0,02	1,19	0,0001
Ca	4,90		3,02	0,03

Anmerkung:

Der kohärente Streuquerschnitt [132] ist definiert als

$$\sigma_{koh} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (9.27)$$

und hat die Dimension 10^{-24} cm², die barn abgekürzt wird. Er gilt für „gebundene“ Atome.

Der inkohärente Streuquerschnitt [132] ist definiert als

$$\sigma_{inkoh} = 4\pi [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2] \quad (9.28)$$