

UNTERSUCHUNGEN AN KOLLOID-POLYMER-GEMISCHEN IM PROTEIN- UND KOLLOID-LIMIT

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

von Diplom-Chemiker

Thomas Kramer

aus Bielefeld

Paderborn 2005

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2002 bis Januar 2005 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Huber im Fachgebiet Physikalische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften (vormals Fachbereich 13, Chemie und Chemietechnik) der Universität Paderborn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Huber
2. Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Marsmann

Die Arbeit wurde eingereicht am: 26.01.2005

Tag der mündlichen Prüfung: 01.03.2005

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Klaus Huber** für die interessante Themenstellung, die intensive Betreuung, zahlreiche anregende Diskussionen und die Freiheit, eigene Ideen verwirklichen zu können.

Bei Herrn **Prof. Dr. Heinrich Marsmann** bedanke ich mich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** sei gedankt für die finanzielle Förderung des Projekts (Nr. HU-807/5-1).

Des Weiteren möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn **PD Dr. Michael Maskos** und Frau **Stephanie Scholz** für die Kooperation bei der Synthese von Polyorganosiloxanen.
- Herrn **Dr. Ralf Schweins** für sein Engagement bei den Neutronenstreumessungen und in der gemeinsamen Zeit in Paderborn.
- Herrn **Dr. Thorsten Röder** für die intensive Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kolloidsynthese.
- Herrn **Thomas Witte** für viele Diskussionen und Hilfen bei Berechnungen.
- Frau **Gisela Jünnemann** für die stete Bereitschaft, mich bei der Laborarbeit zu unterstützen.
- den (ehemaligen) Auszubildenden Frau **Marlene McLoone**, Herrn **Stephan Tölle**, Frau **Sarah Elsharey**, Herrn **Christoph Kreß** und Herrn **Lukas Kurtze** für die unermüdliche Hilfe bei Synthesen und Analysen.
- Herrn **Simon Dörner**, Herrn **Dietmar Gehle**, Herrn **Jens Krüger** und Herrn **Dr. Tobias Schulte** für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit im Studium.
- allen **Mitarbeiterinnen** und **Mitarbeitern** der Physikalischen Chemie für das hervorragende Arbeitsklima und die freundschaftliche Atmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Systeme	5
2.1 Übersicht der untersuchten Kolloide	5
2.1.1 Silsesquioxane (Radius ungefähr 0,7 nm)	5
2.1.2 Mori-Partikel (Radius ungefähr 3 nm)	7
2.1.3 Polyorganosiloxane (Radien von 5 bis 30 nm)	9
2.1.4 Mikrolatizes (Radien von 10 bis 40 nm)	10
2.1.5 Stöber-Kolloide (Radien von 80 bis 250 nm)	13
2.2 Methoden zur Charakterisierung von Kolloiden und Polymerketten	14
2.2.1 Die Lichtstreuung	14
2.2.2 Viskositometrische Untersuchungen	16
3 Zugang zu kontrastfreien Kolloid-Lösungsmittel-Systemen	17
3.1 Vorgehensweise bei der Charakterisierung von Kolloid-Polymer-Gemischen	17
3.2 Auswahl literaturbekannter isorefraktiver Systeme	20
3.3 Resultate für die unterschiedlichen Kolloide	21
3.3.1 Mikrolatizes: PMMA-, PEMA-, PCyHMA- und PS-Kolloide	21
3.3.2 Silsesquioxane, Mori-Partikel, Polyorganosiloxane und Stöber-Kolloide	26
3.4 Gegenüberstellung der verschiedenen Systeme	29
4 Untersuchungen an PS-Ketten in Kolloidlösungen im Protein-Limit	31
4.1 Allgemeine Betrachtung zum Protein-Limit	31
4.1.1 Theoretische Einführung	31
4.1.2 Vorbemerkungen zu den Untersuchungen	32
4.2 Silsesquioxane als Kolloide	33
4.2.1 Viskositometrische Untersuchungen	34
4.2.2 Statische und Dynamische Lichtstreuung	39
4.2.3 Neutronenkleinwinkelstreuung	46
4.2.4 Visuelle Aufnahme von Phasendiagrammen	48
4.3 Mori-Partikel als Kolloide	51

4.3.1	Viskosimetrische Untersuchungen	52
4.3.2	Statische und Dynamische Lichtstreuung	52
4.4	Polyorganosiloxane als Kolloide	56
4.4.1	Statische und Dynamische Lichtstreuung	57
4.5	Mikrolatizes als Kolloide	58
4.5.1	Statische und Dynamische Lichtstreuung	58
4.5.2	Neutronenkleinwinkelstreuung	63
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Protein-Limit	72
5	Der A_2-Wert von Kolloiden in Polymerkettenlösungen im Kolloid-Limit	77
5.1	Allgemeine Betrachtungen zum Kolloid-Limit	77
5.2	Voraussetzungen zur Messung von A_2 -Werten an Kolloiden	81
5.3	Auswahl geeigneter Systeme	86
5.4	Resultate der A_2 -Wert Bestimmung	91
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Kolloid-Limit	94
6	Zusammenfassung und Ausblick	97
7	Experimenteller Teil: Messmethoden, Datenevaluierung, Synthesen	101
7.1	Verwendete Messmethoden, Apparaturen und Datenevaluierung	101
7.1.1	Statische und Dynamische Lichtstreuung (SLS/DLS)	101
7.1.1.1	Grundlagen und Auswertung der SLS	101
7.1.1.2	Grundlagen und Auswertung der DLS	106
7.1.1.3	Kombinierte Lichtstreuung	111
7.1.1.4	Verwendete Lichtstreuapparatur	112
7.1.1.5	Probenpräparation	113
7.1.2	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	115
7.1.2.1	Instrument D11 am ILL	116
7.1.2.2	Durchführung der Messungen	117
7.1.2.3	Auswertung der Messungen	118
7.1.3	Viskosimetrie	120
7.1.3.1	Verwendete Geräte - Durchführung der Messung	120
7.1.3.2	Auswertung	120
7.1.4	Dichtebestimmung	121
7.1.5	Brechungsindexinkrementmessung	122
7.1.5.1	Funktionsprinzip des ScanRef	122
7.1.5.2	Praktische Durchführung	124
7.1.6	Gefriertrocknung	125
7.1.7	Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie	125
7.1.8	Aufnahme von Phasendiagrammen	126
7.2	Kolloid-Synthesen	126

7.2.1	Silsesquioxane	126
7.2.2	Mori-Partikel	126
7.2.3	Polyorganosiloxane	128
7.2.4	Mikrolatizes	130
7.2.5	Stöber-Kolloide	132
7.3	Charakteristika der eingesetzten Polymerketten	133
A	Anhang	135
A.1	Charakteristische Daten der untersuchten Proben	135
A.1.1	Streulängen und Streuquerschnitte	135
A.1.2	Parameter kolloidfreier Lösungsmittel-(gemische)	136
A.1.3	Dichten und Viskositäten von Kolloidlösungen	137
A.1.3.1	Silsesquioxanlösungen	137
A.1.3.2	Mori-Partikellösungen	138
A.1.3.3	Polyorganosiloxanlösungen	138
A.1.3.4	Acrylatkolloidlösungen	139
A.1.4	Viskosimetrie an PS-Ketten	139
A.1.4.1	PS-2,4M in Silsesquioxanlösungen	139
A.1.4.2	PS-2,4M in Mori-Partikellösungen	140
A.1.4.3	MARK-HOUWINK-Parameter	140
A.2	Abkürzungsverzeichnis	141
A.2.1	Untersuchungsmethoden	141
A.2.2	Chemikalien/Kolloide	141
A.2.3	Sonstiges	141
A.2.4	Ausgewählte Formelzeichen	142
A.3	Formfaktoren einiger Polymerstrukturen	143
Literaturverzeichnis		145

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten von Mischungen aus Kolloiden und Polymerketten. Solche Mischungen treten in der Natur und in technischen Anwendungen in vielfältiger Weise auf. So werden beispielsweise Farbstoffdispersionen durch Zusätze von Polymerketten gegen eine zu rasche Sedimentation stabilisiert. Auch in der Nahrungsmittelindustrie sind Entmischungen zu vermeiden. Hier tauchen Kolloid-Polymer-Gemische in Form von Proteinen (Kolloiden) und Polysacchariden (Polymerketten) auf [1]. Andere Anwendungen nutzen eine gezielt herbeigeführte Phasentrennung aus. Zur Strukturaufklärung von Proteinen mittels Röntgenbeugung ist nach wie vor eine Kristallisation unerlässlich. Diese kann durch Zusatz von Polymerketten induziert werden. Die Zugabe von Polymerketten zu Proteinmischungen kann auch zu einer gezielten Proteintrennung genutzt werden [2]. Im Cytoplasma der Zellen treten ebenfalls Kolloid-Polymer-Mischungen in Form von Proteinen und Polynukleinsäuren auf. Dort werden hohe Polymerkettenkonzentrationen als Ursache für eine Phasenseparation diskutiert [3]. Die Beispiele verdeutlichen das Interesse an einem grundlegenden Verständnis des Verhaltens solcher Mischungen. Die in der Natur und auch in der Industrie vorkommenden Mischungen sind sehr komplex. Daher soll anhand von Modellsystemen mit gezielt einstellbaren Parametern –wie Teilchengrößen, Oberflächeneigenschaften– das Verhalten von Kolloid-Polymer-Mischungen untersucht werden.

Ein entscheidender Parameter zur Beschreibung von Kolloid-Polymer-Gemischen ist das Größenverhältnis vom Trägheitsradius (s. Kapitel 7.1.1) der Polymerkette R_g zum Kolloidradius R_C . Es werden zwei Fälle unterschieden: Sind die Polymerketten im Vergleich zu den Kolloiden klein, ist also $R_g/R_C \ll 1$, wird dies als *Kolloid-Limit* bezeichnet. Der umgekehrte Fall $R_g/R_C \gg 1$ besteht aus großen Polymerketten und kleinen Kolloiden. In Anlehnung an biologische Systeme, in welchen häufig kleine Proteine die Rolle der Kolloide übernehmen, stellen Mischungen mit diesem Größenverhältnis das *Protein-Limit* dar.

Die ersten theoretischen Betrachtungen des Kolloid-Limits stammen aus den fünfziger Jahren von ASAKURA und OOSAWA [4, 5]. Das AO-Modell veranschaulicht, wie kurze Polymerketten eine effektive Anziehung der Kolloide bewirken. Dies ist als so genannte Verdrängungsfällung bekannt. Für das Protein-Limit wurden erst in jüngerer Zeit Vorhersagen bezüglich des Verhaltens der Polymerketten getroffen. So wird von ODIJK [6] und VAN DER SCHOOT [7] eine Verkleinerung der Kettendimension in Gegenwart kleiner Kolloide erwartet. Die in Überzahl vorliegenden Kolloide gewinnen durch eine Verkleinerung der Kettendimension neues Lösemittelvolumen und somit Entropie. Der Entropieverlust der Polymerketten wird dadurch mehr als kompensiert, so dass die Gesamtentropie des Systems zunimmt.

In beiden Grenzgebieten wurden im Rahmen der Arbeit Untersuchungen durchgeführt; die Fragestellungen sind aber verschieden. So ist im Kolloid-Limit die durch die Polymerketten induzierte Veränderung im Wechselwirkungspotenzial zwischen den Kolloiden von Interesse. Das Wechselwirkungspotenzial zeigt sich experimentell im zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 . Ein Ziel der Arbeit ist es demnach, den A_2 -Wert der Kolloide in Gegenwart kleiner Polymerketten zu verfolgen. Als Messmethode eignet sich hier die statische Lichtstreuung. Die gezielte Beeinflussung der Kristallisationsneigung von Kolloiden spielt zum Beispiel bei der Darstellung photonischer Kristalle [8] eine Rolle. Im Protein-Limit steht die Struktur der Polymerkette im Vordergrund. In diesem bislang erst theoretisch bearbeitetem Gebiet werden die ersten experimentellen Strukturuntersuchungen an Polymerketten in Gegenwart von kleinen Kolloiden durchgeführt. Hierzu wurden Lichtstreuexperimente, Neutronenkleinwinkelstreuung und Viskositätsmessungen durchgeführt.

Eine Herausforderung bei der Charakterisierung von Kolloid-Polymer-Gemischen liegt darin, dass nur eine der beiden Komponenten unter dem Einfluss der anderen beobachtet werden soll. Es muss also gelingen, die nicht zu untersuchende Komponente für die jeweilige Messmethode „unsichtbar“ werden zu lassen. In der Lichtstreuung gelingt dies, indem der Brechungsindex des Lösungsmittels dem des Polymeren angepasst wird (sog. Isorefraktivität). So wurden bereits in den achtziger Jahren binäre Gemische aus chemisch unterschiedlichen Polymerketten untersucht, wobei eine Polymerkettenkomponente selektiv ausgeblendet wurde [9, 10]. Allerdings wurden dort verdünnte Lösungen betrachtet. Im Rahmen der Arbeit werden basierend auf literaturbekannten isorefraktiven Systemen neue Kolloid-Lösungsmittel-Systeme entwickelt, und bezüglich ihres Grades an Isorefraktivität untereinander verglichen und beurteilt. In der Neutronenstreuung gelingt ein Ausblenden durch Ausnutzen des Kontrasts zwischen deuterierten und hydrierten Materialien. Durch geschickte Kombination der Materialart, werden so unterschiedliche Strukturen sichtbar.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

In *Kapitel 2* werden die eingesetzten Kolloidsysteme und die verwendeten Messmethoden vorgestellt. Hierbei wird auf die Besonderheiten bei den Kolloidsynthesen hingewiesen, und ein möglicher Einsatz der Kolloide in Kolloid-Polymer-Gemischen evaluiert. Sämtliche Kolloide wurden selber synthetisiert; die Polymerketten hingegen wurden von kommerziellen Anbietern bezogen.

Kapitel 3 stellt die Etablierung kontrastfreier Kolloid-Lösungsmittel-Systeme vor.

Diese beiden Kapitel bilden die Basis für die folgenden zwei Kapitel, da die Kolloidsysteme in kontrastfreien oder schwach streuenden Lösungsmitteln in Kolloid-Polymer-Gemischen eingesetzt werden.

In *Kapitel 4* werden die Untersuchungen zum Protein-Limit erläutert. Da hier die Struktur der Polymerkette in Gegenwart unterschiedlicher Kolloidkonzentrationen verfolgt werden soll, gilt es, die Kolloide selektiv auszublenden. Die Resultate aus Licht- und Neutronenstreuung, Viskosität und Phasendiagrammen werden dabei diskutiert. Die Unterkapitel sind nach unterschiedlichen Kolloidsystemen mit ansteigender Kolloidgröße geordnet.

Kapitel 5 enthält die Experimente zum Kolloid-Limit. Da die Kolloide beobachtet werden, müssen die Polymerketten ausgeblendet werden. Die für Kolloide in *Kapitel 3* etablierten Systeme werden auf die Polymerketten übertragen.

Kapitel 6 fasst den Hauptteil zusammen und bietet einen Ausblick.

Kapitel 7 beschreibt alle Informationen und Details zu den verwendeten Messmethoden und zu den durchgeführten Synthesen.

Kapitel 2

Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Systeme

2.1 Übersicht der untersuchten Kolloide

Es existiert eine Vielzahl an sehr unterschiedlichen kolloidalen Systemen, von denen nur einige wenige hier eingesetzt wurden. Die Auswahl wurde einerseits nach dem zugänglichen Größenbereich und andererseits nach einem potenziellen Einsatz in Kolloid-Polymer-Gemischen getroffen. Da hier ungeladene Polymerketten mittels Lichtstreuung in organischen Lösungsmitteln untersucht werden sollen, scheiden alle metallischen Kolloide (bsp. Au, Pt) und alle Kolloide mit einem sehr hohen Brechungsindex (AgCl [11], CaCO₃ [12]) von vornherein aus. Für diese Kolloide gibt es keine gängigen organischen Lösungsmittel mit identischem Brechungsindex. Die Verwendung wässriger Systeme wurde im Rahmen der Arbeit nicht näher betrachtet. Hier besteht die Möglichkeit auf fluorierte Kolloide [13, 14], die einen ähnlichen Brechungsindex wie Wasser besitzen, und wasserlösliche Polymerketten zurückzugreifen.

Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Kolloide werden nun kurz vorgestellt. Neben einer Einführung in deren Synthesen sollen die Kolloide voneinander abgegrenzt und ihre Vor- und Nachteile im Einsatz in Kolloid-Polymer-Gemischen aufgezeigt werden. Die detaillierten Synthesen sind im Experimentellen Teil beschrieben.

2.1.1 Silsesquioxane (Radius ungefähr 0,7 nm)

Der Name Silsesquioxan weist auf ein Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff von Si/O = 1,5 im Molekül hin. Die Struktur der Moleküle ist käfigartig, wobei eine große Variation an Größe und Form der Moleküle besteht. Allein die Geometrie ermöglicht eine Unterscheidung zwischen einerseits geschlossenen und geöffneten Käfigen und andererseits der

Anzahl an Siliciumatomen im Gerüst. Die Chemie unterscheidet dann noch nach dem Substitutionsmuster an den Käfigecken.

Das hier verwendete Octa-(n-propyl)-silsesquioxanmoleköl –im Rahmen der Arbeit einfach als Silsesquioxan oder SILS bezeichnet– ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Synthese gelingt durch saure Hydrolyse und anschließender Kondensation von n-Propyltrichlorsilan in Methanol bei großer Verdünnung [15, 16, 17].

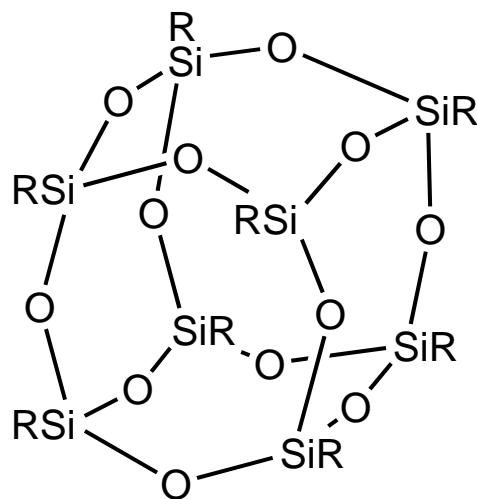


Abbildung 2.1: Struktur einer Käfigverbindung mit der allgemeinen Formel $(RSiO_{1,5})_8$. Die im Rahmen der Arbeit eingesetzte Verbindung besitzt n-Propylreste an den Käfigecken und wird als Silsesquioxan oder SILS bezeichnet.

Im Vergleich zu den anderen verwendeten Kolloiden zeichnet sich das SILS-Moleköl durch einige Punkte besonders aus:

- Das hochsymmetrische Moleköl kann in erster Näherung als Kugel betrachtet werden.
- Die Größe des Moleküls liegt in der Größenordnung einer KUHNSchen Segmentlänge von Polystyrol. Eine ähnliche Größenordnung wird in theoretischen Überlegungen zum Protein-Limit angenommen [7].
- Die relativ einfache Synthese ermöglicht den Zugang zu größeren Mengen.
- Massen- und Größenverteilung der Moleküle ist im Gegensatz zu allen anderen Kolloiden perfekt monodispers.
- Die erstaunlich hohe Löslichkeit der Verbindung erlaubt es, sehr große Volumenbrüche in Kolloid-Polymer-Gemischen zu realisieren.

Das Molekül ist allerdings bereits so klein, dass es nur noch etwa eine Größenordnung größer als ein Lösemittelmolekül ist.

2.1.2 Mori-Partikel (Radius ungefähr 3 nm)

Die Kondensation eines mehrfach hydroxyfunktionalisierten Silans erlaubt den Zugang zu diesen kleinen Partikeln. Die Synthese wurde von MORI, MÜLLER und KLEE et al. entwickelt [18, 19, 20] und ist in Abbildung 2.2 schematisch wiedergegeben.

Ein aminfunktionalisiertes Silan addiert an zwei Glycidolmoleküle, wobei ein Silan mit vier Hydroxygruppen entsteht. Eine Reaktionskontrolle ist durch die ^{13}C -NMR Spektroskopie gegeben, mit deren Hilfe sich sehr gut erkennen lässt, ob die Reaktionsmischung abreagiert hat (Abbildung 7.8, Seite 127). Anschließend wird das synthetisierte Silan durch eine sauer katalysierte Reaktion in Methanol hydrolysiert und kondensiert.

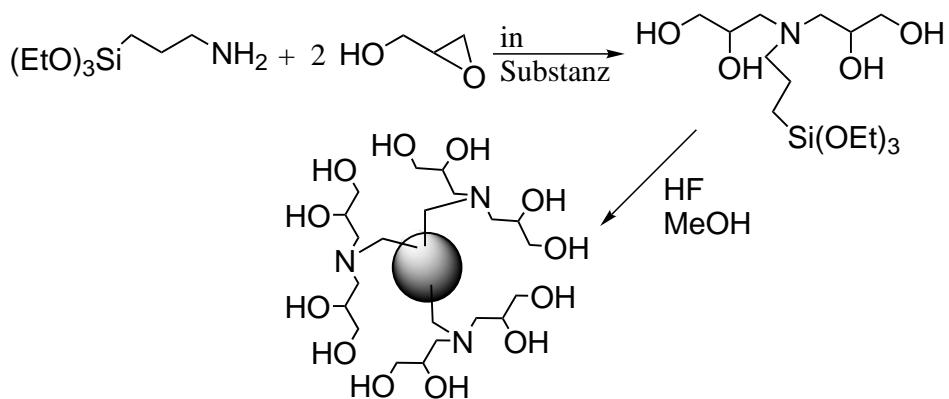


Abbildung 2.2: Skizze zur Synthese der Mori-Partikel. Zuerst wird in Substanz das funktionalierte Silan erzeugt, welches unter sauren Bedingungen zu kleinen hydrophilen Partikeln kondensiert [18, 19, 20].

Die Mori-Partikel zeigen allerdings einige Besonderheiten:

- Die Größenverteilung der Partikel ist sehr breit. Direkt nach der Kondensation können mittels DLS Untersuchungen zwei unterschiedlich schnelle diffusive Moden detektiert werden. Die schnellere stammt von den gewünschten Mori-Partikeln, eine langsame re stammt von einigen wenigen Aggregaten der Mori-Partikel. Diese werden durch Zentrifugieren entfernt. Danach durchgeführte DLS Untersuchungen zeigen nur eine Mode mit einer Verteilung zwischen 0,5 und 5 nm an. In Abbildung 2.3 sind die zwei CONTIN-Analysen (s. Kapitel Lichtstreuung 7.1.1) der Korrelationsfunktionen vor und nach dem Zentrifugieren gezeigt.

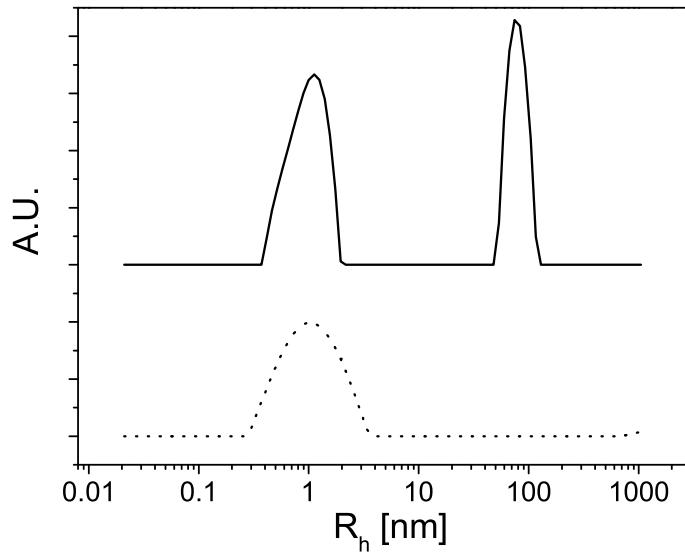


Abbildung 2.3: CONTIN-Analyse (s. Kapitel Lichtstreuung 7.1.1) von 2 Korrelationsfunktionen der Mori-Partikel (Ansatz Nr. 5) in DMF vor dem Zentrifugieren (—) und nach dem Zentrifugieren (···). Der Streuwinkel ist in beiden Fällen 30° . Die Diffusionskoeffizienten sind nach STOKES-EINSTEIN in hydrodynamisch effektive Radien R_h umgerechnet worden. Durch die Zentrifugation gelingt es, die großen Partikel zu entfernen. Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.

- Die Teilchen besitzen wahrscheinlich keine ideale Kugelform, daher auch die Bezeichnung „Partikel“. Die genaue Teilchenform ist wegen des enormen Größenunterschieds zur Polymerkette bedeutungslos.
- Die Löslichkeit der Partikel in organischen Lösungsmitteln ist sehr eingeschränkt. Versuche, die Oberfläche nachträglich mit einem hydrophoben Reagenz zu beschichten und so die Löslichkeit in organischen Medien zu erhöhen, sind fehlgeschlagen. Einzig Dimethylformamid kommt für Untersuchungen mit Polystyrolketten in Frage.
- Die Synthese bringt es mit sich, dass die Partikel in Methanol vorliegen. Wird bis zur trockenen Substanz eingeengt, so kondensieren die Partikel untereinander. Ebenso gelingt auch keine Gefriertrocknung aus Wasser. Auch Eintrocknen eines definierten Lösungsvolumen scheidet aus, da nicht sichergestellt werden kann, wann das Lösungsmittel entfernt ist. Anlegen eines Unterdrucks führt zur Zersetzung der Partikel. Eine absolute Konzentrationsangabe wird so unmöglich. Deshalb werden die Partikel so weit wie möglich von Methanol befreit, und die zurückbleibende hochviskose Masse direkt in Dimethylformamid aufgenommen. Werden die Partikel in Kolloid-Polymer-Gemischen eingesetzt, so können die Ergebnisse nur innerhalb eines Ansatzes direkt

verglichen werden. Die Ansätze werden daher nummeriert und bei den entsprechenden Messungen vermerkt.

- Die Suspensionen sind nicht lagerstabil und müssen innerhalb weniger Tage verwendet werden.

Dennoch rechtfertigt der durch diese Partikel zugängliche Größenbereich, der zwischen den Silsesquioxanen und den Mikrolatizes liegt, die Synthese und den Einsatz in Kolloid-Polymer-Gemischen.

Eine Analyse über die genaue chemische Struktur der Teilchen wurde von KLEE et al. und MÜLLER et al. durchgeführt [19]. Es deutet sich eine gewisse Verwandschaft zu den Silsesquioxanen an.

2.1.3 Polyorganosiloxane (Radien von 5 bis 30 nm)

Die von SCHMIDT und MASKOS et al. [21, 22, 23] entwickelte Synthesetechnik erlaubt es, kleine Kolloide auf SiO₂-Basis zu erhalten. Wie bei der Mikroemulsionspolymerisation für organische Monomere wird auch hier ein Tensid (Benzethoniumchlorid) verwendet. In Abbildung 2.4 ist die Synthese schematisch wiedergegeben. Die Größe der Kolloide lässt sich über die Gesamtmenge an zugegebenen Monomeren (Silanen) steuern. Die Zugabe der Monomere kann auch sequentiell erfolgen, so dass Kolloide unterschiedlicher Radien aus einem Ansatz erhalten werden können. Eine weitere Variante ist der Einsatz von bifunktionellen Monomeren. Durch die Wahl des Verhältnisses trifunktioneller zu bifunktioneller Monomere lassen sich die Eigenschaften der Kolloide beeinflussen.

Grob skizziert verläuft die Synthese folgendermaßen: In Gegenwart des Tensids hydrolysiert und kondensiert das Silan zu kleinen ladungsstabilisierten Kolloiden. Um die Kolloide trocknen und danach wieder molekulardispers redispergieren zu können, muss die reaktive Oberfläche abgesättigt werden. Dies geschieht durch Zugabe eines monofunktionellen Silans. Allerdings reagieren in Wasser nicht alle Oberflächengruppen ab. Erst der Übergang von Wasser in Toluol und der Einsatz des hochreaktiven Hexamethyldisilazans erlauben es, annähernd alle Gruppen abzusättigen. Die Kolloide sind nun sterisch gegen Aggregation geschützt und können getrocknet werden. Eine Lagerung der Kolloide sollte jedoch in Toluol erfolgen, da es bei längeren Aufbewahrungszeiten als Trockensubstanz doch zu einer Aggregatbildung kommen kann.

Prinzipiell ist die Synthesemethode so flexibel, dass der Brechungsindex der Kolloide durch Wahl des Silans oder einer Mischung verschiedener Silane an ein Lösungsmittel angepasst werden kann. Die synthetisierbaren Mengen sind allerdings nicht so groß wie beispielsweise bei der Mikroemulsionspolymerisation, was den synthetischen Aufwand erheblich erhöht.

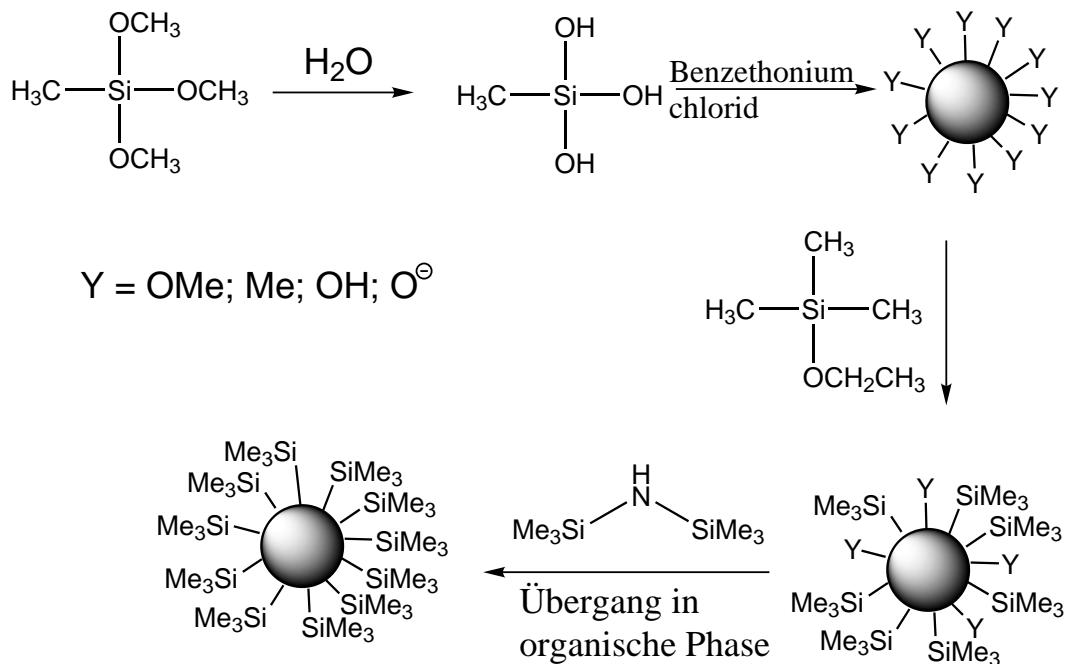


Abbildung 2.4: Übersicht über die verschiedenen Schritte bei der Synthese der Polyorganosiloxane. Nach Hydrolyse und Kondensation werden die reaktiven Gruppen auf der Oberfläche mit einem monofunktionellen Silan teilweise abgesättigt. Erst der Übergang in die organische Phase ermöglicht ein annähernd vollständiges Absättigen der Oberfläche.

Gegenüber den Mikrolatizes (s. Kapitel 2.1.4) zeichnen sich die Polyorganosiloxane durch zwei Eigenschaften aus:

- Die Kolloide zeigen eher das Verhalten harter Kugeln als das von Mikrogelen. Ihre Struktur ist dichter.
- Die Proben sind sehr eng verteilt synthetisierbar.

Diesen Vorteilen, die für einen Einsatz in Kolloid-Polymer-Gemischen sprechen, steht die aufwändige Synthese mit geringen Ausbeuten entgegen.

2.1.4 Mikrolatizes (Radien von 10 bis 40 nm)

Mikrolatizes organischer Polymere wie Polystyrol oder Polymethylmethacrylat sind über die Mikroemulsionspolymerisation zugänglich. Ein sehr hoher Tensideinsatz erzwingt hierbei die kleinen Strukturen. Entwickelt wurde das Verfahren von ANTONIETTI et al. [24] hauptsächlich für Polystyrole. Weitere Arbeiten zur Synthese von Polystyrollatizes durch Mikroemulsionspolymerisation wurden von CANDAU et al. [25] und EL-AASSER et al. [26] vorgestellt.

Allen Methoden gemein ist die Verwendung von Micellen in Wasser als Reaktionsort der Polymerisation. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Aufbau. Die Konzentration an Tensid

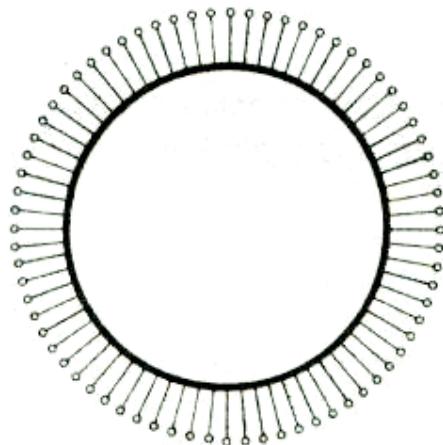


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Micelle mit Monomerkern. Im Inneren der Micelle liegt eine hydrophobe Umgebung vor, so dass sich hier die wasserunlöslichen Monomere und der Initiator einlagern. Anschließende Polymerisation stabilisiert die erzeugte Geometrie.

muss während der Synthese höher als die kritische Micellbildungskonstante gewählt werden [27]. Monomere wie Styrol sind hydrophob und lösen sich nur schlecht in Wasser. Innerhalb der Micellen aber, wo sich die unpolaren Reste des Tensids befinden, sind die Monomere gut löslich. Neben den Monomeren wird ein hydrophober Initiator eingesetzt, der sich ebenfalls in die Micellen einlagert. Durch Erzeugung eines hohen Schergefäßes mittels eines Hochgeschwindigkeitsrührers, bilden sich in der Emulsion annähernd monodisperse kleine Micellen, gefüllt mit Monomer und Initiator. Indem die Polymerisation initiiert wird, gelingt es, die Emulsion auszuhärten. Die Kolloide werden anschließend in Methanol ausgefällt.

Die Größe der gebildeten Teilchen hängt von Parametern wie

- der Menge des Tensids im Vergleich zur Gesamtmonomermenge
- der Stärke des Schergefäßes
- der Initiatorkonzentration
- der Art der Initiierung der Polymerisation: i) thermisch oder ii) photochemisch ab.

Da fast das gesamte Tensid in Form dieser Micellen vorliegt, lässt sich die Größe der Micelle aus dem Verhältnis von Tensid zu Gesamtmonomermenge errechnen. WU et al. [28, 29] und ANTONIETTI et al. [24] haben diesen Zusammenhang experimentell belegt. Die Berechnung und Vorhersagbarkeit der Größe treffen am besten auf Polystyrolatizes zu. Für Polymethylmethacrylat besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Tensidmenge

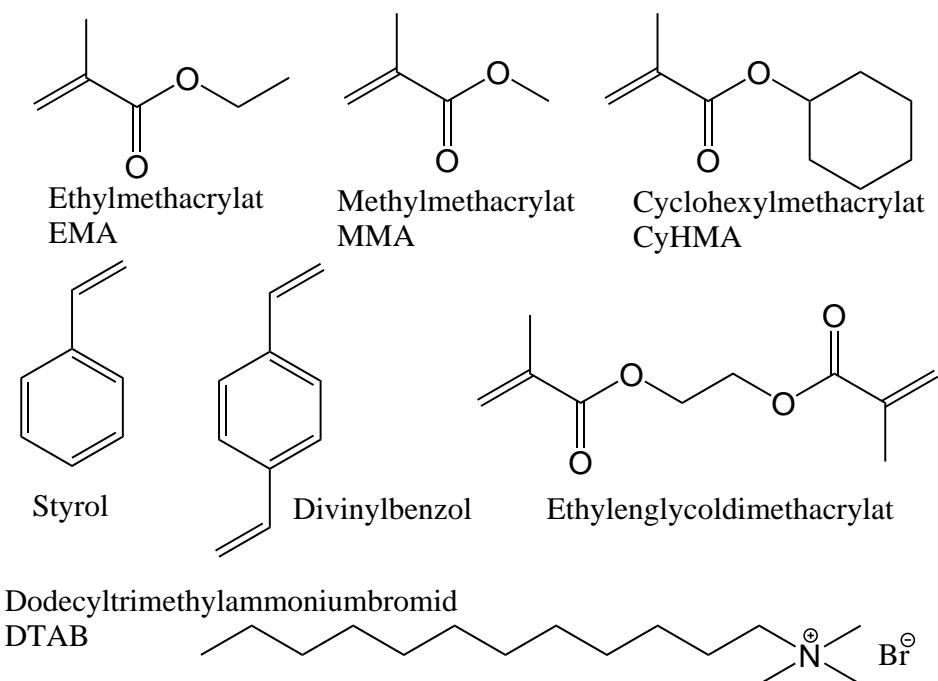


Abbildung 2.6: Übersicht über die verwendeten Chemikalien zur Synthese von Mikrolatizes.

und der Teilchengröße. Vermutlich ist der Mechanismus durch die höhere Löslichkeit der Acrylatmonomere in Wasser anders als bei Styrol.

Dass die synthetisierten Kolloide sich wie Kugeln verhalten, kann unter anderem an der Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Radius gezeigt werden. Für ideale harte Kugeln mit homogener DichteVerteilung sollte die Molmasse mit der dritten Potenz des Radius ansteigen. Dieses Verhalten konnte für die Mikrolatizes aus unterschiedlichen Monomeren gezeigt werden [30]. Damit die Kolloide sich in organischen Lösungsmitteln nicht in Einzelstränge auflösen, muss dem Hauptmonomer ein chemisch verwandter Vernetzer zugesetzt werden. In Abbildung 2.6 sind die für die Mikroemulsionspolymerisation eingesetzten Chemikalien aufgelistet.

Gegenüber den anderen Kolloiden zeichnen sich die Mikrolatizes durch eine robuste Synthese aus, die auch größere Mengen von einigen Gramm pro Ansatz zulässt. Zudem ist eine Variation des Brechungsindex durch unterschiedliche Monomere möglich. Der Grad der Vernetzung ist innerhalb gewisser Grenzen einstellbar; auch hier lässt es die Synthese zu, das Monomergemisch zu variieren.

2.1.5 Stöber-Kolloide (Radien von 80 bis 250 nm)

Bereits 1968 veröffentlichten STÖBER et al. ihre Arbeit zur Synthese sphärischer Partikel basierend auf SiO_2 [31]. Es handelt sich hierbei um eine Hydrolyse mit anschließender Kondensation eines Silans -hier Tetraethoxysilan- unter Ammoniakkatalyse. Schematisch ist der Verlauf in Abbildung 2.7 wiedergegeben.

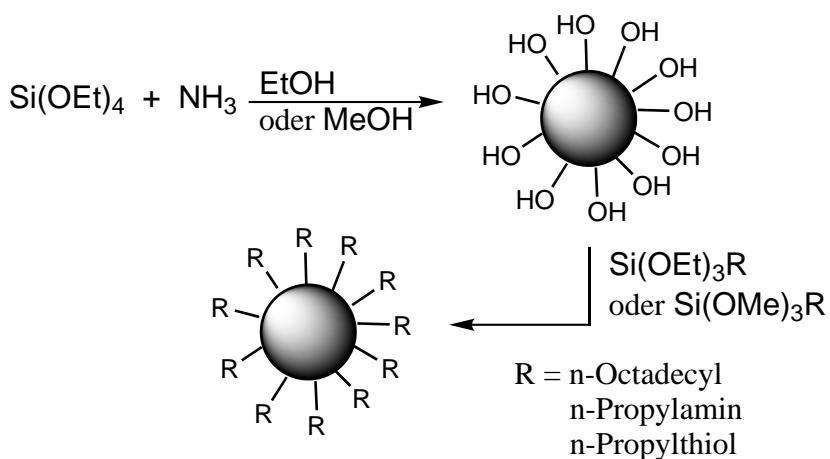


Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf zur Synthese von Stöber-Kolloiden. Unter Ammoniakkatalyse hydrolysiert und kondensiert das Silan zu sphärischen Teilchen. In einem zweiten Schritt kann die Oberfläche modifiziert werden.

Die Radien lassen sich durch Wahl des Lösungsmittels grob beeinflussen. So liefert Methanol mit Radien um 80 bis 150 nm durchweg kleinere Partikel als Ethanol. Auch die Konzentrationen der anderen Reaktanden beeinflussen die Größe der gebildeten Teilchen. Die gebildeten Kolloide sind während und nach der Synthese ladungsstabilisiert, da sich an der Oberfläche OH- bzw. O⁻- Gruppen befinden. Diese Kolloide können nach dem Eintrocknen nicht wieder molekulardispers gelöst werden, da die Kolloide über die freien Hydroxygruppen untereinander kondensieren. Abhilfe schafft hier eine Oberflächenmodifikation der Kolloide. Hierzu wird ein Silan eingesetzt, dass neben den kondensierbaren Gruppen auch noch eine lange Alkylkette trägt. Die Kolloide sind anschließend sterisch gegen interpartikuläre Kondensation stabilisiert.

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, relativ große, engverteilte Kolloide zu synthetisieren. Die daraus resultierende sehr große Molmasse erschwert ein Ausblenden der Kolloide in der Lichtstreuung und damit einen Einsatz in Kolloid-Polymer-Gemischen. In der Literatur wurde diese Art von Kolloiden bereits vielfältig eingesetzt, um Kolloid-Polymer-Gemische im Kolloid-Limit zu untersuchen [32, 33, 34]. Allerdings wurden häufig Phasendiagramme durch visuellen Eindruck der Lösungen erhalten, wo Reststreubeiträge anders als in der Lichtstreuung ohne Bedeutung waren.

2.2 Methoden zur Charakterisierung von Kolloiden und Polymerketten

Im Folgenden werden die angewendeten Messmethoden zur Charakterisierung von Kolloiden und Polymerketten in Lösung kurz vorgestellt, wobei die resultierenden Messgrößen eingeführt werden.

2.2.1 Die Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist eine geeignete Methode zur Analyse dieser Substanzen. Allgemein wird die Streuung des Lichts durch Unterschiede im Brechungsindex der gelösten Komponenten zum Lösungsmittel erzeugt. Durch anschließende Subtraktion der Streuintensität des Lösungsmittels von der der Probenlösung, wird die Nettostreuintensität ΔR_θ bei einem bestimmten Winkel θ erhalten. Die Auswertung der Streudaten ist detailliert in Kapitel 7.1.1 erläutert. An dieser Stelle sollen nur die bestimmbaren Parameter vorgestellt werden. Die statische Lichtstreuung (SLS) kann über die Streugleichung nach ZIMM [35] ausgewertet werden.

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \frac{q^2R_g^2}{3M_w} \quad (2.1)$$

Neben der Nettostreuintensität ΔR_θ sind c die Konzentration des Polymeren in g/L Lösung, M_w das gewichtsmittlere Molekulargewicht, A_2 der zweite osmotische Virialkoeffizient, q der Streuvektor und R_g der Trägheitsradius. Die Konstante K enthält neben einigen anderen Faktoren auch das Quadrat des Brechungsindexinkrements. ($\frac{dn}{dc}$)

$$K \propto \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.2)$$

Durch die Auswertung der SLS sind also der Trägheitsradius R_g (Definition nach Gleichung 7.9, Seite 103), das massenmittlere Molekulargewicht M_w und der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 zugänglich. Der A_2 -Wert erlaubt es, Aussagen über die Qualität des Lösungsmittels für das untersuchte Polymer zu treffen. Ein positiver A_2 -Wert zeigt ein gutes Lösungsmittel an. Die Wechselwirkungen der Polymersegmente mit dem Lösungsmittel sind bevorzugt, das Polymer weitet sich auf. Ist der A_2 -Wert negativ, so sind die Wechselwirkungen innerhalb der Polymersegmente bevorzugt, das Polymer wird unlöslich im Lösungsmittel. Ist $A_2 = 0$, so liegt das Polymer in seinen ungestörten Dimensionen vor. Das Lösungsmittel wird dann als Θ -Lösungsmittel bezeichnet. Für die Untersuchungen des Einfluss der Polymerketten auf die Kolloide kann der A_2 -Wert der Kolloide verwendet werden. Beeinflussen die Polymerketten das Wechselwirkungspotenzial der Kolloide, so verändert sich deren A_2 -Wert.

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) erlaubt es, Aussagen über die Beweglichkeit der Moleküle in Lösung zu treffen. Dazu wird die durch die Bewegung der Moleküle verursachte Intensitätsfluktuation unter Bildung einer Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion analysiert. Die Relaxationszeiten sind für verschiedene Molekülspezies unterschiedlich. Eine Analyse der Korrelationsfunktionen liefert den translatorischen Diffusionskoeffizienten D_Z . Dieser wird durch zwei verschiedene Auswertungsverfahren erhalten. Die so genannte Kumulantenmethode nach KOPPEL [36] liefert einen Mittelwert über alle in der Probe vorhandenen Diffusionskoeffizienten. Unterschiedliche Teilchensorten können so nicht einzeln analysiert werden. Die von PROVENCHER [37] entwickelte CONTIN-Analyse erlaubt es, die Korrelationsfunktion als Summe abklingender Exponentialfunktionen anzunähern. Somit ist das Resultat eine Häufigkeitsverteilung der Diffusionskoeffizienten.

Jedem Diffusionskoeffizienten kann nach STOKES-EINSTEIN ein hydrodynamisch effektiver Radius R_h zugeordnet werden [38]

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \cdot \frac{1}{D_Z} \quad (2.3)$$

mit η als dynamischer Viskosität der Lösung, T der Temperatur und k_B der BOLTZMANN-Konstante. Der Radius R_h entspricht gerade dem Radius einer Modellkugel mit gleichem Diffusionskoeffizienten wie dem der untersuchten Spezies. Bei der Untersuchung sphärischer Teilchen entspricht R_h demnach dem Außenradius, während der Trägheitsradius eines solchen Körpers kleiner als der Außenradius ist (vgl. Definition des Trägheitsradius in Gl. 7.9, Seite 103).

Aus der Kombination von statischer und dynamischer Lichtstreuung ist durch Bildung des Quotienten aus Trägheitsradius und hydrodynamischen Radius ein struktursensitiver Parameter ρ zugänglich.

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (2.4)$$

Dieser Parameter ermöglicht Aussagen über die Gestalt von Makromolekülen in Lösung. So ist der ρ -Wert für eine Kugel, wie oben erläutert, mit 0,77 kleiner als Eins und für ein monodisperses aufgeweitetes Polymerknäuel 1,6 [39].

Neben den hier aufgelisteten Parametern, die aus den Streudaten extrahiert werden können, liefert auch die Analyse des winkelabhängigen Streuverhaltens der Polymere wichtige Auskünfte. So kann die gemessene Streukurve (aus der Licht- oder der Neutronenstreuung) mit theoretischen Modellen (Tabelle A.10, Seite 143) bestimmter Polymerstrukturen verglichen werden. Eine spezielle Auftragung nach KRATKY, in der Polymerknäule auf ein Plateau laufen, erleichtern den Vergleich der Streukurven [40]. Für diese Darstellungsweise wird das Streusignal mit dem Quadrat des Streuvektors multipliziert und dieses Produkt als Funktion des Streuvektors aufgetragen.

2.2.2 Viskosimetrische Untersuchungen

Die Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten ist für diese Arbeit in mehrfacher Hinsicht interessant. Die Umrechnung von Diffusionskoeffizienten aus der DLS in hydrodynamisch effektive Radien erfordert die Kenntnis der Viskosität des Lösungsmittels (Gleichung 2.3). Da hier häufig konzentrierte Kolloidlösungen verwendet werden, gilt nicht mehr die vereinfachende Annahme, die Viskosität sei unverändert die des Lösungsmittels. Außerdem erlaubt die Viskosität Aussagen über das hydrodynamische Volumen der gelösten Teilchen zu treffen. Hierzu wird der STAUDINGER-Index $[\eta]$ diskutiert, der das hydrodynamische Volumen der Teilchen bezogen auf deren Masse angibt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} |\eta| = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{Lösung}} - \eta_{\text{Lösungsmittel}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}} \cdot c_{\text{Lösung}}} = [\eta] \quad (2.5)$$

Neben den Streuverfahren ist es auch aus Viskositätsmessungen möglich, Aussagen über Veränderungen im hydrodynamischen Volumen von Polymerketten bei Zusatz von Kolloiden zu bekommen. Im Gegensatz zu den Streuverfahren, gibt es aber bei Viskositätsmessungen keinerlei Beschränkungen durch einzustellende Kontraste.

Da zur Ermittlung dynamischer Viskositäten die Dichte des untersuchten Fluids bekannt sein muss, sind besonders bei den hier verwendeten hohen Kolloidkonzentrationen zusätzlich Dichtebestimmungen erforderlich.

Kapitel 3

Zugang zu kontrastfreien Kolloid-Lösungsmittel-Systemen

Bei Kolloid-Polymer-Gemischen handelt es sich um ternäre Gemische aus Lösungsmittel, Kolloid und Polymer. Das Analytikproblem besteht nun darin, einen der beiden Feststoffe unter dem Einfluss des anderen zu untersuchen. Die Komponente, die nicht untersucht werden soll, muss für die jeweilige Messmethode „unsichtbar“ werden. Die Untersuchung ternärer Gemische stellt somit besondere Anforderungen an die einzusetzende Analytik.

3.1 Vorgehensweise bei der Charakterisierung von Kolloid-Polymer-Gemischen

Mit der **Lichtstreuung** lassen sich die hier verwendeten Proben von Polymerketten und Kolloiden charakterisieren. Für eine Verwendung der Lichtstreuung zur Analyse einer der beiden Substanzklassen in Kolloid-Polymer-Gemischen müssen allerdings bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Allgemein beruht der Effekt der Lichtstreuung von gelösten Substanzen auf einem Unterschied im Brechungsindex. Stimmen die Brechungsindizes eines gelösten Stoffes und des verwendeten Lösungsmittels überein, so streut eine solche Lösung das Licht gerade so stark wie das Lösungsmittel selbst. Diese Komponente wird als isorefraktiv zum Lösungsmittel bezeichnet. Das so genannte Brechungsindexinkrement oder auch der Streukontrast ($\frac{dn}{dc}$) wird in diesem Fall gleich Null, die gelösten Teilchen sind isorefraktiv zum Lösungsmittel. Allgemein ist das Brechungsindexinkrement eine Funktion

- (i) der Art des Polymeren,
- (ii) des Lösungsmittels,
- (iii) der Temperatur und
- (iv) der verwendeten Wellenlänge des eingestrahlten Lichts.

Um ein isorefraktives System zu erzeugen, bestehen demnach vier Variationsmöglichkeiten, allerdings unter den folgenden Randbedingungen:

- zu (i) Die chemische Struktur ist häufig vorgegeben, und kann nicht variiert werden.
- zu (ii) In dem Lösungsmittel muss sich das Polymer lösen; das Lösungsmittel sollte eine nicht zu hohe dynamische Viskosität aufweisen, da sonst eine Filtration für Lichtstreuexperimente schwierig wird.
- zu (iii) Die Messtemperatur kann nicht beliebig hoch oder tief gewählt werden. Der zugängliche Temperaturbereich mit der zur Verfügung stehenden Anlage liegt zwischen 4 °C und 50 °C, wobei tiefe Temperaturen besonders bei hoher Luftfeuchtigkeit zu Kondenswasser am Toluolbad führen.
- zu (iv) Die Laserwellenlänge ist hier mit $\lambda = 532\text{ nm}$ vorgegeben (vgl. Gerätebeschreibung in Kapitel 7.1.1).

Als praktikable Variationsmöglichkeit scheidet die Laserwellenlänge Punkt (iv) aus. Die Temperaturvariation Punkt (iii) kann zur Feineinstellung des Streukontrasts eingesetzt werden, so dass noch die unter (i) und (ii) genannten Möglichkeiten verbleiben, ein isorefraktives System zu erstellen: (i) Das Polymer wird solange chemisch modifiziert, bis der Brechungsindex dem eines gewünschten Lösungsmittels entspricht. (ii) Es kommt zur Verwendung von Lösungsmittelgemischen, falls eine chemische Modifizierung nicht durchführbar oder zu aufwändig ist. Ein besonders hervorzuhebendes Beispiel für Punkt (i) sind die Acrylate. Durch die leicht zu verändernde Estergruppe ist eine Anpassung des Brechungsindex an ein Lösungsmittel möglich. Häufig ist der chemische Aufbau allerdings festgelegt, so dass keine andere Wahl bleibt, als ein Lösungsmittelgemisch zu verwenden. Dies hat allerdings den Nachteil, dass eine Selektivadsorption an eins der beiden gelösten Polymere nicht auszuschließen ist. Beispiel hierfür sind die Selektivadsorption von PMMA in Toluol/n-Butylchlorid-Gemischen [41] und Alkoholgemischen [42]. Eine solche inhomogene Mischung der Lösungsmittel führt zu anderen Streukontrasten, da nun nicht mehr der gemittelte Brechungsindex des Lösungsmittelgemisches verwendet werden kann.

Als weitere Einschränkung bei der Suche nach geeigneten isorefraktiven Systemen zur Untersuchung von Gemischen muss auch noch die Komponente betrachtet werden, die tatsächlich sichtbar sein soll. Diese muss erstens in dem präferierten Lösungsmittel löslich sein und zweitens in diesem einen von Null verschiedenen Streukontrast zeigen.

Zusätzlich zu den oben angeführten Punkten zur Ausblendung von Polymeren durch Einsatz isorefraktiver Lösungsmittelsysteme, zeigen Kolloide noch einige weitere Besonderheiten. So haben Kolloide im Vergleich zu Polymerketten gleicher Größe durch ihre kompakte Struktur eine viel höhere Molmasse. Die Intensität des gestreuten Lichts ist also viel stärker. Sollte es dennoch gelingen, ein System zu finden, indem die Kolloide ausgeblendet sind, so kann bei unterschiedlichen Syntheseansätzen ein leicht anderes Verhalten beobachtet

werden. Der Grund hierfür ist, dass Verunreinigungen irreversibel und nicht reproduzierbar in die Kolloide eingebaut werden.

Ein Vergleich oder eine Beurteilung wie gut die Brechungsindizes von Kolloid und Lösungsmittel übereinstimmen, kann über Messungen des Brechungsindexinkrements ($\frac{dn}{dc}$) vorgenommen werden. Dieses müsste im isorefraktiven Fall Null sein. Allerdings ist die Messung einer Steigung, die verschwindet, sehr schwierig. Eine bessere Möglichkeit zum Vergleich verschiedener Systeme bietet die Lichtstreuung, durch Definition einer reduzierten Streuintensität I_{Red} Gleichung 3.1

$$I_{Red} = \frac{\Delta R_{\theta=0}}{c \cdot M_w} \quad (3.1)$$

Hier wird die auf den Streuwinkel Null extrapolierte Exzessstreuintensität $\Delta R_{\theta=0}$ der Kolloide auf die eingesetzte Konzentration c und deren Molekulargewicht M_w bezogen. So gelingt es, einen Parameter zu definieren, der es erlaubt verschiedene Kolloide zu vergleichen. Eine ähnliche Evaluierung von Streudaten wurde bereits von CHU et al. durchgeführt [43]. Das Molekulargewicht der Kolloide wird in einem Lösungsmittel bestimmt, in dem diese einen von Null verschiedenen Streukontrast zeigen. I_{Red} ist, unter Vernachlässigung des A_2 -Werts und des Trägheitsradius, direkt proportional zum Quadrat des Brechungsindexinkrements und somit ein Maß für das Streuvermögen der Probe (Gleichungen 2.1 und 2.2, Seite 14).

Ein besonders kleiner Wert von I_{Red} zeigt eine gute Übereinstimmung der Brechzahlen Lösungsmittel – Gelöstes an.

Die **Neutronenstreuung** (Small Angle Neutron Scattering (SANS)) ist durch ihren völlig anderen Streueffekt eine ideale Ergänzung zur Lichtstreuung. Anders als elektromagnetische Wellen wechselwirken die Neutronen mit den Atomkernen und nicht mit den Elektronenhüllen. Daher reagieren Neutronen sehr unterschiedlich auf die Isotope eines Elements. Das Vermögen eines Kerns Neutronen zu streuen, wird in der Streulänge b angegeben. Ein besonders großer Unterschied in den Streulängen zweier Isotope besteht zwischen Wasserstoff ($b = -0,374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) und Deuterium ($b = 0,667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) [44]. Dieser Unterschied ermöglicht es, relativ einfach einen Kontrast für die Neutronenstreuung durch die Wahl „hydriert“ oder „deuteriert“ zu generieren. In den hier zu untersuchenden ternären Gemischen bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten der Kontrastgenerierung, um eine Polymerkette in Gegenwart von Kolloiden zu untersuchen:

- Hydriertes Lösungsmittel, hydrierte Kolloide, deuterierte Polymerkette.
- Deuteriertes Lösungsmittel, deuterierte Kolloide, hydrierte Polymerkette.

Für SANS-Messungen ist die zweite Möglichkeit günstiger, da hier ein relativ schwach streuernder Untergrund aus deuterierten Materialien vorliegt. Der inkohärente und damit informationslose Anteil der Streuung ist bei Deuterium im Vergleich zu anderen Isotopen

besonders niedrig (vgl. Tabelle A.1, Seite 135). Allerdings sind die Kolloide gar nicht oder nur unter hohem synthetischen Aufwand deuteriert zugänglich. Daher wird in dieser Arbeit der Kontrast in SANS Experimenten nach der ersten Variante erzeugt.

Eine weitere Variante erlaubt es, den Einfluss einer für Neutronenstreuung unsichtbaren PS-Kette auf die Kolloidlösung zu beobachten. Es wird die Verteilung der Kolloide in Lösung abgebildet.

- Deuteriertes Lösungsmittel, hydrierte Kolloide, deuterierte Polymerkette.

Als zu diskutierende Größe wird der differenzielle Streuquerschnitt in Funktion des Streuvektors ($d\Sigma/d\Omega(q)$) verwendet, der die Streuung pro Raumwinkelsegment angibt. Der entsprechende Ausdruck in der Lichtstreuung ist das $\Delta R(q)$. Die Auswertung der Streudaten ist unabhängig vom Streuverfahren und verläuft ähnlich zu dem der SLS, auch die bestimmbaren Größen (R_g, M_w, A_2) sind identisch.

3.2 Auswahl literaturbekannter isorefraktiver Systeme

Der Einsatz von isorefraktiven Systemen ist in der Literatur häufig beschrieben. So wurden Copolymeren untersucht, indem durch Einstellung des Kontrastes nur eine Komponente sichtbar ist. Diese kann so ohne chemisches Auftrennen des Copolymeren in Gegenwart der anderen Komponente untersucht werden. Des Weiteren wurden auch Mischungen von Polymerketten mit unterschiedlichen Streukontrasten im verwendeten Lösungsmittel untersucht. Die isorefraktive Komponente bleibt somit unsichtbar, deren Wirkung auf die zu beobachtende Komponente aber bleibt erhalten. Literaturbekannte Systeme von Polymerketten sind z.B. Polymethylmethacrylat in Toluol [45, 9] oder Polyethylmethacrylat ebenfalls in Toluol oder in Ethylbenzoat (ETB) [46].

In Tabelle 3.1 sind einige ausgewählte Systeme angegeben, auf die im Laufe der Arbeit zurückgegriffen wird. An der großen Variation der absoluten Brechungsindizes der Copolymeren kann gesehen werden, dass sehr unterschiedliche Lösungsmittel zum Einsatz kommen müssen, um eine Isorefraktivität zum Polymer zu erzeugen. So ist besonders bei Polystyrol mit einem relativ hohen Brechungsindex, die Verwendung von aromatischen Lösungsmittel unabdinglich.

Die Isorefraktivität von Kolloid und Lösungsmittel wurde auch bereits für Untersuchungen von Kolloidlösungen eingesetzt. So wurde das Phasenverhalten von hochkonzentrierten Kolloidlösungen untersucht, allerdings nur durch einen rein visuellen Eindruck der Lösung. Ein perfektes Ausblenden der Kolloide, wie in der Lichtstreuung erforderlich, ist hierfür nicht notwendig.

Tabelle 3.1: Auswahl einiger literaturbekannter isorefraktiver Systeme. Die Materialangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Polymerketten.

Material	n [47]	Lösungsmittel	Referenz
Polystyrol	1,60	Ethylnaphthalin	[48]
		Thiophenol	[49]
		1,1-Diphenylethylen	[50]
		Toluol/ α -Chlornaphthalin	[43, 51]
PMMA	1,49	Toluol	[52, 45, 9]
		Benzol	[10]
		ETB	[53]
PEMA	1,49	Toluol	[46]
PDMS	1,43	Cyclohexan	[54]
		THF	[52, 55, 56]
		Cyclohexan/ <i>t</i> -Decalin	[32]
Stöber-Kolloide		Cyclohexan/Benzol	[33]
		Ethanol/Toluol	[57]

Ein Beispiel hierfür sind die Stöber-Kolloide, die in verschiedenen Lösungsmittelgemischen untersucht wurden: Cyclohexan/*t*-Decalin [32], Cyclohexan/Benzol [33] und Ethanol/Toluol [57]. HÄRTEL und ZANG-HEIDER gelang die Synthese von geladenen Kolloiden mit geringem Brechungsindex, die in Wasser/Glycerin Mischungen isorefraktiv sind [58].

3.3 Resultate für die unterschiedlichen Kolloide

3.3.1 Mikrolatizes: PMMA-, PEMA-, PCyHMA- und PS-Kolloide

Die Polyethylmethacrylat- (PEMA-), Polymethylmethacrylat- (PMMA-) und Polycyclohexylmethacrylatkolloide (PCyHMA-Kolloide) werden im Folgenden zusammenfassend als Acrylatkolloide bezeichnet.

Basierend auf den bereits in der Literatur untersuchten Systemen wird versucht Kolloide zu synthetisieren, die isorefraktiv in einem bestimmten Lösungsmittel sind. Für PMMA ist bekannt, dass dieses als gelöste Polymerkette isorefraktiv in Toluol [45, 9] oder Ethylbenzoat (ETB) [53] ist (vgl. Tabelle 3.1). Kolloide auf Basis von PMMA lassen sich durch die Mikroemulsionspolymerisation synthetisieren [24]. Unter der Annahme, dass sich das Brechverhalten von Polymerketten und Kolloiden aus PMMA nicht sehr viel unterscheidet, scheinen Acrylatkolloide in Toluol und ETB als isorefraktive Systeme geeignet zu sein. Um eine möglichst optimale Anpassung an Toluol oder ETB zu erlangen, wird die Estergruppe leicht variiert. So werden Kolloide aus Polymethylmethacrylat (PMMA),

Polyethylmethacrylat (PEMA) und Polycyclohexylmethacrylat (PCyHMA) synthetisiert. Diese Auswahl ist nicht zufällig, sondern wurde an Hand von Brechungsindexinkrementen der chemisch analogen Polymerketten getroffen [47]. Polymerketten aus PEMA zeigen einen etwas niedrigeren Wert des Brechungsindexinkrements als PMMA, und PCyHMA einen etwas höheren Wert. Eine der beiden (PEMA oder PCyHMA) sollte demnach eine kleinere reduzierte Streuintensität I_{Red} aufweisen als PMMA.

In Tabelle 3.2 sind alle Streukontraste der Mikrolatizes und die der anderen Kolloide in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Deutlich erkennbar ist die Übereinstimmung zwischen Polymerketten und den chemisch vergleichbaren Kolloiden.

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der Brechungsindexinkremente für Kolloide in unterschiedlichen Lösemitteln bei Raumtemperatur. Abkürzungen: SILS (Silsesquioxane); OrgSil (Polyorganosiloxane); Stoeb (Stöber-Kolloide); ETB (Ethylbenzoat); DMF (Dimethylformamid)

Kolloid	Lösungsmittel	$(\frac{dn}{dc}) [\frac{mL}{g}]$ Kolloide	$\pm \Delta (\frac{dn}{dc}) [\frac{mL}{g}]$	$(\frac{dn}{dc}) [\frac{mL}{g}]$ Polymerketten [47]
PMMA	Aceton	0,128	0,002	0,134
PMMA	2-Butanon	0,093	0,002	0,111
PMMA	ETB	0,022	0,003	—
PMMA	THF	—	—	0,087
PMMA	Toluol	0,012	0,004	0,005
PEMA	Aceton	0,129	0,004	—
PEMA	2-Butanon	0,107	0,003	0,104
PEMA	ETB	0,021	0,002	—
PEMA	Toluol	0,004	0,001	-0,009
PCyHMA	Toluol	0,026	0,002	0,019
PS	Toluol	0,107	0,003	0,110
Mori-Partikel	DMF	0,037	0,001	
SILS	Toluol	-0,073	0,003	
OrgSil	Toluol	-0,042[59]	—	
Stoeb	Cyclohexan	0,146[33]	—	

Aus den Messungen ergibt sich folgender Trend für PMMA- und PEMA-Kolloide:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{Aceton}} > \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{2-Butanon}} > \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{ETB}} > \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{Toluol}} \quad (3.2)$$

Zur Charakterisierung der Kolloide eignen sich demnach die Lösungsmittel 2-Butanon oder Aceton. Hier zeigen die Kolloide einen vergleichsweise großen Streukontrast. Isorefraktive Lösungsmittel sind wie erwartet ETB und Toluol. Die Auswirkung der Estergruppenvaria-

tion zeigt sich beim Vergleich der Streukontraste der drei verschiedenen Acrylatkolloide in Toluol.

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{PCyHMA}} > \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{PMMA}} > \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{PEMA}} \quad (3.3)$$

Die Brechungsindexinkrementmessungen ergeben für PEMA-Kolloide in Toluol den kleinsten Streukontrast der Acrylatkolloide.

Wie bereits im vorangegangen Kapitel 3.1 besprochen, erlaubt nun die Variation der Temperatur eine Feineinstellung des Streukontrasts. Für die detaillierte Diskussion wird nicht mehr der Streukontrast, sondern die reduzierte Streuintensität (Gleichung 3.1) als Maß für die Isorefraktivität verwendet.

$$I_{\text{Red}} = \frac{\Delta R_{\theta=0}}{c \cdot M_w} \quad (\text{wie 3.1})$$

In Abbildung 3.1 sind die Temperaturabhängigkeiten der reduzierten Streuintensität von verschiedenen Mikrolatizes zusammengestellt. Wie nach Relation 3.3 zu erwarten ist, liegen die Kurven der drei Acrylatkolloide in Toluol (Abb. 3.1A) übereinander, wobei die PEMA-Kolloide den kleinsten Streubeitrag leisten. Eine Temperaturerniedrigung führt bei allen drei Kolloiden zu einer Erniedrigung der Streuintensität. Anders ist der Temperaturverlauf in ETB (Abb. 3.1B). Während PEMA-Kolloide mit fallender Temperatur immer stärker streuen, ist dieser Trend bei PMMA-Kolloiden gerade umgekehrt. Abbildung 3.1C zeigt PS in einem Gemisch aus Toluol/α-Chlornaphthalin. Dieses aus der Literatur bekannte isorefraktive Gemisch [43] für PS zeigt jedoch noch eine viel größere Streuintensität als die PEMA-Kolloide in Toluol.

Um deutlich werden zu lassen, wie niedrig die Streuintensität der hier präsentierten Systeme im Vergleich zu den üblicherweise in der Lichtstreuung verwendeten ist, sind in Abbildung 3.2 die drei Acrylatkolloide zusammen mit PS-Ketten in Toluol dargestellt. Aufgrund des gewählten Maßstabs erscheinen in dieser Darstellung alle drei Acrylatkolloide in Toluol als isorefraktiv. Wie groß auch deren Abweichung von Null ist, zeigt Abbildung 3.1A.

Es lassen sich also zusammenfassend folgende Systeme zur Untersuchung von linearen Polymerketten in Gegenwart konzentrierter Lösungen aus Mikrolatizes angeben:

- PEMA-Kolloide in Toluol bei möglichst tiefen Temperaturen
- PMMA-Kolloide in Ethylbenzoat bei möglichst tiefen Temperaturen
- PEMA-Kolloide in Ethylbenzoat bei möglichst hohen Temperaturen

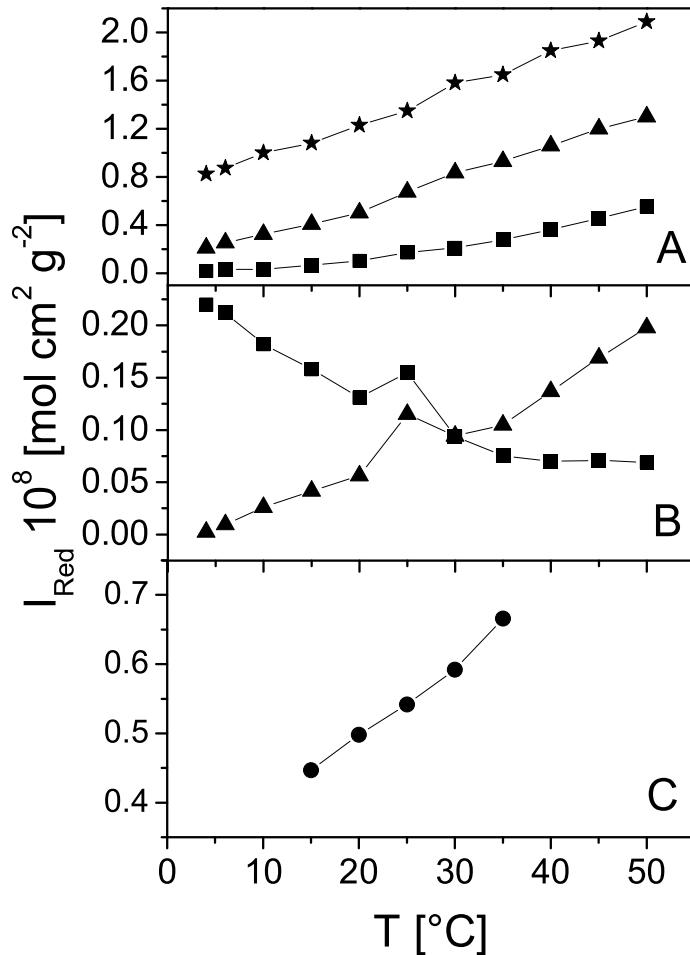


Abbildung 3.1: Reduzierte Streuintensitäten für verschiedene Mikrolatizes nach Gleichung 3.1 in Abhängigkeit von der Temperatur. (A) Messungen in Toluol: ■ PEMA-Kolloide, ▲ PMMA-Kolloide, ★ PCyHMA-Kolloide. (B) Messungen in Ethylbenzoat: ▲ PMMA-Kolloide, ■ PEMA-Kolloide. (C) Messungen in α -Chlornaphthalin/Toluol (72 Vol-%/28 Vol-%) [43]: ● PS-Kolloide.

Für PS-Ketten ist sowohl Toluol als auch Ethylbenzoat ein gutes Lösungsmittel, des Weiteren ist der Streukontrast von PS in beiden Fällen von Null verschieden. Somit können PS-Ketten in Gegenwart der oben genannten Kolloide untersucht werden.

Aus der Definition von I_{Red} folgt, dass unter Vernachlässigung des Einflusses des zweiten Virialkoeffizienten und des Trägheitsradius, I_{Red} proportional zum Quadrat des Streukontrastes sein muss (vgl. Kapitel 2.2.1 und 7.1.1). Abbildung 3.3 zeigt die entsprechende Auftragung. Die Steigung passt relativ gut mit dem theoretisch erwarteten Wert zusammen.

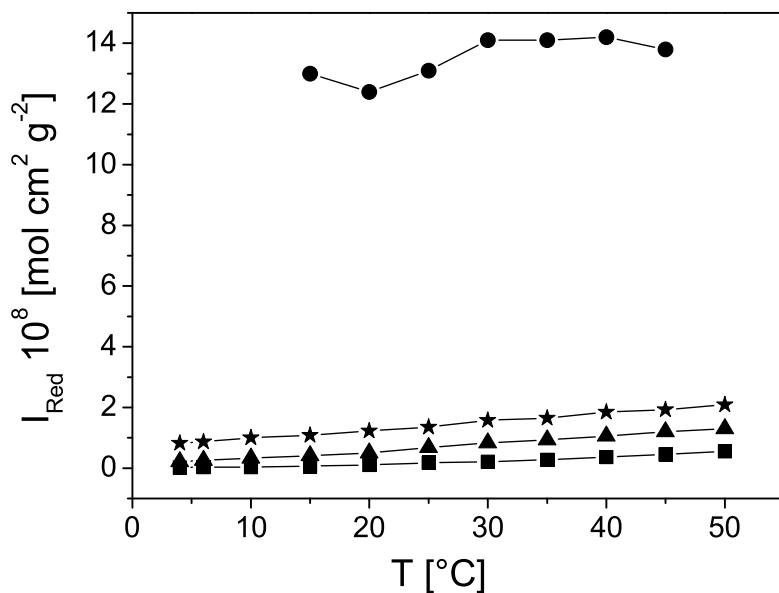


Abbildung 3.2: Gegenüberstellung der reduzierten Streuintensität I_{Red} eines Systems mit endlichem Streukontrast mit isorefraktiven Systemen. Bei dem in der oberen Kurve erreichten Streukontrast werden üblicherweise Charakterisierungen von Polymeren in der Lichtstreuung durchgeführt. Alle Messungen sind in Toluol durchgeführt worden. ■ PEMA-Kolloide, ▲ PMMA-Kolloide, ★ PCyHMA-Kolloide, ● PS-2,4M.

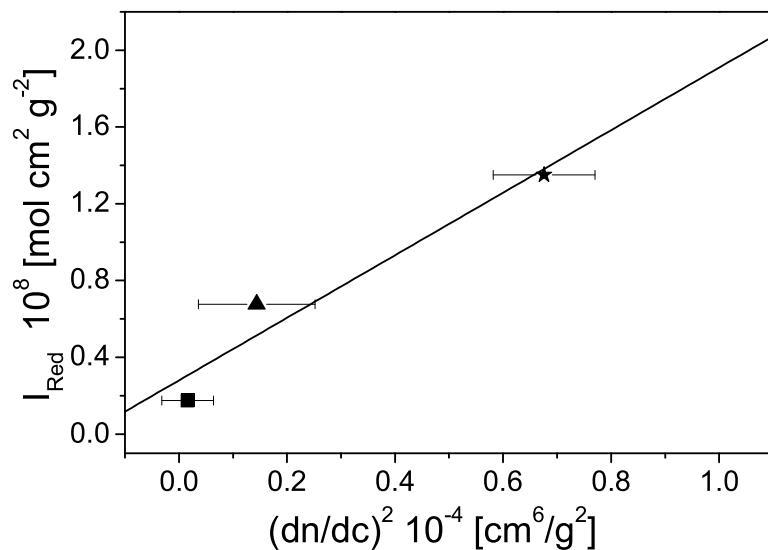


Abbildung 3.3: Reduzierte Streuintensität nach Gleichung 3.1 als Funktion des quadrierten Streukontrasts der Acrylatkolloide in Toluol. Der lineare Fit liefert eine Steigung von $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-4}$ in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $1,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-4}$ (Gleichung 3.4). ■ PEMA-Kolloide, ▲ PMMA-Kolloide, ★ PCyHMA-Kolloide.

Die Übereinstimmung zeigt, dass es zulässig ist, I_{Red} für die Diskussion der isorefraktiven Systeme heranzuziehen.

$$I_{Red} = K = C_K \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{mit} \quad C_K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_A} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-4} \quad (3.4)$$

(K ist die Konstante in der Lichtstreuung nach Gleichung 7.5, siehe Kapitel 7.1.1, Seite 103).

3.3.2 Silsesquioxane, Mori-Partikel, Polyorganosiloxane und Stöber-Kolloide

Bei den oben genannten Kolloiden aus Basis von SiO ist keine Anpassung des Brechungsindex durch chemische Modifikation durchgeführt worden. Erfolgsversprechend wäre dieser Ansatz bei den Polyorganosiloxanen und bei den Stöber-Kolloiden, allerdings nur unter hohem synthetischen Aufwand. Das Monomerengemisch der Silane aus bi-, tri- und tetra-funktionellen Verbindungen könnte solange variiert werden, bis der Brechungsindex der Kolloide dem eines gewünschten Lösungsmittels entspricht. Die Synthesen der Mori-Partikel und der hier verwendeten Silsesquioxane bieten überhaupt keine Möglichkeit einer solchen Modifikation. Daher verbleibt einzig die Verwendung von Lösungsmittelgemischen, wenn nicht zufällig eine Übereinstimmung der Brechungsindizes der Kolloide und eines geeigneten Lösungsmittels vorliegt.

Es ist bekannt, dass Stöber-Kolloide in Gemischen aus Toluol/Ethanol isorefraktiv sind [57]. Neben dieser interessanten optischen Eigenschaft für die Kolloide, hat das Lösungsmittelgemisch Toluol/Ethanol noch einen zusätzlichen Effekt auf die Polymerkette, wenn Polystyrolketten verwendet werden. Die Zugabe von Ethanol als ein Nichtlösungsmittel für Polystyrol zu Toluol bewirkt eine bevorzugte Wechselwirkung der Polymersegmente untereinander: Das Knäuel beginnt zu schrumpfen. So könnte durch den Gehalt an Ethanol die Größe der Polymerkette und damit ein entscheidender Parameter in Kolloid-Polymer-Gemischen auf elegante Weise variiert werden. Allerdings verändert sich mit dem Gehalt an Ethanol auch der Streukontrast in Bezug auf die auszublendenenden Kolloide, so dass für die Lichtstreuung diese Anwendung nicht in Frage kommt. Für andere Analyseverfahren, wie zum Beispiel die Neutronenstreuung ist ein Einsatz von Toluol/Ethanol Gemischen mit unterschiedlichem Ethanolgehalt aber denkbar. Der Einsatz von Toluol/Ethanol Gemischen in Lichtstreuuntersuchungen ist noch aus einem weiteren Grund nicht ideal. Ethanol trägt einen variablen Wasseranteil in das Gemisch ein, der in Toluol zu einer Mikrophasenséparation führen kann. In der DLS zeigt sich dies als separate Mode. Einen Ausweg bietet ein Lösungsmittel mit ähnlicher Brechzahl wie Ethanol, zum Beispiel Ethylacetat, welches diese Eigenschaften nicht zeigt. Es liegt daher nahe, ein Gemisch aus Toluol/Ethylacetat zu verwenden.

Die enge chemische Verwandschaft der in der Überschrift genannten Kolloide rechtfertigt die Annahme, dass sich das Brechverhalten der Stöber-Kolloide auf die anderen, SiO₂-basierten Kolloide übertragen lässt. Lediglich die Mori-Partikel stellen hier eine Ausnahme dar, da nur eine sehr eingeschränkte Auswahl an Lösungsmitteln zur Verfügung steht. Durch die hydrophile Oberfläche sind diese Teilchen nicht in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Ethylacetat löslich. Ein mögliches isorefraktives Lösungsmittelgemisch setzt sich hier aus Dimethylformamid (DMF) und Toluol zusammen. Allerdings kann der Toluolanteil wegen der schlechteren Löslichkeit nicht beliebig erhöht werden.

Auch bei diesen Lösungsmittelgemischen ist wichtig, dass die zu untersuchenden Polymerketten löslich sind und einen endlichen Streukontrast besitzen. Dies trifft beides für Polystyrolketten zu.

Als erstes wird die reduzierte Streuintensität der entsprechenden Kolloide in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung untersucht. Bei der Zusammensetzung mit dem kleinsten Wert wird zusätzlich die Temperatur variiert, um eine möglichst optimale Anpassung zu erzielen. In Abbildung 3.4 sind die Messungen für die Stöber-Kolloide und die der Polyorganosiloxane zusammengestellt.

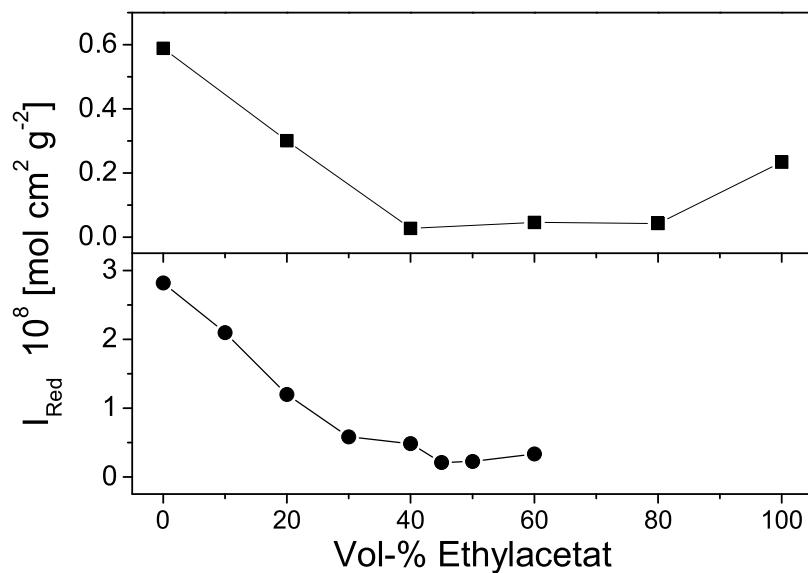


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der reduzierten Streuintensität nach Gleichung 3.1 von Stöber-Kolloiden (■) und Polyorganosiloxanen (●) von der Lösungsmittelzusammensetzung Toluol/Ethylacetat. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

Eine besonders niedrige Streuintensität ist bei einem Gemisch von Toluol/Ethylacetat von ca. (50 Vol-%/50 Vol-%) beobachtet worden. Die Messungen bestätigen die vorherigen Überlegungen. Zum einen kann Ethanol erfolgreich durch Ethylacetat ersetzt werden, und zum anderen zeigen beide Kurven einen ähnlichen Verlauf. Die chemische Verwandschaft der beiden Kolloide spiegelt sich hier wieder. Bei der Zusammensetzung mit der niedrigsten reduzierten Streuintensität sind Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse. In beiden Fällen führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erniedrigung der reduzierten Streuintensitäten.

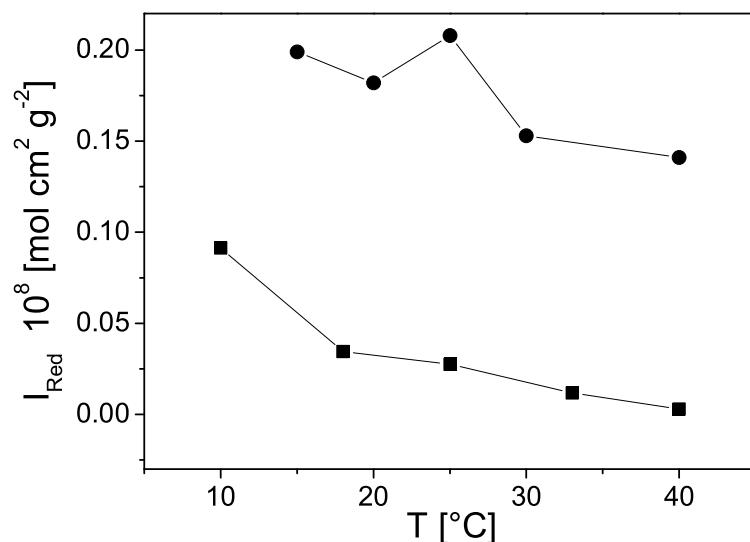


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der reduzierten Streuintensität nach Gleichung 3.1 von der Temperatur. ● Stöber-Kolloide in Toluol/Ethylacetat (60 Vol-%/40 Vol-%); ■ Polyorganosiloxane in Toluol/Ethylacetat (55 Vol-%/45 Vol-%).

Die Beurteilung der Isorefraktivität der Mori-Partikel verläuft etwas anders. Da die Teilchen sehr polydispers sind und keine absoluten Konzentrationsangaben möglich sind (siehe Kapitel „Mori-Partikel“ 2.1.2), wird anstelle von I_{Red} direkt ($\Delta R_\theta / K_c$) diskutiert. Eine Extrapolation von θ auf $\theta = 0$ ist bei der Größe der Teilchen nicht notwendig. Die Partikel streuen winkelunabhängig. In Abbildung 3.6 ist das Streuverhalten in Abhängigkeit der DMF/Toluol-Zusammensetzung aufgetragen.

Eine weitere Erhöhung des Toluolanteils auf über 30 Vol-% ist nicht möglich, da die Mori-Partikel unlöslich werden. Die Temperaturvariation bei der Zusammensetzung DMF/Toluol (70 Vol-%/30 Vol-%) zeigt eine weitere Erniedrigung des Streusignals bei hohen Temperaturen.

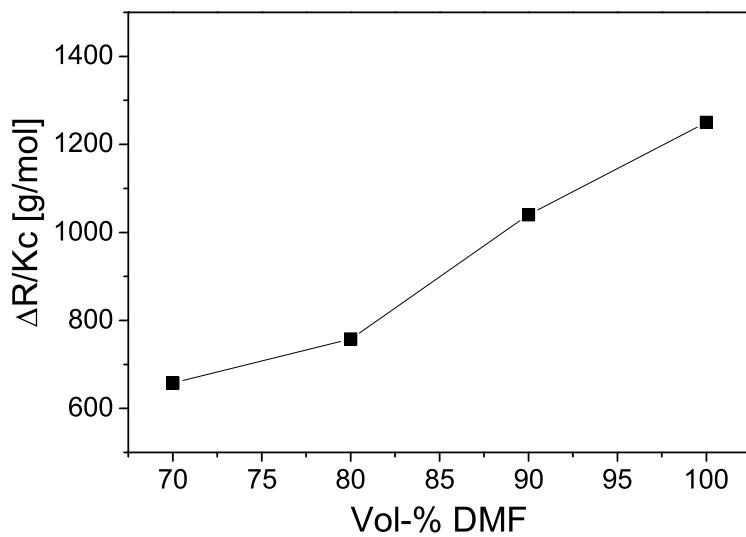


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Streuintensität von der DMF/Toluol-Zusammensetzung für Mori-Partikel (Ansatz Nr. 5) bei 25 °C.

Zusammenfassend lassen sich die folgenden isorefraktiven Kolloid-Lösungsmittel-Systeme für Untersuchungen an linearen Polymerketten in Gegenwart kleiner Kolloide auf Basis von (SiO_2) festhalten:

- Polyorganosiloxane in Toluol/Ethylacetat (55 Vol-%/45 Vol-%) bei 40°C.
- Mori-Partikel in Dimethylformamid/Toluol (70 Vol-%/30 Vol-%) bei 40 °C.
- Silsesquioxane; durch die chemische Verwandschaft zu den Stöber-Kolloiden wird ein isorefraktives Verhalten in Toluol/Ethylacetat (50 Vol-%/50 Vol-%) erwartet.

In diesen Systemen sind, wie bei den Mikrolatizes auch, Polystyrolketten als die zu untersuchende Komponente einsetzbar.

3.4 Gegenüberstellung der verschiedenen Systeme

In Tabelle 3.3 sind alle untersuchten Kolloid-Lösungsmittel-Systeme sortiert nach reduzierter Streuintensität zusammengestellt. Es wird hierbei nach Variation der Temperatur und der Zusammensetzung des Lösungsmittel unterschieden. Der Wert, bei dem die kleinste reduzierte Streuintensität beobachtet wurde, ist in der Spalte T_{Min} bzw. x_{Min} eingetragen. Nicht alle Messserien wurden im Vorangegangenen an Hand von Abbildungen diskutiert.

Tabelle 3.3: Vergleich der untersuchten Kolloid-Lösungsmittelsysteme unter Verwendung der reduzierten Streuintensität (Gleichung 3.1). Die in Klammern angegebenen Zusammensetzungen sind Volumenprozente, x gibt den Volumenanteil an. Abkürzungen: Stoeb (Stöber-Kolloide); OrgSil (Polyorganosiloxane); EAC (Ethylacetat); CLN (α -Chlornaphthalin); ETB (Ethylbenzoat); MEB (Methylbenzoat)

Kolloid	Lösemittel	Untersuchter Bereich	I_{Red} $10^9 [mol cm^2 g^{-2}]$	
Variation der Temperatur				$T_{Min} [^\circ C]$
PMMA	ETB	$4^\circ C < T < 50^\circ C$	0,03	4
Stoeb	Toluol/EAC (60/40)	$10^\circ C < T < 40^\circ C$	0,05	40
PEMA	Toluol	$4^\circ C < T < 50^\circ C$	0,20	4
PEMA	ETB	$4^\circ C < T < 50^\circ C$	0,69	50
OrgSil	Toluol/EAC (55/45)	$15^\circ C < T < 40^\circ C$	1,82	20
PMMA	Toluol	$4^\circ C < T < 50^\circ C$	2,11	4
PS	CLN/Toluol (72/28)	$15^\circ C < T < 35^\circ C$	4,47	15
OrgSil	Toluol/Ethanol (76/24)	$15^\circ C < T < 45^\circ C$	4,87	45
PCyHMA	Toluol	$4^\circ C < T < 50^\circ C$	8,24	4
Variation der Zusammensetzung bei $25^\circ C$				x_{Min}
Stoeb	Toluol/EAC	$0 < x < 1,00$	0,28	$0,40 = x_{EAC}$
PEMA	ETB/MEB	$0 < x < 1,00$	1,12	$0,00 = x_{MEB}$
OrgSil	Toluol/EAC	$0 < x < 0,60$	2,08	$0,45 = x_{EAC}$
OrgSil	Toluol/Ethanol	$0 < x < 0,24$	6,81	$0,24 = x_{Ethanol}$

Die Mori-Partikel und die Silsesquioxane können nicht in die vergleichende Tabelle übernommen werden. Die Silsesquioxane sind zu klein, um mit Hilfe der statischen Lichtstreuung charakterisiert werden zu können und bei den Mori-Partikeln ist keine absolute Konzentrationsangabe möglich. Für einen Einsatz in ternären Gemischen werden die Silsesquioxane in Toluol und Toluol/Ethylacetat (50 Vol-%/50 Vol-%) als isorefraktivem Gemisch bei $25^\circ C$ eingesetzt. Die Mori-Partikel werden in DMF bei $25^\circ C$ und DMF/Toluol (70 Vol-%/30 Vol-%) bei $40^\circ C$ als isorefraktivem Gemisch verwendet.

Kapitel 4

Untersuchungen an PS-Ketten in Kolloidlösungen im Protein-Limit

4.1 Allgemeine Betrachtung zum Protein-Limit

4.1.1 Theoretische Einführung

Ein Grenzfall in Kolloid-Polymer-Gemischen ist das so genannte Protein-Limit. Hier sind die Kolloide wesentlich kleiner als die Polymerketten; das Radienverhältnis aus dem Trägheitsradius der Polymerketten R_g und dem Außenradius der Kolloide R_C liegt also im Bereich $R_g/R_C \gg 1$. Der Name ist biologischen Systemen entnommen, wo zum Beispiel Gemische aus Proteinen, die mit ihrer globulären Struktur in erster Näherung als sphärische Kolloide aufgefasst werden können, und kettenförmigen, langen Polysacchariden vorkommen. Im Vergleich zum Kolloid-Limit (s. Kapitel 5.1) ist es im Protein-Limit schwieriger, eine Phasentrennung zu induzieren. Dies wurde bereits von DEGENNES abgeleitet [60]. Die theoretischen Modelle zur Beschreibung des Kolloid-Limits wie das Modell von ASAKURA und OOSAWA [4, 5], versagen im Protein-Limit. Das Größenverhältnis im AO-Modell ist auf $R_g/R_C < 1$ beschränkt. Des Weiteren ist die im AO-Modell verwendete Beschreibung der Polymerketten als Kugeln, die sich untereinander durchdringen können, nicht mehr zutreffend. In theoretischen Arbeiten zum Protein-Limit wird die Polymerkette daher nicht mehr als Ganzes in Form einer Kugel angenähert, sondern als aneinander Reihung kleiner kugelförmiger Segmente beschrieben [61, 62, 63].

Die Berechnung von Phasendiagrammen von Kolloid-Polymer-Gemischen im Protein-Limit gelang SEAR [62, 63, 64, 65] und JOHNER et al. [66]. Auf die Arbeit zu Phasendiagrammen von BOLHUIS et al. sei hier besonders hingewiesen, da im Verlauf des Kapitels darauf zurückgegriffen wird [67]. Dort wurden verschiedene Phasendiagramme gezeigt, wobei der Volumenbruch der Polymerketten gegen den Volumenbruch der Kolloide aufgetragen ist. BOLHUIS et al. variierten sowohl das Größenverhältnis R_g/R_C als auch die Güte des

Lösungsmittels für die Polymerketten. Es zeigte sich ein dramatischer Unterschied zwischen einem guten und einem Θ -Lösungsmittel für die Polymerkette. Im letzteren kommt es bereits bei viel kleineren Kolloid-Volumenbrüchen zu einer Phasenseparation.

Ein Verständnis des Phasenverhaltens von realen Kolloid-Polymer-Gemischen im Protein-Limit ist wünschenswert. So konnten TUINIER et al. an biologischen Systemen aus aggregierter Weizenkleie ($R_C = 27 \text{ nm}$) und exozellulären Polysacchariden ($R_g = 86 \text{ nm}$) Phasentrennungen beobachten [68].

Neben der Phasenseparation ist die Struktur der langen Polymerketten in Gegenwart der kleinen Kolloide von Interesse. In theoretischen Betrachtungen von ODIJK wird eine Verkleinerung der Kettendimension in konzentrierten Kolloidlösungen vorausgesagt [6]. VAN DER SCHOOT findet eine Verkleinerung bis hin zum Kettenkollaps [7]. Die für eine Kollabierung der Polymerkette benötigte Konzentration der Kolloide ist hierbei eine Funktion des Kolloidradius. Je kleiner die Kolloide sind, umso größer muss deren Volumenanteil in der Lösung sein. Die Verkleinerung der Kettendimension wird nach SEAR sogar noch außerhalb des Protein-Limits mit $R_g/R_C = 0,1$ vorhergesagt [69]. Die theoretischen Vorhersagen basieren auf rein entropischen und ausgeschlossenen Volumeneffekten. Anschaulich lässt sich eine Verkleinerung der Kettenstruktur dadurch erklären, dass die im Vergleich zu den Polymerketten zahlenmäßig weit überlegenen Kolloide so mehr Lösungsmittelvolumen gewinnen und deren Entropie somit zunimmt. Die Entropieabnahme der Polymerketten ist wegen der geringeren Anzahl kleiner, wodurch die Gesamtentropie des Systems zunimmt.

Übersichtsartikel, die sich mit Kolloid-Polymer-Gemischen beschäftigen, stammen von POON [70], TUINIER et al. [71] und FUCHS, SCHWEIZER [72].

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Fragestellung, wie sich lange Polymerketten in Gegenwart von kleinen Kolloiden verhalten. Die theoretischen Arbeiten von ODIJK, VAN DER SCHOOT und SEAR sagen eine Verkleinerung der Kettenstruktur bis hin zum Kettenkollaps voraus [6, 7, 69]. An diesen bislang nur theoretisch behandelten Mischungen werden erste experimentelle Untersuchungen präsentiert. Dabei werden unter anderem Streumethoden eingesetzt, um Aussagen über die Struktur der Polymerketten zu erhalten. Neben den Strukturuntersuchungen werden eigene Experimente zum Phasenverhalten von Kolloid-Polymer-Mischungen im Protein-Limit vorgestellt und mit der Theorie verglichen.

4.1.2 Vorbemerkungen zu den Untersuchungen

Für das Protein-Limit wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Modellsysteme entwickelt, die sich im Größenverhältnis von Polymerkette zu Kolloid unterscheiden.

Insgesamt wird ein Bereich im Protein-Limit zwischen $6 < (R_g/R_C) < 100$ abgedeckt. Die Randbedingungen –wie Isorefraktivität, Löslichkeit–, die zur Auswahl dieser Systeme geführt haben, sind bereits in Kapitel 3.3 ausführlich diskutiert worden.

Als Polymerketten dienen durchweg monodisperse Polystyrole (Details s. Tabelle 7.5, Seite 133). Um eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung der Polystyrolketten durchführen zu können, werden Konzentrationsreihen der Polystyrollösungen mit fünf Konzentrationen untersucht. Die Auswertung der statischen Lichtstreuung erfolgt unter Verwendung des von BERRY entwickelten Verfahrens [73]. Die gewonnenen Messgrößen sind der Trägheitsradius R_g , das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w und der 2. osmotische Virialkoeffizient A_2 . Details zur Auswertung finden sich im Kapitel 7.1.1. Die Konzentrationen sind so bemessen, dass sie im verdünnten Bereich unterhalb der Überlappungskonzentration c^* der Polymerketten (Gleichung 7.43, Seite 113) liegen. In allen Fällen werden die PS-Ketten in guten Lösungsmitteln untersucht.

Für die Vielzahl an Untersuchungen mussten verschiedene Kolloidchargen, die nach dem gleichen Syntheseverfahren hergestellt wurden, verwendet werden. Diese sind durch entsprechende Nummern gekennzeichnet. Die Synthesen und Charakterisierungen sind im Experimentellen Teil detailliert angegeben. Lediglich bei den Silsesquioxanmolekülen wurde auf eine Nummerierung verzichtet, da sich die Chargen nicht unterscheiden.

4.2 Silsesquioxane als Kolloide

Die kleinsten in dieser Arbeit hergestellten und eingesetzten Kolloide sind die Silsesquioxane (SILS). Das Verhältnis (R_g/R_C) schwankt, je nach verwandter PS-Kette, zwischen 20 und 100.

Für Untersuchungen mit Polystyrolketten werden zwei Lösungsmittel ausgewählt:

- i) Toluol bei 25 °C, in dem die SILS-Moleküle nicht isorefraktiv sind.
- ii) Eine Mischung aus Toluol (50 Vol-%) und Ethylacetat (50 Vol-%) bei 25 °C, in der die SILS-Moleküle isorefraktiv sind. Das Lösungsmittelgemisch wird im Folgenden mit Tol-EthAc abgekürzt.

Drei verschiedene Untersuchungsmethoden kommen zum Einsatz, um das Verhalten der PS-Ketten und der SILS in Lösung zu analysieren: Viskosimetrie, Lichtstreuung und Neutronenkleinwinkelstreuung.

4.2.1 Viskosimetrische Untersuchungen

Die Viskosität von SILS-Lösungen ist in zweierlei Hinsicht von Interesse:

- 1) Das viskosimetrische Verhalten der SILS-Moleküle selber kann zu deren Charakterisierung herangezogen werden.
- 2) Um die Diffusionskoeffizienten aus der dynamischen Lichtstreuung nach STOKES-EINSTEIN in hydrodynamisch effektive Radien (Gleichung 7.41, Seite 111) umrechnen zu können, muss die Viskosität des Lösungsmittels -der jeweiligen SILS-Lösungen- bekannt sein.

Die Berechnung der dynamischen Viskosität nach Gleichung 7.50 (Seite 121) erfordert die Kenntnis der Dichte des Lösungsmittels. Anders als bei den Experimenten mit Acrylatkolloiden, die in relativ verdünnten Lösungen von wenigen Gramm pro Liter eingesetzt wurden, ist die Annahme, die Dichte der SILS-Lösungen sei nahezu gleich der des reinen Lösungsmittels, nicht mehr gerechtfertigt. Daher wurden Dichtebestimmungen bei verschiedenen SILS-Konzentrationen durchgeführt. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit; die entsprechenden linearen Anpassungen sind im Anhang in Tabelle A.3 (Seite 137) angegeben. Ebenso wurden auch Viskositätsmessungen bei verschiedenen SILS-Konzentrationen durchgeführt. Hier zeigt sich aber, dass in Toluol als Lösungsmittel eine quadratische Anpassung sinnvoller ist. Mit Hilfe dieser Beziehungen ist es nun möglich, die Dichte und die Viskosität einer beliebigen SILS-Konzentration in den beiden Lösungsmitteln zu errechnen.

Nach EINSTEIN [74] hängt die Viskosität einer idealen harten Kugel nur von dem eingenommenen Volumenbruch Φ der Teilchen und nicht von ihrer Größe ab. Er konnte zeigen, dass die Viskosität von Kugellösungen der folgenden Beziehung gehorcht:

$$\eta_{\text{Probe}} = \eta_{\text{Lösungsmittel}} (1 + 2,5 \cdot \Phi) \quad (4.1)$$

Der Volumenbruch errechnet sich nach

$$\Phi = \frac{4\pi R^3}{3} \cdot \frac{c N_A}{M} \quad (4.2)$$

wobei R der Radius und M das Molekulargewicht der Kugeln sind. c gibt die Konzentration in Gramm pro Liter Lösung an. Gleichung 4.2 enthält das hydrodynamisch effektive Volumen der gelösten Teilchen. Liegen tatsächlich ideal harte Kugeln vor, so erlaubt Gleichung 4.2 die Bestimmung des Kugelvolumens.

Wird die reduzierte Viskosität $|\eta|$ nach Gleichung 4.3 (vgl. auch Gl. 7.51 Seite 121) für die SILS-Moleküle als Funktion der SILS-Konzentration aufgetragen, so kann der Radius der SILS-Moleküle abgeschätzt werden. Wenn sich die SILS-Moleküle wie ideale harte Kugeln verhalten, so ist die reduzierte Viskosität unabhängig von der SILS-Konzentration. Wie in Abbildung 4.1 zu erkennen ist, liegt in allen drei Lösungen nur eine geringe Abhängigkeit mit Steigungen von $m < 5,2 \cdot 10^{-6} L^2 g^{-2}$ vor.

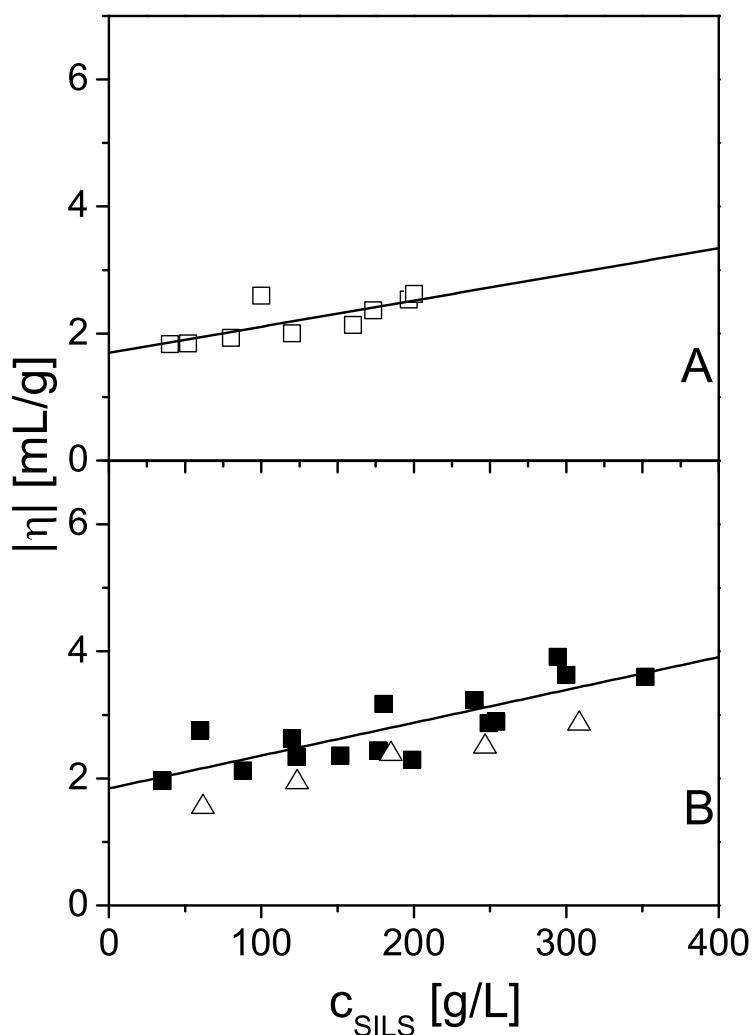


Abbildung 4.1: Reduzierte Viskositäten $|\eta|$ (Gleichung 7.51, Seite 121) von SILS-Lösungen in Abhängigkeit von der SILS-Konzentration c_{SILS} . (A) in Tol-EthAC bei 25 °C (\square); (B) in Toluol (25 °C \blacksquare , 40 °C \triangle). Die durchgezogenen Geraden geben lineare Fits der Messungen bei 25 °C wieder.

Wird Gleichung 4.2 in Gleichung 4.1 eingesetzt, so ergibt sich

$$\frac{\eta_{SILS} - \eta_{Lösungsmittel}}{\eta_{Lösungsmittel} \cdot c_{SILS-Lösung}} = |\eta| = 2,5 \cdot \frac{4\pi R^3 N_A}{3M} \quad (4.3)$$

Der linke Term entspricht für den Fall unendlicher Verdünnung dem STAUDINGER-Index. Gleichung 4.3 erlaubt nun aus den STAUDINGER-Indizes in den beiden Lösungsmitteln den Radius der SILS-Moleküle zu berechnen. In beiden Fällen ergibt sich ein Radius von 0,6 nm. VEPREK [15] errechnet für ein identisches SILS-Molekül einen Radius von 0,705 nm. Die gute Übereinstimmung mit den Abschätzungen aus Gleichung 4.3 lässt den Schluss zu, dass sich SILS-Moleküle in Lösung wie ideale harte Kugeln verhalten.

Viskositätsbestimmungen an Polystyrollösungen erlauben es, Aussagen über das hydrodynamische Volumen der Polymerkette zu treffen. In Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität $|\eta|$ von der PS-Konzentration für verschiedene SILS-Konzentrationen in Toluol und Tol-EthAc aufgezeigt. Bei der PS-Probe handelt es sich um PS-2,4M. Für den Fall der SILS-freien Lösungen zeigt sich bei kleinen PS-Konzentrationen eine Zunahme der reduzierten Viskosität mit kleiner werdender PS-Konzentration. Dieser Effekt wurde bereits 1961 bei viskosimetrischen Untersuchungen an verdünnten Lösungen hochmolekularer Polymere beobachtet und kann auf die Messmethode und nicht auf die Polymerketten zurückgeführt werden [75]. Zur Extrapolation auf $c_{PS} = 0 \text{ g/L}$ werden daher nur Messpunkte mit $c_{PS} \geq 0,5 \text{ g/L}$ berücksichtigt. Die eingezeichneten Geraden sind lineare Fits gemäß

$$|\eta| = [\eta] + m \cdot c_{PS} \quad (4.4)$$

Aus dem STAUDINGER-Index $[\eta]$ in reinem Toluol kann unter Anwendung der MARK-HOUWINK-Gleichung (Gleichung 7.54, Seite 121) das Molekulargewicht der PS-Probe ermittelt werden. Mit $K = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ L/g}$ und $\alpha = 0,75$ als MARK-HOUWINK-Parameter für PS in Toluol [47] ergibt sich ein Molekulargewicht von 2.700.000 g/mol in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 2.400.000 g/mol aus der statischen Lichtstreuung.

Der STAUDINGER-Index ist ein Maß für das hydrodynamisch effektive Volumen eines Teilchens bezogen auf seine Masse. Da immer die gleiche PS-Probe verwendet wird, kann eine Veränderung im STAUDINGER-Index direkt als eine Veränderung im Volumen der PS-Kette betrachtet werden. Deutlich ist in Abbildung 4.2 zu erkennen, dass der STAUDINGER-Index mit zunehmender SILS-Konzentration in beiden Lösungsmitteln abnimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist in Abbildung 4.3 der STAUDINGER-Index bei einer bestimmten SILS-Konzentration mit dem STAUDINGER-Index bei $c_{SILS} = 0 \text{ g/L}$ normiert worden. Zusätzlich ist in der Abbildung noch die Veränderung entsprechender hydrodynamischer Daten aus der DLS mit eingetragen.

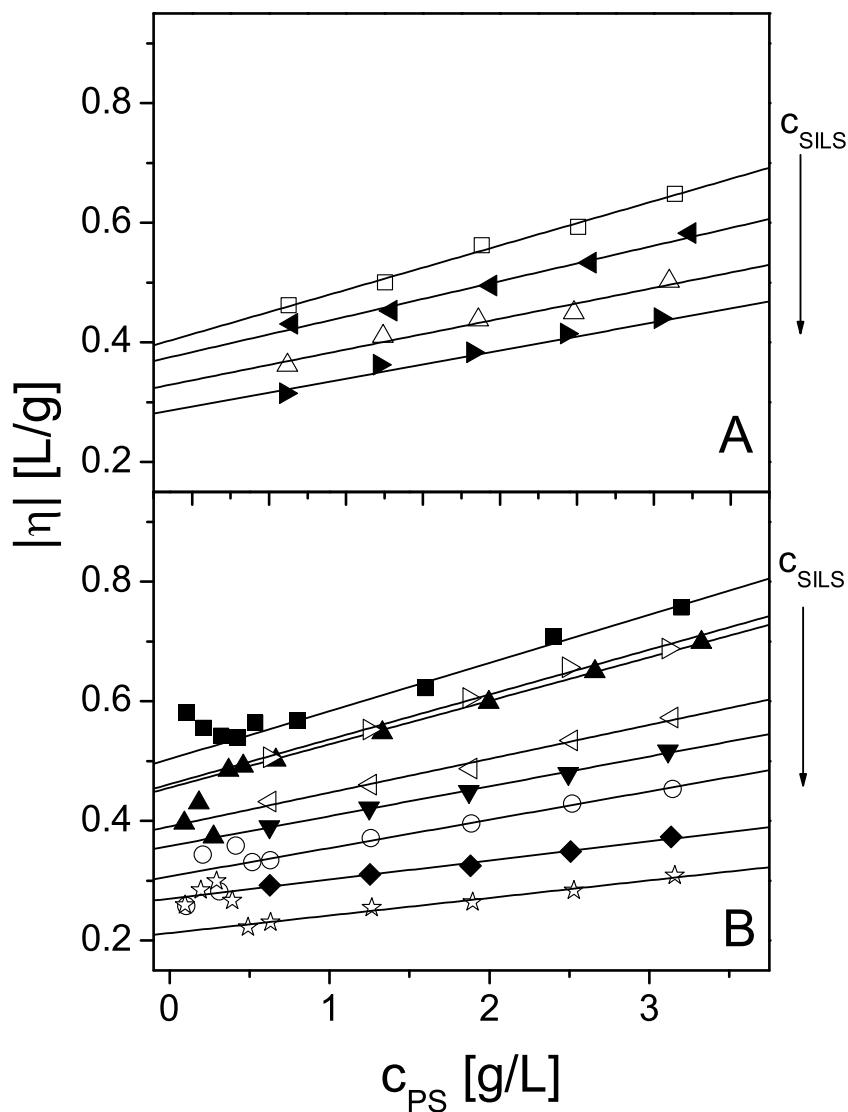


Abbildung 4.2: Reduzierte Viskositäten $|\eta|$ (Gleichung 4.3) in Funktion der PS-2,4M Konzentration c_{PS} bei unterschiedlichen SILS-Konzentrationen c_{SILS} . Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die Geraden geben lineare Fits der Daten mit $c_{PS} \geq 0,5 \text{ g/L}$ an. Die Parameter nach Gleichung 4.4 sind in Tabelle A.7 (Seite 139) zusammengefasst. **(A)** Messungen in Tol-EtAc: □ ($c_{SILS} = 0 \text{ g/L}$); ◀ ($c_{SILS} = 69 \text{ g/L}$); △ ($c_{SILS} = 147 \text{ g/L}$); ▶ ($c_{SILS} = 192 \text{ g/L}$). **(B)** Messungen in Toluol: ■ ($c_{SILS} = 0 \text{ g/L}$); ▷ ($c_{SILS} = 52 \text{ g/L}$); ▲ ($c_{SILS} = 100 \text{ g/L}$); ▲ ($c_{SILS} = 152 \text{ g/L}$); ▼ ($c_{SILS} = 196 \text{ g/L}$); ○ ($c_{SILS} = 249 \text{ g/L}$); ◆ ($c_{SILS} = 305 \text{ g/L}$); ☆ ($c_{SILS} = 352 \text{ g/L}$).

Bei einem Ketten-Kollaps müssten der normierte STAUDINGER-Index und das hydrodynamische Volumen annähernd Null werden. Obwohl die Punkte aus den beiden Messmetho-

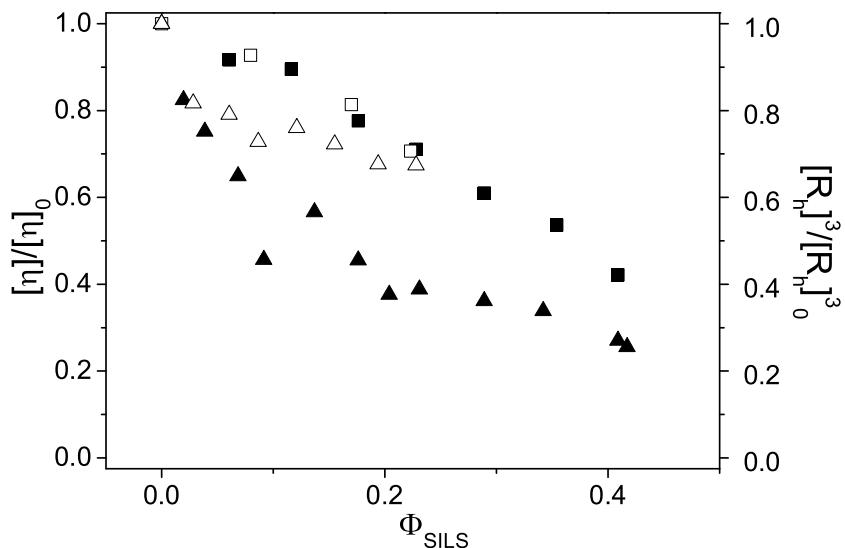


Abbildung 4.3: Normierte STAUDINGER-Indizes und hydrodynamische Volumina (DLS) der Probe PS-2,4M in Funktion des Volumenbruchs an SILS. Die dritte Potenz des Radius ist direkt proportional zum Volumen. Offene Symbole zeigen Messungen in Tol-EthAc (\square Viskositätsmessungen, \triangle DLS), geschlossene Messungen in Toluol (\blacksquare Viskositätsmessungen, \blacktriangle DLS). Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

den (Viskosimetrie und DLS) nicht exakt übereinanderliegen, so zeigen sie doch den gleichen Trend einer Verkleinerung der Kettendimensionen mit zunehmendem Φ_{SILS} . Unter der Annahme, dass eine Ausfällung der PS-Ketten in verdünnten PS-Lösungen kinetisch unterdrückt ist, deuten die Resultate also auf einen Ketten-Kollaps bei Annäherung an die Koexistenzkurve im Phasendiagramm hin.

Eine weitere Aussage über die Lösungsmittelqualität lässt sich über die Steigung m aus Gleichung 4.4 und aus den A_2 -Werten der SLS treffen. Ein so genanntes Θ -Lösungsmittel liegt vor, wenn die Steigung m oder der A_2 -Wert gleich Null ist. In Abbildung 4.4 sind genau diese beiden Parameter in Abhängigkeit des SILS-Volumenbruchs dargestellt. Beide nähern sich in der Tat mit steigender SILS-Konzentration dem Wert Null an. Eine Extrapolation in Abbildung 4.4 deutet auf einen Volumenbruch von $\Phi \approx 0,55$ hin, bei dem A_2 und m Null werden. Diese Verschlechterung der Lösungsmittelqualität ist in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Schrumpfung der PS-Ketten.

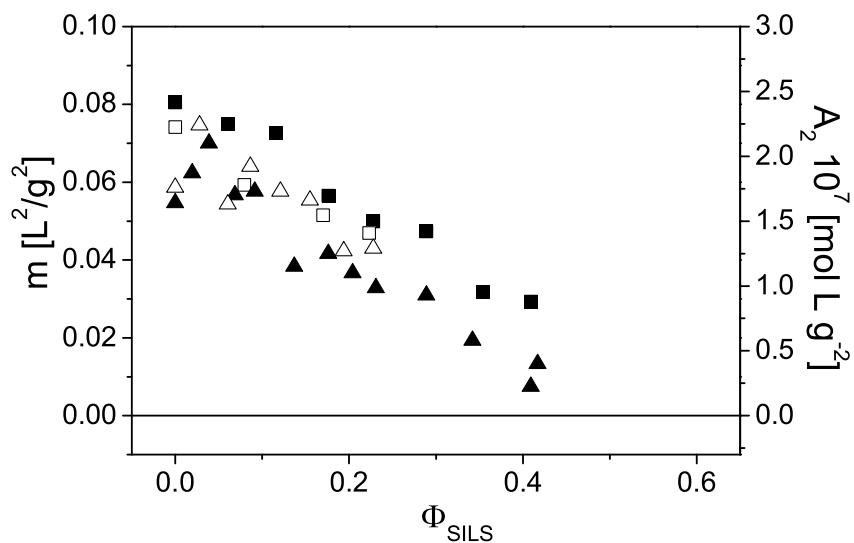


Abbildung 4.4: Als Maß für die Lösungsmittelqualität ist die Steigung aus Gleichung 4.4 aus Viskositätsmessungen (Toluol ■; Tol-EtAc □) und der A_2 -Wert aus SLS Messungen (Toluol ▲; Tol-EtAc △) gegen den SILS-Volumenbruch aufgetragen. Die waagerechte Gerade bei Null zeigt den Θ -Zustand.

4.2.2 Statische und Dynamische Lichtstreuung

Ebenso wie bei Viskositätsmessungen werden in der Lichtstreuung Verdünnungsreihen der PS-Proben bei verschiedenen SILS-Konzentrationen untersucht. Die reinen SILS-Lösungen dienen jeweils als Lösungsmittel. Somit ist deren Streuintensität von denen der PS-Proben zu subtrahieren. Anschließend erfolgt eine Auswertung der SLS/DLS-Daten mit Extrapolation auf unendliche Verdünnung und auf den Streuvektor von Null (Kapitel 7.1.1, Seite 101). Für die Experimente mit SILS-Lösungen werden drei verschiedene PS-Proben mit unterschiedlichem Molekulargewicht verwendet: 270.000 g/mol (PS-250K); 870.000 g/mol (PS-900K) und 2.400.000 g/mol (PS-2,4M). Die detaillierten Ergebnisse der Charakterisierungen sind in Tabelle 7.5 (Seite 133) angegeben.

Abbildung 4.5 zeigt ein typisches Resultat einer kombinierten SLS/DLS Messung von PS-2,4M. Die SILS-Konzentration beträgt 152 g/L in Toluol. Auch bei diesen relativ hohen Konzentrationen ist eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung und einen Streuvektor von Null problemlos möglich. Selbst in Toluol, wo die SILS-Moleküle nicht isorefraktiv sind, tragen diese bei den höchsten Konzentrationen nicht mehr als 5 % zur Gesamtstreuintensität bei. Dies liegt an ihrem für das eingenommene Volumen sehr niedrigen Molekulargewicht, da die Moleküle eine hohle Struktur aufweisen.

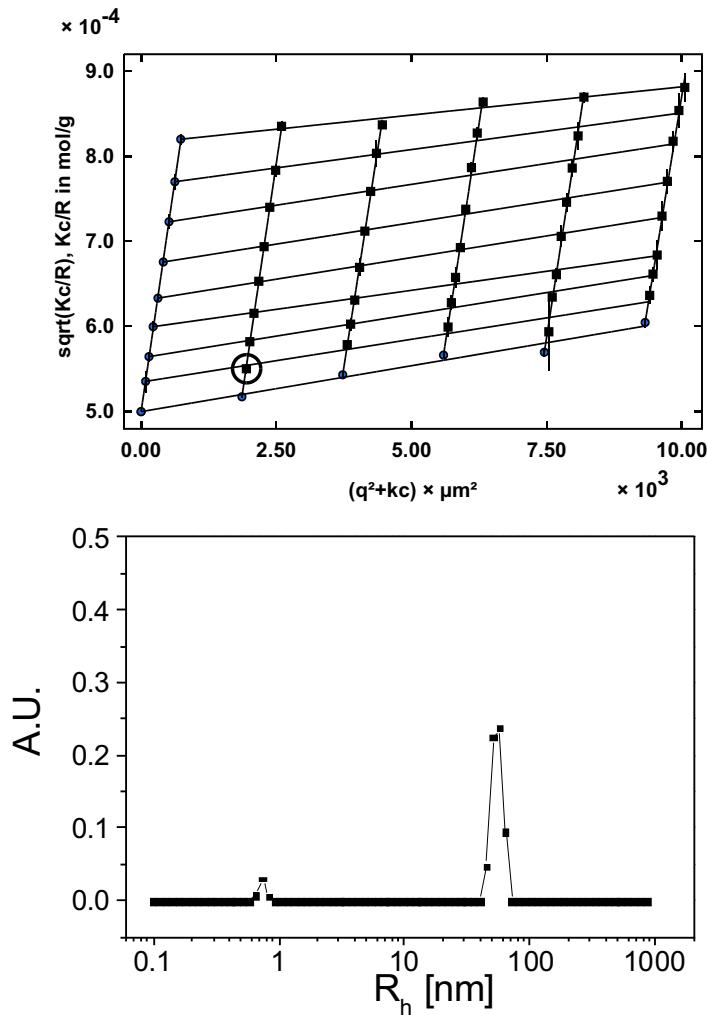


Abbildung 4.5: Ergebnisse einer simultanen SLS/DLS Messung der Probe PS-2,4M in Toluol bei einer SILS-Konzentration von 152 g/L bei 25 °C. **Oberes Bild:** Auftragung der Nettostreuintensitäten der Konzentrationsreihe nach BERRY[73]. Messpunkte (■), extrapolierte Werte (●). Der umrandete Messpunkt ist der Winkel ($\theta = 30^\circ$) und die Konzentration ($c = 0,081 \text{ g/L}$), bei der die DLS Messung der unteren Abbildung ausgewertet wurde. Die Abbildung wurde mit dem Software-Paket *ALV Static Fit+Plot, Version 4.31* erstellt. **Unteres Bild:** CONTIN-Analyse [37] einer DLS Messung bei $\theta = 30^\circ$.

Dennoch ist es möglich, die SILS-Moleküle in der DLS zu erkennen. Die CONTIN-Analyse [37] in Abbildung 4.5 zeigt deutlich zwei Teilchensorten. Die schnelle diffusive Mode kann den SILS-Molekülen zugeordnet werden. Nach STOKES-EINSTEIN ergibt sich aus dem Diffusionskoeffizienten ein hydrodynamisch effektiver Radius von 0,7 nm, in guter Übereinstimmung mit Berechnungen [15]. Die langsamere diffusive Mode mit größerem Gewichtsanteil als die kleinere zeigt die PS-Ketten an.

Die Auswertung der SLS und der DLS gibt Auskunft über die Struktur der PS-Kette. Wie den Abbildungen 4.6A und 4.7A entnommen werden kann, nehmen der Trägheitsra-

dius und der hydrodynamisch effektive Radius in beiden Lösungsmitteln mit steigender SILS-Konzentration ab. Der unterschiedliche SILS-Konzentrationsbereich ist durch die Löslichkeit von SILS in den Lösungsmitteln gegeben. In Toluol liegt die Grenze bei etwa 400 g/L, während in Tol-EthAc bereits bei etwa 200 g/L die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann die Löslichkeit noch leicht gesteigert werden.

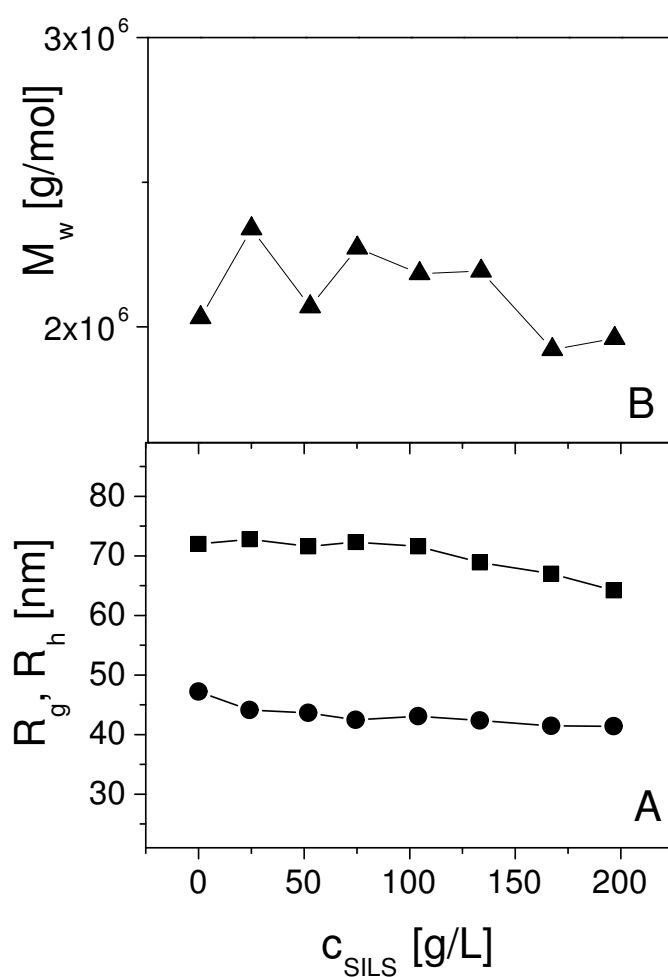


Abbildung 4.6: Lichtstreuresultate der PS-2,4M Probe in Tol-EthAc bei verschiedenen SILS-Konzentrationen c_{SILS} . Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Molekulargewicht M_w (▲), Trägheitsradius R_g (■), hydrodynamisch effektiver Radius R_h (●).

Interessant ist der Verlauf des Molekulargewichts der PS-Probe in Abhängigkeit von der SILS-Konzentration. Tol-EthAC ist ein Lösungsmittelgemisch, in dem SILS isorefraktiv ist. Entsprechend der Isorefraktivität ist auch das ermittelte Molekulargewicht konstant

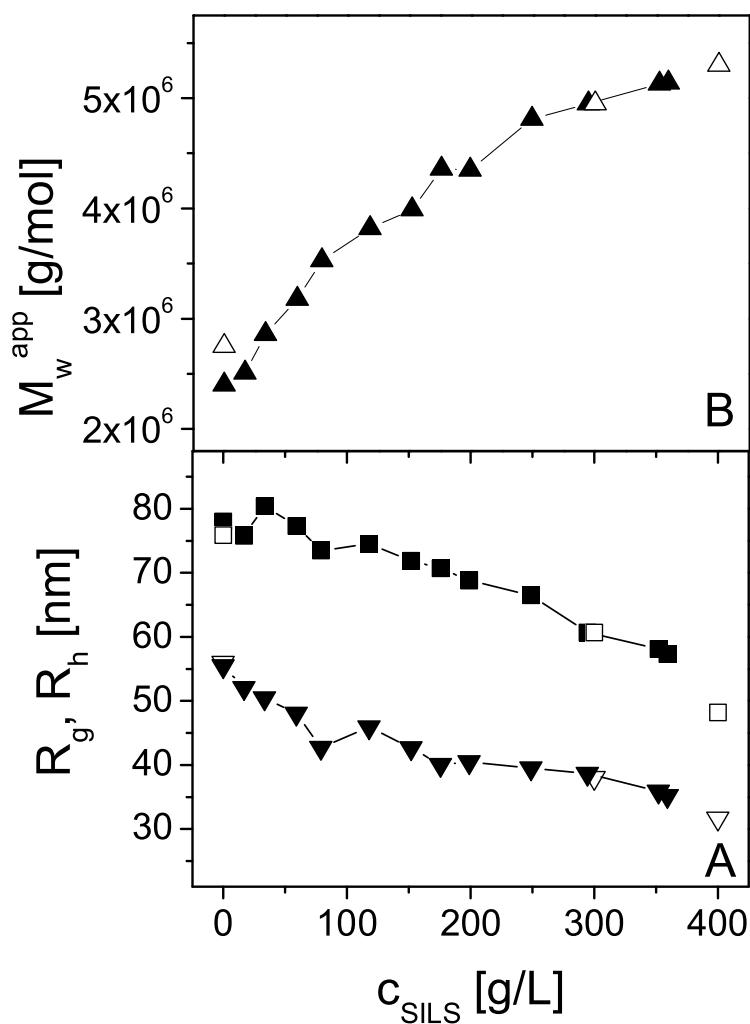


Abbildung 4.7: Lichtstreuresultate der PS-2,4M Probe in Toluol bei verschiedenen SILS-Konzentrationen c_{SILS} . Apparentes Molekulargewicht M_w^{app} (\blacktriangle , \triangle), Trägheitsradius R_g (\blacksquare , \square), hydrodynamisch effektiver Radius R_h (\blacktriangledown , \triangledown). Geschlossene Symbole bezeichnen Messungen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$, offene die bei $40\text{ }^\circ\text{C}$.

(Abbildung 4.6B). Dieses Verhalten zeigt sich bei allen drei untersuchten PS-Proben, siehe Abbildung 4.8B. Die SILS-Moleküle stören die Messungen nicht. Ein ganz anderer Verlauf zeigt sich in Toluol als Lösungsmittel (Abbildung 4.7B). Offensichtlich verändert sich der Streukontrast der PS-Ketten bei Zugabe von SILS-Molekülen, die in Toluol nicht isorefraktiv sind. Das Molekulargewicht der PS-Ketten nimmt scheinbar zu. Auch hier zeigen die drei PS-Proben vergleichbare Molekulargewichtsabhängigkeiten (Abbildung 4.8A).

Eine mögliche Erklärung der Zunahme der apparenten Molmasse könnte die Verdrängung von SILS-Molekülen aus der PS-Domäne sein. Abbildung 4.9 veranschaulicht die Situation.

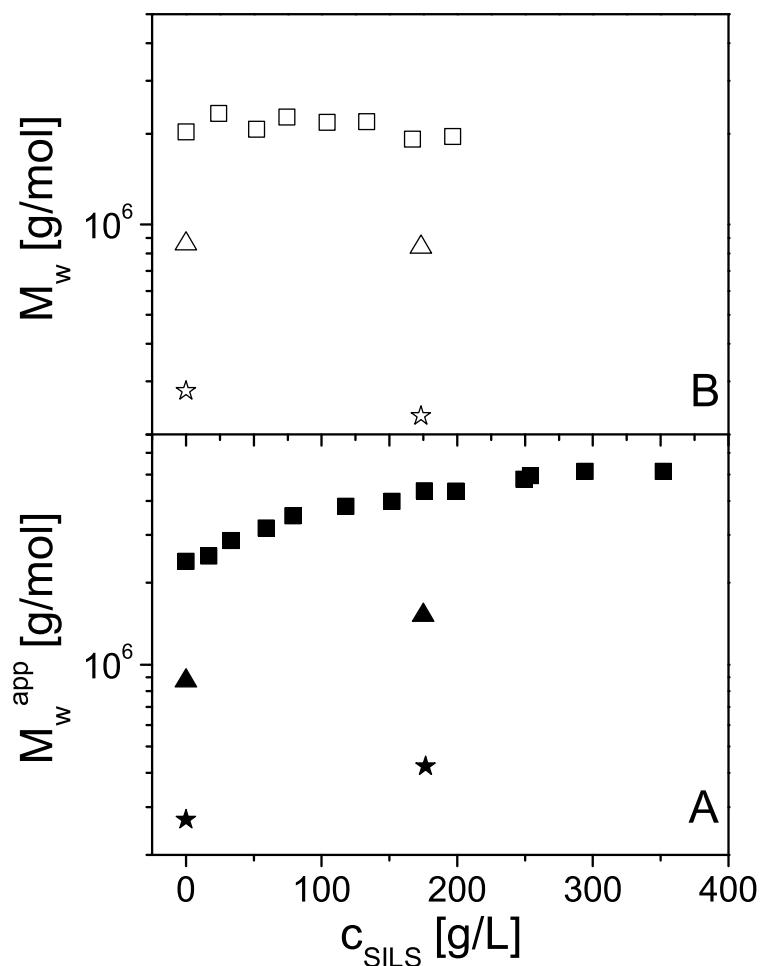


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Molekulargewichts verschiedener PS-Proben von der SILS-Konzentration. PS-250K (★, ☆), PS-900K (△, ▲), PS-2,4M (□, ■). Offene Symbole bezeichnen Messungen in Tol-EthAc (A), geschlossene die in Toluol (B) (apparente Molekulargewichte). Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

Durch den Ausschluss von SILS-Molekülen bildet sich ein Konzentrationsprofil an SILS mit der kleinsten SILS-Konzentration im Ketteninneren aus, wobei der Schwerpunkt der Polymerkette und der des Konzentrationsprofils deckungsgleich ist. Auf diese Weise ist nun nicht mehr nur der Streukontrast von PS zu Toluol relevant, sondern auch der von PS zu der SILS-Matrix in Toluol. Die Lösungsmitteldomänen tragen ebenfalls zur Streuung bei und überlagern sich mit der von der PS-Kette. Ist nun das Vorzeichen von $(\frac{dn}{dc})$ von SILS in Toluol gegensätzlich zum $(\frac{dn}{dc})$ von PS in Toluol, so wird die Gesamt-Streuintensität von PS und Lösungsmitteldomäne größer sein als die entsprechende Streuintensität von PS in rei-

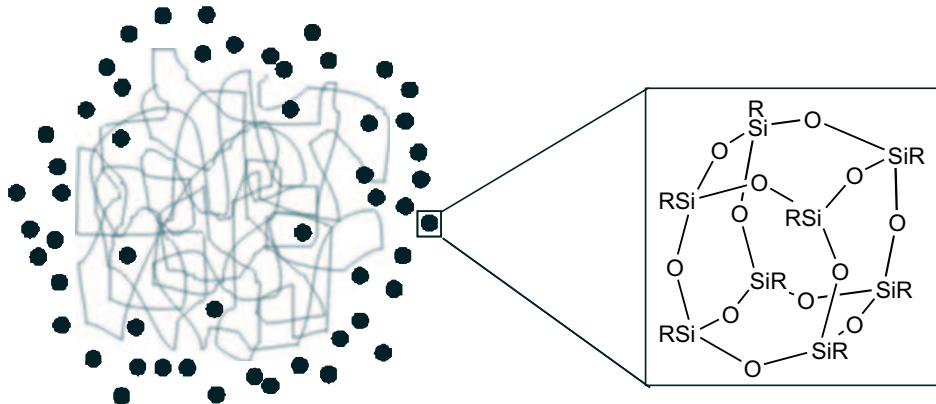


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Verdrängung der SILS-Moleküle aus dem Ketteninneren ($R = n\text{-Propyl}$).

nem Toluol. Daraus resultieren dann größere apparente Molekulargewichte. Messungen der Brechungsindexinkremente und absoluter Brechungsindizes ergeben einen Wert für SILS in Toluol von $(\frac{dn}{dc}) = -0,073 \text{ mL/g}$. Das Brechungsindexinkrement von PS in Toluol mit $(\frac{dn}{dc}) = 0,107 \text{ mL/g}$ ist *positiv* (vgl. Tabelle 3.2, Seite 22). Die angestellten Überlegungen zur Erklärung des Anstiegs im Molekulargewicht werden dadurch gestützt. Das korrekte Molekulargewicht von PS würde nur bestimmbar sein, wenn ein entsprechendes $(\frac{dn}{dc})$ in der SILS-Lösung bekannt wäre. Diese Untersuchungen sind allerdings sehr aufwändig. Dadurch, dass SILS-Moleküle aus dem Ketteninneren verdrängt werden, steigt die Konzentration außerhalb der Ketten im Vergleich zum Lösungsmittel (reine SILS-Lösung) an. Eine Messung müsste also bei konstantem chemischen Potenzial durchgeführt werden [76]. Eine Dialyse der PS-SILS-Lösungen gegen SILS-Lösung wäre erforderlich. Die dadurch gewonnene Information eines exakten Molekulargewichts, welches ohnehin bekannt ist, rechtfertigt diesen Aufwand allerdings nicht.

Da die Brechungsindexinkremente der PS-Ketten und der SILS-Moleküle in Toluol bekannt sind, kann aus der Zunahme des apparenten Molekulargewichts von PS die pro Gramm PS-Ketten ($m(\text{PS})$) verdrängte SILS-Masse ($m(\text{SILS})$) nach STOCKMAYER berechnet werden [76].

$$\frac{m(\text{SILS})}{m(\text{PS})} = Z = \frac{\left(\left(\frac{M_w^{\text{app}}}{M_w} \right)^{0,5} - 1 \right) \cdot (\frac{dn}{dc})_{\text{PS}}}{(\frac{dn}{dc})_{\text{SILS}}} \quad (4.5)$$

M_w^{app} ist das apparente Molekulargewicht von PS bei den jeweiligen SILS-Konzentrationen c_{SILS} , M_w symbolisiert das Molekulargewicht der PS-Kette ohne SILS-Zusatz. Aus der ver-

drängten SILS-Masse kann das pro PS-Kette generierte SILS-freie Volumen V_{Verdr} berechnet werden.

$$V_{Verdr} = \frac{Z \cdot M_{w,0}}{N_A \cdot c_{SILS}} \quad (4.6)$$

Das verdrängte Volumen ist nun mit dem Eigenvolumen der PS-Kette $V_{PS-Kette}$ zu vergleichen. Werden die SILS-Moleküle durch die PS-Ketten anders verdrängt als die Lösemittelmoleküle durch das reine Eigenvolumen des Polymerstranges, so müsste $V_{Verdr} > V_{PS-Kette}$ sein. Das Eigenvolumen wird über die Dichte von Bulk-PS (1,1 kg/L [47]) berechnet. In Abbildung 4.10 ist das verdrängte Volumen in Abhängigkeit von der SILS-Konzentration zusammen mit dem Eigenvolumen der PS-Ketten dargestellt.

Folgendes lässt sich in der Abbildung erkennen: Das verdrängte Volumen ist größer als das

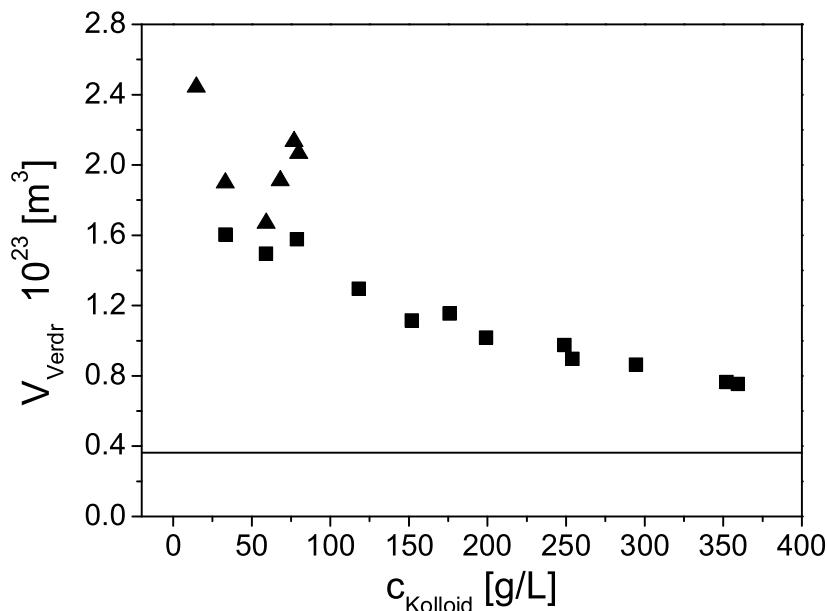


Abbildung 4.10: Das von den PS-Ketten verdrängte Volumen V_{Verdr} ist als Funktion der Kolloidkonzentration dargestellt. Eingetragen sind die Daten für das SILS-PS-2,4M-System (■) und das Mori-Partikel-PS-2,4M-System (▲). Die Gerade gibt das Eigenvolumen der PS-Kette an, welches über die Dichte von Bulk-PS (1,1 kg/L [47]) berechnet wurde.

Eigenvolumen der PS-Kette, nimmt aber mit steigender SILS-Konzentration ab. Dies lässt sich erklären, da die Kettendimension schrumpft und sich so das ausgeschlossene Volumen der PS-Kette verringert. Im Extremfall wird nur das Eigenvolumen der PS-Kette verdrängt.

Die Verkleinerung der Kettendimension ist im Einklang mit einer solchen Verdrängung. Diese führt dazu, dass sich die Konzentration an SILS in der noch zur Verfügung stehenden

Lösung erhöht und sich die Entropie der SILS-Moleküle erniedrigt. Um wieder zusätzliches Lösungsmittel zu erlangen, üben die SILS-Moleküle einen osmotischen Druck auf die Kette aus, welcher diese zur Schrumpfung zwingt. Dadurch erniedrigt sich zwar die Entropie der Polymerkette, aber die viel größere Anzahl der SILS-Moleküle hebt diese Verringerung mehr als auf, so dass die Gesamtentropie der Lösung zunimmt. Allerdings muss beachtet werden, dass eine Schrumpfung der Polymerkette auch durch Zusatz eines Nichtlösungsmittels erreicht werden kann. Das Resultat einer sich verkleinernden Polymerkette ist das selbe, nur der verursachende Effekt ist unterschiedlich.

Aus der Lichtstreuung konnten Hinweise auf eine Verdrängung der SILS-Moleküle gefunden werden. Mit Hilfe der Neutronenstreuung soll diese Fragestellung weiter diskutiert werden.

4.2.3 Neutronenkleinwinkelstreuung

Mit Hilfe der Neutronenstreuung ist es bei geeigneter Einstellung des Kontrasts möglich, den Einfluss einer PS-Kette auf die SILS-Verteilung zu untersuchen. Zur Kontrastgenerierung wird der große Unterschied in den Streulängen zwischen Wasserstoff und Deuterium ausgenutzt (vgl. Tabelle A.1, Seite 135). Als Lösungsmittel dient deuteriertes Toluol (D_8 -Toluol), in dem hydrierte SILS-Moleküle gelöst werden. So wird ein Kontrast zwischen Toluol und SILS erzeugt. Solange die SILS-Moleküle homogen verteilt sind, enthält der Formfaktor nur die Information über das sehr kleine SILS-Molekül. Der leichte Anstieg bei kleineren q -Werten ($q < 4 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$) wird auch bei den in Kapitel 4.5.2 noch zu diskutierenden D_8 /Toluol Mischungen beobachtet (Abbildung 4.24). Werden nun in eine solche Lösung perdeuterierte PS-Ketten (D_8 -PS) eingebracht, so sind diese in der Neutronenstreuung nicht von D_8 -Toluol zu unterscheiden. Beeinflussen die Ketten jedoch die Verteilung der SILS-Moleküle, so wird dies sichtbar. Der durch die D_8 -PS-Ketten zusätzliche inkohärente Untergrund ist vernachlässigbar, da Deuterium einen sehr kleinen Streuquerschnitt zeigt (Tabelle A.1, Seite 135). Die genauen Messparameter sind im Experimentellen Teil angegeben.

Abbildung 4.11 zeigt die Streuquerschnitte (Gleichung 7.46, Seite 119) von der SILS-Lösung und von vier Konzentrationen D_8 -PS-1M in D_8 -Toluol bei $c_{SILS} = 320 \text{ g/L}$. Es sind zwei winkelabhängige Bereiche zu unterscheiden. Der Abfall bei kleinen q -Werten ist eindeutig durch die Polymerkette verursacht worden. Alle fünf Kurven laufen danach auf ein Plateau ein, um bei großen q -Werten erneut einen winkelabhängigen Verlauf zu zeigen. Dieser Abfall bei großen q -Werten hängt nicht von der eingesetzten Polymerkonzentration ab und wird auch bei der SILS-Lösung ohne PS-Ketten beobachtet. Es ist somit ein Beitrag, der durch die SILS-Moleküle selber verursacht wird. Eine Auftragung nach GUINIER des Bereichs von $0,033 \text{ Å}^{-1} < q < 0,15 \text{ Å}^{-1}$ liefert als Trägheitsradius einen Wert von 0,6 nm.

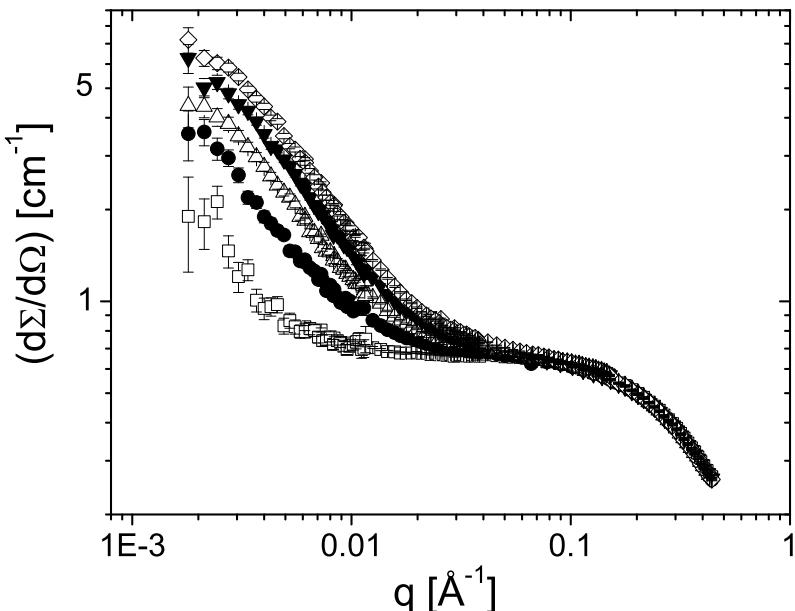


Abbildung 4.11: Streukurven aus der Neutronenkleinwinkelstreuung von D8-PS-1M in D8-Toluol in Gegenwart von 320 g/L SILS. Die Symbole bezeichnen folgende Polystyrolkonzentrationen: □ (0 g/L); ● (0,625g/L); △ (1,25 g/L); ▼ (1,875 g/L); ◇ (2,5 g/L).

Dieser Wert stimmt gut mit dem von VEPREK [15] errechnetem Wert von 0,705 nm für ein SILS-Molekül überein.

Eine ZIMM-Analyse des winkelabhängigen Bereichs bei kleinen q -Werten aus Abbildung 4.11 ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Die Nettostreuquerschnitte werden erhalten, indem die SILS-Lösung als Lösungsmittel abgezogen wird (Gleichung 7.48, Seite 119). Aus der Auftragung kann eine Korrelationslänge entsprechend einem Trägheitsradius von $R_g = 47 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ extrahiert werden. Dieser Wert bezieht sich auf die von SILS entleerten Bereiche. Es ist zu erwarten, dass diese keine scharfen Abgrenzungen, wie zum Beispiel bei einer Kugel zeigen. Es ist vielmehr ein Bereich, in dem die SILS-Konzentration vom Inneren zum Äußeren auf eine konstante SILS-Konzentration ansteigt. Die Massenschwerpunkte dieses Bereichs und der PS-Kette liegen aufeinander. Ein Vergleich der Korrelationslänge mit dem Trägheitsradius der D8-PS-1M Kette bei der gleichen SILS-Konzentration ist nicht ohne weiteres möglich. Da SILS-Moleküle in Toluol einen nicht zu vernachlässigenden Streukontrast zeigen, stören diese die statische Lichtstreuung, wie durch die Abweichungen vom Molekulargewicht der PS-Kette in Abbildung 4.7 gezeigt wurde. Einen Ausweg liefert die dynamische Lichtstreuung, die hiervon nicht beeinflusst wird. Bei 320 g/L SILS-Lösung

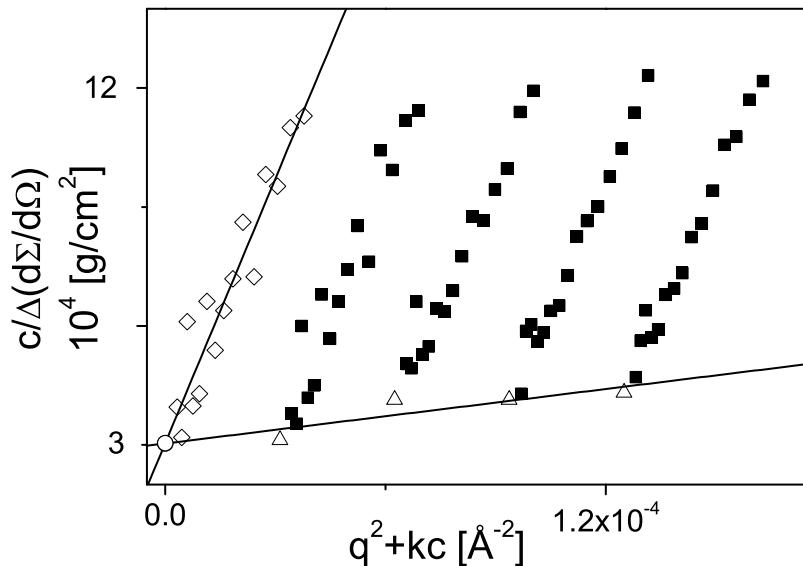


Abbildung 4.12: Nettostreuintensitäten nach Gleichung 7.48 (Seite 119) von D8-PS-1M in D8-Toluol bei 320 g/L SILS. Eingetragen sind die 4 Polystyrolkonzentrationen aus Abbildung 4.11 und eine doppelte Extrapolation auf unendliche Verdünnung (\diamond) und auf Streuvektor von $q = 0 \text{ Å}^{-1}$ (\triangle).

wird ein hydrodynamisch effektiver Radius der D8-PS-1M-Kette von $R_h = 26 \text{ nm}$ ermittelt. Aus dem Verhältnis von R_g/R_h der PS-Ketten ohne SILS-Moleküle, lässt sich eine Obergrenze für R_g angeben. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, wird die Lösungsmittelqualität für PS bei Zugabe von SILS eher schlechter, die Kette verkleinert sich deshalb. Bei einem angenommenen Verhältnis $R_g/R_h = 1,53$ (Tabelle 7.5, Seite 133) ergibt sich ein R_g von 40 nm. Selbst diese Obergrenze von R_g ist bereits deutlich kleiner, als der Trägheitsradius der SILS-verarmten Bereiche. Diese sind demnach deutlich größer als die Monomerwolke der PS-Kette in Lösung.

Die Neutronenstreuung liefert also einen weiteren Hinweis für die Verdrängung der SILS-Moleküle aus der PS-Domäne, was bereits aus dem Anstieg der Molekulargewichte im nicht-isorefraktiven Fall vermutet wurde.

4.2.4 Visuelle Aufnahme von Phasendiagrammen

Einen weiteren Hinweis auf das Vorhandensein von Bereichen, die an SILS-Molekülen verarmt sind, liefert die Untersuchung des Phasenverhaltens. In Abbildung 4.13 ist dies durch eine T versus c_{SILS} Auftragung veranschaulicht.

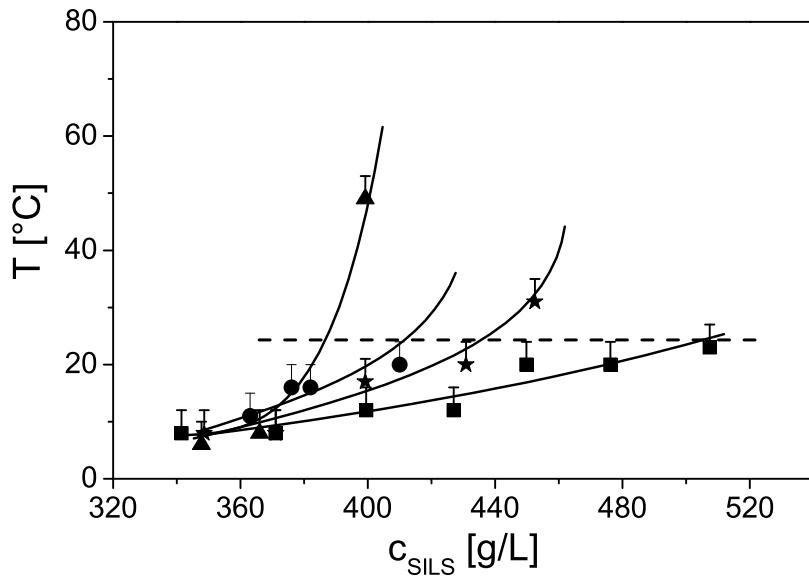


Abbildung 4.13: Kristallisationsdiagramm von SILS-PS-Lösungen in Toluol. Die Linien dienen nur der Übersicht. Oberhalb und links der Linien beginnt das Einphasengebiet. Die Symbole bezeichnen die folgenden PS-Konzentrationen der Probe PS-2,4M: 0 g/L (■), 0,432 g/L (★), 0,480 g/L (●), 0,648 g/L (▲).

Je mehr PS der Lösung zugesetzt wird, umso früher kommt es zu einer Phasentrennung. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die PS-Ketten nicht vollständig von SILS-Molekülen durchspült werden. Somit ist die Konzentration von SILS in den polymerfreien Zonen der Lösung größer, als dies der reine Zahlenwert angibt. Das Herbeiführen einer Phasentrennung durch Zusatz von Polymerketten wird in der Proteinkristallisation ausgenutzt. Obwohl dort noch weitere Einflüsse wie elektrische Ladungen an den Molekülen eine Rolle spielen, kann das Verhalten der SILS-Moleküle und der PS-Ketten als ein Modellsystem für das Protein-Limit in Kolloid-Polymer-Gemischen angesehen werden.

Zusätzlich zu den in Abbildung 4.13 gezeigten Daten in der T versus c_{SILS} Auftragung gibt es noch die Darstellung in einem c_{PS} versus c_{SILS} Diagramm in Abbildung 4.14. Im Vergleich zu Abbildung 4.13 sind die PS-Konzentrationen über einen viel breiteren Bereich variiert worden. Des Weiteren wurden die Mischungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht; in Toluol bei Raumtemperatur als gutem Lösungsmittel für PS und in Cyclohexan bei 35 °C als Θ-Lösungsmittel für PS [47].

Das Phasenverhalten von Kolloid-Polymer-Gemischen im Protein-Limit wurde in theoretische Betrachtungen von BOLHUIS et al. [67] untersucht. Neben dem Größenverhältnis

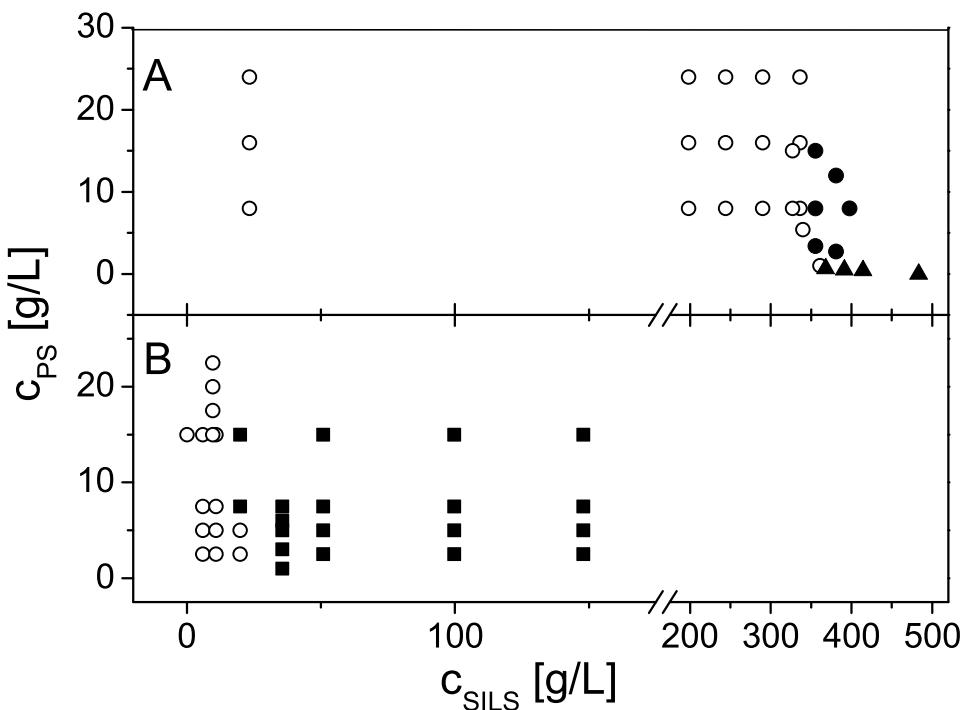


Abbildung 4.14: Phasendiagramm des Systems PS-2,4M und SILS. Aufgetragen sind die jeweiligen Konzentrationen in Gramm pro Liter. Untersuchungen wurden (**A**) in Toluol bei 25 °C als einem guten Lösungsmittel und (**B**) in Cyclohexan bei 35 °C als einem Θ -Lösungsmittel für PS [47] durchgeführt. Offene Symbole zeigen das Einphasengebiet, geschlossene das Zweiphasengebiet. Die Dreiecke entsprechen den Schnittpunkten der Isothermen bei 25 °C mit den vier Kurven aus Abbildung 4.13.

R_g/R_C wurde hierbei ebenfalls zwischen verschiedenen Lösungsmittelqualitäten für die Polymerketten unterschieden. Die Ergebnisse der Computersimulationen des Phasenverhaltens sollen kurz vorgestellt werden.

Wird der Volumenbruch der Polymerketten (Φ_P) gegen den Volumenbruch der Kolloide (Φ_K) aufgetragen, so zeigt sich im Fall des Θ -Lösungsmittels, dass der zur Phasenseparation benötigte Kolloidvolumenbruch mit größer werdendem R_g/R_C immer kleiner wird. Der erforderliche Volumenbruch der Polymerketten bleibt mit Werten zwischen ($1 < \Phi_P < 2$) annähernd konstant, bei sehr kleinen Kolloidvolumenbrüchen steigt Φ_P stark an, so dass bei sehr großen R_g/R_C eine Vertikale bei kleinen Kolloidvolumenbrüchen ($\Phi_K < 0,1$) resultiert. Ganz anders ist der Verlauf im guten Lösungsmittel. Hier reicht das Einphasengebiet bis zu viel höheren Kolloidvolumenbrüchen ($\Phi_K > 0,4$). Wird das Verhältnis R_g/R_C größer, so vergrößert sich der Volmenbruch der Polymerketten erheblich ($\Phi_P \gg 5$). Bei sehr großen R_g/R_C resultiert eine Vertikale bei großen Kolloidvolumenbrüchen ($\Phi_K \approx 0,4$).

Um die experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen von BOLHUIS et al. vergleichen zu können, muss beachtet werden, dass mit dem gewählten Größenverhältnis SILS zu PS-2,4M ein Wert außerhalb der durchgeführten Simulationen erreicht ist ($R_g/R_C \approx 100$). Ein unmittelbarer Vergleich von Theorie und Experiment ist daher nicht möglich, der Trend kann aber verglichen werden. So stimmen die Beobachtungen gut mit der Theorie überein. In Toluol tritt eine Phasentrennung annähernd unabhängig von der PS-Konzentration erst oberhalb von 350 g/L SILS auf. Die Phasengrenze verläuft scharf nach unten und dann kaum sichtbar schräg auf die PS-Konzentration Null ein. Die Dreiecke in Abbildung 4.14 geben aus Abbildung 4.13 für eine Temperatur von 25 °C interpolierte Daten an. Auch das Verhalten im Θ-Lösungsmittel stimmt mit den Vorhersagen von BOLHUIS et al. überein. Das Einphasengebiet ist sehr schmal und nur bei extrem kleinen SILS-Konzentrationen beobachtbar.

4.3 Mori-Partikel als Kolloide

Die Mori-Partikel ermöglichen mit ihrem Radius von ca. 3 nm ein Größenverhältnis PS-Kette zu Kolloid, das –abgesehen von anorganischen oder metallischen Kolloiden– nur schwer zugänglich ist. So wird ein Radienverhältnis von $R_g/R_C = 25$ realisiert. In Kolloid-Polymer-Gemischen wurden die Mori-Partikel in zwei verschiedenen Lösungsmitteln eingesetzt. Einmal in Dimethylformamid (DMF) bei 25 °C und DMF/Toluol (70 Vol-%/30 Vol-%) (im Folgenden kurz: DMF-Tol) bei 40 °C. In dem zuletzt genannten Lösungsmittelgemisch zeigen die Mori-Partikel einen besonders niedrigen Streukontrast.

Für die Diskussion der folgenden Abbildungen ist wichtig, dass die angegebenen Konzentrationen keine absoluten Werte darstellen (vgl. Kap. 2.1.2, Seite 7). Dennoch sind innerhalb einer Abbildung direkte Vergleiche zulässig, da alle Konzentrationen aus einem Syntheseansatz erstellt wurden. Die verschiedenen Syntheseansätze sind durch Nummern gekennzeichnet. Die Konzentrationen in Gramm pro Liter ergeben sich, indem eine definierte Masse der Mori-Partikel direkt nach der Synthese mit dem entsprechendem Lösungsmittel auf ein definiertes Volumen aufgefüllt wird. Unbekannt ist jedoch der Gehalt an Mori-Partikeln in der hochviskosen Masse nach der Synthese.

Dynamische Viskositäten sind ganz analog zu den vorher vorgestellten SILS/PS Gemischen auch hier von Interesse. Die Abhängigkeiten der Dichten und der dynamischen Viskositäten von der Mori-Partikelkonzentration sind in Tabelle A.4 (Seite 138) zusammengefasst. Obwohl die Konzentrationsangabe nicht exakt möglich ist, wird trotzdem vereinfachend angenommen, dass die Gleichungen zur Berechnung der Dichten und Viskositäten zur Auswertung der Lichtstreumessungen auch für andere Mori-Partikelansätze gelten.

4.3.1 Viskositätsuntersuchungen

Bevor das Verhalten von Polymerketten in Mori-Partikellösungen beschrieben wird, werden die Viskositätsmessungen an Mori-Partikeln ohne Polymerkettenzusatz diskutiert. Werden die Viskositäten der Mori-Partikel in DMF betrachtet, so kann ein STAUDINGER-Index von $[\eta] = 3 \text{ mL/g}$ ermittelt werden. Bei den Silsesquioxanen konnten daraus Rückschlüsse auf den Radius der Partikel gemäß Gleichung 4.3 gezogen werden. Da das Molekulargewicht der Mori-Partikel unbekannt ist, kann die Berechnung nicht analog zu den SILS-Molekülen durchgeführt werden. Allerdings kann unter der Annahme eines Radius von 3 nm, bestimmt aus der DLS, das Molekulargewicht abgeschätzt werden. Die Auswertung nach Gleichung 4.3 ergibt ein Molekulargewicht der Mori-Partikel von $M \approx 60.000 \text{ g/mol}$. Polymerketten vergleichbarer Größe besitzen Molekulargewichte von $M \approx 10.000 \text{ g/mol}$, so dass die Mori-Partikel aufgrund ihres höheren Molekulargewichts eine kompaktere Struktur besitzen müssen.

$$\frac{\eta_{SILS} - \eta_{Lösungsmittel}}{\eta_{Lösungsmittel} \cdot c_{Mori-Partikel}} = |\eta| = 2,5 \cdot \frac{4\pi R^3 N_A}{3M} \quad (4.3)$$

Neben den Mori-Partikeln selbst wurden auch Polystyrolketten in verschiedenen Konzentrationen an Mori-Partikeln viskosimetrisch untersucht. Abbildung 4.15 zeigt die Resultate für PS-600K und PS-2,4M.

Mit zunehmender Mori-Partikelkonzentration nimmt der STAUDINGER-Index der PS-Ketten ab. Da immer die gleiche PS-Kette eingesetzt wurde, kann die Abnahme als Verkleinerung der hydrodynamischen Dimension des PS-Knäuels gedeutet werden. Auch die geringer werdenden Steigungen der Konzentrationsabhängigkeiten indizieren eine Verschlechterung des Lösungsmittels für PS-Ketten durch Zusatz von Mori-Partikeln. Bei weiterer Erhöhung der Mori-Partikelkonzentration wird das Polystyrol unlöslich. Eine Annäherung an die Koexistenzkurve im Phasendiagramm ist anspruchsvoll, da diese in einem sehr schmalen Konzentrationsfenster abläuft.

In Tabelle A.8 (Seite 140) sind die Parameter des linearen Fits gemäß Gleichung 4.4 zusammengefasst.

$$|\eta| = [\eta] + m \cdot c_{PS} \quad (4.4)$$

4.3.2 Statische und Dynamische Lichtstreuung

Lichtstremessungen wurden in zwei verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, in denen die Mori-Partikel einen unterschiedlichen Kontrast zeigen. Allerdings erschwert die eingeschränkte Löslichkeit der Mori-Partikel in organischen Lösungsmitteln die Auswahl erheb-

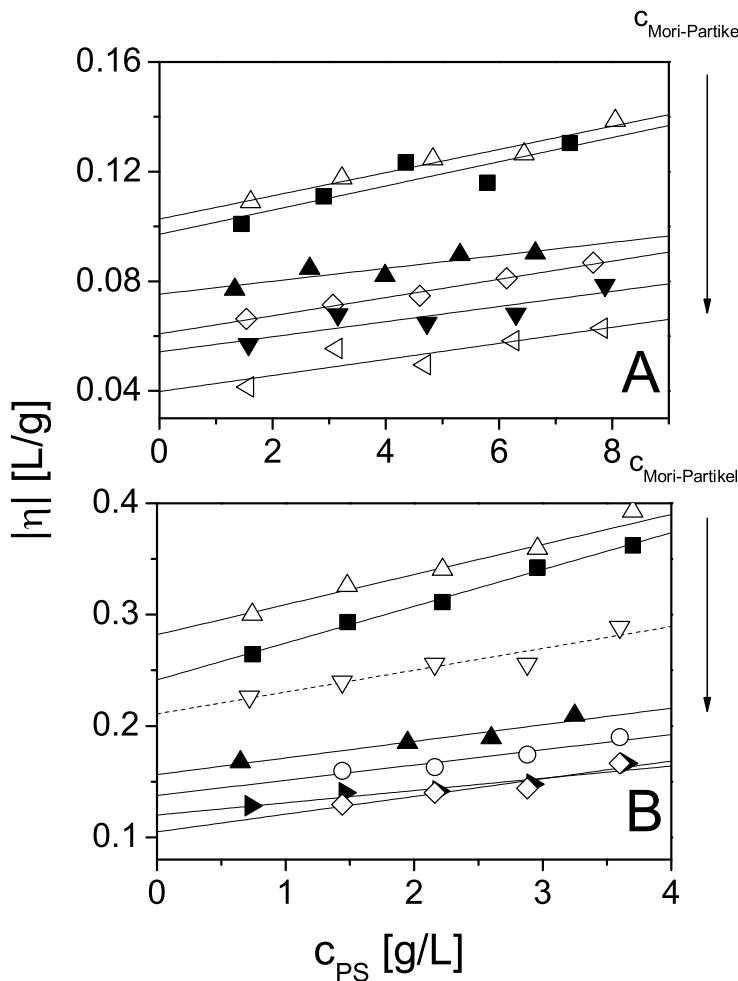


Abbildung 4.15: Auftragung der reduzierten Viskositäten $|\eta|$ (Gleichung 7.51, Seite 121) gegen die PS-Konzentration c_{PS} bei 25 °C in Dimethylformamid bei unterschiedlichen Mori-Partikelkonzentrationen $c_{Mori-Partikel}$; der übersichtshalber unten als c angegeben. Die Geraden geben lineare Fits der Daten an. Die Parameter nach Gleichung 4.4 sind in Tabelle A.8 (Seite 140) zusammengefasst. **(A)** Untersuchung von PS-600K in Ansatz Nr. 14. \triangle ($c = 0 \text{ g/L}$); \blacksquare ($c = 19 \text{ g/L}$); \blacktriangle ($c = 56 \text{ g/L}$); \diamond ($c = 63 \text{ g/L}$); \triangleleft ($c = 78 \text{ g/L}$). **(B)** Untersuchung von PS-2,4M in Ansatz Nr. 12. \triangle ($c = 0 \text{ g/L}$); \blacksquare ($c = 16 \text{ g/L}$); \triangledown ($c = 30 \text{ g/L}$); \circ ($c = 48 \text{ g/L}$); \blacktriangle ($c = 56 \text{ g/L}$); \blacktriangleright ($c = 60 \text{ g/L}$); \bullet ($c = 64 \text{ g/L}$).

lich. Als Lösungsmittel für die Partikel und Polystyrol wurde DMF ausgewählt, hier zeigen die Mori-Partikel jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Streukontrast (vgl. Tabelle 3.2, Seite 22). Durch Zugabe von Toluol und einer Erhöhung der Messtemperatur gelingt es, den Streubeurteil zu reduzieren. Der Toluolanteil kann aufgrund der sich verschlechternden Löslichkeit der Mori-Partikel nicht beliebig erhöht werden, so dass in dem eingesetzten Gemisch (70 Vol-% DMF/30 Vol-% Toluol) immer noch Reststreibbeiträge auftreten.

In den Abbildungen 4.16 und 4.17 sind alle Lichtstreumessungen dargestellt. Als Polystyrolstandard wurde PS-2,4M verwendet (Details s. Tabelle 7.5, Seite 133).

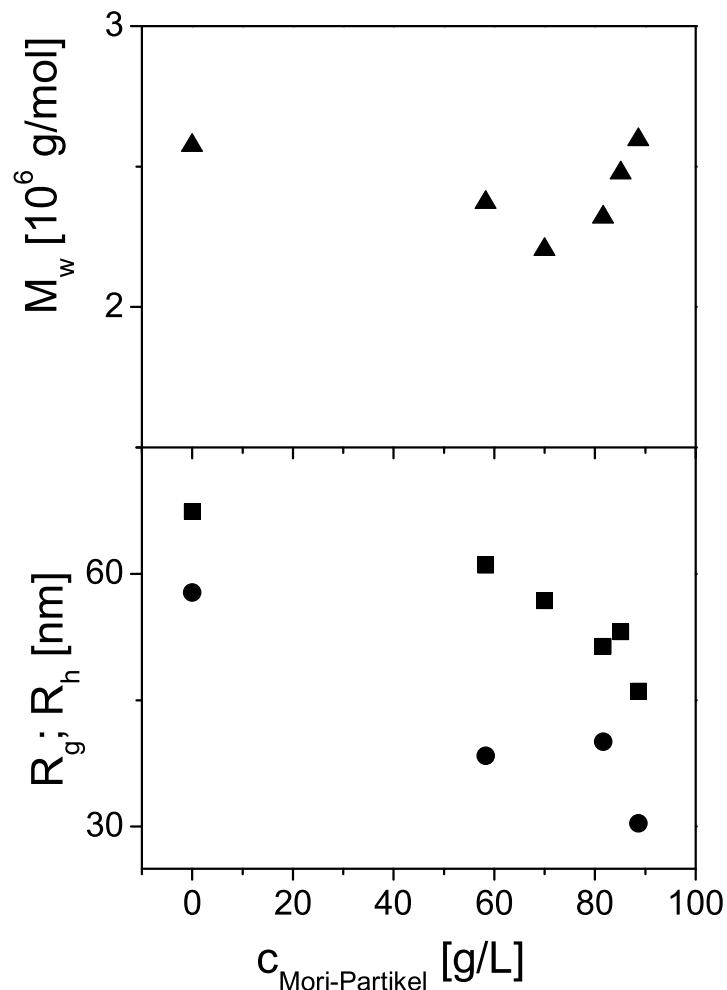


Abbildung 4.16: Lichtstreuresultate der PS-2,4M Probe in DMF-Tol bei verschiedenen Mori-Partikelkonzentrationen aus Ansatz Nr. 10. Molekulargewicht M_w (\blacktriangle), Trägheitsradius R_g (\blacksquare), hydrodynamisch effektiver Radius R_h (\bullet). Alle Messungen wurden bei 40 °C durchgeführt.

Die Resultate der Viskositätsmessungen werden hier bestätigt. Die Zugabe der Mori-Partikel zu einer PS-Lösung bewirkt eine Verkleinerung der Polymerkettendimension. Dieses Verhalten wird in beiden Lösungsmitteln beobachtet.

Die Betrachtung der Molekulargewichte zeigt, wie auch bei den Silsesquioxanen, einen Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln. Im Fall des isorefraktiven Lösungsmittels

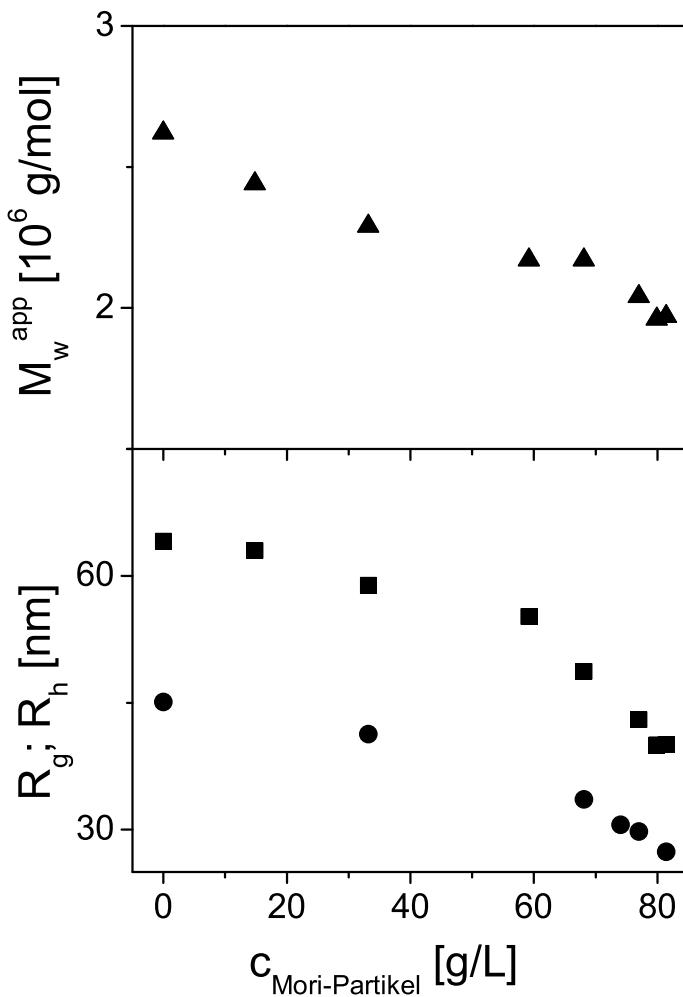


Abbildung 4.17: Lichtstreuresultate der PS-2,4M Probe in DMF bei verschiedenen Mori-Partikelkonzentrationen aus Ansatz Nr. 11. Apparentes Molekulargewicht M_w^{app} (\blacktriangle), Trägheitsradius R_g (\blacksquare), hydrodynamisch effektiver Radius R_h (\bullet). Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

bleibt das Molekulargewicht annähernd konstant, im anderen Fall nimmt es mit zunehmender Mori-Partikelkonzentration ab. Da sich das Molekulargewicht der PS-Ketten aber nicht verändert, muss die Beobachtung mit dem Streubeitrag der Kolloide zusammenhängen. Eine Erklärung ist, dass die Polymerkettendomänen nicht gleichmäßig von Kolloiden durchspült werden, und es zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils kommt. Bei den Silsesquioxangemischen steigt das apparente Molekulargewicht der PS-Ketten bei zunehmender SILS-Konzentration an. Der Streukontrast der Silsesquioxane ist in Toluol negativ, wodurch der Anstieg erklärbar ist. Bei den Mori-Partikeln wird beobachtet, dass das apparente Molekulargewicht abnimmt. Im Einklang mit dem vorher Gesagten, ist hier der Streukontrast der Mori-Partikel in DMF positiv (Tabelle 3.2, Seite 22).

Aus den Brechungsindexinkrementen der Mori-Partikel und der PS-Ketten in DMF kann nach Gleichung 4.5 das von den PS-Ketten verdrängte Volumen berechnet werden. Da die PS-Ketten in den Untersuchungen der SILS und der Mori-Partikel identisch sind, können die Volumina direkt verglichen werden. In Abbildung 4.10 sind die Messwerte daher für beide Kolloidsysteme eingetragen. Im Einklang mit dem größeren Radius der Mori-Partikel im Vergleich zum SILS-Molekül, ist das verdrängte Volumen der Mori-Partikel erheblich größer als das der SILS-Moleküle. Eine Abhängigkeit des verdrängten Volumens von der Kolloidkonzentration lässt sich bei den Mori-Partikeln allerdings nicht feststellen. Die Analyse der apparenten Molekulargewichte liefert so einen Hinweis auf eine Verdrängung der Kolloide aus den Polymerkettendomänen.

Analysen der Korrelationsfunktionen mit CONTIN [37] zeigen zwei diffusive Moden: Eine schnelle, die den Mori-Partikeln zugeordnet werden kann und eine langsamere von den PS-Ketten. Eine Analyse nach der Kumulantmethode [36] scheidet in diesem Fall aus, die diffusive Mode der PS-Ketten muss separat ausgewertet werden. Die genaue Prozedur ist im Experimentellen Teil erläutert.

Eine weitere Annäherung an die Phasengrenze und damit eine mögliche Untersuchung des Übergangs vom aufgeweiteten Knäuel zur kollabierten Polymerkette ist anspruchsvoll, da bereits eine kleine Erhöhung der Mori-Partikelkonzentration zum Ausfallen der PS-Ketten führt. Hier könnten Einpunktmessungen bei konstanter PS-Konzentration weitere Aussagen ermöglichen.

4.4 Polyorganosiloxane als Kolloide

Die hier eingesetzten Polyorganosiloxane haben Radien von ungefähr 10 nm und werden als Kolloide im Lösungsmittelgemisch Toluol/Ethylacetat (60 Vol-%/40 Vol-%) bei 40 °C für Untersuchungen von Polymerketten eingesetzt. In diesem Lösungsmittel zeigen die Kolloide den geringsten Streubeitrag der untersuchten Systeme (vgl. Kapitel 3.1). Das Radianverhältnis R_g/R_C beträgt hier ca. 6 und ist somit wesentlich kleiner als bei den vorher untersuchten Gemischen. Von den Kolloidlösungen wurden dynamische Viskositäten bestimmt (Tabelle A.5); die Resultate der Charakterisierung der Kolloide sind in Tabelle 7.2 eingetragen.

Die geringe Anzahl an Messungen erlaubt keine weitergehende Interpretation der Viskositätsmessungen wie in den vorangegangenen Kapiteln.

4.4.1 Statische und Dynamische Lichtstreuung

PS-Ketten wurden bei verschiedenen Polyorganosiloxankonzentrationen charakterisiert. Abbildung 4.18 zeigt die Resultate. Zunächst lässt sich festhalten, dass die realisierten Kolloidkonzentrationen kaum Einfluss auf die Polymerkettenstruktur haben. Einer weiteren Erhöhung der Kolloidkonzentration steht ein zunehmend stärker werdender Streubeitrag der Kolloide entgegen. Das verwendete Lösungsmittelgemisch ist noch nicht optimal für den Einsatz von Polyorganosiloxanen. Dies kann auch aus der Tabelle 3.3 (Seite 30) ersehen werden, in der der Grad der Isorefraktivität verschiedener Kolloid-Lösungsmittel-Systeme verglichen wird. Die Polyorganosiloxane zeigen in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch einen immer noch vergleichsweise hohen Wert für I_{Red} .

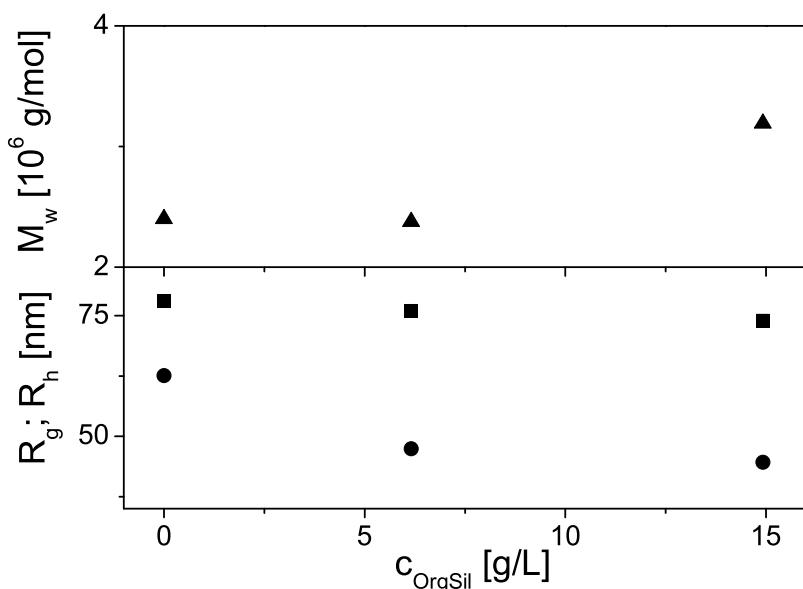


Abbildung 4.18: Lichtstreureultate der Probe PS-2,4M in Gegenwart von Polyorganosiloxanen (OrgSil2, Tabelle 7.2, Seite 129) in Toluol/Ethylacetat (60 Vol-%/40 Vol-%) bei 40 °C. Molekulargewicht M_w (\blacktriangle), Trägheitsradius R_g (\blacksquare), hydrodynamisch effektiver Radius R_h (\bullet).

Der Effekt des Streubeitrags der Kolloide zeigt sich zum einen in der Schwankung im ermittelten Molekulargewicht und zum anderen in der DLS. Mit Hilfe der CONTIN-Analyse [37] (Unterkapitel Lichtstreuung 7.1.1) ist es möglich, aus den Korrelationsfunktionen verschiedene Teilchengrößen nebeneinander aufzulösen. Hier zeigt sich, dass neben den Polystyrolketten noch deutlich die Kolloide erkannt werden können. Eine Extrapolation der Diffusionskoeffizienten nach der Kumulantenmethode [36] scheidet somit analog zu den Mori-Partikeln aus. Es müssen die beiden diffusiven Teilchenbewegungen getrennt ausgewertet werden. Die Prozedur ist detailliert im Experimentellen Teil erläutert.

Die Polyorganosiloxane mit ihren Vorteilen (monodisperse und harte Kugeln) gegenüber den ungefähr gleich großen Mikrolatizes konnten nicht genügend ausgeblendet werden, um erfolgreich in Kolloid-Polymer-Gemischen eingesetzt zu werden.

4.5 Mikrolatizes als Kolloide

Der durch die Acrylatkolloide zugängliche Radius ist vergleichbar dem der Polyorganosiloxane, so dass das Radienverhältnis R_g/R_C mit 6 bis 9 in einem ähnlichen Bereich liegt.

Die verwendeten Acrylatkolloide wurden alle nach dem Verfahren der Mikroemulsionspolymerisation synthetisiert. Alle Synthesen und Charakterisierungen der Kolloide sind im Experimentellen Teil zusammenfassend dargestellt (Tabelle 7.3, Seite 131 und Tabelle 7.4, Seite 132).

Bei der Berechnung der hydrodynamisch effektiven Radien nach Gleichung 7.41 (Seite 111) wird die dynamische Viskosität der Lösung benötigt. Die vereinfachende Annahme, diese sei für Polymerlösungen unverändert gleich der des reinen Lösungsmittels, ist für die hier verwendeten hochkonzentrierten Kolloidlösungen nicht mehr zulässig. Daher werden die Viskositäten der Kolloidlösungen in den drei untersuchten Kolloid-Lösungsmittel-Systemen ermittelt. Die Parameter der linearen Fits der Auftragungen η gegen $c_{Kolloid}$ sind im Anhang in Tabelle A.6 (Seite 139) angegeben. Diese Funktionen werden verwendet, um die Viskosität einer beliebigen Acrylatkonzentration zu ermitteln. Dabei wird vereinfachend eine Unabhängigkeit vom Syntheseansatz vorausgesetzt.

4.5.1 Statische und Dynamische Lichtstreuung

In theoretischen Betrachtungen werden die von den Kolloiden ausgehenden Wechselwirkungspotenziale als durchweg hart, also abstoßend, behandelt. Eine erste Abschätzung, ob diese Annahme auch auf die hier eingesetzten Acrylatkolloide zutrifft, kann durch eine Analyse des A_2 -Wertes aus der SLS getroffen werden. Unter der Annahme, dass nur sterische Wechselwirkungen den A_2 -Wert der Kolloide verursachen, kann dieser durch das Volumen, das von den Kolloiden eingenommen wird, beschrieben werden. Bei Kenntnis des A_2 -Wertes ist es möglich, einen effektiven Kolloiddurchmesser R_A zu berechnen (vgl. auch Kapitel 5.2, Seite 81):

$$R_A = \left(\frac{3A_2 M_w^2}{16N_A \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.7)$$

Für PMMA6 ergibt sich in Toluol ein R_A von 29 nm. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem aus der DLS ermittelten hydrodynamisch effektiven Radius von 39 nm überein. Die

Kolloid-Kolloid Wechselwirkungen können demnach annähernd als harte Kugelwechselwirkungen aufgefasst werden.

Einen weiteren Hinweis auf ein solches Verhalten liefert die nach Gleichung 4.8 berechnete Dichte.

$$\rho = \frac{M_w}{\frac{4}{3} \pi R_h^3 N_A} \quad (4.8)$$

Für die hier verwendeten Kolloide liegt diese in der Größenordnung von 0,3 g/mL, für Polymerketten bei 0,06 g/mL. Die Kolloide sind also fünfmal kompakter.

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten möglichen Kolloid-Lösungsmittel-Systeme für Acrylatkolloide (Seite 23) werden nun im Einzelnen diskutiert.

PEMA-Kolloide in Toluol bei 7 °C

Abbildung 4.19 gibt die aus SLS/DLS-Messungen ermittelten Radien für eine Polystyrolkette mit einem Molekulargewicht von 4.700.000 g/mol (PS-5M, Details s. Tabelle 7.5, Seite 133) in Abhängigkeit von der PEMA-Konzentration wieder.

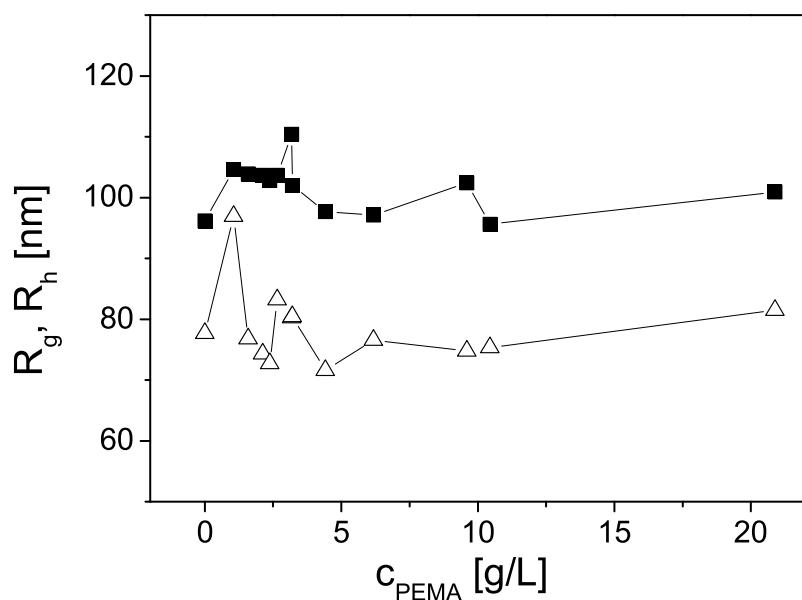


Abbildung 4.19: Trägheitsradius R_g (■) und hydrodynamisch effektiver Radius R_h (△) von PS-5M in Toluol bei 7 °C in Abhängigkeit von der PEMA-Konzentration c_{PEMA} (PEMA26 bis 29).

In dem untersuchten Bereich lässt sich kein Einfluss der PEMA-Kolloide auf die Größe der Polymerkette beobachten. Dies wird unterstützt durch einen Vergleich der gemessenen Streukurven mit berechneten Streukurven für verschiedene Polymerstrukturen. In Abbildung 4.20 sind Streukurven bei einer vergleichbar großen Konzentration von PS-5M bei verschiedenen PEMA-Konzentrationen in einer KRATKY-Darstellung [40] gezeigt. Hierzu wird die reduzierte Streuintensität mit dem Quadrat des Streuvektors multipliziert und gegen den Streuvektor aufgetragen. Anstelle des Streuvektors q wird in Abbildung 4.20 die dimensionslose Größe $u = qR_g$ diskutiert. Deutlich ist zu sehen, dass der Verlauf bei allen Kolloidkonzentrationen dem eines Knäuels entspricht. Die Kettenstruktur wird demnach durch Zusatz von bis zu 30 g/L PEMA-Kolloide nicht merklich beeinflusst.

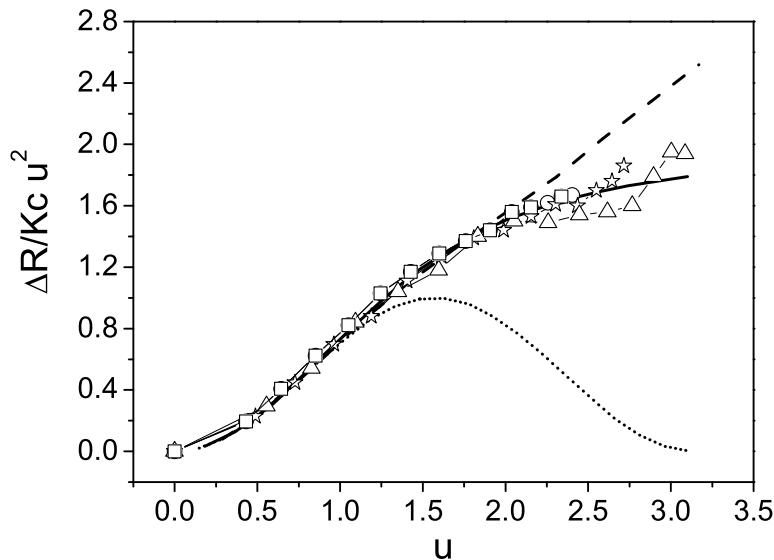


Abbildung 4.20: Streukurven von PS-5M bei verschiedenen PEMA-Konzentrationen [0 g/L (○); 6,2 g/L (□); 10,4 g/L (☆); 20,9 g/L (△)] in Form einer KRATKY-Auftragung. Die Größe u ist das Produkt aus Streuvektor und Trägheitsradius. Die Streukurven werden mit theoretischen Streukurven für Gauss-Knäuel (—) [77], harte Kugeln (···) [78] und Stäbchen (---) [79] verglichen. Die mathematischen Ausdrücke stehen in Tabelle A.10 (Seite 143).

Wird die Molmasse der PS-5M-Probe in Funktion der PEMA-Konzentration verfolgt (Abbildung 4.21), so zeigt sich, dass bis zu einer Konzentration von 25 g/L die ermittelten Molmassen um einen Mittelwert von $\overline{M_w} = 5.760.000 \text{ g/mol}$ mit einer Abweichung von $\pm \sqrt{\Delta M_w^2} = 350.000 \text{ g/mol}$ ohne Abhängigkeit von der PEMA-Konzentration schwanken. Es wird also die Einzelkette ohne störende Einflüsse durch unvollständiges Ausblenden der Kolloide beobachtet.

Wird die Konzentration an PEMA weiter erhöht, so weicht das ermittelte Molekulargewicht erheblich von dem der Einzelkette ab. Eine weitergehende Charakterisierung von PS-Ketten in PEMA-Lösungen mit mehr als 25 g/L ist daher mittels Lichtstreuung nicht möglich. DLS Messungen bei hohen Kolloidkonzentrationen deuten auf eine beginnende Aggregation der PEMA-Kolloide hin. Werden die Relaxationszeiten als translativen Moden aufgefasst und in hydrodynamisch effektive Räden umgerechnet, so ergeben sich Werte von $R_h \geq 100\text{ nm}$, dies ist deutlich größer als der Radius der Einzelkolloide.

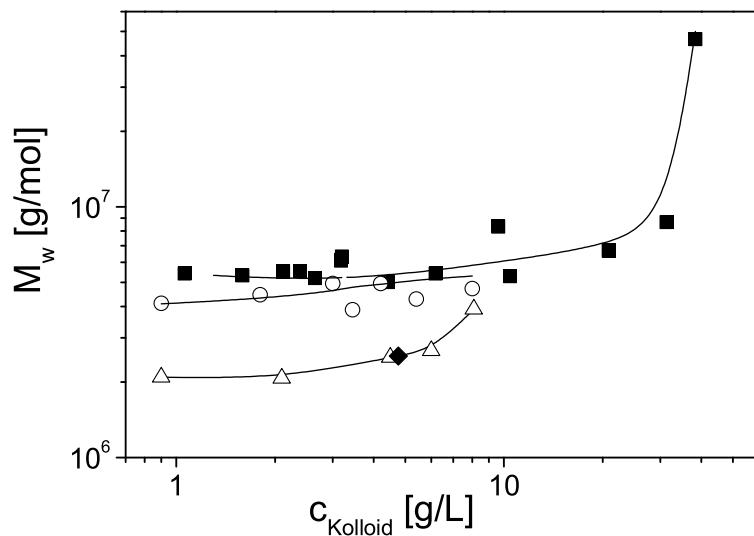


Abbildung 4.21: Gemessenes Molekulargewicht verschiedener Polystyrolketten bei Variation der Kolloidkonzentration $c_{Kolloid}$ in verschiedenen Lösungsmitteln. PS-5M in Toluol bei 7 °C mit PEMA26 bis 29 (■); PS-5M in Ethylbenzoat bei 40 °C mit PEMA26 (○); PS-2,4M in Ethylbenzoat bei 40 °C mit PEMA25 (△); PS-2,4M in Ethylbenzoat bei 7 °C mit PMMA16 (◆). Zur Berechnung der Molmassen werden die (dn/dc) -Werte von Polystyrol in den kolloidfreien Lösungsmitteln verwendet (Tabelle 7.6, Seite 134).

PMMA in Ethylbenzoat bei 7 °C

In Abbildung 4.22 sind die Räden R_g und R_h von PS-2,4M gegen die PMMA-Konzentration aufgetragen. Es zeigt sich, dass PMMA-Kolloide bei Konzentrationen größer 6 g/L nicht mehr löslich sind. Wie zu erwarten, führen die relativ kleinen zugesetzten Mengen dieser Kolloide zu keiner Veränderung in der Kettenstruktur. Die ermittelte Molmasse ist in Abbildung 4.21 (◆) zu sehen.

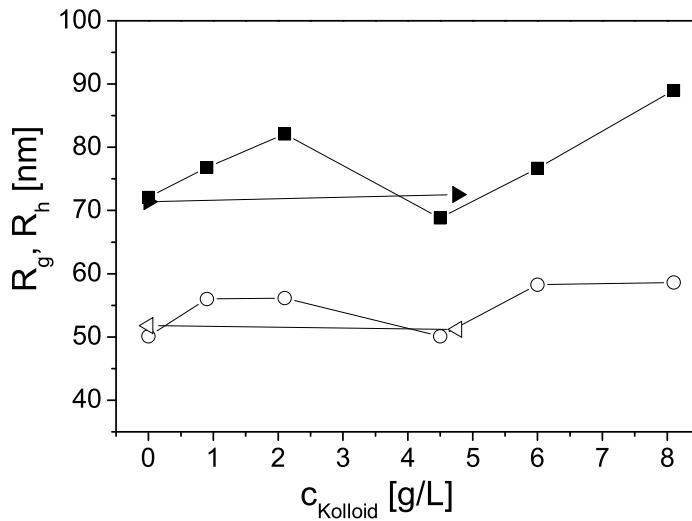


Abbildung 4.22: Trägheitsradius R_g (■) und hydrodynamisch effektiver Radius R_h (○) von PS-2,4M in Ethylbenzoat bei 40 °C in Abhängigkeit von der PEMA-Konzentration c_{Kolloid} (PEMA25). Zusätzlich sind R_g (►) und R_h (△) der gleichen PS-Probe in ETB bei 7 °C in Gegenwart von PMMA16-Kolloiden angegeben.

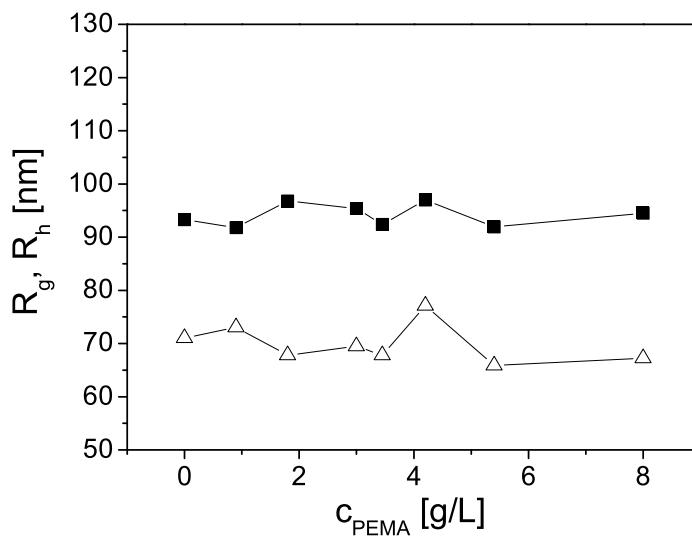


Abbildung 4.23: Trägheitsradius R_g (■) und hydrodynamisch effektiver Radius R_h (△) von PS-5M in Ethylbenzoat bei 40 °C in Abhängigkeit von der PEMA-Konzentration c_{PEMA} (PEMA26).

PEMA in Ethylbenzoat bei 40 °C

PS-Ketten wurden in Ethylbenzoat in Gegenwart von PEMA-Kolloiden untersucht. Im Vergleich zu den Messungen in Toluol treten bereits bei deutlich kleineren Kolloidkonzentrationen Abweichungen des Molekulargewichts der PS-Kette von dem einer Einzelkette auf (Abbildung 4.21). In Abbildung 4.23 sind die Messungen bis 8 g/L Kolloidkonzentration für PS-5M dargestellt; Abbildung 4.22 zeigt die Untersuchungen von PS-2,4M. Bei den relativ kleinen Kolloidkonzentrationen ist kein merklicher Einfluss der PEMA-Kolloide auf die Gestalt der PS-Ketten feststellbar.

4.5.2 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Lichtstreuung an PS in Acrylatkolloidlösung stößt bereits bei ca. 20 g/L Kolloidkonzentration wegen Störung der Messungen durch die unzureichend ausgeblendeten Kolloide an ihre Grenzen. Daher wurden Neutronenstremessungen durchgeführt, die es erlaubten, zu viel höheren Kolloidkonzentration zu gelangen. In der Neutronenstreuung wird ein Kontrast durch die unterschiedlichen Streulängen von Wasserstoff im Vergleich zu Deuterium erzeugt (vgl. Tabelle A.1, Seite 135). Um gerade bei den Lösungsmitteln eine bessere Unterscheidung zwischen Toluol im Allgemeinen und H₈-Toluol bzw. D₈-Toluol zu gewährleisten, wird in diesem Abschnitt immer explizit angegeben, welches Lösungsmittel verwendet wurde.

Da die Kolloide nur in hydrierter Form synthetisierbar sind, wird die zu untersuchende Kolloid-Polymer-Mischung aus einem hydrierten Lösungsmittel, den hydrierten Kolloiden und einer perdeuterierten Polymerkette gebildet, so dass sich die Polymerkette beobachten lässt. In Anlehnung an die Lichtstremessungen wurde als Lösungsmittel Toluol gewählt und als Polymerkette Polystyrol. Die experimentellen Details zu den SANS Messungen finden sich im Experimentellen Teil.

Um die Kolloide optimal auszublenden, wurde zunächst eine geeignete Mischung aus H₈-Toluol/D₈-Toluol ermittelt. Da die Kolloide hydriert vorliegen, darf ein sehr kleiner Gehalt an D₈-Toluol erwartet werden. Insgesamt wurden vier verschiedene D₈-Toluol-Gehalte von 0 % bis 16,67 % untersucht. Als Kolloide wurden PEMA31-Kolloide verwendet. In Abbildung 4.24 sind die Resultate der Messungen bei konstanter PEMA31-Konzentration von 150 g/L in den vier Mischungen aus H₈-Toluol und D₈-Toluol gezeigt. Abbildung 4.24A zeigt die Intensitäten der Kolloidlösungen ohne Subtraktion des entsprechenden Lösungsmittels, Abbildung 4.24B zeigt die nach Subtraktion des Lösungsmittels gebildeten Nettostreuintensitäten der Kolloide. Die PEMA31-Kolloide zeigen wie bereits erwartet in H₈-Toluol ohne D₈-Toluol-Zusatz den kleinsten Streubeitrag. Deutlich ist zu erkennen,

wie durch Zusatz an D8-Toluol ein Kontrast entsteht, der sich in Form einer abklingenden Kurve zwischen $0,03 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,10 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt. Je mehr D8-Toluol zugesetzt wird, umso mehr hebt sich die Streukurve vom Untergrund d. h. dem Lösungsmittel ab. Da die Kolloide in hydrierter Form vorliegen, entsteht durch den Zusatz an D8-Toluol ein Kontrast zwischen Kolloid und Lösungsmittel. Bei der hohen Kolloidkonzentration von 150 g/L zeigt die abklingende Streukurve eine Überlagerung aus Struktur- und Formfaktor. Der Anstieg bei kleineren q -Werten ($q < 7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) ist bei allen D8-Toluol-Gehalten sichtbar. Eine GUINIER-Analyse des entsprechenden Bereichs liefert eine Korrelationslänge von ca. 80 nm. Wie auch schon in der DLS beobachtet, zeigt sich in der Neutronenstreuung eine Korrelation, die auf Domänen mit einem höheren PEMA-Gehalt oder PEMA-Aggregate schließen lässt.

Obwohl nicht vorhergesagt werden kann, ob und was für einen Einfluss diese Domänen auf die Struktur der PS-Ketten ausüben, so können die Streukurven der D8-PS-Ketten in den Kolloidlösungen dennoch ausgewertet werden, wie sich im Folgenden herausstellt.

Aus den Vorversuchen ergibt sich, dass H8-Toluol das Lösungsmittel ist, in dem die PEMA-Kolloide am schwächsten streuen. Durchgeführt wurden Experimente mit perdeuterierten Polystyrolketten in H8-Toluol in Gegenwart verschiedener PEMA41-Konzentrationen mit bis zu 200 g/L. Die Konzentrationen sind im Vergleich zur Lichtstreuung etwa eine Größenordnung größer. Als Polystyrolkette dient D8-PS-1M mit einem Trägheitsradius von 58 nm in H8-Toluol (Details s. Tabelle 7.5, Seite 133).

Das Experiment wurde so geplant, dass eine klassische ZIMM-Analyse der D8-PS-Ketten durchführbar ist. Für die Messungen der D8-PS-Ketten ohne PEMA-Zusatz liegen hierzu noch acht Messwerte im GUINIER-Bereich mit $qR_g < 1$. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Nettostreuintensität zu gering war, um in der zugewiesenen Messzeit Messergebnisse mit einem vergleichsweise kleinen Messfehler zu erhalten. Die für den gewünschten q -Bereich erforderlichen Neutronenwellenlängen von 12 Å bei großen Detektorabständen haben den Nachteil eines relativ schwachen Neutronenfluss. Daher wurden die Messparameter zu Neutronenwellenlängen von 6 Å verändert, so dass ein höherer Neutronenfluss zur Verfügung stand. Es wurden zwar gute Messergebnisse erzielt, aber der GUINIER-Bereich der D8-PS-Kette lag nicht mehr im untersuchten q -Bereich. Eine Ermittlung der Molekülgröße wie bei der statischen Lichtstreuung scheidet somit aus. Auch hier sind die detaillierten Messparameter (Wellenlängen, Detektorabstände, etc.) explizit im Experimentellen Teil aufgeführt.

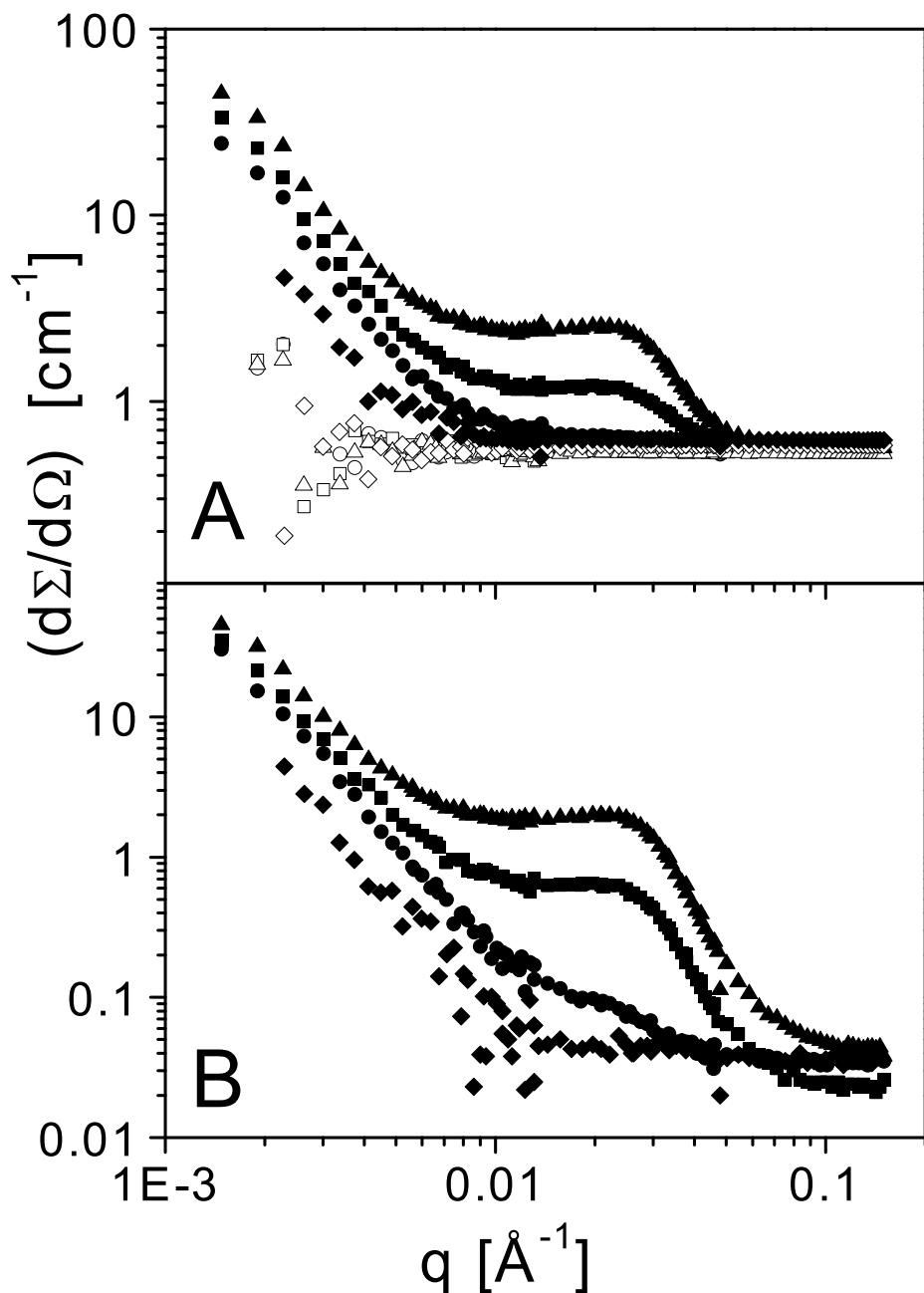


Abbildung 4.24: SANS Messungen von PEMA31-Kolloiden in H8-Toluol/D8-Toluol Mischungen. Die PEMA31-Konzentration beträgt immer 150 g/L. Abb. A zeigt die Streuintensitäten der Kolloidlösungen (geschlossene Symbole) und der Lösungsmittel (offene Symbole). Abb. B zeigt die Netto-streuintensitäten der Kolloideinheiten in den entsprechenden Lösungsmitteln. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. (A) 0% D8-Toluol (\diamond , \blacklozenge); 3,33 % D8-Toluol (\circ , \bullet); 10,00 % D8-Toluol (\square , \blacksquare); 16,67 % D8-Toluol (\triangle , \blacktriangle). (B) 0% D8-Toluol \blacklozenge ; 3,33 % D8-Toluol \bullet ; 10,00 % D8-Toluol \blacksquare ; 16,67 % D8-Toluol \blacktriangle .

Bevor mit der Diskussion der Streudaten der D8-PS-Ketten begonnen wird, werden die Kolloidlösungen ohne Kettenzusatz näher betrachtet. Wie schon in dem Vorversuch bei der Variation des Deuteriumgehalts zu sehen war, beginnen die Kolloide in H8-Toluol erst ab einem q -Wert von $q < 7 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ zu streuen. In Abbildung 4.25 sind die Messungen der Kolloidlösungen eingetragen, in denen die D8-PS-Ketten gelöst wurden. Abbildung 4.25A zeigt die Streuintensitäten aller Lösungen einschließlich H8-Toluol. Der Unterschied in den Streuintensitäten zwischen H8-Toluol und den Kolloidlösungen ist, wie zu erwarten war, sehr gering. In Abbildung 4.25B sind die Nettostreuintensitäten der Kolloide in Lösung eingetragen, indem die Differenz zwischen Kolloidlösung und H8-Toluol gebildet wurde. Da die H8-Toluolmessung besonders bei kleinen q -Werten stark schwankt, wurde von allen Kurven ein konstanter Wert von $(\frac{d\Sigma}{d\Omega})_{H8-Toluol} = 0,57 \text{ cm}^{-1}$ abgezogen. Nach Bildung der Differenz zeigt sich der Unterschied zwischen den einzelnen Kolloidkonzentrationen deutlicher. Das Plateau ab $q > 7 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ verschiebt sich je nach Kolloidkonzentration, da sich die Isotopenzusammensetzung und damit die inkohärente Streuung, wenn auch nur geringfügig, verändert. In der Auswertung muss dies nicht weiter berücksichtigt werden, da die Streuintensitäten der Kolloidlösungen als Lösungsmittel von den Streuintensitäten der D8-PS-Probe abgezogen werden.

Untersucht wurden Verdünnungsreihen mit je vier Konzentrationen an D8-PS bei jeweils konstantem PEMA-Gehalt. Es traten bei zwei Probenlösungen Unstimmigkeiten auf, die vermutlich auf fehlerhafte Streuküvetten zurückzuführen sind. Die entsprechenden Streukurven bleiben daher in den Auswertungen unberücksichtigt.

Da der GUINIER-Bereich der D8-PS-Ketten, in dem auch die interpartikuläre Korrelationen sichtbar werden, nicht im untersuchten q -Bereich liegt, kann hier nur das Abklingen des Formfaktors beobachtet werden. In der Tat zeigt sich, dass keine Abhängigkeit der reduzierten Streuintensität $(\frac{d\Sigma}{d\Omega}/c)$ von der PS-Konzentration vorliegt. Alle Streukurven für unterschiedliche D8-PS-Konzentrationen bei gleicher PEMA-Konzentration fallen aufeinander. Dies wurde bereits von RAWISO et al. [80] für D8-PS-Ketten im entsprechenden q -Bereich in H8-Toluol gefunden. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung wird somit für den zur Verfügung stehenden q -Bereich obsolet. Diese Konzentrationsunabhängigkeit bestätigt die Zuverlässigkeit der Auswertung der Streukurven ab $q > 6 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$.

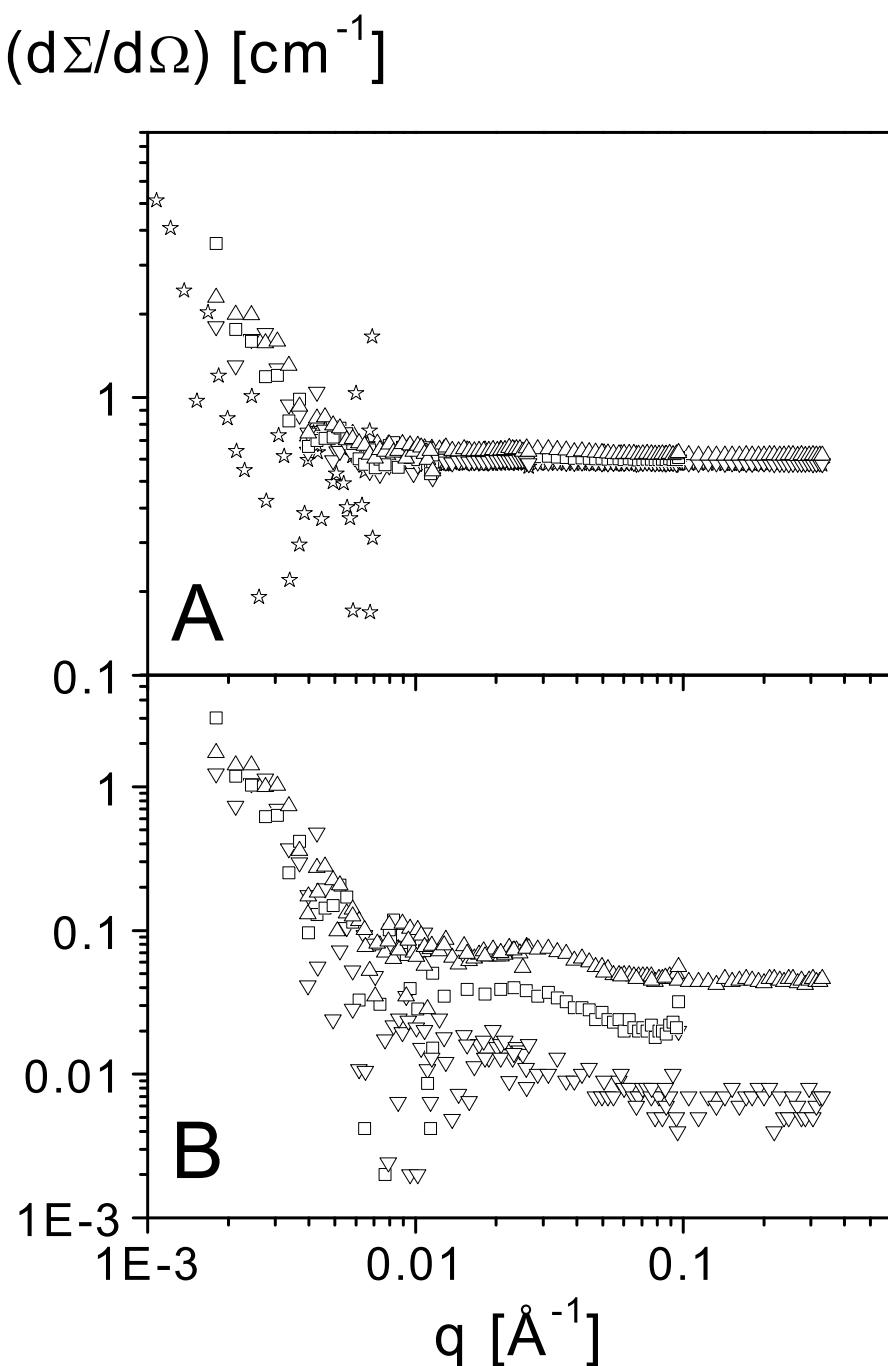


Abbildung 4.25: Darstellung der Streuintensitäten der Kolloidlösungen in H8-Toluol, in denen D8-PS-Ketten untersucht wurden. Abb. A: Streuintensitäten der Lösungen. \star (H8-Toluol); ∇ (40 g/L PEMA41); \square (125 g/L PEMA41); \triangle (201 g/L PEMA41). Abb. B: Nettostreuintensitäten der Kolloide in Lösung. ∇ (40 g/L PEMA41); \square (125 g/L PEMA41); \triangle (201 g/L PEMA41).

Eine Beurteilung, ob sich Veränderungen in der Struktur der Polymerketten durch Zugebung von Kolloiden abzeichnen, kann durch Betrachtung der winkelabhängigen Streuung über einen größeren Bereich erfolgen. Solche Strukturveränderungen werden gut sichtbar in der Auftragung nach KRATKY. Hierzu werden -analog zu Abbildung 4.20 aus der SLS- die differenziellen Streuquerschnitte (nach Gleichung 7.46, Seite 119) auf die jeweilige D8-PS-Konzentration bezogen und mit dem Quadrat des Streuvektors multipliziert (nach Gleichung 4.9). In Abbildung 4.26 sind alle Messungen gemeinsam aufgetragen.

$$\left(\frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)}{c} \right) q^2 \quad \text{vs.} \quad q \quad (4.9)$$

In Abbildung 4.26A ist bei kleinen q -Werten deutlich der oben angesprochene Effekt von Messdaten mit großem Messfehler zu erkennen. Hier war die Nettostreuintensität der Probe nur etwa 1 Neutron pro Sekunde! In den oberen Abbildungen wurden dann die Messeinstellungen zu Lasten kleiner q -Werte so geändert, dass in einer akzeptablen Messzeit Messungen mit kleineren Messfehlern erhalten wurden. In Abbildungen A und D sind zusätzlich noch theoretische Formfaktoren eines aufgeweiteten Knäuels (Gleichung 4.10) mit einem Trägheitsradius von 58 nm eingetragen [81, 82], da Toluol ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol ist. Die Güte der Messdaten lässt keine genaue Analyse des Trägheitsradius aus der SANS zu, daher wurde der Trägheitsradius von 58 nm aus der Lichtstreuung zur Berechnung des Formfaktors genutzt.

$$P(q) = \frac{1,409}{(q^2 R_g^2)^{0,833}} - \frac{0,6273}{(q^2 R_g^2)^{1,667}} \quad \text{für} \quad q^2 R_g^2 > 5 \quad (4.10)$$

Da keine normierten Formfaktoren aus der Neutronenstreuung ermittelt wurden, muss Gleichung 4.10 durch Multiplikation mit einem Faktor so verschoben werden, dass die Kurve auf den Messdaten liegt. Für den Fall, dass keine Kolloide zugesetzt werden, beschreibt Gleichung 4.10 den Verlauf der Messdaten sehr gut. Damit ist gezeigt, dass sich das D8-PS in Toluol wie erwartet verhält.

Der Kurvenverlauf ändert sich bei Zusatz von Kolloiden deutlich. Im Fall der höchsten Kolloidkonzentration kommt es bei $q = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ sogar zur Andeutung eines Maximums; eine Beschreibung der Messdaten mit Gleichung 4.10 ist nicht mehr möglich. Offensichtlich verändern die Kolloide die Struktur der Kette, und zwar umso stärker, je höher die Kolloidkonzentration gewählt wird. Zur besseren Übersicht ist Teil D der Abbildung 4.26 in Abbildung 4.27 separat dargestellt.

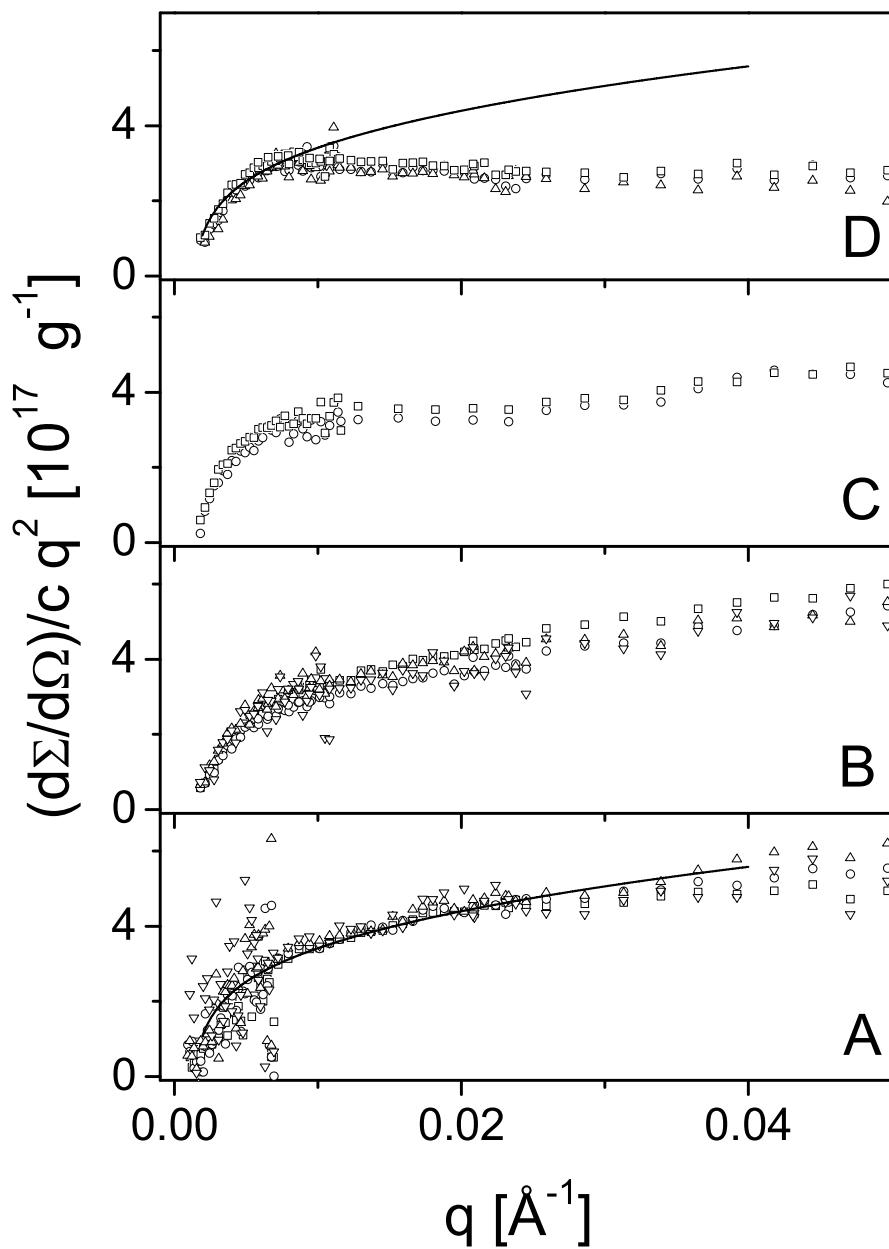


Abbildung 4.26: Übersicht in einer KRATKY-Darstellung (Gleichung 4.9) über alle verwertbaren SANS Messungen der Lösungen von D8-PS-1M in PEMA41 in Toluol bei 25 °C. Die PEMA-Konzentration steigt vom unteren bis zum oberen Bild hin an. Zusätzlich ist in Bild A und D noch der Formfaktor eines aufgeweiteten Knäuels nach Gleichung 4.10 mit $R_g = 58 \text{ nm}$ mit eingetragen. **A**, 0 g/L PEMA41: \triangle ($c_{PS} = 0,503 \text{ g/L}$), ∇ ($c_{PS} = 1,005 \text{ g/L}$), \circ ($c_{PS} = 1,508 \text{ g/L}$), \square ($c_{PS} = 2,54 \text{ g/L}$). **B**, 40 g/L PEMA41: \triangle ($c_{PS} = 0,62 \text{ g/L}$), ∇ ($c_{PS} = 1,24 \text{ g/L}$), \circ ($c_{PS} = 1,86 \text{ g/L}$), \square ($c_{PS} = 2,48 \text{ g/L}$). **C**, 125 g/L PEMA41: \circ ($c_{PS} = 1,806 \text{ g/L}$), \square ($c_{PS} = 2,58 \text{ g/L}$). **D**, 201 g/L PEMA41: \triangle ($c_{PS} = 1,27 \text{ g/L}$), \circ ($c_{PS} = 1,905 \text{ g/L}$), \square ($c_{PS} = 2,54 \text{ g/L}$).

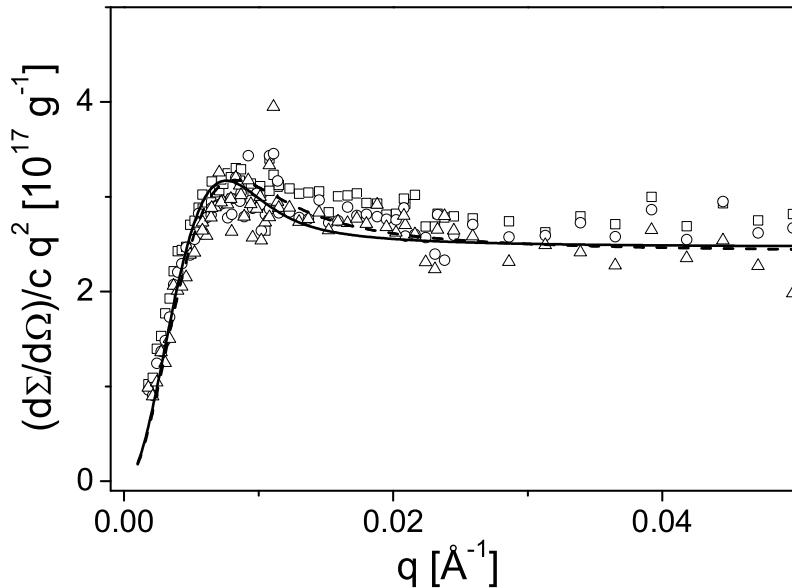


Abbildung 4.27: Darstellung der Daten aus Abbildung 4.26D mit 201 g/L PEMA41. Zusätzlich sind die Formfaktoren eines fünfarmigen Sterns [83, 84] (Gl. 4.11) mit $R_g = 28\text{ nm}$ (—) und eines Ringes [85, 86] (Gl. 4.12) mit $R_g = 28\text{ nm}$ (--) eingetragen. Die Symbole bedeuten: \triangle ($c_{PS} = 1,27\text{ g/L}$), \circ ($c_{PS} = 1,905\text{ g/L}$), \square ($c_{PS} = 2,54\text{ g/L}$).

Verschiedene Polymerstrukturen zeigen Maxima in einer KRATKY-Auftragung. Allen gemeinsam ist eine im Vergleich zu linearen Polymerketten kompaktere Struktur. Beispiele hierfür sind regelmäßige Sterne [84, 87] oder ringförmige Polymere [39]. Die Polymerkette ist auch durch Zusatz der Kolloide eine lineare Kette geblieben, dennoch lassen sich aus den Vergleichen der Streukurven mit Sternen und Ringen wertvolle Schlüsse ziehen.

Das Verhältnis der Zahlenwerte des Maximums (M) und des Plateaus (P) in der KRATKY-Darstellung ist eine charakteristische Größe, die von der Anzahl der Arme des Sterns abhängt. Je mehr Arme ein Stern aufweist, umso stärker ausgeprägt ist das Maximum. Hier liegt ein Verhältnis von $M/P = 1,31$ vor. Ein Vergleich der Messdaten mit berechneten Daten [87] mit $M/P = 1,138; 1,297; 1,473$ für einen vier-, fünf- und sechsarmigen Stern zeigt, dass ein fünfarmiger Stern ein ähnliches Verhältnis wie das der Messdaten aufweist. Der Formfaktor des Sterns berechnet sich nach Gleichung 4.11 [83].

$$P(q) = \frac{2}{fV^2} \left[V - (1 - \exp(-V)) + \frac{f-1}{2} (1 - \exp(-V))^2 \right] \quad (4.11)$$

$$\text{mit } V = \frac{f}{3f-2} q^2 R_g^2 \quad f : \text{Anzahl der Arme}$$

Der Trägheitsradius verbleibt als einziger Parameter; durch Variation werden die Messdaten angepasst. Ein Trägheitsradius von 28 nm eines fünfarmigen, regelmäßigen Sterns, beschreibt die Messdaten genügend genau. Dieser Formfaktor ist in Abbildung 4.27 mit eingetragen.

Wird der Formfaktor eines fünfarmigen, regelmäßigen Sterns mit dem eines ringförmigen Polymeren gleichen Polymerisationsgrades verglichen, so zeigt sich, dass die Formfaktoren fast identisch sind. In Abbildung 4.27 ist daher zusätzlich noch der Formfaktor eines ringförmigen Polymeren nach Gleichung 4.12 [85, 86] mit dem gleichen Trägheitsradius von $R_g = 28\text{ nm}$ eingetragen.

$$P(q) = \frac{1}{x} \exp(x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \quad \text{mit } x = \frac{qR_g}{2} \quad (4.12)$$

Die berechneten Streukurven des fünfarmigen Sterns und des Ringes liegen aufeinander und zeigen den gleichen Trägheitsradius von 28 nm. Die Messdaten lassen sich durch beide Modelle beschreiben. Dadurch, dass aber ein Fünfarmstern und ein Ring mit gleichem Trägheitsradius denselben Formfaktorverlauf zeigen wie die Messdaten der Polymerkette, kann gefolgert werden, dass auch die Struktur der Polymerkette in einer vergleichbaren Größe liegt. Offensichtlich wird die Struktur der Polymerkette durch Zusatz an Kolloiden von 58 nm auf etwa die Hälfte komprimiert.

4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Protein-Limit

Die Untersuchungen des Protein-Limits wurden mit verschiedenen Systemen durchgeführt, die sich im Verhältnis Gyrationsradius der Polymerkette R_g zu Kolloidradius R_C folgendermaßen unterscheiden:

1. Polystyrolketten in Gegenwart von Silsesquioxanmolekülen
 $100 > (R_g/R_C) > 20$
2. Polystyrolketten in Gegenwart von Mori-Partikeln
 $(R_g/R_C) \approx 25$
3. Polystyrolketten in Gegenwart von Polyorganosiloxanen
 $(R_g/R_C) \approx 6$
4. Polystyrolketten in Gegenwart von PEMA-Kolloiden
 $9 > (R_g/R_C) > 6$

Insgesamt wurden im Protein-Limit Untersuchungen in einem Bereich von $100 > (R_g/R_C) > 6$ durchgeführt.

In den Systemen (1), (2) und (4) konnte eine signifikante Veränderung der Polymerkettenstruktur bei Zugabe der Kolloide festgestellt werden.

Unter Einsatz von Viskositätsmessungen und Lichtstreumessungen in den Systemen (1) und (2) wurde eine Verkleinerung der Polymerkettendimension belegt. Zusätzlich konnte durch einen Vergleich zwischen für die Kolloide in der SLS isorefraktiven und nicht-isorefraktiven Lösungsmitteln ein Hinweis auf das Ausmaß der Verdrängung der Kolloide aus der Polymerkettendomäne gefunden werden. Im nicht-isorefraktiven Fall veränderte sich das apparente Molekulargewicht der Polymerkette, wenn mit dem Brechungsindexinkrement für die Polymerketten im Lösungsmittel ohne Kolloide gerechnet wurde. Der Effekt des veränderten Molekulargewichts konnte auf einen zusätzlichen Streubeitrag der Kolloide zurückgeführt werden. Die Richtung der Veränderung (Zu- oder Abnahme) kann dabei mit den Brechungsindexinkrementen der Kolloide in den entsprechenden Lösungsmitteln vorhergesagt werden. Die vermutete Verdrängung der Kolloide wird durch die Phasendiagramme in System (1) weiter unterstützt. Hier zeigt sich eine geringere Löslichkeit der SILS-Moleküle, wenn Polymere in die Lösung eingebracht werden. Auch die an System (1) durchgeführten Neutronenstreuungen zeigen eine Verdrängung der Kolloide aus der Polymerkettendomäne an.

In System (4) verhinderte die unzureichende Ausblendung der Kolloide Streulichtexperimente in genügend hohen Kolloidkonzentrationen. Die mittels Lichtstreuung durchgeführten Untersuchungen in niedrigen Kolloidkonzentrationen zeigten hingegen noch keine messbare Veränderungen in der Polymerkettenstruktur. Mit Hilfe der Neutronenstreuung konnte gezeigt werden, dass die Kolloide auch bis zu sehr hohen Konzentrationen die Charakterisierung von perdeuterierten Polystyrolketten nicht stören. Als Alternative zur Lichtstreuung wurden daher Neutronenstremessungen durchgeführt. Die winkelabhängige Streuung der D8-PS-Ketten belegt eindrucksvoll den Übergang einer aufgeweiteten Polymerkette hin zu einer kompakteren Struktur. Hierzu wurden die gemessenen Streukurven mit Modellen eines fünfarmigen, regelmäßigen Sterns und eines ringförmigen Polymeren verglichen. Die beiden Modelltopologien sind ebenfalls deutlich kompakter als die entsprechende lineare Polymerkette gleicher Gesamtkonturlänge.

Bei den Polyorganosiloxanen des Systems (3) traten ähnliche Probleme in der Lichtstreuung wie in System (4) auf. Hier könnten Neutronenstremessungen ebenfalls erfolgsversprechend sein.

Die einzusetzenden Kolloidkonzentrationen, die nötig waren, um eine Veränderung in der Polymerkettendimension festzustellen, waren mit bis zu $c \approx 300 \text{ g/L}$ sehr hoch. Im Vergleich zu den zu untersuchenden Polymerketten in *verdünnter* Lösung war die Konzentration der auszublendenden Kolloiden um bis zu einen Faktor 1000 (!) größer. Eine Zahl, die verdeutlicht, welche Anforderungen an die Untersuchungsmethoden gestellt wurden.

Ein Vergleich der Arbeit von VAN DER SCHOOT [7], in der der für einen Kettenkollaps benötigte Volumenbruch der Kolloide Φ_K^{Kol} als Funktion des Kolloidradius aufgeführt ist, mit experimentellen Untersuchungen ist hier zum ersten Mal möglich. Von den im Rahmen der Dissertation untersuchten Systemen kann aus den deutlich unterschiedlichen Kolloiden SILS (System (1)) und Mori-Partikel (System (2)) ein zum Kollaps der Ketten führender Volumenbruch der Kolloide angegeben werden. Dabei wird der Volumenbruch der Kolloide nach:

$$\Phi_K^{Kol} = \frac{4\pi R_C^3 N_A c}{3 M_w} \quad (4.13)$$

berechnet. c ist die Konzentration der Kolloide in Gramm pro Liter. Der Volumenbruch der SILS-Moleküle wurde aus Abbildung 4.4 extrapoliert. Für die Mori-Partikel wird eine Konzentration von 80 g/L, ein mittlerer Radius von 3 nm und ein Molekulargewicht von 60.000 g/mol angenommen. Besonders die Konzentrationsangabe ist unsicher (vgl. Kapitel 2.1.2, Seite 7). Das Molekulargewicht wurde aus Viskositätsmessungen erhalten.

Die von VAN DER SCHOOT gefundene Abhängigkeit des für einen Kettenkollaps benötigten Volumenbruchs der Kolloide in Funktion des Kolloidradius, ist in Gleichung 4.14 wiedergegeben.

$$\Phi_K^{Kol} = \frac{l_K^3 R_C^3}{8 [(0,5l_K + 0,5R_C)^6 - l_K^3 R_C^3]} \quad (4.14)$$

l_K ist die Kuhnlänge der Polymerkette. Für Polystyrol wird ein Wert von $l_K = 2\text{ nm}$ angenommen [47].

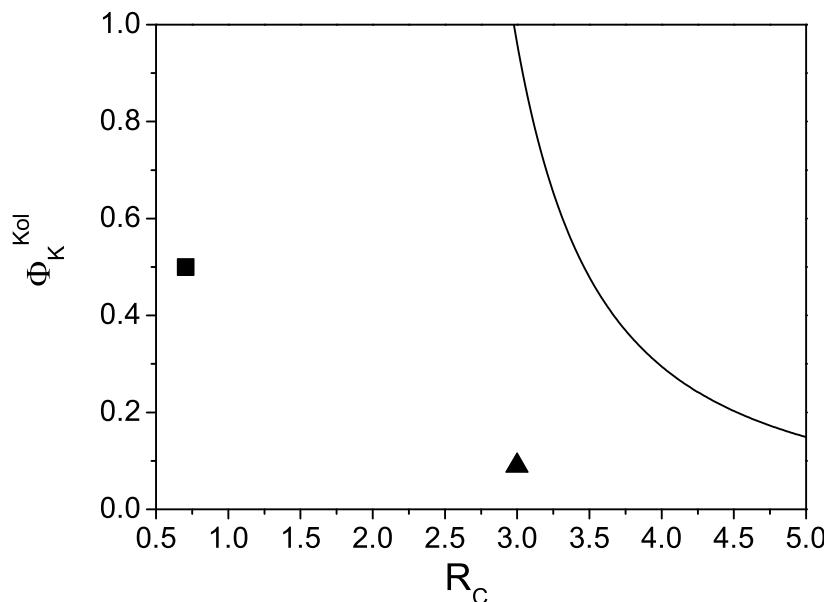


Abbildung 4.28: Vergleich der Experimente mit der theoretischen Ableitung von VAN DER SCHOOT [7]. Aufgetragen ist der Volumenbruch der Kolloide Φ_K^{Kol} (Gl. 4.13) gegen den Kolloidradius R_C , der für einen Kollaps der Polymerkette benötigt wird. Die Kurve wurde von VAN DER SCHOOT abgeleitet (Gl. 4.14). Der Volumenbruch der SILS-Moleküle (■) wurde aus Abbildung 4.4 extrapoliert. Für die Mori-Partikel (▲) wurde aus Abbildung 4.17 eine Konzentration von 80 g/L angenommen.

Ein direkter Vergleich der Experimente mit der Theorie ist bislang nur auf einer qualitativen Ebene möglich. VAN DER SCHOOT findet, dass mit kleiner werdenden Kolloiden deren Volumenanteil Φ_K^{Kol} in Lösung größer werden muss, um einen Kettenkollaps zu induzieren. Dieses Verhalten kann durch die Experimente bestätigt werden. Dass die Messdaten und die theoretisch vorhergesagte Kurve nicht deckungsgleich sind, ist wenig überraschend. Schließlich beruht die theoretische Ableitung auf reinen ausgeschlossenen Volumeneffekten.

Diese Annahme trifft in der Realität nicht zu. Es ist zum Beispiel nicht zu vermeiden, dass neben dem repulsiven ausgeschlossenen Volumen auch andere Wechselwirkungen, wie die

durch die chemische Beschaffenheit der beiden Partner Polymerkette und Kolloid ausgeübte Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Für die Systeme (3) und (4) konnten bislang keine Phasentrennungen beobachtet werden. Lediglich im letzten System konnten mit Hilfe der Neutronenstreuung Indizien für eine Kettenschrumpfung gefunden werden.

Kapitel 5

Der A_2 -Wert von Kolloiden in Polymerkettenlösungen im Kolloid-Limit

5.1 Allgemeine Betrachtungen zum Kolloid-Limit

Ist das Radienverhältnis vom Trägheitsradius der Polymerketten (R_g) zum Außenradius der Kolloide (R_C) im Bereich $R_g/R_C \ll 1$, so befindet sich die Kolloid-Polymer-Mischung im so genannten Kolloid-Limit. Die ersten theoretischen Vorhersagen zum Verhalten solcher Mischungen stammen bereits aus dem Jahr 1954 von ASAKURA und OOSAWA [4, 5] (AO-Modell). Im AO-Modell werden die Wechselwirkungen zwischen Kugel-Kugel und Polymer-Kugel als hart angenommen. Es findet keine Durchdringung statt. Wechselwirkungen zwischen Polymeren hingegen sind nicht vorhanden, die Polymerketten können sich gegenseitig durchdringen. Die Polymerketten werden dabei als Kugeln mit einem Radius, der dem Trägheitsradius der Ketten entspricht, beschrieben. Das Lösungsmittel wird im AO-Modell als Kontinuum betrachtet und nicht weiter berücksichtigt. Die Resultate des AO-Modells werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Nähern sich die Polymerketten einer Kugeloberfläche, so verlieren sie Entropie [34], da in der Nähe der Kugeloberfläche ein Aufenthaltsverbot einsetzt. Es kommt daher zur Ausbildung einer Zone um die Kugeln, die nicht von den Polymerketten besetzt wird. Berühren sich zwei Kugeln, so überlappen diese Zonen, wobei sich das für die Polymerketten zugängliche Volumen vergrößert. Ist der Entropiegewinn der Polymerketten größer als der durch die Aggregation der Kugeln verursachte Entropieverlust, so nimmt die Gesamtentropie zu und das System entmischt. Die Zugabe der Polymerketten übt also einen Druck auf die Kugeln aus, sich zusammenzuschieben. Aus Sicht der Kugeln bewirkt die Zugabe von Polymerketten eine effektive Attraktion. In der Literatur wird dies als Verdrängungsfällung (Depletion Attraction) bezeichnet. In Abbildung 5.1 ist der Sachverhalt schematisch wiedergegeben.

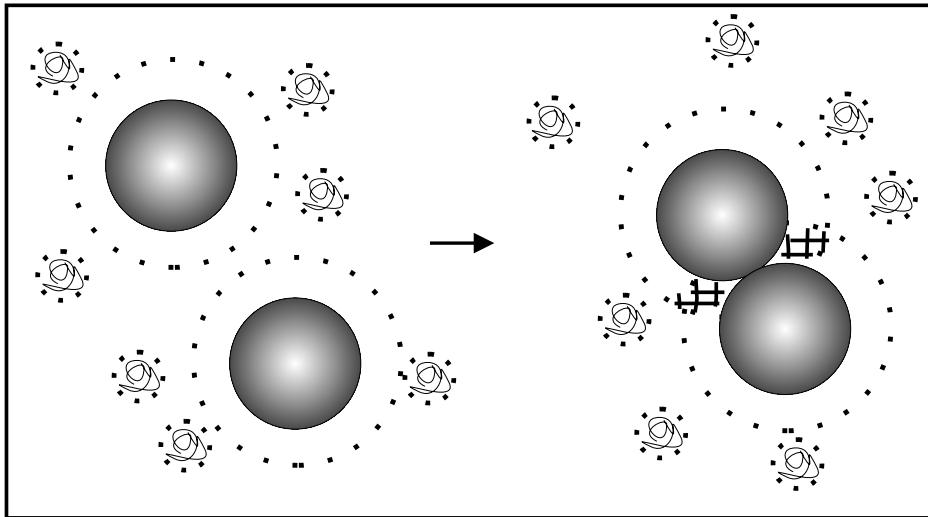


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der polymerinduzierten Verdrängungsfällung nach dem AO-Modell. Die Polymerketten können nicht in die Zone an der Kugeloberfläche (gestrichelte Linie) eindringen. Aggregieren die Kugeln, so wird für die Polymerketten zusätzliches Lösungsvolumen frei (schraffierter Bereich).

Das AO-Modell setzt einige stark vereinfachende Annahmen voraus, so dass sich zwangsläufig Grenzen in der Anwendbarkeit des AO-Modells ergeben. Die Polymerkettenkonzentration ist auf den verdünnten Bereich beschränkt, oberhalb der Überlappungskonzentration sind Mischungen nicht mehr mit dem AO-Modell beschreibbar, auch Lösungsmittelleffekte bleiben unberücksichtigt. In den siebziger Jahren hat das AO-Modell einige Erweiterungen erfahren. RICHMOND und LAL gelang 1974 die Erweiterung des Modells auf halbverdünnte Lösungen [88]. VRIJ stellte 1976 theoretische Vorhersagen des Verhaltens unterschiedlicher Kombinationen aus Kolloiden und Polymerketten vor [34]. Hier wurden auch bereits die ersten Lichtstreumessungen zur Messungen von A_2 -Werten durchgeführt. Allerdings handelte es sich bei den Experimenten um Polymer-Polymer-Mischungen, wobei eine der Polymerkomponenten durch geschickte Wahl des Lösungsmittels ausgeblendet wurde. Weitere Pionierarbeiten auf diesem Gebiet wurden von GAST et al. [89, 90] und LEKKERKERKER et al. [91] verfasst. Beiden Arbeitskreisen gelang die Vorhersage vollständiger Phasendiagramme von Kolloid-Polymer-Mischungen. Experimentell erhaltene Phasendiagramme wurden mit der Theorie verglichen. So verwendeten beispielsweise RAMAKRISHNAN et al. Silica-Kolloide ($R_C = 50 \text{ nm}$) und PS-Ketten ($2 < R_g < 60 \text{ nm}$) um Phasendiagramme durch Trübungsmessungen zu erhalten [92, 93]. Phasendiagramme von Systemen basierend auf Casein-Micellen ($R_C = 100 \text{ nm}$) mit exozellulären Polysacchariden ($R_g = 86 \text{ nm}$) wurden an Hand des visuellen Eindrucks von TUINIER et al. untersucht und mit theoretischen Modellen verglichen [1].

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloid-Polymer-Gemische. An dieser Stelle sei, wie in der Einleitung zum Protein-Limit, auf die Übersichtsartikel von POON [70], TUINIER et al. [71] und FUCHS, SCHWEIZER [72] verwiesen. Einige Publikationen werden im Folgenden näher beschrieben, um zu den eigenen Arbeiten hinzuführen und von diesen abzugrenzen.

Ein Parameter, der die Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden beschreibt, ist der zweite Virialkoeffizient B_2^C . Dieser ist durch die statische Lichtstreuung zugänglich. Von GEORGE und WILSON wurde der B_2^C -Wert als Maß verwendet, um verschiedene Additive in der Proteinkristallisation vergleichen zu können [94]. In den theoretischen Ableitungen wird der B_2^C -Wert häufig verwendet, um den Einfluss der Polymerketten auf die Kolloide beschreiben zu können. Er ist definiert als [95]:

$$B_2^C = 2\pi \int_0^\infty r^2 \left[1 - \exp\left(\frac{-W(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (5.1)$$

wobei r den Abstand zwischen den Schwerpunkten von zwei Kolloiden angibt. $W(r)$ ist das Potenzial, das die Arbeit beschreibt, die aufgewendet werden muss, um zwei Kolloide in Gegenwart von einer anderen Partikel- oder Polymer-Komponente von unendlichem Abstand auf einen Abstand r zu bringen [34]. Für den Fall harter Kugeln (HK) ist B_2^{HK} gerade das Vierfache des Eigenvolumens V_K der Kolloide, analog zum VAN-DER-WAALS-Gas [96].

$$B_2^C \equiv B_2^{HK} = 4 \cdot V_K = \frac{16\pi R_C^3}{3} \quad (5.2)$$

mit R_C als Kolloiddurchmesser.

Findet eine effektive Attraktion der Kolloide durch die Polymerketten statt, so wird B_2^C kleiner bzw. negativ. Dies wurde in verschiedenen theoretischen Ableitungen gefunden, in denen der B_2^C -Wert in Funktion der Polymerkettenkonzentration dargestellt wurde. Das Potenzial $W(r)$ wird dabei durch unterschiedliche Annahmen beschrieben. So zeigten CHATTERJEE et al., dass B_2^C durch Zugabe von Polymerketten negativ wird. Der Verlauf von B_2^C mit der Polymerkettenkonzentration weist ein Minimum in der Nähe der jeweiligen Überlappungskonzentration der Polymerketten auf [97]. CHATTERJEE et al. untersuchten verschiedene Lösungsmittelqualitäten für die Polymerketten. Es zeigte sich, dass beim Übergang von einem schlechten zu einem guten Lösungsmittel die Tiefe des B_2^C -Minums abnimmt. Der Effekt der Verdrängungsfällung ist in einem für die Polymerketten guten Lösungsmittel somit geringer. Weitere theoretische Arbeiten von EISENRIEGLER [61] und TUINIER et al. [98] sagen ebenfalls negative B_2^C -Werte der Kolloide bei Polymerkettenzugehörigkeit voraus.

Der B_2^C -Wert ist also ein entscheidender Parameter, der die Stabilität von Kolloidlösungen beschreibt. B_2^C ist direkt proportional zum A_2 -Wert, der aus der statischen Lichtstreuung oder allgemein aus Streuverfahren zugänglich ist (Gl. 5.5). Demnach ist es möglich, durch Untersuchung von Konzentrationsreihen der Kolloide bei konstanter Polymerkettenkonzentration den A_2 -Wert der Kolloide zu bestimmen. So gelangen kürzlich KORGEL et al. die Bestimmung des A_2 -Wertes von sehr kleinen Goldkolloiden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung [99]. Allerdings wurden dort keine Kolloid-Polymer-Gemische untersucht.

Eine wichtige Anwendung der Kolloid-Polymer-Gemische ist deren Einsatz in der Proteinkristallisation. Die Kristallisation von Proteinen ist nach wie vor für deren Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung unerlässlich. Wie und durch welche Additive die Kristallisation am besten zu induzieren ist, ist bislang nur empirisch ermittelt worden. GEORGE et al. haben die Kristallisierungsneigung durch Zusatz verschiedener Additive durch Messungen des B_2 -Werts der Proteine bewertet [94]. Der Zusatz von Polymerketten als Kristallisierungshilfe wird dort allerdings nicht betrachtet. In einer anderen Arbeit konnten LENHOFF et al. zeigen, dass der A_2 -Wert bei Proteinen in Lösungen niedriger Ionenstärke positiv ist, aber bei Zugabe von Salzen kleiner bzw. negativ wird [100]. Der A_2 -Wert wird als Kombination von sterischen, Ladungs- und VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen aufgefasst. Würde der A_2 -Wert der Proteine lediglich durch das ausgeschlossene Volumen analog Gleichung 5.2 bestimmt, so wäre der Zahlenwert viel kleiner und eine Messung würde schwieriger (s. Kapitel 5.2). ZUKOSKI et al. untersuchten den Einfluss von Polymerketten auf den A_2 -Wert der Proteine [101]. Lysozym (aus Hühnereiweiß) wurde dabei in Gegenwart von Polyethylenglykolketten untersucht. Es konnten Bereiche mit kleinen bis negativen A_2 -Werten identifiziert werden, in denen eine Kristallisation der Proteine stattfinden sollte.

Eine Änderung des Wechselwirkungspotenzials der Kolloide wird auch in Lösungsmittelgemischen gefunden, die sich an der Grenze zur Entmischung befinden. Ein Beispiel hierfür ist eine Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin), das als Medium für PS-Kolloide dient. Je nach Zusammensetzung variiert die Entmischungstemperatur des binären Lösungsmittelgemisches, so dass mittels Temperaturänderung eine Annäherung an die Phasengrenze des Lösungsmittelgemisches erreicht werden kann. KURNAZ und MAHER konnten in diesen Mischungen A_2 -Werte an verdünnten Lösungen von PS-Kolloiden mittels Lichtstreuung bestimmen [102, 103]. Eine Bestimmung des A_2 -Wertes der PS-Kolloide ist u. a. möglich, da diese eine relativ hohe Oberflächenladung tragen, was zu einer zusätzlichen Abstoßung der Kolloide untereinander führt. Der A_2 -Wert beschreibt somit nicht nur das ausgeschlossene Volumen. Wird diese Vereinfachung also verwendet, um aus den gemessenen A_2 -Werten einen Radius zu bestimmen, so ist dieser eine Größenordnung größer als der eigentliche Kolloiddurchmesser [103]. Die gemessenen A_2 -Werte zeigen mit bis zu 100 % Abweichung relativ große Messfehler. Dennoch können die Autoren bei Annäherung an die Phasengrenze einen Trend von positiven zu negativen Werten im Verlauf der A_2 -Werte beobachten.

Eine weitere Arbeit, neben der von ZUKOSKI et al., die sich mit der Bestimmung von A_2 -Werten von Kolloiden in Gegenwart von Polymerketten befasst, wurde von TONG et al. verfasst [104]. Kleine, tensidstabilisierte CaCO_3 -Kolloide wurden in Gegenwart von Polyisoprenketten in Decan mittels Lichtstreuung untersucht. Das Größenverhältnis R_g/R_C liegt in einem Bereich zwischen Eins und Zwei; die Mischungen befinden sich somit eher im Grenzbereich zum Protein-Limit. Es zeigte sich, dass der A_2 -Wert der Kolloide bei Zugabe der Ketten negativ wird. Die Lichtstreuexperimente wurden allerdings nicht unter Ausnutzung der Isorefraktivität der Polymerketten durchgeführt. Daher musste ein spezielles Auswerteverfahren angewandt werden, um den Streubeitrag der Kolloide zu extrahieren. Am gleichen System führten TONG et al. auch Neutronenkleinwinkel- und Röntgenstreuung mit dem Ziel der Bestimmung des Wechselwirkungspotenzials der Kolloide durch [105].

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll der A_2 -Wert der Kolloide im Kolloid-Limit, also mit $R_g/R_C < 1$, in Gegenwart von Polymerketten mittels Lichtstreuung bestimmt werden, wobei die Konzentration und die Größe der Polymerketten variiert wird. Um störende Einflüsse bei den Lichtstreuexperimenten zu vermeiden, werden die Polymerketten durch geeignete Wahl des Lösungsmittels selektiv ausgeblendet.

Bevor mit der Diskussion der Polymer-Kolloid-Gemische im Kolloid-Limit begonnen wird, soll geklärt werden, welche Systeme unter welchen Bedingungen eine Bestimmung des A_2 -Wertes erlauben.

5.2 Voraussetzungen zur Messung von A_2 -Werten an Kolloiden

Für die Bestimmung des A_2 -Wertes der Kolloide mittels Lichtstreuung ist zunächst zu klären, in welchem Konzentrationsbereich die Kolloide einen messtechnisch erfassbaren A_2 -Wert zeigen. Für diese Abschätzung werden die Messungen an Polymerketten verwendet, bei denen entsprechende Einwaagen zu messbaren A_2 -Werten führten. Ausgehend von der auf den Streuvektor Null extrapolierten ZIMM-Gleichung (Gl. 7.14, Seite 104), wird eine konzentrationsabhängige Größe Y definiert:

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{q^2=0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c = \frac{1}{M_w} [1 + 2A_2cM_w] = \frac{1}{M_w} \cdot Y \quad (5.3)$$

Unter Verwendung der Messdaten der Probe PS-2,4M aus Tabelle 5.1 mit einer Konzentration von $c = 0,25 \text{ g/L}$ folgt ein Y von

$$Y = 1 + 2A_2M_w c \approx 1,2 \quad (5.4)$$

Eine 20 %-ige Zunahme in Y liefert demnach verwertbare A_2 -Resultate. Die Höhe der Zunahme wurde dabei aus erfolgreichen Messungen extrahiert und wird nun auf die Kolloide übertragen. Gelingt es, ein etwa gleichgroßes Y bei den Kolloidmessungen zu erreichen, so sollte auch deren A_2 -Wert messbar sein.

Um hierüber Vorhersagen treffen zu können, werden zunächst A_2 -Werte für Kolloide abgeschätzt. Falls nur sterische Wechselwirkungen berücksichtigt werden, kann der A_2 -Wert der Kolloide durch das ausgeschlossene Volumen beschrieben werden.

$$A_2 = \frac{B_2^{HK} \cdot N_A}{M^2} \quad (5.5)$$

wobei M das Molekulargewicht der Kolloide angibt. B_2^{HK} wird nach Gleichung 5.2 durch das Eigenvolumen der Kolloide bestimmt.

Sind der Radius und das Molekulargewicht der Kolloide bekannt, so kann über diese Größen der A_2 -Wert abgeschätzt werden. Zur Berechnung des Kugelvolumens wurde der hydrodynamisch effektive Radius R_h verwendet, da dieser bei Kugeln den Außenradius angibt.

In Tabelle 5.1 sind zum Vergleich gemessene A_2 -Werte von Polymerketten und nach Gleichung 5.5 abgeschätzte für ähnlich große Kolloide angegeben. Auffällig ist, dass die A_2 -Werte von Kolloiden viel kleiner als die vergleichbar großer Polymerketten sind.

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung von A_2 -Werten von Polymerketten und Kolloiden vergleichbarer Größe. Die A_2 -Werte der Polymerketten sind Messwerte in Toluol bei 25 °C, während die der Kolloide nach Gleichung 5.5 abgeschätzt wurden. Die Dichte ρ berechnet sich nach Gleichung 4.8 (Seite 59).

Probe	R_h [nm]	$M_w \cdot 10^{-6}$ [$g mol^{-1}$]	$A_2 \cdot 10^7$ [$L mol g^{-2}$]	ρ [g/mL]
Polymerketten				
PS-2,4M	56	2,40	2,01	0,005
PS-250K	14	0,27	4,06	0,039
Kolloide				
PMMA19	16	3,5	0,0337	0,339

Eine Abschätzung der für $Y = 1,2$ benötigten Kolloidkonzentration c_{Limit} gelingt, indem der A_2 -Wert der Kolloide mit Gleichung 5.5 abgeschätzt und in Gleichung 5.4 eingesetzt wird.

$$c_{Limit} = \frac{1}{5} \cdot \frac{3M_w}{32\pi N_A R_C^3} \quad (5.6)$$

Diese Kolloidkonzentration ist nötig, um eine 20 %-ige Änderung in Y zu bewirken und so einen messbaren A_2 -Wert hervorzurufen. Wird in Gleichung 5.6 das Molekulargewicht durch ein Kugelvolumen mit entsprechender Dichte nach

$$M_w = \frac{4}{3} \pi R_C^3 N_A \rho \quad (5.7)$$

ersetzt, so ist c_{Limit} lediglich eine Funktion der Dichte:

$$c_{Limit} = \frac{1}{40} \rho \quad (5.8)$$

In Tabelle 5.1 sind nach Gleichung 5.7 berechnete Dichten für die Polymerketten und Kolloide eingetragen. In Abbildung 5.2 ist der Zusammenhang nach Gleichung 5.8 dargestellt. Je dichter die Partikel, desto größer muss die Einwaage gewählt werden, um einen messbaren Effekt in der Konzentrationsabhängigkeit von Y zu erzeugen. Bei Polymerketten mit ihrer offenen Struktur genügen demnach vergleichsweise kleine Einwaagen. Bei Kolloiden hingegen sind höhere Konzentrationen erforderlich. Dies wird dann zum Problem, wenn die Kolloide stark streuen (was die Regel ist) und somit durch Mehrfachstreuung oder sogar Trübung eine Auswertung nach Gleichung 5.3 verfälschen.

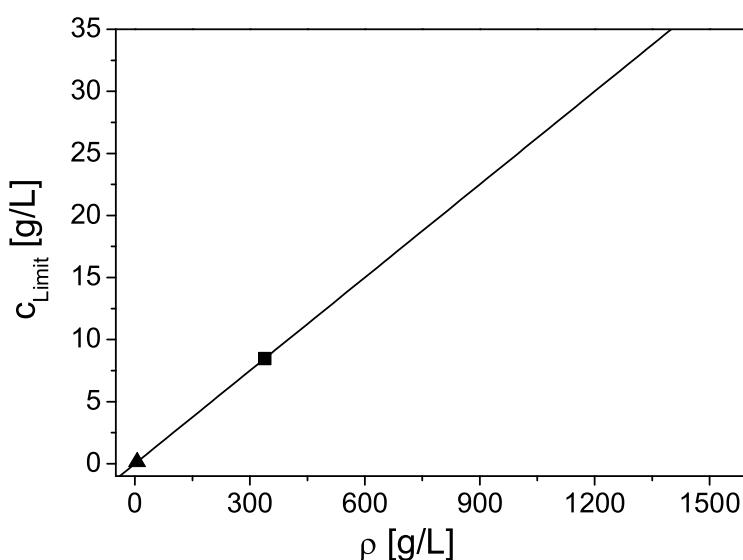


Abbildung 5.2: Die zur Messung des A_2 -Wertes erforderliche Konzentration c_{Limit} , die eine 20 %-ige Änderung in Y angibt, in Abhängigkeit von der Dichte der untersuchten Spezies nach Gleichung 5.8. Die beiden Messpunkte markieren PMMA19-Kolloide (■) und PS-2,4M Ketten (▲).

Die Kolloide stellen im Vergleich zu Polymerketten sehr kompakte Gebilde dar und besitzen ein viel größeres Molekulargewicht als gleichgroße Polymerketten. In der Lichtstreuung führt dies zu einer stärkeren Streuung von Kolloiden im Vergleich zu chemisch identischen Polymerketten bei gleicher Einwaage und gleichem Lösungsmittel. Wird für alle Kolloide eine gleiche Dichte vorausgesetzt, so verstärkt sich das Problem, je größer die Kolloide werden. Große Kolloide weisen eine noch stärkere Streuintensität auf. Die intensive Lichtstreuung erzwingt so den Einsatz annähernd isorefraktiver Systeme. Hier kann auf die in Kapitel 3 vorgestellten Kolloid-Lösungsmittel-Systeme zurückgegriffen werden. Im Gegensatz zu den Anwendungen isorefraktiver Systeme im Protein-Limit sollen hier die Kolloide jedoch nicht vollständig ausgeblendet werden, da deren A_2 -Werte bestimmt werden sollen. Die Anpassung des Brechungsindex muss so sein, dass die erforderlichen Konzentrationen eingesetzt werden können, aber die Kolloide nicht vollständig ausgeblendet werden.

Neben der erforderlichen Konzentration zur Messung des A_2 -Wertes muss demnach weiterhin untersucht werden, ob bei den hohen Konzentrationen eine nicht zu vernachlässigende Trübung auftritt und so die Messungen zu falschen Ergebnissen führen. Eine Arbeit, die sich mit der Verfälschung von A_2 -Werten durch Trübung beschäftigt, ist von MUNK et al. [106] verfasst worden. Es wird ein A_2 -Wert analoger Parameter A_T definiert, der den Einfluss der Trübung beschreibt. In die Streugleichung Gl. 5.3 wird A_T durch Subtraktion vom A_2 -Wert eingebunden. Als Obergrenze für A_T wird hier festgelegt, dass dieser für aussagekräftige Messungen 10 % des eigentlich zu messenden A_2 -Wertes nicht überschreiten soll. Mit den Gleichungen 5.5 und 5.2 folgt dann:

$$A_T = 0,1 \cdot A_2(\text{Kolloide}) = 0,1 \cdot \frac{16\pi R_C^3 N_A}{3 M_w^2} \quad (5.9)$$

Unter Vernachlässigung der winkelabhängigen Streuung kann A_T nach Referenz [106] gemäß folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$A_T = \frac{2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \cdot (L_P + L_S) \cdot \frac{16\pi}{3} \quad (5.10)$$

wobei L_P und L_S die Wegstrecken des Primärlichts vom Eintritt in die Küvette bis zum Streuvolumen und des Streulichts vom Streuvolumen bis zum Küvettenrand angeben.

Die Kombination der Gleichungen 5.9 und 5.10 liefert einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindexinkrement ($\frac{dn}{dc}$), bei dem A_T 10 % von A_2 nicht überschreitet, und dem Radius R_C und der Molmasse M_w der Kolloide:

$$\left(\frac{dn}{dc} \right) = \frac{N_A \lambda_0^2}{\sqrt{20(L_P + L_S)} \pi n \cdot M_w} \cdot R_C^{3/2} \quad (5.11)$$

Wie bei der Abschätzung der Konzentration c_{Limit} nach Gleichung 5.6 kann auch in Gleichung 5.11 das Molekulargewicht durch Gleichung 5.7 substituiert werden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\left(\frac{dn}{dc} \right) = \frac{3\lambda_0^2}{\sqrt{20(L_P + L_S)4\pi^2 n \rho}} \cdot R_C^{-3/2} \quad (5.12)$$

Für Substanzen mit gleichbleibender Dichte muss der Streukontrast bei zunehmendem Radius immer kleiner gewählt werden, um zu gewährleisten, dass die Beeinträchtigung des A_2 -Wertes durch Mehrfachstreuung die 10 %-Marke nicht übersteigt. Der Einsatz großer Kolloide ($R_C > 200\text{ nm}$) erscheint wegen des sehr kleinen Brechungsindexinkrements somit bereits fast aussichtslos. In Abbildung 5.3 ist Gleichung 5.12 für Kolloide entsprechend der PMMA19-Kolloide und für Polymerketten entsprechend der PS-2,4M Ketten aufgetragen. Der Unterschied im Kurvenverlauf ist eine Folge der unterschiedlichen Dichte.

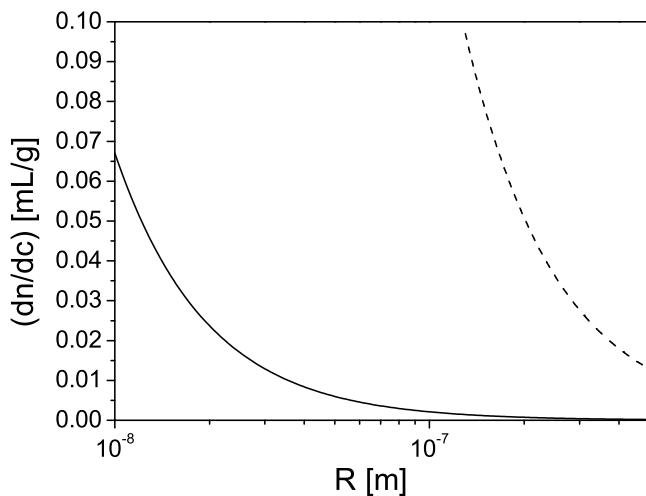


Abbildung 5.3: Auftragung des Streukontrasts bei dem der durch die Trübung verursachte Störterm A_T nicht 10 % des eigentlichen A_2 -Wertes überschreitet, in Abhängigkeit vom Radius nach Gleichung 5.12. Für die Dichte wurde die der PMMA19-Kolloide (—) und die der PS-2,4M Ketten (---) verwendet (s. Tabelle 5.1).

Für eine Messung des A_2 -Wertes müssen bei den Kolloiden im Vergleich zu Polymerketten zusammenfassend zwei Punkte beachtet werden: i) Die einzusetzenden Konzentrationen sind viel höher. ii) Um störende Einflüsse durch Trübung zu vermeiden, muss das Brechungsindexinkrement der Kolloide klein sein. Besonders der letzte Punkt ist für größere Kolloide nur schwer zu realisieren.

Die Untersuchung des A_2 -Wertes der Kolloide in Abhängigkeit der Polymerkettenkonzentration stellt nicht nur an die Kolloide bestimmte Bedingungen, sondern auch an die Polymerkette und an das Lösungsmittel. Zusammenfassend lassen sich folgende notwendige Eigenschaften der drei Komponenten festhalten:

Die Kolloide

müssen

- im erforderlichen Größenbereich aus dem gewünschten Material in ausreichenden Mengen synthetisch zugänglich sein;
- eine Löslichkeit bis zur notwendigen Konzentration c_{Limit} (Gl. 5.6) im entsprechenden Lösungsmittel besitzen, so dass γ um 20 % zunimmt;
- im eingesetzten Lösungsmittel ein Brechungsindexinkrement aufzeigen, das den Korrekturterm aus Mehrfachstreuung aus Gl. 5.11 unter 10 % hält.

Die Polymerketten

müssen

- für das Kolloid-Lösungsmittel-System geeignet sein;
- isorefraktiv im eingesetzten Lösungsmittel sein;
- löslich im eingesetzten Lösungsmittel sein.

Das Lösungsmittel

muss

- eine nicht zu große dynamische Viskosität aufzeigen, da sonst eine Filtration für Lichtstreumessungen erschwert wird;
- allgemein handhabbar sein und keine Lichtabsorption aufzeigen.

Die vielen Punkte in der Übersicht verdeutlichen die Schwierigkeiten bei der Auswahl geeigneter Systeme.

5.3 Auswahl geeigneter Systeme

Für eine Untersuchung an Kolloid-Polymer-Gemischen ist es von Vorteil, wenn beide Komponenten aus dem gleichen chemischen Material bestehen, um so keine spezifischen Wechselwirkungen zu erzeugen. Dies steht allerdings im Widerspruch zu der Analytik, da eine der beiden Komponenten -hier die Polymerketten- selektiv ausgeblendet werden sollen. Zu den Polymerketten chemisch identische Kolloide würden dann ebenfalls ausgeblendet. Hier ist das größere Molekulargewicht der Kolloide im Vergleich zu den Polymerketten von Vorteil. Obwohl ein annähernd isorefraktives Lösungsmittel gewählt wird, sind die Kolloide noch sichtbar, während die viel leichteren Polymerketten nicht mehr zu detektieren sind. Dies liegt neben dem unterschiedlichen Molekulargewicht auch daran, dass die Kolloide nicht vollständig aus dem gleichen Monomer wie die Polymerketten aufgebaut sind und sich so die Brechungsindexinkremente leicht unterscheiden.

Für die Auswahl möglicher Systeme kann auf die VORARBEITEN zur Etablierung isorefraktiver Systeme (Kapitel 3.3) und die Synthesen der Kolloide (Kapitel 2.1) zurückgegriffen werden. Die Diskussion beginnt mit der Auswahl an zugänglichen, isorefraktiven und schwach streuenden Systemen; einige davon sind im Kapitel 3.3 (Tabelle 3.1, (Seite 21) im Zusammenhang mit in der Literatur beschriebenen isorefraktiven Systemen bereits aufgeführt.

Der relativ große Brechungsindex von **Polystyrol** mit $n = 1,60$ [47] erzwingt den Einsatz aromatischer Lösungsmittel wie zum Beispiel Ethylnaphthalin [48] oder α -Chlornaphthalin [43, 51]. Diese haben allgemein den Nachteil hochviskos zu sein, sich leicht zu zersetzen und dadurch eine leicht gelbliche Farbe anzunehmen. Insbesondere die hohe dynamische Viskosität bereitet bei der Filtration von Lösungen Probleme, die sich noch verstärken, wenn eine hohe Konzentration der Kolloide eingesetzt werden soll. Des Weiteren sind die Lösungsmittel geruchsintensiv; negativ hervorzuheben ist hier das Thiophenol [49]. Versuche, die durch Mikroemulsionspolymerisation synthetisierten PS-Latizes in Ethylnaphthalin in hoher Konzentration zu untersuchen, sind gescheitert; die Lösungen ließen sich auch bei erhöhter Temperatur nicht filtrieren.

Für Polystyrolkolloide konnte kein adäquates Lösungsmittel gefunden werden, daher wurden hier keine A_2 -Werte ermittelt.

Kolloide aus **PMMA** oder allgemein Acrylatkolloide sind durch die Mikroemulsionspolymerisation zugänglich. Nach Gleichung 5.6 wird eine Konzentration abgeschätzt, bei der sich eine Änderung in Y (Gleichung 5.4) um 20 % einstellt. Es ergibt sich eine erforderliche Konzentration von $c_{Limit} \approx 10 \text{ g/L}$. Im nächsten Schritt gilt es ein Lösungsmittel zu finden, in dem die Kolloide ein Brechungsindexinkrement zeigen, dass keine Störungen der Lichtstreumessungen durch Mehrfachstreuung verursacht. Mit einem Molekulargewicht von $M_w = 3.500.00 \text{ g/mol}$ und einem Radius von $R = 16 \text{ nm}$ (s. Tabelle 5.1) kann nach Gleichung 5.11 ein Brechungsindexinkrement von $(\frac{dn}{dc}) = 0,033 \text{ mL/g}$ als obere Grenze angegeben werden, damit der durch Trübung verursachte Fehler nicht 10 % des zu messenden A_2 -Wertes überschreitet. Der Wert für das Brechungsindexinkrement liegt deutlich über dem Brechungsindexinkrement von $(\frac{dn}{dc}) = 0,012 \text{ mL/g}$ für PMMA-Kolloiden in Toluol (Tabelle 3.2, Seite 22). Eine Störung der Messung des A_2 -Wertes von PMMA-Kolloiden in Toluol aufgrund der Trübung ist somit auszuschließen.

Aus den Messungen im Protein-Limit ist bekannt, dass bis zu 20 g/L PEMA-Gehalt Lichtstreumessungen durchführbar sind. Diese Erfahrungen werden auf die PMMA-Kolloide übertragen, die erforderlichen Konzentrationen sollten also einstellbar sein. Da es sich bei c_{Limit} nur um eine Abschätzung handelt, werden Messungen bis zu einer maximalen PMMA-Konzentration von 16 g/L durchgeführt.

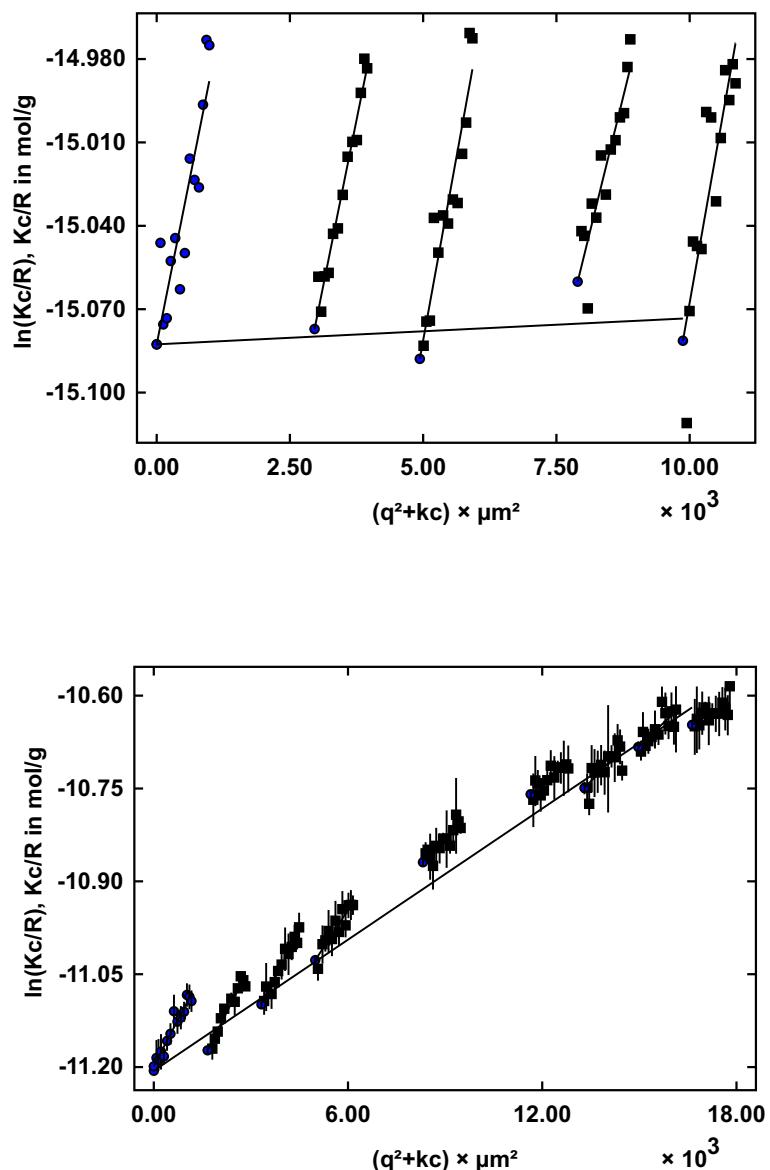


Abbildung 5.4: Lichtstreuuntersuchungen von PMMA19-Kolloiden in 2-Butanon (oben) mit $c < 0,68 \text{ g/L}$ und Toluol (unten) mit $c < 16,72 \text{ g/L}$ gemessen bei 25°C . Im unteren Bild sind die nach Gleichung 5.6 abgeschätzten Konzentrationen eingesetzt worden. Es zeigt sich die erwartete Änderung in Y (Gl. 5.4). Die Auswertung erfolgte wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben mit Hilfe des Programms *ALV Static & Dynamic Fit and Plot Version 4.31*.

Die PMMA-Kolloide in Toluol sind demnach ein mögliches System zur Messung von A_2 -Werten. Als Polymerketten können PMMA-Ketten eingesetzt werden. Dadurch, dass die

Kolloide mit ca. 20 nm Radius relativ klein sind, müssen Polymerketten mit einem Radius deutlich kleiner 20 nm gewählt werden, um das Kolloid-Limit untersuchen zu können. PMMA-Ketten sind im geforderten Größenbereich zugänglich.

Abbildung 5.4 zeigt zwei Lichtstreumessungen von PMMA19-Kolloiden in 2-Butanon und in Toluol in einer GUINIER-Darstellung. In 2-Butanon zeigen die Kolloide einen Streukontrast von $(\frac{dn}{dc}) = 0,093 \text{ mL/g}$; der Wert in Toluol ist viel kleiner. 2-Butanon wird daher als Lösungsmittel verwendet, um die Kolloide zu charakterisieren. Die eingesetzten Konzentrationen sind mit $c < 0,6 \text{ g/L}$ klein. Im Einklang mit den vorherigen Überlegungen ist die eingesetzte Konzentration zu klein, um eine messbare Konzentrationsabhängigkeit zu bekommen. Wegen des kleinen Brechungsindexinkrements der PMMA-Kolloide in Toluol kann in diesem Lösungsmittel eine deutlich höhere Konzentration eingestellt werden. Hier zeigt sich eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit. Der A_2 -Wert der PMMA-Kolloide ist also in Toluol messbar. Zu beachten ist, dass der A_2 -Wert wegen der logarithmischen Darstellung nicht direkt aus Abbildung 5.4 nach Gleichung 5.3 extrahiert werden kann.

In Abbildung 5.5 ist die konzentrationsabhängige Streuung in einer weiteren Darstellung gezeigt. Die auf den Streuvektor $q = 0 \text{ m}^{-1}$ extrapolierten Streudaten der beiden PMMA19 Messungen in Toluol und 2-Butanon sind gegen die Konzentration aufgetragen. Die PMMA-Kolloide zeigen auch in 2-Butanon einen A_2 -Wert, nur kann dieser nicht gemessen werden, da die Kolloidkonzentrationen viel zu klein sind. Zusätzlich zu den beiden PMMA19 Messungen sind zum Vergleich die Streudaten von zwei PS-Ketten mit eingetragen. Deinen A_2 -Werte sind viel größer und somit bereits bei kleineren Konzentrationen messbar (vgl. Tabelle 5.1). Es hätten sogar noch kleinere Konzentrationen ausgereicht, jedoch wäre dann die Nettostreuintensität der PS-Ketten zu gering.

Größere PMMA-Kolloide mit Radien um 200 nm können nach dem Verfahren der tensidfreien Emulsionspolymerisation hergestellt werden [107]. Allerdings muss beachtet werden, dass die Kolloide ein sehr großes Molekulargewicht besitzen. Wird eine ähnliche Dichte wie die der PMMA-Mikrolatizes angenommen, so ergibt sich für große Kolloide nach Gleichung 5.12 ein sehr kleines Brechungsindexinkrement. In Abbildung 5.3 kann dies noch deutlicher gesehen werden. Es muss ein sehr kleines Brechungsindexinkrement erreicht werden, um nicht eine durch Mehrfachstreuung verfälschte Messung zu erhalten. Unter der Annahme eines gleichen Brechungsindexinkrements der großen PMMA-Kolloide und der PMMA-Kolloide aus der Mikroemulsionspolymerisation mit von $(\frac{dn}{dc}) = 0,012 \text{ mL/g}$, wird die Mehrfachstreuung so zum Problem. Trotz dieser Vorüberlegungen wurden Versuche mit großen PMMA-Kolloiden durchgeführt. Die Experimente bestätigten die Erwartungen; es waren keine A_2 -Werte messbar, da die erforderlichen Konzentrationen wegen der starken Streuung nicht eingesetzt werden konnten.

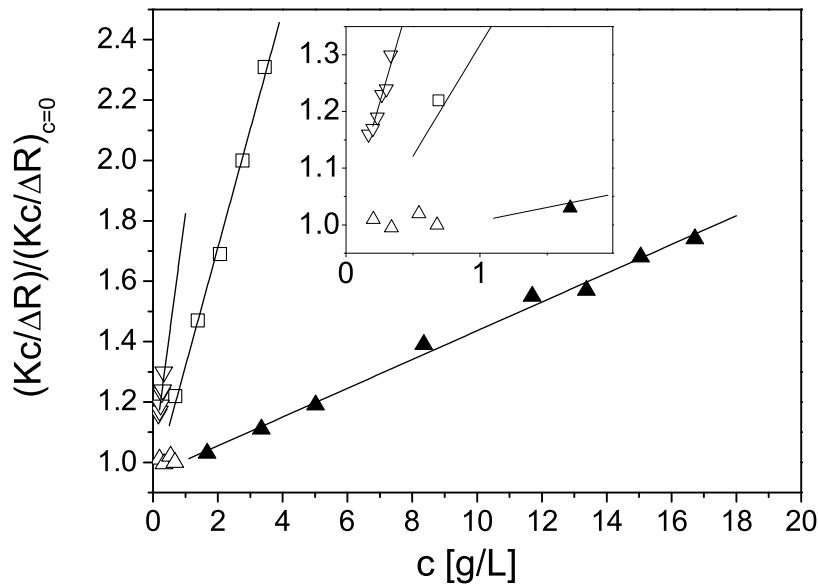


Abbildung 5.5: Die auf den Streuvektor $q = 0 \text{ m}^{-1}$ extrapolierten Streudaten aus Abbildung 5.4 sowie Daten der PS-Ketten PS-2,4M und D8-PS-600K (siehe Tabelle 7.5, Seite 133) sind als normierte Daten in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Der A_2 -Wert der PS-Ketten und der Kolloide ist in Toluol messbar, die erforderlichen Konzentrationen unterscheiden sich jedoch erheblich. Bei der PS-Kette hätten allein durch die Größe des A_2 -Wertes auch noch kleinere Konzentrationen ausgereicht, nur sind die Nettostreuintensitäten dann zu gering. ∇ (PS-2,4M); \square (D8-PS-600K); \triangle (PMMA19 in 2-Butanon); \blacktriangle (PMMA19 in Toluol).

Die Verwendung von **SiO-basierten** Kolloiden erscheint in nahezu isorefraktiven Lösungsmitteln ebenfalls aussichtsreich. Es wurden Versuche unternommen, den A_2 -Wert der **Stöber-Kolloide** in einem Gemisch aus Toluol/Ethylacetat zu ermitteln. Die nach Gleichung 5.6 abgeschätzte Konzentration von $c_{Limit} = 0,4 \text{ g/L}$ für einen 20 %-igen Zuwachs in Y ist vermutlich viel zu klein. Wie sich auch schon an der viel zu geringen Dichte der Stöber-Kolloide in Tabelle 5.1 zeigt, ist das Molekulargewicht mit $700 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ zu klein angegeben. Dies liegt an dem nur unzureichend genau bestimmten Brechungsindexkrement. Es zeigte sich aber, dass selbst die relativ kleinen Konzentrationen aufgrund von Mehrfachstreuung nicht eingesetzt werden konnte. Experimente mit noch kleineren Konzentrationen ($c \ll 0,4 \text{ g/L}$) zeigten erwartungsgemäß keine auswertbare Konzentrationsabhängigkeit der Streudaten, ganz analog zu den Messungen an PMMA19-Kolloiden, dargestellt in der oberen Abbildung 5.4. Der Brechungsindex der Stöber-Kolloide konnte nicht genügend gut an ein Lösungsmittel angepasst werden.

Es verbleiben die **Polyorganosiloxane** als Kolloide. Mögliche annähernd isorefraktive Lösungsmittel sind Cyclohexan [54], THF [52, 55, 56] oder Toluol/Ethylacetat-Gemische, wie sie bereits in Kapitel 3.3 diskutiert wurden. In diesen Systemen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Experimente durchgeführt.

5.4 Resultate der A_2 -Wert Bestimmung

Wie im Vorangegangenen erläutert, ist es möglich, den A_2 -Wert von kleinen PMMA-Kolloiden in Toluol zu messen. Wird die in Abbildung 5.4 und in extrapolierte Form in Abbildung 5.5 eingetragene statische Lichtstreumessung ausgewertet, so stimmen die erhaltenen Trägheitsradien sehr gut mit den Messungen in 2-Butanon überein.

$$R_g(\text{Toluol}) = R_g(\text{2-Butanon}) = 17 \text{ nm} \quad (5.13)$$

Dies belegt, dass die Kolloide bei den eingesetzten Konzentrationen noch als Einzelteilchen vorliegen. Eine Angabe des Molekulargewichts aus Messungen in Toluol ist schwierig, da das Brechungsindexinkrement von PMMA in Toluol auf Grund der Nähe zur Isorefraktivität mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Das in 2-Butanon erhaltene Molekulargewicht kann aber verwendet werden, um das Brechungsindexinkrement der PMMA-Kolloide in Toluol zu erhalten. Das Brechungsindexinkrement wird rechnerisch solange angepasst, bis die Molekulargewichte in beiden Lösungsmitteln übereinstimmen. Der so erhaltenen $(\frac{dn}{dc})$ -Wert für PMMA8+9-Kolloide stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit dem gemessenen Wert überein.

$$\left(\frac{dn}{dc} \right)_{\text{angepasst}} = 0,0115 \text{ mL/g} \cong \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\text{gemessen}} = 0,012 \text{ mL/g} \quad (5.14)$$

Mit dem angepassten Brechungsindexinkrement ergibt sich ein A_2 -Wert (SLS) der PMMA8+9-Kolloide von

$$A_2(\text{SLS}) = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol L g}^{-2} \cong A_2(\text{berechnet}) = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol L g}^{-2} \quad (5.15)$$

Der Wert von $A_2(\text{SLS})$ stimmt relativ gut mit der Abschätzung unter Verwendung des ausgeschlossenen Volumens (Gl. 5.5) überein ($A_2(\text{berechnet})$).

Es lassen sich drei Schlussfolgerungen formulieren:

- i) Die Brechungsindexinkrementmessungen sind trotz des isorefraktiven Systems noch zuverlässig.
- ii) In dem verwendeten Konzentrationsbereich liegen die Kolloide als Einzelpartikel vor, analog zu den Erfahrungen in Polymer-Kolloid-Gemischen aus Kapitel 4.5 (Seite 58).

iii) Die Abschätzung des A_2 -Wertes der Kolloide durch das ausgeschlossene Volumen nach Gleichung 5.5 scheint gerechtfertigt.

Die hier eingesetzten Mikrolatizes mit Radien von ca. 20 nm erfordern den Einsatz noch kleinerer Polymerketten, um Untersuchungen im Kolloid-Limit durchzuführen. Es werden daher PMMA-Ketten (Details s. Tabelle 7.5, Seite 133) mit Radien zwischen $4\text{ nm} < R_g < 20\text{ nm}$ ausgewählt. Daraus resultiert ein Verhältnis von R_g/R_C von $0,2 < R_g/R_C < 1$. Die genauen Werte sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Von der PMMA-Kette mit dem kleinsten Molekulargewicht (PMMA-10K) kann kein Trägheitsradius mehr gemessen werden. Hier wird der hydrodynamische Radius verwendet, um eine Abschätzung des R_g nach $R_g = 1,6R_h$ [39] für Polymerketten in guten Lösungsmitteln durchzuführen.

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Radien der zur Untersuchung des Kolloid-Limits eingesetzten Polymerketten. Details der Charakterisierungen sind in Tabelle 7.5, Seite 133 zusammengestellt. Der Kolloidradius R_C beträgt für die verwendeten Chargen PMMA8+9 20 nm. Der Trägheitsradius der Probe PMMA-10K wurde mit $R_g = 1,6R_h$ [39] abgeschätzt.

Polymerkette	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_g/R_C
PMMA-10K	9.000	4,2	0,21
PMMA-100K	120.000	18	0,90
PMMA-200K	210.000	19	0,95

Die Auftragung erfolgt als Änderung im A_2 -Wert bzw. im Molekulargewicht als Funktion des Volumenbruchs der Polymerketten. Der Volumenbruch der Polymerketten Φ_P errechnet sich dabei nach

$$\Phi_P = \frac{4\pi R_g^3}{3} \cdot \frac{c N_A}{M_w} \quad (5.16)$$

Die Polymerkette wird also -wie im AO-Modell- als Kugel mit dem Trägheitsradius der Kette als effektivem Kugelradius angenommen.

In Abbildung 5.6 sind die durchgeführten Messungen zusammengestellt. Wegen der oben erwähnten Ungenauigkeit im Brechungsindexinkrement und da verschiedene Kolloidchargen miteinander verglichen werden sollen, sind die Messwerte auf den jeweiligen Messwert ohne Zusatz von Polymerketten bezogen. Dies symbolisiert die Null in der Achsenbeschriftung.

Die Zugabe der Polymerketten bewirkt im untersuchten Bereich keine Änderung des A_2 -Wertes der Kolloide. Dieses Resultat ist unerwartet, da im Falle einer Verdrängung der Polymerketten der A_2 -Wert eine Änderung erfahren sollte. Es sind allerdings einige Aspekte zu berücksichtigen. So wurde mit Toluol ein gutes Lösungsmittel für PMMA

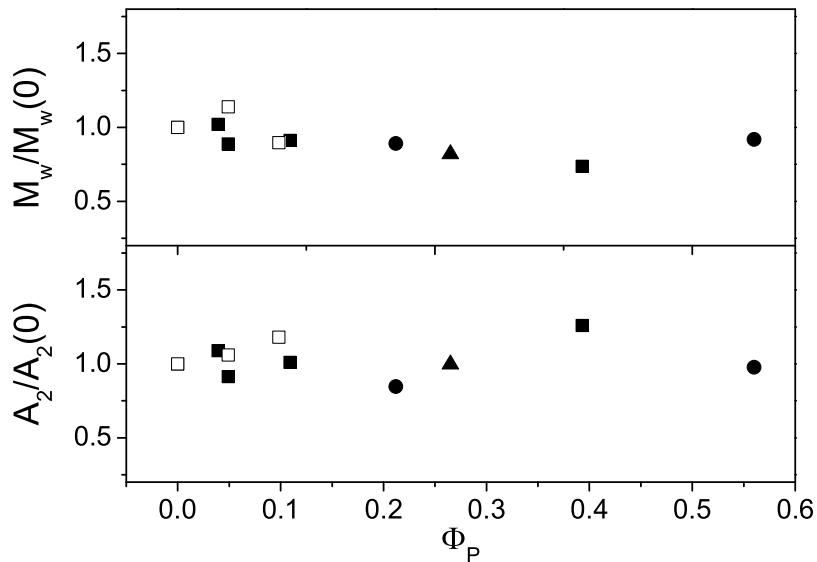


Abbildung 5.6: Darstellung des normierten A_2 -Wertes und des Molekulargewichtes M_w in Abhängigkeit des Volumenbruchs Φ_P (nach Gl. 5.16) der PMMA-Ketten. ■ (PMMA-10K); ▲ (PMMA-100K); ● (PMMA-200K). Offene Symbole sind Messungen von PMMA19-, geschlossene von PMMA8+9-Kolloiden.

ausgewählt. Wie CHATTERJEE et al. zeigen konnten, ist der Effekt der Verdrängungsfällung in einem guten Lösungsmittel geringer als in einem schlechten [97]. Auch ist zu bedenken, dass die Mikrolatizes mit $R_C \approx 20\text{ nm}$ relativ klein sind. Die Polymerketten mussten noch kleiner gewählt werden, um im Kolloid-Limit Messungen durchführen zu können. Von den untersuchten PMMA-Ketten lag aber das Radienverhältnis R_g/R_C lediglich bei die kleinsten von den eingesetzten PMMA-Ketten deutlich unter Eins. Diese wiederum ist mit einem Trägheitsradius von ca. 4 nm bereits so klein, dass es sich hierbei eher um semiflexible Polymerketten als um ein ideales Knäuel handelt. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass die Mikrolatizes sich nicht wie harte Kugeln, sondern eher wie gequollene Mikrogele verhalten. Die Polymerketten können so möglicherweise in die Kolloide eindringen. Ein effektiver osmotischer Druck auf die Kolloide, um den Polymerketten mehr Lösungsmittelvolumen zu verschaffen, wird dann nicht mehr in gleichem Umfang ausgeübt.

Eine Verdichtung der PMMA-Kolloide könnte dieses Problem lindern. Um die Mikrolatizes kompakter zu gestalten, wird der Anteil an Vernetzermolekülen im Monomergemisch bei der Synthese erhöht. In Tabelle 5.3 sind die verschiedenen Synthesansätze aufgelistet. Allerdings lässt die Mikroemulsionspolymerisation eine signifikante Erhöhung des Vernet-

zeranteils nicht zu. Eine Verdoppelung der Vernetzermenge gibt Strukturen mit ρ -Werten ($\rho = R_g / R_h$), die weitaus größer als Eins sind. Eine weitere Steigerung des Vernetzeranteils lässt das Polymerisat zuerst nicht mehr filtrierbar und zuletzt unlöslich in organischen Lösungsmitteln werden.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Kolloidsynthesen aus Methylmethacrylat (MMA) mit variierendem Vernetzergehalt. Details der Synthesen finden sich in Tabelle 7.3 (Seite 131). $\rho = R_g / R_h$

$m_{\text{Vernetzer}} / m_{\text{MMA}}$	Probe	Ergebnis
0,5	PMMA23 oder PMMA26	unlöslich in Benzol
0,33	PMMA22 oder PMMA25	nicht durch $0,2 \mu\text{m}$ PTFE Filter filtrierbar
0,2	PMMA21	$\rho = 1,22 \rightarrow$ kein Mikrogel
	PMMA24	$\rho = 1,30 \rightarrow$ kein Mikrogel
0,11	PMMA8	$\rho = 1,00$
	PMMA9	$\rho = 0,90$
0,09	PMMA16	$\rho = 0,85$
	PMMA19	$\rho = 1,06$

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Kolloid-Limit

Um aus der Konzentrationsabhängigkeit einen A_2 -Wert erhalten zu können, sollte dessen Einfluss auf Y (Gleichnung 5.4) mindestens 20 % betragen. Diese Grenze wurde anhand von Lichtstremessungen an Polymerketten definiert, bei denen A_2 -Werte messbar waren. Bei Kolloiden tritt noch ein zusätzliches Problem auf. Verglichen mit Poylmerketten sind Kolloide kompakte Gebilde. Der Effekt des ausgeschlossenen Volumens, bzw. des A_2 -Wertes ist bei gleicher Einwaage also geringer als bei Polymerketten. Die notwendigerweise einzusetzenden Einwaagen sind demnach sehr hoch. Andererseits kommt es bei den Kolloiden aufgrund des großen Molekulargewichts bereits bei relativ kleinen Konzentrationen zu Mehrfachstreuung. Dies erfordert den Einsatz von schwach streuenden Kolloid-Lösungsmittel-Systemen. Für den durch Mehrfachstreuung verursachten Messfehler wurde eine Grenze von 10 % angenommen. Daraus lässt sich abschätzen, wie groß das Brechungsindexinkrement der Kolloide maximal sein darf. Besonders bei großen Kolloiden muss ein sehr kleines Brechungsindexinkrement erreicht werden.

Trotz der vielen Bedingungen, die an die beteiligten Komponenten Lösungsmittel, Polymerkette und Kolloid gestellt werden, konnte ein System gefunden werden, bei dem A_2 -Werte gemessen wurden. Hierbei handelte es sich um PMMA-Kolloide in Toluol. In diesem System wurden folglich auch die Untersuchungen mit Zusatz kleiner Polymerketten

durchgeführt. Bis zu einem Volumenbruch der Polymerketten von $\Phi_P > 0,5$ zeigte sich dabei keine messbare Veränderung des A_2 -Wertes der Kolloide. Dies steht zunächst im Widerspruch zu den Erwartungen einer polymerinduzierten effektiven Attraktion der Kolloide.

Allerdings muss folgendes beachtet werden:

- i) Die eingesetzten Kolloide sind sehr klein, wodurch noch kleinere Polymerketten eingesetzt werden müssen. Diese verhalten sich dann eher wie semiflexible Ketten, was eine andere Wechselwirkung mit den Kolloiden zur Folge hat.
- ii) Toluol ist ein gutes Lösungsmittel für die PMMA-Ketten. Der Effekt der Verdrängungsfällung ist in diesem Fall geringer als in einem schlechten Lösungsmittel [97].
- iii) Die Kolloide sind keine harten Kugeln, sondern eher Mikrogele, die zumindest teilweise von den Polymerketten durchdrungen werden können.

Versuche, die PMMA-Kolloide durch eine Erhöhung des Vernetzeranteils kompakter herzustellen, sind bisher gescheitert. Das Syntheseverfahren der Mikroemulsionspolymerisation lässt dies nicht zu.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Eine wichtige Voraussetzung für die selektive Untersuchung einer Komponente in Kolloid-Polymer-Gemischen ist die Generierung kontrastfreier Systeme, also das Ausblenden jeweils einer der beiden Komponenten. In Lichtstreuexperimenten gelingt das Ausblenden durch Angleichen der Brechungsindizes des Lösungsmittels und der auszublendenden Komponente. Hier konnte auf einige in der Literatur beschriebene Systeme zurückgegriffen werden. Diese beziehen sich größtenteils auf das Ausblenden von Polymerketten, während im Rahmen der Dissertation die schwierigere Aufgabe des Ausblendens von Kolloiden angegangen werden musste. Um verschiedene Systeme im Hinblick auf ihre Kontrasteigenschaften miteinander vergleichen und beurteilen zu können, wurde das Brechungsindexinkrement verwendet, welches aber bei Werten nahe Null mit einem großen Fehler behaftet ist. Eine bessere Vergleichsmöglichkeit ist durch die reduzierte Streuintensität gegeben. Es gelang, durch Variation der Monomere in der Kolloidsynthese, durch Variation der Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische und durch Variation der Temperatur Kolloid-Lösungsmittel-Systeme zu entwickeln, die sich durch einen besonders niedrigen Streukontrast auszeichnen.

Neben der Voraussetzung eines geringen Kontrastes mussten die Kolloide in ausreichender Menge mit einem akzeptablen Syntheseaufwand verfügbar sein. Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedenste Kolloide synthetisiert, die sich durch ihre Dimension und durch ihre chemische Beschaffenheit unterscheiden. Insgesamt wurde ein Größenbereich von $0,7\text{ nm} < R_C < 250\text{ nm}$ realisiert.

Aufbauend auf diese Arbeiten konnte mit den Untersuchungen an Kolloid-Polymer-Gemischen begonnen werden.

Im **Protein-Limit**, in dem die Polymerketten im Vergleich zu den Kolloiden groß sind, stand die Untersuchung der Polymerkettenstruktur im Vordergrund. Im Rahmen der Arbeit wurden zum ersten Mal erfolgreich Untersuchungen an Polymerketten in Gegenwart von Kolloiden durchgeführt. Es wurden insgesamt vier verschiedene Kolloid-Polymer-Systeme im Protein-

Limit untersucht, die sich durch die eingesetzten Kolloide unterschieden. Die Zugabe der kleinen Kolloide bewirkt eine Verkleinerung der Kettdimension. Die Verkleinerung der Polymerstruktur konnte mittels Licht- und Neutronenstreuung und Viskositätsmessungen gezeigt werden. In allen Fällen lagen gute Lösemittel für die Polymerketten vor.

Wesentliche theoretischen Vorhersagen [6, 7, 65] konnten somit qualitativ bestätigt werden. So postuliert VAN DER SCHOOT, dass der zur Kettenkollabierung benötigte Volumenbruch der Kolloide größer wird, wenn die Kolloide kleiner werden [7]. Ein Vergleich mit eigenen Experimenten wird möglich, da mit den SILS-Molekülen und den Mori-Partikeln zwei unterschiedliche Systeme gefunden wurden, in denen ein Volumenbruch, der zu einer Kollabierung der Polymerkette führt, angegeben werden kann. Die durchgeführten Messungen bestätigen die theoretischen Vorhersagen. Bei dem Vergleich ist zu beachten, dass die Theorien bislang auf reinen ausgeschlossenen Volumeneffekten basieren.

Neben der Beobachtung der Kettenstruktur ist auch die Verteilung der Kolloide in Lösung von Interesse. Hinweise auf eine Verdrängung der Kolloide aus der Polymerkettendomäne konnten durch verschiedene Beobachtungen gefunden werden. So zeigte die Aufnahme von Phasendiagrammen im Falle der Silsesquioxane als Kolloide, dass die Löslichkeit der Silsesquioxane durch Zugabe der Polymerketten verringert wird. Die Auswertung der Veränderung im apparenten Molekulargewicht der PS-Ketten bei verschiedenen Kolloidkonzentrationen ergab, dass das generierte Volumen ohne Kolloide erheblich größer als das Eigenvolumen der Polymerkette ist. Das verdrängte Volumen ist dabei umso größer, je größer die Kolloide sind, was durch einen Vergleich der Silsesquioxane mit den Mori-Partikeln gezeigt werden konnte. Die Änderung im apparenten Molekulargewicht der PS-Kette wird durch nicht optimal ausgeblendete Kolloide verursacht. Ein weiterer Hinweis auf eine Verdrängung der Kolloide konnte mittels Neutronenstreuung erbracht werden. Durch geschickte Wahl des Kontrasts gelang es, im Silsesquioxansystem Korrelationslängen nachzuweisen, die weder zu den Kolloiden noch zu den D8-PS-Ketten gehören. Es wurden die an SILS verarmten Bereiche abgebildet.

Im **Kolloid-Limit** mit großen Kolloiden und kleinen Polymerketten sollte das Verhalten der Kolloide in Abhängigkeit zugesetzter Polymerketten untersucht werden. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Wechselwirkungspotenzials zwischen den Kolloiden ist der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 . Liegen nur sterische Wechselwirkungen vor, so ist dieser allein durch das Eigenvolumen der Kolloide beschreibbar. Theoretische Betrachtungen sagen voraus, dass die Zugabe von kleinen Polymerketten eine effektive Anziehung der Kolloide untereinander bewirkt [4, 5], so dass deren A_2 -Wert kleiner bzw. negativ wird [97].

Der A_2 -Wert der Kolloide wurde mittels statischer Lichtstreuung gemessen. Eine genaue Analyse der Voraussetzungen zur Messung von A_2 -Werten von Kolloiden ergab, dass, verglichen mit Polymerketten, sehr hohe Konzentrationen einzusetzen sind. Um dabei Mehrfachstreuung zu vermeiden, musste die Streuung der Kolloide reduziert werden. Im Rahmen der Arbeit wurde mit den Mikrolatizes aus PMMA ein System gefunden, bei dem A_2 -Werte gemessen werden konnten. Entsprechende Untersuchungen des A_2 -Wertes der PMMA-Kolloide in Gegenwart von isorefraktiven PMMA-Ketten ergaben jedoch keine messbare Veränderung im A_2 -Wert.

Dies steht zunächst im Widerspruch zu den Erwartungen einer polymerinduzierten effektiven Attraktion der Kolloide. Es ist allerdings zu beachten, dass:

- i) die eingesetzten Kolloide sehr klein sind, wodurch die einzusetzenden Polymerketten kleiner zu wählen sind. Diese zeigen dann bereits eher ein Verhalten von semiflexiblen Ketten.
- ii) mit Toluol als einem guten Lösungsmittel für die PMMA-Ketten der Effekt der Verdrängungsfällung geringer als in einem schlechten Lösungsmittel ist [97].
- iii) die Kolloide keine harten Kugeln, sondern eher Mikrogele sind, die zumindest teilweise von den Polymerketten durchdrungen werden können.

Weitergehende Untersuchungen an Kolloid-Polymer-Gemischen lassen sich aus folgenden Überlegungen heraus vorschlagen:

Protein-Limit. Wie im Fall der Silsesquioxane könnten sich auch bei den Mori-Partikeln durch Neutronenstreumessungen Hinweise auf eine Verdrängung der Partikel aus der Kettendomäne finden lassen. Dadurch, dass die Mori-Partikel etwa fünfmal so groß wie SILS-Moleküle sind, sollte deren Verdrängung ausgeprägter und somit leichter nachweisbar sein. Die Mori-Partikel eignen sich auch für Neutronenstreuuntersuchungen, wie sie bei den Acrylatkolloiden durchgeführt wurden. Die dort gesammelten Erfahrungen erlauben eine gezieltere Untersuchung. So ist die eingesetzte Polymerkette zu groß gewesen, um den Trägheitsradius aus den Streudaten extrahieren zu können. Die zukünftigen Neutronenstreumessungen würden demnach eine D8-PS-Kette mit kleinerer Molmasse vorsehen. Ebenfalls zeigte sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Streuung im untersuchten q -Bereich vernachlässigbar ist. Bei den Mori-Partikeln ist aus Lichtstreumessungen bekannt, dass eine Verkleinerung der Kettendimension bis hin zur Unlöslichkeit des Polystyrols stattfindet. Um möglichst nahe an die Phasengrenze zu gelangen, sollten keine Konzentrationsreihen untersucht werden, sondern bei einer festen D8-PS-Konzentration langsam die Mori-Partikelkonzentration erhöht werden.

Ein synthetisch sehr flexibles System stellen die Polyorganosiloxane dar. Durch geschickte Variation der Monomerzusammensetzung könnte eine noch bessere Anpassung der Bre-

chungsindizes an ein Lösungsmittel gelingen. Allerdings ist zu beachten, dass die Synthese -verglichen mit anderen Systemen- relativ aufwändig ist. Auch Neutronenstreumessungen sind für die Polyorganosiloxane von besonderem Interesse, da sie sich verglichen mit PMMA-Kolloiden eher wie harte Kugeln verhalten. Der Größenbereich ist also ähnlich dem der Acrylatkolloide, nur das Wechselwirkungspotenzial, welches von den Polyorganosiloxanen ausgeht liegt noch näher bei dem einer harten Kugel.

Kolloid-Limit. Genau wegen dieses Aspektes erscheint eine Verwendung der Polyorganosiloxane auch für Messungen von A_2 -Werten aussichtsreich. Versuche die Acrylatkolloide durch eine Erhöhung des Vernetzeranteils in der Synthese zu verhärten, sind gescheitert. Hier könnten die Polyorganosiloxane einen Ausweg bieten. Es muss jedoch beachtet werden, dass ein geeignetes Lösungsmittel für die Untersuchungen noch zu finden ist. Wie die Lichtstreuexperimente im Protein-Limit gezeigt haben, kommt es bereits bei relativ kleinen Konzentrationen zu störenden Einflüssen durch unzureichend ausgeblendete Kolloide.

Eine ganz andere Alternative bietet der Einsatz größerer Kolloide zur Messung von A_2 -Werten. Die untersuchten Acrylatkolloide und die vorgeschlagenen Polyorganosiloxane sind mit $R_C \approx 20\text{ nm}$ noch relativ klein. Der Einsatz größerer Kolloide erscheint aussichtsreich, da in der Literatur zur Untersuchung von Phasendiagrammen häufig erheblich größere Kolloide eingesetzt wurden. Bei den Stöber-Kolloiden mit $R_C \approx 260\text{ nm}$ gelang in der vorliegenden Arbeit jedoch keine ausreichende Ausblendung der Kolloide. Hier könnte die tensidfreie Emulsionspolymerisation zur Synthese von großen Acrylatkolloiden hilfreich sein. Die bisher eingesetzten großen PMMA-Kolloide konnten aber ebenfalls noch nicht genügend ausgeblendet werden, um die zur Bestimmung des A_2 -Wertes notwendige Konzentration ohne störende Mehrfachstreuung einstellen zu können. Aus den Untersuchungen in Kapitel 3.3 ist bekannt, dass PEMA in Toluol einen noch kleineren Streukontrast als PMMA zeigt. Wie eigene Versuche gezeigt haben, gelingt die Darstellung von großen PEMA-Kolloiden mittels tensidfreier Emulsionspolymerisation nicht. Einen möglichen Ausweg bietet der Einsatz eines Monomergemisches aus Ethyl- und Methylmethacrylat.

Es ist jedoch für alle großen Kolloide mit $R_C > 200\text{ nm}$ ein grundsätzliches Problem, dass aufgrund der auf engstem Raum konzentrierten großen Masse eine starke Streuung hervorgerufen wird. Dies wiederum erfordert ein nahezu perfektes Ausblenden der Kolloide. Sollen neben der Lichtstreuung keine anderern Streuverfahren zum Einsatz kommen, so müssen eventuell ganz andere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Eine Option wären hier Hohlkugeln. Diese haben wesentlich geringere Molmassen bei gleichbleibendem ausgeschlossenen Volumen. Zugang zu diesen Kugeln bietet vielleicht die tensidfreie Emulsionspolymerisation. Nicht vernetzte PMMA-Kolloide könnten in einem zweiten Schritt mit einer auf Silanen basierenden Schicht überzogen werden, und anschließend könnten die PMMA-Ketten in einem guten Lösungsmittel herausgelöst werden.

Kapitel 7

Experimenteller Teil: Messmethoden, Datenevaluierung, Synthesen

7.1 Verwendete Messmethoden, Apparaturen und Datenevaluierung

Im Folgenden soll kurz die Theorie der verwendeten Analysenmethoden vorgestellt werden. Neben den apparativen Details wird auch die Auswertung der gewonnenen Daten erläutert.

7.1.1 Statische und Dynamische Lichtstreuung (SLS/DLS)

Die Lichtstreuung ist mittlerweile zu einem Standardverfahren in der Polymeranalytik geworden. Es werden daher nur die zur Auswertung benötigten Zusammenhänge erläutert. Für detailliertere Erläuterungen zur Theorie der Lichtstreuung sei auf die Literatur und speziell auf die Bücher von CHU [108], BROWN [109], KRATOCHVIL [110] und HUGLIN [111] verwiesen.

7.1.1.1 Grundlagen und Auswertung der SLS

Auf Teilchen treffende elektromagnetische Strahlung regt deren Elektronenhüllen zu Schwingungen an. Diese oszillierenden Ladungen stellen einen Dipol dar und senden ihrerseits wieder elektromagnetische Strahlung der gleichen Frequenz aus, wobei jeder Sender (Streuzentrum) für sich unabhängig vom Beobachtungswinkel strahlt. Die Intensität der Streustrahlung ist gemessen an der Primärlichtintensität um einen Faktor 10^6 kleiner; ein Grund, warum sich die Lichtstreuung erst mit der Entwicklung des Lasers zu einem Standardanalyseverfahren entwickeln konnte.

Die von EINSTEIN [112] und von SMOLUCHOWSKI [113] entwickelte Kontinuumstheorie beschreibt die Lichtstreuung durch Schwankungen im Brechungsindex in der Lösung. Diese werden einerseits durch Fluktuationen in der Dichte der Lösung und andererseits durch Fluktuationen in der Konzentration der gelösten Teilchen verursacht. Unter der Annahme, dass die Dichtefluktuationen in der Lösung und im Lösungsmittel identisch sind, kann durch einfache Subtraktion der Streuintensitäten von Lösung und Lösungsmittel die Nettostreuung der Probe erhalten werden. Die Theorie setzt demnach verdünnte Lösungen voraus (s. Abbildung 7.3).

Werden Moleküle untersucht, die größer als 1/20 der Wellenlänge des Primärlichts sind, streuen diese auf Grund von intrapartikulären Interferenzen nicht mehr isotrop in alle Raumrichtungen, sondern zeigen ein winkelabhängiges Streubild. Die von vielen Streuzentren eines Moleküls ausgehende Streustrahlung interferiert destruktiv; mit zunehmendem Beobachtungswinkel θ nimmt die Streuintensität ab. Um diesen Effekt berücksichtigen zu können, wird der so genannte Formfaktor P eingeführt. Dieser ist definiert als die Streuintensität I bei einem konkreten Streuwinkel θ bezogen auf die Streuintensität bei $\theta = 0$.

$$P(\theta) = \frac{I_\theta}{I_{\theta=0}} \quad (7.1)$$

Der Formfaktor zeigt charakteristische Verläufe in Abhängigkeit der Geometrie der untersuchten Moleküle. In Tabelle A.10 (Seite 143) sind Formfaktoren einiger ausgezeichneter Strukturen angegeben.

Die Streugleichung für verdünnte Lösungen nach ZIMM [35] lautet:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad (7.2)$$

mit der Konzentration der gelösten Moleküle c in Gramm pro Liter, dem Molekulargewicht der Moleküle M , dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 , einer Konstanten K und der Nettostreuintensität ΔR_θ , die als RAYLEIGH-Verhältnis bezeichnet wird. In dieser Größe sind die Streuintensitäten, als die eigentlichen Messgrößen enthalten:

$$\Delta R_\theta = RR_{\theta,Standard} \cdot \frac{r_{\theta,Lösung} - r_{\theta,Lösemittel}}{r_{\theta,Standard}} \quad (7.3)$$

Das $RR_{\theta,Standard}$ entspricht dem RAYLEIGH-Verhältnis eines bekannten Standards, hier Toluol (bei $\lambda = 532\text{ nm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$ ist $RR_{\theta,Standard} = 2,7377 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$). r_θ ist die auf die Primärintensität I_{Mon} normierte und durch die Messanordnung bedingte Änderung im Streuvolumen korrigierte Streuintensität I_θ

$$r_\theta = \frac{I_\theta \cdot \sin \theta}{I_{Mon}} \quad (7.4)$$

Die Konstante K ist wie folgt definiert:

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(n_{Lösemittel} \frac{dn}{dc} \right)^2 \underbrace{\left(\frac{n_{Bad}}{n_{Lösemittel}} \right)^2}_{\text{Korrekturfaktor}} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(n_{Bad} \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (7.5)$$

wobei λ_0 die Wellenlänge des einstrahlenden Lichts im Vakuum, N_A die AVOGADRO-Zahl, n_{Bad} bzw. $n_{Lösemittel}$ der Brechungsindex des Bades, in dem die Küvetten stehen (hier Toluol) und des Lösemittels und $(\frac{dn}{dc})$ das Brechungsindexinkrement bedeuten. Der Korrekturfaktor nach HERMANN & LEVINSON [114] berücksichtigt die Verwendung zylindrischer Streulichtküvetten.

Der zweite osmotische Virialkoeffizient ist das zweite Glied einer Reihenentwicklung des osmotischen Drucks, durch welche Abweichungen der Lösung vom idealen Verhalten beschrieben werden. Analog zur VAN-DER-WAALS-Gleichung, die ein Ansatz zur Beschreibung realer Gase ist, lässt sich A_2 von Polymeren in Lösung annähern durch:

$$A_2 = \frac{b - \frac{a}{RT}}{M^2} \quad (7.6)$$

mit dem Eigenvolumen der Moleküle b, einer Stoffkonstanten a, die die Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen beschreibt, dem Molekulargewicht M, der Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstanten R.

Der Formfaktor $P(\theta)$ in Gleichung 7.1 kann durch eine Reihenentwicklung angenähert werden, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$P(\theta) = 1 - \frac{R_g^2}{3} \cdot q^2 \quad (7.7)$$

Der Faktor q ist der Betrag des Differenzvektors zwischen dem Wellenvektor des Primärlichts und dem des gestreuten Lichts.

$$q = \frac{4\pi n_{Lösung}}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7.8)$$

R_g^2 ist das Trägheitsradienquadrat der Moleküle, und ist definiert als der mittlere quadratische Abstand r_i^2 aller Molekülsegmente vom Molekülschwerpunkt.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N r_i^2 \quad (7.9)$$

Wird Gleichung 7.2 in Gleichung 7.7 unter der Annahme $(1 - x)^{-1} \approx 1 + x$ für kleine x eingesetzt, so ergibt die ZIMM-Gleichung für monodisperse Systeme:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3M} \quad (7.10)$$

Polymerproben sind aber meist nicht monodispers, so dass Gleichung 7.10 dahingehend modifiziert werden muss. Das RAYLEIGH-Verhältnis ΔR ist nun gleich der Summe aller RAYLEIGH-Verhältnisse der Molmassen M_i :

$$\frac{\Delta R}{Kc} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta R_i}{K \sum_{i=1}^n c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = M_w \quad (7.11)$$

da

$$c_i = \frac{N_i M_i}{V N_A} \quad \text{und} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \quad (7.12)$$

Das Molekulargewicht M geht bei polydispersen Proben in das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w über. Das Trägheitsradienquadrat wird in diesem Fall zum z-mittleren (Zentrifugenmittel) Trägheitsradienquadrat:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot M_i \cdot \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_{i=1}^n m_i \cdot M_i} \quad (7.13)$$

wobei m_i den Massenanteil der Molekülspezies i wiedergibt. Im Folgenden wird das z-mittlere Trägheitsradienquadrat $\langle R_g^2 \rangle_z$ kurz als R_g^2 bezeichnet. Für polydisperse Proben geht Gleichung 7.10 in die folgende Form über:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3M_w} \quad (7.14)$$

Praktische Durchführung der SLS Auswertung. In der statischen Lichtstreuung wird das Streusignal über einen bestimmten Zeitraum gemittelt und in Abhängigkeit von der Konzentration der Probe und des Streuvektors gemessen. Die aus der SLS zu erhaltenen Größen sind:

- das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w
- der Trägheitsradius R_g
- der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2

Das Verfahren zur Ermittlung dieser Größen beruht auf einer doppelten Extrapolation, wobei auf $q^2 = 0$ und $c = 0$ extrapoliert wird. Unter der Annahme der Gültigkeit von

Gleichung 7.14 eliminiert sich immer der Term mit der Größe, die zuerst extrapoliert wird. Die Extrapolation auf unendliche Verdünnung ($c = 0$) ergibt:

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_w} + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3M_w} \quad (7.15)$$

Eine Auftragung von $(Kc / \Delta R_\theta)_{c=0}$ gegen q^2 liefert als Ordinatenabschnitt $(1/M_w)$ und als Steigung $(R_g^2/3M_w)$. Wird zuerst die Extrapolation von $q^2 = 0$ durchgeführt, verbleibt von Gleichung 7.14:

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

Hier liefert eine Auftragung $(Kc / \Delta R_\theta)_{q^2=0}$ gegen c erneut $(1/M_w)$ als Ordinatenabschnitt und als Steigung den doppelten A_2 -Wert.

Für den Fall, dass keine lineare Abhängigkeit der Streudaten mit der Konzentration und dem Streuvektor vorliegen, hat BERRY das Auswerteverfahren modifiziert [73]. In diesem Fall wird die Quadratwurzel aus Gleichung 7.14 ausgewertet. Eine nach dem ersten Glied abgebrochene Taylorreihe liefert:

$$\sqrt{\frac{Kc}{\Delta R_\theta}} = \sqrt{\frac{1}{M_w} + 2A_2 c + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3M_w}} = \sqrt{\frac{1}{M_w}} \left[1 + A_2 M_w c + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{6} \right] \quad (7.17)$$

Die Auswertung verläuft analog zu der oben beschriebenen ZIMM-Auswertung. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt:

$$\left(\sqrt{\frac{Kc}{\Delta R_\theta}} \right)_{c=0} = \sqrt{\frac{1}{M_w}} \left(1 + \frac{q^2 \cdot R_g^2}{6} \right) \quad (7.18)$$

Eine Auftragung gegen q^2 liefert als Ordinatenabschnitt $(\sqrt{1/M_w})$, aus der Steigung $(R_g^2/6\sqrt{M_w})$ kann der Trägheitsradius ermittelt werden. Wird zuerst die Extrapolation $q^2 = 0$ durchgeführt, so ergibt Gleichung 7.17:

$$\left(\sqrt{\frac{Kc}{\Delta R_\theta}} \right)_{q^2=0} = \sqrt{\frac{1}{M_w}} (1 + A_2 M_w c) \quad (7.19)$$

Der Ordinatenabschnitt einer Auftragung gegen c ergibt $(\sqrt{1/M_w})$ und die Steigung $(\sqrt{M_w} \cdot A_2)$ enthält den A_2 -Wert.

Die Auswertung nach BERRY hat sich für lineare Polystyrolketten bewährt und wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Auswertung der Messungen mit linearen Polystyrolen herangezogen.

Für die Charakterisierung von Kolloiden wird die Auswertung nach GUINIER [115] verwendet. Der Formfaktor wird nach

$$P(q)^{-1} \cong \exp\left(\frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}\right) \quad (7.20)$$

angenähert. Die weitere Auswertung erfolgt ebenfalls analog zu der oben beschriebenen doppelten Extrapolation.

Die Auswertung der SLS erfolgt computerunterstützt mit dem Programm *ALV Static & Dynamic Fit and Plot Version 4.31* des Geräteherstellers ALV Laservertriebsgesellschaft mbH, Langen.

Neben der Charakterisierung von Polymerproben kann die SLS auch zur Beurteilung der Isorefraktivität von Systemen verwendet werden. Hierzu wird eine reduzierte Streuintensität definiert (Gleichung 3.1, Seite 19):

$$I_{Red} = \frac{\Delta R_{\theta=0}}{c \cdot M_w} \simeq K \propto \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (7.21)$$

Die reduzierte Streuintensität ist direkt proportional zum Quadrat des Streukontrasts, wenn der Einfluss des zweiten Virialkoeffizienten vernachlässigt werden kann (vgl. Gleichung 7.5 und 7.14). Eine Extrapolation auf $\theta = 0$ ist bei sehr kleinen Kolloiden nicht nötig, da keine winkelabhängige Streuung vorliegt. Hier ist es ausreichend, den Mittelwert der gemessenen Winkel zu verwenden. Das Molekulargewicht der Probe wird in einem Lösungsmittel bestimmt, in dem die Probe einen endlichen Streukontrast zeigt.

7.1.1.2 Grundlagen und Auswertung der DLS

In der dynamischen Lichtstreuung wird die zeitliche Fluktuation der Streuintensität ausgewertet. Auf Grund der Bewegungen der Moleküle in Lösung besteht das emittierte Streulicht nicht aus einem scharfen Peak bei der Wellenlänge des Primärlichts. Es kommt zu einer Linienverbreiterung, ähnlich dem DOPPLER-Effekt bei Schallwellen [116]. Diese Linienverbreiterung macht sich in Intensitätsschwankungen im Streusignal bemerkbar. In Abbildung 7.1 ist dieser Sachverhalt schematisch wiedergegeben. Mathematisch werden die Intensitätsfluktuationen durch eine Korrelationsfunktion $g_2(\tau)$ beschrieben. Um $g_2(\tau)$ berechnen zu können, wird das Streusignal in N Intervalle der Zeit Δt zerlegt. T gibt die Gesamtmeßdauer an.

$$T = N \cdot \Delta t \quad (7.22)$$

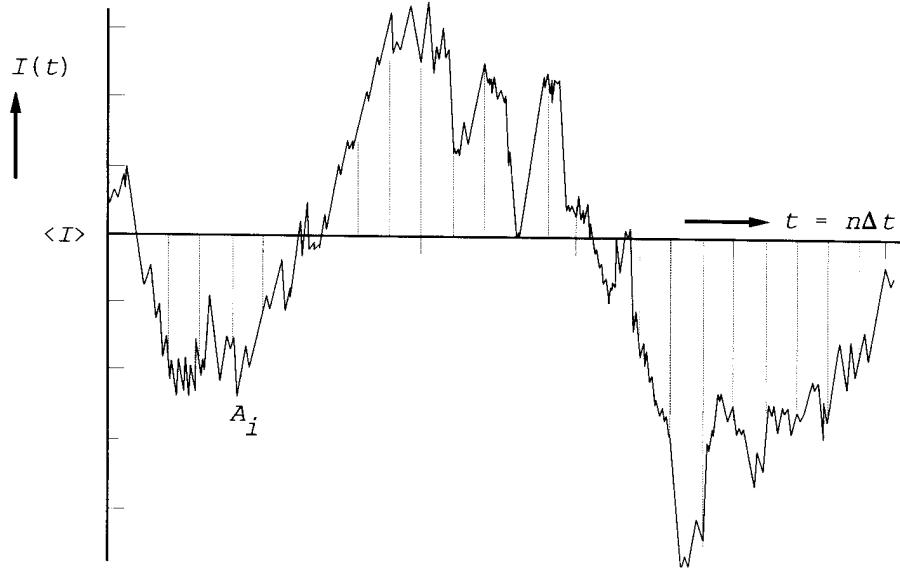


Abbildung 7.1: Fluktuationen der Streulichtintensität $I(t)$ mit der Zeit t bei einem festen Beobachtungswinkel [117]. In der SLS wird das zeitliche Mittel $\langle I \rangle$ ausgewertet. Für die Auswertung in der DLS wird das Streusignal in Zeitintervalle Δt unterteilt. Der Wert von Δt bestimmt die Auflösung des Experiments.

Die Bildung der Korrelationsfunktion geschieht durch Multiplikation der Intensität zur Zeit t mit der Intensität zum Zeitpunkt $t + \tau$. Die Verzögerungszeit τ wird durch

$$\tau = n \cdot \Delta t \quad (7.23)$$

bestimmt, wobei n die natürlichen Zahlen durchläuft. Je kleiner die Verzögerungszeit, desto ähnlicher sind sich die Streuintensitäten. Je nachdem, wie schnell sich die Moleküle in Lösung bewegen, verändert sich die Situation bei unterschiedlichen τ .

Die Produkte der Intensitäten werden für jedes τ aufsummiert und durch Division mit der Gesamtzahl der Summanden gemittelt. Da die Messzeit sehr groß im Vergleich zum Zeitintervall Δt ist, kann die Summe durch ein Integral ersetzt werden.

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \int_0^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (7.24)$$

Indem durch das gemittelte Quadrat der Streuintensität zur Zeit t geteilt wird, ergibt sich die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(\tau)$ zu:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \leq 1 \quad (7.25)$$

Die Funktion $g_2(\tau)$ beginnt bei $\langle I(t)^2 \rangle$ und fällt danach monoton ab, da gilt:

$$\sum_{j=1}^n I(t_j)^2 \geq \sum_{j=1}^n I(t_j) \cdot I(t_{j+1}) \quad (7.26)$$

Zur Auswertung der DLS wird die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ benötigt. Diese ist mit $g_2(\tau)$ über die SIEGERT-Relation verknüpft.

$$g_2(\tau) = 1 + [g_1(\tau)]^2 \quad (7.27)$$

Die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion ist gegeben durch:

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(0) \cdot E^*(q, \tau) \rangle}{\langle E(\tau)^2 \rangle} \quad (7.28)$$

wobei E die Feldstärke und q den Streuvektor darstellt. Liegen monodisperse Proben vor, so fällt $g_1(\tau)$ streng monoton und kann durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden.

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (7.29)$$

mit Γ als inverser Relaxationszeit und dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D.

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (7.30)$$

Anschaulich gibt Γ die inverse Durchschnittszeit wieder, die ein Molekül benötigt, um die Strecke der Wellenlänge des Primärlichtes zurückzulegen. Der Diffusionskoeffizient kann aus der Anfangssteigung einer Auftragung von $\log[g_1(\tau)]$ gegen τ erhalten werden. Analog zur Bestimmung des Molekulargewichts in der SLS ist dies ein apparter Wert, der noch auf $c = 0$ und $q^2 = 0$ extrapoliert werden muss.

Liegen polydisperse Systeme vor, so kann $g_1(\tau)$ nicht mehr durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden. Es findet eine Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen statt. Jede Polymerfraktion i trägt, multipliziert mit einem Wichtungsfaktor γ_i zur Korrelationsfunktion bei. In der kontinuierlichen Schreibweise wird die Gewichtung der einzelnen Fraktionen mit der Funktion $G(\Gamma)$ ausgedrückt.

$$g_1(\tau) = \sum_{i=0}^n \gamma_i \cdot \exp(-\Gamma_i \tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma_i \tau) d\Gamma \quad (7.31)$$

Wird bei einer polydispersen Probe der Diffusionskoeffizient aus der Anfangssteigung bestimmt, so wird dessen z-Mittel erhalten. Zur Auswertung der Korrelationsfunktionen wird die Kumulantmethode nach KOPPEL [36] oder die CONTIN-Analyse nach PROVENCHER [37] angewendet.

Die Kumulanten Methode. Die Kumulanten sind analog zu den Momenten definiert (Details siehe [118] und [119]), die kumulantenerzeugende Funktion $K(-\tau, \Gamma)$ ist der Logarithmus der momentenerzeugenden Funktion $M(-\tau, \Gamma)$

$$K(-\tau, \Gamma) = \ln[M(-\tau, \Gamma)] = \ln \left[\int_0^\infty G(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma_i \tau) d\Gamma \right] = \ln(g_1(\tau)) \quad (7.32)$$

KOPPEL nähert den Verlauf von $g_1(\tau)$ durch eine MACLAURIN-Reihenentwicklung an:

$$\ln(g_1(\tau)) = \text{const.} - K_1 \cdot \tau + \frac{K_2}{2!} \cdot \tau^2 - \frac{K_3}{3!} \cdot \tau^3 + \dots \quad (7.33)$$

Aus dem ersten Kumulanten K_1 ergibt sich der Diffusionskoeffizient nach:

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle = \langle D_z \cdot q^2 \rangle \quad (7.34)$$

Der zweite Kumulant ist folgendermaßen definiert:

$$K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle \quad (7.35)$$

Aus den beiden Kumulanten kann der Polydispersitätsindex PDI ermittelt werden:

$$PDI = \frac{K_2}{K_1^2} = \frac{M_w}{M_n} \geq 1 \quad (7.36)$$

$$\text{mit } M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (7.37)$$

Die weiteren Kumulanten beschreiben die Schiefe und die Asymmetrie der Verteilung. Die Kumulantennmethode liefert den mittleren Diffusionskoeffizienten für alle in der Probe enthaltenen Molekülspezies. Dies ist bei der Interpretation der Daten zu beachten.

Die Diffusionskoeffizienten werden nun -wie oben beschrieben- auf $c = 0$ und $q^2 = 0$ extrapoliert. Nach STOCKMAYER [120], [121] ergibt sich:

$$D_{app} = D_0(1 + k_D \cdot c + C \cdot R_g^2 \cdot q^2) \quad (7.38)$$

mit C als dimensionsloser Konstante, die von der Lösungsmittelqualität, der Polydispersität und der Struktur der Probe abhängt [39, 122, 123]. k_D beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit analog zum A_2 -Wert in der SLS und ist eine Funktion von A_2 , M_w , dem partiellen Volumen des Polymeren V_P und von k_f , der die Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten beschreibt.

$$k_D = 2A_2 \cdot M_w - k_f - V_P \quad (7.39)$$

Unter Θ -Bedingungen, wenn $A_2 = 0$ ist, ist k_D demnach negativ.

Praktische Durchführung der DLS Auswertung. In dieser Arbeit wurden sämtliche Korrelationsfunktionen mit der Kumulantennmethode ausgewertet und danach auf $c = 0$ und $q^2 = 0$ extrapoliert. Die Auswertung erfolgt computerunterstützt mit dem Programm *ALV Static & Dynamic Fit and Plot Version 4.31*. Nur für Proben, die mehr als eine diffusive Mode zeigen, werden die Verteilungen der Probe mit Hilfe der CONTIN-Analyse ermittelt.

Die CONTIN-Analyse. PROVENCHER entwickelte die CONTIN-Analyse zur Ermittlung von $G(\Gamma)$ [37]. Es handelt sich dabei um eine inverse LAPLACE-Transformation der Korrelationsfunktion (Gleichung 7.31), die bei exakter Kenntnis von $g_1(\tau)$ direkt $G(\Gamma)$ liefert. Die Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$ gibt die Wichtung der einzelnen Fraktionen an. Allerdings ist $g_1(\tau)$ in der Realität nie exakt zugänglich, sondern bedingt durch Ungenauigkeiten während der Messung verrauscht. Bei der Invertierungsprozedur handelt es sich um ein so genanntes „schlecht gestelltes Problem“, die Lösungen sind mit einem beliebig großen Fehler behaftet. Einen Ausweg bietet das Regularisierungsverfahren nach TIKHONOV [124], wobei die zu invertierende Funktion zusätzlich mit einem Rauschsignal versehen wird. Die Verfälschung muss gerade so groß sein, dass die Invertierung nicht fehlerhaft wird, darf aber auch nicht zu groß werden, da die Lösung noch nahe am ursprünglichen Problem liegen soll.

PROVENCHER hat für dieses Prozedere die CONTIN-Analyse entwickelt, ein Computerprogramm, dass die Korrelationsfunktion über $G(\Gamma)$ beschreibt. Einzustellende Parameter sind der anzupassende Bereich und die Anzahl der Stützstellen. Die CONTIN-Analyse führt gerade bei stark verrauschten Korrelationsfunktionen zu Invertierungsfehlern. Sie wurde nur qualitativ verwendet, um die Verteilung der Proben beurteilen zu können. Dies ist besonders bei den Kolloidsynthesen mit dem Ziel, möglichst einheitliche Partikel zu synthetisieren, wichtig.

Bei einigen Kolloid-Polymer-Gemischen konnte der Streubeitrag der Kolloide nicht genügend unterdrückt werden, so dass in der CONTIN-Analyse deutlich zwei Moden aufgelöst werden konnten. Eine Kumulantenauswertung scheidet in einem solchen Fall aus, es muss selektiv die Mode der Polymerkette ausgewertet werden. Die Auswertesoftware liefert einen Parametersatz von Häufigkeiten H_i in Funktion der Verzögerungszeit τ , der auf einer logarithmischen Verteilung der Stützstellen beruht [125]. Es gilt nun den Mittelwert der Mode der Polymerkette zu ermitteln:

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{\sum H_i \cdot \Gamma_i}{\sum H_i} \quad (7.40)$$

Aus $\langle \Gamma \rangle$ ist unter Anwendung von Gleichung 7.30 der mittlere Diffusionskoeffizient dieser Mode zugänglich. Anschließend erfolgt die Extrapolation auf $c = 0$ und $q^2 = 0$.

Den extrapolierten Diffusionskoeffizienten D_Z kann nach STOKES-EINSTEIN [38] ein hydrodynamisch effektiver Radius R_h zugeordnet werden, der dem Radius einer gedachten Kugel mit gleichem Diffusionskoeffizienten entspricht.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta} \cdot \frac{1}{D_Z} \quad (7.41)$$

mit k_B als BOLTZMANN-Konstante, der Temperatur T und der Viskosität η . Bei der Herleitung von Gleichung 7.41 wird das Lösungsmittel als Kontinuum betrachtet. Diese Situation trifft nicht zu, wenn sich Kolloide in einem Lösungsmittel befinden, und diese Kolloidlösung nun das Lösungsmittel für Polymerketten bildet. Eine Abschätzung, ob die Anwendung der STOKES-EINSTEIN-Gleichung auch in solchen Gemischen noch zulässig ist, kann über Betrachtung eines Lösungsmittelgemisches erfolgen. Dies stellt den kleinsten Größenunterschied zwischen Lösungsmittel und Gelöstem und somit den Extremfall dar. Aus Sicht des Gelösten ist das Lösungsmittel sicher kein Kontinuum mehr. Die errechneten Molekülradien von beispielsweise Toluol in n-Heptan, Benzol und Wasser aus den entsprechenden Diffusionskoeffizienten [126] von Toluol in den drei Lösungsmitteln passen aber sehr gut zu den realen Werten. Daher ist eine Anwendung von Gleichung 7.41 auch für Kolloidlösungen als Lösungsmittel gerechtfertigt. Hier ist der Größenunterschied zwischen Kolloid und Polymerkette immer noch viel größer als bei einem Lösungsmittelgemisch.

Aus der DLS sind folgende Informationen erhältlich:

- der z-mittlere Diffusionskoeffizient D_Z und damit nach Gleichung 7.41 der hydrodynamisch, effektive Radius R_h
- die Verteilung der Probe durch eine CONTIN-Analyse

7.1.1.3 Kombinierte Lichtstreuung

Aus der Kombination von statischer und dynamischer Lichtstreuung kann durch Bildung des Quotienten aus R_g und R_h der struktursensitive Parameter ρ erhalten werden.

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (7.42)$$

Aus diesem Wert sind -wie auch aus dem Formfaktor- Aussagen über die Gestalt der Moleküle möglich. Bei einer kompakten Kugel entspricht der Außenradius gerade dem hydrodynamisch effektiven Radius, während R_g kleiner als dieser ist (vgl. Gleichung 7.9). Der ρ -Wert einer kompakten Kugel ist 0,77 und damit kleiner als Eins. Für ein aufgeweitetes Polymerknäuel gilt $\rho = 1,5$ unter Θ -Bedingungen verkleinert sich ρ auf 1,3 [39].

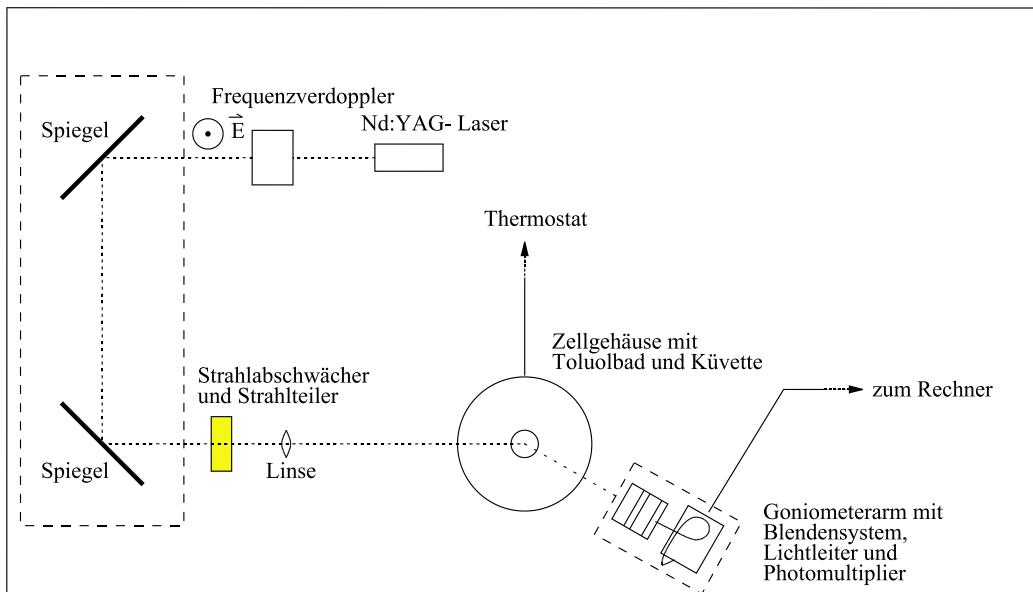


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Lichtstreuapparatur aus Ref. [127].

7.1.1.4 Verwendete Lichtstreuapparatur

Alle Lichtstreuexperimente wurden an einer Anlage der ALV Laser-Vertriebsgesellschaft mbH, Langen, Model *5000E SLS/DLS Compact Goniometer System* durchgeführt. Die Apparatur erlaubt die simultane Messung der statischen und dynamischen Lichtstreuung.

Als Lichtquelle dient ein frequenzverdoppelter Neodym-Yttriumaluminiumgranat-Laser (Nd:YAG), der vertikal polarisiertes Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ mit einer Leistung von 100 mW emittiert. Der Strahl wird über zwei Spiegel, die der Justierung der Strahllage dienen, durch einen Abschwächer und einen Strahlteiler geführt. Durch den Abschwächer können auch stark streuende Proben untersucht werden. Der Strahlteiler ermöglicht die Bestimmung der Primärlichtintensität. Eine Linse fokussiert den Strahl im Küvettenmittelpunkt. Abbildung 7.1 zeigt eine schematische Übersicht der Lichtstreuapparatur.

Die Küvetten stehen in einem temperierten Toluolbad, um störende Reflexe durch den Übergang des Laserstrahls von der Luft in die Küvette zu minimieren. Die Temperatur wird über einen Thermostaten der Firma Haake auf $0,01\text{ K}$ konstant gehalten und kann im Bereich zwischen $4^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C}$ variiert werden. Beide Werte sind für diese Anlage Extremwerte. Bei hohen Temperaturen beginnt sich das Zellgehäuse zu dejustieren, und bei tiefen Temperaturen kommt es zu Kondenswasserbildung am Toluolbad. Beides lässt eine Messung schließlich unmöglich werden.

Über einen schrittmotorgesteuerten (Genauigkeit von $\pm 1/1000^\circ$) Goniometerarm kann ein Winkelbereich von $12^\circ < \theta < 155^\circ$ angefahren werden. Üblicherweise wird die Intensität des Streulichts im Bereich zwischen 30° und 150° in 10° -Schritten detektiert. Durch eine Lochblendenkonstruktion wird das Streulicht in eine Fiber eingekoppelt und zu zwei Photomultipliern geführt, die sich auf dem Goniometerarm befinden. Die dort ermittelten Intensitäten werden über eine PC-Einsteckkarte an einen PC übermittelt und dort weiter ausgewertet. Die Auswertung erfolgt mit der Messsoftware *ALV-5000E/Win, Version 1.4.9.00. 2/2003.*

Der Korrelator arbeitet nach dem „multiple-tau“ Prinzip, und erlaubt so die Erfassung sehr weiter Bereiche von Korrelationszeiten. Dies wird durch eine Verdoppelung der Samplezeiten erreicht, die Basissamplezeit ist 200 ns .

7.1.1.5 Probenpräparation

Von den zu untersuchenden Proben wurden ausgehend von Stammlösungen Verdünnungsreihen angesetzt. Die Ausgangskonzentration wurde so bemessen, dass sie unterhalb der Überlappungskonzentration c^* im Bereich verdünnter Lösungen liegt.

$$c^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_g^3 N_A} \quad (7.43)$$

Bei der Charakterisierung von Polymerketten oder Kolloiden wurden 4 bis 5 Konzentrationen untersucht, für die Bestimmung von A_2 -Werten bis zu 8.

Die Vorgehensweise bei der Untersuchung von Kolloid-Polymer-Gemischen war wie folgt: Von der als Lösungsmittel dienenden Lösung von Komponente (A) wurde eine ausreichende Menge bereitgestellt. Mit diesem Lösungsmittel wurde eine Stammlösung der zu charakterisierenden Substanz angesetzt, in dem eine eingewogene Menge von Substanz (B) aufgelöst wurde. Davon ausgehend wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt. Zum Verdünnen wurde wieder das gleiche Lösungsmittel (mit Komponente (A)) wie zum Ansetzen der Stammlösung verwendet. So ist sichergestellt, dass immer die gleiche Konzentration an Komponente (A) vorliegt.

Alle Lösungen wurden, bevor sie in die Streulichtküvetten überführt wurden, mit Hilfe von Spritzenvorsatzfiltern von Staub befreit. Eine Übersicht über die verwendeten Filter gibt Tabelle 7.1.

Die Lösung wurde hierzu über eine Kanüle in eine Spritze aufgezogen, und die Kanüle gegen den Spritzenvorsatzfilter ausgetauscht. Nach einem kleinen Vorlauf kann direkt in die Küvetten filtriert werden. Die Menge des Vorlaufs richtet sich nach der eingesetzten

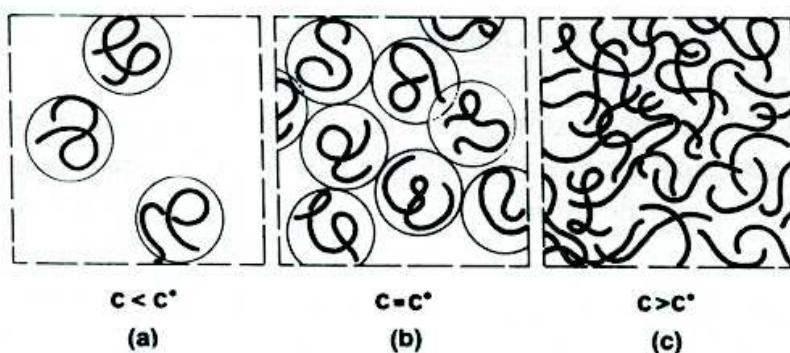


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung verschiedener Konzentrationsbereich von Polymerlösungen nach DEGENNES [128]. (a) verdünnte Lösung, (b) halbverdünnte Lösung, (c) konzentrierte Lösung. Die Überlappungskonzentration c^* nach Gleichung 7.43 zeigt Abbildung (b).

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der für Lichtstreuexperimente verwendeten Spritzenvorsatzfilter. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich organische Lösungsmittel verwendet. Abkürzungen: PTFE (Polytetrafluoroethylen); M+N (Macherey+Nagel).

Porendurchmesser [μm]	Membranmaterial	Hersteller	Verwendung
0,2	PTFE	M+N	Lösungsmittel, Polymerproben mit $R < 80 \text{ nm}$
0,45	PTFE	M+N	Größere Polymerketten
1,0	Glasfaser	Millipore	Vorreinigung von Lösungsmitteln (Molekularsiebreste)
1,0	PTFE	Roth	Stöber-Kolloide

Membrangröße. Bei einer 13 mm Membran genügt weniger als 1 mL; bei den 25 mm Filtern werden einige Milliliter Vorlauf verworfen. Die Filter sind nicht wiederverwertbar. Es muss für jede Lösung/Konzentration ein neuer Filter verwendet werden.

Als Streulichtküvetten dienen Spezialküvetten der Firma Hellma, Müllheim. Die Küvetten bestehen aus Suprasilglas mit einem Außendurchmesser von 20 mm (+0,0 mm; -0,3 mm). Es existieren weitere für die Lichtstreu-anlage geeignete Küvetten mit einem Außendurchmesser von 10 mm und 25 mm. Die Küvetten sind vor Benutzung von Staub zu befreien. Dazu

wird eine Apparatur verwendet, in der Aceton verdampft, an anderer Stelle kondensiert und durch eine Düse in die auf dem Kopf stehende Küvette gedrückt wird. Auf diese Weise wird die Küvette für 10 bis 20 Minuten gespült, so dass sämtliche Staubanteile aus ihr herausgespült werden. Die Reinigung der Küvetten nach den Streulichexperimenten geschieht mit Lösungsmitteln für die entsprechenden Polymeren (Aceton, Tetrahydrofuran), anschließend werden die Küvetten erst über Nacht in einem Toluolbad aufbewahrt und dann mit destilliertem Aceton gespült.

7.1.2 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die SANS stellt eine ideale Ergänzung zur Lichtstreuung dar, da sich die zugänglichen Streuvektorbereiche ergänzen. Mit Hilfe der Neutronenstreuung können viel größere q -Werte als in der Lichtstreuung realisiert werden, so dass ein großer Bereich abgedeckt wird. Des Weiteren verursacht ein völlig anderer Effekt die Streuung. So wechselwirken die Neutronen mit den Atomkernen und nicht, wie elektromagnetische Strahlung, mit den Elektronenhüllen der Atome. Die Größe, die das Streuvermögen eines Atomkerns angibt, ist die so genannte Streulänge b . Ein besonders großer Unterschied in den Streulängen zweier Isotope besteht zwischen Wasserstoff ($b = -0,374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) und Deuterium ($b = 0,667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) [44]. Dieser Unterschied ermöglicht es, relativ einfach, einen Kontrast für die Neutronenstreuung durch die Wahl „hydriert“ oder „deuteriert“ zu generieren.

Es wird zwischen kohärenter und inkohärenter Streuung unterschieden. Die kohärente Streuung ist winkelabhängig und enthält die Strukturinformation über die streuenden Moleküle. Der inkohärente Beitrag ist winkelunabhängig und enthält keine auswertbare Information. Indem Nettostreuintensitäten, also Differenzen aus Probenlösungen und Lösungsmittel gebildet werden (Gleichung 7.48), wird der inkohärente Anteil ausgehend vom Lösungsmittel bereits abgezogen. Es verbleibt dann noch der inkohärente Anteil, der durch die zu untersuchende Probe hervorgerufen wird. Dieser ist von der Nettostreuintensität nachträglich abzuziehen.

Die kohärente Streuung in alle Raumrichtungen σ wird als kohärenter Streuquerschnitt bezeichnet, und ist mit der Streulänge b über folgende Beziehung verknüpft [129]:

$$\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (7.44)$$

Der inkohärente Streuquerschnitt ist definiert als [129]:

$$\sigma_{inkoh} = 4\pi [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2] \quad (7.45)$$

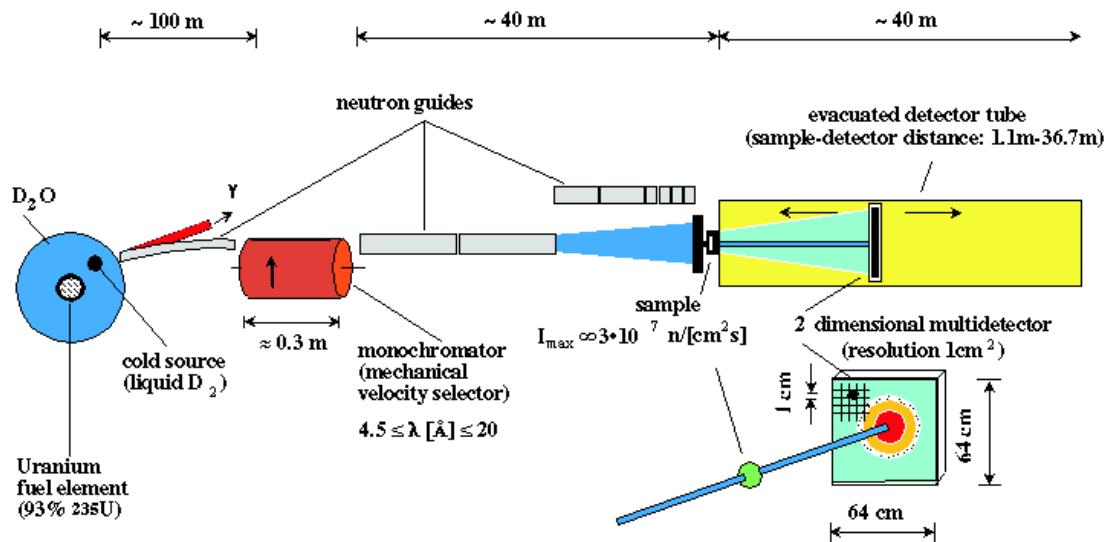


Abbildung 7.4: Schematischer Aufbau des D11 Instruments am Institut LAUE-LANGEVIN in Grenoble, Frankreich. Die Skizze ist der Internetpräsentation des ILL entnommen, und daher nur in englischer Sprache verfügbar.

In Tabelle A.1 (Seite 135) sind Streulängen und Streuquerschnitte für einige wichtige Atomkerne angegeben.

7.1.2.1 Instrument D11 am Institut LAUE-LANGEVIN, Grenoble

Die Neutronenstreu-anlage in Grenoble ist diejenige mit dem größten Neutronenfluss weltweit. Ein Reaktor mit 60 MW Leistung versorgt ca. 50 Instrumente. Eins davon ist das D11, welches zur Untersuchung von „Weicher Materie“ also auch von Polymeren besonders geeignet ist, da hier sehr kleine q -Werte realisiert werden können. Dies bedeutet auch, dass der Überlappungsbereich zur Lichtstreuung besonders groß ist. In Abbildung 7.4 ist der schematische Aufbau des D11 aufgezeigt.

Nach DEBROGLIE kann den Neutronen eine Wellenlänge zugeordnet werden. Diese Angabe wird meistens verwendet, um die unterschiedlichen Neutronen zu kennzeichnen. Ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor lässt die Auswahl von verschiedenen schnellen Neutronen zu. Das Intensitätsmaximum der kalten Quelle, die das D11 Instrument versorgt, liegt bei 6 Å, so dass bei dieser Wellenlänge die meisten Messungen durchgeführt werden. Über Neutronenleiter aus Glas wird der Strahl kollimiert und an den Probenhalter geführt. Am Probenort kann der Aufbau dem jeweiligen Experiment angepasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Probenhalter mit 15 Stellplätzen für Küvetten verwendet, der bei 25 °C thermostatisiert war. Der Probenhalter wird über einen Schrittmotor vom Bedienungsplatz außerhalb des Strahlbereichs gesteuert. Nachdem der Strahl die jeweiligen Proben passiert

hat, erfolgt die Detektion der gestreuten Neutronen. Dies erfolgt in einer sich unmittelbar anschließenden 40 m langen, evakuierten Röhre, in der ein Detektor mit einer Fläche von $64 \times 64 \text{ cm}^2$ bewegt werden kann. Der Detektor ist mit ${}^3\text{He}$ gefüllt und hat eine Ortsauflösung von 1 cm in beide Richtungen. Durch Verschieben des Detektors zwischen 1,1 und 36,7 m ist bei 6 Å Neutronenwellenlänge in Toluol ein q-Bereich von $5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ zugänglich. Zum Vergleich: mit der in Paderborn verwendeten Lichtstreu-anlage ist ein q-Bereich von $8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} < q < 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ zugänglich.

7.1.2.2 Durchführung der Messungen

Die Probenlösungen werden in Küvetten (Hellma) aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 1 bis 5 mm gegeben. Die Dicke richtet sich danach, wie stark die Proben streuen. Die Streuung darf nicht zu stark werden, da sonst Mehrfachstreuung auftritt. Messungen mit einem stark streuenden Hintergrund (hydrierte Lösungsmittel), sind nur in 1 mm Küvetten messbar. Dies ist nicht günstig, da der zu messende deuterierte Probengehalt im Strahlbereich so noch kleiner wird. Im Probenhalter befinden sich neben den Probenlösungen noch eine Küvette mit Wasser als internem Standard, eine Cadmium Folie zur Erfassung des Dunkelstroms des Detektors und eine leere Küvette zur Ermittlung der Eigenstreuung der Küvetten.

Die Messung des Wassers erfolgt in 1 mm Küvetten und nur bei großen q-Werten (kleinen Detektorabständen). Hier ist die Intensität besonders groß und es bedarf nur kurzer Messzeiten. Da der Streuquerschnitt von Wasser für die jeweilige Neutronenwellenlänge bekannt ist, gelingt es zu absoluten Messwerten durch Bezug auf die Wassermessung zu kommen. Um auch die anderen Detektorabstände auf diese absolute Skala zu beziehen, werden die Streuintensitäten rechnerisch mit einem konstanten Faktor multipliziert, bis eine über den gesamten q-Bereich kontinuierlich verlaufende Streukurve erhalten wird. Auf diese Weise wird die Messzeit des internen Standards bei anderen Detektorabständen eingespart.

Der Dunkelstrom, die Leerzelle und alle Probenlösungen werden bei allen Detektorabständen gemessen. Neben den Intensitäten müssen auch noch die Transmissionen von Wasser, dem Primärstrahl, der Leerzelle und allen Probenlösungen ermittelt werden. Dies geschieht für jede Wellenlänge einmal.

Zusammenstellung der Messparameter für die verschiedenen Kolloid-Polymer-Gemische. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt; das D8-Toluol wurde bei der Deutero GmbH mit einem Deuterierungsgrad von 99,5 % bezogen.

PEMA31 in Toluol/D8-Toluol Mischungen. Die Messungen wurden bei 3 Detektorabständen (2,5 m; 8 m; 28 m) bei einer Neutronenwellenlänge von $\lambda = 6 \text{ \AA}$ durchgeführt. Dies entspricht einem q-Bereich von $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 0,15 \text{ \AA}^{-1}$.

D8-PS-1M in Toluol in Gegenwart von PEMA41. Gemessen wurde bei 4 Detektorabständen: 1,1 m; 4 m; 14,5 m jeweils mit $\lambda = 0,6 \text{ nm}$. Bei 34 m als viertem Detektorabstand wurde bei der D8-PS-1M-Konzentrationsreihe ohne PEMA41 eine Wellenlänge von 12 Å verwendet. Die Messdaten schwankten sehr stark, so dass für die weiteren Messungen auch bei 34 m eine Wellenlänge von 6 Å eingesetzt wurde. Der maximale q-Bereich umfasst $9,22 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^{-1} < q < 0,33 \text{ Å}^{-1}$.

D8-PS-1M in D8-Toluol in Gegenwart von SILS. Hier wurde ebenfalls bei 4 Detektorabständen gemessen: 1,1 m mit $\lambda = 4,51 \text{ Å}$; 2,5 m; 10 m und 34 m jeweils mit $\lambda = 6 \text{ Å}$. Dies entspricht einem q-Bereich von $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < q < 0,45 \text{ Å}^{-1}$.

Bei jeder Kolloidkonzentration wurde eine Konzentrationsreihe von Polystyrol untersucht. Da hier ein deuteriertes Polymer verwendet wird, ist eine Berücksichtigung des inkohärenten Untergrunds der Probenlösung nicht notwendig [130] (vgl. die Zahlenwerte in Tabelle A.1.)

7.1.2.3 Auswertung der Messungen

Die vom Detektor ermittelten Intensitäten werden mit Hilfe von Computerprogrammen des ILL ausgewertet. Eine detaillierte Beschreibung über die Vorgehensweise findet sich bei SCHWEINS [131] und in einer vom ILL bereitgestellten Anleitung [132].

Die Prozedur setzt sich aus mehreren Teilschritten zusammen:

- i) Festlegen der Strahllage für jeden Detektorabstand. Neutronen unterliegen wegen ihrer relativ großen Masse bereits merklich der Schwerkraft, der Strahl neigt sich gerade bei den langen Detektorabständen.
- ii) Maskierung der Außenbereiche und des ausgeblendeten Primärstrahls; diese maskierten Sektoren des Detektors bleiben in der Auswertung unberücksichtigt.
- iii) Radiale Mittelung der Streuintensitäten, Einführung des Streuvektors, aus $I(x,y)$ wird $I(q)$.
- iv) Normierung der Intensitäten unter Verwendung der Wassermessung.

Folgende Gleichung wird hierfür verwendet:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_S = \frac{(I_S - I_{Cd}) - \frac{T_{S+EC}(1-n_S\tau)}{T_{EC}(1-n_{EC}\tau)} \cdot (I_{EC} - I_{Cd})}{(I_{H_2O} - I_{Cd}) - \frac{T_{H_2O+EC}(1-n_{H_2O}\tau)}{T_{EC}(1-n_{EC}\tau)} \cdot (I_{EC} - I_{Cd})}$$

$$\frac{T_{H_2O+EC}(1-n_{H_2O}\tau) \cdot D_S \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O}}{T_{EC}(1-n_{EC}\tau) \cdot D_{H_2O}} \quad (7.46)$$

Die Variablen bedeuten im Einzelnen: T (Transmission), I (Intensität, ermittelt wie oben beschrieben), D (Küvettendicke), S (Probe, Lösungsmittel), Cd (Cadmium), EC (Leerzelle). Der Term $(1 - n\tau)$ berücksichtigt die durch die Totzeit τ des Detektors verursachten Verluste in der Zählrate. n gibt die integrale Zählrate für jede Messung an.

Die Transmissionen sind definiert als Verhältnis der Intensität einer beliebigen Probe I_x zur Intensität des Primärstrahls I_{EB} Gleichung 7.47.

$$T_x = \frac{I_x}{I_{EB}} \quad (7.47)$$

Der in Gleichung 7.46 vorkommende Streuquerschnitt von Wasser ist bekannt (Tabelle A.1) und erlaubt so die Normierung. Um nun Nettostreuquerschnitte der gelösten Proben zu erhalten, wird noch das Lösungsmittel abgezogen.

$$\Delta \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Probe}} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Lösung}} - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Lösungsmittel}} \quad (7.48)$$

Eine Berücksichtigung des inkohärenten Untergrunds ist für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht nötig, da ein deuteriertes Polymer verwendet wurde [130]. Wie aus Tabelle A.1 zu ersehen ist, ist der Zahlenwert für die inkohärente Streuung von Deuterium sehr klein. Der differenzielle Nettostreuquerschnitt $\Delta(d\Sigma/d\Omega)$ ist vergleichbar dem Netto-Rayleighverhältnis einer Probe ΔR aus der Lichtstreuung. Die Auswertung erfolgt analog zur Lichtstreuung.

Die Auswertung der SANS-Messungen für das System **D8-PS in Silsesquioxanlösungen** wird eine Auftragung der Messdaten nach ZIMM 7.14 vorgenommen, um den Trägheitsradius ermitteln zu können. Daher wird $\Delta(d\Sigma/d\Omega)/c$ gegen q^2 aufgetragen und eine doppelte Extrapolation auf Konzentration und Streuvektor Null durchgeführt (vgl. Kapitel 7.1.1). Die Auswertung für das System **D8-PS in Acrylat-Kolloidlösungen** erlaubt aus der Anfangssteigung keine Berechnung des Trägheitsradius. In diesem q-Bereich sind nicht genügend auswertbare Messdaten vorhanden. Es wird daher der Formfaktor über einen weiten

q -Bereich untersucht, wofür KRATKY-Auftragungen [40] mit $(\Delta(d\Sigma/d\Omega)/c) q^2$ gegen q gewählt wurden. In dieser Darstellung kann die gemessene Streukurve mit theoretisch abgeleiteten Kurven für bestimmte Polymerstrukturen verglichen werden.

7.1.3 Viskosimetrie

7.1.3.1 Verwendete Geräte - Durchführung der Messung

Gemäß dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz ist die Durchflusszeit einer Flüssigkeit durch eine Kapillare direkt proportional zur dynamischen Viskosität [133]. Hier wird mit einem typischen Kapillarviskosimeter nach OSTWALD (Abbildung 7.5) (Schott Glasgeräte) gearbeitet, welches in einem temperierbaren Wasserbad (Haake Thermostat, $\pm 0,1$ K) aufgehängt ist. Die hier verwendeten Viskosimeter sind mit exakt 3 mL Probenvolumen zu befüllen. Nach Einsetzen in das Wasserbad wird für ca. 5 Minuten temperiert, bevor mit der Messung begonnen werden kann. Die Größe der Kapillare ist entsprechend der Durchlaufzeit so zu wählen, dass diese zwischen 50 und 200 Sekunden liegt. Für die zu untersuchenden Proben werden Kapillaren mit Durchmessern von 0,3 und 0,4 mm verwendet. Die Viskosimeter wurden alle mit 5 Substanzen kalibriert, deren Viskositäten bekannt sind. Daraus errechnet sich die Viskosimeterkonstante V nach der umgestellten Gleichung 7.50.

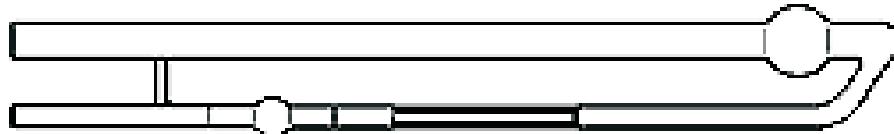


Abbildung 7.5: Schema eines um 90° gedrehten OSTWALD-Viskosimeters. Die hier verwendeten Viskosimeter haben ein Durchflussvolumen von 0,5 mL (kleine Kugel) und sind mit 3 mL Probenvolumen zu befüllen (große Kugel). Die Kapillare ist ca. 10 cm lang.

7.1.3.2 Auswertung

Jede Durchflusszeit wird fünfmal bestimmt. Anschließend wird der gemittelte Wert \bar{t} einer HAGENBACH-Korrektur unterworfen. So werden Einflüsse am Ein- und Auslauf der Kapillare berücksichtigt.

$$t_H = \frac{0,12 \text{ mm}^2}{V \cdot \bar{t}}; \quad \bar{t}_H = \bar{t} - t_H \quad (7.49)$$

Die gemittelte und nach HAGENBACH korrigierte Durchflusszeit wird gemäß 7.50 in die dynamischen Viskosität η umgerechnet.

$$\eta = V \cdot \rho \cdot \bar{t}_H \quad (7.50)$$

ρ ist die Dichte der untersuchten Flüssigkeit, die -falls unbekannt- zu bestimmen ist.

Um Aussagen über das hydrodynamische Volumen der gelösten Teilchen treffen zu können, wird die dynamische Viskosität gemäß Gleichung 7.51 in eine reduzierte Viskosität überführt.

$$|\eta| = \frac{\eta_{Lösung} - \eta_{Lösungsmittel}}{\eta_{Lösungsmittel} \cdot c_{Lösung}} \quad (7.51)$$

Extrapolation auf Konzentration Null liefert den so genannten STAUDINGER-Index $[\eta]$.

$$\lim_{c \rightarrow 0} |\eta| = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{Lösung} - \eta_{Lösungsmittel}}{\eta_{Lösungsmittel} \cdot c_{Lösung}} = [\eta] \quad (7.52)$$

Dieser wird aus einer Auftragung von $|\eta|$ gegen $c_{Lösung}$ durch lineare Extrapolation auf $c_{Lösung} = 0$ erhalten. Die Parameter des linearen Fits nach

$$|\eta| = [\eta] + m \cdot c_{Lösung} \quad (7.53)$$

liefern neben dem STAUDINGER-Index auch noch die Steigung m , die ein Maß für die Lösungsmittelqualität ganz analog zum A_2 -Wert in der SLS darstellt. Ein so genanntes Θ -Lösungsmittel liegt bei $m = 0$ vor.

Unter Verwendung der MARK-HOUWINK Beziehung kann der STAUDINGER-Index in das Molekulargewicht der Probe umgerechnet werden. Die Konstanten K und α , für das entsprechende Polymer-Lösungsmittel-Paar, müssen allerdings bekannt sein.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (7.54)$$

Im Anhang in Tabelle A.9 (Seite 140) sind einige Parameter angegeben.

7.1.4 Dichtebestimmung

Die Kenntnis dynamischer Viskositäten ist erforderlich, um Aussagen über das hydrodynamische Verhalten von Substanzen treffen zu können und um gemäß Gleichung 7.41 translatorische Diffusionskoeffizienten in hydrodynamisch effektive Radien umzurechnen. Zur Berechnung dynamischer Viskositäten von Flüssigkeiten wird die Dichte der entsprechenden Lösungen benötigt (Gleichung 7.50). Stehen große Volumina ($V > 20mL$) zur Verfügung, so kann auf Messungen mit Pygnotmetern oder Spindeln zurückgegriffen

werden. Bei wenig Probenvolumen bietet sich ein so genannter Dichteschwinger an, der mit einem Probenvolumen von weniger als 1 mL auskommt. Dies kann für die vorliegenden Kolloidlösungen ausgenutzt werden, da hiervon nur begrenzte Mengen zur Verfügung stehen. Die verwendete Apparatur ist ein Paar Dichteschwinger, Model DMA 02 D, temperiert mit einem Thermostat (Lauda) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\text{ K}$.

Die Resonanzfrequenz einer u-förmigen Röhre ist abhängig von der Masse der Röhre und der Masse der eingefüllten Lösung. Eine Kalibrierung der Apparatur wird mit zwei Fluiden durchgeführt, deren Dichten (ρ_1 und ρ_2) bekannt sind. Häufig sind dies Luft und Wasser. Für jede Lösung wird eine 10-fach Bestimmung der Resonanzfrequenz durchgeführt. Aus den gemittelten Resonanzfrequenzen v_1 und v_2 der beiden bekannten Flüssigkeiten wird über

$$K = \frac{\rho_1 - \rho_2}{v_1^2 - v_2^2} \quad (7.55)$$

die Apparaturkonstante K ermittelt. Mit dieser ist die Bestimmung von Dichten nach Gleichung 7.56 möglich.

$$\rho_{Probe} = \rho_1 + (v_{Probe}^2 - v_1^2) \cdot K \quad (7.56)$$

Zwischen den Messungen wird zur Kontrolle, ob die Röhre sauber ist, erneut Luft gemessen. Stimmen die Werte mit den anfangs ermittelten überein, so kann mit der nächsten Lösung fortgefahren werden. Zu beachten ist, dass die Apparaturkonstante für jede Temperatur neu bestimmt werden muss.

7.1.5 Brechungsindexinkrementmessung

Die Bestimmung des Brechungsindexinkrements ist notwendig, um mittels Lichtstreuung zu absoluten Molmassen zu gelangen. Des Weiteren erlaubt das Brechungsindexinkrement eine Beurteilung der Isorefraktivität einer Lösung.

Das hier verwendete Gerät wurde von der Firma Nanofilm Technology, Göttingen geliefert und arbeitet bei einer Wellenlänge von $543,5\text{ nm}$ mit einem Zellvolumen von $6,2\text{ }\mu\text{L}$. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Messzelle ist nicht thermostatisiert.

7.1.5.1 Funktionsprinzip des ScanRef

Bei dem Gerät handelt es sich um ein Differential-Refraktometer, was nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometers funktioniert.

In Abbildung 7.6 ist der schematische Aufbau des Gerätes wiedergegeben [134]. Ein Laserstrahl wird geteilt und durch die Proben- und die Referenzzelle gelenkt. In der Referenzzelle

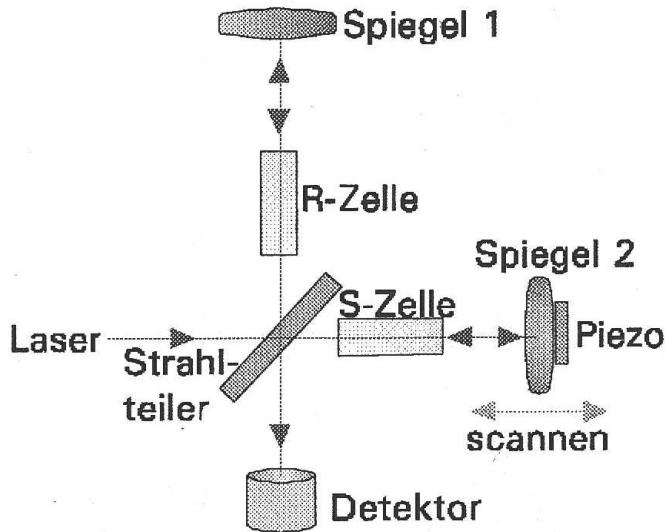


Abbildung 7.6: Schematischer Aufbau des Refraktometers nach Referenz [134]. R zeigt die Referenzzelle, die mit Lösungsmittel ohne Polymer zu füllen ist, S zeigt die Probenzelle.

befindet sich das Lösungsmittel ohne Polymer; die polymerhaltigen Lösungen werden in die Probenzelle gegeben. Nach anschließender Vereinigung der beiden Strahlen ist, bei Unterschied im Brechverhalten, ein Phasenunterschied Φ zu beobachten. Der Phasenunterschied kann direkt in einen Brechungsindexunterschied Δn umgerechnet werden.

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\Phi}{2l} \quad (7.57)$$

wobei λ die Wellenlänge des Lasers (543,5 nm) und l die Weglänge des Laserstrahls in den Zellen (2 mm) bezeichnet. Aufgrund von Intensitätsschwankungen des Lasers, reicht die Genauigkeit einer solchen Messung alleine nicht aus. Daher wird einer der beiden Spiegel mit einem Piezo-Kristall bewegt, und erzeugt auf diese Weise eine ganze Reihe von Messpunkten, die bei jeder Messung ausgewertet werden.

Aus dem Messprinzip folgt, dass Unterschiede in der Phase von mehr als 2π also $2\pi + x$, nicht mehr von x zu unterscheiden sind. Daher ist darauf zu achten, mit der ersten Konzentration innerhalb eines Phasenversatzes von 2π zu bleiben. Die verbleibenden Konzentrationen werden mittels Auswertesoftware (Modulo-Korrektur) um Vielfache von 2π korrigiert. Für Polymerlösungen hat sich gezeigt, dass eine Konzentration von $c < 0,5 \text{ g/L}$ geeignet ist. Eine Auftragung der um 2π korrigierten Brechungsindexunterschiede Δn gegen die Konzentration c der Probe liefert als Steigung direkt das gesuchte ($\frac{dn}{dc}$).

7.1.5.2 Praktische Durchführung

Bei der Messung ist besonders auf Temperaturkonstanz zu achten. Da der Brechungsindex temperaturabhängig ist, und die Messmethode äußerst präzise arbeitet, machen sich Temperaturschwankungen negativ bemerkbar. Die besten Resultate werden erzielt, wenn kaum Schwankungen in der Raumtemperatur vorkommen. Sonneneinstrahlung, zusätzliche Personen im Raum, etc. beeinflussen die Messung. Außerdem sollte die Messung so zügig wie möglich durchgeführt werden. Die Spritzen, Kanülen, Proben und genügend Lösungsmittel sind bereits am Vortag neben dem Gerät zu platzieren, damit sie die gleiche Temperatur annehmen. Der Laser benötigt eine Vorlaufzeit von ca. 30 Minuten. Ein Probenvolumen von 5 mL pro Konzentration ist ausreichend. Um eine genügend genaue lineare Anpassung zu gewährleisten, werden mindestens 6 Konzentrationen vermessen.

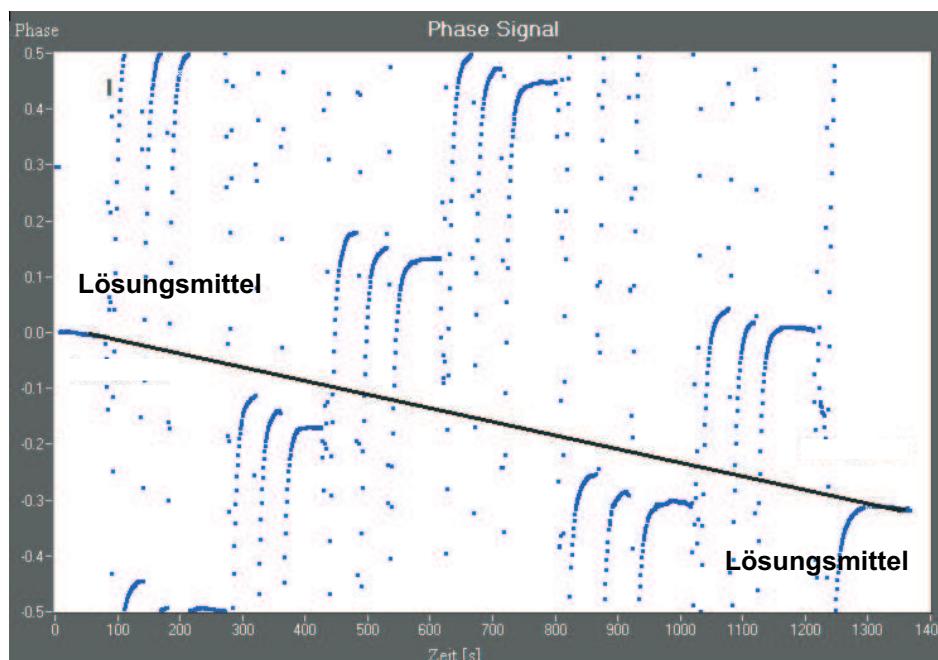


Abbildung 7.7: Typisches Messdiagramm einer Brechungsindexinkrementmessung [30]. Aufgetragen ist der Phasenunterschied Φ gegen die Messzeit. Zu erkennen sind die beiden Lösungsmittelsignale am Anfang und am Ende der Messung. Theoretisch sollten die beiden Messungen auf gleicher Höhe liegen, hier zeigt sich jedoch ein Temperaturdrift. Durch Basislinienkorrektur kann dieser Effekt behoben werden, indem alle Messpunkte entsprechend der eingetragenen Gerade verschoben werden.

Auf beiden Luer-Lock-Eingängen (Referenz und Probe) befinden sich die Spritzen mit Lösungsmittel. Bleibt das Signal für das Lösungsmittel zeitlich konstant, kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden. Noch vorhandene Messdaten werden gelöscht („New“) und der Phasenunterschied auf Null gesetzt ($\Delta n = 0$) („Calib“). Die Probenlösung mit der kleinsten Konzentration wird in eine Spritze gezogen, wobei Berührungen des

Spritzenkörpers mit der Hand zu vermeiden sind! Es werden zunächst 1,5 mL Probenlösung injiziert und für 45 Sekunden gewartet, bis das Signal relativ gut eingelaufen ist. Dann wird erneut 1,5 mL injiziert und nach 45 Sekunden Wartezeit der Vorgang noch einmal wiederholt (die Spritze nicht ganz leer drücken!) wobei eine etwas längere Zeit zu warten ist, um ein gutes Einlaufen des Messsignals zu gewährleisten. Alle drei Signale sollten auf ähnlichem Niveau einlaufen, die Zeiten zwischen den Injizierungen sind für alle Probenlösungen konstant zu halten, müssen aber nicht die oben angegebenen Werte annehmen, jedoch ist auf eine kurze Gesamtzeit zu achten. Zuletzt wird wieder Lösungsmittel injiziert. Davon werden ca. 10 mL auf einmal durch die Probenzelle gegeben. Theoretisch sollte der Phasenunterschied der beiden Lösungsmittelmessungen am Anfang und Ende Null betragen. Hier zeigt sich aber meistens ein Temperaturdrift, der durch Basislinienkorrektur in der Auswertung berücksichtigt wird. Bei Beendigung der Messung wird der Datensatz abgespeichert. Jetzt sind die eingesetzten Konzentrationen anzugeben. Mit der Auswertesoftware wird zuerst die Basislinienkorrektur vorgenommen, wobei eine Gerade wie in Abbildung 7.7 gezeigt ist, eingetragen wird. Alle Messpunkte werden dementsprechend verändert. Im nächsten Schritt wird für jede Konzentration eine Markierung an das Ende der jeweils letzten Injizierung gesetzt, und somit ein Δn -Wert festgelegt. In der Modulo-Korrektur werden die Messpunkte um Vielfache von 2π verschoben.

Das Vorzeichen des ermittelten Streukontrasts lässt sich über Messung von absoluten Brechungsindizes mittels eines ABBE-Refraktometers ermitteln. Hierzu werden die Brechzahlen der Polymerlösung und des Lösungsmittels verglichen.

7.1.6 Gefriertrocknung

Die zu gefriertrocknende Substanz wird in Benzol (Acros, 99 %) gelöst. Typischerweise kann hier 1 g Substanz auf ca. 30 mL Benzol gegeben werden. Mit flüssigem Stickstoff wird das Benzol eingefroren, wobei der Kolben leicht zu schwenken ist. Als Gefriertrocknungsanlage dient ein Modell der Firma Christ, Osterode (Typ Alpha1-2). Das Benzol wird im Vakuum bei -58 °C sublimiert und kondensiert an den Kühlschlängen des Geräts. Diese dürfen nicht vollständig mit Benzol bedeckt sein, bei größeren Mengen muss die Gefriertrocknung zwischendurch unterbrochen und das Benzol abgetaut werden.

7.1.7 Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit Spektrometern von Bruker aufgenommen (AMX 300 und 500). Als interner Standard dient Tetramethylsilan (TMS). Deuterierte Lösungsmittel werden mit einem Deuterierungsgrad von 99 % bei der Deutero GmbH bezogen. IR-Spektren wurden mit dem Gerät Equinox 55 der Firma Bruker erzeugt.

7.1.8 Aufnahme von Phasendiagrammen

Die Phasendiagramme werden erhalten, indem auf festes gefriergetrocknetes Polystyrol die entsprechende Kolloidlösung gegeben wird. Die Gefriertrocknung hat neben dem Effekt, dass das Polymer sehr fein verteilt vorliegt, noch den Vorteil, auch kleinere Mengen Polymeres in ein Gefäß einbringen zu können. Durch Arbeiten mit kleinen Messkolben entsteht die Notwendigkeit, einige wenige Milligramm einwiegen zu müssen. Durch pipettieren einer benzolischen Lösung wird diese Fehlerquelle minimiert. Die Proben werden dann bei maximal 70 °C im Trockenschrank gelöst, wobei nicht alle Lösungen klar werden. In einem temperierten Wasserbad wird die Temperatur langsam verringert, und nach einiger Zeit mittels visuellen Eindrucks auf eine mögliche Ausfällung hin untersucht. Hier kann es nützlich sein, einen Laserpointer zum Auffinden feiner Kristalle in der Lösung zu benutzen.

7.2 Kolloid-Synthesen

Die Bezugsquellen und die Spezifikationen der Chemikalien sind direkt bei der Verwendung in Klammern angegeben.

7.2.1 Silsesquioxane

Die Synthese von Octa-(n-propyl)-silsesquioxanmolekülen ist ausführlich in der Literatur beschrieben [15, 16, 17].

Zu 1,8 L Methanol (technisch) werden innerhalb von ca. 10 Minuten 71 g n-Propyltrichlorsilan (ABCR, 97 %) getropft. Bei der Hydrolyse erwärmt sich die Lösung leicht. Im Anschluss wird die Kondensation gestartet, indem 60 mL konzentrierter HCl (technisch) in ebenfalls ca. 10 Minuten zugegeben werden. Die Lösung wird für 2 Stunden leicht gerührt, danach wird das Rührwerk abgeschaltet, und der Kolben für drei Wochen ruhig gelagert. Es kann vorkommen, dass sich in der Reaktionslösung kurz nach dem Rühren weiße Flocken bilden. Diese lösen sich aber nach einiger Zeit wieder auf. Mit der Zeit entstehen Kristalle an der Gefäßwandung. Die Kristalle werden abfiltriert und mehrmals mit viel Methanol gewaschen. Anschließendes Gefriertrocknen aus Benzol liefert die Silsesquioxane als feines weißes Pulver. Die Reinheit der Proben wird mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Spektroskopie in C_6D_6 als Lösungsmittel überprüft. Charakteristisch ist der einzige Peak im ^{29}Si -NMR Spektrum bei -66,7 ppm für den Typ von Silsesquioxan [16].

7.2.2 Mori-Partikel

Die Synthese hält sich eng an die Vorschrift von MORI et al. [18]. Der hier aufgeführte Ansatz wurde bis auf das Vierfache erhöht durchgeführt. Es ist auf eine zügige Durchführung

der Synthese zu achten, da sowohl das Silan, als auch die gebildeten Partikel sehr reaktive Moleküle sind.

- Synthese des Silans (N,N-di(2,3-dihydroxypropyl)aminopropyltriethoxysilan):

5 g Aminopropyltriethoxysilan (ABCR, 97 %) werden in einem 20 mL Rundkolben vorgelegt. Anschließend werden 3,34 g Glycidol (Acros, technisch) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei leicht gelblich und beginnt sich zu erwärmen. Um ein zu heftiges Abreagieren zu verhindern, wird gegebenenfalls von außen mit Eis gekühlt. Anschließend wird die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Analyse erfolgt durch ^{13}C -NMR. In Abbildung 7.8 ist ein DEPT-Spektrum gezeigt, in dem kein Edukt mehr vorliegt. Dieses wäre in dem Bereich zwischen 25 und 55 ppm zu erkennen. Deutlich ist zu sehen, dass ein Gemisch aus Stereoisomeren vorliegt. Genauer gesagt, liegen sowohl die beiden Enantiomeren als auch die meso-Verbindung vor. Jedes Kohlenstoffatom tritt demnach mit 2 Signalen im NMR Spektrum auf.

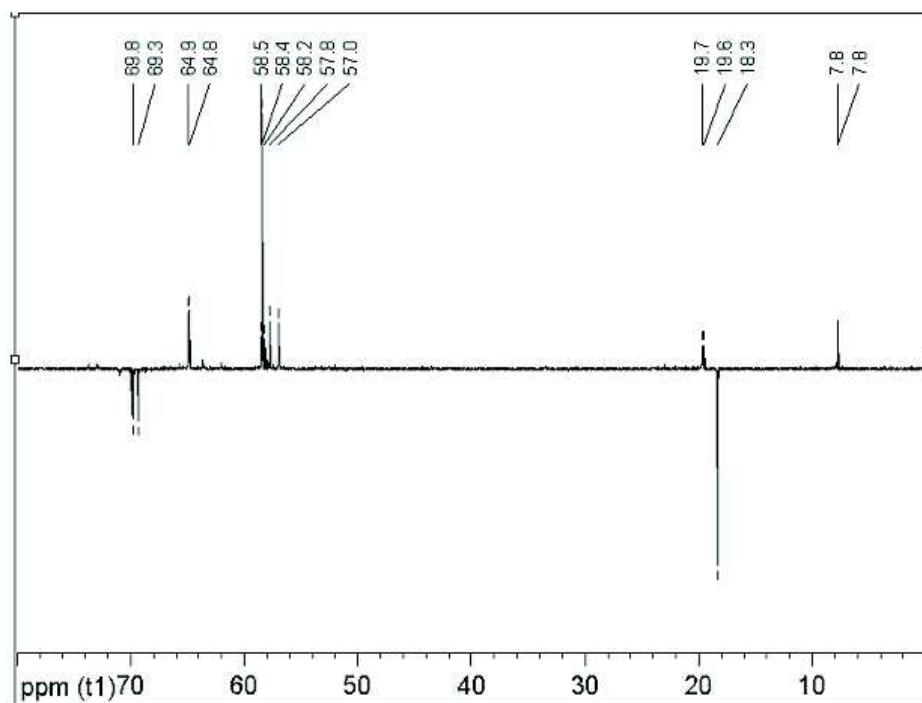


Abbildung 7.8: ^{13}C -NMR Spektrum des 4-fach hydroxyfunktionalisierten Silans N,N-di(2,3-dihydroxypropyl)aminopropyltriethoxysilan in CDCl_3 . Jedes Kohlenstoffatom tritt mit 2 Signalen auf, da ein Diastereomerengemisch aus den beiden Enantiomeren und der meso-Verbindung vorliegt. Signale von Eduktresten müssten im Bereich zwischen 25 und 55 ppm erscheinen. Die ^{13}C -NMR Spektroskopie ist zur Reaktionskontrolle geeignet.

Spektroskopische Daten: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 69,8; 69,3 (CHOH); 64,9; 64,8 (CH_2OH); 58,5; 58,2 (NCH_2CH_2); 58,5; 58,4 (OCH_2); 57,8; 57,0 (NCH_2CHOH); 19,7; 19,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 18,3; 18,2 (CH_3); 7,8; 7,7 (SiCH_2). ^{29}Si -NMR (60 MHz, CDCl_3) δ -45,15; -45,27. IR (KBr, cm^{-1}) 3375; 2976; 2928; 2875; 1640; 1442; 1394; 1298; 1144; 1043; 942; 721.

- Synthese der Partikel:

Die anschließende Kondensation zu den Partikeln gelingt in Methanol. Zu 5 g N,N-di(2,3-dihydroxypropyl)aminopropyltriethoxysilan in 16 g Methanol (technisch) werden 0,7 mL einer 4%-igen HF Lösung (Merck, verdünnt aus 38-40 %-iger Lösung) gegeben. Anschließend wird für 4 Stunden gerührt und über Nacht gelagert. Durch Zentrifugieren für 60 Minuten bei 5.000 U/min (Hettich Zentrifuge, Typ 2001, EBA 8S) in kleinen Zentrifugengläsern (12 mL) werden die großen Aggregate abgetrennt, indem nur der obere Teil der Lösung weiterverwendet wird. Ungefähr 1 mL verbleibt daher im Zentrifugenglas und wird verworfen. Von den vereinigten Lösungen wird das Methanol am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 240 mbar entfernt; die Partikel werden am Hochvakuum leicht getrocknet, bis nur noch vereinzelt Blasen aufsteigen. Das Methanol ist dadurch weitgehend entfernt. Danach wird die gelbliche, hochviskose Masse in DMF (destilliert) aufgenommen.

Spektroskopische Daten der Partikel: Im ^{13}C -NMR sind die einzelnen Gruppen der unterschiedlichen Kohlenstoffe zu erkennen. ^{29}Si -NMR (60 MHz, D_2O) δ -63,49; -63,46; -64,59; -66,05; -66,79; -68,04. Die Si-Signale zeigen eine Kondensation und damit das Vorhandensein von Si – O – Si-Brücken an (siehe ^{29}Si -NMR des Edukts und der Silsesquioxane).

Hinweis: Das Trocknen am Hochvakuum darf nicht zu lange dauern. Es kommt sonst zur Abspaltung von Ethanol. Versuche, das Silan vor der Kondensation zu destillieren, sind gescheitert, auch hier spaltet sich Ethanol ab.

7.2.3 Polyorganosiloxane

Die Reaktionen wurden unter Anleitung im Arbeitskreis von Herrn PD Dr. Michael Maskos an der Universität Mainz durchgeführt. Im Folgenden wird ein Ansatz beschrieben, der in der Regel zu Kolloiden mit einem Radius von ungefähr 10 nm führt. Für kleinere Ansätze können die Mengenangaben entsprechend verändert werden. Die Synthesen sind bei Roos [135] oder in den Referenzen [22, 21] nachzulesen.

In einem 250 mL Zweihalsrundkolben mit KPG Rührer werden 125 g Milli-Q Wasser, 2,5 g Benzethoniumchlorid und 0,3 g Natronlauge (10 Gew.%) vorgelegt. Bei 300 U/min werden 25 g Trimethoxymethylsilan (Wacker) mit einer Spritzenpumpe innerhalb von 60 Minuten kontinuierlich zugegeben. Die klare Emulsion wird über Nacht gerührt. Es erfolgt das so

genannte Endstopfern. Dies kann mit der gesamten Dispersion aber auch mit Teilen davon durchgeführt werden. Zu 25 g der Dispersion werden tropfenweise 2,5 g Trimethylmethoxysilan (Wacker) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Dispersion wird durch Zugabe von 100 mL kaltem Methanol (technisch) gebrochen, der Bodensatz wird abzentrifugiert und dreimal mit Methanol (jeweils ca. 20 mL) gewaschen. Der nicht ganz trockene Bodensatz wird in Toluol redispersiert. Verbleibendes Methanol und Wasser werden solange am Rotationsverdampfer unter leichter Erwärmung abdestilliert, bis Toluol übergeht. Das Enddampfen der Lösung sollte langsam erfolgen, da die Polyorganosiloxane oberflächenaktiv sind und die Lösung leicht zum schäumen bringen. Es werden 1,27 g Hexamethylendiamin (Wacker) zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Einengen bis zur Trockene können die Kolloide aus Benzol gefriergetrocknet werden. Eine Lagerung erfolgt am besten in Toluol. Die Schwierigkeit in der Synthese liegt u.a. im Erkennen des richtigen Zeitpunkts für den Ersatz des Methanols durch Toluol. Wird der Bodensatz trocken, so aggregieren die Kolloide.

Die Daten der Charakterisierung sind zusammen mit den Daten der Stöber-Kolloiden in Tabelle 7.2 angegeben.

Tabelle 7.2: Lichtstreuresultate der Polyorganosiloxane und der Stöber-Kolloide. Der Trägheitsradius R_g und das Molekulargewicht M_w wurden über eine GUINIER-Auswertung aus der SLS erhalten. Der hydrodynamisch effektive Radius R_h wurde aus der DLS ermittelt. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die Brechungsindexinkremente zur Berechnung von M_w stehen in Tabelle 3.2 (Seite 22). Abkürzungen: OrgSil (Polyorganosiloxane); Stoeb (Stöber-Kolloide).

Probe	Lösungsmittel	R_g [nm]	R_h [nm]	M_w [Mio. g/mol]	ρ R_g/R_h
OrgSil1	Toluol	20	17	8,4	1,18
OrgSil2	Toluol	14	11	4,5	1,27
Stoeb	Toluol	181	260		0,70
Stoeb (nur SLS)	Cyclohexan	170		700	

7.2.4 Mikrolatizes

Basierend auf den Synthesen von ANTONIETTI et al. [24] werden Mikrolatizes aus verschiedenen Monomeren hergestellt. Die Synthesevorschrift wurde ursprünglich für PS-Kolloide entwickelt und ist aus der Literatur übernommen [24, 136]. Da für die Acrylakolloide die Prozedur angepasst werden musste, wird das Syntheseverfahren kurz beschrieben.

Synthese der **Acrylatkolloide**:

Die drei verschiedenen Monomere Methylmethacrylat (MMA, Lancaster, 99 %), Ethylmethacrylat (EMA, Aldrich, 99 %) und Cyclohexylmethacrylat (CyHMA, Aldrich, 97 %) sind mit Hydrochinon stabilisiert und müssen erst aktiviert werden. Dies geschieht, indem die Monomere über eine Pipetten-Säule mit basischem Aluminiumoxid (Alumina Woelm B Super 1) gegeben werden. Im Anschluss an die Aktivierung müssen die Monomere sofort verbraucht werden.

Eine typische Polymerisation läuft folgendermaßen ab: 1,14 g Acrylat-Monomer, 200 mg Vernetzer Ethylenglycoldimethacrylat (Merck, 98%) und 160 mg eines lyophilen Initiators wie Azobisisobutyronitril (AIBN, Merck, 98 %) werden in einem Polymerisationskolben (aus Quarzglas, wegen anschließender UV-Lichtbestrahlung) gemischt. In einem anderem Gefäß werden 3 g n-Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB, Lancaster, 97 %) in 100 mL Milli-Q Wasser bereitgestellt. Die Tensidlösung wird in den Polymerisationskolben zu den destabilisierten Monomeren gegeben, wobei sich die Lösung trübt. Für 1 Stunde wird die Emulsion mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer (Ultra-Turrax, IKA Werke) bei 24.000 U/min dispergiert. Um nicht bereits hier eine Polymerisation zu initiieren, ist der Kolben während der ganzen Rührzeit von außen gut mit Eiswasser zu kühlen.

Die Polymersiation wird initiiert, indem der Polymerisationskolben für 1,5 Stunden mit UV-Licht (50mW/cm^2 , Dr. Höne GmbH, Typ UVASPORT 400F, Filter H1) bestrahlt wird. Um Sauerstoff als Radikalfänger aus dem System fernzuhalten, wird der Kolben mit einem Blasenzähler verschlossen. Des Weiteren ist die Lösung während der Belichtung zu rühren. Die Mikrolatizes werden in 100 mL Methanol (technisch) ausgefällt, und das Präzipitat wird dreimal mit Methanol gewaschen. Hierzu wird eine Zentrifuge (Eppendorf Centrifuge Typ 58-10) bei 3.000 U/min für jeweils 15 Minuten verwendet. Die getrocknete Substanz wird in einem Soxleth-Apparat für 48 Stunden mit Wasser extrahiert. Anschließendes Gefriertrocknen aus Benzol liefert die Mikrolatizes. Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese für mindestens 1 Jahr bei Raumtemperatur lagerstabil sind.

In Tabelle 7.3 sind alle Reaktionsansätze zusammengestellt. Die Ergebnisse der Charakterisierung befinden sich in Tabelle 7.4.

Synthese der PS Kolloide:

Die Synthese verläuft sehr ähnlich, die Monomere Styrol (Lancaster, 97 %) und Divinylbenzol (Aldrich, 97 %) sind ebenfalls vor Gebrauch durch basisches Al_2O_3 (Alumina Woelm B Super 1) zu destabilisieren. Anschließend wird wie oben beschrieben verfahren. Die Polymerisation wird hier nicht durch UV-Licht, sondern thermisch initiiert. Der Reaktionskolben wird für 24 Stunden in ein vorher bereits auf 70 °C aufgeheiztes Ölbad gestellt. Die Latizes werden in Methanol (technisch) ausgefällt und getrocknet. Die anschließende Soxlethextraktion erfolgt mit Methanol (technisch) als Extraktionsphase. Danach wird der getrocknete Latex in THF (technisch) gelöst, in Methanol erneut ausgefällt und durch mehrmaliges Zentrifugieren mit Methanol gereinigt. Hiernach kann aus Benzol gefriergetrocknet werden.

Tabelle 7.3: Zusammensetzung der Reaktionsgemische für die Mikroemulsionspolymerisation. Acrylat-Kolloide wurden mit UV-Licht initiiert, PS-Kolloide thermisch.

Probe	m_{Monomer} [g]	$m_{\text{Vernetzer}}$ [g]	m_{AIBN} [g]	m_{Tensid} [g]	m_{Wasser} [g]
PCyHMA	4,5	0,5	0,10	1	100
PEMA2	4,0	0,7	0,10	10	95
PEMA25	5,7	1,0	0,82	15	500
PEMA26	5,7	1,0	0,82	10	500
PEMA27	5,7	1,0	0,82	20	500
PEMA28	5,7	1,0	0,82	10	500
PEMA29	5,7	1,0	0,82	10	500
PEMA31	5,7	1,0	0,83	10	500
PEMA41	5,7	1,2	0,82	10	500
PMMA4	4,5	0,5	0,10	1	100
PMMA6	4,5	0,5	0,10	5	95
PMMA8	4,5	0,5	0,10	5	100
PMMA9	4,5	0,5	0,10	5	100
PMMA16	5,5	0,5	0,40	8	200
PMMA19	11,0	1,0	0,80	16	400
PMMA21	5,0	1,0	0,40	8	200
PMMA22	4,5	1,5	0,40	8	200
PMMA23	4,0	2,0	0,40	8	200
PMMA24	5,0	1,0	0,40	8	200
PMMA25	4,5	1,5	0,40	8	200
PMMA26	4,0	2,0	0,40	8	200
PS5	10,0	1,0	0,20	5	100

Tabelle 7.4: Lichtstreuresultate der Kolloide. Der Trägheitsradius R_g und das Molekulargewicht M_w wurden über eine GUINIER-Auswertung aus der SLS erhalten. Der hydrodynamisch effektive Radius R_h wurde aus der DLS ermittelt. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die Brechungsindeinkremente zur Berechnung von M_w stehen in Tabelle 3.2 (Seite 22).

Probe	Lösungsmittel	R_g [nm]	R_h [nm]	M_w [Mio. g/mol]	ρ	R_g/R_h
PCyHMA	Toluol	38	42	41,0	0,90	
PEMA2	Aceton	25	23	9,2	1,09	
PEMA25	2-Butanon	8	8	0,9	1,00	
PEMA26	2-Butanon	11	12	1,4	0,92	
PEMA27	2-Butanon	17	11	1,0	1,55	
PEMA28	2-Butanon	14	14	1,7	1,00	
PEMA29	2-Butanon	16	13	1,5	1,23	
PEMA31	2-Butanon	16	13	1,13	1,23	
PEMA41	2-Butanon	12	11	1,20	1,09	
PMMA4	Aceton	46	39	28,8	1,18	
PMMA6	Aceton	43	39	27,0	1,10	
PMMA8	2-Butanon	20	20	7,9	1,00	
PMMA9	2-Butanon	18	20	8,8	0,90	
PMMA16	2-Butanon	16	19	3,7	0,84	
PMMA19	2-Butanon	17	16	3,5	1,06	
PMMA21	2-Butanon	27	22	8,6	1,22	
PMMA24	2-Butanon	34	26	10,2	1,30	
PS5	Toluol	29	32	13,4	0,91	

7.2.5 Stöber-Kolloide

Die Synthese basiert auf Arbeiten von STÖBER et al. [31], die Oberflächenbeschichtungen sind zum Beispiel in [33, 137, 138] beschrieben. Die unten angegebenen Mengen können variiert werden, durchgeführt wurde zum Beispiel auch der vierfache Ansatz. Ebenso können auch die Silane zur Oberflächenbeschichtung in ihren Substituenten und in ihrer eingesetzten Menge variiert werden. Für eine Beschichtung mit Alkylketten hat sich das hier beschriebene Verhältnis bewährt. Wird Methanol durch Ethanol ersetzt, so werden die Kolloide größer.

In 500 mL Methanol (technisch) werden 31,25 g NH₃-Lösung (Riedel-de Haën, 25 %-ig) gegeben und verrührt. Möglichst zügig werden danach 3,275 g Tetraethoxysilan (ABCR, 99 %) zugesetzt. Nach ca. einer halben Stunde beginnt sich die Lösung zu trüben. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Die Partikel können jetzt oberflächenbeschichtet werden; hierzu wird das entsprechende Silan in Ethanol gelöst und die Lösung dann langsam zugetropft. Zum Beispiel: 1,6 mmol n-Octadecyltrimethoxysilan (ABCR, 95 %) in 10 mL

Ethanol. Nach erfolgter Zugabe wird erneut über Nacht gerührt. Die Partikel werden durch mehrmaliges Waschen mit Methanol vom überschüssigen Ammoniak befreit. Hierzu wird eine Zentrifuge (Eppendorf Centrifuge Typ 58-10) bei 3.000 U/min für jeweils 30 - 45 Minuten verwendet. Ist die überstehende Lösung pH-neutral, so werden die Kolloide getrocknet und zur Gefriertrocknung in Benzol gelöst.

Die Resultate der Charakterisierung sind in Tabelle 7.2 mit eingetragen.

7.3 Charakteristika der eingesetzten Polymerketten

Eine Übersicht über die verwendeten Polymerketten mit Bezugsquellen und Resultaten aus der Lichtstreuung befindet sich in Tabelle 7.5. Die Brechungsindexinkremente zur Bestimmung der Molekulargewichte sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt.

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Charakterisierung bei 25 °C aller eingesetzten Polymerketten. Abkürzungen: PSS (Polymer Standards Service, Mainz), M+N (Macherey-Nagel, Düren); THF (Tetrahydrofuran); DMF (Dimethylformamid).

Polymer	Bezugsquelle	Lösungsmittel,	R_g [nm]	R_H [nm]	M_w [10 ³ g/mol]
PMMA-10K	PSS	THF	—	2,6	9
PMMA-100K	PSS	THF	18	10	120
PMMA-200K	PSS	THF	19	12	210
PS-250K	M+N	Toluol	17	14	270
PS-600K	PSS	DMF	32	20	640
PS-900K	M+N	Toluol	40	27	870
PS-2,4M	PSS	Toluol	78	56	2400
PS-5M	PSS	Toluol	103	89	3600
D8-PS-600K	PSS	Toluol	33	22	498
D8-PS-1M	PSS	Toluol	58	38	1223

Tabelle 7.6: Zusammenstellung aller Brechungsindexinkremente für Polystyrol- und PMMA-Ketten in unterschiedlichen Lösemitteln. Alle Messungen sind, soweit nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Abkürzungen: ETB (Ethylbenzoat); ETA (Ethylacetat); DMF (Dimethylformamid); THF (Tetrahydrofuran).

Polymer	Lösemittel	$(\frac{dn}{dc}) [mL]$	$\pm \Delta(\frac{dn}{dc}) [mL]$
PS	Toluol (25 °C)	0,110[47]	
	Toluol (40 °C)	0,117[47]	
	ETB	0,109	
	DMF	0,149	0,008
	Toluol/ETA (50 Vol-%/50 Vol-%)	0,164	0,009
	Toluol/DMF (30 Vol-%/70 Vol-%)	0,149	0,008
	D8-PS	0,103	0,006
PMMA	THF (25 °C)	0,087[47]	

Anhang A

A.1 Charakteristische Daten der untersuchten Proben

Es werden die für die Untersuchungsmethoden benötigten Konstanten und einige Resultate in tabellarischer Form zusammengestellt. Angegeben sind:

- Streulängen und Streuquerschnitte für die Neutronenstreuung
- Dichten, Viskositäten und Brechungsindices der verschiedenen Lösungsmittel, Lösungsmittelgemische und der Kolloidlösungen für die Lichtstreuung
- Resultate von Viskositätsuntersuchungen an PS-Ketten in Kolloidlösungen

A.1.1 Streulängen und Streuquerschnitte

Tabelle A.1: Kohärente und inkohärente Streulängen b und Streuquerschnitte σ für einige ausgewählte Atomkerne [129]. Differenzielle Streuquerschnitte von Wasser bei verschiedenen Neutronenwellenlängen λ zur Normierung der SANS Daten. Die Werte sind Referenz [139] entnommen (Instrument D11 am Institut LAUE-LANGEVIN, ^3He -Detektor).

Isotop	$b [10^{-15} \text{ m}]$		$\sigma [10^{-24} \text{ cm}^2]$		λ_{Neutron} [nm]	$(\frac{d\Sigma}{d\Omega})_{\text{Wasser}}$ \AA^{-1}
	kohärent	inkohärent	kohärent	inkohärent		
^1H	-3,7423	25,217	1,760	81,67	4,51	0,857
^2H	6,6740	4,033	5,979	2,04	6,00	0,905
^{12}C	6,6484		5,554	0,001	12,00	1,186
^{16}O	5,8050		4,235	0		

A.1.2 Parameter kolloidfreier Lösungsmittel-(gemische)

Tabelle A.2: Brechungsindices n [126, 140], Viskositäten η und Dichten ρ der verwendeten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische. Die Brechungsindizes sind für die Natrium D-Linie angegeben. Abkürzungen: DMF (Dimethylformamid); ETB (Ethylbenzoat); MEB (Methylbenzoat); CLN (α -Chlornaphthalin); EAC (Ethylacetat); EtOH (Ethanol). Die Zusammensetzungen der Lösungsmittelgemische sind in Vol-% angegeben; x gibt den Volumenbruch an.

Lösungsmittel	T [°C]	n	η [mPa s]	ρ [g/L]
Aceton	25	1,356 ^a	0,311 [126]	
2-Butanon	25	1,377 ^a	0,405 [126]	
Cyclohexan	25	1,427	0,894 [126]	
DMF	25	1,431	0,794 [126]	
DMF/Toluol (70/30)	40	1,4505	0,610	908,4
ETB	40	1,500 [25 °C]	1,508	1028
ETB	7	1,500 [25 °C]	3,019	1059
ETB/MEB	25	1,5164 - 0,0157 x	1,995 - 0,117 x	1041,3 + 0,042 x
x = MEB				
THF	25	1,409 ^a	0,4549 [126]	
Toluol	7	1,496 [25 °C]	0,693 [126]	879
Toluol	25	1,496 ^a	0,557 [126]	862
Toluol	40	1,496 [25 °C]	0,4755	849
Toluol/CLN (28/72)	25	1,594	1,971 [126]	
Toluol/EAC x = EAC	25	1,4927 - 0,1240 x	0,572 - 0,175 x	859 + 0,406 x
Toluol/EAC (60/40)	25	1,443	0,4860	876
Toluol/EAC (60/40)	40	1,443 [25 °C]	0,4227	849
Toluol/EtOH x = EtOH	25	1,4951 - 0,1347 x	0,548 + 0,519 x	862,9 + 0,636 x

^a Die Werte wurden der ALV-Messsoftware entnommen.

A.1.3 Dichten und Viskositäten von Kolloidlösungen

A.1.3.1 Silsesquioxanlösungen

Tabelle A.3: Dichten und Viskositäten von SILS-Lösungen in Toluol und Toluol/Ethylacetat (50 Vol-%/50 Vol-%) (Tol-EthAc) bei verschiedenen Temperaturen. Die SILS-Konzentration c ist in Gramm pro Liter Lösung angegeben. Die Gleichungen wurden durch Anpassungen an die Messwerte erhalten.

Parameter	Toluol	
Temperatur T	[°C]	25
Dichte ρ	[g/L]	$861,75 + 0,244 \cdot c$
Viskosität η	[Pa s]	$5,657 \cdot 10^{-4} + 7,757 \cdot 10^{-7} \cdot c + 3,723 \cdot 10^{-9} \cdot c^2$
angepasster Bereich	[g/L]	$0 < c < 350$
Temperatur T	[°C]	40
Dichte ρ	[g/L]	$846,61 + 0,226 \cdot c$
Viskosität η	[Pa s]	$4,737 \cdot 10^{-4} + 6,876 \cdot 10^{-7} \cdot c + 2,178 \cdot 10^{-9} \cdot c^2$
angepasster Bereich	[g/L]	$0 < c < 300$
Tol-EthAc		
Temperatur T	[°C]	25
Dichte ρ	[g/L]	$878,63 + 0,202 \cdot c$
Viskosität η	[Pa s]	$4,717 \cdot 10^{-4} + 1,253 \cdot 10^{-6} \cdot c$
angepasster Bereich	[g/L]	$0 < c < 200$

A.1.3.2 Mori-Partikellösungen

Tabelle A.4: Dichten und Viskositäten von Mori-Partikellösungen in DMF (25 °C) und DMF/Toluol (70 Vol-%/30 Vol-%) (40 °C). Die Konzentration der Mori-Partikel c ist in Gramm pro Liter Lösung angegeben. Die Messungen wurden innerhalb einer Reihe mit nur einem Syntheseansatz der Partikel durchgeführt. Die Anwendung der linearen Anpassungen an die Messwerte für andere Syntheseansätze stellt eine vereinfachende Annahme dar (vgl. Kapitel 2.1.2, Seite 7).

Parameter		Ansatz-Nr.	DMF
Temperatur T	[°C]		25
Dichte ρ	[g/L]	11	$943,59 + 0,2389 \cdot c$
		14	$942,69 + 0,2529 \cdot c$
Viskosität η	[Pa s]	11	$7,550 \cdot 10^{-4} + 4,25 \cdot 10^{-6} \cdot c$
angepasster Bereich	[g/L]		$0 < c < 160$

		Ansatz-Nr.	DMF/Toluol (70/30)
Temperatur T	[°C]		40
Dichte ρ	[g/L]	8+10	$908,35 + 0,2611 \cdot c$
Viskosität η	[Pa s]	8	$6,095 \cdot 10^{-4} + 3,47 \cdot 10^{-6} \cdot c$
angepasster Bereich	[g/L]		$0 < c < 200$

A.1.3.3 Polyorganosiloxanlösungen

Tabelle A.5: Dichten und Viskositäten von Polyorganosiloxanlösungen in Tol-EthAc bei 40 °C. Die Polyorganosiloxankonzentration c ist in Gramm pro Liter Lösung angegeben.

Parameter		Toluol/Ethylacetat (60 Vol-%/40 Vol-%)
Temperatur T	[°C]	40
Dichte ρ	[g/L]	$851,33 + 0,999 \cdot c$
Viskosität η	[Pa s]	$4,222 \cdot 10^{-4} + 1,342 \cdot 10^{-6} \cdot c$
angepasster Bereich	[g/L]	$0 < c < 16$

A.1.3.4 Acrylatkolloidlösungen

Tabelle A.6: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität η der Kolloidlösungen von der Kolloidkonzentration. Der untersuchte Konzentrationsbereich ist identisch mit dem, der in der Lichtstreuung für die Untersuchungen der PS-Ketten abgedeckt wurde. Die Dichten wurden vereinfachend als die des reinen Lösungsmittels nach Tabelle A.2 angenommen. Die Konzentration c der Kolloide ist in Gramm pro Liter Lösung angegeben. Abkürzung: ETB (Ethylbenzoat)

System	T [°C]	η [mPa s]
PEMA in Toluol	7	$0,6987 + 0,0036 \cdot c$
PEMA in ETB	40	$1,530 + 0,0100 \cdot c$
PMMA in ETB	7	$3,018 + 0,0489 \cdot c$

A.1.4 Viskosimetrie an PS-Ketten

A.1.4.1 PS-2,4M in Silsesquioxanlösungen

Tabelle A.7: Parameter der linearen Anpassung (Gleichung 4.4, Seite 36), die die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der PS-Konzentration beschreiben. Die Messungen wurden bei 25 °C und unterschiedlichen SILS-Konzentrationen durchgeführt. Die untersuchte PS-Probe war PS-2,4M. Abkürzung: Tol-EthAc (Toluol/Ethylacetat 50 Vol-%/50 Vol-%)

Toluol			Tol-EthAc		
c_{SILS} [g/L]	Steigung m [L^2/g^2]	[η] [L/g]	c_{SILS} [g/L]	Steigung m [L^2/g^2]	[η] [L/g]
52	0,075	0,461	0	0,074	0,414
100	0,073	0,455	69	0,059	0,384
152	0,057	0,391	147	0,051	0,337
196	0,050	0,358	192	0,050	0,293
249	0,047	0,307			
305	0,032	0,270			
352	0,029	0,212			

A.1.4.2 PS-2,4M in Mori-Partikellösungen

Tabelle A.8: Parameter der linearen Anpassung (Gleichung 4.4, Seite 52), die die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der PS-Konzentration beschreiben. Die Messungen wurden bei 25 °C in Dimethylformamid bei unterschiedlichen Mori-Partikelkonzentrationen $c_{Mori-Partikel}$ durchgeführt.

PS-600K ^a			PS-2,4M ^b		
$c_{Mori-Partikel}$ [g/L]	Steigung m [L ² /g ²]	[η] [L/g]	$c_{Mori-Partikel}$ [g/L]	Steigung m [L ² /g ²]	[η] [L/g]
0	0,0042	0,1027	0	0,027	0,282
19	0,0044	0,0971	16	0,033	0,241
56	0,0024	0,0753	30	0,020	0,211
63	0,0033	0,0608	48	0,015	0,156
72	0,0028	0,0542	56	0,014	0,138
78	0,0029	0,0398	60	0,011	0,120
			64	0,016	0,105

^a Messungen mit Ansatz Nr.14, verwendete Dichten von Ansatz Nr. 14

^b Messungen mit Ansatz Nr.12, verwendete Dichten von Ansatz Nr. 11

A.1.4.3 MARK-HOUWINK-Parameter

Tabelle A.9: MARK-HOUWINK-Parameter K und α von PS-Ketten in verschiedenen Lösungsmitteln aus dem Polymer-Handbuch [47]. Abkürzung: DMF (Dimethylformamid)

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	K [10 ⁻³ mL/g]	α	Bereich von M_w [10 ³ g/mol]
Toluol	25	7,5	0,750	120 - 2800
DMF	35	31,8	0,603	4 - 870

A.2 Abkürzungsverzeichnis

A.2.1 Untersuchungsmethoden

DLS	Dynamische Lichtstreuung
IR	Infrarotspektroskopie
LS	Lichtstreuung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
SANS	Small Angle Neutron Scattering (Neutronenkleinwinkelstreuung)
SLS	Statische Lichtstreuung

A.2.2 Chemikalien/Kolloide

AIBN	Azoisobutyronitril
CLN	α -Chlornaphthalin
DMF	Dimethylformamid
DMF-Tol	Mischung aus DMF (70 Vol-%) und Toluol (30 Vol-%)
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
EAC	Ethylacetat
ETB	Ethylbenzoat
MEB	Methylbenzoat
OrgSil	Polyorganosiloxane
PCyHMA	Polycyclohexylmethacrylat
PEMA	Polyethylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
SILS	Octa-(n-propyl)-silsesquioxan
Stoeb	Stöber-Kolloide
THF	Tetrahydrofuran
Tol-EthAc	Mischung aus Toluol (50 Vol-%) und Ethylacetat (50 Vol-%)

A.2.3 Sonstiges

PDI	Polydispersitätsindex (Gl. 7.36)
-----	----------------------------------

A.2.4 Ausgewählte Formelzeichen

A_2	zweiter osmotischer Virialkoeffizient	$\text{mol m} \text{L} \text{g}^{-2}$
b	Streulänge	m
c	Konzentration	$\text{g} \text{L}^{-1}$
D_Z	translatorischer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
η	dynamische Viskosität	Pas
$G(\Gamma)$	Verteilungsfunktion der inversen Relaxationszeit	
$g_1(\tau)$	normierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion	
$g_2(\tau)$	normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion	
I_{Red}	Reduzierte Streuintensität (Gl. 3.1)	$\text{mol cm}^2 \text{g}^{-2}$
k_B	BOLTZMANN-Konstante	J K^{-1}
K	Konstante in LS (Gl. 7.5)	$\text{mol m}^{-1} \text{kg}^{-1}$
λ	Wellenlänge	nm
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht (Gl. 7.37)	g mol^{-1}
M_w	massenmittleres Molekulargewicht (Gl. 7.12)	g mol^{-1}
n	Brechungsindex	
N_A	AVOGADRO-Zahl	mol^{-1}
(dn/dc)	Brechungsindexinkrement oder Streukontrast	mL g^{-1}
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_C	Kolloidradius	nm
R_g	Trägheitsradius (Gl. 7.9)	nm
R_h	hydrodynamisch effektiver Radius	nm
ρ	struktursensitiver Parameter R_g/R_h (Gl. 7.42)	
ρ	Dichte	g mL^{-1}
$P(q)$	Formfaktor (Gl. 7.1)	
Φ	Volumenbruch (Gl. 4.2; 5.16)	
q	Streuvektor (Gl. 7.8)	m^{-1}
ΔR	Nettostreuintensität (Gl. 7.3)	cm^{-1}
$RR_{\theta,\text{Standard}}$	RAYLEIGH-Ratio (Standard, hier Toluol)	$2,7377 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$
σ	Streuquerschnitt	cm^2 oder barn
$(d\Sigma/d\Omega)$	differenzieller Streuquerschnitt	cm^{-1}
θ	Streuwinkel	Grad
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$ oder K
u	$u = qR_g$	
V	Viskosimeterkonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$

A.3 Formfaktoren einiger Polymerstrukturen

Tabelle A.10: Zusammenstellung der in der Arbeit verwendeten Formfaktoren $P(q)$. Abkürzungen: q (Streuvektor, Gl. 7.8); R_g (Trägheitsradius, Gl. 7.9)

Gauss Knäuel [77]

$$P(q) = \frac{2}{q^4 R_g^4} \left[\exp(-q^2 R_g^2) - (1 - q^2 R_g^2) \right]$$

geweitetes Knäuel [81, 82]

$$P(q) = \frac{1,409}{(q^2 R_g^2)^{0,833}} - \frac{0,6273}{(q^2 R_g^2)^{1,667}} \quad \text{für} \quad q^2 R_g^2 > 5$$

Ring [85]

$$P(q) = \frac{1}{x} \exp(x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \quad \text{mit} \quad x = \frac{qR_g}{2}$$

Kugel [78]

$$P(q) = \frac{9}{(qR_g)^6} (\sin(qR_g) - qR_g \cos(qR_g))^2$$

Stab [79]

$$P(q) = \frac{2}{qL} \int_0^{qL} \frac{\sin(t)}{t} dt - \frac{(\sin(\frac{qL}{2}))^2}{(\frac{qL}{2})^2} \quad L: \text{Stablänge}$$

regelmäßiger Stern [83, 84]

$$P(q) = \frac{2}{fV^2} \left[V - (1 - \exp(-V)) + \frac{f-1}{2} (1 - \exp(-V))^2 \right]$$

$$\text{mit} \quad V = \frac{f}{3f-2} q^2 R_g^2 \quad f: \text{Anzahl der Arme}$$

Literaturverzeichnis

- [1] R. Tuinier und C. G. deKruif. *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 9296
- [2] N. L. Abbott, D. Blankschtein und T. A. Hatton. *Macromol.*, **25**, (1992), 5192
- [3] H. Walter und D. E. Brooks. *FEBS Letters*, **361**, (1995), 135
- [4] S. Asakura und F. Oosawa. *J. Chem. Phys.*, **22**, (1954), 1255
- [5] S. Asakura und F. Oosawa. *J. Polym. Sci.*, **33**, (1958), 183
- [6] T. Odijk. *Physica A*, **278**, (2000), 347
- [7] P. van der Schoot. *Macromol.*, **31**, (1998), 4635
- [8] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade und J. N. Winn. *Photonic Crystals*. Princeton University Press (1995)
- [9] C. Y. Lin und S. L. Rosen. *J. Polym. Sci. Pol. Phys. Ed.*, **20**, (1982), 1497
- [10] N. Numasawa, K. Kuwamoto und T. Nose. *Macromol.*, **19**, (1986), 2593
- [11] M. Husein, E. Rodil und J. Vera. *Langmuir*, **198**, (2003), 467
- [12] I. Markovic, R. H. Ottewill, D. J. Cebula, I. Field und J. F. Marsh. *CPS*, **262**, (1984), 648
- [13] S. Sacanna, G. H. Koenderink und A. P. Philipse. *Langmuir*, **20**, (2004), 8398
- [14] G. H. Koenderink, S. Sacanna, C. Pathmamanoharan, M. Rasa und P. Philipse. *Langmuir*, **17**, (2001), 6086
- [15] D. Azinovic, J. Cai, C. Eggs, H. König, H. C. Marsmann und S. Veprek. *J. Luminescence*, **97**, (2002), 40
- [16] U. Dittmar. *Funktionalisierte Silsesquioxane*. Dissertation, Universität Paderborn (1993)
- [17] U. Dittmar, B. J. Hendan, U. Flörke und H. C. Marsmann. *J. Organomet. Chem.*, **489**, (1995), 185

- [18] H. Mori, A. H. E. Müller und J. E. Klee. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 3712
- [19] H. Mori, M. G. Lanzendörfer, A. H. E. Müller und J. E. Klee. *Macromol.*, **37**, (2004), 5228
- [20] H. Mori, M. G. Lanzendörfer, A. H. E. Müller und J. E. Klee. *Langmuir*, **20**, (2004), 1934
- [21] N. Jungmann, M. Schmidt und M. Maskos. *Macromol.*, **34**, (2001), 8347
- [22] N. Jungmann, M. Schmidt und M. Maskos. *Macromol.*, **35**, (2002), 6851
- [23] F. Baumann, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth und M. Schmidt. *Macromol.*, **30**, (1997), 7568
- [24] M. Antonietti, W. Bremser, D. Müschenborn, C. Rosenauer und B. Schupp. *Macromol.*, **24**, (1991), 6636
- [25] F. Candau. *Polymerization in Microemulsions. Polymerization in organized Media.* Gordon and Breach Sci. Publ. (1992)
- [26] M. S. El-Aasser, J. S. Guo und J. W. Vanderhoff. *J. Polym. Sci. A*, **27**, (1989), 691
- [27] K. Hiltrop. *Lyotropic Liquid Crystals. Liquid Crystals.* Steinkopf und Springer, Darmstadt-New York (1994)
- [28] C. Wu. *Macromol.*, **27**, (1994), 7099
- [29] C. Wu. *Macromol.*, **27**, (1994), 298
- [30] T. Kramer. *Optische Untersuchungen an Polymer-Kolloid-Gemischen.* Diplomarbeit, Universität Paderborn (2002)
- [31] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn. *J. Col. Interf. Sci.*, **26**, (1968), 62
- [32] A. K. van Helden und A. Vrij. *J. Col. Interf. Sci.*, **76**, (1980), 418
- [33] A. K. van Helden, W. J. Jansen und A. Vrij. *J. Col. Interf. Sci.*, **81**, (1981), 354
- [34] A. Vrij. *Pure and Appl. Chem.*, **48**, (1976), 471
- [35] B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.*, **16**, (1948), 1093
- [36] D. E. Koppel. *J. Chem. Phys.*, **57**, (1972), 4818
- [37] S. W. Provencher. *Comp. Phys.*, **272**, (1982), 13 und 229
- [38] A. Einstein. *Ann. Phys. Leipzig*, **17**, (1905), 549

- [39] W. Burchard, M. Schmidt und W. H. Stockmayer. *Macromol.*, **13**, (1980), 1265
- [40] O. Kratky und G. Porod. *J. Colloid. Sci.*, **4**, (1949), 35
- [41] I. A. Katime, P. M. Sasia und B. Eguia. *Eur. Polym. J.*, **24**, (1988), 1159
- [42] I. A. Katime, R. Valenciano und J. M. Tejon. *Eur. Polym. J.*, **15**, (1979), 261
- [43] B. Chu und D. Wu. *Macromol.*, **20**, (1987), 1606
- [44] F. T. Wall, J. W. Drenan, M. R. Hatfield und C. L. Painter. *J. Chem. Phys.*, **19**, (1951), 585
- [45] H. Utiyama, K. Takenaka und M. Kurata. *Macromol.*, **7**, (1974), 515
- [46] Y. Zhang, M. Xiang, M. Jiang und C. Wu. *Macromol.*, **30**, (1997), 2035
- [47] J. Brandrup. *Polymer Handbook*. John Wiley, New York, 3te Auflage (1996)
- [48] T. Eckert und E. Bartsch. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, (2002), 125701 1
- [49] D. N. Pinder, T. Vellni und J. A. Lewis. *J. Molec. Struct.*, **383(1-3)**, (1996), 107
- [50] C. Konak und J. Podesva. *Macromol.*, **24**, (1991), 6502
- [51] B. Chu, D. Q. Wu und G. M. Liang. *Macromol.*, **19**, (1986), 2665
- [52] L. Giebel, R. Borsali, F. E. W. und M. Benmouna. *Macromol.*, **25**, (1992), 4378
- [53] M. S. Kent, M. Tirell und T. P. Lodge. *Polymer*, **32**, (1991), 314
- [54] E. J. Amis, D. F. Hodgson und W. Wu. *J. Polym. Sci. Part B*, **31**, (1993), 2049
- [55] J. W. Klein und C. Cohen. *Polym.*, **34**, (1993), 4186
- [56] T. C. Schunk und T. E. Long. *J. Chromatogr. A*, **692**, (1995), 221
- [57] A. P. Philipse und A. Vrij. *J. Col. Interf. Sci.*, **128**, (1989), 121
- [58] W. Härtel und X. Zhang-Heider. *J. Col. Interf. Sci.*, **185**, (1997), 398
- [59] G. Lindenblatt, W. Schärtl, T. Pakula und M. Schmidt. *Macromol.*, **33**, (2000), 9340
- [60] P. G. deGennes. *C. R. Acad. Sci. B*, **288**, (1979), 359
- [61] E. Eisenriegler. *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 5091
- [62] R. P. Sear. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), 4696
- [63] R. P. Sear. *Phys. Rev. E*, **66**, (2002), 051401

- [64] R. P. Sear und D. Frenkel. *Phys. Rev. E*, **55**, (1997), 1677
- [65] R. P. Sear. *Phys. Rev. E*, **56**, (1997), 4463
- [66] A. Johner, J. F. Joanny, D. S. Orrite und J. B. Avalos. *Europhys. Lett.*, **56**, (2001), 549
- [67] P. G. Bolhuis, E. J. Meijer und A. A. Luis. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, (2003), 068304
- [68] R. Tuinier, J. K. G. Dhont und C. G. deKruif. *Langmuir*, **16**, (2000), 1497
- [69] R. P. Sear. *Phys. Rev. E*, **58**, (1998), 724
- [70] W. C. K. Poon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, (2002), R859
- [71] R. Tuinier, J. Rieger und C. G. deKruif. *Advanc. Col. Interf. Sci.*, **103**, (2003), 1
- [72] M. Fuchs und K. S. Schweizer. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, (2002), R239
- [73] G. C. Berry. *J. Chem. Phys.*, **44**, (1966), 4550
- [74] A. Einstein. *Ann. Physik*, **34**, (1911), 591
- [75] W. Knappe und H. Lange. *Kolloid Zeitschrift*, **179**, (1961), 97
- [76] W. H. Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **18**, (1950), 58
- [77] P. Debye. *J. Chem. Phys.*, **14**, (1946), 636
- [78] L. Rayleigh. *Proc. R. Soc.*, **A90**, (1914), 219
- [79] T. Neugebauer. *Ann. Phys.*, **42**, (1943), 509
- [80] M. Rawiso, R. Duplessix und C. Picot. *Macromol.*, **20**, (1987), 630
- [81] D. McIntyre, J. Mazur und A. M. Wims. *J. Chem. Phys.*, **49**, (1968), 2887
- [82] J. Mazur, D. McIntyre und A. M. Wims. *J. Chem. Phys.*, **49**, (1968), 2896
- [83] H. Benoit. *J. Polym. Sci.*, **11**, (1953), 507
- [84] W. Burchard. *Macromol.*, **7**, (1974), 841
- [85] W. Burchard und K. Huber. *Theory of Macromolecular Rings*. Large Ring Molecules. John Wiley and Sons, J.A. Semlyen Auflage (1996)
- [86] E. F. Casassa. *J. Polym. Sci. A*, **3**, (1965), 605
- [87] W. Burchard. *Macromol.*, **10**, (1977), 919
- [88] P. Richmond und M. Lal. *Chem. Phys. Lett.*, **24**, (1974), 594

- [89] A. P. Gast, C. K. Hall und W. B. Russel. *J. Col. Interf. Sci.*, **96**, (1983), 251
- [90] A. P. Gast, W. B. Russel und C. K. Hall. *J. Col. Interf. Sci.*, **109**, (1985), 161
- [91] H. N. W. Lekkerkerker, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, A. Stroobants und P. B. Warren. *Europhys. Lett.*, **20**, (1992), 559
- [92] S. Ramakrishnan, M. Fuchs, K. S. Schweizer und C. F. Zukoski. *Langmuir*, **18**, (2002), 1082
- [93] S. Ramakrishnan, M. Fuchs, K. S. Schweizer und C. F. Zukoski. *J. Chem. Phys.*, **116**, (2002), 2201
- [94] A. George und W. W. Wilson. *Acta Cryst. D*, **50**, (1994), 361
- [95] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, New York (1965)
- [96] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim (1996)
- [97] A. M. Kulkarni, A. P. Chatterjee, K. S. Schweizer und C. F. Zukoski. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, (1999), 4554
- [98] R. Tuinier, G. A. Vliegenthart und H. N. W. Lekkerkerker. *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 10768
- [99] A. E. Saunders und B. A. Korgel. *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 16738
- [100] B. L. Neal, D. Asthagiri, O. D. Velev, A. M. Lenhoff und E. W. Kaler. *J. Cryst. Growth*, **196**, (1999), 377
- [101] D. F. Rosenbaum und C. F. Zukoski. *J. Cryst. Growth*, **169**, (1996), 752
- [102] M. L. Kurnaz und J. V. Maher. *Phys. Rev. E*, **51**, (1995), 5916
- [103] M. L. Kurnaz und J. V. Maher. *Phys. Rev. E*, **55**, (1997), 572
- [104] P. Tong, T. A. Witten, J. S. Huang und L. J. Fetters. *J. Phys. France*, **51**, (1990), 2813
- [105] X. Ye, T. Narayanan, P. Tong, J. S. Huang, M. Y. Lin, B. L. Carvalho und L. J. Fetters. *Phys. Rev. E*, **54**, (1996), 6500
- [106] P. Munk und M. Tian. *Polymer*, **36**, (1995), 1975
- [107] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov und C. M. Sotomayor-Torres. *Polym. Preprints*, **41**, (2000), 810

- [108] B. Chu. *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*. Academic Press, London (1994)
- [109] W. Brown. *Light Scattering: Principles and Development*. Clarendon Press, Oxford (1996)
- [110] P. Kratochvil. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*. Elsevier, Amsterdam (1987)
- [111] M. B. Huglin. *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic Press, London (1972)
- [112] A. Einstein. *Ann. Physik*, **33**, (1910), 1275
- [113] M. Smoluchowski. *Ann. Physik*, **25**, (1908), 205
- [114] ALV 5000 Reference Manual Addition for Static Light Scattering. 1.3 (7/1994)
- [115] A. Guinier und G. Fournet. *Small Angle Scattering of X-Rays*. Wiley-VCH, New-York (1955)
- [116] C. Gerthsen und H. Vogel. *Physik*. Springer, Berlin (1993)
- [117] B. Berne und R. Pecora. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Dover Publications, Mineola (2000)
- [118] M. Kendall. *Kendall's Advanced Theory of Statistics: Moments and Cumulants, Band 1 von Distribution Theory*. Charles Griffin, London, 5te Auflage
- [119] C. D. Cantrell. *Phys. Rev. A*, **1**, (1970), 672
- [120] W. H. Stockmayer. *Pure Appl. Chem.*, **54**, (1982), 407
- [121] W. H. Stockmayer. *Macromol.*, **17**, (1984), 509
- [122] H. Yamakawa. *Modern Theorie of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York (1971)
- [123] A. Z. Akcasu, M. Benmouna und C. C. Han. *Polymer*, **21**, (1980), 866
- [124] B. Hofmann. *Regularization for Applied Inverse and Ill-Posed Problems*. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1986)
- [125] ALV Laservertriebsgesellschaft mbH, ALV-5000 Multiple Tau Digital Correlator Reference Manual
- [126] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 74. Auflage (1993-1994)

- [127] J. Hollmann. *Konformation von Polyelektrolyten in verdünnter salzärmer Lösung*. Diplomarbeit, Universität Paderborn (2003)
- [128] P. G. deGennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca NY (1979)
- [129] M. Bee. *Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science*. Bristol (1988)
- [130] P. Lindner. *Neutrons, X-rays and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier, Amsterdam (2002), 23
- [131] R. Schweins. *Gestaltsänderungen gelöster anionischer Polyacrylatketten in Gegenwart von Erdalkaliionen*. Dissertation, Universität Paderborn (2002)
- [132] R. E. Ghosh, S. U. Egelhaaf und A. R. Rennie. *A Computing Guide for Small-Angle Scattering Experiments*. ILL, Grenoble (2000)
- [133] M. Jakubith. *Grundoperationen der chemischen Reaktionstechnik*. Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [134] *Kleines Handbuch des scannenden Refraktometers*. Nanofilm Technologie GmbH
- [135] C. Roos. *Edelmetallbeladene Polyorganosiloxane*. Dissertation, Universität Mainz (1999)
- [136] M. Sinemus. *Darstellung und Charakterisierung von Mikrolatices aus Polystyrol*. Diplomarbeit, Universität Paderborn (2001)
- [137] R. D. Badley, W. T. Ford, F. J. McEnroe und R. A. Assink. *Langmuir*, **6**, (1990), 792
- [138] T. Matsoukas und E. Gulari. *J. Col. Interf. Sci.*, **124**, (1988), 252
- [139] P. Lindner. *J. Appl. Cryst.*, **33**, (2000), 807
- [140] *Landolt-Börnstein*, Band III von 38A. Springer, Berlin

Veröffentlichungen

Folgende Artikel wurden in Fachzeitschriften veröffentlicht:

- Flörke, U.; Röder, T.; Kramer, T.
Methyl 4-oxahepta-1,6-diene-2,6-dicarboxylate.
Acta Chrystallographica, **2002**, E58, o1343.
Die durch Röntgenbeugung bestimmte Kristallstruktur der oben genannten Verbindung wird beschrieben. Bei der Substanz handelt es sich um einen in Polymerisationen eingesetzten Vernetzer mit 2 Acrylateinheiten. Hervorzuheben ist, dass die Vernetzung hier nicht über die Estergruppen hinweg geht, und so eine gewisse Stabilität gegen Säuren und Basen erzeugt wird. Die Kristalle entstehen nach Entfernen des Lösemittels aus der säulenchromatographischen Reinigung.
- Röder, T.; Kramer, T.; Huber, K.; Kitzrow, H.-S.
Preparation of Positively and Negatively Charged Organic Colloids from a single Precursor.
Macromolecular Chemistry and Physics, **2003**, 204, 2204.
Die Synthese von geladenen Partikeln beider Vorzeichen ausgehend von einem Neutralpartikel wird präsentiert. Hierzu wird die tensidfreie Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat genutzt, der ein ebenfalls auf Acrylat basierendes funktionalisiertes Comonomer zugesetzt wird. Das Comonomer enthält eine Bromfunktionalität, die mit NMe₃ zu positiven und mit Na₂SO₃ zu negativen Substituenten reagiert. Weiter wird gezeigt, wie sich die geladenen Partikel in Lösung verhalten und wie die Ladungsdichte gezielt in der Synthese gesteuert werden kann.
- Kramer, T.; Röder, T.
Oxidation of Thiols with Dinitrogen Tetroxide.
Synthetic Communications, **2004**, 34(2), 287.
N₂O₄ wird zur Oxidation von Thiolen zu Sulfonsäuren eingesetzt. Vorteile gegenüber klassischen Methoden wie KMnO₄ sind, dass keine Nebenprodukte entfernt werden müssen, und dass unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet werden kann. Die untersuchten Substanzen sind Ester von ω -Thioalkoholen, deren Synthesen ebenfalls beschrieben werden.
- Kramer, T.; Scholz, S.; Maskos, M.; Huber, K.
Colloid-Polymer Mixtures in Solution with Refractive Index Matched Acrylate Colloids.
Journal of Colloid and Interface Science, **2004**, 279, 447.
Große lineare Polymerketten in verdünnter Lösung werden in Gegenwart von konzentrierten Kolloidlösungen mittels Lichtstreuung untersucht. Eine Voraussetzung zum Gelingen der Experimente ist eine möglichst optimale Isorefraktivität der Kolloide zum Lösungsmittel zu erreichen.

chen. Daher werden verschiedene Kolloide unter diesem Aspekt untersucht, wobei Lösungsmittel, Lösungsmittelzusammensetzungen und die Messtemperaturen variiert werden. Die untersuchten Kolloide sind chemisch sehr unterschiedlich, so werden verschiedene Acrylat-, Polystyrol- und auf SiO-basierende Kolloide untereinander verglichen. In den für Lichtstreumessungen am besten geeigneten Systemen werden Messungen von großen Polymerketten bei verschiedenen Kolloidgehalten präsentiert. Bis zu 2,5 Gew.-% Kolloidanteil zeigt sich dabei keine Veränderung der Kettenstruktur.

- Röder, T.; Kramer, T.

Esters of ω -Bromo Alcohols and their Corresponding Quaternary Ammonium Salts.
Synthetic Communications, **2004**, 34(20), 3645.

Die Synthese von Estern aus ω -Bromalkoholen und Isobuttersäure bzw. Adipinsäure wird vorgestellt. Anschließende Umsetzung mit Trimethylamin führt zu den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen.

- Flörke, U.; Röder, T.; Kramer, T.

3-(Isobutyryloxy)propanaminium bromide.
Acta Chrystallographica, **2004**, E60, o2007.

Die Kristallstruktur der oben angegebenen Verbindung wird beschrieben. Die Kristallisation gelingt aus Acetonitril.

- Kramer, T.; Schweins, R.; Huber, K.

Silsesquioxane Molecules and Polystyrene Chains as a Model System for Colloid-Polymer Mixtures in the Protein Limit.

Macromolecules, **2005**, 38, 151.

Das Verhalten von großen Polystyrolketten wird in Gegenwart von unterschiedlich hohen Silsesquioxankonzentrationen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Als Messmethoden werden Viskosität, statische und dynamische Lichtstreuung und Neutronenstreuung angewendet. Einer der beiden Lösungsmittel stellt ein isorefraktives System für Silsesquioxane dar, so dass ungestört Lichtstremessungen durchgeführt werden können. Des Weiteren wird das Phasenverhalten in einem guten- und einem Θ -Lösungsmittel für PS in Gegenwart der Silsesquioxane untersucht. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Neutronenkleinwinkelstreuung, deuten die Ergebnisse auf eine Verdrängung der Silsesquioxanmoleküle aus der Polymerkettendomäne hin. Die Kettendimension schrumpft bei Zugabe von Silsesquioxanmolekülen.

- Kramer, T.; Röder, T.; Huber, K.; Kitzrow, H.-S.
Surface Modification of Epoxy-Functionalized Acrylate Colloids.
Polymers for Advanced Technologies, **2005**, *16*, 38.
Der tensidfreien Emulsionspolymerisation vom Methylmethacrylat wird ein epoxyfunktionalisiertes Comonomer beigegeben, so dass die resultierenden Kugeln weitere Reaktionen eingehen können. Über NMR-Spektroskopie wird das Vorhandensein von Epoxygruppen nachgewiesen. Durch einen nucleophilen Angriff von Aminen und Thiolen kann das Epoxid geöffnet werden, wobei das Molekül kovalent an die Kugeloberfläche gebunden wird. Dies wird mit Hilfe der sehr sensitiven ^{19}F -NMR Spektroskopie bestätigt. Das Verfahren wird angewendet, um Farbstoffe auf die Oberfläche zu binden, und um das Analytikreagenz für den Nitrit-Nachweis α -Naphthylamin zu immobilisieren.

Posterbeiträge

- Makromolekulares Kolloquium, 27.02 - 01.03.2003, Freiburg i. Br.