

Struktur und elastische Eigenschaften lyotroper Mesophasen von Blockcopolymeren unter dem Einfluss kationischer Tenside

vorgelegt von
Dipl.-Chem.
Holger Egger
aus Bergisch Gladbach

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Schumann
Berichter: Prof. Dr. G. H. Findenegg
Berichter: Prof. Dr. J. Kötz

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Oktober 2003

Berlin 2003
D 83

Abstract

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von kationischen Tensiden des Typs n -Alkyltrimethylammoniumbromid (C_n TAB) auf das Aggregationsverhalten nichtionischer Blockcopolymersysteme des Typs Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO) vor allem mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Gefrierbruchelektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurden zum einen die resultierenden Mikrostrukturen der verschiedenen entstehenden Phasen und zum anderen die elastischen Eigenschaften dieser gemischten Systeme betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe des Tensids in allen Fällen die Eigenschaften des amphiphilen Films deutlich beeinflusst. Auf Grund der Änderung der Grenzflächenkrümmung konnten mehrere Phasen unterschiedlicher Mikrostrukturen beobachtet werden. Im Fall der hexagonalen Phase von P65 (EO_{19} - PO_{29} - EO_{19}) in Wasser erzeugt die Zugabe von C_{12} TAB durch Erhöhung der effektiven Grenzflächenkrümmung einen Übergang in eine isotrope, bikontinuierliche Phase. Des Weiteren wurden die inversen System von P105 (EO_{37} - PO_{58} - EO_{37}) bzw. P85 (EO_{26} - PO_{40} - EO_{26}) mit *o*-Xylol, Wasser und C_8 TAB bei einem Öl-zu-Wasser-Verhältnis von 13 : 1 ausführlich studiert. Da wie erwartet die Tensidzugabe die absolute Grenzflächenkrümmung erniedrigt, konnte in den hier betrachteten Systemen ein reiches Phasenverhalten in Abhängigkeit der Tensidkonzentration gefunden werden. Untersuchungen zum Phasenverhalten inverser konzentrierter Blockcopolymer-Tensid-Systeme gibt es in der Literatur bis jetzt keine. Neben der invers mizellaren Phase gibt es im System mit P105 zwei Mikrostrukturen, welche bisher noch in keinem anderen System beschrieben wurden. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die lamellare Phase, welche bei ausreichender Tensidkonzentration entsteht. So konnte ein detailliertes Bild der Struktur auf molekularer Ebene in Abhängigkeit der Zusammensetzung aufgestellt werden. Der Schichtabstand d beträgt 11 – 14 nm, die Dicke der Doppelschicht ca. 4 – 5 nm mit einer inneren wässrigen Schicht von ungefähr 1 nm. Der effektive Kopfgruppenplatzbedarf eines Polymermoleküls wurde zu 1 – 3 nm² bestimmt. Weiterhin konnten mit Hilfe der Kombination aus statischen (Röntgenkleinwinkelstreuung) und dynamischen Messmethoden (Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie) das erste Mal elastische Eigenschaften solcher polymer-konzentrierter Membranen bestimmt werden. So konnte gezeigt werden, dass bei der lamellaren Phase die Elastizitätskonstanten hauptsächlich von der Tensidkonzentration abhängig sind. Mit steigender Tensidkonzentration sinkt der mittlere Elastizitätsmodul κ deutlich von ca. $8 k_B T$ auf $3 k_B T$, simultan steigt jedoch der Kompressionsmodul $\bar{B}$ noch stärker an.

Abstract

The influence of cationic surfactants of the *n*-alkyl trimethylammonium bromide (C_n TAB) type on the aggregation behaviour of nonionic tri-block-copolymers of the poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) type was examined particularly by means of small angle X-ray scattering (SAXS) and freeze fracture electron microscopy. The microstructure of the different phases as well as the elastic properties of the mixed systems were analyzed. It is demonstrated that the properties of the block-copolymer film are influenced, in a pronounced way, by the addition of surfactants. Several phases with different microstructures could be observed. In the case of the aqueous hexagonal phase of P65 (EO_{19} - PO_{29} - EO_{19}), the addition of C_{12} TAB induces a transition to an isotropic bicontinuous phase which is attributed to the increasing effective internal curvature. Furthermore, the oil-rich region of P105 (EO_{37} - PO_{58} - EO_{37}) and P85 (EO_{26} - PO_{40} - EO_{26}) systems respectively with *o*-xylene, water, and C_8 TAB at an oil-to-water mass-ratio of 13 : 1 was studied extensively. As expected the absolute curvature decreases upon addition of surfactant. A rich phase behaviour could be observed in dependence on the surfactant concentration. Investigations concerning the phase behaviour of inverse concentrated block-copolymer – surfactant-systems could not be found in the literature yet. Beside the inverse micellar phase, two more microstructures exist in the system with P105, which have not been described in any other system yet. The investigations focused on the lamellar phase, which is stable at sufficient surfactant concentration. Thus a detailed picture of the structure on a molecular scale could be drawn in dependence of the composition. The repeating distance d lies between 11 – 14 nm, the thickness of the bilayers between 4 – 5 nm including a thin inner aqueous layer of about 1 nm. The effective head group area of one polymer molecule was determined to be 1 – 3 nm². Furthermore, the combination of static (SAXS) and dynamic measurements (neutron-spin echo spectroscopy, NSE) allowed the determination of elastic properties of the polymer-concentrated membranes for the first time. It could be demonstrated that the elastic properties of the lamellar phase depend mainly on the surfactant concentration. With increasing surfactant concentration the bending elasticity modulus κ decreases distinctly from approximately $8 k_B T$ up to $3 k_B T$, whereas simultaneously the compression modulus $\overline{B}$ increases in an even more pronounced way.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Amphiphile Blockcopolymersysteme	5
2.1.1	Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Aggregationsverhaltens	5
2.1.2	Aggregationsverhalten von amphiphilen Blockcopolymeren .	8
2.1.2.1	Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Blockcopolymere	10
2.1.3	Blockcopolymer / Tensid-Mischsysteme	13
2.1.4	Amphiphile Filme	14
2.1.4.1	Membrandynamik	16
2.1.4.2	Wechselwirkungen zwischen Membranen	18
2.1.4.3	Dynamik amphiphiler Membranen mehrerer Komponenten	20
2.2	Untersuchung von Strukturen mittels Streuverfahren	21
2.2.1	Statische Kleinwinkelstreuung	21
2.2.1.1	Form- und Strukturfaktor	23
2.2.2	Streuung an konzentrierten Amphiphilsystemen	25
2.2.2.1	Dynamische Eigenschaften der lamellaren Phase . .	27
2.2.3	Dynamische Streumethoden	29
2.2.3.1	Neutronen-Spinecho	29
2.2.3.2	Dynamische Messungen an Membranen	31
2.2.3.3	DeGennes-narrowing	33

3	Experimenteller Teil	35
3.1	Verwendete Chemikalien	35
3.2	Probenpräparation	36
3.3	Phasenverhalten	36
3.4	Untersuchungsmethoden	37
4	Ergebnisse	43
4.1	System P65/Wasser/C ₁₂ TAB	44
4.1.1	Einfluss durch Tensidzugabe	45
4.1.2	Temperaturabhängigkeit der hexagonalen Phase	47
4.1.3	Präparationsbedingungen	51
4.2	System P105/ <i>o</i> -Xylol/Wasser/C ₈ TAB	52
4.2.1	Invers mizellare Phase	55
4.2.2	Gel-Phase	56
4.2.3	Isotrope, flüssige Phase	58
4.2.4	Lamellare Phase	61
4.2.4.1	Aufbau der Membran	64
4.2.4.2	Elastische Eigenschaften der Membran aus statischen Messungen	80
4.2.4.3	Direkte Messung der Membran-Dynamik	90
4.2.5	Bikontinuierliche Phase	104
4.3	System P105/ <i>o</i> -Xylol/Wasser/C ₁₄ TAB	104
4.4	System P85/ <i>o</i> -Xylol/Wasser/C ₈ TAB	106
4.4.1	Lamellare und L ₃ Phase	107
5	Zusammenfassung	115
	Symbolliste	118
	Literaturverzeichnis	122
A	Anhang	131
A.1	Phasendiagramme im verdünnten Bereich	131
A.2	Auswertung der NSE-Kurven mit nur einer gestreckten Exponen- tialfunktion	135
A.3	NSE-Kurven aller Streuvektorbeträge	136

1 Einleitung

Blockcopolymere sind Moleküle, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomerketten aufgebaut sind. In selektiven Lösungsmitteln zeigen diese Moleküle ein reiches Phasenverhalten, welches dem niedermolekularen Tenside vergleichbar ist [1–3]. Im Prinzip sind alle möglichen Polymer/Lösungsmittel-Kombinationen denkbar, von besonderem Interesse sind jedoch solche Blockcopolymere, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Block enthalten. So können ganz analog sowohl reine mizellare Systeme (z. B. sphärische, zylindrische oder wurmförmige Mizellen [4–10]) als auch höher geordnete lyotrope Phasen (kubische, hexagonale oder lamellare Phasen [9, 11–14]) beobachtet werden. Die charakteristischen Längen dieser Systeme liegen im Bereich von 1 bis 500 nm, so dass diese Lösungen optisch meist isotrop erscheinen, obwohl ein amphiphiler Film hydrophile und hydrophobe Bereiche voneinander trennt.

Um das Phasenverhalten von Tensiden zu verstehen, sind zwei sich ergänzende Ansätze gebräuchlich. Zum einen kann man die Ausbildung der verschiedenen Strukturen über den Kopf- und Schwanzgruppenplatzbedarf der Moleküle erklären [15, 16]. Je nach Verhältnis dieser beiden Größen werden verschiedene Mizellstrukturen ausgebildet. Ist das Verhältnis ungefähr ausgeglichen, sind planare Strukturen bevorzugt; ist das Verhältnis sehr unterschiedlich, überwiegen stark gekrümmte, meist sphärische Strukturen.

Zum anderen ist für die Strukturbildung von amphiphilen Systemen die sogenannte „bending energy“ des amphiphilen Films ausschlaggebend [17]. Mit Hilfe zweier biegeelastischer Konstanten wird hierbei die Ausbildung der Strukturen in amphiphilen Systemen beschrieben.

Reine Blockcopolymersysteme können mit analogen niedermolekularen Tensidsystemen, welche schon deutlich intensiver untersucht worden sind, verglichen werden. „Rein“ bedeutet dabei im Folgenden immer ausschließlich Polymer in Lö-

sungsmittel, da in dieser Arbeit keine Eigenschaften der Polymere als Reinstoff untersucht wurden. Viele Eigenschaften der Polymersysteme sind analog zu jenen der Tensidsysteme, wie z. B. die Mizellform oder die Phasenabfolge für wässrige Systeme in Abhängigkeit von der Konzentration [4]. Andere Eigenschaften sind dagegen auch oft deutlich verschieden, wie beispielsweise die Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens oder die Fähigkeit zur Ausbildung von Mikroemulsionen ([18] und Literatur darin).

Des Weiteren ist es auch möglich, Mischsysteme aus Blockcopolymeren und Tensiden herzustellen und dadurch den Einfluss der einen Komponente auf das jeweils andere System zu untersuchen, wodurch die Wechselwirkungen bzw. der unterschiedliche Einfluss von Tensid oder Polymer besser verstanden werden kann. So gibt es eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Zugabe von Blockcopolymeren zu Tensidsystemen beschäftigen, z.B. [19, 20]. Die umgekehrte Methode, Tenside zu Blockcopolymersystemen zu geben, ist dagegen deutlich seltener beschrieben worden [21–29].

Ziel dieser Arbeit ist es gewesen, den Einfluss von ionischen niedermolekularen Tensiden auf mizellare bzw. lyotrope Phasen von Blockcopolymersystemen zu untersuchen und zu klären, ob das Konzept des Platzbedarfs, wie es bei Tensiden angewendet wird, auch auf amphiphile Blockcopolymere übertragbar ist. Des Weiteren sollte untersucht werden, wie der Zusatz von Tensiden die biegeelastischen Konstanten des amphiphilen Films der Blockcopolymersysteme beeinflusst. Im Speziellen wurden neben einigen Untersuchungen mit Wasser als einzigem Lösungsmittel hauptsächlich Mikroemulsionen der Triblockcopolymere des Typs Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO) mit Wasser und *o*-Xylol verwendet. Als Tenside dienten die *n*-Alkyltrimethylammoniumbromide und dabei hauptsächlich das *n*-Octyltrimethylammoniumbromid. Die Untersuchungen beschäftigen sich einerseits mit dem Einfluss des Tensids auf das Phasenverhalten der Blockcopolymersysteme. Dabei wurden die Auswirkungen der Zugabe eines ionischen Tensids auf die wässrige hexagonale Phase eines der Triblockcopolymere studiert sowie die Veränderungen der Mikrostrukturen inverser Mikroemulsionen in Abhängigkeit der Kettenlänge und Menge der Tenside und Polymere untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss des Tensids auf die elastischen Eigenschaften des amphiphilen Films innerhalb einer Phase betrachtet. Hier wurde das Hauptaugenmerk auf die lamellare Phase gelegt, welche sich bei ausreichend hoher Tensidkonzentration ausbildet. Mit Hilfe der Kombination aus statischen und dynamischen

Messmethoden sollten die elastischen Größen dieser Phase und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Systeme bestimmt werden, da Messungen an polymerreichen Systemen bisher noch nicht durchgeführt wurden und die elastischen Größen solcher Systeme nicht bekannt sind.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Kapitel 2 beschäftigt sich sowohl mit der Theorie der Blockcopolymer- sowie der Tensidsysteme als auch mit der Theorie der hauptsächlich verwendeten Messverfahren (Kleinwinkelstreuung und Neutronen-Spin-Echo-Experiment). In Kapitel 3 werden dann die experimentellen Methoden zur Bestimmung des Phasenverhaltens, sowie die verwendeten Messverfahren im Speziellen kurz erläutert. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen dargestellt. Diese werden dann in Kapitel 5 noch einmal zusammengefasst. Im Anhang werden dann noch einige Phasendiagramme diskutiert, die für den Hauptteil der Arbeit keine entscheidende Bedeutung haben. Außerdem werden alle intermediären Streufunktionen der NSE-Messungen, welche man durch Aufteilung des Detektors in verschiedene Zonen erhält, und deren Auswertung mit nur einer gestreckten Exponentialfunktion gezeigt.

2 Theorie

2.1 Amphiphile Blockcopolymersysteme

Blockcopolymere bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Arten von Monomeren, welche blockweise zu einem Molekül polymerisiert wurden. Die größte Gruppe bilden die Diblockcopolymere (AB), welche aus genau zwei verschiedenen Blöcken bestehen. Darüber hinaus gibt es noch eine verschiedene Typen von Triblockcopolymeren (ABC, ABA); mehr als drei Blöcke sind allerdings sehr selten zu finden.

Prinzipiell kann jede Art von Polymer zur Herstellung von Blockcopolymeren verwendet werden. Im Folgenden werden aber nur amphiphile Blockcopolymere behandelt. Amphiphil bedeutet, dass sich die beiden Blöcke in ihrer Hydrophilie bzw. Hydrophobie unterscheiden. In Analogie zu den niedermolekularen Tensiden, zeigen sie in selektiven Lösungsmitteln Selbstaggregation. Selektiv heißt hier, dass das Lösungsmittel nur für einen Block ein gutes Lösemittel ist. Die gängigsten hydrophilen Polymere sind Polyethylenoxid (PEO) und Polyelektrolyte wie Polyacrylsäure (PAA), Polymethacrylsäure (PMA) und Polydiallyldimethylamminiumchlorid (DADMAC). Als hydrophobe Blöcke findet man häufig Polybutadien (PB), Polystyrol (PS), Polyethylethylen (PE) oder Polypropylenoxid (PPO). In vieler Hinsicht zeigen amphiphile Blockcopolymere analoges Verhalten zu niedermolekularen Tensiden. Ein genauerer Vergleich folgt in den nächsten Abschnitten.

2.1.1 Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Aggregationsverhaltens

Um die Aggregationsformen in selbstaggregierenden amphiphilen Systemen zu erklären, sind zwei sich ergänzende Ansätze gebräuchlich, welche für niedermoleku-

lare Tensidsysteme entwickelt worden sind:

Die Theorie von Israelachvili geht hauptsächlich von geometrischen Überlegungen aus [15, 16]. Anhand des sogenannten Packungsparameters lassen sich die bevorzugten Mizellformen bestimmen. Der Packungsparameter enthält im Wesentlichen das Verhältnis der Querschnittsflächen von hydrophobem und hydrophilem Teil des Tensids. So sind einerseits das Volumen v der hydrophoben Kohlenstoffkette und die maximale Länge der Kohlenstoffkette l_0 , sowie andererseits die optimale Grenzfläche a_0 eines Moleküls, welche durch die Kopfgruppe des Tensids bestimmt wird, entscheidend für die Form der Mizelle (s. Abb. 2.1). Je größer der Kopfgruppen-

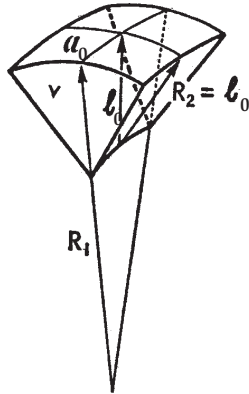


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Platzbedarfs eines amphiphilen Moleküls. v ist das Volumen und l_0 die Länge der hydrophoben Kette, a_0 die optimale Grenzfläche eines Moleküls. Das Verhältnis dieser Größen bestimmt die optimale Mizellform (aus [16]).

platzbedarf im Vergleich zum Platzbedarf der hydrophoben Kette ist, desto eher sind sphärische Strukturen bevorzugt. In echten Verhältnissen kann man dies für drei einfache Strukturen folgendermaßen ausdrücken. Für sphärische Mizellen gilt die Bedingung:

$$\frac{v}{a_0 l_0} \leq \frac{1}{3} \quad , \quad (2.1)$$

für zylindrische Mizellen:

$$\frac{1}{3} \leq \frac{v}{a_0 l_0} \leq \frac{1}{2} \quad (2.2)$$

und für flache Strukturen:

$$\frac{1}{2} \leq \frac{v}{a_0 l_0} \leq 1 \quad . \quad (2.3)$$

Auch kompliziertere Strukturen, wie beispielsweise Ellipsoide können mit diesem Ansatz beschrieben werden. Allerdings wird es dort schwieriger, da zwei verschie-

dene Mizellradien eingeführt werden müssen. Dies soll hier nicht näher beschrieben werden.

Ein zweiter wichtiger Ansatz zur Beschreibung von selbstaggregierenden Systemen basiert auf der Theorie von Helfrich [17]. Die strukturbestimmende Größe ist darin die Freie Energie F eines gekrümmten amphiphilen Films der Fläche S :

$$F = \int_S \left(\frac{1}{2} \kappa (C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \bar{\kappa} C_1 C_2 \right) dS \quad . \quad (2.4)$$

Dabei sind C_0 die spontane Krümmung und C_1 und C_2 die beiden Hauptkrümmungen des amphiphilen Films. Die beiden Hauptkrümmungen sind der reziproke Wert der Hauptkrümmungsradien r_1 bzw. r_2 (s. Abb. 2.2) und werden häufig auch zu einer mittleren Krümmung H :

$$H = \frac{1}{2}(C_1 + C_2) \quad (2.5)$$

und einer Gaußschen Krümmung K zusammengefasst:

$$K = C_1 C_2 \quad . \quad (2.6)$$

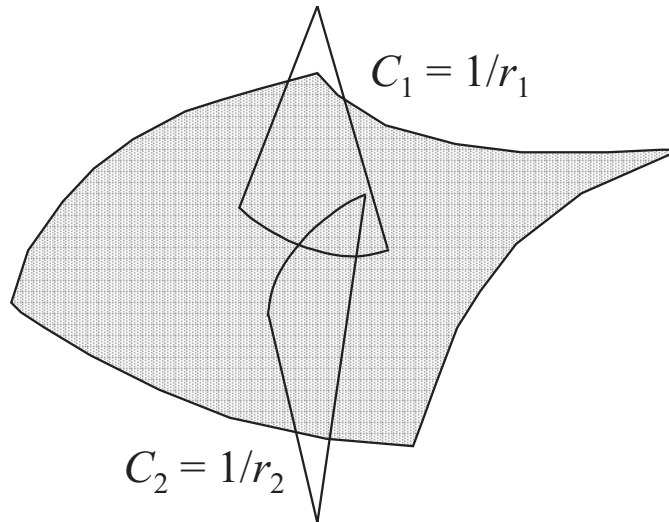


Abb. 2.2: Die Hauptkrümmungen C_1 und C_2 einer gekrümmten Membran.

Maßgebend für die Krümmungsenergie gemäß Gl. 2.1.4.3 sind die so genannten biegeelastischen Konstanten κ (mittlerer Elastizitätsmodul) und $\bar{\kappa}$ (Gaußscher Elastizitätsmodul). κ ist die Federkonstante bezüglich der Änderung der mittleren

Krümmung relativ zur spontanen Krümmung des amphiphilen Films und ist somit von entscheidender Bedeutung für die Elastizität der Membran. Vereinfachend lässt sich sagen, dass je größer κ ist, desto steifer die Membran. $\bar{\kappa}$ trägt bei Sattelpunkten des Films zur elastischen Energie bei und ist daher insbesondere bei Phasen mit bikontinuierlichen Strukturen sehr wichtig.

2.1.2 Aggregationsverhalten von amphiphilen Blockcopolymeren

Amphiphile Blockcopolymere bilden bei niedrigen Konzentration in einem selektiven Lösungsmittel Mizellstrukturen. Wasser ist das gängigste Lösungsmittel. Die CMC (kritische Mizellkonzentration) liegt dabei oft um Größenordnungen unterhalb der CMC für niedermolekulare Tenside (10^{-3} – 1 mol/l für Tenside und 10^{-9} – 10^{-4} mol/l für Blockcopolymere [30]), so dass sie meist mit den gängigen Methoden nicht bestimmt werden kann. Lange Zeit glaubte man, dass amphiphile Blockcopolymere im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden ausschließlich sphärische Mizellen ausbilden würden. Sphärische Strukturen werden zwar von Blockcopolymeren bevorzugt, aber im Laufe der Zeit ist auch eine große Anzahl von Systemen gefunden worden, in denen sie zylindrische bzw. wurmförmige Mizellstrukturen [31] sowie Vesikel [32] ausbilden. Insbesondere ionische Blockcopolymere haben die Tendenz, nicht-sphärische Strukturen auszubilden [30].

Blockcopolymermizellen sind schon auf Grund der Kettenlänge der Moleküle meist deutlich größer als Tensidmizellen. Während diese typischerweise einen Durchmesser von 2–6 nm haben [15, 33], liegen Blockcopolymermizellen typischerweise bei 10–100 nm [34]. Durch die langsamere Dynamik in Blockcopolymerensystemen ist es hier auch einfacher, metastabile Systeme herzustellen, so dass man eine Vielzahl von thermodynamisch metastabilen Aggregationsformen herstellen konnte, was mit Tensidsystemen in der Regel nicht möglich ist [35–42].

Erhöht man die Blockcopolymerkonzentration, kann man wie bei Tensidsystemen in vielen Fällen geordnete lyotrope Phasen finden; vor allem kubische, hexagonale und lamellare Phasen [30] (s. Abb. 2.3). Die lamellare Phase ist auch meist die bevorzugte Struktur in kristallinen Blockcopolymeren. Sie besteht aus Polymer-Doppelschichten, welche ggf. durch das Lösungsmittel voneinander getrennt sind. In der hexagonalen Phase sind zylindrische Mizellen in einem zweidimensionalen hexagonalen Kristall angeordnet. Die häufigsten kubischen Phasen sind einerseits

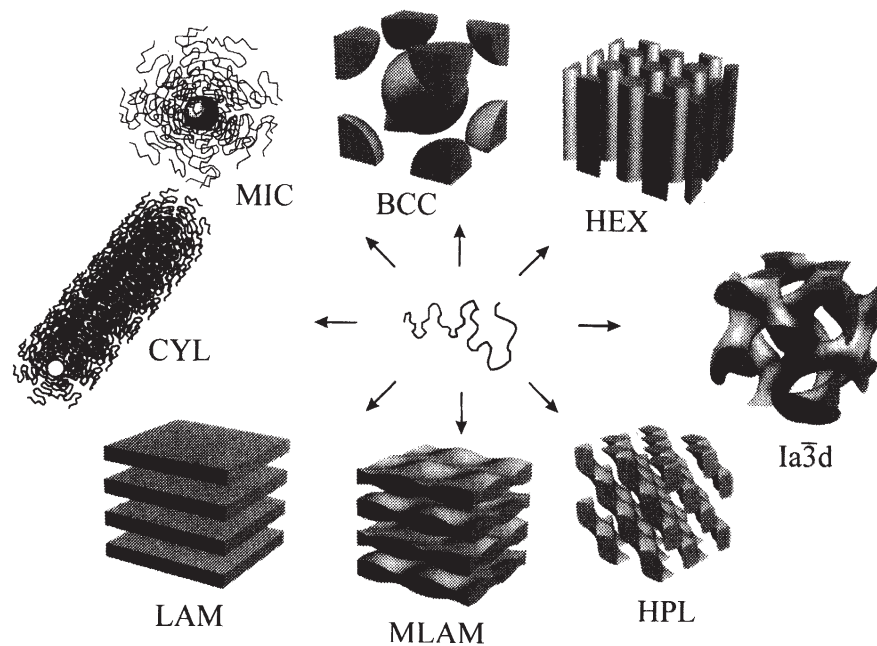


Abb. 2.3: Übliche Strukturen in amphiphilen Blockcopolymersystemen: sphärische Mizellen (MIC), zylindrische Mizellen (CYL), sphärische Mizellen in BCC-Struktur (BCC), hexagonal geordnete Zylinder (HEX), Gyroid-Struktur (Ia $\bar{3}$ d), lamellar (LAM), moduliert lamellar (MLAM) und hexagonal perforierte Schichten (HPL) (aus [30]).

eine mizellare Phase, bei der sphärische Mizellen in einer kubischen Struktur angeordnet sind, und andererseits eine bikontinuierliche kubische Struktur, bei der neben dem Lösungsmittel auch die hydrophoben Teile untereinander verbunden sind in der Art, dass die kubische Symmetrie noch erhalten bleibt.

Wie in Tensidsystemen können mit einigen amphiphilen Blockcopolymeren auch Mikroemulsionen hergestellt werden. Mikroemulsionen bestehen neben dem Amphiphil aus zwei nur geringfügig mischbaren Lösungsmitteln, von welchen jeweils eines für einen der beiden Blöcke ein gutes Lösungsmittel darstellt; meist handelt es sich um Wasser und ein mehr oder weniger hydrophobes Öl. Die Zugabe des Amphiphils steigert die gegenseitige Löslichkeit der beiden nicht mischbaren Komponenten, wobei Bereiche der wässrigen Phase von Bereichen der Ölphase durch den amphiphilen Film getrennt werden. Solche kompartimentierten Phasen bilden thermodynamisch stabile, nach außen homogene und optisch isotrope Lösungen. Die Mikrostrukturen, die sich in diesen Lösungen ausbilden, liegen im Bereich von

ca. einem bis hundert Nanometern. Der chemische Aufbau der verwendeten Tenside kann sehr unterschiedlich sein. Mikroemulsionen mit Tensiden aus der Substanzklasse der *n*-Alkylpolyglycoether (C_nE_m) oder beispielsweise des ionischen Tensids AOT sind in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht worden [43–45].

2.1.2.1 Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Blockcopolymere

Einer der wenigen Typen von Blockcopolymeren, von dem bekannt ist, dass er Mikroemulsionen bilden kann, ist die Substanzklasse der Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Blockcopolymere, wobei Polyethylenoxid der hydrophile und Polypropylenoxid der hydrophobe Block ist. Es gibt eine Reihe von verschiedenen Polymerisationsformen, wobei die Triblockform Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO, s. Abb. 2.4) am gebräuchlichsten ist. Diese Poly-

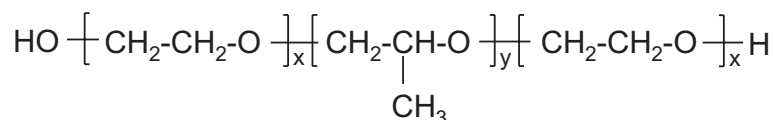


Abb. 2.4: Aufbau der Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Triblockcopolymere.

mere sind auch als technische Produkte erhältlich (unter dem Namen Pluronic von der BASF oder Poloxamers von ICI) und haben in den letzten Jahrzehnten in vielen Feldern Anwendung gefunden. Technische PEO-PPO-PEO-Blockcopolymere sind in einer breiten Palette von verschiedenen mittleren Molmassen von ca. 1900 bis ca. 14600 g/mol und verschiedenen Blocklängenverhältnissen von 10–80 Gew.-% EO-Anteil erhältlich. An dieser Stelle soll auch auf die Nomenklatur der Pluronic eingegangen werden, welche am häufigsten Verwendung findet und in dieser Arbeit benutzt wird. Die Abkürzungen für die Polymere bestehen aus einem Buchstaben (L, P oder F) und einer zwei- oder dreistelligen Zahl. Der Buchstabe kennzeichnet den „Aggregatzustand“ des Polymers; so steht L für „liquid“, P für „paste“ und F für „flakes“. Die erste Ziffer bzw. die ersten zwei Ziffern bei dreistelligen Zahlen sind ein Maß für die Masse des Polypropylenblocks. Je höher diese Zahl ist, desto länger ist der PPO-Block. Die letzte Ziffer schließlich ist ein Maß für den prozentualen Massenanteil von Polyethylenoxid im Polymer; und

zwar bedeutet beispielsweise 5, dass das Molekül aus 50 Gew.-% PEO besteht. In dieser Arbeit werden nur drei Pluronics verwendet, nämlich P65, P85, P105. Alle drei bestehen also zu 50 Gew.-% aus PEO und unterscheiden sich ausschließlich in ihrer Gesamtlänge. Auf die Nomenklatur der Poloxamere soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie in dieser Arbeit nicht verwendet wird.

Das Aggregationsverhalten von PEO-PPO-PEO-Blockcopolymeren in Wasser ist bereits sehr ausführlich untersucht worden [46]. So zeigt die Mizellbildung in wässriger Lösung neben der Abhängigkeit von der Konzentration (CMC) auch eine starke Abhängigkeit von der Temperatur (kritische Mizelltemperatur, CMT). Bei tiefen Temperaturen liegen nur Unimere vor, da dort beide Blöcke hinreichend hydrophil sind, um sich in Wasser zu lösen. Erst bei genügend hoher Temperatur werden die PPO-Blöcke hinreichend hydrophob, dass sich Mizellen ausbilden können [18]. Diese Mizellen sind im Temperaturbereich knapp über der CMT meist sphärisch, können aber bei ausreichend hoher Temperatur in zylinderförmige Aggregate übergehen [4]. Mittlerweile wurde auch versucht, das Aggregationsverhalten dieser Blockcopolymerklasse theoretisch zu beschreiben [47].

Wird die Polymerkonzentration erhöht, so findet man in Abhängigkeit des jeweiligen Polymers lyotrope Phasen. Prinzipiell können alle im letzten Abschnitt erwähnten geordneten Phasen auftreten. Für einige dieser Blockcopolymere sind die binären Phasendiagramme in Abhängigkeit von der Temperatur komplett vermessen worden (siehe z. B. [48, 49]). Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass mit steigendem EO-Anteil im Polymer die Anzahl der lyotropen Phasen steigt. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die thermische Stabilität der lyotropen Phasen von der kubischen über die hexagonale zur lamellaren Phase zunimmt.

Vergleicht man das Aggregationsverhalten dieser Blockcopolymere mit dem gut untersuchten Aggregationsverhalten niedermolekularer nichtionischer Tenside wie der *n*-Alkylethylenglycolether (C_nE_m), so finden sich einige Gemeinsamkeiten. Dies ist plausibel auf Grund des Umstandes, dass in beiden Fällen Ethylenoxid die Kopfgruppe bildet. Die generellen Charakteristika des Phasenverhaltens ähneln stark den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen. Die Unterschiede sind in den Details zu finden. So haben beispielsweise beide Substanzklassen eine temperaturabhängige CMC; jedoch ist die Temperaturabhängigkeit bei den Blockcopolymeren deutlich größer. Sie kann um Größenordnungen variieren [50, 51].

Mit einer Mischung von zwei geeigneten Lösungsmitteln können diese Blockcopolymere auch Mikroemulsionen ausbilden. Die am häufigsten verwendeten Lö-

sungsmittel sind Wasser und Xylol [52], aber auch andere hydrophobe Lösungsmittel wie beispielsweise Butanol oder Propylenglycol sind möglich [53]. Allerdings ist die Fähigkeit zur Ausbildung von Mikroemulsionen auf einen relativ engen Temperaturbereich beschränkt, in dem sich die Polymere so amphiphil verhalten, dass Wasser tatsächlich ein gutes Lösungsmittel für den PEO-Block und die Ölkomponente für den PPO-Block ist. Meist liegt dieser Bereich um Raumtemperatur. So lassen sich verschiedene mizellare Phasen sowie eine ganze Reihe von lyotropen Phasen bei konstanter Temperatur allein in Abhängigkeit von der Zusammensetzung finden. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist das System P84/Wasser/*p*-Xylol [52]. Hier wurden neun verschiedene Phasen, zwei mizellare und sieben lyotrope, bei 25 °C gefunden. Neben den „normalen“ Öl-in-Wasser (o/w) Strukturen bildet dieses Systemen auch die entsprechenden inversen (w/o) Strukturen aus, wenn der Öl-Anteil der Mischung erhöht wird. In Abbildung 2.5 ist schematisch das Phasen-

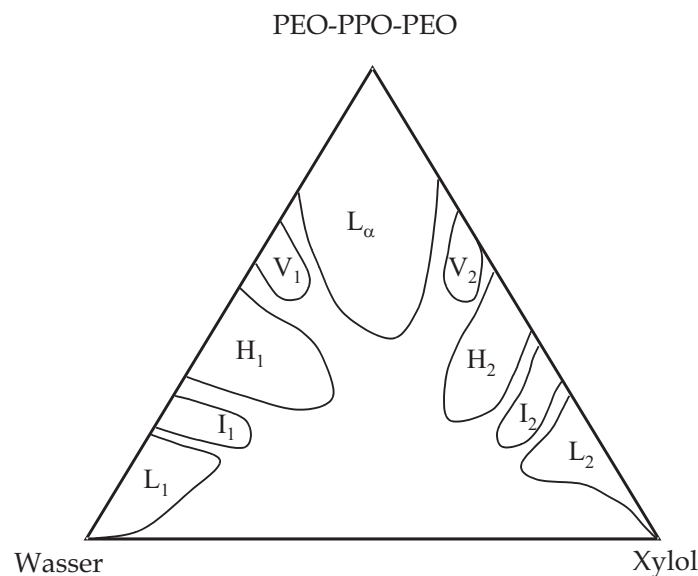


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines Systems PEO-PPO-PEO / Wasser / Xylol. Je nach Polymer können bis zu neun verschiedene Phasen vorkommen: L normale mizellare bzw. invers mizellare Phase; I kubische Phase; H hexagonale Phase; V kubisch bikontinuierliche Phase; L_α lamellare Phase. Der Index 1 kennzeichnet die normale (o/w), 2 die entsprechende inverse Phase (w/o) (nach [52]).

diagramm für ein Pluronic/Wasser/Xylol-System dargestellt, in welchem alle gängigen Phasen auftreten. Beginnend mit der mizellaren Phase auf der Wasserseite (L_1) können die mizellar kubische (I_1), die hexagonale (H_1), eine kubisch bikonti-

nuierliche (V_1) bis hin zur lammellaren Phase (L_α) ausgebildet werden. Die analoge Phasenabfolge in umgekehrter Reihenfolge kann dann auch auf der Ölseite auftreten. Dabei wird die Krümmung des amphiphilen Films von der Wasserseite, wo sie positiv ist, über die lamellare Phase mit einer mittleren Krümmung von null, bis zu den inversen Mizellen auf der Ölseite invertiert. Je nach Polymerkettenlänge können einige dieser Phasen, aber auch alle diese Phasen vorkommen, und je nach Blocklängenverhältnis ist die Phasenabfolge in Richtung Wasser- oder in Richtung Ölseite verschoben. Die Phasenabfolge in Abbildung 2.5 ist symmetrisch dargestellt, sowie es typisch für ein Polymer mit ausgeglichenem Blocklängenverhältnis ist. Auch für diese ternären Systeme gibt es bereits theoretische Ansätze, das Phasenverhalten zu beschreiben. Beispielsweise wurde das Phasenverhalten für das System L64/Wasser/*p*-Xylol von Xu et al. simuliert [54].

2.1.3 Blockcopolymer/Tensid-Mischsysteme

Neben reinen Blockcopolymer- bzw. Tensidsystemen ist auch die Betrachtung von wässrigen oder nichtwässrigen Blockcopolymer/Tensid-Mischsystemen von großem Interesse. Mischsysteme aus Tensiden und Polymeren sind bei vielen technischen Prozessen relevant, können aber auch als einfachere Modellsysteme für biologische Membransysteme betrachtet werden, in welchen die intermolekularen Wechselwirkungen (beispielsweise Membran-Protein-Wechselwirkungen) eine entscheidende Rolle spielen. Hierbei ist es wichtig, die Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Polymeren zu kennen, welche die Systeme deutlich beeinflussen können, was bis hin zur Bildung völlig neuer Aggregate führen kann [21].

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf Polymer/Tensid-Mischsysteme, bei denen zu Blockcopolymeraggregaten nichtionischer Polymere niedermolekulare Tenside zugegeben und deren Einflüsse studiert wurden. Auf Mischungen von Tensiden mit Homopolymeren, die sowohl experimentell (z. B. [55, 56]), als auch theoretisch [57, 58] intensiver untersucht worden sind, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die meisten Untersuchungen zu Polymer/Tensid-Mischsystemen beschränken sich auf den verdünnten Bereich, wo die Veränderung von Blockcopolymermizellen bei Zugabe eines niedermolekularen Tensides beobachtet wurde. In allen Fällen sind die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und den Tensiden stark genug, so dass sich auch tatsächlich Mischaggregate bilden. Bronstein et al. zeigten, dass

sich im Falle von wässrigen Lösungen von Polystyrol-*b*-Polyethylenoxid (PS-PEO) bei Zugabe von Natriumdodecylsulfat (SDS) bzw. Cetylpyridiniumchlorid (CPC) verschiedenen Mischaggregate ausbilden können, die sie Mischmizellen, mizellare Cluster und supermizellare Aggregate nennen [21]. Bei Polybutadien-*b*-Polyethylenoxid (PB-PEO), welches in wässrigen Lösungen bereits zylinderförmige Mizellen ausbildet, konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von ionischen Tensiden [10] sowie auch nichtionischen Tensiden [22] einen Übergang zu sphärischen Mizellen induzieren kann.

Zu den Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Triblockcopolymeren gibt es im verdünnten Bereich ebenfalls eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss niedermolekularer Tenside beschäftigen. Unabhängig von den Blocklängen des Polymers oder der Frage, welches ionische Tensid zugesetzt wird, werden immer ganz ähnliche Ergebnisse erzielt. So wird durch Tensidzugabe die Aggregationstemperatur erhöht und die Aggregate werden mit zunehmender Tensidkonzentration kleiner [23, 24]. Durch die Zugabe von Salz kann dieser Effekt auch wieder rückgängig gemacht werden [25]. Bemerkenswert ist, dass bei genügend hohen Tensidkonzentrationen die Aggregate so klein werden, dass jeweils nur noch ein Polymermolekül enthalten ist. Dieses Verhalten wurde von mehreren Gruppen gefunden [23, 26–28], wobei sie auch teilweise die Anzahl Tensidmoleküle pro Polymermolekül bestimmen konnten, welche stark von den Blocklängen des Polymers und der Art des Tensids abhängig ist. Für andere Blockcopolymere konnte die Ausbildung solcher Aggregate auch bei sehr hohen Tensidkonzentrationen nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den verdünnten Systemen gibt es nur wenige Untersuchungen, welche sich mit konzentrierten Blockcopolymerensystemen beschäftigen. Eine der wenigen existierenden Arbeiten untersucht den Einfluss von SDS auf die lyotropen Phasen von L64 in Wasser [29]. In diesem System gehen die hexagonale und die lamellare Phase bei genügend hoher Tensidkonzentration in eine isotrope Phase über, ohne vorher eine andere lyotrope Phase auszubilden.

2.1.4 Amphiphile Filme

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Beschreibungen von amphiphilen Filmen dargestellt. Insbesondere wird dabei auf amphiphile Membranen, wobei es sich um eine Doppelschicht bestehend aus zwei amphiphilen Filmen handelt,

eingegangen. Zuerst wird kurz erläutert, wie solche Systeme allgemein beschrieben werden können, und anschließend wird ein Überblick speziell für Mischsysteme aus Tensiden und Polymeren gegeben.

In Lösung trennt der amphiphile Film die hydrophilen von den hydrophoben Bereichen, wie es in Mikroemulsionen der Fall ist. Neben beispielsweise bikontinuierlichen oder vesikelförmigen Phasen, stellt die lamellare Phase die wichtigste Phase dar, da es sich hierbei um eine Stapelung von lokal flachen Schichten handelt, welche durch das bzw. die Lösungsmittel getrennt sind (siehe Abb. 2.6). Ist nur ein Lösungsmittel oder das zweite Lösungsmittel in sehr geringen Mengen vorhanden, so nennt man die amphiphilen Doppelschichten auch Membranen. Senkrecht zu

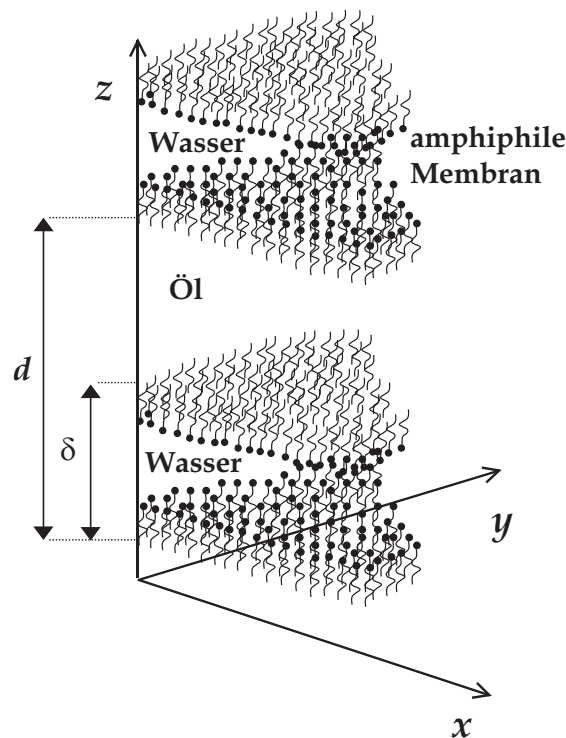


Abb. 2.6: Schematische Darstellung einer lamellaren Phase in Wasser als hydrophilem und Öl als hydrophobem Lösungsmittel. d ist der Wiederholungsabstand, δ die Membrandicke, hier für den Fall einer Öl gequollenen Phase. Die z -Richtung verläuft definitionsgemäß senkrecht zu den Lamellen, die x - und y -Richtung parallel dazu.

den Membranen der Dicke δ (im folgenden z -Richtung genannt) gibt es eine Positionsfernordnung mit dem sich wiederholenden Lamellenabstand d . Parallel dazu, innerhalb der Schichten (x - und y -Richtung) ist keine Fernordnung vorhanden und

die Moleküle können sich in diesen Richtungen bewegen (Smektische Phase des Typs A). Die lamellare Phase lässt sich prinzipiell sowohl mit Wasser als auch mit Öl quellen. Falls sie durch Ondulationswechselwirkungen stabilisiert ist, können die Lamellenabstände bis zu mehreren hundert Nanometern betragen. So wurde beispielsweise für die lamellare Phase von $C_{12}E_5$ in Wasser ein maximaler Membranabstand von 300 nm in der gequollenen Probe gemessen, im Gegensatz von 4–5 nm im ungequollenen Zustand [59]. Im ternären System SDS-Wasser-Pentanol konnten durch die Zugabe von Natriumchlorid die elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschirmt und Lamellenabstände von bis zu 100 nm stabilisiert werden [60].

2.1.4.1 Membrandynamik

Allgemein kann die Thermodynamik von Membranen über die beiden Krümmungen H und K und den Ansatz von Helfrich beschrieben werden (s. Abschnitt 2.1.1). Die thermisch angeregten Fluktuationen einer Membran werden nun als Auslenkungen u gegenüber der theoretischen Ruhelage u_0 betrachtet (s. Abb. 2.7). Diese

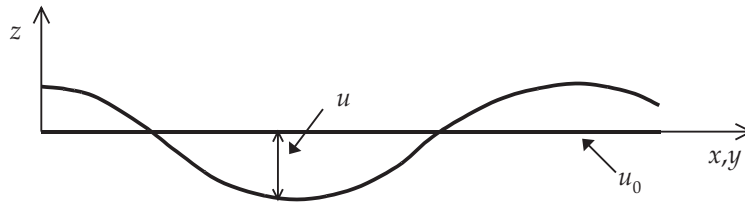


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Auslenkung u einer Membran aus ihrer theoretischen Ruhelage u_0 .

Parametrisierung einer Membran wird Monge-Darstellung genannt. Für die Hauptkrümmungen H und K ergibt sich dann [61]:

$$H = \frac{(1 + u_x^2)u_{yy} + (1 + u_y^2)u_{xx} - 2u_x u_y u_{xy}}{2\sqrt{(1 + u_x^2 + u_y^2)^2}} \quad (2.7)$$

und

$$K = \frac{u_{xx}u_{yy} - u_{xy}^2}{(1 + u_x^2 + u_y^2)^2} \quad (2.8)$$

mit $u_i = \frac{\partial u}{\partial i}$ und $u_{ij} = \frac{\partial^2 u}{\partial i \partial j}$ und $i, j = x, y$.

Falls nur kleine Auslenkungen gegenüber der Ruhelage betrachtet werden (d. h. $u_x, u_y \ll 1$), gilt näherungsweise:

$$H \approx \frac{1}{2}(u_{xx} + u_{yy}) \quad (2.9)$$

und

$$K \approx u_{xx}u_{yy} - u_{xy}^2 \quad . \quad (2.10)$$

Daraus ergibt sich für die freie Energie der Membran [62]:

$$F = \int_S \frac{1}{2} \kappa (u_{xx} + u_{yy})^2 dS \quad . \quad (2.11)$$

Die Gaußsche Krümmung K braucht auf Grund des Satzes von Gauß-Bonnet für die Berechnung der Freien Energie nicht berücksichtigt zu werden. Das heißt, dass die Elastizität einer Membran hauptsächlich durch der mittlere Elastizitätsmodul κ beschrieben wird.

Um zu einem Ausdruck für eine lamellare Phase zu kommen, muss die Beschreibung für eine einzelne Membran auf ein System von Lamellen erweitert werden. Zur Beschreibung für den nun auch in z -Richtung ausgedehnten Membranstapel, reicht der Elastizitätsmodul κ alleine nicht mehr aus. Hinzu kommt der so genannte Schichtkompressionsmodul B [63, 64] und bei genügend kleinen Auslenkungen gilt:

$$F = \int_S \frac{1}{2} B u_z^2 + \frac{1}{2} \frac{\kappa}{d} (u_{xx} + u_{yy})^2 dS \quad , \quad (2.12)$$

wobei d der Abstand zweier Membranen ist.

In Abhängigkeit von der internen Struktur mit der Dicke einer Membran δ und dem Abstand d zur nächsten Membran können drei verschiedene Kompressionsmoduln definiert werden:

B ist der Kompressionsmodul bei konstanter Konzentration, $\overline{B}$ bei konstantem chemischen Potential und χ (osmotischer Kompressionsmodul) bei konstantem Schichtabstand. Zwischen diesen Größen gilt folgende Beziehung:

$$\overline{B} = B - C^2 \chi \quad , \quad (2.13)$$

wobei C^2 eine systemabhängige Kopplungskonstante zwischen der Änderung des Schichtabstandes und der Dichtefluktuationen in der Membran ist. Der Schichtkompressionsmodul B ist mit der zweiten Ableitung der freien Energie F pro Einheitsvolumen verknüpft:

$$B = d^2 \frac{\partial^2 (F/V)}{\partial d^2} \quad (2.14)$$

und hat die Einheit einer Energie/Volumen, was einem Druck entspricht. Der Schichtkompressionsmodul sind somit genau invers definiert im Vergleich zur isothermen Kompressibilität oder ähnlichen Größen. D. h. je größer B ist, desto schlechter lässt sich der Membranstapel komprimieren.

Im Experiment ist $\bar{B}$ die wichtigste Größe, da es eine sinnvolle Annahme ist, dass das chemische Potential in einem abgeschlossenen System während einer Messung konstant bleibt. $\bar{B}$ ist im Gegensatz zu B nur von den Wechselwirkungen zwischen den Membranen abhängig.

2.1.4.2 Wechselwirkungen zwischen Membranen

Neben dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Energiebeitrag gibt es zusätzliche Beiträge auf Grund der Wechselwirkungen zwischen den Membranen, die für die Stabilität von Membransystemen ausschlaggebend sind. Die freie Wechselwirkungsenergie pro Einheitsfläche f zwischen den Membranen besteht im Wesentlichen aus vier Anteilen [65]:

$$f = f_{vdW} + f_{el} + f_{hyd} + f_{ond} \quad , \quad (2.15)$$

wobei f_{vdW} die van der Waals-Wechselwirkung, f_{el} die elektrostatische Wechselwirkung, f_{hyd} die Hydratationswechselwirkung und f_{ond} die Ondulationswechselwirkung ist.

Die van der Waals-Wechselwirkung ist eine in allen Fällen auftretende Kraft. Sie resultiert primär aus den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von Fluktuationen in der Ladungsverteilung der Elektronenhüllen der Moleküle. Allerdings sind diese resultierenden Wechselwirkungen schwach und in lamellaren Phasen mit Membranabständen von über 3-4 nm vernachlässigbar.

Die elektrostatische Wechselwirkung ist eine sehr wichtige repulsive Kraft. Sie ist vorhanden, sobald sich geladene Moleküle, wie beispielsweise ionische Tenside, in der Membran befinden. Die entsprechenden Gegenionen werden sich in dem die Membranen trennenden Lösungsmittel befinden. Die Verteilung der Gegenionen beruht auf zwei entgegengesetzten Kräften. Zum einen werden sich die Gegenionen auf Grund der Coulombkraft möglichst nahe an der Membran anlagern. Zum anderen gibt es einen entropischen Beitrag, der die Gegenionen möglichst

über einen großen Bereich gleichmäßig verteilen möchte. Der Teil der Gegenionen, der sich nicht in der Nähe der Membran aufhält, sorgt für die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen [61].

Beeinflusst werden können die elektrostatischen Wechselwirkungen durch Zugabe eines Salzes. Die zusätzlichen Ionen schirmen die vorhandenen Ladungen ab, so dass die Reichweite der Wechselwirkungen deutlich reduziert wird. Schon kleine Mengen an Salz können einen erheblichen Effekt verursachen.

Die Hydratationswechselwirkung ist eine Wechselwirkung, welche nur in wässrigen Systemen vorkommen kann. Die Wassermoleküle können sich auf Grund von Dipol-Wechselwirkungen mit den Membranmolekülen nicht beliebig um die Moleküle der Membran gruppieren. Der dadurch resultierende Entropieverlust ist der Grund für eine kurzreichweitige abstoßende Kraft. Sie ist allerdings nur bei sehr kurzen Lamellenabständen von Bedeutung. Prinzipiell kann man sich solch eine Wechselwirkung auch in anderen Lösungsmitteln vorstellen; allerdings ist in den meisten untersuchten Systemen Wasser das die Membranen trennende Lösungsmittel.

Schließlich gibt es noch die Ondulationswechselwirkungen, welche durch sterische Wechselwirkungen zustande kommen. Die Membranen fluktuieren auf Grund von thermischer Anregung. Da sie sich nicht durchdringen können, werden sie in einem Stapel von Membranen, wie er beispielsweise in einer lamellaren Phase vorliegt, in ihrer Bewegung gegenüber einer freien Membran gehindert. Dies entspricht einem Entropieverlust, welcher zu einer repulsiven Wechselwirkung führt. Helfrich gibt für diese Wechselwirkung folgenden Ausdruck an [63]:

$$f_{ond} = c_0 \frac{(k_B T)^2}{\kappa} \frac{1}{d} \quad (2.16)$$

wobei für c_0 von Helfrich $3\pi^2/128$ angegeben wird. Allerdings gibt es mittlerweile auch schon eine Reihe von weiteren Arbeiten, die verschiedene korrigierte Werte angeben [61, 66, 67]. In einem System ohne elektrostatische Kräfte ist diese langreichweitige Wechselwirkung der dominierende Beitrag. Dadurch können lamellare Phasen mit Lamellenabständen bis zu mehreren hundert Nanometer stabilisiert werden [68]. Mit diesem Einfluss der Ondulation auf die Stabilität der lamellaren Phase haben sich seither eine Reihe von Theoretikern beschäftigt [69–71].

Im Allgemeinen ist also die Stabilität der lamellaren Phase bei den meistens zu findenden Lamellenabständen von einigen Nanometern durch zwei repulsive Wech-

selwirkungen bestimmt, zum einen die elektrostatische und zum anderen die ondulatorische, was Roux et al. auch experimentell zeigen konnten [65].

2.1.4.3 Dynamik amphiphiler Membranen mehrerer Komponenten

In diesem Abschnitt werden einige Arbeiten vorgestellt, bei denen der Einfluss von mit der Membran wechselwirkenden Additiven auf amphiphile Membranen untersucht wurde.

Zum einen können die elastischen Eigenschaften von Tensidmembranen durch Zugabe eines Cotensides beeinflusst werden. Freyssingeas et al. fanden im System $C_{12}E_5$ /Hexanol/Wasser für κ den üblichen Wert von ca. $1 k_B T$ und eine leichte Temperaturabhängigkeit [72]. Durch Zusatz eines ionischen Tensides zur lamellaren Phase von $C_{12}E_5$ /Wasser konnten Schomäcker et al. ein Ansteigen von κ bis ca. $2 k_B T$ finden [68]. Taulier et al. stellten fest, dass die Zugabe eines niedermolekularen Triblockmoleküls oder weiteren Tensides zur lamellaren Phase von $C_{12}E_4$ /Dodekan/Wasser keinen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften der Membran hat, sondern dass das Triblockmolekül nur mit der Oberfläche der Membran wechselwirkt [73].

Safinya et al. fanden eine extreme Erniedrigung des Elastizitätsmoduls bei der Zugabe von verschiedenen Alkoholen (Pentanol bis Dodekanol) zur lamellaren Phase von Di-Myristoyl-Phosphatidylcholin DMPC in Wasser. Der Elastizitätsmodul der reinen lamellaren Phase beträgt in diesem Fall ungefähr $25 k_B T$. Dies ist auch einer der höchsten Werte für κ , der in der Literatur angegeben wird. Im Falle von Pentanol ist der größte Effekt, nämlich die Verringerung von κ auf ca. $1 k_B T$, zu beobachten [74]. DMPC ist im Vergleich zu Tensidmolekülen schon ein relativ großes Molekül, welches eine ziemlich steife Membran ausbildet, so dass hier durch die Zugabe von kurzen flexiblen Molekülen die Elastizität der Membran extrem beeinflusst werden kann.

Theoretische Untersuchungen von Helfrich et al. zum Einfluss von Cotensiden auf Membranen zeigen darüber hinaus, dass auch laterale Fluktuationen in der Membran einen entscheidenden Einfluss auf die Elastizitätskonstanten haben können [75]. So ist es möglich, dass unter bestimmten Bedingungen κ sogar negativ werden kann.

Des Weiteren gibt es eine Reihe von Untersuchungen, die die Wechselwirkungen von Tensiden und Polymeren in Membranen untersuchen. Jedoch beginnen alle Untersuchungen bei lamellaren Phasen von niedermolekularen Tensiden und dem

Einfluss der Zugabe kleiner Mengen des Polymers; über den umgekehrten Fall gibt es noch keine Informationen.

Die Veröffentlichungen zu diesen Tensid/Polymer-Mischsystemen beschränken sich auf drei Typen von Polymeren. Zum einen sind das die an den Seitenketten hydrophob modifizierten wasserlöslichen Polymere, wie PAA oder PEG, mit denen sich Prud'homme et al. beschäftigen [76–79]. Die Steifheit der Membran steigt dort nach Polymerzugabe erwartungsgemäß an; im Falle der lamellaren Phase von $C_{12}E_5$ /Wasser bei Zugabe von hydrophob modifizierter Polyacrylsäure (hm-PAA) auf das 1.8-fache des Elastizitätsmoduls der reinen Lösung bei einer Zugabe von 4 Gew.-% Polymer.

Die zweite Gruppe von Polymeren sind die amphiphilen Polyethylenpropylen-Polyethylenoxid-Blockcopolymere (PEP-PEO), welche zu bikontinuierlichen Mikroemulsionen des Typs C_nE_m /Wasser/Öl gegeben werden. Dort wird zwar das Phasenverhalten extrem [20], die Elastizität des Films wird jedoch kaum beeinflusst, κ liegt bei ca. $0.7 k_B T$ [80, 81]. Allerdings sind hier die Polymerkonzentrationen auch äußerst gering, immer deutlich unterhalb von 2 Gew.-%.

Bei dem dritten Polymer handelt es sich um ein Triblockpeptid, dessen Einfluss auf die lamellare Phase des Systems $C_{12}E_4$ /Dekan/Wasser untersucht wurde [82]. Der Elastizitätsmodul nimmt hier bei Zugabe des Polymers von wiederum 1 auf ca. $2 k_B T$ zu.

Jedoch gibt es keine Veröffentlichungen über die elastischen Eigenschaften polymerreicher Membranen. Auch über den Einfluss von Tensidzugabe zu Blockcopolymere Membranen ist bis jetzt nichts bekannt.

2.2 Untersuchung von Strukturen mittels Streuverfahren

2.2.1 Statische Kleinwinkelstreuung

Unter dem Begriff Streuung versteht man die Wechselwirkung eines einfallenden Strahls mit einer Probe und die dadurch entstehende Interferenz der kohärenten Sekundärwellen. Das elektrische Feld der einfallenden elektromagnetischen Strahlung der Wellenlänge λ induziert eine oszillierende Polarisation der Elektronen in

der Probe. Dadurch emittieren die Moleküle wiederum elektromagnetische Strahlung in alle Raumrichtungen, die so genannte Streustrahlung. Kleinwinkelstreuung im Speziellen bedeutet, dass die detektierten Winkel bei einem Streuexperiment sehr klein sind. Klein meint hierbei Winkel im Bereich von ca. 0.1° bis 6° . Haben Wellenlänge und Teilchengröße dieselbe Größenordnung, so können die gestreuten Wellen bei weiten Winkeln detektiert werden. Sind jedoch die Streuzentren deutlich größer als die Wellenlänge des einfallenden Strahls, so wird die Streuung bei kleinen Winkeln stattfinden. Für Wellenlängen, die im Å-Bereich liegen, tritt die Kleinwinkelstreuung bei Proben auf, welche im nm-Bereich strukturiert sind.

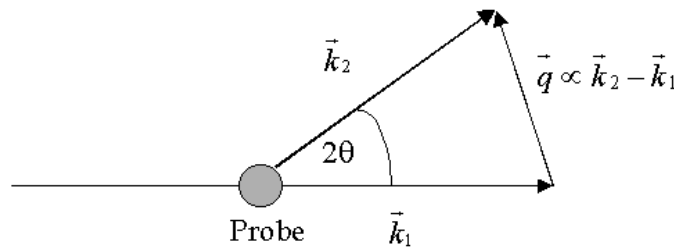


Abb. 2.8: Der Streuvektor $\vec{q}$ wird definiert als der Vektor zwischen dem Primärstrahl $\vec{k}_1$ und dem gestreuten Strahl $\vec{k}_2$. Der eingeschlossene Winkel 2θ ist der Streuwinkel.

Meist gibt man aber nicht den Winkel, sondern den sogenannten Streuvektor $\vec{q}$ (oder auch h , k oder s) an. Der Streuvektor ist der Differenzvektor zwischen den Wellenvektoren der ungestreuten $\vec{k}_1$ und der gestreuten Strahlung $\vec{k}_2$ (s. Abb. 2.8):

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \quad . \quad (2.17)$$

Bei einem quasi-elastischen Streuprozess gilt, dass $|\vec{k}_1| \cong |\vec{k}_2|$. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Betrag des Streuvektors und dem Streuwinkel 2θ :

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n_B}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad , \quad (2.18)$$

wobei n_B der Brechungsindex der Lösung ist. Bei Röntgenstrahlen beträgt der Brechungsindex für alle Stoffe ungefähr 1. Dadurch, dass der Streuwinkel durch den Streuvektor ersetzt wird, sind die q -Werte unabhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und können direkt miteinander verglichen werden.

Man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Streumethoden. Bei statischen Streumethoden handelt es sich um einen quasi-elastischen Streuprozess,

bei dem kein Energieübertrag stattfindet. Im Falle der dynamischen Streumethoden wird der Energieunterschied zwischen einfallendem und gestreutem Strahl gemessen. Die gebräuchlichsten statischen Streumethoden sind die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) und die statische Lichtstreuung (SLS). Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung kommt die Streuung durch Elektronendichteunterschiede $\Delta\rho$ in der Probe zustande, bei der Neutronenstreuung durch Streulängendichteunterschiede der verschiedenen Atomkerne und bei der Lichtstreuung durch Brechungsindexunterschiede.

2.2.1.1 Form- und Strukturfaktor

Zu einer Streukurve $I(q)$ tragen neben der Anzahl streuender Teilchen N und dem Streukontrast $\Delta\rho$ der Formfaktor $P(q)$ und der statische Strukturfaktor $S(q)$ bei:

$$I(q) \propto \Delta\rho \cdot N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad . \quad (2.19)$$

Der Formfaktor beschreibt die Form eines einzelnen streuenden Teilchens und kann für einfache Formen wie beispielsweise sphärische oder zylinderförmige Strukturen analytisch berechnet werden. In Abbildung 2.9 sind die Formfaktoren für eine Kugel und für einen Zylinder als Funktion von q dargestellt. Der generelle Verlauf

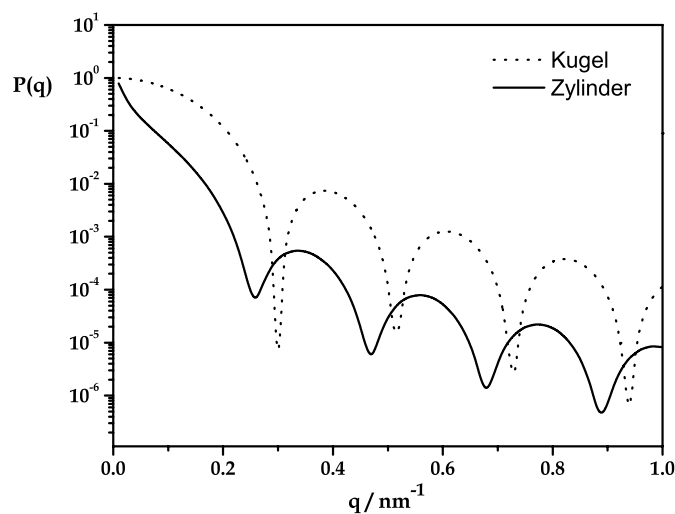


Abb. 2.9: Verlauf des Formfaktors $P(q)$ für eine Kugel und einen Zylinder mit einem Radius von jeweils 15 nm.

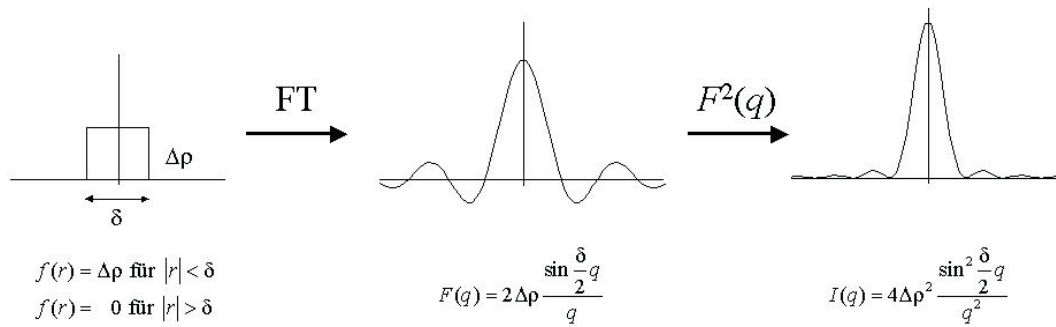


Abb. 2.10: Die Fouriertransformation eines einfachen Kastenprofils der Dicke δ und der Höhe $\Delta\rho$ ergibt eine sinus-Funktion des Typs $(\sin(q\delta/2))/q$, dessen Quadrat die Streuintensität $I(q)$ beschreibt.

für eine bestimmte Geometrie ist immer gleich, die Lage der Minima bzw. die der Wendestelle beim Zylinder sind abhängig von den Dimensionen des Teilchens. Abbildung 2.9 zeigt den Formfaktor für Teilchen mit einem Radius von 15 nm.

Im Weiteren wird etwas genauer auf den Formfaktor von Doppelschichten eingegangen, welcher für die vollständige Beschreibung von beispielsweise lamellaren Phasen nötig ist. Nallet et al. [83] nehmen als einfachste Beschreibung ein Kastenprofil der Elektronendichteverteilung an und berechnen daraus durch Selbstfaltung den entsprechenden Formfaktor (s. Abb. 2.10):

$$P(q) = \frac{4}{q^2} \Delta\rho^2 \sin^2 \left(q \frac{\delta}{2} \right) \quad . \quad (2.20)$$

Diese einfache Beschreibung kann für verfeinerte Elektronendichteverteilungen innerhalb der Membran noch entsprechend erweitert werden. In der Streukurve einer lamellaren Phase macht sich der Formfaktor meist nur bei großen Streuvektorbeträgen durch eine Änderung der Krümmung der abfallenden Kurve bemerkbar.

Der statische Strukturfaktor beschreibt die interpartikulären Interferenzen zwischen den Teilchen. Der allgemeine Verlauf des Strukturfaktors ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Bei Proben mit Fernordnung werden die Maxima zu Bragg-Reflexen, bei weniger gut geordneten Systemen macht sich der Strukturfaktor durch einen sogenannten Korrelationspeak bemerkbar, dem ersten breiten Maximum des Strukturfaktors. Deshalb ist bei geringen Konzentrationen der Formfaktor der entscheidende Teil der Streukurve, wohingegen bei konzentrierten Systemen der Strukturfaktor überwiegen wird.

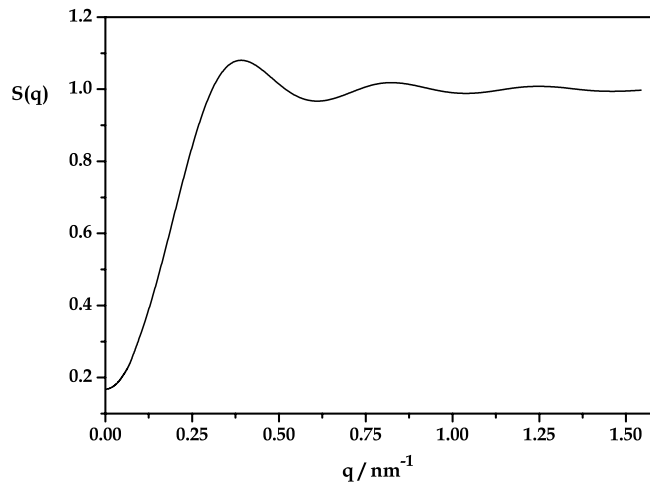


Abb. 2.11: Allgemeiner Verlauf des Strukturfaktors $S(q)$. Bei Systemen mit Fernordnung machen sich die Maxima in Form der Bragg-Reflexe in der Streukurve bemerkbar. Im Falle von konzentrierten Systemen ohne Fernordnung wird das erste Maximum zu einem breiten Korrelationspeak, die weiteren Maxima sind nur schwach ausgeprägt.

2.2.2 Streuung an konzentrierten Amphiphilsystemen

Im folgenden soll die Streuung an den wichtigsten konzentrierten amphiphilen Systemen beschrieben werden. Zum einen sind das die lyotropen Phasen, zum anderen konzentrierte Systeme ohne Fernordnung. Bei Systemen mit Fernordnung muss die Braggsche Gleichung erfüllt sein:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad , \quad (2.21)$$

wobei n die Ordnung des Reflexes und d der Netzebenenabstand ist.

Drückt man die Gleichung mit Hilfe des Streuvektorbetrags aus, ergibt sich der folgende einfache Zusammenhang:

$$q = n \cdot \frac{2\pi}{d} \quad . \quad (2.22)$$

Die einfachste Phase in Bezug auf die Streuung ist die lamellare Phase. Sie besteht aus sich regelmäßig wiederholenden Schichten im Abstand d (s. Abschnitt 2.1.2). Deshalb entstehen im Streubild nur Reflexe im Verhältnis ganzzahliger Vielfache ($1 : 2 : 3 : \dots$) von d .

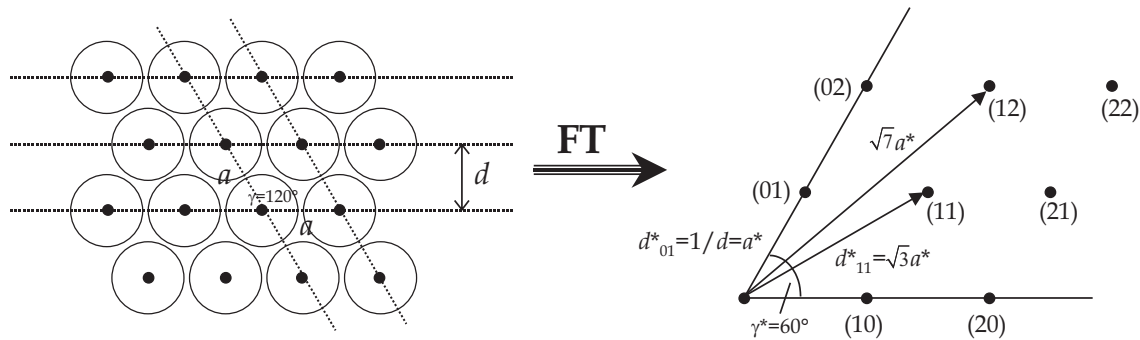


Abb. 2.12: Aus dem zweidimensionalen hexagonalen Gitter mit der Kantenlänge a und dem Winkel $\gamma = 120^\circ$ (links) entsteht durch Fouriertransformation das entsprechende reziproke Gitter mit der Kantenlänge a^* und dem Winkel $\gamma^* = 60^\circ$ (rechts). Die Längen der Vektoren zwischen den Punkten der Netzebenen im reziproken Gitter geben direkt das Verhältnis der Positionen im Streubild wieder.

Im Falle der hexagonalen Phase liegt eine zweidimensionale hexagonale Anordnung zylindrischer Mizellen vor. Durch Fouriertransformation des zweidimensionalen Gitters mit der Kantenlänge a und dem Winkel $\gamma = 120^\circ$ erhält man das reziproke Gitter mit der Kantenlänge $a^* = \frac{1}{a \sin \gamma}$ und dem Winkel $\gamma^* = 60^\circ$ (s. Abb. 2.12). Die Gitterpunkte des reziproken Gitters stellen die Netzebenen dar, so dass die Länge der Vektoren die Positionen der Bragg-Reflexe angibt. Im Falle des hexagonalen Gitters gibt es einerseits die Peaks, die durch Beugung an der Netzebene (10) bzw. (01) und deren höheren Ordnungen entstehen. Darüber hinaus gibt es zusätzlich noch die Beugung an der (11)-Netzebene bzw. deren höheren Ordnungen, wodurch ein Reflex beim $\sqrt{3}$ -fachen des ersten Reflexes entsteht, und die (12)- bzw. (21)-Netzebene, die einen Reflex beim $\sqrt{7}$ -fachen erzeugt. Reflexe oberhalb der zweiten Ordnung sind normalerweise in lyotropen Phasen nicht detektierbar, so dass das typische Streubild höchstens die Reflexe $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7}$ liefert.

Schaut man sich das reziproke Gitter einer kubischen Anordnung an, können prinzipiell alle Reflexe im Verhältnis $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \dots$ vorkommen. Aber je nach der Natur der kubischen Phase gibt es verschiedene Auslöschungbedingungen in Abhängigkeit davon, welche Gitterplätze besetzt sind [84]. In amphiphilen Systemen gibt es typischerweise fünf verschiedene kubische Strukturen mit den Raumgruppen $Pm\bar{3}n$, $Fd\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$, $Pn\bar{3}m$ bzw. $Im\bar{3}m$ [85].

Für alle lyotropen Phasen gilt, dass die Ordnung in diesen flüssigkristallinen Systemen, in denen die sich wiederholenden Strukturen schon eine Überstruktur aus

Molekülen sind, im Vergleich zu Kristallen deutlich geringer ist. So sind meist nur Bragg-Reflexe bis zur zweiten Ordnung, selten bis zur dritten Ordnung beobachtbar.

Im Falle der konzentrierten Systeme ohne Fernordnung gibt es sozusagen nur einen mittleren Abstand $\bar{d}$ zwischen den Teilchen, welcher sich mit einem entsprechenden Korrelationspeak um den betreffenden Streuvektor $q = \frac{2\pi}{d}$ in der Streukurve bemerkbar macht, der deutlich breiter als ein Bragg-Reflex ist.

2.2.2.1 Dynamische Eigenschaften der lamellaren Phase

Neben der Lage der Bragg-Reflexe in der Streukurve lassen sich auch Informationen aus der Peakform gewinnen. Die Streuintensität einer lamellaren Phase ist bedingt durch die Natur der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Membranen [65]. So sind bei starken elektrostatischen Wechselwirkungen scharfe Reflexe erster Ordnung und Reflexe höherer Ordnungen vorhanden. Überwiegen dagegen die Ondulationswechselwirkungen, so ist meist nur ein breiter Peak erster Ordnung detektierbar. Quantifizieren lässt sich dieser Effekt durch die so genannte Caillé-Konstante η [86]. Die Korrelationen zwischen den Membranen erzeugen theoretisch einen Peak, der folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$I(q) \propto |q - q_0|^{-1+\eta} \quad . \quad (2.23)$$

Dabei ist q_0 die Lage des Maximums des Reflexes.

Die Caillé-Konstante η lässt sich in folgender Weise durch die Eigenschaften der Membran ausdrücken [83]:

$$\eta = \frac{q_0^2 k_B T}{8\pi \sqrt{\bar{B}} \kappa / d} \quad . \quad (2.24)$$

In der Konstante steckt also zum einen der Elastizitätsmodul κ , welcher Informationen über die Steifheit einer einzelnen Membran gibt, und zum anderen $\bar{B}$, worin die Wechselwirkungen zwischen den Membranen ausgedrückt sind. Mit Hilfe eines Modells von Nallet et al. [83] für Membranen endlicher Dicke lassen sich experimentelle Streukurven folgendermaßen beschreiben:

$$I(q) = 2\pi \frac{V}{d} \cdot q^{-2} P(q) S(q) \quad . \quad (2.25)$$

Der Strukturfaktor beschreibt zum einen die Position der Bragg-Reflexe; zum anderen gibt er die Breite der Peaks und deren Intensitätsabnahme mit steigendem

Streuvektor an, was aus der abnehmenden Ordnung mit zunehmendem Abstand resultiert. Die wesentlichen Größen, die diesen Strukturfaktor beschreiben, sind die Auslenkungen der Membran aus der Ruhelage $\langle (u_n - u_0)^2 \rangle$, welche direkt mit der Caillé-Konstanten η verknüpft sind:

$$\langle (u_n - u_0)^2 \rangle = \frac{\eta n^2 d^2}{8} \quad \text{für } n \text{ klein} \quad (2.26)$$

$$\langle (u_n - u_0)^2 \rangle = \frac{\eta}{2\pi^2} [\ln(\pi n) + \gamma] d^2 \quad \text{für } n \gg 1, \quad (2.27)$$

wobei γ die Euler-Konstante und n die Anzahl korrelierter Lamellen ist. Wichtig ist, dass dieser Strukturfaktor für $q = q_z$ abgeleitet wurde, das heißt für Streuung an orientierten Proben. Der Faktor q^2 in der Berechnung von $I(q)$ berücksichtigt die zufällige räumliche Verteilung der Kristallite in einer Pulverprobe. Der entsprechende Formfaktor wurde bereits in Abschnitt 2.2.1.1 beschrieben. Darin ist im Wesentlichen die Dicke δ einer Lamelle als wichtiger Fitparameter enthalten.

Wichtig bleibt festzuhalten, dass mit diesem Ansatz aus statischen Streudaten Informationen über die Steifheit von Membranen erhalten werden können. Allerdings lässt sich nur das Produkt $\kappa \bar{B}$ bestimmen, das heißt eine Kombination aus Einzelmembraneigenschaften und Wechselwirkungen zwischen den Membranen. Ein weiterer Ansatz, mit dem sich elastische Eigenschaften von Membranen in lamellaren Phasen bestimmen lassen, ist die so genannte „excess-area“ Methode [87]. In einem perfekt geordneten Membranstapel wäre der Schichtabstand d mit der Membrandicke δ einfach über den Volumenbruch Φ_M in der Lösung verknüpft:

$$d\Phi_M = \delta \quad . \quad (2.28)$$

Da die Membranen aber in Abhängigkeit ihrer Flexibilität um ihre Ruhelage fluktuieren, muss diese Beziehung folgendermaßen logarithmisch korrigiert werden:

$$d\Phi_M = \mathcal{A} - \mathcal{B} \cdot \ln \Phi_M \quad . \quad (2.29)$$

Im Falle, dass $d \gg \delta$ und $\kappa \approx k_B T$, wurden für A und B folgende Zusammenhänge abgeleitet:

$$\mathcal{A} = \delta \left[1 + \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \cdot \ln \left(\frac{\delta}{b} \sqrt{\frac{\kappa}{k_B T}} \right) \right] \quad (2.30)$$

und

$$\mathcal{B} = \delta \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \quad , \quad (2.31)$$

so dass sich folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{d\Phi_M}{\delta} = 1 + \frac{1}{4\pi(\kappa/k_B T)} \ln \left[\frac{\delta}{\Phi_M b} \sqrt{\frac{32(\kappa/k_B T)}{3\pi}} \right] . \quad (2.32)$$

In dem Ausdruck auf der rechten Seite steckt zum einen κ , zum anderen b , eine mikroskopischen cut-off Länge in der Größenordnung von ca. 0.7 nm [72, 76]. Mit dieser Methode ist es also möglich, allein aus statischen Größen elastische Eigenschaften einer Membran zu bestimmen. Diese Methode bietet sich für Membranen an, die zum einen flexibel genug sind und für die sich zum anderen eine Verdünnungsreihe der lamellaren Phase ohne Strukturveränderung herstellen lässt [76], um daraus sowohl κ als auch δ bestimmen zu können. Laut Originalarbeit [87] sollte die Schichtdicke jedoch besser mit Hilfe einer unabhängigen Messmethode bestimmt werden, um keine Annahmen über die cut-off Länge b machen zu müssen, sondern diese ebenfalls bestimmen zu können.

2.2.3 Dynamische Streumethoden

Der folgende Abschnitt behandelt dynamische Streumethoden, bei denen im Gegensatz zu den statischen Methoden der Energieübertrag zwischen einfallendem Strahl und Probe Grundlage der Messung ist. Neben der dynamischen Lichtstreuung (DLS) zählt die Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie (NSE) zu diesen Verfahren, auf die im Folgenden eingegangen wird.

2.2.3.1 Neutronen-Spinecho

Das Prinzip des Neutronen-Spinecho-Experimentes besteht darin, die Energieänderung der Neutronen auf Grund der Streuung an einer Probe zu detektieren, welche durch den dynamischen Strukturfaktor $S(q, \omega)$ beschrieben wird. Die Änderung der Energie der Neutronen bei der Streuung an der Probe beträgt:

$$\hbar\omega = \frac{1}{2}mv'^2 - \frac{1}{2}mv^2 , \quad (2.33)$$

wobei m die Masse eines Neutrons, v die Geschwindigkeit vor und v' diejenige nach der Streuung ist. Der in einem NSE-Experiment gemessene Energietransfer liegt im Bereich einiger neV.

Analog gilt für den Streuvektor q :

$$\hbar q = mv' - mv . \quad (2.34)$$

Das Experiment verläuft wie folgt (s. Abb. 2.13): Mit Hilfe eines mechanischen Geschwindigkeitsselektors wird die Wellenlänge der einfallenden Neutronen gewählt. Der anschließende Polarisator spin-polarisiert die Neutronen parallel zum magnetischen Feld H_0 . Der erste $\pi/2$ -Flipper kippt den Spin der Neutronen um 90° . Nach Eintritt der Neutronen in die erste Hauptspule beginnen die Neutronen

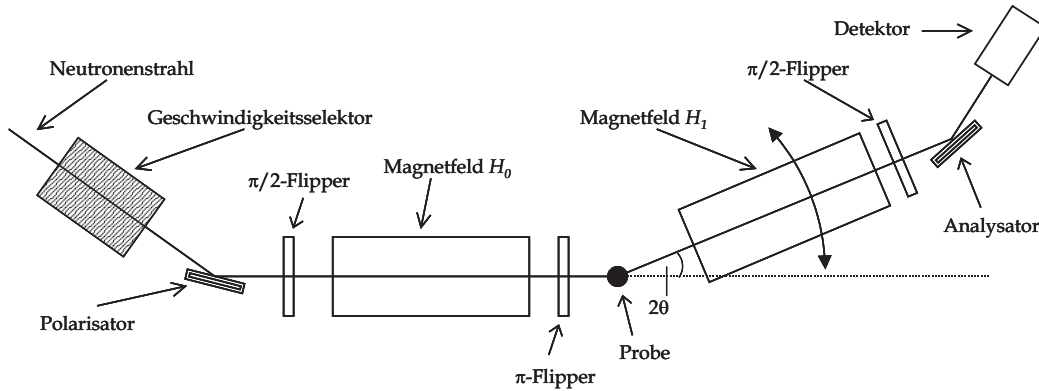


Abb. 2.13: Schematischer Aufbau eines Neutronen-Spin-Echo (NSE) Spektrometers. Der Teil des Spektrometers hinter der Probe lässt sich um die Probe drehen, so dass bei verschiedenen Streuvektoren gemessen werden kann.

auf Grund des in der Spule herrschenden longitudinalen Magnetfeldes H_0 mit der Larmor-Frequenz zu präzidieren. Der Larmorwinkel ϕ ist proportional zur Aufenthaltszeit eines Neutrons im Magnetfeld und damit auch invers proportional zu dessen Geschwindigkeit v . Der anschließende π -Flipper invertiert eine der zwei Komponenten des Neutronen-Spins in der Präzidierebene, so dass der Winkel ϕ in $-\phi$ transformiert wird. Danach trifft der Neutronenstrahl die Probe, wo es zu der oben beschriebenen Energieänderung kommt. Anschließend präzidieren die Neutronen erneut im zweiten Magnetfeld unter einem Streuwinkel von 2θ . Ist das Feldintegral des zweiten Magnetfelds identisch mit dem ersten $\int |H_0| \ell d\ell = \int |H_1| \ell d\ell$ (wobei ℓ die Länge der Spule ist), so müssten die Neutronen, dadurch dass der π -Flipper den Winkel ϕ invertiert hat, exakt in ihre Ausgangslage, die sie am ersten $\pi/2$ -Flipper hatten, zurückpräzidieren, wenn kein Energietransfer stattgefunden hätte. Durch die Energieänderung kommt es aber hinter dem zweiten $\pi/2$ -Flipper zu einer Aufspaltung der Spins um ihre Ausgangslage:

$$-\phi + \phi' \propto \frac{1}{v'} - \frac{1}{v} \quad . \quad (2.35)$$

Das gemessene Signal schließlich ist die Polarisation P , welche folgendermaßen mit dem dynamischen Strukturfaktor zusammenhängt:

$$P = \frac{\int S(q, \omega) \cos(\omega t) d\omega}{\int S(q, \omega) d\omega} = \frac{S(q, t)}{S(q, t=0)} \quad (2.36)$$

$S(q, t)/S(q, 0)$ ist die normierte intermediäre Streufunktion. Darin ist t die Fourierzeit:

$$t = \frac{\gamma_H \int |H| d\ell m^2}{2\pi h^2} \lambda^3 \quad (2.37)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ_H .

Durch das Magnetfeld in den Hauptspulen kann die Fourierzeit eingestellt werden. Das zugängliche Zeitintervall liegt typischerweise im Bereich zwischen 250 ps–25 ns, kann aber bei geeigneten Bedingungen bei manchen Maschinen auch bis 150 ns erhöht werden. Durch Veränderung der Magnetfeldstärke wird also die zu einem Streuvektor q gehörige intermediäre Streufunktion $S(q, t)$ punktweise abgerastert. Die erhaltenen intermediären Streufunktionen sind durch Division mit $S(q, 0)$ auf 1 normiert.

2.2.3.2 Dynamische Messungen an Membranen

Laut Parodi und Pershan [88] gibt es sieben relevante hydrodynamische Moden in einer lamellaren zweikomponentigen Phase. Sie sind mit den Relaxationsprozessen folgender, das makroskopische System beschreibender Variablen verknüpft:

- Massendichte ρ ,
- Impulsdichte $\vec{g}$,
- Energiedichte ϵ ,
- lokale Konzentrationsänderungen δc .

Diese sieben Moden sind prinzipiell miteinander gekoppelt, allerdings können einige Vereinfachungen gemacht werden, so dass einzelne Moden unabhängig voneinander betrachtet werden können. Um den niederfrequenten Anteil zu beschreiben, kann angenommen werden, dass das System inkompressibel und athermal (ohne Schall- und Wärmediffusion) ist. Darüber hinaus sind der Wellenvektor und der dazu senkrechte Anteil der Impulsdichte g_t immer entkoppelt, so dass drei hydrodynamische Gleichungen übrig bleiben:

$$\partial_t g_t = -\frac{\eta}{\rho} q^2 g_t - iC \frac{q_{\bar{x}} q_{\bar{z}}}{q} \delta c + \left(B q_{\bar{z}}^2 + \frac{\kappa}{d} q_{\bar{x}}^4 \right) \frac{q_{\bar{x}}}{q} u \quad , \quad (2.38)$$

$$\partial_t \delta c = -\frac{\alpha_\perp}{\rho^2 \chi} q_x^2 \delta c - i \frac{\alpha_\perp C}{\rho^2} q_x^2 q_z u \quad , \quad (2.39)$$

$$\partial_t u = -\frac{q_x}{\rho q} g_t \quad , \quad (2.40)$$

wobei $q_{\tilde{j}}$ der Betrag des Streuvektors der Raumrichtung $\tilde{j}$ bezogen auf die Strahlgeometrie und $\frac{\alpha_\perp}{\rho^2 \chi}$ ein Diffusionskoeffizient ist. Hierbei ist nur die Diffusion von Amphiphilen entlang der Membran erlaubt.

Falls die lamellare Phase orientiert wird, vereinfachen sich die Gleichungen stark. Für den Fall, dass $q_z = q_x = 0$ ist (der einfallende Strahl in einem Streuexperiment ist parallel zu den Lamellen), lassen sich die entsprechenden Frequenzen ν für die verschiedenen Moden ableiten. Für den Fall, dass $q_z \ll 1/d$ ist, ergibt sich für die Mode der Konzentrationsfluktuationen:

$$\nu_{konz} = -i \frac{\eta}{\rho} q_z^2 \quad (2.41)$$

und für die Ondulationsmode:

$$\nu_{ond} = -i \frac{\kappa}{\eta d} q_z^2 \quad . \quad (2.42)$$

Falls $q_z \gg 1/d$ ist, das heißt bei großen Streuvektorbeträgen, geht die q^2 -Abhängigkeit der Frequenzen in eine q^3 -Abhängigkeit über.

In diesem Bereich gilt ein theoretischer Ansatz von Zilman und Granek [70] und wird erfolgreich angewendet [81, 89, 90]. Ausgangspunkt ist, dass bei großen Streuvektorbeträgen q der Strukturfaktor $S(q, t)$ sensitiv auf die Einzelmembrandynamik ist und man somit Aussagen über κ treffen kann. Der abgeleitete Zusammenhang für senkrecht zum einfallenden Strahl orientierte Lamellen ($q_x = q_y = 0$) sieht folgendermaßen aus:

$$S(q, t) \propto \exp \left(-(\Gamma_{q_z} t)^{2/3} \right) \quad (2.43)$$

mit der Relaxationsrate Γ_{q_z} :

$$\Gamma_{q_z} = 0.025 \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{\eta_{LM}} q_z^3 \quad . \quad (2.44)$$

Die Relaxationsrate sollte also für große q proportional zu q^3 sein, wobei in der Proportionalitätskonstante der Elastizitätsmodul κ enthalten ist.

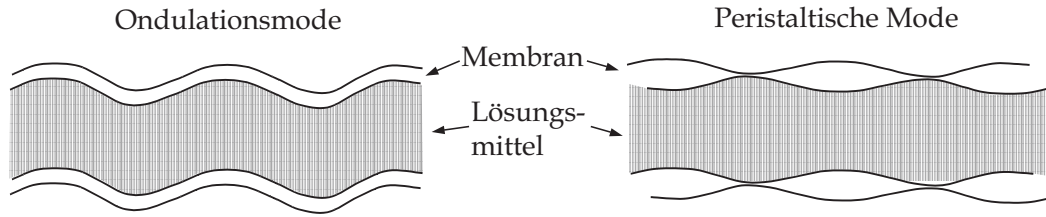


Abb. 2.14: Schematische Darstellung der Ondulationsmode (links) und der peristaltischen Mode (rechts) von Membranen in Lösung. Die Ondulationsmode ist die Schwingungsmode der Membran, die peristaltische Mode beruht auf Konzentrationsfluktuationen innerhalb der Membran, welche schematisch durch eine Modulation der Membrandicke dargestellt werden können.

Neben diesen zwei Moden gibt es noch die so genannte peristaltische Mode. Sie existiert nicht in einer einkomponentigen lamellaren Phase und ist auf Konzentrationsfluktuationen zurückzuführen, welche schematisch als Modulation der Membrandicke dargestellt werden können (s. Abb. 2.14):

$$\nu_{perist} = -i \frac{\alpha_{\perp}}{\rho^2 \chi} q_z^2 \quad . \quad (2.45)$$

Bei beliebigem Betrag des Streuvektors q gibt es noch die barokline Mode, welche aber für $q_x = 0$ identisch wird mit der Ondulationsmode und hier deshalb nicht weiter betrachtet werden soll.

2.2.3.3 DeGennes-narrowing

Falls der statische Strukturfaktor $S(q)$ ein Maximum im betrachteten q -Bereich hat, so zeigen die entsprechenden Relaxationsraten an dieser Stelle ein Minimum, d. h. der dynamische Strukturfaktor $S(q, t)$ fällt langsamer ab als erwartet. Dieser Effekt ist als DeGennes-narrowing bekannt [91]. Es besagt, dass sich im Bereich von q_{max} die Verteilungsfunktion der Relaxationsraten verschmälert (narrowing). Die räumlichen Korrelationen nehmen deutlich zu, so dass die Relaxationszeiten erhöht werden.

Im einfachsten Fall für rein diffusive Prozesse lässt sich das folgendermaßen quantifizieren:

$$\Gamma_{q,eff} = \frac{\Gamma_q}{S_q} = \frac{Dq^2}{S_q} \quad , \quad (2.46)$$

wobei $\Gamma_{q,eff}$ die beobachtete Relaxationsrate ist. Die quantitative Beschreibung des dynamischen Strukturfaktors im Bereich des Peaks des statischen Strukturfaktors geordneter Phasen ist daher schwierig.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

Als Blockcopolymere wurden die technisch hergestellten Polymere des Typs PEO-PPO-PEO der Firma BASF AG (Mount Olive, New Jersey, U.S.A.) verwendet. Im Speziellen handelt es sich um drei Polymer-Produkte mit verschiedenen Blocklängen, aber ungefähr gleichem Blocklängenverhältnis: P65 (EO₁₉-PO₂₉-EO₁₉), P85 (EO₂₆-PO₄₀-EO₂₆) und P105 (EO₃₇-PO₅₈-EO₃₇). Die Polymere wurde ohne weitere Aufreinigung benutzt. Aus GPC-Messungen ist bekannt, dass die Molmassenverteilung der Polymere sehr breit ist [49]. Booth et al. haben jedoch gezeigt, dass das Aggregationsverhalten fraktionierter Proben nicht nennenswert von dem unfraktionierter Proben abweicht [92].

Die verwendeten Tenside gehören zu der Stoffklasse der kationischen *n*-Alkyltrimethylammoniumbromide. *n*-Octyltrimethylammoniumbromid (C₈TAB) stammt von Lancaster Chemicals und hat einen Reinheitsgrad von 97 %; C₁₂TAB von Aldrich (Reinheitsgrad 99 %) und C₁₄TAB von Lancaster Chemicals (Reinheitsgrad 98 %). Alle Tenside wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Als Lösungsmittel wurde zum einen hochreines entionisiertes Wasser aus einer Millipore/Waters-Anlage und zum anderen *o*-Xylol von Aldrich (Reinheitsgrad 98 %) verwendet. Im Falle der Neutronen-Spin-Echo-Messungen wurde *o*-Xylol komplett durch volldeutertes *o*-Xylol-*d*₁₀ von Aldrich (Isotopenreinheitsgrad > 99 %) ersetzt.

3.2 Probenpräparation

Alle Proben wurden durch Einwiegen der entsprechenden Massenanteile in verschließbare Probenbehälter hergestellt, anschließend mechanisch geschüttelt und für mehrere Tage äquilibriert. Obwohl die entstehenden Phasen thermodynamisch stabil sind (es ist prinzipiell egal, in welcher Reihenfolge man die Substanzen einwiegt), hat es sich doch gezeigt, dass es sehr unterschiedlich schwer sein kann, eine homogene Mischung herzustellen, je nachdem, in welcher Reihenfolge man die Substanzen einwiegt. So ist es am besten, das Polymer zuerst in *o*-Xylol zu lösen und erst dann das Wasser zuzugeben und durch zeitweises kräftiges Schütteln (ca. einem Tag lang) darin zu lösen. Gibt man zuerst das Wasser und das Polymer zusammen, bildet sich nach Zugabe des *o*-Xylols eine nahezu feste Mischung, die extrem schwierig wieder zu lösen ist. Selbst mit Ultraschall ist es ein sehr langwieriger Prozess, wohingegen bei der zuerst beschriebenen Reihenfolge komplett auf Ultraschall verzichtet werden kann. Für die Proben mit Tensid ist es am besten, das Tensid gleich mit dem Polymer einzuwiegen, dann das Polymer in *o*-Xylol zu lösen (das ionische Tensid bleibt dabei als Feststoff zurück) und wiederum das Wasser als letztes dazuzugeben. Je längerkettiger das Polymer ist, desto wichtiger ist es diese Reihenfolge beizubehalten.

3.3 Phasenverhalten

Die Untersuchungen des Phasenverhaltens der Systeme wurde in Abhängigkeit der Zusammensetzung ausschließlich bei konstanter Temperatur (25 °C) durchgeführt. Dafür wurden die verschlossenen Probenbehälter in einem durchsichtigen Wasserbecken mit einem Thermostaten auf 25 °C (± 0.1 °C) temperiert. Die unterschiedlichen Phasen wurden zuerst optisch (zur Identifizierung der lamellaren Phase mit Hilfe von Polarisatoren) und gegebenenfalls mit SAXS oder Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie identifiziert.

Bei der Ausmessung größerer Phasendiagramme wurde in den vorhandenen Proben nach und nach der Tensid- bzw. der Wasseranteil erhöht. Die Bestimmung der Phasengrenzlinien in diesen Systemen ist ziemlich schwierig, da es sich zum einen um technisch hergestellte Blockcopolymere handelt, bei denen es eine relativ breite Molmassenverteilung gibt und zusätzlich noch Verunreinigungen vorhanden sein können. Zum anderen ist die Variation der Zusammensetzung in einem Mehrkom-

ponentensystem ein nicht so leicht justierbarer Parameter wie beispielsweise die Temperatur, wo jede Veränderung leicht wieder rückgängig zu machen ist. Außerdem sind Blockcopolymersysteme im Vergleich zu Tensidsystemen auch deutlich langsamer, was die Ausbildung des Gleichgewichtszustand betrifft, und es ist leicht möglich, metastabile Zustände zu erreichen. Auf Grund der erwähnten Probleme ist es insbesondere schwierig, die Phasengrenzen zwischen den reinen Phasen und den zweiphasigen Koexistenzgebieten genau zu bestimmen. Wo es möglich gewesen ist, sind diese Grenzen aber auch in den entsprechenden Phasendiagrammen eingezeichnet.

3.4 Untersuchungsmethoden

Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen wurden mit einer Kratky-Kompakt-Kamera (s. Abb. 3.1) von A. Paar und einem eindimensionalen ortsempfindlichen Detektor OED 50m von M. Braun durchgeführt. Die aktive Drahtlänge des Detektors

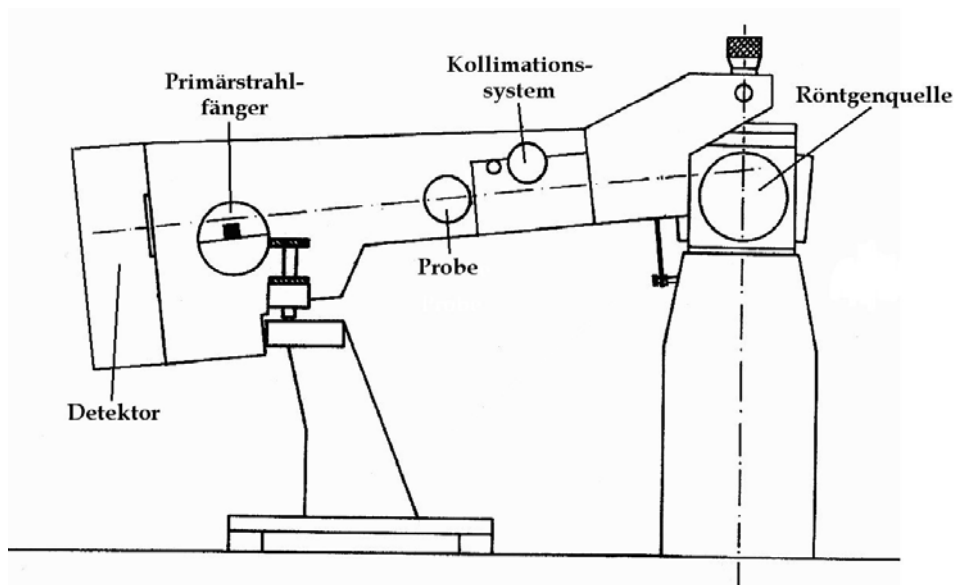


Abb. 3.1: Seitenansicht einer Kratky-Kompakt-Kamera. Rechts die Röntgenquelle mit dem Fenster zur Kamera. Die Kamera selber besteht aus einem Schlitzkollimationssystem, dem Probenhalter, einem Primärstrahlfänger und abschließend einem ortsempfindlichen Detektor.

beträgt 50 mm, der Probe-Detektor-Abstand 275 mm. Die Winkelkalibrierung wurde zum einen mit Hilfe von Silberbehenat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$) durchgeführt, für das die Position der Bragg-Reflexe genau bekannt ist [93]; zum anderen wurde ein Latexstandard (Teilchenradius $R = 70$ nm) benutzt, mit dem an Hand der Lage der Formfaktorminima (s. Abb. 2.9) die Kalibrierung überprüft wurde. Die Röntgenröhre ist eine konventionelle Kupferanode ($\lambda = 0.154$ nm), die bei 30 mA und 30 kV betrieben wurde. Um Hintergrundstreuung zu minimieren wurde die Kamera evakuiert. Der Primärstrahl wurde mit Hilfe einer $25\text{ }\mu\text{m}$ dicken Nickelfolie vor dem Kollimationssystem β -gefiltert. Zur Kollimation des Röntgenstrahls wurde ein Blockkollimationssystem verwendet, welches ein rechteckiges Strahlprofil von ca. 1.5 cm Länge und $35\text{ }\mu\text{m}$ Dicke erzeugt. Dieses führt zu einer sogenannten Verschmierung der Streukurve [94]. Aus Intensitätsgründen muss das Streuexperiment nämlich mit einem Primärstrahlbündel endlicher Dicke, bei der Kratky-Kamera einem im Vergleich zu dessen Höhe sehr breiten Strahlprofil, durchgeführt werden. Ideale Kurven beziehen sich dagegen auf einen unendlich fein ausgeblenden Primärstrahl. Dadurch kommt es bei Kleinwinkelaufnahmen zu einer Überlagerung vieler idealer Streukurven, was durch den Begriff Verschmierung bezeichnet wird. Im Falle dieses sehr breiten Profils kann im Extremfall die verschmierte Kurve deutlich von der idealen Kurve abweichen. Als Primärstrahlfänger wurde ein 5 mm dicker Wolframblock vor dem Detektor benutzt. Die Primärstrahlintensität kann bei Bedarf mit Hilfe der Methode des beweglichen Schlitz (movable slit) [95] bestimmt werden. Eine Standardkapillare für flüssige Proben für die Kratky-Kamera von A. Paar wurde als Probenhalter eingesetzt. Die meisten Messungen wurden über einen Zeitraum von 20 h durchgeführt.

Zusätzlich wurden einige Proben an der Röntgenkleinwinkelanlage des FZ Jülich mit Punktkollimation und einem zweidimensionalen Detektor vermessen. Dort hat sich gezeigt, dass die Proben mit Fernordnung fast immer teilweise orientiert sind und anisotrop streuen.

Aus diesem Grund lassen sich die meisten der in dieser Arbeit gezeigten Streukurven nicht entschmieren und sind so dargestellt, wie sie erhalten wurden. Durch das anisotrope Streuverhalten sind die Intensitäten der Streukurve nicht zu verwenden. Deshalb sind alle mit der Kratky-Kamera erhaltenen Daten nur in willkürlichen Einheiten (arbitrary units, a.u.) angegeben.

Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie

Die Neutronen-Spin-Echo (NSE)-Messungen wurden am Instrument FRJ2-NSE in der Neutronenleiterhalle ELLA des FZ Jülich durchgeführt. Die mittlere Wellenlänge der verwendeten kalten Neutronen lässt sich über einen mechanischen Selektor (Dornier) einstellen. Die Messungen wurden mit einer Wellenlängenverteilung um $\bar{\lambda} = 0.8 \text{ nm}$ mit einer Halbwertsbreite $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ durchgeführt. Auf Grund des zweidimensionalen Detektors können bei jeder Messungen fünf separate Kurven mit den entsprechenden q -Werten ermittelt werden. Insgesamt wurden die Proben in einem q -Bereich von 0.27 bis 2.6 nm^{-1} und bis zu einer Fourierzeit von ca. 22 ns vermessen. Die Dauer der Messungen an einer Probe betrugen insgesamt zwei bis drei Tage.

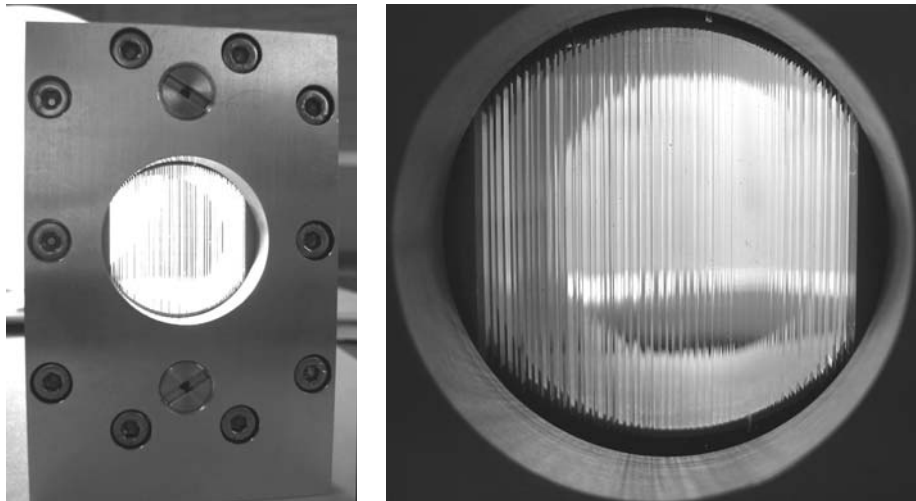


Abb. 3.2: Abbildung der NSE-Messzelle für die Messungen an orientierten lamellaren Phasen. Links eine Gesamtansicht. Rechts ist der Teil der Zelle, in dem sich die Probe befindet, vergrößert dargestellt. Man kann gut die parallel angeordneten Quarzplättchen erkennen, die dafür sorgen, dass sich die lyotrope Phase parallel zum Neutronenstrahl ausrichtet.

Um die Messungen an orientierten lamellaren Phasen durchführen zu können, wurden spezielle Messzellen verwendet [96] (s. Abb. 3.2). Diese Zellen bestehen im Wesentlichen aus Kupfer, die mit einem Stapel sehr dünner Quarzplättchen (2.5 mm breit, 50 mm lang) im Abstand von jeweils 0.2 mm bestückt sind. Das Streuexperiment wird so durchgeführt, dass der einfallende Neutronenstrahl parallel zur lamellaren Phase verläuft, d. h. $\vec{q} = q_z$.

Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem EM 902 Elektronenmikroskop der Firma Zeiss (Deutschland) an der Universität Potsdam im Arbeitskreis von Prof. Kötz gemacht.

Da *o*-Xylol und nicht Wasser das Hauptlösungsmittel in diesen Proben ist, musste die gängige Technik auf dieses Lösungsmittel angepasst werden. Organische Lösungsmittel eignen sich nicht besonders gut für die Elektronenmikroskopie. Die Probenpräparation der in dieser Arbeit gezeigten Bilder erfolgte auf zwei unterschiedlichen Wegen:

- a) Die Probe wurde mit einer Gefrierbruch-Anlage BAF 400 der Firma Balzers (Liechtenstein) in Propan eingefroren. Die Ätztemperatur betrug $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Ätzungszeit 45 s vor der Pt/C-Bedampfung (Bedampfungswinkel von 45°). Die Proben wurden mit Xylol gereinigt und mit Hilfe eines Kupfergitters untersucht.
- b) Im anderen Fall betrug die Ätzungstemperatur $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Probe wurde reinbedampft und der Bedampfungswinkel betrug 35° . Die Proben wurden mit Aceton gereinigt. Als Probenhalter diente ein Sandwich-Probehalter, welcher ein besseres Brechen der Probe gewährleistete.

An den entsprechenden Stellen ist gekennzeichnet, mit welcher Methode die Bilder aufgenommen wurden. Auf Grund dieser zwei Methoden kommt es bei manchen der Phasen zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei bis jetzt nicht eindeutig zugeordnet werden konnte, welches die tatsächlichen Strukturen besser wiedergibt.

Lichtstreuung

Die Lichtstreuemessungen wurden an einer kommerziellen Apparatur für statische und dynamische Lichtstreuung der ALV-Laservertriebsgesellschaft (Langen, Deutschland) durchgeführt. Als Lichtquelle wurde ein Coherent-Compass 315M-150 Feststofflaser mit grünem Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (Leistung 150 mW) verwendet. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Toluol-Thermostat-Bades auf $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Das Streulicht wurde von einem Photomultiplier (Thorn EMI) detektiert, der auf einem Goniometerarm installiert ist und in einem „single-photon-counting“ Mode betrieben wurde.

Dichtemessung

Die Dichtemessungen wurden mit einem digitalen Dichtemesser DMA 40 der Firma Heraeus/Paar durchgeführt. Die Methode beruht auf dem Biegeschwinger-Messprinzip. Die Eigenfrequenz eines mechanischen Biegeschwingers ist u. a. von der schwingenden Masse abhängig. Der Biegeschwinger hat die Form eines U-Rohrs, dessen offene Enden fest eingespannt sind. Folglich ist seine Masse, und damit seine Eigenfrequenz, von der Dichte des eingefüllten Mediums abhängig, da das Innenvolumen des schwingenden Teils des U-Rohrs konstant bleibt. Die Dichte ρ steht mit der Periodendauer der ungedämpften Schwingung τ in folgendem Zusammenhang:

$$\rho = (\tau^2 - K_1) / K_2 \quad . \quad (3.1)$$

Dabei sind K_1 und K_2 Gerätekonstanten, die über Kalibriermessungen bestimmt werden.

DSC

Differential Scanning Calorimetry-Messungen wurden mit einem Kalorimeter DSC 7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Der Temperaturbereich betrug 10 bis 30 °C bei einer Scanrate von 3 K/min.

Leitfähigkeit

Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen an den untersuchten Proben wurde mit einem Digital-Konduktometer CG 855 und der Leitfähigkeitszelle LF 1100 T der Firma Schott durchgeführt.

4 Ergebnisse

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Untersuchungen über den Einfluss des Tensids $C_{12}TAB$ auf das System P65 ($EO_{19}-PO_{29}-EO_{19}$) mit Wasser vorgestellt. Anschließend werden die Mikroemulsionssysteme beschrieben. Dabei handelt es sich im Einzelnen um Systeme bestehend aus P105 ($EO_{37}-PO_{58}-EO_{37}$) bzw. dem kürzerkettigen P85 ($EO_{26}-PO_{40}-EO_{26}$), *o*-Xylol, Wasser und C_8TAB bzw. $C_{14}TAB$. Zuerst werden die Untersuchungen mit P105, anschließend diejenigen mit P85 beschrieben. Das System mit P105 und dem kürzerkettigen Tensid C_8TAB wurde am ausführlichsten untersucht und bildet das Kernstück dieser Arbeit. An diesem System wurden die meisten Kleinwinkelstreu- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie dynamische Messungen mit Hilfe der Neutronen-Spin-Echo Methode durchgeführt.

Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Phasenverhalten von Systemen mit drei oder vier Komponenten sehr komplex wird, da es sehr viele Variationsparameter gibt. Um den Überblick beim Lesen zu erleichtern, werden deshalb zwei Randbedingungen, die für fast alle Untersuchungen gelten, hier schon erwähnt. So wurden bis auf sehr wenige Ausnahmen alle Untersuchungen bei Raumtemperatur (25 °C) durchgeführt und keine Temperaturabhängigkeit untersucht. Des Weiteren wurde das Massenverhältnis von *o*-Xylol zu Wasser in den Mikroemulsionssystemen bis auf sehr wenige Ausnahmen immer konstant bei 13:1 gehalten, so dass sich diese Systeme meist auf pseudo-ternäre Systeme bei konstanter Temperatur reduzieren lassen. Bei Messungen, auf die diese Bedingungen nicht zutreffen, wird an der entsprechenden Stelle explizit darauf hingewiesen.

4.1 System P65/Wasser/C₁₂TAB

Das Blockcopolymer P65 bildet bereits in Wasser lyotrope Phasen aus. Bei 56 Gew.-% Polymer liegt eine hexagonale Phase vor. Im Streubild (s. Abb. 4.1) sind die für eine hexagonale Phase charakteristischen Reflexe im Verhältnis $1 : \sqrt{3} : 2$ zu sehen. Die extrem hochviskose hexagonale Phase ist oberhalb von ca. 11 °C bis knapp 70 °C stabil. Unterhalb von 11 °C liegt eine flüssige, isotrope Phase vor. Im Folgenden werden nun hauptsächlich die Einflüsse der Zugabe von Tensid zu der beschriebenen hexagonalen Phase sowie auch die Temperaturabhängigkeit diskutiert.

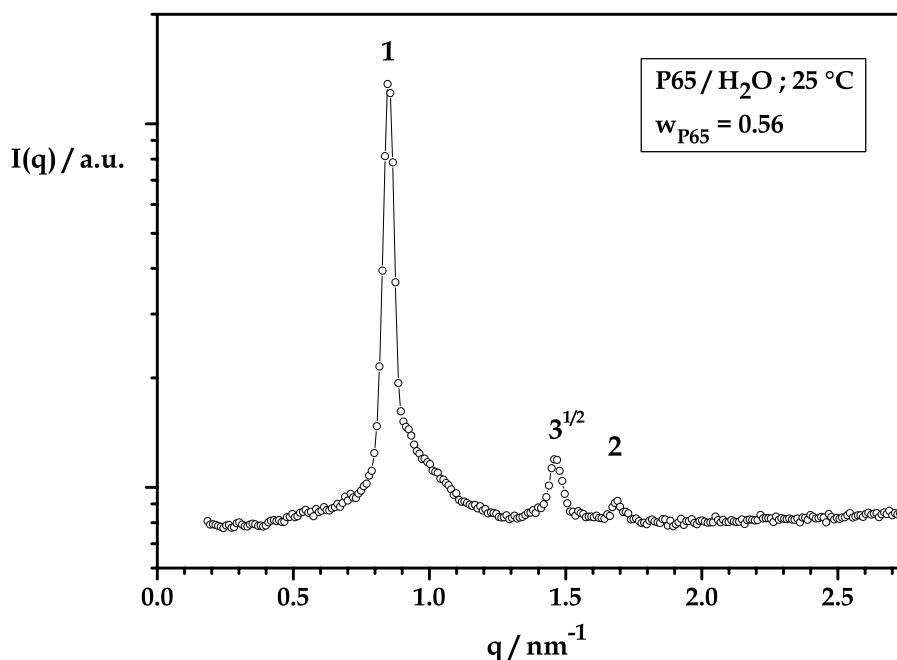


Abb. 4.1: Röntgenkleinwinkelstreucurve der hexagonalen Phase von P65 in Wasser mit einem Polymeranteil von 56 Gew.-% ($w_{P65} = 0.56$) bei 25 °C. Zu sehen sind die für eine hexagonale Phase typischen Bragg-Reflexe im Verhältnis $1 : \sqrt{3} : 2$ (Die Hilfslinie zwischen den Punkten soll nur deren Verlauf verdeutlichen.)

4.1.1 Einfluss durch Tensidzugabe

Zu der oben beschriebenen hexagonalen Phase des Blockcopolymers P65 in Wasser wurde das kationische Tensid C₁₂TAB gegeben. Die Struktur dieser Phasen wurde mittels SAXS untersucht. In Abbildung 4.2 sind der Übersichtlichkeit halber nur einige ausgewählte Streukurven bei 25 °C in Abhängigkeit der zugegebenen Tensidmenge dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die hexagonale Ordnung bei der Probe mit dem geringsten Tensidanteil ebenso gut ausgeprägt ist, wie im binären System ohne Tensid (s. Abb. 4.1). Mit zunehmendem Tensidanteil nimmt diese Ord-

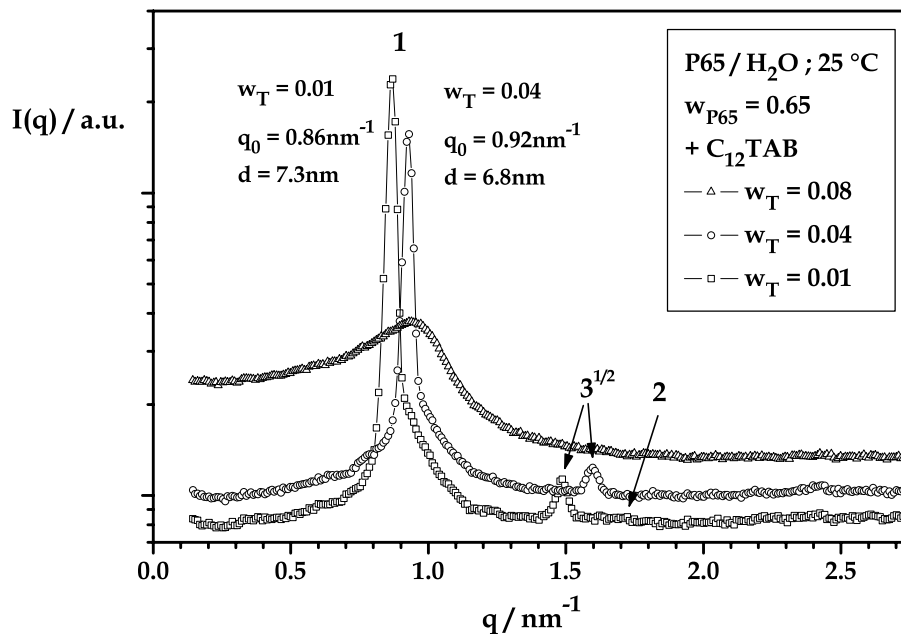


Abb. 4.2: Streukurven des Systems P65/Wasser/C₁₂TAB bei 25 °C und verschiedenen Tensidmassenbrüchen w_T . Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Kurven für drei Konzentrationen dargestellt. Mit steigender Tensidmenge verschieben sich die Bragg-Reflexe zu höheren Streuvektoren und die hexagonale Ordnung geht schließlich verloren.

nung jedoch rasch ab. Bereits bei 4 Gew.-% C₁₂TAB ist der Peak erster Ordnung und der $\sqrt{3}$ -Peak noch gut ausgeprägt, der Peak zweiter Ordnung fehlt aber. Ab 8 Gew.-% nimmt die Viskosität der Probe deutlich ab und in der Kleinwinkelkurve ist die hexagonale Struktur nicht mehr zu beobachten. Die Streukurve besteht le-

diglich aus einem relativ breiten Korrelationspeak. Neben dem Verschwinden der Fernordnung lässt sich noch beobachten, dass mit steigender Tensidkonzentration die Lage der Beugungsreflexe zu höheren Streuvektorbeträgen q verschoben wird. Da q invers proportional zum Netzebenenabstand d ist, bedeutet dies, dass mit steigender Tensidkonzentration der Netzebenenabstand immer kleiner wird. Ohne Tensid liegt er bei 7.4 nm, mit 4 Gew.-% Tensid bei 6.8 nm.

Für eine ausgewählte Messreihe wurde statt C_{12} TAB auch das um zwei Methylengruppen längere n -Tetradecyl-Trimethylammoniumbromid (C_{14} TAB) verwendet. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, hat die Länge der Alkylkette des Tensids in diesem Fall keinen Einfluss auf das Aggregationsverhalten. Im Rest dieses Abschnittes werden deshalb nur die Messungen mit dem kürzerkettigen C_{12} TAB dargestellt und diskutiert.

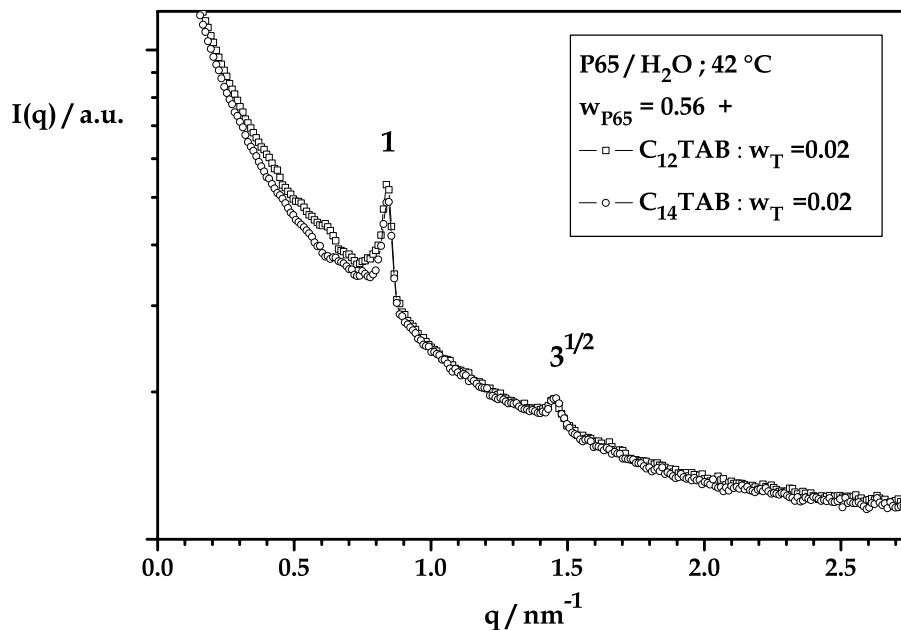


Abb. 4.3: Vergleich der Streukurven bei einem Tensidanteil von 2 Gew.-% mit C_{12} TAB bzw. dem um zwei Methylengruppen längeren C_{14} TAB bei 42 °C. Die Kurven sind nahezu identisch und zeigen die Bragg-Reflexe bei denselben q -Werten.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der hexagonalen Phase

Diese Messreihe stellt eine der wenigen Ausnahmen in dieser Arbeit dar, bei der auch die Temperaturabhängigkeit des Einflusses der Tensidzugabe untersucht wurde. Neben den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messungen bei 25 °C wurde zusätzlich noch bei 42 und 70 °C Streukurven aufgenommen. Ausgewählte Streukurven der Messreihe bei 70 °C sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Prinzipiell ist derselbe Trend zu erkennen wie bei der tieferen Temperatur.

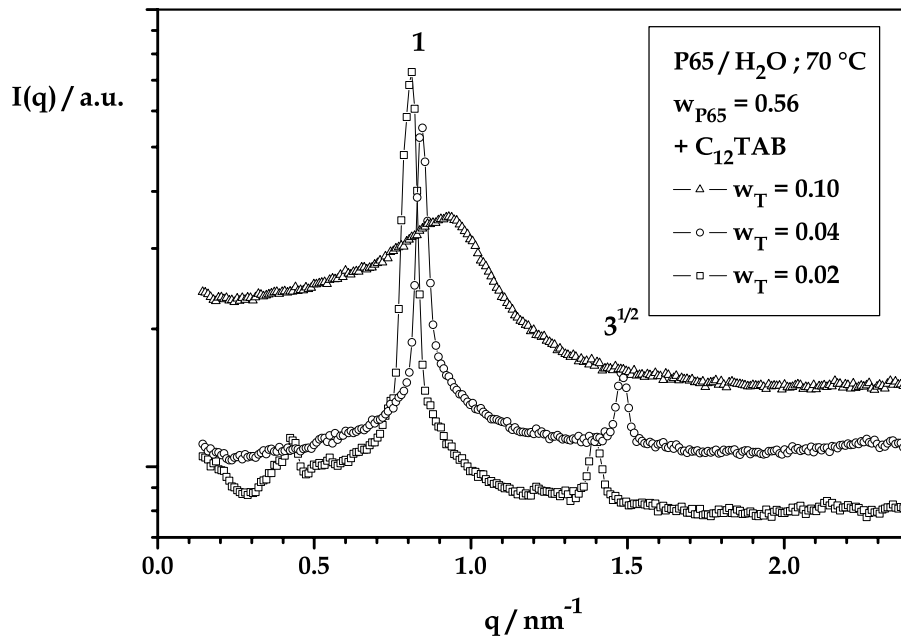


Abb. 4.4: Streukurven des Systems P65/Wasser/C₁₂TAB bei 70 °C und verschiedenen Tensidkonzentrationen. Der Übersichtlichkeit halber sind ebenfalls nur Kurven für drei Konzentrationen dargestellt. Genau wie bei 25 °C verschieben sich mit steigender Tensidmenge die Bragg-Reflexe zu höheren q -Werten und die hexagonale Ordnung geht schließlich verloren.

Ebenfalls kann beobachtet werden, dass die hexagonale Anordnung bei hohen C₁₂TAB-Konzentrationen verloren geht; allerdings ist dieser Übergang bei 70 °C gegenüber 25 °C leicht zu höheren Konzentrationen verschoben. Mit steigender Tensidkonzentration verschieben sich die Reflexe auch hier wiederum zu höheren q -Werten, entsprechend kleineren Netzebenenabständen. Für 2 Gew.-% C₁₂TAB

sind die Streukurven bei allen drei Temperaturen dargestellt (s. Abb. 4.5). Man kann deutlich erkennen, dass der Netzebenenabstand d mit steigender Temperatur zunimmt. Dies wird ebenso in den wässrigen Systemen der C_nE_m -Tenside gefunden [97] und lässt sich dadurch erklären, dass Wasser mit steigender Temperatur ein zunehmend schlechteres Lösungsmittel für die Ethylenoxidblöcke wird. Dadurch wird der Platzbedarf der PEO-Blöcke kleiner, die Krümmung des amphiphilen Films nimmt ab und der Radius der Zylindermizellen nimmt zu. Folglich muss auch der Netzebenenabstand d zunehmen.

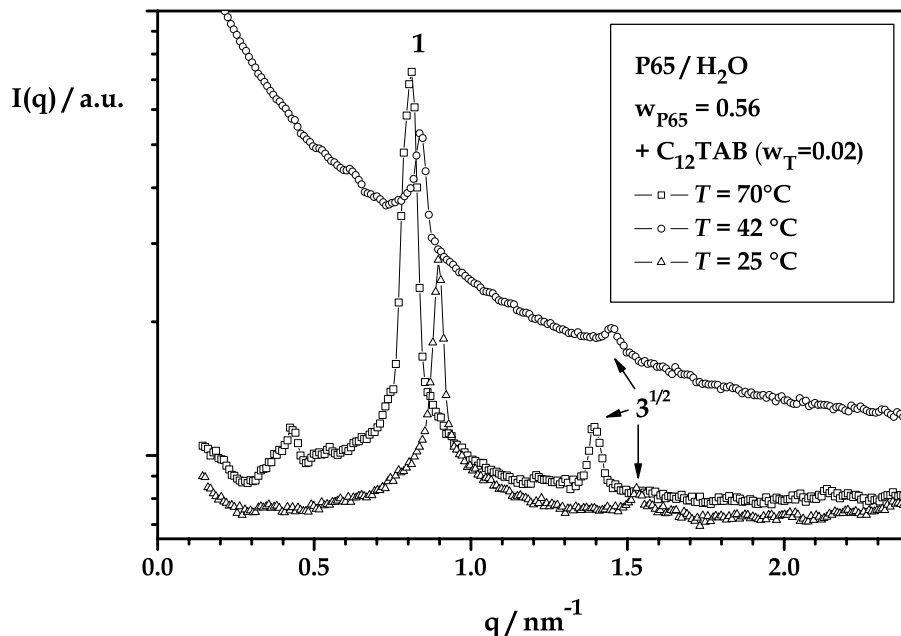


Abb. 4.5: Vergleich dreier Streukurven mit gleichem Tensidgehalt ($w_T=0.02$) bei 25, 42 und 70 °C. Mit steigender Temperatur nimmt d zu. (Der unterschiedliche Verlauf der Kurven wird im nächsten Abschnitt erläutert.)

Um gleichzeitig den Einfluss der Tensidmenge und die Temperaturabhängigkeit aufzuzeigen, sind in Abbildung 4.6 zusammenfassend der Netzebenenabstand d in Abhängigkeit von der Tensidmenge aller drei Messreihen dargestellt. Die Fehlerbalken für d resultieren aus der Genauigkeit, mit der die Lage der Peakposition q_0 bestimmt werden kann. Man kann gut die in den vorangegangenen Abschnit-

ten beschriebenen Trends beobachten. Alle drei Messreihen zeigen denselben Verlauf, sind jedoch bei höheren Temperaturen zu höheren d -Werten verschoben. Mit

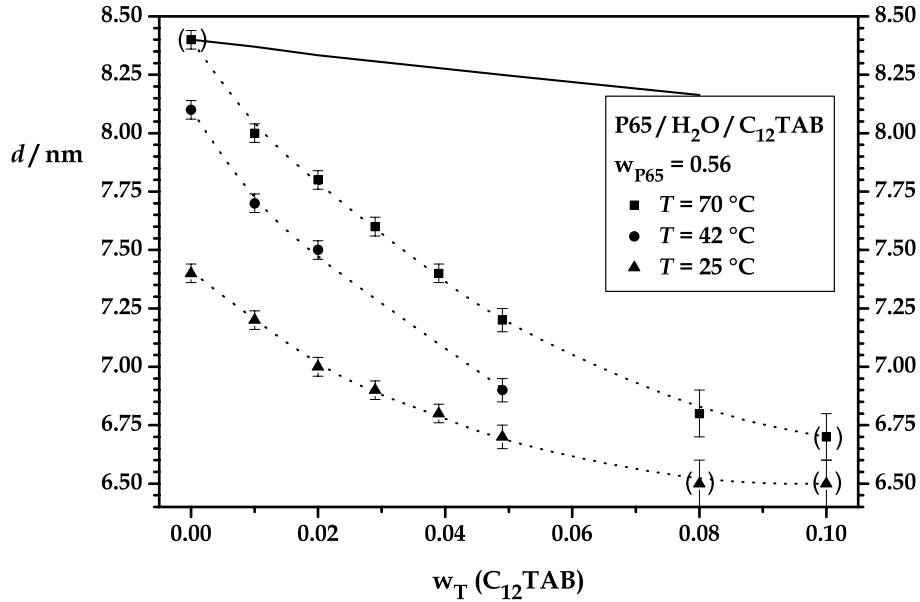


Abb. 4.6: Darstellung des Netzebenenabstand d in Abhängigkeit des Tensidmassenbruchs w_T für drei verschiedene Temperaturen. Die gestrichelten Linien sollen diesen Verlauf verdeutlichen. Die durchgezogene Linie deutet die Veränderung an, die ausschließlich auf den steigenden Volumenbruch bei Tensidzugabe zurückzuführen wäre. Für Details siehe Text.

steigender Tensidkonzentration nimmt d ab, zuerst sehr stark und bei Erhöhung der Tensidkonzentration langsamer. Bei Auflösung der hexagonalen Phase wird schließlich ein unterer Plateau-Wert erreicht. Es ist zu betonen, dass dieser Effekt nicht nur auf die Erhöhung des Massenbruchs (bzw. Volumenbruchs) zurückzuführen sein kann. Es werden höchstens 10 Gew. -% Tensid zugesetzt. Das entspricht einer Veränderung des Massenbruchs der Mizellen um ca. 6% bei einer Verringerung von d um bis zu 25 %. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich für den Netzebenenabstand d folgende Abhängigkeit vom Volumenbruch (Blockcopolymer + Tensid) Φ und dem Radius r_M der Mizellen in der hexagonalen Phase:

$$d = \frac{r_M}{\sqrt{\Phi}} \sqrt{\frac{\pi\sqrt{3}}{2}} \quad . \quad (4.1)$$

Geht man in erster Näherung davon aus, dass sich die Dichten der Gesamtmischung und der dispergierten Phase nicht verändern, so kann man den Volumenbruch durch den Massenbruch ersetzen. Somit müsste dann d mit $1/\sqrt{w_M}$ skalieren, wenn r_M konstant bliebe und der Effekt ausschließlich auf die Veränderung des Massenbruchs zurückzuführen wäre. Die durchgezogene Linie in Abbildung 4.6 zeigt eine solche Veränderung exemplarisch für die 70 °C Messreihe. Wie man sieht, reicht diese Veränderung nicht aus, um den beobachteten Effekt zu beschreiben. Berücksichtigt man noch, dass die Dichteveränderung der Probe vernachlässigt wurde, so müsste die Dichte der Probe um fast 60 % zunehmen, um den beobachteten Effekt erklären zu können, was ausgeschlossen werden kann.

Somit bleibt als Erklärung einzig die Verringerung des Mizellradius, sprich ein steigender Kopfgruppenplatzbedarf pro Schwanzgruppenplatzbedarf der Amphiphile durch den Tensidzusatz. Da die ionischen Tenside durch elektrostatische Wechselwirkungen einen relativ großen Kopfgruppenplatzbedarf gegenüber der hydrophoben Kohlenstoffkette haben, reicht dieser Effekt aus, um auch das Mischsystem aus Blockcopolymer und Tensid zu beeinflussen. Durch den erhöhten Kopfgruppenplatzbedarf nimmt die Krümmung der Grenzfläche zu, was eine Reduzierung des Mizellradius und eine Verringerung des Gitterabstandes zur Folge hat. Da die hexagonale Symmetrie zunächst erhalten bleibt, der Radius der Mizellen bei steigendem Volumenbruch jedoch kontinuierlich abnimmt, kann das nur damit erklärt werden, dass sich auch die Anzahl der zylindrischen Mizellen erhöhen muss. Hier zeigt sich also, dass das geometrische Modell der Grenzflächenkrümmung auch auf solche Systeme übertragbar ist. Darüber hinaus könnte man erwarten, dass bei genügend hoher Tensidkonzentration ein Übergang zu einer kubischen Phase, welche aus sphärischen Mizellen aufgebaut ist, beobachtet werden könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei weiterer Tensidzugabe bleibt die Mischung weiterhin ein isotropes flüssiges System ohne Fernordnung.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einer Arbeit von Coppola et al., die Natriumdodecylsulfat (SDS) zu lyotropen Phasen des Pluronic L64 gegeben haben [29]. Auch diese Arbeit zeigt, dass durch die Tensidzugabe die hexagonale sowie die lamellare Phase bei genügend hoher Tensidkonzentration in eine isotrope mizellare Lösung übergehen, ebenfalls ohne vorher eine andere lyotrope Phase auszubilden. Dort wird der Zusammenbruch der geordneten Phasen ausschließlich über eine geringer werdende Organisation durch die Tensidzugabe, die sich ausschließlich auf

die Fernordnung auswirken soll, erklärt. Dass diese Erklärung alleine jedoch zu einfach ist, zeigen die Ergebnisse, die in Abschnitt 4.2 dargelegt werden.

4.1.3 Präparationsbedingungen

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Streukurven für alle Proben der hexagonalen Phase bei den oben beschriebenen Messungen deutlich unterschiedlich aussehen können, je nach Vorgeschichte der Probe. In Abbildung 4.7 ist ein Beispiel herausgegriffen, bei dem die gleiche Probe für die erste Messung (Kreise) mehrere Tage bei 70 °C gehalten und dann vermessen wurde. Anschließend wurde für einige Stunden auf unter 11 °C (= flüssige Phase) abgekühlt, schließlich wieder auf 70 °C erhitzt und nach ca. 2h erneut vermessen (Dreiecke).

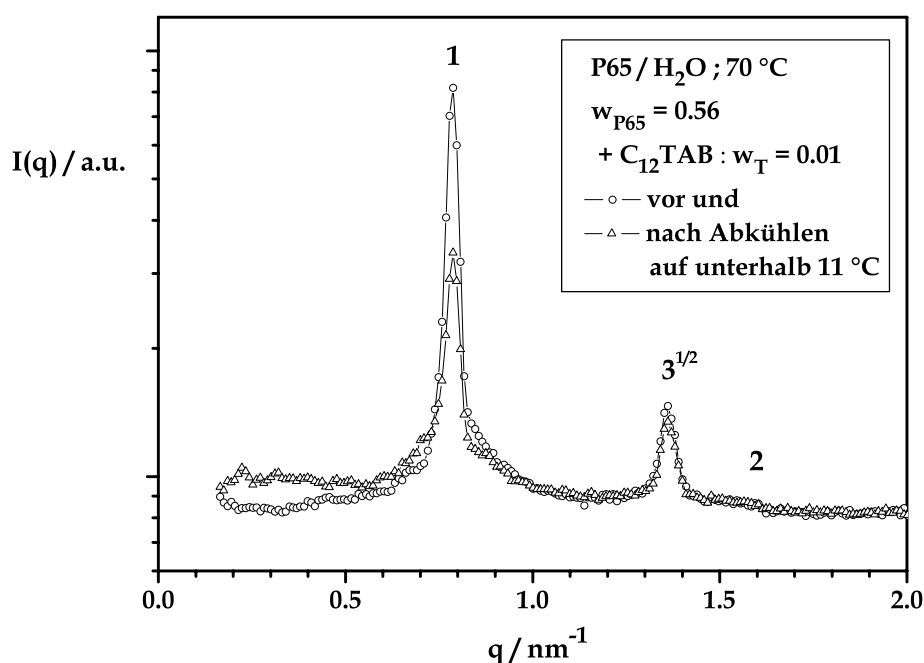


Abb. 4.7: Vergleich zweier Streukurven der gleichen Probe, vor und nach zwischenzeitlicher Abkühlung auf unterhalb von 11°C.

Wie man deutlich erkennen kann, unterscheiden sich die beiden Kurven stark in den Peakintensitäten. Insbesondere der Reflex erster Ordnung ist bei der zwischenzeitlich abgekühlten Probe deutlich schwächer. Im ersten Fall wurde die extrem

hochviskose hexagonale Phase direkt in den Probenhalter gefüllt, so dass auch Schereffekte zur Ausbildung in der nur ca. 1 mm dünnen Kapillare des Probenhalters beitragen können. Beim Abkühlen wurde die Probe im Probenhalter belassen und bildete sich dort ohne Scherkräfte erneut wieder aus. Untersuchungen von Lang beschreiben auch einen extrem starken Oberflächeneinfluss auf die Ausbildung der hexagonalen Phase [98], der sicher auch bei diesen Messungen eine entscheidende Rolle spielt. Dies ist auch der Grund, warum die Streukurven in Abbildung 4.5 so extrem unterschiedlich aussehen. Die dort dargestellten Messungen bei 25 und 70 °C wurden mit der gleichen Probe durchgeführt und sind sehr ähnlich. Die Messung bei 42 °C jedoch stammt aus einer anderen Messreihe; wie zu erkennen ist, sind die Peaks hier deutlich weniger ausgeprägt als bei den zwei anderen Temperaturen.

Wichtig ist aber, dass trotz der beschriebenen Intensitätsveränderungen die Lage der Peaks nicht beeinflusst wird. Die oben beschriebenen Effekte beeinflussen ausschließlich die Fernordnung und damit die Intensitäten der Peaks der hexagonalen Phase; der Netzebenenabstand dagegen bleibt davon unberührt.

4.2 System P105/o-Xylol/Wasser/C₈TAB

Die Ergebnisse des letzten Kapitels haben gezeigt, dass die Grenzflächenkrümmung in den wässrigen Systemen durch die Tensidzugabe erhöht werden kann. Dadurch kann man ausgehend von kugelförmigen oder zylindrischen Aggregaten jedoch nur zu noch stärker gekrümmten Strukturen gelangen. Aus diesem Grund wurde das Hauptaugenmerk der weiteren Untersuchungen auf inverse Strukturen gelegt, da es hier, vorausgesetzt das Platzbedarfmodell ist anwendbar, durch den Zusatz von Tensid möglich sein sollte, die Grenzflächenkrümmung des amphiphilen Films zu verringern und so zu nicht-sphärischen Strukturen zu gelangen (s. Abb. 4.8).

Die Zugabe von einem geringen Anteil Wasser ist aus zwei Gründen erforderlich. Zum einen löst sich das ionische Tensid nur, wenn auch Wasser vorhanden ist, und zum anderen ist die Aggregationstendenz der PEO-PPO-PEO-Blockcopolymere in reinem Xylol gar nicht oder nur gering ausgeprägt. Sobald aber geringe Mengen Wasser zugegeben werden, wird die Freie Energie soweit abgesenkt, dass die Ausbildung von Mizellen bevorzugt ist ([54, 99] und Literatur darin). Trotzdem liegt die „CMC“ dieser Systeme auf der Ölseite sehr hoch, das heißt im Bereich von

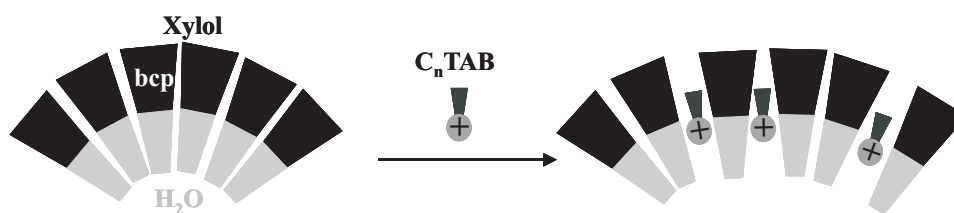


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Verringerung der Grenzflächenkrümmung von reinen inversen Blockcopolymersystemen (bcp) durch Zugabe eines niedermolekularen Tensides.

5–15 Gew.-%. Das Ausgangssystem muss also eine Mikroemulsion bestehend aus inversen Mizellen sein. Die hier untersuchten Systeme sind P105 bzw. P85, Wasser, *o*-Xylol und C₈TAB bzw. C₁₄TAB. Am intensivsten untersucht wurde das System P105/*o*-Xylol/Wasser/C₈TAB, welches auch zuerst beschrieben werden soll. Anschließend folgen Vergleichsuntersuchungen mit dem länger-kettigen Tensid C₁₄TAB bzw. dem kürzeren Polymer P85.

Das Vierkomponentensystem P105/Wasser/*o*-Xylol/C₈TAB zeigt bei 25 °C und einem konstanten Wasser-zu-Öl-Massenverhältnis von 1 : 13 das in Abbildung 4.9 dargestellte Phasenverhalten. Die schwer bestimmbaren Koexistenzgebiete zweier Phasen sind meist nicht mit eingezeichnet. Der Wasseranteil ist sehr gering und reicht nicht aus, um eine eigene Phase auszubilden. Durch den Wasserzusatz werden lediglich die Kopfgruppen der Amphiphile gequollen. Bei einer 20 Gew.-%igen P105-Lösung in *o*-Xylol und Wasser im entsprechenden Verhältnis liegt ein maximales Verhältnis von Wassermolekülen zu EO-Einheiten von nur 1.5 vor. Bei Erhöhung der Polymerkonzentration sowie bei Zugabe des Tensids wird dieses Verhältnis noch kleiner.

In Abbildung 4.9 stellt die Basis des Dreiecks das Dreikomponentensystem aus Polymer, Wasser und Öl (wiederum bei konstanten Verhältnis von Wasser zu Öl) dar, welches zwischen ca. 18–32 Gew.-% Polymer eine einphasige Mischung zeigt. Bei höheren Polymerkonzentrationen reicht die Lösungsmittelmenge nicht aus, um das Polymer zu lösen und es liegt nur gequollenes Polymer mit oder ohne überstehender Lösung vor. Bei Polymerkonzentrationen unterhalb 18 Gew.-% entsteht ein weißer Niederschlag. Beide Phasen (in Abb. 4.9 mit 1(s) und 2 (l+s) bezeichnet), bei denen ungelöster Feststoff vorhanden ist, werden im Folgenden nicht näher untersucht werden.

Zur Spitze des Dreiecks hin ist der Tensidanteil aufgetragen. Bis ca. 16 Gew.-% lässt

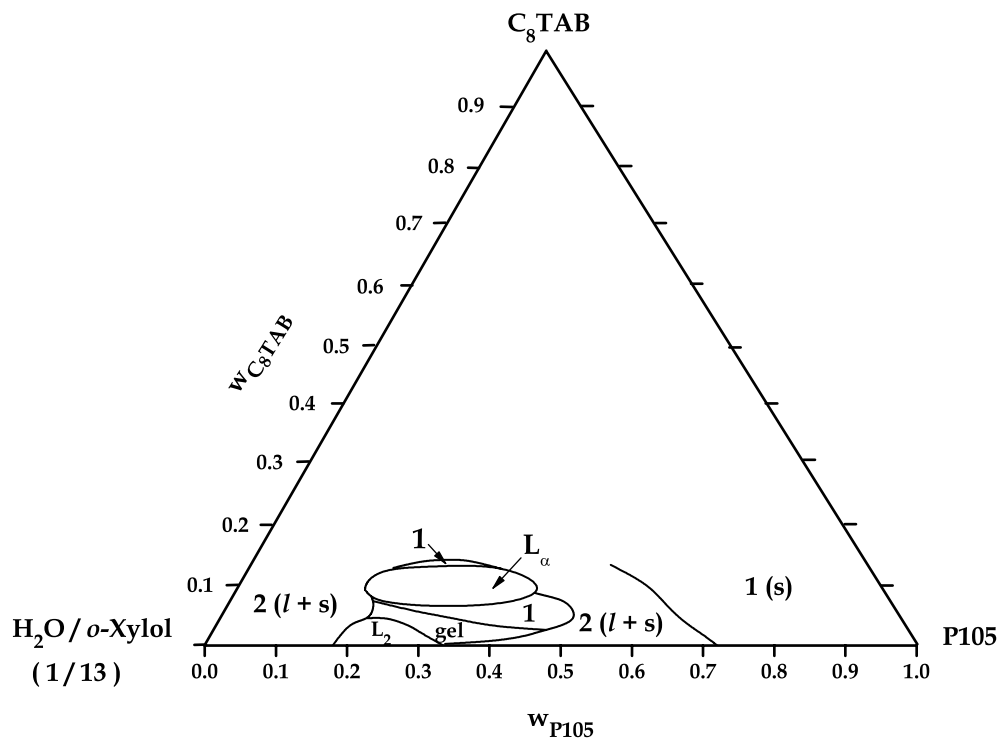


Abb. 4.9: Phasendiagramm des Systems P105/C₈TAB/o-Xylol/Wasser bei konstantem Wasser-zu-Öl-Verhältnis von 1 : 13 und bei konstanter Temperatur von 25 °C. Im unteren Teil bis ca. $w_T = 0.16$ sind verschiedene isotrope Phasen zu finden. Mit steigender Tensidkonzentration ist die Phasenabfolge L₂, Gelphase, 1, L_α, bikontinuierlich zu beobachten.

sich das Phasenverhalten des Systems bestimmen. Bei ausreichend hoher Tensidkonzentration liegt eine sich über einen relativ weiten Konzentrationsbereich erstreckende lamellare Phase vor. Es zeigt sich also auch in diesem Fall, dass das einfache Modell der Verringerung der Grenzflächenkrümmung durch die Zugabe des Tensides anwendbar ist, da im Gegensatz zu der invers mizellaren Phase mit einer hohen Krümmung die lamellare Phase eine mittlere Krümmung von null hat. Jedoch ist die Abfolge der Phasen von der invers mizellaren Phase zur lamellaren Phase nicht dieselbe wie im Dreikomponenten System Polymer/Wasser/Xylol, wie sie von Alexandridis et al. [52] gefunden und in Abbildung 2.5 gezeigt wurde. Die Untersuchungen an den verschiedenen Phasen, welche durch die Zugabe von C₈TAB gefunden wurden, werden in den nächsten Abschnitten ausführlicher beschrieben.

4.2.1 Invers mizellare Phase

In Abbildung 4.10 sind die Streukurven der einphasigen isotropen Phase bei $w_P = 0.3$ einmal ohne und einmal mit 2 Gew.-% Tensid gezeigt. Da die Konzentrationen der Amphiphile sehr hoch ist, wird die Streukurve durch einen Korrelationspeak dominiert und lässt keine weiteren Aussagen über die Struktur zu.

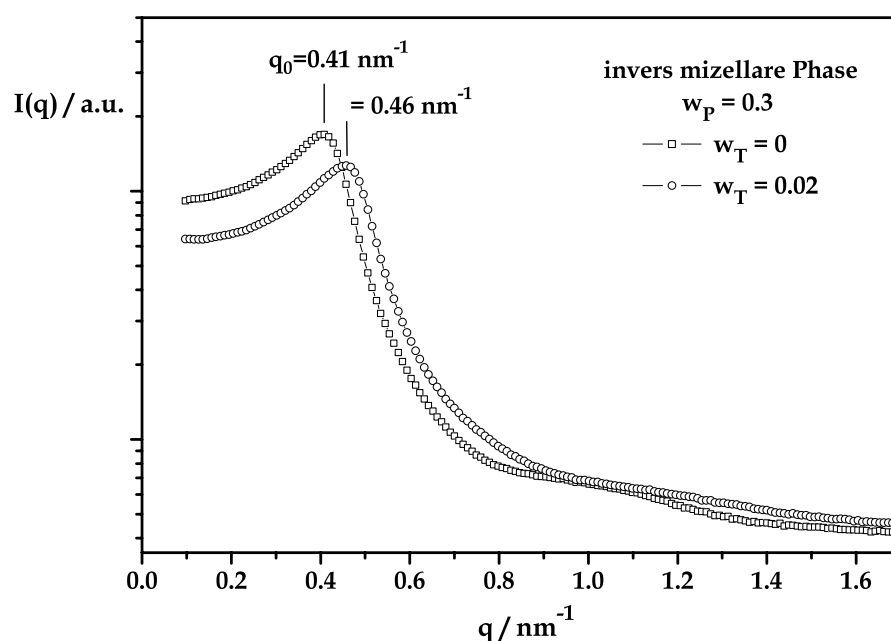


Abb. 4.10: Streukurven der inversen Phase des Systems P105/o-Xylol/Wasser ohne und mit 2 Gew.-% Tensid. Die Kurven zeigen einen breiten Korrelationspeak auf Grund der hohen Konzentration an Teilchen.

Abbildung 4.11 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser invers mizellaren Phase bei $w_P = 0.3$ ohne Tensid. Nach beiden in Abschnitt 3.4 beschriebenen Präparationsmethoden lassen die Aufnahmen große Einzelaggregate erkennen. In beiden Fällen zeigen sie eine breite Größenverteilung. Im einen Fall liegt der Durchmesser bei über 200 nm. Allerdings ist dort schwer auszumachen, wo die Grenze der Aggregate wirklich ist. Im anderen Fall liegt der Durchmesser bei ca. 30 bis 50 nm. Woher dieser starke Unterschied kommt, konnte bis jetzt nicht endgültig geklärt werden. Auf Grund der Größe der Aggregate und einer genaueren Untersuchung der EM-Aufnahmen ist aber zu vermuten, dass es sich hierbei um Vesikel-

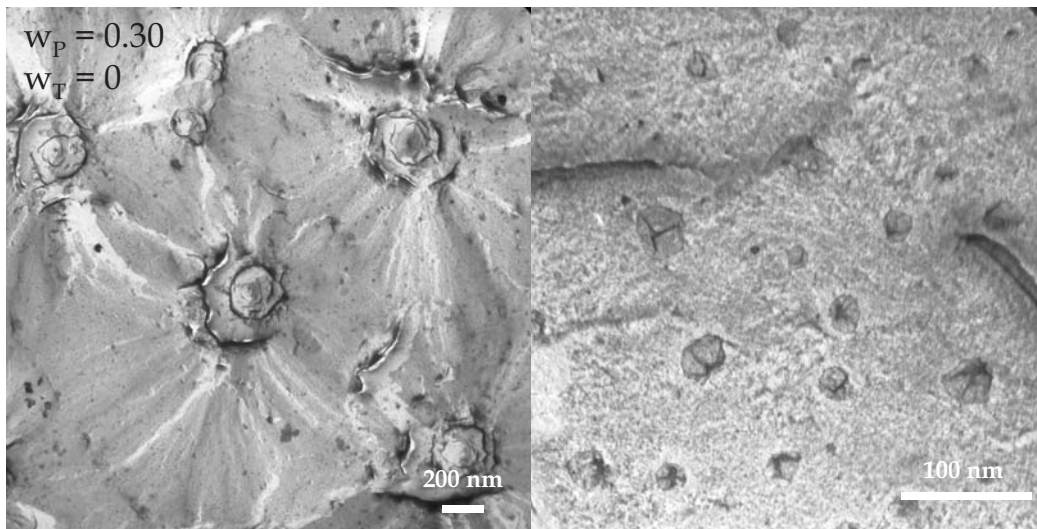


Abb. 4.11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Probe in der inverse mizellaren Phase mit $w_P = 0.30$ ohne Tensid. Die linke Aufnahme wurde mit Präparationsmethode b, die rechte mit Methode a erhalten. In beiden Fällen sind große Einzelaggregate uneinheitlicher Größe mit Durchmessern bis über 200 nm zu erkennen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Vesikel.

Strukturen handelt, die in ihrer Größe stark variieren können. Über die Existenz solcher nicht gescherter Vesikelstrukturen in reinen PEO-PPO-PEO-systemen liegen allerdings bisher in der Literatur keine Berichte vor.

4.2.2 Gel-Phase

Bei geringer Erhöhung des Tensidanteils über ca. 2 Gew.-% entsteht eine extrem hochviskose „Gel“-Phase. Sie ist ebenfalls völlig klar und isotrop. Die Streukurven geben keinen Aufschluss über die Struktur dieser Phase. Es sind zwar ganz eindeutig viele Bragg-Reflexe detektierbar, jedoch sind die Streukurven niemals reproduzierbar. Zum einen zeigt jede neu angesetzte Probe ein anderes Streuverhalten, zum anderen zeigt aber auch dieselbe Probe ein sich ständig veränderndes Streuverhalten in Abhängigkeit von der Zeit, dessen Verlauf aber ebenfalls nicht reproduzierbar ist. In Abbildung 4.12 sind beispielhaft drei Streukurven gezeigt, zur Übersichtlichkeit nicht als Punkte, sondern nur als Linien. Es ist deutlich zu erkennen, dass nicht einmal mit Sicherheit bestimmt werden kann, welche der Peaks relevant für die Phasenstruktur sind. Bei sehr kleinen q -Werten tauchen Peaks auf, die Struk-

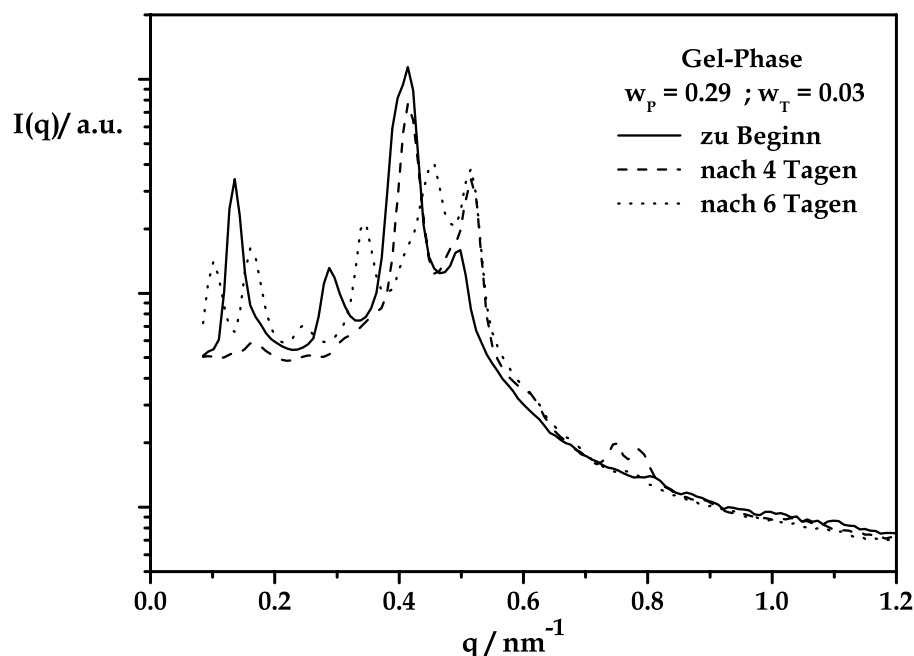


Abb. 4.12: Drei beispielhafte Streukurven der Gel-Phase für eine Probe in Abhängigkeit von der Zeit. (Darstellung der Übersichtlichkeit halber als Linien). Die Peaks bei kleinen q -Werten würden Strukturgrößen im Bereich von bis zu 60 nm geben.

turgrößen im Bereich von bis zu 60 nm geben würden. Der Grund für dieses Verhalten ist darin zu suchen, dass die Phase so extrem viskos ist, dass es nicht möglich ist, den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Eventuell sind auch noch scherinduzierte und oberflächeninduzierte Ordnungsphänomene, so wie sie bereits im System mit P65 im letzten Abschnitt diskutiert wurden, entscheidend. Denkbar wäre, dass mit der Kleinwinkelstreuung auf Grund der extrem hohen Viskosität der Probe nicht stabile Überstrukturen detektiert werden. Aus den oben erwähnten Gründen war es nicht möglich diese Phase mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung zu identifizieren. Auch das EM-Bild (s. Abb. 4.13) kann die Struktur dieser Phasen nicht zweifelsfrei aufklären. Man kann zwar eine hohe Konzentration an sphärischen Aggregaten sehen; eine Fernordnung ist jedoch nicht erkennbar. Dieses Bild wurde mit der Methode a aufgenommen. Bisher ist es leider noch nicht gelungen auch ein Bild mit Hilfe der Methode b zu erstellen.

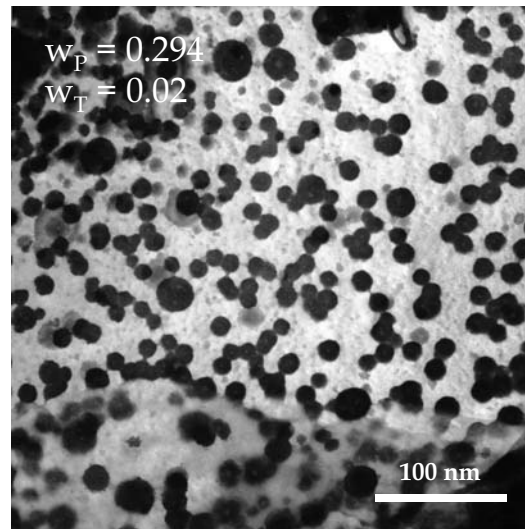


Abb. 4.13: Elektronenmikroskopische Aufnahme mit Hilfe von Methode a einer Probe in der Gel-Phase mit $w_P = 0.294$ und $w_T = 0.02$. Es ist eine hohe Konzentration an sphärischen Aggregaten, jedoch ohne Fernordnung zu erkennen.

4.2.3 Isotrope, flüssige Phase

Erhöht man die Tensid- und / oder die Polymerkonzentration weiter, so bildet sich wieder eine isotrope Phase aus, welche deutlich dünnflüssiger als die Gel-Phase ist, vergleichbar der invers mizellaren Phase.

Für verschiedene Polymerkonzentrationen bei fester Tensidkonzentration von $w_T = 0.03$ sind in Abbildung 4.14 die entsprechenden Röntgenkleinwinkelstreu-kurven gezeigt. Analog zur inversen Phase ist auch hier auf Grund der hohen Konzentrationen nur ein breiter Korrelationspeak zu sehen. Dieser verschiebt sich mit zunehmender Polymerkonzentration zu größeren q -Werten, und zwar für die gezeigten Proben von ca. 0.46 bis 0.57 nm^{-1} . Dies entspricht mittleren Teilchenabständen $\bar{d}$ von 13.7 bis 11.0 nm . Der mittlere Teilchenabstand wird also erwartungsgemäß mit steigender Amphiphilkonzentration kleiner. Darüber hinaus geben die Streukurven jedoch keine weiteren Informationen über die Struktur der Phase.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen auch ein recht kompliziertes Bild dieser Phase (s. Abb. 4.15). Das linke Bild wurde mit Hilfe der Methode b aufgenommen. Es lässt sich darin erkennen, dass sehr polydisperse Einzelaggregate in der Größenordnung von 8 bis 33 nm Durchmesser zu finden sind. Die beiden anderen Aufnahmen in Abbildung 4.15 zeigen Bilder, die mit Methode a erhalten wurden. Dort ist ganz eindeutig eine interne Struktur dieser Aggregate zu erkennen.

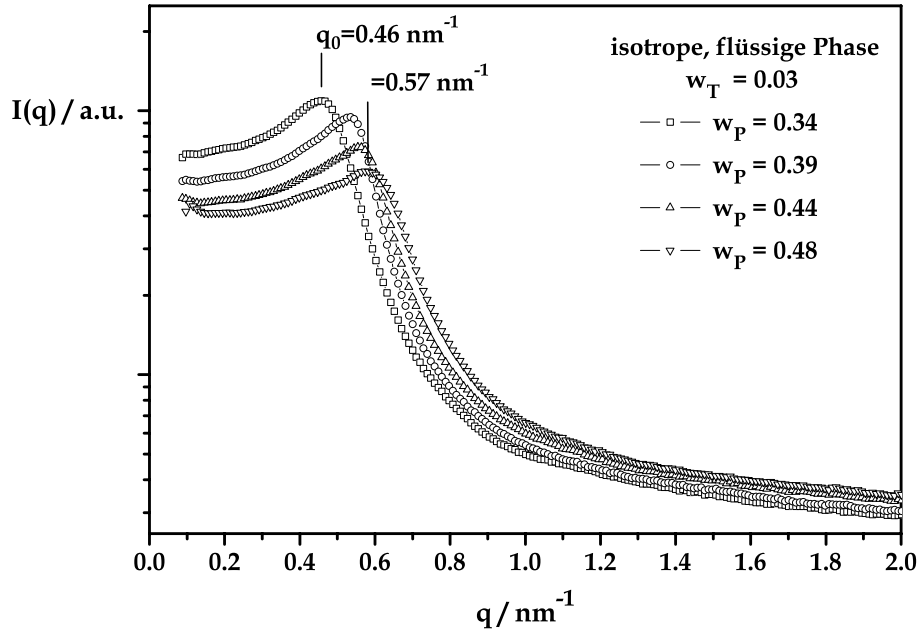


Abb. 4.14: Streukurven der isotropen flüssigen Phase bei verschiedenen Polymer- und konstanter Tensidkonzentration von $w_T = 0.03$. Die Kurven zeigen einen breiten Korrelationspeak, welcher sich mit steigender Polymerkonzentration zu höheren q -Werten, sprich kleineren mittleren Teilchenabständen, verschiebt.

Deren Durchmesser variiert zwischen 16 und 33 nm. Die Aufnahmen vermitteln den Eindruck, dass diese Aggregate wiederum aus kleineren Aggregaten aufgebaut sein könnten. Dies kann aber nicht eindeutig auf den Bildern ausgemacht werden. Auch ist nicht ganz auszuschließen, dass es sich bei diesen Objekten um Mess-Artefakte handelt. Leider konnten mit Methode b diese Strukturen bisher nicht gesehen werden.

Aus diesem Grund wurde zusätzlich versucht, diese Phase mit Lichtstreuung zu untersuchen. Da die Proben für die Lichtstreuung jedoch viel zu hoch konzentriert waren, wurden sie erst mit reinem *o*-Xylol auf ca. $w_O = 0.8$ verdünnt. In der dynamischen Lichtstreuung zeigt die Autokorrelationsfunktion nur eine Relaxationsrate Γ_q . Für rein diffusive Prozesse gilt folgender Zusammenhang:

$$\Gamma_q = Dq^2 \quad , \quad (4.2)$$

wobei D der Translationsdiffusionskoeffizient ist [100].

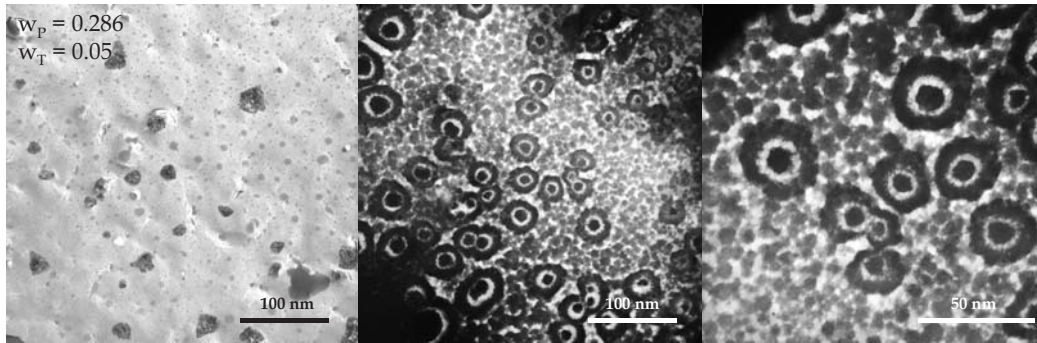


Abb. 4.15: Gefrierbruch-elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Probe der isotropen flüssigen Phase mit $w_P = 0.286$ und $w_T = 0.05$. Die linke Aufnahme wurde mit Hilfe der Methode b, die beiden rechten mit Methode a erhalten. In beiden Fällen sind polydisperse Aggregate mit einem Durchmesser von 8 bis 33 nm zu erkennen. Bei der Aufnahme mit Hilfe von Methode a deutet sich außerdem eine interne Struktur der Aggregate an.

In Abbildung 4.16 sind die aus der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Relaxationsraten bei Streuwinkeln von 30 bis 150 ° für drei unterschiedlich stark verdünnte Proben gegenüber q^2 aufgetragen. Alle drei Verdünnungen zeigen ein perfektes lineares Verhalten. Die mittlere Steigung der Geraden, d.h. der Diffusionskoeffizient, liegt bei ca. $8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Achsenabschnitt der Fit-Geraden ist nahezu null, was ein Zeichen dafür ist, dass wirklich ausschließlich diffusive Prozesse vorhanden sind. In diesem Fall gilt die Stokes-Einstein-Beziehung:

$$r_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{LM}D} \quad , \quad (4.3)$$

wobei r_H der hydrodynamische Radius und η_{LM} die Viskosität des Lösungsmittels ist.

Die Berechnung des hydrodynamischen Radius liefert ca. 36 nm. Dies liegt deutlich über dem aus den EM-Aufnahmen ermittelten Werte. Ein Grund für diese Abweichung liegt sicherlich darin, dass in dem einen Fall der hydrodynamische Radius, im anderen Fall der Radius des Elektronendichteprofiles bestimmt wird. Zwar ist bei sphärischen Teilchen der hydrodynamische Radius größer; ein ungefähr doppelt so großer Wert ist allerdings nicht zu erwarten. Weiterhin wurde die Probe für die Lichtstreuemessungen zwangsläufig mit Xylol verdünnt. Es kann also letztendlich nicht ausgeschlossen werden, dass dabei eine Strukturveränderung stattgefunden hat.

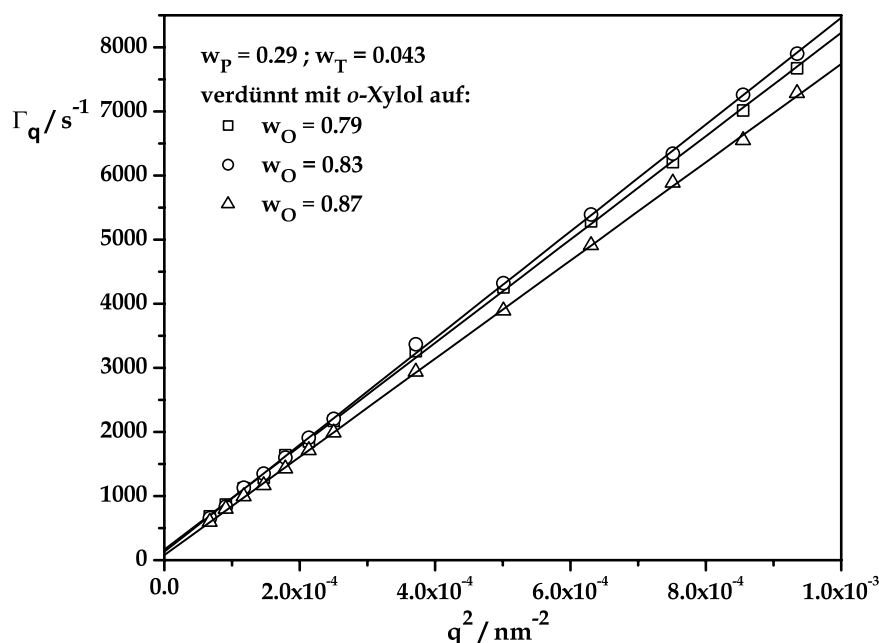


Abb. 4.16: Auftragung der aus der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Relaxationsraten gegen q^2 für drei unterschiedliche Verdünnungen mit *o*-Xylol. Alle Proben zeigen einen linearen Verlauf, was auf rein diffusive Prozesse in der Probe deutet.

4.2.4 Lamellare Phase

Wird die Tensidkonzentration noch weiter erhöht, so bildet sich im Bereich von 7 bis 13 Gew.-% C₈TAB und 20 bis 45 Gew.-% P105 eine lamellare Phase (L_α) aus. Sie ist etwas zähflüssiger als die vorher beschriebene Phase und zwischen gekreuzten Polarisatoren stark doppelbrechend. Es ist schwierig die Grenze zwischen der reinen lamellaren Phase und den angrenzenden Zweiphasengebieten zu ziehen, da auch die reine lamellare Phase nicht ganz klar aussieht und so nicht allein mittels Trübheit der Probe die Grenze bestimmt werden kann. Aus diesem Grunde sind im Phasendiagramm diese Grenzen nicht eingezeichnet und der mit L_α gekennzeichnete Bereich schließt auch die Zweiphasengebiete mit ein.

Neben der optischen Charakterisierung der lamellaren Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren ist auch die Röntgenkleinwinkelstreuung gut zur Charakterisierung geeignet. Je nach Zusammensetzung können deutlich 1 bis 3 Peaks im Verhältnis

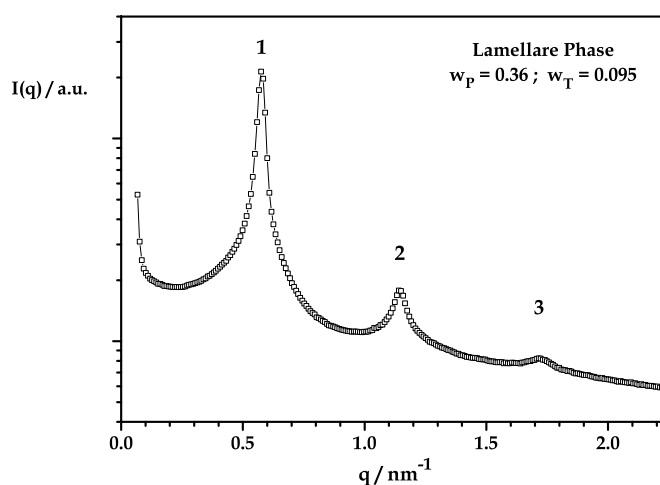


Abb. 4.17: Beispiel für eine Röntgenkleinwinkelstreu­kurve der lamellaren Phase des Systems P105/C₈TAB/*o*-Xylol/Wasser, bei der die Reflexe bis zur dritten Ordnung detektierbar sind.

1 : 2 : 3 detektiert werden (s. Abb. 4.17).

Für die lamellare Phase wurden auch elektronenmikroskopische Aufnahmen nach Methode b gemacht. In Abbildung 4.18 sind Bilder zweier verschiedener Proben gezeigt, im linken Teil der Abbildung für einen höheren Polymeranteil ($w_P = 0.36$), im rechten Teil für einen geringeren Anteil ($w_P = 0.27$). Man kann in beiden Fällen die Schichtstruktur der lamellaren Phase an den Bruchstellen gut erkennen. Es ist jedoch nicht möglich den genauen Schichtabstand der Lamellen mit Hilfe dieser Aufnahmen zu bestimmen.

Um sich die Zusammensetzung der lamellaren Phase etwas klarer zu machen, ist es hilfreich die Massenbrüche in Molenbrüche umzuwandeln. Die Berechnung erfolgte mit einer Korrektur für das in monomerer Form in *o*-Xylol gelöste Polymer von ca. 8 Gew.-%. Dieser Wert basiert auf einer gravimetrischen Bestimmung, in dem bei einer lamellare Phase im Koexistenzbereich mit einer Excess-Xylolphase diese abgenommen, das Lösungsmittel verdampft und die Menge des Rückstandes bestimmt wurde. Der so erhaltene Wert stimmt sehr gut mit den von Alexandridis et al. für eine Reihe von Pluronic bestimmten Werten überein [99]. Die Zahl von Tensidmolekülen pro Polymer in der lamellaren Phase reicht von 7 bis 13. Es ist somit eine erhebliche Menge Tensid erforderlich, um den Übergang in eine lamellare Phase zu erzwingen.

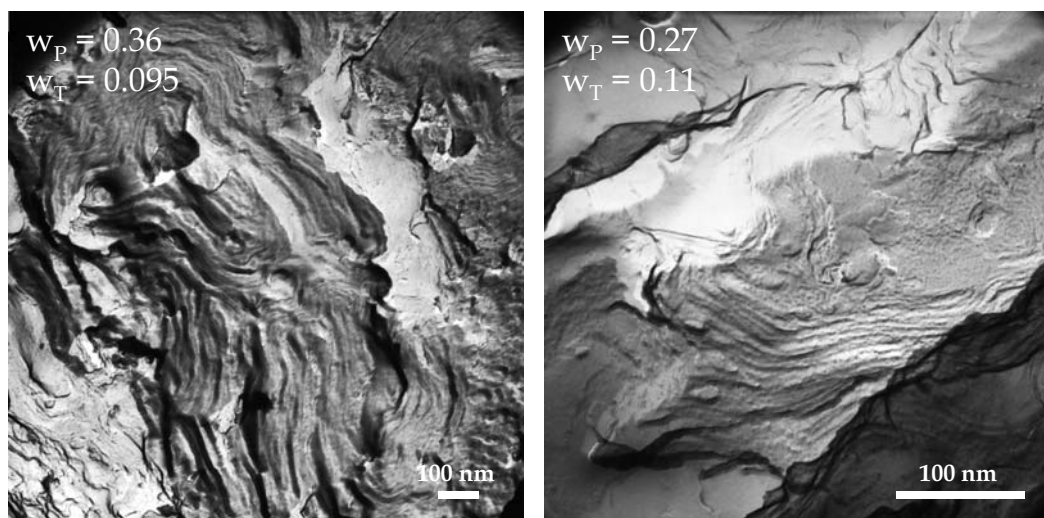


Abb. 4.18: Gefrierbruch-elektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Proben der lamellaren Phase mit $w_P = 0.36$ und $w_T = 0.095$ (links) und $w_P = 0.27$ und $w_T = 0.11$ (rechts). An den Bruchstellen ist die Schichtstruktur gut erkennbar.

Um den Einfluss des Tensid-, des Polymer- bzw. des Lösungsmittelgehaltes auf die lamellare Phase genauer zu untersuchen, wurden verschiedene Schnitte durch die lamellare Phase gelegt, wie in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Bei jedem dieser Schnitte wurde ein bestimmter Parameter konstant gehalten:

- a)** konstantes Massenverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel $w_T/(w_W+w_O)$ und zunehmender Polymermassenbruch w_P ,
- b)** konstantes Massenverhältnis von Polymer zu Lösungsmittel $w_P/(w_W+w_O)$ und zunehmender Tensidmassenbruch w_T ,
- c)** konstantes Massenverhältnis Polymer zu Tensid w_P/w_T bei zunehmendem Massenbruch von o-Xylol und Wasser (w_O+w_W) im Verhältnis 13 : 1,
- d)** konstanter Tensidmassenbruch w_T ,
- x)** konstantes Massenverhältnis Polymer zu Tensid zu Wasser $w_P : w_T : w_W$ und zunehmender Ölmassenbruch w_O .

Die Schnitte a–d entsprechen linearen Veränderungen der Zusammensetzung innerhalb des parallelogrammförmigen Ausschnitts in Abbildung 4.19. Der Verdünnungsschnitt mit o-Xylol (Schnitt x) dagegen verläuft ausgehend von dieser Fläche

in Richtung der Ölecke des gesamten Phasentetraeders. Im Folgenden werden Ergebnisse, die einzelnen Schnitte betreffend, detailliert dargestellt.

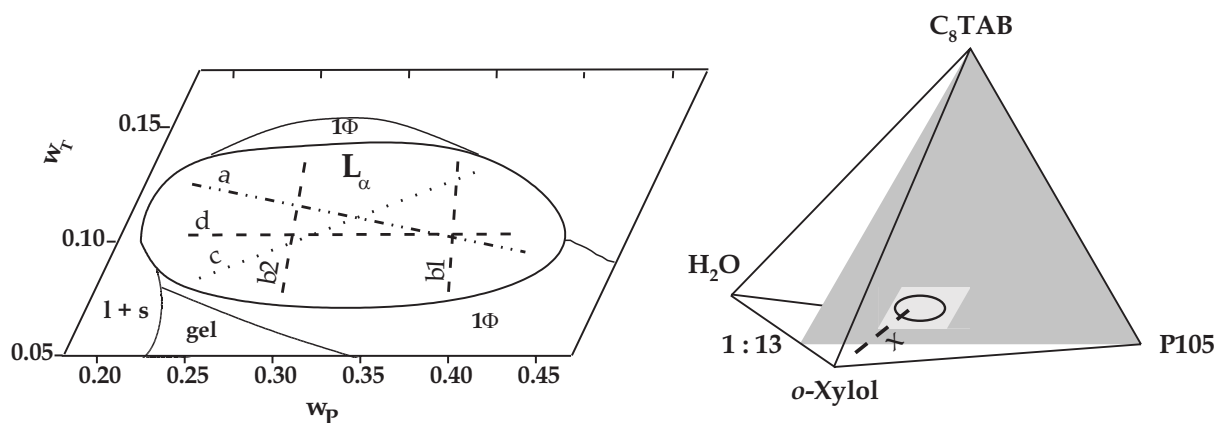


Abb. 4.19: Ausschnitt der lamellaren Phase aus dem Phasendiagramm des Systems P105/C₈TAB/o-Xylol/Wasser (s. Abb. 4.9) Die parallelogrammförmige Fläche ist eine Vergrößerung aus dem kompletten Phasentetraeder (rechts). Eingezeichnet sind die Schnitte, entlang welcher die Messungen durchgeführt wurden: a) konstantes Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis, b) konstantes Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis, c) konstantes Polymer-zu-Tensid-Verhältnis, d) konstanter Tensidgehalt bezogen auf die Gesamtmenge und x) Verdünnung mit Öl bei konstantem Polymer-zu-Tensid-zu-Wasser-Verhältnis.

4.2.4.1 Aufbau der Membran

Bestimmung des Schichtabstandes d

Für die beschriebenen Schnitte wurden Röntgenkleinwinkelstreu曲linien aufgenommen, um den Schichtabstand der lamellaren Phase zu bestimmen. In Abbildung 4.20 sind links die Streukurven für ein konstantes Tensid-zu-(o-Xylol + Wasser)-Verhältnis von 0.19 (Schnitt a) dargestellt. Der Polymeranteil variiert von $w_P = 0.2$ bis 0.41. Der Übersichtlichkeit halber sind die verschiedenen Kurven hier, sowie in allen entsprechenden folgenden Diagrammen, vertikal gegeneinander versetzt dargestellt.

In den Streukurven ist deutlich die Verschiebung der Bragg-Reflexe zu höheren Streuvektoren mit steigendem Polymergehalt zu erkennen. Zur Verdeutlichung ist

eine senkrechte Hilfslinie durch das Maximum des untersten Reflexes gezogen. Die korrespondierende Verringerung des Schichtabstandes d ist im rechten Teil der Abbildung 4.20 gegenüber dem Polymergehalt aufgetragen. Die Fehler von d resultieren wieder direkt aus der Genauigkeit in der Bestimmung der Lage des Peakmaximums q_0 und liegen im Bereich von ± 0.1 nm. Bei Verdoppelung des Polymeranteils

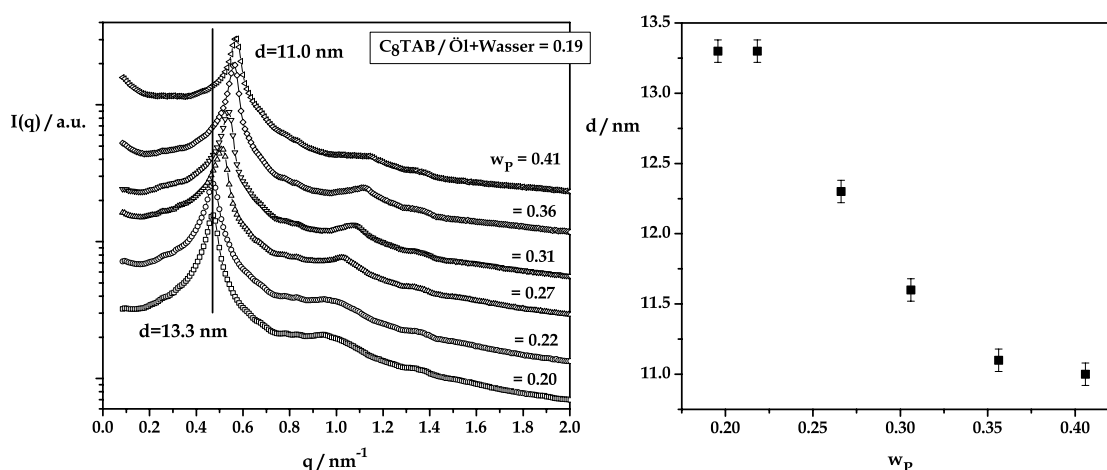


Abb. 4.20: Links: Streukurven der lamellaren Phase bei einem konstanten Tensid-zu-(o-Xylol+Wasser)-Verhältnis von 0.19 (Schnitt a) in Abhängigkeit vom Polymergehalt (0.2 bis 0.41 Gew.-%). Zur Übersichtlichkeit sind die Kurven vertikal jeweils um einen konstanten Faktor versetzt aufgetragen. Rechts: Verlauf des Schichtabstandes d mit steigendem Polymergehalt.

von $w_P = 0.2$ auf 0.4 nimmt der Schichtabstand von 13.3 auf 11.0 nm ab. Dies entspricht einer Verringerung um ca. 17 %. Der Verlauf der Messpunkte scheint nicht linear mit dem Anteil an Polymer zu verlaufen. Abgesehen vom ersten Punkt beim geringsten Polymergehalt, welcher schon am Rand der lamellaren Phase zum Zweiphasengebiet liegt, nimmt der Schichtabstand zuerst sehr rasch ab und flacht dann zu höheren Polymerkonzentrationen ab. Die Verringerung des Schichtabstandes d mit steigender Polymerkonzentration lässt sich dadurch erklären, dass auf Grund der Polymerzugabe mehr interne Grenzfläche erzeugt wird und folglich der Lamellenabstand abnehmen muss.

Im Falle der Tensidmengenvariation entlang der Schnitte b ist ein deutlich anderes Verhalten zu erkennen. Abbildung 4.21 zeigt im oberen Teil der Graphik wie-

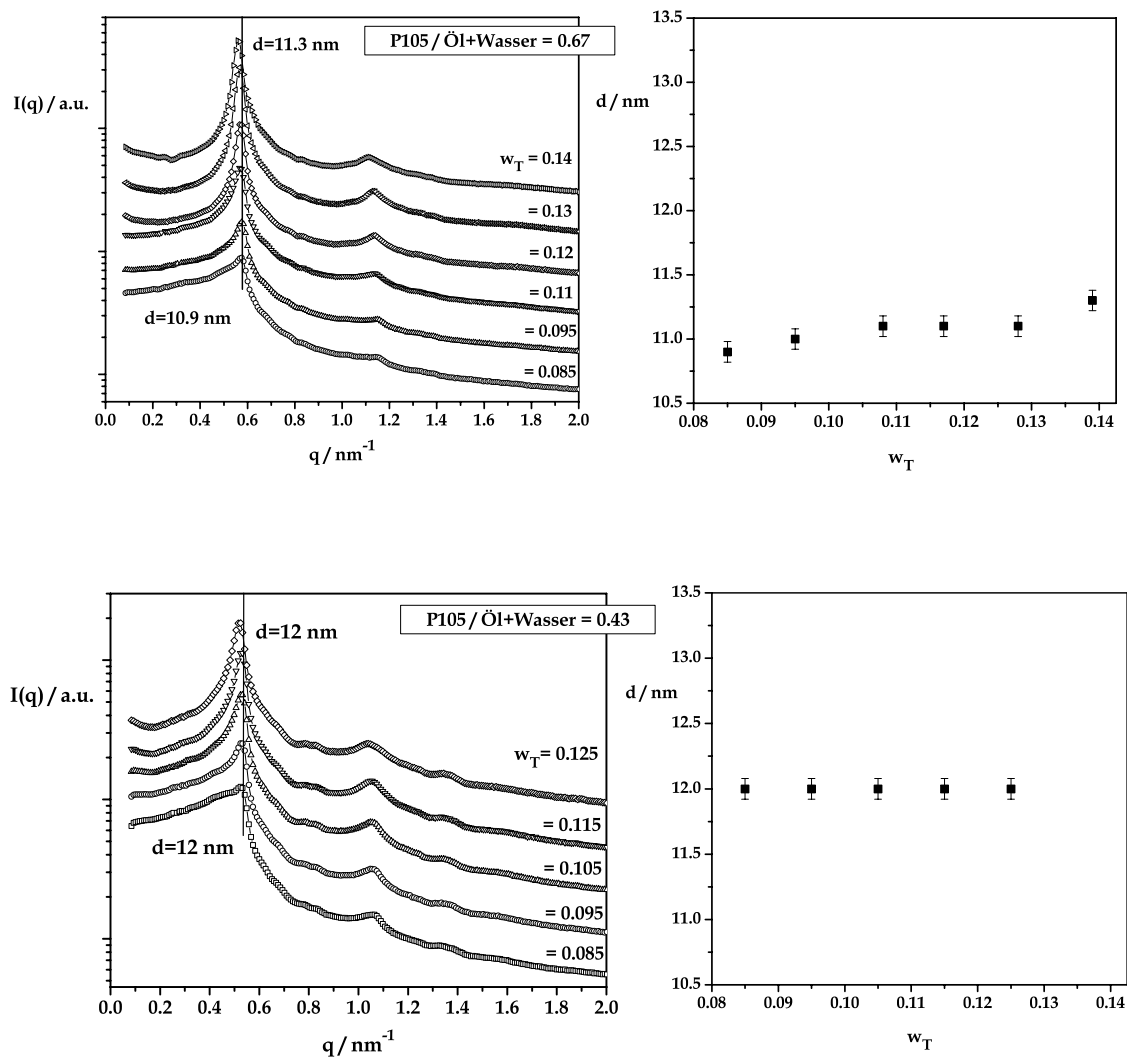


Abb. 4.21: Streukurven (links) und Abhängigkeit des Schichtabstandes d von w_T (rechts, d -Skalierung wie in Abb. 4.20) bei konstantem Polymer-zu-(*o*-Xylol+Wasser)-Verhältnis von 0.67 (oben) und 0.43 (unten) (Schnitt b). d zeigt fast keine Abhängigkeit vom Tensidgehalt.

der links die Streukurven und rechts die Veränderung des Schichtabstandes für ein Polymer-zu-Lösungsmittel-Massenverhältnis von 0.67, was einem Polymermassenbruch w_P von ungefähr 0.4 entspricht. Im unteren Teil der Graphik ist eine analoge Reihe bei einem geringeren Polymer-zu-Lösungsmittel-Verhältnis von 0.43, entsprechend w_P von ca. 0.3, zu sehen.

Man erkennt wieder die Reflexe erster und zweiter Ordnung, die sich hier mit stei-

gendem Tensidgehalt nur ganz gering bis gar nicht verschieben, was wiederum durch die senkrechte Linie gut zu erkennen ist. Im Falle der höheren Polymerkonzentration liegt der Schichtabstand d bei ca. 11 nm, beim niedrigeren Polymergehalt bei 12 nm. Dies stimmt an den Kreuzungspunkten gut mit den Ergebnissen aus Schnitt a überein. Das heißt also, dass der Schichtabstand nahezu unabhängig

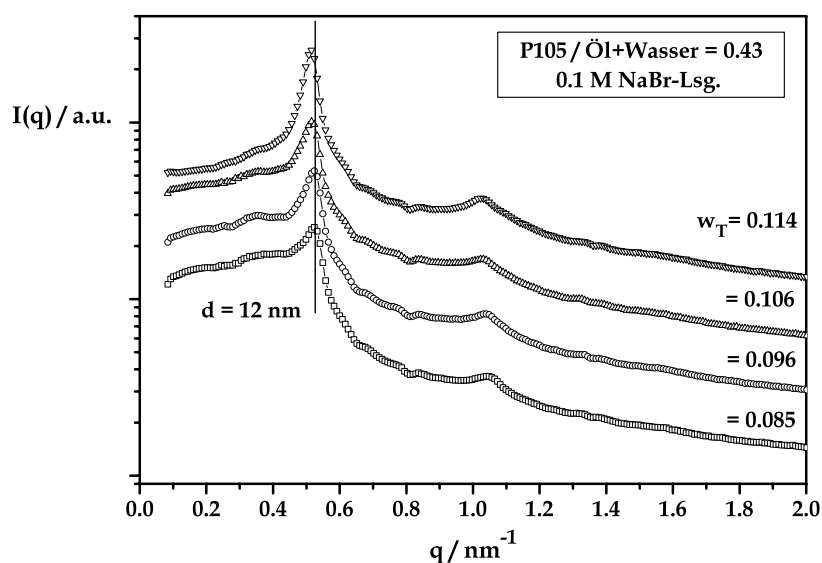


Abb. 4.22: Analoge Messreihe wie in Abb. 4.21 unten, jedoch mit 0.1 M NaBr-Lösung anstatt mit reinem Wasser. Die Streukurven verändern sich nicht gegenüber der Messreihe mit reinem Wasser; auch d liegt wieder genau bei 12 nm. Die elektrostatischen Wechselwirkungen spielen folglich für den Abstand der Doppelschichten keine signifikante Rolle.

von der Tensidkonzentration ist. Zunächst folgt daraus, dass die Zugabe von Tensid keine neue Grenzfläche pro Einheitsvolumen erzeugt, da sich sonst d verringern müsste, was jedoch nicht zu beobachten ist. Auch elektrostatische Wechselwirkungen spielen offenbar keine Rolle, da der Schichtabstand sonst durch die steigende Zahl von Ladungen zunehmen müsste. Vermutlich ist dies eine Folge des Umstandes, dass alle Ladungen in diesem System auf sehr kleinem Raum im Inneren der Doppelschichten konzentriert sind und sich gegenseitig neutralisieren, so dass die Membran nach außen hin neutral erscheint und keine langreichweitigen Wechselwirkungen existieren [72].

Um zu belegen, dass die Elektrostatik hier nicht entscheidend ist, wurde eine analoge Messreihe bei einem P105-zu-(Öl+Wasser)-Massenverhältnis von 0.43 durchgeführt, wobei aber statt Wasser eine 0.1 M Natriumbromid-Lösung benutzt wurde, um die Ladungen abzuschirmen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Bei den Kurven tritt keine nennenswerte Veränderung gegenüber der Messreihe mit reinem Wasser auf. Auch der Schichtabstand d liegt wieder bei 12 nm. Das heißt, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen durch die die Membranen trennende Xylolschicht tatsächlich keine Rolle spielen. Indirekt lässt dies weiterhin den Schluss zu, dass die hier untersuchte lamellare Phase hauptsächlich durch Ondulationswechselwirkungen stabilisiert ist, da diese die einzigen langreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen im System darstellen.

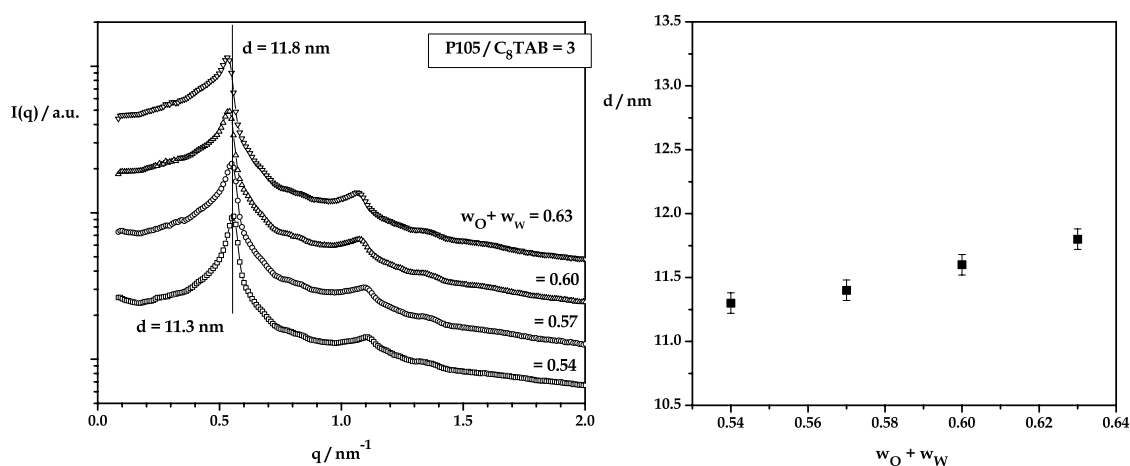


Abb. 4.23: Streukurven (links) und Abhängigkeit des Schichtabstandes d von $w_O + w_W$ (rechts, d -Skalierung wie in Abb. 4.20) bei konstantem Polymer-zu-Tensid-Verhältnis von 3 (Schnitt c). d steigt mit der Lösungsmittelmenge geringfügig an.

Beim dritten Schnitt c durch die lamellare Phase wurde das Polymer-zu-Tensid-Verhältnis konstant gehalten ($w_P / w_T = 3$) und *o*-Xylol und Wasser zugegeben, so dass auch das Verhältnis $w_O : w_W$ konstant bei 13 : 1 bleibt. Die entsprechenden Streukurven und Lamellenabstände sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Man könnte erwarten, dass sich bei diesem Schnitt der Lamellenabstand am deutlichsten verändern würde, da ausschließlich Lösungsmittel zugegeben wird. Dies ist aber nicht der Fall. Der Schichtabstand d ändert sich hier viel weniger, als im Falle von

Schnitt a. Dies kann durch einen Einfluss zweier gegensätzlicher Effekte erklärt werden. Durch die Zugabe von *o*-Xylol alleine würde der Schichtabstand zunehmen, durch die gleichzeitige Zugabe von Wasser jedoch auch die Größe der Grenzfläche vergrößert, insbesondere dadurch, dass die Kopfgruppen der Polymere mehr quellen können. Dieser zweite Effekt sorgt dafür, dass neue Grenzfläche gebildet wird, so dass die Zunahme von d geringer ist als bei Zugabe von Öl allein.

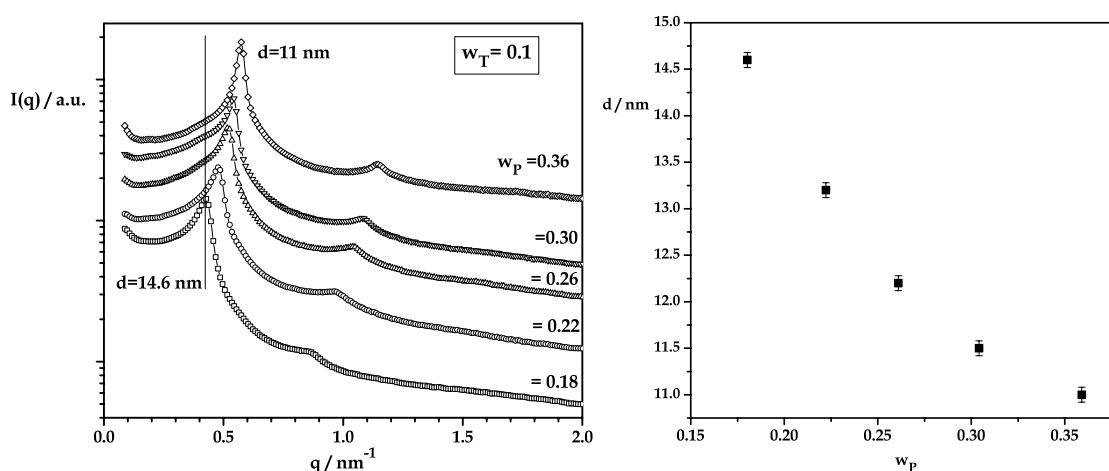


Abb. 4.24: Streukurven (links) und Abhängigkeit des Schichtabstandes d von $w_O + w_W$ (rechts, d -Skalierung wie in Abb. 4.20) bei konstanter Tensidmenge von $w_T = 0.1$ (Schnitt d). Bei diesem Schnitt ist die stärkste Abhängigkeit von d von der Zusammensetzung zu beobachten.

Schnitt d verläuft etwas anders, als die bisher beschriebenen. Hier bleibt der Gesamtanteil an Tensid in der Mischung konstant, d. h. dieser Schnitt verläuft parallel zur Grundseite des Phasendreiecks. In Abbildung 4.24 sind wieder die entsprechenden Streukurven und der Lamellenabstand aufgetragen. Die Veränderung von d mit der Zusammensetzung ist hier ganz ähnlich wie in Schnitt a, d. h. bei konstantem Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis. Auch der leicht nach unten durchgebogene Verlauf von d ist wieder zu erkennen. Die für den Schichtabstand ausschlaggebende Größe scheint also auch hier wieder die Polymermenge zu sein. Schaut man sich die beiden Schnitte a (Abb. 4.20) und d an (Abb. 4.24), so kann man feststellen, dass deren Verläufe sich kaum unterscheiden. Dadurch, dass im Verlauf des Schnittes d die Gesamtkonzentration an Amphiphilen etwas stärker zunimmt als bei Schnitt a,

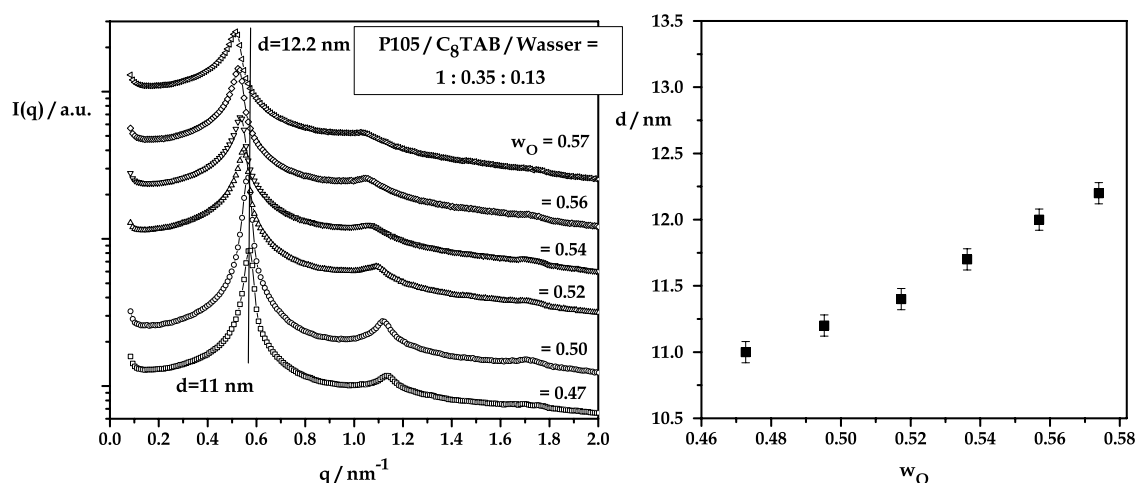


Abb. 4.25: Streukurven (links) und Abhängigkeit des Schichtabstandes d (rechts, d -Skalierung wie in Abb. 4.20) bei Variation der *o*-Xylolmenge und konstantem Polymer-zu-Tensid-zu-Wasser-Verhältnis = 1 : 0.35 : 0.13 (Schnitt x).

ist der beobachtbare Effekt auf d noch größer.

Als letzte Messreihe dieser Art wurde noch eine Reihe aufgenommen, bei der nur der Ölgehalt in der Mischung variiert wurde (Schnitt x). Dabei sollte das Quellverhalten der lamellaren Phase studiert werden. Es stellte sich heraus, dass die lamellare Phase nicht beliebig weit mit Xylol quellbar ist, so dass die Messwerte in einem relativ engen Konzentrationsbereich liegen. In Abbildung 4.25 sind die Streukurven und die Lamellenabstände gezeigt. Man sieht, dass wie erwartet der Schichtabstand mit steigendem Xylolgehalt annähernd linear zunimmt. Jedoch ist auch hier der Effekt nicht so stark ausgeprägt, wie bei den Schnitten a oder d.

Kopfgruppenplatzbedarf in der Doppelschicht

Um die Abhängigkeiten des Schichtabstandes d von der Zusammensetzung genauer zu untersuchen, wurde der effektive Flächenbedarf a_P eines Polymerelements in der Grenzfläche zu bestimmen versucht. In einem Volumenelement gegebener Größe kann über den gemessenen Schichtabstand die Größe der Lamellenoberfläche berechnet werden. Aus den Einwaagen der Substanzen kann die Anzahl Polymer- und Tensidmoleküle in diesem Volumenelement bestimmt werden. Zur Umrech-

nung des Massenbruchs in den Volumenbruch ist die Kenntnis der Massendichte der Mischung erforderlich. Zu diesem Zweck wurde für einige Proben die Dichte in Abhängigkeit von der *o*-Xylolkonzentration gemessen und daraus der folgende lineare Zusammenhang empirisch ermittelt:

$$\rho/(g\ cm^{-3}) = 1.05695 - 0.18205\ w_O \quad . \quad (4.4)$$

Diese Gleichung gibt auch gut die Grenzfälle für w_O gegen 1 und gegen 0 wieder. In der Berechnung von a_P wurde wiederum berücksichtigt, dass ca. 8 Gew.-% des Polymers monomer in *o*-Xylol gelöst sind [99]. Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, dass der Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids nicht stark von der Probenzusammensetzung abhängig ist, so dass er als konstant betrachtet werden kann. Für die TAB-Kopfgruppe wurde dabei der Wert $a_T = 0.45\ \text{nm}^2$ verwendet [101]. Die daraus resultierenden Werte für a_P für die verschiedenen Messreihen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Der berechnete Kopfgruppenplatzbedarf für ein Polymermolekül a_P liegt zwischen 1.03 und 3.40 nm². Diese Werte sind zu vergleichen mit dem von Alexandridis et al. gefundenen Kopfgruppenplatzbedarf für P105 an der Wasser-Luft-Grenzfläche von 0.99 nm² [102]. Die hier gefundenen Werte liegen durchweg etwas höher als dieser Wert, was plausibel erscheint, da im vorliegenden Fall beide Blöcke mit Lösungsmittel gequollen sind. Der Wert von 0.99 nm² bildet dem entsprechend einen unteren Grenzwert für die hier gefundenen Werte. Dies zeigt, dass die hier durchgeführte Art der Abschätzung von a_P plausible Werte liefert, deren Trends im Folgenden genauer diskutiert werden.

Zunächst ist zu erkennen, dass der berechnete Platzbedarf des Polymers mit der Probenzusammensetzung deutlich variiert. Dies kann man dadurch erklären, dass die Polymermoleküle in den Membranen unterschiedliche Konformationen einnehmen können.

Im Einzelnen lassen sich die Variationen von a_P bei den verschiedenen Reihen wie folgt deuten:

- Im Fall von Reihe a wird der Polymeranteil der Probe verändert. Durch die Polymerzugabe entsteht zusätzliche Grenzfläche. Dadurch wird das Polymer-Tensid-Verhältnis in der Membran zugunsten des Polymers verschoben, so dass sich der effektive Platz, welcher einem Polymermolekül in der Grenzfläche zur Verfügung steht, vergrößert.

Tab. 4.1: Kopfgruppenplatzbedarf eines Polymermoleküls a_P im amphiphilen Film in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung.

Schnitt	Zusammensetzung	d / nm	a_P / nm ²
a	$w_P = 0.20$	13.3	1.03
	0.22	13.3	1.05
	0.27	12.3	1.66
	0.31	11.6	1.99
	0.36	11.2	2.13
	0.41	11.0	2.19
b1	$w_T = 0.085$	10.9	2.95
	0.095	11.0	2.60
	0.11	11.1	2.15
	0.12	11.1	1.87
	0.13	11.1	1.52
	0.14	11.3	1.05
b2	$w_T = 0.085$	12.0	3.40
	0.095	12.0	2.95
	0.105	12.0	2.54
	0.115	12.0	2.12
	0.125	12.0	1.28
c	$w_O + w_W = 0.54$	11.3	1.77
	0.57	11.4	2.18
	0.60	11.6	2.56
	0.63	11.8	3.11
d	$w_P = 0.18$	14.6	2.35
	0.22	13.2	2.53
	0.26	12.2	2.64
	0.30	11.5	2.58
	0.36	11.0	2.41
x	$w_O = 0.47$	11.0	1.71
	0.50	11.2	1.93
	0.52	11.4	2.12
	0.54	11.7	2.25
	0.56	12.0	2.38
	0.57	12.2	2.60

- Bei den Reihen b wird durch die Tensidzugabe keine neue Grenzfläche pro Einheitsvolumen erzeugt, was sich daran zeigt, dass der Schichtabstand d sich nicht verändert. Dies bedeutet, dass die zusätzlichen Tensidmoleküle in die vorhandene Grenzfläche eingebaut werden müssen und somit den Platz, der dem Polymer zu Verfügung steht, reduzieren.
- Durch die gleichzeitige Zugabe von Wasser und Öl in Reihe c können zum einen auf Grund des erhöhten Wasseranteils die Polymerkopfgruppen stärker quellen, zum anderen werden durch den erhöhten Xylolanteil mehr Polymere aus der Membran herausgelöst, so dass a_P ansteigt.
- Die Zunahme von a_P in der Öl-Verdünnungsreihe (x) kann ganz ähnlich erklärt werden, nur dass hier das Quellen der Kopfgruppen durch Wasser entfällt, und somit die Zunahme von a_P etwas geringer ist.
- Der Verlauf von a_P in Reihe d unterscheidet sich von den anderen Reihen, da hier der Polymerplatzbedarf im Rahmen der Genauigkeit konstant bleibt. Es scheinen sich also die in den Reihen a und c beschriebenen Effekte gegenseitig aufzuheben, wenn der Gesamtanteil Tensid in der Mischung konstant bleibt.

Um die Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Zusammensetzung der lamellaren Phase umfassender beschreiben zu können, wurden die gemessenen Schichtabstände als Funktion des Volumenbruchs der Membran Φ_M bestimmt. Zur Membran wurden bei dieser Berechnung die gesamte Menge an Tensid, die gesamte Menge an Wasser sowie 92 Gew.-% der Polymermenge gezählt. Die Ölphase besteht aus o-Xylol und den 8 Gew.-% monomer gelöstem Polymer. Die Berechnung erfolgt über folgenden Zusammenhang:

$$\Phi_M = 1 - \Phi_O = 1 - \frac{V_O}{V} = 1 - \frac{m_O/\rho_O}{m/\rho} \quad , \quad (4.5)$$

dabei sind m_O die Masse der Ölphase und m die Gesamtmasse. Beide können direkt aus den Einwaagekonzentrationen bestimmt werden. ρ_O ist die Dichte der Ölphase, die gleich der Dichte reinen o-Xylols gesetzt wurde. ρ ist die Dichte der Gesamtmischung. Zur Berechnung der Dichte wurde wieder Gleichung 4.4 benutzt.

Der so berechnete Volumenbruch Φ_M ist durch die beschriebenen Annahmen mit einem nicht genau bestimmbar Fehler behaftet. Auf Grund der Tatsache, dass P105 sowie C₈TAB Feststoffe sind, ist es jedoch nicht möglich Mischungen direkt über die Volumina der einzelnen Komponenten herzustellen, so dass nur der Weg

der Abschätzung bleibt. Geht man für eine grobe Fehlerabschätzung bei den Feststoffen von einer Dichte von 1 aus, so würde sich zu den berechneten Werten von Φ_M ein Fehler von ca. ± 0.02 ergeben.

In Abbildung 4.26 sind die gemessenen Schichtabstände der beschriebenen Schnitte gegen den so berechneten Volumenbruch Φ_M aufgetragen. Wie zu erkennen ist,

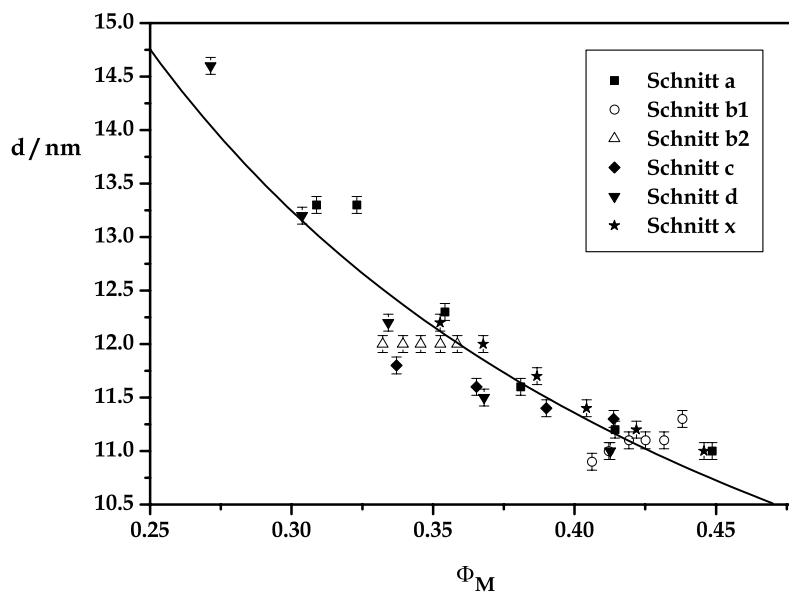


Abb. 4.26: Auftragung der gemessenen Lamellenabstände d in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenbruch der Membran Φ_M . Die Linie ist eine Anpassung mit einer Hyperbelfunktion $d(\Phi_M^{-1})$. Für Details siehe Text.

fallen die verschiedenen Messreihen trotzdem recht gut auf einer Kurve zusammen. Leichte Unterschiede zwischen den verschiedenen Schnitten waren bereits nach den oben beschriebenen Ergebnissen zu erwarten, da sich beispielsweise bei der Zunahme des Tensidanteils (Schnitt b) d nicht verändert bzw. sogar leicht zunimmt. Die beiden Messreihen b sind deshalb in Abbildung 4.26 durch offene Symbole gekennzeichnet. Hierin spiegelt sich wider, dass es nicht nur auf die Menge an Membran, sondern auch ganz entscheidend auf deren Zusammensetzung ankommt, wie in der Berechnung des Platzbedarfs für ein Polymermolekül zum Ausdruck gekommen ist.

Bestimmung der Membrandicke δ

Folgt man rein geometrischen Überlegungen, so sind der Schichtabstand d und der Volumenbruch der Membran Φ_M über die Dicke der Membran δ gekoppelt. Die Beziehung $d = \delta/\Phi_M$ wird als ideales Verdünnungsgesetz bezeichnet, wie man es bei linearem Quellverhalten erwartet. Daraus folgt, da sich die Messpunkte in Abbildung 4.26 durch eine Hyperbel beschreiben lassen müssten. Mit einer einfachen Hyperbelfunktion ist es jedoch in diesem Fall nicht möglich die Messpunkte zu beschreiben. Nur wenn ein zusätzlicher konstanter Summand erlaubt wird, ist ein passabler Fit möglich (Linie in Abb. 4.26). D.h., dass keine der Messreihen dem idealen Verdünnungsgesetz folgt, auch nicht die Reihe, bei der nur Xylol zugegeben wurde. Die Beziehung $d = \delta/\Phi_M$ kann nur als grobe Abschätzung für die Dicke der Membran dienen. Da aber bei dieser Abschätzung nur Polymer, Tensid und Wasser berücksichtigt wurden, stellen die so erhaltenen Werte eine untere Grenze für eine nicht gequollene Membran in Xylol dar. In Abbildung 4.27 ist das Produkt aus d und Φ_M gegenüber Φ_M aufgetragen; alle Werte sind zusätzlich noch in Tabelle 4.2 angegeben. Wie man erkennen kann, liegen alle Werte in demselben Bereich (ca. 3.95–4.95 nm) und zeigen eine annähernd lineare Abhängigkeit von Φ_M . Jedoch kann man auch erkennen, dass die Abhängigkeit der Schichtdicke vom Gesamtvolumenbruch der Membran bei den einzelnen Messreihen unterschiedlich verläuft. Die zwei Reihen, bei denen die Tensidkonzentration variiert wurde, zeigen einen deutlich stärkeren Anstieg mit dem Volumenbruch Φ_M als die anderen Messreihen. Diese Trends stehen in direktem Zusammenhang mit den Berechnungen zum Platzbedarf der Polymermoleküle im letzten Abschnitt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtdicke δ besteht darin, aus den SAXS-Kurven neben dem Strukturfaktor auch den Formfaktor, den die einzelnen Lamellen zur Streukurve beitragen, zu extrahieren. Dieser Beitrag wird besonders deutlich, wenn man die sogenannte Porod-Auftragung wählt. Dort wird $I(q) \cdot q^4$ als Funktion von q aufgetragen, um die Intensitäten bei hohen q -Werten hervorzuheben. Der Formfaktorbeitrag macht sich dabei durch einen breiten Peak bemerkbar, dessen Position von der Dicke der streuenden Schicht abhängt. Unter der Annahme eines bestimmten Elektronendichteprofiles kann so dieser Peak angepasst werden [83].

In Abbildung 4.28 sind beispielhaft zwei Streukurven in der Porod-Auftragung dargestellt. Dadurch, dass der Bereich hoher Streuvektoren verdeutlicht wird, kann

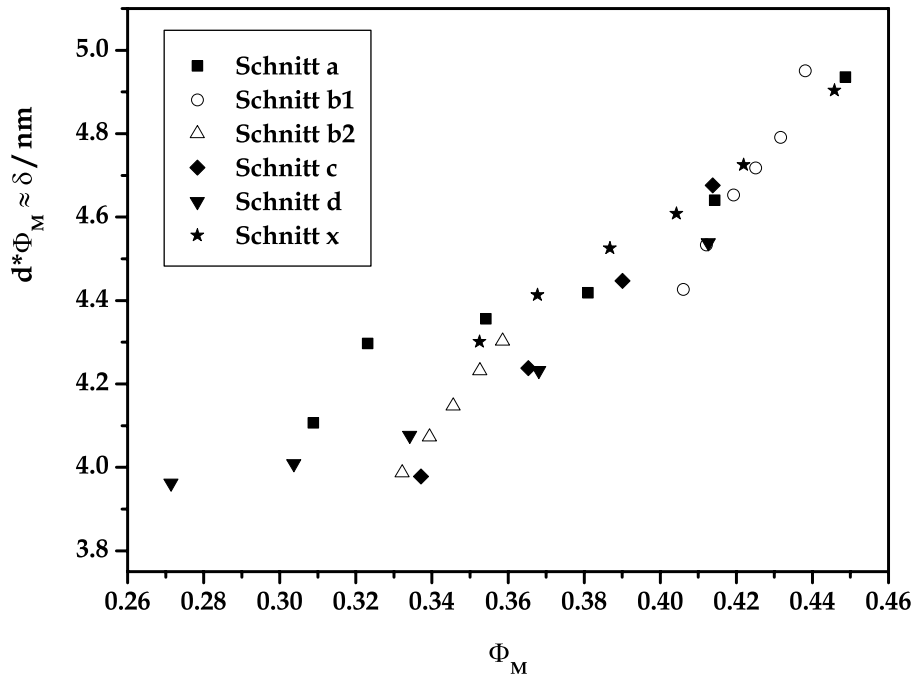


Abb. 4.27: Auftragung des Produktes $d \cdot \Phi_M$, welches als Abschätzung der Dicke δ der nicht gequollenen Membran aufgefasst werden kann, gegen den Volumenbruch Φ_M für alle Messreihen.

man gut das aus dem Formfaktor resultierende Maximum erkennen. Die einfachste Annahme für ein Elektronendichteprofil einer Membran ist ein simples Kastenmodell. Die Streufunktion sollte sich dann durch eine Funktion des Typs $\sin^2 x$ mit $x = q\delta'/2$ beschreiben lassen (s. Gl. 2.20), mit der Dicke δ' des Profils als Fitparameter. Wie man in Abbildung 4.28 erkennen kann, beschreibt ein solches Kastenprofil die Messkurven innerhalb der Messgenauigkeit recht gut. Die Statistik der Streukurven ist bei diesen hohen Werten des Streuvektors nicht mehr ausreichend, um eine differenziertere Modellierung des Elektronendichteprofiles vornehmen zu können.

Die Werte für die Schichtdicke δ' , die man aus diesen Anpassungen gewinnt, liegen im Bereich von 0.9 bis 1.1 nm und sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Diese Werte sind deutlich niedriger als die aus Abbildung 4.27 erhaltenen Membrandicken, deren Berechnung allein auf geometrischen Überlegungen basiert. Der große Unterschied zwischen den Werten von δ und δ' kommt dadurch zustande, dass ein signifikan-

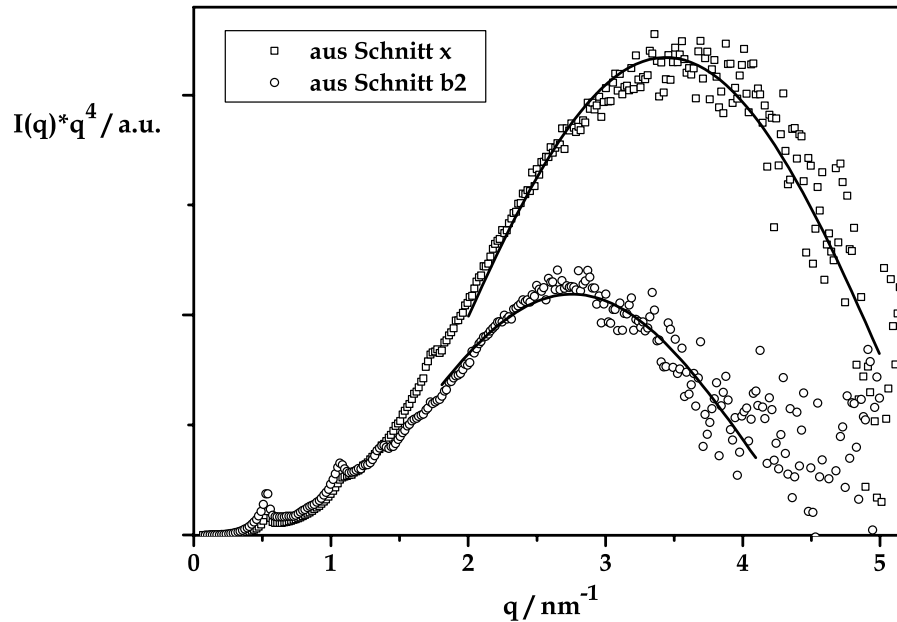


Abb. 4.28: Darstellung zweier Streukurven in der Porodaufrtragung $I \cdot q^4$ gegen q . Das Maximum bei hohen Streuvektoren kommt durch den Formfaktor zustande. Die gezeigten Fits sind Anpassungen mit einem einfachen Kastenprofil, welches sich in der Streukurve durch $\sin^2(q\delta'/2)$ mit der Dicke δ' als Fitparameter beschreiben lässt. (Die entsprechenden Messreihen sind in Tab. 4.2 durch ein * gekennzeichnet.)

ter Elektronendichteunterschied nicht zwischen der kompletten Membran und der Ölphase, sondern zwischen dem zentralen Teil der Membran, der das Wasser und die Bromidionen enthält, und der restlichen Lösung besteht. Da um die 10 Gew.-% C₈TAB in den Mischungen vorliegen, ist auch der Bromidanteil relativ hoch und im Inneren der Doppelschicht auf engem Raum begrenzt. Um eine Abschätzung über die minimale Dicke einer solchen Schicht zu bekommen, kann man annehmen, dass im Inneren der Membranen Wasser mit den Bromidionen eine eigene Schicht bildet. Für diese Abschätzung wurde der Volumenbruch für solch eine Schicht berechnet und wiederum mit Hilfe des Schichtabstandes d über das Produkt aus $\Phi \cdot d$ eine Dicke δ' berechnet. Diese Werte von δ' liegen im Bereich von 0.7 bis 1.1 nm und sind ebenfalls in Tabelle 4.2 angegeben. Unter Berücksichtigung eines Fehlers von ± 0.05 nm stimmen die meisten aus dem Produkt Φd ermittelten Werte von δ' in-

Tab. 4.2: Bestimmung der Dicke der Membran: δ ist die Dicke der gesamten Doppelschicht, erhalten aus einer rein geometrischen Abschätzung; $\delta'(fit)$ ist das Ergebnis der Anpassung eines Formfaktors an die Streukurve; δ' wurde über das Produkt $\Phi \cdot d$ berechnet, wobei Φ der Volumenbruch von Wasser und Bromidionen in der Lösung ist.

Schnitt	Zusammensetzung	δ / nm	$\delta'(fit)$ / nm (± 0.05 nm)	δ' / nm (± 0.05 nm)
a	$w_P = 0.20$	4.1	1.17	1.13
	0.22	4.3	1.11	1.10
	0.27	4.4	0.96	0.96
	0.31	4.4	1.03	0.86
	0.36	4.6	1.00	0.78
	0.41	4.9	0.98	0.71
b1	$w_T = 0.085$	4.4	0.81	0.70
	0.095	4.5	0.84	0.74
	0.11	4.7	0.94	0.78
	0.12	4.7	0.96	0.81
	0.13	4.8	0.99	0.85
	0.14	5.0	0.98	0.89
b2	$w_T = 0.085$	4.0	1.07	0.79
	* 0.095	4.1	1.14	0.87
	0.105	4.1	1.11	0.90
	0.115	4.2	1.14	0.93
	0.125	4.3	1.13	0.96
c	$w_O + w_W = 0.54$	4.7	1.04	0.83
	0.57	4.4	1.14	0.85
	0.60	4.2	0.96	0.85
	0.63	4.0	0.96	0.84
x	$w_O = 0.47$	4.9	0.84	0.92
	0.50	4.7	0.87	0.90
	0.52	4.6	0.91	0.87
	* 0.54	4.5	0.91	0.85
	0.56	4.4	0.87	0.83
	0.57	4.3	0.91	0.81

nerhalb der Fehlergrenzen überein. Trotzdem fällt auf, dass die über den Volumenbruch abgeschätzten Werte fast alle etwas kleiner sind (im Durchschnitt ca. 10 %) als diejenigen aus der Formfaktoranpassung. Diese innere streuende Schicht wird zum einen keine scharfe Grenze haben, zum anderen wird auch noch ein Teil der Kopfgruppen zu dieser Schicht gehören, so dass diese etwas dicker wird als eine reine Wasser-Bromidionen-Schicht. Der Wert $\delta'(fit)$, welchen man aus dem Fit erhält, gibt also ungefähr die Dicke einer inneren Schicht der Membran wieder, in der sich die Bromidionen befinden.

Die auf zwei unterschiedlichen Wegen bestimmten Werte stimmen teilweise nicht nur in dem absoluten Wert recht gut überein, sondern zeigen auch noch den gleichen Trend. So kann beispielsweise im Falle von Schnitt a bei beiden Bestimmungen eine Abnahme von δ' mit steigendem Polymergehalt beobachtet werden. Auch bei Reihe b1 mit dem höheren Polymeranteil verglichen mit Reihe b2 sind die Werte kleiner als bei b2, was gut mit den Ergebnissen aus Reihe a übereinstimmt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ein einfaches geometrisches Bild vom Aufbau dieser lamellaren Phase gewinnen, welches in Abbildung 4.29 dargestellt ist. In die-

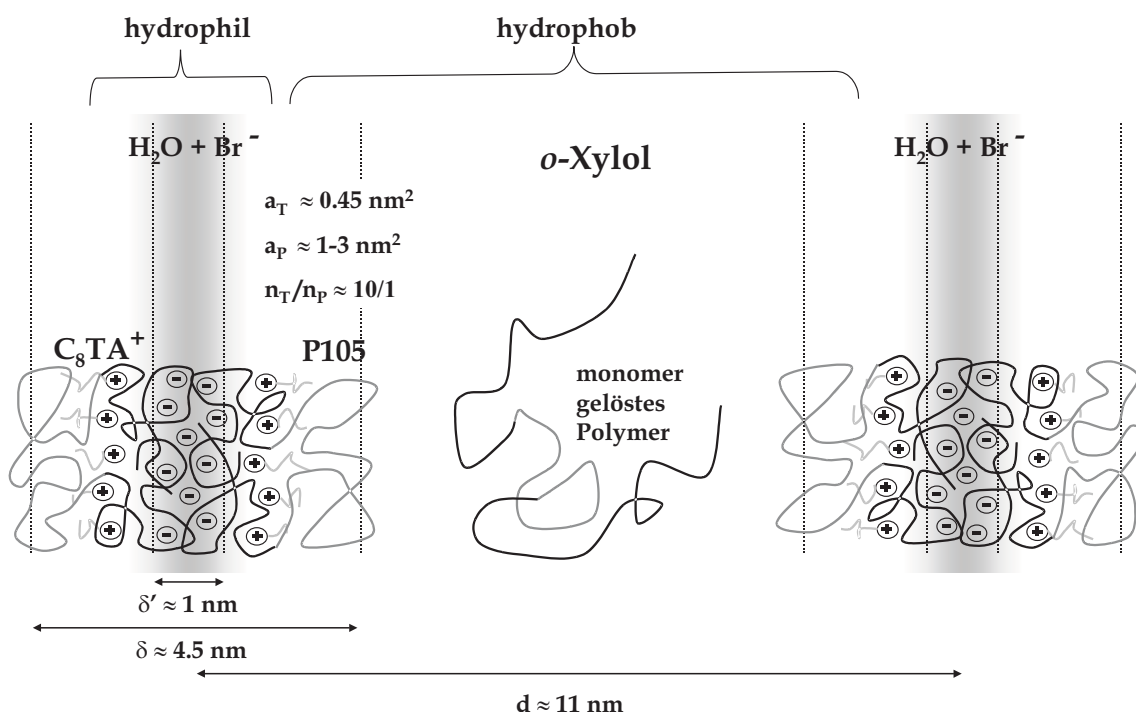


Abb. 4.29: Schematische Darstellung des Aufbaus der lamellaren Phase. Die angegebenen Längen sind maßstabsgerecht gezeichnet. Für Details siehe Text.

ser Darstellung sind alle den Aufbau der lamellaren Phase betreffenden Ergebnisse so weit wie möglich maßstabsgerecht zusammengefasst.

Alles in allem lässt sich feststellen, dass die gesamte Membran etwa 40 % des Gesamtvolumens ausmacht und somit bei einem Membranabstand von $d \approx 11$ nm mit einer Dicke $\delta \approx 4.5$ nm verhältnismäßig dick ist. Sie besteht aus hydrophoben äußeren Bereichen und einem hydrophilen inneren Teil. Wo die Grenze zwischen diesen Bereichen genau liegt, kann aber mit keiner der beiden verwendeten Methoden exakt festgestellt werden. Weiterhin unterteilt sich der hydrophile Teil in eine innere Schicht, in welcher neben Teilen der PEO-Kopfgruppen und des Wassers hauptsächlich die Bromidionen konzentriert sind. Diese Schicht hat eine Dicke von $\delta' \approx 1$ nm und liefert den Röntgen-Streukontrast. Sie ist deshalb in Abbildung 4.29 grau unterlegt.

Was die Zusammensetzung der Membran betrifft, so hat diese ein molares Verhältnis von Tensid zu Polymer von ungefähr 10 : 1. Unter der Annahme, dass das Tensid an der Grenzfläche einen konstanten Kopfgruppenplatzbedarf von $a_T = 0.45$ nm² hat, ergibt sich für P105 ein effektiver Kopfgruppenplatzbedarf von $a_P = 1 - 3$ nm².

4.2.4.2 Elastische Eigenschaften der Membran aus statischen Messungen

„excess-area“ Methode

Die im vorangegangenen Abschnitt angestellten Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Membrandicke und Volumenbruch sind direkt verknüpft mit der in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebenen „excess-area“ Methode zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Membranen [87]. Eine Auftragung des Produkts aus Volumenbruch der Membran Φ_M und dem Schichtabstand d gegen den Logarithmus des Volumenbruchs sollte, falls δ und κ konstant sind, eine Gerade mit negativer Steigung ergeben, aus der man unter Kenntnis der Membrandicke das Elastizitätsmodul bestimmen kann.

In Abbildung 4.30 ist diese Auftragung der Übersicht halber für nur drei beispielhafte Messreihen gezeigt; eine davon ist die Verdünnungsreihe mit o-Xylol, bei der man ein annähernd lineares Quellen erwarten könnte, ohne dass sich dabei die Doppelschicht verändert. Wie man erkennen kann, ergibt die Auftragung eine Gerade mit positiver Steigung. Alle anderen Reihen ergeben ebenfalls Geraden mit positiver Steigung und sind nur der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Es

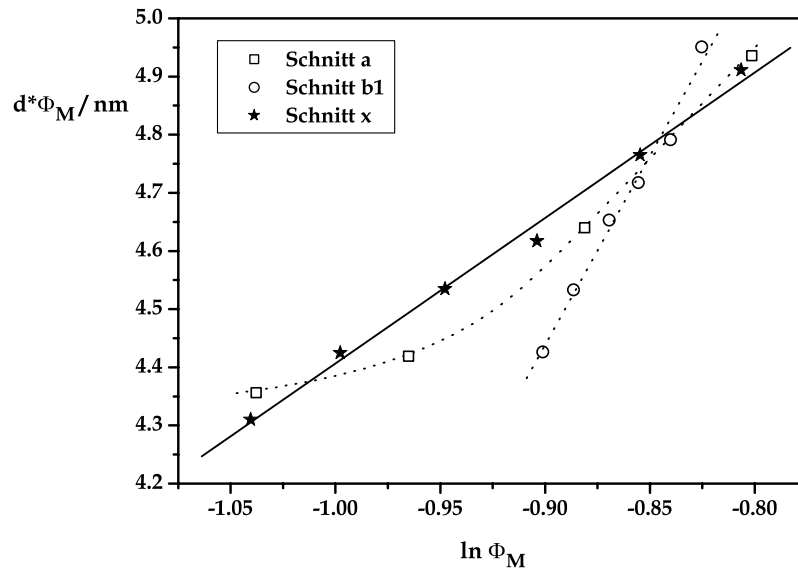


Abb. 4.30: Auftragung von $d \cdot \Phi_M$ gegen $\ln \Phi_M$ nach der „excess-area“ Methode für drei ausgewählte Messreihen. Laut Theorie sollte es eine Gerade mit negativer Steigung geben, alle Messreihen außer Schnitt a zeigen einen linearen Verlauf, allerdings mit positiver Steigung.

ist also ganz offensichtlich, dass bei diesem System die „excess-area“ Methode in dieser Form nicht funktioniert. Bisher wurde in der Literatur nur von einem System berichtet, bei dem eine positive Steigung gefunden wurde [79]. Die Methode ist für verdünnte lamellare Phasen entwickelt worden, in denen der Abstand d deutlich größer als die Schichtdicke δ ist und deren Elastizitätsmodul um $1 k_B T$ liegt. In dem hier untersuchten System ist zum einen $d \approx 2\delta$ und zum anderen κ wahrscheinlich deutlich größer als $k_B T$, so dass beide Bedingungen eventuell nicht mehr erfüllt sind. Es ist ebenfalls denkbar, dass bei keiner dieser Messreihen δ und κ konstant bleiben, so dass die abgeleitete Bedingung nicht gilt.

Auffallend ist jedoch, dass die Auftragungen von $d\Phi_M$ gegen $\ln\Phi_M$ für das hier untersuchte System meist einen linearen Zusammenhang liefern. Es wäre also denkbar, dass auch für Systeme wie das hier untersuchte der logarithmische Zusammenhang $d\Phi_M = \mathcal{A} - \mathcal{B} \cdot \ln\Phi_M$ weiterhin gilt, dass allerdings die Größen $\mathcal{A}$ und $\mathcal{B}$, die unter den oben angegebenen Bedingungen abgeleitet worden sind [87], korrigiert werden müssten.

Modell von Caillé

Eine weitere Methode, um Aussagen über die elastischen Eigenschaften einer Membran zu treffen, ist die Korrelation mit der Breite des Reflexes erster Ordnung einer lamellaren Phase, wie es in Abschnitt 2.2.2.1 beschrieben wurde. Hierbei erhält man jedoch nicht direkt κ , sondern das Produkt aus $\overline{B} \cdot \kappa/d$, worin neben der Elastizität der Einzelmembran (κ) auch noch die Wechselwirkung der Membranen untereinander ($\overline{B}$) enthalten ist. In der Peakform macht sich das folgendermaßen bemerkbar: Je schmaler der Peak ist, desto größer ist das Produkt $\kappa \cdot \overline{B}$ und desto steifer sind die Membranen. Obwohl sich dieses Produkt mit dieser Methode nicht faktorisieren lässt, kann man trotzdem qualitative Aussagen über den Verlauf machen, da die Intensität bei kleinen Streuvektoren q hauptsächlich durch $\overline{B}$ beeinflusst wird, da $I(q \rightarrow 0) \propto 1/\overline{B}$. Eine Zunahme der Intensität bei kleinen Streuvektoren korrespondiert folglich mit einer Abnahme des Kompressionsmoduls [76, 77].

Im Folgenden sollen die einzelnen Messreihen in der lamellaren Phase in Hinblick auf die Variation der Peakbreite diskutiert werden. Um die Kurven miteinander zu vergleichen, ist es zweckmäßig, alle Streukurven durch die Intensität der Peakspitze des Reflexes erster Ordnung I_{max} zu teilen und um dessen Lage q_0 zu korrigieren. Somit fallen in dieser Darstellung alle Reflexe auf ihrer Spitze zusammen und die Veränderungen können am besten verfolgt werden. Hierbei muss nochmal darauf hingewiesen werden, dass es sich um Streukurven handelt, welche mit einer Kratky-Kompakt-Kamera aufgenommen wurden, d. h. sie sind mit einem Schlitzprofil verschmiert. Des Weiteren sind die Proben teilweise orientiert, so dass auch keine rechnerische Entschmierung möglich ist, da die Peaks schärfer sind, als sie es für eine völlig unorientierte Probe sein dürften. Folglich bleibt eine quantitative Auswertung, d. h. eine Bestimmung absoluter Werte für η , an dieser Stelle ausgeschlossen. Nichts desto trotz lassen sich die qualitativen Veränderungen der elastischen Eigenschaften der Proben diskutieren.

In Abbildung 4.31 sind die normierten Peaks erster Ordnung für den Schnitt a dargestellt. Man kann erkennen, dass die Kurvenform in der Nähe des Maximums für alle Kurven ähnlich ist. Das bedeutet, dass die Caillé-Konstante η sich längs des Schnittes a nicht verändert und die Elastizität der lamellaren Phase somit unabhängig von der Polymerkonzentration ist. Dieses Ergebnis ist überraschend, da nicht zu erwarten gewesen ist, dass sich die elastischen Eigenschaften der Membranen nicht verändern, wenn der Mengenanteil an Polymer und damit die Zusammen-

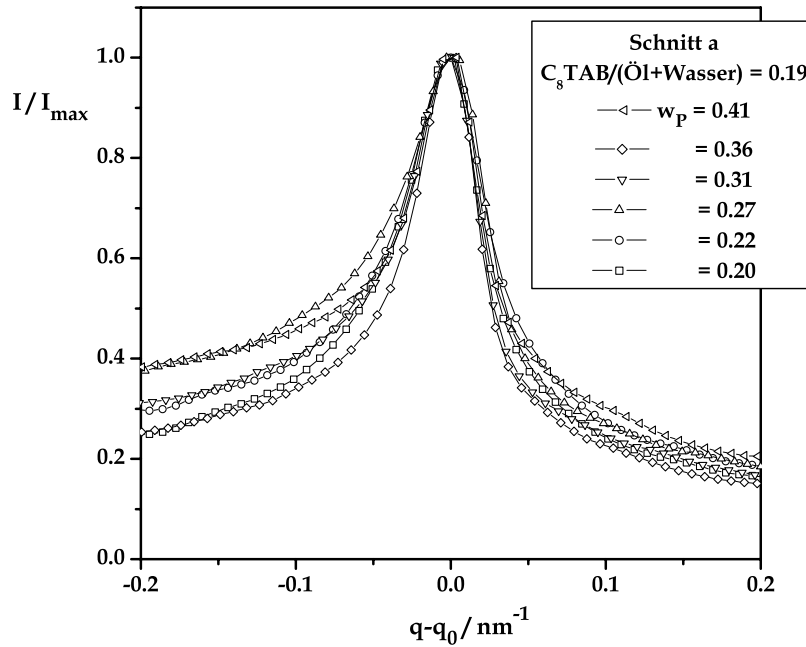


Abb. 4.31: Darstellung der auf q_0 normierten Reflexe erster Ordnung für Schnitt a. Man kann deutlich erkennen, dass alle Kurven gut übereinander liegen, die Caillé-Konstante η also folglich nicht signifikant von der Polymerkonzentration abhängig ist.

setzung der Membran variiert wird. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass sowohl κ/d als auch $\overline{B}$ konstant bleiben. Allerdings ist ein solches Verhalten nicht sehr plausibel, wenn man bedenkt, dass sich die Zusammensetzung der Membran ganz erheblich verändert. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich κ/d und $\overline{B}$ gerade genau antiproportional zueinander verhalten, wie es für Membranen erwartet wird, welche ausschließlich durch Ondulationswechselwirkungen stabilisiert werden [76]. Die Annahme, dass κ/d mit steigender Polymerkonzentration zunimmt und $\overline{B}$ dementsprechend abnimmt, scheint die überzeugendste Erklärung zu sein, insbesondere deshalb, da auch der Schichtabstand d mit steigender Polymerkonzentration abnimmt.

Im Falle der Tensidvariation (Schnitte b) zeigt sich ein deutlich anderes Verhalten (s. Abb. 4.32). Bei beiden Messreihen ist die Peakbreite sehr stark von der Tensidkonzentration abhängig. Mit steigender Tensidmenge werden die Reflexe schärfer,

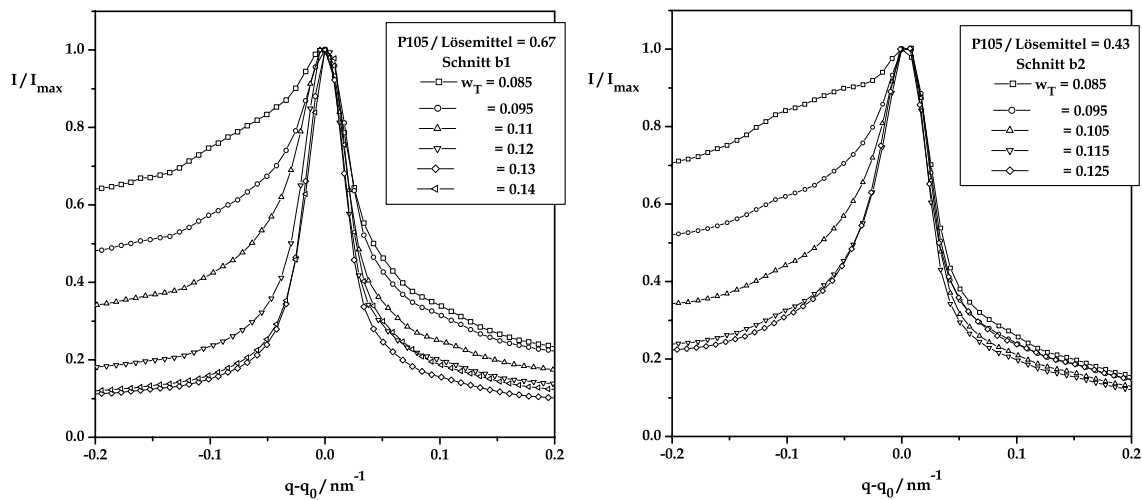


Abb. 4.32: Auf q_0 normierte Streukurven für die Variation des Tensidanteils (Schnitte b). Links die Kurven mit dem höheren Polymeranteil, rechts die mit dem geringeren. In beiden Fällen kann man erkennen, dass die Peakbreite mit steigender Tensidkonzentration abnimmt.

das heißt die Steifheit der lamellaren Phase nimmt zu. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die scharfen Reflexe ziemlich symmetrisch sind, wohingegen die breiten Reflexe links des Peaks bei kleinen Streuvektoren intensitätsmäßig höher liegen, als bei großen Streuvektoren. Das spricht dafür, dass insbesondere $\overline{B}$ durch Tensidzugabe zunimmt. Bei den Betrachtungen den Aufbau der Membran betreffend, wurde festgestellt, dass bei Tensidzugabe die Moleküle in die vorhandene Grenzschicht eingebaut werden und keine zusätzliche Grenzfläche pro Einheitsvolumen erzeugen. Das heißt also, dass mit steigender Tensidkonzentration die Membran immer dichter gepackt sein wird. Dies scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Kompressibilität der Probe zu haben. Je dichter die Membranen gepackt sind, desto schlechter lässt sich die Probe komprimieren, und $\overline{B}$ wird mit steigender Tensidkonzentration ebenfalls ansteigen. Auffallend ist, dass sich beide Messreihen ganz analog verhalten, was die Beobachtung stützt, dass die Polymerkonzentration keinen Einfluss auf die Peakbreite hat. Über das Verhalten von κ kann an dieser Stelle jedoch keine Aussage getroffen werden.

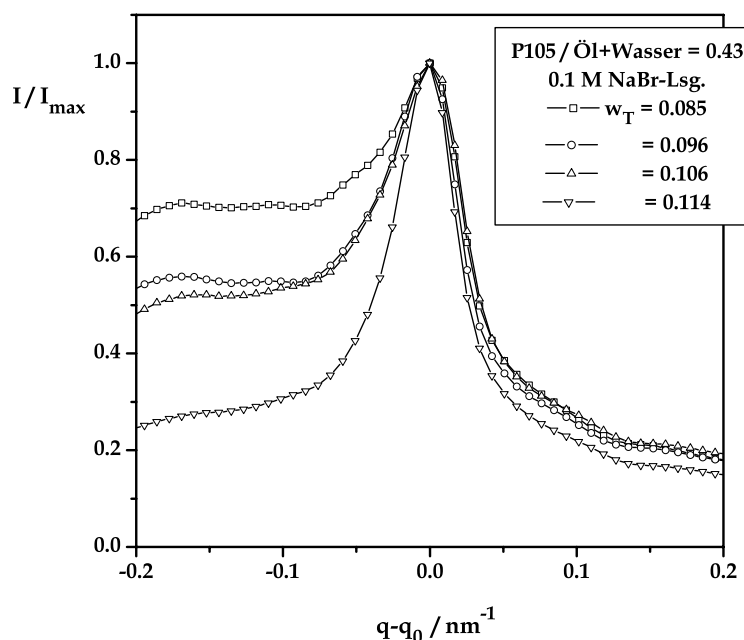


Abb. 4.33: Die normierten Peaks erster Ordnung für die Messreihe b2, bei der das Wasser durch eine 0.1 M NaBr-Lösung ersetzt wurde. Der Verlauf ist analog den in Abb. 4.32 dargestellten Kurven.

Vergleicht man auch hier die Messreihe, in welcher das Wasser durch eine 0.1 molare NaBr-Lösung ersetzt wurde (s. Abb. 4.33), so ist kein nennenswerter Unterschied zu den Proben ohne Salzzusatz zu erkennen. Auch auf die Caillé-Konstante haben die elektrostatischen Wechselwirkungen in diesem System keinen Einfluss. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, dass der Wasseranteil in diesem System extrem gering ist und so die Abschirmeffekte, die durch die zusätzlichen Ionen entstehen, im Vergleich zu der dazu relativ großen Menge an Tensid viel zu gering sind.

Die beiden Messreihen der Polymer- sowie der Tensidvariation weisen zwei Extremfälle in Bezug auf die Peakformvariation auf, analog den Ergebnissen zum Schichtabstand der verschiedenen Schnitte. So variiert die Peakbreite zwar auch bei Zugabe von Öl und Wasser (Schnitt c), jedoch ist die Veränderung viel weniger stark ausgeprägt (s. Abb. 4.34), ganz analog zur Schichtabstandsveränderung. So ist zu erkennen, dass die Reflexe mit steigendem Öl- und Wasser-Anteil etwas breiter werden. Insbesondere nimmt die Intensität bei kleinen Streuvektoren wieder

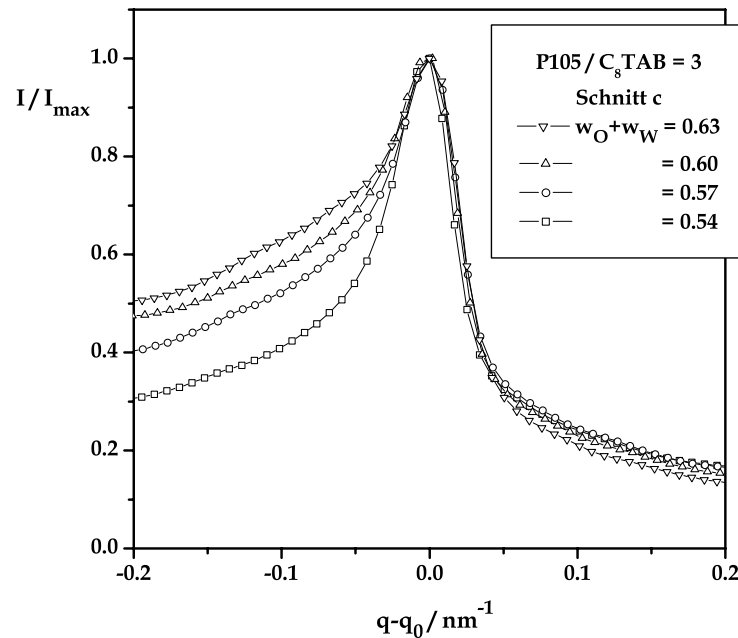


Abb. 4.34: Variation der Peakbreite bei konstantem Polymer-zu-Tensid-Verhältnis (Schnitt c). Die Steifheit nimmt mit steigendem Öl- und Wasser-Anteil etwas ab.

zu, so dass wieder vermutet werden kann, dass hauptsächlich die Kompressibilität sinkt. Stellt man bei dieser Messreihe dieselben Überlegungen wie bei Schnitt b an, so wird die Membran mit steigendem Öl- und Wasser-Anteil immer weniger dicht gepackt sein und folglich wird $\overline{B}$ sinken. Allerdings ist der Effekt hier nicht so stark ausgeprägt wie im Falle des Schnitts b, wo ausschließlich die Tensidkonzentration verändert wird.

Abbildung 4.35 zeigt die normierten Peaks der Messreihe d mit konstantem Gesamtensidanteil von $w_T = 0.1$. Wie schon bei der Schichtabstandsuntersuchung zu sehen war, verhält sich dieser Schnitt ganz ähnlich der Messreihe a. Auch hier liegen alle Streukurven (bis auf eine Ausnahme) exakt aufeinander – noch genauer als es bei Reihe a der Fall ist. Es zeigt sich, dass hier ebenfalls die Veränderung des Polymeranteils keinen ausschlaggebenden Effekt auf die Peakform ausübt und bestätigt die These, dass insbesondere die Tensidmenge entscheidend für die Größe von $\overline{B}$ ist. Die eine Kurve bei $w_P = 0.36$ weicht so stark von den anderen ab, dass es

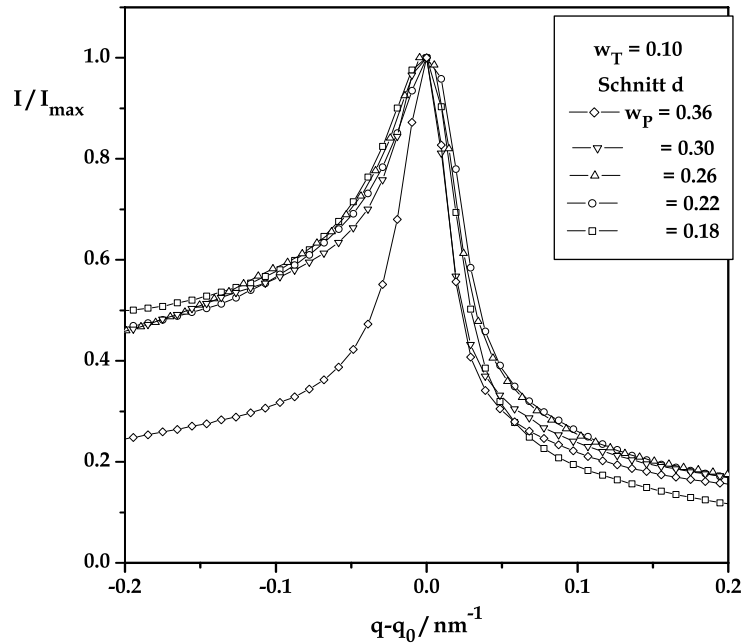


Abb. 4.35: Variation der Peakbreite bei konstantem Gesamtensidanteil (Schnitt d). Die Steifheit der Membran bleibt unverändert. Die Kurve bei w_T weicht so stark von den anderen ab, dass wahrscheinlich die Peakform bei der Messung nicht richtig wiedergegeben wurde.

wahrscheinlich ist, dass hier die Peakform bei der Messung nicht richtig wiedergegeben wurde.

Im Falle reiner *o*-Xylolzugabe, wie es in Abbildung 4.36 dargestellt ist, nimmt die Steifheit der Membran ebenfalls mit steigendem Xylolgehalt ab. Auch hier wird der Haupteffekt auf $\bar{B}$ zurückzuführen sein, da sich mit steigender Lösungsmittelmenge die Kompressibilität erhöhen sollte, was auch in der Zunahme der Peakbreite, insbesondere bei kleinen Streuvektorbeträgen, sprich der Zunahme von $\bar{B}$, gesehen werden kann.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass durch die Analyse der Peakbreite hauptsächlich Rückschlüsse auf den Verlauf von $\bar{B}$ gezogen werden können und nur sehr wenig über κ gesagt werden kann. Insbesondere die Tensidkonzentration in der Membran scheint wichtig für die Größe des Schichtkompressionsmoduls $\bar{B}$ zu sein. Mit steigender Tensidkonzentration steigt auch $\bar{B}$ deutlich an. Eine Erklärungsmöglichkeit

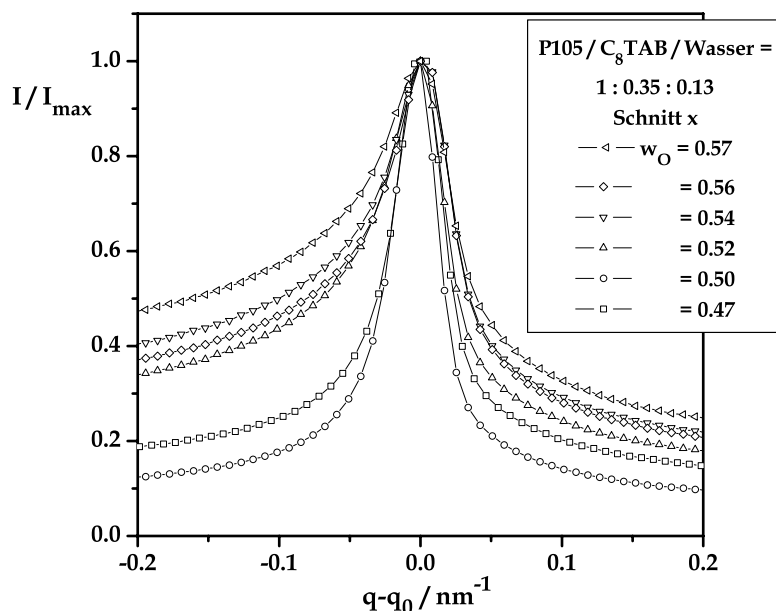


Abb. 4.36: Variation der Peakbreite bei *o*-Xylolzugabe (Schnitt x). Die Steifheit nimmt mit steigendem *o*-Xylolgehalt ab.

ist, dass bei Erhöhung der Tensidkonzentration die Packungsdichte der Membran zunimmt. Folglich nimmt auch die Ladungsdichte innerhalb der Membran zu. Dies könnte der Grund dafür sein, dass die Kompressibilität der lamellaren Phase mit steigendem Tensidgehalt abnimmt, sprich $\bar{B}$ zunimmt.

Eine quantitative Auswertung der Streukurven in Hinblick auf die dynamischen Eigenschaften der lamellaren Phase, wäre durch eine Analyse mit Hilfe des Modells von Nallet ([83], s. Abschn. 2.2.2.1) möglich. In Abbildung 4.37 ist beispielhaft für eine Probe eine Anpassung des Modells an die Streukurven dargestellt. Wie man sieht, beschreibt die Anpassung die Kurve prinzipiell richtig, die Details und dabei insbesondere die Form des Peaks erster Ordnung wird jedoch nur unzureichend wiedergegeben. Die Caillé-Konstante η , die man aus diesem Fit erhält, beträgt ca. 0.4. Der Hauptgrund, weshalb die Anpassung mit diesem Modell keine zufrieden stellenden Ergebnisse liefert, ist wohl darin zu suchen, dass die Herleitung des Modells unter anderem von der Annahme des Vorliegens einer Pulverprobe, d. h. einer vollständig unorientierten Probe ausgeht. Aus der Schärfe der Peaks, wie sie mit der Kratky-Kamera gemessen wurden, lässt sich schließen, dass die Proben

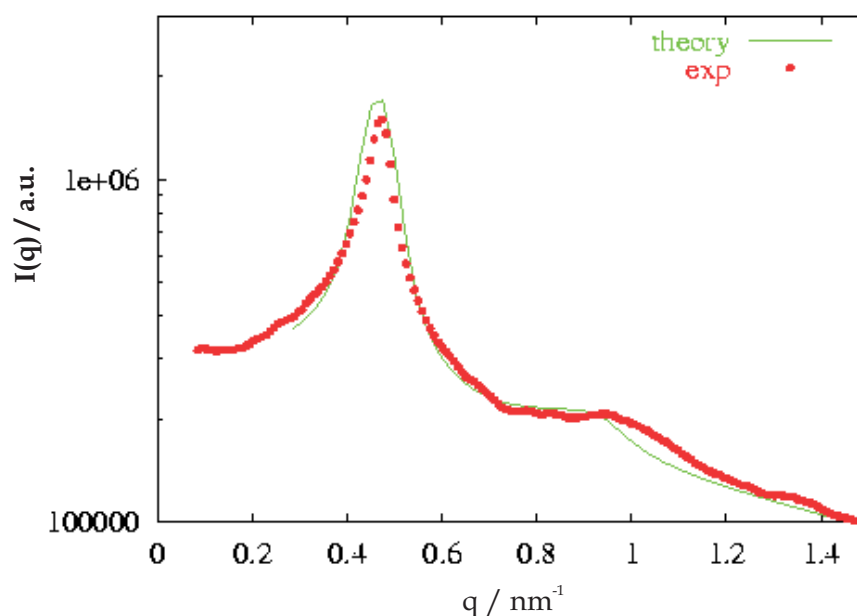


Abb. 4.37: Anpassung der Streukurve bei $w_P = 0.2$ und einem Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.19 mit dem Modell von Nallet. Der Fit beschreibt die Streukurve, insbesondere den Peak erster Ordnung, nur unzureichend, weil die Probe teilweise orientiert ist.

teilweise orientiert sein müssen. Durch die Schlitzverschmierung der Daten sollten nur deutlich breitere Peaks detektiert werden dürfen. Um dies zu überprüfen, wurden am Forschungszentrum Jülich an einigen der Proben die SAXS-Messungen mit einem zweidimensionalen Detektor wiederholt. In Abbildung 4.38 sind die Daten für zwei dieser Proben gezeigt. Man kann deutlich die Ringe der Reflexe erster und zweiter Ordnung erkennen. Darüber hinaus ist auch zu sehen, dass diese Ringe nicht homogen über den gesamten Detektor verlaufen, sondern eine Vorzugsrichtung besitzen, d. h. ein anisotropes Streuverhalten vorliegt. Daher ist es auch verständlich, dass das Modell von Nallet keine gute Beschreibung der Daten liefern kann.

Zum Vergleich mit den Daten der Kratky-Kamera wurden die zweidimensionalen Daten radial gemittelt. In Abbildung 4.39 sind die normierten Peaks erster Ordnung für zwei Proben bei konstantem Tensid-zu-Öl+Wasser-Verhältnis von 0.19 dargestellt. Die über den zweidimensionalen Detektor gemittelten Daten zeigen noch schärfere Peaks, als die Daten aus der Kratky-Kamera. Dort bekommt man folglich

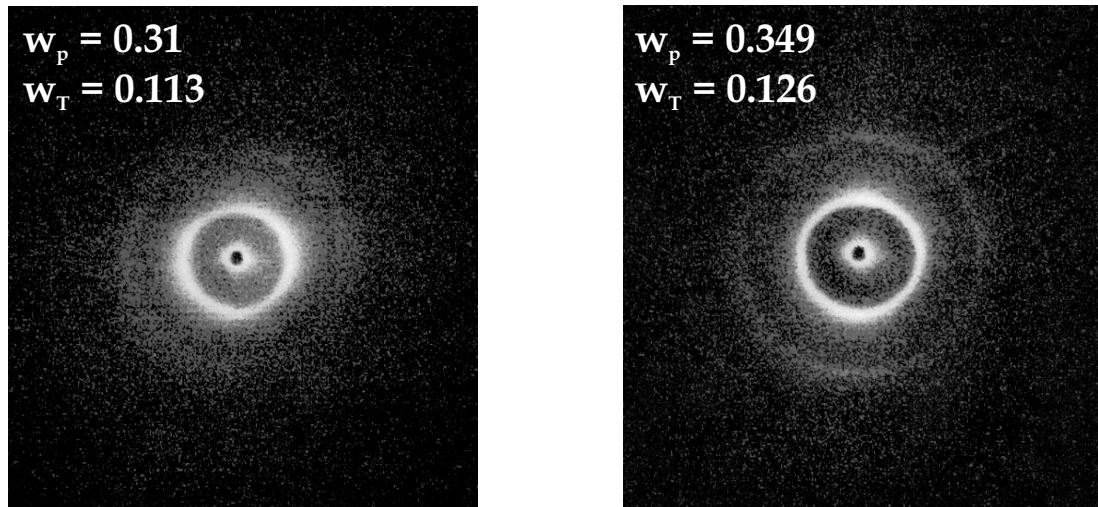


Abb. 4.38: Zwei beispielhafte Streumuster der lamellaren Phase auf einem zweidimensionalen Detektor. Man kann auf Grund der nicht homogenen Streuringe erkennen, dass die Proben teilweise stark anisotrop streuen.

für diese Proben eine nicht genauer definierbare Mittelung über alle Raumrichtungen. Es zeigt sich also an Hand dieser Resultate, dass es für die hier diskutierten Systeme nicht möglich ist, völlig unorientierte Proben zu bekommen, deren Streukurven quantitativ beschrieben werden könnten. Nichts desto trotz liefern die qualitativen Ergebnisse, die aus diesen Messungen gewonnen wurden, erste Resultate über die elastischen Eigenschaften polymerreicher Membranen.

4.2.4.3 Direkte Messung der Membran-Dynamik

Zusätzlich zu den Aussagen über die elastischen Eigenschaften der lamellaren Phase aus den statischen Messmethoden wurden auch Neutronen-Spin-Echo (NSE) Messungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser dynamischen Methode können, im Gegensatz zu statischen Messungen, direkt Aussagen über die Dynamik dieser Systeme getroffen werden und mit den Ergebnissen aus den statischen Messungen verglichen werden.

Sämtliche Messungen sind an orientierten Proben der lamellaren Phase durchgeführt worden; der Streuvektor $q_x = q_y$ war bei allen Messungen gleich null, d. h. , dass die Membranen der Probe parallel zum einfallenden Strahl orientiert sind.

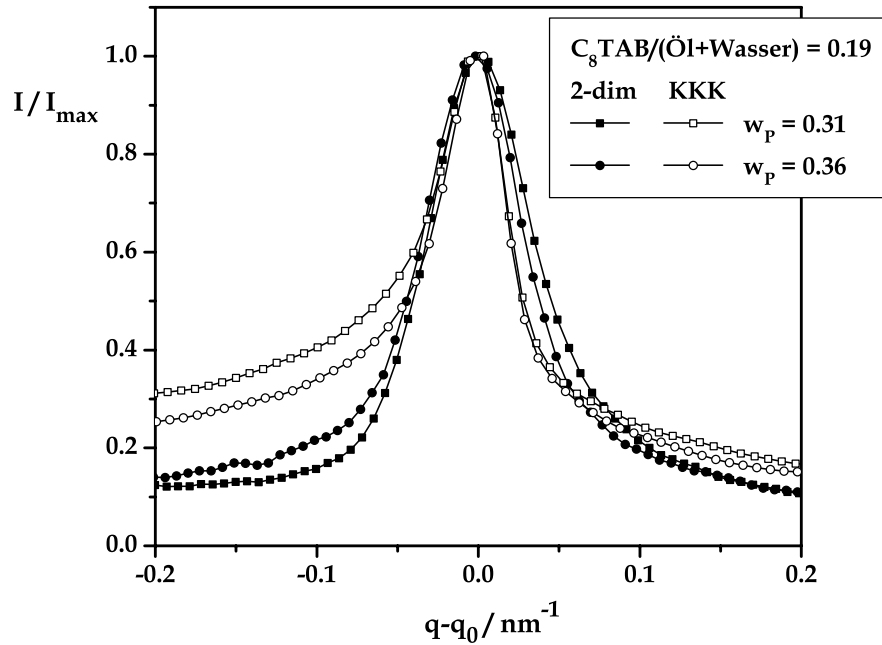


Abb. 4.39: Vergleich der normierten Peaks erster Ordnung zweier Proben, einmal mit dem zweidimensionalen Detektor gemessen und räumlich gemittelt und einmal mit der Kratky-Kamera (KKK). Die Peakbreite unterscheidet sich, d. h. im Falle der Kratky-Kamera erhält man eine nicht genauer definierbare Mittelung über alle Raumrichtungen.

In den Abbildungen 4.40 bis 4.43 sind die intermediären Streufunktionen (ISF) für vier verschiedene Zusammensetzungen innerhalb der lamellaren Phase dargestellt. Die Abbildungen 4.40 bis 4.42 zeigen die Messkurven für dasselbe Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.67 bei Variation des Tensidanteils (analog Schnitt b1). Abbildung 4.41 und 4.43 dagegen sind bei konstantem Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.185 und sich veränderndem Polymeranteil (analog Schnitt a) aufgenommen worden. Alle Proben wurden bei sechs verschiedenen Streuvektorbeträgen von 0.5 bis 2.4 nm⁻¹ und einer Fourierzeit t bis maximal 22 ns vermessen. Dargestellt sind in den Abbildungen die Kurven, welche man durch eine komplette Mittelung aller Datenpunkte auf dem zweidimensionalen Detektor bei einem Winkel erhält. Zur genaueren Winkelauflösungen können diese Daten nochmals in fünf verschiedene Einzelkurven mit unterschiedlichen q -Werten aufgeteilt werden. Die-

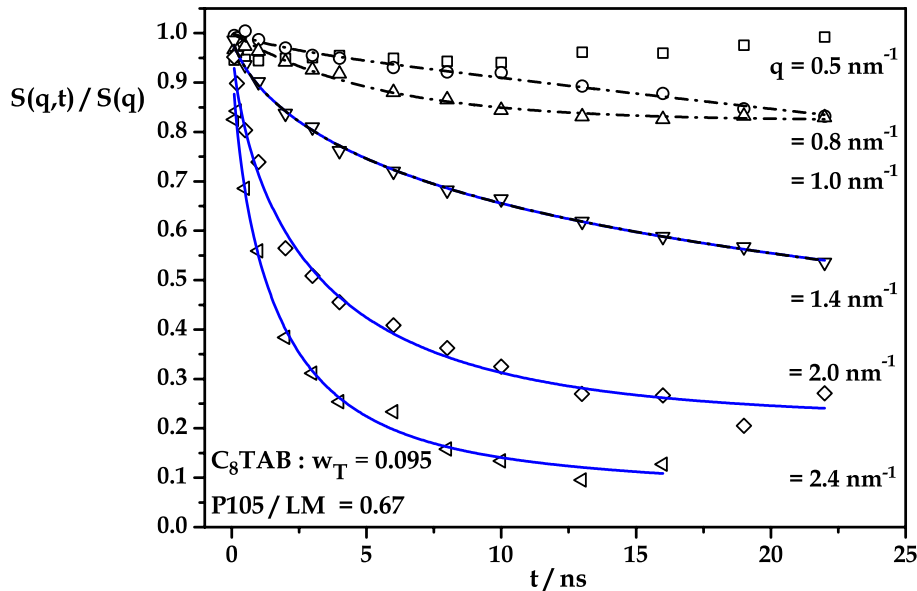


Abb. 4.40: Neutronen-Spin-Echo-Kurven für ein Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.67 und einen Tensidanteil von $w_T = 0.095$ bei sechs verschiedenen Streuvektorbeträgen von 0.5 bis 2.4 nm^{-1} . Die durchgezogenen Kurven sind bestmögliche Fits mit der Summe zweier gestreckter Exponentialfunktionen, deren Exponenten sich bei kleinen ($0.5\text{--}1.4 \text{ nm}^{-1}$) und bei großen q -Werten ($1.4\text{--}2.4 \text{ nm}^{-1}$) unterscheiden. Bei $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ sind die Fits deckungsgleich. Für Details siehe Text.

se Kurven wurden hier der Übersichtlichkeit halber nicht alle dargestellt, sind aber exemplarisch für eine Messreihe im Anhang zu finden.

Alle vier Proben zeigen das typische Abklingverhalten in Abhängigkeit von der Zeit. Beim größten Streuvektorbetrag klingen die Kurven ziemlich vollständig ab, d. h. bis auf ca. 0.15. Auf den ersten Blick zeigen alle vier Proben denselben generellen Verlauf der Streukurven, lediglich die Abklinggeschwindigkeit sprich die Relaxationszeiten unterscheiden sich.

Die genauere Analyse der Daten erfolgt in den nächsten zwei Abschnitten, wobei die Diskussion in zwei q -Bereiche unterschiedlichen Verhaltens aufgegliedert wird, zum einen den Bereich „kleiner“ q -Werte im Bereich der Bragg-Reflexe erster und zweiter Ordnung, d. h. 0.5 bis 1.4 nm^{-1} , und zum anderen den Bereich „großer“ q -Werte jenseits der Bragg-Reflexe, d. h. 1.4 bis 2.6 nm^{-1} .

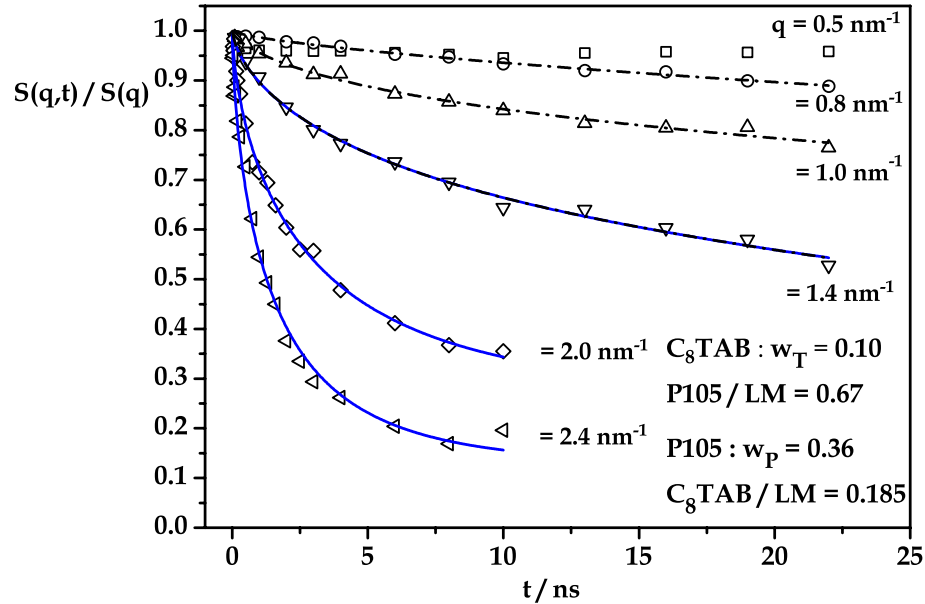


Abb. 4.41: Neutronen-Spin-Echo-Kurven für ein Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.67 und einen Tensidanteil von $w_T = 0.10$ bzw. einem Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.185 und einen Polymeranteil von $w_P = 0.36$ bei sechs verschiedenen Streuvektorbeträgen von 0.5 bis 2.4 nm^{-1} und den entsprechenden Kurvenanpassungen.

große q -Werte

Große q -Werte bezeichnet den Bereich jenseits des Bragg-Reflexes zweiter Ordnung, d. h. ab q ca. 1.4 nm^{-1} . Bei großen q -Werten sind die intermediären Streufunktionen sensitiv auf die Einzelmembran-Dynamik. In diesem Bereich sollte die Theorie von Zilman und Granek [70], wie sie in Abschnitt 2.2.3.2 beschrieben wurde, gelten. Versucht man jedoch die gemessenen ISF durch eine Funktion des Typs

$$S(q, t)/S(q) = A \cdot \exp\left(-(\Gamma_{qz} t)^{2/3}\right) \quad (4.6)$$

anzufitten, so lassen sich die Kurven nicht zufriedenstellend beschreiben. Etwas besser wird das Ergebnis, wenn man den Exponenten als Fitparameter frei lässt. Er liegt für diesen q -Bereich dann knapp über 0.5. Einen Exponenten von 0.5 würde man beispielsweise für Rouse-Dynamik für reine Polymersysteme (Polymer-schmelzen) erwarten. Trägt man allerdings die so erhaltenen Relaxationsraten Γ

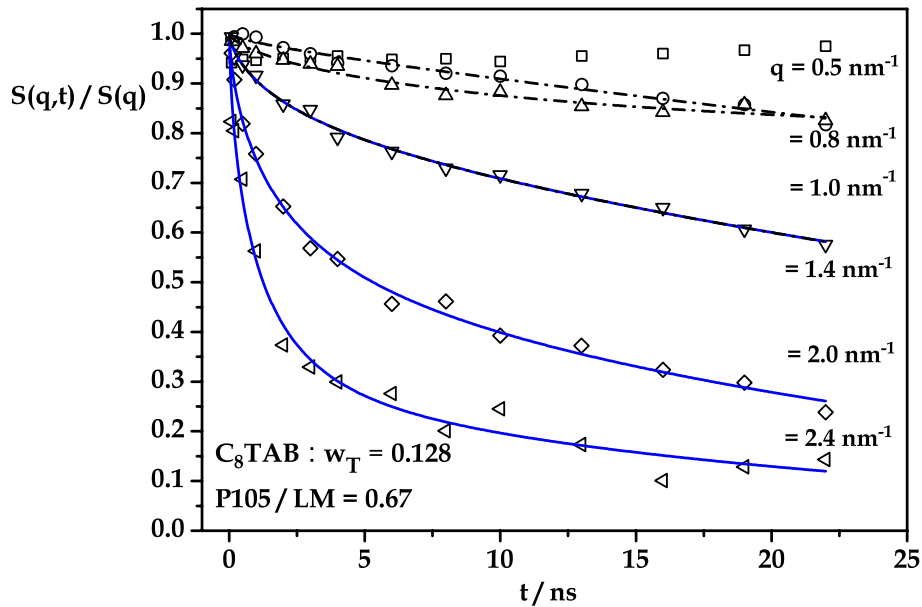


Abb. 4.42: Neutronen-Spin-Echo-Kurven für ein Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.67 und eine Tensidanteil von $w_T = 0.12$ bei sechs verschiedenen Streuvektorbeträgen von 0.5 bis 2.4 nm^{-1} und den entsprechenden Kurvenanpassungen.

logarithmisch gegen q auf, ergibt sich zwar in allen Fällen ein linearer Zusammenhang, jedoch liegt die Steigung bei 5.2 bis 5.7 (s. Abb. A.5 im Anhang). Sähe man wieder Erwarten tatsächlich Rouse-Dynamik, sollte sich eine Steigung von 4 ergeben. Es zeigt sich also, dass eine gestreckte Exponentialfunktion allein nicht ausreicht um die gemessenen Relaxationskurven zufriedenstellend zu beschreiben. Anhand der Kurvenform der intermediären Streufunktionen lässt sich bereits vermuten, dass es sich nicht um einen mono-exponentialen Relaxationsprozess handelt. Aus diesem Grunde wurde zur Beschreibung der Relaxationskurven eine Summe zweier Exponentialfunktionen gewählt [103]:

$$S(q, t)/S(q) = A \cdot \exp\left(-(\Gamma_{qz,1} \cdot t)^{\beta_1}\right) + (1 - A) \cdot \exp\left(-(\Gamma_{qz,2} \cdot t)^{\beta_2}\right) \quad . \quad (4.7)$$

Die erste Exponentialfunktion beschreibt die Einzelmembrandynamik, weshalb der Exponent β_1 gleich $2/3$ gesetzt wurde. Lässt man den zweiten Exponenten β_2 zunächst frei, so ergeben sich Werte von 1 oder knapp darunter, so dass für die im Folgenden diskutierten Anpassungen der zweite Exponent β_2 bei 1 festgehalten

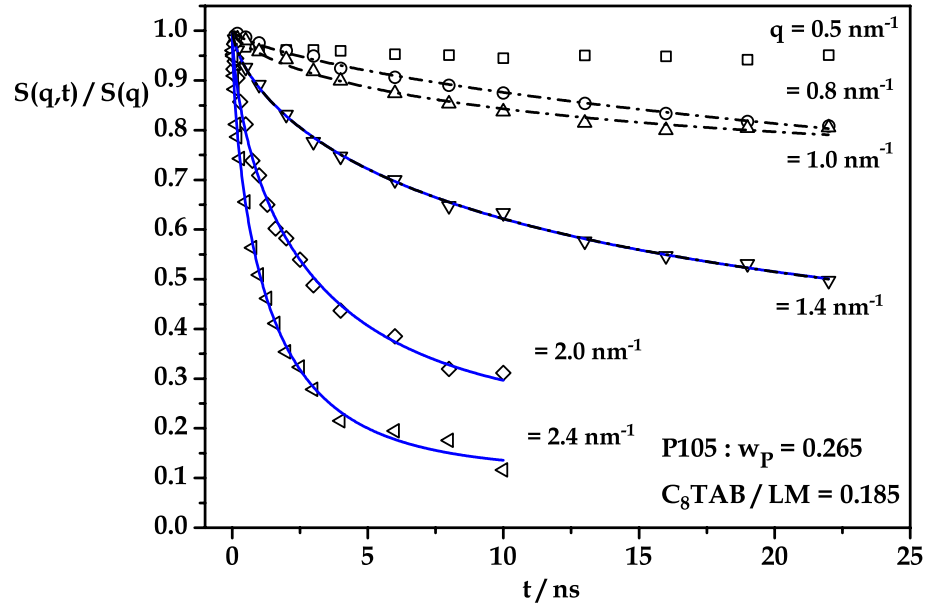


Abb. 4.43: Neutronen-Spin-Echo-Kurven für ein Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.185 und einen Polymeranteil von $w_P = 0.265$ bei sechs verschiedenen Streuvektorbeträgen von 0.5 bis 2.4 nm^{-1} und den entsprechenden Kurvenanpassungen.

wurde. Die oben angegebene Funktion enthält dann folglich nur noch drei Fitparameter: Die Amplitude A , die Relaxationsmode der Membrandynamik $\Gamma_{qz,1}$ und die Relaxationsmode einer langsameren Dynamik $\Gamma_{qz,2}$ ($\Gamma_{qz,2} < \Gamma_{qz,1}$). Die besten Fits mit dieser Funktion für die Streuvektorbeträge 1.4 , 2.0 und 2.4 nm^{-1} sind in den Abbildungen 4.40 bis 4.43 als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Die Relaxationsraten für die schnellere Relaxation liegen zwischen 0.1 und 1.4 ns^{-1} . Zur Überprüfung, ob diese Relaxation tatsächlich der Zilman-Granek-Theorie folgt, sind in Abbildung 4.44 alle Relaxationsraten $\Gamma_{qz,1}$ aus zufriedenstellenden Anpassungen doppelt-logarithmisch gegen q aufgetragen. Die Fehlerbalken, die in Extremfällen bis zu $\pm 50\%$ betragen, sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet, wurden aber bei der Berechnung der Steigung berücksichtigt. Wie man sieht, zeigen alle vier Proben innerhalb der Fehlergrenzen eine Steigung von 3, wie man laut Theorie erwartet.

In den Abbildungen 4.45 (für die drei Proben mit konstantem Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis) und 4.46 (für die zwei Proben mit konstantem Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis) sind die Relaxationsraten $\Gamma_{qz,1}$ ebenfalls doppelt-logarithmisch gegen q aufgetragen.

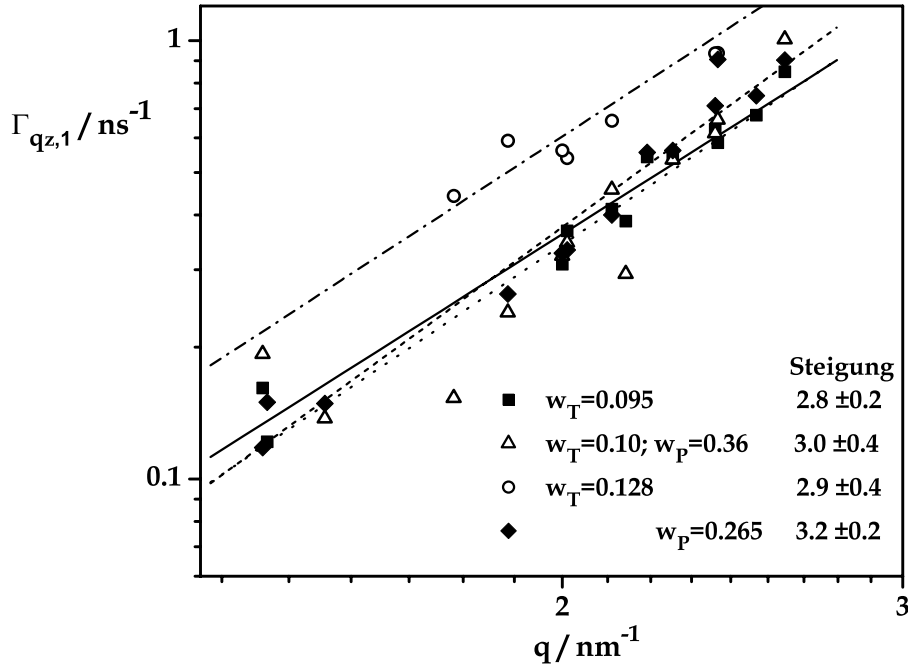


Abb. 4.44: Doppelt-logarithmische Auftragung der Relaxationsraten $\Gamma_{qz,1}$ gegen q . Die Linien sind lineare Regressionen für alle vier Messreihen. Alle Proben zeigen eine Steigung von 3, wie man es laut der Theorie von Zilman und Granek für die Membrandynamik erwartet.

Tab. 4.3: Ergebnisse der linearen Regressionen zu den in Abbildung 4.45 und 4.46 dargestellten Auftragungen und die daraus berechneten Elastizitätsmoduln κ .

Probe	Achsenabschn. / ns^{-1}	Steigung / $\text{nm}^3\text{ns}^{-1}$	$\kappa/k_B T$	$\Delta\kappa/k_B T$
$w_T=0.095$	$-0.023 (\pm 0.031)$	$0.0447 (\pm 0.0027)$	8.3	± 1.0
$w_T=0.10; w_P=0.36$	$-0.030 (\pm 0.058)$	$0.0539 (\pm 0.0056)$	5.7	± 1.2
$w_T=0.128$	$-0.087 (\pm 0.124)$	$0.0779 (\pm 0.0105)$	2.7	± 0.8
$w_P=0.265$	$-0.056 (\pm 0.047)$	$0.0547 (\pm 0.0044)$	5.6	± 0.9

ser)-Verhältnis) sind die Relaxationsraten $\Gamma_{qz,1}$ gegen q^3 aufgetragen und die entsprechenden linearen Regressionen gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es lässt sich erkennen, dass alle vier Messreihen tatsächlich im

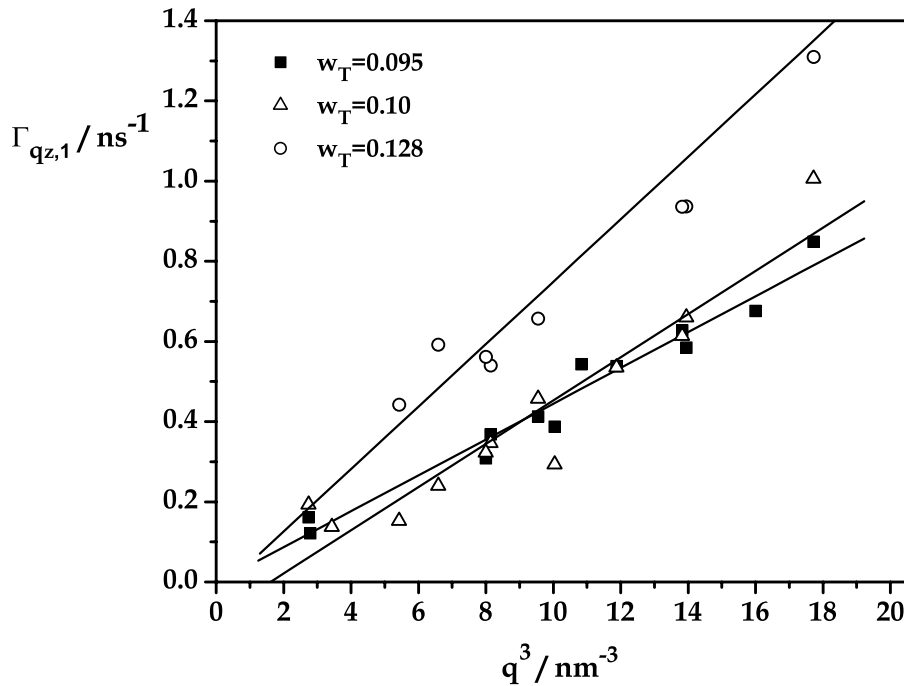


Abb. 4.45: Auftragung von $\Gamma_{qz,1}$ gegen q^3 für die Proben mit konstantem Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechenden linearen Regressionen.

Rahmen der Fehler eine Ursprungsgerade ergeben und somit den theoretischen Erwartungen auch hier entsprechen. Laut Theorie ist die Steigung der Geraden gleich $0.025 \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{\eta_{LM}}$, so dass sich der Elastizitätsmodul κ der verschiedenen Zusammensetzungen berechnen lässt. Für η_{LM} wurde hierbei die Viskosität von reinem o-Xylol = $0.79 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ benutzt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.3 dargestellt. Drei der Werte liegen zwischen 5 und $8 k_B T$ und einer bei ca. $3 k_B T$. Diese Werte sind sehr hoch, wenn man sie mit den Werten vergleicht, welche für reine Tensidsysteme oder Tensidsysteme mit geringem Polymeranteil gemessen worden sind, und meist welche meist bei 1 bis $2 k_B T$ liegen (s. Abschn. 2.1.4.3). Allerdings sind bisher noch niemals die Elastizitätskonstanten für sehr polymerreiche Systeme wie das in dieser Arbeit betrachtete bestimmt worden. Man erwartet jedoch, dass die Polymermembranen deutlich steifer als die Tensidfilme sind, so dass auch die Elastizitätskonstanten größer sein sollten. Werte von ca. 2 bis $3 k_B T$ erscheinen plausibel [104], so wie es in einem Fall bestimmt worden ist. Es konnte auch be-

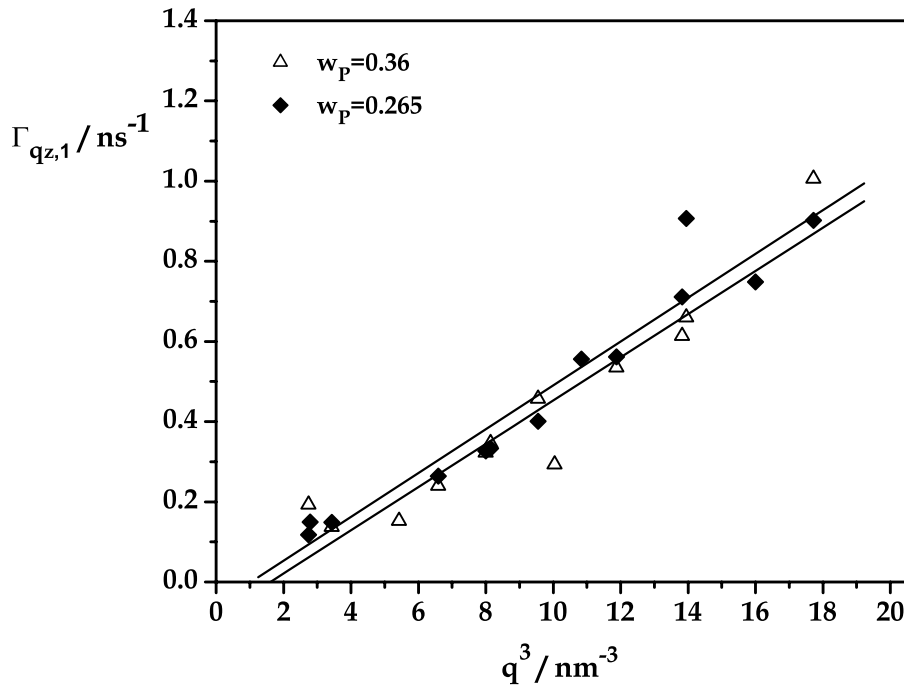


Abb. 4.46: Auftragung von $\Gamma_{qz,1}$ gegen q^3 für die Proben mit konstantem Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechenden linearen Regressionen. (Die Probe bei $w_P = 0.36$ ist identisch mit der Probe $w_T = 0.10$ in Abb. 4.45.)

reits gezeigt werden, dass die Anwendung der abgeleiteten Endformel von Granek-Zilman insbesondere bei steifen Membranen häufig zu große Werte für κ liefert [81], so dass die hier bestimmten Werte eventuell auch etwas zu groß sind. Aber eine komplexe Auswertung mit dem vollständigen Integralausdruck scheitert in diesem Fall daran, dass die Streuintensität bei hohen q -Werten, weit genug entfernt von den Bragg-Reflexen, zu gering ist. Nichts desto trotz können die Abhängigkeiten des Elastizitätsmoduls von der Zusammensetzung der Membran diskutiert und mit den Ergebnissen aus den statischen Messungen verglichen werden.

Im Falle des konstanten Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnisses ist festzustellen, dass mit steigender Tensidkonzentration κ deutlich abnimmt. Bei den ersten zwei Proben, die mit $w_T = 0.095$ und 0.1 einen nur geringfügig unterschiedlichen Tensidanteil haben, sinkt κ von 8.3 auf $5.7 k_B T$. Bei $w_T = 0.128$, was bereits ganz am oberen Rand der lamellaren Phase liegt, nimmt κ weiter deutlich bis auf ca. $2.7 k_B T$

ab. Bei weiterer Tensidzugabe bleibt die lamellare Phase nicht mehr länger stabil. Dieser Verlauf entspricht den Erwartungen und lässt sich damit erklären, dass die reine Tensidmembran wesentlich flexibler ist als die Polymermembran und κ somit bei Tensidzugabe abnehmen sollte. Dieser Befund passt jedoch auf den ersten Blick nicht zu den in den statischen Messungen gefundenen Ergebnissen. Mit steigender Tensidkonzentrationen werden die Peaks schärfer, was einer Zunahme der Steifheit der gesamten lamellaren Phase entspricht. Zu erklären ist dies nur damit, dass mit steigender Tensidkonzentration zwar Steifheit der Einzelmembran abnimmt (κ nimmt ab), die Steifheit der gesamten Phase jedoch zunimmt ($\kappa \cdot \overline{B}$ nimmt zu). Dass $\overline{B}$ mit steigender Tensidkonzentration ebenfalls ansteigt, wurde bereits im letzten Abschnitt diskutiert. Zusätzlich lässt sich mit der Kenntnis über den Verlauf von κ weiterhin feststellen, dass $\overline{B}$ deutlich mehr zunehmen muss als κ abnimmt.

Bei konstantem Tensid-zu-Öl+Wasser-Verhältnis verändert sich κ nur leicht. Mit sinkendem Polymeranteil wird κ etwas kleiner. Auch das ist plausibel, wenn man davon ausgeht, dass die reine Polymermembran steifer als eine Tensidmembran ist. Allerdings sind die Veränderungen wesentlich kleiner als bei Erhöhung der Tensidkonzentration, obwohl der Polymeranteil um nahezu 10 Gew.-% variiert wird. Die leichte Veränderung von κ bestätigt auch die im letzten Abschnitt aufgestellte Vermutung, dass die konstante Peakbreite bei Polymervariation auf ein antiproportionales Verhalten von $\overline{B}$ und κ zurückzuführen sei. Mit steigendem Polymeranteil nimmt κ etwas zu und $\overline{B}$ im selben Maße ab.

Vergleicht man die Relaxationsraten $\Gamma_{qz,2}$ der langsameren Mode, so sind sie ca. eine Größenordnung kleiner als die im vorherigen Abschnitt diskutierten. Sie sind mit einem relativ großen Fehler behaftet, da der Messbereich bis ca. 20 ns nicht ausreicht, um die Relaxationsrate eindeutig bestimmen zu können. Eine doppelt-logarithmische Auftragung der Relaxationsraten $\Gamma_{qz,2}$ gegen q liefert Steigungen im Bereich von 2 bis 3, so dass keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Es könnte sich bei dieser langsameren Relaxation aber um eine peristaltische Mode handeln (vgl. Abschn. 2.2.3.2), welche auf der undulierenden Membran stattfindet [96]. Man würde dann für die Relaxationsrate eine q^2 -Abhängigkeit erwarten. In Abbildung 4.47 ist exemplarisch für eine Messreihe $\Gamma_{qz,2}$ gegen q^2 aufgetragen. Wie man sieht, lassen sich die Messwerte relativ gut mit diesem Zusammenhang beschreiben und die lineare Regression liefert eine Gerade, die ziemlich genau durch den Ursprung geht (Achsenabschnitt = -0.0005 ns^{-1}). Die Steigung der Geraden entspricht einem Diffusionskoeffizienten D_2 von $8 (\pm 2) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

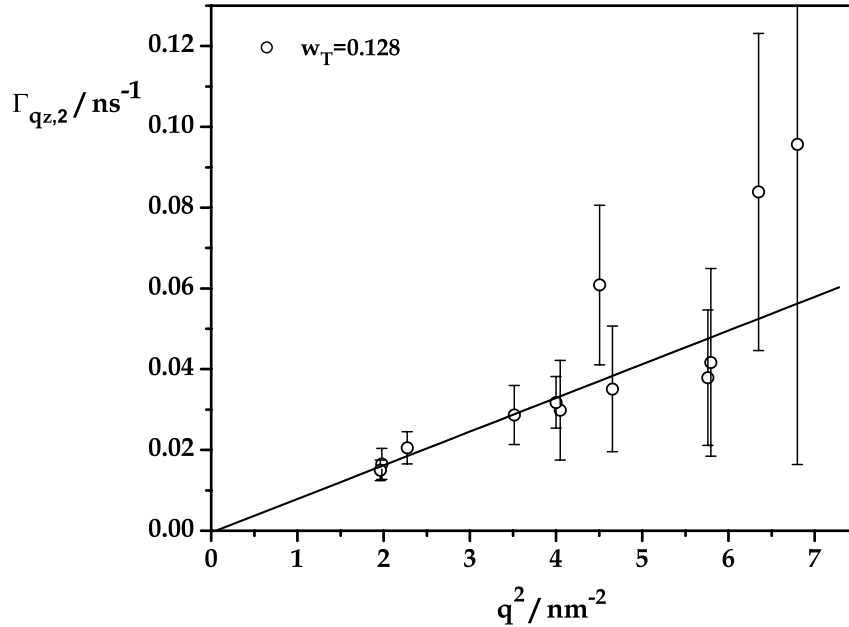


Abb. 4.47: Auftragung von $\Gamma_{qz,2}$ gegen q^2 . Die lineare Regression der Datenpunkte liefert einen Diffusionskoeffizienten von $8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

kleine q -Werte

Die Bezeichnung *kleine q -Werte* bezieht sich auf die Lage der Bragg-Reflexe erster und zweiter Ordnung in der lamellaren Phase. Der Reflex erster Ordnung liegt bei allen Proben ungefähr bei $q = 0.55 \text{ nm}^{-1}$, der zweiter Ordnung bei 1.1 nm^{-1} . Die NSE-Kurven bei $q = 0.5$ und 1.0 nm^{-1} liegen also ziemlich genau auf den Peakpositionen. Bei allen vier Messreihen ist deutlich zu erkennen, dass diese zwei Kurven eine sehr viel langsamere Dynamik zeigen, als man es im Vergleich mit den anderen Kurven erwarten würde. Insbesondere bei den Kurven bei $q = 1.0 \text{ nm}^{-1}$ ist das gut zu erkennen. Diese extreme Verlangsamung der Dynamik auf den Peak-Positionen ist unter dem Begriff DeGennes-narrowing bekannt (s. Abschn. 2.2.3.3) und macht eine quantitative Beschreibung der Kurven schwierig.

Analog dem Bereich großer q -Werte wurde versucht die ISF mit einer Summe zweier Exponentialfunktionen zu beschreiben. Da man in diesem Bereich die Einzel-

membrandynamik jedoch nicht mehr beobachten sollte, wurden beide Exponenten (β_1 und β_2) bei 1 festgehalten:

$$S(q, t)/S(q) = A \cdot \exp\left(-(\Gamma_{qz,1} \cdot t)^1\right) + (1 - A) \cdot \exp\left(-(\Gamma_{qz,2} \cdot t)^1\right) \quad . \quad (4.8)$$

Diese Summe kann man auch folgendermaßen umschreiben:

$$S(q, t)/S(q) = [(1 - A) + A \cdot \exp(-((\Gamma_{qz,1} - \Gamma_{qz,2}) \cdot t))] \exp(-(\Gamma_{qz,2} \cdot t)) \quad . \quad (4.9)$$

Diese Form zweier nicht voneinander unabhängiger Relaxationsprozesse wurde bereits des öfteren erfolgreich für die Beschreibung der Dynamik amphiphiler Membransysteme benutzt [105, 106].

Die entsprechenden Fits sind in den Abbildungen 4.40 bis 4.43 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Bei $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$, genau auf der Lage des ersten Bragg-Reflexes, ist keine Anpassung der Daten möglich. Bei $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ fallen sie genau mit

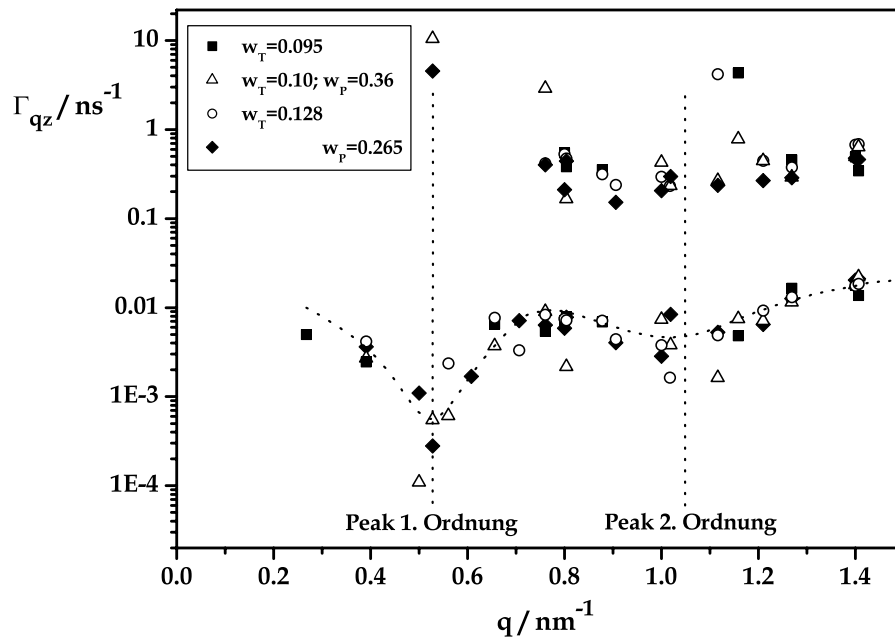


Abb. 4.48: Auftragung der Relaxationsraten $\Gamma_{qz,1}$ und $\Gamma_{qz,2}$ als Funktion von q im Bereich kleiner q -Werte. Bei der langsameren Relaxationsmode ist gut das DeGennes-narrowing im Bereich der Peaks (senkrechte Linien) zu erkennen. Die eingezeichnete Hilfslinie soll dies verdeutlichen.

den entsprechenden Anpassungen bei großen q -Werte zusammen. In Abbildung 4.48 sind die so erhaltenen Relaxationsraten gegen q aufgetragen. Sie sind in diesem q -Bereich mit einem relativ großen Fehler behaftet, so dass hier nur die Ergebnisse zufrieden stellender Fits gezeigt und die Fehlerbalken der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet sind. Bei der langsameren Relaxationsmode ist das DeGennes-narrowing im Bereich der Peaks erster und zweiter Ordnung gut zu erkennen. Die eingezeichnete gestrichelte Linie soll dies verdeutlichen. An den Peak-Position (die Positionen variieren nur geringfügig bei unterschiedlichen Polymergehalt) sind zwei senkrechte Linie in die Grafik eingetragen.

Schwieriger ist es den Ursprung dieser zwei Moden zu erklären. In der langsameren Mode macht sich das DeGennes-narrowing so stark bemerkbar, dass keine klare q -Abhängigkeit festgestellt werden kann. Auch bei der langsameren Mode ist es schwierig, da die Streuung der Werte hier ziemlich groß ist. Man könnte sich jedoch vorstellen, dass man auf diesen Längenskalen, auf denen nicht mehr die Dynamik der Einzelmembranen beobachten werden kann, bereits die Dynamik des gesamten Membranstapels verantwortlich für das konstatierte Verhalten ist.

Im linken Teil der Abbildung 4.49 sind alle Relaxationsraten sowohl für den kleinen

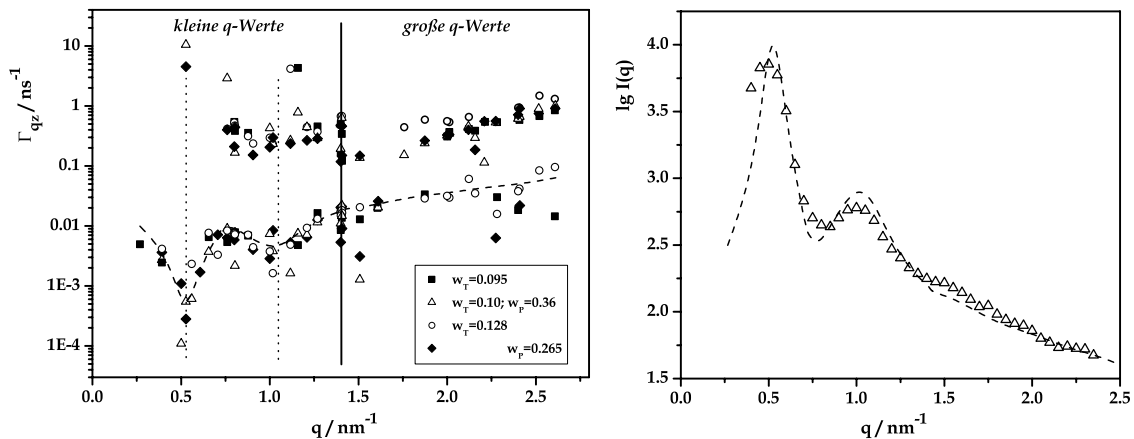


Abb. 4.49: Auftragung aller erhaltener Relaxationsraten für den gesamten gemessenen q -Bereich (links). Im rechten Teil der Grafik ist die gestrichelte Linie aus dem linken Teil an der Abszisse gespiegelt und mit einer statischen Streukurve verglichen. Die langsamere Relaxation spiegelt sehr gut den statischen Strukturfaktor wider, da die Kurven nahezu deckungsgleich sind.

als auch den großen q -Bereich in einer Grafik zusammengefasst. Man kann erkennen, dass die kleineren Relaxationsraten, bei denen immer der Exponent $\beta_2 = 1$ gewählt wurde, für große und kleine q -Werte sehr gut aneinander passen. Bei der schnelleren Relaxation gibt es einen kleinen Versatz, der dadurch zustande kommt, dass der Exponent β_1 bei der Auswertung im Bereich kleiner q -Werte 1, bei großen q -Werten jedoch $2/3$ ist. Würde man noch einen Übergangsbereich wählen, in dem der Exponent variiert, könnte auch dieser Versatz verschwinden.

Zusätzlich sind im rechten Teil der Grafik die statische Streukurve für eine Messreihe und die an der Abszisse gespiegelte gestrichelte Linie der langsameren Relaxationsmode aus dem linken Teil der Grafik zusammen aufgetragen. Dadurch lässt sich besonders deutlich erkennen, dass diese Kurven nahezu aufeinander fallen und sich der statische Strukturfaktor sehr gut in den Relaxationsraten widerspiegelt.

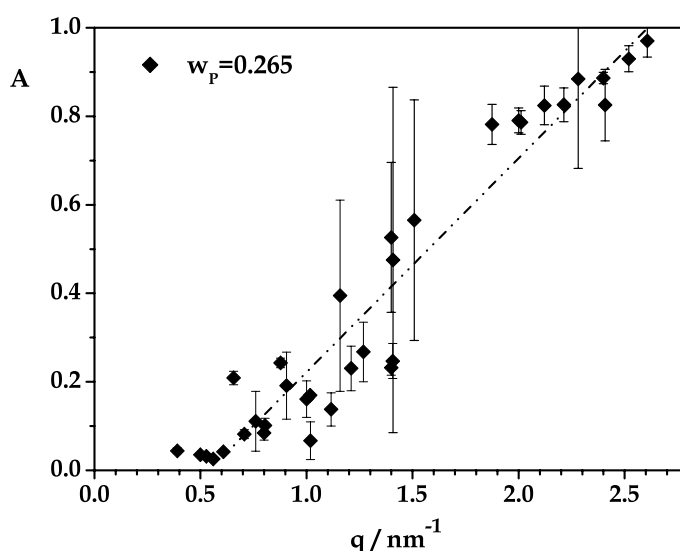


Abb. 4.50: Die Amplitude A steigt im vermessenen q -Bereich nahezu linear zwischen null und eins an. Bei hohen q -Werten dominiert der schnellere Relaxationsprozess, bei kleinen q -Werten der langsamere.

Abbildung 4.50 zeigt die aus den Anpassungen erhaltende Amplitude A für die Probe mit einem Polymeranteil w_P von 0.265 über dem gesamten vermessenen q -Bereich. A steigt annähernd linear zwischen null und eins an (die gestrichelte Gerade soll diesen Verlauf verdeutlichen). Das bedeutet, dass mit steigendem

q -Wert der schnellere Relaxationsprozess immer größeren Anteil bekommt. Bei höchsten q -Werten dominiert wie erwartet die Einzelmembrandynamik, wohingegen bei kleinsten q -Werten der langsamere Relaxationsprozess dominiert. Dieser Trend zeigt sich auch in den ermittelten Relaxationsraten (s. Abb. 4.49). Bei großen q -Werten ist die Qualität der ermittelten Relaxationsraten $\Gamma_{qz,1}$ wesentlich höher als die von $\Gamma_{qz,2}$, und umgekehrt im Bereich kleiner q -Werte.

4.2.5 Bikontinuierliche Phase

Bei Erhöhung der Tensidkonzentration ist ein weiteres schmales Einphasengebiet zu finden, bevor wieder Feststoff auszufallen beginnt. Bei dieser Phase wird es sich wahrscheinlich um eine bikontinuierliche Struktur handeln, sowie es Coppola et al. für das System L64/D₂O bei SDS-Zugabe als Schmelzen der lyotropen Phasen beschrieben und ausführlich untersucht haben [41]. Diese Phase ist in dem in dieser Arbeit untersuchten System sehr schmal, da in diesem Bereich auch die maximale Löslichkeit des ionischen Tensids von ca. 16 Gew.-% erreicht ist. Dieser Wert ist bemerkenswert, da sich in dem Bereich nur ca. 0.04 Gew.-% Wasser in der Mischung befinden und trotzdem ein so hoher Anteil an ionischem Tensid solubilisiert werden kann.

Der Bereich noch höherer Tensidkonzentrationen, in dem bereits Feststoff mit in den Proben vorhanden ist, ist wie die Bereiche bei sehr niedrigen und sehr hohen Polymerkonzentrationen nicht weiter untersucht worden.

4.3 System P105/*o*-Xylol/Wasser/C₁₄TAB

Neben den Untersuchungen mit C₈TAB wurden auch einige wenige Vergleichsmessungen mit dem längerkettigen Tensid C₁₄TAB durchgeführt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Tensiden besteht darin, dass C₈TAB eine Octyl-, C₁₄TAB eine Tetradecylalkylkette besitzt.

In Abbildung 4.51 sind die Streukurven für eine 30 Gew.-% P105-Lösung in *o*-Xylol und Wasser für verschiedene Tensidkonzentrationen gezeigt. In den meisten Streukurven ist wieder ein breiter Korrelationspeak zu sehen, der sich mit steigendem Tensidgehalt zu größeren q -Werten verschiebt, wie es auch schon mit dem kürzer-

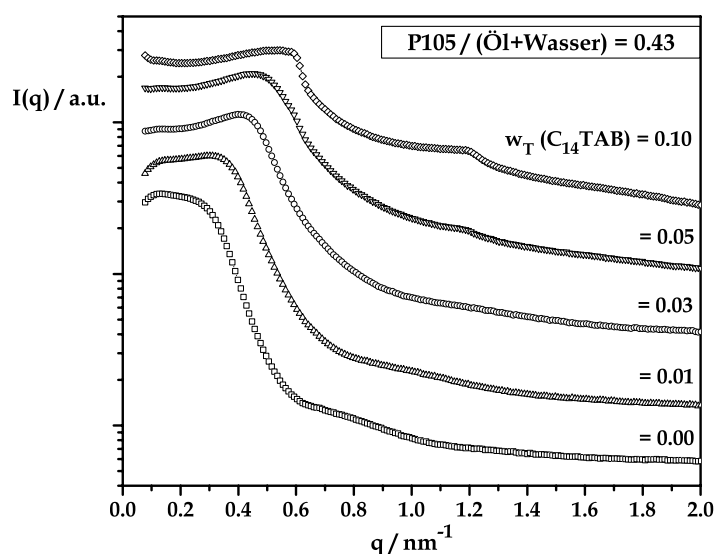


Abb. 4.51: Streukurven bei einem Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.43 für verschiedene Tensidkonzentrationen von $w_T(\text{C}_{14}\text{TAB}) = 0$ bis 0.1. In den meisten Kurven ist ein breiter Korrelationspeak zu sehen, der sich mit steigender Tensidkonzentration zu höheren Streuvektoren verschiebt. Bei $w_T = 0.1$ deutet sich eine lamellare Phase an.

kettigen C₈TAB zu beobachten war. Bei der höchsten vermessenen Tensidkonzentration von 10 Gew.-% könnte man vermuten, dass sich ebenfalls wieder eine lamellare Phase ausbildet, da der Korrelationspeak etwas schärfer wird und ein zweites Maximum beim doppelten Wert des Streuvektors festzustellen ist. Allerdings bleibt festzuhalten, dass mit dem länger-kettigen Tensid alle Streukurven deutlich weniger ausgeprägt sind als mit C₈TAB. Es zeigt sich also, dass das hydrophilere Tensid für das hier untersuchte inverse System besser geeignet ist, da es eine höhere Grenzflächenaktivität zeigt. Je länger die Kohlenstoffkette wird, desto geringer wird diese Tendenz, so dass bei C₁₄TAB schon ein deutlich geringerer Effekt zu beobachten ist. Prinzipiell ist es daher möglich mit den TAB-Tensiden mit Kettenlängen zwischen C₁₄- und C₈ ähnliche Übergänge zu induzieren, allerdings muss dazu zumindest die Konzentration erhöht werden, wenn die Alkylkette länger wird.

Aus diesem Grund wurden auch keine weiteren Experimente mit länger-kettigen Tensiden durchgeführt, sondern alle Untersuchungen auf das kurz-kettigste zugängliche Tensid der TAB-Klasse C₈TAB beschränkt.

4.4 System P85/*o*-Xylol/Wasser/C₈TAB

Neben dem sehr ausführlich untersuchten System mit P105 wurde analog auch das Phasenverhalten mit dem Polymer P85 untersucht. P85 hat die ungefähre Summenformel $\text{PEO}_{26}\text{-PPO}_{40}\text{-PEO}_{26}$. D. h. die Blocklängenverhältnisse von P85 und P105 sind vergleichbar; P85 ist jedoch insgesamt deutlich kürzer. Dies macht sich insbesondere sehr stark in der Dauer der Gleichgewichtseinstellung der verschiedenen Phasen bemerkbar. Während diese bei P105 sehr lange dauern und sich zweiphasige Bereiche oft gar nicht trennen, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung bei P85 sehr schnell, fast vergleichbar mit nichtionischen niedermolekularen Tensidsystemen. Des Weiteren zeigt dieses System auch noch eine deutliche Temperaturabhängigkeit, welche jedoch nur in einem Fall genauer untersucht wurde.

In Abbildung 4.52 ist das zu Abbildung 4.9 analoge Phasendiagramm für P85 bei 25 °C dargestellt. Es sind deutliche Analogien zum Phasendiagramm des länger-

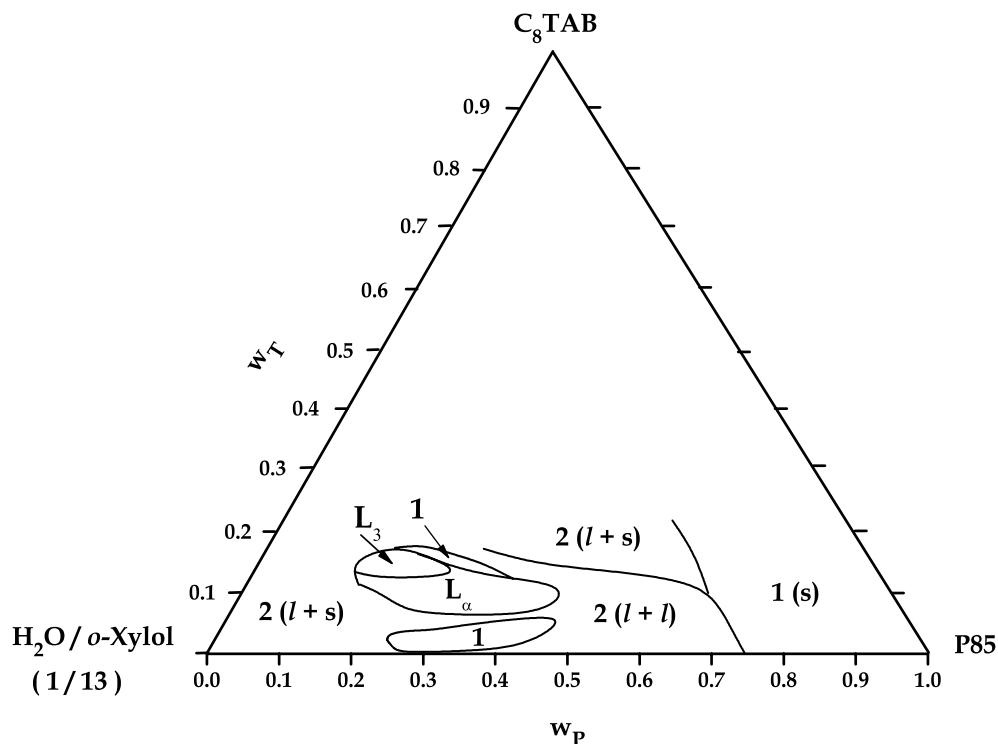


Abb. 4.52: Phasendiagramm des Systems P85/*o*-Xylol/Wasser/C₈TAB bei konstantem Öl-zu-Wasser-Verhältnis von 13 : 1 und bei konstanter Temperatur von 25 °C.

kettigen Polymers zu erkennen. So ist ebenfalls eine isotrope Phase im Bereich von ca. $w_P = 0.25\text{--}0.48$ und ca. $w_T = 0\text{--}0.05$ zu finden. Bei höherem Tensidgehalt folgt aber in diesem System direkt die lamellare Phase, ohne vorher die Gelphase oder die zweite isotrope Phase auszubilden. Die lamellare Phase ist ungefähr im selben Konzentrationsbereich des Phasendiagramms zu finden wie bei P105. Zusätzlich taucht bei geringen Polymer und Tensidkonzentrationen zwischen $w_T = 0.13\text{--}0.16$ eine L_3 -Phase auf, die im System mit P105 nicht vorhanden ist. Bei noch höheren Tensidkonzentrationen gibt es wiederum eine einphasige, isotrope Phase. Im Folgenden werden bei diesem System nur die L_α - und die L_3 -Phase etwas ausführlicher beschrieben und mit der L_α -Phase des längerkettigen Polymers P105 verglichen.

4.4.1 Lamellare und L_3 Phase

Form und Lage der lamellaren Phase in diesem System ähneln sehr der L_α -Phase im System mit P105. Bei dem System mit P85 tritt jedoch am linken oberen Rand zusätzlich eine L_3 -Phase auf, die bei P105 nicht zu finden war. Um das Verhalten in der lamellaren Phase zu untersuchen, wurden wiederum zwei Schnitte (analog Schnitt a und Schnitt b1 in Abb. 4.19) durch die lamellare Phase durchgeführt. In Abbildung 4.53 sind die Streukurven für ein konstantes Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.2 gezeigt. Es fällt auf, dass der Peak erster Ordnung zwar in jedem Fall deutlich zu sehen ist, der Peak zweiter Ordnung jedoch nur in einem Fall detektierbar ist. In den Vergleichskurven mit P105 war auch der Peak zweiter Ordnung in jeder Kurve vorhanden. Ansonsten verschiebt sich die Lage der Peaks wie erwartet mit steigendem Polymeranteil zu höheren Streuvektorbeträgen, sprich geringeren Schichtabständen. d nimmt dabei von 13.5 auf 9.5 nm ab, das ist etwas mehr, als mit dem längerkettigen Polymer gefunden werden konnte.

In Abbildung 4.54 ist eine Messreihe für ein konstantes Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.45 und variierendem Tensidanteil analog Schnitt b1 gezeigt. Auch hier ist nur in einer Streukurve der Peak zweiter Ordnung deutlich zu sehen. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Position der Reflexe erster Ordnung mit steigendem Tensidanteil deutlich zu kleineren Streuvektorbeträgen, sprich größeren Schichtabständen verschiebt. So nimmt d von 10.5 nm bei einem Tensidgehalt von $w_T = 0.08$ bis auf 12.4 nm bei $w_T = 0.16$ zu. Im Gegensatz zum System mit P105 ist hier ein

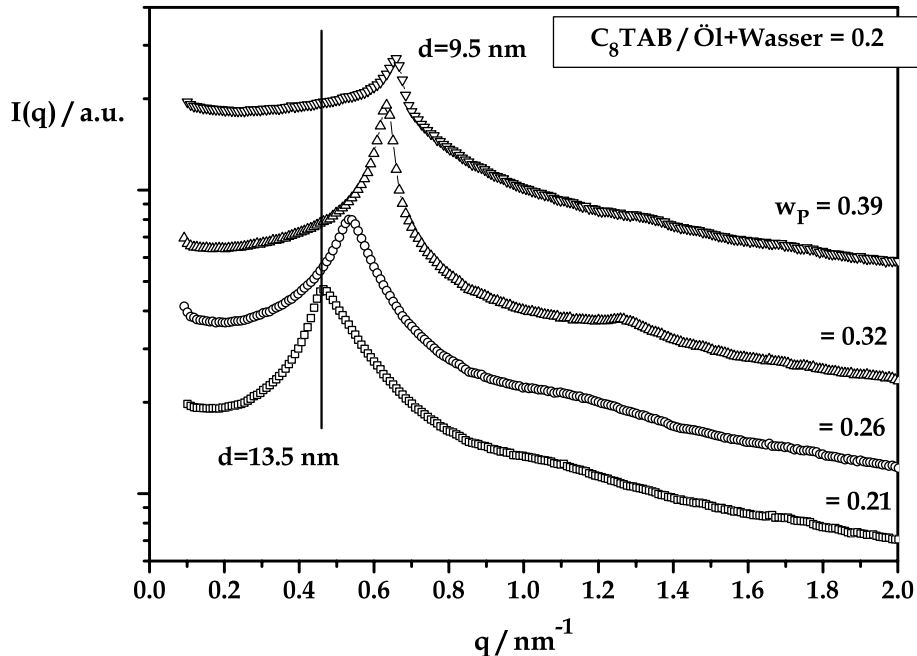


Abb. 4.53: Streukurven der lamellaren Phase bei einem konstanten Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.2 in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

wesentlicher Einfluss auf den Schichtabstand d durch die Tensidzugabe zu beobachten. Dort konnte dieser Effekt bei einem Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.43 gar nicht und bei 0.67 nur ganz gering ausgeprägt beobachtet werden (s. Abb. 4.21). Es klingt wenig plausibel, dass in diesem System, im Gegensatz zu demjenigen mit P105, elektrostatische Effekte zwischen den Membranen eine Rolle spielen. Es scheint eher der Fall zu sein, dass durch den Zusatz des Tensids nicht nur keine neue Grenzfläche pro Einheitsvolumen erzeugt wird, sondern dass die Grenzfläche insgesamt sogar reduziert wird. Durch den Tensidzusatz wird die gemischte Doppelschicht in beiden Systemen dichter gepackt; in dem System mit dem kürzerkettigen Polymer P85 ist dieser Effekt so groß, dass die Grenzfläche pro Einheitsvolumen sogar reduziert wird. Im System mit P105 deutet sich dieser Effekt bei der geringeren Polymerkonzentration (Schnitt b2) auch schon leicht an. Um auch die dynamischen Eigenschaften zu vergleichen, wurden wiederum die Reflexe erster Ordnung auf q_0 normiert aufgetragen. Für den Fall eines konstanten

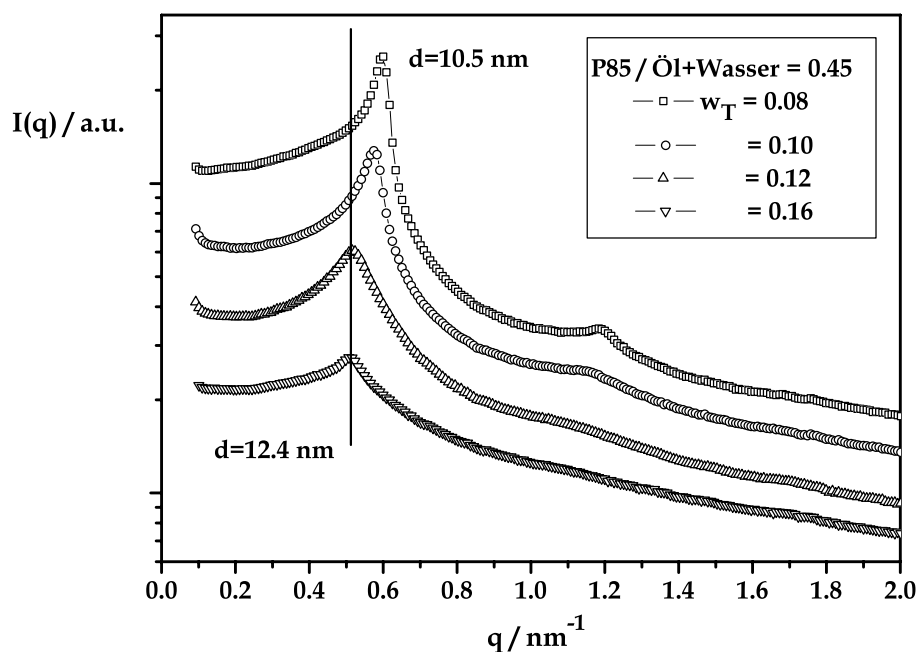


Abb. 4.54: Streukurven der lamellaren Phase bei einem konstanten Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis von 0.45 in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration.

Tensid-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnisses, d. h. variierender Polymeranteil, sind keine klaren Trends zu erkennen. Die Kurven fallen auch nicht alle aufeinander, sowie es bei P105 der Fall gewesen ist. Dies kann man auch schon direkt in den Streukurven (s. Abb. 4.53) sehen. Der Peak bei $w_P = 0.21$ ist sogar leicht zu kleinen q -Werten geneigt. Ein solches Verhalten konnte im System mit P105 nicht beobachtet werden. Über den Polymereinfluss kann deshalb an dieser Stelle keine klare Aussage gemacht werden.

Im Falle des konstanten Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis sieht es dagegen anders aus. Die normierten Streukurven sind in Abbildung 4.55 aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass die Peaks insgesamt deutlich breiter sind, als es in der lamellaren Phase mit P105 der Fall gewesen ist. Dies spricht dafür, dass die L_α -Phase mit dem kürzerkettigen Polymer P85 wesentlich weniger steif ist und dadurch auch weniger gut geordnet, was sich auch durch das Fehlen der Reflexe höherer Ordnung in den meisten Kurven bemerkbar macht. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass mit steigendem Tensidanteil die Breite der Peaks sehr stark zunimmt. Dieser

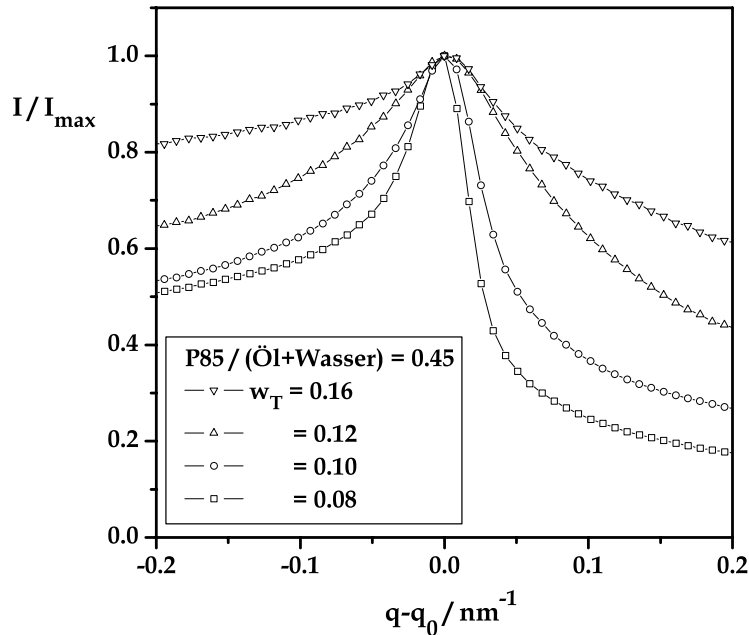


Abb. 4.55: Darstellung der normierten Reflexe erster Ordnung für konstantes Polymer-zu-(Öl+Wasser)-Verhältnis. Mit steigender Tensidkonzentration werden die Peaks deutlich breiter.

Befund ist sehr überraschend, da sich das System mit P105 genau andersherum verhält. Dort werden die Peaks mit Tensidzugabe viel schärfer (s. Abb. 4.32). Das bedeutet also, dass bei dem kürzerkettigem Polymer nicht nur κ abnehmen wird, sondern auch $\overline{B}$. Dies ist im direkten Zusammenhang mit der starken Änderung von d mit variierendem Tensidanteil zu sehen. Da d mit zunehmendem Tensidanteil zunimmt, wird der Quotient κ/d in diesem System stärker abnehmen, als es im System mit P105 bei konstantem d der Fall gewesen ist. Dadurch, dass die Grenzfläche weniger wird, erhöht sich auch das Lösungsmittel-zu-Membran-Verhältnis, so dass, wie aus den Messungen mit P105 geschlussfolgert werden kann, $\overline{B}$ nicht so stark ansteigen, bzw. eventuell sogar sinken wird. Diese Effekte zusammen reichen aus, dass die Breite der Bragg-Reflexe erster Ordnung in diesem System mit steigender Tensidkonzentration zunehmen.

Die Erkenntnis, dass die amphiphilen Filme mit P85 wesentlich flexibler sind, als diejenigen mit P105, spricht auch dafür, dass im Falle von P85 im Phasendiagramm eine L_3 -Phase entstehen kann. Die L_3 -Phase ist eine bikontinuierliche strömungs-

doppelbrechende Struktur, die aus der lamellaren Phase entsteht, indem sich Verbindungskanäle zwischen den vorher getrennten Lamellenschichten ausbilden. Das ist nur bei flexiblen Membranen zu erwarten. Daher ist es auch logisch, dass eine solche Phase an dem Rand der lamellaren Phase mit dem höchsten Tensid- und geringstem Polymeranteil entsteht. Im Folgenden sollen Untersuchungen an dieser L₃-Phase etwas ausführlicher beschrieben werden.

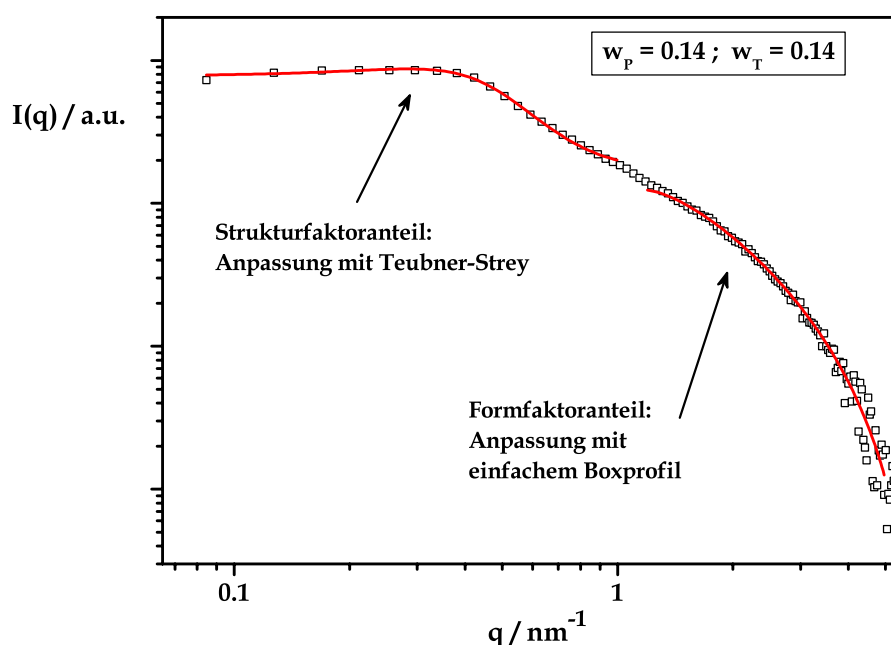


Abb. 4.56: Streukurve der L₃-Phase bei $w_T = 0.14$ und $w_P = 0.14$. Die Abszisse ist zur Verdeutlichung der kleinen q -Werte logarithmisch dargestellt. Im Bereich kleiner q -Werte wurde der Strukturfaktorbeitrag der experimentellen Daten mit Hilfe der Teubner-Strey-Formel angepasst, im Bereich hoher q -Werte der Formfaktorbeitrag durch ein einfaches Boxprofil.

In Abbildung 4.56 ist eine Streukurve der L₃-Phase bei $w_T = 0.14$ und $w_P = 0.14$ dargestellt. Zur Verdeutlichung der kleinen q -Werte ist die Abszisse logarithmisch dargestellt. Eine Streukurve dieser Phase zeigt keine Bragg-Reflexe mehr, sondern

lediglich einen Korrelationspeak. Der Strukturfaktor dieser Streukurven kann mit Hilfe der Theorie von Teubner-Strey angepasst werden [107]:

$$S(q) \propto \frac{1}{q^4 - 2(q_0^2 - \xi^{-2})q^2 + (q_0^2 - \xi^{-2})^2} \quad (4.10)$$

Eine Anpassung mit dieser Theorie bei kleinen q -Werten liefert eine Korrelationslänge ξ in dem System, welche in diesem Fall zu $\xi = 3.8$ nm bestimmt wurde (s. Abb. 4.56 bei kleinen q -Werten).

An den Teil der Streukurve bei großen q -Werten wurde als Formfaktorbeitrag wieder ein einfaches Boxprofil angepasst (s. Abb. 4.56 bei großen q -Werten). Für die Dicke der streuende Schicht δ' wurde dabei 0.9 nm ermittelt, was gut mit den Werten des P105-Systems übereinstimmt. Da es sich dabei wieder um die Bromid-reiche Schicht im Inneren der Doppelschicht handelt und die Tensidkonzentrationen ähnlich sind, ist es plausibel, dass dieser Wert in beiden Systemen identisch ist.

Mit diesen beiden Beiträgen lässt sich die Streukurve nahezu komplett beschreiben.

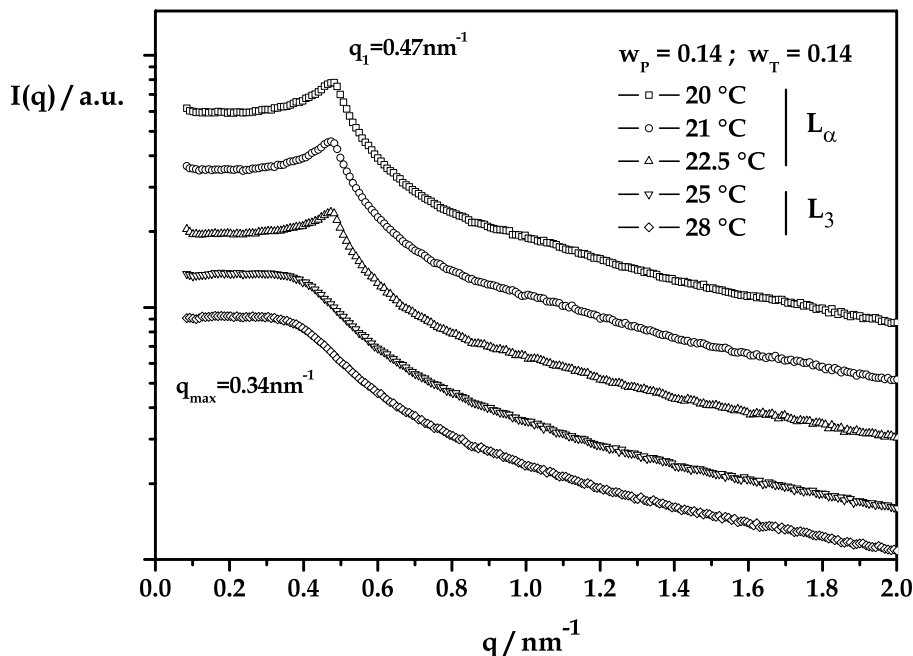


Abb. 4.57: Streukurven der Probe bei $w_T = 0.14$ und $w_P = 0.14$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen 25 und 22.5 °C ist der Phasenübergang in die lamellare Phase zu beobachten.

Leider ist es nicht möglich, diese beiden Beiträge in einer Funktion zusammenzufassen und damit die gesamte Streukurve zu beschreiben, weil das einfache Formfaktormodell bei kleinen q -Werten nicht mehr gültig ist und somit die Anpassung in diesem Bereich bei einem gemeinsamen Fit auch für den Strukturfaktoranteil unmöglich macht. Da die beiden Anteile aber fast nahtlos in einander übergehen, ist auch die Aufteilung in diese zwei Bereiche zulässig.

Da die Streukurve der L₃-Phase nur einen Korrelationspeak zeigt, ist sie nicht besonders charakteristisch. Um sicherzustellen, dass es sich bei der beschriebenen Phase tatsächlich um ein L₃-Phase handelt, wurden noch einige zusätzliche Experimente durchgeführt.

In Abbildung 4.57 sind Streukurven der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen worden. Bei 25 und 28 °C ist erwartungsgemäß nur der Korrelationspeak zu sehen. Kühlt man die Probe jedoch ab, so ist ab 22.5 °C wieder der Peak erster Ordnung der lamellaren Phase detektierbar. Für das Verhältnis der Positionen des Peaks der lamellaren Phase und des Maximums des Korrelationspeaks der L₃-Phase wurde ein Wert von 1.5 abgeleitet [108]. In diesem System findet man ein Verhältnis von 1.4, sehr nahe am erwarteten Wert.

Darüber hinaus wurden in demselben Temperaturbereich DSC- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.58

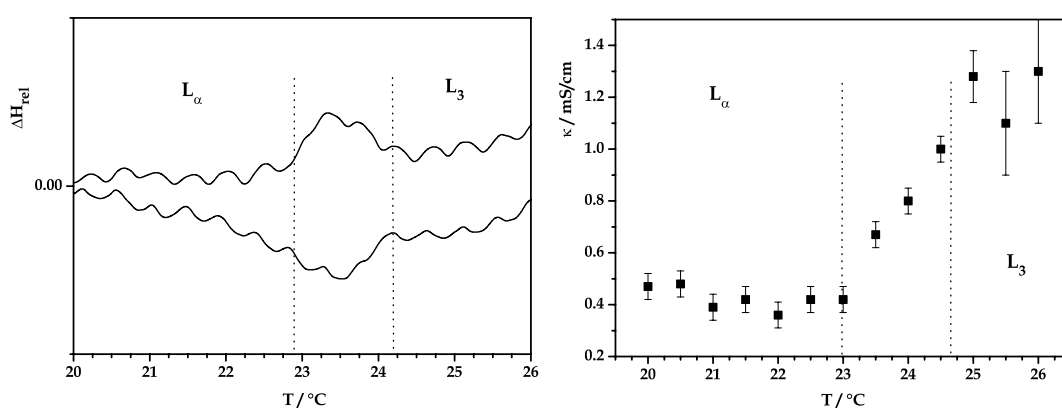


Abb. 4.58: DSC (links) und Leitfähigkeitsmessungen (rechts) für die Probe bei $w_T = 0.14$ und $w_P = 0.14$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die DSC-Kurve zeigt einen Phasenumwandlungspeak der L_α- in die L₃-Phase zwischen 23 und 24 °C. Im selben Temperaturbereich steigt die Leitfähigkeit an.

zu sehen. Die DSC-Kurve im linken Teil der Abbildung zeigt eine Phasenumwandlung im Bereich zwischen 23 und 24 °C. Der Peak ist nicht besonders stark ausgeprägt, wie man am Rauschen der Kurve insgesamt feststellen kann. Allerdings ist für den Phasenübergang zwischen diesen beiden recht ähnlichen Phasen keine große Enthalpieänderung zu erwarten. Im rechten Teil der Abbildung sind die Leitfähigkeiten der Probe in diesem Temperaturintervall gezeigt. Auch hier ist gut zu sehen, dass die Leitfähigkeit zwischen 23 und 24.5 °C ansteigt. Ein Anstieg der Leitfähigkeit ist auch zu erwarten, da das System bei dem Phasenübergang von einer Schichtstruktur in eine bikontinuierliche Struktur übergeht. Dadurch, dass in dem hier untersuchten System der wässrige Anteil sehr gering ist und keine eigene Phase ausbildet, ist der Anstieg der Leitfähigkeit geringer, als man es in wässrigen Systemen beobachten kann. Trotzdem ist er auch bei diesem System gut zu detektieren.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass alle hier durchgeführten Messungen im Einklang damit stehen, dass es sich um eine L_3 -Phase handelt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von ionischen Tensiden C_n TAB auf das Aggregationsverhalten von konzentrierten nichtionischen Blockcopolymersystemen untersucht. Als Polymere dienten verschiedene Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxide (PEO-PPO-PEO) in wässriger Lösung bzw. in inversen Mikroemulsionen aus Öl und Wasser. Zum einen wurden die resultierenden Mikrostrukturen dieser Systeme betrachtet. Dazu diente vor allem die Röntgenkleinwinkelstreuung sowie die Gefrierbruchelektronenmikroskopie. Zum anderen wurden für ausgewählte Systeme mit Hilfe der Neutronen-Spincho-Spektroskopie zusätzlich dynamische Messungen durchgeführt.

Im Falle der wässrigen, hexagonalen Phase von P65 konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von C_{12} TAB auf Grund des hohen Kopfgruppenplatzbedarfs im Vergleich zur hydrophoben Kette die Grenzflächenkrümmung des amphiphilen Films erhöht und einen Phasenübergang in eine isotrope, bikontinuierliche Phase ohne Fernordnung erzeugt. Mit Hilfe geometrischer Überlegungen konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt nicht allein auf die Erhöhung des Volumenbruchs der amphiphilen Komponenten zurückzuführen ist, sondern tatsächlich eine Erhöhung der Grenzflächenkrümmung stattgefunden haben muss.

Für das inverse System P105/*o*-Xylol/Wasser konnte gezeigt werden, dass die Zugabe des kationischen Tensids C_8 TAB ebenfalls die Grenzflächenkrümmung entscheidend beeinflusst. Da es sich in diesem Falle jedoch um ein inverses System handelt, wird die absolute Grenzflächenkrümmung durch den Tensidzusatz verringert. Aus diesem Grunde konnte in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ein reichhaltiges Phasenverhalten festgestellt werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen deuten an, dass es sich bei der inversen Phase auch um eine vesikuläre Phase handeln könnte. Neben dieser inversen Phase gibt es eine ausgedehnte lamellare Phase mit einer mittleren Krümmung von null und daran anschließend

wieder eine einphasige isotrope Phase ohne Fernordnung, wie sie auch schon bei P65 beobachtet werden konnte. Die Struktur der lamellaren Phase wurde am ausführlichsten untersucht, so dass ein detailliertes mikroskopisches Bild dieser Phase mit den charakteristischen Größen aufgestellt werden konnte. Zwischen der inversen und der lamellaren Phase entstehen noch zwei weitere Phasen, deren Strukturen bisher noch in keinem anderen System gefunden wurden. In dem einen Fall handelt es sich um eine extrem viskose Gelphase, im zweiten Fall um eine Phase, in dem die vorhandenen sphärischen Einzelaggregate wahrscheinlich komplizierte Überstrukturen bilden.

Zum Vergleich wurde ein analoges Phasendiagramm für das System P85/*o*-Xylol/Wasser/ C_8 TAB aufgenommen. Es zeigte sich, dass bei diesem etwas kürzeren Polymer ein ganz ähnliches Phasenverhalten zu finden ist. Es bildet ebenfalls eine mizellare und eine ausgedehnte lamellare Phase, jedoch tauchen die zwei dazwischen liegenden Phasen, die beim längeren Polymer gefunden wurden, hier nicht auf. Dafür kann man am Rand der lamellaren Phase bei hoher Tensid- und geringer Polymerkonzentration noch eine L_3 -Phase finden. Der Grund für die Veränderungen im Phasenverhalten ist darin zu suchen, dass der amphiphile Film des Systems mit dem kürzerkettigen Polymer deutlich weniger steif ist als mit dem längerkettigen Polymer.

Aus diesem Grunde wurden auch dynamische Eigenschaften dieser Systeme studiert. Untersuchungen an konzentrierten Polymersystemen in Lösung sind in der Literatur kaum zu finden; zu dynamischen Eigenschaften dieser System gibt es bisher keine Veröffentlichungen. Mit Hilfe statischer Messungen an der lamellaren Phase des Systems P105/*o*-Xylol/Wasser/ C_8 TAB konnte gezeigt werden, dass die Caillé-Konstante η , welche Aussagen über die Steifheit der lamellaren Phase zulässt, nahezu unabhängig von der Polymerkonzentration ist, mit steigender Tensidkonzentration jedoch stark abnimmt. Daraus folgt, dass sich im ersten Fall der Elastizitätsmodul κ und der Kompressibilitätsmodul $\bar{B}$ genau antiproportional verhalten. Bei Erhöhung der Tensidkonzentration jedoch nimmt insbesondere $\bar{B}$ zu. NSE-Messungen an diesen Proben lassen eine direkte Bestimmung von κ zu. So konnte im Bereich großer Streuvektorbeträge unter Anwendung der Theorie von Zilman und Granek an orientierten Proben gezeigt werden, dass der Elastizitätsmodul κ mit steigendem Tensidgehalt stark und mit sinkendem Polymergehalt schwach abnimmt. Darüber hinaus zeigte sich, dass neben der Dynamik der Einzelmembran eine zweite Dynamik vorhanden ist, welche eventuell auf die pe-

ristaltische Mode der Membran zurückzuführen ist. Im q -Bereich der Bragg-Peaks dagegen zeigte sich das DeGennes-narrowing sehr deutlich. Die Auswertung der langsameren Relaxationsmode in diesem Bereich gibt ein sehr genaues Abbild des statischen Strukturfaktors wider.

Abschließend lässt sich feststellen, dass diese Arbeit einen erfolgreichen Versuch darstellt, das Aggregationsverhalten von Blockcopolymer–Tensid-Mischsystemen zu studieren, bei denen das Polymer in hohen Konzentrationen vorhanden ist. Solche Systeme sind bisher kaum untersucht worden und vergleichbare Ergebnisse nur zu wenigen Einzelaspekten publiziert. Es hat sich aber gezeigt, dass die Konzepte, welche im verdünnten Bereich angewendet werden, im Prinzip auch auf die konzentrierten Systeme übertragbar sind bzw. für diese Systeme erweiterbar sein sollten. Die in dieser Arbeit begonnen Untersuchungen sollten sich auf weitere Systeme übertragen lassen, um die Auswertungen, insbesondere der dynamischen Messungen, mit Hilfe zusätzlicher Daten zu vervollkommen. Teildeuterte Polymere beispielsweise würden im Falle der NSE-Messungen noch eine Reihe weiterer hilfreicher Messungen ermöglichen.

Symbolliste

Symbol	Bedeutung
a	Kantenlänge im Kristallgitter
a^*	Kantenlänge im reziproken Gitter
a_0	Kopfgruppenplatzbedarf eines Amphiphils
A	Amplitude
$\mathcal{A}$	Korrekturterm der „excess-area“ Methode
b	cut-off Länge
$\mathcal{B}$	Korrekturterm der „excess-area“ Methode
B	Kompressionsmodul
$\overline{B}$	Kompressionsmodul bei konstantem chemischen Potential
δc	Konzentrationsänderung
c_0	Proportionalitätskonstante bei der Ondulationswechselwirkungsenergie
C^2	Kopplungskonstante
C_0	spontane Krümmung des amphiphilen Films
C_1, C_2	Hauptkrümmungen des amphiphilen Films
d	Netzebenenabstand
$\overline{d}$	mittlerer Abstand der Streuzentren
D	Translationsdiffusionskoeffizient
f	Freie Wechselwirkungsenergie pro Einheitsoberfläche
F	Freie Energie pro Einheitsvolumen
$\vec{g}$	Impulsdichte
$h; \hbar$	Plancksches Wirkungsquantum ($\hbar = h/2\pi$)
H	mittlere Krümmung des amphiphilen Films
H_0, H_1	Magnetfeld der Präzessionsspulen (NSE)
H_1	normale hexagonale Phase (o / w)
H_2	inverse hexagonale Phase (w / o)

Symbol	Bedeutung
I_1	normale kubische Phase (o / w)
I_2	inverse kubische Phase (w / o)
$I(q)$	Streuintensität
I_{max}	Streuintensität am Maximum des ersten Bragg-Reflexes
k_B	Boltzmann-Konstante
$\vec{k}_1$	ungestreuter Primärstrahl
$\vec{k}_2$	gestreuter Strahl
K	Gaußsche Krümmung des amphiphilen Films
l	flüssige Phase
l_0	Länge der hydrophen Kette eines Amphiphils
ℓ	Länge der Magnetfeldspule
L_1	normale mizellare Phase (o / w)
L_2	inverse mizellare Phase (w / o)
L_3	L_3 -Phase
L_α	lamellare Phase
m	Masse
n	Ordnung
n_B	Brechungsindex
N	Teilchenzahl
P	Polarisation
$P(q)$	Formfaktor
$\vec{q}$	Streuvektor
$ \vec{q} = q$	Betrag des Streuvektors
q_0	Lage des Bragg-Reflexes erster Ordnung
r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien des amphiphilen Films
r_H	hydrodynamischer Radius
r_M	Mizellradius
s	feste Phase
S	Fläche des amphiphilen Films
$S(q)$	Strukturfaktor
t	Fourierzeit
T	Temperatur
u	Auslenkung der Membran aus der Ruhelage
u_0	Ruhelage der Membran

Symbol	Bedeutung
v	Volumen der hydrophoben Kette eines Amphiphils
v	Geschwindigkeit der einfallenden Neutronen
v'	Geschwindigkeit der gestreuten Neutronen
V	Volumen
V_1	normale bikontinuierlich kubische Phase (o / w)
V_2	inverse bikontinuierlich kubische Phase (w / o)
w_i	Massenanteil der Komponente i
γ	Winkel im Kristallgitter
γ^*	Winkel im reziproken Gitter
γ_H	gyromagnetisches Verhältnis
Γ_q	Relaxationsrate
δ, δ'	Membrandicke
ϵ	Energiedichte
η	Caillé-Konstante
η_{LM}	Viskosität des Lösungsmittels
θ	halber Streuwinkel
κ	mittlerer Elastizitätsmodul
$\bar{\kappa}$	Gaußscher Elastizitätsmodul
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ξ	Korrelationslänge
ρ	Dichte
$\Delta\rho$	Elektronendichteunterschied
τ	Periodendauer
ϕ	Lamorwinkel
Φ_i	Volumenbruch der Komponente i
χ	osmotischer Kompressionsmodul
ω	Kreisfrequenz
1	einphasig
2	zweiphasig
3	dreiphasig

Literaturverzeichnis

- [1] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* (Springer Verlag, New York, 1994).
- [2] D. N. Rubingh, P. M. Helmel, *Cationic Surfactants*, Surfactant Science Series, Vol. 37 (Marcel Dekker, Inc., 1991).
- [3] M. J. Schick, *Nonionic Surfactants*, Surfactant Science Series, Vol. 23 (Marcel Dekker, Inc., 1987).
- [4] O. Glatter, G. Scherf, K. Schillén, W. Brown, *Macromolecules* **27**, 6046 (1994).
- [5] K. Mortensen, W. Brown, K. Almdahl, E. Alami, A. Jada, *Langmuir* **13**, 3635 (1997).
- [6] M. A. Awan, V. L. Dimonie, D. Ou-Yang, M. S. El-Aasser, *Langmuir* **13**, 140 (1997).
- [7] S. Zhou, J. Su, B. Chu, *J. Polym. Sci. B* **36 (1)**, 889 (1998).
- [8] N. J. Jain, V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. Bahadur, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8452 (1998).
- [9] H.-P. Hentze, E. Krämer, B. Berton, S. Förster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules* **32**, 5803 (1999).
- [10] H. Egger, A. Nordskog, P. Lang, *Macromol. Symp.* **162**, 291 (2000).
- [11] Z. Zhou, B. Chu, V. M. Nace, *Langmuir* **12**, 5016 (1996).
- [12] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir* **13**, 23 (1997).

- [13] G.-E. Yu, H. Li, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, N. McKeown, Z. Ali-Adib, C. Price, C. Booth, *Langmuir* **14**, 5782 (1998).
- [14] B. Svensson, P. Alexandridis, U. Olsson, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7541 (1998).
- [15] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 1991).
- [16] J. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72**, 1525 (1976).
- [17] W. Helfrich, *Z. Naturforschung* **28c**, 693 (1973).
- [18] P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Coll. Surf. A* **96**, 1 (1995).
- [19] J. C. T. Kwak, *Polymer-Surfactant Systems*, Surfactant Science Series, Vol. 77 (Marcel Dekker, Inc., 1998).
- [20] B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner, D. Richter, *Langmuir* **15**, 6707 (1999).
- [21] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, E. Vorontsov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, S. Kazakov, A. R. Khokhlov, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9077 (2001).
- [22] Y. Zheng, H. Davis, *Langmuir* **16**, 6453 (2000).
- [23] Y. Li, R. Xu, D. M. Bloor, J. F. Holzwarth, E. Wyn-Jones, *Langmuir* **16**, 10515 (2000).
- [24] Y. Li, R. Xu, S. Couderc, D. M. Bloor, E. Wyn-Jones, J. F. Holzwarth, *Langmuir* **17**, 183 (2001).
- [25] M. J. Kositza, G. D. Rees, A. Holzwarth, J. F. Holzwarth, *Langmuir* **16**, 9035 (2000).
- [26] E. Hecht, H. Hoffmann, *Langmuir* **10**, 86 (1994).
- [27] E. Hecht, K. Mortensen, H. Hoffmann, *Macromolecules* **28**, 5465 (1995).
- [28] R. C. da Silva, G. Olofsson, K. Schillén, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1239 (2001).

- [29] K. Zhang, B. Lindman, L. Coppola, *Langmuir* **11**, 538 (1995).
- [30] S. Förster, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**(11), 1671 (1997).
- [31] R. Nagarajan, *Solvents and Self-Organization of Polymers*, NATO ASI Series E 327 (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996).
- [32] L. Luo, A. Eisenberg, *Langmuir* **17**, 6804 (2001).
- [33] K. L. Mittal, *Micellization, Solubilization and Microemulsions* (Plenum Press, New York, 1977).
- [34] Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Surf. Colloid Sci.* **15**, 1 (1993).
- [35] N. S. Cameron, M. K. Corbierre, A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* **77**, 1311 (1999).
- [36] L. Desbaumes, A. Eisenberg, *Langmuir* **15**, 36 (1999).
- [37] Z. Gao, S. K. Varshney, S. Wong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **27**, 7923 (1994).
- [38] M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **29**, 95 (1996).
- [39] M. Moffit, Y. Yu, D. Nguyen, V. Graziano, D. K. Schneider, A. Eisenberg, *Macromolecules* **31**, 2190 (1998).
- [40] I. C. Riegel, A. Eisenberg, C. L. Petzhold, D. Samios, *Langmuir* **18**, 3358 (2002).
- [41] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **268**, 1728 (1995).
- [42] L. Zhang, A. Eisenberg, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 677 (1998).
- [43] H. L. Rosano M. Clausse, *Microemulsion systems*, Surfactant Science Series, Vol. 24 (Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, 1987).
- [44] M. Kahlweit, R. Strey, *Angew. Chem.* **97**, 655 (1985).
- [45] K.-V. Schubert, E. W. Kaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 190 (1996).
- [46] B. Chu, Z. Zhou, *Surf. Sci. Ser.* **60**, 67 (1996).
- [47] V. G. deBruijn, L. J. P. van den Broeke, F. A. M. Leermakers, J. T. F. Keurentjes, *Langmuir* **18**, 10467 (2002).

- [48] P. Alexandridis, D. Zhou, A. Khan, *Langmuir* **12**, 2690 (1996).
- [49] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **27**, 4145 (1994).
- [50] E. D. Goddard, C. A. J. Hoeve, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.* **61**, 593 (1957).
- [51] P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, *Macromolecules* **27**, 2414 (1994).
- [52] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir* **14**, 2627 (1998).
- [53] R. Ivanova, B. Lindman, P. Alexandridis, *Langmuir* **16**, 9058 (2000).
- [54] S. L. Guo, T. J. Hou, X. J. Xu, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11397 (2002).
- [55] E. Hoff, B. Nyström, B. Lindman, *Langmuir* **17**, 28 (2001).
- [56] P. Gasbarrone, C. L. Mesa, *Colloid Polym. Sci* **279**, 1192 (2001).
- [57] R. Groot, *Langmuir* **16**, 7493 (2000).
- [58] T. Gilányi, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2085 (1999).
- [59] R. Strey, R. Schomäcker, D. Roux, F. Nallet, U. Olsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(12), 2253 (1990).
- [60] G. Guerin, A.-M. Bellocq, *J. Phys. Chem.* **92**, 2550 (1988).
- [61] S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes* (Addison-Wesley Publishing Company, 1994).
- [62] F. Brochard, J. F. Lennon, *J. Phys. France* **36**, 1035 (1975).
- [63] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **33a**, 305 (1978).
- [64] P. G. de Gennes, *J. Phys. Paris Colloque* **4**, 65 (1969).
- [65] D. Roux, C. R. Safinya, *J. Phys. France* **49**, 307 (1988).
- [66] G. Gompper, D. M. Kroll, *Europhys. Lett.* **9**, 59 (1989).
- [67] W. Jahnke, H. Kleinert, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 144 (1987).
- [68] R. Schomäcker, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **98**, 3908 (1994).
- [69] J. L. Harden, C. Marques, J.-F. Joanny, D. Andelman, *Langmuir* **8**, 1170 (1992).

- [70] A. G. Zilman, R. Granek, Phys. Rev. Lett. **77**, 4788 (1996).
- [71] R. de Vries, Phys. Rev. E **56**, 1879 (1997).
- [72] É. Freyssingeas, F. Nallet, D. Roux, Langmuir **12**, 6028 (1996).
- [73] N. Taulier, R. Ober, M.-F. Gouzy, B. Guidetti, I. Rico-lattes, W. Urbach, Langmuir **18**, 68 (2002).
- [74] C. R. Safinya, E. B. Sirota, D. Roux, G. S. Smith, Phys. Rev. Lett. **62**, 1134 (1989).
- [75] M. M. Kozlov, W. Helfrich, Langmuir **8**, 2792 (1992).
- [76] Y. Yang, R. K. Prud'homme, K. M. McGrath, P. Richetti, C. M. Marques, Phys. Rev. Lett. **80**(12), 2729 (1998).
- [77] B.-S. Yang, J. Lal, P. Richetti, C. M. Marques, W. B. Russel, R. K. Prud'homme, Langmuir **17**, 5834 (2001).
- [78] B.-S. Yang, J. Lal, J. Kohn, J. S. Huang, W. B. Russel, R. K. Prud'homme, Langmuir **17**, 6692 (2001).
- [79] B.-S. Yang, J. Lal, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, D. Richter, J. S. Huang, J. Kohn, W. B. Russel, R. K. Prud'homme, Langmuir **18**, 6 (2002).
- [80] H. Endo, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, R. Strey, I. Grillo, J. Chem. Phys. **115**(1), 580 (2001).
- [81] M. Mihailescu, M. Monkenbusch, H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, B. Farago, J. Chem. Phys. **115**(20), 9563 (2001).
- [82] N. Tsapis, R. Ober, A. Chafotte, D. E. Warschawski, J. Everett, J. Kauffman, P. Kahn, M. Waks, W. Urbach, Langmuir **18**, 4384 (2002).
- [83] F. Nallet, R. Laversanne, D. Roux, J. Phys. II France **3**, 487 (1993).
- [84] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie* (VEB Verlag Technik, Berlin, 1983).
- [85] M. C. Holmes, Curr. Opinion Coll. & Interf. Sci. **3**, 485 (1998).
- [86] A. Caillé, C. R. Acad. Sci. Paris **274b**, 891 (1972).
- [87] D. Roux, F. Nallet, É. Freyssingeas, G. Porte, P. Bassereau, M. Skouri, J. Marniguan, Europhys. Lett. **17**, 575 (1992).

- [88] P. C. Martin, O. Parodi, P. S. Pershan, *Phys. Rev. A* **6**, 2401 (1972).
- [89] M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgeier, H. Frielinghaus, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, *Phys. Rev. E* **66**, 41504 (2002).
- [90] T. Takeda, Y. Kawabata, H. Seto, S. K. Gosh, S. Komura, M. Nagao, in *STATISTICAL PHYSICS: Third Tohwa University International Conference*, edited by M. Tokuyama, H. E. Stanley, American Institute of Physics (Springer Verlag, 2000), Vol. 519 der *AIP Conference Proceedings*, pp. 190–192.
- [91] P. G. DeGennes, *Physica* **25**, 825 (1959).
- [92] Q. Wang, G. Yu, Y. Deng, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.* **29**, 665 (1993).
- [93] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, Y. Wu, *J. Appl. Cryst.* **26**, 180 (1993).
- [94] O. Kratky, G. Porod, Z. Skala, *Acta Phys. Austriaca* **13**, 76 (1959).
- [95] H. Stabinger, O. Kratky, *Makromol. Chem.* **179**, 1655 (1978).
- [96] K.-D. Göcking, *Untersuchungen lamellarer Phasen von Mikroemulsionen mit Neutronenstreuung*, Dissertation, Westfälische Wilhelms Universität, Münster (1997).
- [97] D. Constantin, P. Oswald, M. Impéror-Clerc, P. Davidson, P. Sotta, *J. Phys. Chem. B* **105**, 668 (2001).
- [98] P. Lang, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5100 (1999).
- [99] P. Alexandridis, K. Andersson, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8103 (1997).
- [100] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Dover Publications, Inc., 2000).
- [101] A. Asnacios, D. Langevin, J.-F. Argillier, *Macromolecules* **29**, 7412 (1996).
- [102] P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, T. A. Hatton, *Langmuir* **10**, 2604 (1994).
- [103] M. Nonomura, T. Ohta, *J. Chem. Phys.* **110**(15), 7516 (1999).
- [104] M. Monkenbusch, *mündliche Mitteilung*.

- [105] B. Farago, M. Monkenbusch, K. D. Goecking, D. Richter, J. S. Huang, Physica B **213 & 214**, 712 (1995).
- [106] B. Molle, A. de Geyer, A. Guillermo, B. Farago, Phys. Rev. Lett. **90** (2003).
- [107] M. Teubner, R. Strey, J. Chem. Phys. **87**(5), 3195 (1987).
- [108] S. T. Millner, S. A. Safran, D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux, J. Phys. (Fr.) **49**, 1065 (1988).
- [109] T. Hellweg, Curr. Opinion Coll. & Interf. Sci. **7**, 50 (2002).

Teilpublikationen

H. Egger, T. Hellweg, G. H. Findenegg, „Structure and elastic properties of a block-copolymer bilayer doped with cationic surfactant“, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 3013 (2003).

A Anhang

A.1 Phasendiagramme im verdünnten Bereich

Im Folgenden sind Phasendiagramme für verschiedene Polymerkonzentrationen dargestellt, welche in Abhängigkeit vom Wasseranteil aufgenommen worden sind. Ziel dieser Untersuchungen ist es gewesen, die „emulsification failure boundary“ zu finden. Diese Grenze bezeichnet bei Mikroemulsionen die Phasengrenze zwischen dem einphasigen Bereich und dem zweiphasigen Bereich einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (s. Abb. A.1). Diese Grenze gibt es sowohl auf der Wasser- als auch auf der Ölseite des Phasendiagramms. Anstatt der Temperatur als Parameter zur Veränderung der Grenzflächenkrümmung können auch Cotenside oder Salze benutzt werden. Es ist bekannt, dass direkt an dieser Grenze immer kugelförmige Aggregate zu finden sind [109]. Für sphärischen Aggregate gibt es verschiedene Methoden zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften.

Aus diesem Grund wurde auch versucht die „emulsification failure boundary“ für das hier untersuchte System zu finden, indem das Tensid als Parameter zur Veränderung der Grenzflächenkrümmung benutzt wurde. Im Folgenden sind die resultierenden Phasendiagramme jeweils für eine Stammlösung definierter P105-Konzentration in *o*-Xylol ($w_P = 0.10\text{--}0.33$) in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ($w_T = 0\text{--}0.08$) und der Wasserkonzentration ($w_W = 0\text{--}0.05$) gezeigt.

Die erhaltenen Phasendiagramme sehen anders aus, als erwartet, und es ist nicht gelungen die „emulsification failure boundary“ zu finden. Nichts desto trotz sollen im Folgenden die erhaltenen Phasendiagramme gezeigt und kurz diskutiert werden. Die Konzentrationsangaben bedeuten aus rein praktischen Gründen, d. h. so wie die Diagramme auch aufgenommen wurde, Folgendes: Die Massenbruchangabe P105 bezieht sich auf eine Stammlösung aus Polymer in reinem *o*-Xylol, die Massenbruchangabe C₈TAB ist der Anteil Tensid, der dieser Stammlösung zuge-

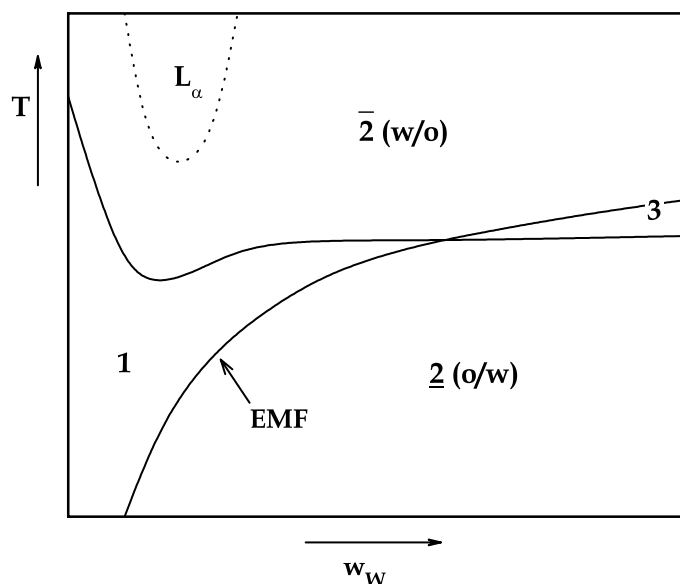


Abb. A.1: Phasendiagramm auf der Ölseite zur Darstellung der „emulsification failure boundary“. Direkt an dieser Grenze bilden die Amphiphile sphärische Aggregate.

geben wurde, und der Massenbruch Wasser wiederum ist der Anteil, welcher der Mischung aus den drei anderen Komponenten zugegeben wurde. Diese Bezeichnung ist nicht ganz konsequent in Bezug auf die Bezeichnungen im Hauptteil dieser Arbeit, wo sich jeder Massenbruch auf die Gesamtmischung bezieht, macht das Verständnis der folgenden Phasendiagramme jedoch einfacher.

Das erste Phasendiagramm ist für eine Mischung aus 10 Gew.-% Polymer in *o*-Xylol (s. Abb. A.2, links). Im größten Teil des Phasendiagramms liegt ein Zweiphasengebiet aus einer festen und einer flüssigen Phase vor. Dazwischen gibt es ein Zweiphasengebiet aus zwei flüssigen Phasen. Ein Einphasengebiet ist jedoch nicht zu finden. (Es gibt nur die einphasige Stammlösung aus P105/*o*-Xylol, welche aber bei Tensid- und/oder Wasserzugabe sofort zweiphasig wird.) Aus diesem Grund wurde die Polymerkonzentration erhöht.

In Abbildung A.2 rechts ist das entsprechende Diagramm für einen Polymeranteil von $w_P = 0.15$ dargestellt. Zusätzlich zu den im vorherigen Diagramm beschriebenen Phasen gibt es nun ein großes einphasiges Gebiet, bevor bei höheren Wasserkonzentrationen wieder eine flüssige und eine feste Phase entstehen. Oberhalb die-

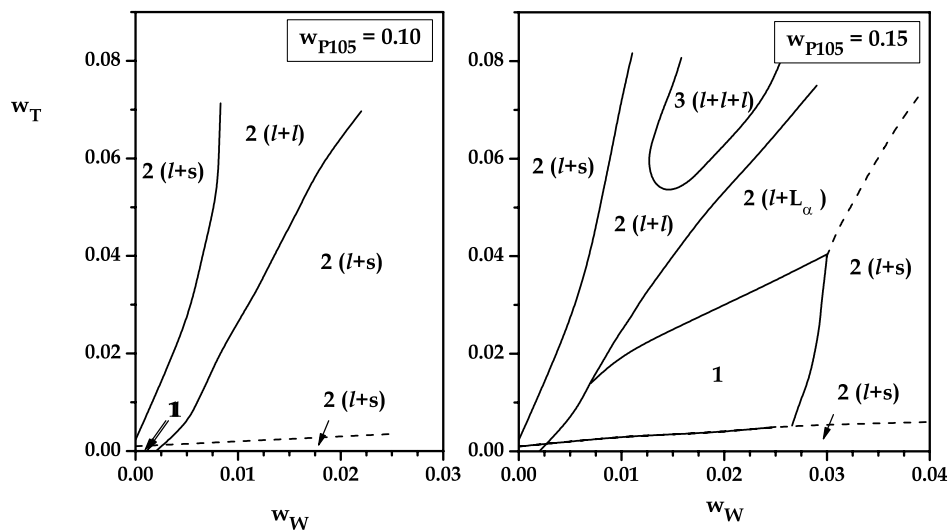


Abb. A.2: Phasendiagramm für $w_P = 0.10$ (links) und 0.15 (rechts) in *o*-Xylol in Abhängigkeit von der Wasser- und der Tensidmenge.

ser Phase, d. h. bei höheren Tensidkonzentrationen, gibt es ein Zweiphasengebiet, welches aus einer lamellare Phase und einer isotrope flüssigen Phase besteht. Der Anteil der lamellaren Phase ist sehr gering und die Proben sind nur sehr schwach doppelbrechend. Außerdem tritt innerhalb des Zweiphasengebietes der zwei flüssigen Phasen ein Dreiphasengebiet dreier flüssiger Phasen auf. Insgesamt sieht die Phasenabfolge aber ganz anders aus, als von den Tensidsystemen her erwartet, und es gibt keinen Bereich, wo man mit Sicherheit sphärische Aggregate finden kann.

Wird die Polymerkonzentration noch weiter auf 16.5 Gew.-% erhöht, so ist ein ganz ähnliches Phasendiagramm zu finden (s. Abb. A.3 links). Die Unterschiede bestehen nur darin, dass sich das Einphasengebiet und das Koexistenzgebiet mit der lamellaren Phase zu höheren Wasserkonzentrationen hin ausdehnen. Außerdem verschwindet das Dreiphasengebiet wieder.

Das Phasendiagramm für 18 Gew.-% ist in Abbildung A.3 rechts zu sehen. Bis auf einen neuen einphasigen Bereich, welcher in dem Zweiphasengebiet der zwei flüssigen Phasen entsteht, sieht es genauso aus wie das Diagramm bei 16.5 Gew.-%.

Bei der höchsten untersuchten Polymerkonzentration von 33 Gew.-% dehnen sich das einphasige Gebiet und die lamellare Phase weiter aus. Das Koexistenzgebiet der beiden flüssigen Phasen wird dabei vollkommen zurück gedrängt. Außerdem

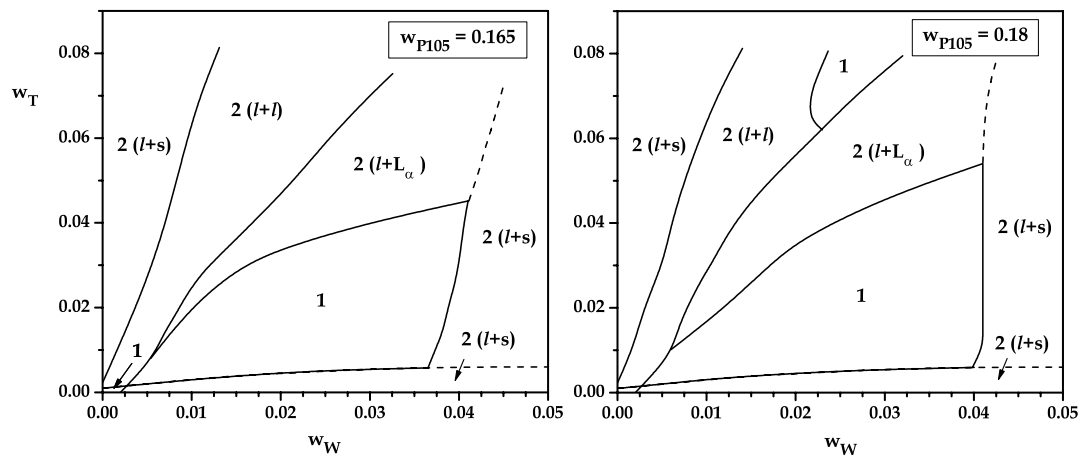


Abb. A.3: Phasendiagramm für $w_P = 0.165$ (links) und 0.18 (rechts) in *o*-Xylol in Abhängigkeit von der Wasser- und der Tensidmenge.

ist bei sehr hohen Wasserkonzentrationen kein zweiphasiger Bereich, sondern nur noch eine feste Phase aus vermutlich gequollenem Polymer zu finden.

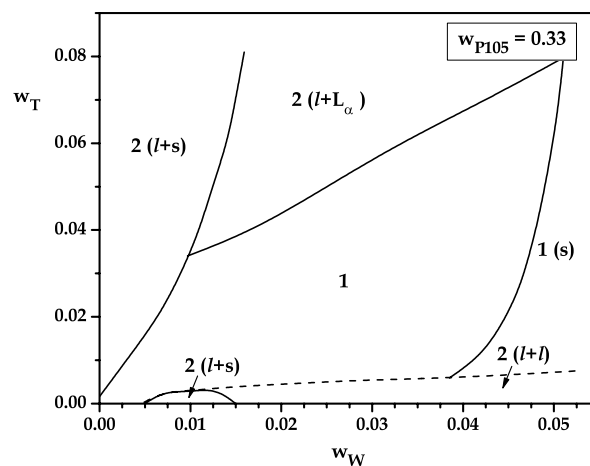


Abb. A.4: Phasendiagramm für $w_P = 0.33$ in *o*-Xylol in Abhängigkeit von der Wasser- und der Tensidmenge.

A.2 Auswertung der NSE-Kurven mit nur einer gestreckten Exponentialfunktion

Wertet man die ISF der NSE-Messungen mit nur einer gestreckten Exponentialfunktion aus, so lassen sich die gemessenen Kurven nicht so gut beschreiben wie mit zwei Exponentialfunktionen. In Abbildung A.5 links sind die erhaltenen Relaxationsraten für zwei Messreihen doppelt-logarithmisch dargestellt. Die sich ergebende Steigung liegt knapp über 5, was bei keiner bekannten Relaxationsmode erwartet wird. Zum Vergleich ist die erwartete Steigung von 3 eingezeichnet, von der die erhaltenen Relaxationsraten stark abweichen. Die Verlangsamung der Dy-

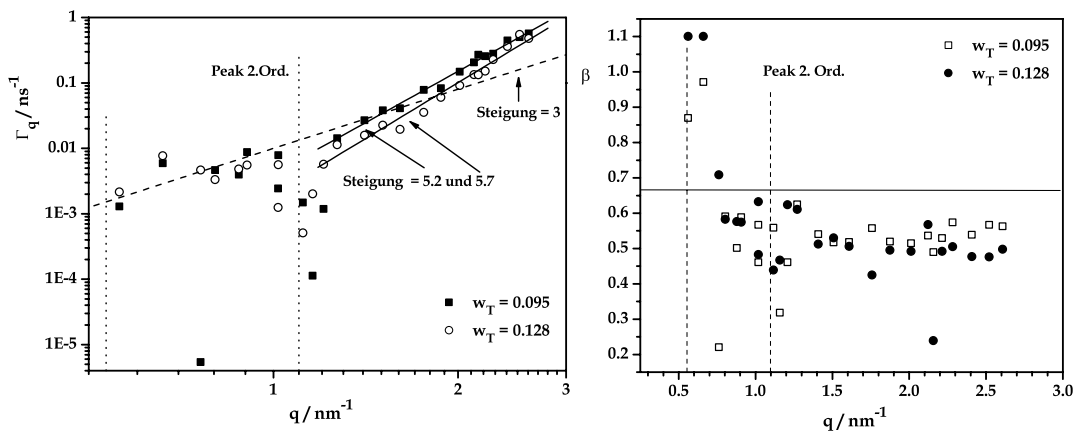


Abb. A.5: Doppelt-logarithmische Auftragung der Relaxationsraten gegen q für zwei Messreihen, wenn man die ISF mit nur einer gestreckten Exponentialfunktion auswertet (links). Bei großen q -Werten erhält man Steigungen von 5,2 und 5,7 und nicht wie erwartet 3. Im rechten Teil ist der dazugehörige Parameter β gegen q aufgetragen. In beiden Fällen liegt er bei $1/2$ für große q -Werte und nicht wie erwartet bei $2/3$.

namik im Bereich des Peaks zweiter Ordnung ist jedoch auch hier gut zu erkennen. Im rechten Teil der Grafik sind die zugehörigen Exponenten β gegen q aufgetragen. Für große q -Werte geht der Exponent für beide Messreihen gegen $1/2$ und nicht gegen $2/3$, wie man es bei der Einzelmembran-Dynamik erwarten würde. Diese Auswertung zeigt, dass sich die Messkurven mit nur einer Exponentialfunktion nicht zufriedenstellend beschreiben lassen.

A.3 NSE-Kurven aller Streuvektorbeträge

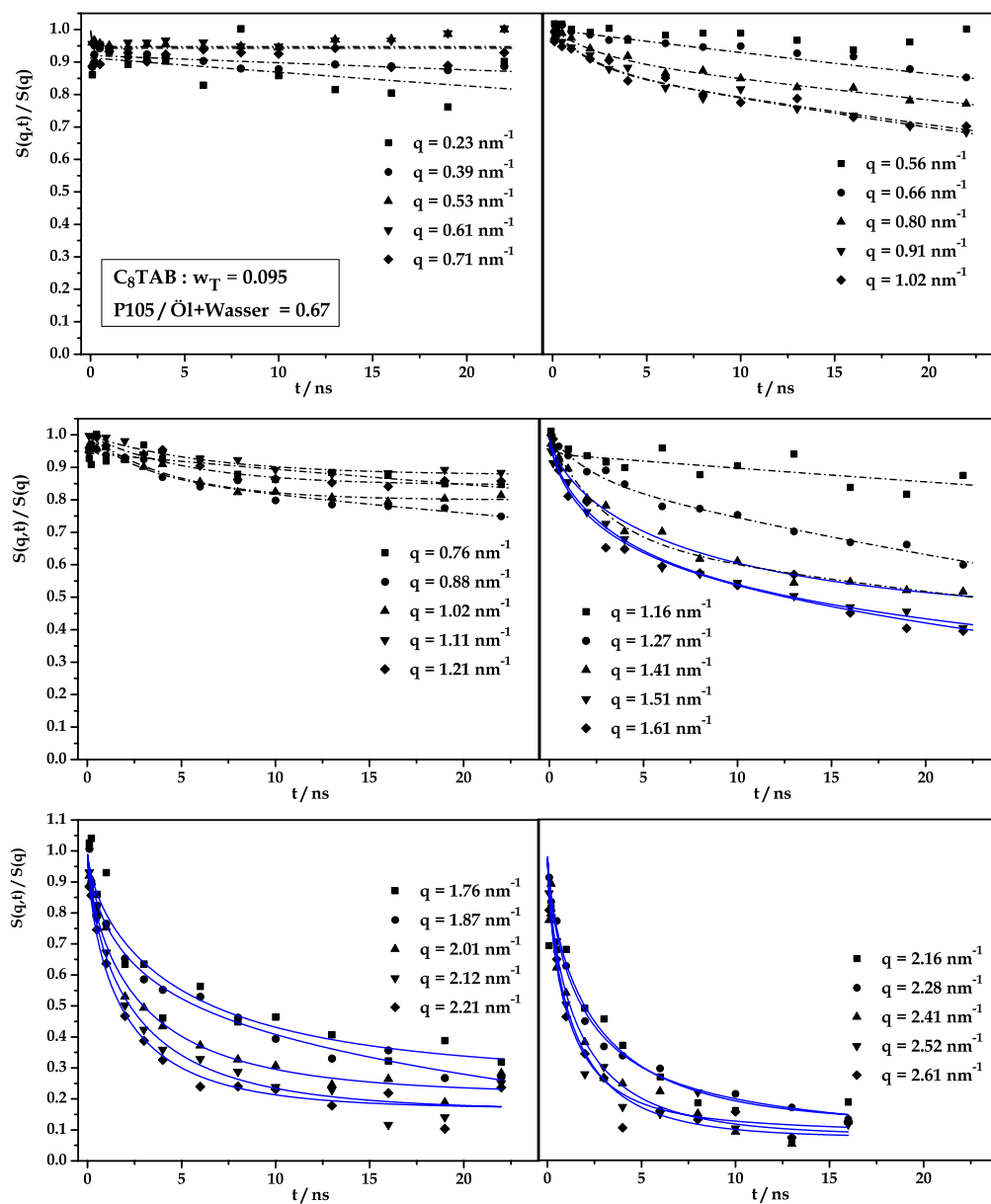


Abb. A.6: Alle intermediären Streufunktionen für eine Probe, die man durch Aufteilung des Detektors in verschiedene Ringe erhält. Die sechs Graphiken zeigen jeweils die fünf Relaxationskurven, die man bei einer festen Detektorposition erhalten kann. Zusätzlich ist zu jeder Kurve die entsprechende Anpassung, durchgezogene Linie für große Streuvektorbeträge, gestrichelte Linie für kleine, eingezeichnet.

Im Abbildung A.6 sind alle intermediären Streufunktionen aus den NSE-Messungen für eine Aufteilung des Detektors in fünf einzelne Streuvektorbeträge exemplarisch für eine Messreihe dargestellt. Die Abbildung besteht aus sechs Teilen, in denen jeweils die zugehörigen Kurven zu einem eingestellten Streuwinkel dargestellt sind, die man bei Aufteilung des Flächendetektors in fünf Ringe erhält. Die jeweiligen Mittelungen über den gesamten Detektor (sprich eine Schar von fünf Kurven) entsprechen den im Hauptteil der Arbeit gezeigten intermediären Streufunktionen. Zusätzlich sind für alle Kurven die entsprechenden Anpassungen, wie in Abschnitt 4.2.4.3 beschrieben, gezeigt. Die durchgezogenen Linien beziehen sich wieder auf die entsprechenden Anpassungen bei hohen Streuvektorbeträgen, die gestrichelten Linien auf solche bei kleinen q -Werten.

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Gerhard H. Findenegg für die Möglichkeit bedanken, in seinem Arbeitskreis diese Doktorarbeit anfertigen zu können. Besonders danken möchte ich dabei auch Dr. Peter Lang, der den Beginn meiner Arbeit betreut hat, und bei Dr. Thomas Hellweg, der die Betreuung anschließend übernommen und bis zum Ende durchgeführt hat.

Weiterhin möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Atmosphäre danken. Insbesondere bedanke ich mich bei Anette Nordskog, die mich jahrelang im gemeinsamen Büro geduldig ertragen hat. Bei Sebastian Schemmel, Dr. Steffen Uredat, Tobias Fütterer und Dr. Daniela Fliegner bedanke ich mich für viele fachliche sowie auch nicht-fachliche Diskussionen. Bei Sebastian bedanke ich mich zusätzlich für viele Liter grünen Tee.

Bei der feinmechanischen Werkstatt (zu Beginn unter der Leitung von Hellmut Paeplow, später unter Rolf Kunert) und bei Dr. Ernst-Peter Resewitz möchte ich mich insbesondere für die Hilfe bei der Behebung kleinerer und größerer Schwierigkeiten an der Kleinwinkelstreuanlage bedanken.

Bei Christiane Abu-Hani und Roswitha Hentschel bedanke ich mich für zuverlässige Hilfe bei der Bewältigung des administrativen Uni-Alltages.

Bei Dr. Michael Monkenbusch und Dr. Ralf Biel vom Forschungszentrum Jülich bedanke ich mich für die Unterstützung bei den Neutronen Spin-Echo Messungen.

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen möchte ich mich bei Dr. Brigitte Tiersch von der Universität Potsdam bedanken.

Bei der DFG bedanke ich mich für die finanzielle Förderung im Rahmen des Sfb 448 Teilprojekt A6.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für die Ermöglichung des Studiums bedanken.

Bei Jens Luckwaldt bedanke ich mich für das sorgfältige Korrekturlesen.

Außerdem bedanke ich mich bei allen fachfremden Freunden für zahlreiche Diskussionen über den Sinn der Wissenschaft im Allgemeinen und dieser Arbeit im Speziellen.

Lebenslauf

Name	Holger Egger
Geburtstag	29.04.1974
Geburtsort	Bergisch Gladbach
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	österreichisch

Schule

1980–1984	Gemeinschaftsgrundschule Wittenbergstraße, Bergisch Gladbach
1984–1993	Otto-Hahn-Gymnasium, Bergisch Gladbach

Universität

1993–1998	Studium der Chemie an der Universität zu Köln
12 / 1995	Vordiplom an der Universität zu Köln
08 / 1998	Diplom, Diplomarbeit in Physikalischer Chemie an der Universität zu Köln bei Prof. R. Strey „Alternative Reaktionsmedien: Mikroemulsionen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen“

berufliche Tätigkeiten

1998	Studentische Hilfskraftstelle bei Prof. R. Strey an der Universität zu Köln
seit 09 / 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. G. H. Findenegg im Stranski-Laboratorium der TU Berlin, Tätigkeit in Forschung und Lehre