

# Strukturveränderung von Blockcopolymermizellen durch Zusatz von Tensiden

vorgelegt von  
Dipl.-Chem.  
**Anette Nordskog**  
aus Haugesund (Norwegen)

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. M. Schoen  
Berichter: Prof. Dr. G. H. Findenegg  
Berichter: Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Oktober 2003

Berlin  
D 83



# Abstract

In this study the modification of structure and size of micellar aggregates of the amphiphilic block copolymer polybutadiene-poly(ethyleneoxide) upon addition of surfactant was investigated. Three different polymers with narrow chain length distributions were used, namely  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ ,  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  and  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$ . The polymers have different chain lengths, but a similar block length ratio  $N_B/N_{EO}$ , viz. 0.65 ( $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ ), 0.70 ( $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ ) and 0.81 ( $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$ ). For the formation of mixed block copolymer-surfactant micelles a cationic, an anionic and a nonionic surfactant was chosen, namely  $C_{12}N(CH_3)_3Na$  ( $C_{12}TAB$ ),  $C_{12}SO_4Na$  ( $SDS$ ) and  $C_{12}EO_5$  ( $C_{12}E_5$ ). The surfactants all have the same alkyl chain length. All systems were investigated using static and dynamic light scattering as well as small angle neutron and X-ray scattering. In some cases cryo-transmission-electron-microscopy was used as a complementary method.

$B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  and  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  form long worm-like aggregates in aqueous solution. In the case of  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  worm-like micelles coexist with spherical micelles, possibly because this polymer has a somewhat smaller block length ratio  $N_B/N_{EO}$  as compared to the other two polymers.

Addition of  $C_{12}TAB$  leads to a similar behaviour in all three polymer systems. A transformation from worm-like to spherical mixed micelles was observed. In the case of  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  the mixed micelles formed upon addition of surfactant were smaller than the pure block copolymer micelles. The transformation was dependent on the surfactant concentration in the mixed polymer-surfactant solution. If the surfactant concentration never exceeded the CMC of the surfactant during the sample preparation, more surfactant was needed to achieve the point of transformation. At sufficiently high surfactant concentrations pure surfactant micelles were found to coexist with the mixed micelles. This finding shows that a saturation of the surfactant contents in the mixed aggregates takes place above a certain surfactant concentration in the solution. Further addition of surfactant leads to the formation of pure surfactant micelles. Addition of  $SDS$  to solutions of  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  leads to a similar result as for  $C_{12}TAB$ , i.e., a transformation from worm-like to spherical micelles is observed. Addition of  $SDS$  to the longer polymer  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$ , however, does not induce a structural transition to spherical micelles. Instead, the length and flexibility of the chain aggregates change as a function of the amount of surfactant. In the case of  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  the nonionic surfactant  $C_{12}E_5$  leads to a transformation into almost spherical micelles.

It was found that the mixed micelles in all systems have aggregation numbers in the range of a hundred to several hundred with regard to the polymer. Even at surfactant concentrations above the so called saturation concentration, only polymer aggregates of large aggregation numbers were found. In none of the systems studied in this work the large mixed aggregates dissolved into surfactant stabilized single polymer molecules upon addition of surfactant, as reported for other polymers in the literature.



# Abstract

In dieser Arbeit wurde untersucht, in welcher Weise die mizellaren Aggregate von amphiphilen Blockcopolymeren des Typs Polybutadien-Poly(ethylenoxid) (PB-PEO) durch den Einbau von Tensiden in ihrer Gestalt und Größe modifiziert werden.

Es wurde die drei Polymere  $B_{37-b-EO_{53}}$ ,  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  mit engen Kettenlängenverteilungen verwendet. Die Polymere haben unterschiedliche Gesamtlängen, aber ein relativ ähnliches Blocklängenverhältnis  $N_B/N_{EO}$  von 0.65 ( $B_{40-b-EO_{62}}$ ), bzw. 0.70 ( $B_{37-b-EO_{53}}$ ) und 0.81 ( $B_{125-b-EO_{155}}$ ). Für die Mischmizellbildung wurden Tenside aus drei Tensidklassen (kationisch, anionisch und nichtionisch) eingesetzt, und zwar  $C_{12}N(CH_3)_3Na$  ( $C_{12}TAB$ ),  $C_{12}SO_4Na$  ( $SDS$ ) und  $C_{12}EO_5$  ( $C_{12}E_5$ ), so daß alle Tenside dieselbe Alkylkettenlänge aufwiesen. Alle Systeme wurden mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung, aber auch Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Von einigen Systemen konnten zusätzlich cryo-TEM-Aufnahmen gemacht werden.

$B_{37-b-EO_{53}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  bilden in wässriger Lösung lange zylinderförmige Aggregate. Im Fall von  $B_{40-b-EO_{62}}$  koexistieren kugelförmige mit zylinderförmigen Aggregaten, was möglicherweise an dem etwas kleineren  $N_B/N_{EO}$ -Blocklängenverhältnis dieses Polymers im Vergleich zu den beiden anderen Polymeren liegt.

Der Zusatz von  $C_{12}TAB$  führt bei allen drei Systemen zu einem vergleichbaren Verhalten. Es konnte ein Übergang der zylinderförmigen Aggregaten zu kugelförmigen Mischmizellen beobachtet werden. Im Fall von  $B_{40-b-EO_{62}}$  waren die Kugelmizellen nach Zusatz vom  $C_{12}TAB$  kleiner als die Kugelmizellen in der reinen Polymerlösung. Die Umwandlung der Zylinder in Kugeln war davon abhängig, ob während der Probenpräparation die Tensidkonzentration der Lösung die CMC des Tensids überstieg oder nicht. War dies nicht der Fall, so wurde mehr Tensid benötigt um die Umwandlung zu initiieren. Bei ausreichend hohem Tensidgehalt der Probe wurden reine Tensidmizellen in Koexistenz mit den Mischmizellen in der Lösung gefunden. Dies zeigt, daß es in den Mischaggregaten zu einer Sättigung kommt und bei weiterer Tensidzugabe die Tensidmoleküle nicht mehr in die Mischmizellen eingebaut werden. Der Zusatz von  $SDS$  zum  $B_{40-b-EO_{62}}$  führt zu einem prinzipiell ähnlichen Verhalten wie der Zusatz von  $C_{12}TAB$ , d. h. es erfolgt eine Umwandlung in kugelförmige Mischmizellen. Bei Zusatz von  $SDS$  zu dem länger-kettigen Blockcopolymer  $B_{125-b-EO_{155}}$  konnte dagegen kein Übergang zu Kugelmizellen beobachtet werden. Die Länge und Steifheit der Zylindermizellen ändern sich jedoch mit dem Tensidanteil der Probe. Für das System  $B_{40-b-EO_{62}}$  konnte auch der Einfluß des nichtionischen Tensids  $C_{12}E_5$  untersucht werden. Die Ergebnisse deuten hier ebenfalls auf eine Bildung von annähernd kugelförmigen Mizellen.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurde für die hier untersuchten Polymere beobachtet, daß auch die entstehenden Mischaggregate Aggregationszahlen von Einhundert bis mehreren Hundert in Bezug auf das Polymer haben. Es konnte keine Auflösung der Polymeraggregate in einzelne, von Tensidmolekülen umgebene Polymermoleküle beobachtet werden, wie es für andere Polymere gefunden wurde. Auch bei Erreichen einer Sättigungskonzentration des Tensids in den Mischaggregaten lagen Mischaggregate mit hohen Aggregationszahlen vor.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren, insbesondere bei Dr. Thomas Hellweg für die Betreuung und die geduldige Antwort auf all meinen Fragen, Holger Egger für die gute Zusammenarbeit und die Zeit im gemeinsamen Büro und Tobias Fütterer für viel Hilfe bei der Auswertung und dafür, daß er die Programme zur Auswertung der Lichtstreuendaten geschrieben hat.

Bei Prof. Dr. G. H. Findenegg möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis bedanken, und bei Dr. Peter Lang für die Betreuung am Anfang der Arbeit.

Prof. Dr. Stefan Förster, Dr. Eckart Krämer und Dr. Helmut Schlaad vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm danke ich für die Herstellung der Polymere.

Herrn Dr. Hans von Berlepsch und Dr. Christoph Böttcher vom Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie an der Freien Universität Berlin danke ich für die Anfertigung der Cryo-TEM-Bilder.

Der DFG danke ich für die finanzielle Förderung der Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 448, „Mesoskopische Verbundsysteme“ Teilprojekt A6.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	System . . . . .	5
2.1.1	Blockcopolymer in Lösung . . . . .	5
2.1.2	Blockcopolymer-Tensid-Mischsysteme . . . . .	10
2.2	Statische Streumethoden . . . . .	12
2.2.1	Theorie der statischen Lichtstreuung . . . . .	12
2.2.2	Kleinwinkelstreuung . . . . .	15
2.2.3	Der Formfaktor . . . . .	16
2.2.4	Der Strukturfaktor . . . . .	20
2.2.5	Die Methode der indirekten Fourier Transformation (IFT) . . . . .	22
2.3	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	22
2.3.1	Auswertung mit dem Programm CONTIN . . . . .	25
2.3.2	Lichtstreuung von langgestreckten Aggregaten . . . . .	25
2.3.3	Hydrodynamische Modelle . . . . .	26
2.3.4	Das Modell von Pecora . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>31</b>
3.1	Materialien . . . . .	31
3.1.1	Polymere . . . . .	31
3.1.2	Tenside . . . . .	32
3.2	Herstellung der Proben . . . . .	32
3.2.1	Proben für Lichtstreuung . . . . .	32
3.2.2	Proben für Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) . . . . .	33

3.3	Durchführung der Experimente . . . . .	34
3.3.1	Lichtstreuung . . . . .	34
3.3.2	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) . . . . .	35
3.3.3	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) . . . . .	37
3.3.4	Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie (Cryo-TEM) . . . . .	38
3.3.5	Atomkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Untersuchungen an reinen Polymerlösungen</b>	<b>41</b>
4.1	$B_{37-b-EO_{53}}$ . . . . .	41
4.1.1	Phänomenologische Betrachtungen und Mikroskopie . . . . .	41
4.1.2	Statische Lichtstreuung . . . . .	42
4.1.3	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	45
4.1.4	Kleinwinkelstreuung . . . . .	46
4.1.5	Geometrische Betrachtungen . . . . .	48
4.1.6	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	49
4.2	$B_{40-b-EO_{62}}$ . . . . .	50
4.2.1	Phänomenologische Betrachtungen und Mikroskopie . . . . .	50
4.2.2	Statische Lichtstreuung . . . . .	52
4.2.3	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	54
4.2.4	Kleinwinkelstreuung . . . . .	60
4.2.5	Geometrische Betrachtungen . . . . .	62
4.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	63
4.3	$B_{125-b-EO_{155}}$ . . . . .	65
4.3.1	Allgemeines . . . . .	65
4.3.2	Statische Lichtstreuung . . . . .	65
4.3.3	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	67
4.3.4	Kleinwinkelstreuung . . . . .	70
4.3.5	Geometrische Betrachtungen . . . . .	71
4.3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Untersuchungen an Polymer-Tensid-Mischungen</b>	<b>75</b>
5.1	Zusatz von $C_{12TAB}$ . . . . .	75
5.1.1	$B_{37-b-EO_{53}}$ . . . . .	75
5.1.2	$B_{40-b-EO_{62}}$ . . . . .	85
5.1.3	$B_{125-b-EO_{155}}$ . . . . .	96

---

5.2	Zusatz von $SDS$	105
5.2.1	$B_{40-b-EO_{62}}$	105
5.2.2	$B_{125-b-EO_{155}}$	114
5.3	Zusatz von $C_{12}E_5$	122
5.3.1	$B_{40-b-EO_{62}}$	122
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
	<b>Symbolliste</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>A</b>	<b>Anhang Reine Polymerlösungen</b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b>Anhang Zusatz von <math>C_{12}TAB</math></b>	<b>147</b>
<b>C</b>	<b>Anhang Zusatz von <math>SDS</math></b>	<b>153</b>
<b>D</b>	<b>Anhang Zusatz von <math>C_{12}E_5</math></b>	<b>157</b>



# 1 Einleitung

Blockcopolymere kann man als die makromolekularen Gegenstücke von normalen Tensiden betrachten. Amphiphile Diblockcopolymere bestehen aus zwei verschiedenen Blöcken die unterschiedliche Lösungseigenschaften haben. Diese Ähnlichkeit mit Tensiden führt zur Selbstaggregation in selektiven Lösemitteln. Aufgrund dieser Parallelität wurden amphiphile Blockcopolymere in Lösung in den letzten Jahren häufig untersucht [1–10].

BCP in wäßrigen Lösungen sind, aufgrund der Ähnlichkeit mit biologischen Systemen, von besonderem Interesse. In den letzten Jahren wurde Selbstaggregation in synthetischen, wie auch in biologischen, Polymer-basierten Systemen in einer Reihe von Arbeiten untersucht [2–10].

Israelachvili [11] entwickelte eine Theorie für die Entstehung von verschiedenen Mizellformen für Tenside, in der er die Größe der sogenannte Kopfgruppe, d. h. des löslichen Teils, mit der Größe der sogenannten Schwanzgruppe, d. h. des unlöslichen Teils, vergleicht. Für das Verhältnis der beiden Größen führte er den Packungsparameter  $p$  ein, dessen Wert die Form der Mizellen voraussagt. Diese Theorie läßt sich prinzipiell auch auf die Welt der Blockcopolymere übertragen.

Im Gegensatz zu Tensiden ist die Form der Mizellen in verdünnten und halb-verdünnten Lösungen nicht von der Konzentration abhängig. Die Mizellform in verdünnten Lösungen scheint dagegen von einer Reihe verschiedener anderer Bedingungen beeinflusst zu sein, wie z. B. von der Gesamtlänge des Moleküls, dem Lösemittel, aber vor allem vom Blocklängenverhältnis der zwei Blöcke zueinander. Dies wurde von Bates et al. [12] für *PB-PEO* und von Won et al. [13] für *PEE-PEO* untersucht. In beiden Fällen wurde gefunden, daß bei einem großen *PEO*-Anteil, welcher in wäßriger Lösung der lösliche Teil ist, bevorzugt kugelförmige Aggregate gebildet werden.

Es ist bereits bekannt, daß man, wenn man zu einer Tensidlösung ein zweites Tensid, ein sogenanntes Cotensid, hinzufügt, Mischmizellen entstehen. Dabei verändert sich, nach der Theorie von Israelachvili [11] der gesamte Kopfgruppenplatzbedarf im Vergleich zum Kettenvolumen und somit auch die Mizellgestalt.

In Analogie dazu kann auch zu einer BCP-Lösung ein „Cotensid“ zugegeben werden. In dieser Arbeit werden Tenside als „Cotenside“ verwendet. Diese lagern sich zwischen den BCP-Molekülen ein. Es entstehen Mischmizellen und obwohl die BCP-Moleküle deutlich größer sind als die Tensidmoleküle, verändert sich der gesamte effektive Kopfgruppenplatzbedarf. Es führt zu einer Veränderung der Grenzflächenkrümmung und zu einer Veränderung der Form der Aggregate.

Solche Mischsysteme wurden bereits in einigen Arbeiten untersucht [14–17]. Das Verständnis von den Wechselwirkungen zwischen BCP und Tensiden in Mischsystemen ist vor allem deswegen von Bedeutung, weil man damit gezielt die Form der BCP-Aggregate verändern kann und somit eine sich nicht spontan bildende, aber erwünschte Form, initiieren kann. Beispielsweise werden BCP-Aggregate häufig als Template für nanoporöse Materialien verwendet [18–20]. Um Poren von erwünschter Größe und Form zu bekommen ist es nötig die Form und Größe der Template vorher einzustellen. Hecht und Hoffmann [14] haben Mischungen des anionischen Tensids *SDS* und des Triblockcopolymers *EO<sub>97</sub>-b-PO<sub>69</sub>-b-EO<sub>97</sub>* untersucht. Sie fanden, daß die Tensidmoleküle sich an die BCP-Aggregate binden und dabei die Aggregate auflösen. Nach Zusatz des Tensids waren keine BCP-Aggregate mehr vorhanden.

Als Untersuchungsmethode für die Bestimmung der Größe und Form der Aggregate bieten sich Streumethoden an (vor allem die Lichtstreuung, aber auch die Kleinwinkelstreuung) [8–10, 21]. Mittels der dynamischen Lichtstreuung kann man Bewegungen in der Zeitskala von  $10^{-7}$ - $10^{-1}$  s beobachten und den hydrodynamischen Radius der Aggregate bestimmen. Aus der statischen Lichtstreuung kann man mit Hilfe eines *ZIMM*-Diagramms die apparente Molekulare Masse und den Trägheitsradius der Aggregate berechnen. Das Verhältnis  $R_g/R_h$  gibt einen Hinweis auf die Form der Aggregate [22]. Weiterhin kann man durch Anpassung von theoretisch berechneten Formfaktoren die Form der Aggregate bestimmen.

Aus dem Bereich der Kleinwinkelstreuung wurde vor allem die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) benutzt. Hiermit mißt man die gestreute Intensität in einem Bereich größerer  $q$ -Werte als mit der Lichtstreuung. Die Ergebnisse kann man entweder mit

---

einem Formfaktor anpassen oder mittels der Methode der indirekten Fourier Transformation (IFT) von Glatter [23] analysieren

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Mizellgestalt ist cryo-Transmissions elektronenmikroskopie (cryo-TEM). Hier wird die Probe auf einer löchrigen Oberfläche eingefroren. An der Stelle wo die Probe keine Unterlage hat, wird sie mit einem Elektronenmikroskop betrachtet.

Ziel dieser Arbeit ist es die Form von Aggregaten aus Polybutadien-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren gezielt durch Zusatz einiger Tenside zu verändern. Drei verschiedene Blockcopolymeren aus der Gruppe *PB-PEO*, die unterschiedliche Längen, aber ungefähr dasselbe Blocklängenverhältnis hatten, wurden benutzt:  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ ,  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$ , mit den Blocklängenverhältnissen  $N_B/N_{EO}$  0.70 bzw. 0.65 und 0.80.

$B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  wurde bereits teilweise untersucht und bildet wurmförmige Aggregate in Wasser [4, 24, 25]. Für die beiden anderen Polymere gibt es bislang keine Untersuchungen des Aggregationsverhaltens.

Neben der Untersuchung des Einflusses des Blocklängenverhältnisses, war es auch von Interesse den Einfluß des Tensids auf die Gestalt der Mischmizellen zu betrachten. Deshalb wurden auch drei verschiedene Tenside benutzt, ein kationisches (Dodecyltrimethylammoniumbromide/ $C_{12}TAB$ ), ein anionisches (Natriumdodecylsulfat/ $SDS$ ) und ein nichtionisches (Pentaethylenglycol Monododecylether/ $C_{12}E_5$ ), wobei alle drei Tenside einen hydrophoben Teil derselben Länge von 12 Kohlenstoffatomen in einer Kette haben. Dies ergab verschiedene Kombinationen von BCP und Tensid, die hier genauer studiert wurden.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Materialien und Methoden. Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile: In Kapitel 4 werden die Untersuchungen der reinen Polymersystemen beschrieben, in Kapitel 5 die Untersuchungen der Polymer-Tensid-Mischungen. Letzteres ist wiederum nach den verschiedenen Tensiden unterteilt. Anschließend werden die Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

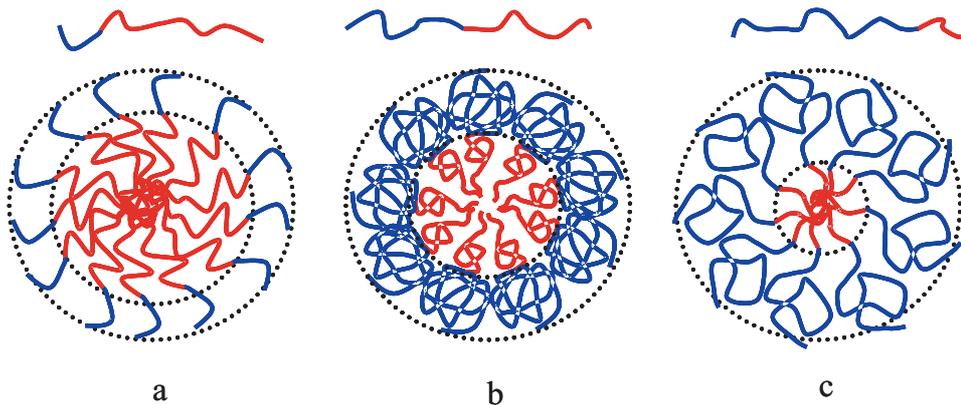


# 2 Theorie

## 2.1 System

### 2.1.1 Blockcopolymere in Lösung

Copolymere sind polymere Ketten, die aus zwei oder mehreren verschiedenen Monomeren aufgebaut sind. Wenn alle Monomere des Typs A in einer Reihe aneinander gekettet sind und ebenso alle Monomere des Typs B aneinander gekettet sind, so daß das Polymer insgesamt aus zwei Hälften, einer reinen A-Hälfte und einer reinen B-Hälfte, besteht, spricht man von einem Blockcopolymer (BCP). Ein aus zwei Blöcken bestehendes Blockcopolymer wird Diblockcopolymer genannt, ein aus drei Blöcken bestehendes Triblockcopolymer. Das Triblockcopolymer kann nach der Art ABC aufgebaut sein, wobei A, B und C die unterschiedlichen Blöcke bezeichnen. Die Blöcke A und C können jedoch auch identisch sein. Amphiphile Blockcopolymere sind Blockcopolymere, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Block, d.h. zwei einander unverträglichen Teilen, bestehen. Aufgrund dieses Aufbaus bilden sie Mizellare Aggregate in selektiven Lösemitteln. Dieses Verhalten kennt man bereits von niedermolekularen Tensiden. Im Gegensatz zu den Tensiden bilden Blockcopolymere bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen Aggregate in Lösungen. Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) wurde für einige Di- und Triblockcopolymere in wässrigen Lösungen gemessen [26–31]. Dabei wurde gefunden, daß die CMC in der Größenordnung von 1-5 mg/L [27,31] ist. Für die Aggregation von Blockcopolymeren spielt neben der Konzentration die Temperatur eine noch größere Rolle. Die BCPs bilden unterhalb einer gewissen Temperatur keine Aggregate. Diese Temperatur wird kritische Mizellbildungstemperatur (CMT) genannt. Glatter et al. [32] zeigen, daß das Aggregationsverhalten des aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid aufgebaut-

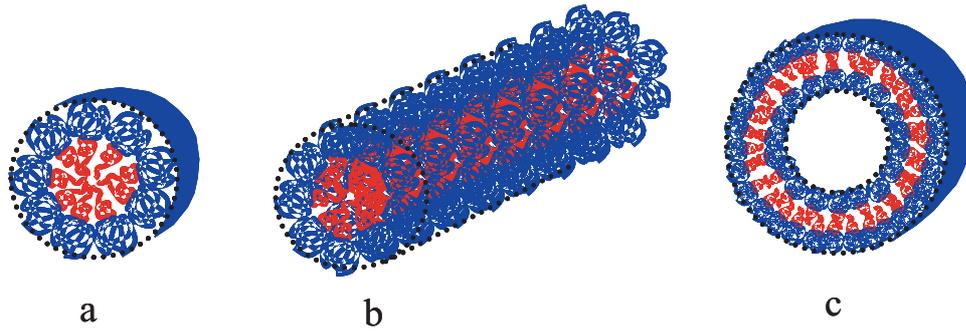


**Abb. 2.1:** (a) „Crew-cut“-Mizelle, (b) Normale Kugelmizelle und (c) „Stern“-Mizelle.

ten Triblockcopolymeren  $EO_{27}-b-PO_{39}-b-EO_{27}$  im verdünnten Bereich von der Temperatur abhängig ist. Bei niedrigen Temperaturen werden keine Mizellen gebildet, bei Temperaturen knapp oberhalb der CMT kugelförmige Mizellen und bei höheren Temperaturen zylindrische Mizellen. Es wurde weiterhin gefunden [33], daß der Zusatz von Salzen zu Triblockcopolymeren des Typs  $EO_x-b-PO_y-b-EO_x$  zu einer Erniedrigung der kritischen Mizellbildungstemperatur führt.

Wie gut sich ein Polymer in einem gegebenen Lösemittel löst, hängt von der Länge des löslichen im Verhältnis zu der Länge des unlöslichen Blocks ab. Ist der lösliche Block kurz und der unlösliche Block im Vergleich dazu sehr lang, könnte es schwierig werden, das Polymer auf normalem Wege zu lösen. Man erhält in diesem Fall eine Mizelle mit einem großen Kern und einer dünnen Schale. Diese Mizellform nennt man „crew-cut“-Mizelle; sie wurde von Eisenberg und Mitarbeitern häufig untersucht [34–41]. Ist das Gegenteil der Fall, d.h. ist der lösliche Block lang und der unlösliche Block kurz, so löst sich das Polymer sehr gut und es entstehen Mizellen mit einem relativ kleinen und dichten Kern und einer gequollenen Schale. Diese Mizellen werden „Stern“-Mizellen genannt.

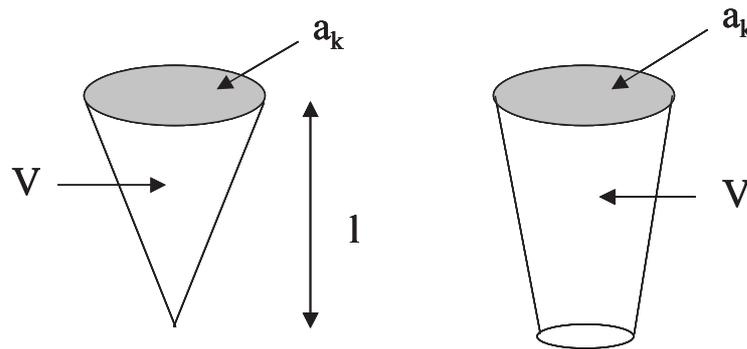
In verdünnten Lösungen sind kugelförmige und zylinderförmige Mizellen, sowie Vesikel die üblichsten Strukturen (siehe Abb. 2.2). Zylindermizellen werden häufig auch Stäbchenmizellen genannt. Lange zylinderförmige Mizellen mit einer gewissen Flexibilität werden wurmförmige Mizellen genannt. Diese Arbeit befaßt sich ausschließlich mit verdünnten Lösungen von Diblockcopolymeren.



**Abb. 2.2:** (a) Kugelförmige Mizelle, (b) zylinderförmige Mizelle und (c) Vesikel

Die Form der BCP-Aggregate im verdünnten und halbverdünnten Bereich ist, im Vergleich zu Tensiden in verdünnten Lösungen, nicht konzentrationsabhängig. Sowohl kugel- und zylinderförmige Mizellen, als auch vesikelförmige Aggregate wurden bei niedrigen, vergleichbaren Konzentrationen gefunden [12,13]. Andere Mizellformen sind im verdünnten Bereich sehr selten und dabei handelt es sich meist um Nichtgleichgewichtszustände [40].

Die Form der Aggregate des gelösten Blockcopolymers hängt also nicht primär von der Konzentration, sondern von der Kombination einer Reihe verschiedener Bedingungen ab. Zheng et al. [12] untersuchten die Form der Aggregate des Blockcopolymers Polybutadien-Polyethylenoxid (*PB-PEO*) in Wasser in Abhängigkeit der Gesamtblöklänge und des Blocklängenverhältnisses. Sie fanden, daß sphärische Mizellen bei hohen PEO/PB-Blocklängenverhältnissen ( $M_{EO}/M_{Gesamt} = 0.70$ ) gebildet wurden, und zylindrische Mizellen bei niedrigeren *EO/B* Blocklängenverhältnissen ( $M_{EO}/M_{Gesamt} = 0.57$ ). Von beiden Mizellformen wurden cryo-TEM Aufnahmen gemacht, auf denen deutlich zu erkennen ist, daß die Mizellen aus einem dichten Kern und einer diffusen Schale bestehen. Diese Beobachtungen stimmen mit dem bereits genannten „Stern“-Modell der Polymermizellbildung überein. In einer weiteren Arbeit [13] mit dem Polymer Polyethylethylen-Polyethylenoxid (*PEE-PEO*) wurden zusätzlich zu kugel- und wurmförmigen Aggregaten auch vesikelförmige Aggregate gefunden. Auch hier fanden die Autoren einen Übergang von Vesikeln (bilayer) über Zylinder zu Kugeln mit steigendem *EO*-Anteil in der Polymerkette. Die Grenze zwischen den Bereichen wurde als sehr breit festgestellt und in den Grenzfällen lagen Mischsysteme vor, wo z.B. Kugel- und wurmförmige Aggregate koexistieren.



**Abb. 2.3:** Skizzierte Modelle eines Tensidmoleküles nach Israelachvili.  $a_k$  ist der Kopfgruppenplatzbedarf,  $V$  das Kettenvolumen und  $l$  die kritische Kettenlänge.

Israelachvili entwickelte eine Theorie um die Form der Mizellen von Tensiden in Lösung zu Beschreiben [11]. Er definierte den effektiven Kopfgruppenplatzbedarf  $a_k$ , das Kettenvolumen  $V$  und die kritische Kettenlänge  $l$  der einzelnen Tensidmoleküle (Abb. 2.3) in der Mizelle. Daraus ergibt sich der Packungsparameter  $p$  nach

$$p = \frac{V}{a_k \cdot l} \quad (2.1)$$

Bei Packungsparametern kleiner als  $1/3$  ist die kritische Packungsform der Einzelmoleküle kegelförmig und somit sollten sphärische Mizellen gebildet werden. Liegt der Packungsparameter dagegen zwischen  $1/3$  und  $1/2$ , erwartet man zylindrische Strukturen. Bei Packungsparametern größer als  $1/2$  sind flexible Doppelschichten und lamellare Phasen bevorzugt. Diese Theorie läßt sich prinzipiell auch auf die viel größeren Moleküle und Aggregate der Blockcopolymeren übertragen. Dies erklärt, daß die Form der Aggregate vom Bocklängenverhältnis abhängig ist. Indem auch die „Kopfgruppe“ eine Kette von variabler Länge ist, die man sich geknäult vorstellen muß, läßt sich der Packungsparameter  $p$  wie oben beschrieben auch aus dieser Länge bestimmen.

Es ist bekannt, daß sich Mischmizellen bilden, wenn man zu einem System von Tensidmizellen ein zweites Amphiphil, ein Alkohol oder sogenanntes Cotensid, zugibt [11]. In diesem Fall addieren sich die Kopfgruppen und die Kettenvolumina. Um den Packungsparameter der Mischaggregate zu bestimmen, muß man sich einen Gesamtkopfgruppenplatzbedarf und ein Gesamtkettenvolumen vorstellen, welche sich aus den Größen der beiden Einzelmoleküle zusammensetzen. Aufgrund der Ladung an den Tensidköpfen stoßen sich die ionischen Gruppen der Tenside ab. Nach der Theorie von Israelach-

vilig wird dadurch der effektive Kopfgruppenplatzbedarf größer. Durch den veränderten Packungsparameter wird die Grenzflächenkrümmung größer und so verändert sich auch die Form der Aggregate, beispielsweise von stäbchenförmigen zu kugelförmigen Mizellen. Geht man bereits von kugelförmigen Mizellen aus, erreicht man durch Zusatz eines Fettalkohols als Cotensid, daß der Radius der Kugeln kleiner wird. Retter et al. beschreiben in einer Arbeit den veränderten Gesamtpackungsparameter für ein System bestehend aus Dekanol und Salz [42].

Für einfache Kohlenwasserstoffketten kann mit Hilfe einer von Tanford abgeleiteten empirischen Gleichung über die Anzahl der Kohlenstoffatome  $n$  das Volumen der Kette abgeschätzt werden [11]:

$$V[\text{nm}^3] = (27.4 + 26.9n) \cdot 10^3 \quad . \quad (2.2)$$

Wenn, wie im Falle von Polymerketten wie Polyethylenoxid, die Kette aus Kohlenstoff- sowie Sauerstoffatomen besteht, kann man näherungsweise sagen, daß die Sauerstoffatome sich wie Kohlenstoffatome verhalten und sie in der Zahl der Kohlenstoffatome einbeziehen. Zusätzlich dazu sollte man für jedes Sauerstoffmolekül das Volumen von zwei Wassermolekülen dazurechnen, um die Hydratisierung zu berücksichtigen. Für den Fall von 1,2-Polybutadien, das aus einer Kohlenstoffkette mit Verzweigungen besteht, werden auch die Kohlenwasserstoff-Seitengruppen in der Volumenberechnung mit berücksichtigt. Für das Volumen einer Mizelle gilt dann  $V_{\text{Mizelle}} = N_{\text{agg}} V_{\text{Kette}}$ , wo  $N_{\text{agg}}$  die Aggregationszahl ist.

Die Länge einer Kohlenwasserstoffkette kann mit Hilfe der folgenden, auch von Tanford abgeleiteten Gleichung [11] berechnet werden;

$$l_c[\text{nm}] = 0.15 + 0.1265n \quad , \quad (2.3)$$

wo  $n$  wiederum die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette ist. Das Gesamtvolumen für eine Mischmizelle bestehend aus Polymer- und Tensidmolekülen ist demnach  $V_{\text{Ges}} = N_P V_P + N_S V_S$ .  $N_P$  und  $N_S$  sind die Anzahl der Polymermoleküle bzw. Tensidmoleküle in der Mizelle und  $V_P$  und  $V_S$  die Volumen der Polymerkette bzw. Tensidkette. Parallel gilt für den Kopfgruppenplatzbedarf  $a_{k(\text{Ges})} = N_P a_{kP} + N_S a_{kS}$ .  $a_{kP}$  und  $a_{kS}$  sind hier Kopfgruppenplatzbedarf für das Polymer bzw. das Tensid.

Der Kopfgruppenplatzbedarf hängt über den Radius durch die folgende Gleichung mit dem Kettenvolumen zusammen [11]:

$$a_k = \frac{3V}{R} \quad . \quad (2.4)$$

Für ein Tensid kann man näherungsweise sagen, daß die Kette einiger Moleküle in der Mizelle nahezu ganz gestreckt ist. Das bedeutet, daß der Radius einer reinen Tensidmizelle näherungsweise gleich der Kettenlänge, oder nur unwesentlich kleiner als diese ist.

### 2.1.2 Blockcopolymer-Tensid-Mischsysteme

Die analogen Eigenschaften von Tensiden und Blockcopolymeren machen es möglich, daß sie, trotz der Unterschiede in der Größe, gut mit einander mischbar sind. Durch Mischmizellbildung von BCP und Tensiden kann es zu einem veränderten Gesamtpackungsparameter im Vergleich zu dem reinen BCP-System kommen, was zur Bildung von völlig neuen Strukturen führen kann. Im Folgenden wird ein Überblick über Ergebnisse von Mischsystemen von Di- und Triblockcopolymeren in verdünnten Lösungen gegeben. Einige Untersuchungen beschäftigen sich auch mit Mischsystemen bei höheren Polymerkonzentrationen [35], darauf wird hier aber nicht näher eingegangen. Wechselwirkungen zwischen Homopolymeren und Tensiden [43–47] werden ebenfalls nicht behandelt.

Hecht und Hoffmann untersuchten Mischungen bestehend aus dem anionischen Tensid *SDS* und dem Triblockcopolymer *EO<sub>97</sub>-b-PO<sub>69</sub>-b-EO<sub>97</sub>* [14, 48, 49]. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß sich die Tensidmoleküle in die BCP-Aggregate einlagern und dabei die Aggregate auflösen. Ab einer bestimmten *SDS*-Konzentration waren keine BCP-Aggregate mehr in der Lösung vorhanden. Diese Konzentration wurde als Sättigungskonzentration bezeichnet. Eine weitere Erhöhung der *SDS*-Konzentration hat keinen Einfluß auf das System. An jedem BCP-Molekül sind dann sechs Tensidmoleküle gebunden. In einer anderen Arbeit wurde ein analoges Ergebnis auch mit dem kationischen Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (*C<sub>12</sub>TAB*) gefunden [33]. Hierbei wurde ermittelt, daß 17 *C<sub>12</sub>TAB*-Moleküle an jedem BCP-Molekül nach deren Mizellauflösung gebunden waren. Ähnliche Ergebnisse, wo Zusatz eines Tensid zu einem Abbau der bereits vorhandenen BCP-Aggregate führt, wurden auch von anderen Autoren gefunden [50–52].

Dasselbe System, *EO<sub>97</sub>-b-PO<sub>69</sub>-b-EO<sub>97</sub>* und *SDS*, wurde auch von Li und Mitarbeitern untersucht [50, 51]. Sie konnten zeigen, daß die Mischaggregate bei steigenden

Tensidkonzentrationen immer kleiner werden, bis keine BCP-Aggregate mehr vorhanden waren.

Da Silva und Mitarbeiter untersuchten drei verschiedene Blockcopolymere des Typs  $EO_x-b-PO_y-b-EO_x$  unter Zusatz von zwei verschiedenen Tensiden (*SDS* und Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC)) [52]. In allen Fällen wurde eine Degradation der BCP-Aggregate beobachtet. Nach dem Abbau konnte gemessen werden, daß 10-20 Tensidmoleküle an jedem BCP-Molekül gebunden waren. Weiterhin fanden sie, daß der Zusatz des anionischen Tensids *SDS* zu einer Erhöhung der Aggregations-temperatur führt. Dies ist entgegengesetzt zu der bei Zusatz von Salzen beobachteten Verschiebung zu niedrigeren Aggregationstemperaturen, wie sie von Hecht und Hoffmann [33] gefunden wurden. Bei dem kationischen Tensid CTAC, dagegen konnte kein Einfluß auf die Aggregationstemperatur beobachtet werden.

*PS-PEO* Diblockcopolymere wurde von Bronstein et al. untersucht [15]. Diese Autoren fanden keine Auflösung der Polymermizellen, sondern eine Erhöhung der Masse und Größe der Mischmizellen im Vergleich zu den reinen Polymermizellen bei niedrigen Tensidkonzentrationen, und wieder eine Reduktion der Masse und Größe bei höheren Tensidkonzentrationen. Ab einer bestimmten Konzentration waren auch reine Tensidmizellen in der Lösung vorhanden. In einer weiteren Arbeit haben Bronstein et al. auch den Zusatz von anderen Additiven, wie z.B. anorganischen Salzen und Alkoholen, untersucht [53].

Pispas und Hadjichristidis haben sich unter anderem mit dem Einfluß von *SDS* und  $C_{12}TAB$  auf Polybutadien-Polyethylenoxid-Polymere mit verschiedenen Blocklängen beschäftigt [54]. Der Zusatz von Tensiden führt zur Bildung von Mischaggregaten und einer Veränderung der Größe und Form der Aggregate im Vergleich zu den reinen BCP-Aggregaten, wobei die genauen Dimensionen dieser Mischaggregate nicht näher untersucht wurden. Die Veränderung durch Tensidzusatz war stark von der Zusammensetzung und Länge der BCP-Moleküle abhängig.

Der Einfluß des nichtionischen Tensids  $C_{12}E_5$  auf das Triblockcopolymer  $EO_{21}-b-EE_{35}-b-EO_{21}$  und das Diblockcopolymer  $B_{45}-b-EO_{126}$  wurde von Zheng und Davis untersucht [55]. Abhängig von der Tensidmenge konnte im Falle des Triblockcopolymers ein Übergang von zylinderförmigen zu kugelförmigen Mizellen mittels cryo-TEM beobachtet werden. Im Falle des Diblockcopolymers wurde ein Übergang von großen zu deutlich kleineren Kugeln gefunden. Für beide Systeme konnten im Übergangsbereich Mischungen aus beiden Aggregattypen beobachtet werden.

## 2.2 Statische Streumethoden

### 2.2.1 Theorie der statischen Lichtstreuung

Wenn Licht auf Materie trifft, induziert das elektrische Feld des Lichtes eine oszillierende Polarisation der Elektronen in den vom Licht bestrahlten Molekülen. Die Elektronen werden einer Kraft ausgesetzt und deswegen beschleunigt. Die klassische elektromagnetische Theorie sagt aus, daß Ladungen die beschleunigt werden eine elektromagnetische Welle ausstrahlen. Die Moleküle werden also dadurch zu sekundären Lichtquellen; sie streuen Licht. Die Intensität, die Winkelabhängigkeit und die Polarisation des gestreuten Lichtes sind von der Größe und Form der streuenden Teilchen, sowie von deren molekularen Wechselwirkungen abhängig. Das gestreute Lichtfeld am Detektor setzt sich zu jeder Zeit aus der Summe (Überlagerung) der elektrischen Felder aller Ladungen im gesamten Streuvolumen (Schnittpunkt des einfallenden und des streuenden Strahls) zusammen und ist von deren exakten Positionen abhängig.

Wegen der ununterbrochenen Bewegung (Translation, Rotation, Vibration) der Ladungen (Streuzentren) unterliegt das gesamte gestreute Signal einer zeitlichen Fluktuation. In den Fluktuationen sind wichtige Informationen über die dynamischen Bewegungen, sowie die Struktur der Teilchen enthalten. Darauf basiert die Theorie der dynamischen Lichtstreuung (siehe Kap. 2.3)

Der Streuvektor  $q$  des gestreuten Feldes ist definiert als

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad , \quad (2.5)$$

wobei  $\theta$  der Streuwinkel, der Winkel zwischen dem durch die Probe hindurchgehenden Primärstrahl und dem gestreuten Strahl, ist.  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Lichtes und  $n_0$  der Brechungsindex des Lösemittels.

Bei der statischen Lichtstreuung wird die zeitlich gemittelte gestreute Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  gemessen. Durch eine Analyse der Winkelabhängigkeit kann man, durch Auftragung in einem *ZIMM*-Diagramm, für kleine Partikel den Trägheitsradius  $R_g$  und die apparente molekulare Masse  $M_{app}$  berechnen. Für Partikel mit  $R_g \ll \lambda$  gilt der Zusammenhang

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_{app}} + 2A_2c \quad (2.6)$$

wobei  $c$  die Massenkonzentration der streuenden Partikel ist,  $A_2$  der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Drucks und  $R_\theta$  das Rayleigh-Verhältnis

$$R_\theta = \frac{I_s r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad . \quad (2.7)$$

$I_0$  und  $I_s$  sind die Intensitäten des einfallenden bzw. des gestreuten Strahls.  $r$  ist hier der Abstand vom induzierten Dipol.

$K$  ist gegeben durch

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 \left[ \frac{dn}{dc} \right]^2}{N_A \lambda^4} \quad , \quad (2.8)$$

wobei  $\frac{dn}{dc}$  das Brechungsindexinkrement der Probe ist.

Für größere Teilchen muß deren Formfaktor  $P(\theta)$  mit in Betracht gezogen werden und es ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \left[ \frac{1}{M} + 2A_2c \right] \quad . \quad (2.9)$$

Bei  $c = 0$  ergibt sich

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \frac{1}{M} \quad (2.10)$$

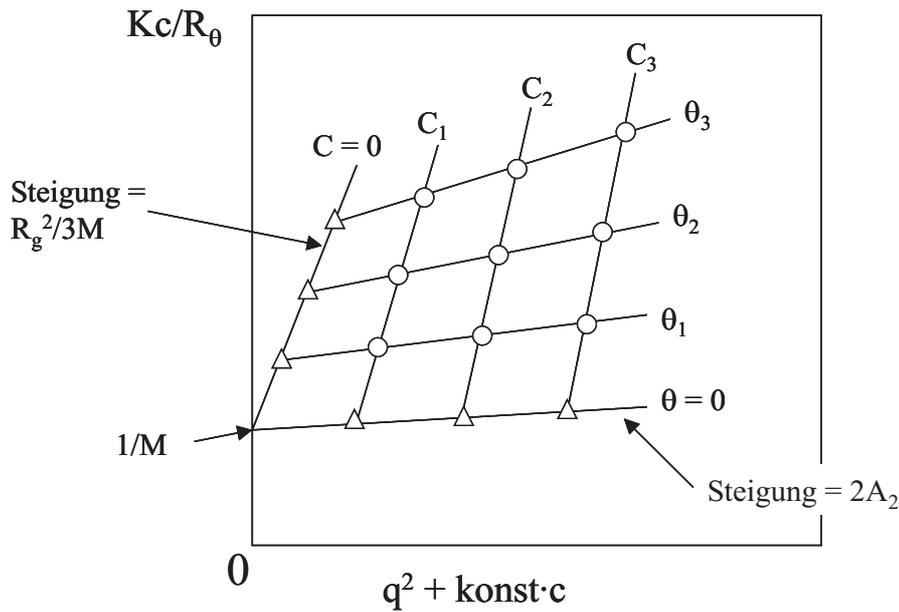
und damit der folgende Ausdruck für den Formfaktor

$$P(\theta) = \left( \frac{R_\theta}{KcM} \right)_{c=0} \quad . \quad (2.11)$$

Wenn man eine Approximation für den Formfaktor  $P(\theta)$  benutzt, ergibt sich die Beziehung

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left( \frac{1}{M} + 2A_2c \right) \left( 1 + \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right) \quad , \quad (2.12)$$

die die Basis für das *ZIMM*-Diagramm bildet [56]. In einem *ZIMM*-Diagramm werden die gemessenen Streuintensitäten in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  und der Konzentration  $c$  aufgetragen. Durch die Einheiten auf der Abszisse erreicht man eine Verschiebung der unterschiedlichen Konzentrationen. Für den Grenzfall  $\theta = 0$  reduziert sich Gleichung 2.12 auf Gleichung 2.6. Für den Grenzfall  $c = 0$ , ist  $Kc \propto \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right)$ . Wenn sowohl  $\theta = 0$  und  $c = 0$  sind, ist  $\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M}$ . In Abb. 2.4 ist ein *ZIMM*-Diagramm schematisch dargestellt. An den extrapolierten Linien ist angedeutet, wie man in den

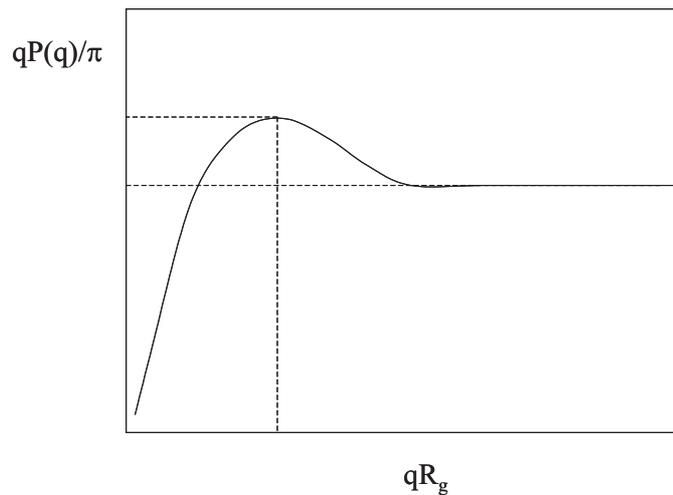


**Abb. 2.4:** Schema eines ZIMM-Diagramms. Die offenen Kreise stellen Messpunkte und die Dreiecke die extrapolierten Punkte dar.

beiden Grenzfällen die Steigung und den Achsenabschnitt dieser Linien zur Berechnung von  $M$ ,  $R_g$  und  $A_2$  benutzen kann.

Die auf  $c = 0$  extrapolierte Linie ist proportional zum Kehrwert der Intensität und kann als  $P(q)$  aufgetragen werden und mit einem Modell für den Formfaktor (siehe unten) angepasst werden.

Eine andere Möglichkeit, die statischen Lichtstreuendaten aufzutragen und auszuwerten, ist ein CASASSA-HOLTZER-Diagramm [57, 58]. Hier wird die Streufunktion bei  $c = 0$  (Gl. 2.11) als  $\frac{q \cdot P(\theta)}{\pi}$  in Abhängigkeit von  $R_g \cdot q$  aufgetragen.  $R_g$  kann man aus einem ZIMM-Diagramm erhalten. Abb. 2.5 zeigt einen typischen Verlauf für eine solche Auftragung. In der Skizze sind charakteristische Werte der Auftragung durch gestrichelte Linien deutlich gemacht. Die Lage des Maximums ist mit dem Grad der Polydispersität der streuenden Partikel verbunden, der Plateau-Wert ist der Kehrwert der Kontour-Länge  $L_c$  und das Verhältnis zwischen dem Maximumwert und dem Plateauwert (beide mit gestrichelten Linien angedeutet) ist ein Maß für den Kehrwert der statistisch verteilten Kuhn-Länge  $L_k$ . Anders ausgedrückt bedeutet das, daß eine große Differenz zwischen Maximumwert und Plateau-Wert ein Hinweis darauf ist, daß es sich um flexible Aggregate handelt. Bei Kurven, die kein ausgeprägtes Maximum, im



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung eines *CASASSA-HOLTZER*-Diagramms.

Vergleich zum Plateau-Wert bei hohen  $q$ -Werten haben, handelt es sich dagegen um relativ steife Aggregate.

### 2.2.2 Kleinwinkelstreuung

Die bei einem Kleinwinkelstreuexperiment gestreute Intensität hängt vom Produkt aus dem Formfaktor  $P(q)$  und dem Strukturfaktor  $S(q)$  ab, die beide Funktionen des Streuvektors  $q$  sind:

$$I(q) = \Delta\rho N F_I S(q) P(q) \quad . \quad (2.13)$$

Dabei ist  $\Delta\rho$  die Differenz der Streulängendichte zwischen dem streuenden Aggregat und dem Lösemittel.  $N$  ist die Anzahl der Aggregate und  $F_I$  ein instrumenteller Faktor. Bei niedrigen Konzentrationen und mittleren oder großen Werten von  $q$ , ist der Strukturfaktor  $S(q) \approx 1$ , und deswegen begrenzt sich die Analyse auf eine Auswertung des Formfaktors  $P(q)$  [59, 60].

In einem mittleren  $q$ -Bereich ( $q \cdot R \approx 1$ ) kann man eine Guinier-Analyse [61] durchführen, indem man folgende Abhängigkeit benutzt:

$$I(q) \propto e^{(-q^2\Lambda)} \quad . \quad (2.14)$$

$\Lambda$  ist hier ein Längenskala-Parameter, welcher von der Form des streuenden Aggregates abhängig ist. Für kugelförmige Aggregate ist  $\Lambda = \frac{R_g^2}{3}$  und für stäbchenförmige

Aggregate ist  $\Lambda = \frac{R_g^2}{2}$ , wobei  $R_g$  der Trägheitsradius der Kugel und  $R_{cs}$  der Querschnittsradius des Stäbchens ist [62].

Bei kleinen  $q$ -Werten ( $qR \ll 1$ ) gilt der Zusammenhang:

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad . \quad (2.15)$$

In einer doppelt-logarithmischen Auftragung ergibt sich daraus ein linearer Zusammenhang zwischen  $I(q)$  und  $q$ , wobei die Steigung  $-\alpha$  ist.  $\alpha$  ist abhängig von der Form der Partikel. Für kugelförmige Teilchen ist  $\alpha = 0$ , für zylinderförmige Teilchen  $\alpha = 1$  und für plättchenförmige Teilchen erwartet man  $\alpha = 2$  [62]. Für wurmförmige Mizellen ist  $\alpha = 5/3$  [63]. In diesem Modell ist das Eigenvolumen der Kette berücksichtigt.

Die zwei wichtigsten Methoden der Kleinwinkelstreuung, Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) unterscheiden sich vor allem durch den Streukontrast. In der Neutronenkleinwinkelstreuung ist es der Unterschied in der Streulängendichte verschiedener Kerne, der den Streukontrast bewirkt. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die sogenannte Kontrastvariation. Mithilfe verschiedener Isotope eines Elementes ist es möglich den Kontrast zu variieren, ohne die chemische Struktur der Aggregate zu verändern. Zum Beispiel kann man einen Streulängendichteunterschied zwischen den zu detektierenden Teilchen und dem Lösemittel erreichen, indem man, beispielsweise  $H_2O$  durch  $D_2O$  ersetzt. Eventuell kann man die Bestandteile der Aggregate durch deuterierte Bestandteile komplett oder teilweise ersetzen und somit den erwünschten Streukontrast erzielen.

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung sind es die Elektronendichteunterschiede, die den Streukontrast verursachen. Streukontrastvariation ist auch hier möglich, allerdings müssen dafür Elemente ausgetauscht werden, was in diesem Falle nicht möglich ist, ohne dabei auch das Aggregationsverhalten zu verändern.

### 2.2.3 Der Formfaktor

Um das Verhalten großer Partikel zu verstehen, ist es nötig den Formfaktor zu berechnen. Um den Formfaktor allgemein verstehen und berechnen zu können, muß man berücksichtigen, daß ein großes Molekül aus einer großen Zahl von Streuzentren besteht, je nach Größe des Moleküls, und, daß der Abstand zwischen zwei Streuzentren nicht nur durch die Entfernung in einer Richtung gegeben ist, sondern daß man die

Koordinaten des einen Zentrums relativ zum anderen durch eine radiale Entfernung und zwei Winkel beschreibt. Das elektrische Feld des gestreuten Lichtes das an einem Punkt P ankommt, ist die Summe der Felder des gestreuten Lichtes aller Streuzentren. Die Interferenz zwischen den verschiedenen Streuzentren bestimmt die Intensität des gesamten gestreuten Lichtes. Wenn die Zusammensetzung des Partikels so ist, daß die Streuung von einem Teil die Streuung von einem anderen Teil nicht beeinflusst, außer bei Interferenz, kann man das Teilchen in  $N$  Streuzentren aufteilen und die ganzen möglichen Paare einzeln betrachten. Daraus resultiert die allgemeine Gleichung für den Formfaktor

$$P(\theta) = \frac{I_s}{I_0} = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \quad , \quad (2.16)$$

wobei  $r_{ij}$  der Abstand zwischen den Streuzentren  $i$  und  $j$  ist [56]. Ausgehend von diesen Überlegungen wurden Formfaktoren für verschiedene Aggregatformen hergeleitet, wie z.B. für Kugeln, Ellipsoide oder kurze, steife Stäbchen. Eine Übersicht hierzu wurde von Pedersen gegeben [64].

Der Formfaktor für monodisperse homogene Kugeln wurde von Rayleigh berechnet [64, 65]:

$$P_k(q, R) = \left( \frac{3 [\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 \quad . \quad (2.17)$$

Für polydisperse Kugeln muß auch die Polydispersität mitberechnet werden. Der in dieser Arbeit benutzte Formfaktor für eine Kugel ist die Lösung folgender Gleichung [66]:

$$P_{\sigma, R_0}(q) = \frac{1}{\sqrt{(\pi\sigma^2)}} \int_0^\infty \left[ \frac{3 (\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \exp\left(-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma^2}\right) dR \quad . \quad (2.18)$$

Die Polydispersität wird hierin mit Hilfe einer *GAUSS*-Verteilung beschrieben.  $\sigma$  ist die Varianz der *GAUSS*-Verteilung. Falls Partikel mit zwei unterschiedlichen Größen in der streuenden Lösung vorhanden sind, kann die Streukurve mit der Summe aus zwei verschiedenen Formfaktoren beschrieben werden.

Der Formfaktor für einen Zylinder mit einem Radius  $r$  und einer Länge  $L$  wurde von Fournet berechnet [64, 67] und wird durch

$$P_{cyl}(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[ \frac{2B_1(qR \sin \xi)}{qR \sin \xi} \cdot \frac{\sin((qL \cos \xi)/2)}{(qL \cos \xi)/2} \right]^2 \sin \xi d\xi \quad (2.19)$$

beschrieben.

$\xi$  ist hier ein Orientierungswinkel der die Position des Zylinders bezüglich des Strahls beschreibt. Für den Formfaktor, der hier benutzt wurde, wurde dieses Modell mit einer Polydispersitätsverteilung von *SCHULZ-ZIMM* erweitert. Die *SCHULZ-ZIMM*-Verteilung ist eine unsymmetrische Verteilungsfunktion, die bei kleinen x-Werten (vor dem Maximum) steil ansteigt, und bei großen x-Werten (nach dem Maximum) langsam gegen 0 abfällt. Die Verteilung ist wie folgt beschrieben [60]:

$$f(L) = \left[ \frac{s+1}{L_{max}} \right]^{s+1} \frac{L^s}{\Gamma(s+1)} e^{-\frac{s+1}{L_{max}}L} \quad (2.20)$$

wobei  $L$  die Länge des Zylinders und  $\Gamma(s+1)$  die Gammafunktion sind.  $s+1$  ist durch den Zusammenhang  $s+1 = 1/p_i^2$  definiert, wobei  $p_i$  der Polydispersitätsindex ist. Der Polydispersitätsindex gibt die maximale prozentuale Abweichung vom Mittelwert an. Der Formfaktor für lange wurmförmige Ketten wurde von Koyama berechnet [68]:

$$P(q) = \frac{1}{l_K^2} \int_0^{l_K} (l_K - x) \exp\left(-\frac{1}{3}(q')^2 \cdot x f(x)\right) \frac{\sin(q' \cdot x g(x))}{q' \cdot x g(x)} dx \quad (2.21)$$

$l_K$  ist eine von Koyama definierte dimensionslose Länge, die mit der Kontourlänge des Moleküls wie folgt zusammenhängt:

$$l_K = 2\mu L_c \quad (2.22)$$

In Gleichung 2.21 sind  $x$  und  $q'$  durch folgende Gleichungen definiert:

$$x = 2\mu' L_K \quad (2.23)$$

wobei  $\mu$  und  $\mu'$  Konstanten sind, und

$$q' = \frac{q}{2\mu} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \left(\frac{1}{\mu}\right) \left(\sin \frac{\theta}{2}\right) \quad (2.24)$$

Hierbei ist  $L_c$  die Kontourlänge und  $L_K$  die Kuhlänge des Aggregates. Die Kontourlänge ist die gesamte Länge des ausgestreckten Aggregates und die Kuhlänge die Länge von einem als steif zu betrachtenden Segment in dieser Kette.  $r$  ist hier der „End-to-End“-Abstand eines solchen Aggregates. Die Ausdrücke für  $f(x)$  und  $g(x)$  und die übrigen Parameter  $K$ ,  $\langle r^2 \rangle$  und  $\langle r^4 \rangle$  sind durch folgende Gleichungen definiert:

$$xf(x) = \frac{1}{2} (2\mu')^2 \langle r^2 \rangle \left( 1 - \frac{10^{\frac{1}{2}}}{2} \left( 1 - \frac{3}{5}K \right)^{\frac{1}{2}} \right) , \quad (2.25)$$

$$x^2g(x)^3 = \frac{1}{2} (2\mu')^2 \langle r^2 \rangle \cdot 10^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{3}{5}K \right)^{\frac{1}{2}} , \quad (2.26)$$

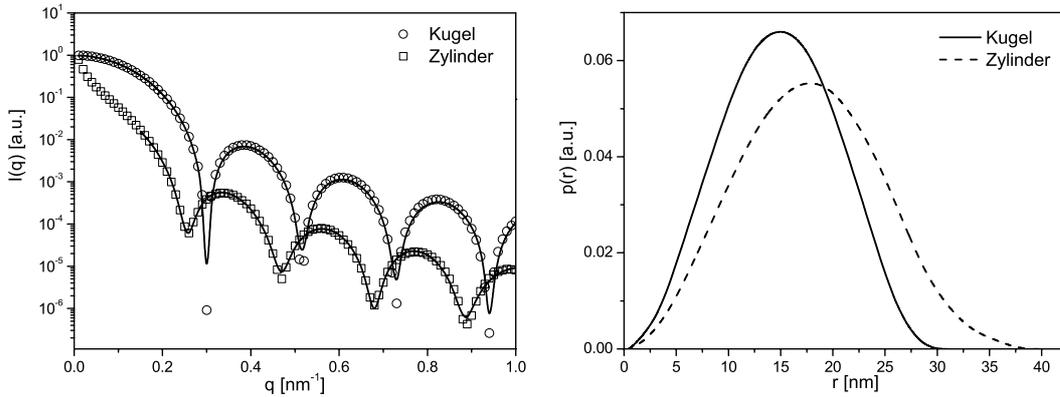
$$K = \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle^2} , \quad (2.27)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{\mu} \left( L_K - \frac{1}{2\mu} \left( 1 - e^{-2\mu L_K} \right) \right) , \quad (2.28)$$

$$\langle r^4 \rangle = \frac{1}{\mu^2} \left( \frac{5}{3} L_K^2 - \frac{26}{9} \cdot \frac{L_K}{\mu} - \frac{1}{54\mu^2} \left( 1 - e^{-6\mu L_K} \right) + \frac{1}{\mu^2} \left( 1 - e^{-2\mu L_K} \right) - \frac{L_K}{\mu} e^{-2\mu L_K} \right) . \quad (2.29)$$

Die Gleichungen  $f(x)$  und  $g(x)$  sind schwierig zu integrieren. Koyama hat für sehr kleine und sehr große Winkel  $\theta$  jedoch Lösungen berechnet [68].

Theoretische Streukurven für eine Kugel mit einem Durchmesser von 30 nm, sowie von einem Zylinder mit einem Querschnittsdurchmesser von 30 nm sind in Abb. 2.6 (links) gezeigt. Die Kurven wurden mit den Formfaktoren für eine Kugel und für einen Zylinder berechnet. Wie man sehen kann, unterscheiden sich die Kurven bei kleinen  $q$ -Werten darin, daß man für eine Kugel für  $q \rightarrow 0$  einen flachen Bereich hat, für einen Zylinder dagegen  $I(q)$  für  $q \rightarrow 0$  eine endliche Anfangssteigung hat. Wie man sehen kann, führt der gleiche Wert für Radius und Querschnitt bei Kugel und Zylinder zu einer unterschiedlichen Position der Minima wobei diese für Zylinder bei kleineren  $q$ -Werten auftreten. Um die theoretischen Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$  zu berechnen, wurden beide Kurven mit der IFT-Methode ausgewertet (siehe Kap. 2.2.5)(Abb. 2.6 rechts). Dieses Verhalten führt zu einer scheinbar größeren maximalen Dimension für den Zylinder verglichen mit der Kugel, wie man es aus der  $p(r)$ -Funktion erkennen kann. Weil experimentelle Kurven nicht den ganzen  $q$ -Bereich abdecken und vor allem nicht bis  $q = 0$  gehen, wurde für die Auswertung mit der IFT-Methode nicht der ganze  $q$ -Bereich berücksichtigt. Dies erklärt das gleiche Profil der Paarabstandsverteilungsfunktion sowie die größer erscheinende Dimension des Zylinders in der rechten Auftragung in Abb. 2.6.



**Abb. 2.6:** Links: Theoretische Streukurven für eine Kugel und einen Zylinder, jeweils mit einem Durchmesser von 30 nm. Rechts die dazugehörigen Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$ .

## 2.2.4 Der Strukturfaktor

Bei der Anpassung einer experimentellen Streukurve  $I(q)$  mit einem Formfaktor wird angenommen, daß der Strukturfaktor  $S(q) = 1$  ist, was aber nur bei großen  $q$ -Werten und niedrigen Konzentrationen zutrifft. Bei kleinen  $q$ -Werten ist  $S(q) \neq 0$  und beeinflusst deswegen die Streukurve.  $S(q)$  läßt sich aber nicht so einfach berechnen, und es ist deswegen schwierig den Beitrag des Strukturfaktors auszuwerten.

Ein typisches Beispiel eines Strukturfaktors für harte Kugeln ist in Abb. 2.7 gezeigt. Nach Gleichung 2.13 ist die experimentelle Streukurve ein Produkt aus Formfaktor und Strukturfaktor. Um den Effekt des Strukturfaktors auf die Streukurve bei kleinen  $q$ -Werten zu zeigen, ist in Abb. 2.8 einerseits der Formfaktor für eine Kugel und andererseits ein Produkt aus Formfaktor und Strukturfaktor logarithmisch (links) und linear (rechts) dargestellt.

*CARNAHAN* und *STARLING* entwickelten einen Ausdruck, um den Strukturfaktor  $S(q)$  für  $q = 0$  zu berechnen [60,69]. Die *CARNAHAN-STARLING*-Gleichung ist allein vom Volumenbruch  $\Phi$  der Teilchen in der Lösung abhängig:

$$S(0) = \frac{(1 - \Phi)^4}{(1 + 2\Phi)^2 - 4\Phi^3 + \Phi^4} \quad (2.30)$$

Mithilfe dieser Gleichung kann die Abweichung des Strukturfaktors von  $S(q) = 1$  bei niedrigen  $q$ -Werten berechnet werden.

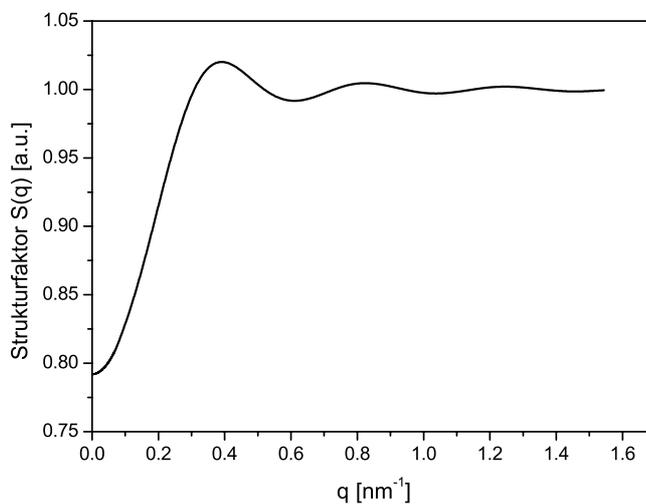


Abb. 2.7: Typisches Beispiel eines Strukturfaktors für harte Kugeln.

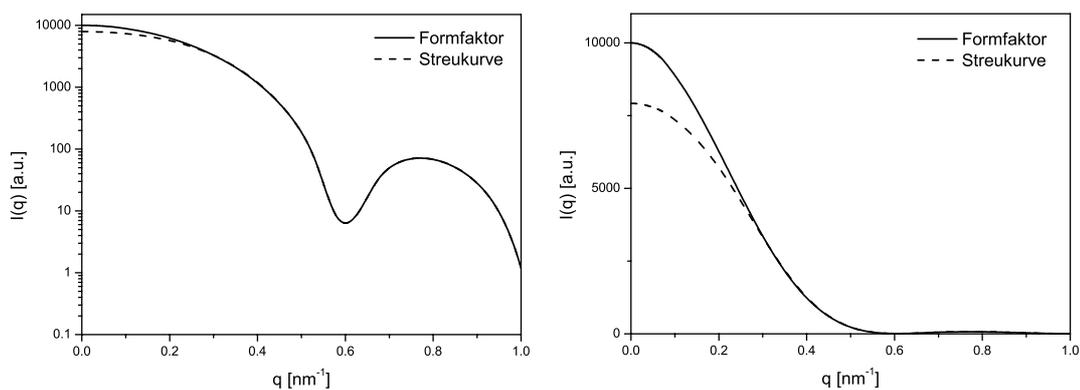


Abb. 2.8: Logarithmische (links) und lineare (rechts) Darstellung einer idealen Streukurve (Formfaktor für eine monodisperse Kugel) und einer realen Streukurve (Formfaktor multipliziert mit Strukturfaktor).

### 2.2.5 Die Methode der indirekten Fourier Transformation (IFT)

Eine andere Methode zur Auswertung der Streudaten ist die Methode der indirekten Fourier Transformation (IFT). Die IFT-Methode wurde von Glatter et al. entwickelt [23, 70–72] und ist eine „modellunabhängige“ Methode. Diese Analyse liefert die Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$  der Partikel, die man theoretisch durch die inverse Fourier-Transformation der Streukurve erhält. Die Paarabstandsverteilungsfunktion ist die Selbstfaltung der Streulängendichtevertellung, und man kann sich vereinfacht vorstellen, daß sie Informationen darüber enthält, wie viele kleine Volumenelemente im Abstand zwischen  $r$  und  $r + dr$  innerhalb des Teilchens existieren, wenn man sich das Teilchen in viele solcher kleinen Volumenelemente aufgeteilt vorstellt. Es ist mathematisch bedingt, daß die Form dieser Kurve von der Form des Teilchens abhängig ist. Eine symmetrische Paarabstandsverteilungsfunktion deutet auf eine Kugelform hin, eine unsymmetrische Form ist für langgestreckte Aggregate zu erwarten. Die aus der inversen Fouriertransformation entstandene Paarabstandsverteilungsfunktion setzt sich aus einer Reihe verschiedener Beiträge zusammen, die einzeln wieder Fouriertransformiert und summiert werden, um die Ausgangsstreukurve zu erhalten.

Weil die Streukurve über einen begrenzten  $q$ -Bereich aufgenommen wurde, ist es nötig verschiedene Parameter so einzustellen, daß die Ausgangsstreukurve bei Rücktransformation wiedergegeben wird. Aufgrund der Wellenlängenverteilung und der geometrischen Ausbreitung des Neutronenstrahls haben experimentelle Streukurven stets eine gewisse Verschmierung, die berücksichtigt werden muß. Die experimentelle Streukurve muß sowohl in Hinblick auf das Strahlprofil, als auch auf die Wellenlängenverteilung des Strahls korrigiert werden.

## 2.3 Dynamische Lichtstreuung

Über die Autokorrelationsfunktion  $g^1(\tau)$  des gestreuten elektrischen Feldes bekommt man Informationen über das dynamische Verhalten des streuenden Systems. Sie ist direkt proportional zur intermediären Streufunktion  $S(t)$

$$S(t) \sim g^1(\tau) = \frac{\langle E_s^*(t) E_s(t + \tau) \rangle}{\langle I \rangle} \quad . \quad (2.31)$$

Die Autokorrelationsfunktion  $g^1(\tau)$  des elektrischen Feldes hängt durch die *SIEGERT*-Relation mit der Zeitautokorrelationsfunktion  $g^2(\tau)$  zusammen. Über dieses Verhältnis kann  $g^2(\tau)$  berechnet werden

$$g^2(t) = 1 + k|g^1(t)|^2 \quad , \quad (2.32)$$

wobei  $k$  der Kohärenzfaktor ist. Wenn die untersuchten Teilchen monodispers sind, hat  $g^1(\tau)$  die Form einer einfachen Exponentialfunktion:

$$g^1(\tau) = e^{(-\Gamma\tau)} \quad . \quad (2.33)$$

Wenn  $D^T$  der Translationsdiffusionskoeffizient ist, ist  $\Gamma$  durch

$$\Gamma = D^T q^2 = \frac{1}{\tau} \quad (2.34)$$

gegeben. Trägt man  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  auf, ergibt sich im Fall reiner Translationsdiffusion eine gerade Linie mit der Steigung  $D^T$ . Der hydrodynamische Radius der Teilchen läßt sich dann durch die *STOKES-EINSTEIN*-Gleichung bestimmen:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D^T} \quad . \quad (2.35)$$

Durch das Verhältnis  $\rho = R_g/R_h$  (genannt Strukturparameter) zwischen dem Trägheitsradius  $R_g$  aus der statischen Lichtstreuung und dem hydrodynamischen Radius  $R_h$  aus der dynamischen Lichtstreuung kann man die Form der gestreuten Teilchen ermitteln. Für kugelförmige Aggregate erwartet man einen Wert von  $\rho = 0.775$  [22, 73, 74], für Stäbchen in Lösung  $\rho \geq 2$  und für langgestreckte, flexible Aggregate sind Werte von  $\rho = 1.5 - 2$  zu erwarten. Die äquivalente Gleichung für den Rotationsdiffusionskoeffizienten  $D^R$  lautet:

$$D^R = \frac{k_B T}{8\pi\eta R_h^3} \quad . \quad (2.36)$$

Weil bei der Berechnung von  $D^R$  der hydrodynamische Radius in der dritten Potenz berücksichtigt wird, ist der Rotationsdiffusionskoeffizient sehr sensitiv für Veränderungen der Teilchengröße. Um den Rotationsdiffusionskoeffizienten zu berechnen, muß depolarisierte dynamische Lichtstreuung durchgeführt werden. In einem depolarisierten Lichtstreuexperiment sind zwei Polarisatoren, vor und nach der Probe, vertikal

bzw. horizontal eingestellt. Dies macht es möglich die Rotationsbewegung von langgestreckten Aggregaten zu detektieren. In einem normalen Lichtstreuexperiment (wo vor allem die Translationsbewegungen detektiert werden) sind beide Polarisatoren vertikal eingestellt.

Im Normalfall sind die Teilchen aber nicht monodispers, sondern zeigen eine Größenverteilung (Polydispersität). Das führt zu einer Abweichung von der einfachen Exponentialfunktion, die durch eine Summe aller Relaxationszeiten beschrieben werden kann.  $G(\Gamma)$  ist hier die Verteilungsfunktion der Relaxationsfrequenzen. Die Autokorrelationsfunktion ergibt sich dann als Integral:

$$g^1(\tau) = \int_0^{+\infty} G(\Gamma) e^{(-\Gamma\tau)} d\Gamma \quad . \quad (2.37)$$

Wenn die Korrelationsfunktion nicht aus getrennten Relaxationen, sondern nur aus einer polydispersen Teilchensorte besteht, ist die Kumulantenmethode [75] eine gut geeignete Methode, um die Abweichung der Korrelationsfunktion von der einfachen Exponentialgleichung zu beschreiben. Für die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes gilt dann:

$$g^1(t) = A e^{(-\Gamma_1 t - \frac{\Gamma_2}{2} t^2 + \frac{\Gamma_3}{3} t^3 - \dots)} \quad . \quad (2.38)$$

Für  $g_2(t)$  resultiert daraus die folgende Gleichung:

$$g^2(t) = B + A \left( e^{-2\Gamma_1 t - \Gamma_2 t^2 + \frac{2\Gamma_3}{3!} t^3 - \dots} \right) \quad , \quad (2.39)$$

wo  $\Gamma_1$  der erste,  $\Gamma_2$  der zweite und  $\Gamma_3$  der dritte Kumulant sind. Dabei entspricht der erste Kumulant  $\Gamma_1$  der mittleren Relaxationsrate  $\langle \Gamma \rangle$ . Der zweite Kumulant  $\Gamma_2$  ist ein Maß für die Breite der Verteilung, d. h. für die Abweichung der Korrelationsfunktion von einer Exponentialfunktion. Der dritte Kumulant  $\Gamma_3$  enthält Informationen über die Asymmetrie der Verteilung. Wie man sieht, ist eine Kumulantenfunktion erster Ordnung gleich einer einfachen Exponentialfunktion. Die Kumulantenmethode ist für Systeme, die aus polydispersen Teilchen einer Sorte bestehen, geeignet. In Gleichung 2.39 steht  $A$  für die Amplitude und  $B$  bezeichnet die Baseline, die bei der Intensitätszeitautokorrelationsfunktion dazu kommt und im Normalfall gleich 1 ist.

Eine andere Möglichkeit, um die Abweichung von der einfachen Exponentialfunktion für Systeme, die aus einer polydispersen Teilchensorte bestehen zu beschreiben,

ist die *KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS*-Gleichung, auch „stretched exponential“ genannt [76, 77]. Dieses Modell fügt zu der einfachen Exponentialfunktion einen *KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS*-Faktor, genannt *KWW*-Faktor (oder *KWW*-Exponent) mit  $0 \leq KWW \leq 1$  dazu:

$$g^2(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{KWW}} . \quad (2.40)$$

Diese Gleichung kann auch Systeme beschreiben, die nicht nur aus einer, sondern aus mehreren polydispersen Teilchensorten bestehen, deren Relaxationsraten ineinander übergehen. In einem solchen Fall schafft es das Modell nicht, die Raten voneinander zu trennen. Ein Fehler entsteht, indem eine von den vorhandenen Relaxationsraten gemittelte Relaxationsrate berechnet wird.

Im Falle von Systemen, die aus zwei oder mehreren verschiedenen Teilchensorten bestehen, die verschiedene Relaxationsraten haben, ist die Analyse schwieriger. Um die Verteilung der verschiedenen Relaxationsraten zu berechnen, ist es nötig das Laplace-transformationsintegral in Gl. 2.37 zu lösen. Da man das Integral nur für exakte Korrelationsfunktionen lösen kann, stellt die Verteilung der Relaxationsraten ein Problem dar. Eine Methode zur Lösung dieses Problems ist durch das Programm CONTIN gegeben.

### 2.3.1 Auswertung mit dem Programm CONTIN

Das Programm CONTIN wurde von Provencher entwickelt [78, 79] und verwendet ein Verfahren, bei dem die Korrelationskurve  $g_1(\tau)$  in der Form einer Laplacetransformationsintegralgleichung

$$G(\Gamma) = \int_0^\infty g_1(\tau) e^{(-\Gamma\tau)} d\tau \quad (2.41)$$

in Hinblick auf  $G(\Gamma)$  mittels des Regularisierungsverfahrens gelöst wird. Dieses Verfahren liefert mehrere mögliche Lösungen für  $G(\Gamma)$ . Jede dieser Lösungen wird zurückgerechnet und mit der gemessenen Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  verglichen. Mithilfe eines statistischen Verfahrens (Fischer-F-Test) wird die wahrscheinlichste dieser Lösungen ausgewählt.

### 2.3.2 Lichtstreuung von langgestreckten Aggregaten

Aufgrund der langgestreckten Struktur von Zylindern muß man die Diffusion parallel und senkrecht zur langen Zylinderachse getrennt voneinander betrachten. Die Bewe-

gung entlang der Achse ist schneller als die Bewegung in einer der zwei Richtungen senkrecht zu dieser Achse. Die gesamte Translationsdiffusion setzt sich aus diesen drei Beiträgen zusammen. Der durchschnittliche Diffusionskoeffizient ist also gegeben durch [80]

$$D^T = \frac{(D_{\parallel} + 2D_{\perp})}{3} . \quad (2.42)$$

Für lange, dünne Zylinder ist  $D_{\parallel} = 2D_{\perp}$ .

Für den Rotationsdiffusionskoeffizienten spielt ausschließlich die Rotation um die Hauptträgheitsachsen des Zylinders eine Rolle.

### 2.3.3 Hydrodynamische Modelle

Verschiedene hydrodynamische Modelle wurden entwickelt, um die Transporteigenschaften von zylindrischen Strukturen zu erklären. *KIRKWOOD* und *RISEMAN* [80] entwickelten ein Modell, in welchem sie die lineare Struktur des Zylinders durch eine lineare Anordnung von Kugeln annäherte. Die hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Kugeln lassen sich mit Hilfe des *OSEEN*-Tensors

$$\tilde{T}_{nm} = \frac{1}{8\pi\eta R_{nm}} \left( \tilde{I} + \frac{\vec{R}_{nm}\vec{R}_{nm}}{R_{nm}^2} \right) \quad (2.43)$$

berechnen [81].  $\tilde{I}$  ist der Einheitstensor und  $\vec{R}_{nm}$  ist der Vektor zwischen zwei Unter-einheiten  $n$  und  $m$  des Kugelmodells.

Das *KIRKWOOD-RISEMAN*-Modell liefert für  $D^T$  und  $D^R$  folgende Ausdrücke

$$D^T = \frac{kT}{3\pi\eta L} \ln\left(\frac{L}{d}\right) \quad (2.44)$$

und

$$D^R = \frac{3kT}{\pi\eta L^3} \ln\left(\frac{L}{d}\right) , \quad (2.45)$$

wobei  $L$  die Länge des Zylinders und  $d$  der Durchmesser ist. Der Zusammenhang zwischen  $D^T$  und  $D^R$  ist durch die Gleichung

$$D^R = \frac{9D^T}{L^2} \quad (2.46)$$

gegeben.

Für Zylinder mit einem Achsenabschnitt  $\frac{L}{d} \geq 9$  ist das Modell von *BROERSMA* und *NEWMAN* [80] eine alternative Möglichkeit zur Beschreibung.  $D^T$  und  $D^R$  wurden zuerst von *BROERSMA* berechnet [82,83] und später von *NEWMAN* in Hinblick auf die Koeffizienten leicht korrigiert [84]. Die daraus resultierende *BROERSMA-NEWMAN*-Gleichung für  $D^T$  ist gegeben als

$$D^T = \frac{kT}{3\pi\eta L} \left( \ln \frac{2L}{d} - \frac{1}{2} (\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp}) \right) \quad , \quad (2.47)$$

wobei

$$\gamma_{\parallel} = 1.27 - 7.4 \left( \left( \ln \frac{2L}{d} \right)^{-1} - 0.34 \right)^2 \quad (2.48)$$

und

$$\gamma_{\perp} = 0.19 - 4.2 \left( \left( \ln \frac{2L}{d} \right)^{-1} - 0.39 \right)^2 \quad . \quad (2.49)$$

$D^R$  ist gegeben als

$$D^R = \frac{3kT}{\pi\eta L^3} \left( \ln \frac{2L}{d} - \zeta \right) \quad , \quad (2.50)$$

wobei

$$\zeta = 1.45 - 7.5 \left( \left( \ln \frac{2L}{d} \right)^{-1} - 0.27 \right)^2 \quad . \quad (2.51)$$

Für den Bereich  $2 \leq \frac{L}{d} \leq 20$  ist der Ansatz von *TIRADO* und *GARCIA DE LA TORRE* [80] am besten geeignet. Der Translations- und der Rotationsdiffusionskoeffizient sind wie folgt gegeben:

$$D^T = \frac{kT}{3\pi\eta L} \left( \ln \left( \frac{L}{d} \right) + \nu^T \right) \quad , \quad (2.52)$$

wobei

$$\nu^T = 0.312 + \frac{0.565}{\frac{L}{d}} - \frac{0.100}{\left( \frac{L}{d} \right)^2} \quad , \quad (2.53)$$

und

$$D^R = \frac{3kT}{\pi\eta L^3} \left( \ln \left( \frac{L}{d} \right) + \nu^R \right) \quad , \quad (2.54)$$

wobei

$$\nu^R = -0.662 + \frac{0.917}{\frac{L}{d}} - \frac{0.050}{\left( \frac{L}{d} \right)^2} \quad . \quad (2.55)$$

$D^T$  und  $D^R$  sind über die Beziehung

$$f\left(\frac{L}{d}\right) = \left(\frac{9\pi\eta}{kT}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{D^T}{(D^R)^{\frac{1}{3}}} \quad (2.56)$$

mit einander verknüpft.  $f\left(\frac{L}{d}\right)$  ist eine von Tirado et al. bestimmte Funktion deren Lösungen in [80] beschrieben sind.

*PERRIN* [85] entwickelte ein Modell für Ellipsoide. Nach diesem Modell sind  $D^T$  und  $D^R$  gegeben als

$$D^T = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} P(\epsilon) \quad (2.57)$$

$$D^R = \frac{kT}{8\pi\eta R_h^3} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{(2 - \epsilon^2) P(\epsilon) - 1}{(1 - \epsilon^4)} \right) \right] \quad (2.58)$$

wobei  $\epsilon$  das Verhältnis zwischen den Achsen des Ellipsoids ist:

$$\epsilon \equiv \frac{b}{a} \quad , \quad (2.59)$$

wobei  $a$  die Länge der Hauptachse und  $b$  die Länge der beiden Nebenachsen des Ellipsoids ist. Folglich ist dieser Ansatz nur gültig für Ellipsoide, die rotationssymmetrisch bezüglich der Hauptachse sind.

Der Formfaktor  $P(\epsilon)$  ist für einen prolaten (zigarrenförmigen) Ellipsoid ( $\epsilon < 1$ ) gegeben durch:

$$P(\epsilon) = (1 - \epsilon^2)^{-\frac{1}{2}} \ln \left[ \frac{1 + (1 - \epsilon^2)^{\frac{1}{2}}}{\epsilon} \right] \quad (2.60)$$

und für einen oblaten Ellipsoid ( $\epsilon > 1$ ) durch:

$$P(\epsilon) = (\epsilon^2 - 1)^{-\frac{1}{2}} \arctan \left[ (\epsilon^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right] \quad . \quad (2.61)$$

Für  $\epsilon = 1$  (Kugel) werden die beiden obigen Gleichungen 0 und das Gleichungssystem aus Gleichung 2.57 und 2.58 liefert keine sinnvolle Lösung für  $R_h$ .

### 2.3.4 Das Modell von Pecora

*PECORA* entwickelte 1964 ein Modell um die Korrelationsfunktion von steifen Stäbchen zu berechnen [86]. In diesem Modell wurde angenommen, daß die Dicke des Stäbchens klein ist, im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes, und daher vernachlässigt

werden kann. Die Stäbchen bestehen aus einer langen Reihe optisch isotroper Teile, die verbunden sind und insgesamt die Länge  $L$  haben. Ein steifes Stäbchen trägt durch zwei unabhängige Bewegungen zur Diffusion bei; durch die translatorische Diffusion (parallel und senkrecht zur Zylinderhauptachse) und die Rotation. Eine Voraussetzung in diesem Modell ist die Entkopplung von Translation und Rotation. Für die Translation wird dabei ein Mittelwert aus den Bewegungen parallel und senkrecht zur Hauptachse benutzt.

Die sogenannte intermediäre dynamische Streufunktion  $S(q, t)$  für zylindrische Moleküle ist eine Funktion der Größe  $qL$ , worin  $L$  die Gesamtlänge des Zylinders ist. Der dynamische Strukturfaktor ist  $S(q, \omega)$ , wobei  $\omega$  die Frequenz ist. Der gesamte dynamische intermediäre Strukturfaktor setzt sich aus einer Summe vieler einzelnen Bewegungsmoden, oder Beiträgen, zusammen, wobei die Translations- sowie auch die Rotationsdiffusion mitberechnet sind [86]. Die Summe  $\Sigma S$ , sowie die einzelnen Beiträge für  $qL < 10$  sind in Abb. 2.9 dargestellt.

$$S(q, t) = S_0(qL) \cdot e^{-q^2 D_T t} + S_1(qL) \cdot e^{-(q^2 D_T + 6 D_R t)} + \dots \quad , \quad (2.62)$$

wo die verschiedenen Beiträge zur gesamten Strukturfaktor durch die sphärischen Bessel-Funktionen

$$S_0(qL) = \left| \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} j_0(qb_j) \right|^2 \quad (2.63)$$

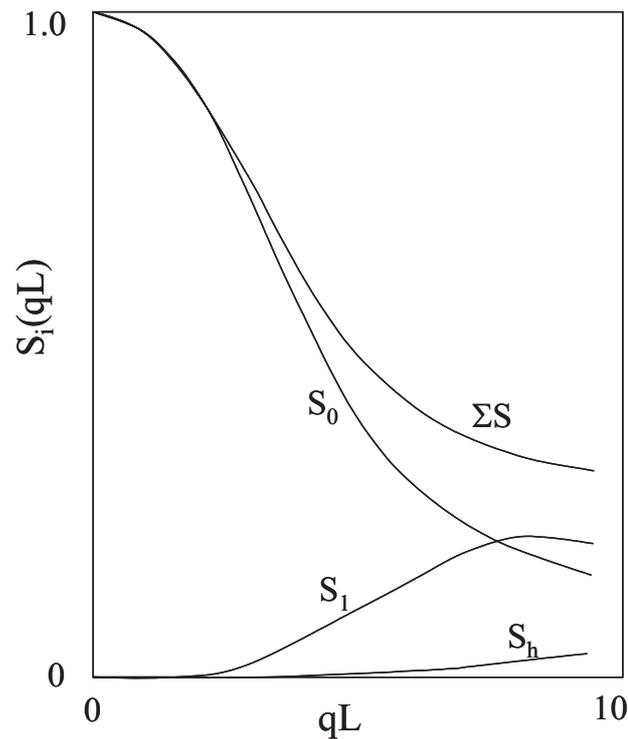
$$S_1(qL) = 5 \left| \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} j_2(qb_j) \right|^2 \quad (2.64)$$

und

$$S_{\frac{l}{2}}(qL) = (2l + 1) \left| \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} j_l(qb_j) \right|^2 \quad (2.65)$$

gegeben sind.

Bei kleinen  $qL$ -Werten geht der zweite Summand in Gleichung 2.62 gegen Null. Die Korrelationsfunktion besteht in diesem Fall nur aus Beiträgen der Translationsdiffusion. Bei größeren Längen  $L$  und größeren Werten von  $qL$  spielt auch die Rotationsdiffusion eine Rolle. Für jeden weiteren Beitrag gewinnt der Rotationsterm an Bedeutung, wie man es auch aus Abb. 2.9 erkennen kann.



**Abb. 2.9:** Streuamplituden für starre, zylindrische Aggregate nach dem Modell von *PECORA*.

Die Autokorrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes ist demnach

$$I_{ij}^\alpha(q, t) = (n_i \cdot n_j)^2 \cdot S(q, t) \quad . \quad (2.66)$$

Dieses Modell wurde von Maeda erweitert, um auch für semi-flexible Ketten zu gelten [87–89]. Da die meisten länglichen Aggregate eine gewisse Flexibilität besitzen, findet dieses Modell eine größere Anwendung als das oben genannte von *PECORA* [90].

Für das in dieser Arbeit benutzte Modell von *PECORA* wurde der Zusammenhang zwischen Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten sowie Radius und Länge des Zylinders durch das Modell von *KIRKWOOD-RISEMAN* berechnet. Jede Kombination von Radius und Länge liefert ein Paar von  $D^T$  und  $D^R$ , die mit den experimentellen Werten verglichen werden können. Der Radius wurde festgehalten und die Länge variiert bis die bestmögliche Anpassung erreicht wurde. Nach diesem Verfahren können mehrere verschiedene Kombinationen von Radius und Länge zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Die Länge wurde für verschiedene Radien angepasst und der  $\chi^2$ -Wert aus der jeweiligen Anpassung als Funktion vom Radius aufgetragen. Der Radius, dem der kleinste  $\chi^2$ -Wert entsprach, und die dazugehörige Länge wurden gewählt.

# 3 Experimentelles

## 3.1 Materialien

### 3.1.1 Polymere

Die drei Polybutadien-Polyethylenoxid-Blockcopolymere mit den Längen  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ ,  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  wurden von H. Schlaad und S. Förster am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung hergestellt und für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Sie wurden mittels der lebenden anionischen Polymerisation von 1,3-Butadiene und Ethylenoxid in THF in zwei Schritten synthetisiert [24,91]. Zuerst wurde der PB-Block mit  $\text{Li}^+$  als Gegenion synthetisiert ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), und als zweiter Schritt der  $EO$ -Teil mit  $\text{K}^+$  als Gegenion ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ). Als Initiator wurde Alkyllithium/ $t\text{-BuP}_4$  Phosphazen (für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$   $\text{sec-Butyllithium}/t\text{-BuP}_4$  Phosphazen) benutzt.

Mittels  $^1\text{H-NMR}$  ( $400.1\text{ Mhz}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) konnte ermittelt werden, daß bei  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  der PB-Teil aus 90% 1,2 und 10%  $\text{trans-1,4}$  besteht. Für die beiden anderen Polymeren waren es 89% 1,2 und 11%  $\text{trans-1,4}$ .

Im Fall von  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  wurde Butadiene durch eine  $\text{cryo-Destillation}$  von  $n\text{-Bu}_2\text{Mg}$  gereinigt und Ethylenoxid mittels  $\text{Destillation}$  über  $\text{CaH}_2$ . Die molekulare Masse des Polymers wurde mittels  $\text{Gelpermeationschromatographie (GPC)}$ (Eluent: Chloroform, drei Kolonnen SDV-Gel von Polymer Standards Service mit Porengrößen  $10^3$ ,  $10^5$ ,  $10^6\text{ \AA}$ ) bestimmt [24].

Zur Aufreinigung von  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  wurden wäßrige Lösungen der Rohmaterialien mit dem stark saueren Kationentauscher DOWEX 50WX4-100 (Sigma) sorgfältig gewaschen, um Spuren von protoniertem  $t\text{-BuP}_4$  zu extrahieren. Weiterhin wurde es mit bidestilliertem Wasser ultrafiltriert und gefriergetrocknet [92].

Die durchschnittliche Zahl der Butadien-Einheiten wurde mittels Größen-Ausschluß-Chromatographie (SEC) (Eluent:  $\text{CHCl}_3$  mit einer Flußrate von 1 ml/min, Kolonnen: 30 x 0.8 cm, 5 $\mu\text{m}$  MZ-SDplus:  $10^3$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Å, Detektoren: UV und RI, Kalibrierung: Poly(1,2-Butadien)) für den reinen PB-Block ermittelt, der aus dem Polymerisationsreaktor vor der Zugabe von Ethylenoxid genommen wurde. Die Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten konnte durch die Anzahl der Butadien-Einheiten und dem Molbruch Ethylenoxid im Copolymer (welche mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt wurde) ermittelt werden. Der apparente Polydispersitätsindex ( $M_w/M_n$ ) wurde mittel SEC bestimmt, wobei sich für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  ein Wert von 1.04 bestimmt ergab. Für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  ergaben sich 1.07 bzw. 1.02 für ( $M_w/M_n$ ) [93].

### 3.1.2 Tenside

#### Dodecyltrimethylammoniumbromid ( $\text{C}_{12}\text{TAB}$ )

$\text{C}_{12}\text{TAB}$  (Aldrich, Reinheitsgrad 99%) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt (Molmasse 308 g/mol). Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) von  $\text{C}_{12}\text{TAB}$  beträgt 13-15 mmol/l (0.40-0.46 Gew.%) [94].

#### Natriumdodecylsulfat ( $\text{SDS}$ )

$\text{SDS}$  (Riedel-de Haen, Seelze-Hannover) (Reinheitsgrad 85% in getrockneter Substanz) wurde ohne weitere Reinigung benutzt (Molmasse 288 g/mol). Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) von  $\text{SDS}$  beträgt 8 mmol/l (0.23 Gew.%) [95].

#### Pentaethylenglycol Monododecylether ( $\text{C}_{12}\text{E}_5$ )

$\text{C}_{12}\text{E}_5$  von Nikkol (Produktnummer BL-5Sy) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt (Molmasse 234 g/mol). Die kritische Mizellbildungskonzentration wird vom Hersteller mit  $6.5 \cdot 10^{-2}$  mmol/l (0.0015 Gew.%) angegeben.

## 3.2 Herstellung der Proben

### 3.2.1 Proben für Lichtstreuung

Für alle Untersuchungen mit Lichtstreuung, wurde hochreines entionisiertes Wasser aus einer Anlage von Millipore/Waters benutzt. Eine Stammlösung von 0.2 Gew.%

Polymer wurde hergestellt und aus dieser durch Verdünnen Lösungen von 0.16, 0.12, 0.08, 0.04 und 0.02 Gew.% erhalten. Diese Konzentrationsreihe wurde für die Lichtstreuungsmessungen benutzt.

Das Tensid wurde nach zwei verschiedenen Verfahren zu den Lösungen hinzugegeben, im Folgenden Methode A und B genannt.

**Methode A:** Das Tensid wurde zu einer kleinen Menge konzentrierter Polymerlösung hinzugefügt und gelöst, so daß man eine Lösung mit einer Tensidkonzentration oberhalb der CMC des Tensids erhielt. Diese Lösung wurde dann verdünnt, um die erwünschte Endkonzentration zu erreichen, wobei die Tensidkonzentration in diesen Lösungen unterhalb der CMC lag. Die Konzentration des Polymers in diesen Lösungen lag wieder bei 0.2 Gew.%. Diese gemischte Lösung aus Polymer und Tensid wurde weiterverdünnt, um die restlichen Konzentrationen der Konzentrationsreihe zu erhalten.

**Methode B:** Das Tensid wurde zu der Stammlösung des Polymers (0.2 Gew.%) gegeben, bevor diese, analog zu der obigen Beschreibung, weiter verdünnt wurde. In den nach dieser Methode hergestellten Proben ist die Tensidkonzentration in den Lösungen niemals oberhalb der CMC.

Die Proben, die nach Methode A, bzw. Methode B hergestellt wurden und am Ende die gleiche Konzentration vom Polymer und Tensid hatten, wurden anschließend miteinander verglichen. Um die Konzentration des Tensides in der Lösung relativ zur Polymerkonzentration beschreiben zu können, wurde die Größe  $r_m$ , definiert als das molare Verhältnis von Tensid zu Polymer, eingeführt:

$$r_m = \frac{[C_{Tensid}]}{[C_{Polymer}]} \quad . \quad (3.1)$$

Alle Proben die mit Lichtstreuung gemessen wurden, wurden direkt in staubfreie zylindrische Quarz-Küvetten (Hellma, Deutschland) mit einem inneren Durchmesser von 0.8 cm filtriert. Die Filter hatten einen Porendurchmesser von 200 nm oder 1000 nm (Schleicher & Schuell, Spartan 30/0.2 RRC und Whatman Anotop 10).

### 3.2.2 Proben für Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

In der Neutronenkleinwinkelstreuung würden verdünnte Proben, wie sie für Lichtstreuung verwendet wurden, eine sehr niedrige Streuintensität liefern. Für die SANS-Messungen wurden deswegen konzentrierte Proben mit 2 Gew.% Polymer ohne weitere Verdünnung benutzt. Das Tensid wurde zu der 2 Gew.%-igen Lösung direkt zugesetzt.

Bei demselben  $r_m$ -Wert wie in den Proben für die Lichtstreuung hatten die SANS-Proben aber aufgrund der höheren Polymerkonzentration eine Tensidkonzentration oberhalb der CMC. Nach den vorher definierten Probenherstellungsmethoden A und B würde dies der Methode A entsprechen. Um den nötigen Streukontrast zu erzeugen, wurde in den SANS-Messungen schweres Wasser ( $D_2O$ ) (Eurisotop, Frankreich, Isotopenreinheit 99.90 %) als Lösemittel benutzt.

## 3.3 Durchführung der Experimente

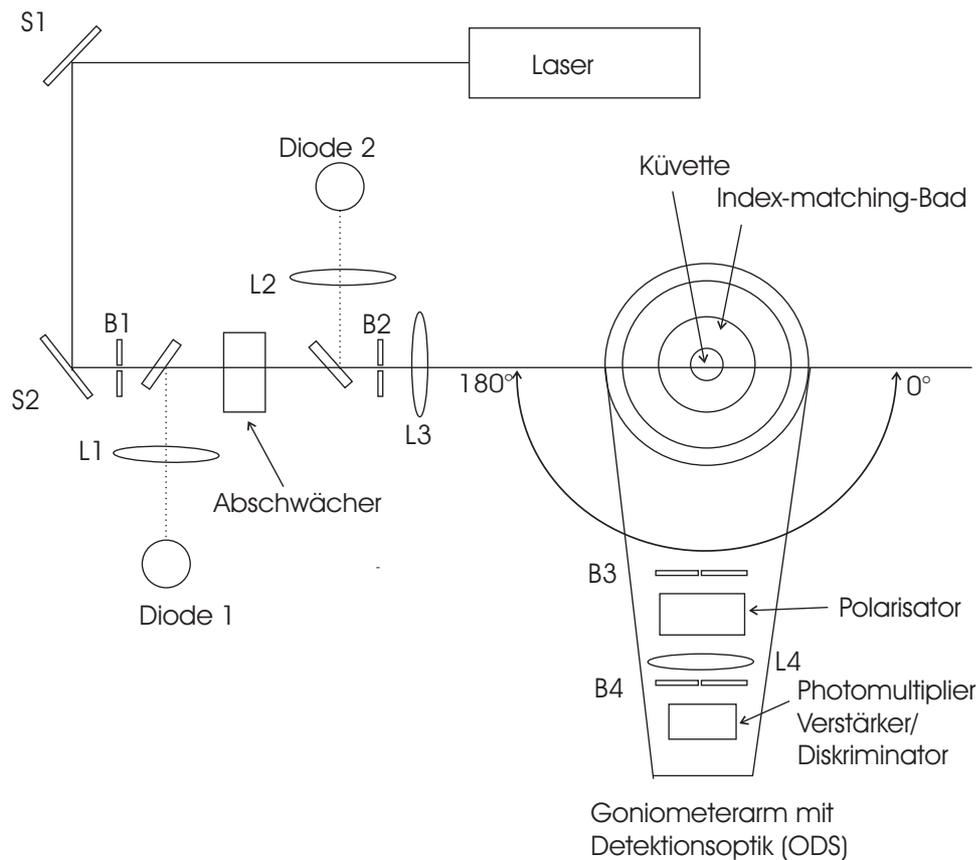
### 3.3.1 Lichtstreuung

Die Lichtstremessungen wurden mit der im Arbeitskreis betriebenen kommerziellen Apparatur für statische und dynamische Lichtstreuung (ALV-Laservertriebsgesellschaft, Langen, Deutschland) durchgeführt. Als Lichtquelle wurde für die meisten Experimente ein Argonionen-Laser (Coherent Innova 90) mit blauem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 488$  nm (Leistung 400 mW) eingesetzt, für einige Messungen ein Coherent-Compass 315M-150 Feststofflaser mit grünem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm (Leistung 150 mW). Die Proben wurden im Goniometer durch ein Toluol-Thermostatbad, verbunden mit einer Lauda RCS6 - Einheit, innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 0.1$  K thermostatisiert, wobei das Toluol auch als Index-Matching-Bad benutzt wurde. Die Dioden dienen zur genauen Messung der Intensität des Strahls. Das gestreute Licht wurde von einem Photomultiplier (Thorn EMI 9863 KB03/100) detektiert, welcher auf einem Goniometerarm installiert war und im „single-photon-counting“ Modus betrieben wurde.

#### Statische Lichtstreuung (SLS)

Für die statische Lichtstreuung wurde die statische (integrierte) Intensität auf die Primärstrahlintensität bezogen und durch Kalibrieren mit Toluol auf absolute Werte normiert.

Messungen der statischen Lichtstreuung wurden in Schritten von jeweils  $5^\circ$  für Winkel  $\theta$  im Bereich  $20^\circ < \theta < 150^\circ$  ausgeführt. Dies entspricht einen Streuvektor  $q$  im Bereich von  $0.008 < q < 0.03$  nm $^{-1}$ . Für die Berechnung des Faktors  $K$  benötigt man das Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc}$  der Lösung, welches mit einem Differentialrefraktometer von Baur Electronics (Typ DR1/b) gemessen wurde.



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau der verwendeten Lichtstreuungsanlage. Spiegel (S), Blenden (B) und Linsen (L), sowie Dioden sind gekennzeichnet.

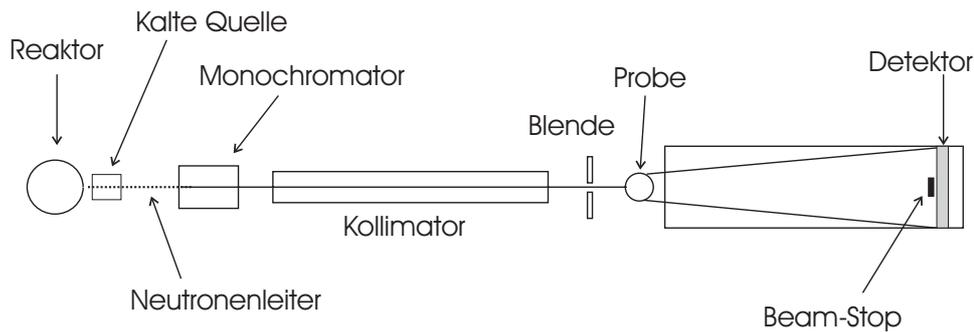
### Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Messungen der dynamischen Lichtstreuung wurden ebenfalls mit der in Abb. 3.1 skizzierten Anlage im Winkelbereich  $30^\circ < \theta < 150^\circ$  durchgeführt, wobei die Intensitäts-Zeitautokorrelationsfunktion unter Verwendung einer ALV-5000 Korrelators generiert wurden.

### 3.3.2 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Der allgemeine Aufbau einer Neutronenkleinwinkelstreuungsanlage ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt.

Neutronen werden in einem Kernreaktor oder einer Spallationsquelle erzeugt. Thermische Neutronen haben beim Verlassen des Reaktors eine Wellenlänge von wenigen pm. In der kalten Quelle wird die Energie der Neutronen reduziert (Moderation), ih-



**Abb. 3.2:** Schematischer Aufbau einer Neutronenkleinwinkelanlage

re Wellenlänge beträgt typischerweise 5 - 20 Å. In einem Monochromator wird die erwünschte Wellenlänge der Neutronen mit Hilfe eines mechanischen Wellenlängenselektors mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  ausgewählt. Der Neutronenstrahl geht jetzt durch ein Kollimatorsystem bevor er auf die Probe trifft. Hinter der Probe ist ein großflächiger Detektor mit einem regelbaren Abstand zur Probe angebracht. Der Primärstrahl, dessen Intensität für den Detektor zu groß ist, wird mittels eines Beamstops daran gehindert, auf den Detektor zu treffen. Die von der Probe gestreute Intensität kann durch den regelbaren Probe-Detektor-Abstand für verschiedene  $q$ -Werte aufgenommen werden.

Die vom Detektor aufgenommenen Daten wurden radial gemittelt und die Hintergrundzählraten wurden abgezogen. Die Datennormierung wurde an den verschiedenen Großforschungseinrichtungen, bei denen die Experimente stattfanden, unter Verwendung der jeweils institutseigenen Software durchgeführt.

Alle Proben wurden in Quarz-Küvetten mit einer Dicke von 1 oder 2 mm und bei einer Temperatur von 25°C vermessen. Die Messungen wurden an drei verschiedenen Instituten durchgeführt, und zwar im Laboratoire Leon Brillouin in Saclay bei Paris, dem Institut Laue Langevin in Grenoble, und am Hahn-Meitner-Institut in Berlin.

**Laboratoire Leon Brillouin - Laboratoire Commun CEA-CNRS (LLB) (Saclay, Frankreich):** Die Neutronenkleinwinkelmessungen wurden an der PAXY-Maschine durchgeführt, welche am Neutronenleiter G2 (kalte Quelle) des Orphée-Reaktors installiert und für hohe Auflösung im  $q$ -Bereich konstruiert ist. Der Monochromator ist ein mechanischer Selektor, die verwendeten Wellenlängen waren 6, 10 und 12 Å mit einer Wellenlängenverteilung von ungefähr  $\pm 10\%$ . Alle Messungen wurden bei drei verschiedenen Probe-Detektor-Abständen durchgeführt (1.05 m, 3.20 m

und 6.70 m), wobei die Wellenlänge und der Probe-Detektor-Abstand gleichzeitig gewechselt wurden. Somit erreicht man einen  $q$ -Bereich von insgesamt  $0.04 \text{ nm}^{-1}$  bis  $3.47 \text{ nm}^{-1}$ . Die Daten wurden an einem zweidimensionalen multi-wire  $\text{BF}_3$ -Drahtdetektor (128 x 128 Pixel) aufgenommen.

**Institut Laue Langevin (ILL)(Grenoble, Frankreich):** Die Messungen wurden an dem Instrument D11, welches am Hochflußreaktor des ILL (kalte Quelle aus flüssigem  $\text{D}_2$ ) betrieben wird, durchgeführt. Der Monochromator ist ein mechanischer Selektor des Typs DORNIER. Einige Proben wurden bei einer Wellenlänge von  $10 \text{ \AA}$  und einem Probe-Detektor-Abstand von 2, 8 und 36 m gemessen, einige Proben bei einer Wellenlänge von  $8 \text{ \AA}$  und einem Detektorabstand 1.1, 3, 5, 16 und 36 m, um einen breiten  $q$ -Bereich mit einer besonders guten Statistik zu erreichen. Somit ergab sich ein  $q$ -Bereich von  $0.003 \text{ nm}^{-1}$  bis  $1.1 \text{ nm}^{-1}$ . Im Fall von D11 handelt es sich beim Detektor um einen mit  $^3\text{He}$  gefüllten 2D-Detektor mit einer Fläche von  $64 \times 64 \text{ cm}^2$  (Pixelgröße  $1 \text{ cm}^2$ ).

**Hahn-Meitner-Institut (HMI)(Berlin):** Die Messungen wurden an dem Instrument V4 durchgeführt, welches an einem Neutronenleiter des Typs NL 3A lokalisiert ist. Der Reaktor ist ein Leichtwasser-gekühlter moderierter Schwimmbad-Reaktor (kalte Quelle). Die ausgewählte Wellenlänge von  $6 \text{ \AA}$  wurde mit Hilfe eines mechanischen Selektors (DORNIER) eingestellt, die Wellenlängenverteilung war auch hier  $\pm 10\%$ . Drei verschiedene Probe-Detektor-Abstände von 1 m, 4 m und 16 m wurden eingestellt. Damit wurde ein  $q$ -Bereich von  $0.03 \text{ nm}^{-1}$  bis  $3.6 \text{ nm}^{-1}$  abgedeckt. Der Detektor war ein zweidimensionaler  $^3\text{He}$ -Detektor mit  $64 \times 64$  Elementen von jeweils  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ .

### 3.3.3 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung wurde von mit der im Arbeitskreis bestehenden Kratky-Kompaktkamera (Fa. Paar, Graz, Österreich) mit einem eindimensionalen OED 50m Detektor von M. Braun (München, Deutschland) durchgeführt. Die aktive Drahtlänge war 50 mm, der Abstand zwischen Probe und Detektor war 275 mm. Eine Winkelkalibrierung wurde mittels einer Ag-Stearat Pulverprobe erreicht. Die Röntgenröhre war eine Kupfer-Anode, die mit einem Röhrenstrom von 30 mA bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV betrieben wurde (Wellenlänge  $1.54 \text{ \AA}$ ). Der Primärstrahl wurde mit einer  $25 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Nickelfolie, die vor dem Kollimator ange-

bracht war,  $\beta$ -gefiltert. Vor dem Detektor war ein 5 mm dicker Beamstop aus Wolfram angebracht. Die Primärstrahlintensität wurde mittels der Methode des beweglichen Schlitzes (moveable slit) ermittelt. Als Küvetten wurden Standardkapillaren für die Kratky-Kamera benutzt. Alle Proben wurden 20 Stunden bei einer Temperatur von  $25 \pm 0.1$  °C gemessen. Die Streukurven wurden auf die Primärstrahlintensität normiert und die Streukurve des Lösemittels wurde abgezogen. Die daraus resultierenden Streukurven  $I(q)$  wurden mit Hilfe der indirekten Fouriertransformationsmethode (IFT) von Glatter analysiert [23, 70–72].

### 3.3.4 Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie (Cryo-TEM)

Cryo-TEM ist eine gut geeignete Methode der Mikroskopie um gelöste Aggregate von mesoskopischen Größen zu visualisieren. Hierbei wird ein feinmaschiges Kupfernetz mit der Probe getränkt und sehr schnell eingefroren. An den Gitterlöchern bildet sich ein Meniskus der eingefrorenen Flüssigkeit und an diesen Stellen wird die Probe mit dem Mikroskop betrachtet [96]. Die cryo-TEM Aufnahmen wurden von H. von Berlepsch und C. Böttcher am Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie an der Freien Universität Berlin durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

In der vorliegenden Arbeit werden Proben für cryo-TEM bei Raumtemperatur hergestellt, in dem ein Tropfen ( $10 \mu\text{l}$ ) der Polymerlösung auf ein hydrophiliertes perforiertes Kohlefaser-Gitter (60 s Plasma Behandlung bei 8 W unter Verwendung eines BAL-TEC MED 020 Apparatur) aufgebracht wurde. Die überschüssige Flüssigkeit wurde abgetupft, damit eine ultradünne Schicht (typische Dicke von 100 nm) entsteht, wobei die Flüssigkeit die Löcher des Karbonfilms füllt. Die Gitter wurden sofort, mit Hilfe einer Standard-Eintaucheinheit, mit flüssigem Ethan am Gefrierpunkt ( $-184^\circ\text{C}$ ) verglast. Sehr schnelles Abkühlen ist nötig um eine Artefakt-freie thermische Fixierung (Verglasung) der wässrigen Lösung zu bekommen, d. h. um Kristallisation und neue Ordnung der Aggregate zu vermeiden. Die eingefrorenen Proben wurden mittels einer Gatan cryo-Halter und -Positioniereinheit (Modell 626) unter flüssigem Stickstoff in ein Phillips CM12 Transmissionselektronenmikroskop gebracht. Die Mikroskopie wurde bei niedriger Elektronenstrahlintensität und einer Primärvergrößerung von 58300x oder 33000x, bei einer Temperatur von  $-175^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Defokus wurde auf  $1.2 \mu\text{m}$  gesetzt [91].

### 3.3.5 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Für die AFM-Aufnahme wurde eine Lösung von 2 Gew.% Polymer auf einen hydrophilisierten Si-Wafer gespreitet und gefriergetrocknet. Die Probe wurde mit dem im Arbeitskreis betriebenen Atomic Force Microscope (Multimode Nanoscope 3 von Digital Instruments) vermessen. Die Messung wurde bei 25°C mittels „tapping mode“ durchgeführt. Für die Untersuchung wurde die obere Schicht der Probe mechanisch entfernt, damit man einen Blick in das Probeninnere hatte. Die Gefriertrocknung wurde mit einer Anlage von Christ (Clausthal-Zellerfeld, Deutschland) gemacht. Diese Methode wurde für die Probenreparation gewählt, damit die Struktur der Teilchen in der verdünnten Lösung sich nicht durch Verdampfen des Lösemittels und Veränderung der Konzentration wandeln kann.



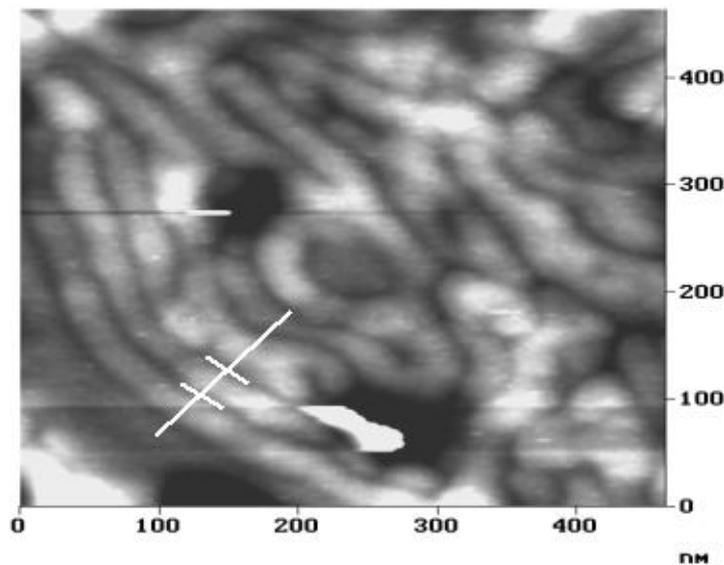
# 4 Untersuchungen an reinen Polymerlösungen

Wässrige Lösungen aus  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ ,  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  oder  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  sind viskos, trüb und doppelbrechend bei Polymerkonzentrationen über 0.02 Gew.%. Zusatz von einem der Tenside  $C_{12}TAB$ ,  $SDS$  oder  $C_{12}E_5$  führt zu einer schon mit freiem Auge leicht erkennbaren optischen Veränderung. Die Lösung wird klarer und deutlich weniger viskos, und sie ist nicht mehr doppelbrechend. Diese Veränderungen finden jedoch nur bei Tensidkonzentrationen oberhalb eines charakteristischen Wertes statt, welcher von dem jeweiligen System Polymer/Tensid abhängt. Um diese makroskopischen Veränderungen bei Tensidzugabe verstehen zu können, ist es zunächst erforderlich, die Polymerlösungen bezüglich ihrer Struktur zu charakterisieren. Die einzelnen reinen Polymerlösungen wurden mit Lichtstreuung und Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht, um die genaue Form und Größe der Aggregate vor und nach der Umwandlung festzustellen.

## 4.1 $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$

### 4.1.1 Phänomenologische Betrachtungen und Mikroskopie

Das hier eingesetzte Polymer  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  wurde von Förster und Krämer am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung synthetisiert [24,93]. Das Verhalten des Polymers in verdünnten Lösungen und die Dimensionen der Aggregate wurden aber nicht genauer untersucht. Aufgrund des Verhaltens einer Reihe ähnlicher Blockcopolymere kann aber davon ausgegangen werden, daß das Polymer bei niedrigen Konzentrationen in Wasser langgestreckte Aggregate bildet.

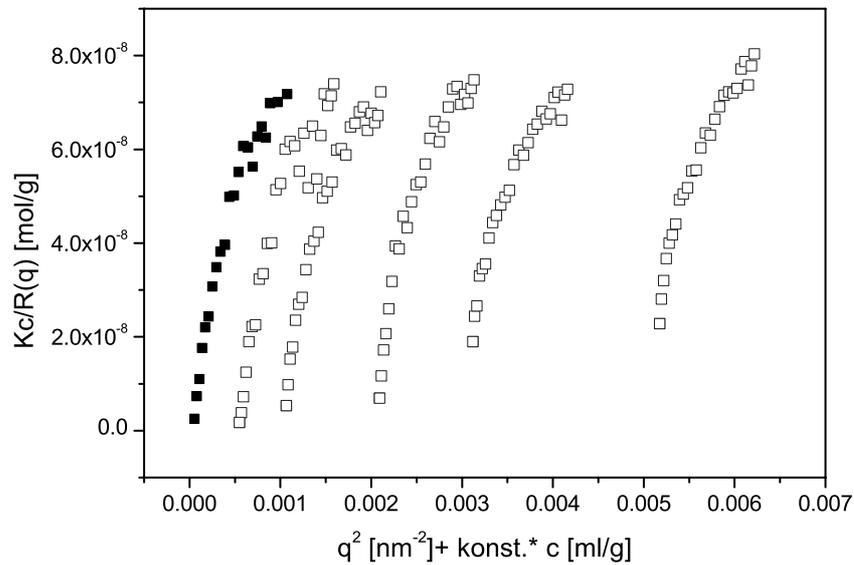


**Abb. 4.1:** AFM-Aufnahme einer gefriergetrockneten 2 Gew.% Lösung des Polymers  $B_{37-b-EO_{53}}$ . Die Aggregate haben einen Querschnitt von ungefähr 30 nm, wie mittels der zwei Querstriche an dem langen Balken angedeutet ist. Die Länge der Aggregate lässt sich anhand der Aufnahme nicht bestimmen.

Abb. 4.1 zeigt eine AFM-Aufnahme einer Probe, die von einer Polymerlösung mit 2 Gew.% Polymer erhalten wurde. Das Bild zeigt ein Netzwerk aus langen wurmförmigen Aggregaten, wobei die Länge der einzelnen Aggregate nicht erkennbar ist. Der Querschnitt beträgt im gefriergetrockneten Zustand ungefähr 30 nm (Abstand der in Abb. 4.1 eingezeichneten Striche).

#### 4.1.2 Statische Lichtstreuung

Eine Verdünnungsreihe des reinen Polymers  $B_{37-b-EO_{53}}$  in Wasser wurde mittels statischer Lichtstreuung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2 als *ZIMM*-Diagramm aufgetragen. Die vollen Symbole geben die durch Extrapolation auf die Konzentration  $c = 0$  erhaltenen Werte wieder. Wie man sehen kann zeigt diese Extrapolation keinen linearen Verlauf. Dies macht es schwierig das *ZIMM*-Diagramm auszuwerten. Die  $c = 0$ -Kurve lässt sich nicht eindeutig auf den Streuwinkel  $\theta = 0$  extrapolieren, um die apparente Molmasse  $M_m$  durch den Achsenabschnitt und den Trägheitsradius  $R_g$  durch die Steigung zu bestimmen. Benutzt man die maximale Steigung so erhält man als minimalen Wert von  $R_g \simeq 300$  nm. Die Molmasse lässt sich auf  $M_m \leq 10000$  g/mol

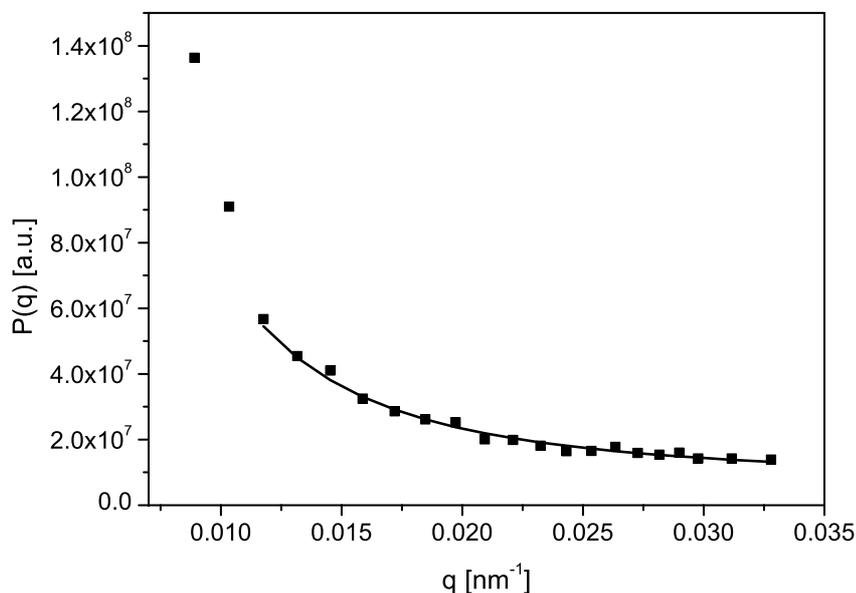


**Abb. 4.2:** *ZIMM*-Diagramm für eine Konzentrationsreihe des reinen Polymers  $B_{37-b-EO_{53}}$ . Die vollen Symbole geben die Extrapolationen auf die Konzentration  $c=0$  an.

abschätzen. Man kann also aufgrund dieser Auftragung keine genauen Aussagen über die Dimensionen der Aggregate machen, sondern nur Grenzwerte angeben.

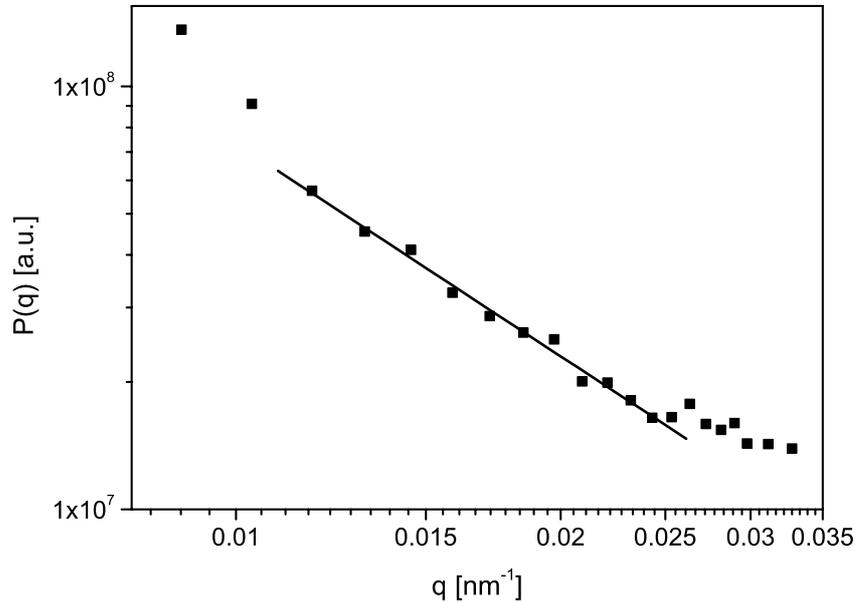
Die im *ZIMM*-Diagramm (Abb. 4.2) gezeigte auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve ist in Abb. 4.3 mittels Gleichung 2.11 als Formfaktor  $P(q)$  aufgetragen und mit dem Modell für polydisperse wurmförmige Ketten nach Koyama [68] angepasst. Wie man sehen kann beschreibt die Anpassung die experimentellen Daten sehr gut, ausgenommen die beiden ersten Punkte bei niedrigen  $q$ -Werten. Ein Grund für diese Abweichung bei kleinen Winkeln könnte auf die benutzten zylindrischen Küvetten zurückzuführen sein. Die zylinderförmige Küvettenform kann bei kleinen Winkeln zu einem Linseneffekte führen, wodurch die gemessene Intensität zu hoch wird.

Der angepasste Formfaktor liefert eine Kontourlänge von  $15700 \pm 280$  nm und eine Kuhnlänge von  $210 \pm 7$  nm, was auf sehr lange, aber relativ flexible Aggregate hinweist. Weder durch die AFM-Aufnahme (Abb. 4.1), noch durch das *ZIMM*-Diagramm (Abb.4.2) konnte eine Aussage über die Länge der Aggregate gemacht werden. Sowohl für die statische Lichtstreuung als auch AFM liegt eine Größenordnung von 15700 nm



**Abb. 4.3:**  $P(q)$  für das reine Polymer  $B_{37-b}-EO_{53}$  aus der statischen Lichtstreuung resultierend. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung der experimentellen Daten mit einem Formfaktor für lange polydisperse wurmförmige Aggregate nach Koyama.

außerhalb des Meßbereichs. Die aus der Formfaktor-Anpassung ermittelte Länge steht deshalb nicht im Widerspruch zu den mit Lichtstreuung und AFM durchgeführten Experimenten. Abb. 4.4 zeigt in einer logarithmisch skalierten Auftragung dieselben experimentellen Daten von  $P(q)$ . In dieser Auftragung zeigt sich ein linearer Bereich, dessen Steigung der Größe  $-\alpha$  entspricht (Abschn. 2.2.2). Wie bei der Anpassung der Daten für den Formfaktor wurden auch hier die beiden ersten Punkte in dieser Analyse weggelassen. Die Steigung für den in Abb. 4.4 gezeigten Bereich liefert einen Wert  $\alpha = 1.67 \pm 0.05$ , welcher nahe an dem erwarteten Wert für flexible wurmförmige Ketten liegt [63]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Anpassung mit einem Formfaktor für wurmförmige Aggregate nach Koyama.

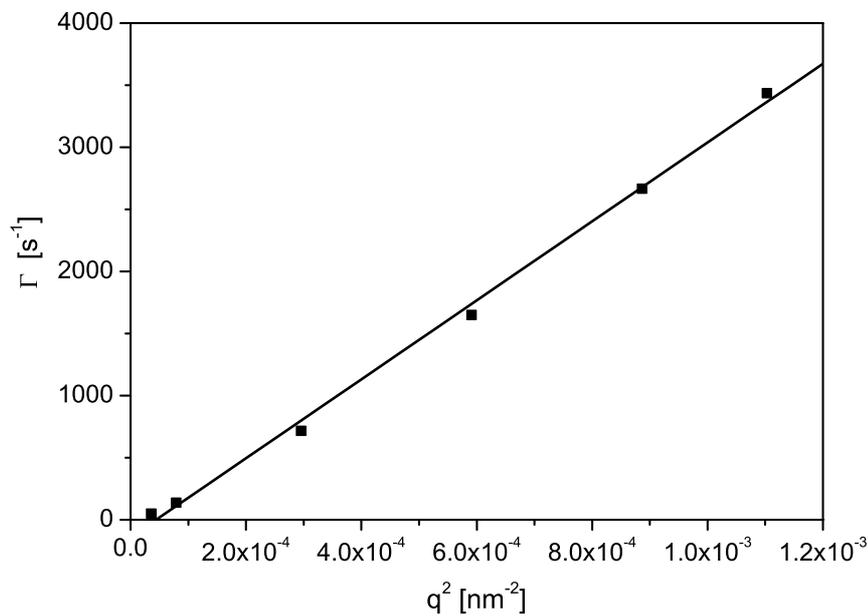


**Abb. 4.4:** Doppelt-logarithmische Auftragung der experimentellen  $P(q)$ -Kurve, aus dem *ZIMM*-Diagramm resultierend, für eine reine Lösung des Polymers  $B_{37-b-EO_{53}}$ . Die gerade Linie ist eine lineare Anpassung nach  $q^{-\alpha}$ .

### 4.1.3 Dynamische Lichtstreuung

Parallel zu den Messungen der statischen Lichtstreuung wurde für alle Lösungen von  $B_{37-b-EO_{53}}$  auch dynamische Lichtstreuung durchgeführt. Durch eine Analyse der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung mit der Methode von *KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS* (Abschn. 2.3) ergibt sich ein hydrodynamischer Radius  $R_h = 77 \pm 2$  nm. In Abb. 4.5 sind die aus der Anpassung der Korrelationsfunktionen resultierenden Werte für  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  für eine Konzentration (2 Gew.%) dargestellt. Aus der Steigung lässt sich  $D^T$  bestimmen und daraus der hydrodynamische Radius mittels der *STOKES-EINSTEIN*-Gleichung (Gl. 2.35).

Nach der Theorie von Burchard und Richtering [22] ist der Parameter  $\rho = \frac{R_g}{R_h}$ , berechnet aus dem Verhältnis zwischen Trägheitsradius  $R_g$  und hydrodynamischem Radius  $R_h$  abhängig von der Form der Teilchen. Wie im Abschnitt 2.3 erklärt wurde, erwartet man bei Kugeln  $\rho \approx 0.775$ , und für zylindrische Strukturen  $\rho > 2$ . Nimmt man den minimalen Wert für  $R_g$  aus der statischen Lichtstreuung ( $R_g \geq 300$  nm), und den aus



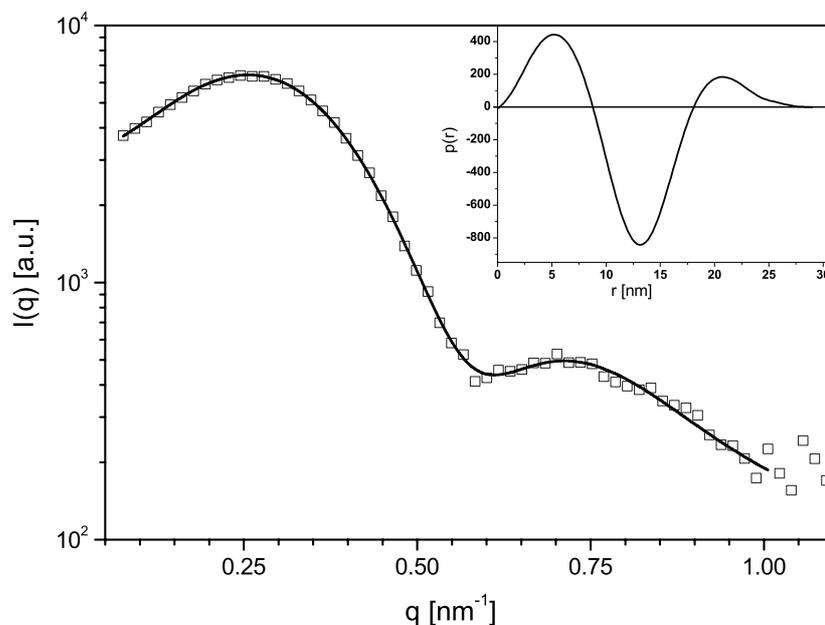
**Abb. 4.5:** Analyse der dynamischen Lichtstreuung einer wäßrigen Lösung des reinen Polymers  $B_{37-b-EO_{53}}$ : Auftragung von  $\Gamma$  gegen  $q^2$ . Die dargestellte Auftragung ist für die höchste gemessene Konzentration (0.2 Gew.%)

der dynamischen Lichtstreuung sich ergebenden Wert  $R_h = 77$  nm, erhält man Werte von  $\rho \geq 3.9$ , was auf zylinderförmige Strukturen hinweist.

#### 4.1.4 Kleinwinkelstreuung

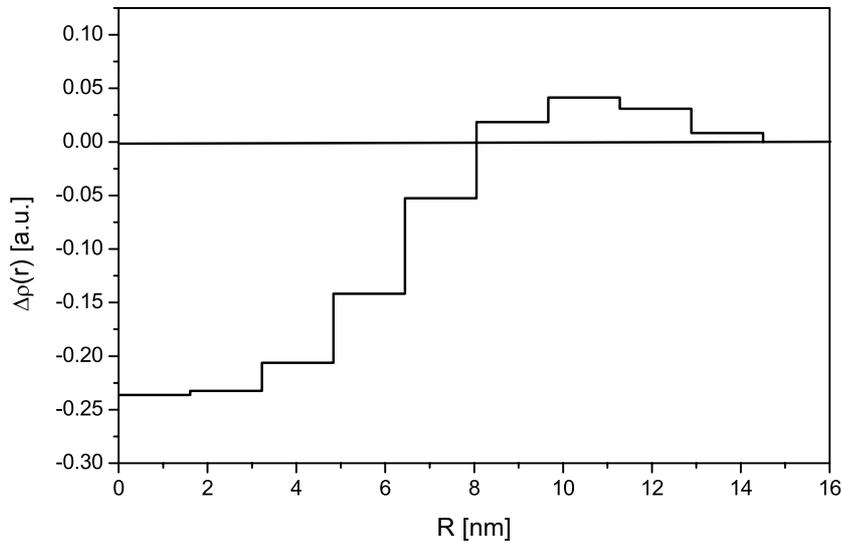
In Abb. 4.6 ist die experimentelle SAXS-Streukurve einer wäßrigen Lösung von  $B_{37-b-EO_{53}}$ , zusammen mit dem Ergebnis der Analyse nach der Inversen Fouriertransformationsmethode (IFT) gezeigt. Das Inset zeigt die daraus resultierende Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$ . Wie man aus der  $p(r)$ -Funktion erkennen kann, liefert diese Analyse eine maximale Dimension der Aggregate von 29 nm. Die maximale Dimension aus der IFT-Analyse entspricht bei langgestreckten Aggregaten nicht direkt dem Querschnittsradius. Man muß beachten, daß die lange Dimension zu einer Verschiebung der Minima und dadurch zu einer etwas größeren maximalen Dimension als dem tatsächlichen Querschnittsradius führen kann (siehe Abschn. 2.2.2). Die Entfaltung der Paarabstandsverteilungsfunktion liefert die Streulängendichteverteilung  $\Delta\rho(r)$  der un-

tersuchten Aggregate, die für die in Abb. 4.6 gezeigten Daten in Abb. 4.7 dargestellt sind. Die Streulängendichten sind hier relativ zur Streulängendichte des Lösemittels aufgetragen. Man erkennt aus der  $\Delta\rho(r)$ -Funktion, daß es sich im vorliegenden Fall um eine Kern/Schale-Struktur bezüglich der Elektronendichte handelt, bei welcher der Kern eine kleinere Streulängendichte, die Schale dagegen eine höhere Streulängendichte als das Lösemittel hat. Das positive bzw. negative Vorzeichen von  $\Delta\rho(r)$  bezeichnet somit relative Unterschiede in Bezug auf das Lösemittel. Aus Abb. 4.7 erkennt man, daß die Schale einen Radius von ungefähr 8 nm haben muß, wobei der totale Radius 14.5 nm beträgt.



**Abb. 4.6:** SAXS-Messungen für das reine  $B_{37-b-EO_{53}}$ . Die Linien sind die Analysen mit der Methode der indirekten Fouriertransformation (IFT). Das Inset zeigt die dazugehörige Paarabstandsverteilungsfunktion.

Da das Polymer leider nur in sehr kleinen Mengen vorlag, war es nicht möglich, weitere Untersuchungen durchzuführen.



**Abb. 4.7:** Streulängendichteverteilung der  $B_{37}$ - $b$ - $EO_{53}$ -Aggregate in Wasser aus der IFT-Analyse der SAXS-Daten.

### 4.1.5 Geometrische Betrachtungen

Über die Gleichung für das Volumen einer Kohlenwasserstoffkette von Tanford (Gleichung 2.2) konnte das Volumen einer Polymerkette  $B_{37}$ - $b$ - $EO_{53}$  abgeschätzt werden. Dazu wurde angenommen, daß die Sauerstoffatome in der Kette sich wie Kohlenstoffatome verhalten, und daß zwei Wassermoleküle an jedem Sauerstoffatom koordiniert sind. Aus diesen Überlegungen ergab sich für die Polymerketten ein Volumen von  $11.5 \text{ nm}^3$  ( $4.0 \text{ nm}^3$  für den B-Block und  $7.5 \text{ nm}^3$  für den EO-Block). Aus dem aus der Auswertung der SAXS-Daten resultierenden Radius  $R_{max} = 14.5 \text{ nm}$ , konnte ein Volumen pro Längeneinheit der Zylinderaggregate von  $660 \text{ nm}^3$  berechnet werden. Dies entspricht 57 Polymermolekülen pro Längeneinheit (1 nm). Aus der Oberfläche einer Längeneinheit des Zylinders konnte weiterhin der Kopfgruppenplatzbedarf eines Moleküls zu  $a_k = 1.6 \text{ nm}^2$  abgeschätzt werden. Bezieht man den Kopfgruppenplatzbedarf jedoch nicht auf die äußere Oberfläche der Mizelle, sondern auf die Oberfläche des hydrophoben Kerns, so ergibt sich ein Wert von  $a_k = 1.1 \text{ nm}^2$ . Aufgrund der durch die SAXS-Untersuchungen nahegelegten Schalenstruktur der Blockcopolymermizellen entspricht dieser zweite Wert eher der Definition des Kopfgruppenplatzbedarfes nach

Israelachvili (siehe Abb. 2.1.1). Im weiteren wird demnach nur diesen Wert für den Kopfgruppenplatzbedarf angegeben.

#### 4.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die oben diskutierten Ergebnisse konnte gezeigt werden, daß das Polymer  $B_{37-b-EO_{53}}$  in Wasser langgestreckte zylinderförmige Aggregate bildet, deren Länge sehr viel größer als deren Querschnitt ist. Die Länge der Aggregate konnte mittels einer Anpassung mit einem Formfaktor für wurmförmige Ketten von Koyama auf ca.  $15000 \pm 280$  nm abgeschätzt werden. Daß es sich um flexible Aggregate handelt, beweist der viel geringere Wert der Kuhn-Länge von  $210 \pm 7$  nm aus derselben Anpassung, sowie der Faktor  $\alpha = 1.67 \pm 0.05$ , der aus einer doppelt-logarithmischen Auftragung der SLS-Daten erhalten wurde. Aus AFM- und SAXS-Messungen wurde ein Aggregatquerschnitt von ca. 30 nm erhalten. Eine zusammenfassende Übersicht sämtlicher Ergebnisse dieses Abschnitts ist in Tabelle 4.1 gegeben.

**Tab. 4.1:** Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse verschiedener Analysemethoden für das reine Polymer  $B_{37-b-EO_{53}}$ .

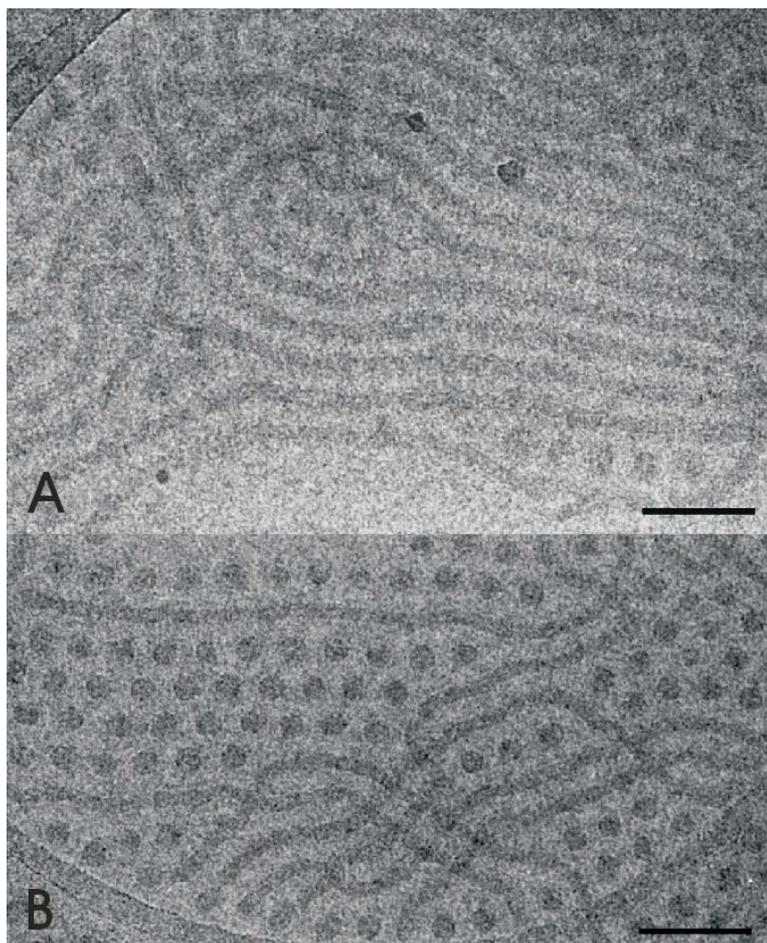
Methode	Auswertung	Ergebnis
AFM	Querschnitt	$d \approx 30$ nm
SLS	ZIMM-Diagramm	$R_g \geq 300$ nm
SLS	ZIMM-Diagramm	$M_m \leq 10^4$ g/mol
SLS	Formfaktor, Koyama	$L_c = 15700 \pm 280$ nm
SLS	Formfaktor, Koyama	$L_K = 210 \pm 7$ nm
SLS		$\alpha = 1.67 \pm 0.05$
DLS	KWW	$R_h = 77 \pm 2$ nm
$R_g$ (SLS)/ $R_h$ (DLS)	ZIMM-Diagramm	$\rho \geq 3.9$
SAXS	IFT	$R_{max} = 14.5$ nm
SAXS	IFT	$R_{Kern} = 8$ nm
Geom. Betr.	Kettenvolumen	$V = 11.5$ nm <sup>3</sup>
Geom. Betr.	Moleküle/Längeneinheit	57
Geom. Betr.	Kopfgruppenplatzbedarf	$a_k = 1.1$ nm <sup>2</sup>

## 4.2 $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$

### 4.2.1 Phänomenologische Betrachtungen und Mikroskopie

Abb. 4.8 zeigt zwei cryo-TEM-Aufnahmen einer wäßrigen Lösung mit 0.1 Gew.%  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$ . Beide Aufnahmen zeigen sowohl wurm- als auch kugelförmige Aggregate, unterscheiden sich jedoch stark im Mengenverhältnis der beiden Aggregatformen. Die wurmförmigen Mizellen sind parallel zueinander angeordnet und an Stellen, die nicht von den wurmförmigen Aggregaten ausgefüllt sind, findet man oft kugelförmige Mizellen. Diese sind ebenfalls systematisch nebeneinander geordnet und zwar wie Perlen an einer Schnur in schmalen Bereichen, oder in einer hexagonalen Anordnung an Stellen wo mehr Kugeln als Zylinder vorhanden sind. Ähnliche Anordnungen sind auch bei Zheng et al. beobachtet worden [12] und lassen sich durch den meniskusartigen Dickegradienten der Probe erklären, welcher durch die Probenpräparation entsteht. Die Aggregate werden von der dünnen Mitte der Probenfläche gegen die dickeren Ränder gezwungen. Dies führt dazu, daß die Mizellen sich regelmäßig anordnen. Man beobachtet auch einen konstanten Abstand zwischen zwei nebeneinander liegenden Mizellen.

Eine geometrische Betrachtung der Größenordnungen der Aggregate weist darauf hin, daß die dunklen Bereiche zu klein sind, um das ganze Polymer zu beinhalten. Daraus kann man schließen, daß die dunklen Bereiche nur den B-Blöcken (Kern der Mizelle) entsprechen und die helleren Zwischenbereiche den EO-Blöcken (Schale der Mizellen) zugeordnet werden können. Wenn man den Abstand zwischen den Zentren zweier nebeneinander liegender Teilchen als Durchmesser der gesamten Mizelle nimmt, und den Durchmesser des dunklen Teils als Kerndurchmesser, bekommt man einen totalen Durchmesser von 33.4 nm für die wurmförmigen Mizellen und 38.2 nm für die kugelförmigen Mizellen. Der Kernradius beträgt 12.1 nm für die wurmförmigen und 21.2 nm für die kugelförmigen Mizellen. Die Unsicherheit dieser Abschätzung ist kleiner als 10%. Cryo-TEM-Aufnahmen von Proben mit 0.2 Gew.% zeigen ein ähnliches Verhalten (siehe Abb. A.1 im Anhang A). Aufgrund der Ordnung, die durch die cryo-TEM-Probenpräparation entsteht, kann man nichts über die Verteilung von kugel- und wurmförmigen Aggregaten in der Lösung sagen, nur daß beide Formen offensichtlich miteinander koexistieren. Der Fund von wurmförmigen Mizellen stimmt mit Beobachtungen an einem ähnlichen Blockcopolymer,  $B_{56}$ - $b$ - $EO_{45}$  von Zheng et al. [12] überein. In einer anderen Arbeit untersuchten Won et al. [13] verschiedene Blockcopolymere in



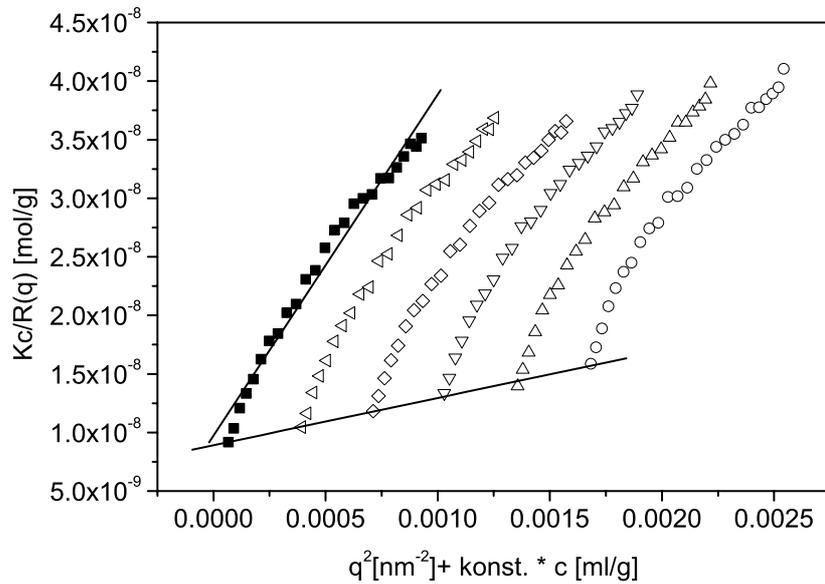
**Abb. 4.8:** Zwei cryo-TEM-Aufnahmen einer Lösung (0.1 Gew.%) des reinen Polymers  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ . Beide Aufnahmen zeigen eine Koexistenz von Kugeln und Zylindern. Aufnahme A zeigt einen Überschuß von zylindrischen Strukturen, dagegen überwiegen in Aufnahme B die kugelförmigen/sphärischen Aggregate. Der Balken entspricht einer Länge von 100 nm.

Abhängigkeit vom Blocklängenverhältnis und fanden Koexistenzbereiche von Kugeln und wurmförmigen Mizellen. Dies entspricht dem in dieser Arbeit für das Polymer  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  gefundenen Verhalten. Der Grund warum dieses Polymer nicht nur wurmförmige Mizellen, wie das in Abb. 4.1 gezeigte  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ , sondern auch kugelförmige Mizellen in der reinen Lösung bildet, liegt also wahrscheinlich an der etwas größeren Kopfgruppe, d. h. an dem etwas längeren  $EO$ -Teil des Polymeres  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  im Vergleich zu  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ . Für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  beträgt das Verhältnis der Monomereinheiten  $n_B/n_{EO} = 0.70$ , während es für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  nur 0.65 beträgt. Dies bevorzugt eine Kugelbildung bei  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und reicht aus, um die Koexistenz zwischen Kugeln und Zylindern zu erklären.

### 4.2.2 Statische Lichtstreuung

Die Streuintensität eines Partikeltyps nimmt mit der sechsten Potenz der Größe der Partikel zu. In der Analyse von dynamischen und statischen Lichtstreudaten führt dies dazu, daß die wurmförmigen Aggregate den wichtigsten Beitrag zur Streuintensität liefern und der Beitrag von den kugelförmigen Mizellen vernachlässigbar klein ist. Durch die cryo-TEM-Aufnahme in Abb. 4.8 kann man leicht schließen, daß der Trägheitsradius der wurmförmigen Aggregate mindestens zweimal so groß sein muß wie der Trägheitsradius der kugelförmigen Aggregate. Wenn man von der gleichen Anzahl der Partikel für beide Partikelformen ausgeht, ist die Streuintensität, die von den wurmförmigen Mizellen verursacht wird, 64 mal so groß wie die Streuintensität der kugelförmigen Aggregate. Daraus folgt, daß man die Streuung der kugelförmigen Aggregate in Koexistenz mit den wurmförmigen Aggregaten vernachlässigen kann. Die Analyse der statischen Lichtstreudaten ist auf der Grundlage dieser Annahme gemacht worden. Eine Konzentrationsreihe (0.02-0.2 Gew.%) des Polymers  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  in Wasser wurde in einem *ZIMM*-Diagramm analysiert (Abb. 4.9). Die auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve ist aufgrund der Größe der Partikel nicht linear [56]. Es ist deswegen schwierig, aus diesem Diagramm genaue Aussagen über den Trägheitsradius oder die Molmasse zu machen. Wenn man jedoch alle Punkte der auf  $c = 0$  extrapolierten Kurve durch eine Gerade approximiert, ergibt sich ein Trägheitsradius  $R_g = 95 \pm 3$  nm und eine molekulare Masse  $M_m = (1.03 \pm 0.05) \cdot 10^8$  g/mol. Diese Werte können jedoch nur als grobe Abschätzung angesehen werden. Wenn man nur die niedrigsten  $q$ -Werte in Betracht zieht, die annähernd eine gerade Linie bilden, würde man einen größeren Trägheitsradius bekommen ( $R_g \simeq 120$  nm).

Abb. 4.10 zeigt die extrapolierte Kurve für  $c = 0$  als  $P(q)$ -Funktion aufgetragen. Im selben Diagramm ist auch die Anpassung durch einen Formfaktor eines monodispersen und polydispersen Systems von wurmförmigen Ketten von Koyama gezeigt. Beide Modelle beschreiben die experimentellen Daten gut. Im forderen Bereich (bei kleinen  $q$ -Werten) beschreibt aber das polydisperse Modell die Steigung der experimentellen Daten besser als das monodisperse Modell. Durch die Anpassung mit dem polydispersen Modell bekommt man eine Gesamtlänge (Kontourlänge) der Aggregate von  $L_c = 612 \pm 4$  nm und eine Kuhn-Länge  $L_K = 251 \pm 7$  nm. Die Kuhn-Länge beträgt hier 41% der Gesamtlänge. Die Anpassung mit dem monodispersen Modell liefert dagegen eine Gesamtlänge  $L_c = 499 \pm 4$  nm und eine Kuhn-Länge  $L_K = 471 \pm 34$  nm, was unge-

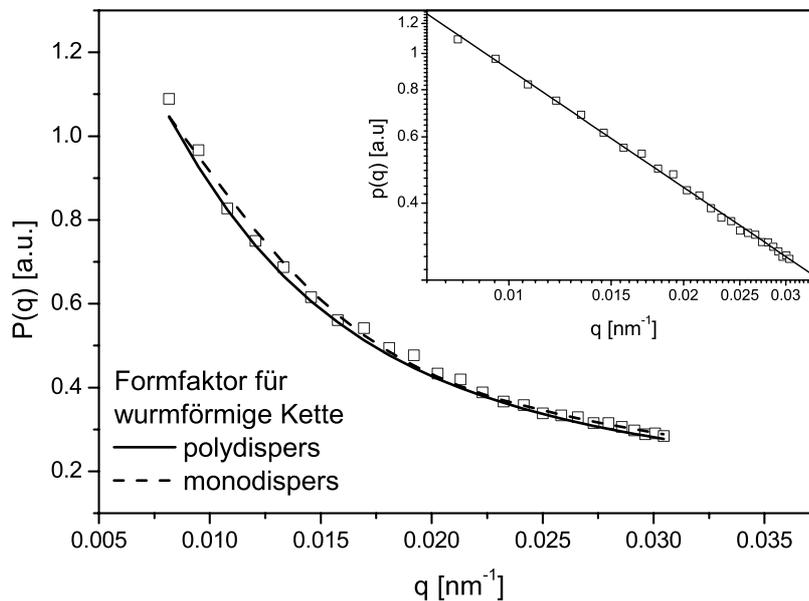


**Abb. 4.9:** ZIMM-Diagramm von konzentrationen- und winkelabhängigen Messungen der statischen Lichtstreuung für das reine Polymer  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$ .

fähr 94% der Gesamtlänge entspricht. Wenn man die Werte aus der Anpassung mit dem polydispersen Modell benutzt, ergibt sich daraus eine lineare Massendichte von  $(1.68 \pm 0.08) \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  Diblockcopolymermolekülen pro nm in den Aggregaten. Dies entspricht einer Aggregationszahl von  $(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$  und einer Anzahl von  $34 \pm 2$  Polymermoleküle pro nm. Das Inset zeigt eine doppelt-logarithmische Darstellung derselben experimentellen Daten. Die Linie stellt eine lineare Anpassung dar. Aus deren Steigung ergibt sich ein Streuexponenten  $\alpha$  von  $1.04 \pm 0.01$ . Dieser Wert ist sehr nahe an dem für Zylinder erwarteten Wert von 1. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, daß nur die wurmförmigen Aggregate zur Streuintensität beitragen. Für ein steifes Stäbchen ist der Trägheitsradius durch folgende Gleichung mit den Aggregat-Dimensionen verbunden [97]:

$$R_g^2 = \frac{L^2}{12} + \frac{R_{cs}^2}{2} \quad , \quad (4.1)$$

wobei  $L$  die Länge und  $R_{cs}$  der Querschnitt des Stäbchens ist. Für lange dünne Stäbchen ist der letzte Term viel kleiner als der erste und kann deswegen vernachlässigt werden. Wenn man die Länge benutzt, die die Formfaktor-Anpassung mit dem Modell



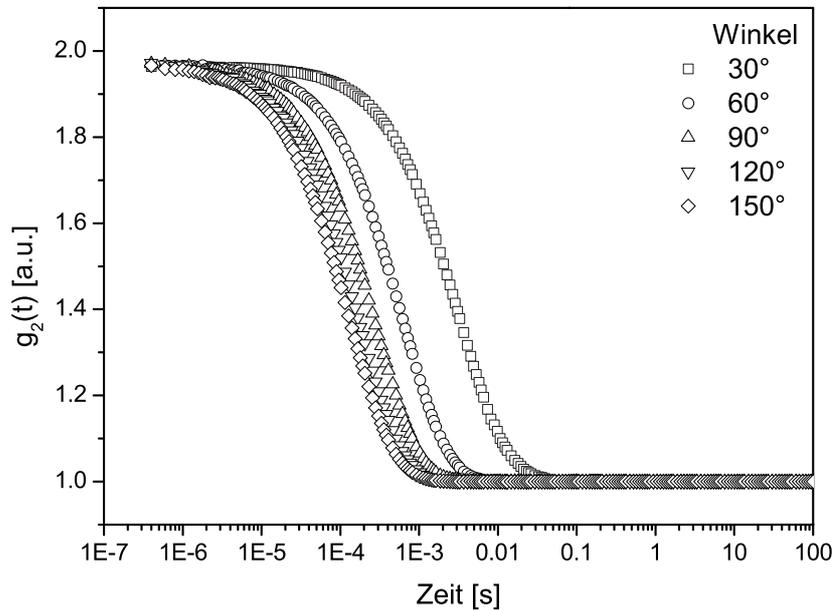
**Abb. 4.10:**  $P(q)$  für das reine Polymer  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  in Wasser, aus der statischen Lichtstreuung (ZIMM-Diagramm) resultierend. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit einem Formfaktor für wurmformige Ketten (polydispers und monodispers) nach Koyama. Das Inset zeigt eine doppelt-logarithmische Auftragung derselben Daten. Die Linie ist eine lineare Anpassung, deren Steigung  $-\alpha$  entspricht (Abschn. 2.2.2).

von Koyama geliefert hat (Abb. 4.10), ergibt sich aus Gleichung 4.1 ein Trägheitsradius  $R_g = 177$  nm.

### 4.2.3 Dynamische Lichtstreuung

Für wässrige Lösungen von  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  wurden bei neun verschiedenen Winkeln jeweils drei DLS-Messungen durchgeführt.

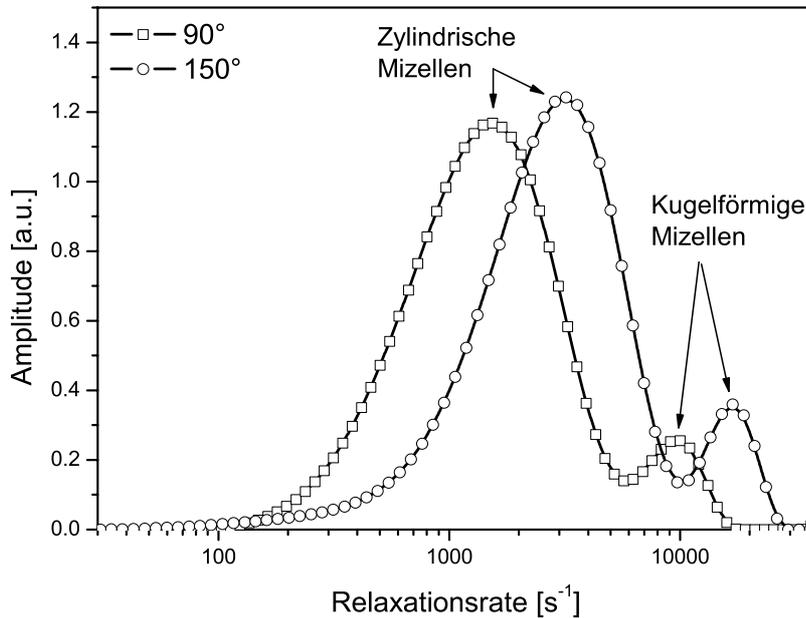
Die Intensitätszeitautokorrelationsfunktionen für einige Winkel sind in Abb. 4.11 dargestellt. Wertet man diese Ergebnisse mit dem Program CONTIN aus, ergibt sich daraus eine Relaxationsratenverteilung, wie sie in Abb. 4.12 für zwei Winkeln ( $90^\circ$  und  $150^\circ$ ) gezeigt ist. Bei allen Winkeln sind zwei ausgeprägte Moden zu sehen. Bei



**Abb. 4.11:** Experimentelle Intensitätszeitautokorrelationsfunktionen für das reine Polymersystem  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$ . Die dargestellten Daten sind eine Auswahl und zeigen die Winkel  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $150^\circ$ , bei der höchsten gemessenen Konzentration,  $c_{Polymer} = 0.2$  Gew.%.

einigen Messungen wurde noch eine dritte Mode bei sehr niedrigen Frequenzen beobachtet, die vermutlich durch Staub verursacht ist und somit ein Artefakt darstellt.

In Abb. 4.12 entspricht die Mode mit der größten Amplitude den wurmförmigen Mizellen, die aus einer großen Anzahl von  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$ -Molekülen bestehen. Die Mode mit der kleineren Amplitude bei etwas höheren Relaxationszeiten kann man den Kugelmizellen zuordnen. Diese Interpretation basiert auf der cryo-TEM-Aufnahme (Abb. 4.8), wo sowohl wurmförmige als auch kugelförmige Mizellen zu sehen sind. In Abb. 4.13 ist die mittlere Relaxationsrate der intensiven Mode (große, wurmförmige Aggregate) für verschiedene Konzentrationen als Funktion von  $q^2$  aufgetragen. Für jede Konzentration erhält man einen linearen Zusammenhang. Die Steigung der einzelnen Kurven gibt nach Gleichung 2.34 den Diffusionskoeffizienten  $D^T$ . Die so ermittelten Werte für  $D^T$  sind in Abb. 4.15 als Funktion der Konzentration dargestellt. Man sieht, daß  $D^T$  für diese Mode nicht von der Konzentration abhängt. Da Gleichung 2.34 eine stren-

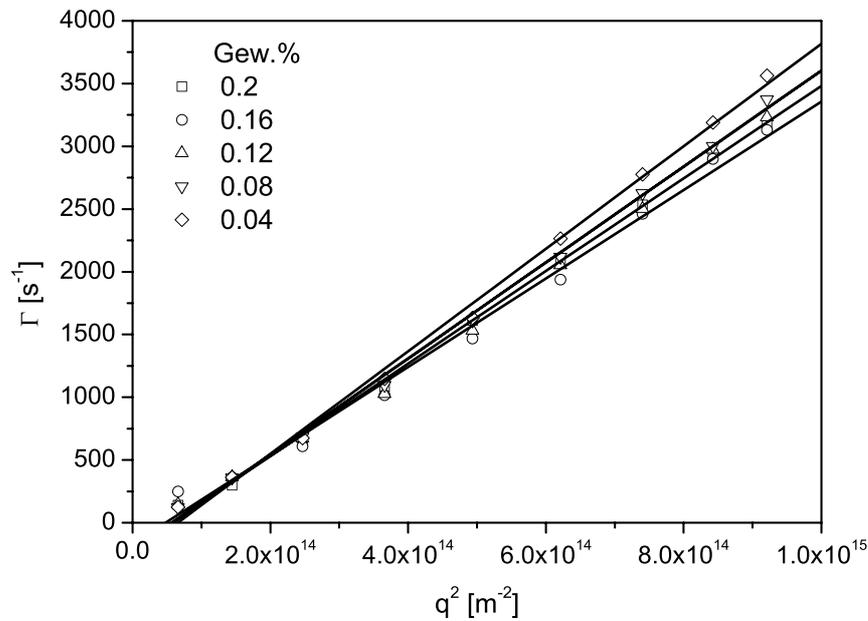


**Abb. 4.12:** Die typische Verteilung von Relaxationsraten ausgewertet mit CONTIN für das reine Polymersystem  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ . Die gezeigten Daten sind für die Winkel  $90^\circ$  und  $150^\circ$  bei der höchsten gemessenen Konzentration  $c_{\text{Polymer}} = 0.2$  Gew.%.

ge Proportionalität von  $\Gamma$  zu  $q^2$  vorhersagt, sollte der Achsenabschnitt für diffusive Vorgänge Null sein. Wie in Abb. 4.13 zu sehen ist, liefert die lineare Regression allerdings in allen Fällen eine leichte Abweichung von Null. Die Abweichungen ergeben sich durch die Größe und Form der Aggregate und können z.B. nicht aufgelösten Rotationsbeiträgen oder der Flexibilität der Aggregate zugeordnet werden. Im Rahmen der Fehlergrenzen sind die Abweichungen allerdings vernachlässigbar. Eine Extrapolation dieser Daten auf  $c = 0$  liefert einen Translationsdiffusionskoeffizienten  $D_0^T = (4.22 \pm 0.12) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Aus diesem Wert ergibt sich für die wurmförmigen Aggregate mittels der *STOKES-EINSTEIN*-Gleichung (Gl. 2.35) ein hydrodynamischer Radius von  $58.0 \pm 1.6 \text{ nm}$ . Ähnliche Werte werden in der Literatur für vergleichbare Blockcopolymere angegeben [12].

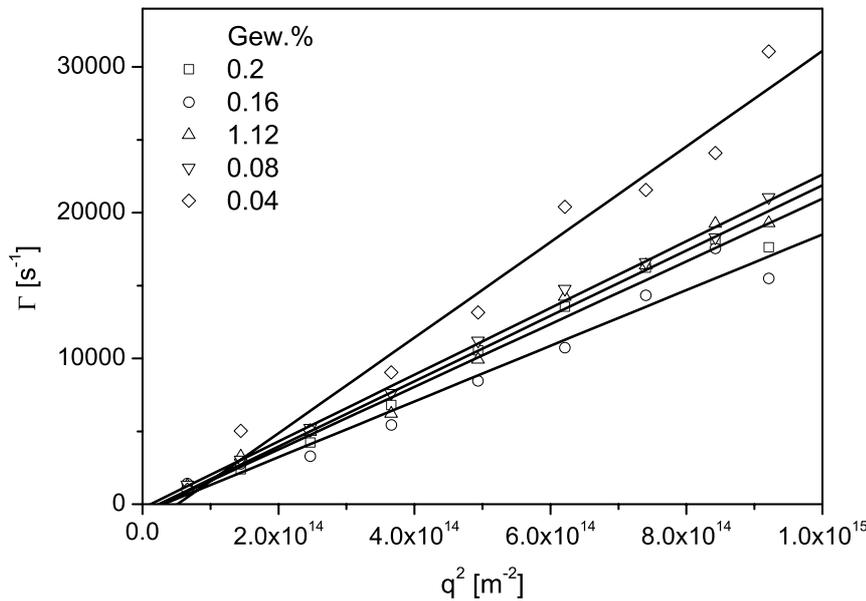
Abb. 4.14 zeigt eine Auftragung der Relaxationsraten der schnelleren Mode aus Abb. 4.12 (kugelförmige Mizellen) als Funktion von  $q^2$ . Auch diese Funktionen zei-

gen einen linearen Verlauf für alle Konzentrationen, was wiederum auf ein rein diffusives Verhalten hinweist. Diese Mode entspricht den auf der cryo-TEM-Aufnahme erkennbaren Kugelmizellen (Abb. 4.8).



**Abb. 4.13:**  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  für die erste Mode (zylinderförmige Mizellen) von Abb. 4.12 bei verschiedenen Konzentrationen von 0.02-0.2 Gew.%  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$ .

Wie in Abbildung 4.15 zu erkennen ist, zeigt der Translationsdiffusionskoeffizient für die schnelle Mode eine andere Konzentrationsabhängigkeit als die der langsameren Mode. Bei hohen Konzentrationen findet man keine Konzentrationsabhängigkeit, bei niedrigeren Konzentrationen jedoch steigt der Diffusionskoeffizient mit sinkender Konzentration kräftig an. Eine Extrapolation der Werte bei den niedrigsten Konzentrationen auf  $c = 0$  liefert einen Translationsdiffusionskoeffizienten von  $D_0^T = (4.59 \pm 0.44) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Wenn man alle Punkte benutzt und sie mit einer quadratischen Funktion anpasst, ergibt sich derselbe Wert für  $D_0^T \simeq 4.6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Mit diesem Wert für  $D_0^T$  liefert die *STOKES-EINSTEIN*-Beziehung (Gleichung 2.35) einen hydrodynamischen Radius  $R_h = 5.3 \pm 0.5 \text{ nm}$  für die kleinen Partikel. Bei der höchsten gemessenen Konzentration (0.2 Gew.%) bekommt man für dieselbe Mode einen hydrodynamischen

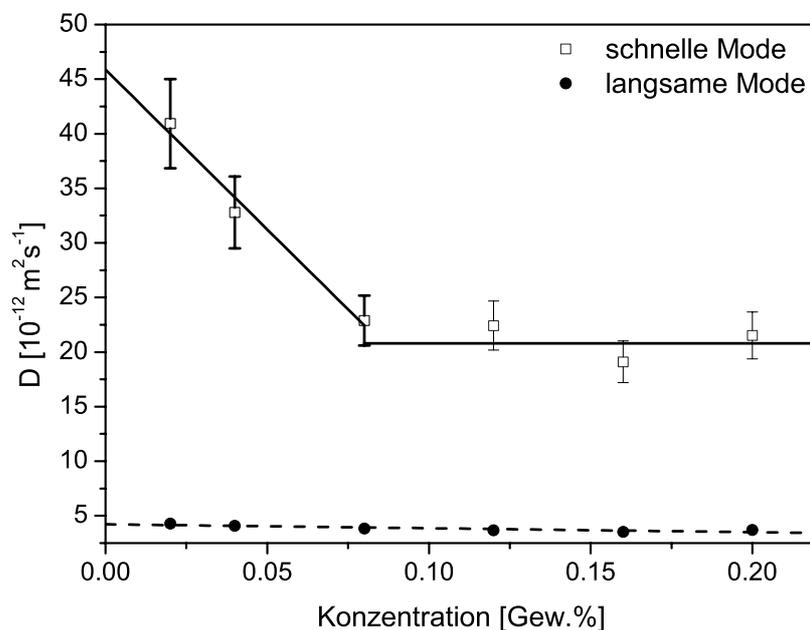


**Abb. 4.14:**  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  für die zweite Mode (kugelförmige Mizellen) von Abb. 4.12 bei verschiedenen Konzentrationen von 0.02 - 0.2 Gew.%  $B_{40-b-EO_{62}}$ .

Radius von 27 nm. Aufgrund der großen Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sollte die Größe der Kugeln, die auf der cryo-TEM-Aufnahme zu sehen sind (Durchmesser 38.2 nm), mit dem Radius bei der höchsten gemessenen Konzentration verglichen werden und nicht mit dem Radius für die auf  $c = 0$  extrapolierten Konzentration. Die Konzentration, die für die cryo-TEM-Aufnahme benutzt wurde war 0.1 Gew.%.

Einfache Modellberechnungen für stäbchenförmige Aggregate und prolate Ellipsoide führen zu Ergebnissen für den Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten, wie sie in Tabelle 4.2 gezeigt sind. Für diese Berechnungen wurde ein Radius von 14.8 nm benutzt (aus den SANS-Daten ermittelt, siehe Abschn. 4.2.4). Die Länge  $L$  wurde variiert um ein  $D^T = 4.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  zu erreichen. Das beste Ergebnis entsprach einer Länge von 435 nm.

Wenn man den Trägheitsradius aus der Berechnung durch die statische Lichtstreuung ( $R_g = 177 \text{ nm}$ ) und den hydrodynamischen Radius aus der dynamischen Lichtstreuung



**Abb. 4.15:** Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration für die erste und die zweite Mode aus der Auswertung mit CONTIN für das reine Polymer  $B_{40-b-EO_{62}}$ , wie sie sich aus den Steigungen in den Abb. 4.13 und 4.14 ergeben.

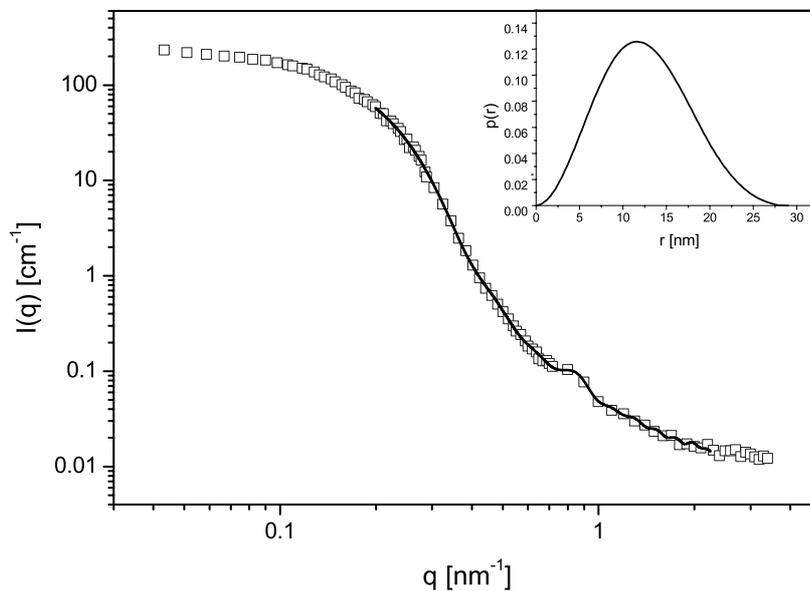
**Tab. 4.2:** Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten für steife Stäbchen und prolate Ellipsoide berechnet mit verschiedenen hydrodynamischen Modellen (siehe Text) für das reine Polymer  $B_{40-b-EO_{62}}$ .

Modell	$D^T$ [ $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$D^R$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
Garcia de la Torre	4.2	147
Broersma (Newman)	3.9	141
Broersma	3.9	141
Perrin	4.5	185

für die wurmförmigen Mizellen ( $R_h = 58 \text{ nm}$ ) benutzt, bekommt man ein Verhältnis  $\frac{R_g}{R_h} \simeq 3.1$ . Dies entspricht dem erwarteten Wert für langgestreckte, relativ steife Strukturen [22].

#### 4.2.4 Kleinwinkelstreuung

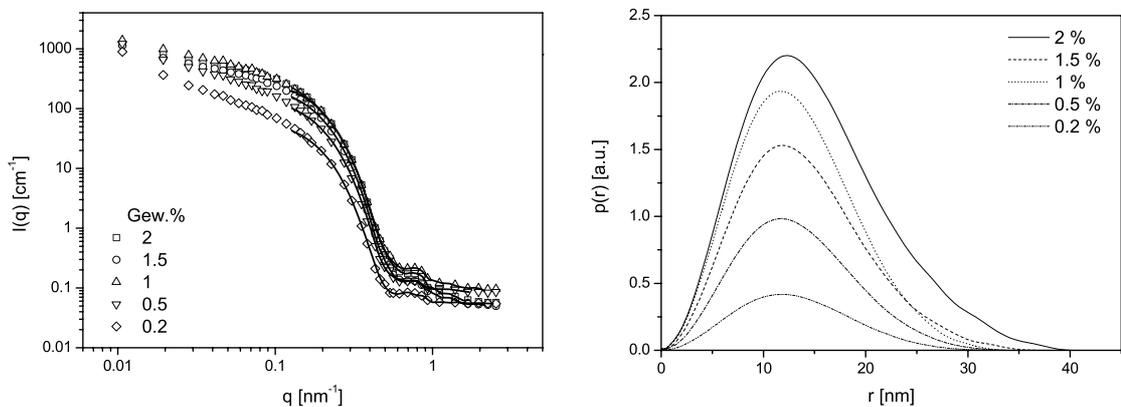
Abb. 4.16 zeigt eine SANS-Streukurve einer wässrigen Lösung von  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ . Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Analyse mit der IFT-Methode. Die aus dieser Analyse resultierende Paarabstandsverteilungsfunktion ist im Inset dargestellt. Aus dieser Analyse ergibt sich eine maximale Dimension der Aggregate von 29.5 nm. Im Abschn. 5.1.2 wird diese Streukurve mit den Streukurven für Polymer-Tensid-Mischsysteme verglichen und genauer analysiert.



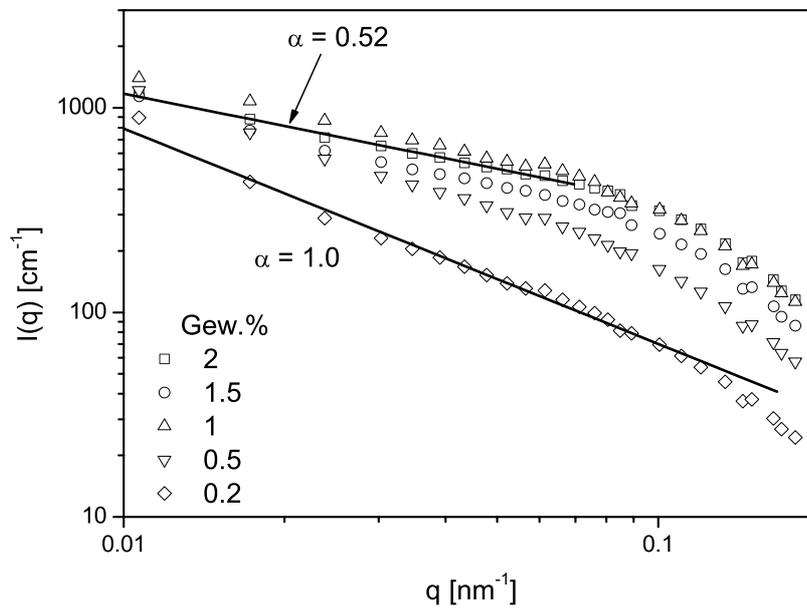
**Abb. 4.16:** SANS-Streukurve  $I(q)$  für das reine Polymer  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ . Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung nach der IFT-Methode. Das Inset zeigt die daraus resultierende Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$ .

Um den Einfluß des Struktur factors auf die Streukurven zu ermitteln, wurde eine Konzentrationsreihe des reinen Polymers mittels SANS untersucht (ILL, Grenoble, Mai 2003). Die Streukurven für fünf verschiedene Konzentrationen von 2 - 0.2 Gew.% Polymer sind in Abb. 4.17 (links) gezeigt. Die Streukurven bei den verschiedenen Konzentrationen unterscheiden sich auf dem ersten Blick nicht wesentlich voneinander, sie folgen alle demselben Verlauf mit einer schwachen negativen Steigung bei kleinen  $q$ -Werten. Im  $q$ -Bereich  $0.2 - 0.4 \text{ nm}^{-1}$  fallen sie stark ab und haben bei  $q \approx 0.4 \text{ nm}^{-1}$  ein Minimum. Abb. 4.18 zeigt einen Ausschnitt der Streukurven bei kleinen  $q$ -Werten.

Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ , wo  $\alpha$  die negative Steigung der geraden Linie in der doppelt-logarithmischen Auftragung darstellt. Bei der kleinsten Konzentration (0.2 Gew.%) ist  $\alpha = 1.04 \pm 0.01$ , was dem erwarteten Wert für stäbchenförmige Mizellen entspricht. Dagegen ergibt sich bei der höchsten Konzentration (2 Gew.%) ein Wert von  $\alpha = 0.52 \pm 0.01$ . Daraus kann man schließen, daß der Einfluß des Strukturfaktors, der bei der höchsten Konzentration sehr stark ist, bei der niedrigsten Konzentration keine Rolle mehr spielt. Es ist damit auch gezeigt, daß der Strukturfaktoreinfluß bei einer 2 Gew.-%igen Lösung des Polymers in Wasser dazu führt, daß der  $\alpha$ -Wert von dem erwarteten 1.0 für Stäbchen auf  $\alpha = 0.52 \pm 0.01$  reduziert wird. Aufgrund des großen Beitrages des Strukturfaktors zu den Streukurven, konnte die Methode der IFT erst bei  $q$ -Werten eingesetzt werden, bei denen der Strukturfaktor den Wert  $S(q) = 1$  erreicht. Die aus der IFT-Analyse resultierenden Ergebnisse sind zusammen mit den Streukurven in Abb. 4.17 (links) und die daraus resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$  in Abb. 4.17 (rechts) gezeigt. Die so ermittelte maximale Dimension der Aggregate variiert leicht mit der Konzentration, liegt aber innerhalb eines Fehlers von 10% im Bereich von 35 - 40 nm.



**Abb. 4.17:** Links: SANS-Streukurven  $I(q)$  für eine Konzentrationsreihe des reinen Polymers  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung nach der IFT-Methode. Rechts: Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$  aus der IFT-Analyse resultierend.



**Abb. 4.18:** Ein Ausschnitt der SANS-Streukurven  $I(q)$  für eine Konzentrationsreihe des reinen Polymers  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  (Abb. 4.17) bei kleinen  $q$ -Werten. Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ , wo  $\alpha$  die negative Steigung der Geraden in der doppelt-logarithmischen Auftragung ist.

#### 4.2.5 Geometrische Betrachtungen

Über die Beziehung für das Volumen einer Kohlenwasserstoffkette von Tanford (Gleichung 2.2) konnte das Volumen einer Kette des Polymers  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  abgeschätzt werden, wobei sich ein Wert von  $V = 13.1 \text{ nm}^3$  ergab ( $4.3 \text{ nm}^3$  für den B-Block,  $8.8 \text{ nm}^3$  für den EO-Block). Dabei wurde wieder angenommen, daß die Sauerstoffatome in der Kette wie Kohlenstoffatome bei der Berechnung behandelt werden können, und daß zwei Wassermoleküle an jedem Sauerstoffatom der Kette koordiniert sind. Aus dem Radius  $R_{max} = 14.75 \text{ nm}$  aus der Analyse der SANS-Daten ergibt sich ein Volumen pro Längeneinheit der Kette von  $680 \text{ nm}^3$ . Aus dieser Abschätzung ergibt sich ein Wert von 52 Polymermolekülen pro Längeneinheit der Kette, was etwas höher ist als der aus der Analyse der statischen Lichtstreuung berechnete Wert von  $34 \pm 2$  Moleküle pro Kettenlängeneinheit. Aus der Oberfläche einer Längeneinheit eines Zylinders konnte weiterhin ein Kopfgruppenplatzbedarf  $a_k = 1.0 \text{ nm}^2$  berechnet werden.

### 4.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die oben vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß in Lösungen des Polymers  $B_{40-b-EO_{62}}$  in Wasser zylinderförmige und kugelförmige Mizellen miteinander koexistieren. Es ist allerdings nicht möglich das zahlenmäßige Verhältnis von kugelförmigen und zylinderförmigen Strukturen zu bestimmen. Die DLS-Daten weisen darauf hin, daß ca. 5-6 % der gestreuten Intensität von den sphärischen Aggregaten stammt. Cryo-TEM liefert 38 nm für den Radius der sphärischen Aggregate. Diesem Ergebnis liegt aber ein System aus gequollenen, geordneten Aggregaten zugrunde (dichteste Packung). Der erhaltene Querschnittsradius der langgestreckten Aggregate ist mit 33.4 nm etwas kleiner als jener der Kugeln. Eine Anpassung mit einem Formfaktor für polydisperse wurmförmige Ketten lieferte eine Länge von ca. 610 nm. Die Kuhn-Länge beträgt ca. 250 nm, welches auf relativ steife Aggregate hinweist. Eine lineare Anpassung der Daten in einer doppelt-logarithmischen Auftragung lieferte bei der niedrigsten gemessenen Konzentration  $\alpha = 1.04$ , d. h. einen Wert sehr nah an dem für Zylinder erwarteten Wert ( $\alpha = 1$ ). Nimmt man den aus Gleichung 4.1 ermittelten Wert für den Trägheitradius  $R_g$  und den aus der dynamischen Lichtstreuung resultierenden Wert für den hydrodynamischen Radius  $R_h$ , ergibt sich ein Verhältnis  $R_g/R_h = \rho = 3.1$ , welches ebenfalls auf steife zylinderförmige Aggregate hinweist.

Tab. 4.3: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse verschiedener Analysemethoden für das reine Polymer  $B_{10}$ - $b$ -EO $_{62}$ .

Methode	Auswertung	kugelförmige Mizellen	wurmförmige Mizellen
Cryo-TEM		$d_{rot} = 38.2 \text{ nm}$	$d_{rot} = 33.4 \text{ nm}$
Cryo-TEM		$d_{Kern} = 21.2 \text{ nm}$	$d_{Kern} = 12.1 \text{ nm}$
SLS	ZIMM-Diagramm		$R_g = 95 \pm 3 \text{ nm}$
SLS	ZIMM-Diagramm		$M_m = (1.03 \pm 0.05) \cdot 10^8 \text{ g/mol}$
SLS	Formfaktor, Koyama (polyd.)		$L_c = 612 \pm 4 \text{ nm}$
SLS	Formfaktor, Koyama (polyd.)		$L_K = 251 \pm 7 \text{ nm}$
SLS	Aggregationszahl		$N_{Agg} = 2.1 \pm 0.1 \cdot 10^4$
SLS	Mol./Längeneinheit		$34 \pm 2 \text{ nm}^{-1}$
SLS	Formfaktor, Koyama (monod.)		$L_c = 499 \pm 4 \text{ nm}$
SLS	Formfaktor, Koyama (monod.)		$L_K = 471 \pm 34 \text{ nm}$
SLS			$\alpha = 1.04 \pm 0.01$
Gleichung 4.1			$R_g = 177 \text{ nm}$
DLS	CONTIN ( $c=0$ )	$D^T = (4.59 \pm 0.44) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$D^T = (4.22 \pm 0.12) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
DLS	CONTIN ( $c=0$ )	$R_h = 5.3 \pm 0.5 \text{ nm}$	$R_h = 58.0 \pm 1.6 \text{ nm}$
DLS	CONTIN ( $c_{max}$ )	$R_h = 27 \text{ nm}$	
Garcia de la Torre			$L = 435 \text{ nm}$
SANS	IFT		$D_{max} = 29.5 \text{ nm}$
$R_g$ (Gl. 4.1)/ $R_h$ (DLS)			$\rho = 3.1$
Geom. Betr.	Kettenvolumen		$V = 13.1 \text{ nm}^3$
Geom. Betr.	Moleküle/Längeneinheit		$52 \text{ nm}^{-1}$
Geom. Betr.	Kopfguppenplatzbedarf		$a_k = 1.0 \text{ nm}^2$

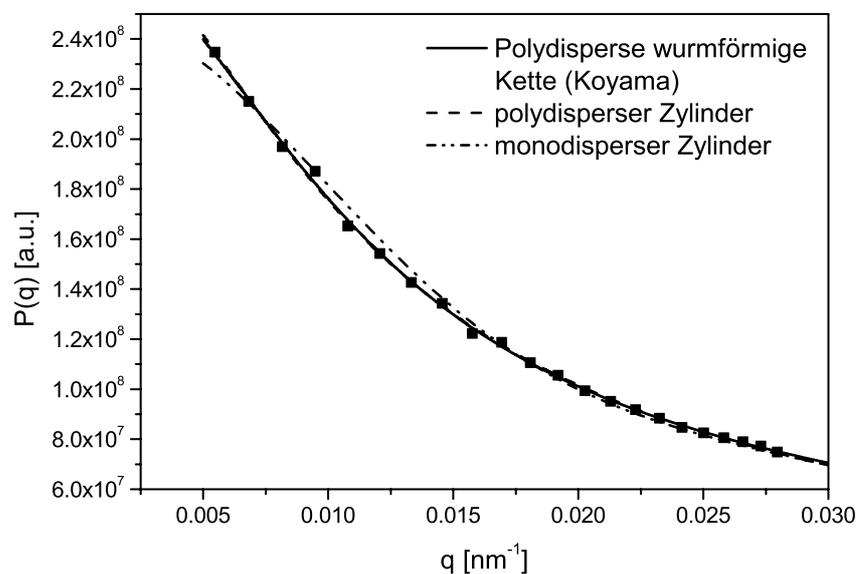
## 4.3 $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$

### 4.3.1 Allgemeines

Wässrige Lösungen des Polymers  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  (auch PB14 genannt) wurden bereits von Förster et al. untersucht [4, 25]. Dabei wurden zylinderförmige Aggregate bei Konzentrationen kleiner als 0.3 Gew.% beobachtet. Die genauen Dimensionen der Aggregate wurden jedoch nicht bestimmt.

### 4.3.2 Statische Lichtstreuung

Mittels statischer Lichtstreuung wurde eine Probe mit 0.02 Gew.% Polymer vermessen. Weil bei niedriger Konzentration aufgenommen, kann man diese experimentelle Kurve approximierend als auf  $c = 0$  extrapolierte Werte für  $P(q)$  einsetzen.



**Abb. 4.19:** Experimentelle Werte für  $P(q)$  aus der statischen Lichtstreuung für das reine Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in Wasser. Die Linien sind Anpassungen mit drei verschiedenen Formfaktoren, und zwar für monodisperse Zylinder, polydisperser Zylinder und polydisperse wurmförmige Ketten.

Die experimentelle  $P(q)$ -Kurve ist in Abb. 4.19 gezeigt. Die Daten wurden mittels drei verschiedener Formfaktoren (monodisperser Zylinder, polydisperser Zylinder und wurmförmige Kette) angepasst. Wie man aus der Auftragung erkennen kann, liefern die Anpassungen mit den Formfaktoren für eine polydisperse wurmförmige Kette nach Koyama und für einen polydispersen Zylinder gute Beschreibungen der experimentellen Daten. Der Formfaktor für polydisperse Ketten von Koyama entspricht semiflexiblen Ketten, in dem Formfaktor für polydisperse Zylinder ist dagegen keine Flexibilität berücksichtigt. Trotz dieses Unterschiedes liefern beide ähnlich zufriedenstellende Ergebnisse. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 4.4 gezeigt. Wie man hier sehen kann, liefern die Anpassungen Längen von  $363 \pm 2$  nm (Koyama), bzw.  $389 \pm 2$  nm (polydisperser Zylinder). Zusätzlich kann man sehen, daß die Anpassung nach dem Modell von Koyama eine Kuhn-Länge von  $339 \pm 10$  nm liefert, was nach diesem Modell 93% der gesamten Länge des Aggregates entspricht. Dieses Ergebnis erklärt, wieso das nicht-flexible Modell eines polydispersen Zylinders eine ebenso gute Anpassung liefert. Eine wurmförmige Mizelle, deren Kuhn-Länge annähernd die gleiche Länge hat wie die Gesamtlänge des Moleküls, hat praktisch keine Flexibilität und ist als annähernd steif zu betrachten. Im Formfaktor für wurmförmige Ketten nach Koyama wird mit einer *GAUSS*-förmigen Polydispersitätsverteilung der Aggregatlänge gerechnet. Für den Formfaktor polydisperser Zylinder dagegen wird für die Länge eine *SCHULZ-ZIMM*-Polydispersität angenommen. Für den Durchmesser der Zylinder wird keine Polydispersität eingesetzt. Die Polydispersität nach *SCHULZ-ZIMM* wurde in den Polydispersitätsindex  $M_w/M_n$  umgerechnet. Beide Modelle lieferten eine relativ hohe Polydispersität. Die Polydispersität nach dem Modell von *SCHULZ-ZIMM* (1.8) liegt im erwarteten Bereich für Ketten mit einer sehr hohen Polydispersität. Der Polydispersitätswert nach *GAUSS* (3.9) liegt dagegen unerwartet hoch. Höchst wahrscheinlich beschreibt das unsymmetrische *SCHULZ-ZIMM*-Modell die Polydispersität der Aggregate besser als eine *GAUSS*-Verteilung. Wenn das symmetrische *GAUSS*-Modell auf ein unsymmetrisch verteiltes System angewendet wird, hat das zur Folge, daß die *GAUSS*-Verteilung sehr breit wird und so eine unnatürlich hohe Polydispersität liefert. Zum Vergleich ist in Abb. 4.19 auch eine Anpassung mit einem Formfaktor für steife Stäbchen gezeigt. Wie man erkennen kann, ist es mit diesem Modell nicht möglich, eine ähnlich befriedigende Anpassung der experimentellen Daten wie mit den anderen Modellen zu erreichen. Der Formfaktor dieses Modells berücksichtigt keine Flexibilität und auch keine Polydispersität. Obwohl die Ergebnisse hiermit nicht sehr

gut angepasst werden konnten, ergibt sich für die Länge ein ähnlicher Wert ( $357 \pm 3$  nm) wie für die beiden besseren Modelle.

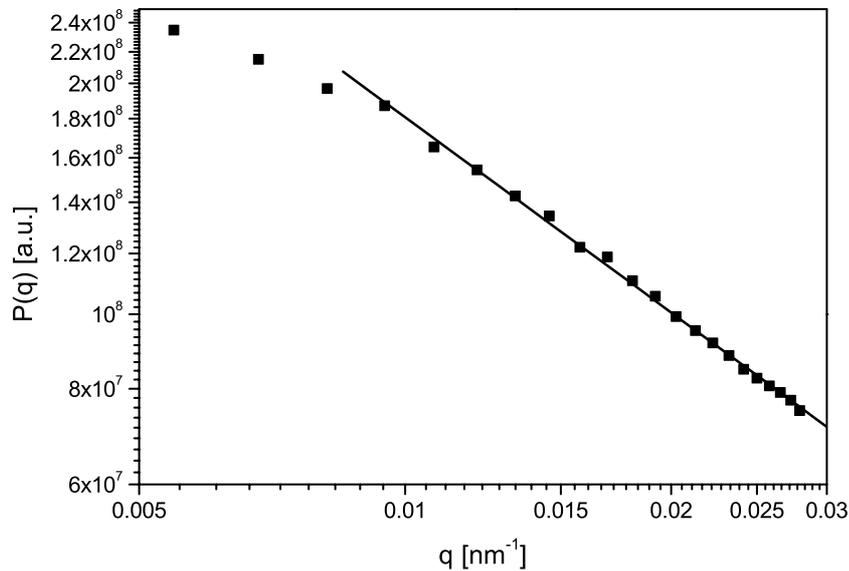
**Tab. 4.4:** Ergebnisse für Längen und Polydispersität für das reine Polymersystem  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in Wasser nach der Anpassung mit verschiedenen Formfaktoren.

Modell	Querschnittsradius [nm]	Länge [nm]	Kuhn-Länge [nm]	Polydispersität $M_w/M_n$
Wurmf. Kette (Koyama)	-	$363 \pm 2$	$339 \pm 10$	3.9
Polydispenser Zylinder	$10.2 \pm 2.4$	$389 \pm 2$	-	1.8
Stäbchen (monodispers)	-	$357 \pm 3$	-	-

Mit Hilfe der verschiedenen Modelle des Formfaktors konnte also gezeigt werden, daß die Daten ebenso gut mit einem Formfaktor für nicht-flexible Zylinder wie mit einem Formfaktor für flexible wurmförmige Ketten angepasst werden können. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit der Analyse der DLS-Daten mittels der Theorie von Pecora, welche für steife Stäbchen gilt (siehe unten). Die experimentellen Daten der statischen Lichtstreuung sind in Abb. 4.20 in einer doppelt-logarithmischen Auftragung dargestellt und mit einer linearen Funktion angepasst, deren Steigung der Größe  $-\alpha$  aus Gleichung 2.15 entspricht. Aus Abb. 4.20 ergibt sich  $\alpha = 0.85 \pm 0.01$ , was relativ nahe an dem Wert für starre Stäbchen ( $\alpha = 1$ ) liegt. Für Kugeln würde man  $\alpha = 0$  erwarten [62]. Die Abweichung von  $\alpha = 1$  könnte in diesem Fall an einer gewissen Beweglichkeit der langgestreckten Ketten liegen. Die ersten Punkte in Abb. 4.20 bei kleinen  $q$ -Werten weichen von dem linearen Zusammenhang ab. Dies ist vermutlich auf experimentelle Artefakte zurückzuführen, wie im Falle von  $B_{37}$ - $b$ - $EO_{53}$  beschrieben (Abschn. 4.1.2).

### 4.3.3 Dynamische Lichtstreuung

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung wurden wieder mit dem Program CONTIN ausgewertet. Dabei wurde bei allen Polymerkonzentrationen nur eine signifikante Mode gefunden. Eine Auftragung von  $\Gamma$  gegen  $q^2$  ergab für alle Konzentrationen einen linearen Zusammenhang mit einem Achsenabschnitt annähernd gleich 0 (Abb. A.2



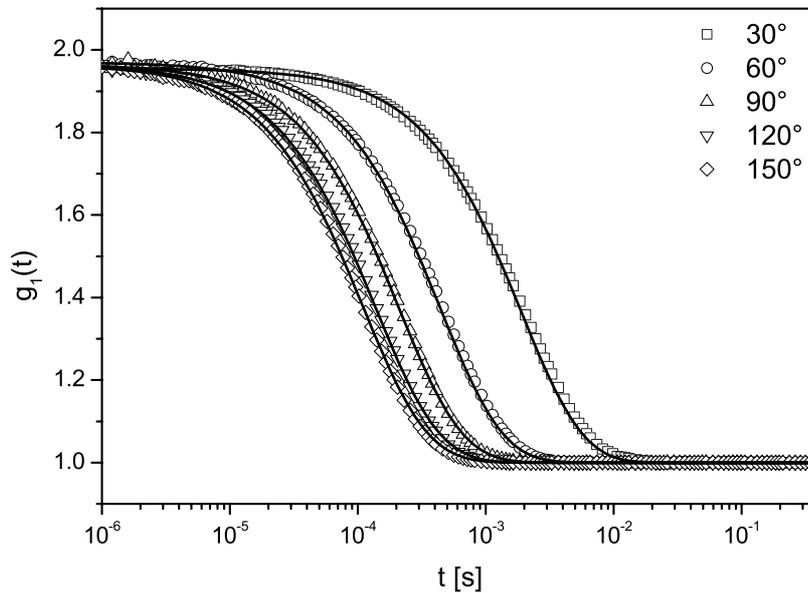
**Abb. 4.20:** Experimentelle Werte für  $P(q)$  aus der statischen Lichtstreuung für das reine Polymer  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  in Wasser in einer doppelt-logarithmischen Auftragung. Die Linie ist eine lineare Anpassung mit der Steigung  $-\alpha$ , mit  $\alpha = 0.85 \pm 0.01$ .

im Anhang A). Es handelt sich dementsprechend um eine rein translatorisch-diffusive Mode, d. h. die Beiträge der rotatorischen Bewegung sind in diesem Fall so klein, daß die Mode davon nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Amplituden bei drei verschiedenen Winkeln, sowie die daraus resultierenden  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  sind für die höchste gemessene Konzentration in Abb. A.2 im Anhang A gezeigt. Aus der Steigung dieser Geraden erhält man den Translationsdiffusionskoeffizienten  $D^T$ , der in Abb. A.3 als Funktion der Konzentration aufgetragen ist. Die durchgezogene Linie in Abb. A.3 ist eine lineare Anpassung. Die kleine negative Steigung dieser Anpassung könnte ein Hinweis darauf sein, daß es attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gibt. Die gestrichelte Linie entspricht dem Mittelwert für  $D^T$  bei allen Konzentrationen. Wie man erkennen kann, ist auch diese Linie innerhalb der Fehlerbalken. Wenn man den Durchschnittswert für  $D^T$  benutzt, um über die *STOKES-EINSTEIN*-Gleichung (Gl. 2.35) den hydrodynamischen Radius zu berechnen, bekommt man ein  $R_h = 49.5 \pm 0.5$  nm.

In Abb. 4.21 ist die experimentelle Intensitätszeitautokorrelationsfunktion  $g_2(t)$  für eine Lösung von 0.2 Gew.%  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in Wasser bei fünf verschiedenen Winkeln gezeigt. Mit dem Modell von Pecora, war es möglich die theoretischen Korrelationsfunktionen für dieselben Winkel zu berechnen. Die Polydispersität wurde auf 1 festgelegt, welche nach dem Polydispersitätsmodell von *SCHULZ-ZIMM* die höchst mögliche Polydispersität bedeutet. Wie man aus Abb. 4.21 sehen kann, liefert diese Anpassung eine Winkelabhängigkeit, die sehr gut mit der experimentellen Abhängigkeit übereinstimmt. Die Anpassung wurde bereits im Abschn. 2.3.4 beschrieben. Weil nach diesem Verfahren mehrere mögliche Kombinationen zufriedenstellende Ergebnisse liefern können, wurde der Wert der Fehlerquadratsumme  $\chi^2$  aus der Anpassung als Funktion vom Radius aufgetragen (Abb. A.4 im Anhang A). Diese Kurve zeigt ein klares Minimum für einen Radius von 14 nm. Folglich wurde die Anpassung bei diesem Radius und die korrespondierende Länge 340 nm für die weitere Auswertung übernommen. Diese Anpassung ist in Abb. 4.21 zusammen mit den experimentellen Korrelationsfunktionen gezeigt.

Wenn man weiterhin annimmt, daß die Aggregate tatsächlich die Form von Stäbchen haben, kann man sowohl den Translations-, als auch den Rotationsdiffusionskoeffizienten mittels verschiedener Modelle berechnen. Es wurde eine Länge der Aggregate von 340 nm und einen Radius von 14 nm angenommen, wie aus der Anpassung nach dem Modell von Pecora resultierend. Das Modell von Garcia de la Torre liefert dann einen Translationsdiffusionskoeffizienten von  $4 \cdot 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert von  $D^T$  aus der dynamischen Lichtstreuung überein, wenn man den Diffusionskoeffizienten bei einem Winkel von 30 grad berechnet. Bei diesem Winkel ist der Anteil der Rotation am kleinsten, so daß dieser experimentelle Wert dem Translationsdiffusionskoeffizienten der Aggregate am ehesten entspricht. Die Ergebnisse aus den Modellberechnungen für die Modelle von Garcia de la Torre, Broersma und Perrin sind in Tabelle 4.5 gezeigt.

Der lineare Zusammenhang von  $\Gamma$  und  $q^2$  (Abb. A.2, rechts) deutet darauf hin, daß der Beitrag der Rotationsdiffusion vernachlässigbar klein ist. Dies würde eine Anpassung nach dem Pecora-Modell im Prinzip überflüssig machen, da es sich in dem Falle nur um den ersten Beitrag zum gesamten intermediären Strukturfaktor handeln würde. Die Modellberechnungen in Tabelle 4.5 liefern neben  $D^T$  auch einen Wert für  $D^R$ . Der Beitrag für die Rotationsdiffusion ist aber deutlich kleiner als der Beitrag der Translationsdiffusion, welches eine Erklärung dafür ist, daß man einen linearen Zusammenhang



**Abb. 4.21:** Korrelationsfunktionen für eine Lösung des reinen Polymers  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in Wasser bei verschiedenen Winkeln mit einer Anpassung nach Pecora. Die Anpassung erfolgte simultan mit einem Parametersatz für vier der fünf Winkel. Der letzte Winkel wurde mit den daraus resultierenden Parametern nachgerechnet.

zwischen  $\Gamma$  und  $q^2$  findet und gleichzeitig eine Anpassung mit dem Modell von Pecora durchgeführt werden kann. Im Modell von Pecora wird die Rotationsdiffusion im ersten Beitrag nicht berücksichtigt, in jedem weiteren Beitrag nimmt der Anteil jedoch zu. Falls nur zwei Beiträge zur gesamten Streuintensität berücksichtigt werden, ist der Anteil der Rotationsdiffusion an der gesamten Dynamik folglich relativ klein.

#### 4.3.4 Kleinwinkelstreuung

Experimentelle Werte aus der Neutronenkleinwinkelstreuung (gemessen am ILL in Grenoble, Frankreich) wurde mittels der IFT-Methode ausgewertet. Das Ergebnis ist zusammen mit den experimentellen Daten in Abb. 4.22 (links) gezeigt. Abb. 4.22 (rechts) zeigt die daraus resultierende Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$ . In Verbindung zweier Meßreihen mit zwei verschiedenen Tensiden wurden zwei weitere Proben derselben Konzentration am HMI in Berlin und am LLB in Saclay, Frankreich ge-

**Tab. 4.5:**  $D^T$  und  $D^R$  für das reine Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in Wasser nach verschiedenen hydrodynamischen Modellen für eine Länge von 340 nm und einen Radius von 14 nm.

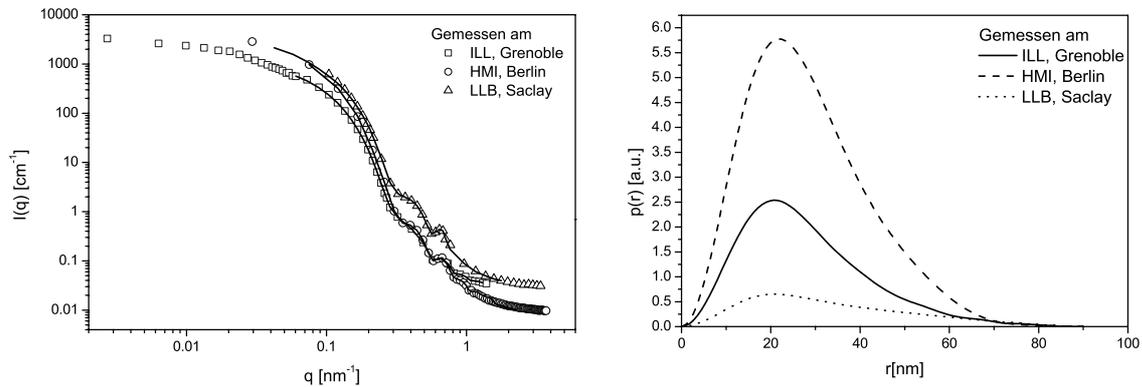
Modell	$D^T$ [ $10^{-12}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$D^R$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
Garcia de la Torre	4.12	214
Broersma (Newman)	3.56	197
Broersma	3.55	197
Perrin	4.54	296

messen. Die Proben wurden für die verschiedenen Messungen jeweils neu eingewogen. Alle drei Messungen des reinen Polymers sind zusammen in Abb. 4.22 (links) dargestellt. Wie man erkennen kann unterscheiden sich die Kurven ein wenig voneinander in der Intensität, die Minima sind aber in allen Fällen an derselben Stelle. Kleine Unterschiede in den eingewogenen Konzentrationen könnten bei den geringen Probenmengen der Grund für die Intensitätsunterschiede sein. Rechts sind die aus der IFT-Analyse entstandenen Paarabstandsverteilungsfunktionen dargestellt. Hier erkennt man die Intensitätsunterschiede noch deutlicher. Entscheidend ist aber, daß die Auswertung in allen drei Fällen die maximale Dimension von 90 nm lieferte. Aus der Lage der Minima konnte zusätzlich der Querschnittsradius der Aggregate zu 15 nm bestimmt werden (nicht gezeigt).

Die am HMI gemessene Kurve ist im Abschnitt 5.2.2 zusammen mit einer Meßreihe des Mischsystems  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und  $SDS$  noch mal gezeigt und diskutiert. Die am LLB in Saclay, Frankreich gemessene Kurve ist im Abschnitt 5.1.3 zusammen mit einer Meßreihe des Mischsystems  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und  $C_{12}TAB$  aufgetragen und wird in diesem Abschnitt nochmal diskutiert.

### 4.3.5 Geometrische Betrachtungen

Aus der Tanford-Gleichung für das Volumen einer Kohlenwasserstoffkette (Gleichung 2.2) wurde  $V = 35.3 \text{ nm}^3$  abgeschätzt ( $13.5 \text{ nm}^3$  für den B-Block und  $21.8 \text{ nm}^3$  für den EO-Block). Es wurde dabei, wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten 4.1.5 und 4.2.5 angenommen, daß die Sauerstoffatome in der Kette bei der Berechnung sich



**Abb. 4.22:** SANS für drei verschiedene Proben derselben Konzentration von  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  (2 Gew.%) in  $D_2O$ , gemessen am Institut Laue-Langevin (ILL) (Grenoble), Hahn-Meitner Institut (HMI) (Berlin) und Laboratoire Leon Brillouin (LLB) (Saclay). Links: Streuintensität  $I(q)$ . Die Punkte sind die experimentellen Werte. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse aus der Analyse mittels der IFT-Methode. Rechts: Die aus der IFT-Analyse resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen. In allen drei Fällen wurde eine maximale Dimension von 90 nm berechnet.

wie Kohlenstoffatome behandeln lassen, und daß zwei Wassermoleküle an jedem Sauerstoffatom koordiniert sind. Aus der Auswertung der SANS-Daten wurde  $R_{max} = 45$  nm bestimmt. Mit diesem Wert als Ausgangspunkt konnte ein Volumen einer Längeneinheit der Kette  $V = 6360 \text{ nm}^3$  abgeschätzt werden. Daraus konnte eine Anzahl von 180 Polymermolekülen pro Längeneinheit  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  berechnet werden. Dies ist um mehr als einen Faktor drei größer als die gefundene Anzahl der Polymermoleküle bei den kürzeren Blockcopolymeren  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  (Abschn. 4.1.5) und  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  (Abschn. 4.2.5). Aufgrund des viel größeren Radius (45 nm im Vergleich zu 14.5 nm und 14.8 nm für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  bzw.  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ ) ist der Kopfgruppenplatzbedarf eines Moleküls des Polymers  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  aber annähernd gleich dem der beiden kürzeren Polymere, nämlich  $0.97 \text{ nm}^2$  (Vergleich 1.1 für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  und 1.0 für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$ ). Die viel größere Aggregationszahl pro Längeneinheit für dieses Polymer im Vergleich zu den beiden kürzeren läßt sich somit durch die größeren Dimensionen erklären. Die Moleküle in den Aggregaten sind nicht dichter gepackt als in den anderen Systemen. Alexandridis und Mitarbeiter [98] berechneten den Kopfgruppenplatzbedarf für einige  $PEO\text{-}PPO\text{-}PEO$  Triblockcopolymeren an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Sie fanden,

daß der Kopfgruppenplatzbedarf in der Größenordnung von  $0.5 - 1.5 \text{ nm}^2$  war, abhängig von der Länge des löslichen  $EO$ -Blocks. Ein Kopfgruppenplatzbedarf von  $0.97 \text{ nm}^2$  stimmt hiermit sehr gut überein.

### 4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

In den obigen Abschnitten konnte gezeigt werden, daß das Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in Lösung lange zylinderförmige und relativ steife Aggregate bildet. Durch die Anpassung der Daten aus der statischen Lichtstreuung mit verschiedenen Formfaktoren konnte die Länge der Zylinder zu  $360 - 380 \text{ nm}$  bestimmt werden. Durch die Anpassung mit dem Formfaktor für wurmförmige Ketten nach Koyama wurde auch eine Kuhn-Länge von ca.  $340 \text{ nm}$  bestimmt. Aus der Analyse der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung mittels CONTIN wurde ein hydrodynamischer Radius von ca.  $50 \text{ nm}$  bestimmt. Die Methode von Pecora lieferte eine Länge von  $340 \pm 30 \text{ nm}$  und einen Radius von  $14 \text{ nm}$ , welcher auch durch Berechnung mit dem Modell von Garcia de la Torre bestätigt wurde. Eine IFT-Analyse derselben Daten lieferte einen  $R_{max} = 45 \text{ nm}$ , wobei der Querschnittsradius der Aggregate auf  $15 \text{ nm}$  abgeschätzt werden konnte. Geometrische Betrachtungen ergaben für die Anzahl der Polymereinheiten pro Längeneinheit den Wert  $180$  und einen Kopfgruppenplatzbedarf von  $0.97 \text{ nm}^2$ .

**Tab. 4.6:** Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse verschiedener Analysemethoden für das reine Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$ .

Methode	Auswertung	Ergebnis
SLS	Formfaktor, Koyama	$L_c = 363 \pm 2$ nm
SLS	Formfaktor, Koyama	$L_K = 339 \pm 10$ nm
SLS	Formfaktor, Polyd. Zyl.	$L = 389 \pm 2$ nm
SLS	Formfaktor, Polyd. Zyl.	$R = 10.2 \pm 2.4$ nm
DLS	CONTIN	$D^T = 5 \cdot 10^{-12}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
DLS	CONTIN	$R_h = 49.5 \pm 0.05$ nm
DLS	Pecora	$L = 340 \pm 30$ nm
DLS	Pecora	$R = 14$ nm
	Garcia de la Torre	$D^T = (4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-12}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
SANS	IFT	$R_{max} = 45$ nm
SANS		$R_{cs} = 15$ nm
Geom. Betr.	Kettenvolumen	$V = 35.3$ nm <sup>3</sup>
Geom. Betr.	Moleküle/Längeneinheit	$180$ nm <sup>-1</sup>
Geom. Betr.	Kopfgruppenplatzbedarf	$a_k = 0.97$ nm <sup>2</sup>

# 5 Untersuchungen an Polymer-Tensid-Mischungen

Im folgenden Kapitel soll der Einfluß von  $C_{12}TAB$ ,  $SDS$  und  $C_{12}E_5$  auf die Polymere  $B_{37-b-EO_{53}}$ ,  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  untersucht werden. Die im Kapitel 4 bereits beschriebenen reinen Polymersysteme sind Ausgangspunkte für die in diesem Kapitel studierte Mischmizellbildung. Die Tenside sollten sich, wie im Abschn. 2.1.2 beschrieben, in den Aggregaten zwischen die BCP-Moleküle an der Grenzfläche hydrophil/hydrophob anlagern und so die Bildung von Mischmizellen bewirken. Wie im Abschn. 2.1.2 beschrieben wurde, konnten einige Veröffentlichungen eine solche Mischmizellbildung nachweisen [14, 15, 50–55].

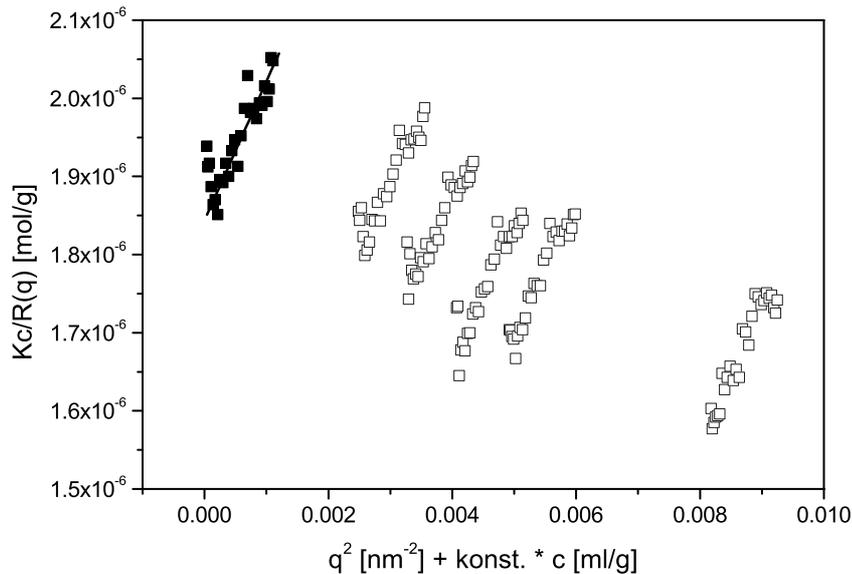
## 5.1 Zusatz von $C_{12}TAB$

### 5.1.1 $B_{37-b-EO_{53}}$

#### Statische Lichtstreuung

In Abb. 5.1 ist eine Konzentrationsreihe von Lösungen mit konstantem Molverhältnis von Tensid und Polymer  $r_m = 42$  als *ZIMM*-Diagramm dargestellt. Dies liefert einen Trägheitsradius  $R_g = 17.0 \pm 0.7$  nm und eine apparente Molmasse  $M_w = (5.43 \pm 0.03) \cdot 10^5$  g/mol. Die negative Steigung der auf  $\theta = 0$  extrapolierten Linie entspricht einem negativen zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_2 = (-1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$  ml mol/g<sup>2</sup>, was ein Hinweis auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den vorhandenen Mizellen ist. Aufgrund der positiven Ladung der Mischmizellen wäre zunächst das Auftreten repulsiver Wechselwirkungen zu erwarten. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten attraktiver Wechselwirkungen bietet die Theorie für Polyelektrolytlösungen

mit niedrigen Ionenstärken [99]. In einigen Arbeiten [100–103] wird gezeigt, daß rein elektrostatische Kräfte, abhängig vom Abstand der Ladungszentren, ein Gebiet von attraktiven Wechselwirkungen erzeugen. Allerdings ist der Wert des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten im vorliegenden Fall so klein, daß er nicht als eindeutiger Beweis für diese Theorie dienen kann.

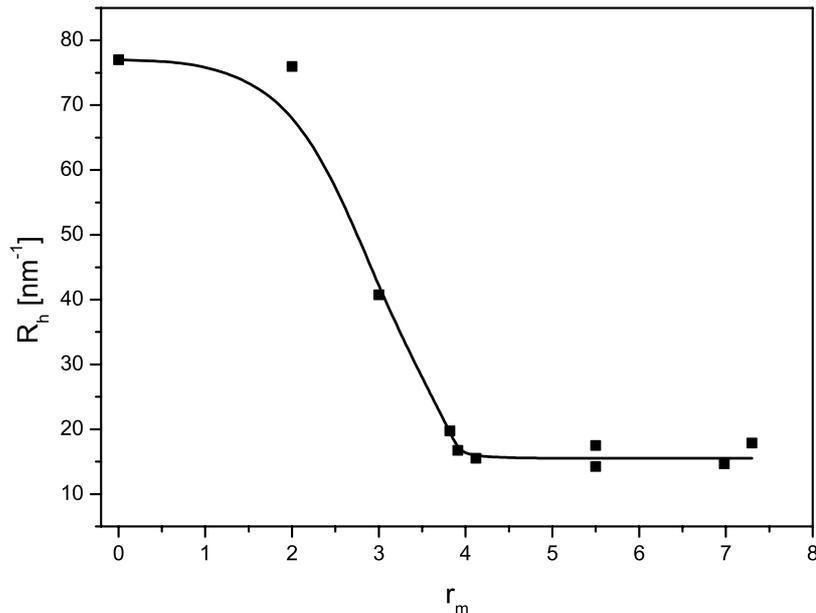


**Abb. 5.1:** ZIMM-Diagramm für ein System mit  $B_{37-b-EO_{53}}$  und  $C_{12TAB}$  mit  $r_m = 42$ . Die auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve ist durch schwarze Punkte gekennzeichnet.

### Dynamische Lichtstreuung

Durch dynamische Lichtstreuung wurde der hydrodynamische Radius  $R_h$  von Mischaggregaten mit unterschiedlichen Mengenanteilen an Tensid ermittelt. In Abb. 5.2 ist der hydrodynamische Radius als Funktion der Tensidmenge, ausgedrückt durch  $r_m$ , aufgetragen. Wie man erkennen kann, sinkt  $R_h$  von 77 nm bei geringen Tensidkonzentrationen ( $r_m < 2.5$ ) auf ungefähr 17 nm bei hohen Tensidkonzentrationen ( $r_m \geq 4$ ). Bei weiterer Zunahme der Tensidkonzentration nimmt der hydrodynamische Radius nicht weiter ab. Wie man aus Abb. 5.2 erkennen kann bleibt der Radius bereits ab  $r_m = 4$  konstant, was darauf schließen läßt, daß bei dieser Tensidmenge die Umformung

von zylinderförmigen in kugelförmige Aggregate bereits vollständig stattgefunden hat, und daß weitere Tensidzugabe keinen Einfluß auf die Größe der Mischmizellen hat. Die Umwandlung findet vollständig innerhalb des relativ engen Mischungsbereiches von  $2 < r_m < 4$  statt.

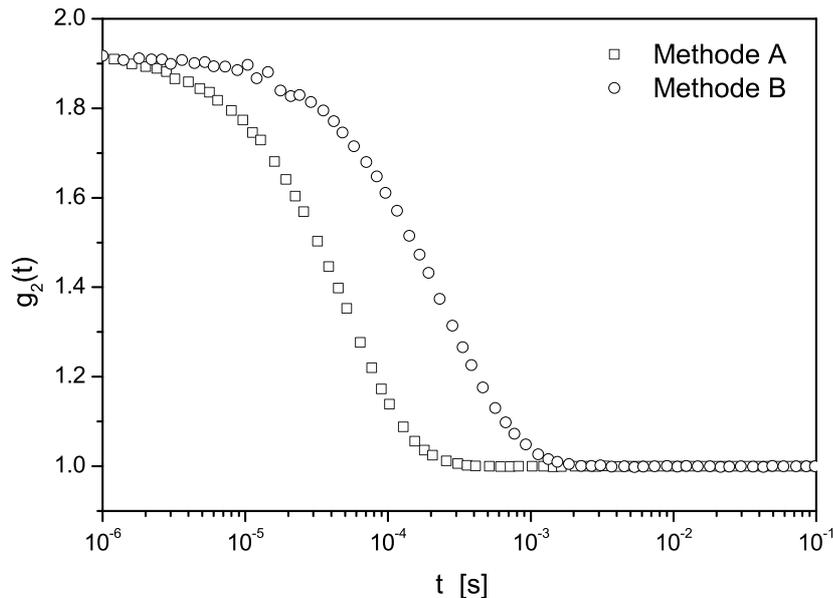


**Abb. 5.2:** Der hydrodynamische Radius aus der dynamischen Lichtstreuung als Funktion des molekularen Verhältnisses  $C_{12}TAB$  zu  $B_{37-b-EO_{53}}$ .

Nimmt man den sich bei  $r_m = 42$  ergebenden Trägheitsradius,  $R_g = 17$  nm, aus der statischen Lichtstreuung und den hydrodynamischen Radius  $R_h = 17$  nm aus der dynamischen Lichtstreuung, so ergibt sich für das Verhältnis  $\rho$  der wert 1. Dies ist etwas größer als der für Kugeln erwartete Wert von  $\rho = 0.775$  [22]. Für das reine Polymersystem dagegen ist  $\rho \geq 4$  (siehe Abschn. 4.1), was ein starker Hinweis auf eine Veränderung von zylinderförmigen zu kugelförmigen Strukturen ist.

Durch dynamische Lichtstreuung konnte auch gezeigt werden, daß die strukturelle Umwandlung der mizellaren Aggregate eine deutliche Abhängigkeit von der Methode der Probenpräparation zeigt. Abb. 5.3 zeigt die Intensitätszeitautokorrelationsfunktionen für zwei Proben, die dieselben Konzentrationen von Polymer und Tensid enthalten. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Proben ist die Methode der Präparation. Die

eine Probe wurde mittels Methode A und die andere durch Methode B (siehe Abschn. 3.2.1) hergestellt. Wie man sehen kann, hat die nach Methode B hergestellte Probe eine deutlich höhere Relaxationszeit als die Probe, die nach Methode A hergestellt wurde, was auf größere Aggregate bei der Präparationsmethode B hinweist.

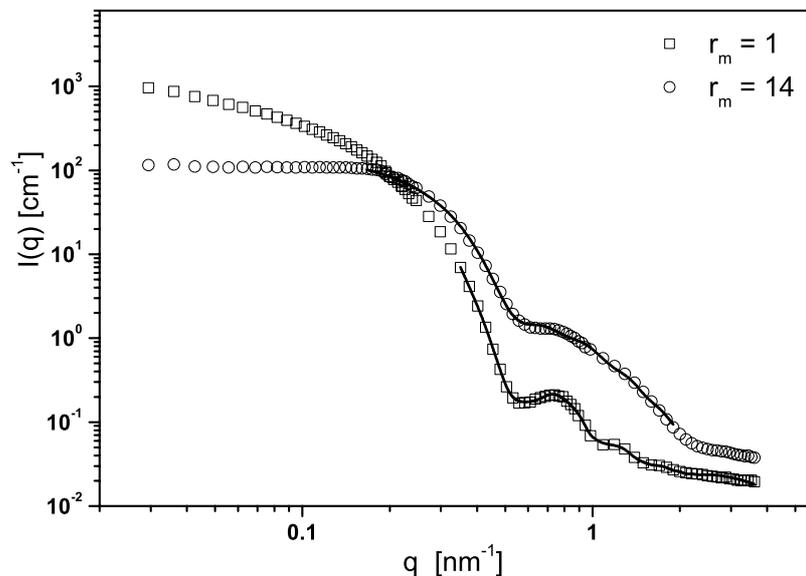


**Abb. 5.3:** Die Zeitautokorrelationsfunktionen für zwei Proben mit gleichen Mengenanteilen Polymer  $B_{37-b-EO_{53}}$  und  $C_{12TAB}$  ( $r_m = 42$ ), hergestellt nach den Methoden A und B.

### Neutronenkleinwinkelstreuung

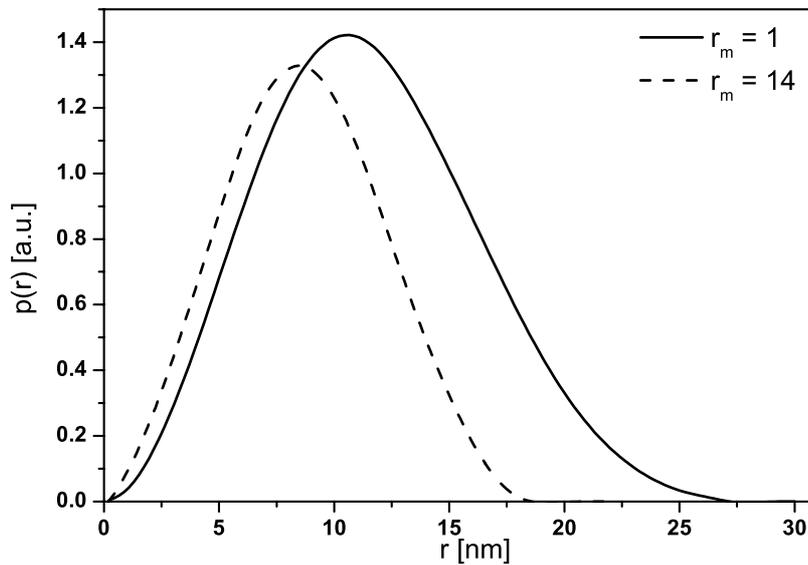
Streukurven aus der Neutronenkleinwinkelstreuung für zwei verschiedene Proben mit  $r_m = 1$  und  $r_m = 14$  (nach vollständiger Umwandlung) sind in Abb. 5.4 gezeigt. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einem lokalen Minimum bei ungefähr  $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ . Ein zweites, etwas weniger stark ausgeprägtes lokales Minimum ist auch noch bei höheren  $q$ -Werten zu erkennen, vor allem für die Probe mit  $r_m = 1$ . Die Kurven unterscheiden sich aber deutlich darin, daß die Kurve für  $r_m = 1$  bei kleinen  $q$ -Werten ( $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ) eine höhere Streuintensität aufweist als jene für  $r_m = 14$ . Bei höheren  $q$ -Werten ( $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ) ist es umgekehrt, hier hat die Probe mit  $r_m = 14$  die höhere

Streuintensität. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.4 zeigen die Ergebnisse aus der Analyse mittels der IFT-Methode. Die daraus resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen sind in Abb. 5.5 gezeigt. Die  $p(r)$ -Funktionen zeigen eine ähnliche Form für beide Tensidkonzentrationen, die maximale Dimension der Aggregate nimmt aber durch Zusatz von Tensid von ungefähr 28 nm ( $r_m = 1$ ) bis ungefähr 18 nm ( $r_m = 14$ ) ab. Die Verkleinerung der maximalen Dimension bei relativ konstanter Form der Paarabstandsverteilungsfunktion kann auch durch eine Umwandlung von zylinderförmigen in kugelförmigen Mizellen verursacht werden, wobei der Kugelradius und der Zylinderquerschnitt annähernd gleich groß sind, wie bereits in Abb. 2.6 theoretisch gezeigt wurde.



**Abb. 5.4:** SANS-Streukurven für zwei Proben mit 2 Gew.%  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  und verschiedene Mengenanteile an  $C_{12}TAB$  (viereckige Symbole:  $r_m = 1$ , runde Symbole:  $r_m = 14$ ). Die Linien zeigen die Analysen mit der Methode der indirekten Fouriertransformation (IFT).

Die experimentelle SANS-Streukurve für  $r_m = 14$  wurde auch mit einer Summe aus zwei Formfaktoren für Kugeln mit einer *GAUSS*-förmigen Polydispersität angepasst (siehe Abschn. 2.2.3). Die Anpassung ist zusammen mit der experimentellen Streukurve in Abb. 5.6 gezeigt. Vermutlich ist die experimentelle Streukurve bei kleinen



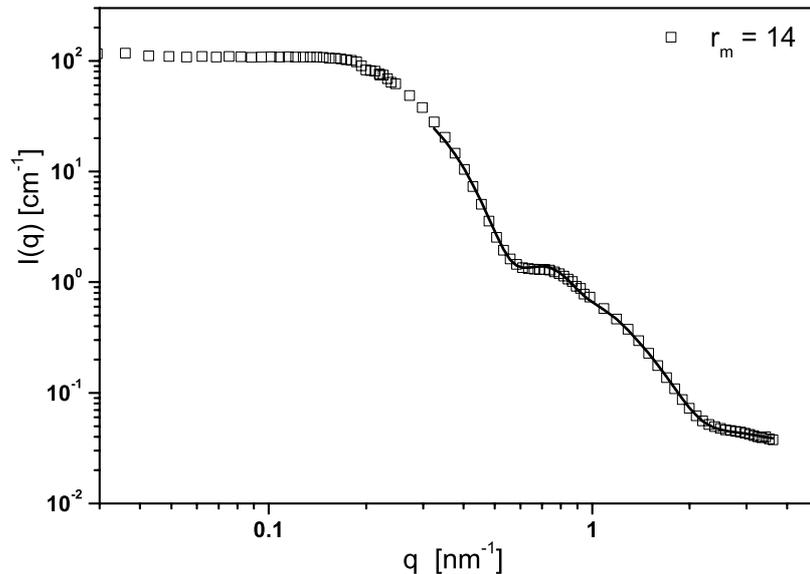
**Abb. 5.5:** Paarabstandsverteilungsfunktionen für  $B_{37-b-EO_{53}}$  (2 Gew.%) und  $C_{12TAB}$  bei zwei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ( $r_m = 1$  und 14) aus der IFT-Analyse der SANS-Daten (s. Abb. 5.4).

$q$ -Werten auch durch den Einfluß des Strukturfaktors bestimmt. Dieser ist nur bei hohen  $q$ -Werten annähernd gleich 1, hat aber bei kleinen  $q$ -Werten einen wichtigen Einfluß auf die Streukurve.

Die Abweichung von  $S(q)$  von 1 bei  $q = 0$  kann mittels der *CARNAHAN-STARLING*-Gleichung (Gl. 2.30) abgeschätzt werden [60]. Nach dieser Näherung ist der Strukturfaktor bei  $q = 0$  nur von dem Volumenbruch der streuenden Teilchen abhängig. Wenn die Massendichte der Lösung annähernd gleich jener des reinen Lösemittels ist, kann man den Volumenbruch durch den Massenbruch ersetzen. Mit dieser Annahme liefert die *CARNAHAN-STARLING*-Beziehung  $S(0) = 0.84$  für  $r_m = 1$  und  $S(0) = 0.74$  für  $r_m = 14$ .

Aufgrund dieser deutlichen Abweichung von  $S(0)$  vom Wert 1 kann die experimentelle Streukurve bei kleinen  $q$ -Werten nicht mit dem Formfaktor angepasst werden, wie man es in Abb. 5.6 sieht. Daß es möglich war, die experimentelle Streukurve mit einer Summe aus zwei Kugelformfaktoren anzupassen, nicht aber mit einem einzelnen Kugelformfaktor, ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die Lösung zwei verschiedene

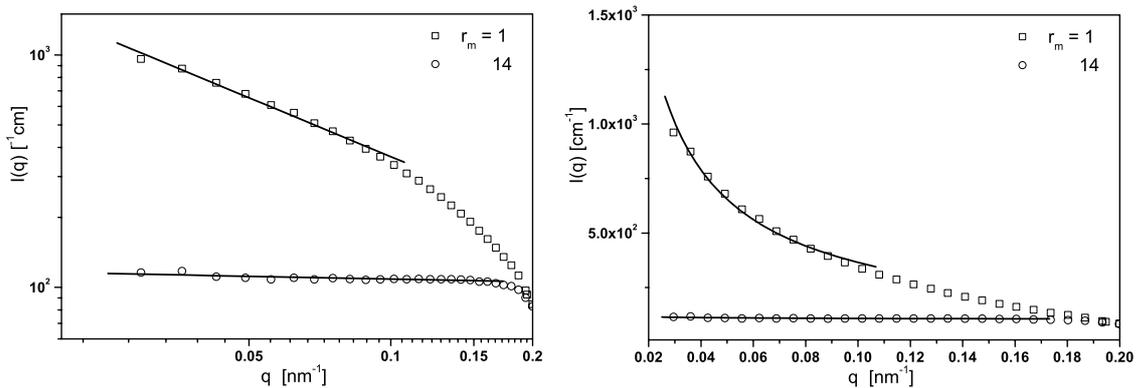
kugelförmige Spezies enthält. Die Anpassungen ergaben für die durchschnittlichen Radien der zwei Kugelsorten  $7.4 \pm 0.1$  nm und  $1.7 \pm 0.1$  nm. Die größeren Kugeln mit einem Radius von 7.4 nm entsprechen den gemischten Aggregaten, aus  $B_{37-b-EO_{53}}$  und  $C_{12}TAB$ . Die kleineren Kugeln mit einem Radius von 1.7 nm, können nur reinen Tensidmizellen entsprechen. Für reine  $C_{12}TAB$ -Mizellen erwartet man auf Grund der Kettenlänge (Gleichung 2.3) einen Radius von ungefähr 1.7 nm, was mit dem gefundenen Wert sehr gut übereinstimmt. Die Koexistenz von zwei kugelförmigen Aggregaten, Mischmizellen und reinen Tensidmizellen, zeigt auch, daß bei den Mischaggregaten eine Sättigung mit Tensid bereits bei einer Tensidkonzentration von  $r_m = 14$  erreicht wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Bronstein gefunden [15].



**Abb. 5.6:** SANS-Streukurven für  $B_{37-b-EO_{53}}$  (2 Gew.%) mit  $C_{12}TAB$ ,  $r_m = 14$ . Die Linie zeigt eine Anpassung mit einer Summe zweier Formfaktoren für Kugeln mit *GAUSS*-förmiger Polydispersität.

Eine weitere Analyse der SANS-Streudaten ist in Abb. 5.7 gezeigt. Hier wurde der Abfall im vorderen Bereich, also bei kleinen  $q$ -Werten, studiert. Die negative Steigung der logarithmisch aufgetragenen Streukurve entspricht dem Exponent  $\alpha$  der Funktion  $I(q) \propto q^{-\alpha}$ . Für  $r_m = 1$  beträgt in der linken Graphik in Abb. 5.7 die Steigung  $-0.82$ , d. h.  $\alpha = 0.82$ . Der Fehler beträgt 0.03. Für zylindrische Strukturen wäre  $\alpha = 1$

zu erwarten. Aufgrund des oben genannten Einflusses des Strukturfaktors zeigt die Streukurve bei kleinen  $q$ -Werten nicht das erwartete Verhalten (Abschn. 2.2.4). Ohne den Einfluß des Strukturfaktors wäre eine größere negative Steigung zu erwarten. Wie groß dieser Einfluß ist, kann aber nicht genau quantifiziert werden. Trotz dieses Strukturfaktoreinflusses, ergibt sich  $\alpha = 0.04 \pm 0.01$  für  $r_m = 14$ , was dem erwarteten Verhalten für kugelförmige Strukturen entspricht [62].

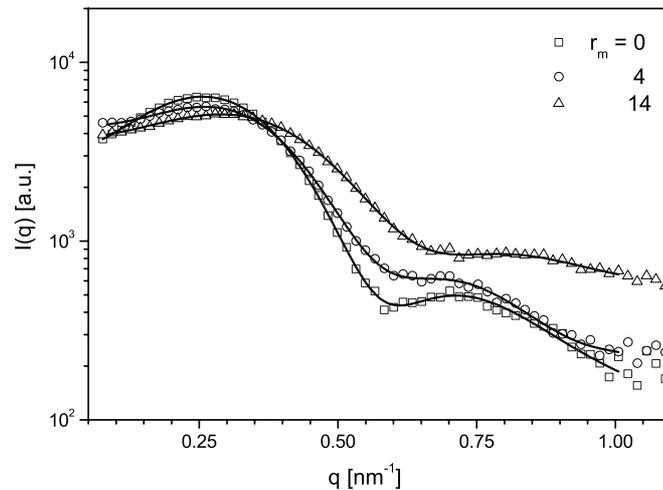


**Abb. 5.7:** SANS-Streukurven für  $B_{37-b-EO_{53}}$  (2 Gew.%) mit  $C_{12TAB}$ ,  $r_m = 1$  und 14 bei kleinen  $q$ -Werten. Die Linien sind Anpassungen nach  $I(q) \propto q^{-\alpha}$ . Links sind die Streukurven logarithmisch dargestellt, rechts linear.

## Röntgenkleinwinkelstreuung

In Abb. 5.8 sind SAXS-Streukurven für das reine Polymer  $B_{37-b-EO_{53}}$  und für zwei Mischungen von  $B_{37-b-EO_{53}}$  mit  $C_{12TAB}$  ( $r_m = 0, 4$  und 14) gezeigt. Das reine Polymer wurde bereits in Abschnitt 4.1.4 diskutiert. Als Vergleich zu den Polymer-Tensid-Mischungen und um die Veränderung durch den Zusatz des Tensids deutlicher zu machen, sind diese Kurven hier noch mal gezeigt.

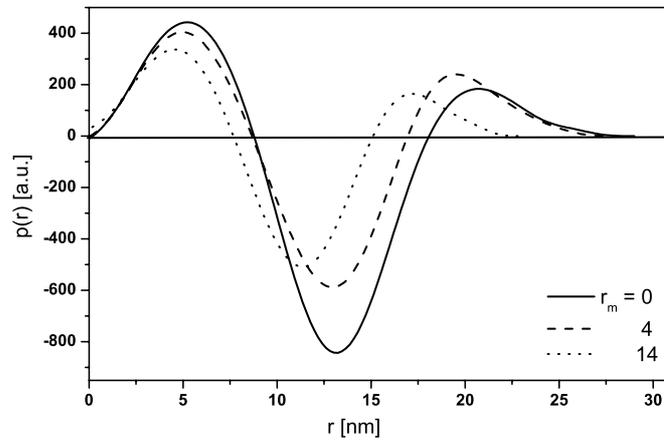
Die drei Kurven haben einen prinzipiell ähnlichen Verlauf. Mit steigendem Tensidgehalt verschiebt sich die Position des Minimums leicht von ca.  $q = 0.5$  zu  $0.8 \text{ nm}^{-1}$ . Gleichzeitig nimmt die Streuintensität bei hohen  $q$ -Werten zu. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.8 sind die Ergebnisse der IFT-Analyse. Die daraus resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen der drei Proben sind in Abb. 5.9 dargestellt. Die Verschiebung der Minima in den  $I(q)$ -Kurven (Abb. 5.8) läßt direkt die Abnahme der



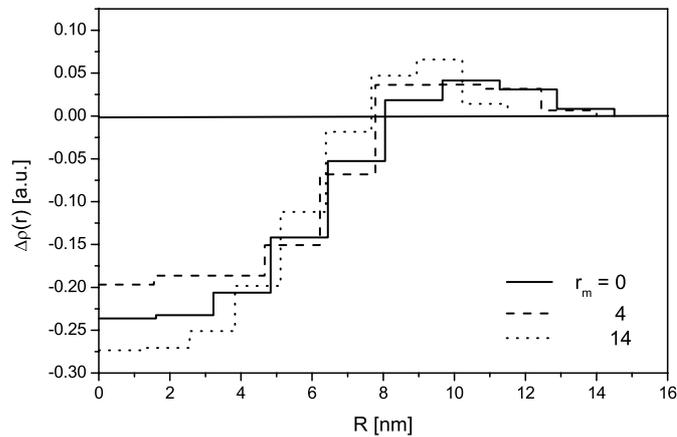
**Abb. 5.8:** SAXS-Messungen für reines  $B_{37-b-EO_{53}}$  und zwei Polymer-Tensid-Mischungen mit  $C_{12}TAB$ -Konzentrationen entsprechend  $r_m = 0, 4$  und  $14$ . Die Linien zeigen die Analysen mit der Methode der indirekten Fouriertransformation (IFT).

maximalen Dimensionen der Aggregate erkennen. Wie man in Abb. 5.9 sehen kann, nimmt die maximale Dimension der Aggregate, von ungefähr  $29 \text{ nm}$  für das reine Polymer bis ungefähr  $23 \text{ nm}$  bei  $r_m = 14$  ab.

Abb. 5.10 zeigt die Streulängendichteverteilungen der drei untersuchten Proben. Ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie für das reine Polymer (siehe auch Abschn. 4.1.4) ist auch für die beiden Polymer-Tensid-Mischungen zu sehen. Man kann in allen drei Fällen deutlich erkennen, daß es sich bezüglich der Elektronendichte um eine Kern/Schale-Struktur handelt. Der Kern hat in allen Fällen einen Radius von ungefähr  $8 \text{ nm}$ , der Tensidzusatz verursacht nur eine insignifikante Veränderung des Kernradius. Für das reine Polymer ist der Querschnittsradius ungefähr  $14.5 \text{ nm}$ , bei  $r_m = 14$  ist er auf ungefähr  $11.5 \text{ nm}$  gesunken. Da in diesem Fall vermutlich kugelförmige Aggregate vorliegen, handelt es sich hier um den tatsächlichen Kugelradius. Bei Zusatz vom Tensid nimmt also der Gesamtquerschnittsradius der Aggregate leicht ab, die Größe des Kerns bleibt dabei aber relativ konstant.



**Abb. 5.9:** Paarabstandsverteilungsfunktionen für reines  $B_{37-b-EO_{53}}$  und zwei Polymer-Tensid-Mischungen mit  $C_{12TAB}$ -Konzentrationen entsprechend  $r_m = 0, 4$  und  $14$  aus der IFT-Analyse der SAXS-Daten.

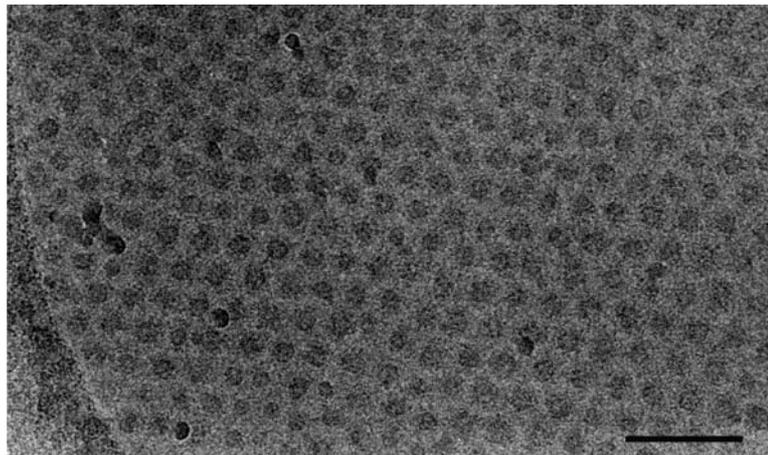


**Abb. 5.10:** Streulängendichteverteilung für reines  $B_{37-b-EO_{53}}$  und zwei Polymer-Tensid-Mischungen mit  $C_{12TAB}$ -Konzentrationen entsprechend  $r_m = 0, 4$  und  $14$  aus der IFT-Analyse der SAXS-Daten.

### 5.1.2 $B_{40-b-EO_{62}}$

#### Phänomenologische Betrachtungen und Mikroskopie

Abb. 5.11 zeigt eine cryo-TEM-Aufnahme einer Lösung mit 0.2 Gew.-%  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $C_{12}TAB$  mit  $r_m = 25$ . Dieses Bild zeigt ausschließlich Kugeln, und keine wurmförmigen Strukturen wie sie im Fall des reinen Polymers auftreten (Abb. 4.8). In Abb. 5.11 sind die Kugeln regelmäßig hexagonal angeordnet. Unter der im Abschn. 4.2 für das reine Polymer diskutierten Annahme, daß die dunklen Bereiche im cryo-TEM-Bild die Kugelkerne darstellen, und die Kugeln dicht gepackt sind, so daß die hellen Bereiche von den Kugelschalen ausgefüllt sind, kann man den Durchmesser der Kugelmizellen bestimmen. Aus dieser Analyse ergibt sich ein Gesamtdurchmesser von 33.5 nm und ein Kerndurchmesser von 17.1 nm. Dies ist ca. 13%, bzw. 20% kleiner als die Kugelradien in der reinen Polymerlösung. Der relative Fehler ist auch hier  $\pm 10\%$ .



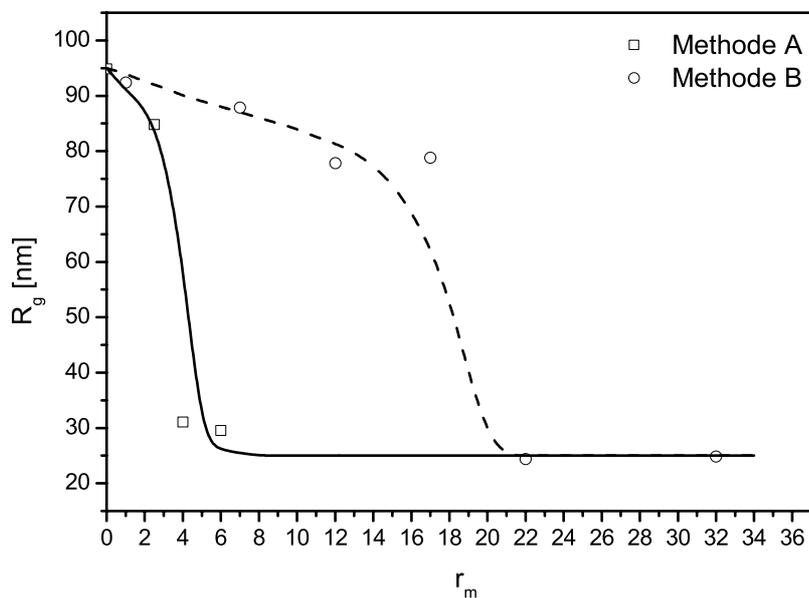
**Abb. 5.11:** Cryo-TEM-Aufnahme einer Lösung mit  $B_{40-b-EO_{62}}$  (0.2 Gew.-%) und  $C_{12}TAB$  ( $r_m = 25$ ). Der Balken entspricht einer Länge von 100 nm.

#### Statische Lichtstreuung

Für die Mischsysteme bestehend aus  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $C_{12}TAB$  wurden Messungen mittels statischer Lichtstreuung für mehrere Tensid-Polymer-Verhältnisse  $r_m$  und für jeweils bis zu sechs Konzentrationen in einer Konzentrationsreihe durchgeführt und mittels eines *ZIMM*-Diagramms analysiert. Die Abbildungen B.1 und B.2 im Anhang B zeigen zwei Beispiele ( $r_m = 6$ , nach Methode A hergestellt und  $r_m = 32$ , nach

Methode B hergestellt). Für  $r_m = 6$  ergeben sich hieraus die Werte  $R_g = 29.5 \pm 1.5$  nm und  $M_m = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^6$  g/mol. Für  $r_m = 32$  ergibt sich  $R_g = 24.9 \pm 1.3$  nm, sowie  $M_m = (1.7 \pm 0.1) \cdot 10^6$  g/mol.<sup>1</sup>

Die aus dem *ZIMM*-Diagramm resultierenden Trägheitsradien für diese und weitere Proben sind in Abb. 5.12 als Funktion des Tensidzusatzes  $r_m$  aufgetragen. Die reinen Polymeraggregate ( $r_m = 0$ ) haben einen Trägheitsradius  $R_g = 95$  nm. Die Tensidzugabe führt zu einer Abnahme auf  $R_g \approx 25$  nm.

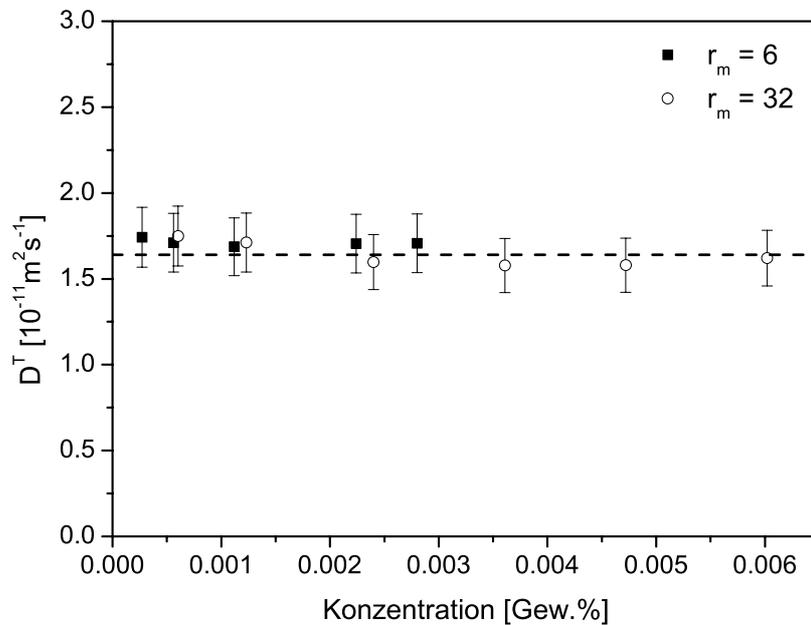


**Abb. 5.12:** Der Trägheitsradius  $R_g$  für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $C_{12}TAB$  resultierend aus den *ZIMM*-Diagrammen aus der statischen Lichtstreuung, aufgetragen als Funktion der relativen  $C_{12}TAB$ -Konzentration  $r_m$ .

<sup>1</sup>Aufgrund der vorhergehenden *ZIMM*-Diagramm-Analysen welche einen Fehler der graphisch bestimmten Werte für den Trägheitsradius  $R_g$  und die apparente molekulare Masse  $M_{app}$  in allen Fällen kleiner als 5% lieferten, wurde hier und bei späteren *ZIMM*-Diagramm-Analysen ebenfalls einen Fehler von 5% angenommen.

### Dynamische Lichtstreuung

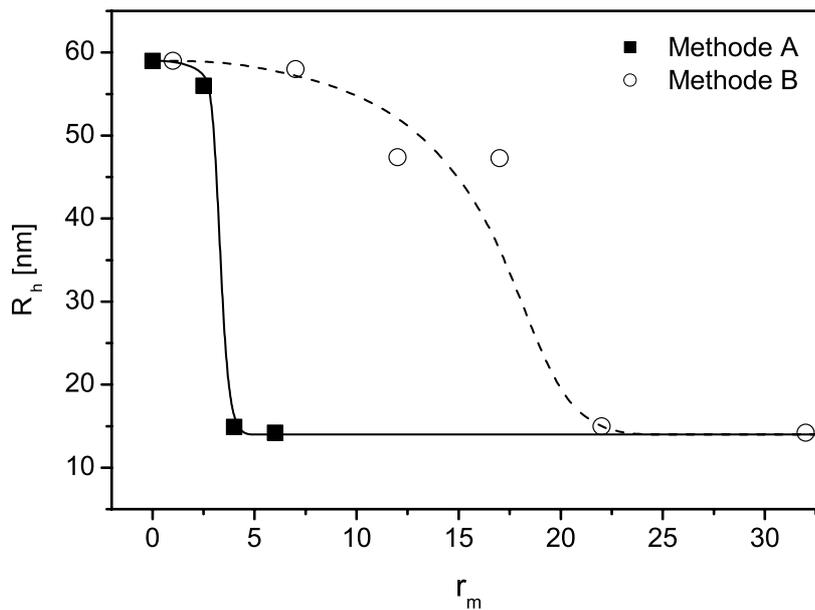
Es wurde die dynamische Lichtstreuung für Proben mit verschiedenen Tensidkonzentrationen bei verschiedenen Streuwinkeln und Gesamtkonzentrationen gemessen. Die Ergebnisse wurden mit dem Programm CONTIN analysiert [78, 79] (Abschn. 2.3.1). Die daraus erhaltenen  $\Gamma$ -Werte sind in Abb. B.3 und B.4 im Anhang B als Funktion von  $q^2$  aufgetragen. Die Auftragungen zeigen einen linearen Verlauf entsprechend einem wohldefinierten Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten für zwei verschiedene Tensidanteile ( $r_m = 6$  und  $32$ ) sind in Abb. 5.13 als Funktion der Gesamtkonzentration aufgetragen.



**Abb. 5.13:** Der Diffusionskoeffizient von Mischmizellen aus  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $C_{12}TAB$  bei zwei verschiedenen  $C_{12}TAB$ -Konzentrationen ( $r_m = 6$ , nach Methode A hergestellt und  $r_m = 32$ , nach Methode B hergestellt) als Funktion der Konzentration.

Innerhalb der Fehlerbalken ist für beide Tensidanteile keine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu erkennen. Auch zwischen den beiden Tensidanteilen  $r_m = 6$  und  $r_m = 32$  ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Für beide ergibt

sich der gleiche Wert  $D^T = 1.63 \pm 0.08 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Hieraus ergibt sich für den hydrodynamischen Radius ein Wert von  $R_h = 15.0 \pm 0.7 \text{ nm}$ , welcher offensichtlich der kleinstmögliche hydrodynamische Radius ist, den man durch Zusatz des Tensids  $C_{12}TAB$  in diesem System erreichen kann. Dieser Wert von  $R_h \approx 15 \text{ nm}$  wurde für beide Herstellungsmethoden der Proben erhalten.



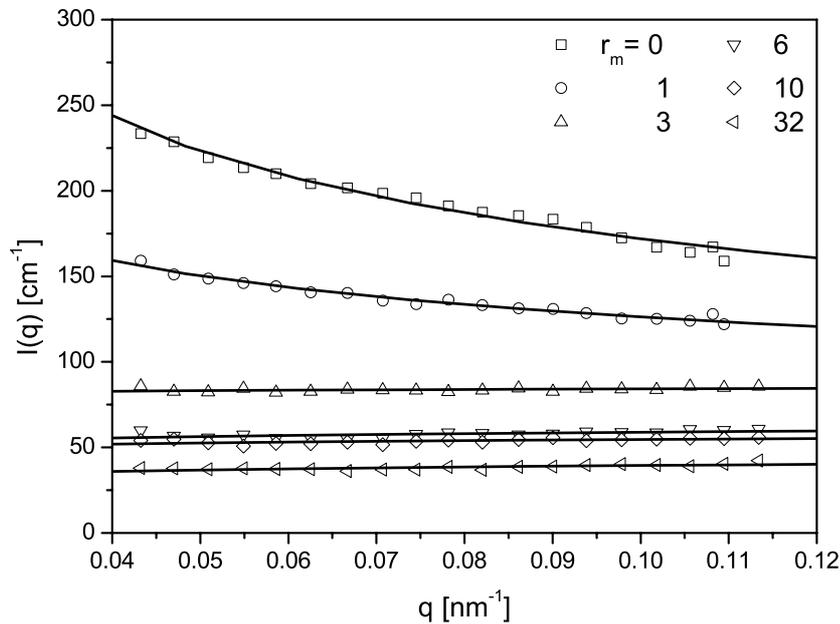
**Abb. 5.14:** Der hydrodynamische Radius  $R_h$  für  $B_{40-b-EO_{62}}$  mit  $C_{12}TAB$  resultierend aus der CONTIN-Analyse der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung als Funktion der relativen  $C_{12}TAB$ -Konzentration  $r_m$  aufgetragen.

Abb. 5.14 zeigt den hydrodynamischen Radius in Abhängigkeit des Tensidanteils  $r_m$  für Proben, die nach beiden Methoden (A und B) hergestellt wurden. Der hydrodynamische Radius, der für das reine Polymer  $R_h = 58.0 \pm 1.6 \text{ nm}$  beträgt, nimmt durch den Zusatz des Tensids ab und erreicht bei hohen Tensidanteilen einen Wert von 15 nm. Auffallend dabei ist, daß die Veränderung des hydrodynamischen Radius je nach Herstellungsmethode bei unterschiedlichen Tensidanteilen stattfindet. Stellt man die Probe nach Methode A her, ist der minimale Radius ( $R_h = 15$ ) schon bei  $r_m = 4$  erreicht. Stellt man die Probe dagegen nach Methode B her, wird er erst bei  $r_m \approx 22$  erreicht. Diese Abnahme von  $R_h$  entspricht dem Übergang von langgestreckten

zu kugelförmigen Aggregaten. Eine mögliche Erklärung für den Einfluß der Präparationsmethode auf die Umwandlung ist eine kinetische Hinderung, wenn die CMC bei der Präparation nicht überschritten wurde. Wenn dies der Fall ist, wäre zu erwarten, daß eine Probe, die nach Methode B hergestellt wurde und einen  $r_m \approx 4 - 20$  hat, sich mit der Zeit dem Verhalten der Methode A annähert. Um dies zu prüfen, wurden zwei Proben, beide mit  $r_m = 9$ , nach Methode B hergestellt und der hydrodynamische Radius über einen längeren Zeitraum beobachtet. Die eine der beiden Proben (Probe 1) wurde mehrmals auf  $60^\circ\text{C}$  aufgewärmt und zusätzlich ins Ultraschallbad gestellt, um damit den Umwandlungsprozess zu beschleunigen. Die zweite Probe (Probe 2) wurde zwischen den Messungen bei Raumtemperatur aufbewahrt und keinen äußeren Einwirkungen ausgesetzt. Für beide Proben wurde der hydrodynamische Radius als Funktion der Zeit in Tagen nach der Probenherstellung aufgetragen. Diese Auftragung ist in Abb. B.5 im Anhang B gezeigt. Trotz der unterschiedlichen Behandlung der Proben zeigt der hydrodynamische Radius einen ähnlichen Verlauf. Bei der ersten Messung, direkt nach der Probenherstellung, wurden  $R_h$ -Werte von 61 (Probe 1) bzw. 51 nm (Probe 2) gefunden. Innerhalb der ersten vierzehn Tage sank der hydrodynamische Radius auf 54 bzw. 46 nm. Nach dieser Zeit trat keine weitere Änderung des hydrodynamischen Radius auf, obwohl die Messungen über ein Jahr hinaus fortgeführt wurden. Falls eine kinetische Hinderung allein der Grund für die Abweichung in der Umwandlung nach Methode A und B darstellt, scheint diese Hemmung somit sehr stark zu sein.

### Neutronenkleinwinkelstreuung

Neutronenkleinwinkelstreuung wurde für Lösungen mit einer konstanten Polymerkonzentration von 2 Gew.% und Tensidanteilen  $r_m$  im Bereich von 0 bis 32 durchgeführt. Bei allen SANS-Messungen sind die Proben mit Methode A hergestellt worden, d. h. daß alle Tensidkonzentrationen in den Lösungen oberhalb der CMC des Tensides sind. Bei niedrigen  $q$ -Werten ( $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ) kann man mit steigendem Tensidanteil eine Abnahme der Streuintensität beobachten, wie in Abb. 5.16 zu sehen ist. In diesem  $q$ -Bereich zeigen die Kurven eine Abhängigkeit  $I(q) \propto q^{-\alpha}$  mit  $\alpha = 0.38 \pm 0.01$  für  $r_m = 0$  bis  $\alpha = (0.02 - 0.09) \pm 0.02$  für  $r_m \geq 3.3$ . Die Anpassungen von  $q^{-\alpha}$  sind in Abb. 5.15 als gestrichelte Linien gezeigt. Der beobachtete Trend der  $\alpha$ -Werte entspricht einer Umwandlung von langgestreckten ( $\alpha \approx 0.4$ ) hin zu kugelförmigen Aggregaten ( $\alpha \approx 0$ ). Bei steigendem Tensidanteil  $r_m$  von 3.3 bis 32 wird der flache Bereich breiter,

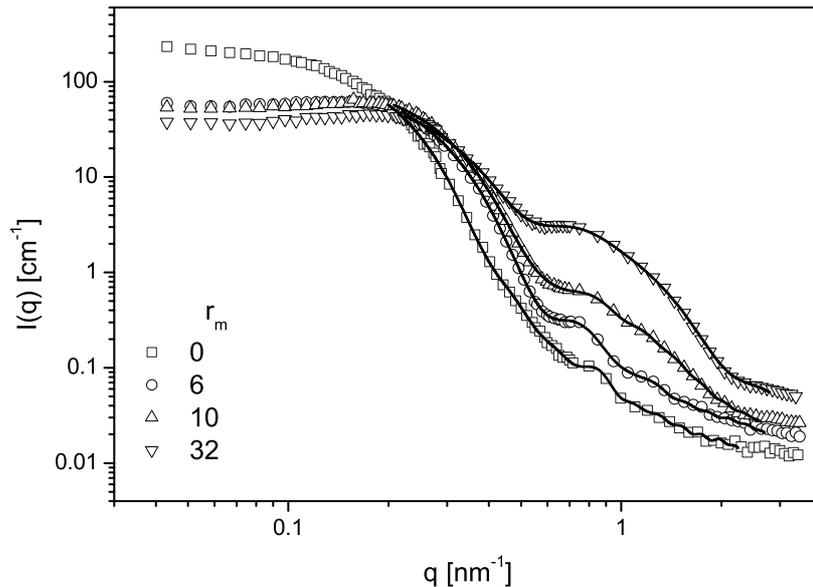


**Abb. 5.15:** Ausschnitt aus den SANS-Streukurven für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  bei kleinen  $q$ -Werten. Die Linien sind Anpassungen gemäß  $I(q) \propto q^{-\alpha}$ .

wie man in Abb. 5.16 erkennen kann. Bei höheren  $q$ -Werten ( $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ) fallen die Intensitäten  $I(q)$  der Streukurven ab, und die Abhängigkeit vom Tensidgehalt ist damit entgegengesetzt zu der bei kleinen  $q$ -Werten, d. h. die höchste Intensität ergibt sich auch bei höchstem Tensidgehalt. Bei ungefähr  $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  zeigen alle Kurven das erste Minimum des Formfaktors, welches sich mit steigendem Tensidgehalt zu kleineren  $q$ -Werten verschiebt (Abb. 5.16). Dieses Verhalten deckt sich mit der in den cryo-TEM-Aufnahmen (Abb. 4.8 und 5.11) und in den Lichtstreuexperimenten beobachteten Veränderung von langgestreckten zu kugelförmigen Aggregaten.

Die gemessenen Streukurven wurden mittels der Methode IFT von Glatter [23] analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abb. 5.16 zusammen mit den experimentellen Streukurven dargestellt. Abb. 5.17 zeigt eine Auftragung der daraus resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$ . Für die reine Blockcopolymerlösung sagt die Paarabstandsverteilungsfunktion etwas über den maximalen Querschnitt der langgestreckten Aggregate aus, gibt aber keine Information über deren Länge.

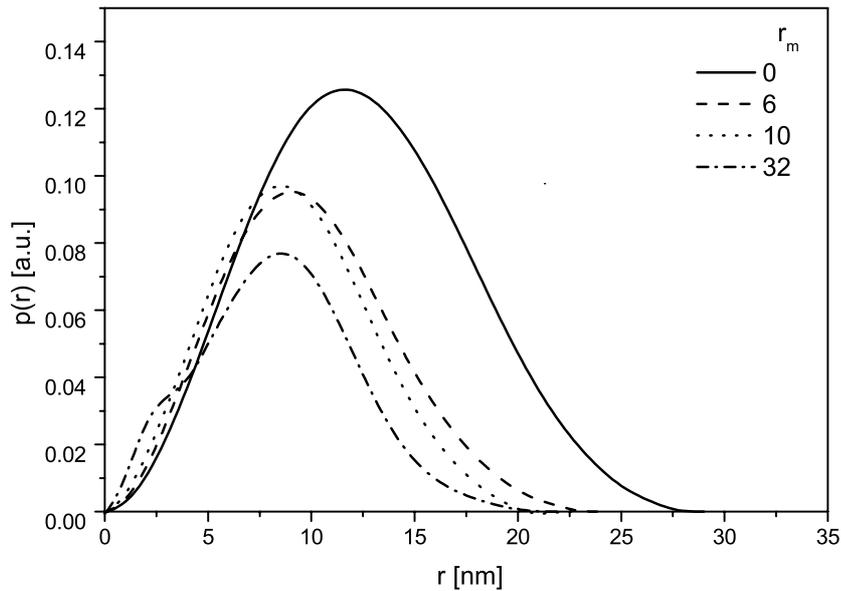
Im Falle der Mischmizellen liefert die aus der IFT erhaltene  $p(r)$ -Funktion den Durchmesser der kugelförmigen Aggregate. Im Vergleich zu den für reine Polymerlösungen erhaltenen Streukurven verändern sich die Streukurven der Mischaggregate in Bezug auf die Anfangssteigung und auf die Lage des ersten Minimums des Formfaktors.



**Abb. 5.16:** Experimentelle SANS-Streukurven für das System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  bei variierendem Tensidgehalt mit dazugehörigen Analysen nach der Methode von Glatter (IFT).

Die maximale Dimension der Aggregate sinkt mit zunehmenden Tensidgehalt zuerst schwach und bleibt ab  $r_m \approx 3.3$  annähernd konstant. Bei einem relativen Tensidgehalt von  $r_m = 32$  kann man in der  $p(r)$ -Funktion in Abb. 5.17 eine Schulter bei kleinen  $r$ -Werten erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß zusätzlich zu den kugelförmigen Mischmizellen bei diesem Tensidanteil auch noch kleinere Partikel vorhanden sind. Dieser zweite Beitrag wird wahrscheinlich durch das Auftreten reiner Tensidmizellen hervorgerufen. Die Beobachtung von reinen Tensidmizellen ist ein Hinweis darauf, daß eine Sättigung des Tensidgehalts in den gemischten Mizellen aufgetreten ist, die Tensidmoleküle oberhalb einer gewissen Sättigungskonzentration also nicht mehr in die Mischmizellen eingebaut werden, sondern eigene Mizellen bilden. Folglich tragen sie auch nicht mehr zu einer weiteren Veränderung der Mischaggregate bei. Wie bereits

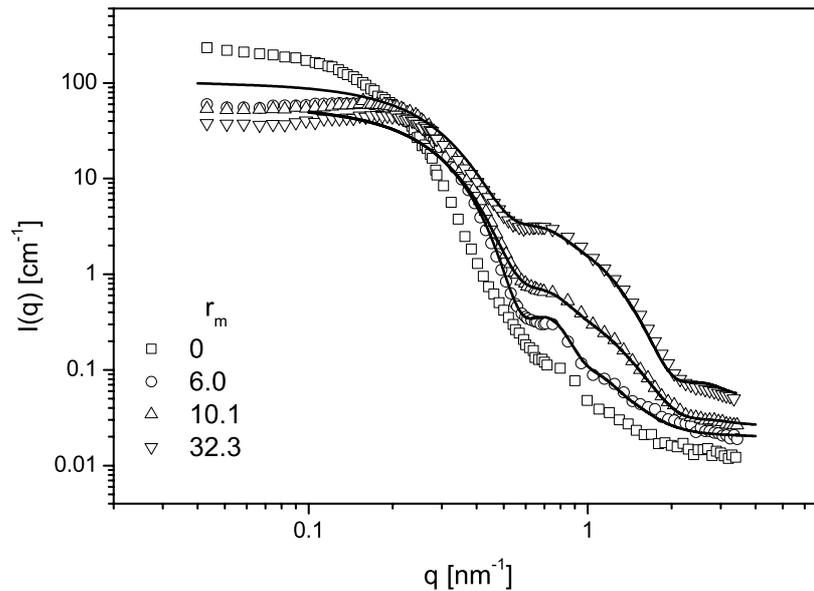
erwähnt stimmen diese Ergebnisse gut mit Ergebnissen von Bronstein et al. überein [15], wo gefunden wurde, daß es eine obere Grenze für die Komizellisation des Blockcopolymers Polystyrol-polyethylenoxid mit dem Tensid Cetylpyridiniumchlorid gibt. Oberhalb dieser Sättigungskonzentration wurden auch hier reine Tensidmizellen beobachtet.



**Abb. 5.17:**  $p(r)$ -Funktion für das System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  bei variierendem Tensidgehalt resultierend aus der IFT-Analyse.

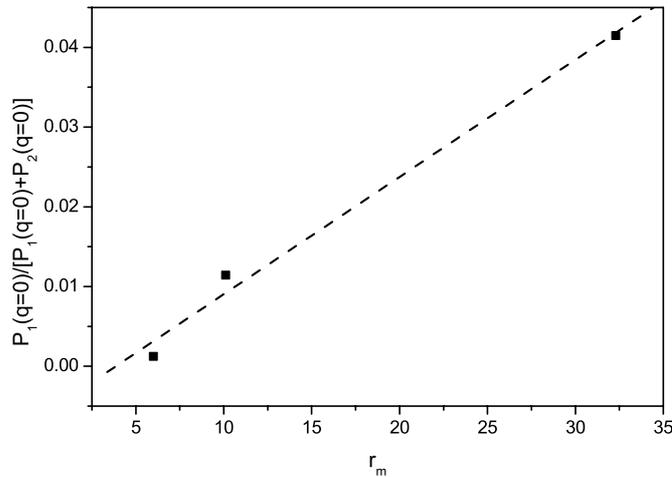
Die SANS-Streukurven für die gemischten Systeme wurden zusätzlich durch Anpassung von Formfaktoren analysiert. Für  $P(q)$  wurde der Formfaktor einer Kugel benutzt, und für die Polydispersität wurde eine *GAUSS*-Verteilung der Partikelgrößen eingesetzt. Mit einer Summe zweier Formfaktoren für zwei verschiedene Kugelgrößen konnte man die experimentellen Streukurven für die drei Proben mit dem größten Tensidgehalt ( $r_m = 6, 10$  und  $32$ ) gut anpassen (Abb. 5.18). Wie aber in Abb. 5.18 zu erkennen ist, weichen die angepassten Formfaktoren bei kleinen  $q$ -Werten von den experimentellen Kurven ab. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Literatur auch bei verdünnten Mikroemulsionen gefunden [60, 104], wo nur die mittleren und großen  $q$ -Werte mit einem Formfaktor beschrieben werden konnten, weil bei kleineren  $q$ -Werten der Strukturfaktor einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Streukurve liefert. Bei der

hier durchgeführten Modellierung der Streukurven wurde mit der Näherung  $S(q) \approx 1$  gearbeitet. Bei größeren und intermediären  $q$ -Werten ist diese Näherung sicherlich zulässig, führt aber bei kleinen  $q$ -Werten ( $qR < 1$ ) zu zunehmenden Abweichungen. Aus diesem Grund wurden für die Anpassung nur Meßwerte ab ca.  $qR \approx 1$  verwendet ( $R =$  Radius der großen Mizellen).



**Abb. 5.18:** Experimentelle SANS-Kurven für das System  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  mit drei verschiedenen Tensid-Polymer-Verhältnissen. Die Linien sind Anpassungen durch eine Summe zweier Formfaktoren für kugelförmige Mizellen.

Wenn man den Quotienten der Amplitude des Beitrags der kleinen Kugeln bei  $q = 0$  zur Gesamtintensität  $I_{\text{kleineKugeln}} / (I_{\text{grosseKugeln}} + I_{\text{kleineKugeln}})$ , als Funktion der Konzentration aufträgt (Abb. 5.19), bekommt man eine gerade Linie. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Anzahl der kleinen Kugeln proportional zur Tensidkonzentration zunimmt. Dies bedeutet, daß die Mischmizellen bereits bei viel geringeren Tensidanteilen als  $r_m = 32$  mit Tensid gesättigt sind, was bei der Analyse mit der IFT-Methode (Abb. 5.17) angedeutet wurde. Die Auftragung in Abb. 5.19 weist darauf hin, daß reine Tensidmizellen schon bei einem Tensidgehalt von  $r_m = 6$  in der Lösung vorhanden sind. Die Radien der verschiedenen Kugelgrößen, wie sie aus der Formfaktoranalyse resultieren, sind mit den anderen Ergebnissen der Neutronenkleinwinkelstreuung in



**Abb. 5.19:** Das Verhältnis der auf  $q = 0$  extrapolierten Werte für das System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $C_{12}TAB$  aus den Formfaktoranpassungen von kleinen Kugeln (P1; reine Tensidmizellen) und großen Kugeln (P2; gemischte Mizellen aus Polymer und Tensid).

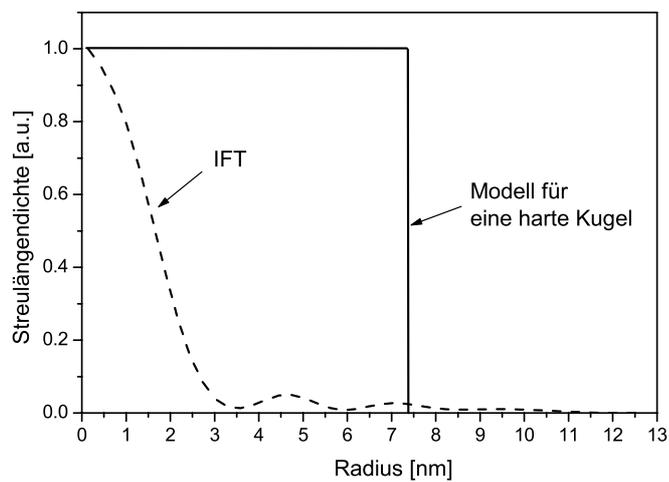
Tabelle 5.1 zusammengefasst. Wie man hier erkennt, passt der Radius der kleinen Kugeln gut zu der für  $C_{12}TAB$  erwarteten Mizellgröße.

Der maximale Radius aus der IFT-Analyse ist, wie man aus Tab. 5.1 erkennen kann, deutlich größer als der Radius für die Mischmizellen aus der Formfaktoranalyse. Der Grund für diese Abweichung liegt an den verschiedenen Modellen für die Radiusbestimmung. Bei der Anpassung des Formfaktors für eine Kugel mit *GAUSS*-förmiger Polydispersitätsverteilung wird für jede einzelne Kugel mit einem Kastenprofil gerechnet. Die Summe der Kugeln ergibt ein mittleres Kastenprofil. Um die Polydispersität zu berechnen, wird das Kastenprofil mit der Polydispersitätsverteilung gefaltet. Bei der IFT-Methode dagegen wird aufgrund der Polydispersität der Teilchen mit einer kontinuierlichen Radienverteilung gerechnet, die eine sehr unscharfe obere Grenze hat. Um das Prinzip noch deutlicher zu machen ist die Streulängendichte als Funktion des Radius nach den beiden Modellen in Abb. 5.20 skizziert.

Für die Probe mit einem Tensidanteil  $r_m = 32$  wurde aus der Analyse der SANS-Daten mittels der IFT-Methode ein Trägheitsradius  $R_g = 11$  nm für die Mischmizellen gefunden. Für den hydrodynamischen Radius dieser Probe wurde mittels dynamischer Lichtstreuung der Wert  $R_h = 15$  nm bestimmt. Das Verhältnis der beiden,  $\rho = \frac{R_g}{R_h}$ , ergibt den Wert  $\rho = 0.73$ , was sehr nah an dem für Kugeln erwarteten Wert ist [22].

**Tab. 5.1:** Ergebnisse aus der Analyse der SANS-Streukurven für das System  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $C_{12TAB}$  mittels der IFT-Methode und der Anpassung des Formfaktors.

$r_m$	IFT $R_{max}$ [nm]	Formfaktor	
		$R_g$ große Kugeln (Mischmizellen) [nm]	$R_g$ kleine Kugeln (Tensidmizellen) [nm]
0	14.75	-	-
3.3	12.75	-	-
6	12	$7.3 \pm 0.4$	$1.6 \pm 0.1$
10	11.5	$7.0 \pm 0.4$	$1.8 \pm 0.1$
32	11	$7.5 \pm 0.4$	$2.0 \pm 0.1$



**Abb. 5.20:** Streulängendichte als Funktion des Radius für den Formfaktor und für die Analyse mit der IFT-Methode für das System  $B_{40-b-EO_{62}}$  mit  $C_{12TAB}$ . Der Formfaktor folgt einem Kastenprofil, die IFT-Analyse dagegen einer kontinuierlichen Verteilung.

### 5.1.3 $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$

#### Statische Lichtstreuung

Statische Lichtstreuung wurde unter anderem mit einer Verdünnungsreihe von  $PB_{125}PEO_{155}$  und  $C_{12}TAB$  mit einem Tensid/Polymer-Verhältnis von  $r_m = 110$  durchgeführt. Diese Probenreihe wurde nach Methode A hergestellt. Das daraus resultierende ZIMM-Diagramm ist in Abb. B.6 im Anhang B dargestellt. Wie man sehen kann bildet die auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve eine Gerade. Aus der Analyse ergibt sich ein Trägheitsradius  $R_g = 46.8 \pm 2.4$  nm und eine molekulare Masse  $M_m$  von  $(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^6$  g/mol. Wie man erkennen kann, ist durch die negative Steigung der auf  $q = 0$  extrapolierten Kurve auch hier der zweite Virialkoeffizient negativ, was auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen hindeuten könnte. Der Wert des zweiten Virialkoeffizienten  $A_2 = (-1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$  mol/g ist aber zu klein um als klarer Beweis dafür dienen zu können.

#### Dynamische Lichtstreuung

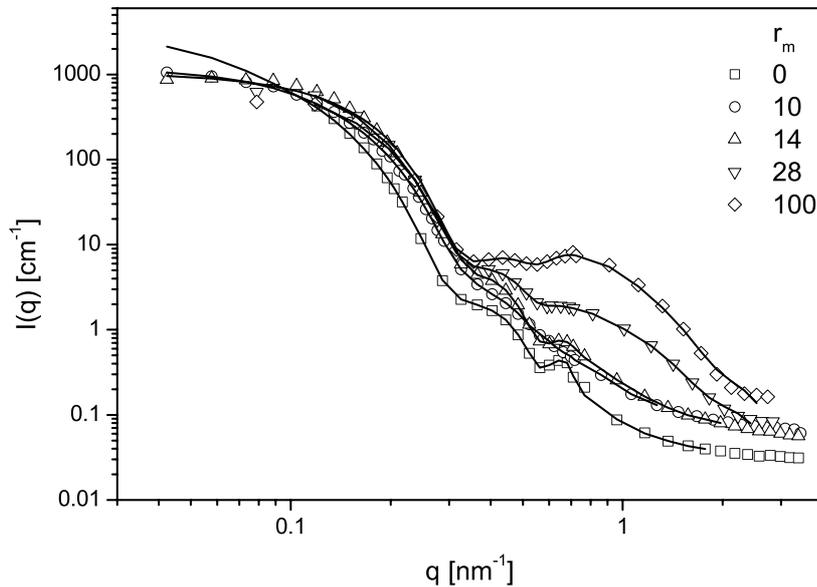
Um den Effekt der Probenherstellung genauer zu untersuchen und mit den bereits gefundenen Effekten für die Systeme  $B_{37}$ - $b$ - $EO_{53}$  und  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  zu vergleichen, wurde dynamische Lichtstreuung für mehrere verschiedene Tensidkonzentrationen, und mit Proben die sowohl nach Methode B als auch nach Methode A hergestellt wurden, durchgeführt. Auch bei diesem System wurden Unterschiede gefunden. Für zwei verschiedene Proben, die einen  $r_m$ -Wert von 85 bzw. 83 hatten und wo der einzige Unterschied die Methode der Herstellung war, konnten unterschiedliche Korrelationsfunktionen aufgenommen werden (in Abb. B.7 im Anhang B für den Winkel 30 Grad gezeigt). Diese wurden mittels der *KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS*-Gleichung angepasst (Gleichung 2.40). Die Relaxationsrate  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  lieferte in beiden Fällen eine Gerade (Abb. B.8 im Anhang B), deren Steigung mittels der *STOKES-EINSTEIN*-Gleichung den hydrodynamischen Radius  $R_h = 15$  nm für Methode A und 41 nm für Methode B ergab. Die hydrodynamischen Radien der beiden Proben unterscheiden sich dem zu Folge fast um einen Faktor drei voneinander. Dies zeigt, daß der Effekt der Herstellung sich bei noch größeren  $r_m$ -Werten bemerkbar macht als es für die Systeme  $B_{37}$ - $b$ - $EO_{53}$  und  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  der Fall war. Für  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $C_{12}TAB$  (siehe Kap. 5.1.2) unterscheiden sich die Proben,

die nach Methode A oder B hergestellt waren, bereits ab einer Tensidkonzentration von  $r_m = 25$  nicht mehr.

### Neutronenkleinwinkelstreuung

Neutronenkleinwinkelstreuung wurde für eine Reihe Proben mit konstantem Polymergehalt (2 Gew.%) und variabler Tensidkonzentration, mit Tensid/Polymer-Verhältnissen von  $r_m = 0$  (reines Polymer, siehe auch Abschn. 4.3) bis  $r_m = 100$  durchgeführt. Die Streukurven sind in Abb. 5.21 zusammen mit den Ergebnissen aus der IFT-Analyse (durchgezogene Linien) gezeigt. Die aus der IFT-Analyse resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen sind in Abb. 5.23 gezeigt. Wie man erkennen kann, nimmt die maximale Dimension der Aggregate von ungefähr 90 nm bei der reinen Polymerlösung bis 50 nm bei  $r_m = 10$  und bis 40 nm bei  $r_m > 14$  ab. Bei Tensidkonzentrationen höher als  $r_m = 14$  konnte keine weitere Abnahme der maximalen Dimension beobachtet werden. In der weiteren Analyse werden deswegen vor allem die Streudaten bei diesen drei Tensidkonzentrationen ( $r_m = 0, 10$  und  $14$ ) miteinander verglichen. Die Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$  für das reine Polymer zeigt eine Form die charakteristisch ist für zylindrische Aggregate, wie sie auch in der reinen Polymerlösung vorliegen (Abschn. 4.3) [61]. Bereits bei  $r_m = 10$  hat die Form der  $p(r)$ -Funktion sich in eine mehr symmetrische, für kugelförmige Aggregate charakteristische Form, verändert. Diese Form bleibt konstant bei einem weiterhin steigenden Tensidgehalt. Ein Ausschnitt der Streukurven für die drei Tensidkonzentrationen  $r_m = 0, 10$  und  $14$  bei kleinen  $q$ -Werten, ist in Abb. 5.22 noch mal dargestellt. Die Linien sind Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ . Bei  $r_m = 0$  ist  $\alpha = 1.15 \pm 0.07$ . Bei  $r_m = 10$  ist die Steigung in diesem Bereich deutlich geringer geworden,  $\alpha$  ist hier  $0.47 \pm 0.04$ . Bei  $r_m = 14$  dagegen, hat die Streuintensität in diesem  $q$ -Bereich keine negative Steigung,  $\alpha = 0.01 \pm 0.04$ , was praktisch dem für Kugeln erwarteten Wert von 0 entspricht.

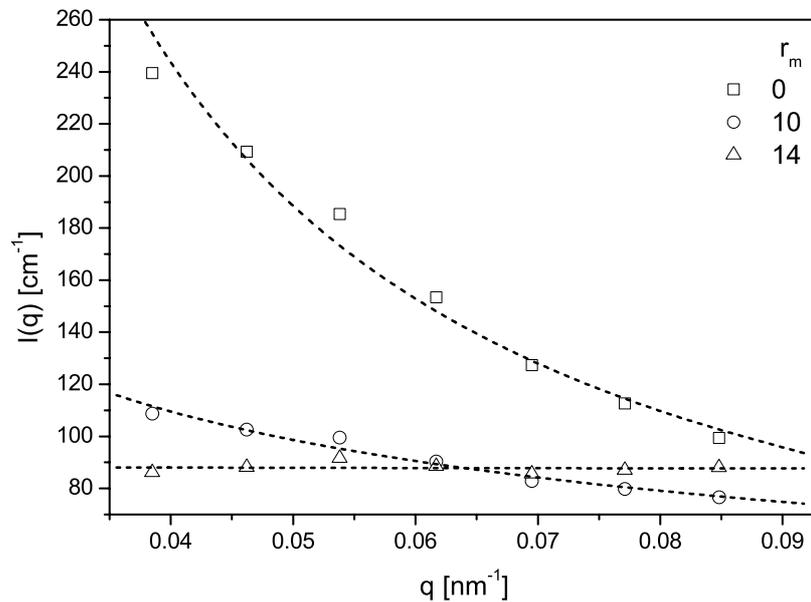
Wenn man nach der Theorie von *CARNAHAN-STARLING* (Gl. 2.30), unter der Annahme, daß die Dichte der Lösung annähernd gleich der Dichte des reinen Lösemittels ist (parallel zur Berechnung im Abschn. 5.1.1),  $S(0)$  berechnet, bekommt man für  $r_m = 0$   $S(q) = 0.85$ , für  $r_m = 10$   $S(q) = 0.82$  und für  $r_m = 14$   $S(q) = 0.81$ . Der Beitrag des Strukturfaktors bei kleinen  $q$ -Werten ist damit bestätigt, und die Streukurve kann in diesem Bereich nicht gleich dem Formfaktor gesetzt werden. Die oben genannten Werte für  $\alpha$  sind deswegen nicht als genaue Werte zu betrachten. Für einen Knäuel in einem guten Lösemittel ist  $\alpha \approx 5/3$  [63]. Eine Bildung von knäuelartigen Ag-



**Abb. 5.21:** SANS-Streukurven für Lösungen mit 2 Gew.%  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  und variabler Menge  $C_{12}TAB$ . Die durchgezogenen Linien sind die Analyse mit der IFT-Methode. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind nicht alle Datenpunkte gezeigt.

gregaten könnte folglich eine Erklärung für die Abweichung von  $\alpha = 1$  für das reine Polymer sein. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß eine Umwandlung in kugelförmige Aggregate bei einer Tensidkonzentration von  $r_m = 14$  bereits vollständig stattgefunden hat, bei  $r_m = 10$  dagegen ist die Umwandlung noch nicht vollständig. Weiterer Zusatz von  $C_{12}TAB$ , ( $r_m > 14$ ) führt zu keiner weiteren Veränderung.

In Abb. 5.24 ist ein Ausschnitt von der Paarabstandsverteilungsfunktion in Abb. 5.23 bei kleinen  $r$ -Werten noch mal gezeigt. Bei der  $p(r)$ -Kurve für die Probe mit der größten Tensidkonzentration,  $r_m = 100$ , ist noch eine kleine Schulter bei kleinen  $r$ -Werten sichtbar. Die Erklärung dafür könnte die Gegenwart von zwei verschiedenen Kugelgrößen in der Lösung sein, d. h. von reinen Tensidmizellen zusätzlich zu den aus Polymer und Tensid bestehenden Mischaggregaten, wie es bereits bei dem System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62} + C_{12}TAB$  gefunden wurde. Die Größenordnung für die kleinen Mizellen, die eine maximale Dimension von ungefähr 4 nm zu haben scheinen, stimmt gut mit der erwarteten Größenordnung für reine  $C_{12}TAB$ -Mizellen überein (Durchmesser ungefähr 3.5 nm aus

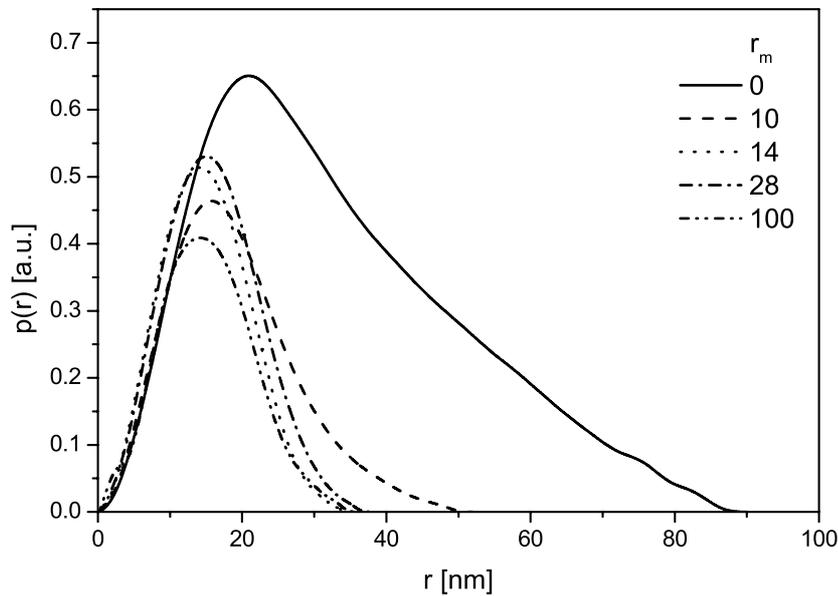


**Abb. 5.22:** Der Bereich bei kleinen  $q$ -Werten der SANS-Streukurven für Lösungen mit 2 Gew.%  $B_{125-b-EO_{155}}$  und variabler Menge  $C_{12}TAB$ . Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen an  $I(q) \propto q^{-\alpha}$ .

geometrischen Betrachtungen). Die Gegenwart von reinen Tensidmizellen bei sehr hohen Tensidkonzentrationen zeigt, daß die Mischaggregate ab einem bestimmten Punkt gesättigt werden und keine Tensidmoleküle mehr aufnehmen können. Wahrscheinlich findet diese Sättigung bei einer Tensidkonzentration oberhalb von  $r_m = 14$  statt, wo keine wesentliche Veränderung der Mischaggregate mehr beobachtet werden kann. An welchem Punkt genau die Sättigung der Mischaggregate eingetreten ist, kann man aufgrund der vorliegenden Messung aber nicht genauer sagen.

### Röntgenkleinwinkelstreuung

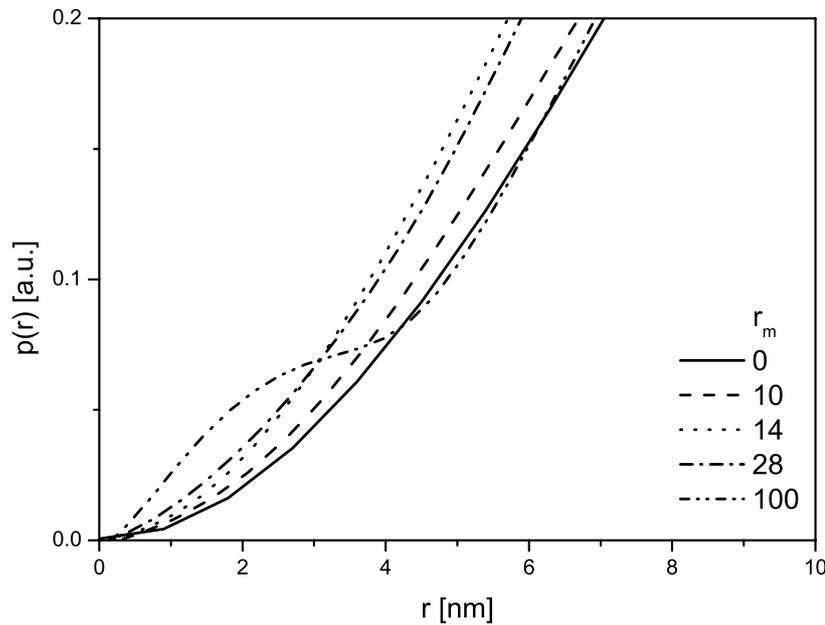
Proben mit konstanter Polymerkonzentration (2 Gew.%) und Tensidkonzentrationen von  $r_m = 0 - 28$  wurden auch mittels Röntgenkleinwinkelstreuung gemessen. Die experimentellen Streukurven sind, zusammen mit den Ergebnissen aus der IFT-Analyse, in Abb. 5.25 gezeigt. Bei allen Tensidkonzentrationen sind zwei lokale Minima des Formfaktors deutlich zu erkennen. Die aus der IFT-Analyse resultierenden Parab-



**Abb. 5.23:** Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$  2 Gew.%  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und variabler Menge  $C_{12}TAB$ , resultierend von der IFT-Analyse.

standsverteilungsfunktionen sind in Abb. 5.26 dargestellt. Alle Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die erhaltene maximale Dimension ist für die reine Polymerlösung ungefähr 40 nm. Mit steigendem Tensidgehalt reduziert sich diese Größe auf ungefähr 35 nm ( $r_m = 28$ ).

Für die reine Polymerlösung sowie für die Probe mit  $r_m = 14$ , wo nach den oben gezeigten Messungen die Umwandlung in Kugeln höchst wahrscheinlich stattgefunden hat, sind die aus der Paarabstandsverteilungsfunktion resultierenden Streulängendichteverteilungen berechnet worden und in Abb. 5.27 gezeigt. Der  $r$ -Wert der hier an der Abszisse aufgetragen ist, entspricht dem tatsächlichen Radius der Aggregate. Der Nullpunkt der Streulängendichte  $\Delta\rho$ , entspricht der Streulängendichte des Lösemittels, die als Nullpunkt festgelegt wurde. Aus der  $\rho(r)$ -Funktion kann man erkennen, daß die Aggregate aus einem Kern mit einem Radius von ungefähr 13-15 nm und einer Schale von ungefähr 7 nm bestehen. Der totale Radius für die reinen Polymeraggregate beträgt ungefähr 22 nm. Für das Mischsystem mit  $r_m = 14$  ist der Radius etwas kleiner, ungefähr 19-20 nm. Parallel dazu wird auch der innere Radius des Kerns nach Zusatz

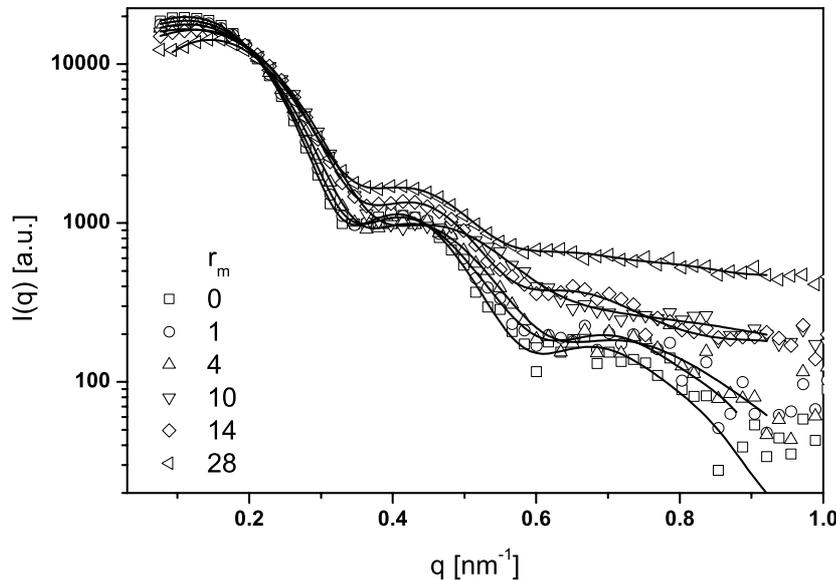


**Abb. 5.24:** Ein Ausschnitt der Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$  2 Gew.%  $B_{125-b-EO_{155}}$  und variabler Menge  $C_{12}TAB$  bei kleinen  $r$ -Werten.

von Tensid etwas kleiner. Der Kern der Aggregate entspricht dem unlöslichen Teil des Polymers, dem PB-Block, wobei die Schale dem löslichen Teil, also dem PEO-Block entspricht. Die Grenze Kern/Schale entspricht der Grenzfläche hydrophil/hydrophob in den einzelnen Aggregaten.

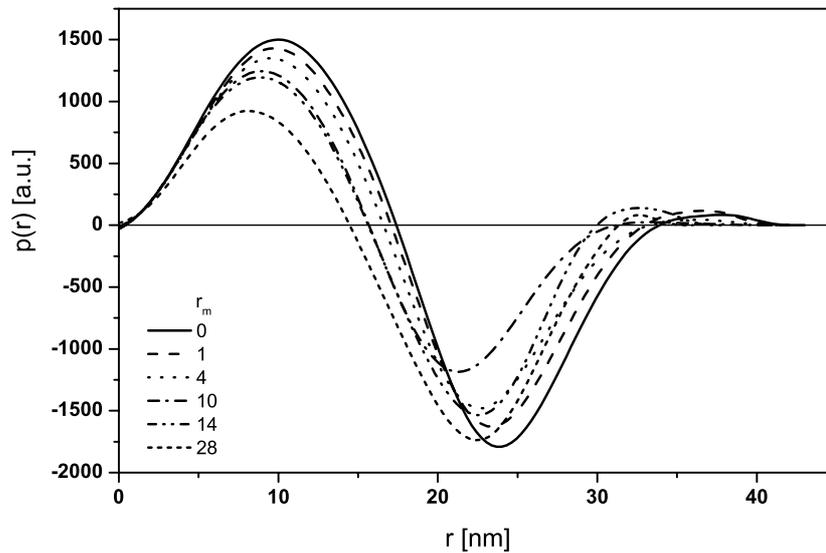
## Geometrische Betrachtungen

Für die drei Polymere  $B_{37-b-EO_{53}}$ ,  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  konnten Kettenvolumen von 11.5, bzw. 13.1 und 35.3 nm<sup>3</sup> abgeschätzt werden (Abschn. 4.1.5, 4.2.5 und 4.3.5). Für das Tensid  $C_{12}TAB$  konnte nach der gleichen Berechnung (Gleichung 2.2) ein Gesamtvolumen  $V_{C_{12}TAB} = 0.5$  nm<sup>3</sup> berechnet werden. Hierbei wurde die Kohlenwasserstoffkette (Volumen für die reine Kohlenwasserstoffkette  $V = 0.35$  nm<sup>3</sup>) mit 12 C-Atomen und die drei Methylgruppen einzeln berechnet und summiert. Benutzt man den Radius der gemischten Kugelmizellen  $R = 11.5$  nm (aus der Auswertung der SAXS-Daten mittels der IFT-Methode) für  $B_{37-b-EO_{53}}$ ,  $R = 7.5$  nm (SANS) für



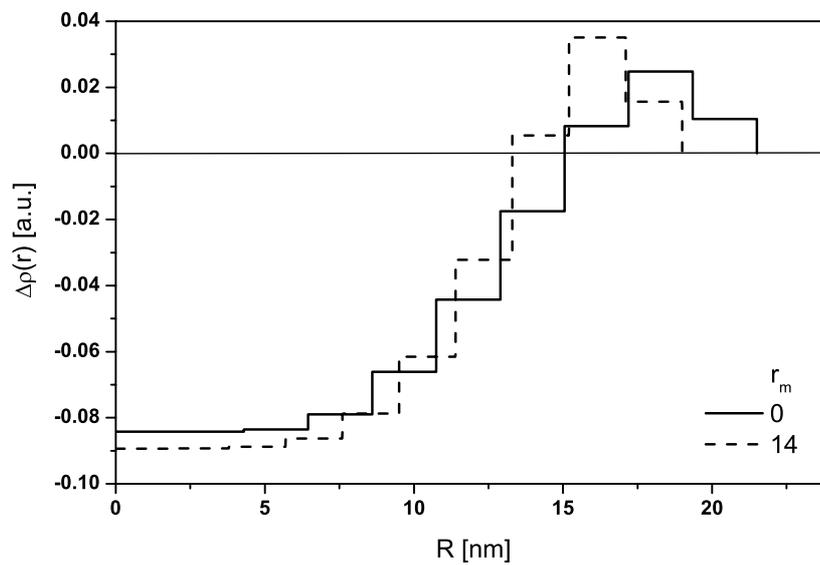
**Abb. 5.25:** SAXS-Streukurven für Proben mit 2 Gew.%  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  und variabler Menge  $C_{12}TAB$ .

$B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $R = 22$  nm (SAXS) für  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  für das Volumen der ganzen Mizelle, kann man die Aggregationszahl  $N = 530$  für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  bzw.  $N = 130$  und  $N = 1250$  für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  abschätzen. Das Volumen des Tensids ist relativ klein im Vergleich zu dem Volumen des Polymers und trägt wenig zum Gesamtvolumen bei. Man kann deswegen sagen, daß die Aggregationszahl, die man über diesen Weg berechnet, sich auf die Polymermoleküle der Mischmizelle beziehen. Diese Berechnung der Aggregationszahl ist sehr stark vom Radius abhängig. Entscheidend dabei ist aber, daß man für alle in diesen Experimenten berechneten Radien Aggregationszahlen in der Größenordnung von ein bis mehreren Hundert bekommen würde. Dies ist ein sehr starker Hinweis darauf, daß es sich bei allen Systemen mit  $C_{12}TAB$  um große Mischaggregate handelt. Es konnte kein Abbau der ursprünglichen Polymermizellen, in einzelne von Tensidmolekülen umgebene Polymerketten beobachtet werden, wie dies für andere Polymere schon beobachtet wurde [14, 48, 49]. Aus Gleichung 2.4 kann weiterhin der Kopfgruppenplatzbedarf von  $C_{12}TAB$  und den einzelnen Polymeren berechnet werden. Für  $C_{12}TAB$  wird dabei mit einem Radius der reinen Tensidmizellen von  $R = 1.7$  nm gerechnet. Dabei wird angenommen, daß



**Abb. 5.26:** Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$  für Proben mit 2 Gew.%  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  und variabler Menge  $C_{12TAB}$ .

die Tensidkette sich in der Mizelle relativ steif verhält, und daß der Mizellenradius deswegen ungefähr gleich der Kettenlänge (nach Gleichung 2.3) des Tensides ist. Der Kopfgruppenplatzbedarf des Tensides kann demnach zu  $0.9 \text{ nm}^2$  berechnet werden. Die Kettenlänge dieses Tensids wurde in der Literatur zu  $1.7 \text{ nm}$  angegeben, das Volumen der Kohlenwasserstoffkette zu  $0.35 \text{ nm}^3$  und der Kopfgruppenplatzbedarf zu  $0.63 \text{ nm}^2$  [94]. Die Abweichung des hier berechneten Wertes für den Kopfgruppenplatzbedarf vom Theoriewert folgt aus der Berechnung der Aggregationszahl mit einem Kettenvolumen wo auch die drei Methylgruppen mit einbezogen waren. Für den auf die Polymere bezogenen Kopfgruppenplatzbedarf ergaben sich für die Mischmizellen  $a_k = 1.5 \text{ nm}^2$  für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  und  $a_k = 2.5 \text{ nm}^2$  für  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$ . Auch diese Berechnung ist sehr stark vom Radius abhängig. Für die reinen Polymere waren für den Kopfgruppenplatzbedarf  $a_k = 1.1$  und  $1.0$  bzw.  $0.97 \text{ nm}^2$  für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$ ,  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  bestimmt worden. In dem Wert für die gemischten Aggregate sind die Kopfgruppen der Tensidmoleküle mit einbezogen, und erklärt somit die höheren Werte für den Kopfgruppenplatzbedarf für die Mischmizellen. Wenn der Kopfgruppenplatzbedarf des reinen Tensides  $0.9 \text{ nm}^2$  ist, kann man leicht berechnen wie viele Tensidmoleküle pro Polymere vorhanden sind. Für  $B_{37}\text{-}b\text{-}EO_{53}$  ergibt sich daraus ungefähr  $0.5$  Tensidmoleküle pro Polymere und



**Abb. 5.27:** Streulängendichteverteilung  $\rho(r)$  für Proben mit 2 Gew.%  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  bei verschiedenen Tensid-Polymer-Verhältnissen.

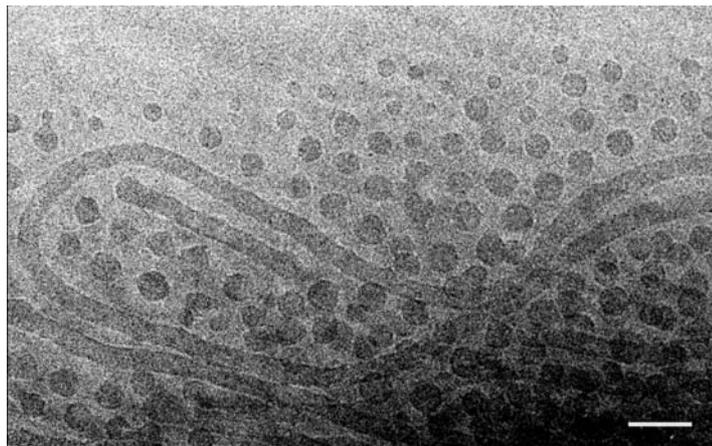
für  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  ungefähr 1.5 Tensidmoleküle pro Polymermolekül. Benutzt man den Wert für den Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids der ohne Rücksicht auf die drei Methylgruppen gilt ( $0.63 \text{ nm}^2$  [94]) werden diese Werte um ca. 30 % größer.

## 5.2 Zusatz von SDS

### 5.2.1 $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$

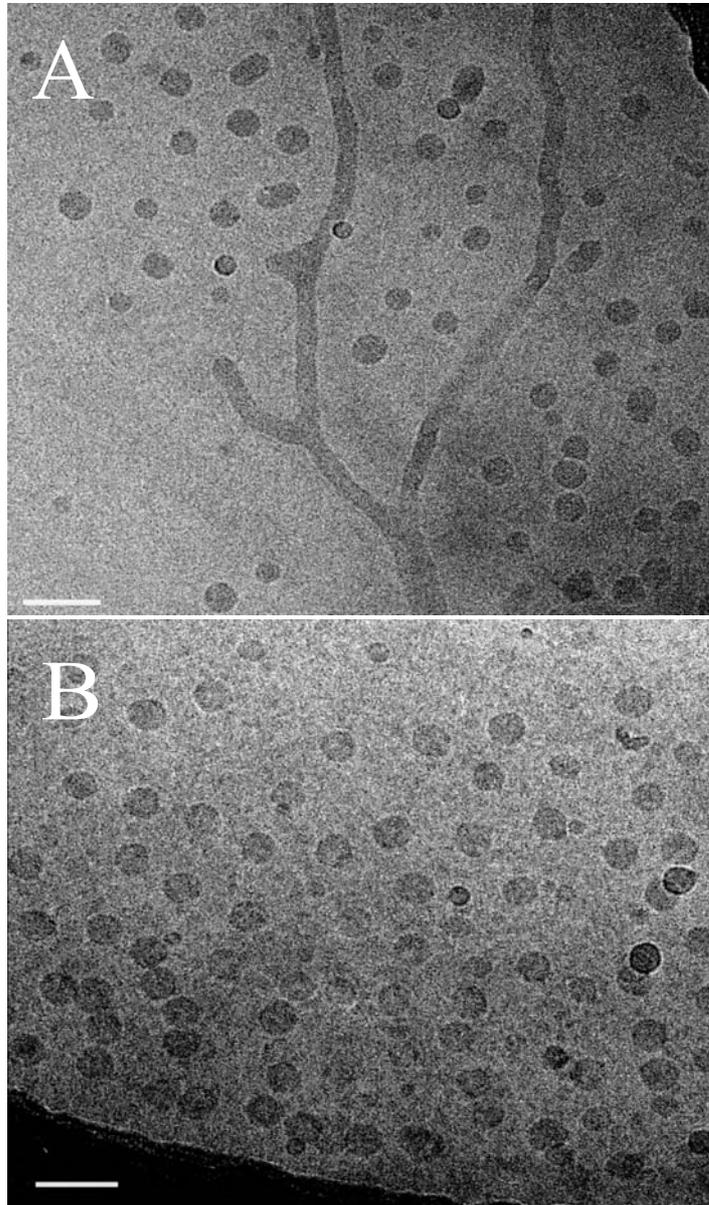
#### Phänomenologische Betrachtungen und Mikroskopie

$B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit mehreren verschiedenen Konzentrationen von SDS wurde mittels cryo-TEM untersucht. In den Abbildungen 5.28, 5.29 und 5.30 sind Aufnahmen von Polymerlösungen + SDS mit Tensid-Polymer-Verhältnissen  $r_m = 2.7$ , 5 und 12.3 gezeigt. Das Cryo-TEM-Bild der reinen  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  wurde bereits in Abb. 4.8 gezeigt. Wie man aus den Aufnahmen erkennen kann, hat man bei einem molaren Verhältnis Tensid zu Polymer von  $r_m = 2.7$  lange wurmförmige und kugelförmige Mizellen in Koexistenz miteinander. Die Kugeln zeigen eine deutliche Polydispersität. Auf Grundlage der Aufnahme läßt sich ermitteln, daß ihr Durchmesser zwischen 10 und 23 nm variiert.



**Abb. 5.28:** Cryo-TEM-Aufnahme einer Lösung mit 0.1 Gew.%  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und SDS mit  $r_m = 2.7$ . Der Balken entspricht einer Länge von 50 nm.

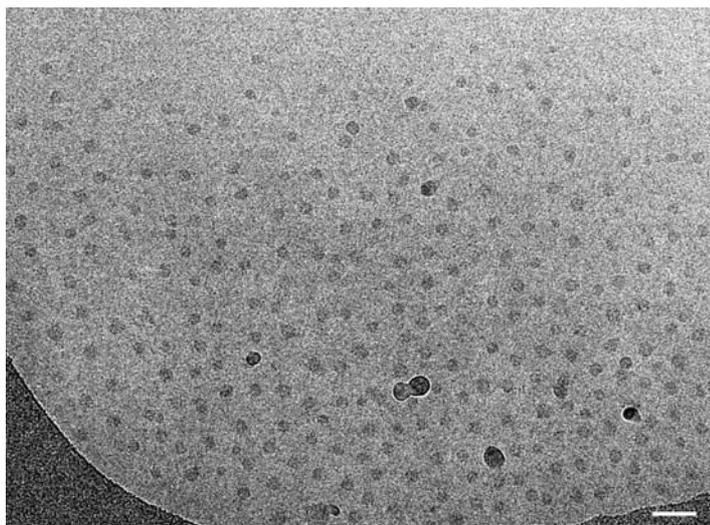
In Abb. 5.29 sieht man, daß bei  $r_m = 5$  die Anzahl der wurmförmigen Aggregate im Vergleich zu Kugelmizellen deutlich abgenommen hat. Abb. 5.29 A deutet daraufhin, daß einige wurmförmige Aggregate noch immer vorhanden sind, obwohl sie nicht bei jeder Aufnahme zu sehen sind. Auch die Polydispersität der Kugeln ist bei  $r_m = 5$  nicht mehr so deutlich zu erkennen wie bei  $r_m = 2.7$  in Abb. 5.28. Für ihren Durchmesser läßt sich aus dem Bild ein Mittelwert von  $d = 23$  nm abschätzen. In Abb. 5.30 ist ein Mischsystem mit  $r_m = 12.3$  gezeigt. In dieser Aufnahme kann man deutlich erkennen, daß keine wurmförmigen Mizellen mehr vorhanden sind, und die Kugeln haben eine geringere Polydispersität, die mit dem Auge so gut wie nicht mehr zu er-



**Abb. 5.29:** Cryo-TEM-Aufnahme einer Lösung mit 0.1 Gew.%  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $SDS$  mit  $r_m = 5$ . Abbildung A zeigt kugelförmige Mizellen in Koexistenz mit verzweigten Zylindern. Abbildung B zeigt nur kugelförmige Mizellen. Die Balken entsprechen einer Länge von 50 nm.

kennen ist. Die vorhandenen Kugelmizellen sind deutlich kleiner geworden, und ihr mittlerer Durchmesser wurde zu  $d = 13.7$  nm bestimmt. Der Übergang scheint also bei dieser Tensidkonzentration ( $r_m = 12.3$ ) vollständig stattgefunden zu haben. Man kann aufgrund solcher Aufnahmen aber keine wirkliche Aussage über die Verteilung von Kugeln und Zylindern in der Lösung machen.

Diese Serie von cryo-TEM-Aufnahmen zeigt, daß der Übergang von wurmförmigen Aggregaten zu kugelförmigen Mizellen nicht durch eine kontinuierliche Abnahme der Länge der zylindrischen Aggregate stattfindet, sondern, daß die Anzahl der langen Zylinder, ohne erkennbare „Zwischenstufen“ mit steigendem Tensidgehalt abnimmt. Gleichzeitig steigt die Anzahl der Kugelmizellen in der Lösung. Die Kugeln, die gebildet werden nehmen die endgültige Größe nicht in einem einzelnen Schritt an. Bei kleinen Tensidmengen und noch unvollständiger Umwandlung sind die Kugeln groß und besitzen eine hohe Polydispersität. Bei steigendem Tensidgehalt nimmt die Polydispersität und die mittlere Größe der Kugeln, bis zu deren endgültiger Größe ab.



**Abb. 5.30:** Cryo-TEM-Aufnahme von einer Lösung mit 0.2 Gew.%  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und SDS mit  $r_m = 12.3$ . Der Balken entspricht einer Länge von 50 nm.

### Statische Lichtstreuung

Für verschiedene Tensid-Polymer-Verhältnisse wurden sowohl statische als auch dynamische Lichtstreuexperimente durchgeführt. Ein typisches Beispiel für ein *ZIMM*-Diagramm resultierend aus der statischen Lichtstreuung ist in Abb. C.1 in Anhang C gezeigt. Man sieht, daß die Winkelabhängigkeit nicht linear ist. Dies führt zu einer starken Krümmung der sich durch Extrapolation auf  $c = 0$  ergebenden Kurve. Es ist unmöglich aus einer solchen Kurve genaue Werte für die Molmasse  $M_m$  und den Trägheitsradius  $R_g$  zu bestimmen.

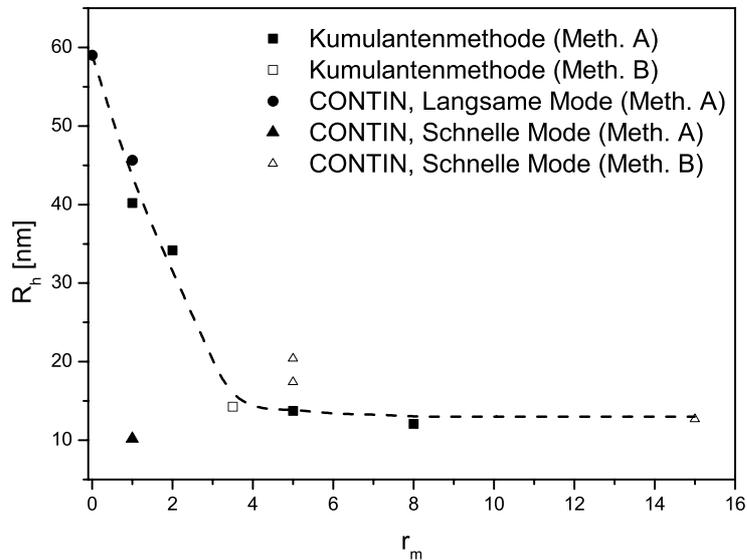
Man erkennt aber in diesem Fall, daß die stärksten Abweichungen von einer Geraden bei kleinen Winkeln auftreten. Bei größeren Werten von  $(q^2 + kc)$  ist der Verlauf hingegen weitgehend linear. Aus diesem Grund werden die Werte bei kleinen  $(q^2 + kc)$ -Werten vernachlässigt, um so zunächst eine grobe Abschätzung von  $M = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^6$  g/mol und  $R_g = 33.7 \pm 1.7$  nm zu ermöglichen. Die so erhaltenen Werte von  $M$  und  $R_g$  sind allerdings aufgrund dieses Vorgehens nur als untere Grenzwerte für die vorhandenen Aggregate zu sehen. Untere Grenzwerte für  $R_g$  und  $M_m$  für andere Tensid-Polymer-Verhältnisse wurden ebenso aus den *ZIMM*-Diagrammen berechnet und sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

**Tab. 5.2:** Trägheitsradius  $R_g$  und apparente molekulare Masse  $M$  aus der *ZIMM*-Diagramm-Analyse für  $B_{40}$ -*b*- $EO_{62}$  mit verschiedenen *SDS*-Anteilen.

$r_m$	$R_g$ [nm]	$M_m$ [g/mol]
0	$94.9 \pm 4.8$	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^8$
1	$80.7 \pm 4.0$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^7$
2	$77.9 \pm 3.9$	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^7$
3.5	$36.3 \pm 1.8$	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^6$
5	$33.7 \pm 1.7$	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^6$
8	$40.9 \pm 2.0$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^6$
48	$46.0 \pm 2.3$	$(5.6 \pm 0.3) \cdot 10^5$

## Dynamische Lichtstreuung

Die Meßdaten aus der dynamischen Lichtstreuung wurde mit dem Program CONTIN ausgewertet. Die daraus resultierenden Relaxationsraten sind für drei verschiedene Tensidkonzentrationen ( $r_m = 1, 5$  und  $15$ ) in Abb. C.2, C.3 und C.4 in Anhang C gezeigt. Die drei Abbildungen sind alle gleich skaliert, damit es einfacher ist sie miteinander zu vergleichen. Für  $r_m = 1$  und  $5$  kann man (Abb. C.2 und C.3) zwei unterschiedliche Moden erkennen. Die langsamen Moden entsprechen den zylindrischen Mizellen und die schnelleren Moden den kugelförmigen Mizellen. Die Koexistenz dieser beiden Mizellformen stimmt sehr gut mit den cryo-TEM-Ergebnissen überein (Abb. 5.28 und 5.29). Im Falle von  $r_m = 1$  (Abb. C.2) sind die Amplituden der zylinderförmigen Mizellen deutlich größer als die Amplituden der kugelförmigen Mizellen. In Abb. C.3 hat sich dieses Verhalten verändert, hier ist die Amplitude der Kugelmizellen deutlich größer als die Amplitude der Zylindermizellen, was darauf hinweist, daß die Umwandlung bei dieser Tensidkonzentration bereits weiter fortgeschritten ist. Bei  $r_m = 15$  (Abb. C.4) ist nur noch eine Mode zu sehen. Bei dieser Tensidkonzentration hat die Umwandlung von zylindrischen in kugelförmigen Mizellen vollständig stattgefunden, und man hat nur kugelförmige Mizellen in der Lösung. Dies stimmt auch mit der Beobachtung von den cryo-TEM-Aufnahmen für  $r_m = 12$  überein (Abb. 5.30). Die aus der Analyse mit CONTIN resultierenden  $\Gamma$ -Werte für diese drei Mischverhältnisse von  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und  $SDS$  wurden als Funktion von  $q^2$  aufgetragen, um nach Gleichung 2.34 den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. In Abb. C.2 und C.3 ist  $\Gamma$  für beide Moden, für die zylinderförmigen und die kugelförmigen Mizellen als Funktion von  $q^2$  aufgetragen. Bei  $r_m = 15$  sind nur noch Kugeln in der Lösung vorhanden, und nur eine Mode konnte detektiert werden. Die Auftragung von  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  zeigt einen perfekt linearen Zusammenhang, deren Achsenabschnitt 0 ist. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten für eine diffusive Mode, und damit kann die Mode der Translation der Mischmizellen zugeschrieben werden. In Abb. C.2 dagegen sieht man, daß die Achsenabschnitte der beiden als  $\Gamma$  von  $q^2$  aufgetragenen Moden von 0 abweichen. Das deutet darauf hin, daß nicht nur die Translation, sondern auch andere Beiträge wie zum Beispiel Rotation oder interne Moden zur beobachteten Dynamik beitragen. Für  $r_m = 5$  sieht man in Abb. C.3 wiederum eine lineare Abhängigkeit und einen Achsenabschnitt bei 0, welches ebenfalls auf eine reine Translationsbewegung hindeutet.



**Abb. 5.31:** Der hydrodynamische Radius als Funktion des molaren Tensid-Polymer-Verhältnisses ( $r_m$ ) des Systems  $B_{40-b}-EO_{62}$  mit  $SDS$  für Proben, die nach Methode A (geschlossene Symbole), und Methode B (offene Symbole) hergestellt wurden. Die Proben wurden mittels der Kumulantenmethode (Viereckige Symbole) und mittels CONTIN (runde und dreieckige Symbole) analysiert.

In allen drei Auftragungen ist nur eine Konzentration ( $c_{Polymer} = 0.2$  Gew.%) gezeigt. Bei den anderen Konzentrationen der gemessenen Konzentrationsreihe konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Der daraus berechnete hydrodynamische Radius wurde für jede Konzentrationsreihe als Funktion der Konzentration aufgetragen (Auftragung nicht gezeigt) und auf  $c = 0$  extrapoliert. Die so erhaltenen Werte sind in Abb. 5.31 als Funktion des molaren Verhältnisses  $SDS/Polymer$  ( $r_m$ ) aufgetragen. Für die langsame Mode (Zylindermode) bei  $r_m = 5$  war eine solche Extrapolation, aufgrund der schwankenden Werte, unmöglich. Aus diesem Grund konnte der hydrodynamische Radius der Zylinder bei  $r_m = 5$  nicht in Abb. 5.31 mit aufgetragen werden.

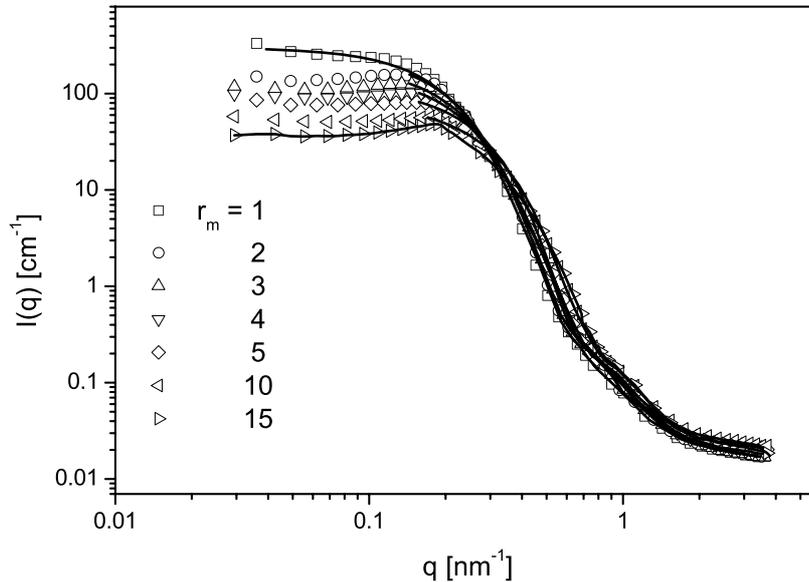
Zusätzlich dazu wurden einige Messungen verschiedener Tensidkonzentrationen mittels einer Anpassung der Kumulantengleichung mit zwei Kumulanten (Gleichung 2.39) analysiert. Die Werte für den ersten Kumulanten wurden als Funktion von  $q^2$  aufgetragen und der Diffusionskoeffizient aus der Steigung berechnet. Die daraus resultierenden Werte für den hydrodynamischen Radius sind für Proben, die mittels Methode A, so-

wohl als Methode B hergestellt wurden, ebenfalls in Abb. 5.31 dargestellt. Wie die Auftragung zeigt, nimmt  $R_h$  bei Zusatz von nur wenig SDS zunächst kräftig ab, von ungefähr 70 nm für das reinen Polymer, bis ungefähr 15 nm bei  $r_m > 3.5$ . Die Methode der Probenpräparation scheint hier jedoch keinen Einfluß auf die Umwandlung zu haben. Der hydrodynamische Radius erreicht einen Wert von  $R_h = 15$  nm bei  $r_m > 3.5$ , egal ob die Probe nach Methode A oder Methode B hergestellt wurde. Diese fehlende Abhängigkeit von der Methode der Probenpräparation steht im Kontrast zu den bisher gefundenen Ergebnisse für  $B_{37}$ -*b*- $EO_{53}$ ,  $B_{40}$ -*b*- $EO_{62}$  oder  $B_{125}$ -*b*- $EO_{155}$  mit  $C_{12}TAB$  (siehe Abschn. 5.1.1, 5.1.2 und 5.1.3).

### Neutronenkleinwinkelstreuung

Es wurden SANS-Messungen für Lösungen mit verschiedenen Tensidkonzentrationen durchgeführt. Die Polymerkonzentration ist bei allen Proben die gleiche (2 Gew.%). Die experimentellen Streukurven sind in Abb. 5.32 gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse der Analyse mit der IFT-Methode. Die daraus resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen sind in Abb. 5.33 zu sehen. Wie man aus Abb. 5.32 sehen kann, haben fast sämtliche Kurven einen Maximumwert bei  $q \approx 0.1 - 0.2 \text{ nm}^{-2}$ . Der flache Bereich bei niedrigen  $q$ -Werten ist durch den Beitrag des Strukturfaktors verursacht. Die Paarabstandsverteilungsfunktionen in Abb. 5.33 zeigen, daß die maximale Dimension der Aggregate mit zunehmendem Tensidgehalt abnimmt. Für die kleinste SDS-Konzentration ( $r_m = 1$ ) ist die maximale Dimension 30 nm. Für die größten SDS-Konzentrationen ( $r_m = 10$  und 15) ist die Maximale Dimension auf 19 nm gesunken.

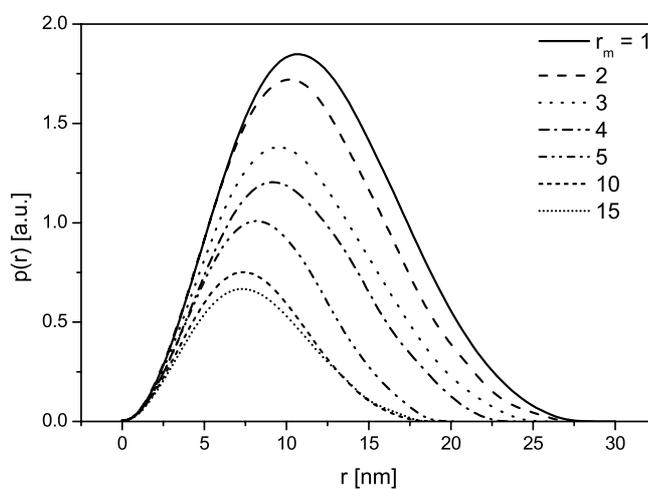
Die SANS-Streukurven für die beiden höchsten Tensidkonzentrationen konnten auch mit einem Formfaktor für kugelförmige Mizellen mit einer Gauss-förmigen Polydispersität beschrieben werden. Diese Anpassungen sind, zusammen mit den experimentellen Streukurven in Abb. 5.34 gezeigt. Aufgrund des Strukturfaktoreinflusses ist es schwierig die Daten mit Hilfe eines Formfaktors vollständig anzupassen. Für die zwei höchsten Konzentrationen wurden Anpassungen mit einem Formfaktor für eine Kugel mit einer GAUSS-förmigen Polydispersität durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.34 aufgetragen. Bei hohen  $q$ -Werten liefern diese Anpassungen ein sehr befriedigendes Ergebnis. Bei kleineren  $q$ -Werten jedoch konnte der Formfaktor nicht angepasst werden. Das liegt vor allem daran, daß bei kleineren  $q$ -Werten auch der Strukturfaktor einen wesentlichen Beitrag zur experimentellen Streukurve liefert. Dieser wird natürlich bei der Anpassung mit einem theoretischen Formfaktor nicht berücksichtigt. Die



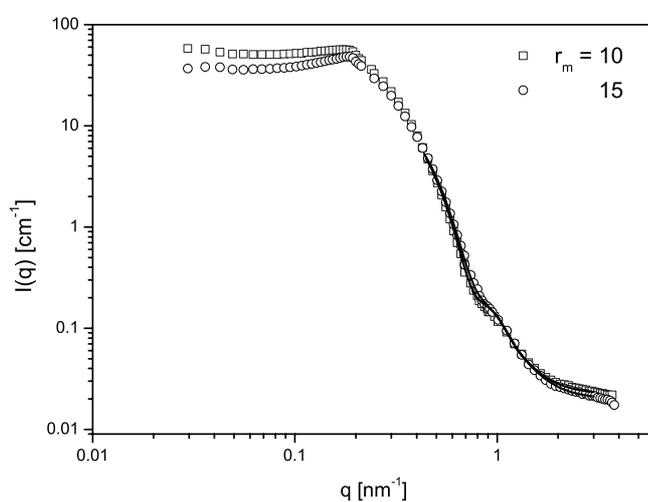
**Abb. 5.32:** Streukurven von Lösungen mit konstanter Konzentration  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  (2 Gew.%) und variierendem  $SDS$ -Gehalt von  $r_m = 1$  -15 mit der Methode der IFT analysiert.

Anpassung liefert einen durchschnittlichen Radius von  $R = 5.3 \pm 0.3$  nm für  $r_m = 10$  und  $R = 5.0 \pm 0.3$  nm für  $r_m = 15$ . Daß es möglich war, die Anpassungen mit nur einem Formfaktor durchzuführen, und daß nicht eine Summe aus zwei Formfaktoren benötigt wurde um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu bekommen (Vergleich System  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  +  $C_{12}TAB$ ) deutet daraufhin, daß bei dieser Tensidkonzentration noch keine Koexistenz von Kugeln mit zwei verschiedenen Größen vorhanden ist, d. h. daß keine reine Tensidmizellen in der Lösung vorhanden sind.

Aus der IFT-Analyse bekommt man einen Radius von 9.5 nm für die zwei höchsten Tensidkonzentrationen. Die Anpassung mit dem Formfaktor für eine Kugel mit einer *GAUSS*-förmigen Polydispersität lieferten dagegen Radien von 5.3 nm ( $r_m = 10$ ) und 5.0 nm ( $r_m = 15$ ). Den Unterschied kann man durch die unterschiedlichen Modelle der Radiusbestimmung erklären (siehe Abschn. 5.1.2, Abb. 5.20). Aus der dynamischen Lichtstreuung wurde für die Kugeln nach der vollständigen Umwandlung ( $r_m = 15$ )  $R_h = 15$  nm bestimmt.  $R_g$  aus der IFT-Analyse (9.5 nm) geteilt durch  $R_h$  aus der CONTIN-Analyse (15 nm) liefert ein Verhältnis von 0.63, welches nah an dem für Kugeln erwarteten Wert von 0.775 ist [22].



**Abb. 5.33:** Aus der IFT-Analyse resultierende Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$  von Lösungen mit konstanter Konzentration von  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  (2 Gew.%) und variierendem  $SDS$ -gehalt von  $r_m = 1 - 15$ .



**Abb. 5.34:** Die SANS-Streukurven für das System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $SDS$  für die zwei höchsten  $SDS$ -Konzentrationen  $r_m = 10$  und  $15$ , angepasst mit einem Formfaktor für eine kugelförmige Mizelle mit einer  $GAUSS$ -förmigen Polydispersität.

### 5.2.2 $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$

#### Allgemeines

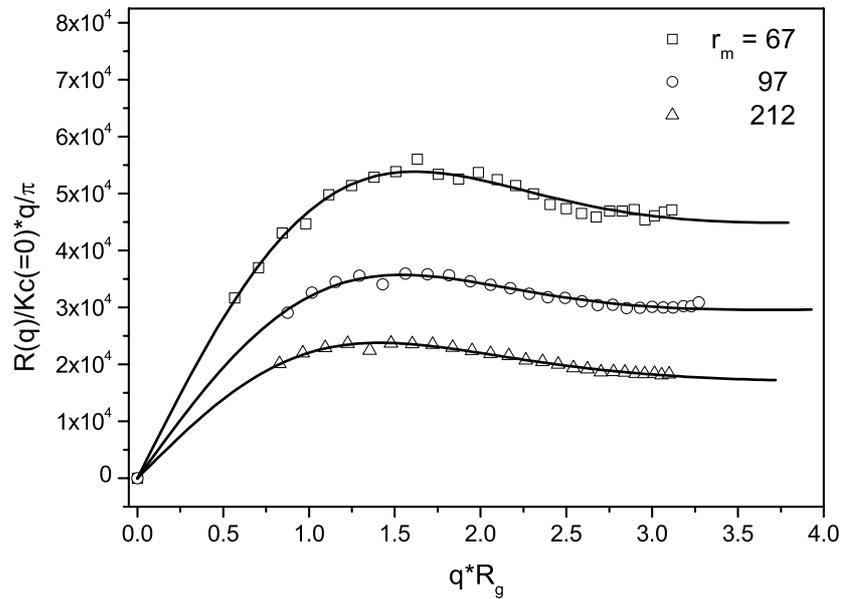
Bei Zusatz von  $SDS$  zu einer Lösung von 0.2 Gew.% des Polymers  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  konnte in Kontrast zu den bisher gemessenen Systemen keine Umwandlung in eine vollkommen klare und weniger viskose Lösung beobachtet werden. Die Trübung der Lösung wurde durch Zusatz von  $SDS$  zwar verringert, aber eine wasserklare Lösung konnte auch bei hohen Tensidmengen nicht erreicht werden.

#### Statische Lichtstreuung

Einige Lösungen mit relativ großen Tensidmengen,  $r_m = 67, 97$  und  $212$  (im Vergleich zu den anderen Systemen mit  $r_m = 1 - 32$ ), wurden mittels statischer Lichtstreuung vermessen. Die Auswertung mit Hilfe eines  $ZIMM$ -Diagramms liefert für  $r_m = 67$  (Abb. C.5 im Anhang C) eine apparente molekulare Masse  $M_{app} = (1.8 \pm 0.1) \cdot 10^7$  g/mol und einen Trägheitsradius  $R_g = 94.8 \pm 4.8$  nm. Die  $ZIMM$ -Diagramme für die analogen Systeme mit  $r_m = 97$  und  $r_m = 212$  liefern  $M_{app} = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^7$  g/mol und  $R_g = 98.2 \pm 4.9$  nm für  $r_m = 97$  bzw.  $M_{app} = (9.6 \pm 0.5) \cdot 10^6$  g/mol und  $R_g = 113.0 \pm 5.7$  nm für  $r_m = 212$  nm.

Die drei Systeme mit Tensidanteil  $r_m = 67, 97$  und  $212$  konnten alle mit einem Formfaktor für wurmförmige Ketten von Koyama [68] angepasst werden (Abschn. 2.2.3). Die Anpassungen sind zusammen mit den experimentellen Kurven in der Form eines  $CASSASA$ - $HOLTZER$ -Diagramms [57, 58] in Abb. 5.35 aufgetragen. Wie man erkennen kann, zeigen alle einen für das  $CASSASA$ - $HOLTZER$ -Diagramm charakteristischen Verlauf mit einem Maximumwert bei kleinen  $(qR_g)$ -Werten und einem Plateau bei höheren  $(qR_g)$ -Werten. Die Höhe des Maximums im Vergleich zum Plateauwert ist ein Maß für die Beweglichkeit des Aggregates. Die Flexibilität findet sich auch in den Ergebnissen aus der Anpassung mit dem Formfaktor für wurmförmige Ketten nach Koyama wieder. Die Ergebnisse aus der Formfaktoranpassung sind in Abb. 5.35 mit aufgetragen und werden in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die lineare Massendichte pro Länge der Aggregate wurde anhand dieser Daten berechnet. Das Verhältnis von Kontourlänge zu Kuhnlänge wird mit steigendem Tensidgehalt größer, was wiederum bedeutet, daß die wurmförmigen Aggregate mit steigendem Tensidgehalt beweglicher werden. Dies ist in Abb. C.6 im Anhang C nochmal deutlich gemacht.



**Abb. 5.35:** CASSASA-HOLTZER-Diagramm für  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und SDS mit  $r_m = 67, 97$  und  $212$ . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit einem Formfaktor für wurmförmige Ketten nach Koyama [68].

**Tab. 5.3:** Molmasse aus dem ZIMM-Diagramm für das System  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  mit SDS samt Daten aus der Anpassung mit einem Formfaktor für wurmförmige Ketten nach Koyama.

$r_m$	Molekulare Masse [ $\text{gmol}^{-1}$ ]	Kontourlänge [nm]	Kuhnlänge [nm]	Lineare Massendichte [ $\text{gmol}^{-1}\text{nm}^{-1}$ ]
67	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^7$	$390 \pm 4$	$200 \pm 6$	$(4.6 \pm 0.2) \cdot 10^4$
97	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^7$	$429 \pm 4$	$213 \pm 6$	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^4$
212	$(9.0 \pm 0.5) \cdot 10^6$	$514 \pm 5$	$150 \pm 5$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^4$

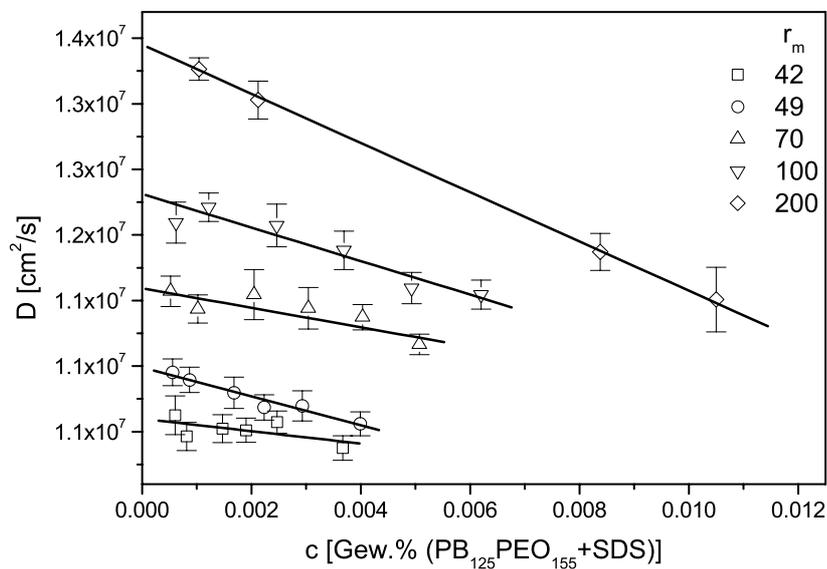
### Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung wurde für die Systeme mit  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und SDS mit  $r_m = 31, 42, 49, 70, 100$  und  $200$  durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit CONTIN analysiert.  $D^T$  als Funktion von  $c$  (der gesamten Konzentration von  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und SDS) ist in Abb. 5.36 aufgetragen. Wie man erkennen kann, gibt es innerhalb der

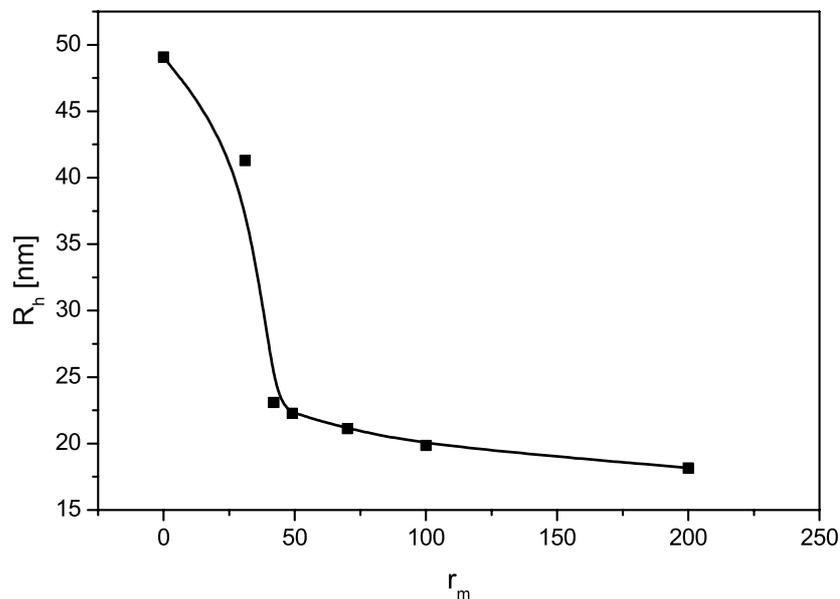
Fehlergrenzen bei allen Tensidmengen einen linearen Zusammenhang zwischen  $D^T$  und  $c$ . Bei steigendem Tensid/Polymerverhältnis nimmt  $D^T$  zu. Die Steigung der linearen Anpassung bekommt gleichzeitig einen immer größeren negativen Wert.

Die daraus resultierenden hydrodynamischen Radien sind in Abb. 5.37 als Funktion von  $r_m$  aufgetragen. Der Verlauf der Veränderung von  $R_h$  in Abhängigkeit von  $r_m$  ist anders als bei den bisher gemessenen Systemen (Vergleich Abb. 5.2, 5.14 und 5.31). Der hydrodynamische Radius geht von 50 nm bei dem reinen Polymer auf 15-20 nm herunter bei Tensidgehalten höher als  $r_m \approx 45$ . Bei anderen Systemen findet der Übergang bereits bei  $r_m = 4$  statt (Abb. 5.2). Im Unterschied zu den anderen Systemen, ist nach diesem Sprung der hydrodynamische Radius nicht konstant, sondern sinkt langsam weiter von ungefähr 23 nm auf 17 nm ab.

Für  $r_m = 67$  ergibt sich aus der dynamischen Lichtstreuung ein hydrodynamischer Radius  $R_h = 21$  nm. Der Trägheitsradius für dieselbe Probe aus der statischen Lichtstreuung ist ca. 95 nm. Das Verhältnis  $R_g/R_h \approx 95 \text{ nm}/21 \text{ nm} = 4.5$ , was eine zylindrische Struktur bedeutet [22]. Für  $r_m = 200$  ist das Verhältnis  $113 \text{ nm}/17 \text{ nm} =$



**Abb. 5.36:** Diffusionskoeffizienten aus der CONTIN-Analyse als Funktion der Konzentration  $c$  für das Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  mit  $SDS$ .



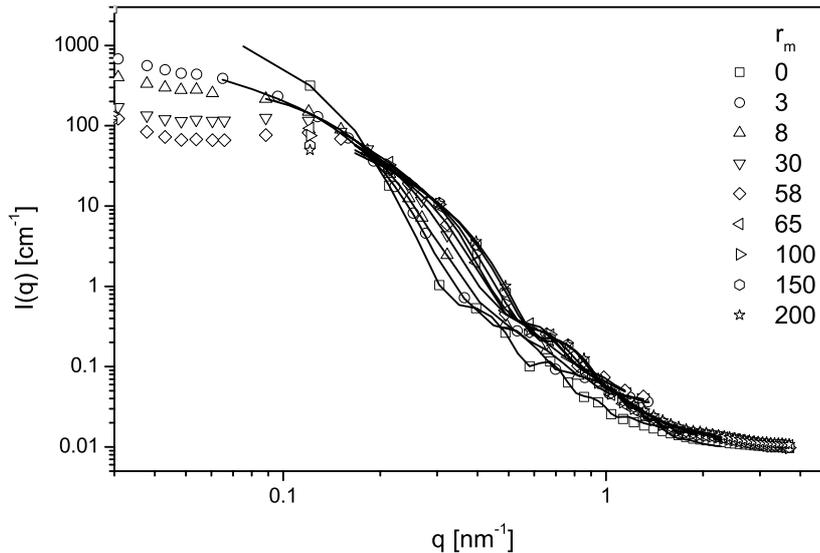
**Abb. 5.37:** Hydrodynamische Radien aus der dynamischen Lichtstreuung als Funktion vom Tensid/Polymer-Verhältnis  $r_m$  für das System  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  mit  $SDS$ .

6.6. Obwohl der hydrodynamische Radius der Mischaggregate nach Zusatz von großen Mengen  $SDS$  von 50 nm auf 15-20 nm absinkt, ist dies in diesem Fall offensichtlich nicht aufgrund einer Umwandlung von zylindrischen in kugelförmige Aggregate verursacht. Ein Grund für die Abnahme des hydrodynamischen Radius könnte die steigende Flexibilität der Aggregate sein. Dadurch, daß die Aggregate wachsen und beweglicher werden, können sie auch leichter Knäuelstrukturen bilden, die zu einer Abnahme des hydrodynamischen Radius führen.

### Neutronenkleinwinkelstreuung

Experimentelle Streukurven aus der Neutronenkleinwinkelstreuung sind in Abb. 5.38 zusammen mit den Ergebnissen aus der IFT-Analyse gezeigt. Wie man hier deutlich erkennen kann, sinkt die Streuintensität bei  $q$ -Werten kleiner als  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  mit zunehmendem Tensidgehalt. Bei  $q$ -Werten größer als  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  ist das Verhalten umgekehrt. Darüberhinaus kann man erkennen, daß die zunehmende Menge Tensid dazu führt,

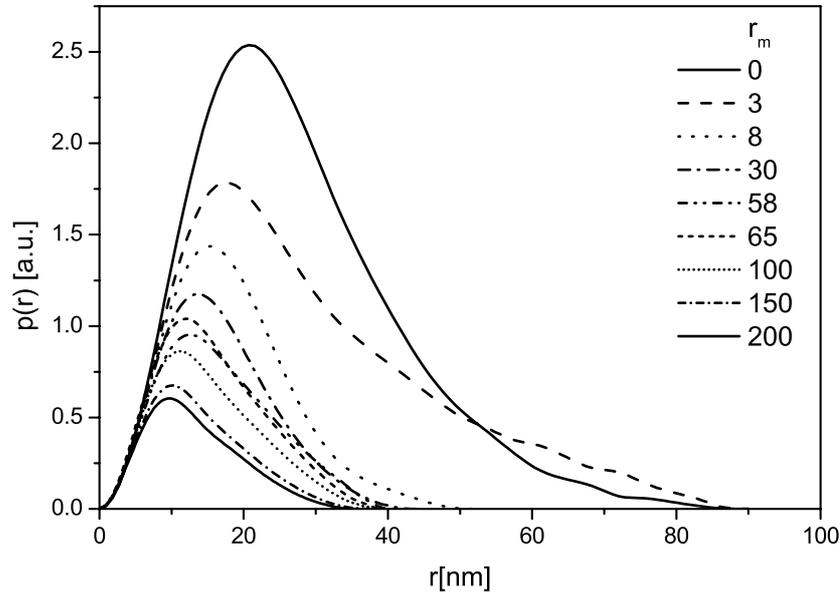
daß die Streukurven im  $q$ -Bereich von  $0.03 - 0.1 \text{ nm}^{-1}$  deutlich flacher werden. Im Bereich  $q = 0.3 - 1 \text{ nm}^{-1}$  kann man bei der Streukurve für das reine Polymer zwei lokale Minima ausmachen. Bei steigender Tensidkonzentration verschieben sich die Minima zu größeren  $q$ -Werten. Das zweite Minimum wird dabei schwächer und ist bei hohen  $r_m$ -Werten praktisch verschwunden.



**Abb. 5.38:** Experimentelle SANS-Streukurven von  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  und  $SDS$  bei konstanter Polymerkonzentration und variierender  $SDS$ -Konzentration. Die Linien sind Ergebnisse aus der IFT-Analyse.

Die aus der IFT-Analyse resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen sind in Abb. 5.39 gezeigt. Die erhaltene maximale Dimension der Aggregate nimmt mit steigendem Tensidgehalt deutlich ab. Für das reine Polymer und die Lösung mit  $r_m = 3$  ist die maximale Dimension  $r = 90 \text{ nm}$ . Bei zunehmender Tensidmenge sinkt  $r$  auf ungefähr  $40 \text{ nm}$  für  $r_m = 200$ . Im Gegensatz zu allen bisher diskutierten Systemen ist es auffallend, daß die für zylindrische Strukturen spezifische Form der  $p(r)$ -Funktion beibehalten wird. (vergleiche Abb. 5.23 für das System  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155} + C_{12}TAB$ ) Eine weitere Möglichkeit die Länge zylindrischer Aggregate zu berechnen ist durch die Gleichung

$$R_g^2 = \frac{L^2}{12} + \frac{R_{cs}^2}{2} \quad (5.1)$$



**Abb. 5.39:** Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$  aus der IFT-Analyse resultierend für  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und  $SDS$  bei verschiedenen  $r_m$ -Werten.

gegeben [97], die den Zusammenhang zwischen Trägheitsradius  $R_g$ , der Länge  $L$  und dem Radius  $R_{cs}$  beschreibt. Für prolate Ellipsoide ist der Zusammenhang

$$R_g^2 = \frac{L^2}{20} + \frac{2R_{cs}^2}{5} \quad . \quad (5.2)$$

Da langgestreckte prolate Ellipsoide sich nur marginal von langgestreckten Zylindern unterscheiden, wurde mittels beider Beziehungen die Länge der Aggregate berechnet. Wenn man  $R_g$  aus der statischen Lichtstreuung und  $R_{cs}$  aus der IFT-Analyse der SANS-Daten einsetzt, erhält man Längen die auch mit in Tab. 5.4 aufgelistet sind.

## Geometrische Betrachtungen

Da die Kohlenwasserstoffketten von  $SDS$  und  $C_{12}TAB$  identisch sind, können die bereits abgeschätzten Werte aus Abschn. 5.1.3 verwendet werden. Für den Radius der  $SDS$ -Mizelle kann man als grobe Abschätzung denselben Wert wie für die Kette annehmen. Experimentell wurde für den Mizellradius ein Wert von 1.9 - 2.2 nm bestimmt [95]. Für das Volumen eines  $SDS$ -Moleküls ergibt sich aufgrund der unter-

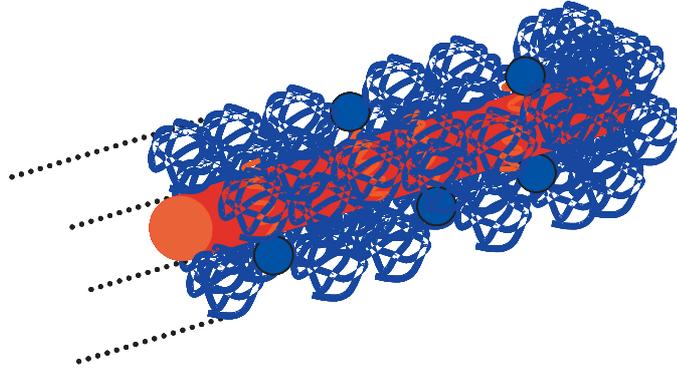
**Tab. 5.4:** Länge der zylinderförmigen Mischaggregate des Systems  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  mit  $SDS$  aus verschiedenen Berechnungen.

$r_m$	Länge (Formfaktor für wurmförmige Mizellen) (SLS) [nm]	Länge (aus Gleichung 5.1) [nm]	Länge (aus Gleichung 5.2) [nm]
65	$390 \pm 4$	310	420
100	$429 \pm 4$	336	440
200	$514 \pm 5$	389	508

schiedlichen Kopfgruppe ein anderes Ergebnis. Unter der Annahme, daß nur die Kette zum Volumen beiträgt, ergibt sich ein Kettenvolumen  $V = 0.35 \text{ nm}^3$ . Für das System  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und  $SDS$ , wo die Mischmizellen eine kugelförmige Form einnehmen, folgen die Berechnungen demselben Ansatz wie für die Systeme mit  $C_{12}TAB$  (Abschn. 5.1.3). Das ergibt eine auf das Polymer bezogene Aggregationszahl von  $N = 270$  und einen Kopfgruppenplatzbedarf  $a = 2.0 \text{ nm}^2$ . Da das System  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und  $SDS$  keine kugelförmigen, sondern wurmförmige Aggregate bilden, kann man hierfür ähnliche Überlegungen anstellen wie für die reinen Polymersysteme. Wenn man den Radius  $R = 20 \text{ nm}$  aus der IFT-Analyse der SANS-Daten als Querschnittsradius der Zylinder nimmt (für  $r_m = 200$ ), bekommt man eine Aggregationszahl von 35 Polymermolekülen pro Längeneinheit, deutlich weniger als für die reinen  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$ -Aggregate mit  $N = 180$  Molekülen pro Längeneinheit. Wenn man mit einer Länge von 500 nm rechnet, wie es sich aus der Anpassung mittels verschiedener Methoden ergab, bedeutet dies eine Aggregationszahl von ungefähr 17500 pro Aggregat. Weiterhin ergibt sich ein Kopfgruppenplatzbedarf von  $a = 2.3 \text{ nm}^2$  pro Molekül bezogen auf die Oberfläche des hydrophoben Kerns. Im Vergleich zum reinen Polymersystem ( $a = 0.97 \text{ nm}^2$ ) haben die Moleküle im gemischten System einen deutlich größeren Kopfgruppenplatzbedarf. Dies hängt höchst wahrscheinlich mit der veränderten Aggregationszahl zusammen. In den gemischten Aggregaten sind weniger Polymere pro Längeneinheit vorhanden, die Polymere sind weniger dicht gepackt und können sich über eine größere Oberfläche ausbreiten und verknäulen.

Für beide Systeme  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  und  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $SDS$ , die sich grundlegend unterschiedlich verhalten, konnten Mischaggregate mit mehreren hundert Polymermo-

lekülen gefunden werden. Dies beweist, wie im Fall von  $C_{12}TAB$ , daß es auch hier nicht zu einem Abbau der ursprünglichen Polymeraggregate in einzelne, von Tensidmolekülen umgebenen Polymermoleküle kommt, wie es bereits für Polymere des Typs *PEO-PPO-PEO* gefunden wurde [14, 48, 49].



**Abb. 5.40:** Skizze einer wurmförmigen Mischmizelle aus Polymer und Tensid. Die Flexibilität der Mischaggregate wurde bei dem Modell nicht beachtet.

Abb. 5.40 zeigt eine Skizze einer wurmförmigen Mischmizelle aus Polymer und Tensid, wie man sie sich im Falle von  $B_{125}-b-EO_{155}$  und *SDS* vorstellen könnte. Die Tenside sind, wie im Falle von einer kugelförmigen Mischmizelle an der hydrophil/hydrophoben Grenzfläche eingelagert. Die hier beobachtete Flexibilität dieser Mischaggregate wurde in der Skizze nicht beachtet.

## 5.3 Zusatz von $C_{12}E_5$

### 5.3.1 $B_{40-b-EO_{62}}$

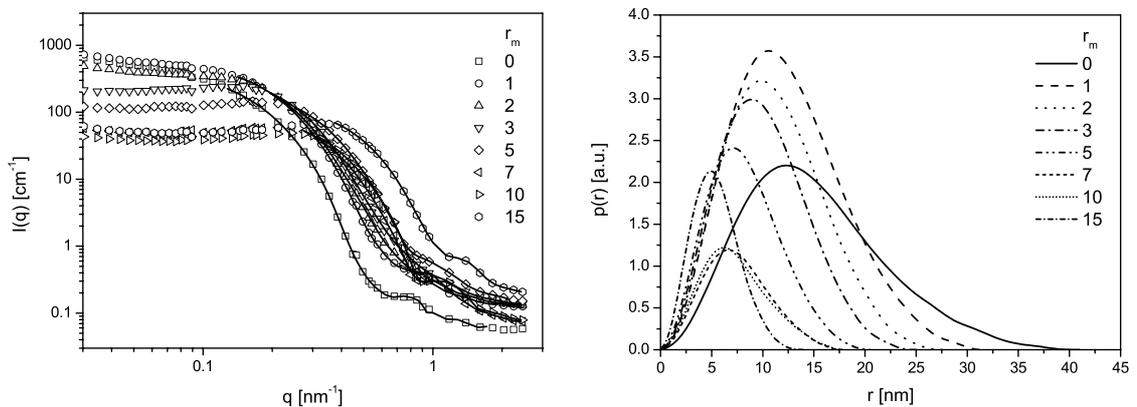
#### Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung wurde für zwei verschiedene Tensidkonzentrationen durchgeführt, für  $r_m = 2$  und  $r_m = 7$ , und mit CONTIN ausgewertet. Die daraus resultierenden Amplituden als Funktion der Relaxationsrate sind für beide Tensidkonzentrationen in Abb. D.1 und Abb. D.2 im Anhang D gezeigt. Wie man erkennen kann sind bei einer Tensidkonzentration  $r_m = 2$  wieder zwei Moden, Zylindern und Kugeln entsprechend, vorhanden. Bei einer Tensidmenge von  $r_m = 7$  konnte nur noch eine Mode detektiert werden, was darauf hinweist, daß eine Umwandlung bei diesem Tensid-Polymer-Verhältnis bereits vollständig stattgefunden hat. Dies verläuft parallel zu dem System  $B_{40-b-EO_{62}} + SDS$  (siehe Abschn. 5.2.1).

#### Neutronenkleinwinkelstreuung

Es wurde Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen für eine Reihe von Proben mit konstanter Polymerkonzentration und variierendem Tensidgehalt von  $r_m = 0$  (reines Polymer) bis  $r_m = 15$  durchgeführt. Die experimentellen Streukurven sind in Abb. 5.41 zusammen mit den Ergebnissen aus der IFT-Analyse gezeigt. Wie bereits bei den anderen Systemen beschrieben, sind dieselben Intensitätsverschiebungen in Abhängigkeit des Tensid-Polymer-Verhältnisses bei verschiedenen  $q$ -Werten zu erkennen. Gleichzeitig werden die Streukurven im Bereich  $q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$  flacher mit steigendem Tensidgehalt, was einen ersten Hinweis auf Umwandlung in kugelförmige Aggregate darstellt. Weiterhin haben alle Kurven ein erstes lokales Formfaktorminimum bei  $q = 0.5 - 1.3 \text{ nm}^{-1}$ , was sich bei steigendem Tensidgehalt zu höheren  $q$ -Werten verschiebt. Aufgrund der „Schulter“ die bei allen Kurven im Bereich von  $q = 0.2 - 0.6 \text{ nm}^{-1}$  deutlich zu erkennen ist, kann man schließen, daß der Strukturfaktor bei allen Kurven wie erwartet einen erheblichen Einfluß hat. Aus diesem Grund wurden nur die experimentellen Werte bei größeren  $q$ -Werten bei der Analyse mittels der IFT-Methode benutzt. Die daraus resultierenden Paarabstandverteilungsfunktionen sind in Abb. 5.41 (rechts) gezeigt. Wie man erkennen kann nimmt die maximale Dimension der Aggregate bei steigendem Tensidgehalt ab, von 40 nm bei  $r_m = 0$  (reines Polymer) auf 14 nm für die höchste gemessene Tensidkonzentration ( $r_m = 15$ ). Die Form der Paarabstandsver-

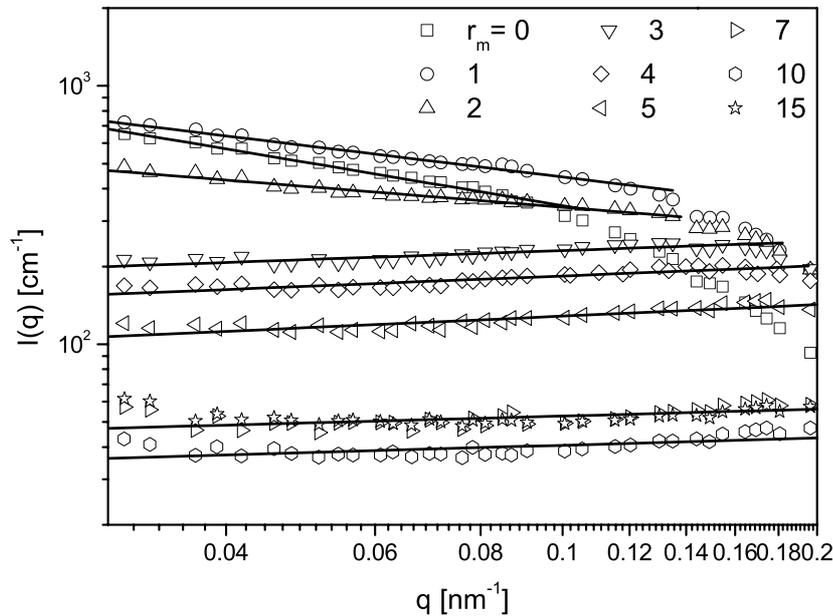
teilungsfunktion verändert sich nicht sichtbar mit steigender Tensidkonzentration. Für alle Tensidkonzentrationen hat die Paarabstandsverteilungsfunktion eine nahezu symmetrische Form. Der Grund dafür ist, daß die experimentellen Punkte bei niedrigen  $q$ -Werten aufgrund des Strukturfaktoreinflusses bei der Analyse außer acht gelassen wurden. Es ist vor allem dieser  $q$ -Bereich der abhängig von der Form der Aggregate ist. Folglich konnte die IFT-Analyse nur in den größeren  $q$ -Bereichen durchgeführt werden.



**Abb. 5.41:** Links: SANS-Streukurven für eine Reihe mit konstanter Konzentration von  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  (2 Gew.%) und variierendem  $C_{12}E_5$ -Gehalt. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse aus der Analyse der IFT-Methode. Rechts: Die aus der IFT-Analyse resultierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen  $p(r)$ .

Abb. 5.42 zeigt ein Ausschnitt der SANS-Streukurven in Abb. 5.41 bei kleinen  $q$ -Werten. Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ , wo  $\alpha$  die negative Steigung der Streukurve in einer doppelt-logarithmischen Auftragung ist. Aufgrund des Strukturfaktoreinflusses, haben die Streukurven eine kleinere negative Steigung als erwartet. Für das reine Polymer findet man beispielsweise  $\alpha = 0.53 \pm 0.01$ , im Gegensatz zum erwarteten Wert für stäbchenförmige Strukturen,  $\alpha = 1$ . Daß diese Abweichung tatsächlich auf den Einfluß des Strukturfaktors zurück geht, wurde bereits in Abschnitt 4.2.4 anhand einer Verdünnungsreihe des reinen Polymers gezeigt. Mit steigendem Tensidgehalt nimmt  $\alpha$  wie erwartet ab. Ab  $r_m = 3$  ist die Streukurve annähernd flach in diesem  $q$ -Bereich. Die linearen Anpassungen liefern positive Steigungen im Bereich von  $(0.09-0.13) \pm 0.01$ , was negative  $\alpha$ -Werte bedeutet. Für kugelförmige

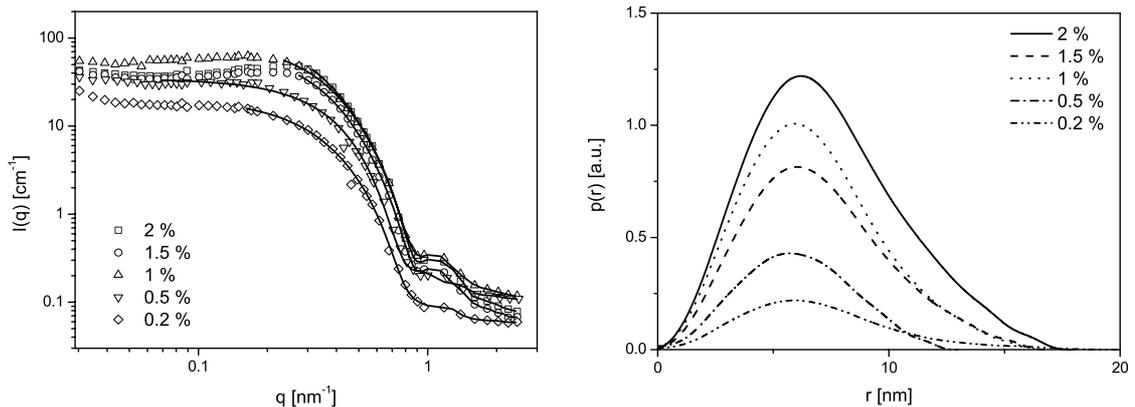
ge Strukturen wäre  $\alpha = 0$  zu erwarten. Die Abweichungen von diesem Wert in den negativen Bereich läßt sich auch hier durch den Einfluß des Strukturfaktors erklären.



**Abb. 5.42:** Ein Ausschnitt der SANS-Streukurven für das System  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $C_{12}E_5$  in Abb. 5.41 bei kleinen  $q$ -Werten. Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ .

Um den Einfluß des Strukturfaktors noch genauer zu untersuchen wurde eine Verdünnungsreihe einer Probe mit konstantem Polymer/Tensid-Verhältnis ( $r_m = 10$ ) gemessen. Die Streukurven bei verschiedenen Konzentrationen (hier auf die Menge des Polymers bezogen), sowie die Ergebnisse aus der IFT-Analyse und die daraus resultierende Paarabstandsverteilungsfunktion, sind in Abb. 5.43 gezeigt. Die Paarabstandsverteilungsfunktionen zeigen eine maximale Dimension von 17-20 nm bei allen Konzentrationen. In der linken Auftragung kann man leicht erkennen, daß die oben genannte „Schulter“ mit sinkender Konzentration etwas weniger ausgeprägt wird, was auf einen geringeren Strukturfaktoreinfluß bei kleineren Konzentrationen hinweist. In Abb. 5.44 ist ein Ausschnitt der Streukurven bei kleinen  $q$ -Werten gezeigt. Die Linien sind lineare Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ . Wie bereits erwähnt zeigen die Streukurven bei hohen Konzentrationen eine leicht positive Steigung, was negative  $\alpha$ -Werte bedeuten würde.

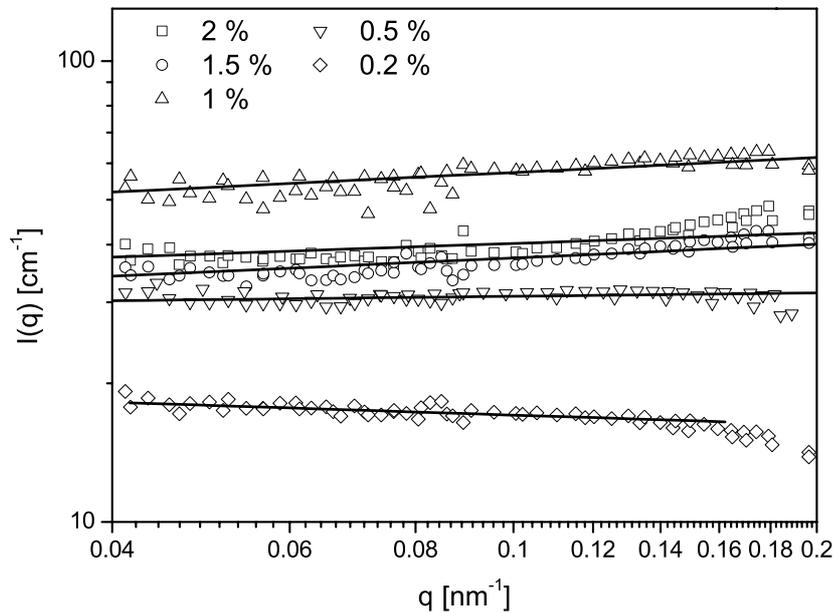
Bei der niedrigsten Konzentration hat die Streukurve aber einen  $\alpha = 0.07 \pm 0.01$ , was sehr nah an dem für Kugeln erwarteten Wert von 0 ist. Damit konnte gezeigt werden, daß die Abweichungen der experimentellen  $\alpha$ -Werte von den erwarteten Werten auf den Strukturfaktoreinfluß zurück zu führen sind.



**Abb. 5.43:** Links: SANS-Streukurven für eine Konzentrationsreihe mit konstantem Verhältnis von Tensid zu Polymer ( $r_m = 10$ ) für das System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  mit  $C_{12}E_5$ . Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse aus der Analyse der IFT-Methode. Rechts: Die aus der IFT-Analyse resultierende Paarabstandverteilungsfunktionen  $p(r)$ .

## Geometrische Betrachtungen

Bei der Berechnung des Kettenvolumens des Tensids  $C_{12}E_5$  wurde nicht nur die hydrophobe Kette von 12 Kohlenstoffatomen sondern auch die hydrophile Kette, bestehend aus fünf Ethylenoxidgruppen mit in Betracht gezogen. Es wurde auch hier angenommen, daß die Sauerstoffatome in der Kette sich bei der Berechnung wie Kohlenstoffatome behandeln lassen, und daß zwei Wassermoleküle an jedem Sauerstoffatom koordiniert sind, wie bei der Volumenberechnung der Polymere (Abschn. 4.1.5, 4.2.5 und 4.3.5). Bei der Abschätzung des Volumens der Mizelle, wurde mit dem bei der höchsten Konzentration bestimmten Radius der IFT-Analyse der SANS-Daten gerechnet (7 nm). Daraus ergibt sich eine Aggregationszahl von 100 Polymermolekülen pro Mizelle und ein innerer Kopfgruppenplatzbedarf von  $2.7 \text{ nm}^2$ . Alternativ dazu wäre die Berechnung mit dem für die niedrigste gemessene Konzentration bestimmten Radius



**Abb. 5.44:** Ein Ausschnitt der SANS-Streukurven der Verdünnungsreihe bei konstantem Tensid-Polymer-Verhältnis ( $r_m = 10$ ) für das System  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  mit  $C_{12}E_5$  in Abb. 5.41 bei kleinen  $q$ -Werten. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach  $q^{-\alpha}$ .  $\alpha$  ist die negative Steigung der Streukurve in der doppelt-logarithmischen Auftragung.

(10 nm). Daraus ergibt sich eine Aggregationszahl von 300 Polymermolekülen pro Mizelle und einen Kopfgruppenplatzbedarf von  $1.9 \text{ nm}^2$ . Eine Aggregationszahl  $N \geq 100$  Polymermoleküle pro Mizelle zeigt, daß die Polymeraggregate nach Zusatz von  $C_{12}E_5$  nicht abgebaut werden, wie es in anderen Arbeiten für andere Polymersysteme bereits gezeigt wurde [14, 48, 49], sondern als große Aggregate die Form ändern, ähnlich den Systemen mit  $C_{12}TAB$  und  $SDS$ .

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Tensiden auf die Aggregatbildung von Blockcopolymeren des Typs Polybutadien-Polyethylenoxid (*PB-PEO*) untersucht. *PB-PEO* mit drei verschiedenen Kettenlängen, aber ungefähr gleichen Blocklängenverhältnissen  $N_B/N_{EO}$ , wurden in Wasser gelöst und als Ausgangspunkt benutzt, und zwar *B*<sub>37</sub>-*b-EO*<sub>53</sub>, *B*<sub>40</sub>-*b-EO*<sub>62</sub> und *B*<sub>125</sub>-*b-EO*<sub>155</sub>. Als Tenside wurden das kationische Tensid *C*<sub>12</sub>*N(CH*<sub>3</sub>*)*<sub>3</sub>*Br* (*C*<sub>12</sub>*TAB*), das anionische Tensid *C*<sub>12</sub>*SO*<sub>4</sub>*Na* (*SDS*) und das nichtionische Tensid *C*<sub>12</sub>*EO*<sub>5</sub> (*C*<sub>12</sub>*E*<sub>5</sub>) eingesetzt.

Es konnte gezeigt werden, daß der Zusatz eines Tensids zur Blockcopolymerlösung zur Mischmizellbildung von Polymer und Tensid führt. Vermutlich lagert sich das Tensid, aufgrund der ähnlichen amphiphilen Eigenschaften an der hydrophil/hydrophoben Grenzfläche innerhalb der Polymeraggregate ein. Obwohl die Tensidmoleküle deutlich kleiner als die Polymermoleküle sind, tragen sie auf diese Weise dazu bei, den gesamten Kopfgruppenplatzbedarf der Mischmizelle zu vergrößern. Dadurch wird die natürliche Krümmung der inneren Grenzfläche größer, was ähnlich wie beim Zusatz von Cotensiden zu Tensidmizellen, zu einer Formänderung der Mischaggregate führen kann [11]. Im vorliegenden Fall bilden die reinen *PB-PEO* Blockcopolymere in wäßrigen Medien spontan zylinderförmige Mizellen. Die Form der gebildeten Aggregate ist vom Blocklängenverhältnis abhängig. Die Zugabe eines Tensids kann in diesem Fall zu kugelförmigen Aggregaten führen.

Die Lösungen der reinen Polymere und die Polymer/Tensid-Mischsysteme wurden hauptsächlich mittels Methoden der Lichtstreuung und der Kleinwinkelstreuung (Röntgenkleinwinkelstreuung und Neutronenkleinwinkelstreuung) untersucht. Aus der statischen Lichtstreuung lassen sich durch die Auftragung eines *ZIMM*-Diagramms der Trägheitsradius  $R_g$  und die Molmasse der Aggregate bestimmen. Die dynamische Lichtstreuung beruht auf der Bewegung der Aggregate und erlaubt die Ermittlung

des Diffusionskoeffizienten  $D^T$ , woraus weiterhin der hydrodynamische Radius  $R_h$  berechnet werden kann. Durch Anpassung der Streukurven der Kleinwinkelstreuung mit geeigneten Formfaktormodellen läßt sich die Form der Teilchen voraussagen.

Es konnte gezeigt werden, daß die beiden Blockcopolymere  $B_{37-b-EO_{53}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  in Wasser zylinderförmige Aggregate bilden. Das Polymer  $B_{40-b-EO_{62}}$  bildet bei den gleichen Konzentrationen (0.02-0.2 Gew.%) eine Mischung aus kugelförmigen und wurmförmigen Mizellen in wäßriger Lösung. Der Grund für diese Abweichung liegt vermutlich an dem etwas anderen Blocklängenverhältnis dieses Polymers:  $B_{37-b-EO_{53}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  haben ein Blocklängenverhältnis  $N_B/N_{EO}$  von 0.7 bzw. 0.8,  $B_{40-b-EO_{62}}$  dagegen einen Wert von 0.65. Eine Verlängerung der hydrophilen  $EO$ -Kette im Vergleich zur hydrophoben  $B$ -Kette begünstigt in wäßriger Lösung die Bildung von kugelförmigen Aggregaten. Im Übergangsbereich können beide Formen mit einander koexistieren. Ähnlicher Beobachtungen wurden bereits in anderen Arbeiten gemacht [13].

Der Einfluß des kationischen Tensids  $C_{12}TAB$  auf die Gestalt und Größe der Polymeraggregate konnte bei allen drei Polymersystemen untersucht werden. Es zeigte sich, daß das generelle Verhalten in allen drei Fällen qualitativ ähnlich ist. In Abhängigkeit von Stoffmengenanteil des zugegebenen Tensids findet ein Übergang von zylindrischen in kugelförmige Mizellen statt. Für alle drei Mischsysteme  $B_{37-b-EO_{53}}$ ,  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  mit  $C_{12}TAB$  zeigte sich, daß der Stoffmengenanteil des Tensids, bei welchem dieser Übergang stattfindet, von der Methode der Probenherstellung abhängig ist. Für  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  mit  $C_{12}TAB$  wurde gefunden, daß eine Sättigung des Tensids in den Mischaggregaten erreicht wird und ein weiterer Zusatz von Tensid zur Bildung reiner Tensidmizellen führt, die ab dieser Konzentration mit den Mischaggregaten koexistieren. In allen drei Fällen konnten Aggregationszahlen der Mischaggregate im Bereich von Einhundert bis mehreren Hundert berechnet werden. Auch bei hohen Tensidmengenanteilen liegen große Mischaggregate in der Lösung vor. Es kommt also nicht zu einem Abbau der ursprünglichen Blockcopolymermizelle, wie er für andere Polymere beschrieben wurde [48, 49, 105]. Es handelt sich hier vielmehr um große Aggregate, die durch Zusatz vom Tensid ihre Form ändern.

Der Einfluß des anionischen Tensids  $SDS$  wurde bei den Polymeren  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $B_{125-b-EO_{155}}$  untersucht. Für das System  $B_{40-b-EO_{62}}$  mit  $SDS$  konnte ein ähnlicher Verlauf wie im Fall von  $C_{12}TAB$  nachgewiesen werden, d. h. es werden Mischaggregate mit einer kugelförmigen Struktur gebildet.  $B_{125-b-EO_{155}}$  mit  $SDS$  zeigt jedoch ein

prinzipiell anderes Verhalten. Hier wurde kein Übergang in kugelförmige Mizellen gefunden. Auch nach Zusatz von großen Mengen des Tensids (Tensid-Polymer-Verhältnis  $\approx 200$ ) bleiben die Aggregate zylinderförmig. Die Aggregate werden allerdings durch die Zugabe des Tensids länger. Der Einbau der Tensidmoleküle in die BCP-Aggregate bewirkt zusätzlich, daß die Aggregate flexibler werden. In keinem der beiden Systeme konnte eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Art der Probenpräparation gefunden werden.

Mischmizellbildung mit  $C_{12}E_5$  konnte nur mit dem Polymer  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  untersucht werden. Es wurde gefunden, daß hier bereits bei kleinen Tensidanteilen eine Änderung der Mizellgestalt stattfindet. Die experimentellen Kleinwinkelstreuukurven deuten darauf hin, daß auch in diesem Fall kugelförmige Mischaggregate gebildet werden.

Für alle drei untersuchten Tenside wurden gefunden, daß sie mit den  $PB\text{-}PEO$  Blockcopolymeren Mischaggregate mit großen Aggregationszahlen bilden. In keinem Fall wurde ein Abbau der ursprünglichen BCP-Aggregate in einzelne von Tensidmolekülen solubilisierte Polymermoleküle beobachtet. Daß in einigen Systemen bei hohen Tensidgehalten eine Koexistenz von reinen Tensidmizellen und Mischmizellen beobachtet wurde, ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen in anderen Arbeiten [15].

Das abweichende Verhalten des Systems  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  mit  $SDS$  im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Systemen liegt wahrscheinlich an der Kombination des Tensids  $SDS$  mit dem langkettigen und in Wasser stark gequollenen Polymer  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$ . Unterschiede im Dissoziationsgrad der Tenside  $SDS$  und  $C_{12}TAB$  könnten ein Grund für dieses Verhalten sein. Bei den kürzerkettigen Polymeren kommt dieser Effekt noch nicht zur Geltung, bei dem längerkettigen scheint er dagegen einen entscheidenden Unterschied auszumachen. Eventuell ist der kleinere Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids  $SDS$  im Vergleich zu  $C_{12}TAB$  nicht ausreichend, um eine Veränderung der inneren Grenzflächenkrümmung bei dem langkettigen Polymer zu induzieren. Um die Einlagerung der Tensidmoleküle in den Mischaggregaten zu beweisen, wären aber weitere Untersuchungen, z. B. Messungen der Kleinwinkelstreuung mit Kontrastvariation, nötig. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt werden. Da eine morphologische Umwandlung der Polymeraggregate in kugelförmige Mischmizellen auch durch Zusatz eines nichtionischen Tensid erreicht wurde, ist es unwahrscheinlich, daß das Vorzeichen der Ladung allein den Unterschied im Verhalten von  $SDS$  und  $C_{12}TAB$  ausmacht.

In Weiterführung dieser Arbeit wäre es außerdem von Interesse, die Kleinwinkelstreu-  
daten der hier studierten Systeme mittels anderer Formfaktoransätze zu analysieren.  
Dies gilt vor allem für die Systeme  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155} + SDS$  und  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62} + C_{12}E_5$ .  
Die SANS-Kurven des ersten Systems konnten mit einem Formfaktor für zylindrische  
oder wurmförmige Strukturen nicht befriedigend angepasst werden. Vermutlich liegen  
in der Lösung hier prolata Ellipsoide vor, deren Form ähnlich der von entsprechen-  
den Zylindern ist. Das System  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62} + C_{12}E_5$  konnte mittels eines Formfaktors  
für kugelförmige Mizellen nicht angepasst werden. Vermutlich liegen in der Lösung  
hier symmetrische oblate Ellipsoide mit einem Achsenverhältnis nahe 1 vor. Ein Mo-  
dellansatz für polydisperse Ellipsoide zur Analyse dieser Daten stand für diese Arbeit  
allerdings nicht zur Verfügung. Weiterhin wäre es nützlich Messungen mittels depolari-  
sierter Lichtstreuung durchzuführen um erwünschte Informationen über die Bewegung  
der zylindrischen Aggregate zu bekommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit studierten Tenside hatten alle die gleiche Alkylketten-  
länge, um den durch die Natur der Kopfgruppe bewirkten Einfluß zu erkennen. Es  
wäre aber von Interesse, auch systematische Untersuchungen zum Einfluß der Alkyl-  
kettenlänge des Tensids durchzuführen. Ebenso wäre es von Interesse, den Einfluß der  
Kopfgruppengröße systematisch zu variieren. Hierfür würde sich die Reihe der nich-  
tionischen Tenside vom Typ  $C_nE_m$  mit einer Variation der Zahl der  $EO$ -Gruppen in  
der Kopfgruppe anbieten.

# Symbolliste

Symbol	Bedeutung (Modell)
$A$	Amplitude
$A_2$	2. Virialkoeffizient
$a$	Länge der Hauptachse eines Ellipsoides (Perrin)
$a_k$	Kopfgruppenplatzbedarf
$B$	Baseline
$B_1$	Besselfunktion 1. Ordnung
$b$	Länge der Nebenachse eines Ellipsoides (Perrin)
$c$	Konzentration
$D_{\parallel}$	Translationsdiffusion parallel zur Zylinderhauptachse
$D_{\perp}$	Translationsdiffusion senkrecht zur Zylinderhauptachse
$D_R$	Rotationsdiffusionskoeffizienten
$D_T$	Translationsdiffusionskoeffizienten
$d$	Durchmesser
$F_I$	Instrumenteller Faktor
$g_1(\tau)$	Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g_2(\tau)$	Intensitätszeitautokorrelationsfunktion
$\tilde{I}$	Einheitstensor (Oseen)
$I_0$	Intensität des Primärstrahls
$I(q)$	Streuintensität
$I_s$	Streuintensität
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts-Faktor
$k$	Kohärenzfaktor
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$L$	Länge eines (steifen) Zylinders

$L_c$	Kontourlänge = Gesamtlänge eines fadenförmigen Moleküls (Koyama)
$L_K$	Kuhnlänge = Länge eines steifen Segmentes eines fadenförmigen Moleküls (Koyama)
$l_K$	Koyamalänge
$l$	kritische Kettenlänge
$M$	molekulare Masse
$N$	Teilchenanzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante
$N_{agg}$	Aggregationszahl
$n$	Brechungsindex
$\frac{dn}{dc}$	Brechungsindexinkrement
$P(\theta)$	Formfaktor
$p$	Packungsparameter
$p_i$	Polydispersitätsindex
$p(r)$	Paarabstandsverteilungsfunktion
$q$	Betrag des Streuvektors
$R$	Radius
$R_0$	Mittlerer Radius
$R_{cs}$	Querschnittsradius
$R_h$	Hydrodynamischer Radius
$R_g$	Trägheitsradius
$\vec{R}_{nm}$	Vektor zwischen zwei Einheiten des Kugelmodells (Kirkwood und Riseman)
$R_\theta$	Rayleigh Ratio
$r$	„End-to-end“ Abstand eines fadenförmigen Moleküls (Koyama)
$r_{ij}$	Abstand zwischen den Streuzentren $i$ und $j$
$r_m$	$N(\text{Tensid})/N(\text{Polymer})$
$S(q)$	Strukturfaktor
$T$	Temperatur
$s$	Polydispersitätsfaktor (Schulz-Zimm)
$\tilde{T}_{nm}$	<i>OSEEN</i> -Tensor
$t$	Zeit

---

$V$	Kettenvolumen
$V_j$	Volumen des j-ten Ellipsoids
$W$	Streuvolumen des ganzen Streukörpers
$\alpha$	Streuexponent
$\epsilon$	Verhältnis zwischen Neben- und Hauptachse eines Ellipsoids (Perrin)
$\Gamma$	Relaxationsrate
$\eta$	Viskosität des Lösemittels
$\theta$	Streuungswinkel
$\Lambda$	Längenskalenparameter
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Konstante (Koyama)
$\rho$	Faktor, Verhältnis $R_g/R_h$ (Burchard)
$\sigma^2$	Varianz (Gauss)
$\xi$	Orientierungswinkel
$\Delta\sigma$	Exzeß-Streulängendichte
$\tau$	Relaxationszeit
$\Phi$	Volumenbruch
$\chi^2$	Fehlerquadratsumme
$\omega$	Frequenz



# Literaturverzeichnis

- [1] K. Khougaz, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **29**, 3937 (1996).
- [2] J. Seils, T. Dorfmueller, *Biopolymers* **31**, 813 (1991).
- [3] S. Förster, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**(11), 1671 (1997).
- [4] H.-P. Hentze, E. Krämer, B. Berton, S. Förster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules* **32**, 5803 (1999).
- [5] A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege, C. X. Chen, T. M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L. J. Fetters, J. D. Joannopoulos, Y. Fink, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **13**(6), 421 (2001).
- [6] T. Liu, Z. Zhou, C. Wu, V. M. Nace, B. Chu, *Macromolecules* **30**, 7624 (1997).
- [7] T. Liu, V. M. Nace, B. Chu, *Langmuir* **15**, 3109 (1999).
- [8] G.-E. Yu, Z. Yang, M. Ameri, D. Attwood, J. H. Collett, C. Price, C. Booth, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4394 (1997).
- [9] G.-E. Yu, H. Li, C. Price, C. Booth, *Langmuir* **18**, 7756 (2002).
- [10] V. Schädler, C. Nardin, U. Wiesner, E. Mendes, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5049 (2000).
- [11] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 1991), 2nd ed.
- [12] Y. Zheng, Y.-Y. Won, F. S. Bates, H. T. Davis, L. E. Scriven, Y. Talmon, *J. Phys. Chem. B* **103**(47), 10331 (1999).

- [13] Y.-Y. Won, A. Brannan, H. T. Davis, F. S. Bates, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3354 (2002).
- [14] E. Hecht, H. Hoffmann, *Langmuir* **10**, 86 (1994).
- [15] 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).
- [16] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, A. R. Khoklov, *J. Coll. Inter. Sci.* **230**, 140 (2000).
- [17] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, E. S. Obolonkova, A. R. Khoklov, *Langmuir* **16**, 3626 (2000).
- [18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **279**, 48 (1998).
- [19] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **269** (1995).
- [20] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **396** (1998).
- [21] J.-F. Berret, F. Molino, G. Porte, O. Diat, P. Lindner, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9513 (1996).
- [22] W. Burchard, W. Richtering, *Progr. Colloid & Polymer Sci.* **80**, 151 (1989).
- [23] O. Glatter, R. Strey, K.-V. Schubert, E. W. Kaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**(3), 323 (1996).
- [24] S. Förster, E. Krämer, *Macromolecules* **32**, 2783 (1999).
- [25] S. Förster, B. Berton, H.-P. Hentze, E. Krämer, M. Antonietti, P. Lindner, *Macromolecules* **34**, 4610 (2001).
- [26] K. Nakashima, T. Anzai, Y. Fujimoto, *Langmuir* **10**, 658 (1994).
- [27] M. Wilhelm, C.-L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. A. Winnik, J.-L. Mura, G. Riess, M. D. Croucher, *Macromolecules* **24**, 1033 (1991).

- [28] C. V. Nicholas, Y.-Z. Luo, N.-J. Deng, D. Attwood, J. H. Collett, C. Price, C. Booth, *Polymer* **34**, 138 (1993).
- [29] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **27**, 4145 (1994).
- [30] M. Y. Kozlov, N. S. Melik-Nubaroy, E. V. Batrakova, A. V. Kabanov, *Macromolecules* **33**, 3305 (2000).
- [31] A. Kellarakis, V. Havredaki, G.-E. Yu, L. Derici, C. Booth, *Macromolecules* **31**, 944 (1998).
- [32] O. Glatter, G. Scherf, K. Schillén, W. Brown, *Macromolecules* **27**, 6046 (1994).
- [33] E. Hecht, H. Hoffmann, *Colloids and Surfaces A* **96**, 181 (1995).
- [34] Z. Gao, S. K. Varshney, S. Wong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **27**, 7923 (1994).
- [35] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **268**, 1728 (1995).
- [36] L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science* **272**, 1777 (1996).
- [37] L. Zhang, H. Shen, A. Eisenberg, *Macromolecules* **30**, 1001 (1997).
- [38] L. Zhang, A. Eisenberg, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 677 (1998).
- [39] L. Desbaumes, A. Eisenberg, *Langmuir* **15**, 36 (1999).
- [40] N. S. Cameron, M. K. Corbierre, A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* **77**, 1311 (1999).
- [41] I. C. Riegel, A. Eisenberg, C. L. Petzhold, D. Samios, *Langmuir* **18**, 3358 (2002).
- [42] U. Retter, M. Tchachnikova, A. Avranas, *J. Coll. Inter. Sci.* **251**, 94 (2002).
- [43] T. Gilanyi, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2085 (1999).
- [44] T. Gilanyi, I. Varga, R. Meszaros, G. Filipcsei, M. Zrinyi, *Langmuir* **17**, 4764 (2001).
- [45] E. Hoff, B. Nyström, B. Lindman, *Langmuir* **17**, 28 (2001).
- [46] P. Gasbarrone, C. L. Mesa, *Colloid Polym. Sci* **279**, 1192 (2001).
- [47] R. D. Groot, *Langmuir* **16**, 7493 (2000).

- [48] H. Hoffmann, *Tenside Surf. Det.* **32**(6), 462 (1995).
- [49] E. Hecht, K. Mortensen, M. Gradzielski, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **99**, 4866 (1995).
- [50] Y. Li, R. Xu, D. M. Bloor, J. F. Holzwarth, E. Wyn-Jones, *Langmuir* **16**, 10515 (2000).
- [51] Y. Li, R. Xu, S. Couderc, D. M. Bloor, E. Wyn-Jones, J. F. Holzwarth, *Langmuir* **17**, 183 (2001).
- [52] R. C. da Silva, K. S. G. Olofsson, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1239 (2002).
- [53] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, A. R. Khoklov, *Langmuir* **15**, 6195 (1999).
- [54] S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **19**, 48 (2003).
- [55] Y. Zheng, H. T. Davis, *Langmuir* **16**, 6453 (2000).
- [56] P. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (Marcel Dekker, New York and Basel, 1977).
- [57] A. Holtzer, *J. Polym. Sci.* **17**, 1029 (1955).
- [58] E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.* **23**, 596 (1955).
- [59] T. Hellweg, D. Langevin, *Physica A* **264**, 370 (1999).
- [60] M. Gradzielski, D. Langevin, B. Farago, *Phys. Rev. E* **53**(4), 3900 (1996).
- [61] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press, London, 1982).
- [62] T. Gutberlet, M. Kiselev, H. Heerklotz, G. Klose, *Physica B* **276-278**, 381 (2000).
- [63] J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1996), 2nd ed.
- [64] J. S. Pedersen, *Adv. Coll. Inter. Sci.* **70**, 171 (1997).

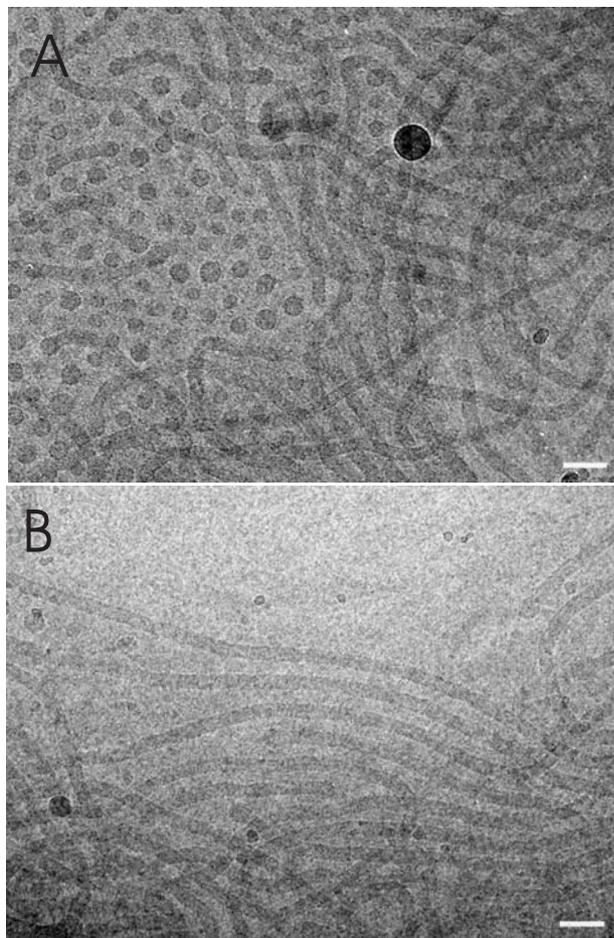
- [65] L. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **84**, 25 (1911).
- [66] D. J. Cebula, R. H. Ottewill, J. Ralston, P. Pusey, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **77**, 2585 (1981).
- [67] G. Fournet, Bull. Soc. Fr. Minéral. Crist. **74**, 39 (1951).
- [68] R. Koyama, J. Phys. Soc. Japan **34**(4), 1029 (1973).
- [69] N. F. Carnahan, K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51**(2), 635 (1969).
- [70] O. Glatter, Acta Physica Austriaca **47**, 83 (1977).
- [71] O. Glatter, J. Appl. Cryst. **10**, 415 (1977).
- [72] O. Glatter, J. Appl. Cryst. **13**, 7 (1980).
- [73] W. Burchard, Adv. Polym. Sci. **48**, 1 (1983).
- [74] W. Burchard, Chimia **39**(1), 10 (1985).
- [75] D. E. Koppel, J. Chem. Phys. **57**(11), 4814 (1972).
- [76] C. P. Lindsey, G. D. Patterson, J. Chem. Phys. **73**(7), 3348 (1980).
- [77] D. Richter, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9177 (1996).
- [78] S. W. Provencher, Computer Physics Com. **27**, 213 (1982).
- [79] S. W. Provencher, Computer Physics Com. **27**, 229 (1982).
- [80] P. S. Russo, *Dynamic light scattering from rigid and nearly rigid rods*. (Clarendon Press, Oxford, 1993), chap. 12, 1st ed.
- [81] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, UK, 1986).
- [82] S. Broersma, J. Chem. Phys. **32**(6), 1626 (1960).
- [83] S. Broersma, J. Chem. Phys. **32**(6), 1632 (1960).
- [84] S. Broersma, J. Chem. Phys. **74**(12), 6989 (1981).
- [85] S. H. Koenig, Biopolymers **14**, 2421 (1975).

- [86] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976).
- [87] T. Maeda, S. Fujime, *Macromolecules* **14**, 809 (1981).
- [88] T. Maeda, S. Fujime, *Macromolecules* **18**, 2430 (1985).
- [89] S. Fujime, T. Maeda, *Macromolecules* **18**(2), 191 (1985).
- [90] J. Drögemeier, W. Eimer, *Macromolecules* **27**, 96 (1994).
- [91] A. Nordskog, H. Egger, G. Findenegg, T. Hellweg, H. Schlaad, H. von Berlepsch, C. Böttcher, *Phys. Rev. E* **68**, 11406 (2003).
- [92] H. Schlaad, H. Kukula, J. Rudloff, I. Below, *Macromolecules* **34**, 4302 (2001).
- [93] E. Krämer, *Amphiphile Blockcopolymere : lyotropes Phasenverhalten und ihre Nutzung zur Morphosynthese*, Diss., Universität Potsdam (1999).
- [94] J. R. Haak, N. M. van Os, L. A. M. Rupert, *Physico-Chemical Properties of Surfactants II. Cationic Surfactants*, Tech. Rep. AMER. 88.020, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (1988).
- [95] N. M. van Os, J. R. Haak, L. A. M. Rupert, *Physico-Chemical Properties of Surfactants I. Anionic Surfactants*, Tech. Rep. AMER. 88.019, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (1988).
- [96] V. Ponsinet, Y. Talmon, *Langmuir* **13**, 7287 (1997).
- [97] H.-G. Elias, *Makromoleküle* (Hüthig & Wepf, Basel, 1984), 5th ed.
- [98] P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, T. A. Hatton, *Langmuir* **10**, 2604 (1994).
- [99] B. D. Ermi, E. J. Amis, *Macromolecules* **31**, 7378 (1998).
- [100] J. Ray, G. S. Manning, *Langmuir* **10**, 2450 (1994).
- [101] N. Grønbech-Jensen, R. J. Mashl, R. F. Bruinsma, W. M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2477 (1997).
- [102] B. Y. Ha, A. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1289 (1997).

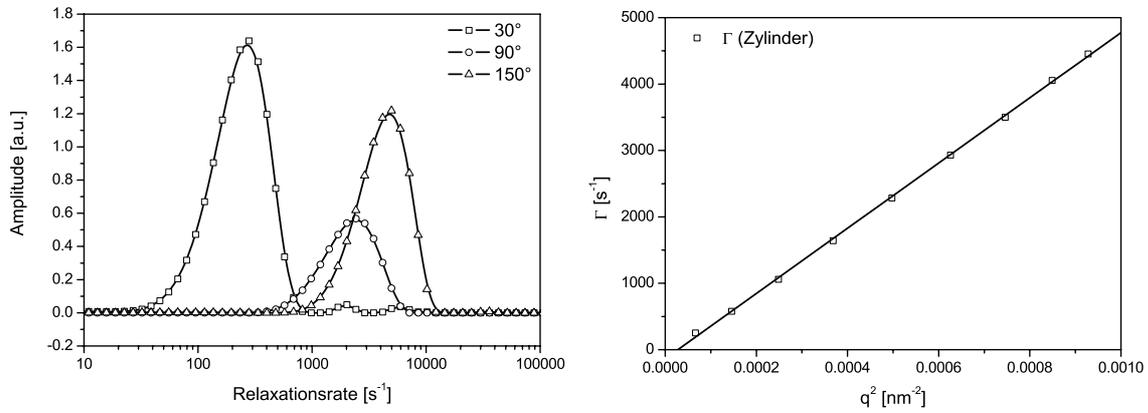
- 
- [103] K. S. Schmitz, *Langmuir* **13**, 5849 (1997).
- [104] T. Hellweg, A. Brûlet, T. Sottmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**(22), 5168 (2000).
- [105] E. Hecht, K. Mortensen, H. Hoffmann, *Macromolecules* **28**, 5465 (1995).



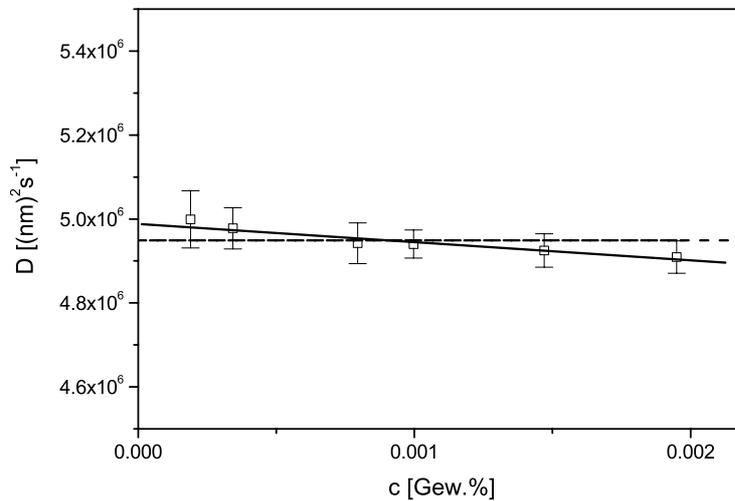
# A Anhang Reine Polymerlösungen



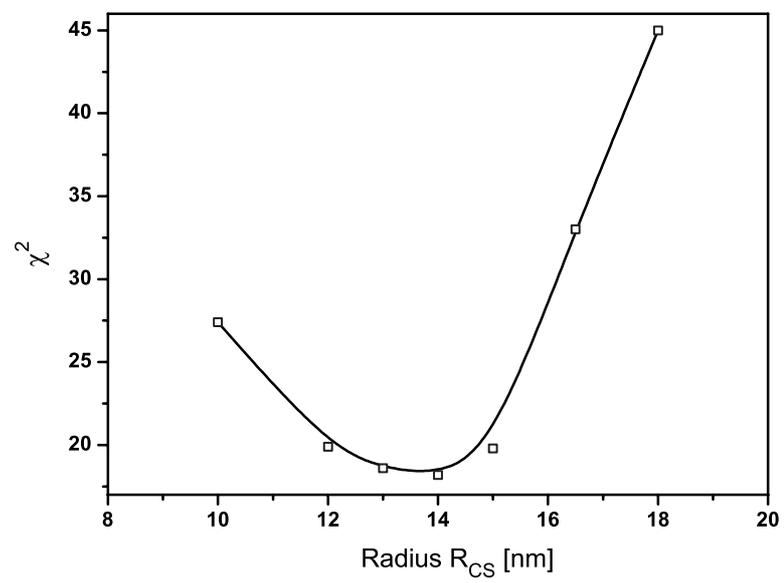
**Abb. A.1:** Zwei cryo-TEM-Aufnahmen einer Lösung (0.2 Gew%) des reinen Polymers  $PB_{40}PEO_{62}$ . Aufnahme A zeigt die Koexistenz von Kugeln und Zylindern, wobei Aufnahme B vor allem zylinderförmige Aggregate zeigt. Der Balken entspricht einer Länge von 50 nm.



**Abb. A.2:** Die Verteilung der Relaxationsraten von  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  ( $c = 0.2$  Gew.%) für drei verschiedene Winkel (rechts). Nur eine Mode ist zu sehen. Links sind die daraus entstandenen  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  aufgetragen.



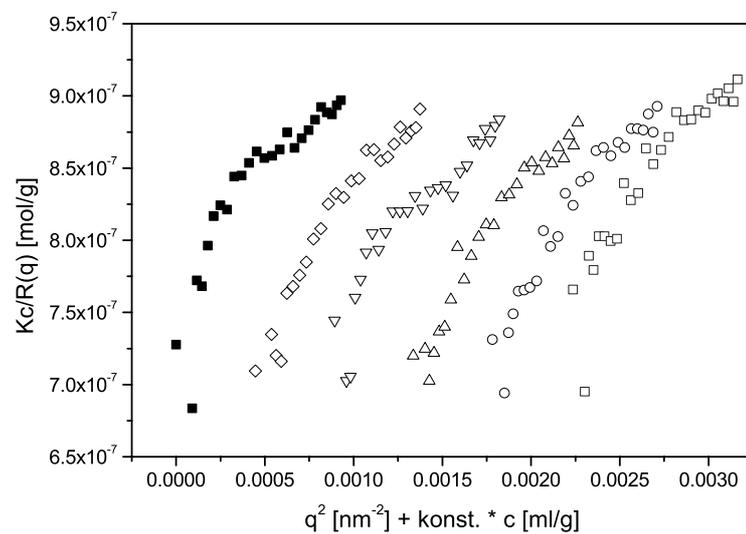
**Abb. A.3:** Der Translationsdiffusionskoeffizient  $D^T$  als Funktion der Konzentration für das reine Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in  $H_2O$ .



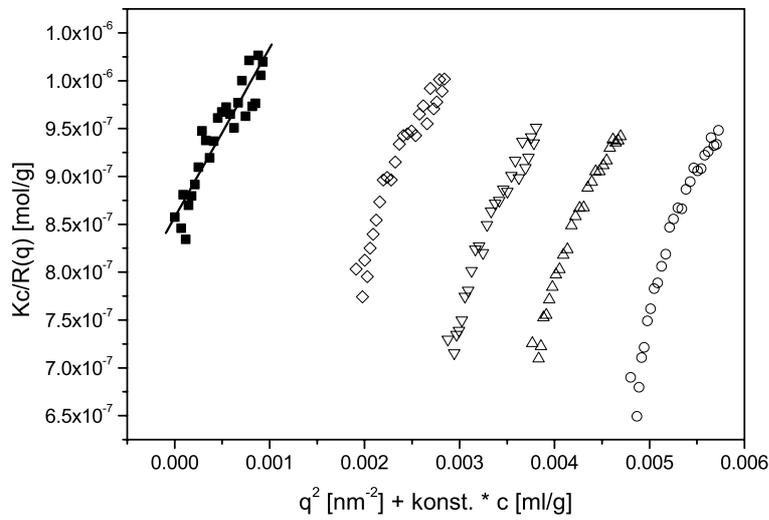
**Abb. A.4:**  $\chi^2$  als Funktion vom Durchmesser für das reine Polymer  $B_{125}$ - $b$ - $EO_{155}$  in  $H_2O$  nach der Anpassung von Pecora.



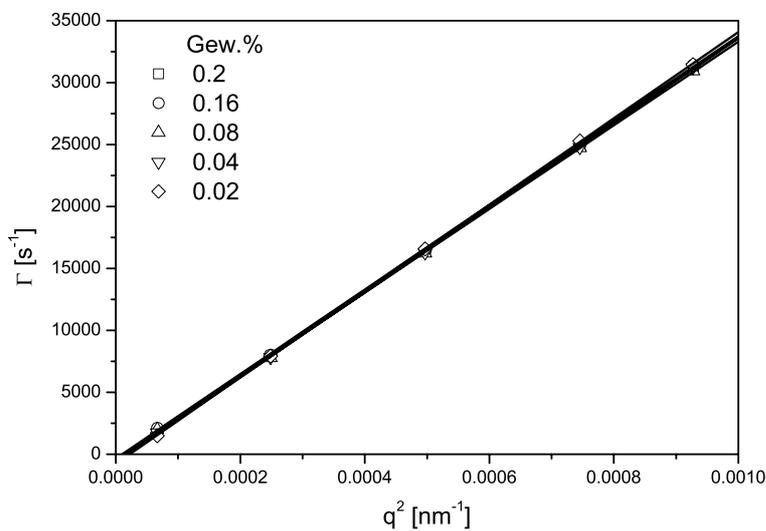
## B Anhang Zusatz von $C_{12TAB}$



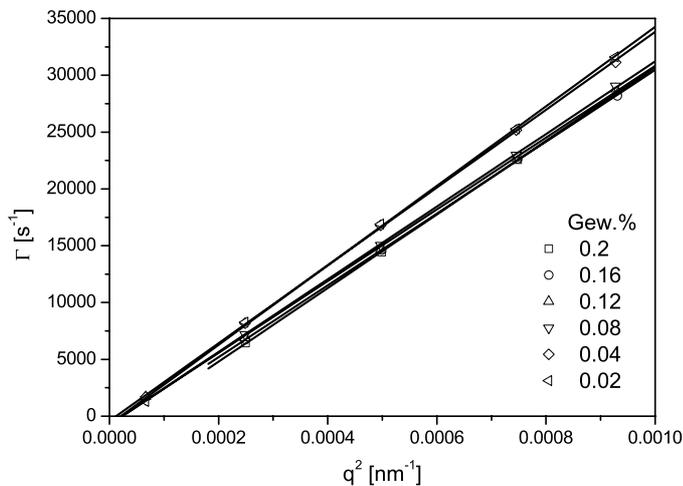
**Abb. B.1:** ZIMM-Diagramm für ein System mit  $B_{40-b-EO_{62}}$  und  $C_{12TAB}$  mit  $r_m = 6$ , nach Methode A hergestellt. Die auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve ist durch schwarze Punkte gekennzeichnet.



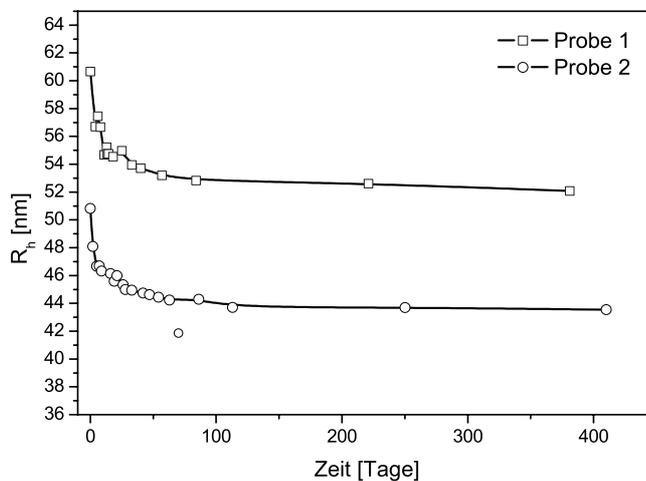
**Abb. B.2:** ZIMM-Diagramm für ein System mit  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und  $C_{12}TAB$  mit  $r_m = 32$ , nach Methode B hergestellt. Die auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve ist durch schwarze Punkte gekennzeichnet.



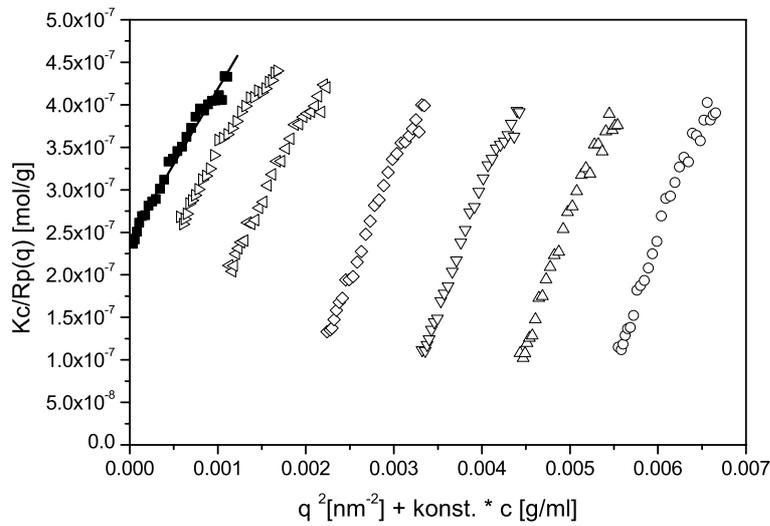
**Abb. B.3:**  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  für ein System mit  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  und  $C_{12}TAB$  mit  $r_m = 6$ , für fünf verschiedene Konzentrationen nach Methode A hergestellt. Die Kurven für die verschiedenen Konzentrationen liegen genau aufeinander.



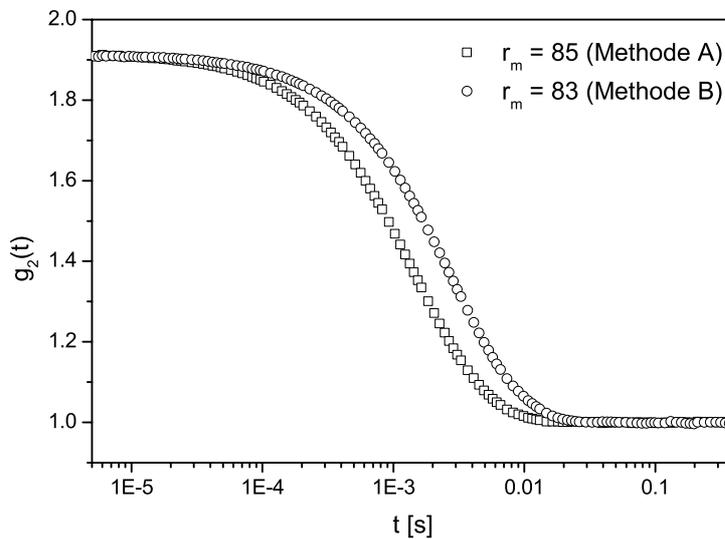
**Abb. B.4:**  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  für ein System mit  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $C_{12}TAB$  mit  $r_m = 32$ , für sechs verschiedene Konzentrationen nach Methode B hergestellt.



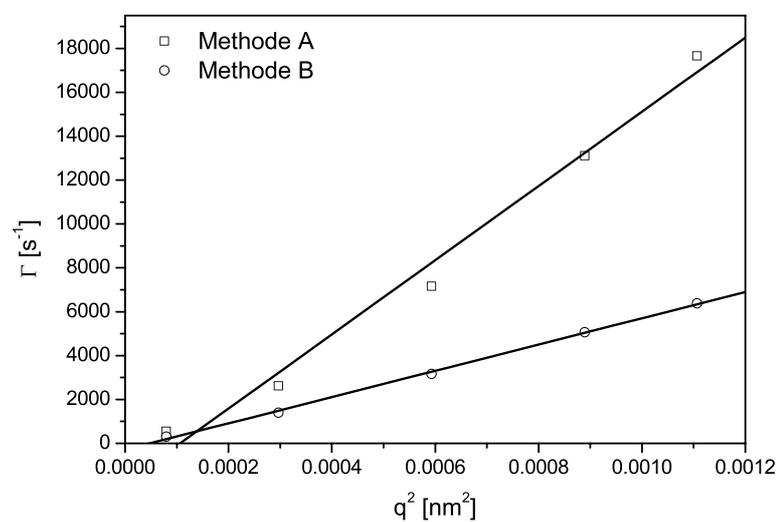
**Abb. B.5:** Hydrodynamischer Radius  $R_h$  als Funktion der Zeit nach der Probenpräparation für zwei parallele Proben von  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  und  $C_{12}TAB$ , mit  $r_m = 9$ , nach Methode B hergestellt. Probe 1 wurde auf  $60^\circ\text{C}$  aufgewärmt und Ultraschall ausgesetzt. Probe 2 wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt. Beide Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf der Radien, unabhängig von Erwärmung und Ultraschall.



**Abb. B.6:** ZIMM-Diagramm für ein System bestehend aus  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  und  $C_{12}TAB$  mit  $r_m = 110$ .



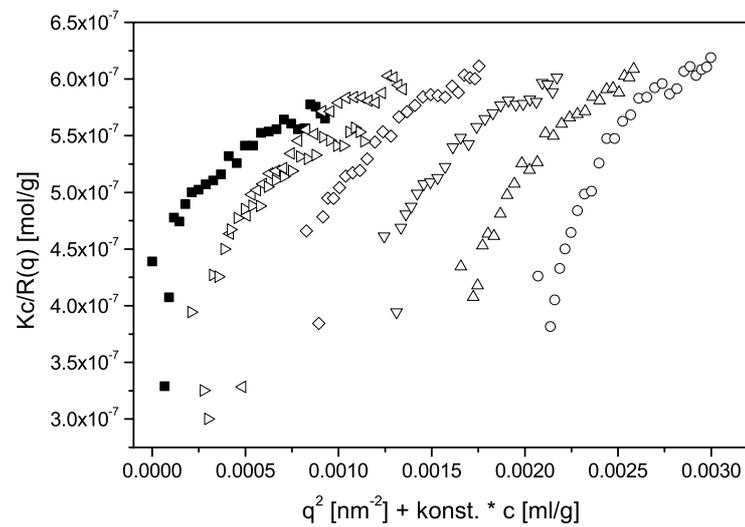
**Abb. B.7:** Korrelationsfunktionen für zwei Proben mit derselben Menge an  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  (0.2 Gew.%) und  $C_{12}TAB$  ( $r_m = 85$ , bzw. 83) aber unterschiedlich hergestellt (Methode A bzw. Methode B). Die Korrelationsfunktionen sind in beiden Fällen bei einem Winkel von 30 Grad aufgenommen worden.



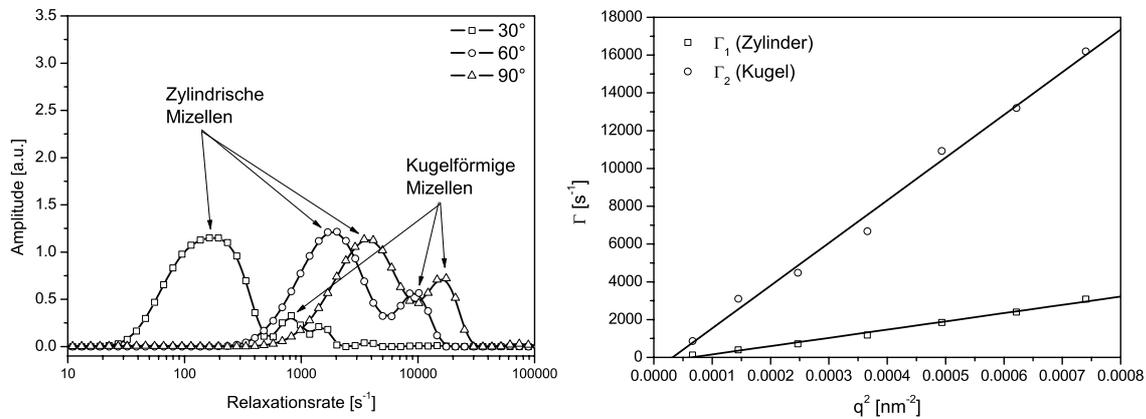
**Abb. B.8:**  $\Gamma$  als Funktion von  $q^2$  für zwei Proben mit derselben Menge an  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  (0.2 Gew.%) und  $C_{12}TAB$  ( $r_m = 85$ , bzw. 83) aber unterschiedlich hergestellt (Methode A bzw. Methode B), wie sie als Korrelationsfunktionen in Abb. B.7 dargestellt wurden.



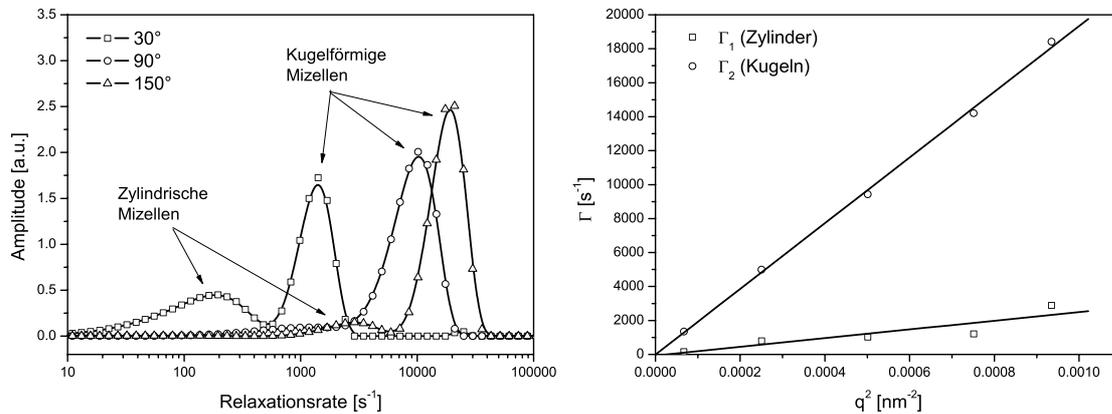
## C Anhang Zusatz von *SDS*



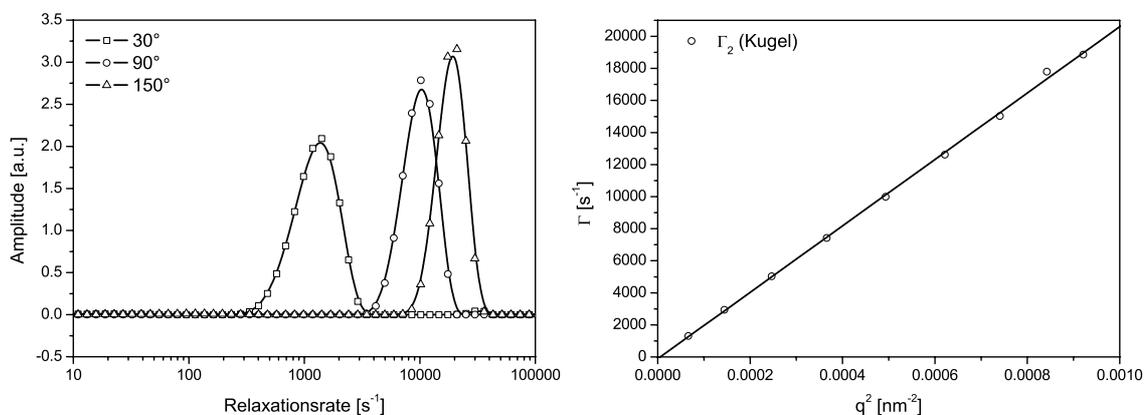
**Abb. C.1:** Typisches *ZIMM*-Diagramm für das System  $B_{40}$ -*b*- $EO_{62}$  und *SDS*. Das hier gezeigte *ZIMM*-Diagramm ist für  $r_m = 5$ . Die auf  $c = 0$  extrapolierten Werte werden durch schwarze Punkte wiedergegeben.



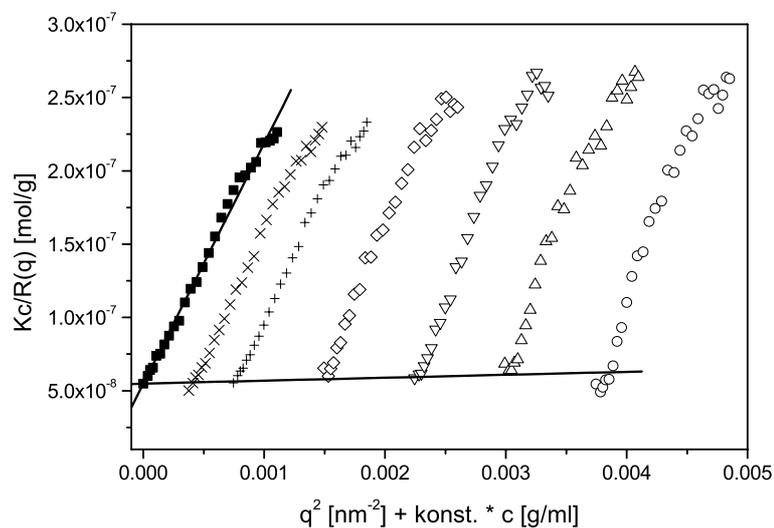
**Abb. C.2:** Die Verteilung der Relaxationsraten von  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  ( $c = 0.2$  Gew.%) mit  $SDS$  für drei verschiedene Winkel,  $r_m = 1$  (links). Die zwei Moden zeigen die Koexistenz von Zylindern und Kugeln in der Lösung. Rechts sind die daraus entstandenen  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  aufgetragen.



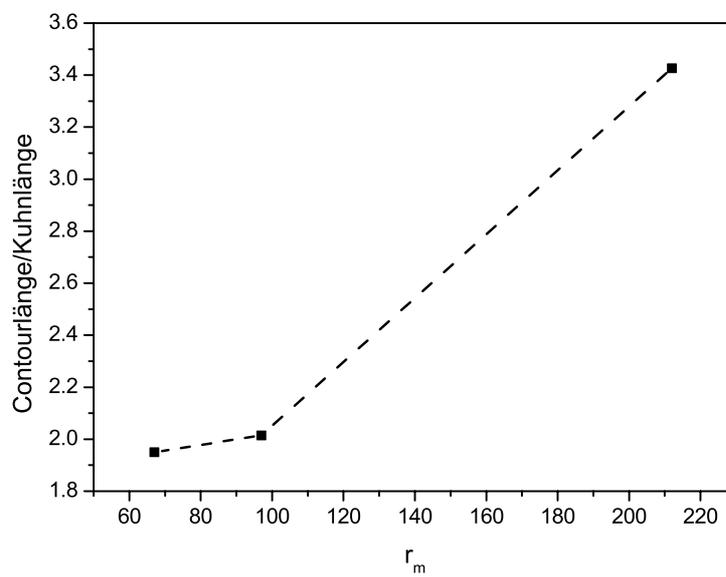
**Abb. C.3:** Die Verteilung der Relaxationsraten von  $B_{40}$ - $b$ - $EO_{62}$  ( $c = 0.2$  Gew.%) mit  $SDS$  für drei verschiedene Winkel,  $r_m = 5$  (links). Die zwei Moden zeigen die Koexistenz von Zylindern und Kugeln in der Lösung. Rechts sind die daraus entstandenen  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  aufgetragen.



**Abb. C.4:** Die Verteilung der Relaxationsraten von  $B_{40}\text{-}b\text{-}EO_{62}$  ( $c = 0.2$  Gew.%) mit  $SDS$  für drei verschiedene Winkel,  $r_m = 15$  (rechts). Nur eine Mode ist zu sehen. Links sind die daraus entstandenen  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  aufgetragen.

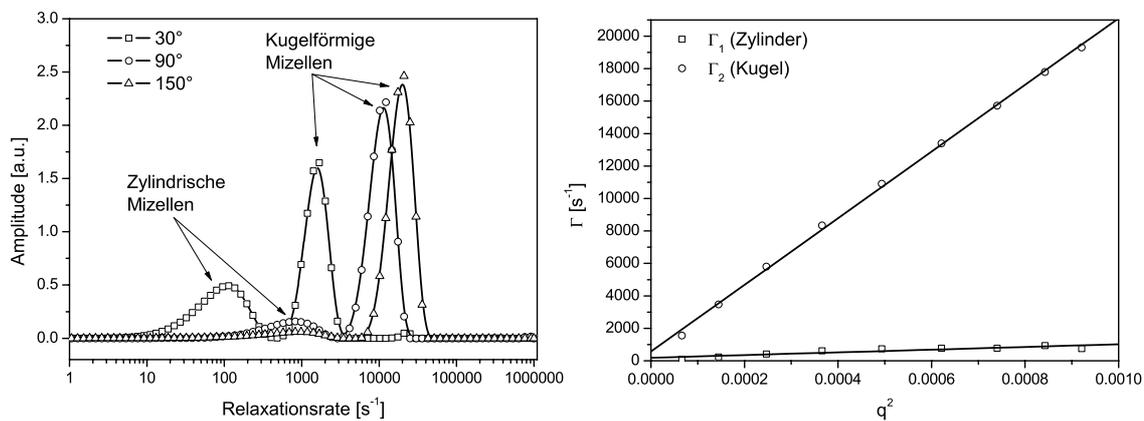


**Abb. C.5:** ZIMM-Diagramm für eine Verdünnungsreihe  $B_{125}\text{-}b\text{-}EO_{155}$  und  $SDS$  mit  $r_m = 67$ . Die auf  $c = 0$  extrapolierte Kurve ist mit schwarzen Punkten gekennzeichnet.

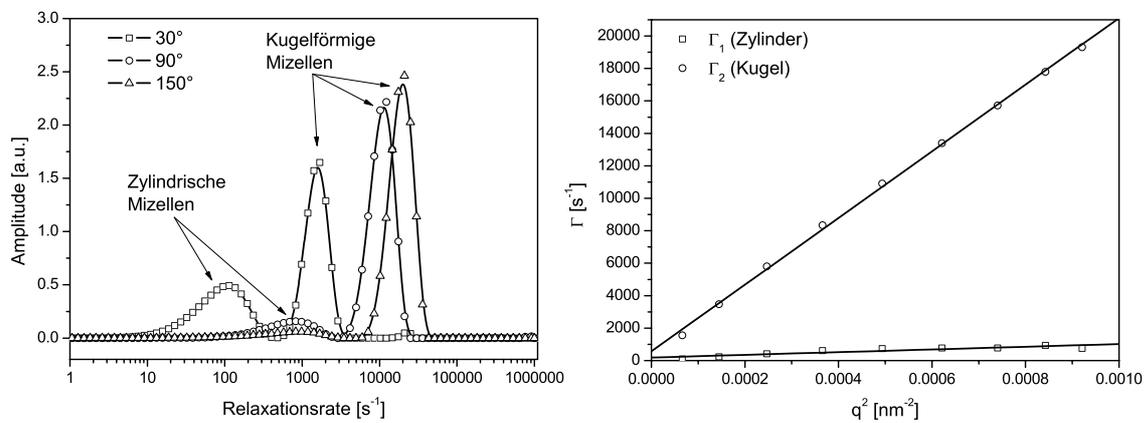


**Abb. C.6:** Die aus der Formfaktor-Analyse resultierende Contourlänge geteilt durch die Kühlänge für das System  $B_{125-b-EO_{155}} + SDS$ , als Funktion von  $r_m$  aufgetragen. Die steigende Tendenz deutet darauf hin, daß die Aggregate mit steigendem Tensidgehalt flexibler werden.

## D Anhang Zusatz von $C_{12}E_5$



**Abb. D.1:** Die Verteilung der Relaxationsraten von  $B_{40-b}EO_{62}$  ( $c = 0.2$  Gew.%) mit  $C_{12}E_5$  ( $r_m = 2$ ) für drei verschiedene Winkel,  $r_m = 2$  (links). Die zwei Moden zeigen die Koexistenz von Zylindern und Kugeln in der Lösung. Rechts sind die daraus entstandenen  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  aufgetragen.



**Abb. D.2:** Die Verteilung der Relaxationsraten von  $B_{40-b}EO_{62}$  ( $c = 0.2$  Gew.%) mit  $C_{12}E_5$  ( $r_m = 7$ ) für drei verschiedene Winkel (links). Nur eine Mode konnte gefunden werden. Rechts sind die daraus entstandenen  $\Gamma$ -Werte als Funktion von  $q^2$  aufgetragen.

# Lebenslauf

Name	Anette Nordskog
Geburtstag	12. September 1974
Geburtsort	Haugesund, Norwegen
Staatsangehörigkeit	norwegisch
Familienstand	ledig

## Schule

1981-1987	Grundschule „Solvang Skole“ in Haugesund
1987-1990	Grundschule „Haraldsvang Skole“ in Haugesund
1990-1993	Gymnasium „Vardafjell videregående skole“ in Haugesund

## Universität

1993-1998	Studium der Chemie an der „Norges Tekniske og Naturvitenskapelige Universitet“ in Trondheim, Norwegen
10/97-04/98	Diplomarbeit als Austauschstudentin bei Prof. Dr. Reichert an der TU Berlin

## Berufstätigkeit

seit 06/98	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Findenegg im Stranski-Laboratorium der TU Berlin, Tätigkeit in Forschung und Lehre
------------	---