

Phasenverhalten von Blockcopolymeren
und deren Wechselwirkung mit normalen
Kohlenwasserstoff-Tensiden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Biologie, Chemie, und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Elham Eghbali
aus Iran
2006

Vollständiger abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie, Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Abgabe der Arbeit 06.02. 2006

Wissenschaftliches Kolloquium 13.07.2006

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. K. H. Seifert (Vorsitzender)

Prof. Dr. H. Hoffmann (Erstgutachter)

Prof. Dr. A.H. Müller (Zweitgutachter)

Prof. Dr. J. Breu

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von April 2002 bis September 2005 am Lehrstuhl Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth und dem Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hoffmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas, für seine stete Diskussionsbereitschaft, seine Ideen, seine Unterstützung und Hilfestellungen bei der Durchführung dieser Arbeit und vor allem für seine Geduld danken.

Desweiteren möchte ich allen ehemaligen Lehrstuhlmitgliedern für die angenehme Atmosphäre und inspirierende gute Zusammenarbeit Dank sagen. Besonders möchte ich mich bei Frau Ute Meyer und Frau Christa Bächer für ihre Hilfsbereitschaft und moralische Unterstützung bedanken. Frau C. Bächer und Herrn D. Gräbner bin ich weiterhin sehr dankbar für die Korrektur dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Axel Müller, Herrn Dr. H. Schmalz und Herrn Dr. O. Colombani bin ich sehr dankbar für die Blockcopolymere, die der Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II mir zu Verfügung gestellt hat und für die wissenschaftlichen Diskussionen während dieser Arbeit. Herrn Professor Müller und Herrn Dr. Colombani bin ich weiterhin dankbar dafür, daß sie es mir erlaubt haben, die Ergebnisse (der von ihnen durchgeführten) SANS-Messungen in dieser Arbeit zu verwenden.

Ebenso schulde ich Herrn Dr. M. Drechsler und Frau A. Göpfert vom Lehrstuhl MC II Dank, für die Durchführungen der Elektronenmikroskopie. Herrn Dr. Drechsler sei weiterhin für die Interpretationen und die Diskussionen über die Aufnahmen an dieser Stelle gedankt..

Frau G. Jena vom Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik sage ich Dank für ihre Hilfe bei der Durchführung der dynamischen Lichtstreuung.

Frau Prof. Dr. K. Edwards, Herrn Dip. Ing. G. Karlsson von der Universität Uppsala sowie Herrn Dr. W. Richter von der Friedrich von Schiller Universität, Jena bin ich sehr dankbar für die Durchführungen der Elektronenmikroskopie sowie für die Interpretationen und Diskussionen über die Aufnahmen.

Weiterhin möchte ich meinem Mann für seine EDV-Unterstützungen während meiner Promotion und bei dieser Dissertation danken.

Abkürzungsverzeichnis:

MAA	Methacryl Säure
4VP	4-Vinylpyridin
DMAEMA	N,N-dimethylaminoethylmethacrylate
PEO	poly(Ethylenoxid)
PAA	poly(Acrylsäure)
2VP	2-Vinylpyridin
PS	polystyrol
PB	polybutadien
PPO	poly(Propylenoxid)
PEB	poly(Ethyl-Ethylen)
PnBA	poly(n-butylacrylat)
PMMA	poly(methylmetacrylat)
SDS	Natriumdodecylsulfat
TDMAO, C ₁₄ DMAO	N-Tetradecyl-N, N-Dimethylaminoxid
TTABr	N-Tetradecyl-N, N, N-Trimethylammoniumbromid
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid

Symbole

R_{core}, R_c	Kernradius
D_{shell}	Dicke der Schale
D_{core}	Kerndurchmesser
D_{Mizelle}	Durchmesser der Mizelle
cmc	die kritische Konzentration der Mizellbildung
cmt	die kritische Temperatur der Mizellbildung
Z	die Aggregations- oder Associationszahl der Aggregate
R_g, R_M	Trägheitsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
L	Dicke der Schale
Z_{CB}	Polymerisationsgrad von Block B
Z_{CA}	Polymerisationsgrad von Block A
u_i	Dipolmoment von Teilchen i

k	Boltzmann-Konstante
ϵ_0	die absolute Dielektrizitätskonstante in Vakuum
H	Hamaker Konstante
λ_D	Debye Länge
γ	Grenzflächenspannung
σ	Oberflächenspannung
μ	chemisches Potential
Γ	Oberflächenüberschusskonzentration
a_0	Kopfgruppenplatzbedarf eines Tensids
κ	spezifische Leitfähigkeit
η_{rel}	relative Viskosität
η_0	Viskosität des Lösungsmittels
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
η_0	Nullviskosität
$ \eta^* $	Komplexviskosität
σ_0	Fließgrenze

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Zusammensetzung und Struktur.....	2
1.2 Herstellungsmethoden.....	2
1.3 Mizellbildung.....	4
1.4 Ziel dieser Arbeit.....	6
2 Theoretische Grundlagen	
2.1 Thermodynamik der Mizellbildung.....	7
2.2 Theoretische Modelle zur Aggregation der Blockcopolymeren.....	8
2.2.1 Scaling Theories.....	8
2.2.2 Mean Field Theorie.....	11
2.2.3 Mizellisation von Blockcopolymeren mit einem ionischen Block.....	12
2.3 Morphologie.....	14
2.4 Präparation der Mizellaren Lösungen.....	15
2.5 Komplexbildung mit klassischen Tensiden.....	15
2.6 Kolloidale Kräfte.....	16
2.7 Die elektrische Doppelschicht.....	18
3 Material und Methoden	
3.1 Verwendete Materialien.....	22
3.2 Theoretische Grundlagen der verwendeten Meßmethoden.....	23
3.2.1 Oberflächenspannungsmessungen.....	23
3.2.2 Leitfähigkeitmessungen.....	26
3.2.3 Messungen des pH- Werts.....	27
3.2.4 Rheologie.....	28
3.2.5 Elektronenmikroskopie.....	33
3.2.6 Lichtstreuung.....	37
3.2.7 Neutronenkleinwinkelstreuung.....	40
4 Ergebnisse und Diskussion	
4.1 Das System PEO ₁₈ -b-PEB ₆₄ -b-PEO ₁₈	44
4.1.0 Probenpräparation.....	44
4.1.1.1 Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösungen.....	44
4.1.1.2 Mischungen mit SDS.....	45
4.1.2.1 Oberflächenaktivität.....	49
4.1.2.2 Mischungen von Blockcopolymer und Tensid.....	49
4.1.3 Rheologie.....	52
4.1.4 Elektronenmikroskopie.....	54
4.1.5 Zusammenfassung.....	59
4.2 Das System PnBA ₁₀₀ -b- PAA ₁₅₀	64
4.2.0 Probenpräparation.....	64
4.2.1.1 Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösungen.....	64
4.2.1.2 Neutralisation mit NaOH.....	65
4.2.1.3 Oberflächenaktivität.....	67
4.2.1.4 Rheologie.....	70
4.2.1.5 Kryo-TEM Aufnahmen.....	74
4.2.1.6 Dynamische Lichtstreuung.....	82
4.2.1.7 SANS-Messungen.....	84
4.2.2 Berechnung der mizellaren Größen.....	86

4.2.3 Wechselwirkung mit Kohlenwasserstoff-Tensiden.....	89
4.2.3.1 Mit dem kationischen Tensid Tetradecyl N, N, N- Trimethylammoniumbromid...	89
4.2.3.2 Wechselwirkungen mit dem amphoterischen Tensid C ₁₄ DMAO.....	95
4.2.3.3 Wechselwirkungen mit dem anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat.....	104
4.2.4 Zusammenfassung.....	107
4.3 Das System PMMA ₆₀ -b- PAA ₉₀	112
4.3.0 Probenpräparation.....	112
4.3.1.1 Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösungen.....	112
4.3.1.2 Neutralisation mit NaOH.....	114
4.3.2.1 Mischung mit PnBA ₁₀₀ -b-PAA ₁₅₀	114
4.3.2.2 Mischungen mit C ₁₄ DMAO.....	119
4.3.3 Berechnung der mizellaren Größen.....	123
4.3.4 Zusammenfassung.....	124
5 Zusammenfassung.....	127
6 Conclusion.....	132
Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Makromoleküle, die aus mindestens zwei verschiedenen Polymerblöcken in einer linearen oder radialen Anordnung bestehen, werden im Allgemeinen als Blockcopolymere bezeichnet.

Blockcopolymere entstehen aus einer Kombination der inkompatiblen, oder unterschiedlichen Blöcke (wie z.B. hydrophile und hydrophobe Blöcke, ionische und nicht ionische Blöcke, kristalline und amorphe Blöcke, temperaturempfindliche und pH-empfindliche Blöcke) in einem einzelnen Makromolekül. Da die Blöcke miteinander begrenzt bzw. verbunden sind, ist eine makroskopische Phasentrennung unmöglich und alle strukturellen Ordnungen finden in dem Nano-bereich statt.

Aufgrund der unterschiedlichen Blöcke besitzen die Blockcopolymere faszinierende Eigenschaften sowohl im Festkörper, als auch in der Lösung. Sie verhalten sich wie Makromoleküle, aber auch wie klassische Kohlenwasserstoff-Tenside. Eine der wichtigsten Eigenschaften der Blockcopolymere ist die Selbstaggregation und Mizellbildung aufgrund der mikroskopischen Phasentrennung der Blöcke in einem selektiven Lösungsmittel. Nach der ersten Veröffentlichung von Merret[1] über die kolloidalen Eigenschaften der Blockcopolymere in Lösung, sind die theoretischen und experimentellen Aspekte ihres Aggregationsverhaltens detailliert untersucht worden[2-4]. Es ist jetzt bekannt, daß die Blockcopolymere in der Lösung alle möglichen Aggregationsformen der klassischen Tenside (wie z.B. Stäbchen, Lamellen, Vesikel etc.) bilden.

Aufgrund der Entwicklungen in den Herstellungsmethoden, die die Synthese von Blockcopolymeren auf Wunsch mit verschiedenen Zusammensetzungen, Molekulargewichten und Anordnungen und mit geringen Mengen von Verunreinigungen ermöglichen, sowie der erweiterten Anwendungsmöglichkeiten z.B als Dispergierungsmittel, Emulgatoren, Benetzungsmittel, Schaumstabilisatoren, Flockungsmittel, Viskositätsmodifiziermittel, Wirkstofftransportmittel in Pharma- und Kosmetikindustrie und Gentherapie, Vorläufer in der Herstellung der Metallnanopartikel usw.[3,5-9], hat sich während der letzten zwei Jahrzehnte die Untersuchung der Herstellungsmethoden und der kolloidalen Eigenschaften dieser Makromolekülgruppe in der Schmelze[2] und Lösung[10-15], und deren Wechselwirkungen mit klassischen Tensiden[16-21], Polyelektrolyten[8] und Homopolymeren[6] sowie Wirkung der Temperatur und der Lösungsmittelkombination als eines der interessantesten Forschungsthemen entwickelt.

1.1. Zusammensetzung und Struktur

Bei dem besten untersuchten Blockcopolymer System handelt es sich um AB, Zweiblock- und ABA Dreiblockcopolymer, wo A und B die individuellen Blöcke darstellen. Im einfachsten Fall besteht die Struktur aus linearen Anordnungen A-B, A-B-A, A-B-C bei denen die Blöcke Ende an Ende verbunden sind. Andere Strukturen werden in die Klassen sternförmige AB_n , A_nB_m , $(A-B)_n$, ABC unterteilt[3]. In Abb.1.1 sind diese Strukturen dargestellt.

Aufgrund der Bausteine, werden die Blockcopolymer in die folgenden Klassen unterteilt[2-5]:

- hydrophil-hydrophil wie MAA-4VP oder MAA-DMAEMA oder
- amphiphil, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben Blöcken

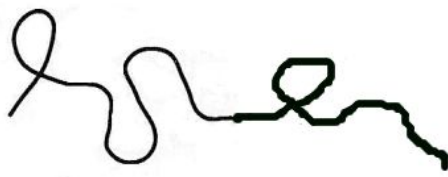
Hydrophile Blöcke werden weiter klassifiziert als:

- nichtionisch wie PEO
- anionisch wie PAA oder PMAA
- kationisch wie P2VP (nach Protonierung)

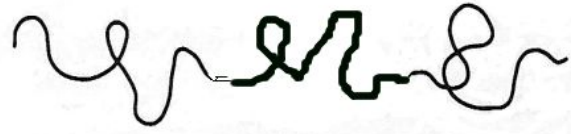
1.2. Herstellungsmethoden [3]

Die älteste und meist benutzte Methode zur Synthese der wohldefinierten Zwei- und Dreiblockcopolymer ist die anionische lebende Polymerisation. Diese Methode, erstmals erwähnt von Swarc[2,3], ermöglicht die Herstellung der Blockcopolymer mit definierter Struktur und einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung.

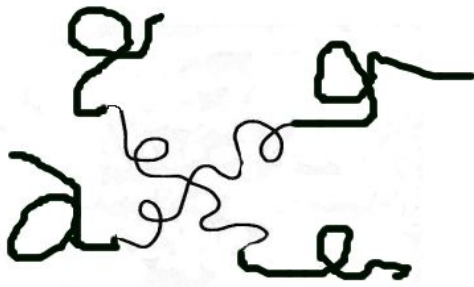
Die Polymerkette wächst durch zufügen der Monomere an eine lebende anionische Kette. Diese Methode wird vor allem zur Herstellung der PS Blockcopolymer, z.B. PS-PB-PS in der Gummiindustrie, verwendet. PEO-PPO Zwei- und Dreiblockcopolymer werden auch durch anionische lebende Polymerisation präpariert. Die begrenzte Zahl der Monomere die durch diese Methode polymerisiert werden können, bedeutet eine Einschränkung der Methode[3]. Polymerisierung des Freien Radikals und ihre neueren Versionen, ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation), RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) zur Herstellung der Blockcopolymer mit einem Polyelektrolytblock und einer niedrigen Polydispersität und kationische lebende Polymerisation sind andere verwendete Herstellungsmethoden[3,8,22-24].



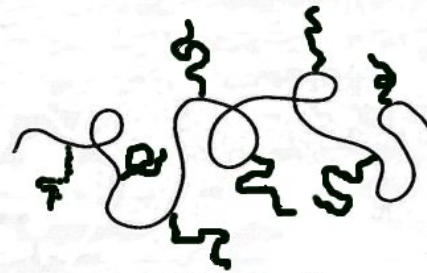
AB Zweiblock Copolymer



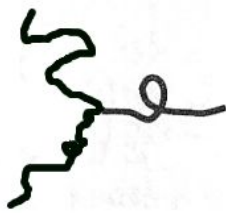
ABA Dreiblock Copolymer



(AB) n Vierarm Sternförmig



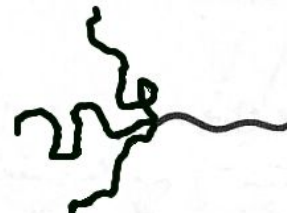
AnB n Graft Copolymer



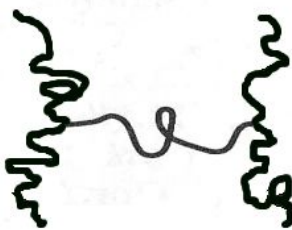
AB 2 Dreiarm Sternförmig



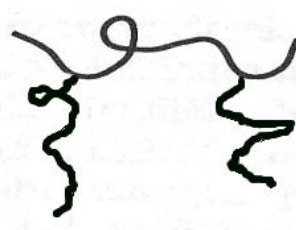
ABC Dreiarm Sternförmig



AB 3 Palmförmig



AnB H-förmig



AnB m Pi-förmig

Abb.1.1- schematische Darstellung von Blockcopolymer Strukturen [Ref. 2, Seite 63]

1.3. Mizellbildung

Selbstaggregation ist eine der am meisten untersuchten Eigenschaften der Blockcopolymeren[2-4]. Aufgrund der unterschiedlichen Lösungseigenschaften trennen sich die Blöcke in einem selektiven Lösungsmittel mikroskopisch, (ein thermodynamisch geeignetes Lösungsmittel für einen Block, das den anderen Block nicht oder wenig solubilisiert), in Phasen auf. Auf mikroskopischer Ebene

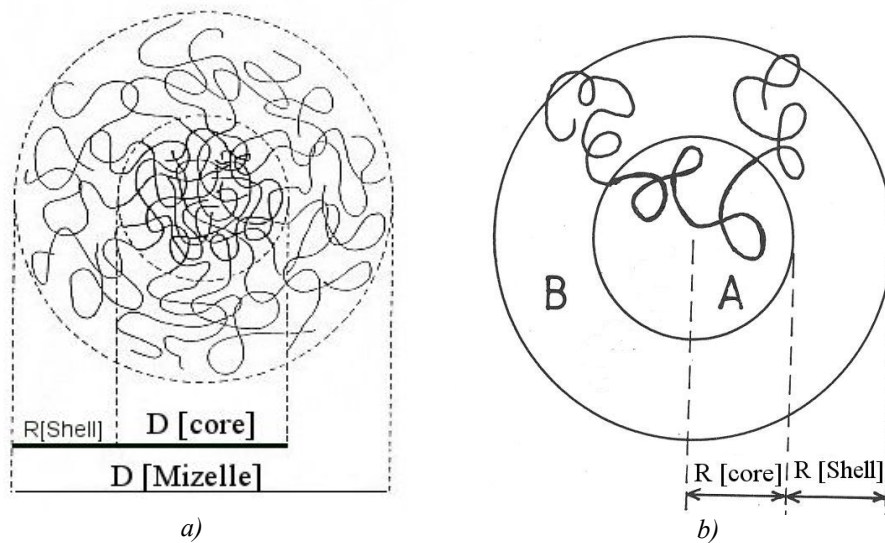


Abb.1.2- schematische Darstellung kugelförmiger Mizellen der a) Zwei- und b) Dreiblockcopolymermizellen

erfolgt die Phasentrennung unter Selbstaggregation. Um die freie Energie des Systems minimal zu halten, ordnen sich die Moleküle so an, daß der lösliche Teil des Moleküls direkt mit Lösungsmittel in Kontakt bleibt und den nicht löslichen Block im Innenraum der Mizelle gegenüber dem Lösungsmittel abschirmt[2-8,13,15,25-27]. Mit diesem Verhalten ähneln die Blockcopolymeren den klassischen Kohlenwasserstoff Tensiden.

Nicht nur amphiphile Blockcopolymeren aggregieren, sondern auch hydrophil-hydrophile Blockcopolymeren werden bei bestimmten pH-Wert, Temperatur und Ionenstärke aggregieren[3].

Die einfachste und häufigste Anordnung für Blockcopolymer Aggregate sind kugelförmige Mizellen. In Abb.1.2 sind die Zweiblockcopolymer und Dreiblockcopolymer Mizellen schematisch dargestellt.

Genau wie bei klassischen Tensiden, aggregieren die Blockcopolymere in der Lösung auch oberhalb einer bestimmten Konzentration und einer bestimmten Temperatur[3,26,28,29]. Unterhalb dieser Konzentration, cmc, und Temperatur, cmt, sind die Blockcopolymere molekular gelöst.

Die Struktur der Aggregate der Blockcopolymere wird durch die folgenden Informationen beschrieben:

- die Gleichgewichtskonstante $\text{Unimere} \leftrightarrow \text{Mizellen}$
- die cmc und die cmt
- die Struktur der Mizellen, z.B. kugelförmig, Stäbchen, usw.
- das Molekulargewicht der Mizellen
- Z , die Aggregations- oder Associationszahl, die durchschnittliche Zahl der Polymerketten in der Mizelle
- R_g , der Trägheitsradius der Mizelle
- R_h , der hydrodynamische Radius der Mizelle
- R_g/R_h Verhältnis, das abhängig von der Geometrie der Mizelle ist
- R_c , der Radius des Mizellkerns
- L , die Dicke der Schale

Diese Faktoren werden durch Oberflächenaktivitätsmessungen[2,3,7,11,20], dynamische und statische Lichtstreuung[7,11,14,21,22,29], Röntgenkleinwinkel Streuung (SAXS)[7,10], Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)[10,16,21], Fluoreszenz oder Farbstoffsolubilisation[7,30], FF-TEM und Kryo-TEM[14,16,31], Größenausschluss-chromatographie [7,10,27], Wärmeflußkalorimetrie (DSC)[11,20,21,29], rheologische Messungen [11,27] und Messungen der Elektrodoppelbrechung[11,20] bestimmt.

1.4. Ziel dieser Arbeit

In dieser Arbeit wurden drei Blockcopolymer-Systeme untersucht. Beim ersten System, wurde die Aggregation eines Dreiblockcopolymers mit nichtionischen hydrophoben und hydrophilen Blöcken, PEO-b-PEB-b-PEO, und dessen Wechselwirkungen mit dem anionischen Tensid, SDS untersucht.

Bei dem zweiten und dem dritten System handelte es sich um Blockionomere (Blockcopolymer mit einem ionischen Block).

Für Blockionomeren sind die mizellaren Eigenschaften stark abhängig von dem pH-Wert oder von dem Ionisationsgrad der Polyelektrolyt-Gruppe. Deswegen haben wir die mizellaren Eigenschaften der Blockcopolymer-Lösungen als Funktion des α -Werts (Ionisationsgrad der Acrylsäure-Gruppe) untersucht.

Für das System PnBA-b-PAA wurde zunächst die Mizellbildung, die Oberflächenaktivität sowie die rheologischen Eigenschaften der wässrigen Lösungen als Funktion des Neutralisationsgrades der Polysäure, α , untersucht. Weiterhin wurden die Wechselwirkungen zwischen dem Blockcopolymer und dem zwitterionischen Tensid C₁₄DMAO sowie dem kationischen Tensid TTABr als Funktion des α -Werts untersucht. Für $\alpha=0,5$ wurden die Wechselwirkungen des Blockcopolymers mit dem anionischen Tensid SDS untersucht. Anhand der Elektronenmikroskopischen Aufnahmen und SANS-Messungen wurden die mizellaren Größen berechnet.

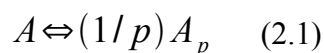
Für das System PMMA-b-PAA wurde die Mizellbildung und die Wechselwirkungen mit dem zwitterionischen Tensid C₁₄DMAO sowie mit dem Blockcopolymer PnBA-b-PAA bei $\alpha=0,5$ untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Thermodynamik der Mizellbildung

Da die Aggregate (Mizellen) nur oberhalb einer bestimmten Konzentration (*cmc*) existieren, spricht man von einem schrittweisen Aggregationsmodell (closed association) bei dem Aggregationsprozess.

In diesem Modell aggregieren z.B. Monomere (Blockcopolymer Ketten) in einem reversiblen Prozess zu Mizellen[2,32]



Die Assoziationskonstante, K_A , wird durch

$$K_A = \frac{[A_p]^{1/p}}{[A]} \quad (2.2)$$

berechnet. Berechnet wird dann die Gibbs'sche freie Energie der Mizellbildung von

$$\Delta G_M^0 = -RT \ln K_A \quad (2.3)$$

Für eine hohe Aggregationszahl ($1/p \rightarrow 0$), $K_A \approx [A]^{-1}$ und

$$\Delta G_M^0 \approx RT \ln [A] \quad (2.4)$$

Oberhalb der *cmc*, wo sich einzelne Polymerketten im Gleichgewicht mit Mizellen befinden, ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\Delta G_M^0 \approx RT \ln(\text{cmc}) \quad (2.5)$$

Die Gibbs-Helmholtz Gleichung zusammen mit der Van't-Hoff Beziehung erlaubt dann die Berechnung der Mizellbildungsenthalpie und der Mizellbildungsentropie:

$$\Delta G_M = \Delta H_M + T \Delta S_M \quad (2.6)$$

$$\Delta H_M = R \frac{d \ln(\text{cmc})}{d(1/T)} \quad (2.7)$$

2.2. Theoretische Modelle zur Aggregation der Blockcopolymeren [2,3,15,27,33-35]

2.2.1. Scaling Theories

Eigenschaften der Mizelle, wie der Radius des Kerns, die Dicke der Schale und die Aggregationszahl werden durch Berechnungsmodelle (scaling models) kalkuliert[2,3]. Fast alle Modelle gehen von monodispersen Blockcopolymeren aus, die in der Praxis aber nicht vorkommen [15]. In dem einfachsten Modell werden die Mizelleigenschaften eines di-Blockcopolymeren, AB, in einem selektiven Lösungsmittel für einen Block (z.B. Block A), berechnet. Der Kern der Mizelle besteht aus gestreckten Armen (Block B) und die Schale besteht aus Block A zusammen mit Lösungsmittelmolekülen. Bei Konzentrationen in der Nähe der cmc, oder wenn das Lösungsmittel den Kernblock leicht solubilisieren kann, koexistieren die Lösungsmittelmoleküle im Kern zusammen mit Block B und bilden die geschwollenen Mizellen[15]. Bei höheren Polymerkonzentrationen, $C \gg cmc$, werden die Lösungsmittelmoleküle aus dem Kern verdrängt.

Zwei Extremfälle werden für die Mizellen betrachtet[2,3,5,33,36,37]: Hairy Mizellen bei denen der lösliche Block viel länger ist als der unlösliche Block, $N_A \gg N_B$ und Crew-Cut Mizellen bei denen der Kernblock viel länger ist als der lösliche Block, $N_B \gg N_A$. Diese Extremfälle sind in Abb.2.1 dargestellt.

In Bezug auf verschiedene Berechnungstheorien, hat Förster ein allgemeines Verhältnis zwischen der Länge des Kernblocks, dem Radius des Kerns und der Aggregationszahl zusammengefaßt [5]:

$$Z \sim \begin{cases} N_B^{4/5}, & \text{hairy Mizellen} \\ N_B^1, & \text{crew-cut Mizellen} \end{cases}$$

$$R \sim \begin{cases} N_B^{3/5}, & \text{hairy Mizellen} \\ N_B^{2/3}, & \text{crew-cut Mizellen} \end{cases}$$

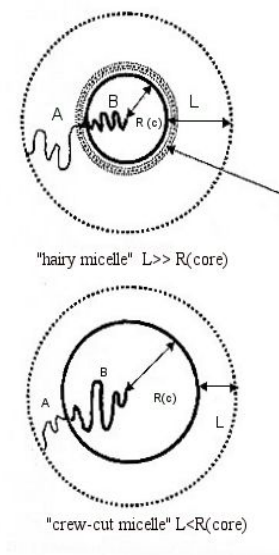


Abbildung 2.1-
schematische Darstellung
von hairy und crew-cut
Mizellen [Ref.3]

Wo Z , R und N_B die Aggregationszahl, den Kernradius und die Länge des unlöslichen Blocks (Kernblocks) bezeichnen.

Detailliert wurden diese Theorien von Pepin und Withmore[35] veröffentlicht. Eine Zusammenfassung verschiedener Modelle ist in Tabelle 2.1 präsentiert.

Für Mizellen mit $N_A \gg N_B$, hat Halperin mit Blick auf die ursprüngliche Theorie für sternförmige Polymere von Daoud und Cotton[2] eine Erweiterung der Berechnungstheorie erstellt[33]. Dieses Modell basiert auf zwei Hauptannahmen:

- 1- Die Schale hat wie die Mizelle eine kugel-förmige Geometrie.
- 2- Der Volumenbruch des Polymers in der Schale, Φ_A nimmt mit zunehmendem r (Abstand vom Kern) ab. D.h. mit zunehmendem r nimmt der Anteil des Lösungsmittels in der Schale zu und die Dichte der Polymerkette nimmt ab.

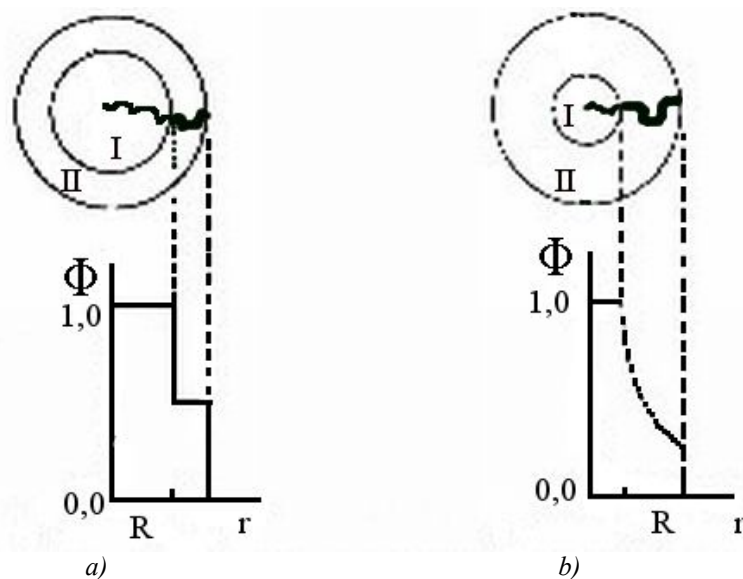


Abbildung 2.2-Modell für eine diBlockcopolymer Mizelle. a) crew-cut, b) hairy Mizelle [Ref.33]

Dieses Modell ist im Vergleich mit dem Modell für crew-cut Mizellen schematisch in Abb.2.2 dargestellt. Nach Halperin's Modell werden die Aggregationszahl, der Radius des Kerns und der der Mizelle nach folgender Gleichung berechnet[33]:

$$R_{\text{kern}} \sim N_B^{3/5} a$$

$$Z \sim N_B^{4/5}$$

$$R_{\text{mizell}} \sim N_B^{4/25} N_A^{3/5} a$$

a ist hier die Konturlänge des Monomers im Kernblock. N_B und N_A bezeichnen die Zahl der Monomereinheiten im unlöslichen und löslichen Block.

In Abbildung 2.3 ist eine Mizelle als Sternmodell dargestellt worden.

Tabelle 2.1- Theoretische und experimentelle Scaling laws (Skalierungsgesetze)[35]

Author	$R_c \propto Z_{CB}^\alpha Z_{CA}^\beta$		$l_A \propto Z_{CB}^\mu Z_{CA}^\nu$	
	α	β	μ	ν
de Gennes	2/3			
Leibler et al	2/3			
Hong et al	0,64			
Whitmore et al	0,67-0,76	-(0-0,1)	0	0,5-0,86
Nagarajan et al	0,70-0,73	-(0,08-0,17)	0,06-0,07	0,68-0,74
Halperin $Z_{CB} \ll Z_{CA}$	3/5			
Halperin $Z_{CB} \gg Z_{CA}$	2/3			
Selb et al	0,75-0,81	-(0,14-0,19)		
Bluhm et al	0,67	-0,17	0,12	0,54
Zhang et al	0,4	-0,15		
Mean Field Theorie	0,77	-0,18	-0,051	0,864
Author				
Hong et al	$l \propto Z_C^\gamma$, $\gamma=0,68$			
Halperin $Z_{CB} \ll Z_{CA}$	$l \propto Z_{CB}^\alpha Z_{CA}^\beta$ $\alpha=4/25$, $\beta=3/5$			
Halperin $Z_{CB} \gg Z_{CA}$	$l \approx R_c \propto Z_{CB}^\alpha$ $\alpha=2/3$			
Munk et al	$R_H \propto Z_{CB}^\alpha Z_{CA}^\beta$, $\alpha=0,71$, $\beta=-0,09$			
Hurtrez	$R_H \propto Z_C^\gamma$, $\gamma=0,36$			
Hurtrez	$R_H \propto Z_{CB}^\alpha Z_{CA}^\beta$ $\alpha=0,09$, $\beta=0,31$			
Hurtrez	$R_H = 1,01 Z_{CB}^\alpha Z_{CA}^\beta + 0,78 Z_{CB}^\mu Z_{CA}^\nu$ $\alpha=0,75$, $\beta=-0,17$ $\mu=-0,53$, $\nu=0,74$			
Bluhm et al	$R_M \propto Z_C^\gamma$, $\gamma=0,44$			

R_c ist der Radius des Kerns, l_A die Dicke der Schale, $l=R_c+l_A$,
 R_H der hydrodynamische Radius der Mizelle, R_M der Trägheitsradius der Mizelle, Z_{CA} und Z_{CB} bezeichnen den Polymerisationsgrad von Blöcken A, B

2.2.2. Mean Field Theorie

Mean Field Theorie, erst entwickelt von Noolandi und Hong[34], betrachtet die Wechselwirkung des Kernblocks bzw. der Schale mit dem Lösungsmittel. Im Allgemeinen gilt der folgende Zusammenhang zwischen den Mizelleigenschaften und den Blocklängen[35]:

$$R_c \sim Z_{CB}^\alpha Z_{CA}^\beta \quad l_A \sim Z_{CA}^\nu$$

mit $0,67 \leq \alpha \leq 0,76$
 $-0,1 \leq \beta \leq 0$
 $0,5 \leq \nu \leq 0,86$

Hier bezeichnen R_c und l_A den Kernradius und die Dicke der Schale. Z_{CB} und Z_{CA} bezeichnen den Polymerisationsgrad von Block B und von Block A.

Der Querschnitt einer Mizelle zusammen mit dem Volumenbruch der Blöcke nach dem Mean Field Modell ist in Abb.2.4 dargestellt.

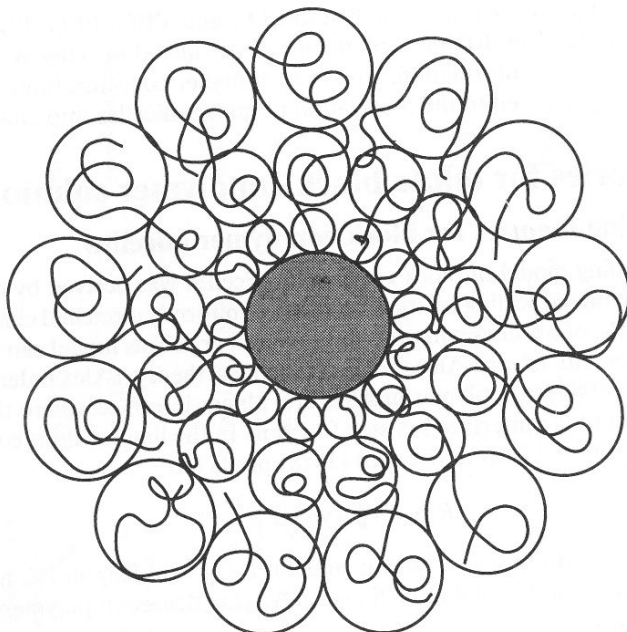


Abbildung 2.3- Eine Blockcopolymer Mizelle nach dem Starmodell von Halperin [Ref.2, Seite 160]

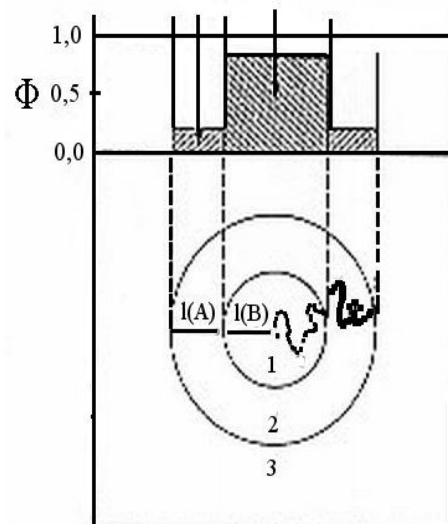


Abbildung 2.4- Querschnitt einer Mizelle nach der Mean- Field Theorie [Ref. 34]

2.2.3. Mizellisation von Blockcopolymeren mit einem ionischen Block

Wie die nichtionischen Blockcopolymere werden die ionischen Blockcopolymere (Blockcopolymere mit einem Polyelektrolyt-Block) in einem selektiven Lösungsmittel aggregieren. Bei Ionischen aber, wird die Mizellbildung und die Mizelleigenschaften u.a. durch den Dissoziations-grad des ionischen Blocks, Ionenstärke der Lösung und pH- Wert (für Blockcopolymere mit einer Polysäure- oder Polybasenkette)[2,3] beeinflusst.

Die Aggregation wird oft in einem selektiven Lösungsmittel für den ionischen Block (meistens Wasser) untersucht. Die oben genannten Faktoren werden die Mizellbildung durch die Änderungen der Löslichkeit der Polyelektrolytkette beeinflussen. Für die nichtionischen Blockcopolymere ist im Gegensatz dazu, die Mizellbildung sehr stark von den Eigenschaften des nichtlöslichen Blocks abhängig. Die Blockcopolyelektrolyte besitzen die strukturellen Eigenschaften der Tenside, sowie der Polyelektrolyte sowie der Blockcopolymerere[38].

Die zwei grundlegenden Theorien, die die Aggregation von Block Copolyelektrolyten erklären, sind die von Dan und Tirrel[39] und von Marko und Rabin[40].

Das Modell von Marko und Rabin basiert auf der Mean-Field Theorie. In diesem Modell werden die Crew-cut Mizellen betrachtet, wobei die Aggregationszahl von der Grenzflächenenergie zwischen dem unlöslichen Block und dem Lösungsmittel (welche bei großen Mizellen den minimalen Wert hat) und von der Coulomb'schen Abstoßung zwischen den Polyelektrolytketten (welche für einzelne Ketten den minimalen Wert hat), beeinflusst wird.

Das zweite Modell von Dan und Tirrel, das für eine gemäßigte Salzkonzentration vorgeschlagen wurde, basiert auf Halperin's Modell[33]. In diesem Modell werden die Aggregationszahl und die cmc von dem unlöslichen Block bestimmt.

In einem anderen Modell, einer Kombination der Mean-Field Theorie und Monte Carlo Methode, vorgeschlagen von Ronis[41], werden die Mizelleigenschaften in drei Bereichen betrachtet. Im ersten Bereich, ganz in der Nähe des Kerns sind die Polyelektrolytketten ganz gestreckt und verhalten sich wie steife Stäbchen. Im zweiten Bereich, weiter entfernt vom Kern, haben die Polyelektrolytketten eine Konformation der flexiblen Stäbchen. Im dritten Bereich, weit entfernt vom Kern, sind die Polyelektrolytketten wie flexible Spiralen. Die Dicke und die Eigenschaften jedes Bereiches sind abhängig von der Größe des Kerns, Aggregationszahl und Ionenstärke.

In den letzten Jahren haben Borisov und Zhulina die Eigenschaften der Blockcopolyelektrolyt-Mizellen für Blockcopolymere, welche aus einem langen Polyelektrolyt-Block bestehen (für einen schwachen Polyelektrolyt oder niedrigere α -Werten) mit und ohne Salz berechnet[42,43].

Die Eigenschaften der Mizellen nach diesen Modellen sind hier zusammengefasst:

Nach dem Modell von Dan und Tirrel [39]:

Für ein AB di-Blockcopolymer mit einem Polyelektrolyt-Block (A) und einem neutralen, hydrophoben Block (B), (Salzkonzentration ist hoch) werden der Radius des Kerns und die Aggregationszahl durch:

$$R_{Kern} \sim (\gamma a^2 / kT)^{2/5} N_B^{3/5}$$

$$Z \sim (\gamma a^2 / kT)^{6/5} N_B^{4/5}$$

berechnet. wobei N_B den Polymerisationsgrad von dem hydrophoben Block, a die Kontourlänge eines Einheits und γ die Grenzflächenspannung bezeichnen.

Nach dem Modell von Marko und Rabin[40] werden die mizellaren Eigenschaften durch:

$$Z \approx (\tau^4 N_A N_B^2 / n^4)^{1/3}$$

$$R_{Kern} = a (Z N_B)^{1/3} \tau^{-1/3}$$

für $\alpha \ll 1$ und durch:

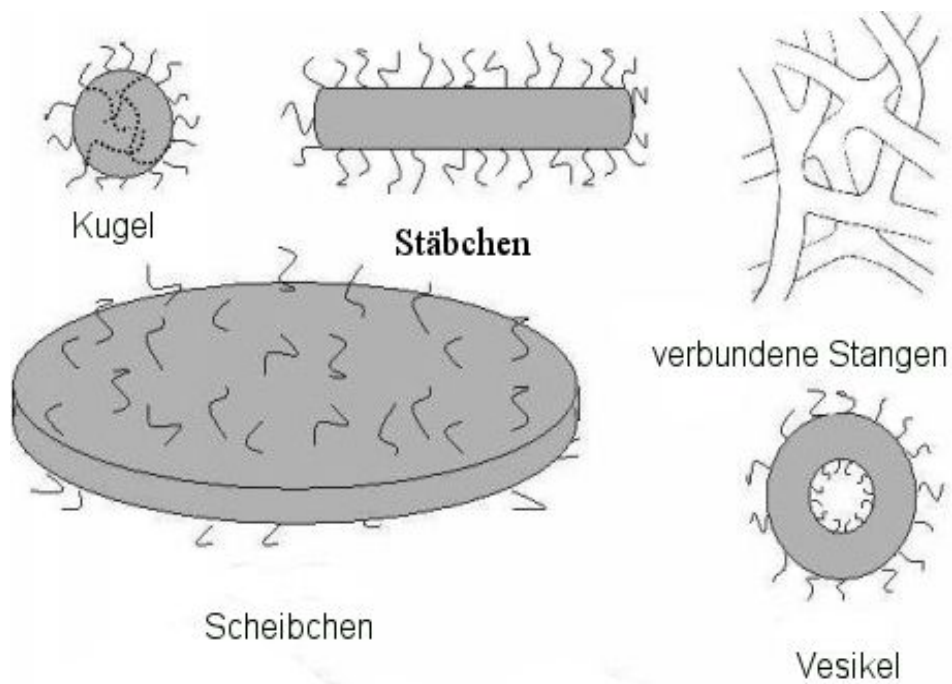
$$Z = \frac{\tau^4 N_B^2}{N_A^3}$$

$$R_{Kern} = a \tau N_B / N_A$$

für $\alpha \sim 1$, mit $\tau = (\Theta - T) / \Theta$ (Θ Temperatur vom Block B), $n = \alpha N_A$ berechnet.

2.3. Morphologie

Die Aggregation in verschiedene geometrische Strukturen gehört zu den interessantesten Eigenschaften der Blockcopolymeren. Variable Morphologie ermöglicht die Anwendung der Blockcopolymeren in zahlreichen Gebieten. Die Größe und Struktur der Mizelle wird von dem Gleichgewicht zweier Kräfte: die Anziehungskraft zwischen den unlöslichen Blöcken (diese ziehen sich zusammen um den Kontakt zu den Lösungsmittel-Molekülen zu minimieren), die zu Aggregation führt und die Abstoßung die das unbegrenzte Wachstum der Aggregate verhindert,[27] bestimmt und beeinflusst. Jede Variable, die die Grenzflächenkrümmung und den geometrischen Packungsparameter ändern kann, wie z.B. Länge der Blöcke, Lösungsmittelkombination, Temperatur, Salz, Präparationsmethode, Verunreinigungen, pH-Wert u.s.w. kann die Morphologie des mizellaren Systems beeinflussen[3,4,27,36,44,45,46]. Die Blockcopolymeren können alle Aggregatformen der klassischen Kohlenwasserstofftenside wie z.B. Stäbchen[26,27,31,38], Vesikeln[44], lamellare Phasen[36,47], sekundäre Mizellen[31,36] und Kluster bilden. In Abbildung 2.5 sind einige Morphologien für Blockcopolymer Aggregate dargestellt.



2.5- Schematische Darstellung der möglichen Aggregatformen für Blockcopolymeren

[Ref. 70]

2.4. Präparation der mizellaren Lösungen

Die mizellaren Eigenschaften der Blockcopolymeren sind häufig sehr abhängig von der Präparations/Solubilisations-Methode. Die mizellaren Systeme werden im allgemeinen nach zwei Methoden präpariert.

1- Das Blockcopolymer wird zunächst in einem gemeinsamen Lösungsmittel für beide Blöcke aufgelöst. Die Eigenschaften der Lösung, wie die Temperatur oder Lösungsmittelzusammensetzung, werden dann zugunsten der Mizellbildung geändert[3]. Sehr oft wird die Mizellbildung durch die stufenweise Zugabe eines selektiven Lösungsmittels für einen Block und die Entfernung des gemeinsamen Lösungsmittels durch Dialyse verursacht[3,31,36,48,49].

2- Nach einer anderen Methode wird das Blockcopolymer direkt in dem selektiven Lösungsmittel aufgelöst[3,8,50]. Diese Präparationsmethode verursacht gefrorene Mizellen, wenn ein Block eine hohe Glasübergangstemperatur hat, d.h. die Mizellen sind nicht im Gleichgewicht mit den Monomeren und können keine Monomere tauschen[3,28].

2.5. Komplexbildung mit klassischen Tensiden

Die Wechselwirkung zwischen nichtionischen Polymeren/ Polyelektrolyten und Tensiden ist weitgehend, sowohl theoretisch als auch praktisch, untersucht worden[51-58]. Durch diese Wechselwirkungen wird die Struktur der Mizellen beeinflusst und es bilden sich neue Strukturen die nicht nur mit Tensiden oder Polymeren erreichbar sind[55,56]. Diese strukturellen Änderungen erweitern die technischen und industriellen Anwendungen der Polymere und Tenside z.B. als Vorläufer in der Herstellung der Metallnanopartikel, Wirkstofftransportmittel in Pharma- und Kosmetikindustrie und Gentherapie, Ölwiederaufnahme, Lebensmittelindustrie[54,55,57,58] u.s.w. Die Untersuchung der Polymer-Tensid Wechselwirkung ist auf Blockcopolymeren erweitert worden [3]. Die am meisten untersuchten Systeme bestehen aus di- und tri- Blockcopolymeren mit dem wasserlöslichen Block PEO[9,17,19-21,29,59]. Im Allgemeinen lagert sich das Tensid schon bei geringen Konzentrationen unterhalb der cmc des Tensids an Blockcopolymer Mizellen durch elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen. Die Wechselwirkung findet an der Kern-Schalen-Grenzfläche oder an der Oberfläche der Schale der Blockcopolymer-Mizelle statt und

ergibt Änderungen im mizellaren System, wie z.B. Radius der Mizelle und Aggregationszahl. Mit zunehmender Konzentration des Tensids verschwinden die Blockcopolymer-Mizellen zugunsten der Mischmizellen, es bilden sich zuerst größere Aggregate und Kluster, dann kleinere polydisperse Aggregate und danach einzelne Polymerketten, die mit Tensid gesättigt sind[9,19,21,29,60]. Das kürzlich untersuchte System aus Blockcopolyelektrolyt und ionischen Tensiden bildet kugelförmige Mizellen mit Kern- Schale Struktur. Der Kern besteht aus Tensidmizellen, die mit Polyelektrolytketten verbunden sind und der neutrale (aber hydrophile) Block bildet die Schale.[16]

2.6. Kolloidale Kräfte (Die Wechselwirkungen zwischen Mizellen)[32,61]

Die berühmte DLVO- Theorie, die in den Jahren 1939-1945 von Derjagin, Landau, Verwey und Overbeck zur Interpretation des Phasenverhältnisses und der Stabilität der kolloidalen Systeme erstellt wurde, betrachtet die Wechselwirkungskräfte zwischen kolloidalen Teilchen als die Summe der Abstoßungs- und die Summe der Anziehungskräfte. Die Anziehungskräfte (Van der Waals Kräfte) bestehen aus: **London Dispersionskräfte** (die Anziehungsdispersionskraft, die zwischen zwei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment existiert), elektrostatische Dipol-Dipol Wechselwirkungen (**Keesom Komponente**) und **Debye Komponente**, Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen.

Die Van der Waals Kräfte, im Gegenteil zu den Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschicht, wirken ziemlich gleich auf polare und nicht polare Teilchen und lassen sich nicht von dem pH-Wert oder der Salzkonzentration beeindrucken. Diese Wechselwirkungen und das verursachte Potenzial sind von der Struktur der Teilchen und deren Abstand abhängig.

Die drei Komponenten der Van der Waals Wechselwirkungen werden am einfachsten zwischen zwei kugelförmigen Teilchen mit Radien R_1 , R_2 und Abstand von R_{12} (Abb.2.6) berechnet:

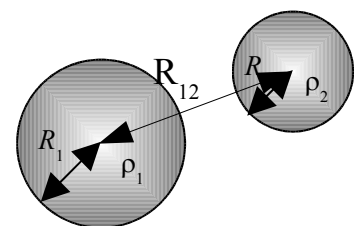


Abbildung 2.6- Schematische Darstellung zweier Wechselwirkender Teilchen

Für London's Wechselwirkungen, die quantenmechanischen

Wechselwirkungen zwei Teilchen ohne permanentes Dipolmoment, läßt sich die Energie, E , durch:

$$E = \frac{-3 \alpha^2 h \nu}{4 \cdot R_{12}^6} = \frac{-C_{12}}{R_{12}^6} \quad (2.8)$$

berechnen wo α für die Polarisierbarkeit und ν für die Grenzfrequenz des Atoms stehen.

Für den Keesom Komponent, (die elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen), lautet die Energie:

$$E = \frac{-2 u_1^2 \cdot u_2^2}{3 (4 \pi \epsilon_0)^2 \cdot k T R_{12}^6} \quad (2.9)$$

und für den Debye Komponent (Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen) läßt sich die Energie von:

$$E = \frac{-u_1^2 \alpha (1 + 3 \cos^2 \Theta)}{2 (4 \pi \epsilon_0)^2 \cdot R_{12}^6} \quad (2.10)$$

berechnen.

wo: u_1, u_2 die Dipolmomente von Teilchen 1, 2, θ die Winkel zwischen beiden Dipolen, k die Boltzmann- Konstante, T die Temperatur und ϵ_0 die absolute Dielektrizitätskonstante in Vakuum bezeichnen.

Das gesamte Wechselwirkungspotenzial wird durch die Hamaker Überlegung paarweise (als die Summe der Wechselwirkungen zwischen einem Paar Volumenelementen, V_1 im Teilchen 1 und V_2 im Teilchen 2) betrachtet. Nach dieser Überlegung bekommt man für das oben genannte System:

$$E = \frac{-H}{6 R_{12}} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.11)$$

Für H , die Hamaker Konstante gilt:

$$H = \pi C \rho_1 \rho_2$$

C ist eine Konstante für ein wechselwirkendes Paar und ρ_1, ρ_2 sind die Dichten der Teilchen 1, 2.

2.7. Die elektrische Doppelschicht [32]

Wenn die Van der Waals Wechselwirkungen, die nur Anziehungskräfte erzeugen, die einzigen Wechselwirkungen zwischen kolloiden Teilchen wären, würden die Teilchen sich unbegrenzt

annähern, zusammenstoßen und schließlich durch Koagulation aus der Dispersionsphase ausfallen. Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschicht erzeugen die Kraft, die die Koagulation der Teilchen und dadurch die Phasentrennung in kolloidalen Systemen verhindert und die Stabilität der Dispersion bewirkt

Ein Teilchen, das an der Oberfläche aufgeladen ist, wie z.B. Mizellen der ionischen Tenside, zieht die Gegenionen in der Lösung an, welche eine geladene Schicht um das Teilchen bilden. Das Elektroneutralitätsprinzip bleibt jedoch für das gesamte System gültig. Oberflächenladung wird von:

- 1- Ionisation oder Dissoziation einer Gruppe an der Oberfläche
 - 2- Adsorption einer ionischen Gruppe an der nichtionischen Oberfläche
- erzeugt.

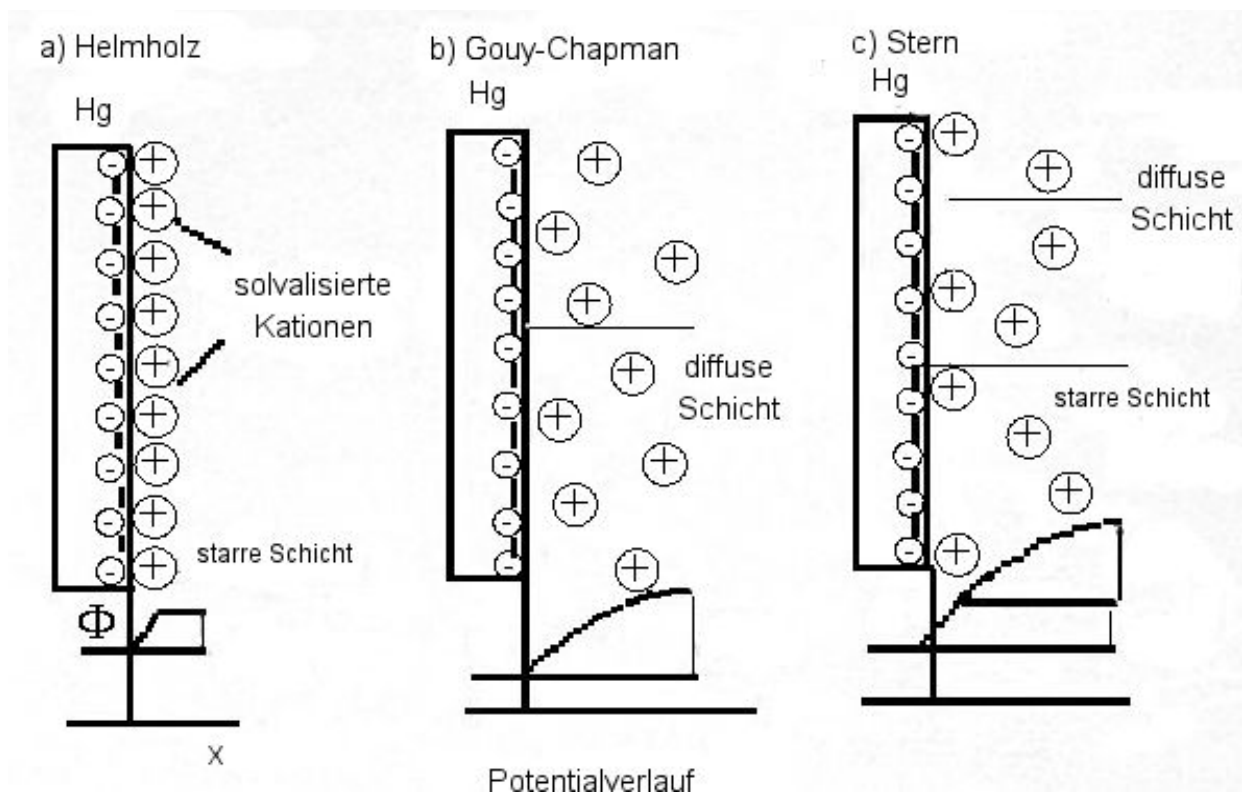


Abbildung 2.7- Die drei wichtigste Modelle für die elektrische Doppelschicht a) das Helmholtz-Modell der starren Schicht b) das Gouy-Chapman-Modell der diffusen Schicht c) das Stern-Modell [Ref. 32 Seite 222]

Für die Struktur der Doppelschicht wurden verschiedene Modelle erstellt. Die wichtigsten davon sind Helmholtz-Modell, Guoy-Chapman-Modell und Stern-Modell. Diese Modelle sind zusammen mit dem Potentialverlauf in Abbildung 2.7 dargestellt.

Nach dem Helmholtz Modell bildet sich an der Grenze zweier nicht-mischbarer Phasen eine Ladungsstruktur, die starre Doppelschicht genannt wird (Abb.2.7.a). Jede negative Ladung wird von

einer gleichen Zahl positiver Ladung kompensiert und umgekehrt. Die Ionen in der starren Schicht haben wenig Bewegungsmöglichkeiten.

Das Helmholtz Modell für die Ladungsverteilung kann praktisch nur am absoluten Nullpunkt oder bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen angewendet werden. In der Praxis werden sich die Gegenionen bei Raumtemperatur aufgrund der thermischen Bewegung in einem gewissen Bereich in der Nähe der Doppelschicht bewegen. Dieses verursacht Ladungslücken in der starren Schicht. Nach diesem Modell nimmt die Konzentration der Gegenionen mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche ab. Die elektrische Doppelschicht wird nach diesem Modell als diffuse Doppelschicht bezeichnet (Abb.2.7.b).

Stern hat diese beiden Modelle kombiniert. Das Stern-Modell für die Ladungsverteilung besteht aus der starren Schicht und der diffusen Schicht, die sich an die starre Schicht anschließt (Abb.2.7.c). Nach Stern, werden die Ionen nicht nur durch elektrostatische Kräfte in der diffusen Schicht, sondern auch durch Absorptionskräfte in der starren Schicht gehalten.

Die Anordnung der Gegenionen in der starren und der diffusen Doppelschicht verursacht eine Ladungswolke, die sich symmetrisch um das Teilchen aufbaut. Diese Ladung führt zu einer Abstoßung zwischen den Teilchen und ist dadurch für die Stabilität in kolloiden Systemen verantwortlich. Der entscheidende Faktor für die Annäherung der Teilchen ist die Dicke der diffusen Doppelschicht, die Debye-Länge, welche mathematisch aus den Poisson-Boltzmann und Guoy-Chapman-Gleichungen berechnet wird:

$$1/\kappa = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2 N_A e^2 I} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

in dieser Gleichung ist e die Elementarladung, I die Ionenstärke der Lösung, ϵ_r die dielektrische Permittivität des Lösungsmittels.

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (2.13)$$

C_i ist die Konzentration der Ionenspezies i, und z_i deren Ladung.

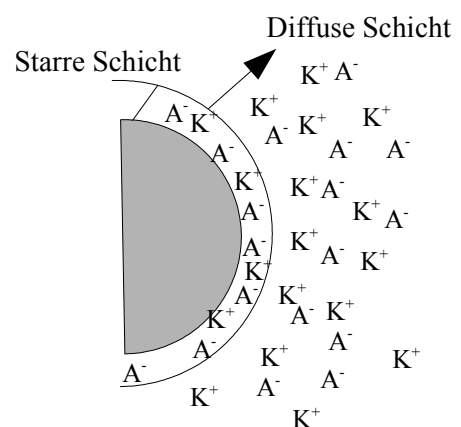


Abbildung 2.8. vereinfachte Darstellung der Ladungsverteilung um ein kugelförmiges Teilchen

[Ref.32 Seite 583]

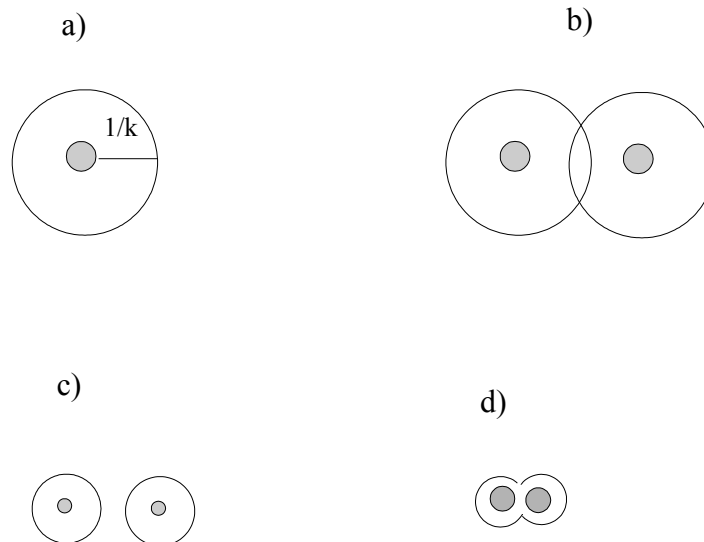


Abbildung 2.9 Veränderung der Dicke der elektrischen Doppelschicht durch Zugabe des Salzes. a) Debye Länge für ein Teilchen b) die Annäherung zweier Teilchen ist durch die Dicke der Doppelschicht begrenzt c) Erniedrigung der Dicke der elektrischen Doppelschicht durch Zugabe des Salzes, der Abstand wird kleiner, das System ist noch stabil. d) Koagulationsstrukturen entstehen, das System durchläuft eine Phasentrennung. [Ref.32 Seite 584]

Die Debye Länge, λ_D , die Dicke der elektrischen Doppelschicht wird als $1/\kappa$ definiert. Die Annäherung zweier kolloidaler Teilchen auf Abstände kleiner als $2x\lambda_D$ erfordert viel Energie. Dadurch wird die kolloidale Lösung stabilisiert. Mit der Zugabe von Salz verringert sich die Dicke der elektrischen Doppelschicht und die Teilchen nähern sich an. Im Extremfall entstehen Koagulationsstrukturen und die Dispersion zerfällt. Dieser Verlauf ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt.

Nach der DLVO Theorie gilt für die gesamte Energie des Systems:

$$E_t(d_A) = E_A(d_A) + E_R(d_A) \quad (2.14)$$

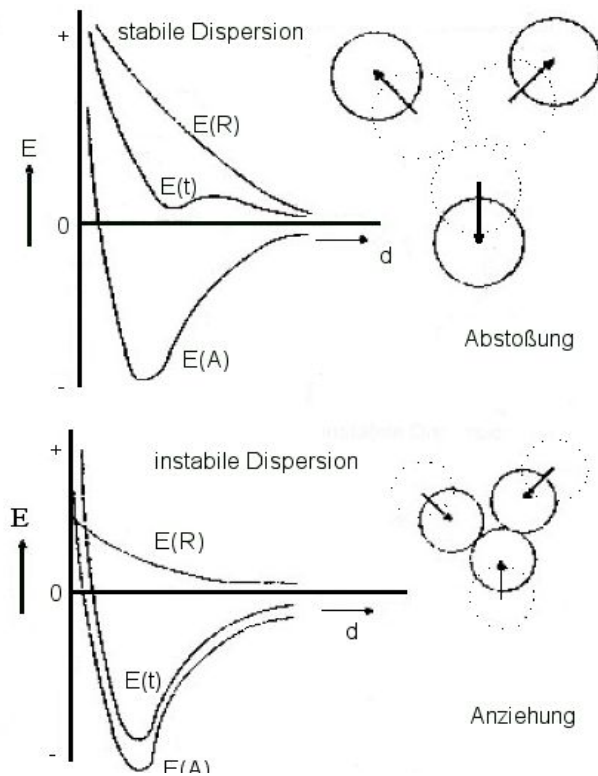


Abbildung 2.10- Verlauf der Energie nach DLVO Theorie für ein Kolloid-System [Ref. 32 Seite 586]

wo E_t , E_A und E_R die gesamte Energie, die Anziehungs- und die Abstoßungsenergie als Funktion des Abstandes bezeichnen. Dieses ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

3. Material und Methoden

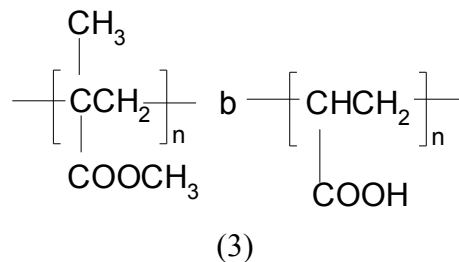
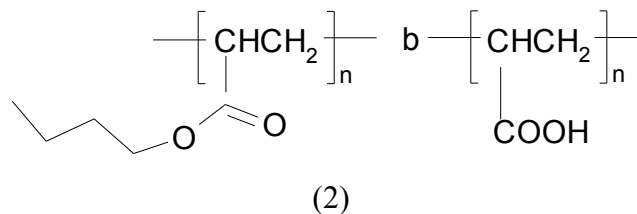
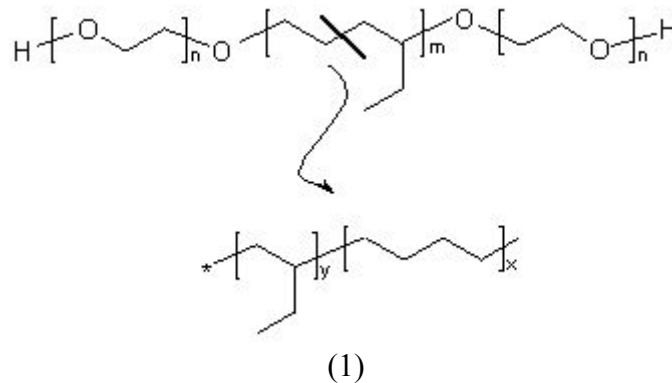
3.1. Verwendete Materialien

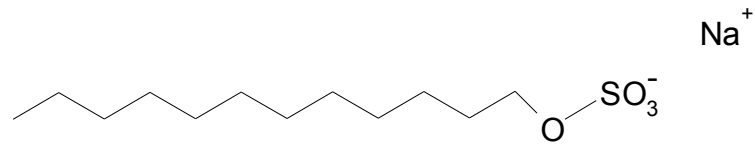
Die Blockcopolymeren poly (ethylenoxid)-b-poly (ethyl-ethylen)-b-poly (ethylenoxid) PEO₁₈-b-PEB₆₄-b-PEO₁₈ (1) und poly (n-butylacrylat)-b-poly (acrylsäure) P(nBA)₁₀₀-b-P(AA)₁₅₀ (2) wurden von dem Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie (II) zur Verfügung gestellt [62-64]. Das Blockcopolymer poly (methylmethacrylat)-b-poly (acrylsäure) PMMA₆₀-b-PAA₉₀ (3) wurde von Rager T. zur Verfügung gestellt [65]. Das Molekulargewicht und die Polydispersität der verwendeten Blockcopolymeren sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (4) wurde von der Firma Serva bezogen. Das zwitterionische Tetradecyldimethylaminoxid (TDMAO) (5) stammt von der Firma Clariant AG, Gendorf (Deutschland). Dieses wurde als 25 % ige Lösung geliefert und wurde zur Aufbereitung und Reinigung gefriergetrocknet und anschließend zweimal in Aceton umkristallisiert.

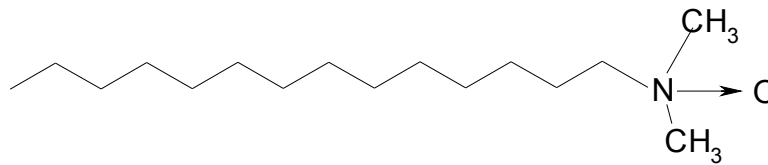
Das kationische Tensid N-Tetradecyl-N,N,N-Trimethylammoniumbromid (6) wurde von der Firma Serva bezogen und ohne weitere Bearbeitung verwendet.

Zur Herstellung der Lösungen wurde ausschließlich demineralisiertes Wasser verwendet.

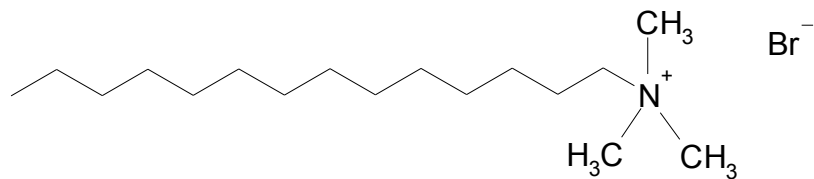




(4)



(5)



(6)

Tabelle 3.1- Molekulargewicht und Polydispersität der untersuchten Blockcopolymere

<i>Blockcopolymer</i>	<i>MW</i>	<i>M_w/M_n</i>
PEO ₁₈ -PEB ₆₄ -PEO ₁₈	10080	1,11
PnBA ₁₀₀ -PAA ₁₅₀	23600	1,15
PMMA ₆₀ -PAA ₉₀	12480	1,12

3.2. Theoretische Grundlagen der verwendeten Meßmethoden

3.2.1. Oberflächenspannungsmessungen[32,66]

Da die Atome, Moleküle oder Ionen an der Oberfläche einer Flüssigkeit nur Kräfte ins Innere erfahren, ist ihre Energie höher als in der Volumenphase. Dieses gilt auch für die Teilchen an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. Diese unterschiedlichen Kräfte sind schematisch in Abbildung 3.1 für Oberflächen dargestellt. Diese höhere Energie führt dazu, daß das System bestrebt ist die Oberfläche bzw. die Grenzfläche zu minimieren. Die Ober-(Grenz)flächenspannung ist dann die erforderliche Arbeit, um die Teilchen aus der Volumenphase in die Ober-(Grenz)fläche zu bringen und ist der wichtigste thermodynamische Parameter zur Charakterisierung von Phasengrenzen. Sie hat die Maßeinheit von Energie pro Fläche, mN/m oder

dyn/cm:

$$\gamma = \frac{dw_A}{dA} \quad (3.1)$$

Der Wert der Grenzflächen-(Oberflächen)spannung wird durch die Zusammensetzung der beiden benachbarten Phasen bestimmt und die Thermodynamik wird durch die Gibbsche Fundamentalgleichung beschrieben

$$dg = -SdT + v dP + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (3.2)$$

die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in die einfache Form

$$Ad \gamma = - \sum n_i d \mu_i \quad (3.3)$$

$$d \gamma = - \sum \Gamma_i d \mu_i \quad (3.4)$$

übergeht, wobei Γ_i die Oberflächenüberschusskonzentration $\Gamma_i = n_i/a$ bezeichnet. Mit $d\mu_i = RT d \ln c_i$ für konstanten Druck und konstante Temperatur, für einfache thermodynamische Überlegungen kommen wir zu den Gleichungen:

$$d \gamma = - RT \sum \Gamma_i d \ln c_i \quad (3.5)$$

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d \gamma}{d \ln c} \right)_T \quad (3.6)$$

grenzflächenaktive, amphiphile Substanzen wie Tenside lagern sich an der Grenzfläche Wasser/Luft an und senken dadurch die Oberflächenspannung σ des Wasser ab. Ähnlich verhält es sich mit der Absenkung der Grenzflächenspannung Wasser/Öl durch Anlagerung eines Tensids an die Grenzfläche.

Durch Messung der Grenz-(Ober) flächenspannung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration lässt sich aus der Auftragung von γ (σ) gegen die Tensidkonzentration in logarithmischer Skalierung die cmc bestimmen. Der Verlauf der Grenz-(Ober) flächenspannungswerte nimmt mit der zunehmender Tensidkonzentration bis zu einer bestimmten Konzentration ab. Oberhalb dieser Konzentration bleibt σ nahezu konstant. Bei der cmc aggregieren die Tensidmonomere in Mizellen und die Monomerkonzentration bleibt konstant, das chemische Potential des Tensids ändert sich ab dieser Konzentration kaum mehr und das spiegelt sich wider in den konstanten Grenz(Ober)flächen-spannungswerten.

Aus dieser Auftragung kann man auch den Kopfgruppenplatzbedarf a_0 des Tensides berechnen:

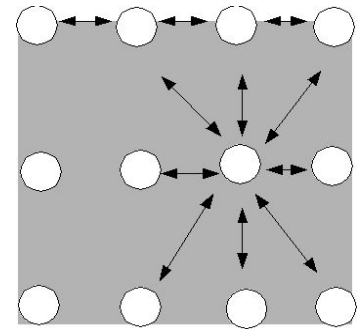


Abbildung 3.1- Darstellung der Wechselwirkungen für die Teilchen an der Oberfläche eines Fluids verglichen mit der in der Volumenphase[32]

$$a_0[\text{nm}^2/\text{Molekül}] = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (3.7)$$

Der Verlauf der Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Tensid kann auch mit Hilfe der Oberflächenspannungsmessungen verfolgt werden[51,59]. Im normalen Fall sind zwei Knickpunkte in der Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration erkennbar. C_1 , der erste Knickpunkt und C_2 , der zweite Knickpunkt, ab dem die Oberflächenspannungswerte nahezu konstant bleiben, werden als Anlagerungs- bzw. Sättigungskonzentration definiert. Ab C_1 , der niedriger als die cmc des Tensides ist, lagert sich das Tensid an das Polymer und bildet Komplexe oder Mischmizellen, und die Minussteigung in der Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration ist niedriger als bei reinem Tensid. Bei C_2 ist die Polymerkette oder Polymermizellen im Fall der aggregierenden Polymere mit Tensidmolekülen gesättigt und mit zunehmender Konzentration des Tensids aggregieren die Tensidmonomere weiter in normale Mizellen.

Die Oberflächenspannungswerte wurden nach der Du-Noüy Methode mit einem Ringtensiometer TE1C der Firma Lauda, verbunden mit einem RC6 Thermostaten der Firma Lauda, bei 25 °C gemessen. Bei dieser Methode wird ein durch ausglühen gereinigter Pt-Ir Ring mit bekanntem Radius r_R in die Probe eingetaucht, bis die Ringoberfläche vollständig benetzt ist. Der Ring wird in Richtung Flüssigkeitsoberfläche gezogen und das gemessene Kräfte maximum verhält sich direkt proportional zur Oberflächenspannung. Im Maximum befindet sich die Lamellenoberfläche senkrecht zum Ring. Wird der Ring noch weiter herausgezogen, schnürt sich die Lamelle ein, sodass die Zugkraft wieder abnimmt. Über eine Gewichtsmessung des Ringes an der Luft G_{Ring} und im Kräfte maximum G_{max} ist die Oberflächenspannung nach:

$$\sigma = \frac{G_{\text{max}} - G_{\text{Ring}}}{4 \pi \cdot r_R} \quad (3.8)$$

bestimmbar. Bei der Anwendung der obigen Gleichung ist ein Korrekturfaktor einzuführen, der eine Funktion von r_R^3/v und r_R/z_R ist, wobei z_R die Dicke des Ringes und v das gehobene Flüssigkeitsvolumen sind. Das Gerät wird durch Messung der Oberflächenspannungswerte mit destilliertem Wasser kalibriert. Der Verlauf der Messung ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

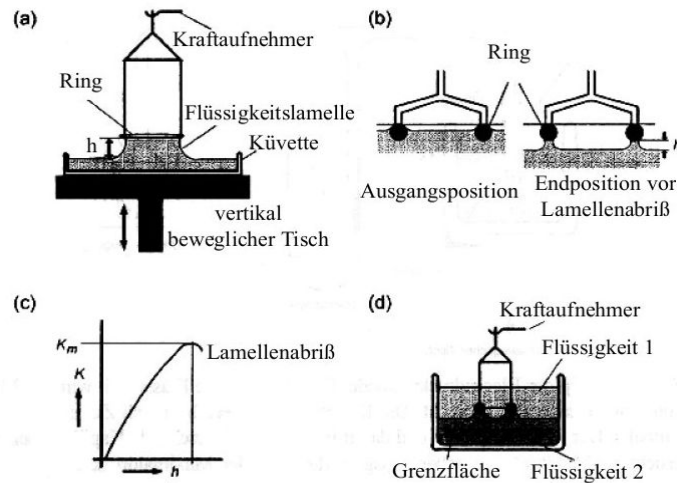


Abbildung 3.2- Schematische Darstellung Messung der Ober (Grenz)flächenspannung nach der Ringmethode[32]

3.2.2. Leitfähigkeitsmessungen [67,68]

Durch Anlegen einer Spannung an zwei Elektroden, die sich in einer Salzlösung befinden, lässt sich durch die Wanderung der positiven Ionen zu der negativen Elektrode und die negativen Ionen zu der positiven Elektrode ein Stromfluß induzieren. Die Leitfähigkeit der Lösung ist als der inverse Widerstand definiert.

$$L = \frac{1}{R} = k \frac{A}{d} \quad (3.9)$$

Hier ist "L" die Leitfähigkeit, "R" der Ohmsche Widerstand und "κ" die spezifische Leitfähigkeit. "A" ist die Elektrodenfläche und "d" der Elektrodenabstand.

"d/A" wird als die Zellkonstante bezeichnet, die durch Eichung der Zelle mit einer KCl Lösung bekannter Konzentration bestimmt wird. Aus der gemessenen Leitfähigkeit wird durch Multiplikation mit der Zellkonstante die spezifische Leitfähigkeit "κ" als intrinsische Größe der Lösung berechnet. Gemäß:

$$\Lambda_m = \frac{k}{c} \quad (3.10)$$

erhält man durch Division der spezifischen Leitfähigkeit "κ" durch die Konzentration "c" des Elektrolyten die sogenannte Äquivalentleitfähigkeit Λ_m .

Liegen mehrere Ionenarten in einer Lösung vor, gilt für die Gesamtleitfähigkeit:

$$k = e_0 \cdot N_A \cdot \sum_i u_i \cdot c_i \cdot |z_i| \quad (3.11)$$

In der Gleichung bezeichnet e_0 die Elementarladung, u_i die Beweglichkeit der Ionen der i -ten Komponente, c_i die Konzentration der i -ten Ionensorte und z_i die Ladungszahl der i -ten Komponente.

Bei ionogenen Tensiden führt die Mizellbildung zu einer verstärkten Kondensation der Gegenionen an die Mizellen (sie sind jetzt innerhalb der starren elektrischen Doppelschicht gebunden). Dadurch ist es möglich, aus der Auftragung der Leitfähigkeit als Funktion der Tensidkonzentration die cmc zu bestimmen, die sich als Knickpunkt in der Steigung der Leitfähigkeit ergibt.

Genauso wird der Verlauf der Komplexbildung in Tensid-Polymer Mischungen durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt (bei Mischaggregaten unterscheidet sich die Bindung der Gegenionen von der der Monomeren oder normalen kugelförmigen Mizellen des Tensides). Im Komplexbildungsgebiet ist die Auftragung der Leitfähigkeit als Funktion der Tensidkonzentration unterschiedlich zu der des reinen Tensids[51].

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem WTW LF521 Gerät der Firma WTW, verbunden mit einer Pt-Elektrode durchgeführt, deren Konstante mit einer 100 mM KCl Eichlösung bestimmt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten C10 der Firma Haake konstant gehalten.

3.2.3. Messungen des pH- Werts

Der pH- Wert wurde mit einem WTW PH530 Gerät (Fa. WTW), ausgestattet mit einer Kombinationselektrode, bei Raumtemperatur gemessen. Die Elektrode wurde mit Eichlösungen pH-Wert 4 und 8 geeicht.

3.2.4. Rheologie [69]

Die Viskosität einer Flüssigkeit wird als Widerstand gegen Scherung beschrieben, der aus der Reibung der Teilchen in der Flüssigkeit herrührt. Für kolloidale Systeme wird das Fließverhalten durch die Größe, Form und Konzentration der Teilchen, sowie durch die Temperatur und Wechselwirkung zwischen den Teilchen bestimmt. Der einfachste Fall ist der von kugelförmigen Teilchen mit niedriger Konzentration (Volumenbruch der Teilchen $<0,02$) und ohne gegenseitige Wechselwirkung. Für diese Systeme wird die Viskosität nach der Einsteinschen Gleichung berechnet.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \Phi \quad (3.12)$$

wobei η_{rel} relative Viskosität
 η Viskosität der Lösung
 η_0 Viskosität des Lösungsmittels
 Φ Volumenbruch der suspendierten Substanz

bezeichnen.

Bei höheren Konzentrationen ändert sich die Gleichung in der Form einer Virialentwicklung

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \Phi + A \Phi^2 + B \Phi^3 + \dots \quad (3.13)$$

Bei höheren Volumenbrüchen und stark wechselwirkenden oder anisometrischen Teilchen ist die Einsteinsche Gleichung nicht mehr gültig. Ist der maximale Volumenbruch bekannt, kann die Viskosität durch die Dougherty-Krieger Gleichung bestimmt werden:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2,5 \Phi_m} \quad (3.14)$$

Im Allgemeinen nimmt die Viskosität einer Lösung mit zunehmender Tensidkonzentration zu, es gibt aber Systeme, welche schon bei ganz niedrigen Konzentrationen hohe Viskosität haben. Die fundamentalen Größen in der Rheometrie sind die Schubspannung " σ " und die Deformation " γ " bzw. deren Geschwindigkeit. Bringt man eine Substanz zwischen zwei parallelen Platten und verschiebt die eine senkrecht zur Verbindungslinie zur zweiten Platte, dann ist dafür eine bestimmte Kraft " F " nötig. Diese wird zur Normierung durch die Plattenfläche " A " dividiert, wodurch man die sogenannte Schubspannung " σ_{21} " erhält. Die Deformation bezeichnet man als " γ_{21} " und ihre

zeitliche Ableitung als sogenannte Scherrate $\dot{\gamma}_{21}$.

Im einfachsten Fall, bei viskosen Systemen, sind σ und $\dot{\gamma}$ proportional zu einander:

$$\sigma_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma}_{21} \quad (3.15)$$

die Proportionalitätskonstante " η " nennt man die Viskosität. Wenn " η " unabhängig von der Zeit, der Deformation und der Scherrate ist, nennt man die Systeme "Newtonische Flüssigkeiten".

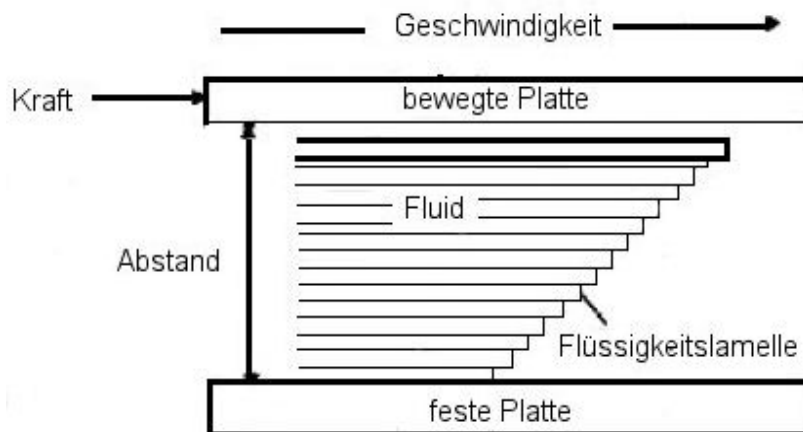


Abbildung 3.3- Das System für die Erklärung der Viskosität [67]

Kolloidale Systeme zeigen aber häufig Abweichungen vom Newtonischen Verhalten. Diese Systeme werden im allgemeinen als nicht Newtonisch bezeichnet. Für nicht Newtonische Flüssigkeiten ist die Viskosität von der Scherrate abhängig.

$$\eta = f(\dot{\gamma})$$

In Abbildung 3.4 ist die Auftragung der Viskosität und der Schubspannung als Funktion der Scherrate für Newtonische und nicht Newtonische Flüssigkeiten dargestellt.

Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß für Newtonische Flüssigkeiten die Viskosität konstant und unabhängig von der Scherrate ist. Für ein dilatantes Fluid steigt die Viskosität mit der zunehmenden Schergeschwindigkeit und für pseudoplastische Flüssigkeiten nimmt die Scherviskosität mit der zunehmenden Schergeschwindigkeit ab. Bei einem plastischen Fließverhalten taucht eine Fließgrenze auf. Das heißt, erst bei einem minimalen Wert der Schubspannung, der sogenannten "Fließgrenze", fließt die Flüssigkeit und unterhalb der Fließgrenze verhält sich das Fluid wie ein Festkörper.

Um genauere Informationen über die Struktur der Teilchen zu bekommen, wird die Probe mit einer kleinen Amplitude sinusförmig deformiert. Bei reiner Elastizität der Probe laufen die Schubspannung und die resultierende Deformation in Phase. Im Gegensatz dazu, bei reinen viskosen Proben sind die Schubspannung und die Deformation um 90° phasenverschoben. In der Praxis haben die meisten Substanzen ein Mischverhalten und werden als viskoelastisch betrachtet. Für viskoelastische Lösungen wird ein Phasenwinkel δ zwischen 0° und 90° beobachtet. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

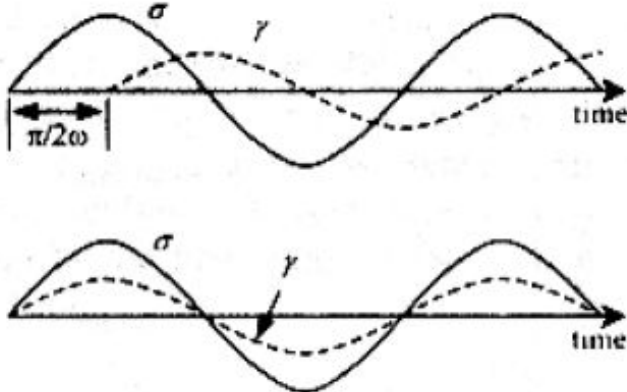


Abbildung 3.5- Verlauf einer dynamischen Verformung a) für ein viskoelastisches Fluid b) für eine elastische Substanz [Firma Haake]

Um das Verhalten viskoelastischer Substanzen erklären zu können, werden zunächst mechanische Modelle von Extremfällen betrachtet. Das Grundmodell für eine elastische Substanz ist die Feder, deren Zugkraft F als Schubspannung und deren Verformung als Deformation bezeichnet wird. Die charakteristische Größe für eine Feder ist der Schubmodul.

Das Modell für eine rein viskose Substanz ist der Dämpfer. Für den Dämpfer ist die Kraft nicht proportional der Deformation sondern proportional der Deformationsgeschwindigkeit. Die charakteristische Größe für einen Dämpfer ist die Viskosität.

Für viskoelastische Flüssigkeiten werden verschiedene Kombinationen des elastischen und des viskosen Modells berücksichtigt. Die bekanntesten Modelle sind das Maxwell Modell, eine Reihenschaltung einer Feder und eines Dämpfers und das Kelvin/Voigt Modell, eine

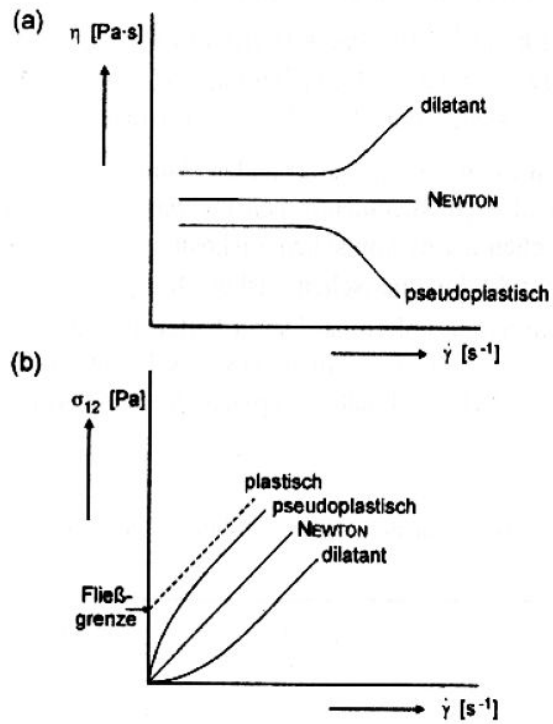


Abbildung 3.4- Fließverhalten für Newtonische und nicht Newtonische Fluide [67]

Parallelschaltung einer Feder und eines Dämpfers. Diese Modelle sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Für das Maxwell Modell besteht die gesamte Deformation aus der Summe der viskosen und der elastischen Deformation:

$$\gamma = \gamma_E + \gamma_V \quad (3.16)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_E + \dot{\gamma}_V = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.17)$$

$$\dot{\sigma}_{21} + \frac{\sigma_{21}}{\tau} = G \cdot \dot{\gamma} \quad (3.18)$$

- τ Relaxationszeit
- $\dot{\gamma}$ Deformationsrate
- G Ruheschubmodul

für τ die Strukturrelaxationszeit gilt:

$$\tau = \frac{\eta}{G} \quad (3.19)$$

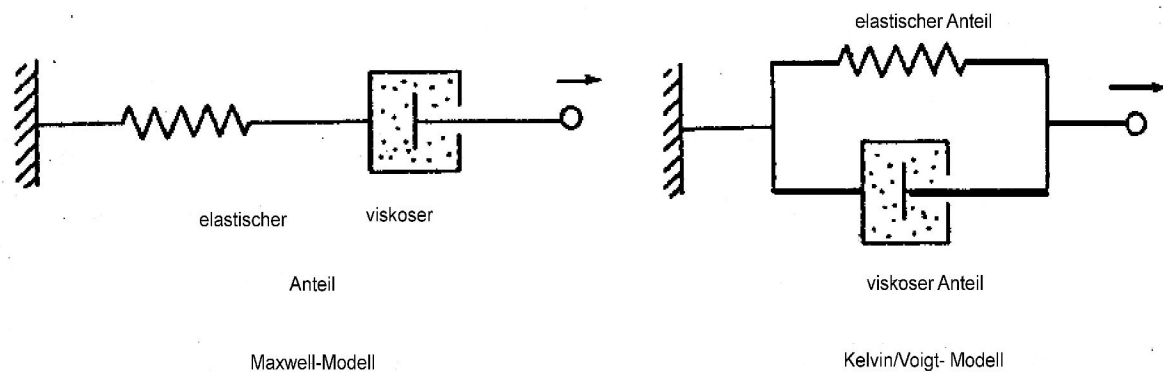


Abbildung 3.6- Darstellung zweier Modelle der linearen Viskoelastizität a) das Maxwell Modell mit der Reihenschaltung des elastischen und des viskosen Anteils b) das Kelvin/Voigt Modell mit der parallelen Kombination des viskosen und des elastischen Anteils [Firma Haake]

Das Maxwell Modell wird jetzt sinusförmig mit der Winkelgeschwindigkeit von ω deformiert. Die resultierende Schubspannung ist auch sinusförmig und besteht aus zwei Teilen, einer davon ist mit der Deformation in Phase und der andere ist gegen die Deformation phasenverschoben. Diese Teile werden dann so berechnet:

$$G' = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \cos(\delta) \quad G'' = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \sin(\delta) \quad (3.20)$$

aus der Lösung dieser Gleichungen erhält man für den Realteil G' und den Imaginärteil G'' des

komplexen Schubmoduls, sowie für die komplexe Viskosität folgende Beziehungen

$$G' = G \frac{\omega^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad G'' = G \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad |\eta^*| = \frac{\tau \cdot G}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}} \quad (3.21)$$

G' wird als Speichermodul bezeichnet und ist der Energieanteil der beim Deformationsprozess gespeichert wird. G'' wird als Verlustmodul bezeichnet und entspricht dem als Wärme verloren gegangenen Anteil der Energie. Der Phasenwinkel wird als

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (3.22)$$

definiert.

Die rheologischen Messungen wurden an zwei Geräten der Firma Haake durchgeführt. Ein Gerät vom Typ RS300 mit einem Couette-Sensor (Doppelspalt) wurde für die mäßig viskosen Proben verwendet und eine RS600 mit einem Kegel-Platte-Sensor für die hochviskosen Proben. Die Sensoren sind in Abbildung 3.7 dargestellt. An der RS600 wurde die Temperatur von einem Thermo-controller TC81 (Haake) auf $\pm 0,1$ °C konstant gehalten, an der RS300 durch ein Glycerinbad auf $\pm 0,5$ °C.

Die geometrischen Größen der Sensoren sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

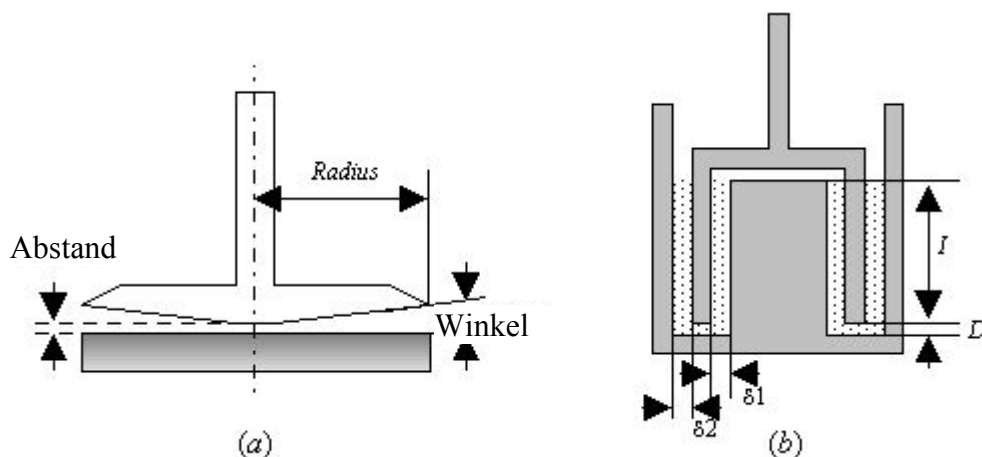


Abbildung 3.7- Meßprinzip der Rheometer a)RS600 Kegel-Platte b) RS300 Doppelspalt
[Bedienungsanleitung der Firma Thermohaake]

Tabelle 3.2- Geometrische Eigenschaften der Meßprinzipien

<i>Sensor</i>	<i>Radius [mm]</i>	<i>Kegelwinkel [Grad]</i>	<i>Abplattung [mm]</i>
Kegel-Platte	30 ±0,01	1	0,05

<i>Sensor</i>	<i>Spalte δ_1 [mm]</i>	<i>Spalte δ_2 [mm]</i>	<i>Höhe I [mm]</i>	<i>Abstand D [mm]</i>
Doppelspalt	0,25	0,3	55±0,006	5,1

3.2.5. Elektronenmikroskopie[70]

Um bei der Mikroskopie eine größere Auflösung zu erhalten, müssen kurzwellige Strahlungen benutzt werden. Dies kann durch Verwendung des Elektronenstrahls erreicht werden. Da Elektronenstrahlen in Luft nur mittlere freie Weglängen von einigen Zentimetern besitzen, muss der Elektronenstrahl im Hochvakuum erzeugt und durch die Probe hindurchgeführt werden. Die erforderlichen Linsen für Elektronenmikroskopie sind entweder elektrostatischer Art (geladene Metallzylinder) oder Spulen, die so gewickelt sind, dass sie Magnetfelder erzeugen, die den Elektronenstrahl fokussieren. In Abb. 3.8 ist der prinzipielle Aufbau eines Transmissions-elektronenmikroskops (TEM) im Vergleich zum Lichtmikroskop dargestellt. Im TEM wird der Elektronenstrahl wie in einer Elektronenröhre durch einen glühenden Draht erzeugt. Normalerweise werden Wolframkathoden, oder zur Erzeugung von höheren Strahlstromstärken LaB₆ Kathoden benutzt. Der Elektronenstrahl wird zur Anode hin beschleunigt. Die Anodenspannung beträgt bei Standardgeräten 100 kV. Eine Kondensorlinse fokussiert den Elektronenstrahl auf den abzubildenden Gegenstand. Der durch die Probe hindurchgetretene Elektronenstrahl wird dann durch die Objektivlinse und die Projektionslinse auf einen fluoreszierenden Schirm abgebildet.

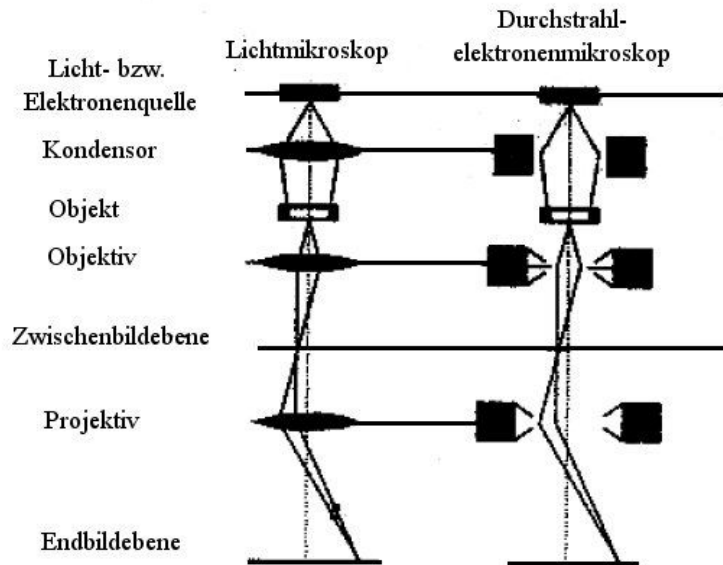


Abb. 3.8- Vergleich der Strahlengänge eines Lichtmikroskops und eines Transmissionselektronenmikroskops. [Ref. 32 Seite 806]

Aufgrund der Untersuchung im Vakuum können die Proben der wässrigen Lösungen nicht direkt betrachtet werden und müssen speziell präpariert werden. Zur Untersuchung kolloidaler Tensidsysteme sind Gefrierbruch- und Kryotechnik geeignet. Die Gefrierbruch (freeze fracture) Präparation besteht aus folgenden Schritten:

- 1- Einfrieren der Probe
- 2- Brechen der Struktur
- 3- Ätzung der Bruchfläche (nicht obligatorisch)
- 4- Bedampfung der Bruchfläche "Ausbildung von Abdrücken, sogenannten Replicas"
- 5- Reinigung der Abdrücke

In Abb. 3.9 sind die Präparationsschritte des Gefrierbruchs dargestellt. Im ersten Schritt wird ein Tropfen der Probe mit einem Platinring auf einen Kupferträger aufgebracht und mit einem zweiten Kupferträger wie ein Sandwich bedeckt. Die Probe wird durch schnelles Eintauchen in flüssiges Ethan bzw. Propan oder einer Mischung der beiden eingefroren. Um die Bildung von Eiskristallen, welche die zu untersuchende Struktur verändern können, zu vermeiden, müssen die Abkühlraten beim Einfrieren besonders hoch sein. Die Sandwiches werden danach im Hochvakuum bei $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch eine mechanische Vorrichtung gebrochen. Beim Bruchvorgang werden die Informationen der dreidimensionalen Struktur in eine Topographie transformiert. Die Probe kann jetzt geätzt werden. Das Ätzen ist eine oberflächliche Gefrietrocknung durch kontrollierte Sublimation. Dieser Vorgang wird nicht immer durchgeführt, sondern nur, wenn die Details der Struktur tief unter dem Eis verborgen sind. Um die gewünschten Details darzustellen, genügt meistens eine Äztiefe von

wenigen Nanometern.

Im nächsten Schritt wird ein Abdruckbild von der Struktur hergestellt. Durch Bedampfung der Bruchfläche mit einem Schwermetall, dann mit einem Beschattungsmaterial, erhalten die verschiedenen Punkte des Replicas unterschiedlichen Streukontrast. Die Bedampfung besteht aus zwei Schritten:

- Bedampfung mit einem Schwermetall unter einem Winkel von $35-45^\circ$ mit einer Schichtdicke von ~ 2 nm zur Erzeugung der Kontrastschicht. Pt/C, Ir/C und Ta/C sind die meist verwendeten Beschattungsmaterialien. In dieser Arbeit wurde Pt/C unter einem Winkel von 45° verwendet.
- Verstärkung der Kontrastschicht durch Bedampfung mit Kohle senkrecht zur Bruchfläche mit einer Schichtdicke von ~ 20 nm.

Der Effekt der Bedampfung-Beschattung ist schematisch in Abb. 3.10 dargestellt.

Die Abdrücke werden im letzten Schritt aus der Apparatur entnommen und aufgetaut. Dann werden sie von dem Kupferträger abgelöst, mit einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt und auf ein Trägernetz aufgebracht. Im Elektronenmikroskop wird also nicht die Probe selbst, sondern ein Pt/C-Abdruck untersucht.

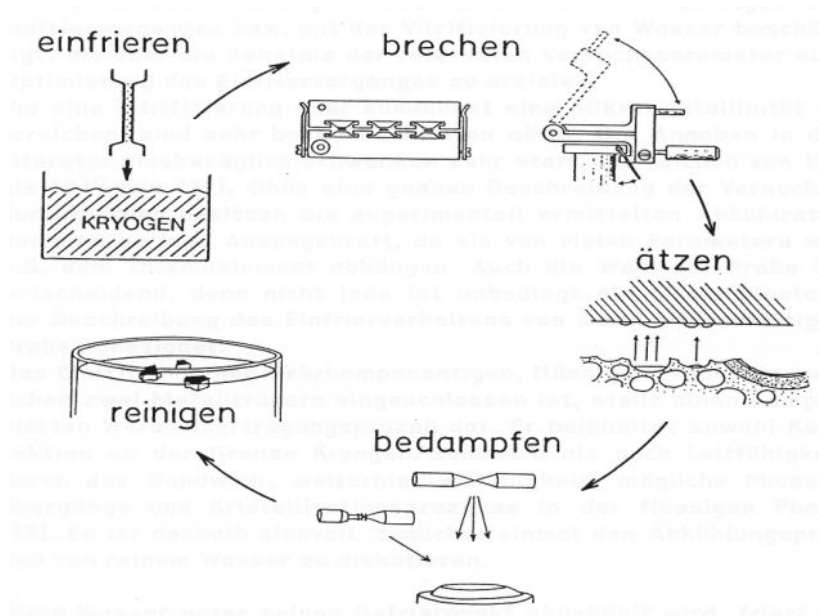


Abbildung 3.9-Darstellung der Präparationsschritte nach der Gefrierbruch Methode [68]

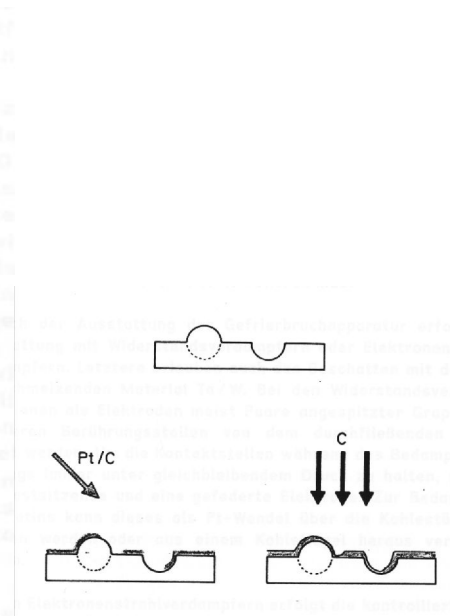


Abbildung 3.10-Darstellung der Beschattung [68]

Eine ziemlich moderne Methode der Präparation, die besonders zur Charakterisierung biologischer Präparate verwendet wird, ist die Kryo-Elektronenmikroskopie. Auch hier wird das zu

untersuchende Material sehr schnell auf Temperaturen unter -140 °C tiefgefroren. Durch schnelle Abkühlung wird das Wasser in amorpher Form gefroren (Vitrifikation). Falls die Temperatur der Probe höher als -140 °C wird, tritt ein irreversibler Phasenübergang zu Eiskristallen auf. Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird an den Kupferträger(600 mesh, Firma Science Services, München), der auf eine Guillotine montiert ist, aufgebracht. Um eine sehr dünne Schicht der Lösung zu bekommen, wird das Rasterfeld dann mit einem Stück Filterpapier abgesaugt sodaß nur noch eine sehr dünne Schicht der Probe zurück bleibt. Danach wird das Rasterfeld durch freigegeben der Guillotine in ein flüssiges Ethan-Bad eingetaucht. Das Rasterfeld wird daraufhin mit einem speziellen Werkzeug (CT3500, Gatan, München), welches mit flüssigem Stickstoff abgekühlt wurde und die Verschmutzung der Probe verhindert, ins Mikroskop übertragen. Die Präparationskammer ist in Abb. 3.11 dargestellt.



Abbildung 3.11-Darstellung der Präparationskammer für Kryo-TEM Mikroskopie

Im Mikroskop bleibt dann die Probe zwischen -160 °C und -185 °C . Üblicherweise werden die Aufnahmen bei der höchstmöglichen Beschleunigungsspannung aufgenommen. Dies maximiert die Auflösung und minimiert die Strahlungsbeschädigung.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Gefrierbruch-Präparationen wurden im elektromikroskopischen Zentrum der Medizinischen Fakultät der Universität Jena durchgeführt.

Zur Präparation der Proben wurde ein Gefrierbruchgerät BAF 400 Firma Balzer verwendet. Die Untersuchung der Replica wurde in einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma Zeiss durchgeführt.

Die nach der zweiten Methode präparierten Proben wurden in ein Zeiss EM922 EFTEM Mikroskop eingebracht und unter 200 KV Spannung untersucht.

Die Aufnahmen wurden mit einem digitalen Kamerasystem (Ultrascan 1000, Gatan, München) gemacht und

mit dem Bearbeitungssystem (Digital Micrograph 3.9 für GMS 1.4, Gatan, München) bearbeitet.

Die Kryo-TEM Aufnahmen von dem System mit Tri-Blockcopolymer, $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$ wurden in der Fakultät für physikalische Chemie der Universität Uppsala aufgenommen.

3.2.6. Lichtstreuung[32]

Die Wechselwirkungen von Licht mit Materie gehören zu den interessantesten Phänomenen in der Natur, in der Naturwissenschaft und natürlich in der Kolloidchemie. Trifft das Licht auf eine inhomogene Lösung, wie zum Beispiel kolloide Lösungen oder ein inhomogenes Gemisch wie Rauch oder Luft, wirken die Inhomogenitäten unter dem Einfluß des auftretenden Lichts als Quelle neuer Strahlung, der sogenannten gestreuten Strahlung. Lichtstreuung ist das Phänomen, welches die blaue Farbe des Himmels verursacht und wurde für eine kolloide Lösung erstmals im Jahre 1868 von Tyndall und Faraday im Labor beobachtet.

Die Lichtstreuung wird üblicherweise mit monochromatischem Licht durchgeführt. Hier wird die Winkelabhängigkeit der Intensität der Streustrahlung beobachtet. Wir werden hier nur die Rayleigh-Streuung berücksichtigen, den Anteil der Streuung, welcher mit dem ursprünglichen Licht in Phase ist und mit der gleichen Frequenz schwingt.

Von den Lichtstreuungsmessungen bekommt man die folgenden Informationen über ein kolloides System:

- Teilchengestalt und Teilchengröße
- Dispersität des kolloiden Systems
- Molmasse der Teilchen (Aggregate)

Die Statische Lichtstreuung (SLS)

Trifft das linear polarisierte Licht auf ein Teilchen, emittiert der Dipol des Teilchens neues Licht. Die Intensität des gestreuten Lichtes in einem Winkel Θ wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot \nu^4 \cdot \alpha^2 \cdot \cos^2 \Theta}{c^4 \cdot r^2} \quad (3.23)$$

wobei α die Polarisierbarkeit

ν die Frequenz

c die Lichtgeschwindigkeit

r den Abstand zwischen dem Beobachter und dem Dipol

bezeichnen. Das von dem Volumenelement V gestreute Licht ist proportional den Teilchen N im Volumenelement, die Polarisierbarkeit läßt sich durch die Dielektrizitätskonstante ϵ bzw. den

Brechungsindex ausdrücken. Schließlich hat die Gleichung diese Form:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16 \cdot \pi^4}{\lambda^4 \cdot r^2} \cdot \frac{4 n_0^2}{N_L} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot c \cdot MG \cdot \cos^2 \Theta \quad (3.24)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, daß im System keine Strukturen vorliegen, deren typische Abmessung größer als $\lambda/20$ ist.

Nun definiert man:

$$R_\theta = \frac{I_s \cdot r^2}{I_0 \cdot \cos^2 \Theta} \quad (3.25)$$

und zieht die Konstanten in Gleichung 3.24 zu einer einzigen Konstanten "K" zusammen, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{MG} \quad (3.26)$$

Die Konstante R_θ bezeichnet man als Rayleigh Konstante. Für Teilchen, die größer als $\lambda/20$ sind, muß man in Gleichung 3.26 Interferenz der Strahlung, welche von verschiedenen Punkten des Teilchens gestreut wird, berücksichtigen. Dann ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{P(\Theta)} \cdot \left(\frac{1}{MG} + 2 \cdot B \cdot c\right) \quad (3.27)$$

wobei P den Formfaktor und B den Virialkoeffizient bezeichnen. Ein Lichtstreuungsgerät für SLS ist schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt.

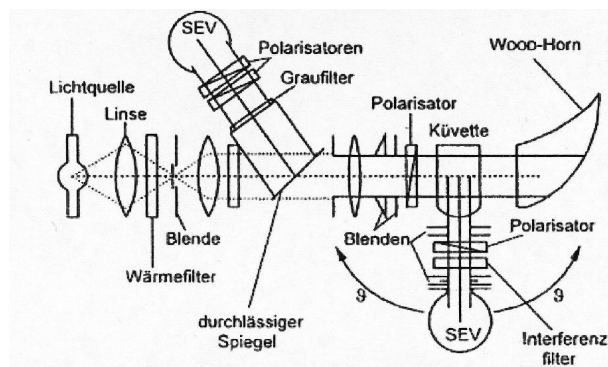


Abbildung 3.12- Darstellung eines Lichtstreuungsgerät

[Ref. 32 Seite 712]

Aus der Auftragungen von KC/R_θ als Funktion der Konzentration, und Extrapolation $c \rightarrow 0$ werden aus der Steigung der Virialkoeffizient und aus dem Ordinatenabschnitt der Reziprokwert der durchschnittlichen Teilchenmasse bestimmt werden.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung mißt man im Gegensatz zu der statischen, die zeitabhängige Streuintensität. Die Brownsche Molekularbewegung verursacht Konzentrationsschwankungen in der Lösung die dazu führen, daß die gestreute Intensität zeitabhängig schwankt. Diese Schwankungen sind proportional dem Translationsdiffusionskoeffizienten "D", welcher im Fall von kugelförmigen Teilchen indirekt proportional zum hydrodynamischen Radius ist.

Aus der Messung der Intensität als Funktion der Zeit, $I(t_a)$ bei $t = t_a$ und $t = t_a + \tau_{rel}$ kann die sogenannte Autokorrelationsfunktion:

$$g^{(2)}(q, \tau_{rel}) = \frac{\langle I(t_a) \cdot I(t_a + \tau_{rel}) \rangle}{\langle I(t_a) \rangle^2} \quad (3.28)$$

berechnet werden.

Theoretische Betrachtungen führen dazu daß bei monodispersen Systemen:

$$A(\tau_{rel}) = 1 + C \cdot e^{-\Gamma \tau} \quad (3.29)$$

Die Autokorrelationsfunktion ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Aus dem Parameter Γ läßt sich der Diffusionskoeffizient D berechnen:

$$\Gamma = q^2 D \quad (3.30)$$

wobei q der Streuvektor gemäß:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (3.31)$$

und n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels ist. Unter der Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung erhält man für den hydrodynamischen Radius der Teilchen:

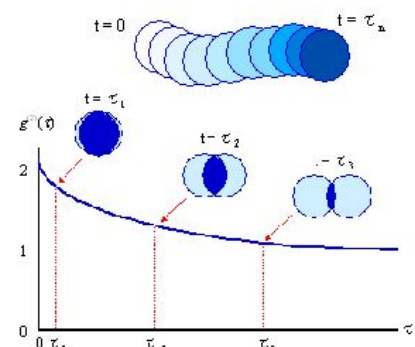


Abbildung 3.13- Darstellung der Brownschen Bewegung und der Korrelationsfunktion

$$R_H = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_0 D} \quad (3.32)$$

dabei sind:

- k_B die Boltzmann Konstante
- T die Temperatur
- η_0 die Viskosität des Lösungsmittels

Die Lichtstreuungsmessungen wurden mit einem Malvern-Zetasizer 3000-Gerät mit einem He/Ne Laser von 632,8 nm als Lichtquelle durchgeführt. Die Streuintensität wurde bei einem Streuwinkel von 90 Grad gemessen.

3.2.7. Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Neutronenstreuung ist als Streuprozess der Lichtstreuung sehr ähnlich. Der entscheidende Unterschied liegt daran, daß bei der Neutronenstreuung massebehaftete Neutronen und bei der Lichtstreuung elektromagnetische Wellen gestreut werden.

Aus der Beziehung von de Broglie:

$$\lambda = h/mv \quad (3.33)$$

ergibt sich für sehr kalte Neutronen (30 K) eine Wellenlängeverteilung mit einem Maximum bei 5 °Å. Praktisch arbeitet man mit ca. 4-20 °Å. Aufgrund der im Vergleich zu sichtbarem Licht um fast 3 Größenordnungen kleineren Wellenlänge der verwendeten Neutronen können mit SANS entsprechend kleinere Strukturen einer Probe untersucht werden. Während bei der Lichtstreuung Strukturen kleiner als 20 bis 30 nm nicht mehr aufgelöst werden können, erreicht man bei SANS praktisch molekulare Auflösung.

Ähnlich wie der Rayleigh-Faktor in der Lichtstreuung, verwendet man bei der Neutronenstreuung den differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma(q)/d\Omega$ als normierten Intensitätsmaßstab, der die Anzahl der Teilchen angibt, die bezogen auf die Primärintensität I_0 pro Zeiteinheit in einem Raumwinkel-element $d\Omega$ gestreut wird.

Dividiert man den differentiellen Streuquerschnitt durch das Probenvolumen, dann erhält man den Volumenbezogenen differentiellen Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$, der eine intrinsische Größe der untersuchten Probe ist, d.h. $d\Sigma/d\Omega$ ist nur noch von der Struktur der Probe abhängig und erlaubt den direkten Vergleich unterschiedlicher Proben.

Es gilt:

$$\frac{d\sigma(\underline{q})}{d\Omega} = \frac{I_s(\underline{q}) \cdot r^2}{I_0} \quad (3.34)$$

$$\frac{d\Sigma(\underline{q})}{d\Omega} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\sigma(\underline{q})}{d\Omega} = I(q) \quad (3.35)$$

Die gemessene Streuintensität wird als Funktion des Streuvektors, q , bestimmt.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\Theta/2) \quad (3.36)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge und Θ der Streuwinkel.

Zur Berechnung der Streuintensität wird angenommen, daß jedes Atom der Probe Ausgangspunkt einer neuen gestreuten Kugelwelle ist.

Die radialsymmetrische Streuung $I(q)$ monodisperser Partikel kann allgemein mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = I(q) = \Delta\rho^2 \cdot N \cdot V^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (3.37)$$

Dabei ist $\Delta\rho^2$ das Quadrat des Kontrastes zwischen den Partikeln und der Matrix, N die Teilchenzahldichte, V das Volumen eines einzelnen Partikels, $P(q)$ der Formfaktor und $S(q)$ der Strukturfaktor.

Der Kontrastfaktor ergibt sich aus den unterschiedlichen Streulängendichten des Lösungsmittels und der gelösten Substanzen. Aufgrund der unterschiedlichen Streulängen von ^1H und ^2H , erhält man bei der Untersuchung von organisch-wässrigen Systemen einen hohen Kontrast zwischen Probeteilchen und dem Lösungsmittel, wenn man in den Molekülen der Teilchen oder denen des Lösungsmittels den gewöhnlichen Wasserstoff ^1H durch das schwere Isotop ^2H ersetzt; im einfachsten Fall löst man das gewöhnliche Tensid bzw. Polymer in schwerem Wasser D_2O .

Der Formfaktor $P(q)$ beschreibt Größe und Form eines einzelnen Aggregates, während der Strukturfaktor $S(q)$ deren räumliche Anordnung und gegenseitigen Abstand beschreibt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SANS-Messungen wurden am Kleinwinkelstreugerät D 11 am Institut Max-von-Laue-Paul-Langevin (ILL) in Grenoble von Herrn Dr. Olivier Colombani, LS MC II durchgeführt.

Der vom Hochflußreaktor erzeugte Neutronenstrom (ca. 10^{15} 1/cm²s) wird durch einen Moderator (D₂O) auf subthermische Energien abgebremst, wobei die dabei entstandenen Neutronen eine Wellenlänge von ca. 6 Å besitzen. Durch einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor werden die Neutronen monochromatisiert. Bevor die Neutronen an der Probe gestreut werden, erfolgt eine Kollimation, wobei die Kollimatorlänge zwischen 3 und 20 m Länge gewählt werden kann. Nach dem Streuvorgang werden die Neutronen an einem Detektor bestehend aus 3800 Ionisationskammern mit jeweils 1 cm² großer Oberfläche, die in einer zweidimensionalen Matrix angeordnet sind, detektiert. Die Detektorelemente sind mit ¹⁰BF₃ gefüllt, das nach dem Neutroneneinfang als α-Strahler zerfällt und über die Ionisationskammer detektiert wird. Der Wellenlängenbereich der Neutronen liegt zwischen 2 und 20 Å, der Neutronenfluß bei 10⁵ bis 10⁸ 1/cm²s. Zugleich ist der Detektorabstand zur Probe zwischen 1,1 und 36,7 m frei wählbar, so daß der zugängliche Bereich des Streuvektors q zwischen 10⁻⁴ und 0,3 Å⁻¹ liegt.

Die Auswertung erfolgt über einen Rechner (VAX 8600). Hierbei wird der Untergrund bestimmt und von der Messintensität abgezogen, normiert und radialisiert. Die zu messenden Proben befinden sich in 1mm Quarzküvetten der Firma Hellma.

In Abbildung 3.14 ist der schematische Aufbau des Kleinwinkelspektrometers D11 am ILL dargestellt.

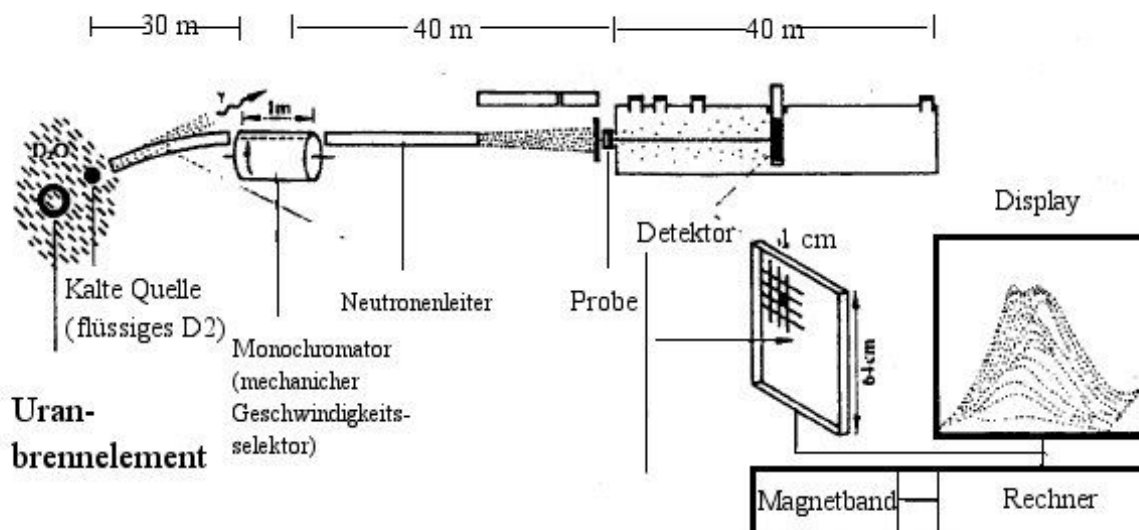


Abbildung 3.14-schematische Darstellung von D11 Anlage in Grenoble [Institut Max-con-Laue-Paul-Langevin]

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Das System Poly(Ethylenoxid)-Block-Poly(Ethyl-ethylen)-Block-Poly(Ethylenoxid) PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Eigenschaften und die Aggregation des tri-Blockcopolymers Poly(Ethylenoxid)-Block-Poly(Ethyl-ethylen)-Block-Poly(Ethylenoxid) in Wasser und dessen Wechselwirkung mit dem anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat, SDS diskutiert. Das Blockcopolymer und andere verwendeten Chemikalien wurden im Abschnitt "Material und Methoden" beschrieben. Alle Aufnahmen, falls nicht anders erwähnt, sind bei 25 Grad gemacht.

4.1.0. Probenpräparation

Eine Stammlösung des Blockcopolymers in Wasser wurde bei 50 °C präpariert (5 wt %). Diese Lösung wurde dann bei Raumtemperatur bis zur gewünschten Konzentration verdünnt, bzw. mit SDS- Lösung gemischt.

4.1.1.1. Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösungen

Das Blockcopolymer ist bei Raumtemperatur in Wasser schlecht löslich. Erst ab 50 Grad löst sich das Polymer in Wasser und ergibt eine trübe Lösung mit einer höheren Viskosität als der von Wasser.

Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurde eine 1 % Lösung bis zur benötigten Konzentration in verschraubten Reagenzgläsern verdünnt und in einem Wasserbad zwischen 15-70 °C in 2,5 °C Schritten (Bei jeder Temperatur mindestens 7 Stunden) temperiert. Die Reagenzgläser wurden zwischen Polarisationsfiltern beobachtet. Ein einfaches Phasendiagramm ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Alle Lösungen zeigen im ganzen untersuchten Temperaturgebiet eine Trübung. Bis 45 °C sind alle Lösungen isotrop und einphasig. Ab 45 °C und 0,4 % Konzentration, setzt sich die Substanz als eine dünne Schicht am oberen Rand der Lösung ab, es wird aber keine scharfe Grenzfläche beobachtet. Mit zunehmender Temperatur erkennt man das zweiphasige Gebiet auch bei niedrigeren Konzentrationen. In Abbildung 4.2 sind zwei Aufnahmen der Proben: zwischen Polarisationsfiltern dargestellt. Aufnahme a wurde sofort nach der Probenpräparation bei 25 °C gemacht und für Aufnahme b wurden die Proben nach dem schrittweisen Aufwärmen wie vorher beschrieben bis

Raumtemperatur (unkontrolliert) abgekühlt und nach ca. 6 Stunden fotografiert.

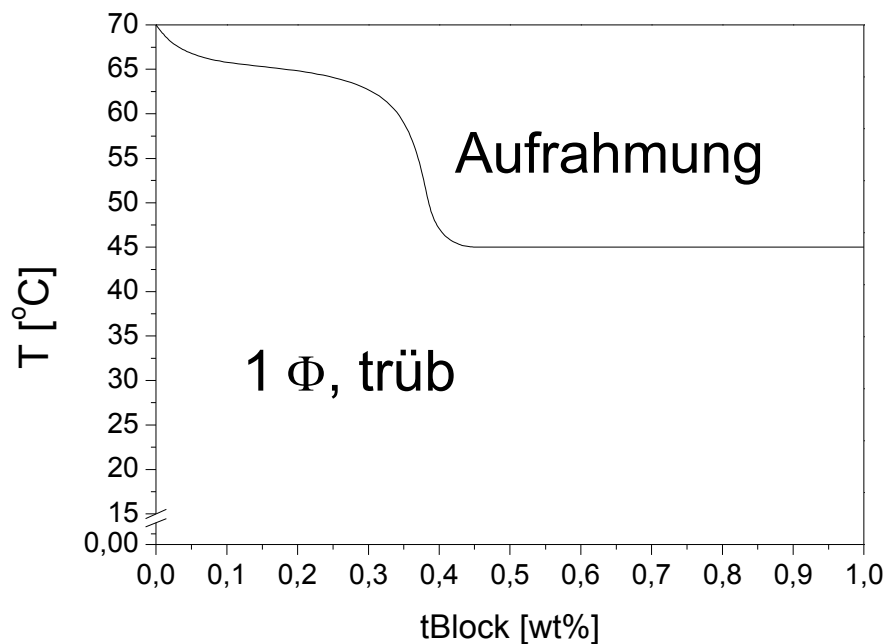
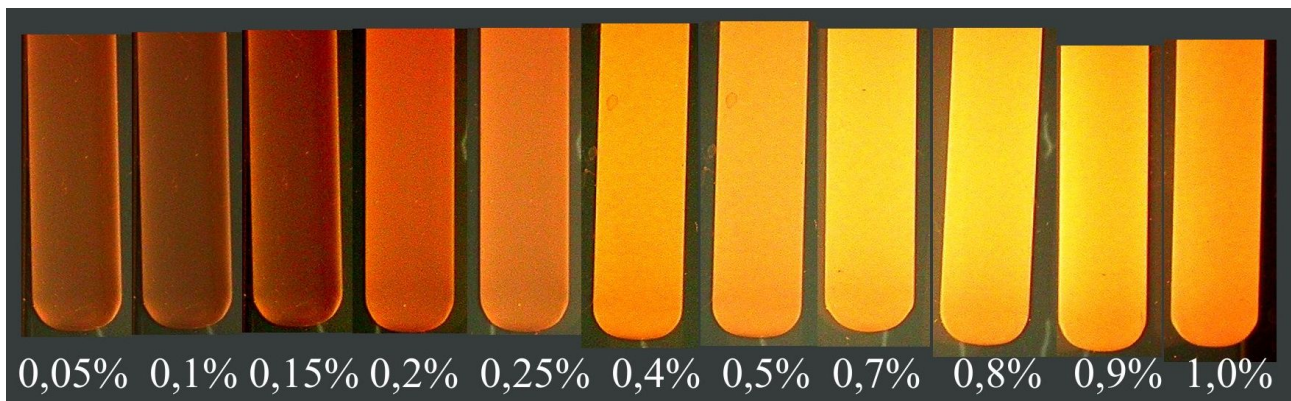


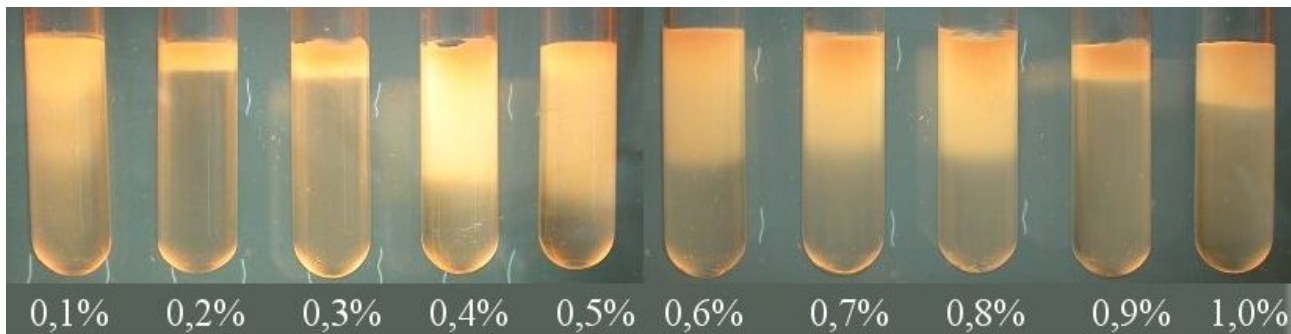
Abbildung 4.1-Phasenverhältnis für $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$ in Wasser. Bei 45 Grad rahmt die Substanz auf bei einer Polymerkonzentration von 0,4 % und höher. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man das zweiphasige Gebiet auch bei niedrigeren Konzentrationen. Bei 65 Grad sind die Proben ab 0,05 % Polymerkonzentration zweiphasig ohne eine scharfe Phasengrenze.

4.1.1.2. Mischungen mit SDS

Mit der Zugabe von SDS erniedrigt sich die Trübung der Polymerlösung und ab einer bestimmten Konzentration, welche von der Polymerkonzentration und der Temperatur abhängig ist, werden die Mischungen klar. Aufnahmen der Polymer-SDS Mischungen für 3 verschiedene Polymerkonzentrationen bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Auf der vierten Aufnahme ist die Gesamtkonzentration der Mischung konstant 1 % und das Verhältnis $C_{\text{polymer}}:C_{\text{SDS}}$ wurde verändert.



a) sofort nach der Herstellung



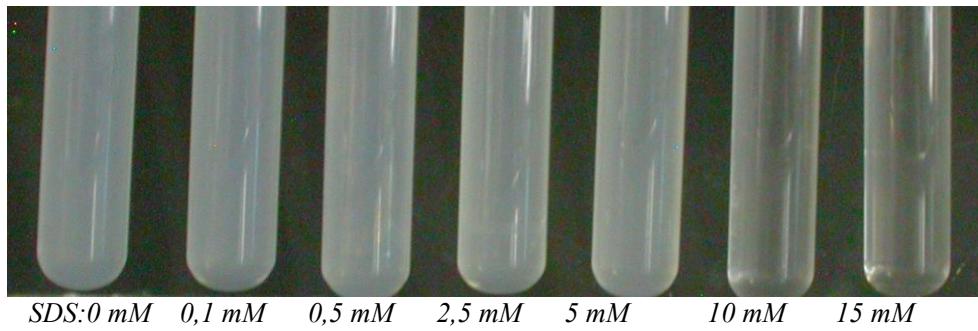
b) nach der Aufwärmphase abgekühlt bis Raumtemperatur

Abbildung 4.2- Aufnahmen der wässrigen Lösungen von $PEO_{18}-PEB_{64}-PEO_{18}$ bei a) Raumtemperatur b) nach schrittweisem aufwärmen bis 70 Grad, abgekühlt bis Raumtemperatur

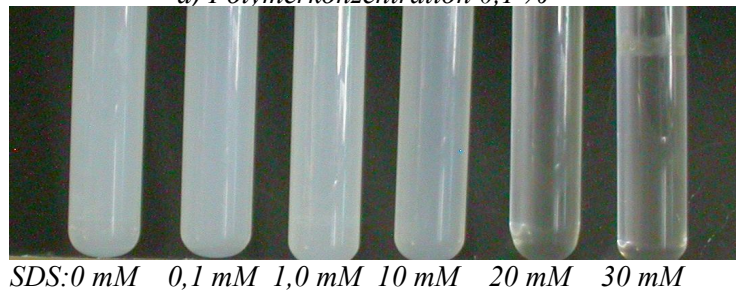
Auf den Aufnahmen ist ersichtlich, daß mit der zunehmenden Polymerkonzentration die zur Erzielung einer klaren Lösung erforderliche Tensidkonzentration zunimmt. Diese Konzentration sinkt mit zunehmender Temperatur.

Die optischen Eigenschaften einer Polymer-SDS Mischung für 0,2 % Polymerkonzentration sind schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt.

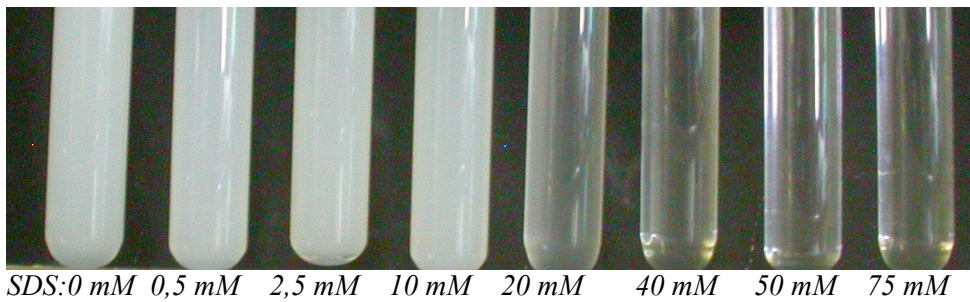
Die Wirkung der Temperatur wurde auch quantitativ durch die Messung der Trübung einer 0,3 %-Polymerlösung nach der Zugabe von 20 bzw. 60 mM SDS einmal bei Raumtemperatur und einmal bei 50 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 als Auftragung der Trübung als Funktion der Zeit dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, daß die Abnahme der Trübung mit zunehmender Konzentration viel stärker und mit zunehmender Temperatur viel schneller wird. Bei den Messungen bei Raumtemperatur zeichnet sich-zumindest für 20 mM SDS- deutlich ab, daß die Absorption nicht nur langsamer absinkt als bei 50 °C, sondern auch einem konstanten Wert zustrebt, der deutlich über Null liegt.



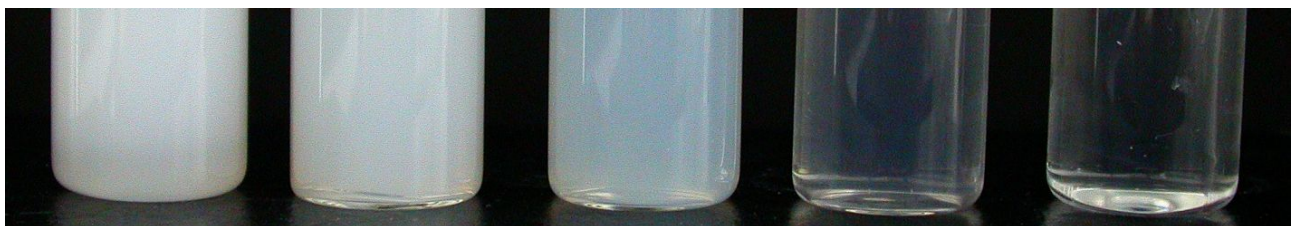
a) Polymerkonzentration 0,1 %



b) Polymerkonzentration 0,25 %



c) Polymerkonzentration 0,4 %



Polymer:SDS

1:0	0,8:0,2	0,6:0,4	0,5:0,5	0,4:0,6
entspricht	6,9 mM SDS	13,9 mM SDS	17,3 mM SDS	20,8 mM SDS

d) 1 % Gesamtkonzentration

Abbildung 4.3- Aufnahme der Polymer-SDS-Mischungen für PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈. Für Abbildungen a-c ist die Polymerkonzentration konstant bei a) 0,1 wt%, b) 0,25 wt%, c) 0,4 wt% und die Tensidkonzentration variiert:

für Abbildung d ist die Gesamtkonzentration konstant 1 wt% und der Anteil des Tensids variiert

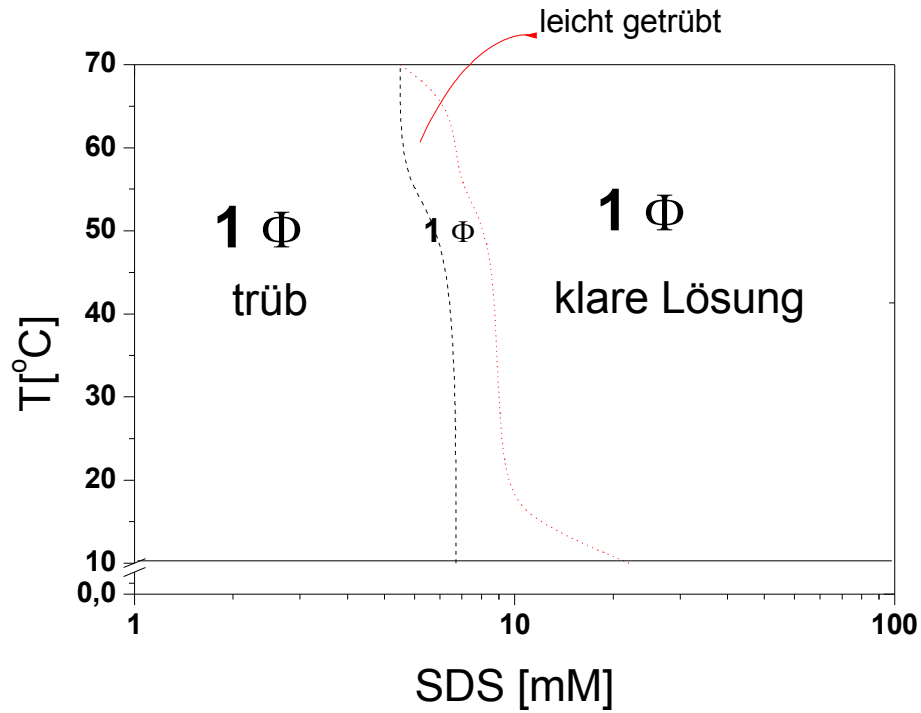


Abbildung 4.4- optische Eigenschaften einer Polymer-SDS-Mischung mit 0,2 % Polymerkonzentration als Funktion der Tensidkonzentration und Temperatur. Mit der zunehmenden Temperatur verschiebt sich das klare Gebiet hin zu niedrigeren Konzentrationen

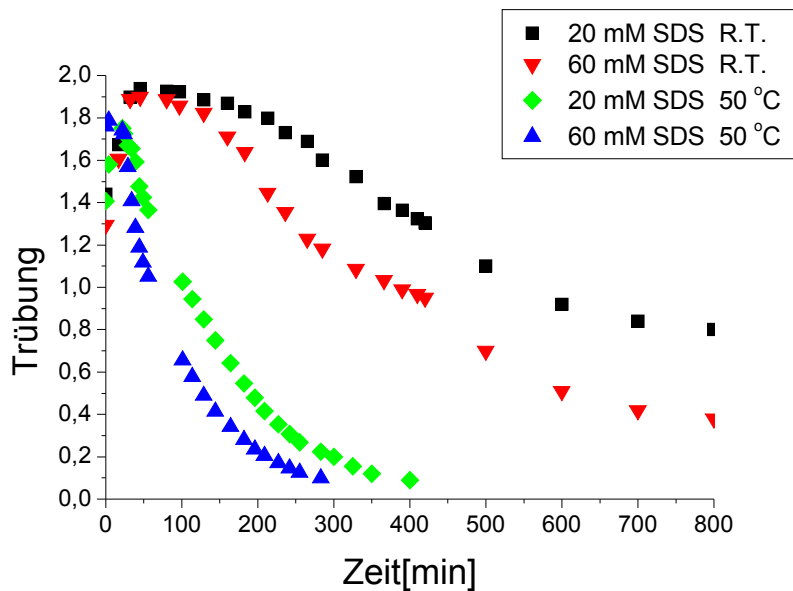


Abbildung 4.5- Auftragung der Trübung als Funktion der Zeit für 0,3 % Polymerkonzentration und: 20 bzw. 60 mM SDS bei Raum-temperatur, und bei 50 Grad

4.1.2.1. Oberflächenaktivität

Das tri- Blockcopolymer $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$ ist wie fast alle anderen Blockcopolymeren oberflächenaktiv. In Wasser lagern sich zunächst die einzelnen Moleküle an die Oberfläche und erniedrigen die Oberflächenspannung der Lösung. Ab einer bestimmten Konzentration (cmc) und nach der Sättigung der Oberfläche mit einzelnen Molekülen, bilden sie Aggregate z.B. Mizellen. Die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Polymerkonzentration ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Für Blockcopolymeren ist im Allgemeinen die cmc niedriger und der minimale Wert der Oberflächenspannung höher als bei klassischen Kohlenwasserstofftensiden [3,11,69]. Dieses Block Copolymer hat eine cmc von 0,007 %, d.h. $9,2 \cdot 10^{-3}$ mM. Der bis zur Mizellbildung erreichte Wert der Oberflächenspannung beträgt 51 mN/m.

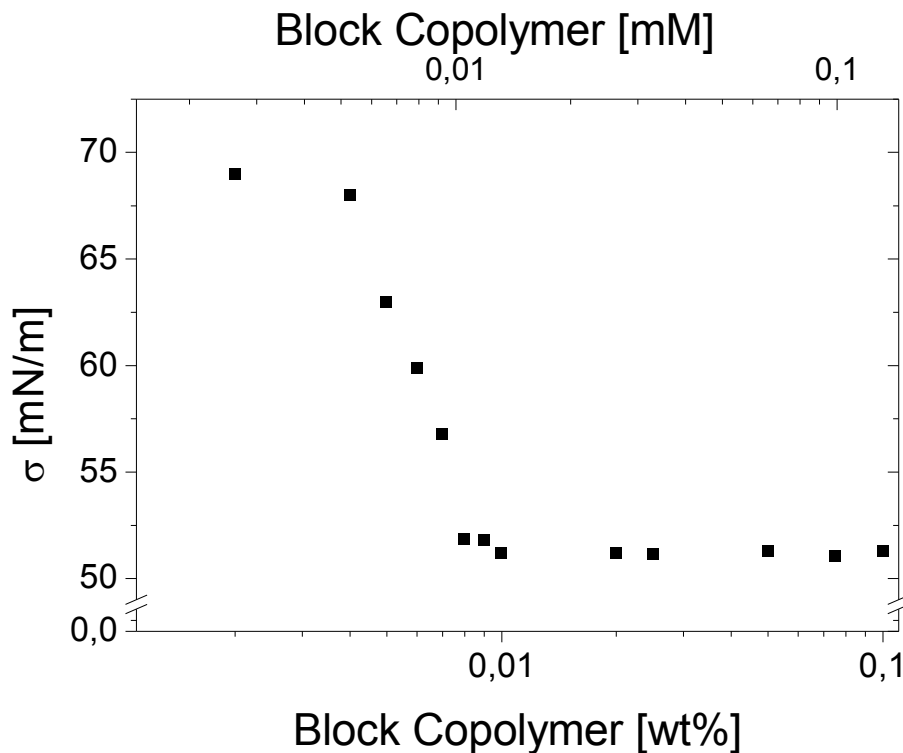


Abbildung 4.6- Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Polymerkonzentration für $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$. Das Blockcopolymer hat eine cmc von 0,007 %. Die Oberflächenspannung bei der cmc ist 51 mN/m

4.1.2.2. Mischungen von Blockcopolymer und Tensid

Die Wechselwirkung zwischen Polymeren bzw. Blockcopolymeren und Tensid wird durch Messung der sich ändernden Oberflächenspannung untersucht. Unterhalb der cmc des Blockcopolymeren existiert keine Wechselwirkung und die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration ist ähnlich der des reinen Tensids in Wasser ohne Blockcopolymer. Für die

Polymerkonzentrationen oberhalb der cmc ändert sich jedoch der Verlauf des Diagramms. Mit der Zugabe des Tensids erniedrigt sich die Oberflächenspannung für die Polymer-Tensid Mischung, der Oberflächenspannungswert der Polymer-Tensid-Mischung ist jedoch höher als für das reine Tensid und die negative Steigung niedriger als beim Tensid in Wasser. Ab einer bestimmten Konzentration, die von der Block Copolymer Konzentration abhängig ist, überlappen sich die zwei Kurven, die der

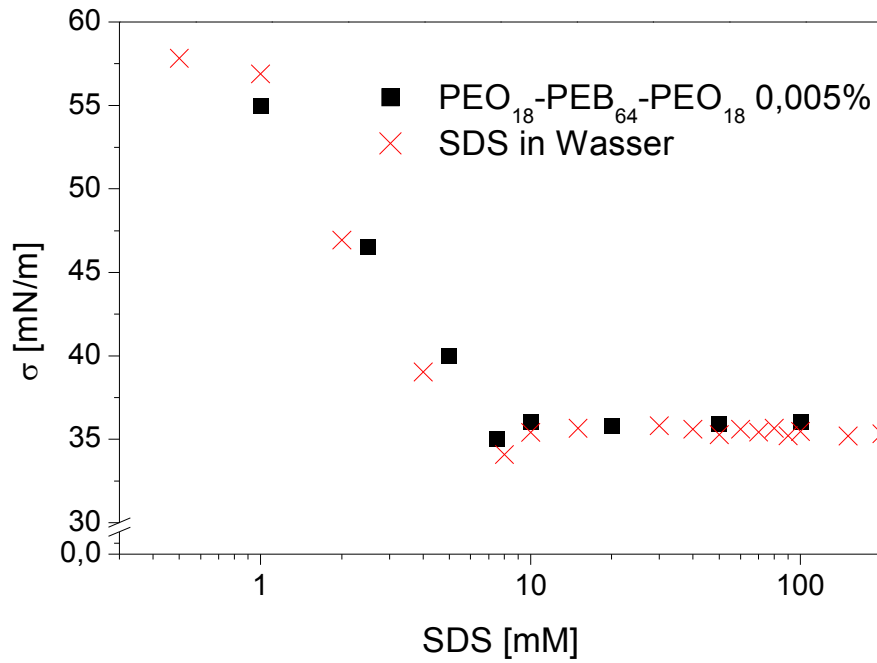


Abbildung 4.7.a)

Blockcopolymer-Tensid-Mischung und die des reinen Tensids in Wasser. Oberhalb dieser Konzentration lagert sich das zugegebene Tensid nicht mehr an das Polymer sondern bildet normale Tensidmizellen. Die Auftragung der Oberflächenspannung der Blockcopolymer-Tensid-Mischung als Funktion der Tensidkonzentration für verschiedenen Blockcopolymer Konzentrationen, verglichen mit dem reinen Tensid in Wasser, zeigt Abbildung 4.7.

Auf den Diagrammen erkennt man, daß die Polymerkonzentration von 0,005 % (unterhalb der cmc), im Verlauf des Diagramms dem von reinem Tensid in Wasser ähnelt. Mit zunehmender Tensidkonzentration sinkt zunächst die Oberflächenspannung linear mit dem Logarithmus der Tensidkonzentration und bleibt ab ca.8 mM SDS konstant, wenn weiter Tensid zugegeben wird.

Für Polymerkonzentrationen oberhalb der cmc des Blockcopolymers bleibt die Oberflächenspannung mit der Zugabe des Tensids zunächst ziemlich konstant und nimmt dann ab einer bestimmten Konzentration C_1 , mit weiterer Tensidzugabe ab, bleibt aber höher als die des reinen

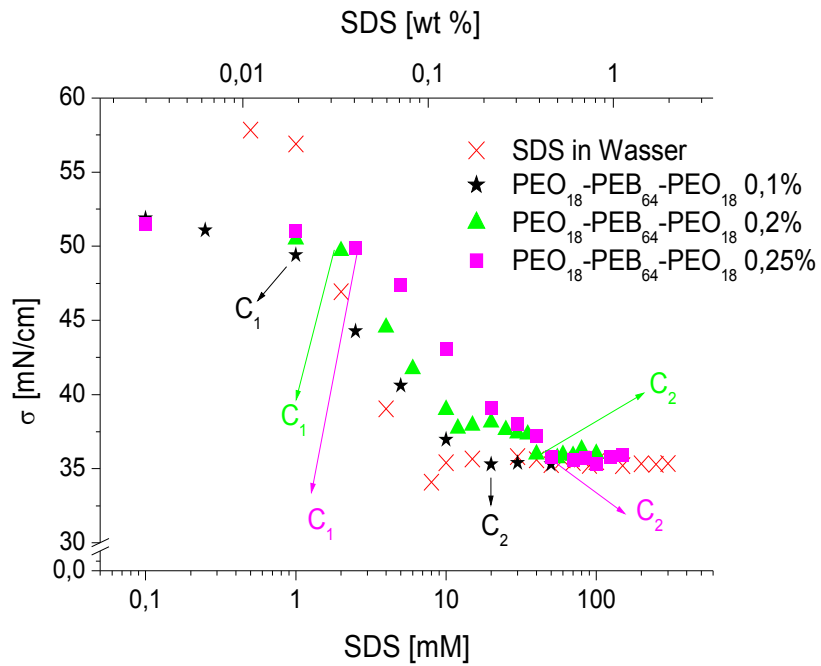
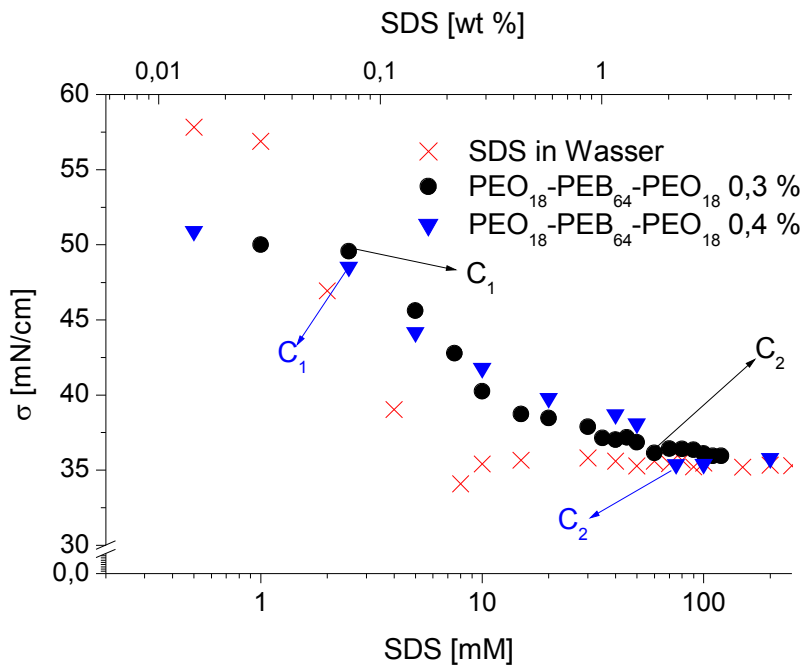


Abbildung 4.7.b



4.7.c)

Abbildung 4.7- Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der SDS-Konzentration für PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈-SDS, verglichen mit SDS ohne Polymer in Wasser.

Tensids in Wasser. Ab einer bestimmten Tensidkonzentration C₂, überlappen sich die Verläufe der

Oberflächenspannungen für das reine Tensid sowie Polymer-Tensid-Mischungen, und die Oberflächenspannung bleibt bei weiterer Zugabe des Tensids konstant. C_1 und C_2 sind abhängig von der Blockcopolymer Konzentration und werden weiter in Tabelle 4.1 diskutiert

4.1.3. Rheologie

Die Nullscherviskosität der wässrigen Lösungen von PEO_{18} - PEB_{64} - PEO_{18} nimmt mit der zunehmenden Polymerkonzentration zu. Schon ab 0.5 % Polymerkonzentration ist die Viskosität höher als die von Wasser. Die Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Polymerkonzentration ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Die Viskosität erhöht sich zunächst mit der zunehmenden Polymerkonzentration sehr langsam bis zu 2 % Polymer. Ab einer Polymerkonzentration von 2 % findet man eine Abweichung vom linearen Verhalten (Einstein), die mit weiter steigender Polymerkonzentration immer deutlicher wird.

Für Polymer- Tensid Mischungen nimmt die Viskosität zunächst mit der zunehmenden Tensidkonzentration ab, erreicht einen minimalen Wert und nimmt bei weiterer Zugabe des Tensids wieder zu. Auftragungen der Nullscherviskosität für Polymer-Tensid Mischungen mit 0,1, 0,25, 0,4 % Polymerkonzentration sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Knickpunkte der Viskositätsmessungen sind zusammen mit den Knickpunkten aus den Oberflächenspannungsmessungen in Tabelle 4.1 aufgeführt.

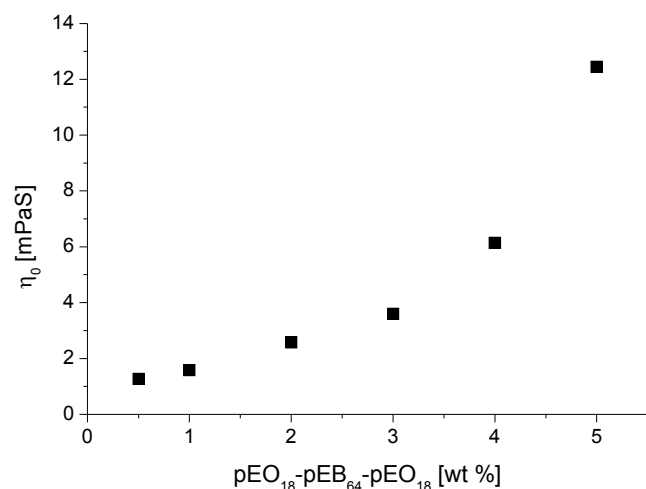


Abbildung 4.8-Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Polymerkonzentration von 0,5-5,0 % für PEO_{18} - PEB_{64} - PEO_{18}

Tabelle 4.1- Vergleich der Knickpunkte(SDS-Konzentrationen) aus Oberflächenspannungs- und Viskositätsmessungen

<i>Polymerkonzentration [wt%]</i>	<i>Polymerkonzentration [mM]</i>	<i>C₁¹ [mM]</i>	<i>C₂¹ [mM]</i>	<i>C² [mM]</i>
0,1%	0,13	1,0	20	5
0,2%	0,26	2,0	40	-
0,25%	0,33	2,3	50	9,5
0,3%	0,39	2,5	60	-
0,4%	0,52	2,5	80	10

1- Aus Oberflächenspannungsmessungen

2- Aus Viskositätsmessungen

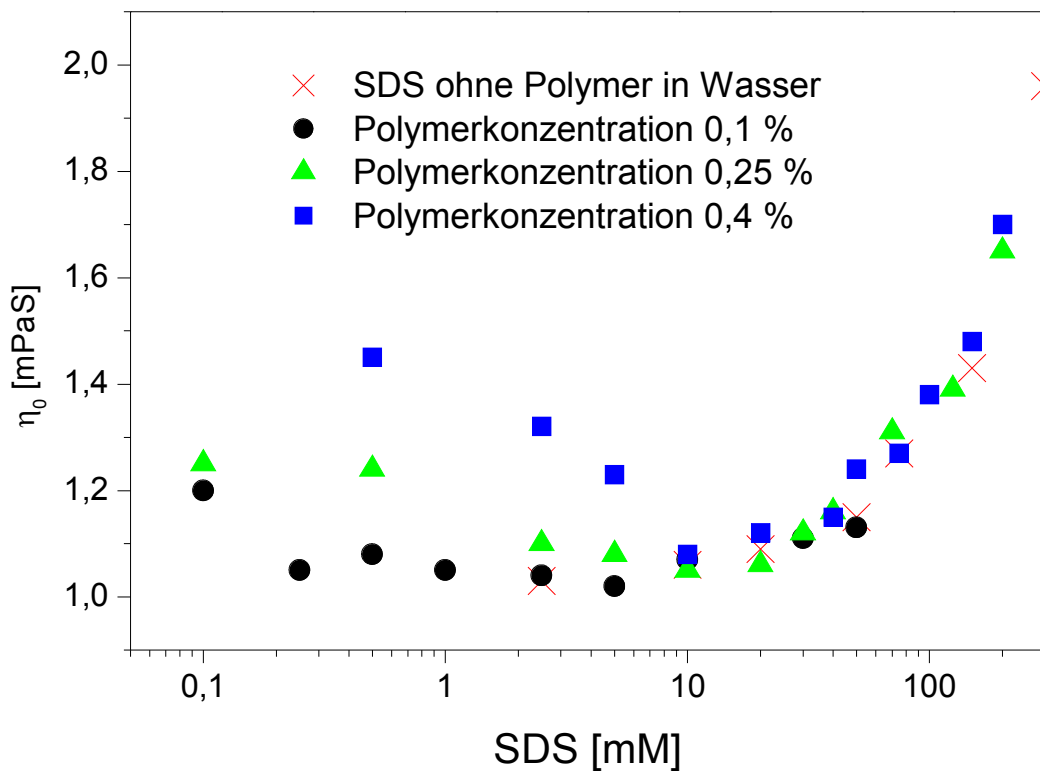
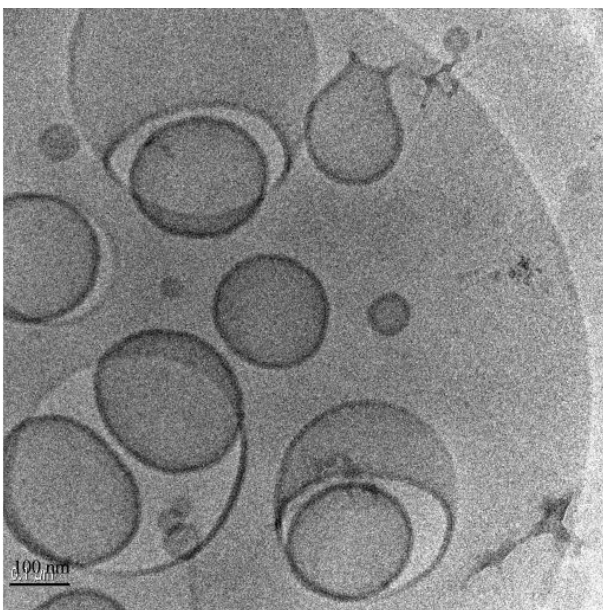


Abbildung 4.9- Auftragung der Nullscherviskosität für Blockcopolymer- SDS Mischungen mit konstanter Polymerkonzentration und zunehmender Tensidkonzentration.

Die Viskosität nimmt zunächst ab, erreicht einen minimalen Wert und steigt dann wieder mit der Zugabe des Tensides.

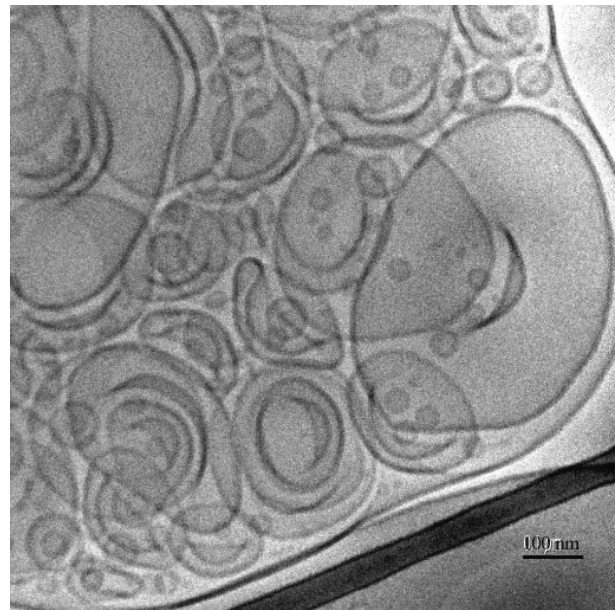
4.1.4. Elektronenmikroskopie

Das Aggregationsverhalten von PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈ und die Wechselwirkung mit SDS wurden durch Elektronenmikroskopie beobachtet. Eine Serie Blockcopolymer-SDS Mischungen mit der Gesamtkonzentration von 1 %, wobei der Anteil des Tensids zwischen 0-90 % variierte, wurde durch Gefrierbruch- und Kryo-TEM Methoden untersucht. Die Aufnahmen einer 1 % Blockcopolymer Lösung (ohne SDS) sind in Abbildung 4.10 abgebildet. Auf den Aufnahmen sind verschiedene Morphologien und sehr unterschiedliche Teilchengrößen zu erkennen, im Bezug auf Form und Größe der Aggregate ist es sehr wahrscheinlich, daß dieses System metastabil und nicht im Gleichgewicht ist. Aufnahme „a“ zeigt Vesikel mit einer hohen Polydispersität und offene Vesikeln (d.h. Lamellen, die sich nicht ganz geschlossen haben). Manche Vesikel sind deformiert, es ist aber nicht erkennbar, ob die Überlappung der Teilchen ein Artefakt der Filmdicke ist oder ob die Vesikel sich tatsächlich überlappen. Die Membrane hat eine Dicke von ca. 10 nm und die Vesikeln haben einen Durchmesser von 50-450 nm.



100 nm

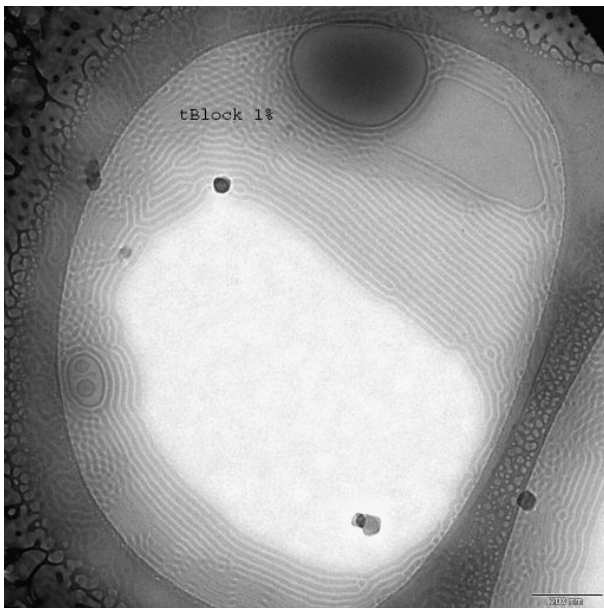
4.10.a) Vesikeln und Lamellen



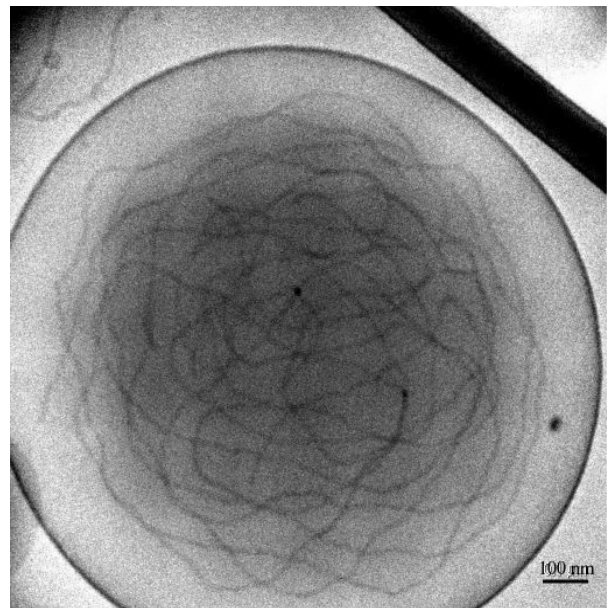
100 nm

4.10.b) Large Trapped Vesikels

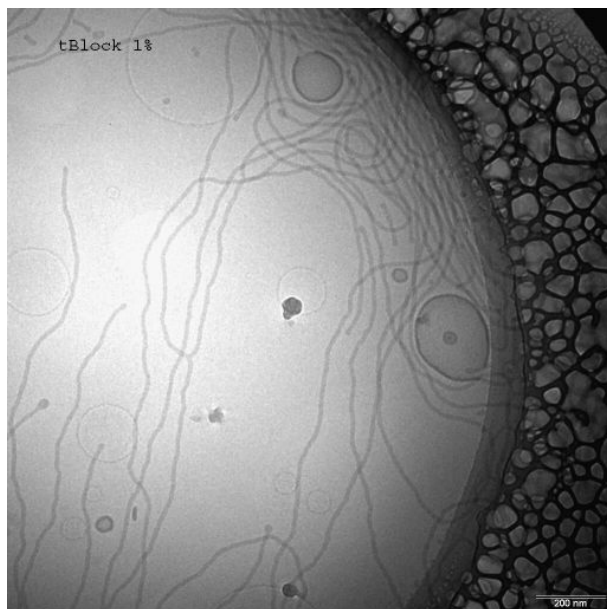
Auf Aufnahme „b“ sind Vesikel in vesikel „large, trapped vesicles“ [73] erkennbar. Die Vesikel haben eine hohe Polydispersität (einen Durchmesser von ca. 40-600 nm). Fadenförmige Mizellen sind zusammen mit einzelnen Vesikeln auf Aufnahme „c“ erkennbar. In Abbildung „d“ sind lange fadenförmige Mizellen mit einem Durchmesser von 10 nm zu erkennen. Aus der Aufnahme kann man nicht erkennen ob diese Fäden in der Lösung verbunden sind oder ob sie sich nur in der Projektion überlappen.



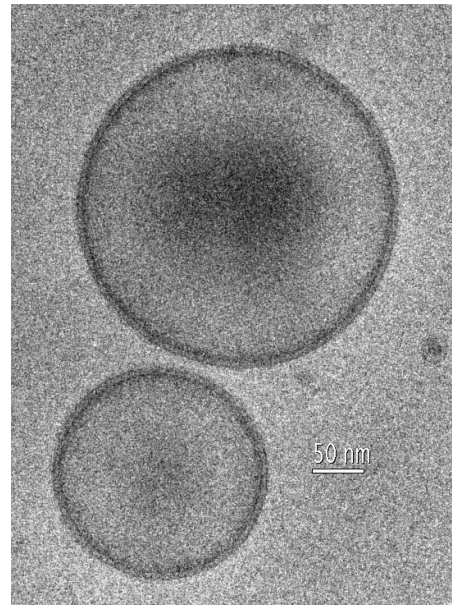
4.10.c) fadenförmige Mizellen 200 nm



4.10.d) fadenförmige Mizellen 100 nm



4.10.e) Lamellen, fadenförmige Mizellen, Vesikeln 200 nm

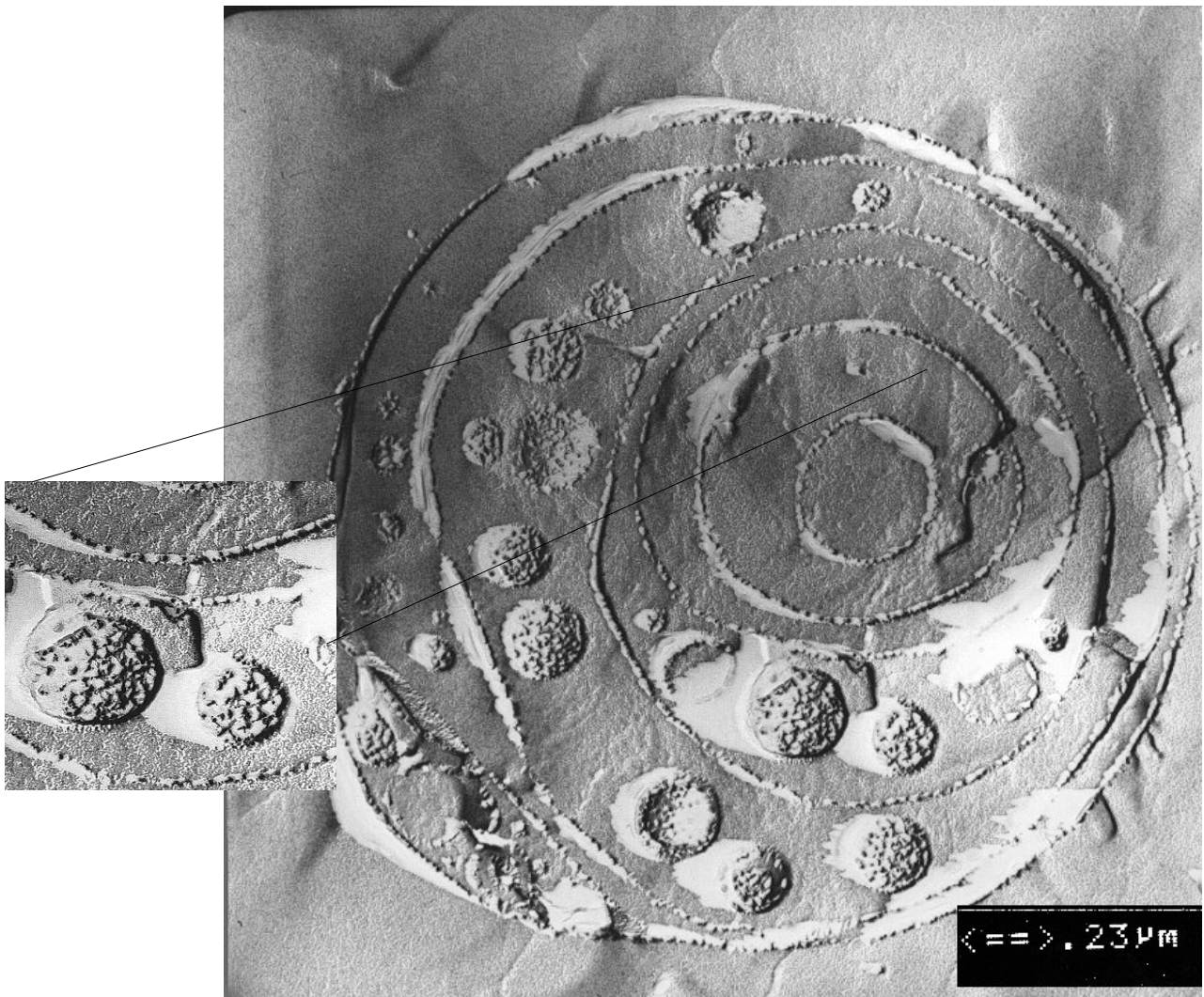


4.10.f) Vesikel 50 nm

Diese fadenförmigen Mizellen sieht man wieder auf Aufnahme „e“ zusammen mit sehr kleinen Vesikeln mit der gleichen Membrandicke und Lamellen, die sich gekrümmt, aber nicht ganz geschlossen haben. Es sind auch andere Vesikel mit einer dünneren Membrandicke erkennbar. Diese haben einen Durchmesser von ca. 30-400 nm.

Auf Aufnahme "f, g, h" sind Vesikel mit unterschiedlichen Größen erkennbar. Die Vesikel und Membrane auf den aufnahmen g, h sind an der Bruchfläche nicht glatt, die kleinen Erhebungen an der Oberfläche der Strukturen entstehen wahrscheinlich aus den Knäuel des hydrophoben Blocks. Auf Abbildung „i“ sind deformierte, multilamellare Vesikel zusammen mit einzelnen Vesikeln erkennbar. Auch hier haben die Vesikelmembranen eine Dicke von ca. 10 nm.

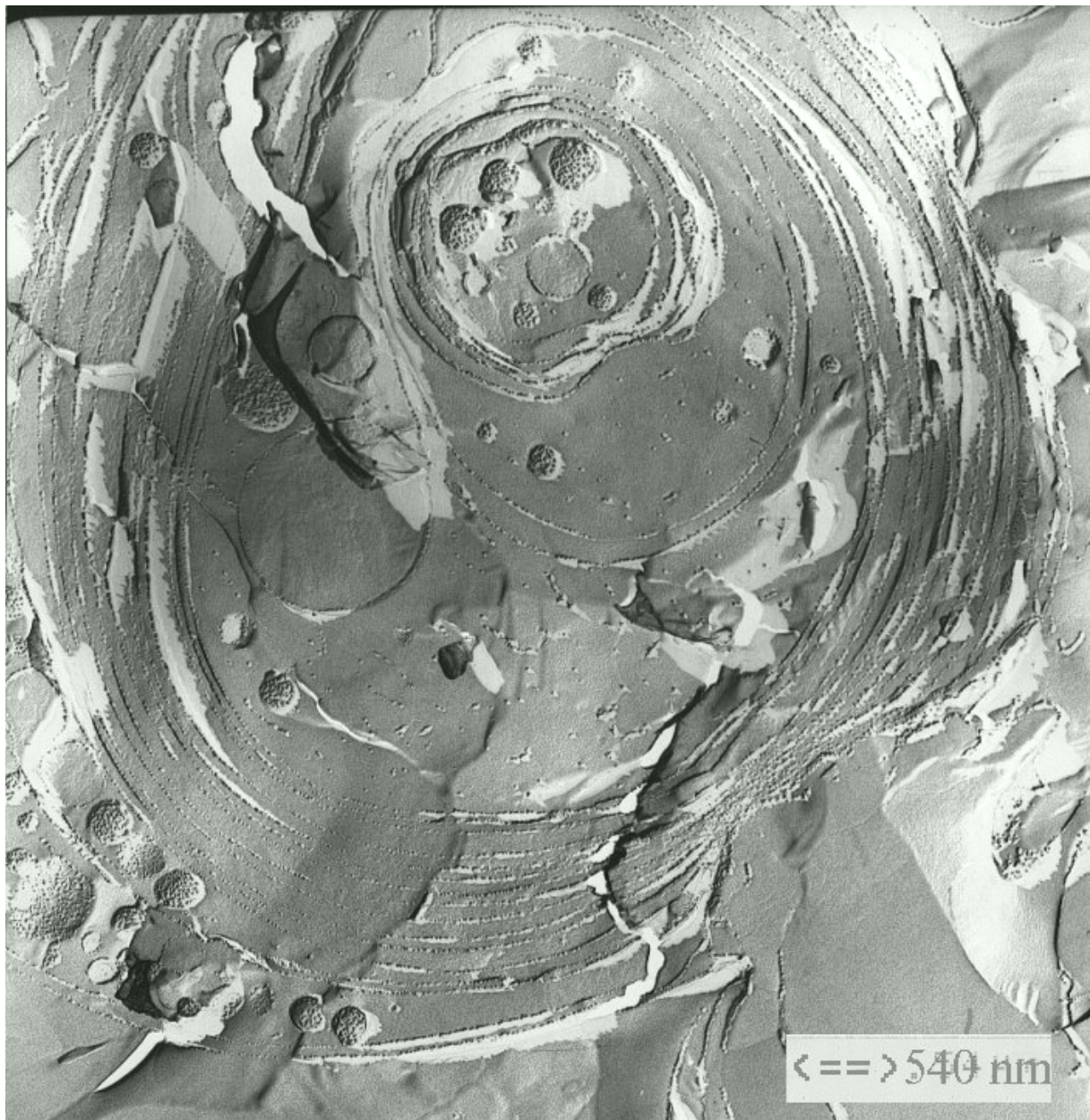
Eine Koexistenz der unterschiedlichen Morphologien wurde schon früher für Blockcopolymer



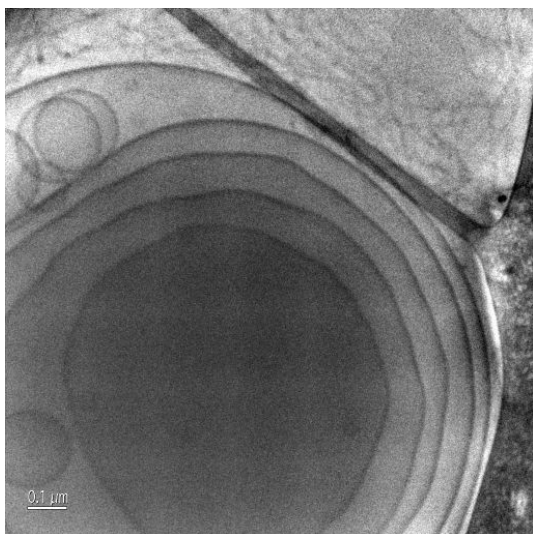
4.10.g) Vesikel

beobachtet[31]. Die Strukturen auf Abbildung 4.10 weisen jedoch darauf hin, daß die Probe nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Darauf wies schon das makroskopische Verhalten der Probe (die Phasentrennung) hin. Dieser Zustand ist eine Konsequenz der Probenpräparation (das Blockcopolymer wurde direkt ins Wasser, ein Lösungsmittel für PEO Block gegeben. Diese Präparationsmethode ergibt gefrorene Mizellen, d.h. Mizellen, die sich bezüglich ihrer Größe und Form bzw. ihrer Aggregationszahl nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Nach Zugabe von SDS ändert sich die Morphologie. Mit der zunehmenden Tensidkonzentration verschwinden zunächst die multilamellaren Vesikeln, welche von anderen Vesikeln, Seesterne[73] (starfish) ersetzt werden. Bei weiterer Zugabe des Tensids werden die Vesikel kleiner und die Fäden kürzer und am Ende sind nur kleine Mizellen erkennbar. In Abbildung 4.11 sind die Aufnahmen eines Blockcopolymer-SDS Systems mit 1 % Gesamtkonzentration und unterschiedlichem Polymer:SDS Anteil dargestellt.



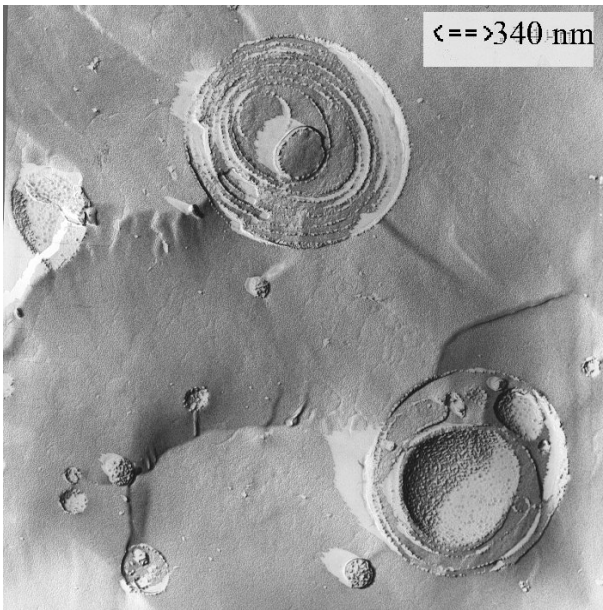
4.10.h) Vesikel



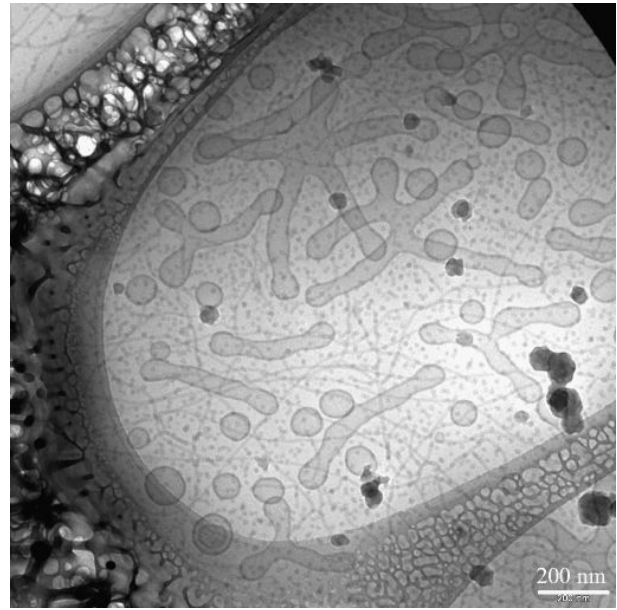
100 nm 4.10. i) multilamellare Vesikeln

Abbildung 4.10- Elektronenmikroskopie- Aufnahmen einer 1% Lösung von PEO_{18} - PEB_{64} - PEO_{18}

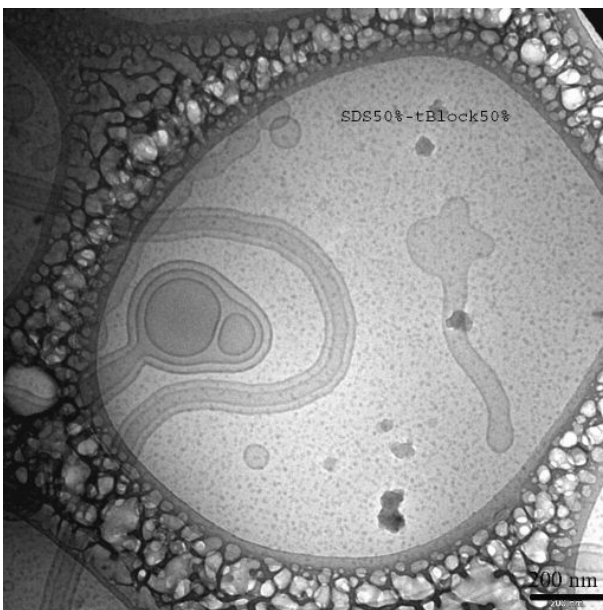
a, b, c, d, e, f, i sind nach Kryo-TEM und g, h sind nach Gefrierbruch präpariert.



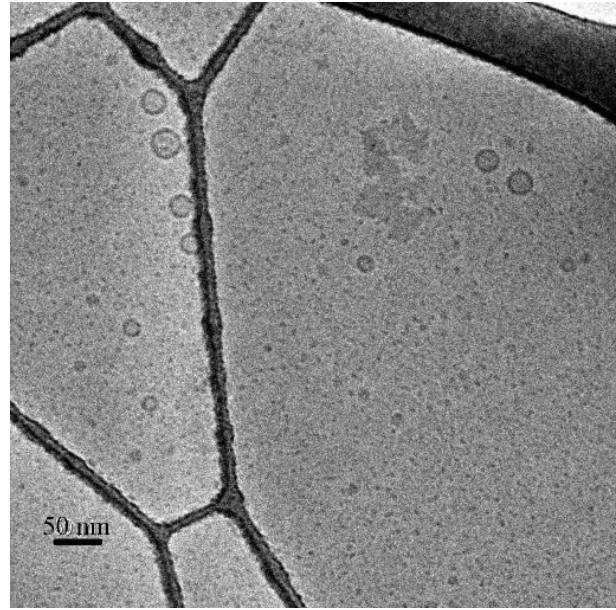
4.11.a) Gefrierbruch-Aufnahme von
 0,8 % $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$, 0,2 % SDS. entsprechend
 8,3 SDS-Molekülen pro Molekül des Blockcopolymers



4.11.b). Kryo-TEM_Aufnahme von 200 nm
 0,75 % $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$, 0,25 % SDS.
 entsprechend 11,1 SDS-Molekülen pro Molekül des
 Blockcopolymers



4.11c) 200 nm
 Kryo-TEM -Aufnahme von
 0,5 % $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$, 0,5 % SDS. entsprechend
 33,3 SDS-Molekülen pro Molekül des Blockcopolymers



4.11.d) Kryo-TEM-Aufnahme von
 0,25 % $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$, 0,75 % SDS.
 entsprechend 99,9 SDS-Molekülen pro Molekül des
 Blockcopolymers

Abbildung 4.11- TEM Aufnahmen eines Systems aus $\text{PEO}_{18}\text{-PEB}_{64}\text{-PEO}_{18}$, SDS mit 1 %
 Gesamtkonzentration und unterschiedlichem Polymer/SDS Gewichtsanteil.: a) 4/1, b) 3/1, c) 1/1, d) 1/3
 mit zunehmendem Tensidanteil verschwinden zunächst die Vesikel zugunsten der fadenförmigen Mizellen
 und großen Mischaggregate; mit weiterer Zugabe des Tensids brechen die großen Aggregate zusammen
 und es bleiben nur kleine Mizellen im System übrig

4.1.5. Zusammenfassung

Das tri-Blockcopolymer Poly(Ethylenoxid)-Block-Poly(Ethyl-ethylen)-Block-Poly(Ethylenoxid) PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈ aggregiert in Wasser bei Raumtemperatur ab einer Polymerkonzentration von 0,007 %, entsprechend $9,2 \cdot 10^{-3}$ mM. Da das Polymer direkt in Wasser, dem selektiven Lösungsmittel für PEO Block gelöst wird, befinden sich die Aggregate in keinem Gleichgewichtszustand und die Lösung trennt sich in zwei Phasen auf. Für eine 1 % Block-copolymer Lösung belegen die Elektronenmikroskopie- Aufnahmen koexistierende Morphologien von Vesikeln, fadenförmigen Mizellen, trapped Vesikeln, etc. Mehrfache Morphologien sind für di-Blockcopolymere mit einem langen hydrophoben Block und einem kurzen hydrophilen Block (crew-cut Mizellen), sowie Blockcopolymere mit sehr unterschiedlichen Blocklöslichkeiten bekannt.

Der PEB-Block des Polymers entsteht aus einer statistischen Verteilung von 1,2 und 1,4 polymerisierten Einheiten in einem molaren Verhältnis von 38%:62% [60] (Abbildung 4.12). Für diese Blocklänge erwartet man eine Länge von ca. 25 nm für einen ganz gestreckten hydrophoben Block. Auf den mikroskopischen Aufnahmen ist fast überall eine Dicke von ca. 10 nm für die Membrane und fadenförmige Mizellen erkennbar. Dies weist darauf hin, daß die hydrophobe Kette sich in den Aggregaten nicht gestreckt hat.

Mit Zugabe von SDS ändern sich die optischen Eigenschaften der Lösung, die Nullviskosität, die Oberflächenspannung der Lösung und die Morphologie der Aggregate. Diese Änderungen sind abhängig von der Polymerkonzentration, von der Tensidkonzentration sowie von der Temperatur. Die Kinetik der Umlagerung liegt im Bereich von Stunden (Abbildung 4.5). Für eine Tensidkonzentration von $C_{\text{Tensid}} < C_2$ bildet das Tensid stabile Mischaggregate mit den Blockcopolymer-Aggregaten, welche auch bei höheren Temperaturen nicht zusammenbrechen (Die Lösung bleibt trüb).

Die Wechselwirkung von SDS mit PEO und di- und tri-Blockcopolymere mit PEO als hydrophilen Block, wurde weitgehend untersucht[19-21,29,50,54,58,74-78]. Im Fall von PEO binden sich SDS-Moleküle ab einer bestimmten Tensidkonzentration, c_{ac} (kritische Aggregationskonzentration), an die Polymerkette. Die c_{ac} ist weitgehend unabhängig von dem Molekulargewicht und der Konzentration des Polymers und ist niedriger als die cmc von SDS. Die SDS-Mizellen bilden eine Perlenkettenstruktur am Polymer und die Struktur des Polymermoleküls/Polymeraggregats in der Polymer-Tensid-Mischung ist mehr gestreckt als die ursprüngliche Polymerkette[51,54,57,78]. Die Mizellen sind kleiner als die reinen SDS-Mizellen[78]. Ethylenoxid bindet sich an den

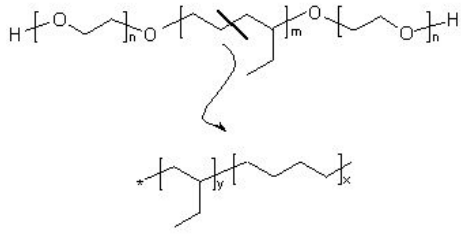
hydrophilen Teil der Mizelle und dringt nicht in den hydrophoben Kern ein[57]. Ab einer Sättigungskonzentration(C_2), die unabhängig vom Molekulargewicht, aber abhängig von der Konzentration des Polymers ist, koexistieren reine SDS-Mizellen zusammen mit Polymer-SDS Perlenketten[51,54,78].

Im Fall der Blockcopolymeren wurden vor allem die Wechselwirkungen von SDS und Blockcopolymeren der Gruppe PEO-PPO-PEO (Pluronic) unterhalb der cmc des Blockcopolymeren und im Bereich der kugelförmigen Mizellen untersucht[20,21,29,74-77]. In diesem Fall wechselwirkt SDS sowohl mit Blockcopolymer unterhalb als auch oberhalb der cmc des Polymers, erniedrigt die cmc und cmt des Polymers und fördert somit die Mizellbildung[20,29,75]. Unterhalb der cmc oder cmt des Polymers, lagern sich SDS-Mizellen an die individuellen Polymerketten, dieses passiert ab der cac, die niedriger ist als die cmc von SDS und unabhängig von der Polymerkonzentration[74]. Mit zunehmender Tensidkonzentration werden die Polymerketten mit SDS-Mizellen gesättigt und am Ende sind individuelle SDS-Mizellen mit solubilisierten Blockcopolymeren (PPO Block solubilisiert in die Mizelle) erkennbar .

Oberhalb der cmc des Polymers binden sich SDS Moleküle bei sehr niedrigen Konzentrationen(C_1) an die Mizellen und bilden Mischmizellen[20,21,29,75]. Mit zunehmender Tensidkonzentration werden zuerst kleinere Mischaggregate, dann einzelne Polymerketten mit gebundenen Tensidmizellen und ab der Sättigungskonzentration (C_2) Polymerketten, gelöst in SDS-Mizellen, beobachtet. C_1 und C_2 sind abhängig von der Polymerkonzentration und von der Zusammensetzung des Polymers und nehmen mit steigender Polymerkonzentration zu.

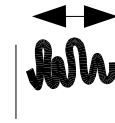
In unserem Fall ist keine Wechselwirkung unterhalb der cmc des Blockcopolymeren erkennbar (Abbildung 4.7 a). Oberhalb der cmc des Polymers ist die Wechselwirkung durch Oberflächenspannungsmessungen und Messungen der Nullviskosität ersichtlich. SDS-Moleküle lagern sich an Blockcopolymer Aggregate bei der niedrigsten gemessenen Tensidkonzentration (0,1 mM) an. Dies ist am Verlauf der Oberflächenspannung ersichtlich. Ab einer Konzentration C_1 , welche unabhängig von der Polymerkonzentration ist, (Tabelle 4.1) erniedrigt sich die Oberflächenspannung für die Polymer-Tensid Mischung und diese Konzentration entspricht wahrscheinlich cac, wobei die SDS Moleküle aggregieren. Diese Konzentration liegt niedriger als die cmc des Tensids. Der zweite Knickpunkt im Oberflächenspannungsdiagramm C_2 , welcher linear abhängig von der Polymerkonzentration ist, entspricht dem Ende der Wechselwirkung, d.h. einzelne Polymerketten sind in SDS-Mizellen gelöst und die Monomerkonzentration(vom Tensid) bleibt mit weiterer Zugabe des

Tensids konstant. Eine dritte Konzentration, C , welche sich von der visuellen Beobachtung der Proben und aus der Messung der Nullviskosität ergibt, (Tabelle 4.1) und zwischen C_1 und C_2 liegt (der minimale Wert der Viskosität und der Konzentration, bei der die Proben klar werden), entspricht dem Zusammenbruch der großen Aggregate. Diese Konzentration ist sehr schwach abhängig von der Polymerkonzentration. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt.



38% 1,2 Polymerisation,

62% 1,4 Polymerisation



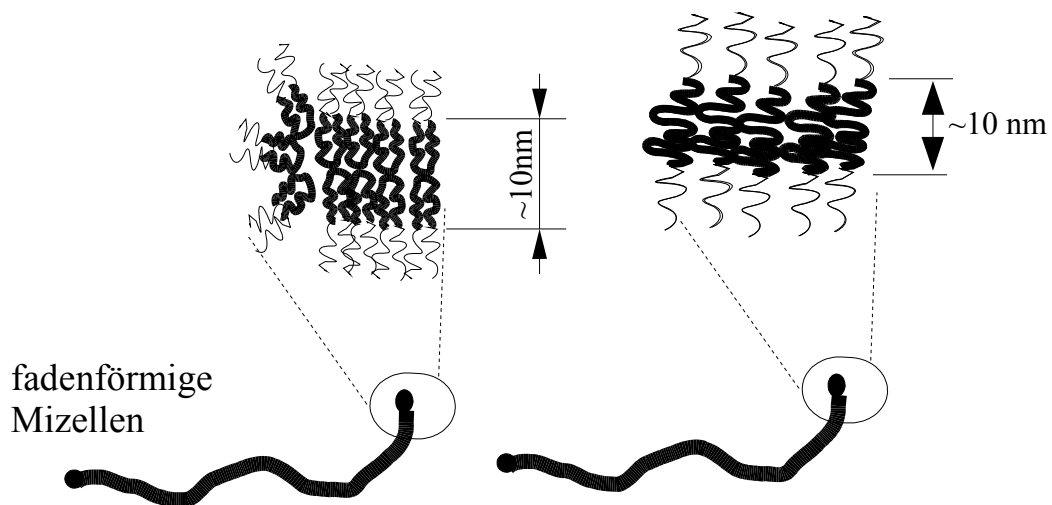
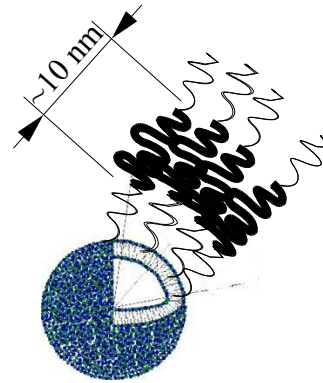
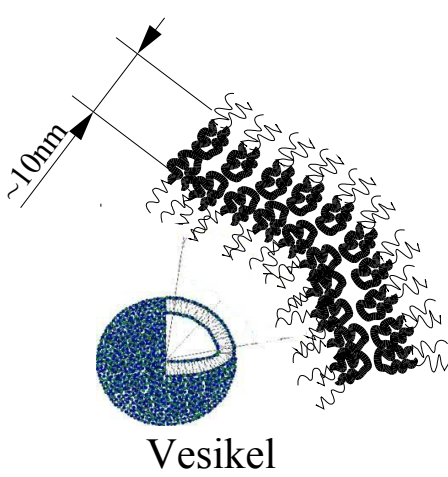
PEB Block



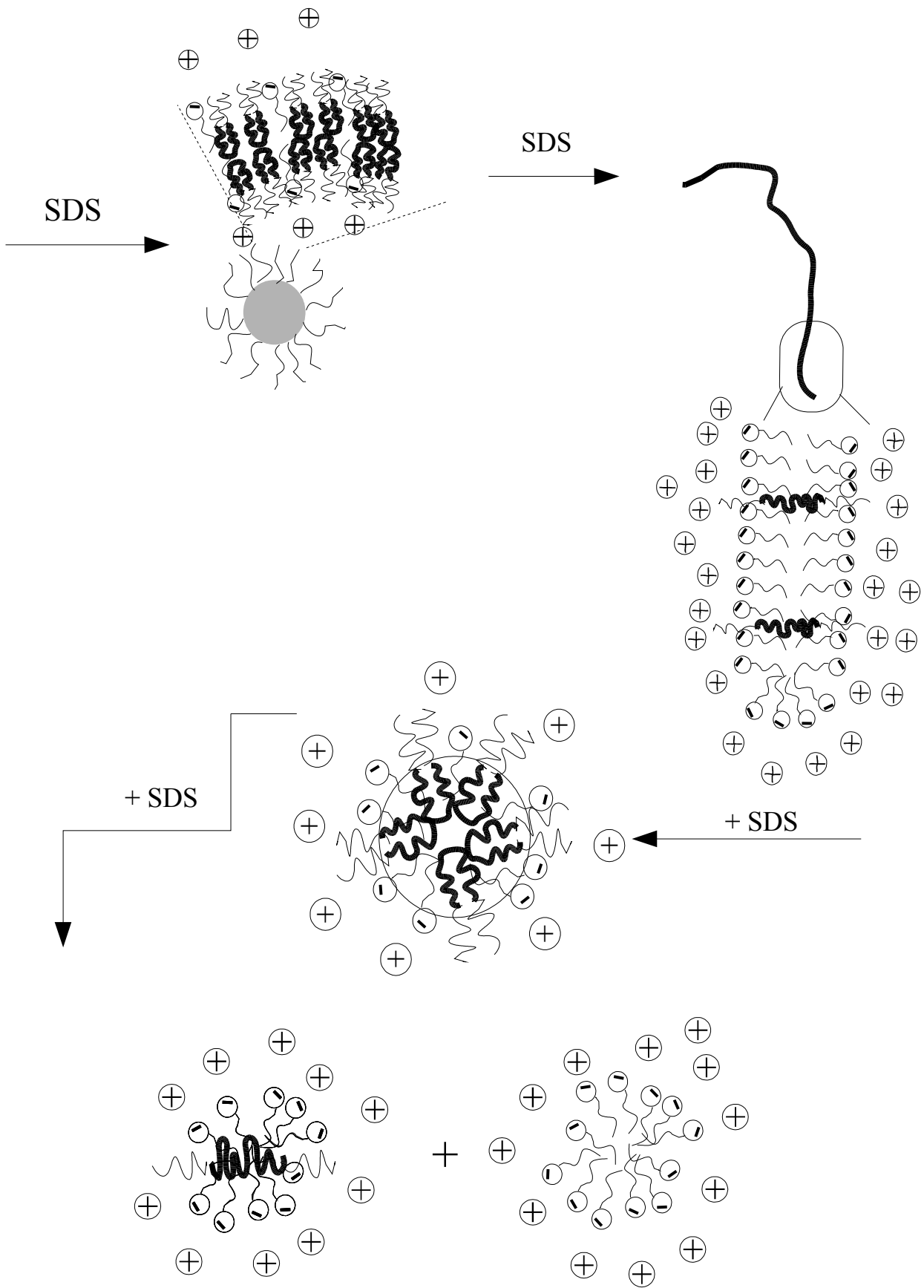
PEO Block



SDS



a) Polymer ohne Tensid



b)Blockcopolymer + SDS

Abbildung 4.12- schematische Darstellung der Blockcopolymer-Aggregate a)ohne SDS, b) nach der Zugabe von SDS

4.2. Das System Poly(n-Butylacrylat)-Block-Poly(Acrylsäure) PnBA₁₀₀-b-PAA₁₅₀

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Eigenschaften und die Aggregation von di-Blockcopolymer, Poly(n-Butylacrylat)-Block-Poly(Acrylsäure) in Wasser und dessen Wechselwirkung mit einem anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat, SDS, einem zwitterionischen Tensid, Tetradecyldimethylaminoxid (TDMAO), und einem kationischen Tensid N-Tetradecyl-N,N,N-Trimethylammoniumbromid TTABr als Funktion des Neutralisationsgrades der Acrylsäuregruppe, " α ", untersucht. Das Blockcopolymer und andere verwendeten Chemikalien wurden im Abschnitt "Material und Methoden" beschrieben.

4.2.0. Probenpräparation

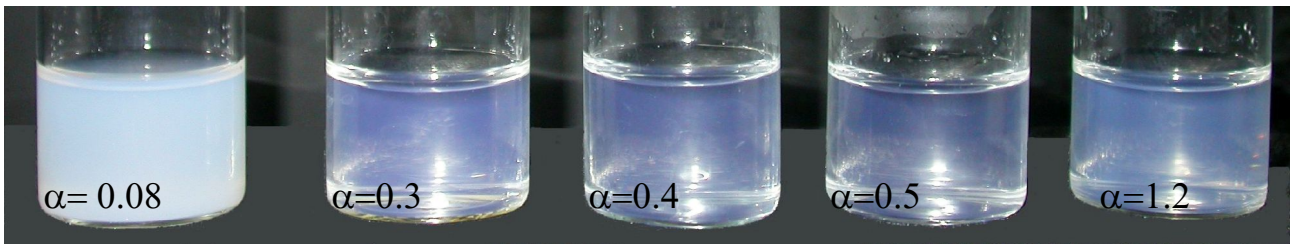
Eine 5 % ige Stammlösung des Blockcopolymers in Wasser wurde bei 50 °C präpariert (Poly-n-Butylacrylate hat eine Glas temperatur von -49 °C). Diese Lösung wurde dann bei Raumtemperatur bis zur gewünschten Konzentration verdünnt und nach Bedarf mit NaOH bzw. Tetramethylammoniumhydroxid neutralisiert und weiter mit Tensidlösungen gemischt. Die Messungen wurden innerhalb von 24 Stunden nach der Probenpräparation(wenn nicht anders erwähnt, bei 25 °C) durchgeführt.

4.2.1.1. Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösungen

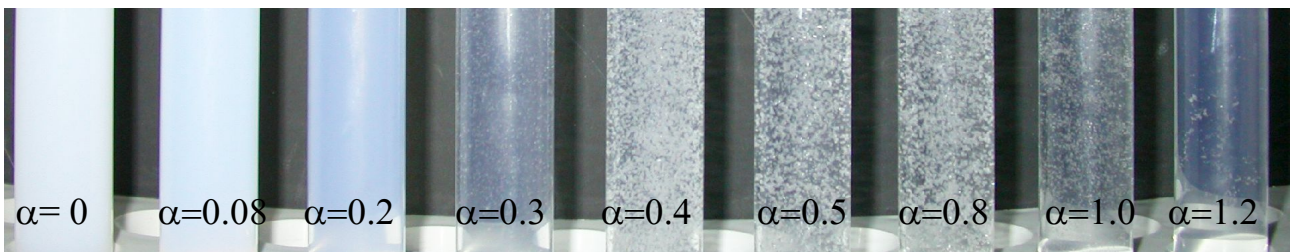
Die wässrigen Lösungen des nicht neutralisierten Blockcopolymers sind trüb und trennen sich in zwei Phasen. Mit der Zugabe von NaOH nimmt die Trübung ab, die Lösung wird klar und bleibt bis $\alpha=1$ klar. Mit der weiteren Zugabe von NaOH über die stöchiometrische Äquivalenz zu den Acrylsäure-Gruppen hinaus streut die Probe bläulich. In Abbildung 4.13 sind Photographien von Proben mit einer 0,5 und 1,0 % Polymerkonzentration und unterschiedlichen α -Werten dargestellt. Die Trübung nimmt mit der Polymerkonzentration zu und mit zunehmendem α -Wert ab. Die Luftblasen in den Proben in Abbildung b sind wegen eines Sol/Gel Übergangs in der Lösung entstanden. Mit zunehmendem α -Wert erhöht sich zunächst die Viskosität der Probe, erreicht einen maximalen Wert bei $\alpha=0,5$ und sinkt wieder mit der weiteren Zugabe von NaOH bzw. TMAOH ab. Die Trübung ist ein Ergebnis der Salzbildung in der Lösung durch Neutralisation. Für die Proben in Abbildung 4.13.d wurde die NaCl Konzentration bei 100 mM konstant gehalten, die Polymerkonzentration ist 1 % und der α -Wert wurde variiert. Bei dieser Serie bleiben die Lösungen im ganzen Neutralisationsbereich trüb.

4.2.1.2. Neutralisation mit NaOH

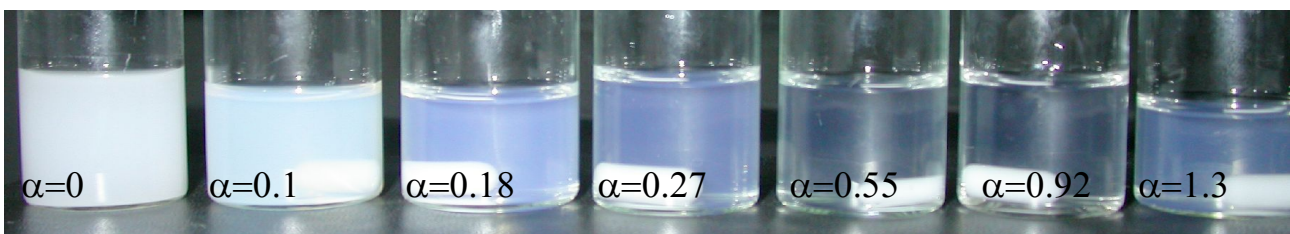
In Abbildung 4.14 sind die Titrationsdiagramme für 0,5 % bzw. 1 % ige Polymerlösungen dargestellt. Eine 1 % Polymerlösung enthält 63,5 mM Acrylsäure (das ist für ein monodisperses Blockcopolymer berechnet). Aus dem Diagramm ergibt sich ein Äquivalenzpunkt von 60 mM NaOH für 1 % Polymerlösung, welcher in einer guten Übereinstimmung mit der Anzahl der Säuregruppen ist. Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Lösungen während der Titration sind auf dem Diagramm dargestellt.



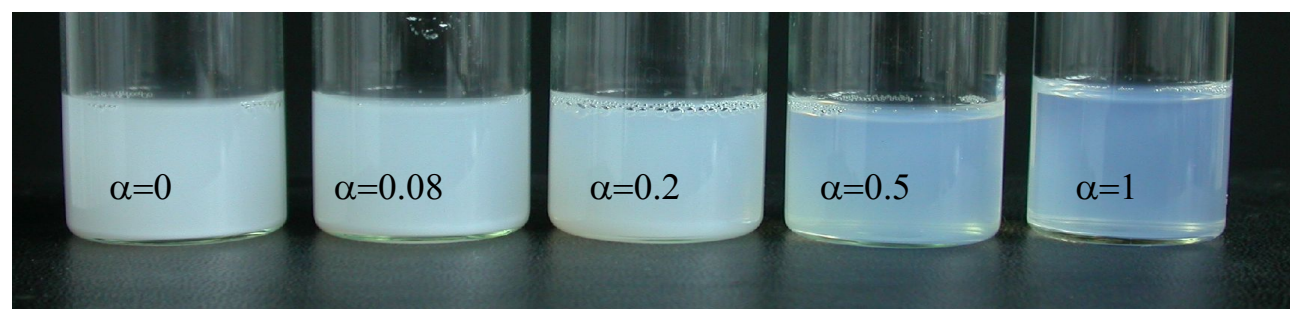
a)



b)



c)

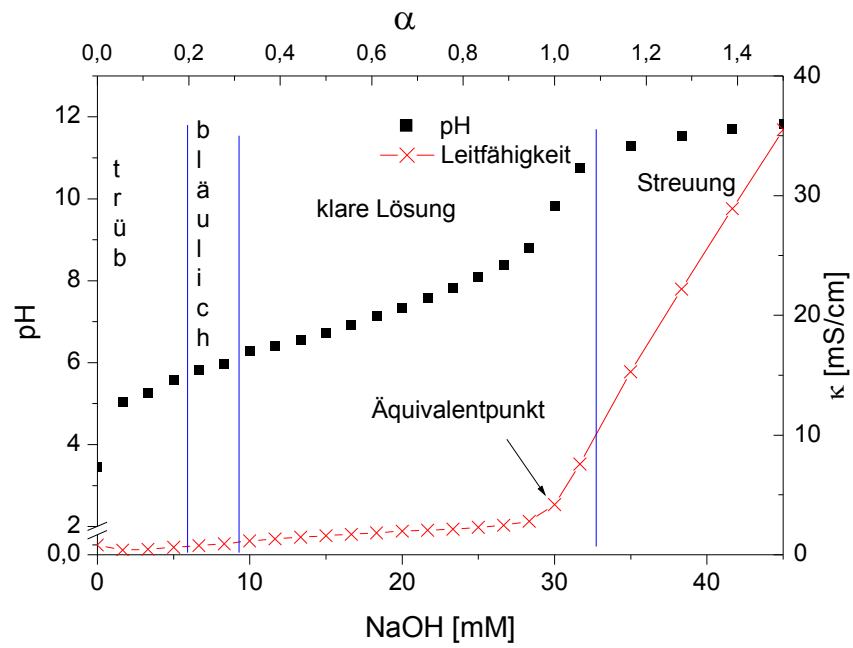


d)

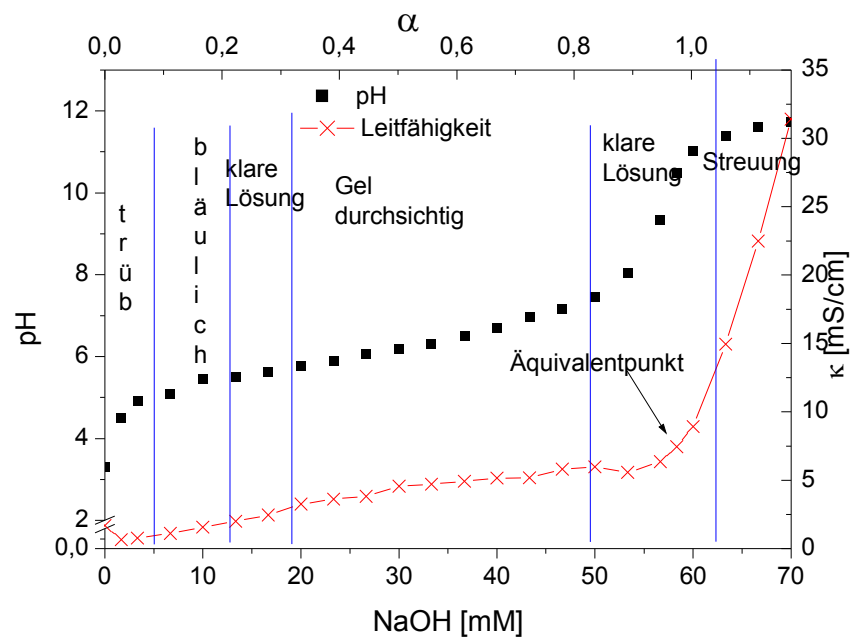
Abbildung 4.13- Aufnahme von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ Lösungen als Funktion des Neutralisationsgrads für Polymerkonzentration bei a) 0,5 %, neutralisiert mit NaOH

b) 1,0 %, neutralisiert mit NaOH, c) 0,5 %, neutralisiert mit TMAOH,

d) polymerkonzentration 1,0 %, 100 mM NaCl



a)

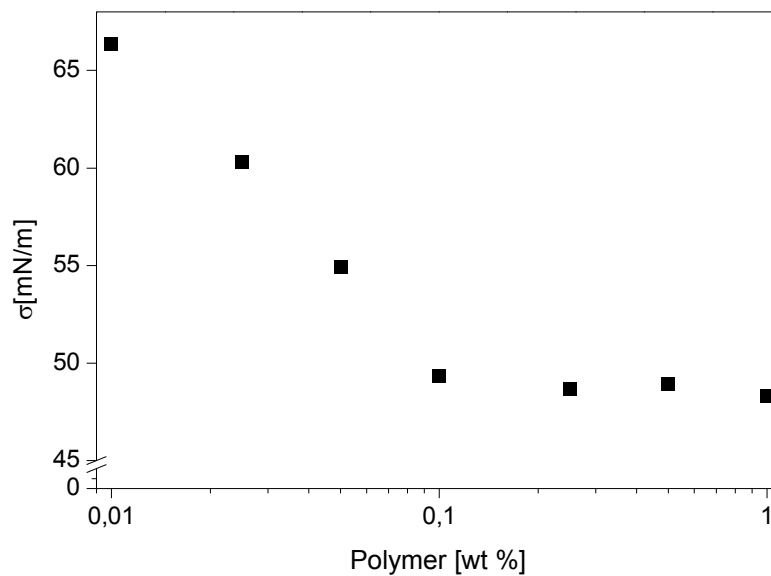


b)

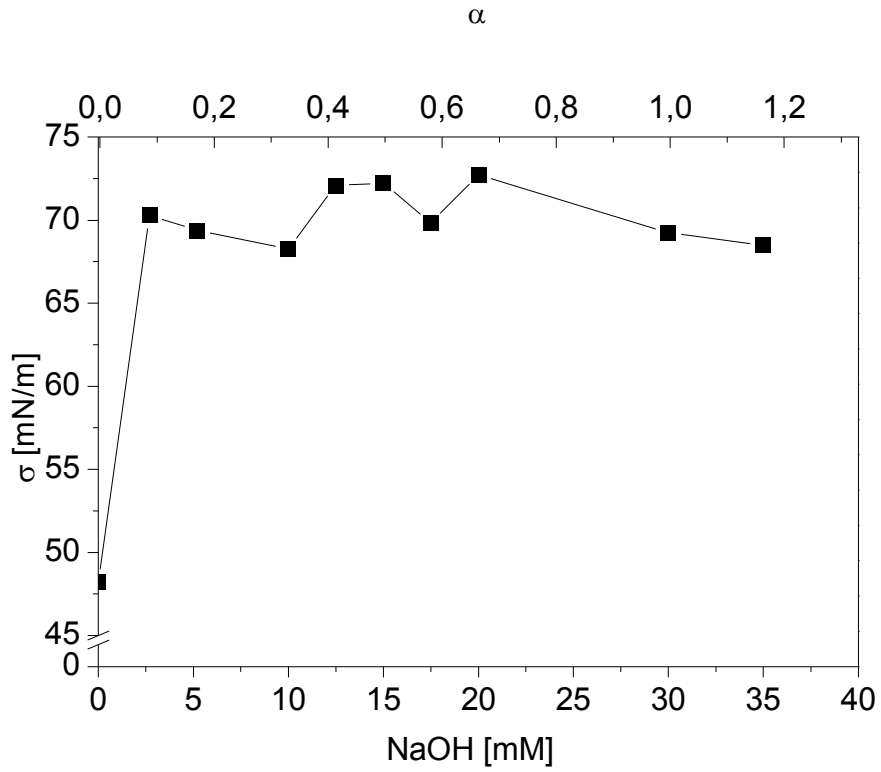
Abbildung 4.14- Neutralisationsdiagramm für a) 0,5 %, b) 1 % PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀

4.2.1.3. Oberflächenaktivität

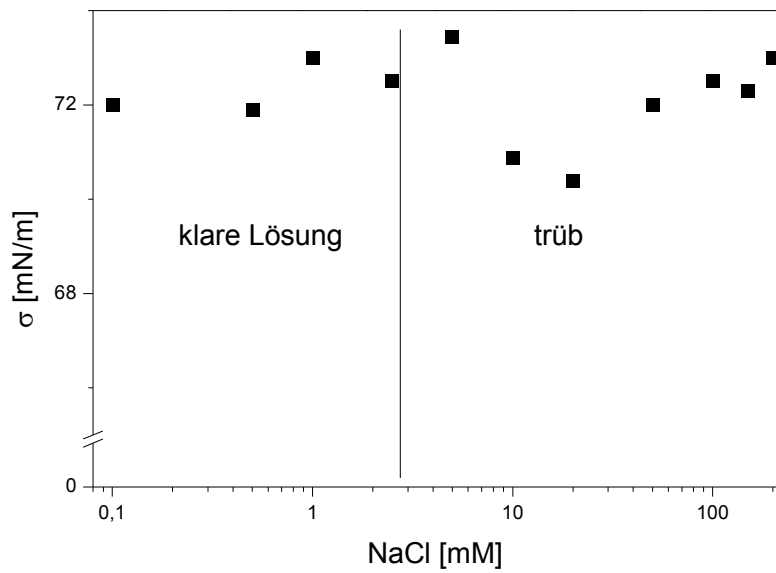
Für dieses Blockcopolymer haben wir, wie bei fast allen anderen amphiphilen Blockcopolymeren Oberflächenaktivität, d.h. Erniedrigung der Oberflächenspannung aufgrund der Anlagerung der Moleküle an die Lösungsmittel-Luft Oberfläche und eine cmc bzw. cac erwartet. Im Fall des nicht neutralisierten Blockcopolymers wird diese Erwartung erfüllt und die Oberflächenspannung erniedrigt sich zunächst mit der zunehmenden Polymerkonzentration in Wasser bis 0,1 % (0,042 mM) und danach bleibt sie konstant. Der bis zur Mizellbildung erreichte Wert der Oberflächenspannung beträgt 49 mN/cm. Mit der Neutralisation der Polysäure ändert sich dieses Verhalten sofort und schon mit einem α -Wert von 0,06 springt der Oberflächenspannungswert bis zu einem Wert ähnlich dem des reinen Wassers. Die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Polymerkonzentration ist in Abbildung 4.15.a dargestellt. Für eine 0,5 % ige Polymerlösung ist die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion des Neutralisationsgrads, α , in Abbildung 4.15.b dargestellt. Zugabe von Salz und Abschirmen der Gegenionen hat keine Wirkung auf die Oberflächenaktivität des Blockcopolymers. In Abbildung 4.15.c ist die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Salzkonzentration für eine 0,5 % ige Lösung, 50 % neutralisiert dargestellt.



4.15.a)



4.15.b)



c)

Abbildung 4.15- Auftragung der Oberflächenaktivität a) als Funktion der Polymerkonzentration, b) als Funktion des Neutralisationsgrads für 0,5 % Polymerkonzentration, c) als Funktion der Salzkonzentration für 0,5 % Polymer, 50 % neutralisiert

Aus dem Oberflächenspannungsdiagramm (Abbildung 4.15.a) und der Gleichung 3.6 ergibt sich ein Kopfgruppenplatzbedarf von $0,53 \text{ nm}^2$ bei der cmc. Dieser Wert ist für ein langes, polydisperses Polymer, auch unter der Voraussetzung, daß das Polymer sich senkrecht an der Oberfläche ausgerichtet hat (wie in Abbildung 4.16), was in der Praxis nicht vorkommt, zu niedrig.

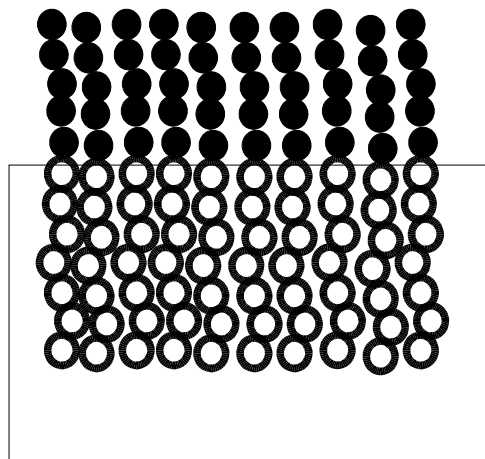
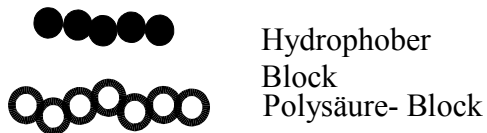


Abbildung 4.16-Schematische Darstellung einer senkrechten Anordnung für Blockcopolymer (der Polysäure-block ist nicht neutralisiert)

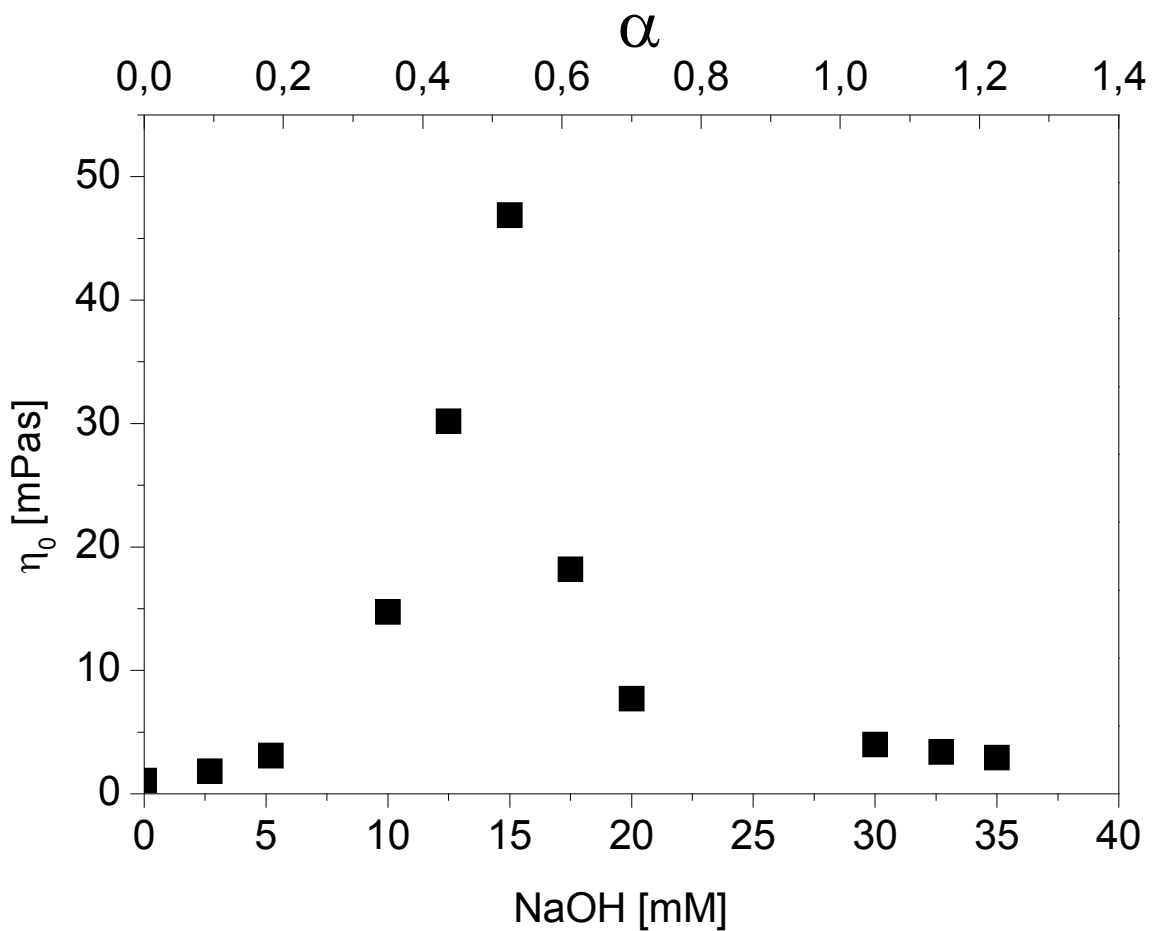
Bei einer cmc-Bestimmung für PtBS-NaPSS haben Guenom et al[77] festgestellt, daß der cmc-Wert, der durch Oberflächenspannungsmessungen bestimmt wurde (0,1%) etwa 3 Größenordnungen höher ist als der Wert, der durch Lichtstreuung bestimmt wurde. Diese Abweichung wurde so interpretiert, daß die Polymermoleküle zunächst in der Lösung aggregieren bevor sie sich an die Oberfläche anordnen (dies stimmt für unser System für die Polymerlösungen mit $\alpha > 0$). Mit der zunehmenden Polymerkonzentration und der zunehmenden Anzahl der Aggregate werden sie sich gegenseitig aus der Lösung und an die Oberfläche drängen, die Anlagerung der kugelförmigen Aggregate oder Aggregate mit anderen Strukturen wie z.B. Hemi-

sphären an der Oberfläche ergibt einen höheren cmc-Wert bei Oberflächenspannungsmessungen als bei Streu-Methoden[79].

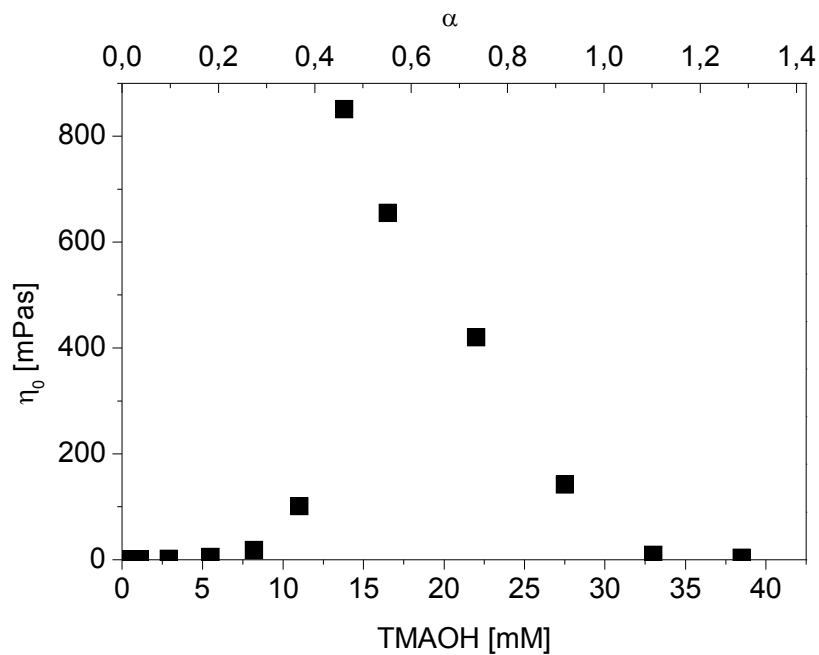
Die Mizellbildung ohne Erniedrigung der Oberflächenspannung wurde für Blockcopolylektrolyten mit schwachen Elektrolyten wie Methacrylat und seinen Verbindungen[80] oder starken Elektrolyten wie Styrolsulfonat und anderen Sulfonat-Verbindungen berichtet [7,81]. Für wässrige Lösungen dieser Blockcopolymere bleibt der Oberflächenspannungswert mit der zunehmenden Polymerkonzentration konstant und bei dem Wert von Wasser. Auch für den Konzentrationsbereich, in welchem die Existenz der Mizellen durch andere Methoden festgestellt wurde, wird keine Erniedrigung der Oberflächenspannung beobachtet. Eine cmc wurde jedoch durch Farbstoffsolubilisation bestimmt[80]. Diese Lösungen schäumen nicht und die Untersuchung der Oberfläche durch Röntgen-Reflektivitätsmessungen schließt eine Adsorption an der Oberfläche aus [7]. Die Zugabe von Salz verursacht eine Erhöhung der Oberflächenspannung [81]. Eine genaue Erklärung für dieses Verhalten gibt es noch nicht.

4.2.1.4. Rheologie

Die nicht neutralisierten Polymerlösungen haben eine niedrige Nullscherviskosität Im Bereich von mPaS, d.h. von Wasser. Mit zunehmendem α -Wert steigt die Viskosität, erreicht einen maximalen Wert bei $\alpha = 0,5$ und sinkt dann wieder ab. Die Viskosität ist abhängig von der Polymerkonzentration und nimmt mit der zunehmenden Polymerkonzentration zu. Ab 1,0 % Polymerkonzentration ergibt sich bei $\alpha = 0,5$ ein viskoelastisches Gel mit Fließgrenze. Die Viskosität ist weiterhin abhängig vom Neutralisationsmittel. Bei der Neutralisation mit TMAOH ist die maximale Viskosität ca. 16 fach höher als mit NaOH. Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der NaOH, bzw. TMAOH Konzentration für eine 0,5 % ige Polymerlösung ist in Abbildung 4.17 dargestellt.



4.17.a)



b)

Abbildung 4.17- Auftragung der Nullscherviskosität für 0,5 % PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ als Funktion des α -Wertes a) Neutralisation mit NaOH, b) Neutralisation mit TMAOH

Das Rheogramm einer 1 % igen Polymerlösung mit $\alpha=0,5$ ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, daß das Speichermodul und das Verlustmodul unabhängig von der Frequenz sind und das Speichermodul ca. eine Dekade höher ist als das Verlustmodul. Dies sind Eigenschaften eines viskoelastischen Gels mit Fließgrenze. Die Fließgrenze läßt sich von der Auftragung der Schubspannung als Funktion der Deformation bzw. Schergeschwindigkeit bestimmen. Die Auftragung der Schubspannung als Funktion der Schergeschwindigkeit ist in Abbildung 4.19 für 1 % und 1,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$, dargestellt.

Aus Abbildung 4.19 läßt sich eine Fließgrenze von 7,5 Pa für 1 % Polymer und eine Fließgrenze von 42 Pa für 1,5 % Polymer bestimmen, d.h. erst ab einer Schubspannung $\sigma > \sigma_0$ fließt die Probe. Mit der Zugabe von Salz bricht die Viskosität zusammen und die Nullscherviskosität ähnelt der von Wasser. Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Salzkonzentration für eine 0,5 %

Polymerlösung mit $\alpha=0,5$ ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

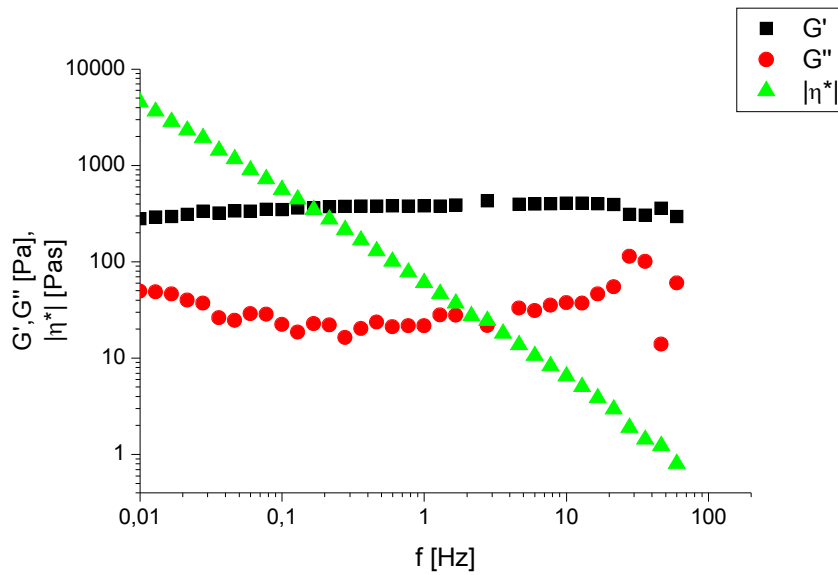


Abbildung 4.18- Rheogramm einer 1 % igen Polymerlösung, $\alpha=0,5$

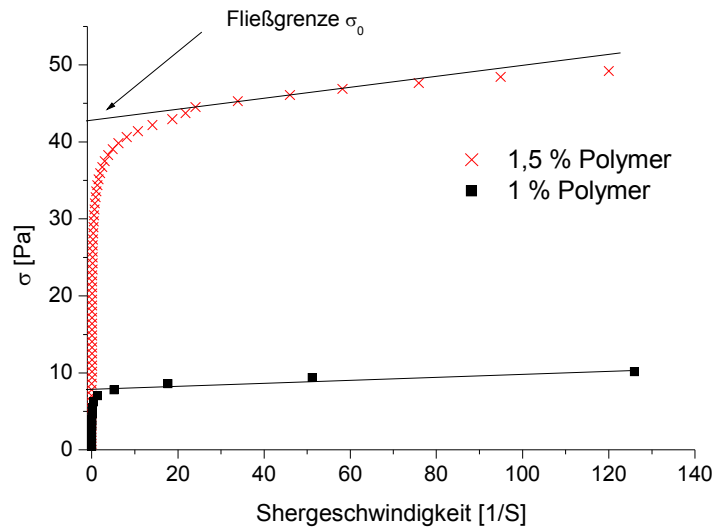


Abbildung 4.19- Auftragung der Schubspannung als Funktion der Schergeschwindigkeit für 50 % neutralisierte Polymerlösungen mit 1 % und 1,5 % Polymerkonzentration

Für dieses System haben wir mit der Zeit eine Erniedrigung der Viskosität beobachtet. Dies ist für die viskoelastischen Proben mit einer Fließgrenze ($\alpha\sim 0,5$) auch visuell erkennbar. Innerhalb von 3

Monaten haben die Proben die Fließgrenze verloren und zeigten ein Newtonisches Verhalten mit einer Viskosität von ca. 4-5 mPaS.

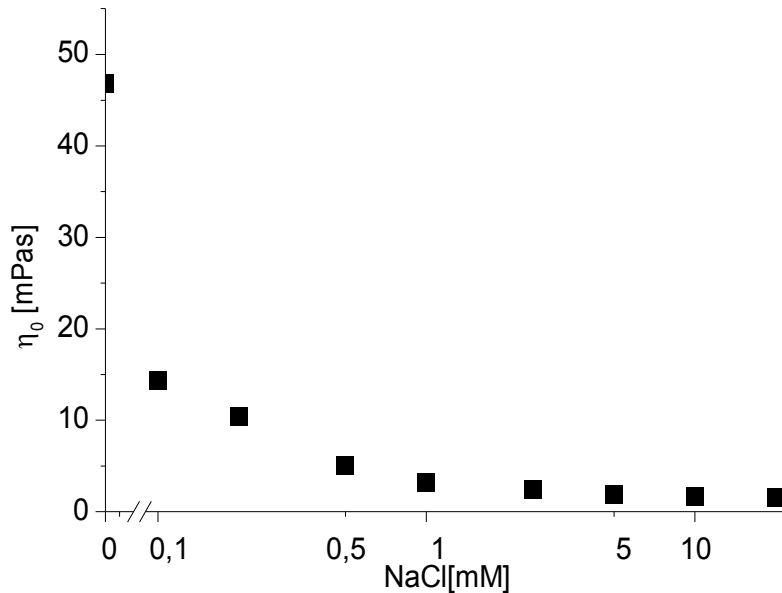


Abbildung 4.20- Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Salzkonzentration für eine 0,5 % Polymerlösung mit $\alpha=0,5$

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit und der Temperatur der Probenpräparation und Probenlagerung (temperature history), und die Erniedrigung der Viskosität mit der Zeit wurde für Blockcopolyelektrolyten mit NaA und NaMA Polyelektrolytblöcken berichtet[27,82].

Für $\alpha > 0$ verursachen die gestreckten Polyelektrolyt-Ketten in der Schale der Mizellen eine hohe Ordnung in der mizellaren Lösung (sekundäre Struktur, die auch auf TEM-Aufnahmen erkennbar sind), mit der Zeit bricht diese Ordnung aus unbekanntem Gründen zusammen und die Viskosität sinkt. (Für unser System wird die höchste Viskosität für die Proben mit $\alpha \sim 0,5$ gemessen, d.h. alle Acrylat-Gruppen sind nicht neutralisiert, die Wiederverteilung der Gegenionen könnte den Verlust der Struktur und die Erniedrigung der Viskosität verursachen.)

In unserem System kann außerdem der Verlust der Ordnung und die Abnahme der Viskosität durch die Hydrolyse der Butylacrylat-Gruppe verursacht werden.

4.2.1.5. Kryo-TEM Aufnahmen

In Abbildung 4.21 sind die Kryo-TEM Aufnahmen einer 0,5 % igen, nicht neutralisierten Lösung von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, dargestellt. Auf den Aufnahmen erkennt man die Koexistenz unterschiedlicher Morphologien. Es sind vor allem lange fadenförmige Mizelen mit Verzweigungen und einem inneren dunkleren Teil und einem helleren Außenrand erkennbar. Der Rand ist sehr wahrscheinlich die Grenzfläche zwischen dem Kern (Poly Butylacrylat-Block) und dem löslichen Block (Poly Acrylsäure). Die fadenförmigen Mizellen und Stäbchen haben einen Durchmesser von 40 nm (Innenteil). Die fadenförmigen Mizellen sind am Endteil breiter und haben einen größeren Durchmesser. Außerdem sind kugelförmige Mizellen mit einem Durchmesser von ca. 30-120 nm zu erkennen. Die Mizellen haben einen dunkleren Kern und einen helleren Rand(hier ist auch die Grenzfläche Kern-Schale erkennbar). Eine andere Struktur, welche auf Aufnahmen a, c, e, g, h erkennbar ist, besteht aus Stäbchen mit einem dünnen Innenteil, ca. 15 nm Durchmesser und einem gesamten Durchmesser von ca. 50 nm. Bei dieser Struktur ist auch der Innenteil dunkler und der Außenteil heller. Hier sieht man einen Teil des Polysäure-Blocks (Polyelektrolyt-Brush). (Ein Ausschnitt aus der Abbildung 4.21.c ist in einer anderen Vergrößerung un mit einem anderen Kontrast dargestellt)

Auf allen Aufnahmen ist erkennbar, daß die fadenförmigen Mizellen nicht gleichmässig in der Phase verteilt sind, sondern sich stellenweise gesammelt haben. Dies ist eine Erklärung für die Streuung und Trübheit der nicht neutralisierten Proben und für die Phasentrennung der Lösungen.

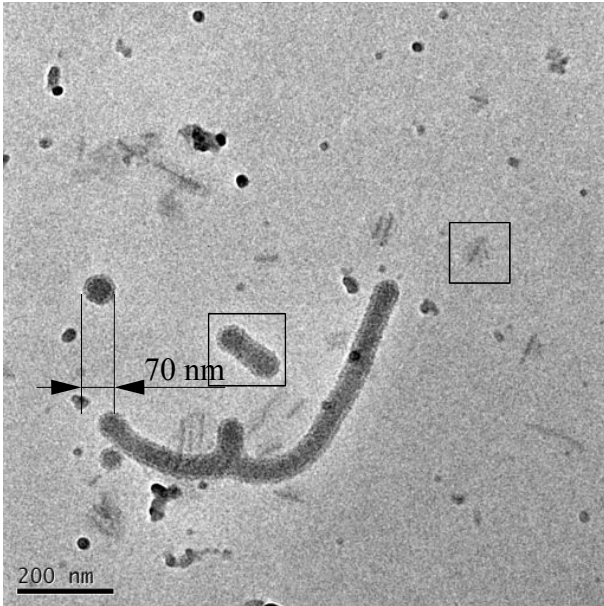
In einer einfachen Überlegung läßt sich die Länge der Blöcke aus der folgenden Gleichung bestimmen:

$$L=2*0,126*N \quad (4.1)$$

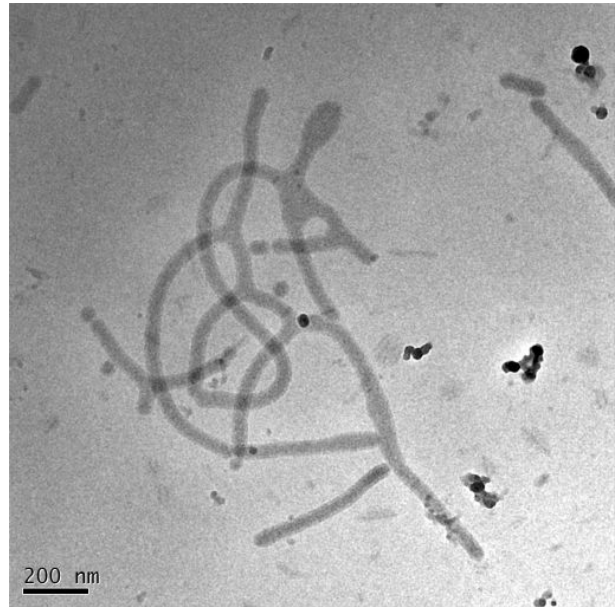
N ist dabei der Polymerisationsgrad des jeweiligen Blocks. Aus dieser Gleichung läßt sich eine Länge von ca. 25 nm für den Polybutylacrylat-Block und eine Länge von ca. 38 nm für den Polyacrylsäure-Block berechnen. (diese gilt für eine ganz gestreckte Polymerkette). Eine Blocklänge von 25 nm stimmt mit der Dicke der fadenförmigen Mizellen und der Dicke der Stäbchen sowie dem Durchmesser der kugelförmigen Mizellen auf den mikroskopischen Aufnahmen überein, d.h. wenn die Polysäure nicht neutralisiert ist, ist der hydrophobe Block (Polybutylacrylat) fast ganz gestreckt. (im Allgemeinen wird aber der Gegensatz erwartet, d.h. die Polyacrylsäure streckt sich mit dem zunehmenden α -Wert und verursacht, daß der hydrophobe Block sich auch mehr streckt.)

Auf Aufnahme c sind einzelne kugelförmige Mizellen mit einem Durchmesser von ca. 60-90 nm, und kurze Stäbchen erkennbar. Ein Durchmesser von 60 nm ist für eine ganz gestreckte Polybutylacrylat-Kette immer noch zu hoch. Da der Kern-Block sehr wasserunlöslich ist, ist eine

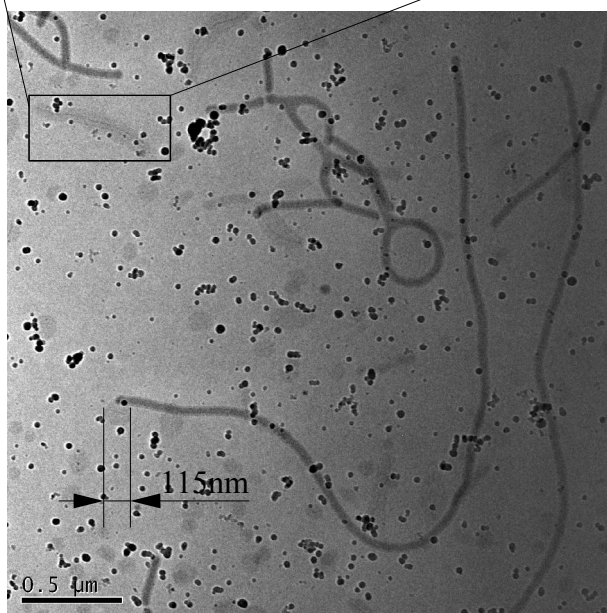
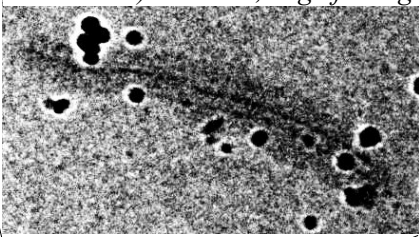
Möglichkeit für die Existenz eines sogenannten geschwollenen Kerns ausgeschlossen. Wie dann diese Mizellen entstanden sind, ist uns noch unklar. Auf Aufnahme d sind sehr lange Fibrillen mit verzweigungen erkennbar. Die Stäbchen und die fadenförmigen Mizellen haben den gleichen Durchmesser von ca. 40 nm (Hier ist nur der Kernblock erkennbar).



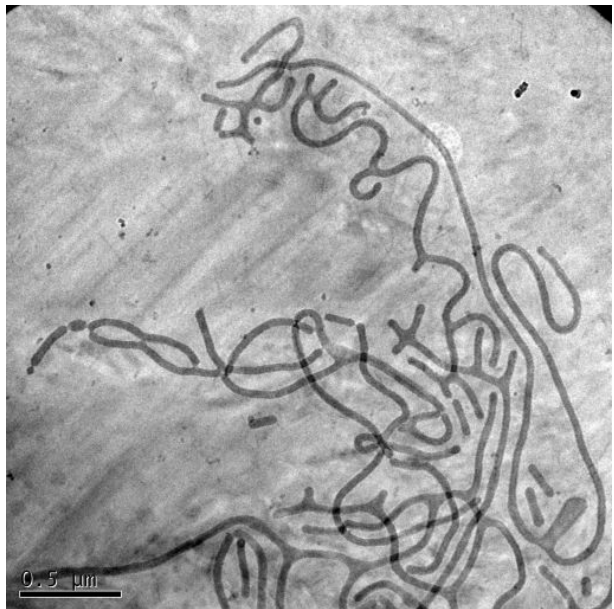
4.21.a) Stäbchen, kugelförmige Mizellen



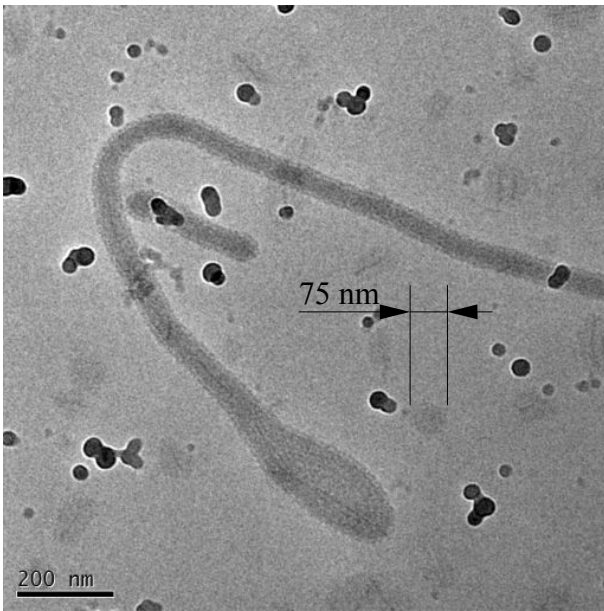
4.21.b) fadenförmige Mizellen mit Abzweigungen



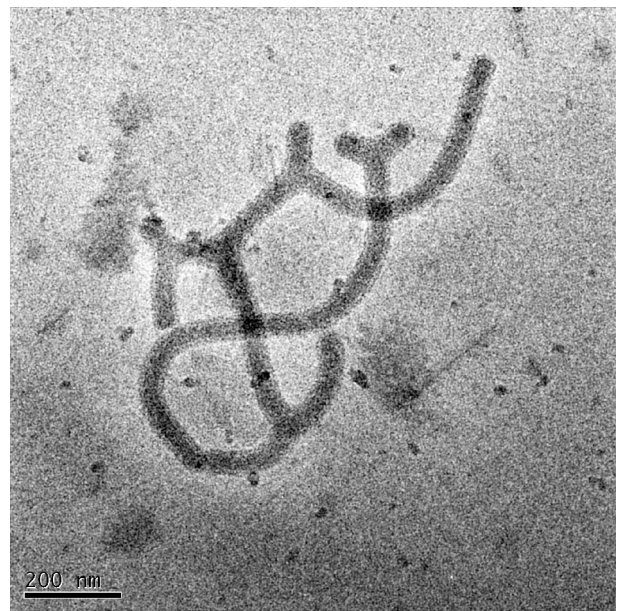
4.21.c) Stäbchen, fadenförmige und kugelförmige Mizellen



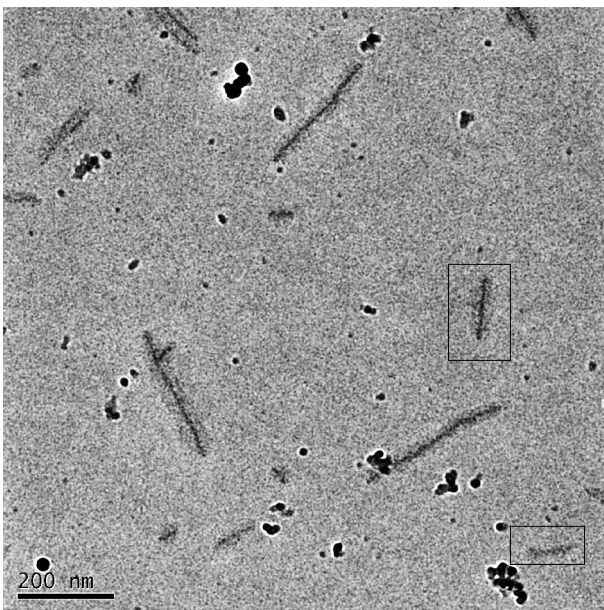
4.21.d) fadenförmige Mizellen mit Abzweigungen



4.21.e) kugelförmige Mizellen, Stäbchen, lange fadenförmige Mizellen



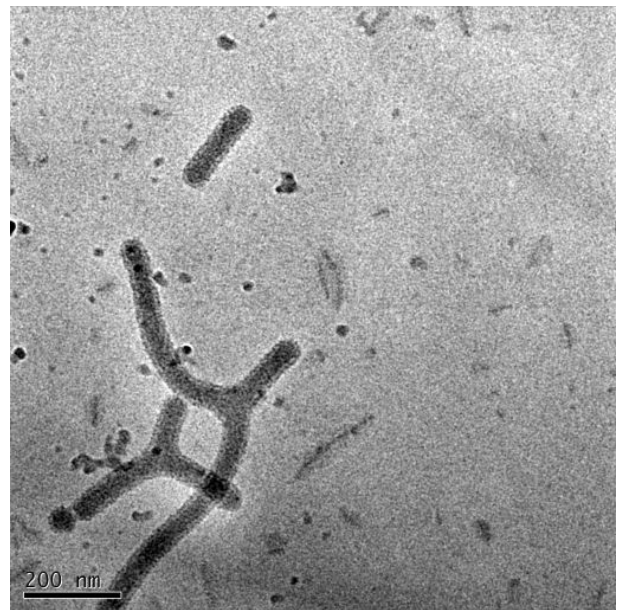
4.21.f) fadenförmige Mizellen mit Abzweigungen



4.21.g) Stäbchen mit einem erkennbaren Innen-

Bzw. Außenteil

Abbildung 4.21- Kryo-TEM Aufnahmen einer 0,5% igen Lösung von $PnBA_{100}-PAA_{150}$ mit $\alpha=0$
Kugelförmige Mizellen, Stäbchen und fadenförmige Mizellen sind auf den Aufnahmen erkennbar

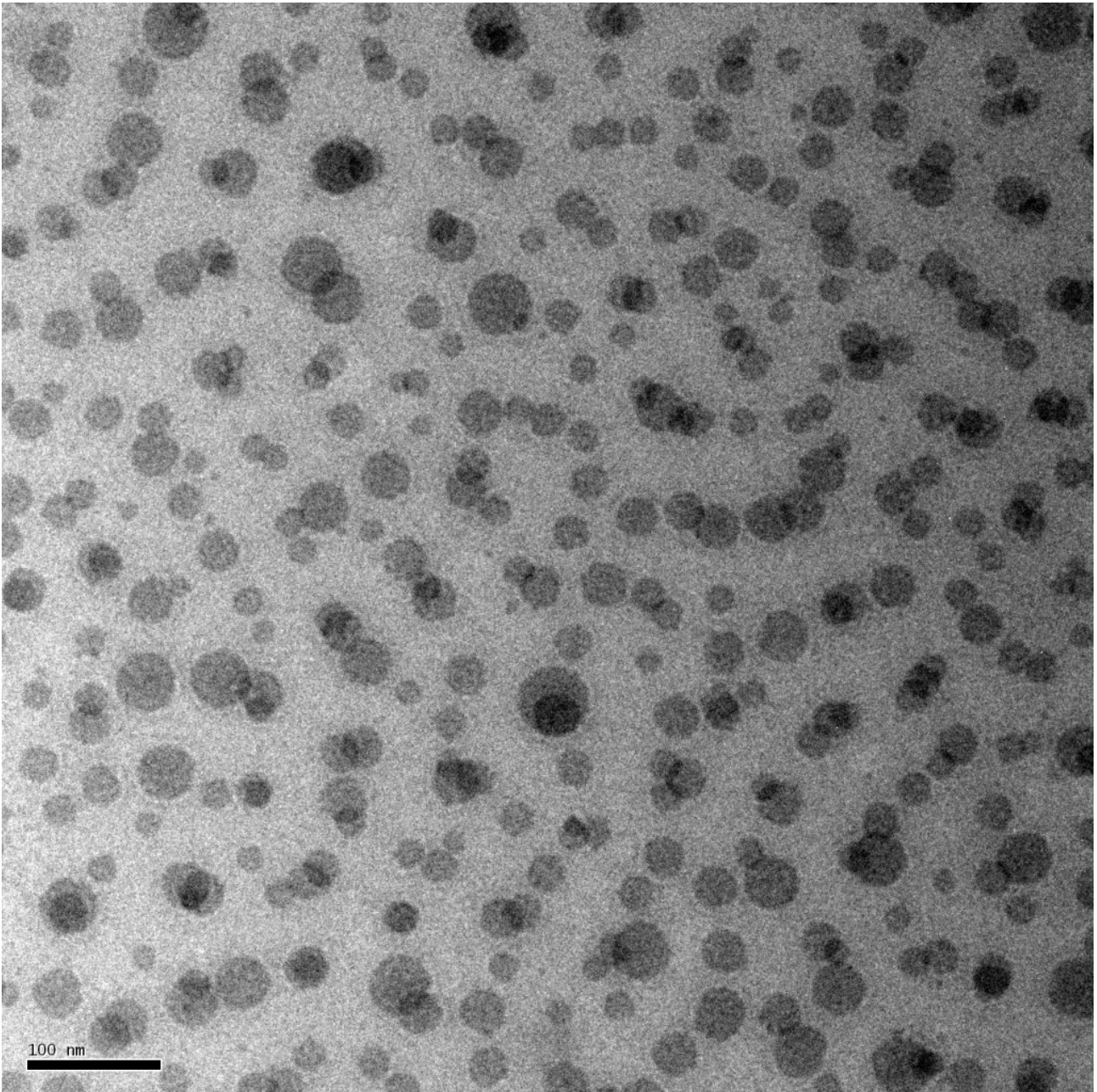


4.21.h) Stäbchen und fadenförmige Mizellen mit

Abzweigungen

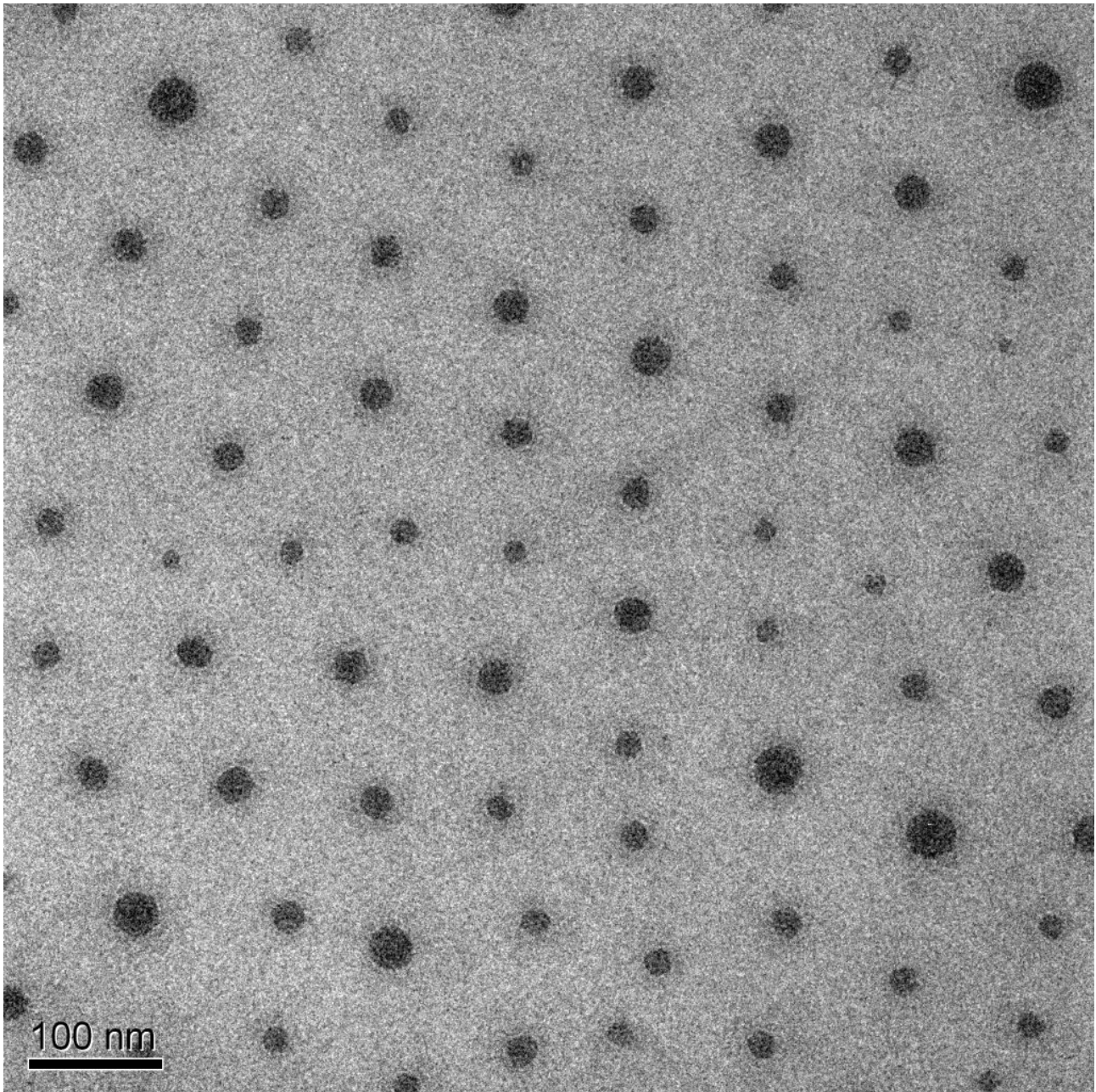
Mit der Neutralisation der Acrylsäuregruppe ändert sich die Morphologie und die Vielfältigkeit der Strukturen. Kryo-TEM Aufnahmen der Lösungen mit 0,5%, 1% Polymerkonzentration und α -Werten zwischen 0,25-1 sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Auf den Aufnahmen sind ausschließlich kugelförmige Mizellen erkennbar, welche eine hohe Polydispersität haben.

Bei Aufnahme α überlappen sich Mizellen aufgrund einer hohen Filmdicke. Dies zeigt sich sehr



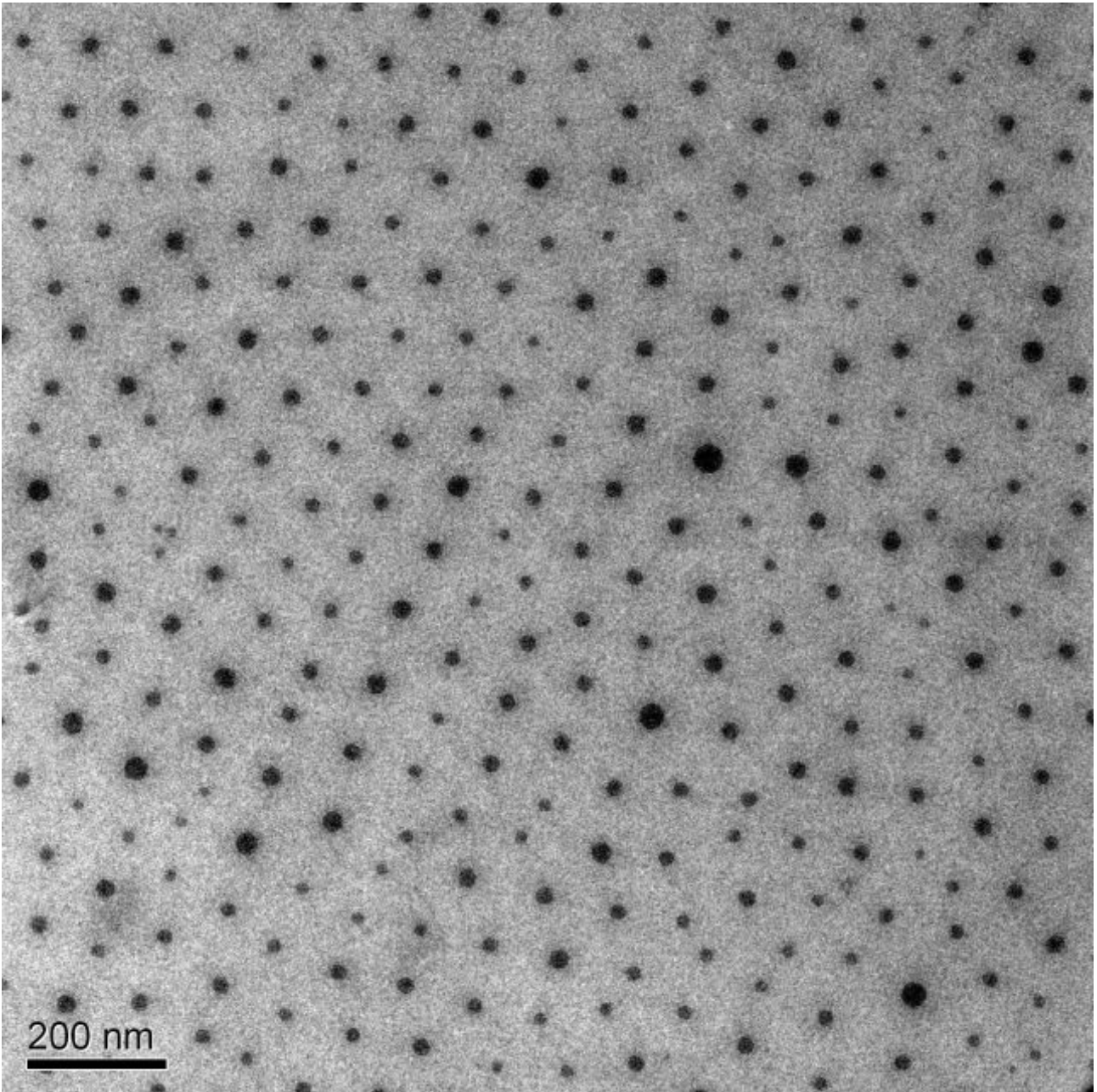
4.22.a) 1% Polymerkonzentration, $\alpha=0,25$ Die kugelförmigen Mizellen bilden eine Perlenkette. Die Mizellen haben unterschiedlichen Durchmesser (20-50 nm)

wahrscheinlich nur in der Projektion und findet in der Volumenphase nicht Statt. Die Mizellen haben einen Durchmesser von 20-50 nm (nur den Kern ist auf der Aufnahme ersichtlich und die Polyelektrolytkette ist nicht erkennbar.) und es sieht so aus, als ob sich immer mehrere Mizellen aneinander reihen und eine Struktur gleich einer Perlenkette bilden. (Nur wenige Mizellen mit einem Durchmesser von ca. 50 nm, d.h. mit ganz gestrecktem Kernblock sind ersichtlich und die Mehrheit die Mizellen haben einen kleineren Durchmesser)



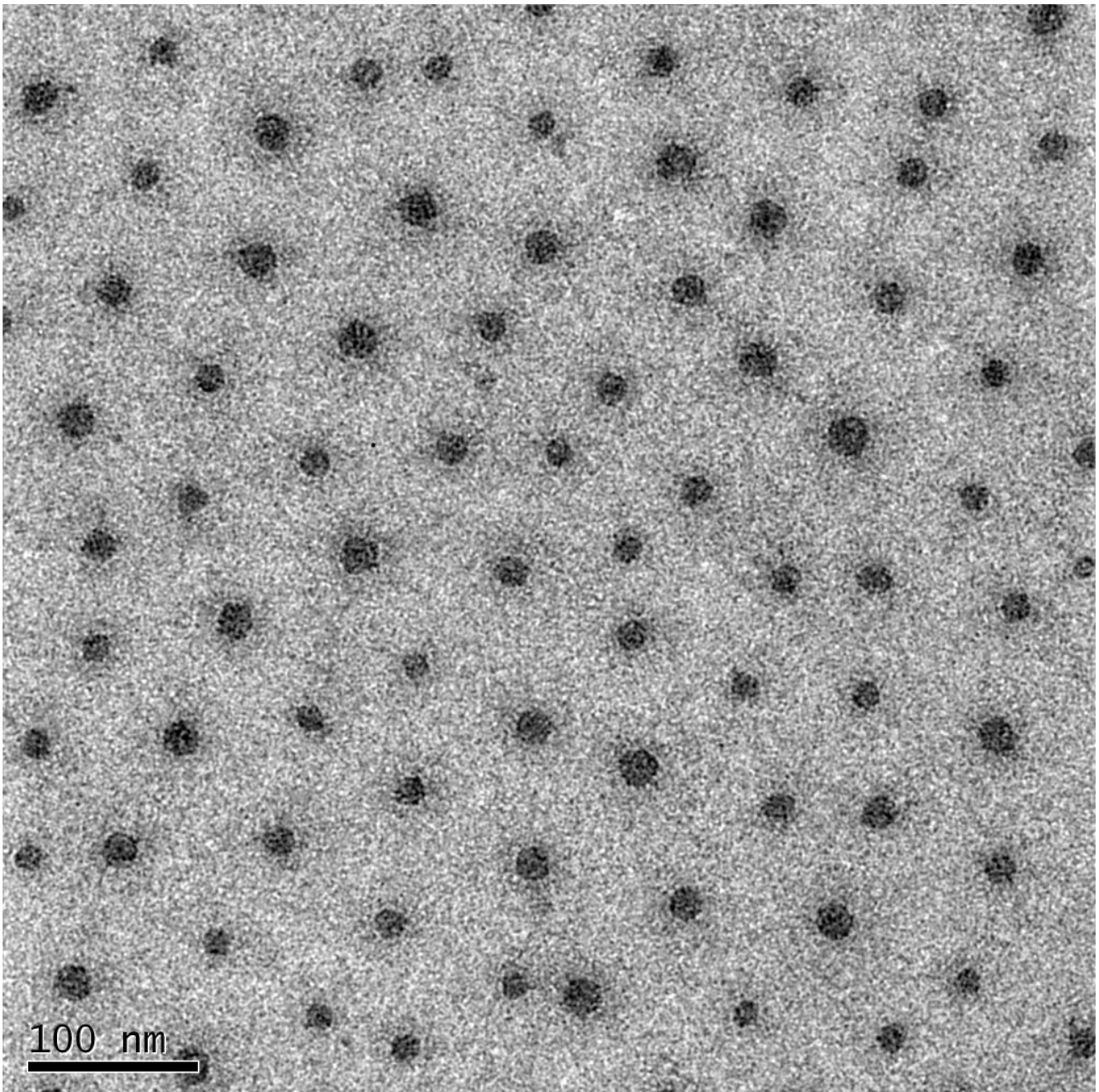
4.22.b) 0,5% PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, $\alpha=0,4$ Kugelförmige Mizellen sind hochgeordnet verteilt

Kryo-TEM Aufnahme einer 0,5 % igen Polymerlösung mit $\alpha=0,4$ ist in Abbildung 4.22.b dargestellt. Für diesen α -Wert ist die Viskosität in der Nähe des maximalen Wertes. Hier sind auch nur kugelförmige, polydisperse Mizellen mit einem Durchmesser von 15-40 nm erkennbar, welche hochgeordnet in der Phase verteilt sind. Der Abstand zwischen den Teilchen ist im Vergleich zu Aufnahme a größer. Für α - Wert=0,5, (Abbildung c) sind wieder polydisperse Mizellen mit einer ziemlich gleichmäßigen Verteilung erkennbar. Für diese Probe erreicht die Nullscherviskosität den maximalen Wert. Auf der Aufnahme d (α - Wert=1), sind wieder kugelförmige Mizellen mit einer gleichmäßigen Verteilung in der Phase zu erkennen. Die Mizellen sind immer noch polydispers.



4.22.c) 0,5% PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, $\alpha=0,5$ polydisperse, kugelförmige Mizellen sind gleichmäßig in der Phase verteilt.

Diese Aufnahme ist Aufnahme b sehr ähnlich und obwohl die Nullscherviskosität von α - Wert=0,4 bis α - Wert=1 sich ca. 20 Fach erniedrigt hat, ist dieser Unterschied nicht auf den Kryo-TEM Aufnahmen zu erkennen.



d) 0,5% PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, $\alpha=1$ Die Teilchenverteilung ist nicht so gleichmäßig wie auf der Aufnahme 4.22.c

Abbildung 4.22- Kryo-TEM Aufnahmen einer Lösung von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ mit: a) 1,0 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,25$, b) 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,4$, c) 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$, d) 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=1$.

Mit der Zugabe von Salz bricht die Viskosität sofort zusammen und man erwartet auch einen Verlust der hohen Ordnung. Eine Aufnahme einer Probe mit 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$ nach der Zugabe von nur 2,5 mM NaCl ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Teilchengröße und Morphologie bleiben nach der Zugabe des Salzes wie vorher, es ist aber keine Ordnung und gleichmäßige Verteilung erkennbar.

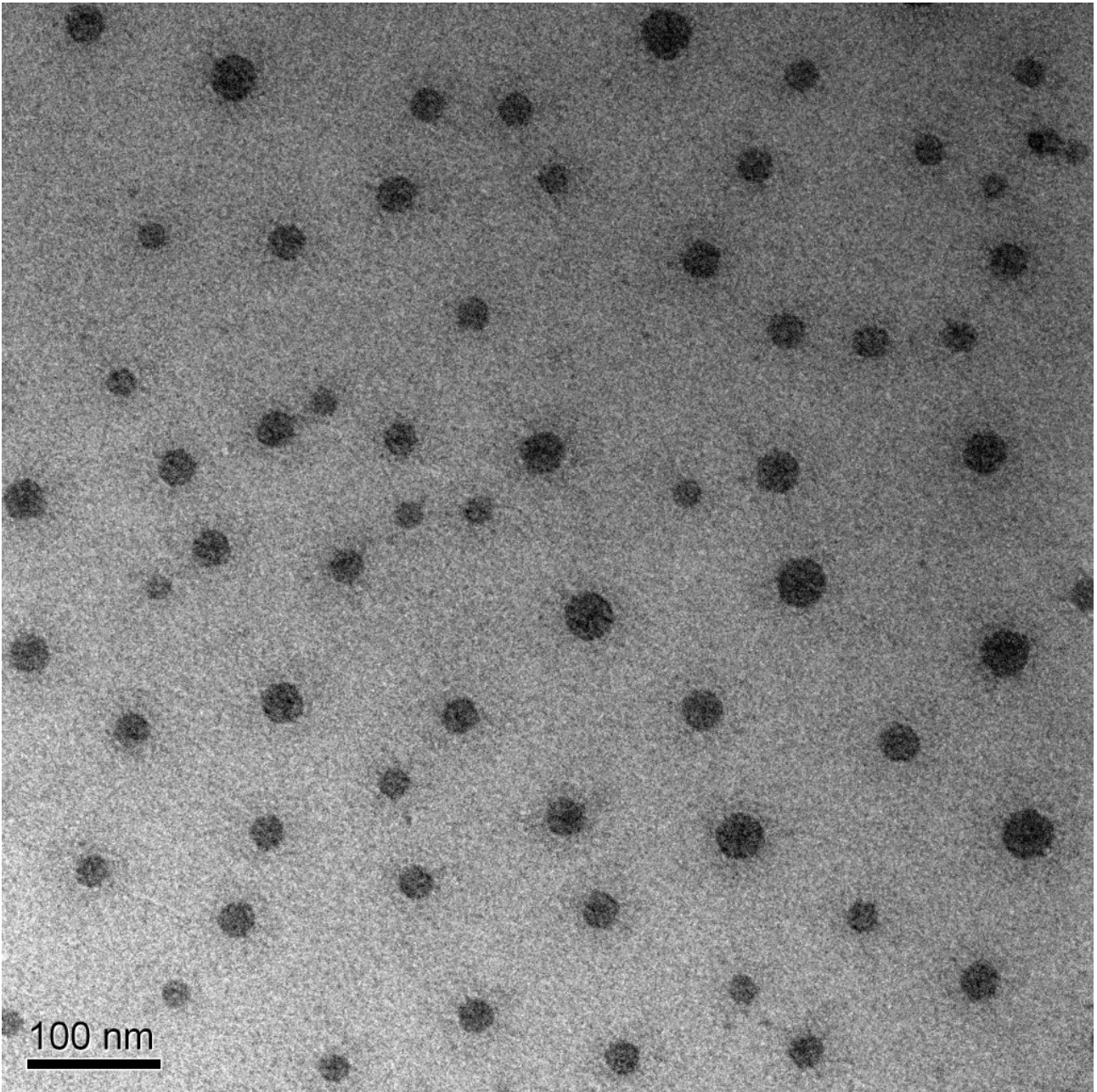


Abbildung 4.23- Kryo-TEM Aufnahmen einer Lösung von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ mit 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$, 2,5 mM NaCl. Die kugelförmigen Mizellen sind unregelmäßig verteilt

4.2.1.6. Dynamische Lichtstreuung

Für die Lichtstremessungen war die Konzentrationsauswahl wegen der Viskosität begrenzt. Für die gewählte Polymerkonzentration, 0,2 %, war die Streuintensität sehr niedrig. Die Auftragung der Intensität als Funktion des hydrodynamischen Durchmessers in halblogarithmischer Skalierung für α -Werte zwischen 0,25-1,25 ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Probe war im gesamten Bereich polydispers. Die Teilchengrößenverteilung ist bimodal. Zwei Teilchengruppen sind auf dem Diagramm erkennbar. Die größeren Teilchen können auf Mizellen, welche auf den mikroskopischen Aufnahmen auch erkennbar sind, schließen lassen. Die kleineren Teilchen sind auf den mikroskopischen Aufnahmen nicht erkennbar. Für $\alpha=1,25$ ist nur eine sehr breite Verteilung erkennbar. Die Gesamtergebnisse sind durch die Wechselwirkungen zwischen Teilchen, welche die Relaxation und dadurch die berechnete Diffusionskonstante beeinflussen und wegen der sehr niedrigen Streuintensität nicht zuverlässig. Zugabe von Salz erhöht die Streuintensität, erniedrigt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und erzielt zuverlässige und vernünftige Werte, beeinflusst jedoch die Polyelektrolytkette und die Dicke der elektrostatischen Doppelschicht. Die Größenverteilung für die selben Proben mit 10 mM Salzkonzentration ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

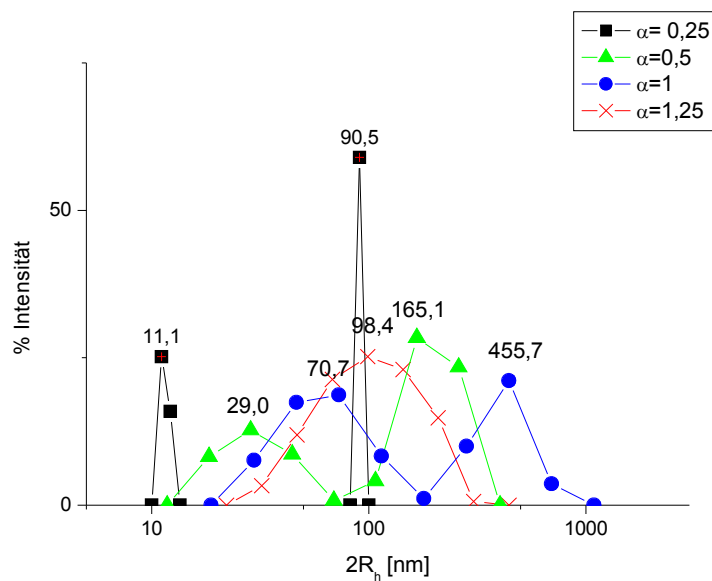


Abbildung 4.24- Teilchengrößenverteilung für eine 0,2 % ige Polymerlösung mit unterschiedlichen α -Werten

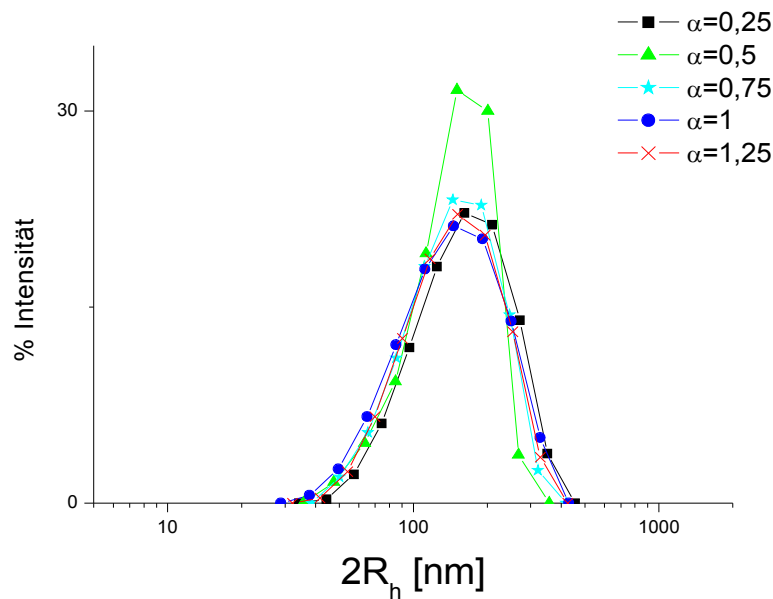


Abbildung 4.25- Teilchengrößenverteilung für eine 0,2 % ige Polymerlösung + 10 mM NaCl mit unterschiedlichen α -Werten

Der sogenannte Polyelektrolyteffekt ist eine Erklärung für die seltsamen Ergebnisse[38]. Bei niedrigeren Salzkonzentrationen (in unserem Fall auch kleineren α -Werten) ist die Streukurve und der daraus berechnete hydrodynamische Radius von intermizellaren Wechselwirkungen beeinflusst. Mit der Zugabe von Salz (oder $\alpha > 1$), sind die Gegenionen abgeschirmt und das Streudiagramm und die daraus berechnete Diffusionskonstante sind nur von einzelnen Aggregaten abhängig.

Nach der Zugabe von Salz ist eine monomodale Verteilung erkennbar. Die Teilchen sind für alle Proben fast gleichmässig verteilt. Die Polydispersität ist hoch, mit der durchschnittlichen Größe von $R_h \sim 75$ nm. Dieser Unterschied ist nicht auf den mikroskopischen Aufnahmen, welche nur den Kern der Mizelle darstellen, erkennbar. Die Zugabe des Salzes verursacht ausschliesslich Änderungen der Polyelektrolytkette, d.h der Schale der Mizelle sowie der elektostatischen Doppelschicht. (Die Änderungen des α -Wertes oder die Zugabe von Salz ändert die Polymerdichte in der Schale und dadurch die Aggregationszahl. Die Größe des Kerns bleibt aber trotzdem ziemlich konstant und wird nicht beeinflusst [38,83].

4.2.1.7. SANS-Messungen

In Abbildung 4.26 ist die Auftragung der Streuintensität als Funktion des Streuvektors "q" für eine 1% ige Lösung von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ mit unterschiedlichen α -Werten dargestellt.

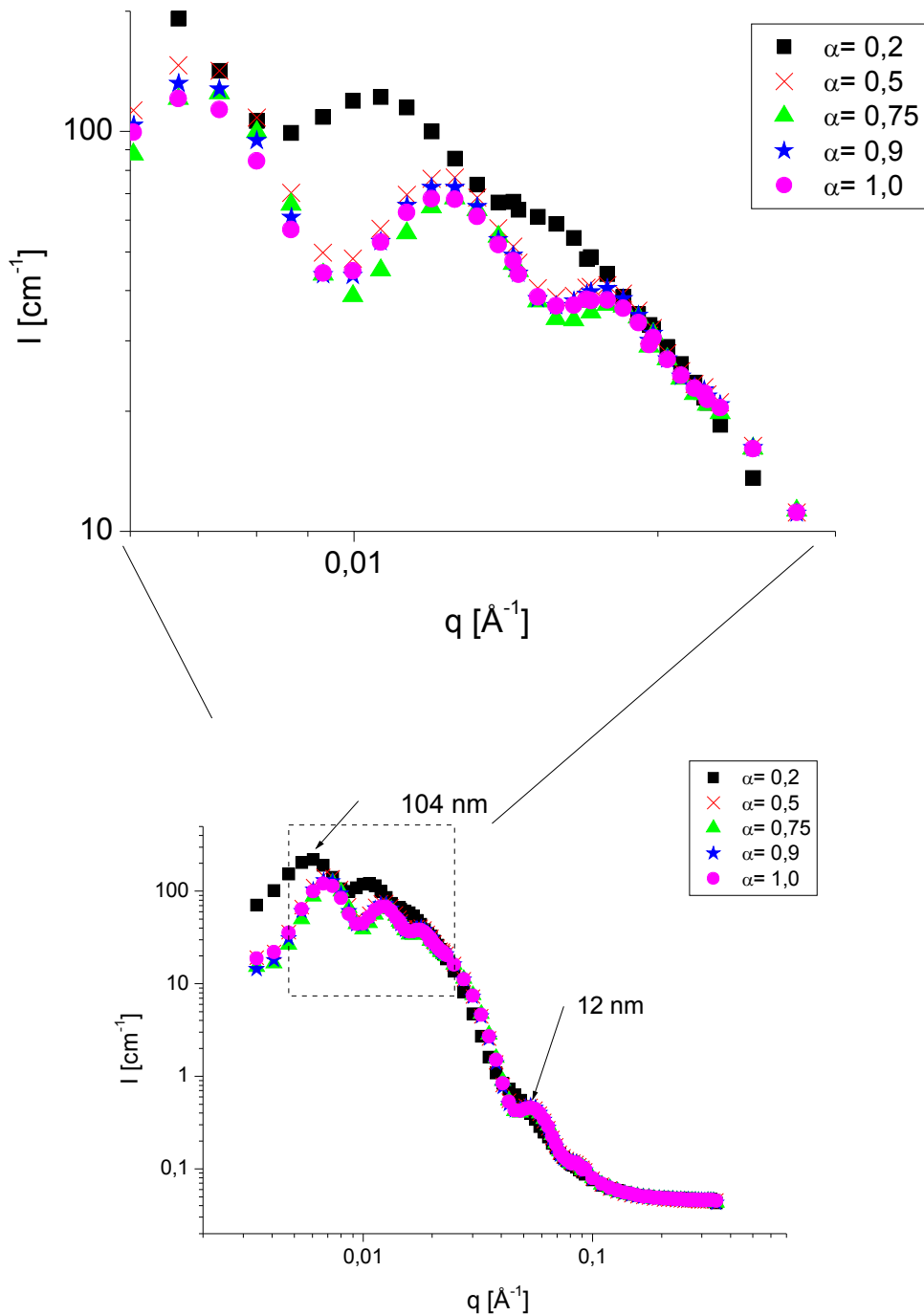


Abbildung 4.26- SANS-Messung an einer 1 % igen Polymerlösung mit unterschiedlichen α -Werten

Aus dem Streudiagramm (Maximum für $\alpha=0,2$ bei ca. $q=0,006$), ergibt sich nach der Gleichung:

$$d = 2\pi/q_{\max} \quad (4.2)$$

ein mittlerer Abstand zwischen Aggregaten, "d", von ca. 104 nm. Mit dem zunehmenden α -Wert verschiebt sich der maximale Wert ganz leicht zu einem höheren q-Wert d.h. einem kürzeren Abstand zwischen den Teilchen und bei α -Werten zwischen 0,5-1 bleibt er konstant. Die Intensität nimmt aber mit zunehmendem α -Wert etwa 30 % ab. Der Peak bei ca. 0,05 \AA^{-1} wird von den Wechselwirkungen in dem Kern verursacht [16,38] und ergibt einen Kernradius von 12 nm.

Die Streukurve für die Polymerlösungen mit 100 mM NaCl ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Berret et al [16], nach der Zugabe von Salz oder mit dem zunehmenden α -Wert sind keine Änderungen in der Streuintensität erkennbar. Nach der Zugabe von Salz verschwindet der Peak bei kleineren q-Werten (der auf den mizellaren Abstand bezogen wurde) und der Peak bei 0,05 \AA^{-1} bleibt ohne Änderung in der Intensität und Vektorlänge. In einer einfachen Überlegung, kann man zusammenfassen, daß die Zugabe von Salz nur die Schale, den mizellaren Abstand und die Ordnung zwischen den Teilchen beeinflusst und keine Wirkung hat auf den Kern der Mizelle.

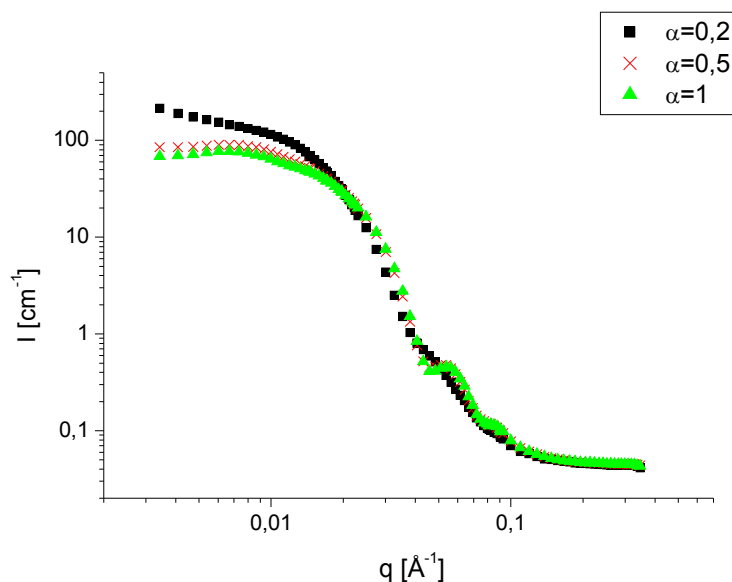


Abbildung 4.27- SANS-Messung an einer 1 % igen Polymerlösung mit unterschiedlichen α -Werten und 10 mM NaCl

4.2.2. Berechnung der mizellaren Größen

Die mizellaren Größen wurden für eine Polymerkonzentration von 1% und mit einem durchschnittlichen Teilchenabstand von 104 nm (aus Neutronenstreuung) berechnet (für monodisperse, kugelförmige Aggregate).

In einer einfachen Überlegung läßt sich aus "d", dem Abstand zwischen den Teilchen eine Teilchenkonzentration, d.h. Anzahl der Aggregate pro Volumen berechnen:

$$\hat{C} = \frac{1}{d^3} \text{ Aggregate/nm}^3 \quad (4.3)$$

für eine Polymerkonzentration von 1 % und ein Molekulargewicht von 23600, läßt sich eine Konzentration C, von Polymerketten pro Volumen berechnen. Dividiert man Polymerkonzentration mit Teilchenkonzentration, ergibt sich die Anzahl der Polymerketten pro Aggregat, die sogenannte Aggregationszahl:

$$Z = \frac{C}{\hat{C}} \frac{\text{Polymerkette/nm}^3}{\text{Teilchen/nm}^3} = 296 \text{ Polymerkette/Aggregat} \quad (4.4)$$

Das Kernvolumen und dadurch der Kernradius wird aus der Gleichung:

$$V_{\text{Kern}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{Kern}}^3 = Z V_{\text{PBA}} = Z \cdot \frac{MW_{\text{Kern}}}{\rho_{\text{PBA}}} \quad (4.5)$$

mit Z für die Aggregationszahl aus der Gleichung 4.4, MW_{Kern} für das Molekulargewicht des Kernblocks ($100 \cdot MW_{\text{BA}}$), und ρ_{PBA} für die Dichte des Kernblocks (ca. 0,9 Kg/lit), berechnet.

Aus der Gleichung 4.5 ergibt sich ein Radius von 11,9 nm für den Kern. Dieser Wert ist in etwa die Hälfte der Länge eines gestreckten hydrophoben Blocks, d.h. der hydrophobe Block im Kern der Mizelle ist gefaltet / zusammen geknäult.

Die Fläche des Kerns und dadurch den Kopfgruppenplatzbedarf an der Kern-Schale-Grenzfläche (grafting distance) bekommt man aus der Gleichung:

$$4 \pi R_{\text{Kern}}^2 = Z * b^2 \quad (4.6)$$

$b^2 = 6 \text{ nm}^2$. Diese Fläche ist mehr als 10 fach höher als der Wert, welcher aus der Oberflächenspannungsmessung berechnet wurde und ist mehr realistisch für ein Blockcopolymer als

der erste Wert.

Ersetzt man in der Gleichung 4.6 R_{kern} mit $R_{\text{kern}}+D_{\text{Schale}}$ lässt sich ein Kopfgruppenplatzbedarf von ca. 102 nm^2 an der Schale berechnen.

Die Dicke der Schale(für eine ganz gestreckte Polyacrylat-Kette) wurde aus der Gleichung 4.1 ca. 38 nm berechnet. Dies ergibt einen Durchmesser von ca. 99 nm für die Mizelle. Der Volumenbruch der Mizelle in einer 1% igen Lösung wird durch:

$$\phi = \frac{V_{\text{Mizelle}}}{V_{\text{Gesamt}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(R_{\text{Kern}} + D_{\text{Schale}})^3}{d^3} \quad (4.7)$$

berechnet. Aus der Gleichung ergibt sich ein Volumenbruch von ca. $46,3 \%$.

Die mizellaren Größen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2- Mizellaren Größen für eine Blockcopolymer-Lösung mit 1% Konzentration

d (Abstand zwischen Teilchen)	104 nm	aus der SANS-Messung
Z (Aggregationszahl)	296	aus Gleichung 4.4
R_{Kern} (Kernradius)	11,9 nm	aus Gleichung 4.5
D_{Schale} (Dicke der schale)	38 nm	aus Gleichung 4.1
b^2 (Kopfgruppenplatzbedarf an der Kern-Schale-Grenzfläche)	6 nm^2	aus Gleichung 4.6
a^2 (Kopfgruppenplatzbedarf an der Schale)	102 nm^2	aus Gleichung 4.6
D_{Mizelle} (Durchmesser der Mizelle)	99 nm	$(R_{\text{Kern}}+D_{\text{Schale}})*2$
Φ (Volumenbruch der Mizelle)	46,3 %	aus Gleichung 4.7

Vergleicht man den Durchmesser der Mizelle mit dem durchschnittlichen Abstand zwischen den Teilchen, kommt man zu einer ziemlich dichten Packung der Teilchen. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 4.28 dargestellt.

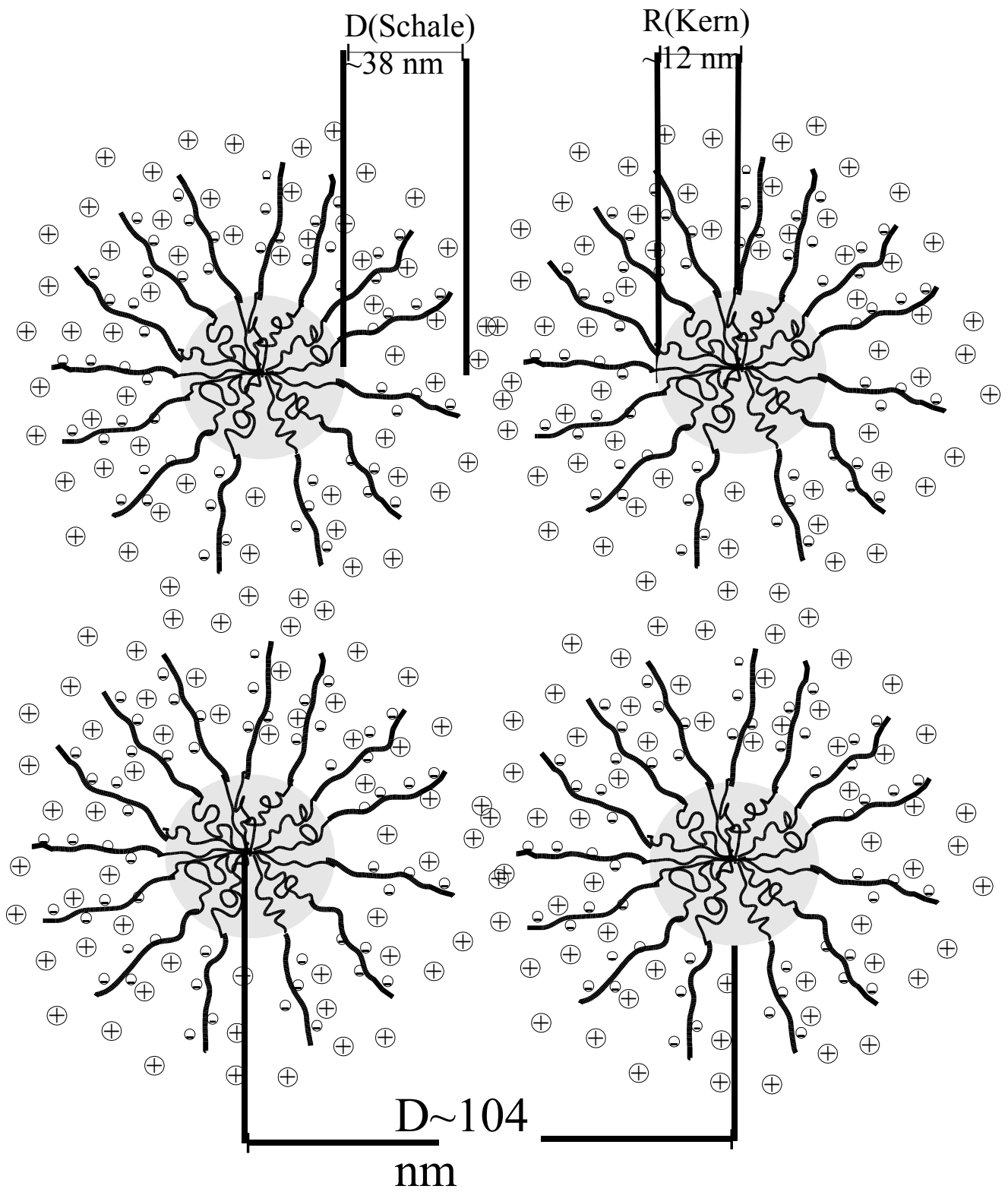


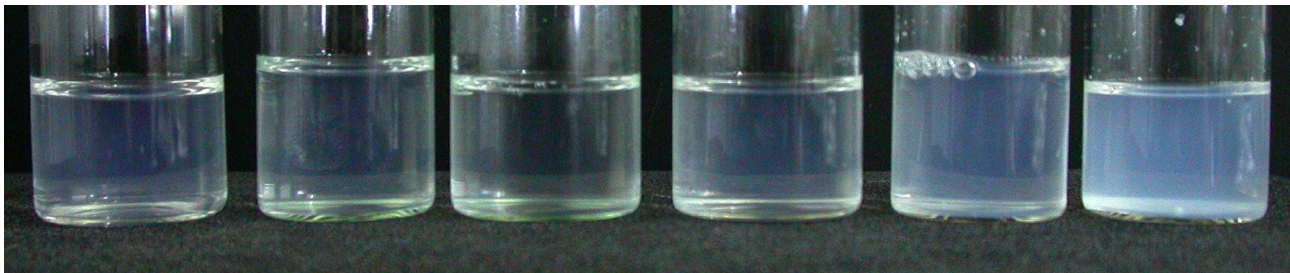
Abbildung-4.28-Schematische Darstellung mizellarer Packung für Blockcopolymer-Mizellen

4.2.3. Wechselwirkung mit Kohlenwasserstoff- Tensiden

4.2.3.1. Mit dem kationischen Tensid Tetradecyl N,N,N-Trimethylammoniumbromid

Um die Wechselwirkungen zwischen dem Blockcopolymer und dem kationischen Tensid TTABr zu beobachten wurden Proben mit einer konstanten Polymerkonzentration und variablem α -Wert und Tensidkonzentration eingesetzt. In Abbildung 4.29 ist Aufnahme einer Serie mit Polymerkonzentration 0,5 %, $\alpha=0,5$ und unterschiedlicher Tensidkonzentration dargestellt.

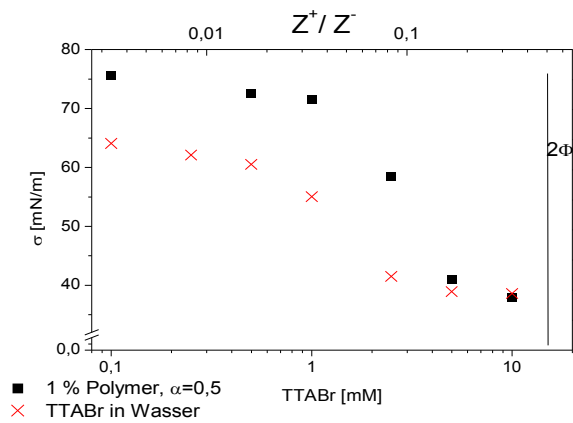
Die ursprüngliche Polymerlösung ist klar und bei $\alpha=0,5$ zeigt sie eine hohe Viskosität. Mit der Zugabe von Tensid streut die Lösung und die Viskosität nimmt ab. Ab einer bestimmten Konzentration, welche abhängig von der Aufladung ist (d.h. α -Wert), wird die Lösung trüb und die Flocken der Mischaggregate trennen sich aus der Lösung. Die Phasentrennung passiert vor der Neutralisation der Aufladung an Polysäuregruppen, d.h. $Z^+/Z < 1$. Zugabe des Salzes und Abschirmen der Ladung kann die Phasentrennung nicht verhindern.



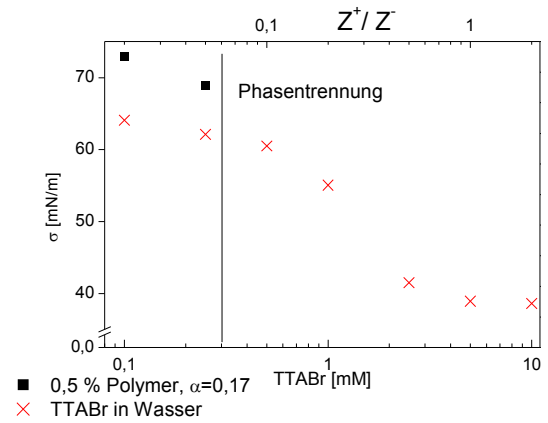
0,25 mM TTABr 1,00 mM TTABr 2,50 mM TTABr 5,00 mM TTABr 6,00 mM TTABr 7,50 mM TTABr

Abbildung 4.29- Aufnahme einer Serie von Proben mit 0,5 % PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, $\alpha=0,5$, +TTABr, ab 7,5 mM TTABr trennen sich die Flocken aus der Lösung

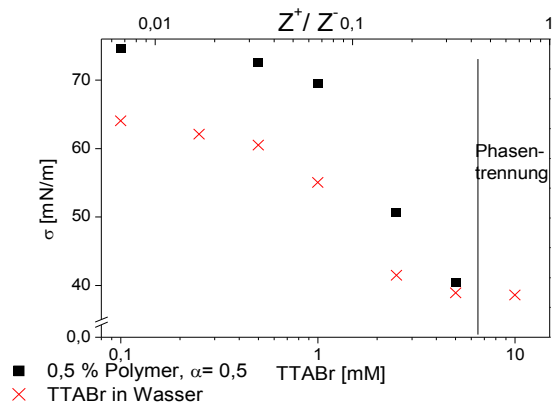
Die Auftragung der Oberflächenspannung der Polymer-Tensid-Mischungen als Funktion der Tensidkonzentration, bzw. dem Ladungsverhältnis ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Für jedes Diagramm ist die Oberflächenspannung des reinen Tensids in Wasser dargestellt und die Phasentrennungskonzentration ist markiert. Die Oberflächenspannung bleibt nach Zugabe des Tensids zunächst konstant (für das neutralisierte Blockcopolymer ist die Oberflächenspannung wie bei reinem Wasser, ca. 72 mN/m) und erst ab ca. 3 mM Tensidkonzentration erniedrigt sich die Oberflächenspannung. Bei den Proben a, c, d erniedrigt sich die Oberflächenspannung der Mischung bis die zwei Kurven (die der Polymer-Tensid-Mischung und die des Tensids ohne Polymer) sich überlappen. Bei der Probe b, trennt sich die Lösung in zwei Phasen bevor sich die zwei Kurven überlappen.



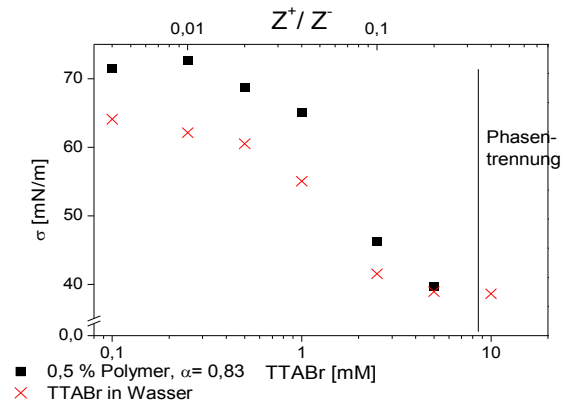
a)



b)



c)



d)

Abbildung 4.30- Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration für Polymer-Tensid Mischungen, a) 1 % Polymer, $\alpha=0,5$, b) 0,5 % Polymer, $\alpha=0,17$, c) 0,5 % Polymer, $\alpha=0,5$, d) 0,5 % Polymer, $\alpha=0,83$

In Abbildung 4.31 ist die Auftragung der Oberflächenspannung der Polymer-Tensid-Mischung für 0,5 % Polymerkonzentration und $\alpha=0,5$, mit und ohne Salz dargestellt. Bei der Lösung mit NaCl erniedrigt sich die Oberflächenspannung für die jeweiligen Konzentrationen mehr als für die salzfreie Lösung. Bei der Lösung mit dem Salz tritt die Phasentrennung bei höheren Tensidkonzentrationen auf als bei der salzfreien Lösung.

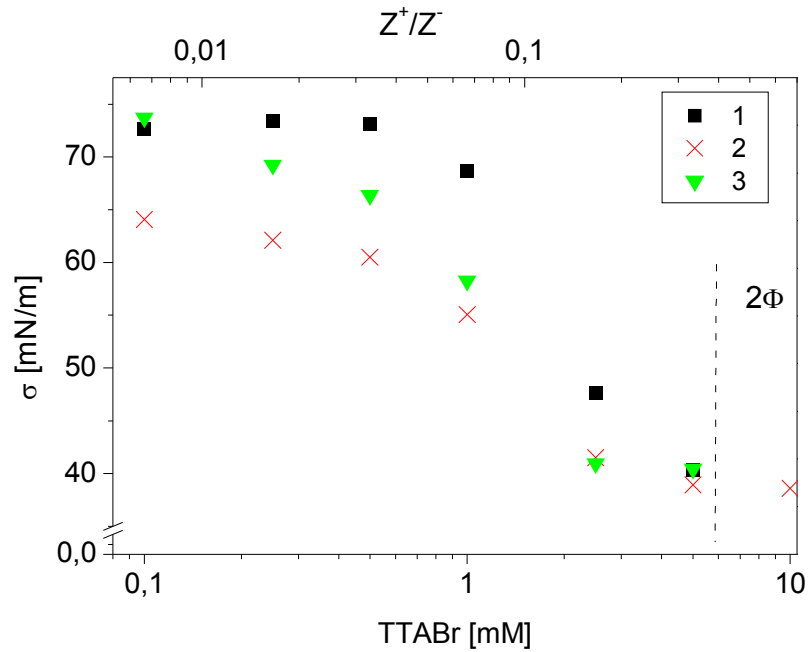


Abbildung 4.31- Auftragung der Oberflächenspannung für Polymer-Tensid Mischung mit und ohne Salz. 1-0,5 % Polymer, $\alpha=0,5$; 2-TTABr in Wasser ohne Polymer 3- 0,5 % Polymer, $\alpha=0,5 + 10 \text{ mM NaCl}$;

Die Auftragung der Nullscherviskosität für eine 0,5 % ige Polymerlösung mit $\alpha=0,5$ als Funktion der Tensidkonzentration ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Mit der Zugabe des Tensids bricht das Gel

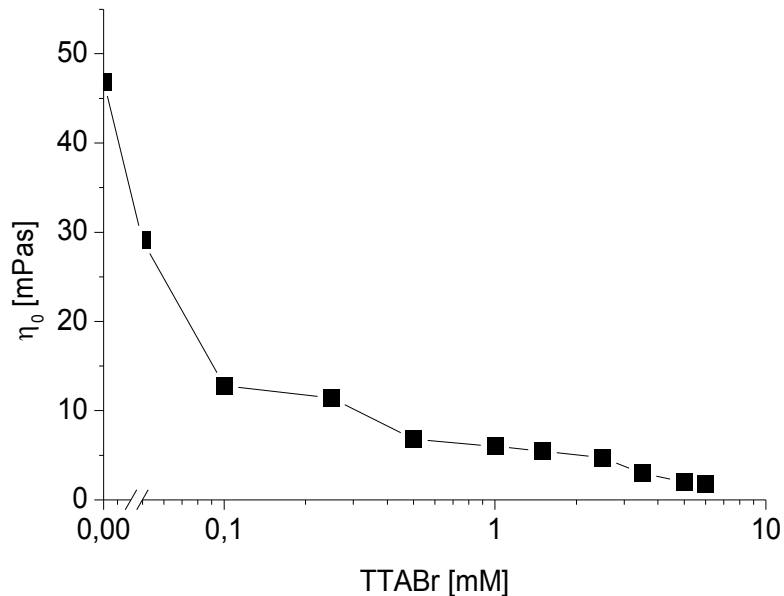
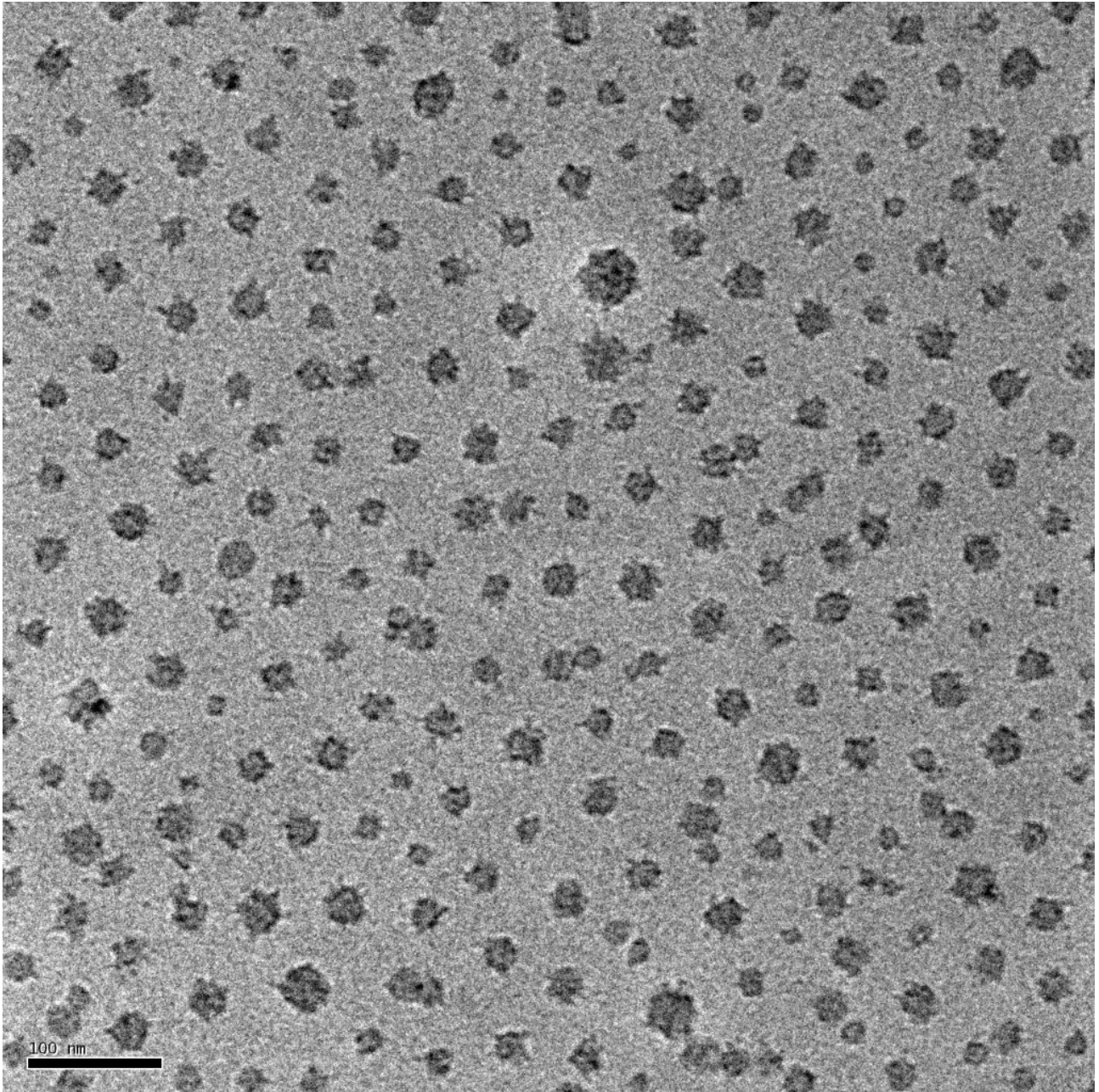


Abbildung 4.32- Auftragung der Nullscherviskosität für eine 0,5 % ige Polymerlösung mit $\alpha=0,5$ als Funktion der Tensidkonzentration

sofort zusammen (ab 0,1 mM Tensid) und die Viskosität nimmt ab.



*Abbildung 4.33- Kryo-TEM Aufnahme einer Lösung von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, (1%), $\alpha=0,5$, + 15 mM TTABr
Die kugelförmigen Mizellen sind nicht ganz symmetrisch und haben Flecken an der Oberfläche*

In Abbildung 4.33 ist die Kryo-TEM Aufnahme einer Polymer-Tensid Mischung mit 1 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$, TTABr 15 mM dargestellt. Diese Mischung steht im Phasendiagramm kurz vor der Phasentrennung und im Oberflächenspannungsdiagramm am Überlappungspunkt, d.h. die Oberflächenspannung der Polymer-Tensid-Mischung hat den gleichen Wert wie das Tensid bei der cmc. Auf der Aufnahme ist ersichtlich, daß die Teilchen eine hohe Polydispersität haben, aber nicht mehr symmetrisch und kugelförmig sind. Der Kern der Mizelle ist mit anderen Teilchen bedeckt. Diese dekorativen Teilchen an der Oberfläche des Kerns sind wahrscheinlich Tensidmizellen,

welche mit Polyelektrolytketten umgeben sind.

Phasentrennung und Bildung der nicht löslichen Komplexe wurde oft für die Polyelektrolyten und ionischen Tenside mit dem Gegenion berichtet[52,84-88]. Die Wechselwirkung wird durch einen Ionenaustausch-Mechanismus kontrolliert[85]. Bei kleineren α -Werten und durch hydrophobe Wechselwirkungen bilden der Polyelektrolyt und das Tensid Aggregate, deren Kern aus dem unlöslichen Komplex zwischen Polyelektrolyt-Tensid besteht und der Rest der Polyelektrolyt-Kette bildet die Schale. Bei höheren α -Werten dominieren die elektrostatischen Wechselwirkungen und die Aggregate ordnen sich durch Polyelektrolyt-Ketten in ein Netzwerk ein[86]. Für niedrige Polyelektrolyt-Konzentrationen tritt die Phasentrennung erst beim Äquivalentpunkt $[Z^+]/[Z^-]=1$ auf [52,87,88]. Für höhere Polyelektrolyt-Konzentrationen trennt sich der unlösliche Komplex bei der *cac* des Tensids und bevor der Äquivalentpunkt erzielt ist[52]. Zugabe von Salz verhindert die Phasentrennung[52,87].

Phasentrennung und die Bildung des sogenannten "Interpolyelectrolyte Complexes IPEC" wurde auch für Mischungen der amphiphilen Blockcopolyelektrolyten (Blockcopolymere mit einem hydrophoben Block und mit einem Polyelektrolyt-Block) mit Polyelektrolyten mit der Gegenladung, berichtet[8,7,90]. Diese bestehen aus einer Kern-Schale-Morphologie. Der Kern ist zwiebelähnlich und besteht aus zwei Schichten. Der hydrophobe Block, welcher von dem (Polyanion-Polykation-Komplex) umgeben ist, bildet die innere Schicht. Die Schale besteht aus dem Rest des Polyelektrolyt-Blocks (aus dem nicht neutralisierten Teil). Eine Phasentrennung tritt erst beim Äquivalentpunkt $[Z^+]/[Z^-]=1$ auf.

Wang et al haben über die Phasentrennung für Mischungen aus MAA-EA (Methacrylsäure-Ethylacrylat) und dem kationischen Tensid DTABr berichtet[18]. Für Blockcopolymere mit einem niedrigen MAA/EA-Verhältnis trennen sich die Flocken aus der Lösung mit der Zugabe von Tensid, für Blockcopolymere mit einem hohen MAA/EA-Verhältnis tritt keine Phasentrennung mit der Zugabe des Tensids auf und die Lösung bleibt auch bei höheren Tensidkonzentrationen einphasig.

In unserem Fall, wobei die Polyelektrolyt-Kette länger ist als der hydrophobe Block trennen sich die Flocken bei allen untersuchten α -Werten und Polymerkonzentrationen. Für alle untersuchten Kombinationen tritt Phasentrennung bei niedrigeren Tensidkonzentrationen auf, als die erforderliche Konzentration für die Erzielung eines Äquivalentpunktes $[Z^+]/[Z^-]=1$. Dies weist daraufhin, daß die Komplexbildung zwischen Polymer-Tensid kooperativ ist und daß die Tensid-

Moleküle sich nicht gleichmäßig zwischen Polymer-Aggregaten verteilen.

Die Mischaggregate bestehen wahrscheinlich aus einem Misch-Kern, dem hydrophoben Block, der von dem unlöslichen Komplex, Polyelektrolyt-Tensid, umgeben ist, und einer Schale die aus dem Rest der Polyelektrolyt-Kette besteht. Die ungleichmässige Verteilung des Tensids verursacht die ungleichmäßigen Ecken auf der Kryo-TEM Aufnahme.

4.2.3.2. Wechselwirkungen mit dem amphoterischen Tensid N-Tetradecyl-N,N-Dimethylaminoxid

Wechselwirkungen des Blockcopolymers $\text{pnBuA}_{100}\text{-pAA}_{150}$ mit C_{14}DMAO wurden für 0,5 % Polymerlösung mit unterschiedlichen α - Werten untersucht.

Abhängig vom α - Wert und der Tensidkonzentration sind die optischen Eigenschaften der Mischungen unterschiedlich. Aufnahmen einiger Proben sind in Abbildung 4.34 abgebildet.

Für $\alpha=0,1$, streut die ursprüngliche Lösung ohne Tensid. Mit der Zugabe von C_{14}DMAO nimmt die Streuintensität zu und die Lösung wird trüb. Ab 5 mM Tensidkonzentration trennen sich Flocken aus der Lösung. (Abbildung 4.34.a)

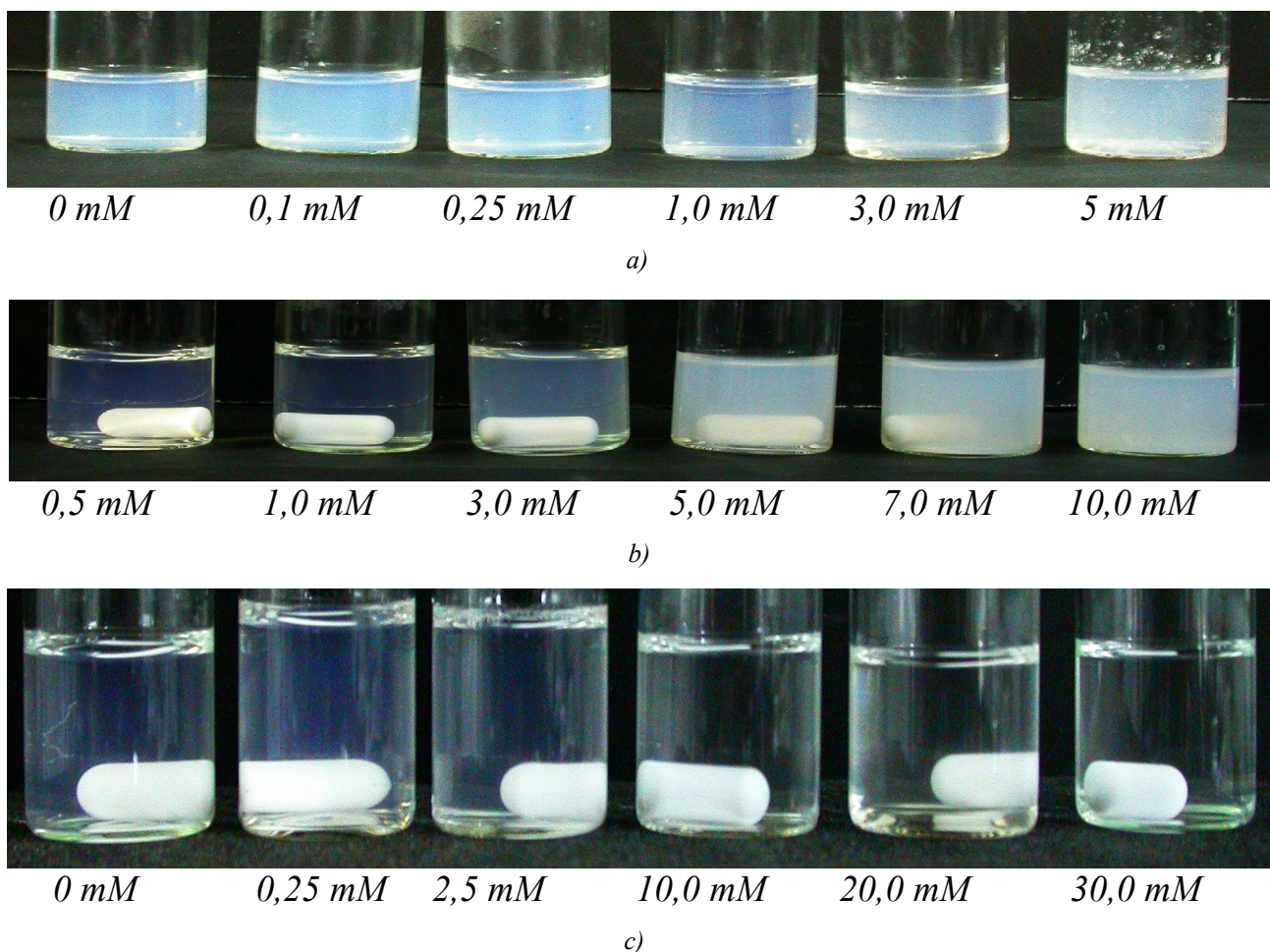


Abbildung 4.34- Aufnahme der Proben mit 0,5 % Polymerkonzentration + C_{14}DMAO , a) $\alpha=0,1$, b) $\alpha=0,25$, c) $\alpha=0,5$

Für $\alpha=0,25$ streuen die Proben ab 3 mM C_{14}DMAO und ab 10 mM Tensid trennen sich die Flocken

aus der Lösung. (Abbildung 4.34.b)

Für α -Werte von 0,5, 0,8 wird keine Trübung und Phasentrennung für den untersuchten Konzentrationsbereich beobachtet. Die Proben sind alle klar. Eine Aufnahme der Proben mit $\alpha=0,5$ ist in Abbildung 4.34.c dargestellt.

Eine Auftragung der Oberflächenspannung der Polymer-Tensid-Mischungen als Funktion der Tensidkonzentration ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Für jedes Diagramm ist die Oberflächenspannung des reinen Tensids in Wasser abgebildet und die Phasentrennungskonzentration ist markiert. Wir haben vorher gesehen, daß Polymerlösungen mit einem α -Wert >0 keine Oberflächenaktivität zeigen und der Oberflächenspannungswert ähnlich ist wie der von Wasser. Nach der Zugabe des Tensids bleibt die Oberflächenspannung zunächst hoch und erst ab ca. 1 mM

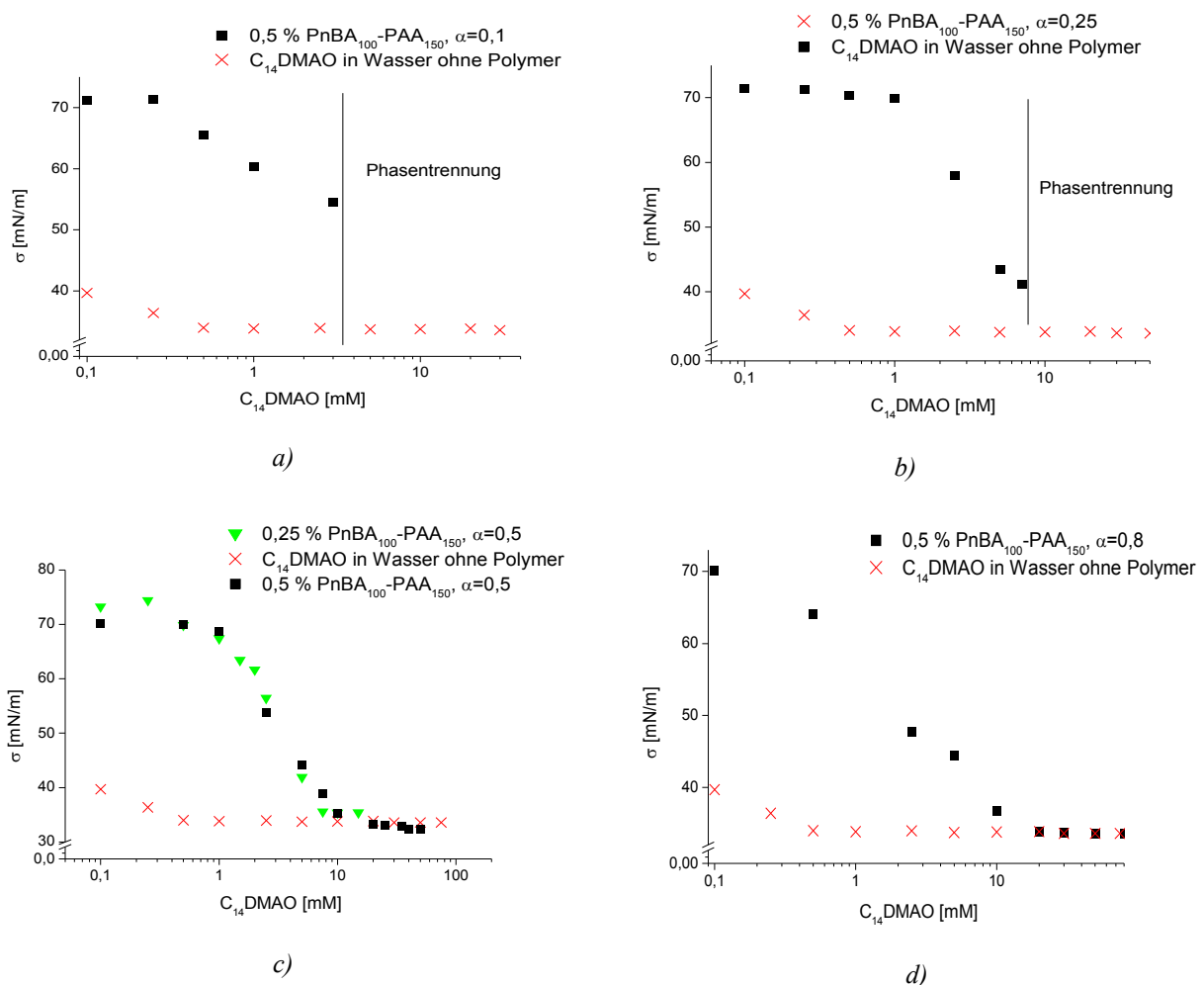


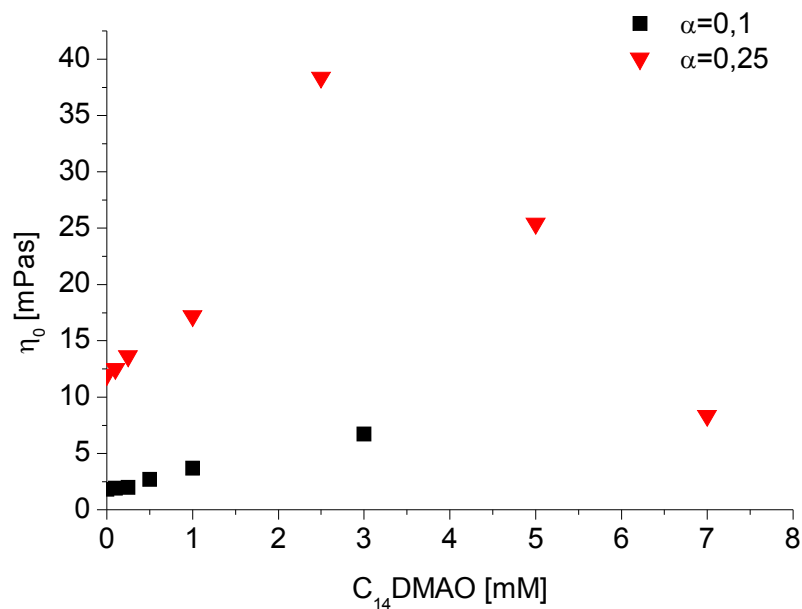
Abbildung 4.35- Auftragung der Oberflächenspannung für: a) 0,5 % Polymer, $\alpha=0,1$; b) 0,5 % Polymer $\alpha=0,25$; c) 0,25 %, 0,5 % Polymer, $\alpha=0,5$; d) 0,5 % Polymer, $\alpha=0,8$ als Funktion der Tensidkonzentration

Tensidkonzentration erniedrigt sie sich. Nur für Proben c, d konnte die Überlappung der zwei Abläufe, Oberflächenspannung für das Tensid und Oberflächenspannung für die Polymer-Tensid-

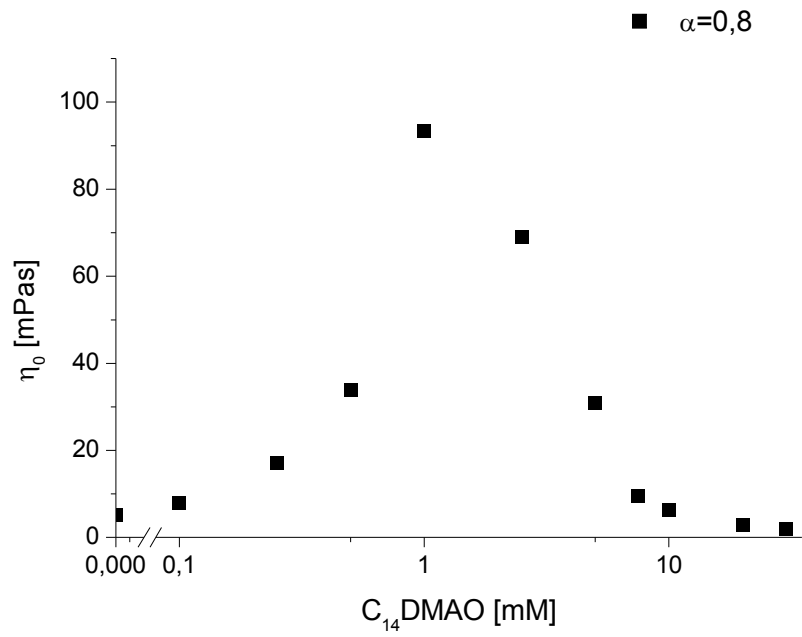
Mischung, erzielt werden. Bei den Proben a, b trennen sich die Lösungen in zwei Phasen bevor ein konstanter Wert für die Oberflächenspannung erreicht ist.

Aus den Oberflächenspannungsdiagrammen ist erkennbar, daß die Wechselwirkung zwischen Tensid-Polymer sowohl vom α -Wert als auch von der Polymerkonzentration abhängig ist. Auf dem Diagramm c ist die Oberflächenspannung für zwei Polymerkonzentrationen mit dem selben α -Wert dargestellt. Der Verlauf des Diagramms ist für beide Konzentrationen sehr ähnlich, bei ca. 7,5 mM Tensid-konzentration überlappen sich die Kurven von reinem Tensid und der von 0,25 % Polymerkonzentration und bei 10 mM überlappen sich die Kurven von 0,5 % Polymerkonzentration und von reinem Tensid. Diese Überlappung deutet auf Erzielung einer konstanten Anzahl der Tensid-Monomere (Sättigung der Polymer mit den Tensid-Molekülen), mit der weiteren Zugabe des Tensids, aggregieren diese in normale Tensid-Mizellen und die Anzahl der Monomere bleibt konstant. Für 0,5 % Polymerkonzentration und $\alpha=0,8$ ergibt sich ein Überlappungspunkt von 20 mM Tensid.

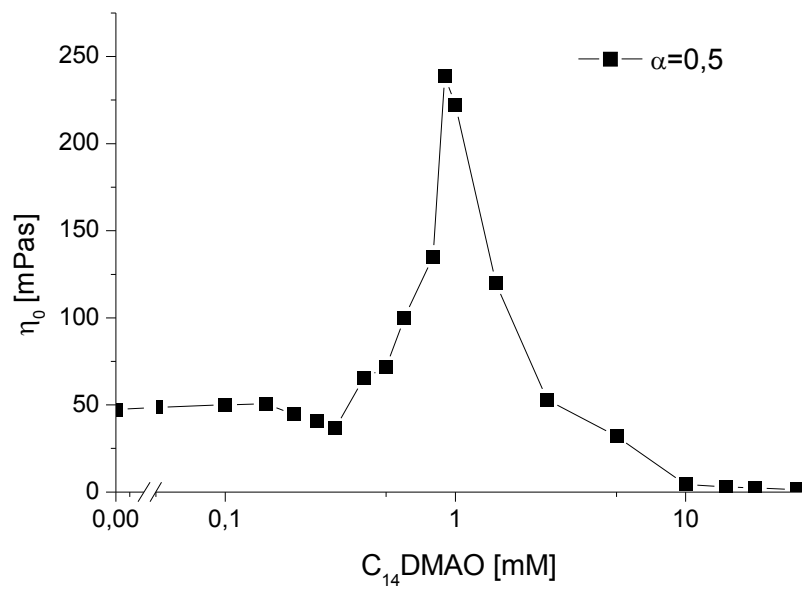
Die Auftragung der Nullscherviskosität ist für diese Polymer-Tensid Mischungen in Abbildung 4.36 dargestellt.



4.36.a)



4.36.b)



4.36.c)

Abbildung 4.36- Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Tensidkonzentration für 0,5 % Polymerlösungen:

- a) $\alpha=0,1, 0,25$, b) $\alpha=0,8$, semilogarithmische Skala,
 c) $\alpha=0,5$, semilogarithmische Skala

Für $\alpha=0,1$ steigt die Viskosität langsam mit der Zugabe des Tensids. Eine Erhöhung der Viskosität mit zunehmender Tensidkonzentration ist ein bekanntes Phänomen, welches durch Änderungen der Morphologie von kugelförmigen Teilchen zu Stäbchen und anderen Morphologien erzielt wird. Die Erhöhung der Viskosität fängt jedoch bei höheren Tensidkonzentrationen an und die Steigung ist niedriger als die auf Abbildung 4.36.a.

Für $\alpha=0,25$ steigt die Viskosität zunächst mit der Zugabe von Tensid, erreicht einen maximalen Wert bei 2,5 mM Tensidkonzentration und sinkt wieder mit der weiteren Zugabe des Tensides ab.

Für $\alpha=0,8$ ist der selbe Ablauf erkennbar. Nur bei diesem α -Wert erreicht die Viskosität den maximalen Wert bei 1 mM Tensidkonzentration. Bei 30 mM Tensidkonzentration erreicht die Viskosität der Lösung den Wert von Wasser.

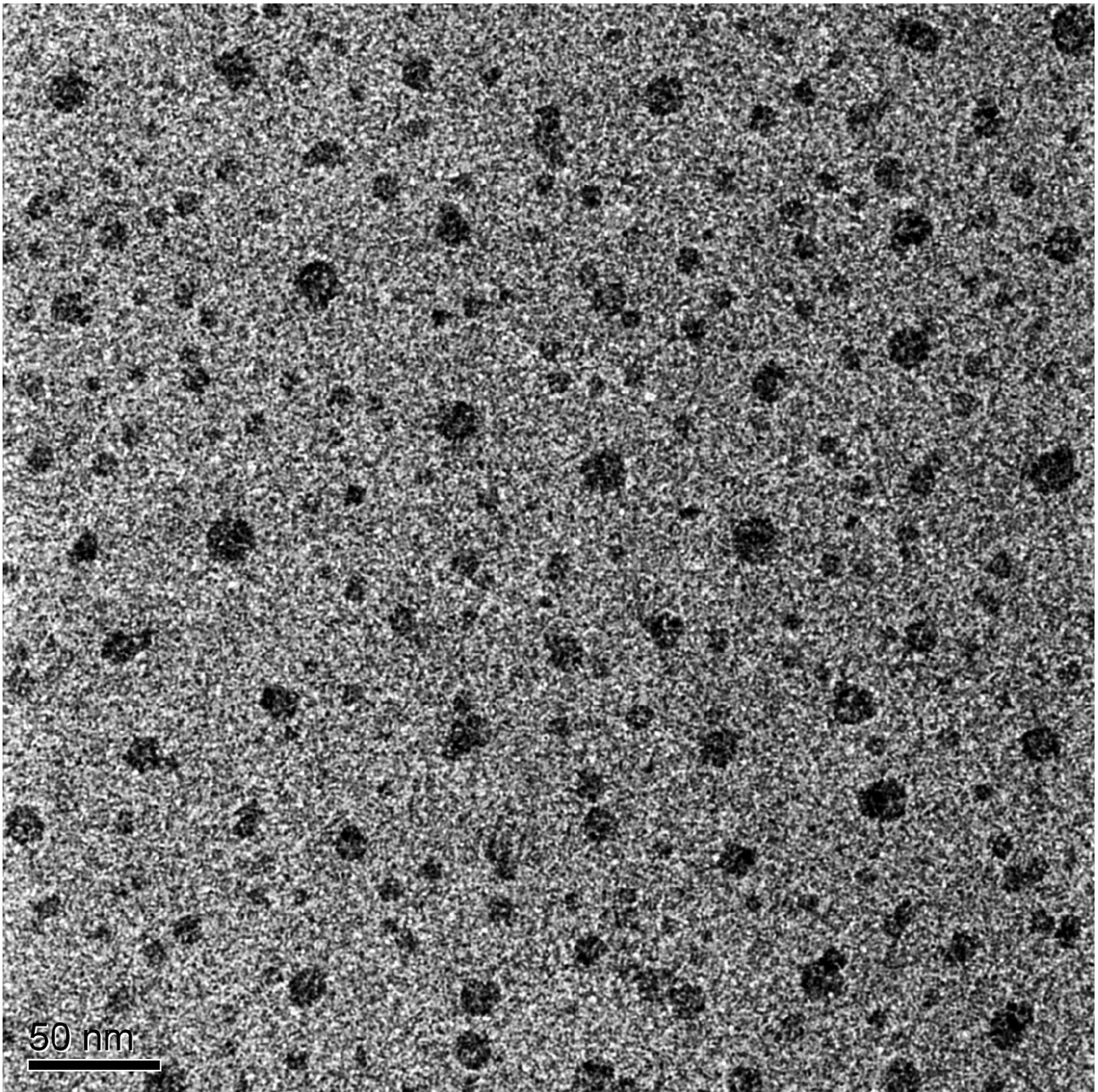
Für $\alpha=0,5$ bleibt die Viskosität mit der Zugabe von Tensid zunächst konstant, dann erniedrigt sie sich ganz leicht und ab 0,25 mM Tensidkonzentration erhöht sie sich mit der Zugabe des Tensids. Sie erreicht einen maximalen Wert bei 1 mM Tensidkonzentration und fällt wieder mit der zunehmenden Tensidkonzentration stark ab, bei 15 mM Tensidkonzentration erreicht sie den Wert der Wasserviskosität.

Kryo-TEM Aufnahmen der Polymer-Tensid Mischung sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Für diese Aufnahmen ist die Polymerkonzentration bei 0,5 % konstant, der α -Wert und die Tensidkonzentration sind unterschiedlich.

Auf Abbildung a ist die Aufnahme einer Probe mit $\alpha= 0,25$ und 5 mM Tensidkonzentration dargestellt. Diese Zusammensetzung steht im Phasendiagramm kurz vor der Phasentrennung. Aus den Oberflächenspannungs- und Viskositätsdiagrammen (Abbildung 4.35.b und 4.36.a) wird für diese Probe Existenz von Mischaggregaten erwartet. Im Vergleich zu Abbildung 4.22.a ist zu erkennen, daß obwohl die Polydispersität immer noch hoch ist, die Aggregate kleiner geworden sind. Die Perlenketten-Anordnung der Aggregate existiert noch teilweise, aber die Teilchen sind nicht alle symmetrisch und kugelförmig. Die Oberfläche der Teilchen ist nicht mehr glatt und es sieht so aus, als ob andere Teilchen auf die Oberfläche gebunden sind. Diese sind wahrscheinlich die Tensidmoleküle, welche an die Polyelektrolytkette des Blockcopolymers gebunden sind.

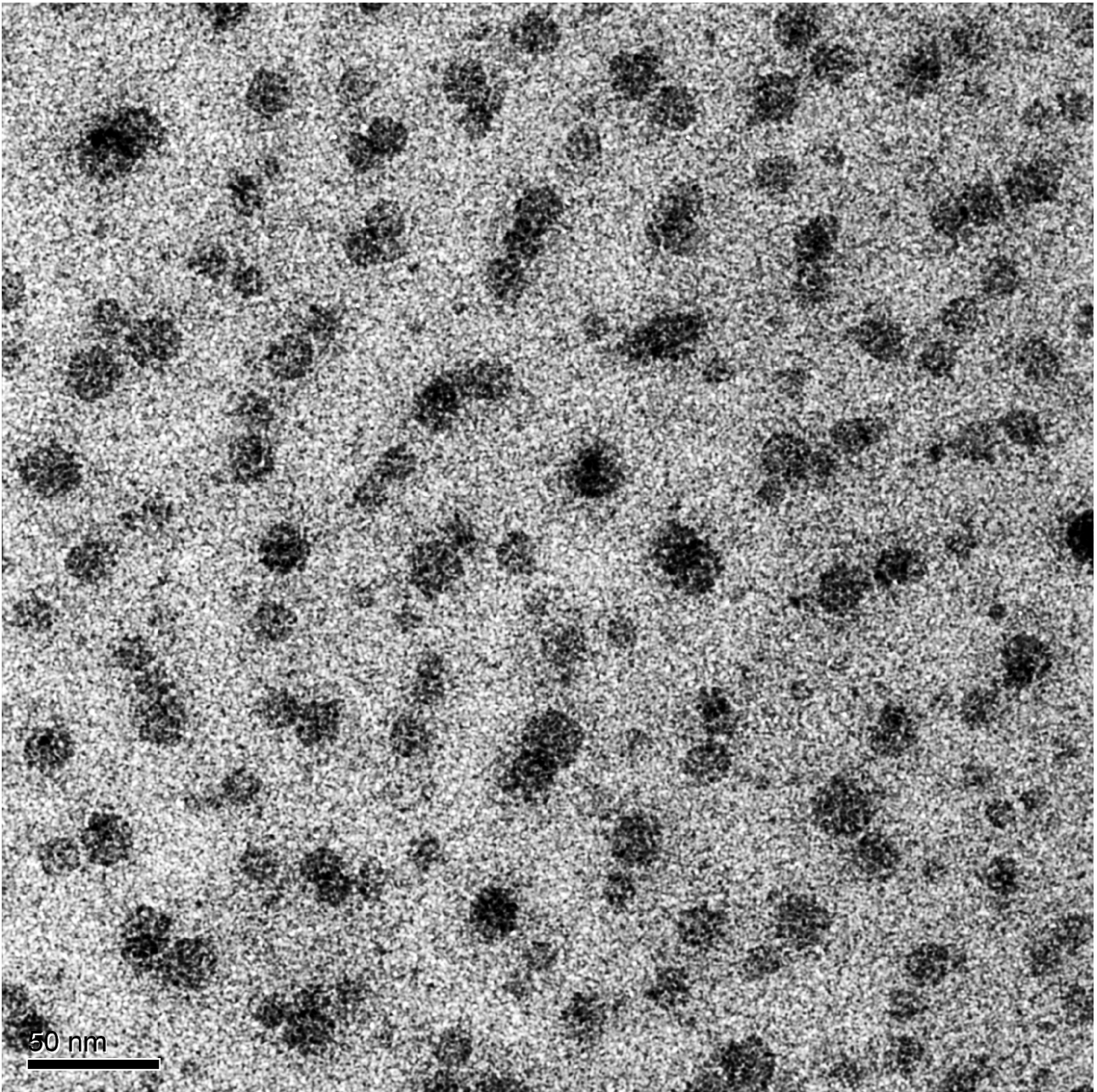
Auf Abbildung b ist die Aufnahme einer Probe mit $\alpha= 0,5$ und 2,5 mM Tensidkonzentration dargestellt. Diese Probe steht nach absinken der Viskosität aber vor dem Ende der Wechselwirkung (vor einer konstanten Oberflächenspannung). Im Vergleich zu Abbildung 4.22.c ist die Polydispersität immer noch hoch, die Teilchen sind aber kleiner geworden. Die hohe Ordnung der Teilchen ist weg und eine Perlenketten-Anordnung ist erkennbar. Die Filmdicke ist stellenweise

hoch und der Abstand zwischen den Teilchen kann nicht geschätzt werden.

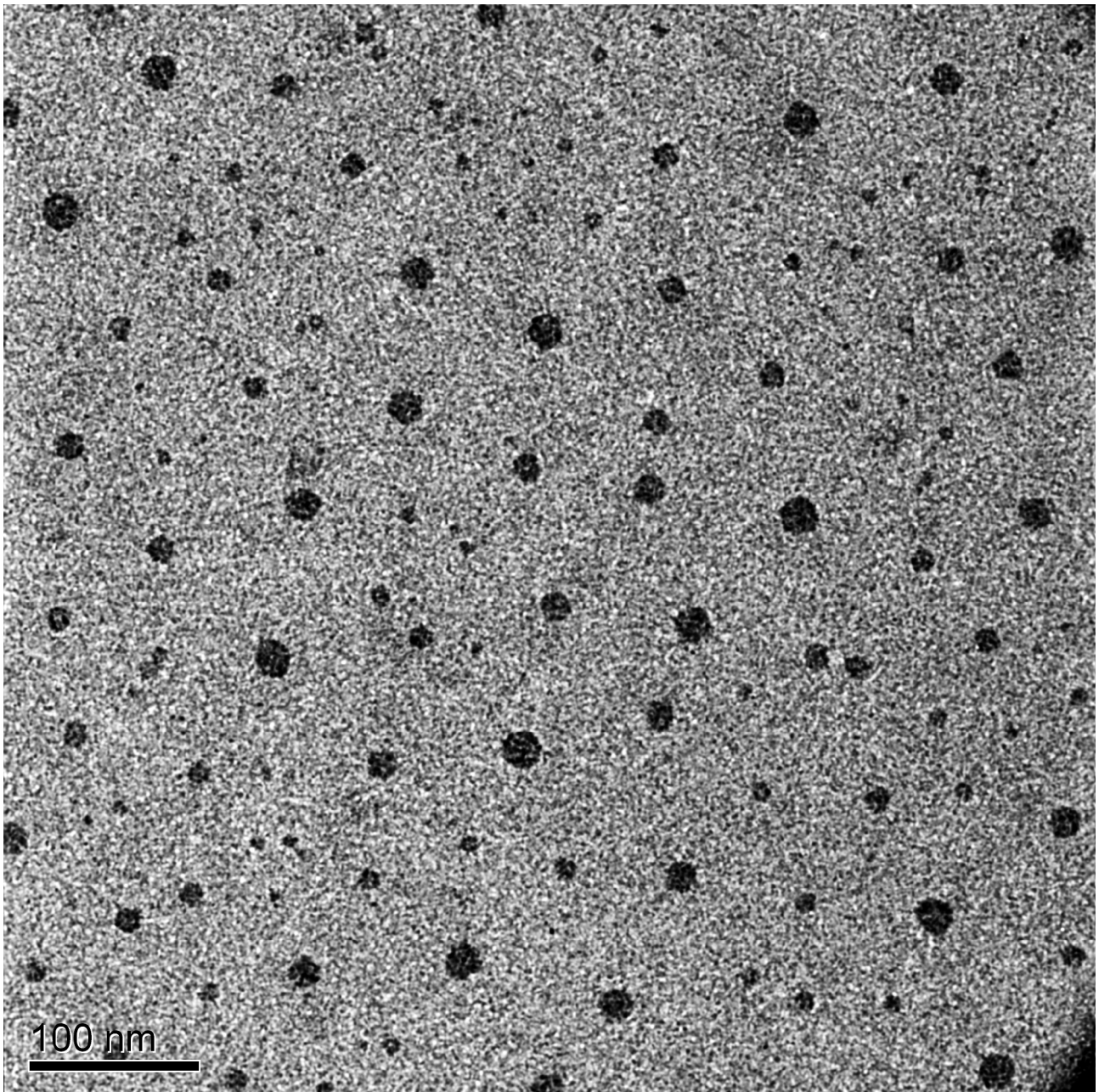


4.37.a) $\alpha=0,25$, 5 mM $C_{14}DMAO$ Die Teilchen sind polydisperse und asymmetrisch. Keine Ordnung ist im System erkennbar

Auf Abbildung c ist die Aufnahme einer Probe mit $\alpha= 0,5$ und 10 mM Tensidkonzentration dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 4.22.c erkennt man auf dieser Aufnahme kleinere Teilchen, einen Verlust der Ordnung und einen kleineren Abstand zwischen den Teilchen. Die Polydispersität ist hoch und die größeren Aggregate sind an der Oberfläche nicht glatt.



4.37.b) $\alpha=0,5$, $2,5 \text{ mM } C_{14}DMAO$ Die Teilchen haben Flecken an der Oberfläche, keine Ordnung ist im System erkennbar



c) $\alpha=0,5$, 10 mM $C_{14}DMAO$

Abbildung 4.37- Kryo-TEM Aufnahmen der Polymer-Tensid Mischungen für 0,5 % Polymerkonzentration und
a) $\alpha=0,25$, 5 mM $C_{14}DMAO$, b) $\alpha=0,5$, 2,5 mM $C_{14}DMAO$, c) $\alpha=0,5$, 10 mM $C_{14}DMAO$

Die Ergebnisse der vorherigen Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure und $C_{14}DMAO$ als Funktion des pH-Wertes [84] zeigen daß das Tensid sich durch Protonübertragung an das Polyacrylat bindet und Komplexe bildet, welche bei niedrigeren pH-Werten unlöslich sind und aus der Lösung ausfallen. Bei höheren pH-Werten sind sie löslich. Die Zugabe des Tensids verursacht Änderungen in der Konformation der Polyelektrolyt-Kette. Mit zunehmender Tensidkonzentration bleibt die Viskosität der Mischung zunächst konstant und dann erhöht sie sich sehr stark.

In unserem Fall und für Blockcopolymer-Tensid Mischungen trennt sich der Komplex bei niedrigeren α -Werten (und dadurch niedrigeren pH-Werten). Für $\alpha=0,1$, $\alpha=0,25$ beträgt der pH-Wert der Lösung ca. 5-6 und das zwitterionische Tensid ist protoniert, (verhält sich wie ein kationisches Tensid), elektrostatische Wechselwirkungen dominieren und das Tensid bindet sich an das negativ-geladene Polyacrylat-Gruppe des Blockcopolymers. Dieser unlösliche Komplex bildet bei niedrigen Tensidkonzentrationen eine unlösliche Schicht um den hydrophoben Block im Kern der Mizelle (der Kern besteht aus dem hydrophoben Block der vom Polymer-Tensid-Komplex umgeben ist, Die Schale besteht aus dem Rest der Polyelektrolytkette.) Bei höheren Tensid-Konzentrationen und wenn die Ladung der Polyacrylsäure durch das Tensid total kompensiert ist fällt diese Mischung aus der Lösung und die Phasentrennung tritt auf. Diese Misch-Aggregate werden durch die Polyelektrolyt-Ketten verbunden und die Viskosität erhöht sich. Mit der weiteren Zugabe des Tensids und weiteren Komplexbildungen brechen die Polyelektrolyt-Brücken und die Viskosität sinkt.

Für höhere α -Werte (und höhere pH-Werte) tritt keine Phasentrennung auf. Das Tensid bindet sich durch die hydrophoben Wechselwirkungen an die Polyelektrolyt-Kette (die Polysäure ist noch nicht 100% neutralisiert). Die Viskosität nimmt zunächst zu (die Mizellen werden durch Polyelektrolyt-Ketten in ein Netzwerk gebunden). Mit weiterer Zugabe des Tensids nehmen die Viskosität und die Größe der Teilchen ab (auf den TEM-Aufnahmen sieht man, daß der Kern kleiner ist als bei Blockcopolymerlösung ohne Tensid) und das Netzwerk und damit die Viskosität und die hohe Anordnung der Lösung brechen zusammen.

Für den untersuchten Konzentrationsbereich wurde keine Änderung der Morphologie beobachtet.

4.2.3.3. Wechselwirkungen mit dem anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat, SDS

Die Wechselwirkung zwischen dem Blockcopolymer, dessen Polysäuregruppen zu 50 % protoniert sind und dem anionischen Tensid SDS wurde untersucht. Eine Stammlösung des Blockcopolymers wurde mit SDS-Lösung verdünnt. Für 0,5 % Polymerkonzentration und einen α -Wert von 0,5 waren alle Zusammensetzungen (bis 200 mM SDS) optisch klar. Die Viskosität der Polymerlösung erniedrigt sich mit Zugabe des Tensids und bleibt bei dem Wert der Wasserviskosität.

Die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration für 0,5 % Polymerkonzentration und $\alpha=0,5$ ist in Abbildung 4.38 dargestellt.

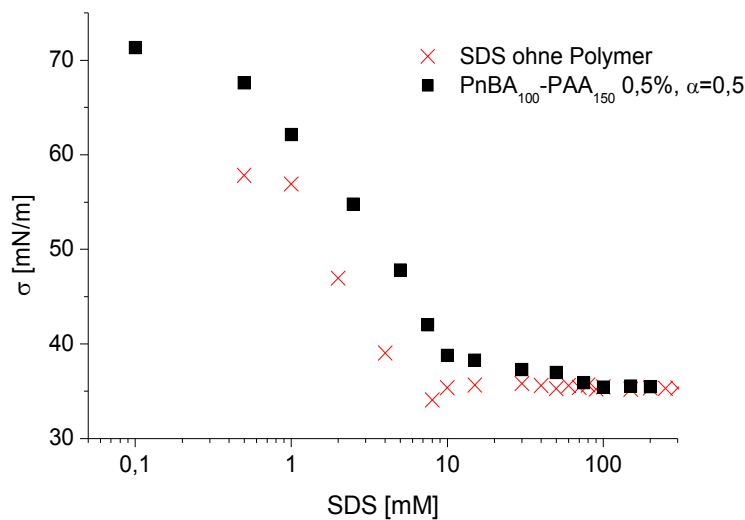


Abbildung 4.38- Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration für 0,5 % Blockcopolymer, $\alpha=0,5$

Wir haben vorher gesehen, daß für die Polymerlösungen mit $\alpha > 0,1$, der Oberflächenspannungswert vergleichbar ist mit dem von Wasser. Mit Zugabe von Tensid erniedrigt sich die Oberflächenspannung ab 0,5 mM Tensidkonzentration und der Verlauf des Diagramms ist vergleichbar mit dem des reinen Tensids. Bei 10 mM Tensidkonzentration ist ein Knickpunkt im Diagramm erkennbar und die Oberflächenspannung bleibt mit der weiteren Zugabe des Tensids ziemlich konstant.

Die Auftragung der Nullscherviskosität für die selben Zusammensetzungen als Funktion der Tensidkonzentration ist in Abbildung 4.39 dargestellt. Als Vergleich ist die Auftragung der Viskosität für die Blockcopolymer-NaCl-Mischung dargestellt worden. Eine 0,5 % ige Polymerlösung mit $\alpha=0,5$ hat eine ziemlich hohe Viskosität, (die Nullscherviskosität beträgt ca. 47 mPaS). Mit der Zugabe von Tensid erniedrigt sich die Viskosität, bei 1 mM Tensidkonzentration ist ein Knickpunkt im Diagramm erkennbar. Der absolute Wert der Viskosität erniedrigt sich bis 30 mM Tensid-

konzentration und bleibt danach mit der weiteren Zugabe des Tensids konstant, ist aber jedoch höher als für die reine Tensidlösung mit der gleichen Konzentration.

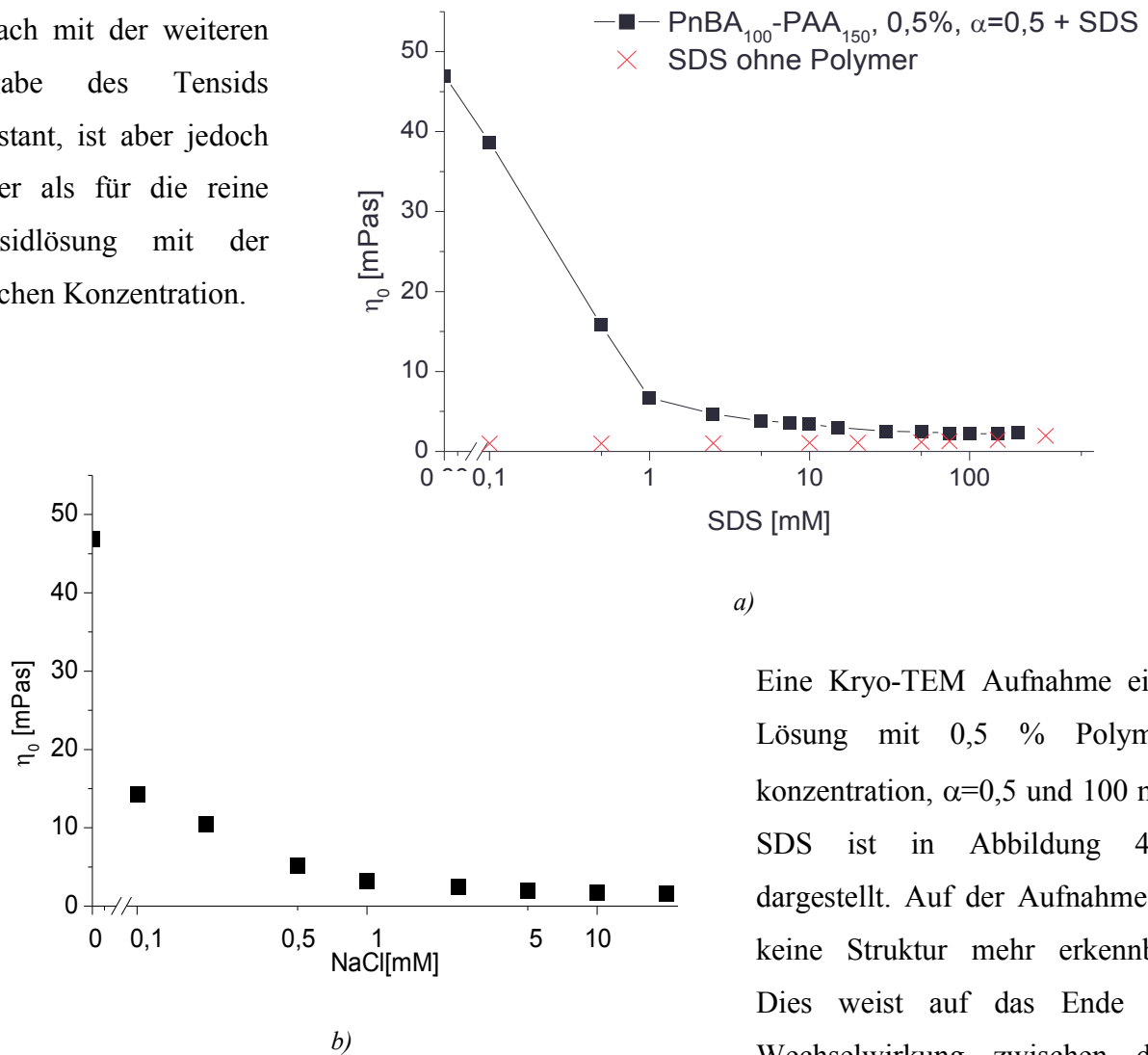


Abbildung 4.39- semilogarithmische Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Tensidkonzentration für 0,5 % Blockcopolymer, $\alpha=0,5$
a) mit SDS, b) mit NaCl

a)
Eine Kryo-TEM Aufnahme einer Lösung mit 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$ und 100 mM SDS ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Auf der Aufnahme ist keine Struktur mehr erkennbar. Dies weist auf das Ende der Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Tensid hin. D.h. mit der Zugabe des Tensids an die Blockcopolymeraggregate drängen

sich erst die Tensid-Moleküle in die Aggregate hinein (wahrscheinlich durch die hydrophobe Wechselwirkung mit dem hydrophoben Kern) und brechen die Polymeraggregate (Erniedrigung der Viskosität). Der hydrophobe Block wird mit SDS-Molekülen abgesättigt und nachdem die Tensidkonzentration die cmc erreicht hat, lösen sich die Blockcopolymer-Moleküle in die Tensid-Mizellen und mit weiterer Zugabe des Tensids, aggregieren diese in Mizellen und die Monomer-Anzahl bleibt konstant (ein konstanter Wert der Oberflächenspannung).

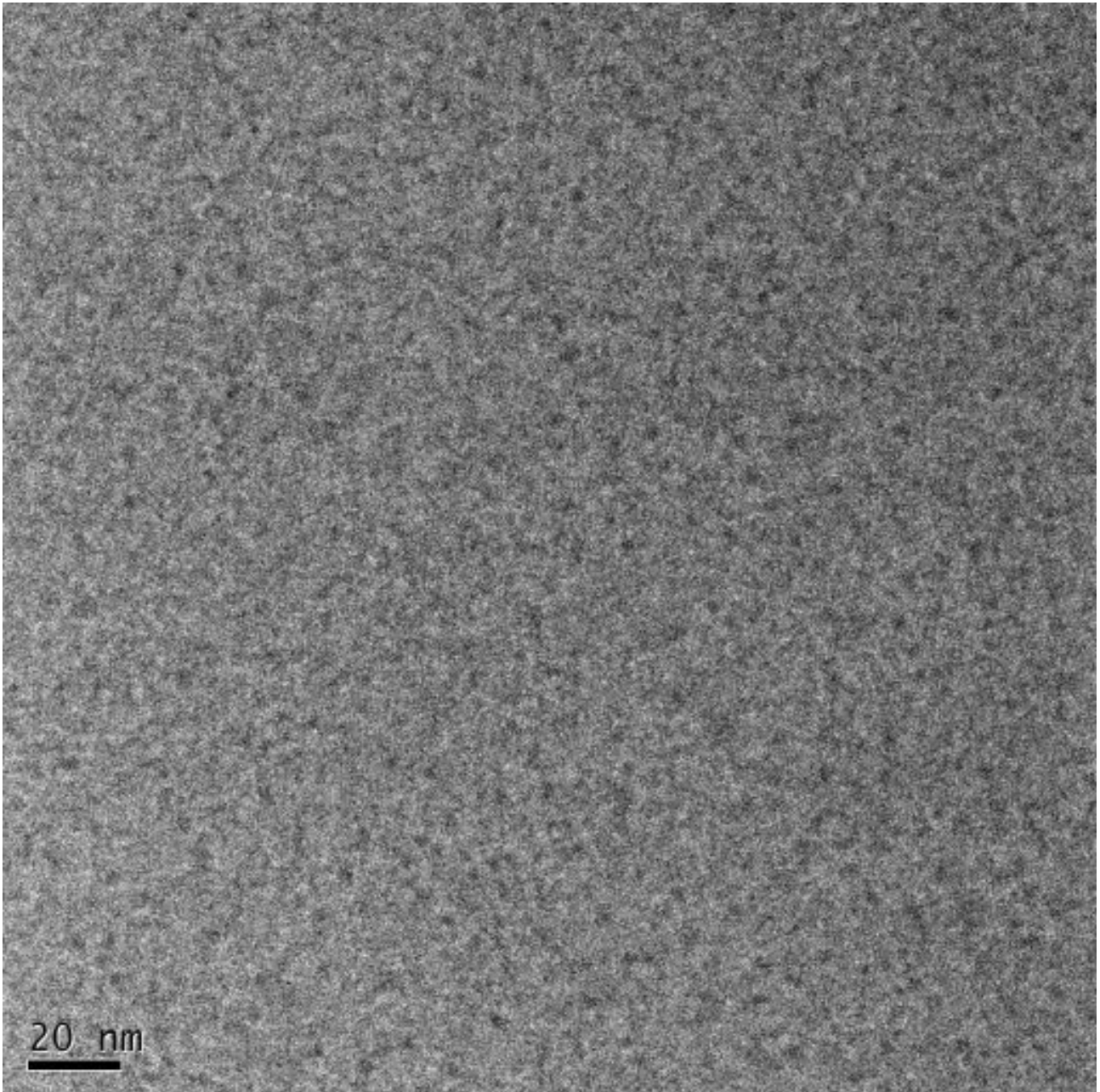


Abbildung 4.40- Kryo-TEM Aufnahme einer Probe mit 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$, 100 mM SDS-Konzentration

4.2.4. Zusammenfassung

Für das Blockcopolymer PnBA₁₀₀-PnAA₁₅₀ sind die Oberflächenaktivität, Aggregation und Wechselwirkungen mit normalen Tensiden sehr stark abhängig von dem Neutralisationsgrad der Acrylsäure-Gruppe, dem sogenannten α -Wert. Bei $\alpha=0$ koexistieren unterschiedliche Morphologien wie kugelförmige Mizellen und Stäbchen, deren Größe und Form darauf hinweisen, daß das System sich nicht in einem thermodynamischen Zustand befindet. Bei $\alpha=0$ ist die Lösung oberflächenaktiv (d.h. die Oberflächenspannung der Lösung erniedrigt sich mit zunehmender Polymerkonzentration bis zu einer bestimmten Konzentration, 0,1 % und danach bleibt sie mit weiterer Zugabe des Polymers konstant). Für $\alpha>0.1$ bleibt die Oberflächenspannung bei ca. 72 mN/m konstant (wie bei reinem Wasser). Die Aggregate sind kugelförmig und haben eine hohe Polydispersität. Der Kern besteht aus dem Butylacrylat-Block und die Schale aus der Polysäure-Kette. Auf den Kryo-TEM-Aufnahmen ist erkennbar, daß für die nicht neutralisierte Lösung, $\alpha=0$, fadenförmige Mizellen vorliegen. Die Viskosität der Lösung ist stark abhängig vom α -Wert und nimmt mit dem zunehmenden α -Wert zu, läuft durch ein Maximum bei $\alpha=0,5$ und sinkt wieder. Mit dem zunehmenden α -Wert streckt sich die Polyelektrolyt-Kette bei $\alpha=0,5$ hat sie die höchste Länge erreicht und die Teilchen besitzen die höchste Ordnung. Aus der SANS-Messung läßt sich ein Abstand zwischen den Teilchen von ca. 104 nm und ein Durchmesser von ca. 99 nm für die Teilchen berechnen. Mit weiterer Neutralisation der Polyelektrolyt-Kette dominiert weiterhin die elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen, die Polyelektrolyt-Kette zieht sich in Folge der höheren Gegenionkonzentration zusammen und die Viskosität erniedrigt sich.

Das Blockcopolymer bindet sowohl kationische, anionische und zwitterionische Tenside durch unterschiedliche Mechanismen.

Bei dem kationischen Tensid TTABr ist die elektrostatische Wechselwirkung dominant. Das Tensid bindet sich an die negativ-geladene Säuregruppen und bildet einen nicht löslichen Komplex welcher bei niedrigeren Tensidkonzentrationen im Kern der Mizelle löslich ist (die Mizelle besteht dann aus einem sogenannten zwiebel förmigen Kern, mit dem Butylacrylat-Block im Zentrum, der von dem unlöslichen Komplex umgeben ist. Der Rest der Polyelektrolyt-Kette bildet die Schale.) Bei höheren Tensidkonzentrationen (und bevor der Äquivalentpunkt erreicht ist, d.h. $[Z^+]/[Z^-] \ll 1$) fällt der Komplex aus der Lösung. Das Tensid bindet sich kooperativ an die Polysäure und ist nicht gleichmäßig verteilt. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 4.41 dargestellt.

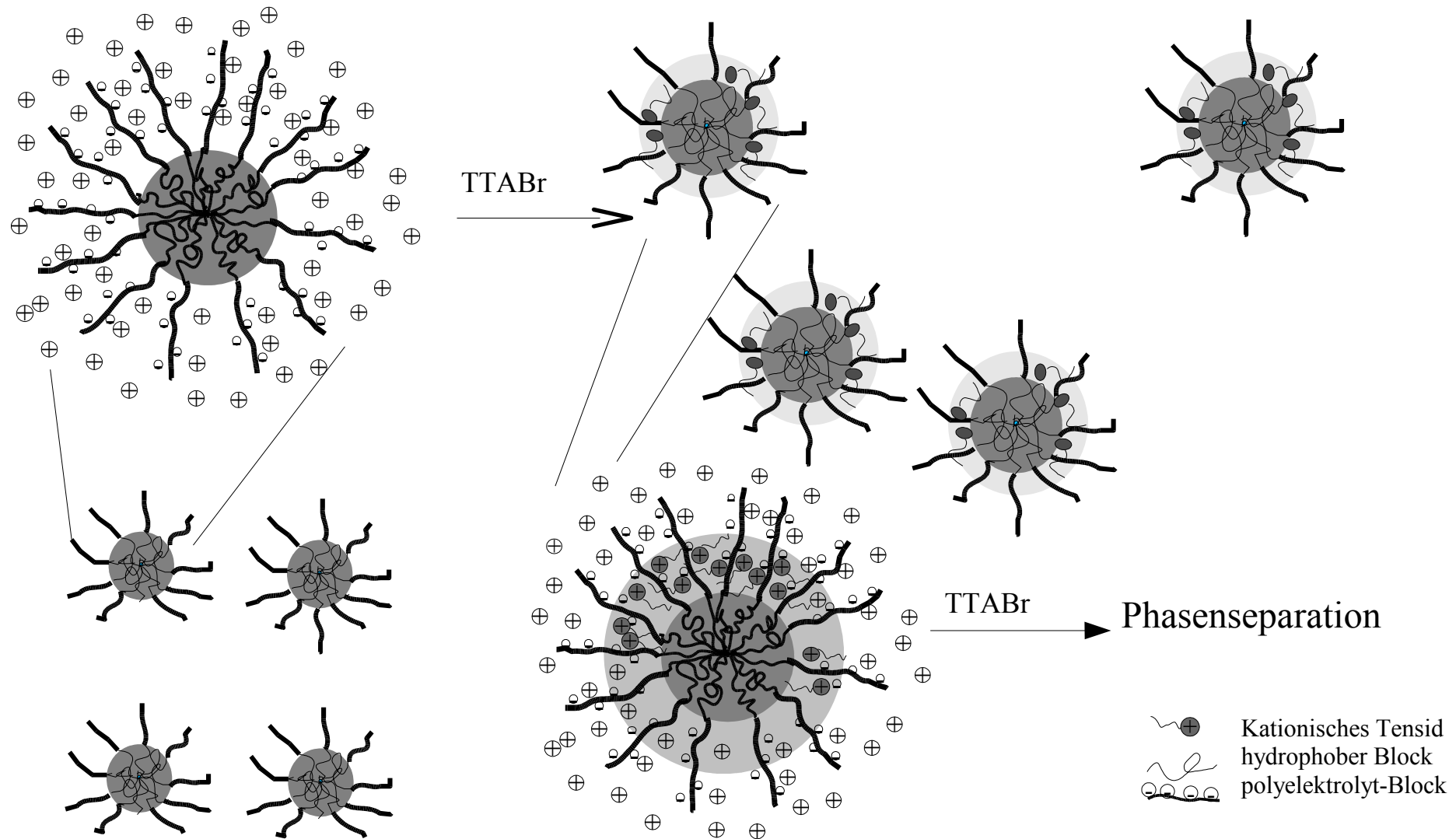


Abbildung 4.41- Schematische Darstellung für die Wechselwirkung der mizellaren Lösung von Blockcopolymer mit TTABr

Mit dem anionischen Tensid SDS wurde die Wechselwirkung nur für $\alpha=0,5$ untersucht. Hier dominieren hydrophobe Wechselwirkungen. Das Tensid drängt in den Kern der Mizelle hinein und ändert wahrscheinlich die Anordnung der Polyelektrolyt-Kette, die Verteilung der Gegenionen oder die Aggregationszahl (die Viskosität sinkt). Die Blockcopolymermizellen werden mit zunehmender Tensidkonzentration wahrscheinlich kontinuierlich kleiner. Nachdem die freie Tensidkonzentration die cmc erreicht, aggregieren die Tensid-Moleküle in normale Mizellen. Am Ende der Wechselwirkung (nachdem die Oberflächenspannung und die Viskosität einen konstanten Wert erreicht haben) sind keine Blockcopolymer-Aggregate mehr erkennbar und die Teilchen bestehen aus einzelnen Blockcopolymer-Molekülen deren hydrophoben Teil mit SDS-Molekülen (oder SDS-Mizellen) abgesättigt sind zusammen mit reinen SDS-Mizellen.

Ein einfaches Modell ist schematisch in Abbildung 4.42 dargestellt.

Mit dem zwitterionischen Tensid C₁₄DMAO ist die Wechselwirkung bei niedrigeren α -Werten durch elektrostatische Kräfte und bei höheren α -Werten durch hydrophobe Kräfte beherrscht.

Bei $\alpha=0,1$, $\alpha=0,25$ lagert sich das Tensid(welches protoniert ist und wie ein kationisches Tensid wirkt), an die Polysäure und bildet einen zwiebel förmigen Kern. bei $[Z^+]/[Z^-]=1$ fällt der Komplex aus der Lösung und es tritt Phasentrennung auf.

Bei höheren α -Werten dominieren die hydrophoben Wechselwirkungen. Das Tensid lagert sich an den Kern der Mizelle, verursacht eine Erniedrigung der Aggregationszahl und dadurch den Verlust der hohen Anordnung und die Erniedrigung der Viskosität. Am Ende der Wechselwirkung (nachdem die Oberflächenspannung und die Viskosität einen konstanten Wert erreicht haben), koexistieren Tensid-Mizellen zusammen mit den Misch-Mizellen in der Lösung. Dies ist auf der Abbildung 4.37.c erkennbar wobei die molare Konzentration von C₁₄DMAO ca. 50 fach höher ist als die vom Blockcopolymer und ca. 20 fach höher als die cmc des Tensids. Auf der Aufnahme sind im Gegensatz vom SDS-Fall, Polymer-Tensid-Mischaggregate erkennbar. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 4.43 dargestellt.

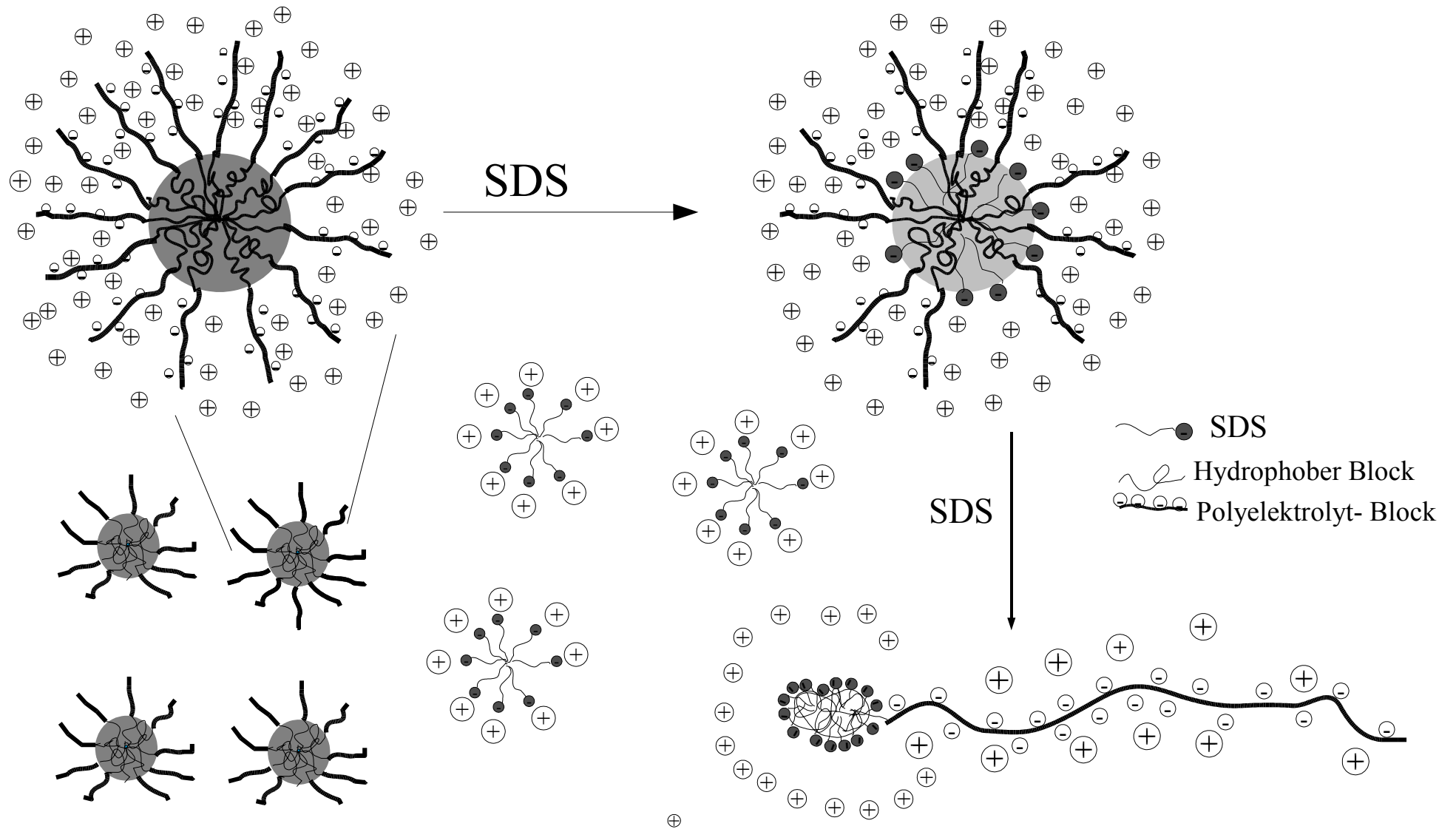


Abbildung 4.42- Schematische Darstellung für die Wechselwirkung der mizellaren Lösung von Blockcopolymer mit SDS

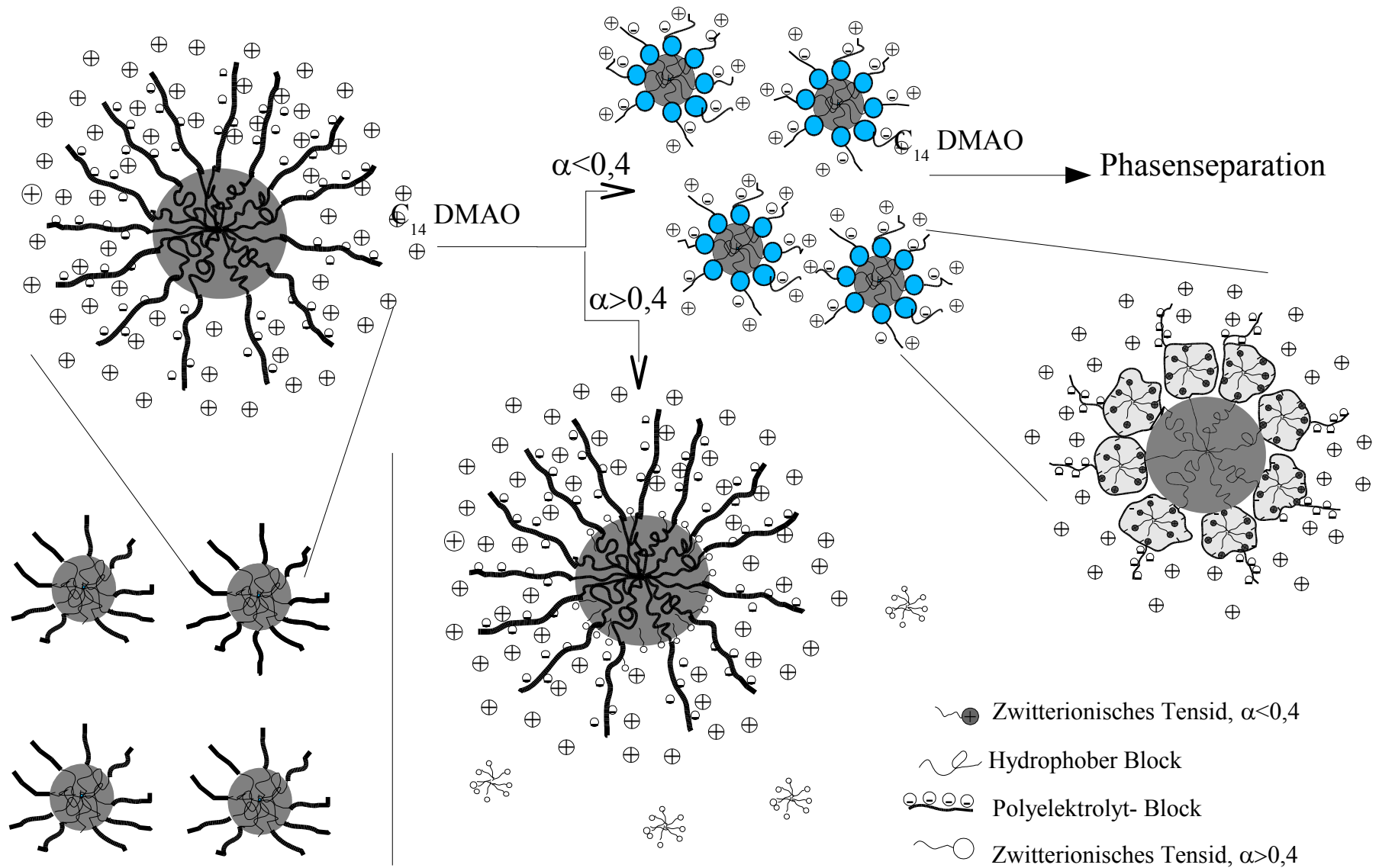


Abbildung 4,43- Schematische Darstellung für die Wechselwirkung der mizellaren Lösung von Blockcopolymer mit C_{14} DMAO

4.3. Das System Poly (Methylmethacrylat)- Block- Poly (Acrylsäure) PMMA₆₀-b-PAA₉₀

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Eigenschaften und die Aggregation von PMMA-b-PAA in Wasser und dessen Wechselwirkung mit einem zwitterionischen Tensid, Tetradecyl-dimethylaminoxid (TDMAO, C₁₄DMAO), und mit dem Blockcopolymer PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ untersucht. Das Blockcopolymer und andere verwendeten Chemikalien wurden im Abschnitt "Material und Methoden" beschrieben.

4.3.0. Probenpräparation

Das Blockcopolymer ist bei Raumtemperatur unlöslich. Eine 1 % Lösung wurde bei 85 Grad präpariert und nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit NaOH titriert (Der PMMA Block hat eine Glasübergangstemperatur von 80 Grad).

Diese Lösung wurde dann bei Raumtemperatur mit der Tensidlösung bis zur erforderlichen Konzentrationen verdünnt.

Für die Mischungen mit PnBA₁₀₀- PAA₁₅₀ wurden 0,5% Lösungen der beiden Blockcopolymeren mit $\alpha = 0,5$ bei 90 Grad präpariert und gemischt, sodaß die Gesamtkonzentration bei 0,5 % konstant bleibt und der Anteil der Polymere zwischen 0-100 % variiert. Diese Mischungen wurden dann für die Oberflächenspannungsmessungen, für die Viskositätsmessungen und für die visuelle Beobachtung von Schaum verwendet.

4.3.1.1. Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösungen

Für die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften des Blockcopolymeren als Funktion der Temperatur und als Funktion des α -Wertes wurde das Blockcopolymer direkt in Reagenzgläser gegeben und mit den erforderlichen Mengen von NaOH und Wasser gemischt. Die Proben wurden dann mit einem Vortex gerührt und in einem Wasserbad bei 25-80 Grad in 5 °C Schritten (für jeden Temperaturschritt mindestens 12 Stunden) temperiert und visuell beobachtet. Die Aufnahmen der Proben sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Auf den Bildern erkennt man, dass die Löslichkeit des Polymeren von der Temperatur und vom Protonierungsgrad abhängig ist. Das protonierte Polymer ist bis 75 Grad unlöslich. Bis 45 Grad rahmt das Polymer in der Lösung auf und ab 50 Grad setzt es sich ab. Bei 75 Grad löst sich das Polymer, die Lösung streut aber immer noch und wird nicht ganz

klar. Mit steigender Temperatur und steigendem α -Wert nimmt die Löslichkeit zu, die 100 % neutralisierte Lösung ist ab 50 Grad klar und einphasig. Die 50 % neutralisierte Lösung wird ab 50 Grad einphasig, streut aber sehr stark. Zwischen 50-70 Grad ist die Streuintensität der Probe mit $\alpha=0,5$ höher als die Proben mit niedrigeren und höheren α -Werten.

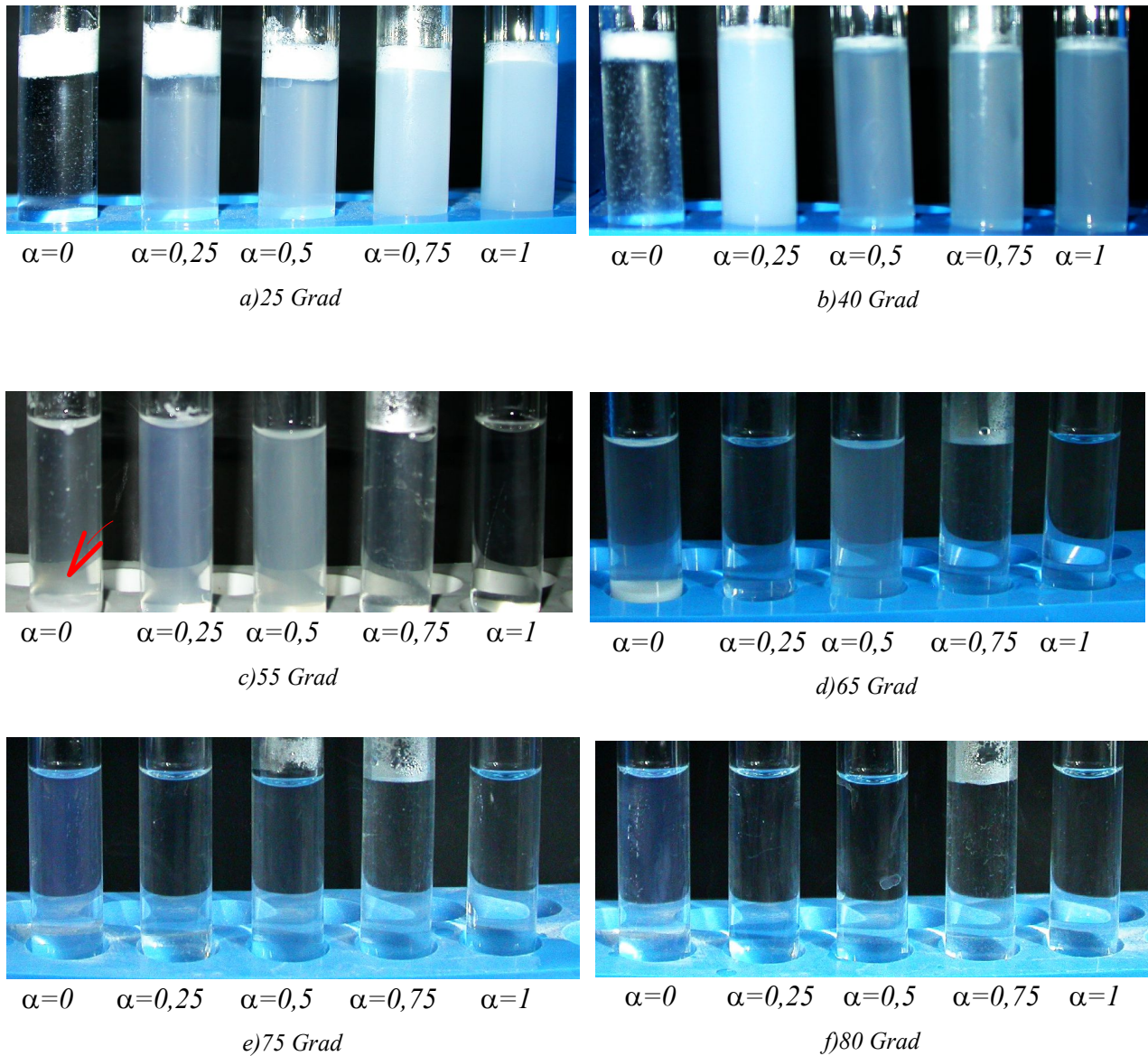


Abbildung 4.44- Aufnahmen einer Serie PMMA₆₀-PAA₉₀ Lösungen mit unterschiedlichen α -Werten als Funktion der Temperatur

4.3.1.2. Neutralisation mit NaOH

In Abbildung 4.45 ist das Titrationsdiagramm für eine 1 % ige Polymerlösung dargestellt. (Die Titration wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.) Eine 1 % Polymerlösung enthält 72,1 mM Acrylsäure (das ist für ein monodisperses Blockcopolymer berechnet). Aus dem Diagramm ergibt sich ein Äquivalenzpunkt von 71,5 mM NaOH, welcher mit der Anzahl der Säuregruppen übereinstimmt. Die ursprüngliche Lösung mit $\alpha=0$ streut schwach. Mit der Zugabe von NaOH wird die Lösung klar und bleibt klar bis $\alpha=1$. Danach streut die Lösung wieder ganz schwach. Durch eine Rücktitration der Lösung mit HCl nimmt zunächst die Streuintensität zu und wird vor dem Äquivalenzpunkt zweiphasig. Während der Titration hat sich die Viskosität der Lösung nicht geändert.

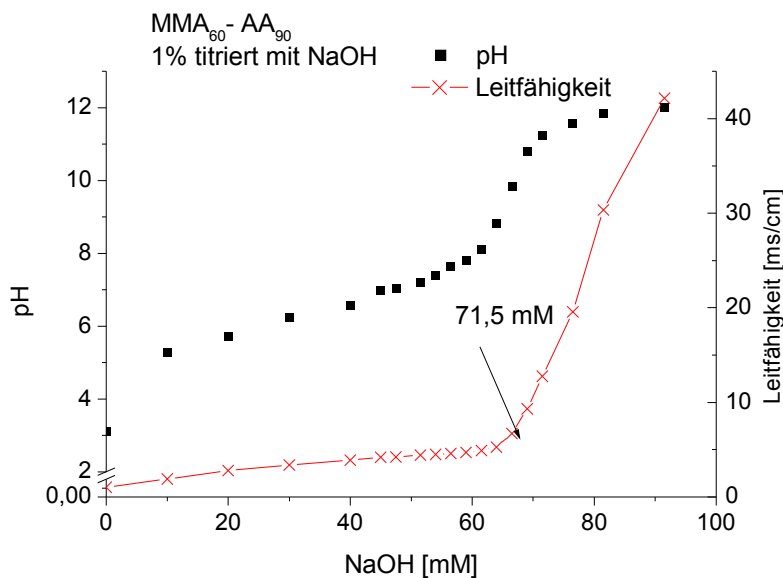


Abbildung 4.45- Neutralisationsdiagramm für 1 % PMMA₆₀-PAA₉₀

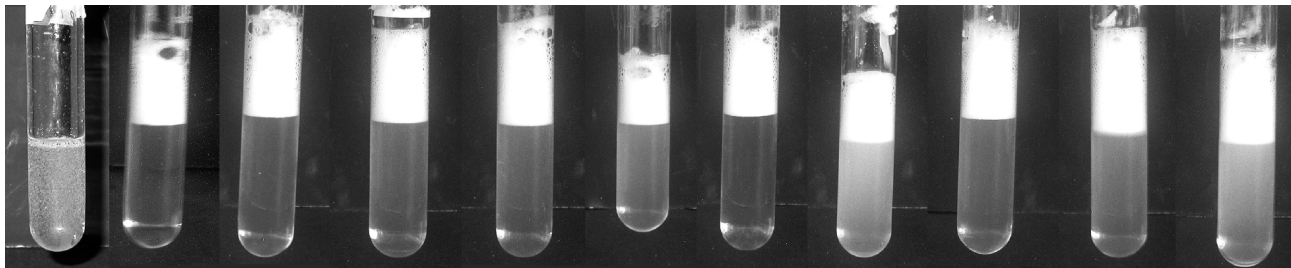
4.3.2.1. Mischung mit PnBA₁₀₀- PAA₁₅₀

4.3.2.1.1. Stammlösungen präpariert bei 90 Grad

a) Schaum

0,5% Lösungen der beiden Blockcopolymeren PnBA₁₀₀- PAA₁₅₀, PMMA₆₀-PAS₉₀ mit $\alpha = 0,5$ wurden bei 90 Grad präpariert und gemischt, sodaß die Gesamtkonzentration konstant 0,5 % bleibt und der Anteil der Polymere zwischen 0-100 % variiert. Die Proben wurden zunächst für 6 Stunden bei 80

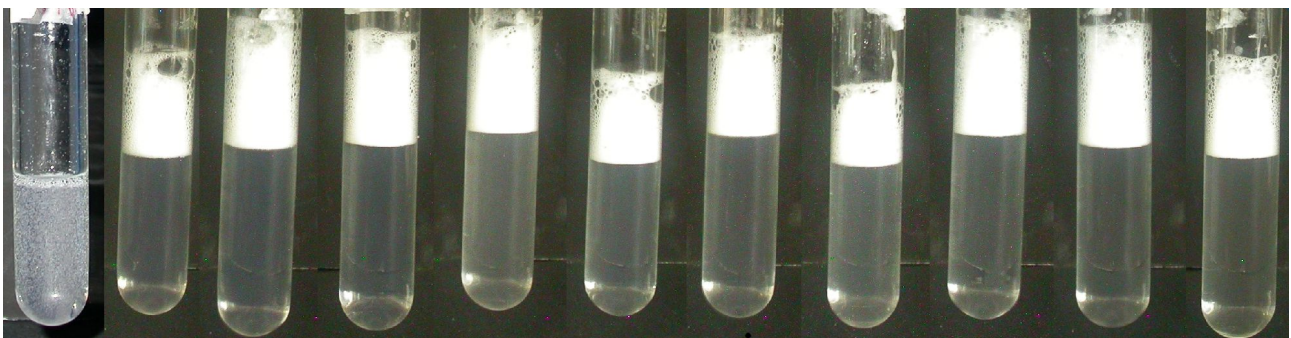
Grad temperiert und in einem Wasserbad bis 25 Grad in 5 °C Schritten (für jeden Temperaturschritt mindestens 6 Stunden) abgekühlt und visuell beobachtet. In dem gesamten Bereich bleiben die Proben klar und einphasig. Mit zunehmendem Anteil des $\text{PAS}_{90}\text{-PMMA}_{60}$ nimmt die Höhe und die Stabilität des Schaums bis zu einer 50 :50 Mischung zu, bei dieser Zusammensetzung schäumt die Probe weniger als andere Proben der Serie. Der Schaum wurde visuell bei 25 Grad nach 30 Sekunden schütteln des Behälters beobachtet und fotografiert. Aufnahmen der Proben sofort und 10 Minuten nach dem Schütteln sind in Abbildung 4.46 dargestellt.



PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀:PMMA₆₀-PAA₉₀

10:0 9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 4:6 3:7 2:8 1:9 0:10

a) sofort



PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀:PMMA₆₀-PAA₉₀

10:0 9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 4:6 3:7 2:8 1:9 0:10

b) nach 10 Minuten

Abbildung 4.46- Aufnahme einer Serie von $\text{PnBA}_{100}\text{-PAA}_{150} + \text{PMMA}_{60}\text{-PAA}_{90}$ mit 0,5 % Gesamtkonzentration und $\alpha=0,5$

b) Oberflächenspannungsmessungen

Für eine Lösung von $\text{PMMA}_{60}\text{-PAS}_{90}$ mit $\alpha = 0,5$ beträgt die Oberflächenspannung ca. 72 mN/m. Diese schäumt aber im Gegenteil zu $\text{PnBA}_{100}\text{-PAA}_{150}$ obwohl der Oberflächenspannungswert so hoch ist wie der von Wasser. Für die Polymer-Mischungen mit 0,5 % Gesamtkonzentration und unterschiedlichen Anteilen von Polymeren wurde Oberflächenspannungsmessungen durchgeführt. Alle Mischungen entsprechen einem Oberflächenspannungswert wie dem von reinem Wasser. Dieses Phänomen haben wir vorher für die neutralisierten Proben des $\text{PnBA}_{100}\text{-PAA}_{150}$ beobachtet. Die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion des Konzentrationsanteils ist in Abbildung 4.47 dargestellt.

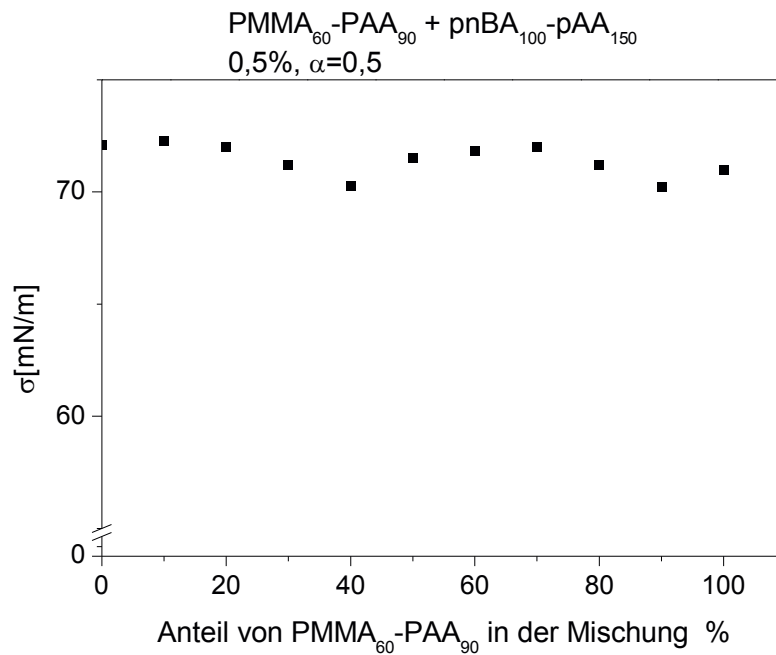


Abbildung 4.47- Auftragung der Oberflächenspannung für eine Serie PMMA₆₀-PAA₉₀ + PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ Gesamtkonzentration 0,5 %, $\alpha=0,5$

c) Viskositätsmessungen

Bei dem Blockcopolymer PnBA₁₀₀- PAA₁₅₀ ist die Nullscherviskosität sehr stark abhängig von dem α -Wert und erreicht einen maximalen Wert bei $\alpha=0,5$. Dieser Effekt ist ab 0,5 % Polymerkonzentration auch visuell erkennbar, obwohl die Lösung mit 0,5 % Polymerkonzentration immernoch ein newtonisches Verhalten hat. Bei einer 1 % igen Lösung von PMMA₆₀-PAS₉₀ ändert sich die Viskosität kaum mit dem Neutralisationsgrad. Für die Mischungen der beiden Polymeren erniedrigt sich die Viskosität sehr stark mit dem zunehmenden Anteil von PMMA₆₀-PAS₉₀. Eine Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion des Konzentrationsanteils für eine Gesamtkonzentration von 0,5 % ist in Abbildung 4.48 dargestellt.

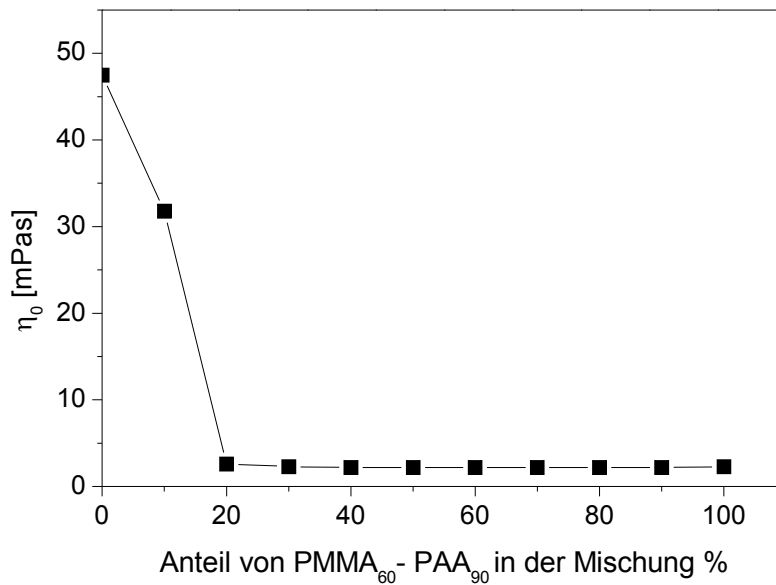


Abbildung 4.48- Auftragung der Nullscherviskosität für eine Serie PMMA₆₀-PAA₉₀ + PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ Gesamtkonzentration 0,5 %, $\alpha=0,5$

4.3.2.1.2. Stammlösungen präpariert bei 30 Grad

Die Stammlösung von PnBA₁₀₀- PAA₁₅₀ wurde bei 50 Grad präpariert und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur bis $\alpha=0,5$ neutralisiert und verdünnt. Die PMMA₆₀-PAS₉₀-Lösung wurde bei 30 Grad präpariert und bis $\alpha=0,5$ neutralisiert und verdünnt. Diese Präparation ergibt eine trübe, einphasige Lösung. Die Lösungen wurden bei 25 Grad zu einer Gesamtkonzentration von 0,5 % und variabler Zusammensetzung gemischt. Die Proben wurden dann in einem Wasserbad zwischen 25-75 Grad in 5 °C Schritten (für jeden Temperaturschritt mindestens 6 Stunden) erhitzt und fotografiert. Die Aufnahmen sind in Abbildung 4.49 dargestellt.

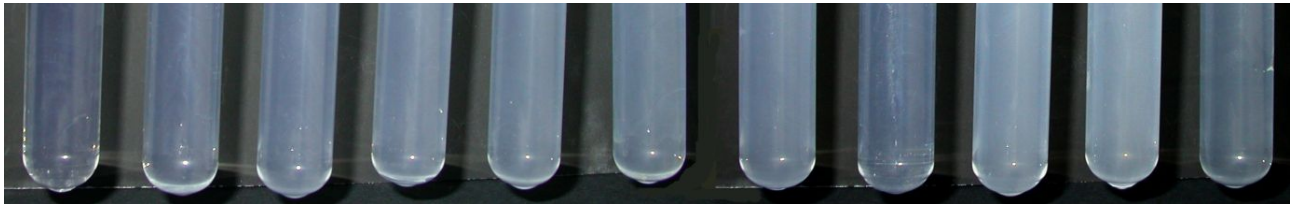
Bei Raumtemperatur ist nur die Probe mit 100 % PnBA₁₀₀- PAA₁₅₀ klar, die anderen Zusammensetzungen sind leicht trüb bis trüb. Die Trübung nimmt mit dem zunehmenden Anteil von PMMA₆₀-PAS₉₀ zu. Mit der zunehmenden Temperatur erniedrigt sich die Trübung. Die Probe mit 100 % PMMA₆₀-PAS₉₀ wird ab 55 Grad klar. Die anderen Proben zwischen den beiden Extremen streuen sehr schwach und werden bis 75 Grad nicht ganz klar. Daß die Mischungen aus zwei Blockcopolymeren trüber sind als die zwei Extreme der Serie (reine Blockcopolymer-Lösungen) ist unerwartet. Im normalen Fall erwartet man für die Mischung zweier Substanzen eine niedrigere Glastemperatur als die Glastemperatur der jeweiligen reinen Substanz.



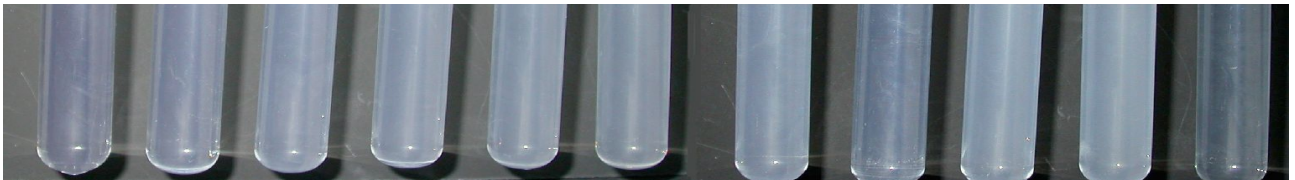
a) 25 Grad



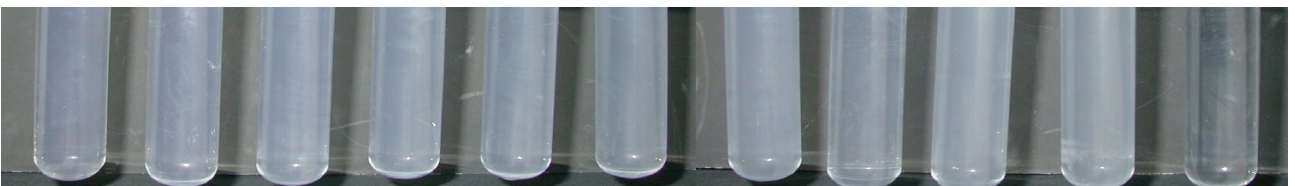
b) 30 Grad



c) 45 Grad



d) 55 Grad



e) 70 Grad



f) 75 Grad

Abbildung 4.49- Darstellung der Mischungen aus $PBA_{100}-AA_{150}$ und $PMAA_{60}-PAA_{90}$ mit 0,5 % Gesamtkonzentration, $\alpha=0,5$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Zusammensetzung lautet von Links nach Rechts $PBA_{100}-PAA_{150} : PMAA_{60}-PAA_{90}$

10:0 9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 4:6 3:7 2:8 1:9 0:10

4.3.2.2. Mischung mit $C_{14}DMAO$

Eine Serie Polymer-Tensid-Mischungen mit 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$ und Tensidkonzentrationen zwischen 0-30 mM wurde präpariert. Die Proben sind alle einphasig, klar und

haben eine niedrige Viskosität. Die Auftragung der Nullscherviskosität als Funktion der Tensidkonzentration ist in Abbildung 4.50 dargestellt.

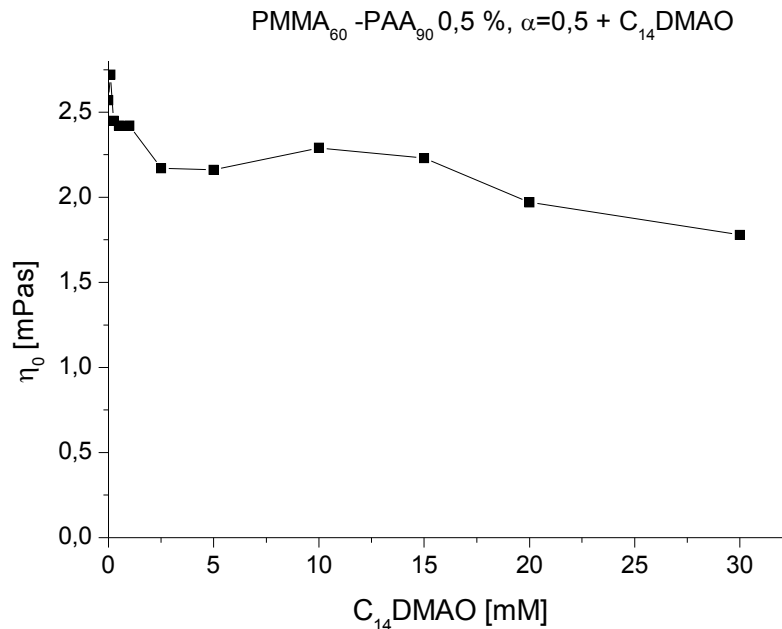


Abbildung 4.50- Auftragung der Nullscherviskosität für Polymer-Tensid-Mischung als Funktion der Tensidkonzentration für 0,5% Polymerkonzentration

Aus dem Diagramm erkennt man, dass mit Zugabe von Tensid die Viskosität fast konstant bleibt und sich kaum ändert. Das ist unterschiedlich zum Blockcopolymer PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, bei dem die Viskosität mit der Zugabe des Tensid zunächst stark zunimmt, dann über ein Maximum läuft und mit weiterer Zugabe des Tensids schnell sinkt.

Für dieses System wurde die Oberflächenspannung gemessen. Die Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration ist in Abbildung 4.51 dargestellt.

Für die Polymerlösungen mit $\alpha > 0$ bleibt der Oberflächenspannungswert im Bereich des Wasserwertes. Mit der Zugabe von Tensid erniedrigt sich zunächst die Oberflächenspannung und bei 15 mM Tensidkonzentration überlappen sich die zwei Auftragungen, die von reinem Tensid in Wasser und die der Polymer-Tensid-Mischung. Der Verlauf des Diagramms unterscheidet sich hier von dem des anderen Blockcopolymers. Hier erniedrigt sich die Oberflächenspannung sofort nach der Zugabe des Tensids. Im Fall von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ war die Oberflächenspannung zunächst mit der Zugabe

des Tensids konstant geblieben und erst ab 1 mM Tensidkonzentration hat sie sich erniedrigt. (Abbildung 4.35)

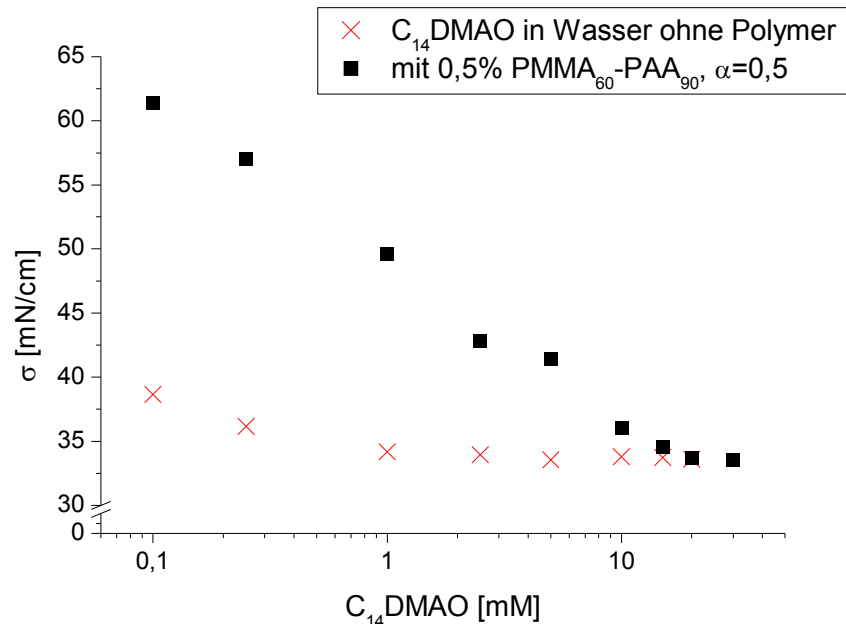


Abbildung 4.51- Auftragung der Oberflächenspannung für Polymer-Tensid-Mischung als Funktion der Tensidkonzentration

Kryo-TEM Aufnahmen für eine 0,5 % PMMA₆₀-PAA₉₀ Lösung mit $\alpha=0,5$ ist in Abbildung 4.52. dargestellt.

Für diese Probe (nur Blockcopolymer ohne Tensid) sind die Teilchen im Vergleich zu dem Blockcopolymer PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ kleiner (Durchmesser vom Kern ca. 15 nm) und die Polydispersität ist niedriger. Der mittlere Abstand zwischen den Teilchen ist ziemlich konstant (ca. 70 nm) und ist niedriger als bei PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀. An der rechten Seite der Aufnahme ist die Filmdicke kleiner als an der linken Seite. Hier erkennt man, daß die Teilchen an der rechten Seite sehr gleichmäßig und hoch geordnet verteilt sind im Gegensatz zu der linken Seite wo die Teilchen sich angereicht und einige sich überlappt haben. Für die Lösungen von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ hat diese hoch geordnete Verteilung der Teilchen eine hohe Viskosität verursacht, für dieses System bleibt aber die Viskosität im Bereich von mPa/S, d.h. von Wasser.

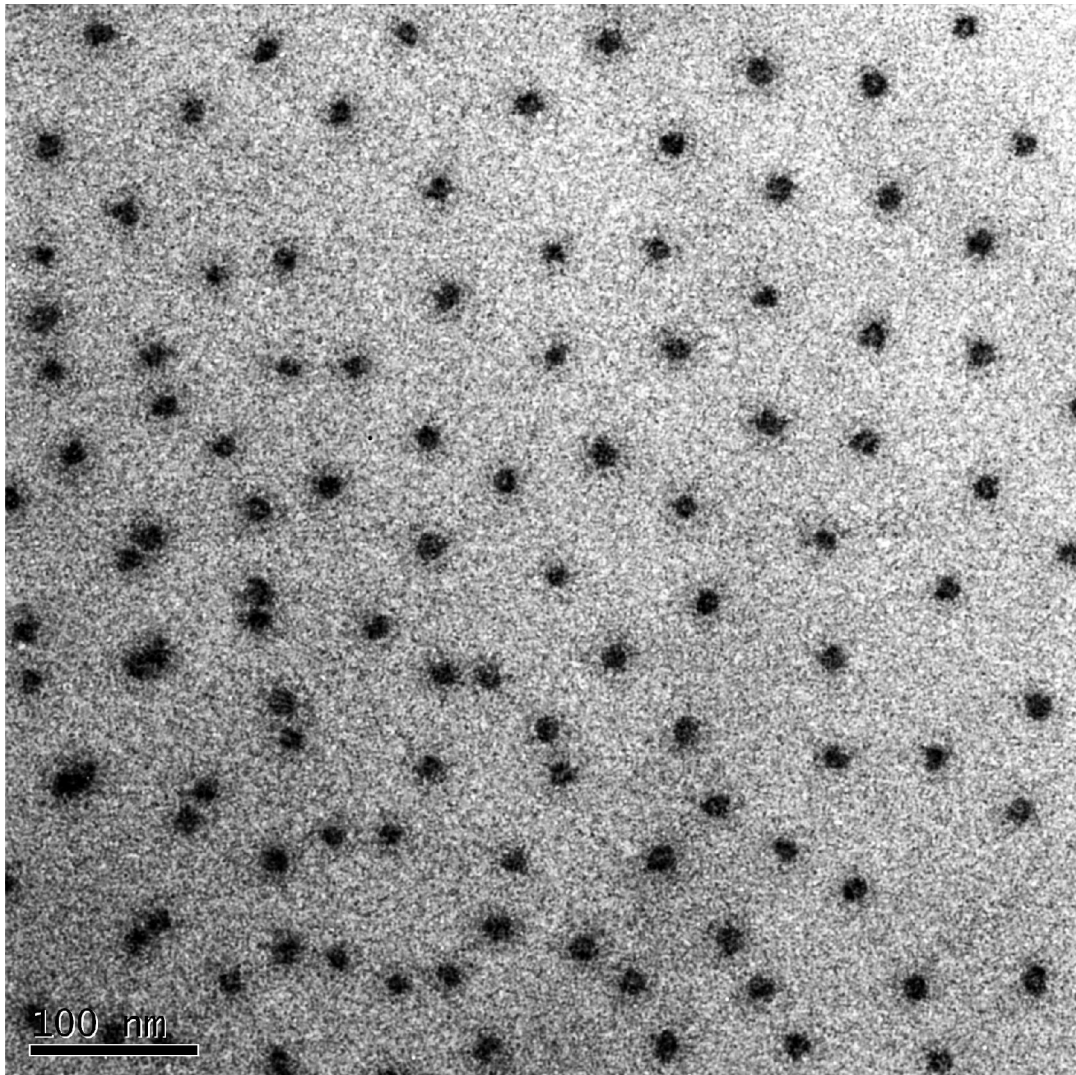


Abbildung 4.52- Kryo-TEM Aufnahmen einer 0,5 % igen Polymerlösung mit $\alpha=0,5$

Kryo-TEM Aufnahmen einer Probe mit 0,5 % Polymerkonzentration, $\alpha=0,5$ und 5 mM $C_{14}DMAO$ ist in Abbildung 4.53. dargestellt.

Für diese Probe ist die Polydispersität und der Abstand zwischen den Teilchen niedriger als für $PnBA_{100}$ - PAA_{150} -Tensid-Mischung mit der ähnlichen Zusammensetzung. Die Teilchen sind nicht mehr symmetrisch und glatt an der Oberfläche und es scheint, als ob andere Partikel an der Oberfläche verbunden sind. Eine hohe Ordnung zwischen Teilchen ist erkennbar, welche keine Auswirkung auf die Viskosität der Lösung hat.

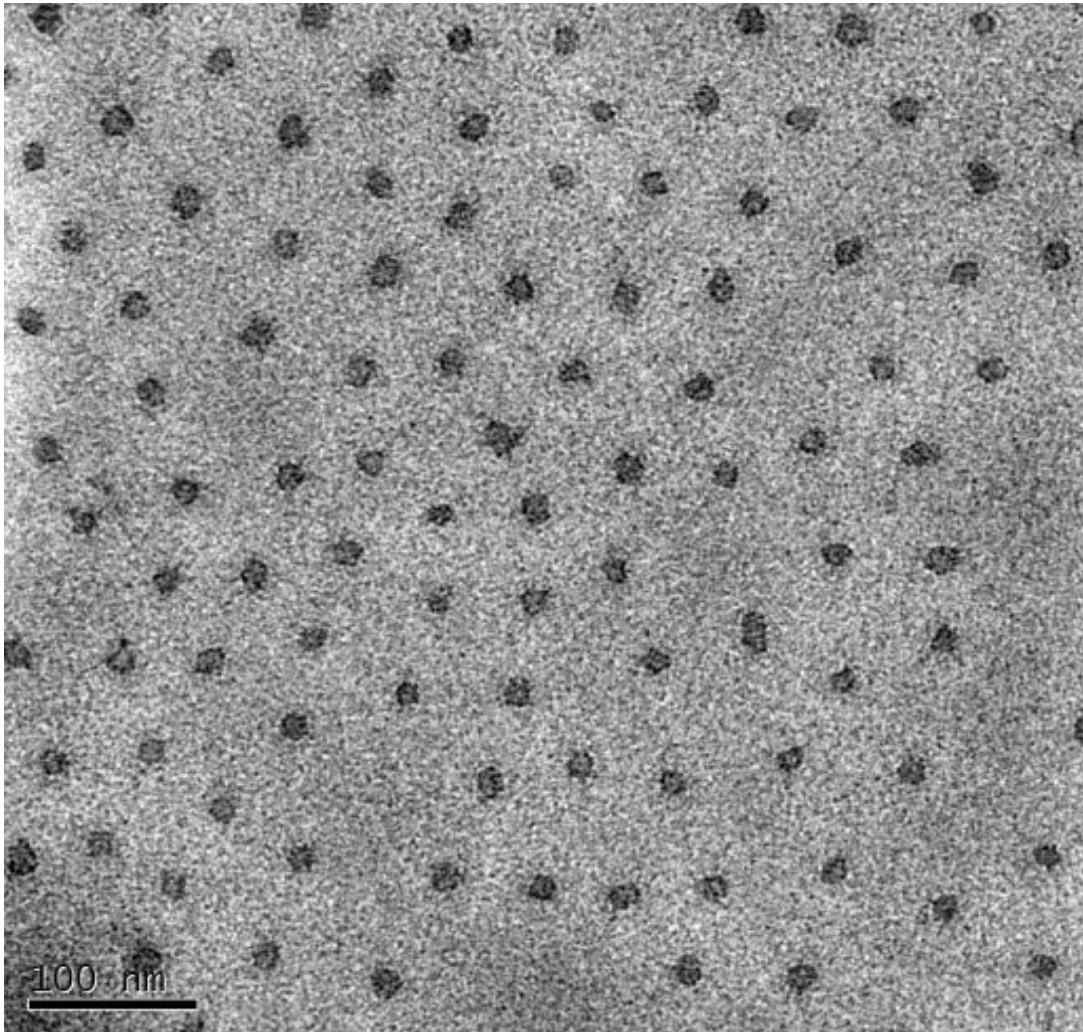


Abbildung 4.53- Kryo-TEM Aufnahmen einer 0,5 % igen Polymerlösung mit $a=0,5 + 5 \text{ mM}$ $C_{14}DMAO$

4.3.3-Berechnung der mizellaren Größen

Die mizellaren Größen wurden für eine Polymerkonzentration von 0,5% und mit einem durchschnittlichen Teilchenabstand von 70 nm (aus TEM-Aufnahmen) berechnet (für monodisperse, kugelförmige Aggregate).

I

für eine Polymerkonzentration von 0,5 % und ein Molekulargewicht von 12480, läßt sich eine Konzentration C, von Polymerketten pro Volumen berechnen. Dividiert man Polymerkonzentration mit Teilchenkonzentration, ergibt sich die Anzahl der Polymerketten pro Aggregat, die sogenannte Aggregationszahl:(aus Gleichungen 4.3, 4.4)

$$Z = 83 \text{ Polymerkette / Aggregat}$$

Aus der Gleichung 4.1 ergibt sich eine Länge von 15,1 nm für den gestreckten Kernblock (etwa doppelt so lang wie auf der TEM-Aufnahme), von der Gleichung 4.5 mit 1,09 Kg/lit für die Dichte des Kernblocks läßt sich ein Kernradius, berechnen:

$$R_{\text{kern}} = 5,7 \text{ nm}$$

Die mizellaren Größen sind einmal in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3- Mizellaren Größen für eine Blockcopolymer-Lösung mit 0,5 % Konzentration

d (Abstand zwischen Teilchen)	70 nm	aus der TEM-Aufnahme
Z (Aggregationszahl)	83	aus Gleichung 4.4
R _{Kern} (Kernradius)	5,7 nm	aus Gleichung 4.5
D _{Schale} (Dicke der schale)	22,7 nm	aus Gleichung 4.1
b ² (Kopfgruppenplatzbedarf an der Kern-Schale-Grenzfläche)	4,9 nm ²	aus Gleichung 4.6
a ² (Kopfgruppenplatzbedarf an der Oberfläche der Mizelle)	125 nm ²	aus Gleichung 4.6
D _{Mizelle} (Durchmesser der Mizelle)	56,8 nm	(R _{Kern} +D _{Schale})*2
Φ (Volumenbruch der Mizelle)	28,0 %	aus Gleichung 4.7

Mit einem Vergleich zwischen dem Abstand zwischen Teilchen und der Teilchen Größe wird es klar warum die Lösungen dieses Blockcopolymers eine niedrige Viskosität haben.

4.3.4-Zusammenfassung

Das Blockcopolymer PMMA₆₀-PAA₉₀ aggregiert in Wasser ohne die Oberflächenspannung zu erniedrigen. Im Vergleich zu unserem vorherigen System, das von PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, schäumen die wässrigen Lösungen von PMMA₆₀-PAA₉₀, obwohl das Blockcopolymer die Oberflächenspannung des Wassers kaum ändert. Der Unterschied zwischen Oberflächenüberschußkonzentration und der Oberflächenkonzentration kann dieses Verhaltens verursachen. D.h. die Überschlußkonzentration, (der Unterschied zwischen der Volumenkonzentration und der Konzentration an der Oberfläche), welche sich in die Erniedrigung der Oberflächenspannung vorspiegelt kann null sein aber die Oberflächenkonzentration, welche den Schaum verursacht, ist höher als Null. Dieses muß mit anderen Oberflächeuntersuchungsmethoden genauer untersucht werden.

Die Viskosität der Blockcopolymer-Lösungen ändert sich kaum mit dem α -Wert und bleibt für den ganzen Neutralisationsbereich niedrig. In diesem Sinn unterscheiden sich auch die zwei Blockcopolymer-Systeme. Auf der Kryo-TEM Aufnahme (Abbildung 4.52) ist eine Anordnung erkennbar, die aber keine hohe Viskosität verursacht. Der Unterschied kann an der Länge der Polyelektrolyt-Kette liegen. Für das Blockcopolymer mit 90 Acrylsäure-Gruppen ist die maximal gestreckte Länge nicht lang genug um im Vergleich zum intermizellaren Abstand eine dichte Packung der Mizellen oder eine Verwicklung (entanglement) zu verursachen.(Tabelle 4.3). Ein schematisches Modell der mizellaren Lösunge ist in Abbildung 4.54 dargestellt.

Das Blockcopolymer bildet Komplex-Aggregate mit dem zwitterionischen Tensid C₁₄DMAO. Für einen α -Wert von 0,5 ist die Polymer-Tensid-Mischung im untersuchten Konzentrationsbereich löslich und es tritt keine Phasentrennung auf. Für eine 0,5 % ige Polymerlösung lagert sich ca. 15 mM Tensid an die Polymer-Aggregate durch hydrophobe Wechselwirkungen. Diese Komplexbildung hat keine Wirkung auf die Viskosität der Lösung. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 4.55 dargestellt.

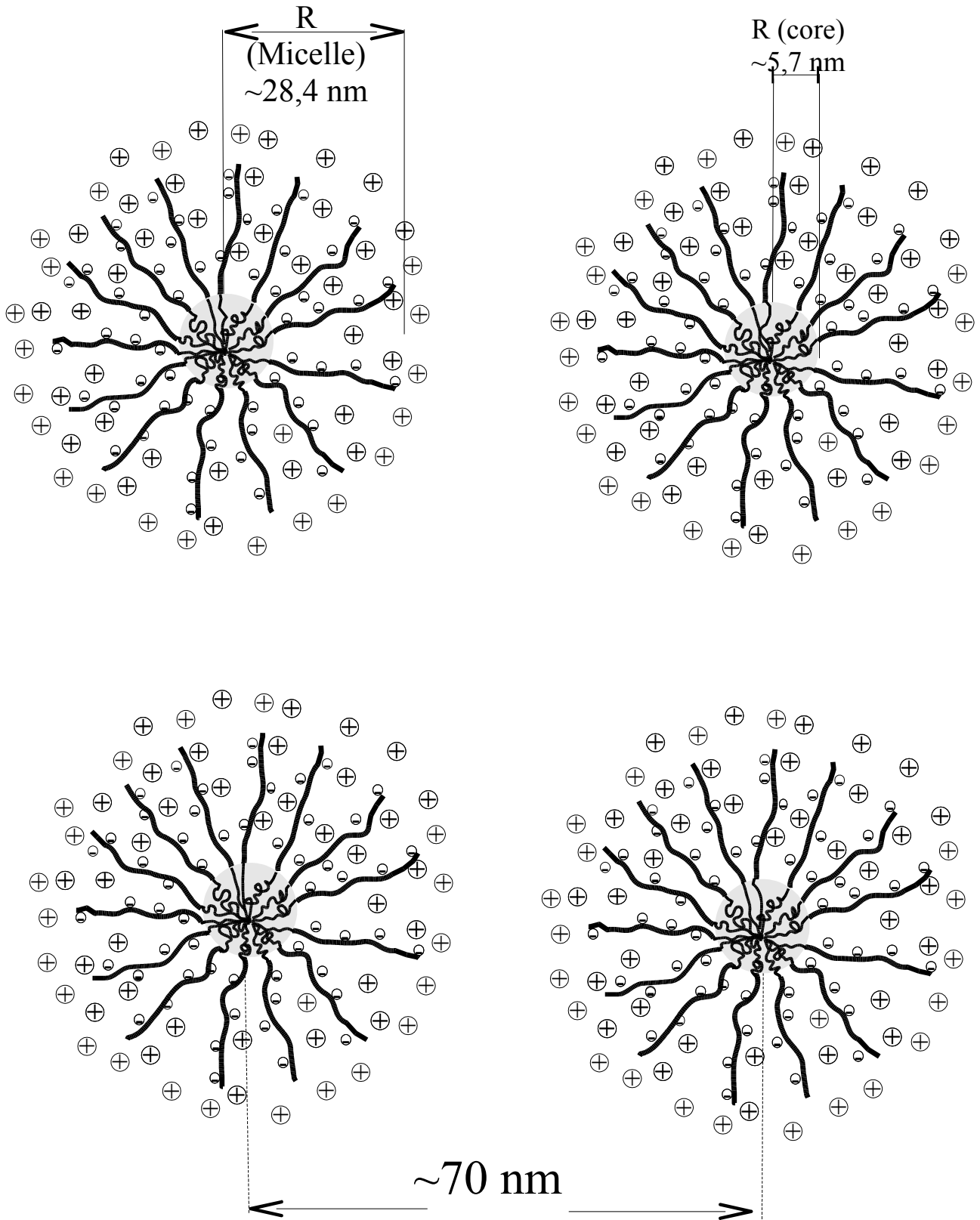


Abbildung 4.54- Schematische Darstellung mizellarer Packung für 0,5 % Lösung von $\text{PMMA}_{60}\text{-PAA}_{90}$

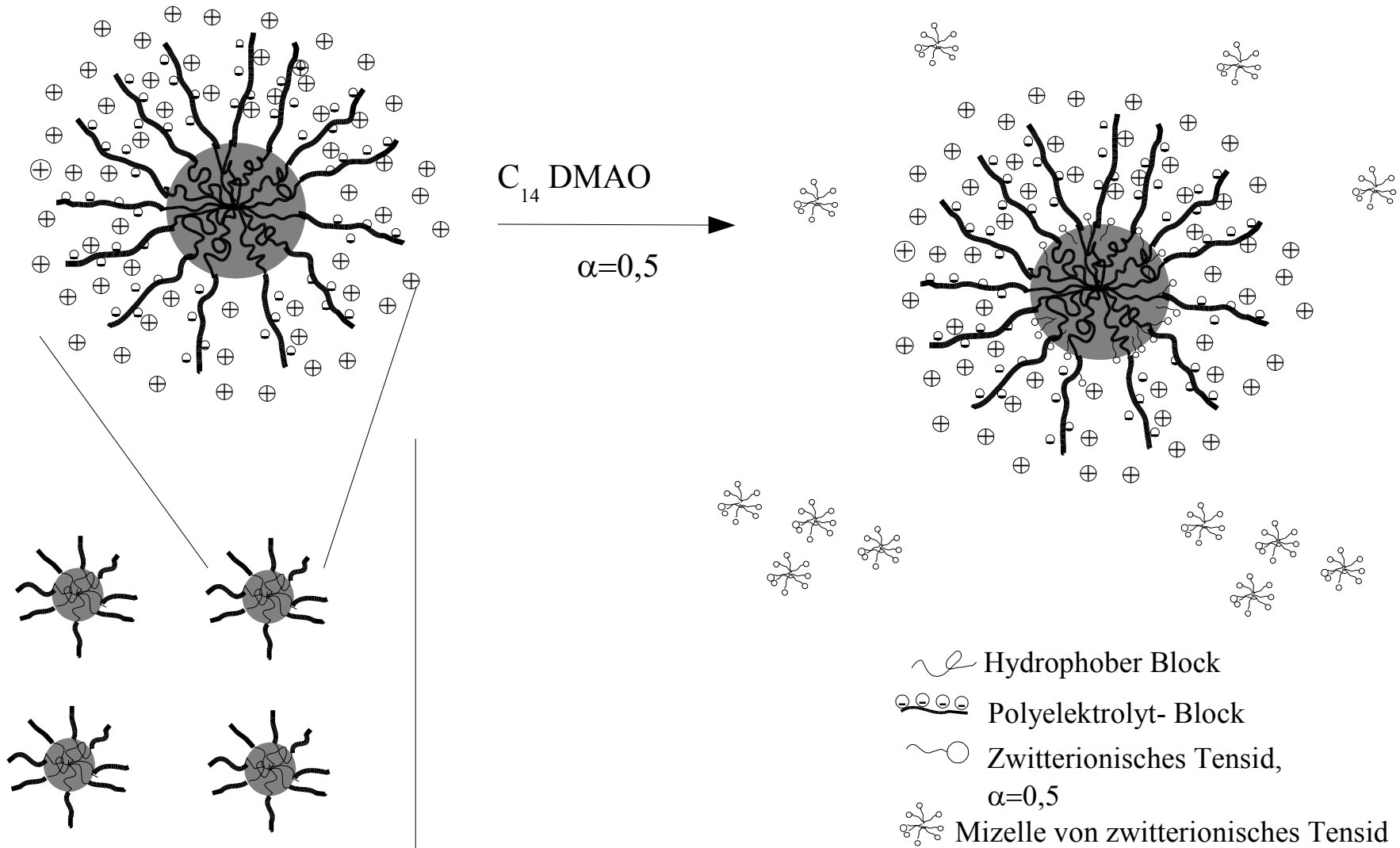


Abbildung 4.55- Schematische Darstellung für die Wechselwirkung von Blockcopolymer mit C_{14} DMAO

5. Zusammenfassung

Das System PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈

Die wässrigen Lösungen der Blockcopolymere sind trüb und metastabil und trennen sich innerhalb von ein paar Wochen in zwei Phasen. Das Blockcopolymer ist oberflächenaktiv und erniedrigt die Oberflächenspannung von Wasser. Oberflächenspannungsmessungen als Funktion der Polymerkonzentration ergaben eine cmc von 0,007 %, entsprechend $9,2 \cdot 10^{-3}$ mM.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer 1% igen Lösung des Blockcopolymers in Wasser weisen auf eine Polymorphie der Aggregate und einen fehlenden Gleichgewichtszustand hin. Unilamellare und multilamellare Vesikel und fadenförmige Mizellen sind nebeneinander auf den Aufnahmen erkennbar.

Mit der Zugabe eines anionischen Tensids, SDS, ändern sich die optischen Eigenschaften sowie die Nullviskosität der Lösung und die Morphologie der Aggregate. Diese Änderungen sind abhängig von der Tensidkonzentration, der Polymerkonzentration sowie der Temperatur.

Unterhalb der cmc des Blockcopolymers wurde keine Wechselwirkung mit Tensiden erkannt. Oberhalb der cmc wurden die Wechselwirkungen zwischen Tensid und Blockcopolymer durch Oberflächenspannungsmessungen, Messungen der Nullviskosität und elektronenmikroskopische Aufnahmen untersucht.

Die Tensidmoleküle lagern sich an die Aggregate der Blockcopolymere an. Mit zunehmender Tensidkonzentration verschwinden die größeren Aggregate und Vesikel und die Trübung der Lösung nimmt ab. Die dominante Morphologie ändert sich mit der zunehmenden Tensidkonzentration von Vesikeln zu fadenförmigen Mizellen, zu großen Mischaggregaten und zu kleinen SDS-Mizellen in welche einzelne Polymerketten gelöst sind. Diese Mischmizellen befinden sich im Gleichgewicht mit reinen SDS-Mizellen. Bei Sättigung der Blockcopolymere mit Tensid bleibt die Oberflächenspannung konstant und bei einem Wert wie dem von reinem Tensid. Die Lösungen sind dann klar und haben eine niedrige Viskosität. Die Sättigungs-Tensidkonzentration nimmt linear mit der Polymerkonzentration zu.

Das System PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀

Die wässrigen Lösungen der Blockcopolymeren sind trüb und trennen sich in zwei Phasen. Mit der Neutralisation der Polysäure-Gruppe nimmt die Trübung ab. Für dieses System wurden zwei interessante Eigenschaften beobachtet:

1- Keine Oberflächenaktivität

Das nicht neutralisierte Blockcopolymer, ($\alpha=0$), erniedrigt die Oberflächenspannung von Wasser und hat eine cmc von 0,1 %, entsprechend 0,042 mM. Mit zunehmender Neutralisation der Polysäure zeigen die wässrigen Lösungen ab $\alpha = 0.1$ keine Oberflächenaktivität mehr und besitzen einen Oberflächenspannungswert von reinem Wasser, obwohl das Polymer im Wasser Aggregate bildet. Von dem Oberflächenspannungswert bei der cmc lässt sich ein Kopfgruppenplatzbedarf von 0,53 nm² berechnen.

2-Abhängigkeit der Viskosität von dem α -Wert

Die Viskosität der wässrigen Lösungen des Blockcopolymeren ist stark abhängig von dem Neutralisationsgrad der Polysäure-Gruppe. Sie nimmt mit zunehmendem α -Wert zu, erreicht bei $\alpha = 0,5$ den maximalen Wert und sinkt mit weiterer Neutralisation der Polysäure-Gruppe. Ab einer Polymerkonzentration von 1 % ergibt sich ein viskoelastisches Gel mit einer Fließgrenze bei $\alpha=0,5$.

Die Viskosität ist außerdem sehr stark abhängig von anderen ionischen Additiven, d.h. mit Salz oder ionischen Tensiden sinkt die Viskosität bei geringen Konzentrationen der Zutaten sofort. Die Zugabe eines anderen Blockcopolymeren mit ähnlicher Struktur, PMMA₆₀-PAA₉₀, und kürzerer Polysäure-Kette hat die selbe Wirkung und verursacht eine Erniedrigung der Viskosität.

Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind die Änderungen der Morphologie und der Teilchenanordnung mit dem α -Wert erkennbar. Bei $\alpha=0$ koexistieren unterschiedliche Morphologien wie kugelförmige Mizellen und Stäbchen, deren Größe und Form darauf hinweisen, daß das System sich nicht in einem thermodynamischen Zustand befindet.

Bei $\alpha > 0.1$ sind die Teilchen ausschließlich kugelförmig. Die Polymer-Moleküle aggregieren in kugelförmige Aggregate mit einer Kern-Schale Struktur. Auf den Aufnahmen ist nur der Kern der

Mizelle, welcher aus dem hydrophoben Block besteht, erkennbar. Die Polydispersität ist hoch. Bei den größten Aggregaten ist der Kern-Block gestreckt. Die Schale, welche aus der Polysäure zusammen mit Wasser besteht, ist auf den mikroskopischen Aufnahmen nicht erkennbar.

Mit zunehmendem α -Wert erkennt man eine hohe Ordnung der Aggregate und einen ziemlich gleichmässigen Abstand zwischen den Teilchen. Die Polyelektrolyt-Kette streckt sich mit zunehmendem α -Wert, bei $\alpha=0,5$ hat sie die höchste Länge erreicht und die Mizellen besitzen die höchste Ordnung.

Aus der SANS-Messung läßt sich zwischen den Teilchen ein Abstand von ca. 104 nm und ein Durchmesser von ca. 99 nm für die Teilchen berechnen. Dies entspricht einer dichten Packung der Aggregate, welche sich in der hohen Viskosität der Lösung widerspiegelt. Mit weiterer Neutralisation der Polyelektrolyt-Kette dominiert die elektrostatische Abstoßung zwischen den Mizellen und die Polyelektrolyt-Kette zieht sich wahrscheinlich zusammen.

Auf den Aufnahmen ist auch erkennbar, daß mit Zugabe von Salz und durch Abschirmen der Ionen diese hohe Ordnung zusammenbricht und die Viskosität sich erniedrigt.

Sowohl kationische, anionische und zwitterionische Tenside lagern sich an das Blockcopolymer an.

Das kationische Tensid bindet an die negativ geladenen Säuregruppen und bildet einen nicht löslichen Komplex, welcher sich bei niedrigeren Tensidkonzentrationen um den Kern der Blockcopolymeren legt. Die Mizelle hat dann einen schalenförmigen Aufbau mit dem Butylacrylat-Block im Zentrum, der mit einer Schale von dem unlöslichen Komplex umgeben ist. Der Rest der Polyelektrolyt-Kette bildet die Corona.) Bei höheren Tensidkonzentrationen (und bevor ein Äquivalentpunkt erreicht ist, d.h. $[Z^+]/[Z^-] \ll 1$) fällt der Komplex aus der Lösung. Das Tensid bindet sich kooperativ an die Polysäure und ist nicht gleichmäßig verteilt.

Mit dem anionischen Tensid SDS dominieren hydrophobe Wechselwirkungen. Das Tensid dringt in den Kern der Mizelle hinein und ändert wahrscheinlich die Verteilung der Gegenionen oder die Aggregationszahl (die Viskosität sinkt). Nach Absättigung der vorhandenen Grenzfläche und Auflösung der Blockcopolymermizellen aggregieren die Tensid-Moleküle in normale Mizellen. Am Ende der Absättigung sind alle Blockcopolymer-Moleküle in SDS-Mizellen gelöst.

Mit dem zwitterionischen Tensid C₁₄DMAO wird die Wechselwirkung bei niedrigen α -Werten durch Protonenübertragung und elektrostatische Kräfte und bei höheren α -Werten durch hydrophobe Kräfte beherrscht.

Bei $\alpha=0,1$, $\alpha=0,25$ lagert sich das Tensid welches durch die Acrylsäure protoniert ist und wie ein kationisches Tensid wirkt, an das Polyacrylat an und bildet eine zwiebelartige Schale. Bei $[Z^+]/[Z^-]=1$ fällt der Komplex aus der Lösung und es tritt Phasentrennung auf.

Bei höheren α -Werten dominieren die hydrophoben Wechselwirkungen. Das Tensid lagert sich an den Kern der Mizelle, verursacht den Verlust der hohen Anordnung und die Erniedrigung der Viskosität. Am Ende der Wechselwirkung koexistieren Tensid-Mizellen zusammen mit den Misch-Mizellen in der Lösung.

Das System PMMA₆₀-PAA₉₀

Das Blockcopolymer PMMA₆₀-PAA₉₀ aggregiert in Wasser ohne die Oberflächenspannung zu erniedrigen. Im Vergleich zum System, PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, schäumen die wässrigen Lösungen von PMMA₆₀-PAA₉₀, obwohl das Blockcopolymer die Oberflächenspannung des Wassers kaum ändert.

Die Viskosität von 1 %igen Blockcopolymer-Lösungen ändern sich nur wenig mit dem α -Wert und bleiben für den ganzen Neutralisationsbereich niedrig. In diesem Sinn unterscheiden sich die zwei Blockcopolymer-Systeme sehr stark. Auf der Kryo-TEM Aufnahme der Mizellen ist eine starke Ordnung erkennbar, die aber keine hohe Viskosität verursacht. Der Unterschied kann ebenfalls an der Länge der Polyelektrolyt-Ketten liegen. Für das Blockcopolymer mit 90 Acrylsäure-Gruppen ist die maximal gestreckte Länge nicht lang genug um eine dichte Packung der Mizellen zu erreichen.

Das Blockcopolymer bildet Komplex-Aggregate mit dem zwitterionischen Tensid C₁₄DMAO. Bei einem α -Wert von 0,5 ist die Polymer-Tensid-Mischung im untersuchten Konzentrationsbereich löslich und es tritt keine Phasentrennung auf. Für eine 0,5 % ige Polymerlösung lagern sich ca. 15 mM Tensid an die Polymer-Aggregate durch hydrophobe Wechselwirkungen. Diese Komplexbildung hat keine Wirkung auf die Viskosität der Lösung.

6. Conclusion

PEO₁₈-PEB₆₄-PEO₁₈ system

The aqueous solutions of the blockcopolymer are turbid and separate in two phases in a few weeks. The block copolymer is surface active and reduces the surface tension of water. A cmc of 0,007 %, equal to $9,2 \cdot 10^{-3}$ mM was determined through measurements of the surface tension as a function of the polymer concentration.

The micrographs of a 1 % solution show coexistence of different morphologies like unilamellar and multilamellar vesicles, wormlike micelles and the pearl-necklace structure. One can conclude from the form and the size of the aggregates that the system is not in a thermodynamically stable condition and should indeed separate in two phases.

After the addition of the anionic surfactant, SDS, the visual appearance of the solution, its viscosity and the morphology of the aggregates change.

At polymer concentrations lower than the cmc of the block copolymer, there is no interaction with the surfactant and the surfactant behaves as if it were alone in the solution. At polymer concentrations higher than the cmc the surfactant binds to the aggregates of the block copolymer through hydrophobic interactions and changes the morphology. The bigger aggregates disappear with the increasing surfactant concentration and the morphology changes from vesicles to rods and then to big micelles and at the end to small surfactant micelles which have dissolved the polymer and which are in a balance with the individual surfactant micelles. The solutions become clear and transparent with the increasing surfactant concentration.

PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀ system

The aqueous solutions of the blockcopolymer are turbid and separate in two phases. The turbidity decreases with the neutralisation of the polyacid group. Two very interesting properties were observed for this system:

1- no surface activity

The block copolymer in its acid form ($\alpha=0$), reduces the surface tension of water and indeed a cmc of 0,1 %, 0,042 mM could be determined through measurement of the surface tension as a function of the polymer concentration. From the cmc and the surface tension value at the cmc one calculates a head-group cross-sectional area of 0,53 m². For α -values higher than 0,1 the surface tension of the solution is in the order of water although the block copolymer forms micelles in water.

2-Dependance of the viscosity on the α -value

The viscosity of the solutions is very dependant on the neutralisation degree and passes over a maximum at $\alpha=0,5$. This causes a viscoelastic gel with a relatively high yield stress at a polymer concentration of 1 %.

The viscosity is also very strongly dependant on the electrolyte concentration, i.e. salt and ionic surfactants. The viscosity decreases after addition of only little amounts of ionic species. The viscosity decreases also after addition of another block copolymer with a relatively similar structure but shorter polyacid chain, PMMA₆₀-PAA₉₀.

The changes of the morphology and the arrangement of the micelles could be followed by cryo-electronmicroscopy. For $\alpha=0$ there is a coexistence of different morphologies like globular aggregates and rods. Globular particles are exclusively present for $\alpha>0,1$. The molecules aggregate in spherical aggregates with a core -corona geometry. The core consists of the water-insoluble block which on average is not totally stretched. The corona consists of the partially neutralised polyacid with water. Only the cores of the micelles are observable on the micrographs. One distinguishes a high polydispersity. With the increasing α -value, the particles become more ordered in a well arranged lattice of micelles with relatively equal intermicellar distances. It is likely that the polyelectrolyte chain becomes more and more stretched with the increasing α -value and reaches it's highest possible length at $\alpha=0,5$ which causes the maximum of the viscosity. With further increase

of the α -value or addition of the salt this ordered structure is lost again because of the contraction of the polyelectrolyte chains.

An intermicellar distance of 104 nm and a diameter of 99 nm was calculated from the SANS-measurements which leads to a very dense packing of the aggregates and causes the high viscosity of the solutions.

The block copolymer interacts with cationic, anionic and amphoteric surfactants via different mechanisms.

The interaction with the cationic surfactant TTABr is electrostatic and hydrophobic in nature. The cationic surfactant binds to the oppositely charged polyacrylate chains and builds an insoluble complex, which condenses on the core of the blockcopolymer micelle. At higher concentrations and before an equivalent point is achieved, the complex precipitates out of the solution. The binding of the surfactant is cooperative and the surfactant molecules are not equally distributed over the micelle.

Hydrophobic interactions dominate for the anionic surfactant SDS. The surfactant penetrates to the core of the micelle and the counterions cause the reduction of the viscosity. With increasing surfactant concentration the aggregates become smaller and smaller and disappear finally in favor of SDS-micelles in which the polymer chains are dissolved.

The interaction with the amphoteric surfactant C₁₄DMAO is predominantly electrostatic at lower α -values and hydrophobic at higher α -values.

The surfactant binds at $\alpha=0,1$ and $\alpha=0,25$ to the polyacid and forms an onion-like core. At $[Z^+]/[Z^-]=1$ the complex precipitates and phase separation occurs.

At higher α -values the surfactant bind to the core and causes a decrease of the viscosity. At the end of the interaction there are still block copolymer micelles in the solution with bound surfactants together with surfactant micelles present in the solution.

PMMA₆₀-PAA₉₀ system

The block copolymer PMMA₆₀-PAA₉₀ aggregates in water without decreasing the surface tension of the water. In comparison to the system, PnBA₁₀₀-PAA₁₅₀, the aqueous solutions of the former foam although they do not decrease the surface tension.

Another difference to the other system is in the viscosity of the 1 % solutions which don't change with the α -value. One observes a highly ordered arrangement of the particles on the micrographs which however doesn't lead to a high viscosity. This is very probably because of a shorter polyacid chain. 90 units of acrylic acid in a chain are not enough for a 1 % solution to cause a dense packing of the micelles.

The block copolymer builds complexes with the amphoteric surfactant C₁₄DMAO. For $\alpha=0,5$ the complex is in the whole concentration range water soluble and no phase separation occurs. Up to 15 mM surfactant binds to a 0,5 % polymer solution. The interaction doesn't affect the viscosity of the solutions.

Literaturverzeichnis

1. Merret, F.M. *Journal of Polymer Science* **1957**, 24, 467-477.
2. Hamley, I.W. *The physics of block copolymers*, Oxford University Press, Inc., New York, **1998**.
3. Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1107-1170.
4. Tuzar, Z. and Kratochvil, P. *Advances in Colloids and Interface Science*, **1976**, 6, 201, 201-232.
5. Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, (24), 9956-9970.
6. Lei, L.; Gohy, J.F.; Willet, N.; Zhang, J.X.; Varshney, S.; Jérôme, R. *Polymer*, **2004**, 45, 4375-4381.
7. Matsuoka, H.; Matsutani, M.; Mouri, E.; Matsumoto, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 5321-5330.
8. Pergushov, D.; Remizova, E.; Gradzielski, M.; Lindner, P.; Feldthusen, J.; Zezin, A.; Müller, A.H.E.; Kabanov, V.A. *Polymer* **2004**, 445, 367-378.
9. Bronstein, L.M.; Chernyshov, D.M.; Timofeeva, G.I.; Dubrovina, L.V.; Valetsky, P.M.; Obolonkova, E.S.; Khokhlov, A.R. *Langmuir* **2000**, 16, 3626-3632.
10. Hecht, E.; Mortensen, K.; Hoffmann, H. *Macromolecules* **1995**, 28, 5465-5476.
11. Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Colloid and Polymer Science* **1990**, 268, 101-117.
12. Bronstein, L.M.; Chernyshov, D.M.; Timofeeva, G.I.; Dubrovina, L.V.; Valetsky, P.M.; Khokhlov, A.R. *Langmuir* **1999**, 15, 6195-6200.
13. Zhang, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 1001-1011.
14. Schuch, H.; Klingler, J.; Rossmanith, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Müller, A.H.E. *Macromolecules* **2000**, 33, 1734-1740.
15. Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, 7353-7360.
16. Berret, J.F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8111-8118.
17. Li, Y.; Nakashima, K. *Langmuir* **2003**, 19, 548-553.
18. Wang, C.; Tam, K.C.; Tan, C.B. *Langmuir* **2004**, 20, 7933-7939.
19. Bronstein, L.M.; Chernyshov, D.M.; Timofeeva, G.I.; Dubrovina, L.V.; Valetsky, P.M.; Khokhlov, A.R. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 230, 140-149.
20. Hecht, E.; Hoffmann, H. *Langmuir* **1994**, 10, 86-91.
21. Hecht, E.; Mortensen, k.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4866-4874.
22. Schilli, C. M.; Zhang, M.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2004**, 37, 7861-7866.
23. Zhao, H.; Farrel, B. P.; Shipp, D. A. *Polymer* **2004**, 45, 4473-4481.
24. Andreeva, A. S.; Philippova, O. E.; Khokhlov, A. R.; Islamov, A. K.; Kukin, A. I. *Langmuir* **2005**, 21, 1216-1222.
25. Luo, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, 17, 6804-6811.
26. Izzo, D.; Marques, C. M. *Macromolecules* **1997**, 30, 6544-6549.
27. Astafieva, I.; Zhong, X.F.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1993**, 26, 7339-7352.
28. Bendejacq, D. D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M. *Langmuir* **2005**, 21, 1712-1718.
29. Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D.M.; Wyn-Jones, e.; Holzwarth, J.F. *Langmuir* **2001**, 17, 183-188.
30. Hurtrez, G.; Dumas, P.; Riess, G. *Polymer Bulletin* **1998**, 40, 203-210.
31. Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 6359-6361.
32. Dörfler, H. D. *Grenzflächen und Kolloid- disperse Systeme*, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, **2002**
33. Halperin, A. *Macromolecules* **1987**, 20, 2943-2946.
34. Noolandi, J.; Hong, K. M. *Macromolecules* **1983**, 16, 1443-1448.
35. Pepin, M. P.; Whitmore, M. D. *Macromolecules* **2000**, 33, 8644-8653.
36. Yu, Y.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 1144-1154.
37. Xu, R.; Winnik, M. A.; Riess, G.; Chu, B.; Croucher, M. D. *Macromolecules* **1992**, 25, 644-652.
38. Förster, S.; Hermsdorf, N.; Böttcher, C.; Lindner, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 4096-4105.
39. Dan, N.; Tirrel, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 4310-4315.

40. Marko, J. F.; Rabin, Y. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1503-1509.
41. Ronis, D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2016-2024.
42. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9191-9203.
43. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4472-4480.
44. Nikova, A. T.; Gordon, V. D.; Cristobal, G.; Talingting, M. R.; Bell, D. C.; Evans, C.; Joanicot, M.; Zasadzinski, J. A.; Weitz, D. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2215-2218.
45. Park, J. W.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3532-3535.
46. Yu, Y.; Eisenberg, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8383-8384.
47. Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, *42*, 5829-5839.
48. Shen, H.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4697-4708.
49. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Journal of Polymer Science: B Polymer Physics* **1999**, *37*, 1469-84.
50. Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Langmuir* **2003**, *19*, 48-54.
51. Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P. *Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Inc., Florida, **1993**.
52. Hansson, P.; Almgren, M. *Langmuir* **1994**, *10*, 2115-2124.
53. Mya, K. Y.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5460-5466.
54. Chari, K.; Antalek, B.; Lin, M. Y.; Sinha, S. K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7, 5294-5300.
55. Ashbaugh, H. S.; Lindman, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1522-1525.
56. Ilekci, P.; Martin, T.; Cabane, B.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9831-9840.
57. Nikas, Y. J.; Blankshtein, D. *Langmuir* **1994**, *10*, 3512-3528.
58. Mya, K. Y.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5260-5266.
59. Zheng, Y.; Davis, H. T. *Langmuir* **2000**, *16*, 6453-6459.
60. Bronstein, L. M.; Chernyshov, D. M.; Vorontsov, E.; Timofeeva, G. I.; Dubrovina, L. V.; Valetsky, P. M.; Kazakov, S.; Khokhlov, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9077-9082.
61. Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain*, Wiley-VCH **1999**.
62. a) Schmalz, H.; Abetz, V.; Lange, R.; Soliman, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 795-800.
b) Schmalz, H. Diplomarbeit, Universität Bayreuth **1999**.
63. Eghbali, E.; Colombani, O.; Müller, A. H. E.; Hoffmann, H.; Drechsler, M. Rheology and Phase Behavior of Poly(n-Butyl Acrylate)-block-Poly(Acrylic Acid) in Aqueous Solutions, *Langmuir*, In Press.
64. Colombani, O. Universität Bayreuth, Lehrstuhl für makromolekulare Chemie II.
65. Timo Rager. Dissertation, Johannes Gutenberg -Universität Mainz **1997**.
66. Brezesinski, G.; Mögl, H. M. *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1993**.
67. Levine, I. N. *Physical chemistry*, McGraw-Hill International editions, New York **1988**.
68. Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford **1986**.
69. Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
70. Uwe Munkert, Dissertation, Universität Bayreuth, **1994**.
71. Zhao, C. L.; Winnik, M.; Riess, G.; Croucher, M. *Langmuir* **1990**, *6*, 514-516.
72. Cameron, N. S.; Corbierre, M. K.; Eisenberg, A. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1311-1326.
73. Wintz, W.; Döbereiner, H. G.; Seifert, U. *Europhys. Lett.* **1996**, *33* (5), 403-408.
74. Thurn, T.; Couderc, S.; Sidhu, J.; Bloor, D. M.; Penfold, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 9267-9275.
75. Da Silva, R.; Olofsson, G.; Schillen, K.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1239-1246.
76. Kositzka, M. J.; Rees, G. D.; Holzwarth, A.; Holzwarth, J. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 9035-9041.
77. Li, Y.; Xu, R.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 10515-10520.
78. Brown, W.; Fundin, J.; Miguel, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7192-7198.
79. Guenon, P.; Davis, H. T.; Tirrel, M.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3965-3969.
80. Matsumoto, K.; Ishizuka, T.; Harada, T.; Matsuoka, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 7270-7282.
81. Kaewasaiha, P.; Matsumoto, K.; Matsuoka, *Langmuir* **2005**, *21* (22), 9938-9945.

82. Khougaz, K.; Astafieva, I.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7135-7147.
83. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. *Langmuir* **2005**, *21*, 3229-3231
84. Cavasino, F. P.; Hoffmann, H.; Sbriziolo, C.; Turco Liveri, M. L. *Colloids and Surfaces A* **2001**, *183-185*, 689-697.
85. Bronstein, L. M.; Platonova, O. A.; Yakunin, A. N.; Yanovskaya, I. M.; Valetsky, P. M.; Dembo, A. T.; Makhaeva, E. E.; Mironov, A. V.; Khokhlov, A. R. *Langmuir* **1998**, *14*, 252-259.
86. Kogej, K.; Theunissen, E.; Reynaers, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 8799-8805.
87. Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, k. *Langmuir* **1991**, *7*, 2893-2898.
88. Antonietti, M.; Conrad, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1869-1870,
89. Pergushov, D. V.; Gradzielski, M.; Burkhardt, M.; Remizova, E.; Zezin, A. B.; Kabanov, V. A.; Müller, A. H. E. *Polymer Preprints* **2004**, *45(2)*, 236-237.
90. Pergushov, D. V.; Remizova, E.; Feldthusen, J.; Zezin, A. B.; Müller, A. H. E.; Kabanov, V. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8093-8096.
91. Kabanov, A. V.; Bronich, T. K.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9941-9942.
92. Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 2066-2068

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth 06.02.2006

Elham Eghbali