

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fachgebiet Physik der weichen Materie

Struktur und Kinetik thermoreponsiver Hydrogele

Joseph G. Adelsberger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Martin Zacharias

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Christine M. Papadakis, Ph.D.
2. Univ.-Prof. Dr. Peter Böni

Die Dissertation wurde am 23.11.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 10.01.2012 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum Oktober 2008 bis November 2011 im Fachgebiet Physik der weichen Materie am Physik-Department der Technischen Universität München unter der Betreuung von Prof. Christine M. Papadakis, Ph.D. angefertigt. Im Zuge des Schwerpunktsprogramms “Intelligente Hydrogele“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurde mit dem Lehrstuhl für funktionelle Materialien (Physik-Department, Technische Universität München) unter der Leitung von Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum und der Gruppe für Angewandte Polymerphysik (Institut für Chemie, Universität Potsdam) unter der Leitung von Prof. Dr. André Laschewsky zusammengearbeitet. Die Synthese der thermoresponsiven Polymere sowie ihre Vorcharakterisierung fand in der Gruppe für Angewandte Polymerphysik statt. Die Strukturänderungen und kinetischen Prozesse nach dem Aufheizen wässriger Lösungen dieser Polymere ist Gegenstand dieser Arbeit, wohingegen dieselben Fragestellungen für dünne Filme aus thermoresponsiven Polymeren am Lehrstuhl für funktionelle Materialien untersucht werden. Die Probenpräparation sowie die Messungen mit der dynamische Lichtstreuung konnten am Physik-Department der Technischen Universität durchgeführt werden. Für die Neutronenkleinwinkelstreu- und Neutronen-Spin-Echo-Experimente wurden Instrumente an drei europäischen Großforschungsanlagen verwendet. Dabei handelte es sich um das Institut Laue-Langevin in Grenoble, die Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz in Garching und den Forschungsreaktor Geesthacht-1 in Geesthacht. Ergänzend dazu wurden Messungen am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg durchgeführt.

Kurzfassung

Thermoresponsive Blockcopolymere bilden in wässriger Lösung Kern-Schale-Mizellen. Beim Überschreiten der unteren kritischen Entmischungstemperatur des thermoresponsiven Blocks zeigen sie einen starken Abfall ihres Mizellradius sowie intermizellare Aggregation. Ziel dieser Arbeit ist es, die Strukturänderungen in konzentrierten Lösungen und Hydrogelen aus solchen Blockcopolymeren mit Hilfe von Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung aufzuklären. Ferner wird die Kinetik der strukturellen Übergänge, die durch rasches Aufheizen in den Systemen induziert werden, genauer beleuchtet. Aus den Streuexperimenten werden detaillierte Informationen über die Strukturgrößen auf verschiedenen Längenskalen erhalten, welche für verschiedene Sprungtiefen und Konzentrationen verglichen werden. Zudem wird die Dynamik der Polymerketten in den thermoresponsiven Mizellschalen der Systeme mit Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie untersucht.

Thermoresponsive block copolymers form core-shell micelles in aqueous solutions. When the temperature is increased above the lower critical solution temperature, the micellar radius decreases drastically and clusters from collapsed micelles are observed. The goal of this thesis is to investigate the structural changes in concentrated solutions and hydrogels from thermoresponsive block copolymers using light, x-ray and neutron scattering. Moreover, the kinetics of the structural changes induced by rapid heating of the systems are elucidated. From the scattering experiments, detailed information about the structural sizes on different length scales is gained and is compared for different jump heights and concentrations. Furthermore, the dynamics of the polymer chains in the thermoresponsive micellar shells are probed using neutron spin-echo spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziele dieser Arbeit	3
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Polymere	5
2.2	Thermoresponsive Polymere	7
2.3	Die kritische Entmischungstemperatur	7
2.4	Poly(N-Isopropylacrylamid)	9
2.5	Poly(Methoxy-Diethylenglycolacrylat)	11
2.6	Gele aus Blockcopolymeren	12
2.7	Kleinwinkelstreuung	14
2.8	Streuvektor	14
2.9	Streuamplitude und Intensität	15
2.10	Formfaktor	16
2.10.1	Guinier-Gesetz	17
2.10.2	Kugel	17
2.10.3	Kern-Schale-Mizelle	18
2.10.4	Porod-Gesetz	20
2.10.5	Polydispersität	21
2.11	Fluktuationen in der Mizellschale	22
2.12	Strukturfaktor	23
2.13	Kombination von Form- und Strukturfaktor	27
2.14	Auflösungsfunktion	28
2.15	Die intermediäre Streufunktion und der dynamische Strukturfaktor	30
3	Experimenteller Teil	33
3.1	Kleinwinkelstreuung mit Neutronen- und Röntgenstrahlung	34
3.2	Dynamische Lichtstreuung	37

3.3	Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie	40
3.4	Eingesetzte thermoresponsive Blockcopolymeren	43
4	Strukturänderungen in thermoresponsiven Homo- und Blockcopolymer Lö-	47
	sungen	
4.1	Der Phasenübergang in stark verdünnten Triblockcopolymerlösungen . .	48
4.2	Konzentrierte mizellare Lösungen PNIPAM-basierter Triblockcopolymeren	50
4.2.1	Experiment	50
4.2.2	Ergebnisse	51
4.3	Das thermoresponsive Verhalten des PMDEGA-Homopolymers	53
4.3.1	Experiment	53
4.3.2	Ergebnisse	54
4.4	Konzentrierte PMDEGA-basierte Triblockcopolymerlösungen	56
4.4.1	Experiment	56
4.4.2	Ergebnisse	58
4.5	Konzentrierte PMDEGA-basierte Diblockcopolymerlösungen	60
4.5.1	Experiment	60
4.5.2	Ergebnisse	62
4.6	Alterungsverhalten PMDEGA-basierter Triblockcopolymerlösungen . .	64
4.6.1	Experiment	64
4.6.2	Ergebnisse	68
5	Kinetik der strukturellen Änderungen	71
5.1	Experiment	71
5.2	Der Temperatursprung einer mizellaren Lösung von 30 auf 35 °C	73
5.2.1	Mizellkollaps	77
5.2.2	Clusterbildung und -wachstum	80
5.3	Der Temperatursprung einer mizellaren Lösung von 20 auf 45 °C	82
5.3.1	Mizellkollaps	83
5.3.2	Clusterbildung und -wachstum	84
5.4	Der Temperatursprung einer mizellaren Lösung von 30 auf 45 °C	86
5.4.1	Mizellkollaps	87
5.4.2	Clusterbildung und -wachstum	87
5.5	Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 30	
	auf 35 °C	89
5.5.1	Mizellkollaps	90

5.5.2	Clusterbildung und -wachstum	90
5.6	Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 20 auf 45 °C	93
5.6.1	Mizellkollaps	94
5.6.2	Clusterbildung und -wachstum	94
5.7	Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 30 auf 45 °C	96
5.7.1	Mizellkollaps	97
5.7.2	Clusterbildung und -wachstum	97
5.8	Der Temperatursprung einer verdünnten mizellaren Lösung von 30 auf 35 °C	99
5.8.1	Mizellkollaps	100
5.8.2	Clusterbildung und -wachstum	100
5.9	Relaxation des Mizellradius	102
5.10	Beschreibung des Clusterwachstums	104
5.11	Entwicklung des Volumenanteils	107
5.12	Dichtegradient und Oberflächenrauigkeit	108
5.13	Zusammenfassung Kinetik der strukturellen Änderungen	109
6	Segmentdynamik in PNIPAM-basierten Di- und Triblockcopolymeren	113
6.1	Experiment	113
6.2	Ergebnisse	114
6.2.1	Dynamik in blumen-förmigen Mizellen	114
6.2.2	Dynamik in stern-förmigen Mizellen	120
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Literaturverzeichnis	129
	Eigene Publikationen	141
	Danksagung	145

1 Einleitung

Responsive Polymere sind eine interessante Stoffklasse, da sie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bei der Einwirkung von vergleichsweise kleinen Stimuli drastisch ändern. Bekanntlich zeigen sie starke Reaktionen auf den pH-Wert der Lösung, Licht, die Ionenstärke, elektrische und magnetische Felder und Temperaturänderungen [Tan78, TNSUN82, DZK06, XZB⁺09, KH09]. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Stimuli können solche Polymere in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt werden [Sch92], beispielsweise als künstliche Muskeln [ORM93, LC00], Aktuatoren [OKH87, STY96, SR09, GPT⁺10], chemo-mechanische Ventile [AKR00], lichtmodulierende Systeme [ATK02], optische Schalter [MSC08], Mikrofilter [FBFK91, PII98], Teile von Sensoren [TH06, GKC⁺07, GGC⁺08, Kuc09] oder Arzneimittelträger [Hof87, CSS⁺97, CYA⁺98, CQC04, Sch06, KV09].

Ein seit langer Zeit bekanntes und sehr gut untersuchtes responsives Polymer ist Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) [HG68]. Besonders die Temperaturabhängigkeit seiner Struktur [Win90], aber auch die Kinetik der anschließenden Aggregation der PNIPAM-Ketten zu sogenannten Mesoglobules [KATW06, YXH⁺08], waren Gegenstand vieler Untersuchungen. Um es für makroskopische Anwendungen nutzen zu können, wird PNIPAM chemisch quervernetzt, wobei man ein Hydrogel erhält, welches unterhalb der kritischen Temperatur des PNIPAMs ein Vielfaches seiner eigenen Masse an Wasser binden kann [ST92] (siehe Abbildung 1.1). Wird die Temperatur über den kritischen Wert erhöht, gibt das Polymernetzwerk das Wasser ab und schrumpft. Aufgrund der chemischen Vernetzung durch sogenannte Crosslinks ist die grundlegende Struktur eines solchen Hydrogels fixiert, was zu Einschränkungen in der Anwendbarkeit führt.

Quervernetzte Hydrogele erhält man auch durch den Einsatz von mit hydrophoben Endgruppen copolymerisiertem PNIPAM [BK09, BKGL⁺10]. Speziell Triblockcopolymer sind hier von großem Interesse, da sie in Lösung selbstständig zu sogenannten blumen-ähnlichen Mizellen aggregieren, wobei verschiedene Mizellen durch Triblockcopolymer in Form von Polymerbrücken verknüpft sein können [KTW06, KTM⁺08,

AKJ⁺10]. Im Gegensatz zu chemisch vernetzten Hydrogelen sind solche Verknüpfungen nicht permanent, sondern abhängig von der Konzentration des Polymers im wässrigen Medium. Diese Art von Hydrogelen wird deshalb als physikalisch vernetzt bezeichnet (siehe Abbildung 1.1).

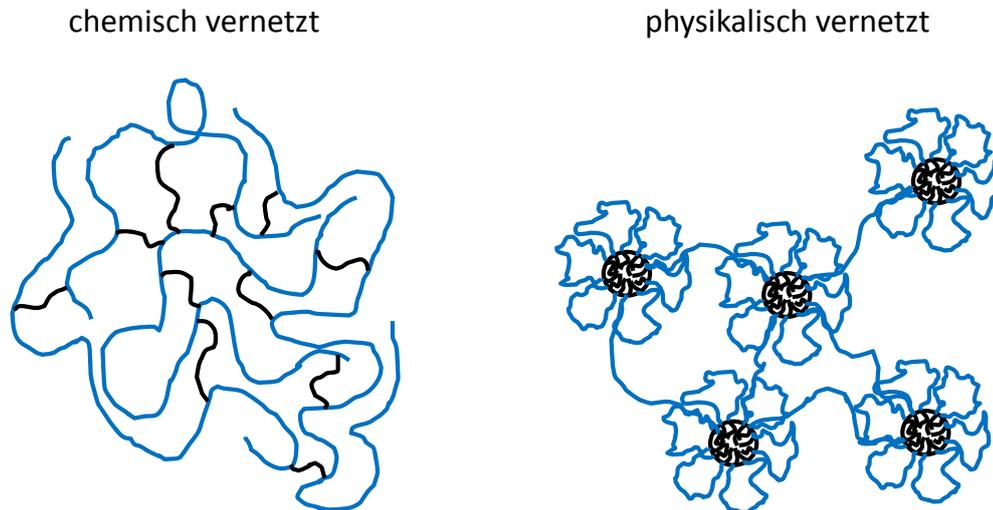


Abb. 1.1: Chemisch und physikalisch quervernetzte Hydrogele aus thermoresponsivem Polymer (blau) und Crosslinks (schwarz) bzw. aus Triblockcopolymeren mit thermoresponsivem Mittelblock (blau) und hydrophoben Endblöcken (schwarz).

Für die Anwendung ist die Reaktionszeit auf einen externen Stimulus von großem Interesse. Bei chemisch vernetzten Hydrogelen, deren Größenordnung sich von einigen hundert Nanometern bis hin zu Zentimetern erstreckt, ist die Kinetik des Kollapses stark von der Größe abhängig und reicht von einigen Millisekunden bis zu mehreren Minuten [MT88]. Hier ist die Diffusion des Wassers aus dem Polymernetzwerk der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da in den oben genannten physikalisch vernetzten Gelen die Mizellschalen das thermoresponsive PNIPAM enthalten, kollabieren nur sie. Der Prozess findet dabei auf der Längenskala von einigen Nanometern statt und ist daher bedeutend schneller als jener der chemisch vernetzten Hydrogele. Nach dem Kollaps der Mizellschale bilden sich jedoch aus kollabierten Mizellen bestehende große Aggregate. Dieser Prozess läuft nun wiederum um einiges langsamer als die Strukturänderung der Mizellen ab. Bis jetzt ist noch nicht geklärt, wie diese Aggregate wachsen und welche intermediären Strukturen zu erwarten sind.

Anwendungsrelevant ist ferner die Dynamik der Polymerketten in der Mizellschale, da sie Diffusionsprozesse, wie z. B. die von Arzneimitteln in der Schale, maßgeblich beeinflusst. In der Literatur werden die Dynamik in PNIPAM Mikrogelen

[HKPE02] und verschiedene Arten der Segmentdynamik in Mizellen aus Blockcopolymeren [FMR⁺93, MYN⁺00, KMR⁺02, KMW⁺05] diskutiert, bis jetzt aber ist ihre Temperaturabhängigkeit nicht ausreichend untersucht.

1.1 Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit soll nun geklärt werden, welche Strukturen thermoresponsive Triblockcopolymere in wässrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen ausbilden. Ferner soll die Änderung der mizellaren Struktur und die Aggregatbildung oberhalb der Phasenübergangstemperatur untersucht werden. Hierzu werden die dynamische Lichtstreuung sowie Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung verwendet. Zudem werden die Untersuchungen nicht nur auf PNIPAM basierte Triblockcopolymere beschränkt, sondern es werden auch neuartige thermoresponsive Polymere, welche Poly(Methoxy-Diethylenglycolacrylat) (PMDEGA) enthalten, näher beleuchtet. Da PMDEGA bis zum Stand der Wissenschaft bei der Veröffentlichung dieser Arbeit noch in geringerem Umfang als PNIPAM charakterisiert wurde, werden Ergebnisse zum thermoresponsiven Verhalten von Homopolymeren und Di- und Triblockcopolymeren, welche PMDEGA enthalten, präsentiert. Zudem wird die Strukturänderung beim Aufheizen und Abkühlen auf verschiedene Temperaturen von solchen Triblockcopolymeren näher diskutiert.

Mit Hilfe von zeitaufgelöster Neutronenstreuung werden die kinetischen Prozesse in konzentrierten wässrigen, PNIPAM enthaltenden, Triblockcopolymer-Lösungen bis in den Zeitbereich von 100 ms aufgelöst. Dadurch sollen offene Fragen nach der Kinetik des Mizellkollapses sowie der Aggregatbildung beantwortet und die auftretenden intermediären Strukturen charakterisiert werden.

Die Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie, welche die selektive Betrachtung der Segmentdynamik in der Mizellschale ermöglicht, hilft die Änderungen der Dynamik der Polymerketten in der Schalenregion aufgrund von Temperaturänderungen nachzuvollziehen. Ferner soll sie einen Einblick in die Art der Dynamik geben und die Unterschiede zwischen Mizellen aus Di- und Triblockcopolymeren aufzeigen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polymere

Polymere sind große Moleküle, sogenannte Makromoleküle, und bestehen aus mehreren gleichen, kovalent verknüpften Einheiten, sogenannten Monomeren [RC03, Str07]. In Abbildung 2.1 ist Polystyrol als Beispiel gezeigt, um den Unterschied zwischen Monomer und Polymer zu verdeutlichen und den Polymerisationsgrad zu definieren.

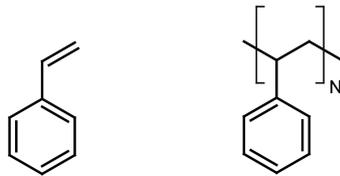


Abb. 2.1: Styrol und Polystyrol.

Styrol ist hier das Monomer und bildet nach Reaktion mit weiteren Styrolmolekülen das Polymer Polystyrol. Der Polymerisationsgrad beschreibt, wieviel Monomere miteinander verknüpft wurden und wird mit N bezeichnet. Die Masse eines Polymers M_p kann deshalb als Funktion der Masse seiner Monomere M_m folgendermaßen angegeben werden:

$$M_p = N \cdot M_m \quad (2.1)$$

Im Vergleich zu natürlichen Polymeren, wie z. B. DNA oder Proteinen, sind künstlich hergestellte Polymere polydispers, d. h. die Polymere sind eine Mischung aus Makromolekülen verschiedener Länge. Hierbei ist zu beachten, dass die Polydispersität stark von der Art und Durchführung der Synthese abhängt. Um den Polydispersitätsindex σ , der die Standardmessgröße der Polydispersität ist, zu berechnen, müssen zuerst das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w der molaren Massen definiert werden.

$$M_n = \sum_i n_i M_i \quad (2.2)$$

Hier ist n_i der Anteil der Monomerspezies i und M_i ihre molare Masse.

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{M_i} \quad (2.3)$$

σ kann damit wie folgt angegeben werden:

$$\sigma = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.4)$$

Für monodisperse Polymere ist $\sigma = 1$, wobei höhere Werte für σ einer breiteren Verteilung der molaren Massen der einzelnen Polymere entsprechen.

Wie man an den allgemeinen Formulierungen von M_n und M_w erkennt, müssen Polymere nicht zwangsläufig aus nur einer Art von Monomeren aufgebaut sein. Bestehen Polymere aus nur einer Monomerspezies werden sie Homopolymere genannt. Werden verschiedene Arten von Monomeren copolymerisiert, so erhält man Heteropolymere, welche sich in weitere Klassen unterteilen lassen. In Abbildung 2.2 sind sogenannte Copolymere, also Polymere bestehend aus zwei Polymerspezies, gezeigt. Von besonderem

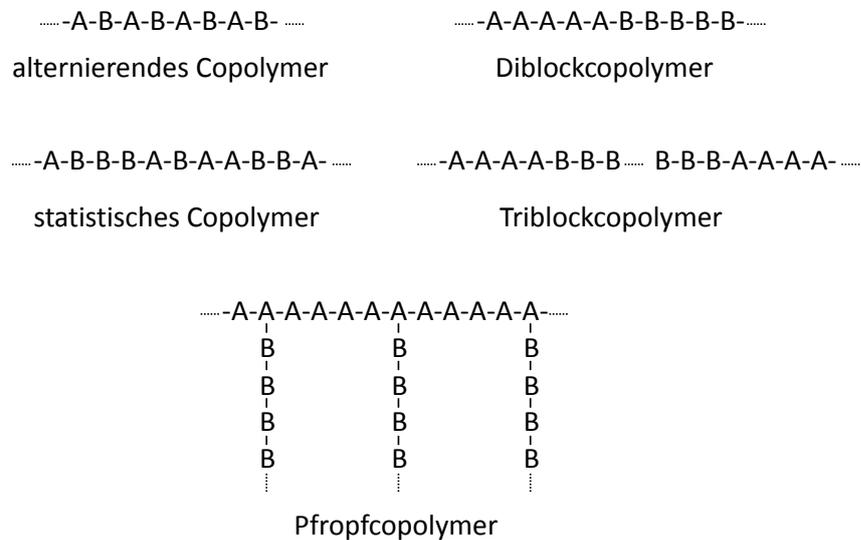


Abb. 2.2: Verschiedene Copolymere aufgebaut aus den Monomerspezies A und B.

Interesse für diese Arbeit sind Di- und Triblockcopolymere, auf welche im Abschnitt 2.6 näher eingegangen wird.

2.2 Thermoresponsive Polymere

Werden Polymere in einem Lösungsmittel gelöst und die Lösung anschließend erhitzt, so ändert sich die Struktur der Polymerstränge. Obwohl alle Polymere diese Eigenschaft besitzen und ihre Löslichkeit damit von der Temperatur abhängt, werden nur einige als thermoresponsive Polymere bezeichnet. Zur Bewertung der Thermoresponsivität wird oft das Kriterium von Allan Hoffmann verwendet [CH95, Hof87]. Demnach reagieren stimuli-responsive Polymere auf kleine physikalische oder chemische Stimuli mit großen Änderungen ihrer Eigenschaften. Diese Definition ist allgemein gehalten, weil Polymere nicht nur auf Temperaturänderungen reagieren können, sondern auch auf Änderungen des pH-Werts, der Ionenstärke in der Lösung, auf elektrische und magnetische Felder, Licht und der chemischen Umgebung sensitiv sind. Da in der hier vorliegenden Arbeit nur die Temperaturabhängigkeit der Polymerstruktur untersucht wurde, wird die Diskussion im Folgenden auf die Thermoresponsivität beschränkt.

Hier sind, aufgrund der Anwendungsbereiche, vor allem wässrige Lösungen von Interesse. Alle thermoresponsiven Polymere besitzen hydrophile Gruppen, wie z. B. Carbonyl-, Amid- oder Ethergruppen, um die Löslichkeit in Wasser zu ermöglichen. Einen wichtigen Beitrag hierzu leisten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den angelagerten Wassermolekülen und den hydrophilen Gruppen im Polymer, wobei Polymere jedoch immer auch hydrophobe Untereinheiten, welche die Wasserlöslichkeit erniedrigen, enthalten. Die temperaturabhängige Wechselwirkung von hydrophoben und hydrophilen Gruppen mit Wasser bestimmt also die Struktur und Löslichkeit von Polymeren und definiert dadurch das thermoresponsive Verhalten.

2.3 Die kritische Entmischungstemperatur

Die Struktur von Polymerketten und damit auch die Löslichkeit aller Polymere ist abhängig von der Temperatur. In einem Phasendiagramm (siehe Abb. 2.3) beschreibt die Phasengrenze, auch Binodale genannt, die Temperatur, bei der eine einphasige Lösung in ein Zweiphasensystem mit einer polymerreichen und einer wasserreichen Phase übergeht. In Abbildung 2.3 sind Phasendiagramme für die zwei unterschiedlichen Verhaltensweisen von Polymeren in Lösungen mit unpolaren und polaren Lösungsmitteln gezeigt. Im ersten Fall handelt es z. B. um PS, welches in Cyclohexan gelöst wurde. Damit PS überhaupt löslich ist, muss die Lösung mit einem bestimmten Massenanteil an Polymer x_{Polymer} auf eine Temperatur oberhalb der Binodalen tem-

periert sein. Wird die Temperatur erniedrigt und die Binodale überschritten, so beobachtet man die Präzipitation des Polymers und es bilden sich dadurch zwei Phasen. Die obere kritische Entmischungstemperatur (englisch: upper critical solution temperature, UCST) bezeichnet das Maximum der Binodalen.

Die in dieser Doktorarbeit zu besprechenden wässrigen Lösungen von Polymeren folgen jedoch nicht dem UCST-Verhalten. Sie sind gut bei niedrigen Temperaturen in Wasser löslich, wird aber die Lösung über die Binodale erhitzt, so fällt das Polymer aus und es treten wieder zwei Phasen auf. Die charakteristische Größe ist hier die untere kritische Entmischungstemperatur (englisch: lower critical solution temperature, LCST). Ist x_{Polymer} nicht gleich der der LCST, so spricht man vom Entmischungspunkt (T_{EP}) oder auch Trübungspunkt (T_{TP}). Zur Konstruktion von Phasendiagrammen werden meist Mikrokolorimetrie zur Bestimmung von T_{EP} oder Turbidimetrie zur Bestimmung von T_{TP} verwendet. Diese Bezeichnungen sind also abhängig von der verwendeten experimentellen Methode, weshalb im folgenden der Begriff der Phasenübergangstemperatur (PT) für T_{EP} und T_{TP} verwendet werden wird.

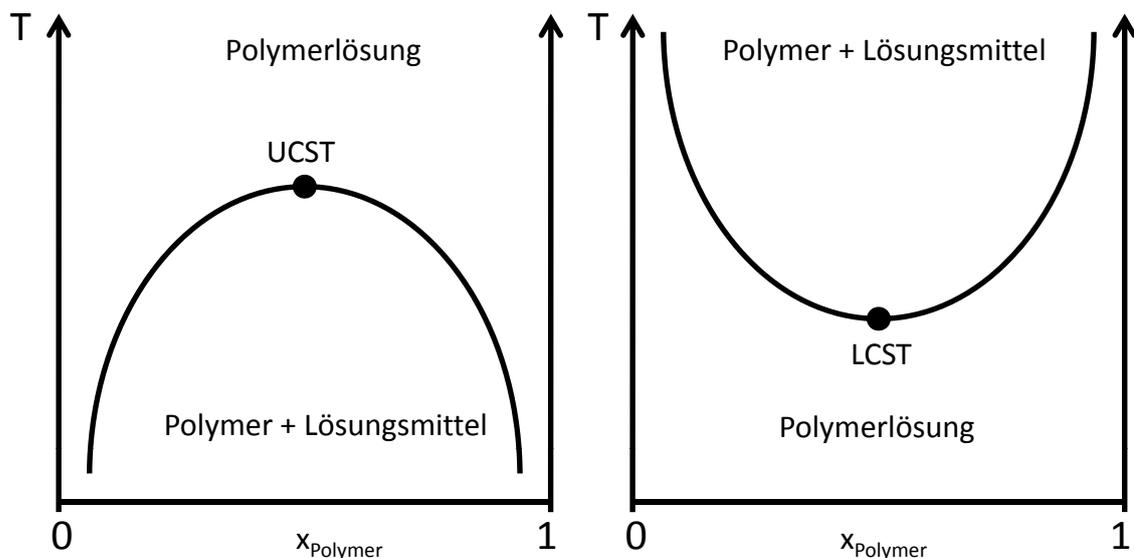


Abb. 2.3: Schematische Phasendiagramme für einen UCST- und LCST-Übergang.

Überschreitet man die PT in Systemen mit LCST-Verhalten, so versuchen die nun hydrophoben Gruppen des Polymers den Kontakt mit Wasser zu verringern, was zu intra- und intermolekularer Aggregation führt. Als Folge davon kommt es zur Mikrophasenseparation aufgrund des Kollapses einzelner Polymerketten und anschließend zur Makrophasenseparation, da das Polymer ausfällt. In der Literatur wird die intramolekulare Aggregation als sogenannter coil-to-globule Übergang definiert [ATW11].

Der Phasenübergang ist reversibel, falls man die Temperatur wieder erniedrigt, aber die Geschwindigkeit der Wiederauflösung des Polymers ist oft niedrig, verglichen mit jener der Präzipitation. Dieses Verhalten wird als thermische Hysterese bezeichnet [WQW98]. Das Polymer löst sich zudem nur langsam wieder auf, wenn die Lösung für lange Zeit bei Temperaturen weit jenseits der PT aufgeheizt wurde.

2.4 Poly(N-Isopropylacrylamid)

Einer der prominentesten Vertreter thermoresponsiver Hydrogele ist *Poly(N-Isopropylacrylamid)* (PNIPAM) (siehe Abbildung 2.4). PNIPAM besitzt ein hydrophobes Polymerrückgrat und eine hydrophobe Isopropylgruppe. Der Carbonylsauerstoff (C=O) und die Aminogruppe (N-H) der Amidbindung ermöglichen die Löslichkeit von PNIPAM in Wasser, da sie Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser unterhalb der LCST ausbilden. Wird die Entmischungstemperatur überschritten, so gibt PNIPAM das Wasser frei und bildet zu anderen Amidgruppen benachbarter PNIPAM-Monomere Wasserstoffbrücken aus, was experimentell durch Infrarotspektroskopie nachvollzogen werden kann [MNI01]. Aus diesem Grund kommt es dann zum coil-to-globule Übergang. In der Literatur wird deshalb oft behauptet, dass PNIPAM unterhalb der LCST hydrophil, oberhalb der LCST hydrophob ist. Dies ist aber so nicht korrekt, da phasensepariertes PNIPAM immer noch 20-60 % Wasser enthalten kann und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polymer und Wasser auch oberhalb der Entmischungstemperatur festgestellt werden können [Pel10].

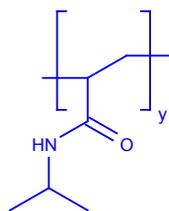


Abb. 2.4: Strukturformel für PNIPAM.

Die LCST von PNIPAM liegt bei 32 °C und ist kaum abhängig vom Polymerisationsgrad und der Polymerkonzentration [HG68, ANB00] (siehe Abbildung 2.5). PNIPAM ist damit ein sogenanntes Typ 2 Polymer und unterscheidet sich von Typ 1 Polymeren, bei denen die LCST mit steigender Polymermasse zu kleineren Konzentrationen hin verschoben wird [ATW11]. Ferner ist der Übergang vom gequollenen zum kollabierten

Zustand mit einer Spannweite von ca. 1 °C verglichen mit anderen Polymeren sehr eng definiert.

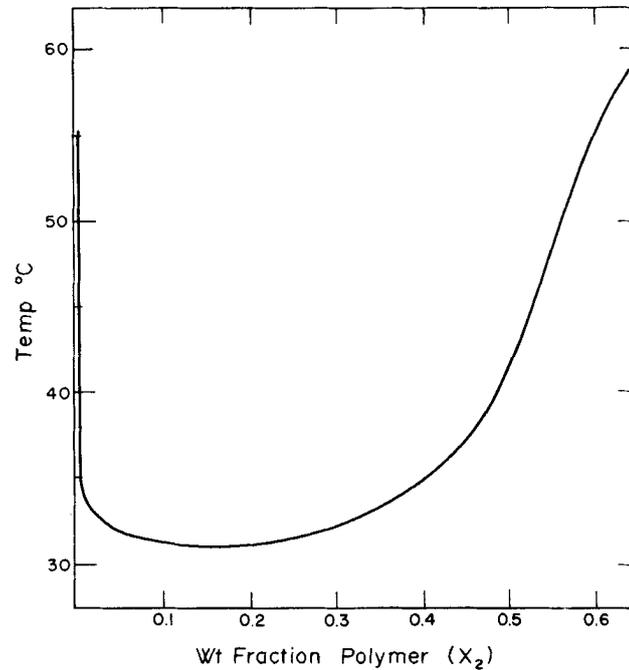


Abb. 2.5: Phasendiagramm von PNIPAM, $M = 2.9 \cdot 10^5$ g/mol, $\sigma = 3.5$ (aus [HG68]).

Es stellt sich nun die Frage, warum PNIPAM dieses spezielle thermoresponsive Verhalten zeigt. Die Idee einer kooperativen Hydratisierung ermöglicht die theoretische Beschreibung des temperaturinduzierten Kollapses und die Erstellung qualitativ richtiger Phasendiagramme [OT05, OTKW06]. Dabei spielt die hydrophobe Isopropylgruppe eine große Rolle. Wenn ein Wassermolekül eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Amidgruppe eingeht, wird die Ausrichtung der Isopropylgruppe verändert und es entsteht lokal mehr freies Volumen, was die Anlagerung eines weiteren Wassermoleküls erleichtert. Aufgrund des hydrophoben Effekts entsteht zudem eine geordnete Struktur von Wassermolekülen direkt an der Isopropylgruppe, damit der Entropieverlust der Wasserphase möglichst gering gehalten wird. Solche Hydratationsschichten werden oft als Wasserkäfige bezeichnet [CLC03] und erstrecken sich über mehrere PNIPAM-Monomere hinweg. Die positive Korrelation zwischen benachbarten PNIPAM-Monomeren führt dazu, dass unterhalb von PT gleich eine Sequenz aufeinanderfolgender Monomere hydratisiert, jedoch auch diese Sequenz oberhalb von PT als Ganzes dehydratisiert wird. Diese schrittweisen Prozesse führen zur klar definierten Volumenänderung bei Temperaturänderungen.

Das Lösungsverhalten von PNIPAM weist auch in Lösemittelgemischen Besonderheiten auf. Wie bereits erläutert wurde, lässt sich PNIPAM sehr gut in Wasser lösen, falls sich die Temperatur unterhalb der LCST befindet. Vergleichbares Verhalten findet man auch für Methanol als Lösungsmittel, wobei hier die LCST sogar noch niedriger als in Wasser ist. Entgegen der guten Lösungseigenschaften der einzelnen Lösungsmittel, beobachtet man bei einer Mischung von Wasser und Methanol in einem bestimmten Verhältnis eine drastische Erniedrigung der LCST. Das Phänomen wird als Cononsolvency [SMT91] bezeichnet und wird auch für Wasser/Aceton, Wasser/Tetrahydrofuran und Wasser/Dioxan Mischungen beobachtet. Das Polymer konkurriert mit den beiden Lösungsmitteln, deren Wechselwirkung zueinander energetisch günstiger als die zu PNIPAM ist. Theoretisch kann das Cononsolvency Phänomen mit einer Erweiterung der Theorie der Kooperativität beschrieben werden [TKW08a]. Es wird auch die Bildung von Lösemittelmolekülkomplexen, die dann nicht mehr für die Wasserstoffbrückenbindung an PNIPAM zur Verfügung stehen, diskutiert [ZW01].

2.5 Poly(Methoxy-Diethylenglycolacrylat)

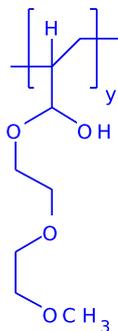


Abb. 2.6: Strukturformel PMDEGA.

Poly(Methoxy-Diethylenglycolacrylat) (PMDEGA) (siehe Abb. 2.6) zählt wie PNIPAM zur Gruppe der thermoresponsiven Polymere. Im Vergleich zu PNIPAM existieren jedoch weit weniger Arbeiten über die physikalischen und die stimuliresponsiven Eigenschaften dieses Polymers. Systematische Studien von Di- und Triblock-copolymersystemen mit PMDEGA als thermoresponsivem Block sind nicht bekannt, aber es gibt Artikel in denen strukturell sehr ähnliche Methacrylate behandelt werden [HYI⁺08, JWX⁺11]. In der Literatur findet man Informationen über molare Massen und Polydispersitäten verschiedener PMDEGA Homopolymere [SMBK⁺11]. Neben

der IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchung [MYK09] dieser Polymere wurde ferner ihre Synthese und die Konzentrationsabhängigkeit der PT näher beschrieben [HJLZ06]. Die PT von PMDEGA wächst mit steigendem Polymerisationsgrad an und ermöglicht dadurch die Anpassung der Übergangstemperatur, was vor allem für pharmazeutische Anwendungen von großem Interesse ist.

2.6 Gele aus Blockcopolymeren

Das Ziel dieser Dissertation ist es thermoresponsive, physikalisch vernetzte Gele zu erzeugen und zu charakterisieren. Sie unterscheiden sich von chemisch vernetzten Gelen in mehreren Punkten.

Für die chemische Vernetzung muss neben der Polymerisation eine weitere Verknüpfungsreaktion ablaufen, welche irreversibel vernetzte Polymerstränge erzeugt. Zur Auflösung der Verknüpfung ist eine zusätzliche chemische Reaktion nötig, die das Gel unwiderruflich zerstört. Bei physikalisch vernetzten Gelen erfolgt die Verknüpfung durch Selbstaggregation von bestimmten Polymerabschnitten. Die Aggregation kann durch Änderung der Polymerkonzentration und -struktur beeinflusst werden, wobei es möglich ist, auf diese Weise Gele unterschiedlicher Morphologie zu erzeugen. Die Gelbildung ist zudem reversibel, da das Gel durch Verdünnung mit weiterem Lösungsmittel wieder gelöst werden kann. Ferner können die Mizellen durch Scherkräfte sowie durch Deformation des Polymernetzwerks voneinander getrennt werden.

Die bis jetzt besprochenen Homopolymere, welche nur aus Monomeren einer Art aufgebaut sind, können keine physikalisch quervernetzten Gele ausbilden. PNIPAM und PMDEGA können jedoch mit hydrophoben Endgruppen versehen werden, um Blockcopolymeren zu erhalten. In Abschnitt 2.1 wurden bereits schematisch Di- und Triblockcopolymeren gezeigt. Damit die Selbstaggregation stattfinden kann, müssen sich die beiden Blöcke des Copolymers hinsichtlich ihrer Löslichkeit im Lösungsmittel, im Falle von Hydrogelen ist es Wasser, unterscheiden. Da die Polymerketten beider Blöcke miteinander chemisch verknüpft sind, kann es nicht zur makroskopischen Phasentrennung kommen, sofern das Blockcopolymer überhaupt in Wasser löslich ist. Um die Löslichkeit zu gewährleisten, müssen die wasserlöslichen Blöcke vergleichsweise lang und die wasserunlöslichen Blöcke dementsprechend kurz sein. Für derartig aufgebaute Blockcopolymeren ergibt sich die im Folgenden erklärte Konzentrationsabhängigkeit ihrer Strukturen.

Ist die Polymerkonzentration c sehr niedrig, so erwartet man Unimere, d. h. ein-

zelne Polymerketten, in Lösung. Wenn nun c erhöht wird, beobachtet man die Aggregation zu Mizellen, wobei sich Diblockcopolymeren zu sogenannten stern-ähnlichen Mizellen [WDHK92, TKW⁺08b] und Triblockcopolymeren sich zu sogenannten blumen-ähnlichen Mizellen zusammenlagern [ZYZ07, NKAT08]. Wird c weiter erhöht, erhält man bei Diblocken sogenannte "jammed" Gele, bei denen die Mizellen also untereinander "eingeklemmt" sind, und bei Triblocken physikalische quervernetzte Gele. Da im zweiten Fall die beiden hydrophoben Blöcke, welche sich im Kern der Mizelle befinden, zwei verschiedene Kerne miteinander verbinden, wird eine solche Quervernetzung "bridging", d. h. Verbrückung, genannt [SJK95, NMM95, BH96]. Diblocke besitzen diese Eigenschaft nicht. Abbildung 2.7 zeigt das Gelbildungsverhalten von Di- und Triblocken, wobei zusätzlich zur Konzentrations- noch die Temperaturabhängigkeit der Gelbildung, falls man die PT des wasserlöslichen Blocks überschreitet, dargestellt ist.

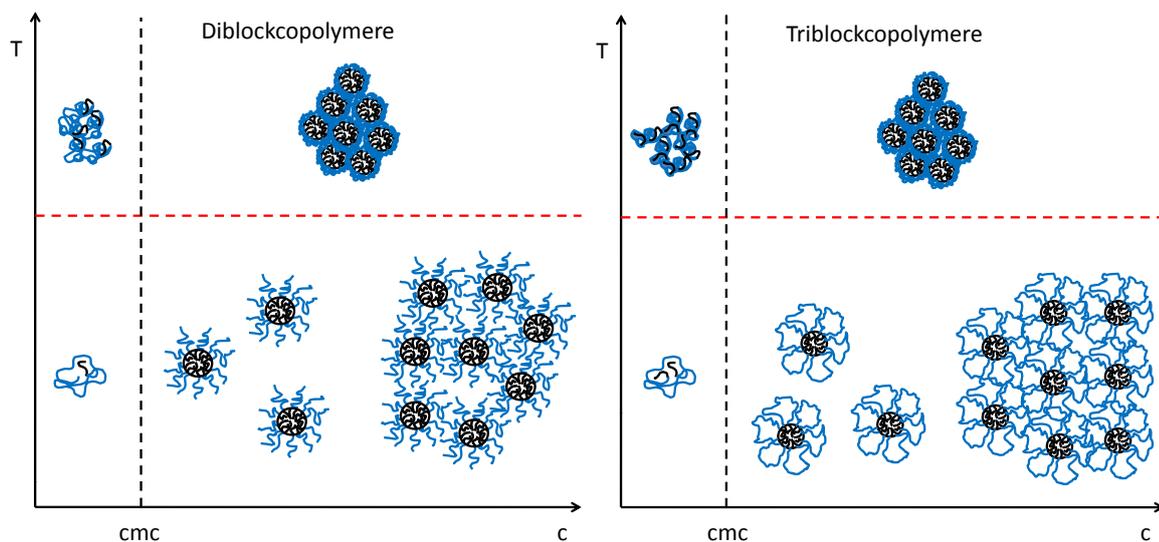


Abb. 2.7: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gelbildung von Di- und Triblockcopolymeren mit kurzen hydrophoben (schwarz) und langen thermoresponsiven Blöcken (blau). Die schwarze, gestrichelte Linie entspricht der kritischen Mizellbildungskonzentration und die rote, gestrichelte Linie der Phasenübergangstemperatur.

Da die thermoresponsiven Blöcke oberhalb der PT kollabieren, nimmt die Schalendicke stark ab. Es kommt dann zur Bildung von Clustern, welche maßgeblich durch zwei Eigenschaften beeinflusst wird. Da die Mizellen oberhalb der kritischen Temperatur des thermoresponsiven Blocks hydrophob werden, bedingt der hydrophobe Effekt eine Zusammenlagerung der Mizellen, um die spezifische Oberfläche zur Wasserphase zu verringern. Zusätzlich werden die Triblocke durch die verbrückenden Polymerketten,

welche selbst auch kollabieren, zusammengezogen. Oberhalb der PT sind daher die meisten Mizellen innerhalb von Cluster zu finden und liegen nicht isoliert in Lösung vor. An dieser Stelle soll betont werden, dass die Clusterbildung sehr viel langsamer als der Kollaps der mizellaren Schale abläuft, was in Kapitel 5 ausführlich diskutiert wird.

2.7 Kleinwinkelstreuung

Viele der Ergebnisse in dieser Arbeit wurden mit Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung erhalten. In den folgenden Abschnitten seien deshalb zuerst die theoretischen Grundlagen näher erörtert, bevor auf die Durchführung von Kleinwinkelstreuexperimenten in Abschnitt 3.1 näher eingegangen wird.

2.8 Streuvektor

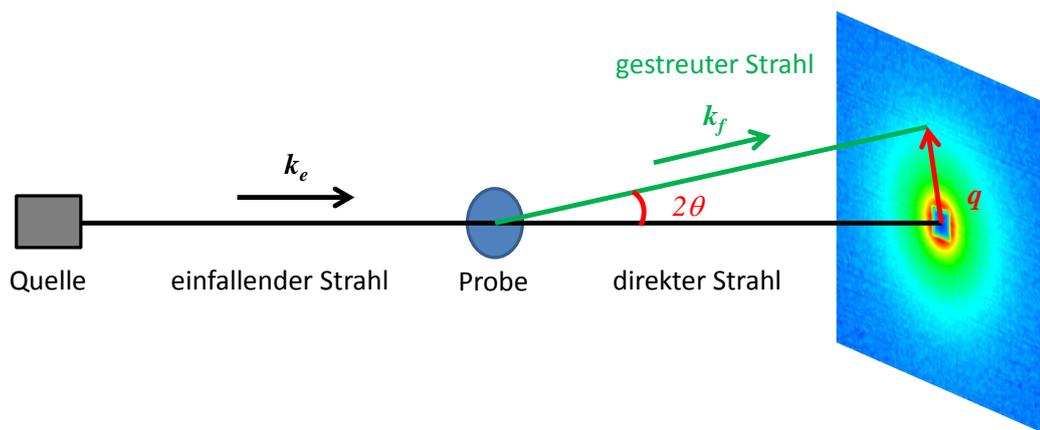


Abb. 2.8: Schematische Zeichnung eines Kleinwinkelstreuexperimentes.

In einem idealen Streuexperiment trifft ein Strahl, welcher als Ansammlung von Neutronen oder Photonen mit gleicher Geschwindigkeit bzw. Energie und paralleler Flugrichtung zueinander angesehen wird, auf eine Probe. Die Teilchen im Strahl werden mit einer monochromatischen Welle der Wellenlänge λ mit dem Wellenvektor $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ gleichgesetzt. In der Probe werden die Teilchen im Strahl elastisch gestreut, d. h. der Betrag des Wellenvektors des einfallenden Strahls \mathbf{k}_e bleibt unverändert, aber der Wellenvektor \mathbf{k}_f des gestreuten Strahls zeigt in eine andere Richtung. Als Streuwinkel wird der Winkel 2θ zwischen \mathbf{k}_f und \mathbf{k}_e definiert (siehe Abb. 2.8). Mit \mathbf{k}_e und

\mathbf{k}_f läßt sich der Streuvektor \mathbf{q} folgendermaßen ausdrücken:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_e \quad (2.5)$$

Der Betrag von \mathbf{q} ist von besonderem Interesse, da er eine Länge im reziproken Raum darstellt, mit der man über die Bragg-Gleichung $q = \frac{2\pi}{d}$ auf eine Länge d im realen Raum rückschließen kann. Der Betrag von \mathbf{q} ist eine Funktion von λ und 2θ :

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad (2.6)$$

2.9 Streuamplitude und Intensität

Aus dem Streubild in Abbildung 2.8 ist ersichtlich, dass sich die Intensität der gestreuten Strahlung mit q ändert. Ein Streubild ist charakteristisch für die jeweilige Probe und enthält die über den Strahldurchmesser gemittelte Information über die Position der Streuzentren in der Probe. In diesem Abschnitt sollen Ausdrücke für die Amplitude und die Intensität der gestreuten Strahlung, wie sie in Lehrbüchern [GK82, Bru95, BM00] gezeigt sind, angegeben werden.

Die Amplitude der an mehreren Zentren gestreuten Strahlung kann wie folgt angegeben werden:

$$f(q) = \sum b_i \cdot \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (2.7)$$

Dabei ist \mathbf{q} der Streuvektor. \mathbf{r}_i ist der Ortsvektor und b_i die Streulänge des Streuzentrums i . Zu beachten ist hier, dass b_i in der Röntgenstreuung proportional mit der Anzahl der Elektronen, also mit der Ordnungszahl eines Atoms, zunimmt, wohingegen b_i in der Neutronenstreuung für verschiedene Isotope eines Elements stark unterschiedlich sein kann. Die Intensität $I(q)$ ist als das Quadrat der Amplitude $f(q)$ multipliziert mit einer Konstante K , welche vom geometrischen Aufbau, der Intensität des einfallenden Strahls und der Transmission der Probe abhängt, definiert.

$$I(q) = K|f(q)|^2 \quad (2.8)$$

Normiert man die Gleichung unter Berücksichtigung der drei genannten Einflüsse, erhält man den differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma(q)}{d\Omega}$, der die Anzahl der gestreuten

Neutronen bzw. Photonen pro Winkelelement angibt.

$$\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = \sum \sum b(\mathbf{r}_i)b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij})] \quad (2.9)$$

Dabei wird der Vektor für den Abstand zweier Streuzentren zueinander mit $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ definiert. Um zu einer makroskopisch einfacheren Beschreibung von $\frac{d\sigma(q)}{d\Omega}$ zu kommen, wird $b(\mathbf{r}_i)$ mit einem Parameter $\eta(\mathbf{r}_i) = (b(\mathbf{r}_i) - \langle b \rangle)$ ersetzt, der die Fluktuationen der Streulängendichte von ihrem Mittelwert beschreibt. Mit $\eta(\mathbf{r}_i)$ ergibt sich die Korrelationsfunktion als $\gamma_{ij} = \eta(\mathbf{r}_i)\eta(\mathbf{r}_j)/\langle \eta^2 \rangle$. Gleichung 2.10 wird dann durch Einsetzen von γ_{ij} in Gleichung 2.9 erhalten.

$$\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = \langle \eta^2 \rangle \sum \gamma_{ij} \cdot \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij})] \quad (2.10)$$

Ferner ist anzumerken, dass man in Kleinwinkelstreuexperimenten aufgrund des q -Bereichs keine interatomaren Abstände auflösen kann. Es bietet sich daher an, anstatt der Streulängen eine kontinuierliche Größe zu definieren, die die durchschnittliche Streulänge in einem bestimmten Volumen beschreibt. Diese Streulängendichte $\rho(\mathbf{r}) = \sum b_i/V$ kann zur Einführung eines kontinuierlichen Fluktuationsparameters $\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle$ verwendet werden. Ersetzt man die Summation durch eine Integration über das gesamte Probenvolumen und führt man den kontinuierlichen Fluktuationsparameter in Gleichung 2.10 ein, so erhält man folgenden bekannten Ausdruck für $\frac{d\sigma(q)}{d\Omega}$:

$$\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = (\Delta\rho)^2 \int \gamma(\mathbf{r}) \cdot \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Im folgenden Text dieser Arbeit wird zur Vereinfachung $I(q)$ statt $\frac{d\sigma(q)}{d\Omega}$ geschrieben.

2.10 Formfaktor

In diesem Abschnitt sei nun näher darauf eingegangen, wie die Intensität als Funktion des Betrags des Streuvektors q eines Teilchens analytisch beschrieben werden kann. Dabei wird von stark verdünnten Systemen ausgegangen, da die Partikel hier weit genug voneinander entfernt sind, so dass sie unabhängige Beiträge zur gestreuten Intensität leisten und damit jeweils nur ein Teilchen betrachtet werden muss. Der sogenannte Formfaktor $P(q)$ ist eine Funktion von q und der Größenparameter des Teilchens, d. h. seiner Form, und ist im Falle sehr starker Verdünnung ausreichend, um die Streukurve wiederzugeben. $I(q)$ kann also im Fall sehr kleiner Teilchenkonzentrationen mit

$P(Q)$ gleichgesetzt werden. Im Folgenden werden Formfaktoren für unterschiedliche Teilchengometrien, sowie ihre Näherungen gezeigt. Anschließend wird der Einfluss der Polydispersität auf Formfaktoren diskutiert.

2.10.1 Guinier-Gesetz

Guinier stellte fest, dass eine universelle Näherung für Teilchen aller Formen existiert [Gui94]. Das nach ihm benannte Guinier-Gesetz enthält q und den Trägheitsradius r_g als Parameter. Es ist im sogenannten zentralen Teil, wo die Intensität ihr Plateau besitzt und abzufallen beginnt, gut anwendbar. Für höhere q -Bereiche spielen die Form und Symmetrie der Teilchen eine große Rolle, weshalb das Guinier-Gesetz dort sein Gültigkeit verliert.

$$P(q) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right) \quad (2.12)$$

Der Skalierungsfaktor des Guiniergesetzes hängt vom Unterschied der Streulängendichten des streuenden Teilchens ρ_t und des Lösungsmittels ρ_l sowie dem betrachteten Volumen ab und kann als $I(0) = (\rho_t - \rho_l)^2 V^2$ geschrieben werden.

2.10.2 Kugel

Um die Streuung einfacher sphärischer Teilchen zu modellieren, wird häufig auf den Kugel-Formfaktor zurückgegriffen [Ray10].

$$P(q) = \frac{1}{V} \left[\frac{3V(\rho_k - \rho_l) \cdot (\sin(qr_k) - qr_k \cos(qr_k))}{(qr_k)^3} \right]^2 \quad (2.13)$$

Hier ist r_k der Radius der Kugel und ρ_k und ρ_l sind die Streulängendichten der Kugel und des Lösungsmittels. Ferner ist der Formfaktor auf das Volumen $V = \frac{4}{3}\pi r_k^3$ der Kugel normiert. In Abbildung 2.9 erkennt man, dass der Bereich bei kleinen q auch mit Hilfe des Guinier-Gesetzes wiedergegeben werden kann. Die Feinstruktur bei höheren q jedoch kann nur mit dem Kugel-Formfaktor modelliert werden. Falls r_k erhöht wird, beobachtet man einer Verschiebung des ersten Abfalls in der Streukurve zu kleineren q hin, zudem mehrere Minima und Maxima, deren Abstand mit zunehmendem r_k abnimmt.

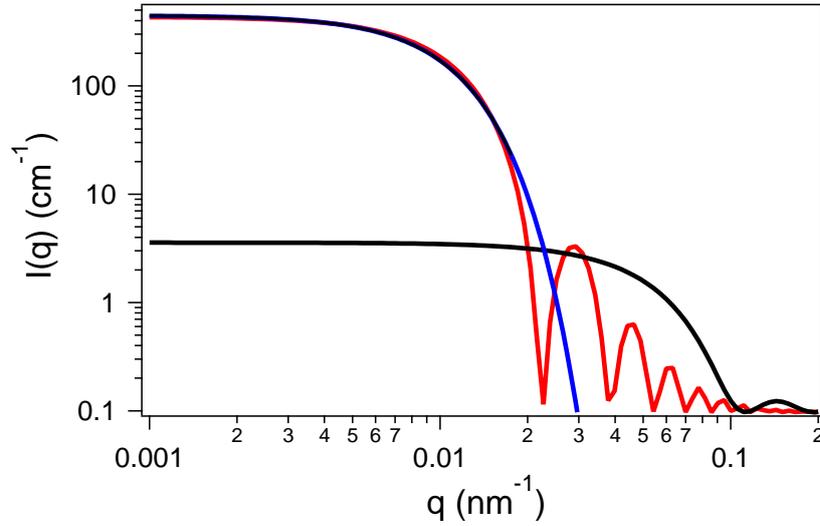


Abb. 2.9: Formfaktoren für kleine (schwarz) ($r_k = 4$ nm) und große Kugeln (rot) ($r_k = 20$ nm) berechnet mit Gleichung 2.13. Die Kugel besteht aus in D_2O gequollenem PNIPAM ($\rho_k = 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), das Lösungsmittel ist D_2O ($\rho_l = 6,36 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Der inkohärente Untergrund beträgt $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Die große Kugel kann bei kleinen q auch durch das Guinier-Gesetz aus Gleichung 2.12 (blau) beschrieben werden.

2.10.3 Kern-Schale-Mizelle

Für die Modellierung von Blockcopolymer-Mizellen, ist der bereits genannte Kugel-Formfaktor nicht ausreichend, da er nicht den Kontrastunterschieden in Kern und Schale der Mizellen Rechnung trägt. Unter der Annahme, dass sowohl der Kern als auch die Schale eine homogene Dichte aufweisen, kann der Kern-Schale-Formfaktor folgendermaßen als Kombination von zwei Kugel-Formfaktoren mit unterschiedlichen Kontrasten angegeben werden:

$$P(q) = \frac{1}{V_s} \left[\frac{3V_k(\rho_k - \rho_s)j(qr_k)}{qr_k} + \frac{3V_s(\rho_s - \rho_l)j(qr_s)}{qr_s} \right]^2 \quad (2.14)$$

Der Formfaktor ist auf das Volumen der Schale V_s normiert. Die Volumina des Kerns V_k und der Schale V_s werden mit $V_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3$ berechnet. Als Kontrast wird der Unterschied in den Streulängendichten der angrenzenden Phasen verwendet. Der Kern befindet sich in Kontakt mit der Schale, also wird sein Term mit $(\rho_k - \rho_s)$ multipliziert, wobei analog der Beitrag der Schale mit $(\rho_s - \rho_l)$ multipliziert wird, da die Schale in Kontakt mit dem Lösungsmittel steht. j ist die Besselfunktion und lautet

$$j(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.10 sind Formfaktoren für zwei unterschiedliche Schalenradien dargestellt. Der Kernradius ist konstant. Vergleichbar mit dem Formfaktor für Kugeln verschieben sich die Minima für größere Radien zu kleineren q hin und ihr Abstand zueinander verringert sich. Die Höhe der lokalen Maxima nimmt nicht zwangsläufig mit höheren q ab, wie es bei Kugeln der Fall war, sondern kann auch wieder zunehmen, da sich die beiden Terme für Kern und Schale überlagern.

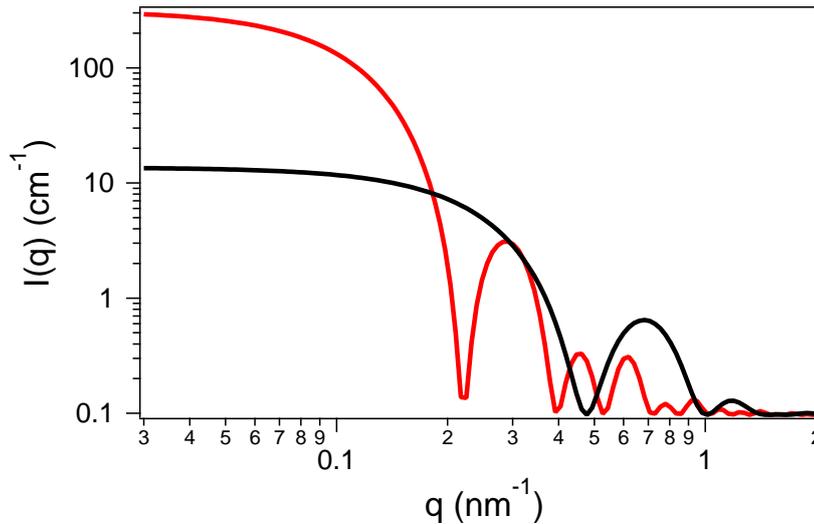


Abb. 2.10: Formfaktoren für kleine (schwarz) ($r_s = 7$ nm) und große Mizellen (rot) ($r_s = 20$ nm) berechnet mit Gleichung 2.14. $r_k = 4$ nm und konstant. Der Kern besteht aus vollständig deuteriertem PS ($\rho_k = 6,52 \cdot 10^{10}$ cm $^{-2}$) und die Schale aus gequollenem PNIPAM ($\rho_s = 6,00 \cdot 10^{10}$ cm $^{-2}$). Das Lösemittel ist D $_2$ O ($\rho_l = 6,36 \cdot 10^{10}$ cm $^{-2}$). Der inkohärente Untergrund beträgt 0,1 cm $^{-1}$.

Wie bereits erwähnt, ist der oben gezeigte Kern-Schale-Formfaktor für Mizellen mit homogenen Dichten in Kern und Schale gültig. Für den Kern ist diese Annahme im Falle von Blockcopolymeren meist korrekt. Da die Polymere in der Schale im Lösungsmittel gequollen sein können, wird die Polymerdichte vom Beginn der Schalenregion zum äußeren Ende hin abnehmen. Dieses Modell gleicht dem einer Polymerbürste [Mil91, dG80], welche auf einer sphärischen Oberfläche aufgepfropft wurde. Daoud und Cotton haben diese Idee auf sternförmige Polymere übertragen [DC82]. In der Literatur sind zudem mehrere Modelle für Mizellen aus Blockcopolymeren verfügbar, welche sowohl einen algebraischen [FWL96, FB98, MICM98, FHBL02, LWS⁺04, FTK⁺05] als auch einen exponentiellen Abfall [DHF91, LCH98, SRPL04, SPLR04, LHL⁺10, LSGV⁺10] der Polymerdichte in den Schalen behandeln. Sie ermöglichen es, einen Einblick in die Verteilung des Lösungsmittels in der Mi-

zellschale zu erhalten, wohingegen das einfache Modell nur die Berechnung des absoluten Wasseranteils in der Schale zulässt. Ferner existieren weitere Reviews und Artikel in denen neben den hier genannten Modellen weitere aufgeführt sind, bei denen die Polymerketten in den Schalen als Gauß'sche Ketten aufgefasst werden [PG96, Ped97, Ped99] oder eine polymerarme Schicht nahe des Kerns auftritt [BPR06].

2.10.4 Porod-Gesetz

Zu beachten ist, dass eine Asymptote in der doppelt-logarithmischen Auftragung im hohen q -Bereich des Kugel- oder Kern-Schale-Formfaktors eine Steigung von -4 aufweist. Dieser Sachverhalt wurde von Porod [Por51] nachgewiesen und als sogenanntes Porod-Gesetz formuliert (siehe Gleichung 2.16). Es ist für eine Vielzahl von Systemen, wie z. B. einzelne Partikel oder auch dicht gepackte Systeme gültig, wenn diese eine wohldefinierte Oberfläche aufweisen. Der Grund hierfür liegt darin, dass der finale Abfall des Formfaktors bei höheren q -Werten nur durch die Oberflächenstruktur und nicht durch die Struktur auf großen Längenskalen oder die Ausrichtung der Partikel selbst bestimmt ist.

$$P_{\text{Porod}}(q) = \frac{2\pi(\rho - \rho_0)^2 S}{q^4} \quad (2.16)$$

Deshalb sind die bestimmenden Parameter im Porod-Gesetz die Differenz der Streulängendichten des Partikels ρ und des umgebenden Mediums ρ_0 sowie die Oberfläche des Partikels S . Diese Formulierung ist exakt für kugelförmige Teilchen und lässt sich für alle anderen Geometrien mithilfe des Verhältnisses von der gesamten Oberfläche O_{tot} zum gesamten Volumen des Systems V_{tot} erweitern. $P_{\text{Porod}}(q)$ ist dann proportional zum Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis $O_{\text{tot}}/V_{\text{tot}}$. In Experimenten wird nun oft eine Abweichung vom klassischen Abfall der Form q^{-4} beobachtet. Dies ist auf die Oberflächenstruktur zurückzuführen. Handelt es sich bei der Oberfläche um eine fraktale Struktur, so wird eine positive Abweichung des Porod-Exponenten α festgestellt, wobei er Werte zwischen -3 und -4 annehmen kann. Ein Dichtegradient in der Oberflächenregion kann jedoch zu negativen Abweichungen vom klassischen Porod-Gesetz führen und α auf bis zu -6 verringern [Ruh71, Sch82, Sch91].

Gemäß dem Porod-Gesetz steigt die Intensität monoton mit abfallendem q an und ist für $q = 0$ nicht definiert. Ferner ist es wie bereits besprochen nur im hohen q -Bereich eines Formfaktors gültig und gibt nicht den Knick wieder, der zum Plateau in Kugel- und Kern-Schale-Formfaktoren führt. In einer Arbeit von Posselt et al. ist beschrieben, wie man eine dem Porod-Gesetz ähnlich Formulierung erhält, die für kleine q eine den

Formfaktoren ähnliche Biegung aufweist [PPK92]. Die folgende Gleichung ist daraus entnommen:

$$P_{\text{Posselt}} = \frac{K_{\text{Posselt}}}{1 + 0.22(qr)^\alpha} \quad (2.17)$$

Die Konstante K_{Posselt} ist ebenfalls proportional zum Kontrast zwischen Oberfläche und umgebendem Medium, jedoch kann aus ihr nicht die Oberfläche berechnet werden, da sie abhängig vom Partikelradius r im Nenner von P_{Posselt} ist. α ist der Exponent, welcher die Steigung beschreibt. Der Vorfaktor 0,22 wird aus dem Vergleich von P_{Posselt} mit dem Guinier-Gesetz erhalten.

2.10.5 Polydispersität

Abhängig von der Wahl der Synthesemethode des Polymers erhält man Polymerstränge unterschiedlicher Länge. Deshalb muss in der Modellierung der Formfaktoren berücksichtigt werden, dass man auch für selbstorganisierte Strukturen, wie z. B. Mizellen, eine Größenverteilung einführt. Häufig verwendete Verteilungen sind Rechteck-, Maxwell-, Gauss-, Log-Normal- und die Schulz-Zimm-Verteilung [RS47, KC83, Gri08]. Hier soll genauer auf die Schulz-Zimm-Verteilung [Sch35, Zim48a, Zim48b] eingegangen werden, da sie eine analytische Formulierung des Formfaktors für polydisperse Kern-Schale-Mizellen erlaubt.

Die folgenden Gleichungen gelten für Mizellen, bei denen nur der Kernradius polydispers ist. Die Schalendicke wird als konstant angesehen, um die Komplexität der analytischen Lösung einzuschränken und um zusätzlich die Anzahl der freien Fitparameter zu reduzieren.

Die normalisierte Schulz-Zimm-Verteilung $G(r_{\text{Kern}})$ ist in Gleichung 2.18 gezeigt und gibt die Wahrscheinlichkeit an, eine Mizelle mit einem Kernradius zwischen r_{Kern} und $r_{\text{Kern}} + dr_{\text{Kern}}$ zu finden.

$$G(r_{\text{Kern}}) = \frac{r_{\text{Kern}}^z}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{z+1}{\bar{r}_{\text{Kern}}} \right)^{z+1} \exp \left[-\frac{r_{\text{Kern}}}{\bar{r}_{\text{Kern}}} (z+1) \right] \quad (2.18)$$

Hier ist \bar{r}_{Kern} der durchschnittliche Kernradius. Γ ist die sogenannte Gammafunktion, die gegeben ist als

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt. \quad (2.19)$$

Der Parameter z ist mit der Polydispersität gemäß

$$\sigma_{\text{Kern}}^2 = \left(\frac{\overline{r_{\text{Kern}}^2}}{\bar{r}_{\text{Kern}}^2} - 1 \right) = \frac{1}{z + 1} \quad (2.20)$$

verknüpft. Um den mittleren Formfaktor $\bar{P}(q, \bar{r}_{\text{Kern}})$ zu berechnen, muss die Version des Formfaktors für monodisperse Mizellen (siehe Gleichung 2.14) mit $G(r_{\text{Kern}})$ gefaltet werden:

$$\bar{P}(q, \bar{r}_{\text{Kern}}) = \int_0^\infty G(r_{\text{Kern}}) P(q, r_{\text{Kern}}) dr_{\text{Kern}} \quad (2.21)$$

Diese Faltung wurde in [BO92] für das Kern-Schale-Modell analytisch ausgeführt und liefert eine komplizierte Funktion. Auch für andere Größenverteilungen existieren analytische Lösungen, wobei hier auf die Arbeit von Kotlarchyk verwiesen sei [KC83]. Setzt man die Schalendicke gleich 0, so erhält man den Ausdruck für eine polydisperse Kugel, welcher auch unabhängig von Huang erhalten wurde [HSW89]. Abbildung 2.11 zeigt deutlich, dass die Minima der Kern-Schale-Formfaktors mit zunehmender Polydispersität verschmiert werden.

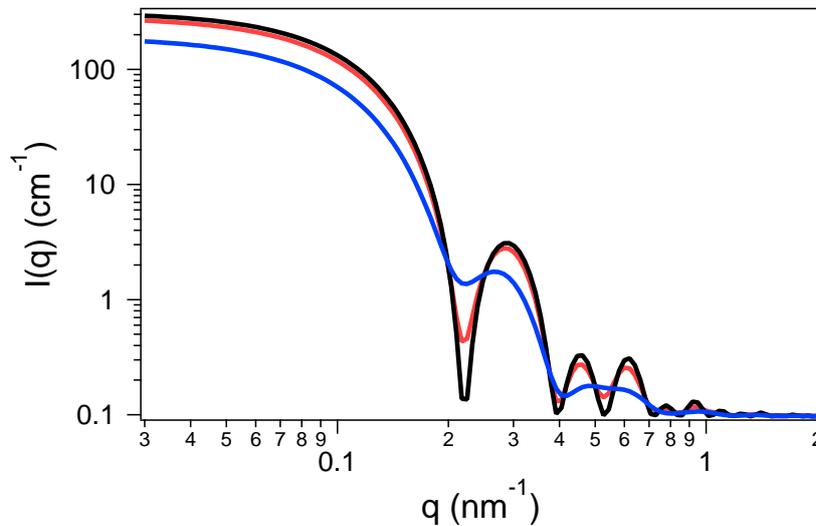


Abb. 2.11: Formfaktoren von Mizellen für verschiedene Polydispersitätsindizes σ . $\sigma = 0$ (schwarz); $\sigma = 0,2$ (rot); $\sigma = 0,5$ (blau).

2.11 Fluktuationen in der Mizellschale

Untersuchungen an quervernetzten PNIPAM Gelen haben gezeigt, dass Konzentrationsfluktuationen einen zusätzlichen Beitrag zur Intensität in einem Streuexperiment

leisten [ST92, SIO⁺04]. Sie können durch eine Lorentzfunktion (Gleichung 2.22) modelliert werden und sind im hohen q -Bereich eines Streuexperiments gut sichtbar, da dieser nicht mehr von Form- und Strukturfaktor dominiert wird.

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + q^2\xi^2} \quad (2.22)$$

ξ ist die Korrelationslänge und kann als “mesh“ oder “blob“ Länge im Polymernetzwerk aufgefasst werden. Eine weitere Interpretation von ξ ist die charakteristische Länge auf der die Dichtefluktuationen stattfinden. $I(0)$ ist die Intensität bei $q = 0$ und umgekehrt proportional zum osmotischen Modul des Systems. Fluktuationen dieser Art sind in den thermoresponsiven Schalen der Mizellen zu erwarten, da durch die dichte Packung der Polymerketten eine, den in Gelen ähnliche, Anordnung der Ketten vorherrscht.

2.12 Strukturfaktor

Bis hierher wurde besprochen, wie die Streukurven von sehr verdünnten Systemen, in denen die einzelnen Mizellen nur von Lösemittelmolekülen umgeben sind, modelliert werden können. In den Systemen dieser Arbeit sind die Konzentrationen und damit die Anzahl der Mizellen aber hoch genug, dass die Wechselwirkung zwischen den Mizellen selbst ihre Anordnung beeinflussen kann. Da man die exakte Form des Wechselwirkungspotentials für die meisten Systeme nicht kennt, weicht man für ungeladenen sphärische Teilchen oft auf die Hartkugelnäherung aus (siehe Gleichung 2.23). Harte Kugeln können sich weder durchdringen, noch zeigen sie attraktive Wechselwirkung, weshalb ihr Wechselwirkungspotential folgendermaßen angegeben werden kann.

$$U_{\text{HK}} = \begin{cases} \infty & r < 2r_{\text{HK}} \\ 0 & r \geq 2r_{\text{HK}} \end{cases} \quad (2.23)$$

Zusätzlich zum Formfaktor, wie er im Abschnitt 2.10 eingeführt wurde, muss nun der Strukturfaktor $S(q)$ definiert werden, um der entstehenden strukturellen Ordnung, falls sich die Mizellen berühren und damit dichter gepackt werden müssen, Rechnung zu tragen. Zu diesem Zweck wird die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ eingeführt. Sie ist mit der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r von einem anderen Teilchen am Ort $r = 0$ zu finden, verknüpft. In Abbildung 2.12 sind als Beispiel verschiede-

ne Paarverteilungsfunktionen für harte Kugeln verschiedener Volumenanteile η , d. h. Anteil des Volumens der harten Kugeln am Gesamtvolumen des Systems, gezeigt.

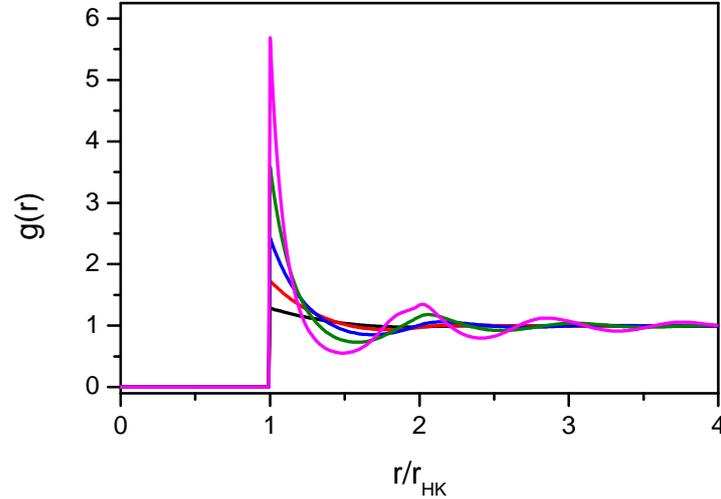


Abb. 2.12: Paarkorrelationsfunktionen für harte Kugeln berechnet durch Monte-Carlo-Simulationen (Programm MCHK entnommen aus [Kria]). Volumenanteile η sind 0,1 (schwarz), 0,2 (rot), 0,3 (blau), 0,4 (grün) und 0,5 (magenta). r ist der Abstand vom Kugelmittelpunkt und r_{HK} ist der Kugelradius.

Der Strukturfaktor kann wie folgt aus $g(r)$ durch Fourier-Transformation berechnet werden:

$$S(q) = 1 + \rho \int \int \int [g(r) - 1] e^{-iqr} dV \quad (2.24)$$

ρ ist hier die Teilchendichte, V ist das Integrationsvolumen. Nach Debye [Deb15] kann e^{-iqr} durch $\frac{\sin qr}{qr}$ ersetzt werden, wenn nur isotrope Wechselwirkungen betrachtet werden, und man erhält:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.25)$$

Diese Formulierung ist formal richtig, aber ermöglicht leider nicht die Ableitung einer analytischen Funktion, welche zur Modellierung der Streukurven benutzt werden kann. Zu diesem Zweck muss die Ornstein-Zernike-Integralgleichung verwendet werden:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) dr_3; \quad h(r_{ij}) = g(r_{ij}) - 1 \quad (2.26)$$

$h(r_{12})$ ist die totale Korrelationsfunktion und beschreibt die Wechselwirkung von Teilchen 1 mit Teilchen 2. $c(r_{ij})$ ist die direkte Korrelationsfunktion und ρ ist die Teilchen-

dichte. Die Ornstein-Zernike-Gleichung beschreibt den direkten Anteil $c(r_{12})$ und den indirekten Anteil $\rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3$ an $h(r_{12})$. Der indirekte Anteil beinhaltet also den Beitrag des Teilchens 3, welches durch Wechselwirkung mit Teilchen 1 und 2 $h(r_{12})$ beeinflusst. Percus und Yevick [PY58] haben aus der Ornstein-Zernike-Gleichung thermodynamische Parameter für ein Gas aus harten Kugeln abgeleitet und Wertheim [Wer63] lieferte für deren Ansatz eine exakte Lösung, welche für eine Formulierung des Strukturfaktors ($S_{\text{HK}}(q)$) benutzt werden kann [KT84]. In Gleichung 2.27 für $S_{\text{HK}}(q)$ sind der Radius der harten Kugeln r_{HK} und der Volumenanteil η , der den Anteil des von Kugeln beanspruchten Volumens zum Gesamtvolumen angibt, die bestimmenden Parameter.

$$S_{\text{HK}}(q) = \frac{1}{1 + 24\eta G(2r_{\text{HK}}q)/(2r_{\text{HK}}q)} \quad (2.27)$$

$G(x)$ kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$G(x) = \alpha \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} + \beta \frac{2x \sin x + (2 - x^2) \cos x - 2}{x^3} + \gamma \frac{-x^4 \cos x + 4(3x^2 - 6 \cos x + (x^3 - 6x) \sin x + 6)}{x^5} \quad (2.28)$$

Dabei sind die Vorfaktoren α , β und γ definiert als

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}; \quad \beta = \frac{-6\eta(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4}; \quad \gamma = \frac{\alpha\eta}{2} \quad (2.29)$$

In Abbildung 2.13 sind Strukturfaktoren der Hart-Kugel-Näherung für verschiedene Radien und Volumenanteile gezeigt. Die Amplitude der Oszillationen ist umso stärker, je höher η ist. Für kleinere Radien bewegt sich der erste Peak, der sogenannte Korrelationspeak, zu größeren q hin. Bemerkenswert ist ferner, dass sich die absolute Position dieses Peaks auch geringfügig zu höheren q -Werten mit ansteigendem η verschiebt. Deshalb sollte aus der Position des Korrelationspeaks q_{kor} nicht direkt eine Länge, wie z. B. der mizellare Abstand, über $r = 2\pi/q_{\text{kor}}$ bestimmt werden [BM00]. Ferner kann mit Hilfe von η der Druck über die Carnahan-Starling-Gleichung oder die Kompressibilität des Systems abgeschätzt werden [BSSM99].

Unter Zuhilfenahme weiterer Abschlussrelationen für die Ornstein-Zernike-Gleichung können Strukturfaktoren erhalten werden, die die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen akkurater beschreiben. Genannt seien hier die Hypernetted-Chain-Approximation oder die Mean-Spherical-Approximation, welche die Einführung attraktiver bzw. elektrostatischer Wechselwirkungen erlauben [Krib].

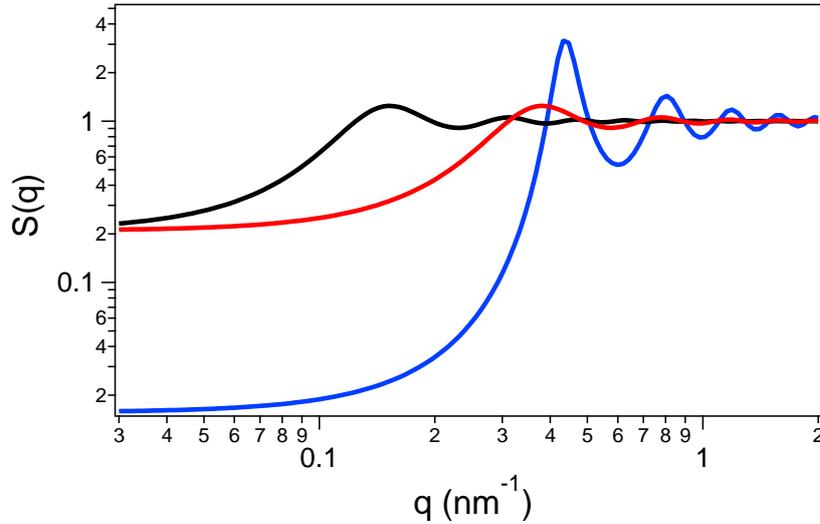


Abb. 2.13: Percus-Yevick-Struktur Faktoren für verschiedene Radien r_{HK} und Volumenanteile η berechnet mit Gleichung 2.27. $r_{\text{HK}} = 20$ nm, $\eta = 0,2$ (schwarz); $r_{\text{HK}} = 8$ nm, $\eta = 0,2$ (rot); $r_{\text{HK}} = 8$ nm, $\eta = 0,5$ (blau).

Der Strukturfaktor kann nicht nur zur Untersuchung der Anordnung der Mizellen verwendet werden, sondern er erlaubt es auch Informationen über die Größe und Kompaktheit von Objekten, die die Mizellen ausbilden, zu gewinnen. In der Arbeit von Teixeira [Tei88] findet man die Definition eines Struktur factors S_{FR} für fraktale Aggregate.

$$S_{\text{FR}}(q) = 1 + \frac{1}{(qr_0)^d} \frac{d\Gamma(d-1)}{[1 + 1/(q^2\xi^2)]^{(d-1)/2}} \times \sin[(d-1)\tan^{-1}(q\xi)] \quad (2.30)$$

Hier ist die fraktale Dimension mit d bezeichnet. Sie gibt an, wie die Masse des Fraktals mit der Entfernung vom Mittelpunkt skaliert. Hohe d bedeuten also dichtere Objekte, d. h. im Fall von gepackten Mizellen eine dichtere Packung. r_0 ist der Radius der Bausteine. ξ ist die sogenannte Korrelationslänge und kann als Objektgröße oder auch als Längenskala, in der sich das Objekt als Fraktal betrachten lässt, interpretiert werden. $\Gamma(x)$ ist die Gammafunktion (siehe Gleichung 2.19). Ein Vergleich von $S_{\text{FR}}(q)$ mit dem Guinier-Gesetz bei $q \ll \xi^{-1}$ liefert eine Formulierung, mit welcher der Trägheitsradius r_g aus d und ξ berechnet werden kann:

$$r_g^2 = \frac{d(d+1)\xi^2}{2} \quad (2.31)$$

In Abbildung 2.14 ist $S_{\text{FR}}(q)$ für verschiedene ξ und d dargestellt. Darin ist zu

erkennen, dass der Knick bei kleinen q mit steigendem ξ nach links wandert. Für große d fällt die Kurve steiler ab als für kleine d .

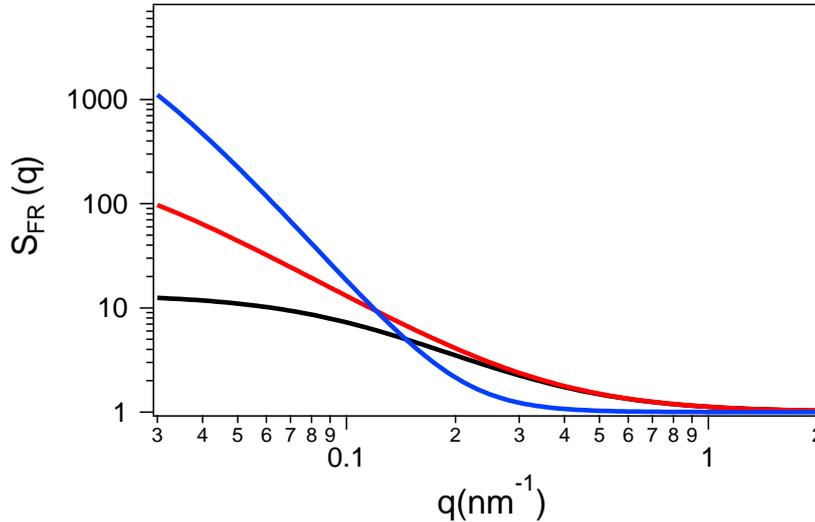


Abb. 2.14: Strukturfaktoren fraktaler Aggregate für verschiedene Größen der Aggregate ξ und fraktale Dimensionen d_f berechnet mit Gleichung 2.30. $\xi = 10$ nm, $d_f = 2$ (schwarz); $\xi = 50$ nm, $d_f = 2$ (rot); $\xi = 50$ nm, $d_f = 3$ (blau).

2.13 Kombination von Form- und Strukturfaktor

Um die Intensität eines Streuexperimentes wiederzugeben, müssen Form- und Strukturfaktoren kombiniert werden. Dazu werden $P(q)$ und $S(q)$ miteinander multipliziert:

$$I(q) = P(q) \cdot S(q) \quad (2.32)$$

Diese Methode ist jedoch nur für monodisperse, sphärische Systeme korrekt. Falls polydisperse nicht sphärische Systeme beschrieben werden sollen, muss für die korrekte Beschreibung von $I(q)$ der sogenannte sichtbare Strukturfaktor $S'(q)$ eingeführt werden [SCH87].

$$S'(q) = 1 + \beta(q) (S(q) - 1) \quad (2.33)$$

$\beta(q)$ ist hier ein q -abhängiger Faktor in der Größenordnung zwischen 0 und 1, der der Dämpfung der Strukturfaktoroszillation durch polydisperse und nicht sphärische Partikel Rechnung trägt. Er wird aus dem Quadrat des Erwartungswerts der Streuamplitude $|\langle f(q) \rangle|^2$ und dem Erwartungswert des Quadrats der Streuamplitude $\langle |f(q)|^2 \rangle$

berechnet [KC83].

$$\beta(q) = \frac{|\langle f(q) \rangle|^2}{\langle |f(q)|^2 \rangle} \quad (2.34)$$

Für monodisperse und sphärische Systeme ist $\beta(q) = 1$ und es wird die Näherung aus Formel 2.32 erhalten. Für die meisten Systeme ist dies ausreichend, um die Modellfunktionen an experimentelle Daten anzupassen, jedoch sollte für höheren Polydispersitätsindizes $\beta(q)$ berücksichtigt werden. Für die in dieser Arbeit behandelten Systeme wurde deshalb Gleichung 2.32 benutzt, weil die Polydispersitäten vergleichsweise niedrig sind und es sich immer um sphärische Mizellen handelt.

In den vorhergehenden Abschnitten wurden auch Näherungsfunktionen für den Formfaktor von Clustern, wie z. B. das Porod-Gesetz oder das Guinier-Gesetz behandelt. Diese Beiträge werden zu $P(q) \cdot S(q)$ unter der Annahme addiert, dass sich die Längenskalen der betrachteten Objekt um mindestens eine Größenordnung unterscheiden. Für ein System, welches aus dicht gepackten Mizellen in großen Clustern besteht, kann die Intensität demnach durch die Kombination des Formfaktors der Mizellen $P_{\text{Miz}}(q)$, des Hartkugel-Strukturformfaktors der Mizellen $S_{\text{HK}}(q)$ und der Näherung für den Formfaktor der Cluster $P_{\text{Cl}}(q)$ wie folgt wiedergegeben werden:

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q) \cdot S_{\text{HK}}(q) + P_{\text{Cl}}(q) \quad (2.35)$$

In Streuexperimenten tritt zudem bei hohen q -Werten ein Untergrund bkg auf, der in Form eines weiteren, nicht q -abhängigen, additiven Terms, berücksichtigt wird. Für Mizellen mit intermizellärer Wechselwirkung und einem Untergrund lautet Gleichung 2.32 demnach:

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q) \cdot S_{\text{HK}}(q) + \text{bkg} \quad (2.36)$$

2.14 Auflösungsfunktion

In den Abschnitten 2.10 und 2.12 wurden Ausdrücke für verschiedene Form- und Strukturformfaktoren gezeigt. Oft stellt man jedoch fest, dass diese Formulierungen die experimentellen Kurven nicht zufriedenstellend wiedergeben. Dies kann sowohl an der Polydispersität (Abschnitt 2.10.5) als auch der Auflösung des Instruments [PPM90, BP95, Gri08] liegen. Sie ist hauptsächlich durch die endliche Größe des Strahls, welche durch eine endliche Kollimationslänge hervorgerufen wird, und durch die Breite der Wellenlängenverteilung, welche durch den Selektor bestimmt wird, definiert. Die Pixelgröße auf dem Detektor leistet nur einen kleinen Beitrag und wird deshalb im Fol-

genden vernachlässigt. Da in SAXS-Experimenten am Synchrotron, wie in Abschnitt 3.1 noch angesprochen werden wird, die Wellenlänge durch Monochromatorkristalle wohl definiert und die Kollimation aufgrund der Erzeugung der Röntgenstreuung besser ist, wird die Auflösungsfunktion vor allem bei der Analyse von SANS Daten berücksichtigt.

Die Auflösung für einen bestimmten q -Wert kann wie folgt angegeben werden:

$$\Delta q = -q \left(\frac{\delta\lambda}{\lambda} \right) + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \cos \theta \Delta\theta \quad (2.37)$$

In dieser Gleichung wird die Wellenlängenverteilung durch die relative Spanne der Wellenlängen $\delta\lambda/\lambda$ und der Effekt der endlichen Kollimation durch die Winkelverteilung $\Delta\theta$ berücksichtigt. Nach Quadrierung erhält man:

$$\Delta q^2 = q^2 \left(\frac{\delta\lambda}{\lambda} \right)^2 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \theta \Delta\theta^2 \quad (2.38)$$

Zur Umformung wird nun die Wellenlängenverteilung näher betrachtet. Die Dreiecksverteilung der Wellenlänge, die ein Selektor liefert, wird durch eine Gaußverteilung ersetzt, welche dieselbe Halbwertsbreite (FWHM) besitzt. $\delta\lambda/\lambda$ kann damit durch $(\Delta\lambda/\lambda)/(2\sqrt{2\ln 2})$ ersetzt werden und mit $\cos^2 x = 1 - \sin^2 x$ folgt:

$$\Delta q^2 = q^2 \left[\left(\frac{1}{2\sqrt{2\ln 2}} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right)^2 \right] + \left[\left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 - q^2 \right] \Delta\theta^2 \quad (2.39)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass Δq^2 sowohl von der Wellenlängenverteilung als auch vom q -Wert selbst abhängt. Der erste Term in der obigen Gleichung nimmt mit ansteigendem q zu, der zweite Term jedoch kann als annähernd konstant aufgefasst werden. Δq^2 wird also bei sehr kleinen Winkeln von der Winkelverteilung, bei großen Winkeln von der Wellenlängenverteilung dominiert. Um die Intensität $I_{\text{exp}}(q)$ eines Experiments, welches bei einer bestimmten Instrumentenkonfiguration durchgeführt wurde, zu berechnen, muss die Intensität $I(q)$ aus einer Modellfunktion mit der Auflösungsfunktion $R(q, q', \Delta q) = \frac{1}{\Delta q \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(q'-q)^2}{2(\Delta q)^2}\right)$ gefaltet werden:

$$I_{\text{exp}}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} R(q, q', \Delta q) I(q') dq' \quad (2.40)$$

Die Auflösungsfunktion ist also eine Gaußfunktion, deren Standardabweichung Δq ist. Um Rechenzeit bei der Faltung zu sparen, wird in der Praxis meist nur im Intervall

$\pm 3\Delta q$ um den Mittelwert von $R(q, q', \Delta q)$ integriert, weil man hier bereits 99,73 % der Werte berücksichtigt.

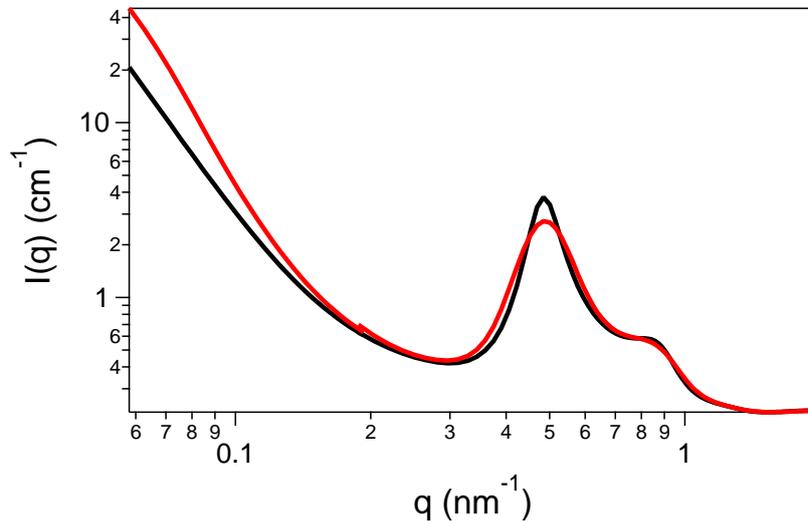


Abb. 2.15: Streukurven ohne Faltung (schwarz) und nach Faltung mit der Auflösungsfunktion (rot) gemäß Gleichung 2.40.

In Abbildung 2.15 ist die Auswirkung der Auflösungsfunktion auf eine Modellfunktion wie in Gleichung 2.35 dargestellt. Sichtbar sind eine Verbreiterung des Korrelationspeaks bei $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ und ein deutlicher Anstieg der Intensität bei kleinen q . Daraus kann gefolgert werden, dass die Auflösungsfunktion unbedingt berücksichtigt werden sollte, um den Volumenanteil des Hartkugel-Strukturfaktors und den Exponenten des Porod-Gesetzes zu bestimmen. Gleiches gilt für die fraktale Dimension aus dem Strukturfaktor für Fraktale. Zudem üben Auflösungsfunktion und Polydispersität denselben Einfluss auf die Minima in Formfaktoren aus, da sie diese verschmieren. Ohne Auflösungsfunktion wird deshalb die Polydispersität oft als zu hoch eingeschätzt.

2.15 Die intermediäre Streufunktion und der dynamische Strukturfaktor

Für Messmethoden wie die dynamische Lichtstreuung oder die Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie mit denen die Dynamik in Systemen aufgeklärt werden soll, sind die intermediäre Streufunktion und der dynamische Strukturfaktor wichtige Messgrößen. Um sie zu definieren, wird die sogenannte van Hove-Paarkorrelationsfunktion $G(r, \tau)$

benötigt [vH54].

$$G(r, \tau) = \langle n(0, t)n(r, t + \tau) \rangle \quad (2.41)$$

$n(r, t)$ ist hier die Anzahl der streuenden Teilchen in einem kleinem Kontrollvolumen bei der Position r zum Zeitpunkt t . $G(r, t)$ ist also eine Dichte-Zeit-Korrelationsfunktion. Unter der Annahme, dass es sich um eine isotrope diffusive Bewegung der Teilchen handelt, spielt nur die Veränderung des relativen Abstands der Teilchen zueinander in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit τ eine Rolle und $G(r, t)$ kann wie folgt formuliert werden [Sch07]:

$$G(r, \tau) = \left(\frac{2\pi}{3} \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r(\tau)^2}{2 \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle} \right) \quad (2.42)$$

$\Delta R(\tau)^2$ ist das mittlere Verschiebungsquadrat des streuenden Teilchens und gibt den mittleren Weg an, den das Teilchen in der Zeit τ zurücklegt. Da bei der Brown'schen Diffusion die Teilchen zufällig mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen wandern, ist es eine Funktion des Diffusionskoeffizienten D und von τ :

$$\Delta R(\tau)^2 = 6D\tau \quad (2.43)$$

Für Streuexperimente ist die Betrachtung der Dynamik im inversen Raum von Vorteil. Die Fouriertransformation von $G(r, t)$ liefert nun die intermediäre Streufunktion $S(q, \tau)$, welche in der dynamischen Lichtstreuung und der Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie die beobachtete Messgröße ist.

$$S(q, \tau) = \int G(r, \tau) \exp(-iqr) dr \quad (2.44)$$

Führt man die Fouriertransformation mit $G(r, \tau)$ aus Gleichung 2.42 aus, so erhält man:

$$S(q, \tau) = \exp \left(-q^2 \langle \Delta R^2(\tau) \rangle \frac{\tau}{6} \right) = \exp(-Dq^2\tau) \quad (2.45)$$

Für isotrope diffusive Prozesse beobachtet man also den exponentiellen Abfall der intermediären Streufunktion. Da $S(q, \tau)$ die Information über die zeitabhängigen Positionen der Streuzentren im System enthält, kann sie analog als

$$S_{ij}(q, \tau) = \left\langle \sum_{n,m} e^{iq[r_n^i(\tau) - r_m^j(0)]} \right\rangle \quad (2.46)$$

geschrieben werden. $r_n^i(t)$ gibt die Position eines Teilchens n vom Typ i an und ist aufgrund der Darstellung nicht einfach eine zeitabhängige Koordinate, sondern ein quantenmechanischer Operator [RMAC05].

Aus inelastischen Streuexperimenten mit Neutronen kann der dynamische Strukturfaktor bestimmt werden, welcher durch räumliche und zeitliche Fouriertransformationen aus $G(r, \tau)$ erhalten werden kann [HM06]:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int G(r, \tau) e^{-iqr} e^{i\omega\tau} dr d\tau \quad (2.47)$$

3 Experimenteller Teil

Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme erwartet man Strukturen, die sich über Größenordnungen von einigen Nanometern (Mizellen) bis zu mehreren Mikrometern (Aggregate) erstrecken. Letzterer Bereich wäre mit einfacher optischer Mikroskopie abdeckbar, wobei jedoch die Prozesse auf der Nanoskala verborgen blieben. Speziell diese Prozesse, bei denen die Mizellen als Bausteine der Mikrostrukturen ihre Größe und ihr Wechselwirkungspotential aufgrund der thermoresponsiven Eigenschaften verändern, sind von essentieller Bedeutung für das umfassende Verständnis thermoresponsiver Materialien.

Kleinwinkelstreuung mit Neutronen und Röntgenstrahlung ist die mächtigste Methode, um Strukturen im Nanometerbereich aufzulösen. Ferner ermöglichen sie nicht nur die Bestimmung der Größe der Bausteine an sich, sondern es können sogar Unterstrukturen aufgeklärt werden. Als Beispiel sei hier die Unterscheidung in Kern- und Schalenregion bei Mizellen genannt.

Möchte man etwas über die Mizelldiffusion in verdünnten Lösungen thermoresponsiver Blockcopolymere und die anschließende Aggregation der dann hydrophoben Mizellen nach dem Aufheizen der Lösung über die kritische Temperatur lernen, so bietet sich die dynamische Lichtstreuung an. Mit dieser Methode kann die Größe der Mizellen und Aggregate bestimmt werden, wobei jedoch nicht die Möglichkeit besteht, die Segmentdiffusion in der thermoresponsiven Schale zu untersuchen, da der q -Bereich und der Zeitbereich, in dem sich die dynamischen Prozesse abspielen, zu klein sind.

Um selektiv Einblick in die Segmentdynamik der Mizellschale zu erhalten, ist die Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie die Methode der Wahl. In den folgenden Abschnitten soll nun auf den instrumentellen Aufbau der drei oben erwähnten Methoden näher eingegangen werden. Zusätzlich soll gezeigt werden, wie man aus den Messgrößen Daten erhält, die mit den theoretischen Grundlagen aus Kapitel 2 ausgewertet werden können.

3.1 Kleinwinkelstreuung mit Neutronen- und Röntgenstrahlung

Kleinwinkelstreuinstrumente für Neutronen- und Röntgenstrahlung gleichen sich in ihrem grundlegenden Aufbau. In Abbildung 3.1 sind die Beamline A2 am HASYLAB am DESY in Hamburg und das Instrument D22 am ILL in Grenoble gezeigt. Beide Schemata wurden gewählt, da alle Messungen mit Röntgenstrahlung an der A2 und die Kinetik-Messungen mit Neutronen am D22 durchgeführt wurden.

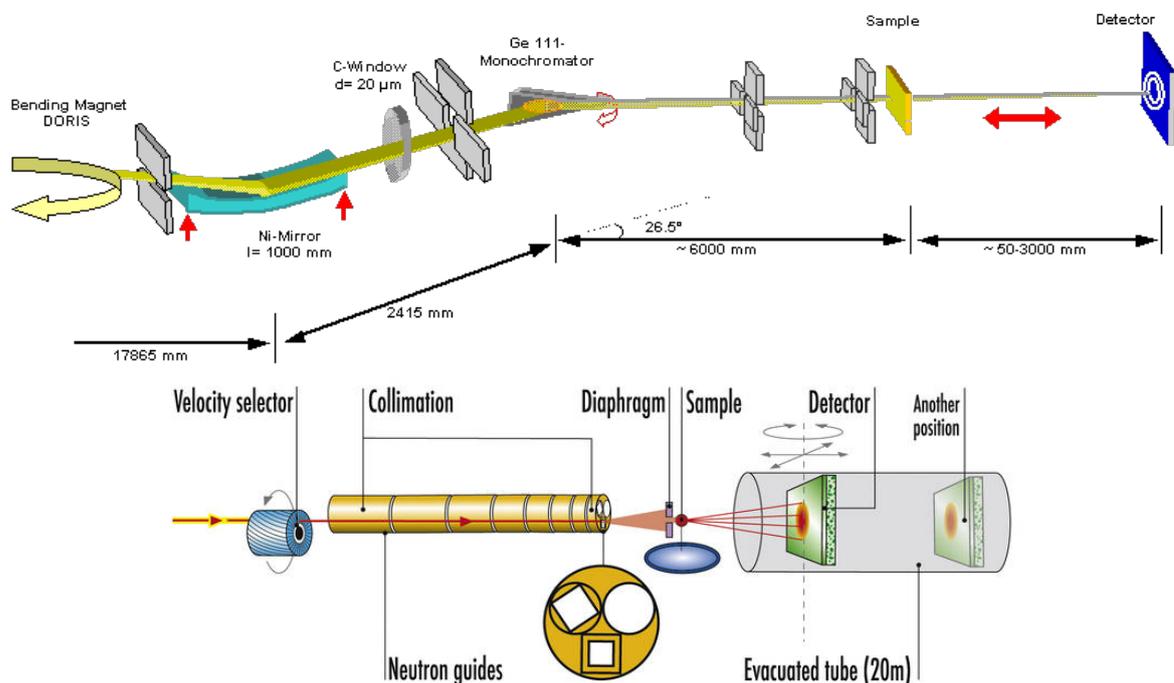


Abb. 3.1: Oben: Schematischer Aufbau der Beamline A2 am HASYLAB @ DESY, Hamburg [HAS]. Unten: Schematischer Aufbau des Instruments D22 am ILL, Grenoble [ILL].

Am HASYLAB werden durch sogenannte Bending Magnets Positronen im Speicherring DORIS entlang einer Kreisbahn abgelenkt. Die dadurch beschleunigten Ladungsträger emittieren dabei Licht im Röntgenbereich. Im Vergleich zu Röntgenröhren erzeugt man am Synchrotron Röntgenstrahlung sehr hoher Intensität, wobei der Wellenlängenbereich der Strahlung sehr eng und der Röntgenstrahl bereits gut kollimiert ist [GK82]. Ein Nickelspiegel fokussiert den Strahl vertikal auf einen Ge-111-Kristall, der als Monochromator ($\lambda = 0,15 \text{ nm}$, $\delta E/E=0,001$) dient. Der Röntgenstrahl wird durch ein weiteres Blendensystem nochmals kollimiert bevor er auf die Probe trifft, wobei man an der Probenumgebung somit einen ausgeleuchteten Bereich mit den Ma-

ßen 2×3 mm erhält. An der A2 kann der Detektor in Abständen von 5 cm bis 3 m von der Probe aufgestellt werden. Für diese Arbeit wurden die Experimente bei einem mittleren Detektorabstand von 1,04 m durchgeführt, was einem q -Bereich von $0,25 \text{ nm}^{-1}$ bis $3,4 \text{ nm}^{-1}$ entspricht. Als Detektor wird eine MarCCD-Kamera verwendet, deren Auflösung auf 1024×1024 Pixel eingestellt wird. Ein rechteckiger oder runder Beamstop verhindert die Zerstörung des Detektors durch den direkt transmittierten Strahl.

Üblicherweise wird vom dreidimensionalen Streubild der Probe die Streuung des Lösungsmittels oder die der leeren Zelle als Untergrund abgezogen. Gleichung 3.3 zeigt den Faktor f_{SAXS} , mit dem das Streubild des Untergrunds multipliziert werden muss, damit es vom Probenbild subtrahiert werden kann. Dies ist nötig, da man sonst den Untergrund zu stark gewichten würde, weil die Transmission der Probe bei gleicher Dicke niedriger ist als die des Lösungsmittels oder der leeren Zelle.

Eine Ionisationskammer vor der Probenposition liefert den Wert i , welcher proportional zum Photonenfluss ist. Ferner dient eine Photodiode am Beamstop zur Bestimmung der Photonen nach der Probe und liefert den Wert b . i und b werden in willkürlichen Einheiten aufgezeichnet und müssen deshalb immer relativ zur Messung des leeren Strahls (LS) betrachtet werden. Die Transmissionen T_{Probe} und $T_{\text{Untergrund}}$ sind für die Berechnung von f_{SAXS} nötig und können folgendermaßen formuliert werden:

$$T_{\text{Probe}} = \frac{b_{\text{Probe}}/i_{\text{Probe}}}{b_{\text{LS}}/i_{\text{LS}}} \quad \text{und} \quad T_{\text{Untergrund}} = \frac{b_{\text{Untergrund}}/i_{\text{Untergrund}}}{b_{\text{LS}}/i_{\text{LS}}} \quad (3.1)$$

Daraus kann eine exakte Formulierung von f_{SAXS} angegeben werden.

$$f_{\text{SAXS}} = \frac{T_{\text{Probe}} \cdot i_{\text{Probe}}}{T_{\text{Untergrund}} \cdot i_{\text{Untergrund}}} \quad (3.2)$$

Wenn man die Transmissionen aus Gleichung 3.1 hier einsetzt vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$f_{\text{SAXS}} = \frac{b_{\text{Probe}}}{b_{\text{Untergrund}}} \quad (3.3)$$

Dies ist die entgültige Beschreibung von f_{SAXS} . Aufgrund des Hintergrundrauschens der MarCCD Kamera müssen bei jedem Streubild 10 counts abgezogen werden. Bei der hier aufgezeigten Methode, den Untergrund abzuziehen, ist zu beachten, dass man nach der Reduktion der zweidimensionalen Streubilder die Intensität auch in willkürlichen Einheiten erhält. Die Normierung auf absolute Einheiten wäre mit Hilfe

eines bekannten Streuers, wie z.B. Wasser aber möglich. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Proben isotrope Streubilder zeigen, wird die Intensität radial um das Zentrum gemittelt. Für die Reduktion selbst ist also die Bestimmung des Strahlzentrums, d. h. der Ort an dem der transmittierte Strahl den Detektor trifft, wichtig. Zu diesem Zweck wird eine gut streuende Referenzsubstanz vermessen, die zudem klar sichtbare, sphärisch angeordnete Intensitätsmaxima aufweist. Häufig werden dafür Silberbehenat oder "rat tendon tail" verwendet. Ein positiver Nebeneffekt ist zudem, dass man den exakten Proben-zu-Detektor-Abstand berechnen kann, da bekannt ist, welche Reflexe an welchen Positionen im Streubild erscheinen. Alle SAXS Daten in dieser Arbeit wurden nach Untergrundabzug und Reduktion der Streubilder mit Fit2D erhalten.

Am GKSS, dem FRM II und dem ILL werden die Neutronen aus Kernspaltung von Uran gewonnen und anschließend durch den Moderator D₂O abgekühlt. Die so erhaltenen Neutronen werden über sogenannte Neutronenleiter zum Instrument geführt, wo sie dann auf den Selektor treffen. Aus dem breiten Wellenlängenband werden dadurch Neutronen in einem engeren Wellenlängenbereich durchgelassen. Am D22 am ILL ist die Breite $\Delta\lambda/\lambda$ üblicherweise 10 %. An der KWS2 am FRM II ist $\Delta\lambda/\lambda=20$ %. Bevor der Neutronenstrahl die Probenposition erreicht, wird er kollimiert. Die Kollimationslänge kann variabel eingestellt werden und wird in der Regel gleich oder größer dem Probe-zu-Detektor-Abstand gewählt, der bis zu 20 m betragen kann. Der Detektor wird, wie in SAXS Experimenten, durch einen Beamstop vor dem direkten Neutronenstrahl geschützt.

Sowohl das ILL als auch der FRM II und das GKSS liefern mit LAMP und GRASP bzw. QtiKWS und SANDRA Softwarepakete, welche den Untergrundabzug, die Datenreduktion und die Kalibrierung auf Absoluteinheiten der Intensität vereinfachen. Die Kalibrierung ist notwendig, da Detektoren für Neutronen aus mehreren Untereinheiten zusammengesetzt sind, und die Detektorsensitivität besonders an deren Schnittstellen deutlich niedriger ist. Dazu wird üblicherweise Wasser oder Plexiglas verwendet, da sie sogenannte 4π -Streuer sind und somit gleichmäßig in alle Raumrichtungen streuen. Aufgrund von inelastischer und multipler Streuung ist das Streubild jedoch nicht isotrop und muss abhängig von der verwendeten Instrumentkonfiguration so präzise wie möglich gemessen werden. Zur Bestimmung des Streuzentrums wird Plexiglas verwendet, da es stark streut. Um die Dunkelzählrate zu ermitteln, werden Vanadium (V), Cadmium (Cd) oder Borcarbid (B₄C) verwendet. Sie schirmen die Neutronen des direkten Strahls ausreichend ab und ermöglichen so die Messung des Detektorrauschens, hervorgerufen durch seinen Aufbau und die Detektion von Neutronen, welche

von angrenzenden Instrumenten stammen. Analog zu SAXS-Messungen werden als Untergrund die leere Zelle oder eine Zelle mit dem Lösungsmittel vermessen. Die folgende Gleichung zeigt, wie die Untergrund- und Hintergrundbeiträge abgezogen, und die Intensität in absoluten Einheiten berechnet wird [Gri08]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Probe}} = \frac{1}{K} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{real}} \frac{\left[\frac{I_{\text{Probe}} - I_{\text{Cd}}}{T_{\text{Probe}}} - \frac{I_{\text{Untergrund}} - I_{\text{Cd}}}{T_{\text{Untergrund}}}\right] \frac{1}{d_{\text{Probe}}}}{\left[\frac{I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{Cd}}}{T_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{I_{\text{H}_2\text{O-LZ}} - I_{\text{Cd}}}{T_{\text{H}_2\text{O-LZ}}}\right] \frac{1}{d_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3.4)$$

Der Skalierungsparameter K ist 1, falls die Probe und Wasser in derselben Instrumentenkonfiguration vermessen werden. I_{Probe} , $I_{\text{Untergrund}}$, I_{Cd} , $I_{\text{H}_2\text{O}}$, und $I_{\text{H}_2\text{O-LZ}}$ sind die Intensitäten der Probe, des Untergrunds (Leere Zelle oder Lösungsmittel), des Hintergrunds (Cd oder B4C), des Wassers und der Leeren Zelle in der Wasser vermessen wurde. Zur Normierung sind zudem noch die Transmissionen T und die Dicken d der Probe und des Wassers notwendig. $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{real}}$ ist der differentielle Streuquerschnitt von Wasser. Wie bereits oben erwähnt, muss er, soweit möglich, für jede Konfiguration exakt bestimmt werden.

3.2 Dynamische Lichtstreuung

Besitzen Teilchen und Lösungsmittel unterschiedliche Brechungsindices n , so beobachtet man Streuung. Da sich die Teilchen bewegen, kommt es zu Fluktuationen in der Intensität des gestreuten Lichts, welche die sogenannte Brown'sche Molekularbewegung [Ein05] widerspiegeln. Diese wird durch thermische Fluktuationen der Dichte im Lösungsmittel hervorgerufen und führt zur stetigen Veränderung der Abstände der Teilchen zueinander. Das Interferenzmuster des gestreuten Lichtes der Teilchen ändert sich also ständig und führt zur zeitlichen Änderung der detektierten Intensität. Die Dynamische Lichtstreuung (DLS), deren theoretische Grundlagen und Anwendungen in einer Vielzahl von Lehrbüchern beschrieben ist [BP76, Ste93, Bro96], nutzt diese Intensitätsfluktuationen, um die Diffusionskoeffizienten der Teilchen in Lösung zu bestimmen. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Apparatur für DLS wie sie auch für die Experimente in dieser Arbeit benutzt wurde.

Der Laser sendet monochromatisches Licht aus, welches auf die Probenküvette in einem thermostatisierten Keramikbehälter trifft und in der Lösung gestreut wird. Die Küvette befindet sich in einer zusätzlichen Glasschale, welche mit Toluol gefüllt ist, um eine bessere Wärmeübertragung des umgebenden Behälters auf die Probe zu

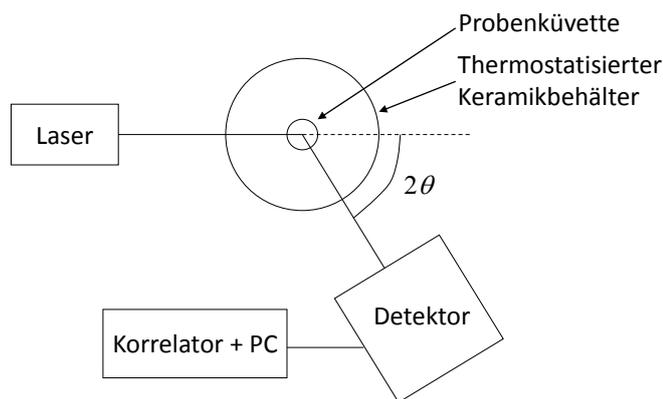


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau eines DLS-Instruments.

gewährleisten. Da Toluol einen ähnlichen Brechungsindex wie die Küvette und das Glas aufweist, wird die Streuung an den Grenzflächen minimiert und die Messung dadurch nicht negativ beeinflusst.

Vom Photomultiplier wird nun bei einem vorgegebenen Winkel die zeitabhängige Intensität $I(q, t)$ detektiert. Diese wird noch während der Messung in einem Korrelator verarbeitet, der die Autokorrelation der Intensität ausgibt. Dazu wird $I(q, t)$ zuerst um ein kleines Zeitintervall τ verschoben und dann mit sich selbst multipliziert. Dies wird durchgeführt für mehrere τ und resultiert darin, dass die Autokorrelationsfunktion $\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle$ nicht mehr von t sondern nur noch von τ abhängt. Für DLS-Messungen erstreckt sich τ von 100 ns bis zu einigen Sekunden. Die Autokorrelationsfunktion $g_2(q, \tau)$ sollte einen exponentiellen Abfall von 2 auf 1 zeigen und ist mit der sogenannten intermediären Streufunktion $g_1(q, \tau)$ über die Siegert-Relation [Sie43] wie folgt verknüpft:

$$g_2(q, \tau) = 1 + g_1(q, \tau)^2 \quad \text{mit} \quad g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t)^2 \rangle} \quad (3.5)$$

Die Siegert-Relation ist gültig, falls keine Mehrfachstreuung auftritt, sich nur sehr wenige Teilchen in der Lösung befinden, es sich um ein ergodisches System handelt und vernachlässigbar geringe Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten. Enthält die Lösung nur monodisperse, kugelförmige Teilchen, wird für $g_1(q, \tau)$ ein monoexponentieller Abfall erwartet.

$$g_1(q, \tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (3.6)$$

Aus der Abfallrate Γ kann dann der Diffusionskoeffizient gemäß $\Gamma = Dq^2$ berechnet werden.

Für polydisperse Teilchen in Lösung kann die sogenannte Kumulantenanalyse (siehe Gleichung 3.7) verwendet werden, sofern der Polydispersitätsindex 1,2 nicht übersteigt.

$$g_1(q, \tau) = \sqrt{A\beta \left(-\bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 \right)} \quad (3.7)$$

Der erste Term liefert die durchschnittliche Abfallrate $\bar{\Gamma}$, aus der nun wieder der Diffusionskoeffizient berechnet werden kann. Der Koeffizient μ_2 ist mit der Breite der Verteilung verknüpft und daher eine wichtige Größe zur Berechnung des Polydispersitätsindex $\text{PDI} = \frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2}$. Man sollte jedoch beachten, dass die Kumulantenanalyse nicht mehrere Relaxationsprozesse auflösen kann. Für stark polydisperse Teilchen und mehrere Teilchenspezies werden Auswertemethoden benutzt, welche inverse Laplace-Transformation anwenden. Die dafür verwendeten bekanntesten Algorithmen sind CONTIN [Pro82a, Pro82b] und REPES [Jak95].

$$g_1(q, \tau) = \int A(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i \tau} d\Gamma \quad (3.8)$$

Die gesamte intermediäre Streufunktion $g_1(q, \tau)$ ist durch mehrere Exponentialfunktionen mit den Abfallkonstanten Γ_i und ihrem Gewicht $A(\Gamma_i)$ definiert. Durch die inverse Laplace-Transformation wird die Verteilung aller Abfallkonstanten erhalten und aus den darin enthaltenen Peaks werden Γ_i bestimmt.

Über die Relation $D_i = \Gamma_i/q^2$ können anschließend die Diffusionskoeffizienten separat und unter der Annahme sphärischer Partikel mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung die Partikelradien wie folgt berechnet werden [Ein05].

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (3.9)$$

Hier ist R_h der hydrodynamische Radius, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und η die Viskosität des Mediums.

Abschließend sollen an dieser Stelle noch Details zur DLS-Messung in dieser Doktorarbeit angegeben werden. Da DLS-Kurven stark von Verunreinigungen mit großen Partikeln, wie z. B. Staub, beeinflusst werden, wurde die Polymerlösung mit einem Zellulosefilter des Typs OPTI-Flow 0,45 μm gefiltert. Zusätzlich wurde das Wasser vor der Präparation der Lösung mit dem Seradest SD 2000 Ionentauscher demineralisiert, um den Einfluss von Ionen auf die Polymerstruktur auszuschließen. Als Laser kam ein Nd:YAG Laser zum Einsatz, welcher grünes Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm aussendete. Die Messzeiten betragen 4-10 Minuten und nach jeder Temperatur-

erhöhung wurde 20 Minuten gewartet. Die Messungen wurden mit einem ALV-5000/E Korrelator bei einem Streuwinkel $2\theta = 90^\circ$ durchgeführt. Zusätzlich wurden auch winkelabhängige Messungen durchgeführt, um nachzuweisen, dass es sich um diffusive Prozesse handelt.

3.3 Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie

Die Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie (NSE-Spektroskopie) ist eine in der Polymerphysik häufig verwendete Methode, um die Dynamik von Polymeren auf einer Längenskala von wenigen Angström bis zu mehreren Mikrometern und auf einer Zeitskala von Nanosekunden bis zu Mikrosekunden zu untersuchen. Sie schließt damit die Lücke zwischen Dynamischer Lichtstreuung und anderen Methoden der Neutronen-Spektroskopie, welche Polymerdynamik im Pikosekunden-Bereich beobachten. Entwickelt wurde die NSE-Spektroskopie von Ferenc Mezei in den 1970iger Jahren [Mez72]. Gute Einführungen in die NSE-Spektroskopie sind in den Arbeiten von Ewen et al. [ER96] und Richter et al. [RMAC05] zu finden, auf denen der folgende Teil aufbaut.

Um Prozesse zu untersuchen, die sich im Zeitraum von einigen bis zu mehreren hundert Nanosekunden abspielen, müssen sehr kleine Geschwindigkeitsänderungen Δv der Neutronen detektiert werden. Diese Änderungen müssten aber im Verhältnis $\Delta v/v$ von 10^{-4} bis 10^{-5} bestimmt werden, wozu ein möglichst monochromatischer Neutronenstrahl nötig wäre, was wiederum zu viel zu niedrigem Neutronenfluss und damit zu sehr langen Messzeiten führen würde. Der Vorteil der NSE-Methode ist, dass ähnlich wie bei SANS ein Wellenlängenband mit der Breite $\Delta\lambda/\lambda = 10\text{-}20\%$ verwendet werden kann, da die Information über die Geschwindigkeitsänderung nicht der Wellenlänge des Neutrons sondern seinem Spin entnommen wird. Der Aufbau eines NSE-Instruments ist in Abbildung 3.3 gezeigt und im Folgenden soll näher auf dessen Funktionsweise eingegangen werden.

Ein Strahl aus polarisierten Neutronen, deren Spins in die Richtung des Strahls zeigen, trifft zuerst auf einen sogenannten $\pi/2$ -Flipper. Während sie den Flipper passieren, werden die Spins der Neutronen um 90° gedreht und stehen danach senkrecht zur Einfallsrichtung des Neutronenstrahls. Nach dem Flipper treten sie in die erste große Magnetspule ein, welche ein longitudinales Feld erzeugt, das die Neutronenspins zu einer Kreisbewegung anregt. Diese Präzession wird durch die sogenannte Larmor-Frequenz ω_L beschrieben, die proportional zum angelegten Feld ist. Wenn die Neutronen nun die Probenposition erreichen, haben sie sich in Abhängigkeit von ihrer

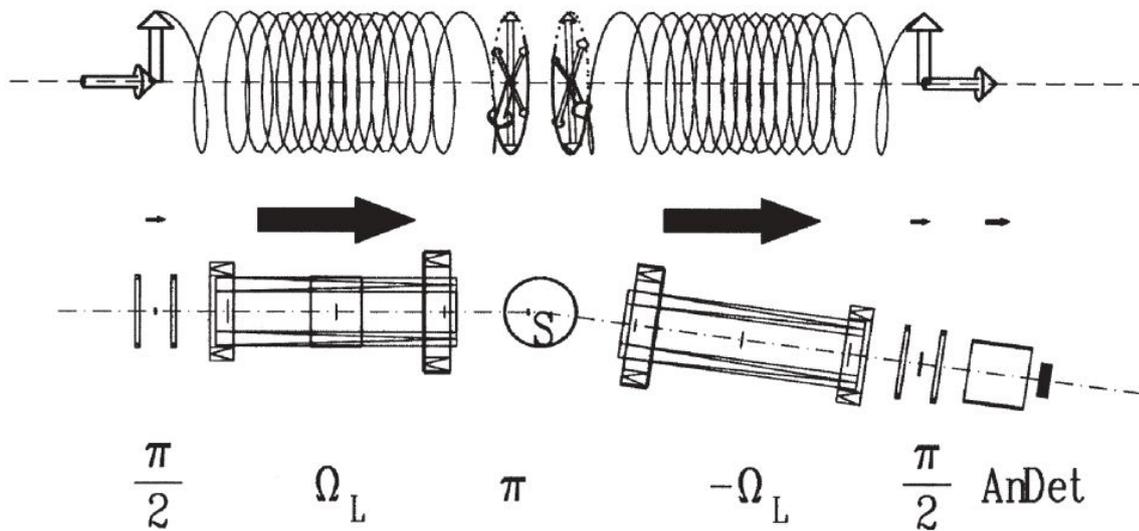


Abb. 3.3: Aufbau eines NSE-Instruments (aus [RMAC05]).

ursprünglichen Geschwindigkeit gedreht, d. h. ihre Präzessionswinkel sind proportional zu den Geschwindigkeiten, die im Wellenlängenband $\Delta\lambda/\lambda = 10\text{-}20\%$ auftreten können. Am Probenort findet man also Neutronen mit Spins, die gleich verteilt auf einer Kreisscheibe senkrecht zum longitudinal ausgerichteten Magnetfeld liegen. Jedes Neutron trägt damit seine Geschwindigkeitsinformation in seinem individuellen Präzessionswinkel. In der Literatur [ER96, RMAC05] wird dieser Sachverhalt oft als die Stoppuhr des Neutrons bezeichnet.

Vor der Probenumgebung werden die Spins dann um 180° durch den sogenannten π -Flipper gedreht. Nach Wechselwirkung mit der Probe treten die Neutronen anschließend in die zweite große Präzessionsspule ein, die identisch mit der ersten Spule ist. Falls nun die Neutronengeschwindigkeit nicht verändert wurde, durchlaufen die Neutronen dieselbe Anzahl von Kreisbewegungen wie in der ersten Spule. Da der π -Flipper die Spins invertiert hat, erreichen alle Neutronenspins in diesem Fall mit dem selben Präzessionswinkel das Ende des Instruments. Ein weiterer $\pi/2$ -Flipper transformiert die Spins wieder um 90° in die longitudinale Richtung, wobei die Neutronen anschließend einen Analysator passieren, der in diesem Fall alle Neutronen transmittiert und zum Detektor durchlässt. In Anlehnung zu ähnlichen Kern-Resonanz-Experimenten wird dieser Effekt als Spin-Echo bezeichnet.

Findet nun eine Wechselwirkung des Neutrons mit der Probe statt, was zu einer Geschwindigkeitsänderung des Neutrons führt, so ändert sich die Anzahl an Präzessionen

in der zweiten Spule. Nachdem die Neutronen den zweiten $\pi/2$ -Flipper passiert haben, sind also nicht mehr alle Spins parallel zum Strahl ausgerichtet.

Vor dem Detektor bestimmt ein Analysator, mit welcher Wahrscheinlichkeit Neutronen einer bestimmten Spinorientierung durchgelassen werden. Spins parallel oder antiparallel in Richtung des Neutronenstrahls werden vollständig transmittiert, wobei für abweichende Ausrichtungen der Spins die Wahrscheinlichkeit geringer ist. Die Transmission des Analysators wird durch den Kosinus des Präzessionswinkels bestimmt. Dadurch wird ein Kosinus modulierender Filter erzeugt. Findet also eine Geschwindigkeitsänderung der Neutronen statt, so werden weniger Neutronen zum Detektor durchgelassen und das Echo-Signal ist verringert.

Die Streufunktion $S(q, \omega)$ beschreibt den Einfluss der Probe auf die Neutronen. Damit sich die Frequenz ω ändern kann, muss ein Energieübertrag zwischen Probe und Neutron stattfinden.

$$\frac{\omega}{2\pi} = \frac{m_n}{2h} \left[v^2 - (v + \Delta v_s)^2 \right] \quad (3.10)$$

Üblicherweise ändert sich die Geschwindigkeit des Neutrons nur um einen kleinen Betrag Δv_s . Gleichung 3.10 kann also linearisiert werden und damit ist $\omega \sim \Delta v_s$. Ferner wird im NSE-Experiment die Kosinus transformierte von $S(q, \omega)$ gemessen. Die detektierte Intensität eines exakt symmetrisch aufgebauten NSE-Instruments kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(q) \propto \frac{1}{2} \left[S(q) \pm \int \cos \left(J\lambda^3 \gamma \frac{m_n^2}{2\pi h^2} \omega \right) S(q, \omega) d\omega \right] \quad (3.11)$$

Hier ist $J = \int |B| dl$ das Integral der magnetischen Induktion, die das Neutron erfährt, wenn es sich vom ersten $\pi/2$ -Flipper bis zur Probenposition bewegt. γ ist das gyromagnetische Moment eines Neutrons. In Abhängigkeit vom verwendeten Analysator oder der Winkeländerung des Spins am zweiten $\pi/2$ -Flippers kann sich das Vorzeichen in Gleichung 3.11 ändern. $J\lambda^3 \gamma \frac{m_n^2}{2\pi h^2}$ ist als Fourierzeit t aufzufassen und kann durch Änderung der Stromstärke an den beiden großen Spulen variiert werden, da J dazu annähernd proportional ist. Es sollte beachtet werden, dass die Fourierzeit linear vom maximalen Feldintegral, aber zur dritten Potenz von der Wellenlänge abhängt, was die Möglichkeit eröffnet, das erreichbare Zeitfenster im NSE-Experiment durch die Spulenparameter oder die Wellenlänge anzupassen.

In einem NSE-Instrument wird also nun nicht $S(q, \omega)$, sondern direkt die intermediäre Streufunktion $S(q, t)$ gemessen. Dies ist zum Einen von Vorteil, da somit die

instrumentelle Korrektur stark vereinfacht wird, die nur eine einfache Division der Messpunkte einer Probe durch die einer Referenz erfordert. Zum Anderen kann eine große dynamische Breite im Experiment mit Hilfe nur eines Aufbaus durchfahren werden, da Änderung der Spulenspannung und der Neutronenwellenlänge drei beziehungsweise zwei Größenordnungen im Zeitbereich abdecken.

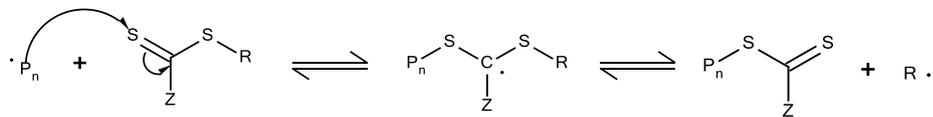
3.4 Eingesetzte thermoresponsive Blockcopolymer

Alle in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymer wurden mit Hilfe der “Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer“ (RAFT) Methode synthetisiert. Obwohl der genaue Mechanismus von RAFT bis heute noch nicht detailliert aufgeklärt worden ist, wird die Beschreibung von Rizzardo [CCE⁺98] häufig verwendet (Abbildung 3.4).

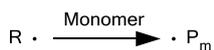
1. Initiation und Propagation:



2. Kettentransfer:



3. Reinitiation:



4. Kettengleichgewicht:

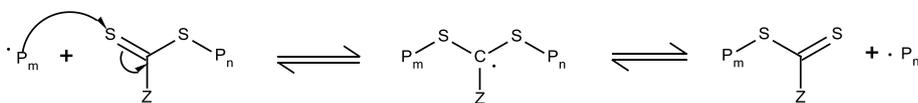


Abb. 3.4: RAFT Mechanismus nach Rizzardo

Da es sich bei RAFT um eine radikalische Synthese handelt, wird ein Initiator benötigt. Dieser bildet im ersten Schritt der Initiation und Propagation mit den Mo-

nomeren M ein Polymer $P_N\cdot$ der Länge N , welches als Radikal vorliegt. $P_N\cdot$ wird im zweiten Schritt des Kettentransfers an den sogenannten “chain transfer agent“ (CTA) addiert und bildet eine Thiocarbonylthio Verbindung, die den an sich gebundenen Rest R in Form eines Radikals $R\cdot$ abgeben kann. $R\cdot$ kann nun im Zuge der Reinitiation mit weiteren M reagieren. Die daraus neu entstandene Polymerspezies $P_M\cdot$ kann nun wieder auf den CTA übertragen werden. Hat die Reaktion den Gleichgewichtszustand erreicht, erhält man den CTA mit P_N oder P_M .

Für Diblockcopolymeren kann ein CTA, wie er in Abbildung 3.4 gezeigt ist, verwendet werden. Für Triblockcopolymeren muss der Rest Z Schwefel und einen weiteren Rest R' enthalten. Der CTA besitzt in diesem Fall also eine Trithiocarbonatgruppe.

Nur die RAFT Methode erlaubt die radikalische Synthese von auf PNIPAM und PMDEGA basierenden Triblocken bei gleichzeitig gut kontrollierten Molekulargewichten und vergleichsweise niedriger Polydispersität [BK09]. In den Tabellen 3.1 und 3.2 sind die Blockcopolymeren gezeigt, die in dieser Arbeit behandelt werden [BKKL⁺09, BKGL⁺10]. Die molaren Massen der Blöcke wurden für PS mit Gelpermeationschromatographie und für PNIPAM bzw. PMDEGA mit UV-Vis-Spektroskopie der Thiocarbonatgruppe unter der Annahme der vollständigen Umsetzung der Edukte bestimmt.

Labor-code	Summenformel	$M(\text{PS})$ (g/mol)	$M(\text{PNIPAM})$ (g/mol)	PDI
2BK65	$P(S_{48}\text{-}b\text{-NIPAM}_{161})$	5000	18200	1,20
2BK61-2a	$P(S_{11}\text{-}b\text{-NIPAM}_{370}\text{-}b\text{-}S_{11})$	2300	41700	1,47
2BK101	$P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-NIPAM}_{390}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$	2300	44000	1,47
2BK109	$P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-NIPAM}_{218}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$	2300	24700	1,45

Tab. 3.1: Molare Massen der Blöcke (M) und Polydispersitätsindizes (PDI) von PNIPAM-basierten Blockcopolymeren mit Polystyrol- (PS) und vollständig deuterierten Polystyrol-Endgruppen (PS- d_8).

An dieser Stelle soll bemerkt werden, dass es sich bei den Di- und Triblockcopolymeren um eine Mischung von verschiedenen Blockcopolymeren handelt. Dies ist auf die Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel in der RAFT-Synthese zurückzuführen. THF selbst bildet nach einiger Zeit unter Luftatmosphäre Radikale aus, welche die RAFT-Synthese und deren Produkte negativ beeinflussen können. Triblocke können zu Diblocken fragmentieren. Ferner können die Di- und Trithiocarbonatgruppe vom eigentlichen Blockcopolymer abgespalten werden, so dass die Analyse der Polymere mit UV-Vis-Spektroskopie erschwert wird [las, GPGBK08]. Abbildung

Labor- code	Summenformel	$M(\text{PS})$ (g/mol)	$M(\text{PMDEGA})$ (g/mol)	PDI
2BK151	$\text{P}(\text{MDEGA}_{56})$	-	9700	1,7
AM1.10	$\text{P}(\text{S}_{23}\text{-}b\text{-MDEGA}_{736})$	2650	128000	1,3
2BK159	$\text{P}(\text{S}_{11}\text{-}b\text{-MDEGA}_{96}\text{-}b\text{-S}_{11})$	2300	16700	1,3
AM1.23	$\text{P}(\text{S}_{11}\text{-d}_8\text{-}b\text{-MDEGA}_{200}\text{-}b\text{-S}_{11}\text{-d}_8)$	2300	34700	1,3

Tab. 3.2: Molare Massen der Blöcke (M) und Polydispersitätsindizes (PDI) von PMDEGA-basierten Blockcopolymeren mit Polystyrol- (PS) und vollständig deuterierten Polystyrol-Endgruppen (PS-d₈).

3.5 bildet die Strukturformeln der Polymere aus den Tabellen 3.1 und 3.2 ab und zeigt schematisch, welche selbstorganisierten Strukturen im gequollenen Zustand in wässrigen Lösungen zu erwarten sind.

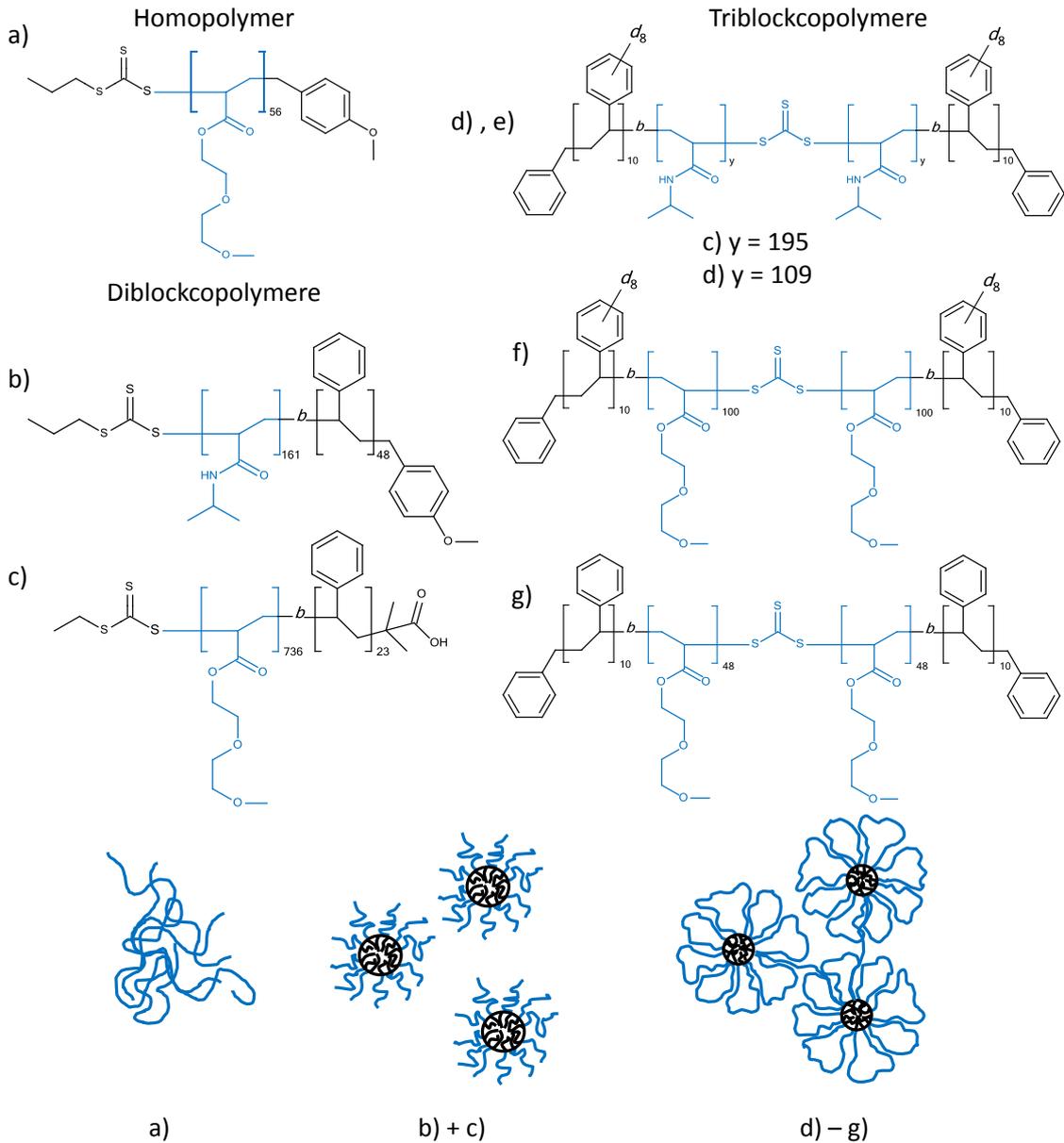


Abb. 3.5: Strukturformeln für Blockcopolymer aus Tabellen 3.1 und 3.2; a) P(S₄₈-*b*-NIPAM₁₆₁) b) P(S₂₃-*b*-MDEGA₇₃₆) c) P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₃₉₀-*b*-S₁₁-d₈) d) P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₂₁₈-*b*-S₁₁-d₈) e) P(S₁₁-d₈-*b*-MDEGA₂₀₀-*b*-S₁₁-d₈) f) P(S₁₁-*b*-MDEGA₉₆-*b*-S₁₁) und die zu erwartenden Strukturen in wässriger Lösung.

4 Strukturänderungen in thermoresponsiven Homo- und Blockcopolymer Lösungen

Da bis jetzt die theoretischen Grundlagen und experimentellen Methoden vorgestellt worden sind, sollen nun die Ergebnisse von temperaturlösten Untersuchungen an wässrigen Polymerlösungen diskutiert werden. Um eine Einführung in das temperaturinduzierte Aggregationsverhalten thermoresponsiver Mizellarer Lösungen zu geben, wird eine verdünnte Lösung eines PNIPAM-basierten Triblockcopolymer betrachtet. Ergänzend dazu werden die strukturellen Änderungen in einer konzentrierten Lösung eines ähnlichen Triblockcopolymer mithilfe von Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten näher untersucht. Die Erkenntnisse, die dort gewonnen werden, sind nützlich, um einen Anhaltspunkt für die kinetischen Untersuchungen, auf die in Kapitel 5 näher eingegangen wird, zu gewinnen.

Alternativ zu den bereits bekannten PNIPAM-Systemen wird das Interesse in den nachfolgenden Abschnitten auf neuartige thermoresponsive PMDEGA-Polymere gelenkt. Ausgehend vom PMDEGA-Homopolymer werden Di- und Triblockcopolymere, die lange PMDEGA- und kurze hydrophobe Reste beinhalten, besprochen. Dabei soll das Augenmerk speziell auf die Strukturänderung der PMDEGA-Ketten in wässrigen Lösungen gerichtet sein. Ferner wird im Falle der Blockcopolymere näher auf das Aggregationsverhalten, sowie auf die Unterschiede der strukturellen Übergänge beim Aufheizen und anschließendem Abkühlen eingegangen. Alle gewonnenen Ergebnisse für PNIPAM- und PMDEGA-basierte Polymere sollen verglichen, sowie die Unterschiede zwischen den verschiedenen thermoresponsiven Polymeren herausgearbeitet werden.

4.1 Der Phasenübergang in stark verdünnten Triblockcopolymerlösungen

Um die Temperaturabhängigkeit des Kollapses der Mizellen und die der darauffolgenden Clusterbildung in einer Triblockcopolymerlösung von $P(S_{11}\text{-}b\text{-NIPAM}_{370}\text{-}b\text{-S}_{11})$ zu untersuchen, bietet sich DLS als Messmethode an, da sie innerhalb kurzer Messzeiten Ergebnisse mit guter Statistik liefert.

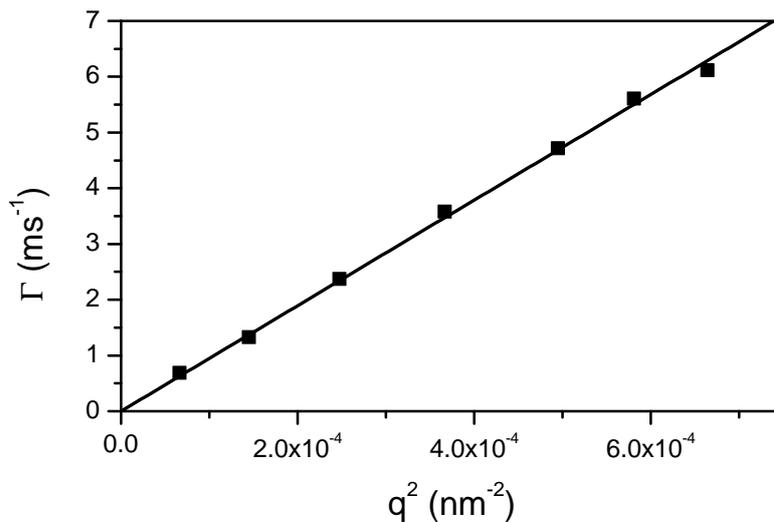


Abb. 4.1: Relaxationsrate Γ als Funktion von q^2 für eine wässrige Lösung von $P(S_{11}\text{-}b\text{-NIPAM}_{370}\text{-}b\text{-S}_{11})$ der Konzentration $c = 0,1$ mg/ml. Die schwarze Linie ist eine Ursprungsgerade und bezeichnet den Fit.

Zu diesem Zweck wurde $P(S_{11}\text{-}b\text{-NIPAM}_{370}\text{-}b\text{-S}_{11})$ in demineralisiertem Wasser bei einer Konzentration $c = 0,1$ mg/ml gelöst.

Die Winkelabhängigkeit der Relaxationsrate Γ (siehe Abschnitt 3.2) wurde überprüft, um festzustellen, ob es sich um einen diffusiven Prozess handelt oder nicht. In Abbildung 4.1 ist klar erkennbar, dass Γ linear mit q^2 ansteigt, was für diffusive Prozesse zu erwarten ist. Der Diffusionskoeffizient D ist also die Steigung der Geraden und kann in der 90° Konfiguration über $D = \Gamma/q^2$ berechnet werden. Anzumerken ist ferner, dass für die Berechnung von q der Brechungsindex für reines Wasser angenommen wurde, da die Polymerkonzentration sehr niedrig ist.

Diese Auswertung erfolgte mit dem Programm GENDIST, welches den REPES-Algorithmus [Jak95] verwendet. Damit konnten über die Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gleichung 3.9) direkt die Mizell- bzw. Clusterradien bestimmt werden (siehe Abbildung 4.2).

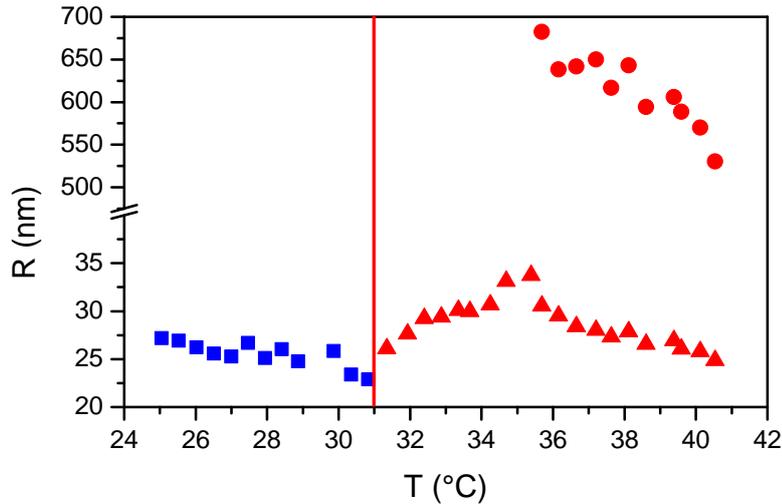


Abb. 4.2: Radien aus DLS an $P(S_{11}-b-NIPAM_{370}-b-S_{11})$, $c = 0,1$ mg/ml. Unterhalb der PT (rote Linie) sind einzelne Mizellen (blaue Quadrate) sichtbar. Oberhalb der PT zeigen sich kleine (rote Dreiecke) und große Cluster (rote Punkte).

Beim Aufheizen von 25° auf 30°C wird eine kleine Verringerung der Mizellradien von 27 auf 23 nm festgestellt. Nach dem Überschreiten des aus der Turbidimetrie erhaltenen Trübungspunkts ($T_{\text{TP}} = 31,4^\circ\text{C}$) [AKJ⁺10] stellt man jedoch keine weitere Erniedrigung des Mizellradius fest, sondern eine Erhöhung auf 26 nm. Dies ist unerwartet, da der Kollaps einzelner Mizellen bereits in Lösungen von 2BK65 mit Hilfe von DLS beobachtet wurde [TKW⁺08b]. In der $P(S_{11}-b-NIPAM_{370}-b-S_{11})$ -Lösung kann es sich also nur um kleine Cluster aus kollabierten Mizellen handeln, welche man oberhalb der PT detektiert. Eine Erklärung dafür ist, dass sich die bereits unterhalb der PT durch Verbrückung verbundenen Mizellen in der Triblockcopolymerlösung beim Kollaps sofort zu kleinen Clustern zusammenlagern, wohingegen die Mizellen aus dem Diblockcopolymer wegen mangelnder Verknüpfung auch einzeln im kollabierten Zustand vorliegen können. Erhöht man die Temperatur über 35°C , treten zusätzlich zu den kleinen Clustern (26-38 nm) noch große (550-700 nm) auf.

Mizellen aus Di- und Triblockcopolymeren unterscheiden sich demnach in ihrer Tendenz, Cluster oberhalb der PT zu bilden, da sie im gequollenen Zustand nicht durch bzw. schon durch Verknüpfungen vorgeordnet sind.

4.2 Konzentrierte mizellare Lösungen

PNIPAM-basierter Triblockcopolymer

4.2.1 Experiment

P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₂₁₈-*b*-S₁₁-d₈) wurde einige Tage vor dem Experiment in D₂O gelöst, um eine Lösung der Konzentration $c = 200$ mg/ml zu erhalten.

Zur Durchführung der SANS-Messungen diente das Instrument SANS-2 der GKSS in Hamburg. Die Wellenlänge betrug $\lambda = 5,8$ Å mit $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Gemessen wurde bei Detektorabständen von 0 m, 2 m und 8 m, um einen q -Bereich von 0,04 bis 3,0 nm⁻¹ abzudecken. Die Polymerlösung wurde in eine Hellma 404-QX Küvette der Dicke 1 mm abgefüllt und in einem Probenhalter durch ein Wasserbad thermostatisiert. Die Messzeiten betragen 10 min, 30 min und 60 min für die Detektorabstände von 0 bis 8 m und als Wartezeit zwischen den Temperaturmessungen wurden 10 min gewählt. Die Dunkelzählrate wurde mit Hilfe von Vanadium bestimmt und die SANS-Kurven nach Abzug der Streuung der Küvette mit Hilfe der Software SANDRA vom GKSS durch radiale Mittelung erhalten.

r_{Kern} (nm)	ρ_{Kern} (cm ⁻²)	$\rho_{\text{D}_2\text{O}}$ (cm ⁻²)	bkg (cm ⁻¹)
3,8	$6,52 \cdot 10^{10}$	$6,36 \cdot 10^{10}$	0,070

Tab. 4.1: Gesetzte Parameter der Modellfunktion: Kernradius (r_{Kern}), Neutronen-Streulängendichten des Kerns (ρ_{Kern}) und des Lösungsmittels D₂O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}}$), inkohärenter Untergrund bkg.

Da die Kollimationsdaten ($\Delta\theta$) für dieses Instrument, welche für die Berechnung der Auflösungsfunktion nötig sind, nicht vorhanden sind, wird nur die Modellfunktion an die Messkurven gefittet (Gleichung 4.1). Um die Anzahl der Parameter einzuschränken wurden der Kernradius, die Streulängendichten des Kerns und des Lösungsmittels und der inkohärente Untergrund festgehalten (Tabelle 4.1). Zum Fitten der Daten wurde mit Igor Pro 6.1 und dem NIST SANS Paket 7.04 [Kli06] gearbeitet.

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q)S_{\text{HK}}(q) + P_{\text{Porod}}(q) + I_{\text{OZ}}(q) + \text{bkg} \quad (4.1)$$

Mit diesem Modell ist es möglich die Größe von Kern r_{K} und Schale r_{S} der Mizellen aus dem Kern-Schale-Formfaktor $P_{\text{Miz}}(q)$ und den Hartkugelradius r_{HK} sowie den Volumenbruch η aus dem Hartkugel-Strukturfaktor $S_{\text{HK}}(q)$ zu bestimmen. Der Ornstein-Zernike-Beitrag $I_{\text{OZ}}(q)$ ermöglicht die Anpassung der experimentellen Kurven im ho-

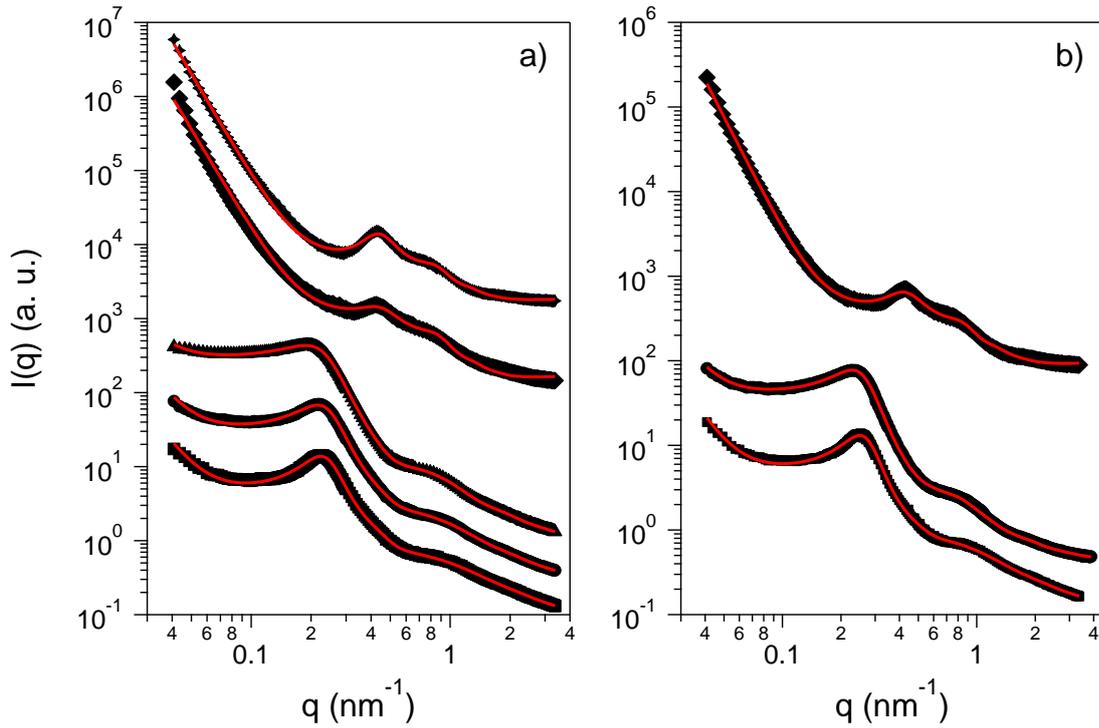


Abb. 4.3: SANS Kurven für a) Heiz- und b) Abkühlvorgang für $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}NIPAM_{218}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$ in D_2O bei $c = 200$ mg/ml; Temperaturen sind 25 (Quadrat), 28 (Kreise), 30 (Dreiecke), 33 (Rauten) und 36 °C (Sterne).

hen q -Bereich, wo Fluktuationen vor allem unterhalb der Phasenübergangstemperatur dominieren. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur wurde $I_{OZ} = 0$ gesetzt, weil die Amplitude des Beitrags hier verschwindend gering war. Bereits unterhalb der Phasenübergangstemperatur wird ein Anstieg der Intensität $I(q)$ bei kleinen q beobachtet (Abbildung 4.3), welcher auf die Bildung kleiner Aggregate aus mehreren Mizellen zurückzuführen ist. Da der q -Bereich, in dem der Anstieg wahrgenommen wird, nur sehr klein ist, wurde der Exponent α gleich 4 gesetzt, unter der Annahme, dass die Aggregate eine wohl definierte Oberfläche besitzen. Oberhalb der PT war α jedoch ein freier Fitparameter.

4.2.2 Ergebnisse

Abbildung 4.4 stellt die Radien und die Volumenanteile η , welche aus P_{Miz} und S_{HK} erhalten wurden, dar. Die Kernradien wurden bei $r_K = 3,8$ nm festgehalten, weil der hydrophobe PS-Kern praktisch nicht auf die Temperaturänderungen reagiert, was bereits für ein ähnliches Polymer mit etwas größerem PNIPAM-Mittelblock gezeigt wurde

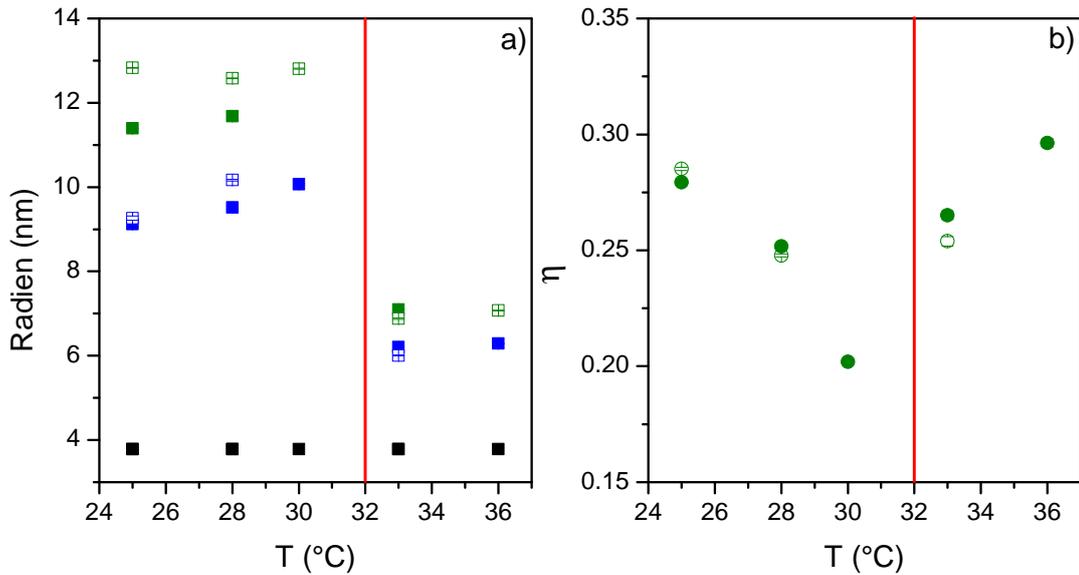


Abb. 4.4: a) Radien aus P_{Miz} und S_{HK} und b) Volumenanteil η aus S_{HK} für Aufheiz- (gefüllte Symbole) und Abkühlvorgang (leere Symbole); r_K (schwarz), r_S (blau), r_{HK} (grün). Die rote Linie bezeichnet die PT von PNIPAM.

[AKJ⁺10, JKBK⁺10]. Beim Heizvorgang beobachtet man die mit Lösemittel gequollene Mizellschalen unterhalb der Phasenübergangstemperatur, welche sich zur PT hin leicht von 9,1 auf 10,0 nm ausdehnen. r_{HK} hingegen bleibt im selben Temperaturbereich konstant um 12,8 nm und ist immer etwas größer als r_S , was für konzentrierte Lösungen auch in verwandten Systemen beobachtet wurde [AKJ⁺10]. Dies ist auf die falsche Annahme bei S_{HK} zurückzuführen, dass es sich bei dem Wechselwirkungspotential von Mizellen um das von harten Kugeln handelt. η nimmt zur Phasenübergangstemperatur hin von 0,28 auf 0,20 ab, da die Korrelation in der intermizellaren Struktur am Phasenübergang verloren geht. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur ist ein starker Abfall von r_S und r_{HK} auf 6,3 bzw. 7,0 nm zu beobachten. Das thermoresponsive Polymer in der Schale gibt also Wasser frei und kollabiert gleichzeitig, wobei der Mizellradius abnimmt. In der starken Vorwärtsstreuung bei $T \geq 33$ $^{\circ}\text{C}$ spiegelt sich die Bildung großer Cluster aus kollabierten Mizellen wider, welche durch die attraktive Wechselwirkung der Mizellen untereinander nach dem Kollaps der Schale aus PNIPAM hervorgerufen wird. Ferner zeigt die Zunahme von η von 0,26 auf 0,30, dass die Mizellen in Clustern gleich dicht oder sogar dichter als im gequollenen Zustand gepackt sind. Speziell die Ergebnisse für η als auch α , welches oberhalb von PT bei 4,5 liegt, müssen mit Vorsicht betrachtet werden, da die Auflösungsfunktion nicht berücksichtigt werden konnte, was generell zu unterschätzten Werten von η und zu

stark überschätzten Werten für α führt. Die Intensität der Vorwärtsstreuung nimmt von 33 auf 36 °C um den Faktor 2,8 ab, was auf eine Verringerung der spezifischen Oberfläche, also des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses, um den selben Faktor und damit auf eine Koagulation der Cluster schließen lässt.

Abbildung 4.3 zeigt, dass die Streukurven des Abkühlvorgangs fast identisch mit denen beim Aufheizen sind. r_S nimmt wieder auf 9,3 und 10,2 nm für 25 ° und 28 °C zu. Bei 33 °C unterscheiden sich die Werte für r_S für die beiden Vorgänge praktisch nicht. r_{HK} ist mit 11,4 und 11,7 nm etwas kleiner als im Aufheizvorgang und die Werte für η sind im Vergleich zum Aufheizen unverändert. Damit ist die Bildung der Cluster beim Aufheizen und ihre Wiederauflösung beim Abkühlen zusammen mit dem Kollabieren und Anschwellen der Mizellschale reversibel.

4.3 Das thermoresponsive Verhalten des PMDEGA-Homopolymers

4.3.1 Experiment

Die SAXS-Messungen wurden an der Beamline A2 des HASYLABS am DESY durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1). Die Messzeit war 200 s pro Detektorbild, wobei nach einer Temperaturerhöhung die Wartezeit 10 Minuten bis zur Äquilibration betrug. P(MDEGA₅₆) wurde zwei Tage vor dem Experiment in D₂O bei einer Konzentration von 50 mg/ml gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde die Polymerlösung zwischen zwei Kaptonfolien in den Fünffachprobehälter aus Silber des HASYLABS injiziert. Die Probendicke betrug 2 mm und die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 27 und 55 °C durchgeführt. Bei der Reduktion wurden die leere Zelle und das Lösungsmittel von der Probe abgezogen.

Die Daten wurden mit folgender Gleichung gefittet, um den Fluktuationen in polymerreichen Regionen des Systems und größeren Anlagerungen von Polymerketten Rechnung zu tragen.

$$I(q) = \frac{I_{OZ}}{[1 + q^2 \xi^2 (d + 1)/3]^{d/2}} + I_G \exp\left(-\frac{r_g^2 q^2}{3}\right) + \frac{K}{q^\alpha} + \text{bkg} \quad (4.2)$$

I_{OZ} , I_G und K sind die skalierenden Konstanten für den Ornstein-Zernike- (OZ), Guinier- und Porod-Term. bkg ist der Untergrund. Im Gegensatz zur klassischen Ornstein-Zernike-Formulierung findet man hier noch die Dimension d , welche nötig ist,

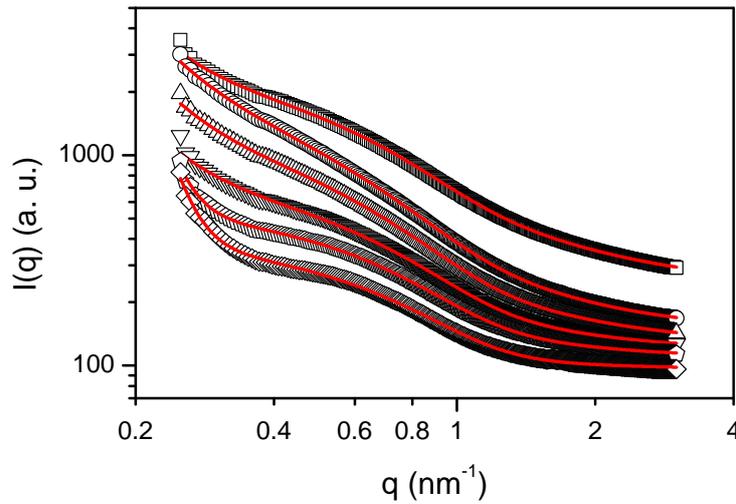


Abb. 4.5: Representative SAXS-Kurven für P(MDEGA₅₆), $c = 50$ mg/ml in D₂O. Die Temperaturen sind 27 (Quadrate), 37 (Kreise), 39 (Dreiecke nach oben), 41 (Dreiecke nach unten), 43 (Fünfecke), 55 °C (Rauten). Rote Linien sind die Fits. Die Kurven sind mit frei gewählten Parametern multipliziert.

um die unterschiedlichen Packungsverhältnisse der Polymerketten unter- und oberhalb der Phasenübergangstemperatur zu berücksichtigen. Der Guinier-Term modelliert polymerreiche oder -arme Regionen mit dem Trägheitsradius r_g in der Lösung [HHM⁺91], welche durch unvollständige Hydratisierung des Polymers entstehen und zu sogenannten Perlenkettenstruktur führen [OT05]. Der Porod-Term wurde verwendet, um den Anstieg bei kleinen q wiederzugeben. Da der q -Bereich hier jedoch aufgrund des Detektorabstands sehr eingeschränkt ist, kann keine verwertbare Aussage über Strukturen auf größeren Längenskalen getroffen werden. α wurde deshalb auf 4 unterhalb und auf 6 oberhalb der PT gesetzt. Diese Parameter enthalten keine physikalische Information, sind aber für die Stabilität des Fits nötig, um die Region bei kleinen q wiederzugeben. Für eine korrekte Bestimmung von α wäre ein ausgedehnterer q -Bereich notwendig. Zur Anpassung der Modellfunktion an die experimentellen SAXS-Kurven wurde OriginPro 8.5 verwendet.

4.3.2 Ergebnisse

In Abbildung 4.5 sind repräsentative SAXS-Kurven gezeigt. Im Vergleich zu den bisher diskutierten PNIPAM-Blockcopolymer-Systemen, ist die PT hier mithilfe der Streukurven nur schwer erkennbar. Unterhalb der PT beobachtet man klassisches Ornstein-

Zernike-Verhalten, weshalb $d = 2$ gesetzt werden muss, wobei oberhalb der PT die Kurven nur adäquat wiedergegeben werden können, wenn $d = 3$ ist. In der Literatur wird die Erhöhung von d als Auftreten von Polymer-Polymer-Wasserstoffbrückenbindungen interpretiert [ST92]. Auf PMDEGA kann dieser Sachverhalt nicht angewendet werden, da PMDEGA wegen seiner funktionellen Gruppen keine Wasserstoffbrückenbindung zu sich selbst ausbilden kann. Bis jetzt ist unklar, warum im PMDEGA System d ansteigt, d. h. warum die unkorrelierten Domänen der Größe ξ , in denen die Polymerketten korreliert sind, oberhalb der PT dichter gepackt sind.

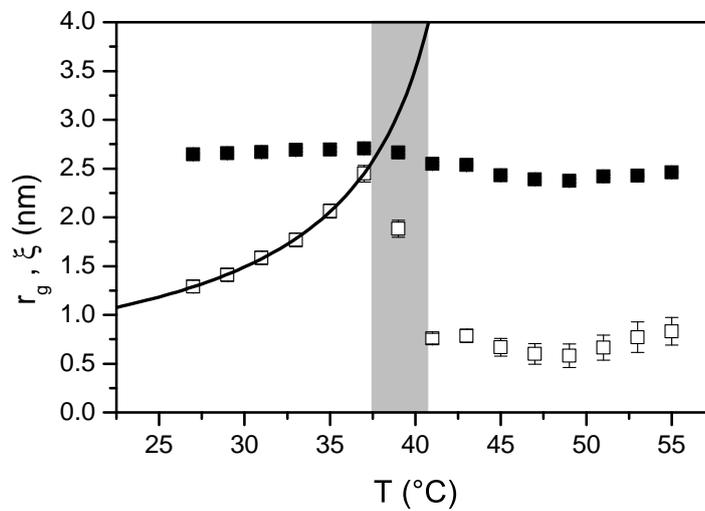


Abb. 4.6: Trägheitsradien r_g und Korrelationslängen ξ aus Fit von Gleichung 4.2 an die experimentellen Kurven. ξ kann unterhalb der PT durch ein Mean-Field-Gesetz beschrieben werden (schwarze Linie). Der graue Bereich gibt den Übergangsbereich der PT wieder.

Ein weiterer Unterschied zu PNIPAM zeigt sich bei der Betrachtung von r_g (siehe Abbildung 4.6). In [ST92] fällt r_g oberhalb der LCST stark ab, wohingegen hier r_g sich im gesamten Temperaturbereich um 2,4 - 2,7 nm bewegt. Die polymerreichen bzw. -armen Regionen ändern ihre Größe beim Aufheizen also praktisch nicht, was auf eine wenig ausgeprägte Strukturänderung der Polymerketten zurückzuführen ist. Das thermoresponsive Verhalten von PMDEGA spiegelt sich jedoch besser in ξ wider, welches von 1,29 nm bei 27 °C auf 2,45 nm bei 37 °C ansteigt und anschließend auf konstante 0,7 nm abfällt. PMDEGA zeigt den Phasenübergang also in einem Temperaturbereich von 39 ± 2 °C, der breiter als bei PNIPAM ist. Wird ein Mean-Field-Gesetz, wie in der folgenden Gleichung, an die Entwicklung von ξ gefittet, ergibt sich eine spinodale

Temperatur $T_s = 45 \pm 1$ °C und ein Exponent $\nu = 0,82 \pm 0,09$ [ZWA⁺11].

$$\xi = \frac{\xi_0}{(T_s - T)^\nu} \quad (4.3)$$

T_s liegt damit über der beobachteten Phasenübergangstemperatur und auch ν ist deutlich größer als $\nu = 0,5$, was aus der Mean-Field-Theorie erwartet werden würde. Da sie nur für schwach korrelierte Systeme, was für Polymere aufgrund der Verknüpfung der Monomereinheiten nicht zutrifft, gültig ist und sie oberhalb der Überlappkonzentration, welche für $c = 50$ mg/ml überschritten sein sollte, nicht angewendet werden kann, sind die Abweichung davon erwartet [RC03].

4.4 Mizellkollaps und Clusterbildung in konzentrierten PMDEGA-basierten Triblockcopolymerlösungen

4.4.1 Experiment

Die SANS-Messungen wurden am Instrument KWS 2 des Jülich Center for Neutron Science am FRM II durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1). Als Wellenlänge wurde $\lambda = 7$ Å mit $\Delta\lambda/\lambda = 20\%$ gewählt. Gemessen wurde bei Detektorabständen von 2 und 8 m, was einem q -Bereich von 0,035 bis 2,1 nm⁻¹ entspricht. Die Messzeiten waren 300 s bei 2 m und 600 s bei 8 m Detektorabstand. Die Wartezeit zwischen den Temperaturschritten betrug 600 s. P(S₁₁-d₈-*b*-MDEGA₂₀₀-*b*-S₁₁-d₈) wurde 12 Tage vor dem Experiment in D₂O (99,95 %, Deutero GmbH,) bei einer Konzentration von 300 mg/ml gelöst und anschließend im Kühlschrank aufbewahrt. Die Polymerlösung wurde für das Experiment zwischen zwei Heraeus Glasplatten (20×2 mm, HER 102), welche durch einen O-Ring separiert und in einem Kupferprobenhalter montiert waren, gefüllt. Die daraus resultierende Probendicke betrug 1,45 mm. Der gesamte Probenhalter wurde anschließend in einen Kupferofen geschoben und die Temperatur mit Hilfe einer Wasserkühlung und einer elektrischen Heizung, welche durch einen Eurotherm-Controller gesteuert wurde, innerhalb von $\pm 0,1$ °C konstant gehalten. Dazu maß ein PT-100 Temperaturfühler die Temperatur nahe des Probenortes. Die Messungen wurden im Temperaturbereich 15 - 50 °C durchgeführt. Bei der Reduktion mit QtiKWS wurde die Streuung der leeren Zelle mit Lösungsmittel von der Probe abgezogen.

Zum Fitten der Daten mit Igor Pro 6.1 und dem NIST SANS Paket 7.04 [Kli06] wurden unter- und oberhalb der PT zwei verschiedene Ansätze verwendet. Unter-

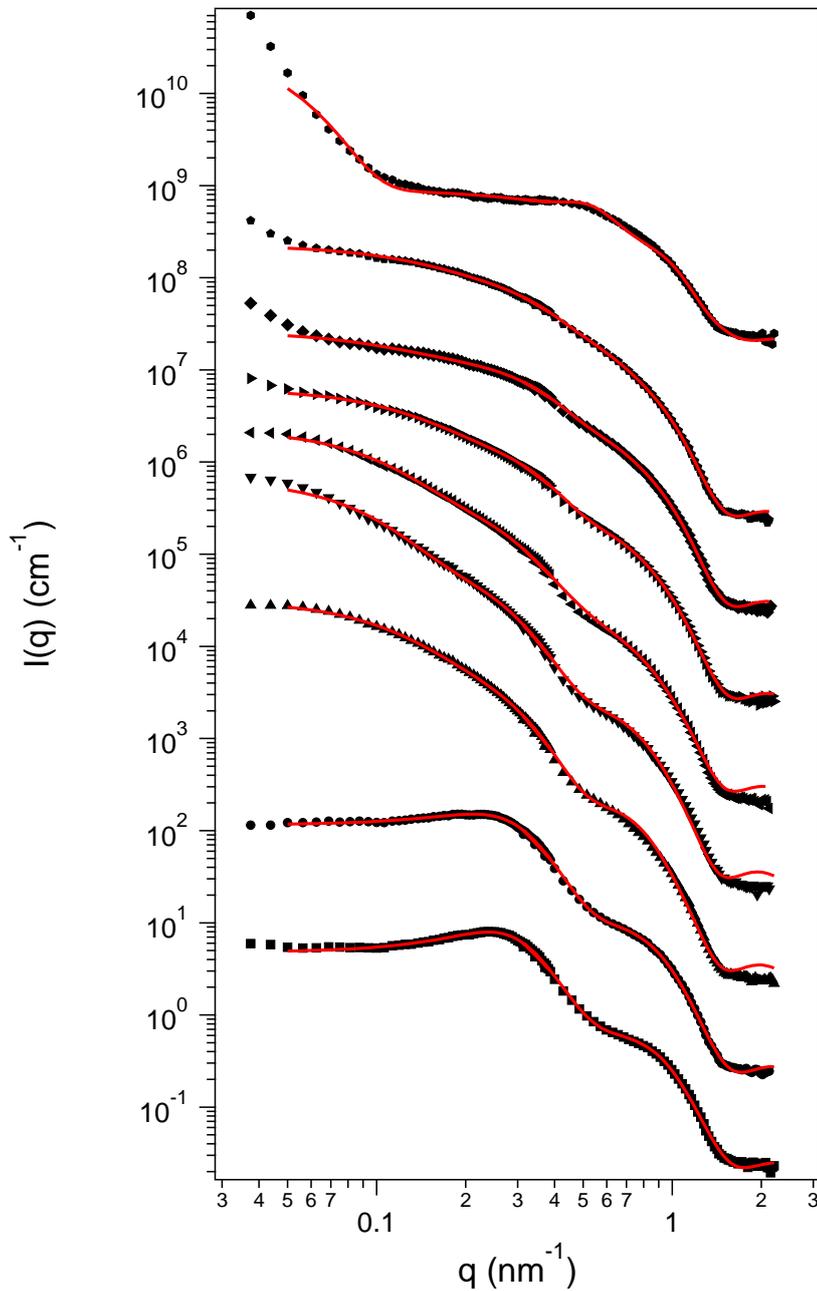


Abb. 4.7: Repräsentative SANS-Kurven für $P(S_{11-d_8}-b-MDEGA_{200}-b-S_{11-d_8})$, $c = 300$ mg/ml in D_2O . Die Temperaturen sind 15 (Quadrate), 26 (Kreise), 37,5 (Dreiecke nach oben), 38 (Dreiecke nach unten), 38,5 (Dreiecke nach links), 39 (Dreiecke nach rechts), 40 (Rauten), 42 (Fünfecke) und 50 °C (Sechsecke). Rote Linien sind die Fits. Die Kurven sind mit frei gewählten Parametern multipliziert.

halb wurde das in Abschnitt 2.10.3 beschriebene Kern-Schale Modell P_{Miz} mit einem Hartkugel-Strukturfaktor S_{HK} (Abschnitt 2.12) verwendet. Oberhalb wurde zusätzlich dazu ein Guinier-Gesetz P_{Guinier} (Abschnitt 2.10.1) benutzt, um die aus Clustern resultierende Streuung bei kleinen $q < 0,15 \text{ nm}^{-1}$ zu berücksichtigen. Die Modellfunktion kann dann folgendermaßen formuliert werden:

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q) \cdot S_{\text{HK}}(q) + P_{\text{Guinier}}(q) + \text{bkg} \quad (4.4)$$

bkg ist hier der inkohärente Untergrund und wird gleich $0,02 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt. P_{Guinier} wird unterhalb der Phasenübergangstemperatur nicht berücksichtigt und ist deshalb 0. Für die Auflösungsfunktion werden die aus QtiKWS erhaltenen Werte für die Standardabweichung benutzt.

$\rho_{\text{Kern}} (\text{cm}^{-2})$ Triblock	$\rho_{\text{Kern}} (\text{cm}^{-2})$ Diblock	$\rho_{\text{D}_2\text{O}} (\text{cm}^{-2})$	bkg (cm^{-1}) Triblock	bkg (cm^{-1}) Diblock
$6,52 \cdot 10^{10}$	$1,53 \cdot 10^{10}$	$6,36 \cdot 10^{10}$	0,020	0

Tab. 4.2: Gesetzte Parameter der Modellfunktion: Kernradius (r_{Kern}), Neutronen-Streulängendichten des Kerns (ρ_{Kern}) und des Lösungsmittels D_2O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}}$), inkohärente Untergrund bkg. Als Triblock wird $\text{P}(\text{S}_{11}\text{-d}_8\text{-b-MDEGA}_{200}\text{-b-S}_{11}\text{-d}_8)$, als Diblock wird $\text{P}(\text{S}_{23}\text{-b-MDEGA}_{736})$ bezeichnet.

In Abbildung 4.7 sind mehrere Kurven im gesamten untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Bei q -Werten kleiner als $0,05 \text{ nm}^{-1}$ kann die Modellfunktion nicht mehr mit der Auflösungsfunktion mit Hilfe des NIST-Pakets gefaltet werden, da das im Paket enthaltene Näherungsverfahren der Gauß-Quadratur zu kleine Intensitätswerte für $q < 3\Delta q$ liefert.

4.4.2 Ergebnisse

Aus P_{Miz} werden die Werte für den Kernradius r_{K} und den Mizellradius r_{S} erhalten. S_{HK} enthält die Information über den Hartkugelradius r_{HK} und den Volumenanteil η . Zudem erhält man aus P_{Guinier} den Trägheitsradius r_{g} der Cluster, welche aus Mizellen bestehen. r_{K} ist $3,1 \text{ nm}$ groß und im ganzen Temperaturbereich fest, da PS kein thermoresponsives Verhalten zeigt. Wie bereits das Homopolymer $\text{P}(\text{MDEGA}_{56})$ zeigt auch $\text{P}(\text{S}_{11}\text{-d}_8\text{-b-MDEGA}_{200}\text{-b-S}_{11}\text{-d}_8)$ keine ausgeprägte Änderung der Polymerstruktur in Abhängigkeit der Temperatur. Dies schlägt sich in der nur mäßigen Änderung von r_{S} nieder, der von $6,5$ auf $7,5 \text{ nm}$ bis zur PT ansteigt und dann auf $6,5 \text{ nm}$ abfällt (Abbildung 4.8 a)).

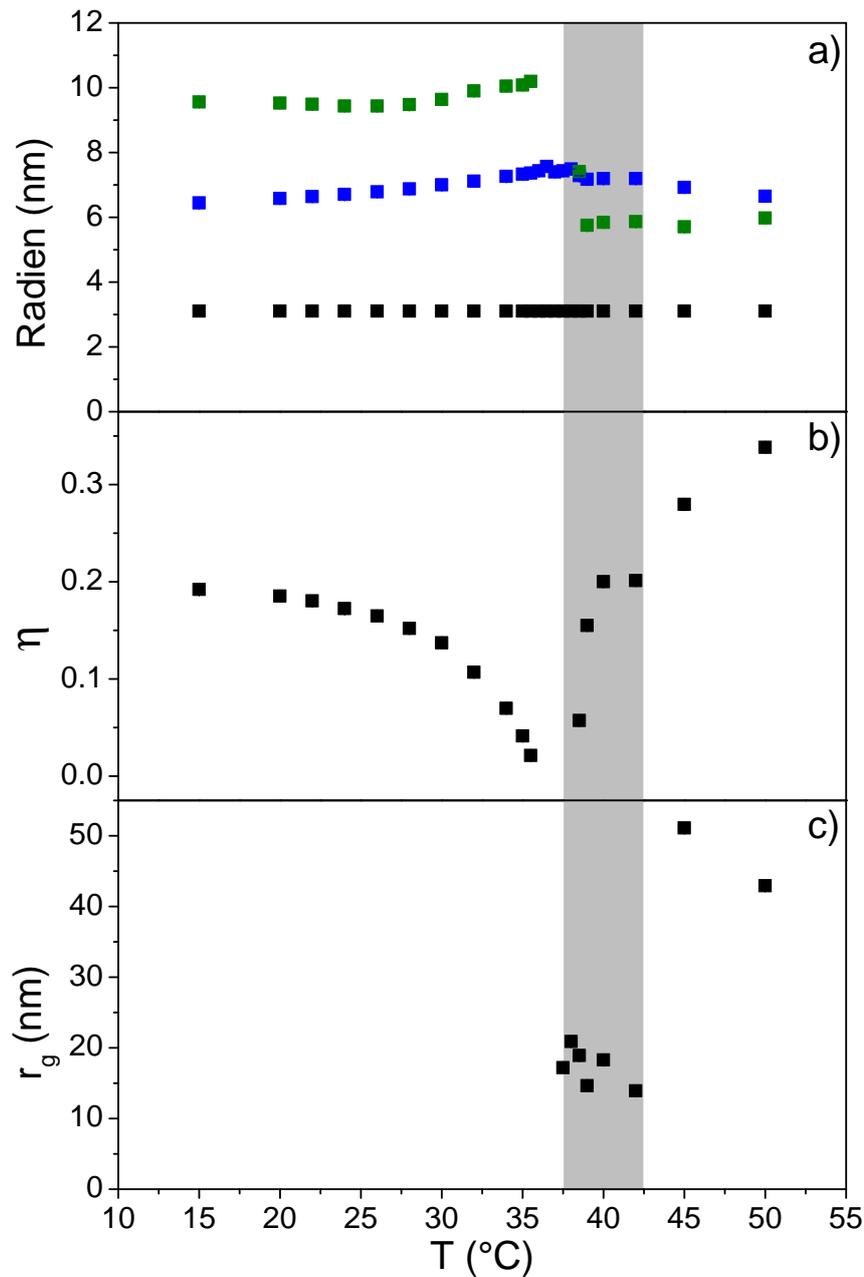


Abb. 4.8: Ergebnisse aus Fit von Gleichung 4.4 an die experimentellen SANS-Kurven von $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}MDEGA_{200}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$, $c = 300$ mg/ml in D_2O ; a) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} und Hartkugelradius (grün) aus S_{HK} ; b) Volumenanteil η aus S_{HK} ; c) Guinierradius r_g . Der graue Bereich beschreibt den Übergangsbereich der PT.

Das thermoresponsive Verhalten von PMDEGA ist hauptsächlich in der Entwicklung von r_{HK} und η erkennbar. Zuerst steigt r_{HK} von 9,5 auf 10,0 nm im Bereich von 15,0 bis 35,5 °C an, wobei gleichzeitig η von 0,2 auf 0,02 abfällt (Abbildung 4.8 b)). Die Korrelation zwischen den Mizellen nimmt also ab und ist anschließend zwischen

36 und 38 °C nicht mehr vorhanden ($\eta = 0$). r_{HK} nimmt sprunghaft über 7,5 nm bei 38,5 °C auf 5,5 bis 6 nm bei höheren Temperaturen ab und η wächst im gleichen Temperaturbereich von 0,05 auf 0,35 an. Die Mizellen sind oberhalb der PT also dichter gepackt und erscheinen ihrem Wechselwirkungspotential nach, welches sich im Strukturfaktor widerspiegelt, kleiner.

Die dichtere Packung der Mizellen kann hier, wie bei Blockcopolymeren mit PNIPAM als thermoresponsivem Block, mit der Bildung von Clustern begründet werden. Die Mizellen werden oberhalb der PT hydrophob und versuchen durch die Aggregation zu Clustern die Oberfläche zu Wasser zu verringern. Der Guinier-Anteil in der Modellfunktion trägt diesem Sachverhalt Rechnung und ermöglicht die Bestimmung von r_g dieser Cluster (Abbildung 4.8 c)). Sie treten ab 37,5 °C als kleine Aggregate mit $r_g = 17$ nm auf und ihre Größe schwankt zwischen 12,5 und 20 nm. Erst bei Temperaturen ab 45 °C sind größere Cluster mit $r_g = 52,5$ nm erkennbar, wobei η zugleich deutlicher größer als unterhalb der Phasenübergangstemperatur ist. Die Schwankungen der Clustergrößen sind auf den q -Bereich, auf den der Fit beschränkt ist, zurückzuführen. Der Beitrag von P_{Guinier} ist zudem in seiner Amplitude ziemlich gering, was ihn in den Beispielkurven besonders im Temperaturbereich von 37,5 bis 42 °C kaum sichtbar macht.

Im Vergleich zu Triblockcopolymeren mit PNIPAM als thermoresponsiver Block zeigen PMDEGA-Triblockcopolymere nur eine geringe Änderung der Mizellradien. Ferner ist der Übergangsbereich nicht so eng definiert wie bei PNIPAM. P(S₁₁-d₈-*b*-MDEGA₂₀₀-*b*-S₁₁-d₈) Mizellen bilden kleinere Clusters als P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₂₁₈-*b*-S₁₁-d₈) und diese Cluster werden erst bei höheren Temperaturen größer. Wie bei den auf PNIPAM-basierten Triblocken geht die Korrelation am Phasenübergang verloren und in den Clustern sind die Mizellen anschließend dichter gepackt als unterhalb der PT.

4.5 Mizellkollaps und Clusterbildung in konzentrierten PMDEGA-basierten Diblockcopolymerlösungen

4.5.1 Experiment

Die SANS-Messungen wurden am Instrument KWS 2 des Jülich Center for Neutron Science am FRM II durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1). Die Instrumentenkonfiguration wurde bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben. P(S₂₃-*b*-MDEGA₇₃₆) wurde 9 Tage

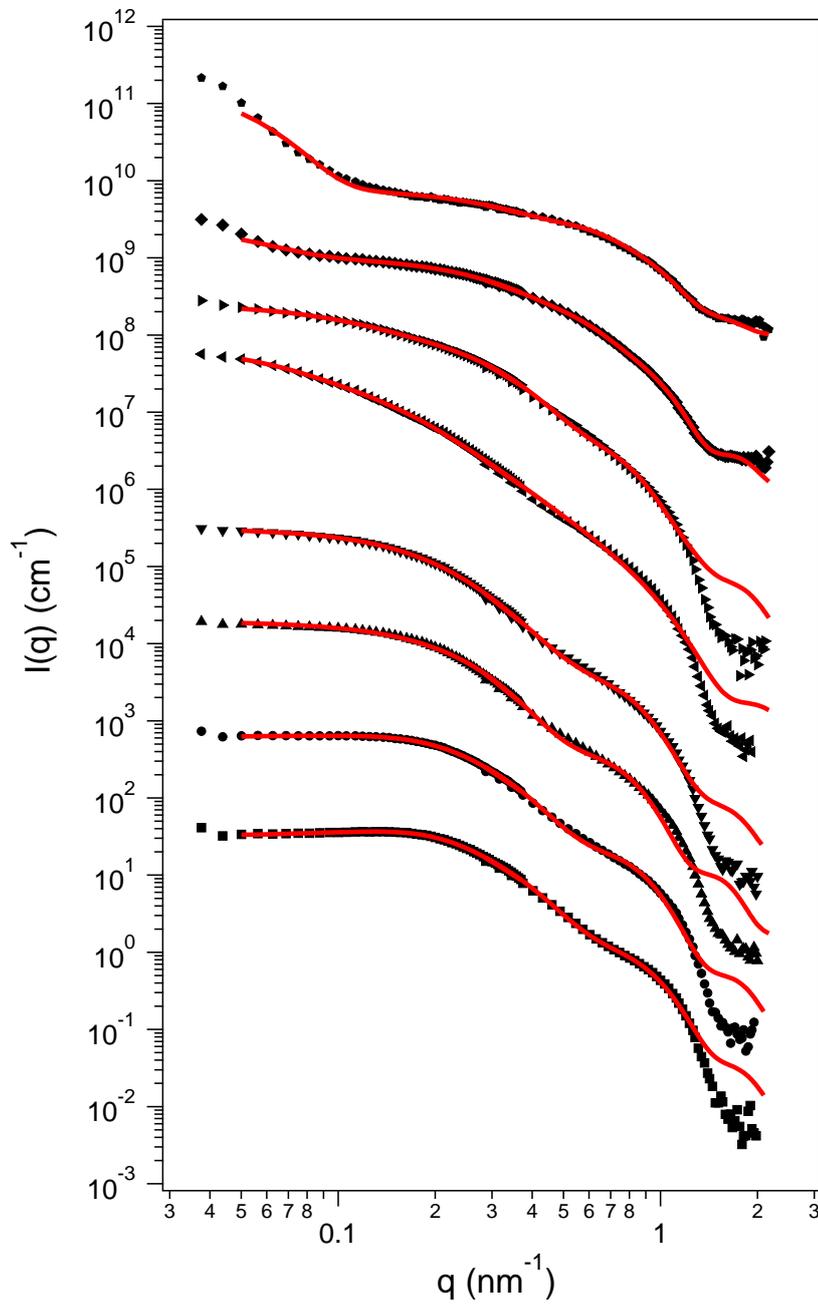


Abb. 4.9: Repräsentative SANS-Kurven für $P(S_{23}\text{-}b\text{-}MDEGA_{736})$, $c = 300$ mg/ml in D_2O . Die Temperaturen sind 15 (Quadrate), 28 (Kreise), 36 (Dreiecke nach oben), 38 (Dreiecke nach unten), 40 (Dreiecke nach links), 42 (Dreiecke nach rechts), 44 (Rauten) und 50 °C (Fünfecke). Rote Linien sind die Fits. Die Kurven sind mit frei gewählten Parametern multipliziert.

vor dem Experiment in D₂O (99,95 %, Deutero GmbH) bei einer Konzentration von 300 mg/ml gelöst und anschließend im Kühlschrank aufbewahrt. Die Polymerlösung wurde zwischen zwei Glasplatten (Hereaus, 20×2 mm, Her 102) injiziert und in einem Probenhalter aus Kupfer montiert. Dieser wurde in den in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Kupferofen geschoben. Die Probendicke betrug aufgrund des verwendeten O-Rings 0,15 mm. Die Messungen wurden im Temperaturbereich 15 - 50 °C durchgeführt. Bei der Reduktion mit QtiKWS wurde die Streuung der leeren Zelle mit Lösungsmittel von dem der Probe abgezogen. Borcarbid wurde für die Dunkelmessung verwendet, die Sensitivität des Detektors mit Plexiglas bestimmt.

Für die Auswertung wurde dieselbe Modellfunktion wie beim Triblockcopolymer verwendet (siehe Gleichung 4.4), d. h. unterhalb der PT wurde ein Kern-Schale-Formfaktor zusammen mit einem Hartkugel-Strukturfaktor und oberhalb der PT zusätzlich noch ein Guinier-Gesetz zur Berücksichtigung der Cluster verwendet. In Abbildung 4.9 sind die Fits der mit der Auflösungsfunktion gefalteten Modellfunktion an die experimentellen Kurven dargestellt. Auffällig ist hier, dass die Fitkurven bei $q > 1,5 \text{ nm}^{-1}$ deutlich über den experimentellen Punkten liegen. Bereits bei P(S₁₁-d₈-b-MDEGA₂₀₀-b-S₁₁-d₈) war dies zu erkennen, aber nicht so ausgeprägt, da die Streulängendichten des deuterierten Kerns und der in deuteriertem Lösungsmittel gequollenen Schale einen geringeren Unterschied aufwiesen. Da der Kern im Falle von P(S₂₃-b-MDEGA₇₃₆) aus protoniertem PS besteht, ergibt sich eine größere Differenz in den Streulängendichten des Kerns und der Schale (siehe Tabelle 4.2), was zu einer größeren Amplitude des Kernanteils des Formfaktors der Mizellen führt. Die daraus resultierende Schulter ist dann bei $q > 1,5 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Ihre mangelnde Übereinstimmung ist auf ein Problem des Untergrundabzugs in neueren Versionen der Software QtiKWS zurückzuführen und wird dem JCNS berichtet werden.

4.5.2 Ergebnisse

In Abbildung 4.10 a) sind die Radien, welche aus P_{Miz} und S_{HK} erhalten wurden, dargestellt. Im Gegensatz zu P(S₁₁-d₈-b-MDEGA₂₀₀-b-S₁₁-d₈) konnte der Kernradius r_{K} nicht konstant gehalten werden, da damit keine zufriedenstellenden Fits erreicht wurden. Der fast um den Faktor 4 längere PMDEGA-Block im Diblockcopolymer führt zur Änderung der Aggregationszahl, was sich in einem Anstieg von r_{K} von 2,5 auf 3,8 zur PT hin widerspiegelt. Nachdem die PT überschritten ist, fällt r_{K} auf 1,9 nm ab. Der Schalenradius r_{S} nimmt im Temperaturbereich von 15 bis 36 °C ausgehend von 9,3 auf 11,3 nm zu. Anschließend zeigt sich ein schwacher Abfall auf 9,4 nm ($T =$

50 °C).

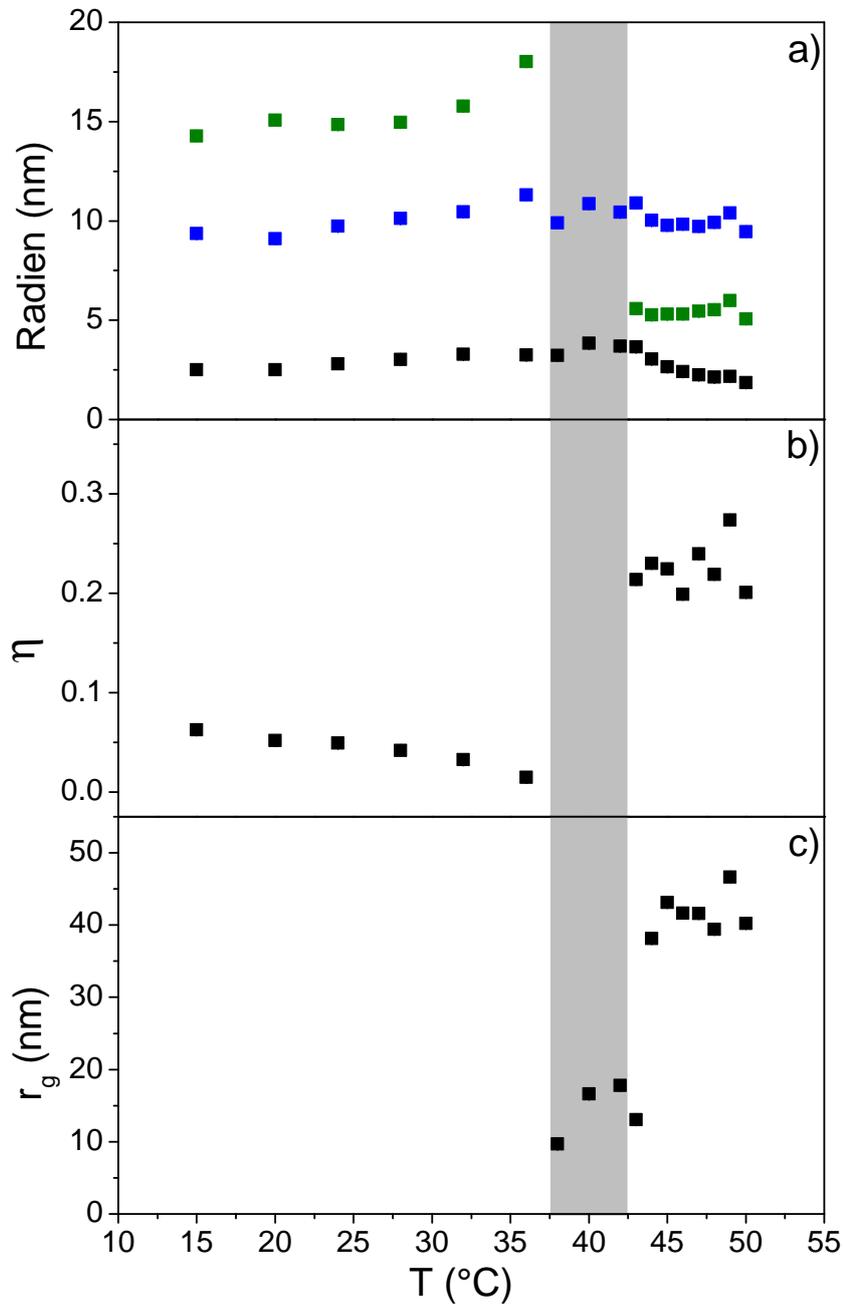


Abb. 4.10: Ergebnisse aus Fit von Gleichung 4.4 an die experimentellen SANS-Kurven von $P(S_{23}\text{-}b\text{-}MDEGA_{736})$, $c = 300$ mg/ml in D_2O ; a) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} und Hartkugelradius (grün) aus S_{HK} ; b) Volumenanteil η aus S_{HK} ; c) Guinierradius r_g . Der graue Bereich beschreibt den Übergangsbereich der PT.

Auch der Hartkugelradius r_{HK} steigt unterhalb der PT zwischen 15 und 36 °C von 14,3 auf 18,0 nm an. Danach ordnet sich das System um, wobei die Information über r_{HK} verloren geht. Erst bei $43 < T < 50$ °C findet man wieder Werte für r_{HK} , die nun

mit 5,1 - 5,6 nm deutlich geringer sind als sie es unterhalb der PT waren.

Der Verlauf für den Volumenanteil η (Abbildung 4.10 b)) zeigt wie der der Radien weitere Gemeinsamkeiten mit $P(S_{11}\text{-d}_8\text{-}b\text{-MDEGA}_{200}\text{-}b\text{-S}_{11}\text{-d}_8)$ auf. Wieder nimmt η zur PT hin ab (0,06 - 0,01). Bemerkenswert ist zudem, dass η für das Diblockcopolymer um den Faktor 3 geringer ist als für das Triblockcopolymer. Hierfür ist das Fehlen von Verknüpfungen zwischen den Mizellen, welche sie zusammenziehen und damit ihre Packungsdichte erhöhen könnten, verantwortlich. Oberhalb der PT nimmt η dann im Temperaturbereich von 43 bis 50 °C von 0,21 auf 0,27 zu, was auf eine vergleichbar dichte Packung der Mizellen in den Clustern für beide Blockcopolymeren hinweist.

Aus dem Guiniergesetz erhält man die Radien der Cluster. In Abbildung 4.10 c) ist wieder ein Übergangsbereich zwischen 37,5 und 42,5 °C sichtbar, in dem die Mizellen kleine Cluster ($r_g = 9,7 - 17,8$ nm) bilden, deren Dichte, erkennbar am fehlenden Term von S_{HK} , vergleichsweise gering ist. Ihre Größe schwankt zudem stark, da ihr Beitrag zur Streufunktion sehr gering ist. Wie beim Triblockcopolymer wachsen diese Cluster bei höheren Temperaturen ($T > 43$ °C) auf 38 - 46 nm an.

Abschließend kann also festgestellt werden, dass sowohl das PMDEGA-Homopolymer, das Diblock- als auch das Triblockcopolymer ein schwach ausgeprägtes thermoresponsives Verhalten besitzen. Der Vergleich der PMDEGA mit PNIPAM-Triblockcopolymeren hat jedoch gezeigt, dass beim Aufheizen ersterer erst kleine, lose gepackte Cluster zwischen $37,5$ °C $< T < 42,5$ °C auftreten, welche dann bei höheren Temperaturen zu großen, dichten Clustern anwachsen. PNIPAM-Triblockcopolymeren bilden jedoch schon knapp oberhalb der PT große Cluster, in denen die Mizellen dicht gepackt sind. Eventuell ist die Wartezeit im Falle PMDEGA nicht ausreichend, was durch kinetische Messungen bestätigt werden könnte.

4.6 Alterungsverhalten PMDEGA-basierter Triblockcopolymerlösungen

4.6.1 Experiment

Die Messungen wurden an der Beamline A2 am DESY am HASYLAB bei der Konfiguration, wie sie in Abschnitt 3.1 bereits beschrieben ist, durchgeführt. $P(S_{11}\text{-}b\text{-MDEGA}_{96}\text{-}b\text{-S}_{11})$ wurde in D_2O (100 %, Carl Roth GmbH) bei Konzentrationen von 50 und 300 mg/ml zwei Tage vor Beginn des Experiments gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt. Die Lösungen wurden 5 Minuten lang bei $T = 34$ °C unterhalb der PT

vermessen. Anschließend wurde die Temperatur auf 38 °C bzw. 43 °C erhöht und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur oberhalb der PT gemessen, wobei dann die Temperatur auf 34 °C erniedrigt und die Strukturänderung während des Abkühlvorgangs für 30 Minuten beobachtet wurde. Während des gesamten Messzeitraums wurden Detektorbilder in Abständen von 30 s aufgenommen.

Da es sich um ein Triblockcopolymer handelt, erwartet man in der Lösung blumenähnliche Mizellen, die abhängig von der Konzentration mehr oder weniger dicht gepackt sind. Oberhalb der PT sollten sich Cluster aus kollabierten Mizellen bilden. Der q -Bereich ist aufgrund des kleinen Proben-zu-Detektor-Abstandes gering, was dazu führt, dass die Vorwärtsstreuung der Cluster in den SAXS-Kurven nicht zu sehen ist. Sie wird deshalb im Modell nicht berücksichtigt.

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q)S_{\text{HK}}(q) + I_{\text{OZ}}(q) + \text{bkg} \quad (4.5)$$

Die Information über die Form der Mizellen kann damit aus P_{Miz} und die ihrer Anordnung aus S_{HK} gewonnen werden. Der Ornstein-Zernike-Term ist notwendig um die Dichtefluktuationen, welche sich bei hohen q -Werten zeigen, zu modellieren. Oberhalb der PT ist ihre Amplitude jedoch so gering, dass man keine verlässlichen Werte für die Korrelationslänge ξ erhält. Zur Anpassung der Modellfunktion an die experimentellen SAXS-Kurven wurde Igor Pro 6.1 zusammen mit dem NIST SANS Paket 7.04 verwendet. Die Streulängendichten für den PS-Kern ($\rho_{\text{Kern}} = 9,561 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) und D_2O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}} = 9,34 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) wurden während des Fitvorgangs konstant gehalten, um die Anzahl der freien Variablen einzuschränken.

In Abbildung 4.11 sind SAXS Kurven für eine Polymerlösung der Konzentration $c = 50 \text{ mg/ml}$, die von 34 °C auf 38 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt wird, gezeigt. Sobald die Temperatur erhöht wird, beobachtet man eine deutliche Änderung der Kurven. Ferner läuft diese Änderung beim Aufheizvorgang so schnell ab, dass keine wahrnehmbaren Unterschiede zwischen den ersten und darauf folgenden Kurven bei $T = 38 \text{ °C}$ zu erkennen sind. Das mizellare System reagiert also schneller als die Akkumulationszeit eines Bildes, d. h. 30 Sekunden, auf den Temperaturstimulus. Beim Abkühlvorgang zeigt sich jedoch, dass das System ca. 3,5 Minuten benötigt damit die Streukurven ihre endgültige Form erhalten. Dies ist auf die vergleichsweise langsamere Wiederauflösung der Cluster zurückzuführen, was das erneute Quellen der Mizellschalen verzögert.

Vergleicht man die Lösungen mit $c = 50$ und 300 mg/ml (Abbildung 4.12), bei denen

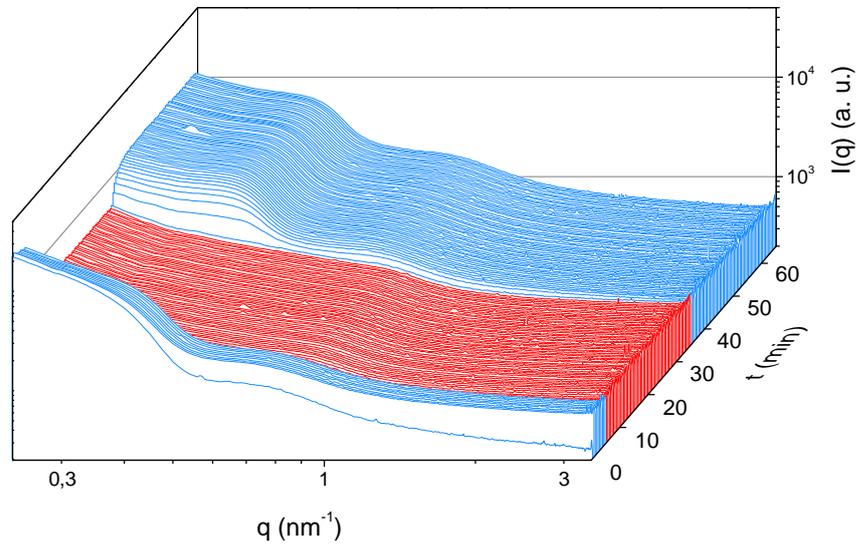


Abb. 4.11: SAXS-Kurven für $P(S_{111}-b-MDEGA_{96}-b-S_{111})$, $c = 50$ mg/ml in D_2O bei $T = 34$ °C (blau) und $T = 38$ °C (rot).

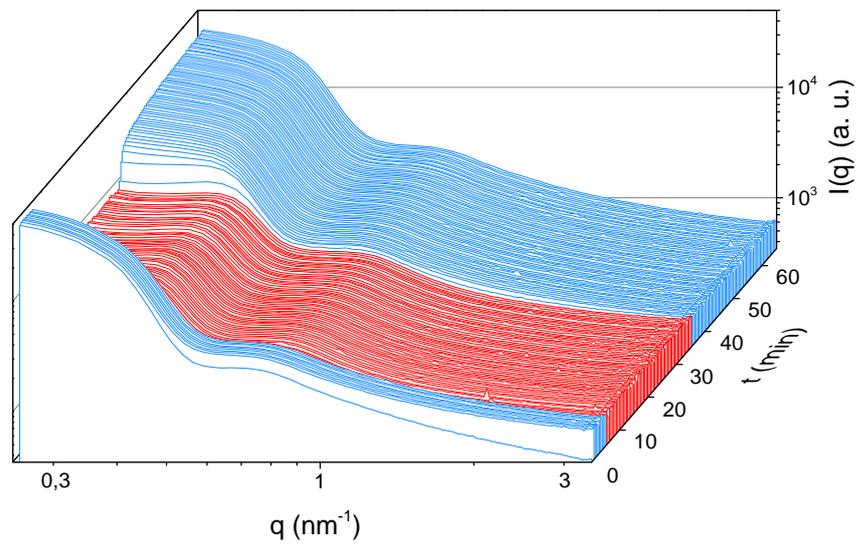


Abb. 4.12: SAXS-Kurven für $P(S_{111}-b-MDEGA_{96}-b-S_{111})$, $c = 300$ mg/ml in D_2O bei $T = 34$ °C (blau) und $T = 38$ °C (rot).

auf $T = 38\text{ °C}$ aufgeheizt wurde, so zeigen sich leichte Unterschiede in den Streukurven unterhalb der PT, da die PMDEGA Schale bei höheren Konzentrationen aufgrund des niedrigeren Wasser/Polymer-Verhältnisses nicht so stark quellen kann. Beim Aufheizen über die PT beobachtet man im Falle der höheren Konzentration eine zusätzliche Schulter bei $q = 0,4\text{ nm}^{-1}$, welche auf den niedrigeren Wassergehalt im Vergleich zu $c = 50\text{ mg/ml}$ in der Schale und damit den Kontrast zwischen Schalenregion und Lösungsmittel zurückzuführen ist. Ein weiterer Unterschied zur niedrigeren Konzentration ist, dass es beim Abkühlvorgang länger dauert, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bis zum Ende der Messung steigt daher die Intensität bei kleinen q kontinuierlich an. Verantwortlich dafür ist die hohe Konzentration des Polymers, weshalb mehr Zeit benötigt wird, die Cluster vollständig aufzulösen.

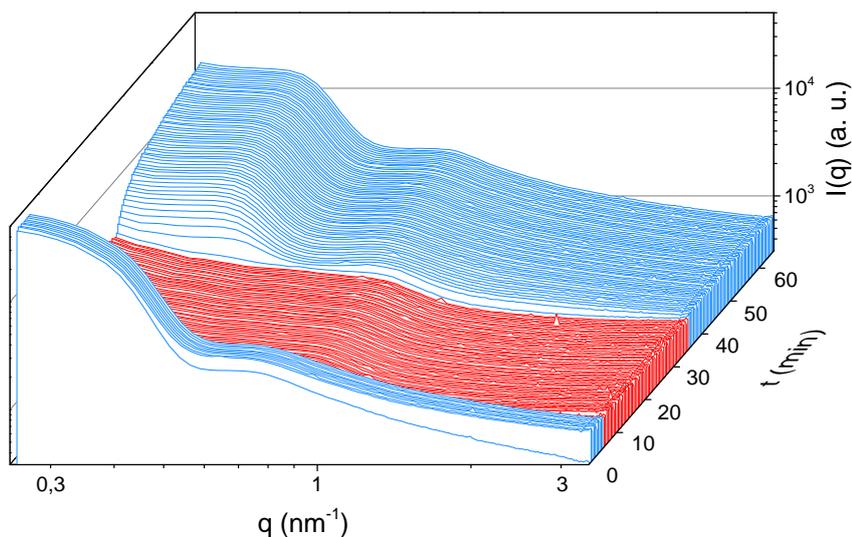


Abb. 4.13: SAXS-Kurven für $P(S_{11}-b\text{-MDEGA}_{96}-b\text{-S}_{11})$, $c = 300\text{ mg/ml}$ in D_2O bei $T = 34\text{ °C}$ (blau) und $T = 33\text{ °C}$ (rot).

Beim Aufheizen auf $T = 43\text{ °C}$ zeigt sich dieser Effekt noch drastischer (Abbildung 4.13). Dies entspricht den Erwartungen, da thermoresponsive Polymere stärkeres Hystereseverhalten bei höheren Temperatur- und Konzentrationsunterschieden zeigen [ATW11]. Zusätzlich ist bei $T = 43\text{ °C}$ eine deutlich Formänderung der Streukurven zu erkennen. Dies liegt am Verlust der mizellaren Struktur und wird im Folgenden noch näher diskutiert.

4.6.2 Ergebnisse

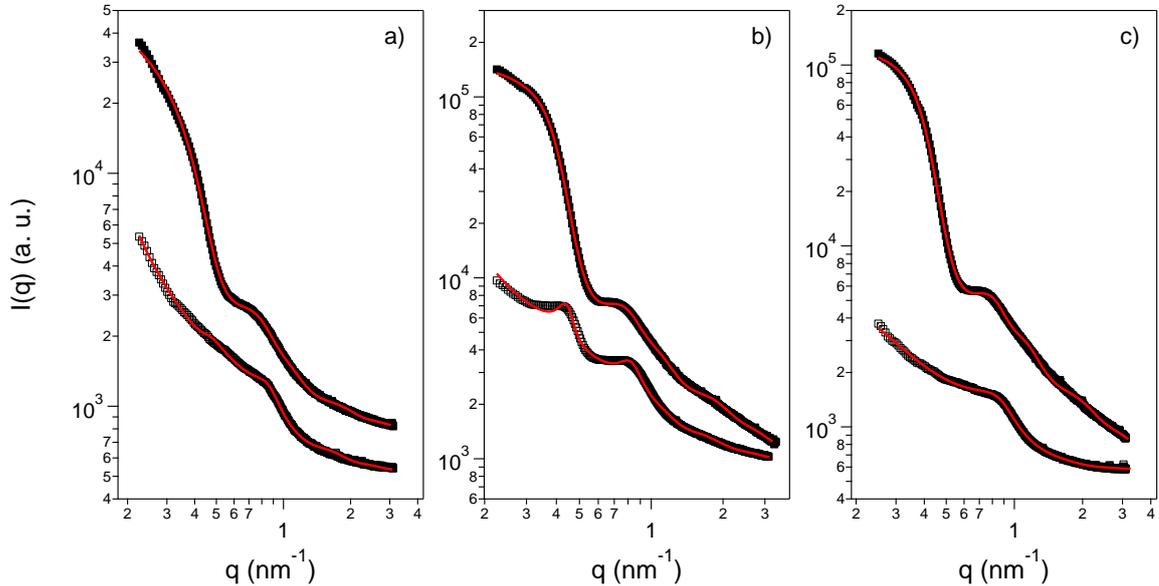


Abb. 4.14: Repräsentative SAXS Kurven für Temperaturen unter- und oberhalb der PT mit Fits nach Gleichung 4.5 (rote Linien); a) $c = 50$ mg/ml; $T = 34$ (gefüllte Quadrate) und 38 °C (offene Quadrate); b) $c = 200$ mg/ml; $T = 34$ (gefüllte Quadrate) und 38 °C (offene Quadrate); c) $c = 200$ mg/ml; $T = 34$ (gefüllte Quadrate) und 43 °C (offene Quadrate).

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse aus dem Fit von Funktion 4.5 an die experimentellen Kurven dargestellt. Abbildung 4.14 zeigt jeweils zwei Kurven und Fits für eine Kurve bei der niedrigeren und für eine bei der höheren Temperatur. Für $c = 50$ mg/ml (Abbildung 4.15) ergeben sich Mizellradien von $r_S = 11,4$ nm unterhalb der PT. Wird die Lösung aufgeheizt, wächst r_S auf ca. 12 nm an, was auch hier die fehlende Strukturänderung der PMDEGA-Ketten oberhalb der PT, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt wurde, unterstreicht. Wie auch beim Triblockcopolymer finden sich die hauptsächlichen Änderungen in der intermizellaren Wechselwirkung und der damit einhergehenden strukturellen Umordnung der Mizellen. Das zeigt sich hier im Abfall des Hartkugelradius r_{HK} von 7,6 auf 7,1 nm.

Vergleicht man die Alterungskurven von 50 und 300 mg/ml bei Temperaturänderungen von 34 auf 38 °C, so zeigt sich, dass das Quellverhalten kaum konzentrationsabhängig ist, da r_S bei 300 mg/ml mit 11,2 nm ($T = 34$ °C) und 11,7 nm ($T = 38$ °C) nur geringfügig kleiner ist. Auch der Abfall von r_{HK} von 7,9 auf 7,3 nm ist in der Größenordnung identisch. Ein klarer Unterschied ist jedoch im Abkühlvorgang zu beobachten. Bei $c = 50$ mg/ml fällt r_S unter den Wert zu Beginn auf 11,1 nm ab und

steigt dann sprunghaft auf die ursprünglichen 11,4 nm an. Dies geht mit einer Relaxation von r_{HK} von 7,3 auf 7,6 nm einher und ist nach 3,5 Minuten abgeschlossen. Bei $c = 300$ mg/ml dauert dieser Prozess bis zum Ende der Messung an und führt zur Änderung von r_{HK} von 7,3 auf 7,6 nm. Für r_{S} ist kein Sprung zu beobachten und die schwache Relaxation findet über einen langen Zeitraum von 11,3 auf 11,4 nm statt.

Wie bereits erwähnt geht beim Sprung von $T = 34$ °C auf 43 °C die mizellare Struktur verloren. Dies zeigt sich zum einen in der flachen Form der Streukurven in Abbildung 4.13 und zum anderen in der fehlenden Möglichkeit die Kurven mit Hilfe eines Kern-Schale-Formfaktors zu fitten. Um die Kurven wiederzugeben, wurde die Schallendicke auf 0 gesetzt, so dass man ein System mit polymerreichen beziehungsweise -armen Regionen erhält. Die Auflösung der mizellaren Struktur ist auch in PNIPAM-basierten Systemen bei hohen Temperaturen beobachtet worden [KTM⁺08]. Dabei wurden sogenannte Mesoglobules beobachtet, in denen sich die Mizellen mit steigender Temperatur auflösen und dieser Vorgang anschließend zu aus einer Polymerschmelze bestehenden Mesoglobules führt. Bei $T = 34$ °C erhält man dieselben Werte für r_{S} wie in der vorher diskutierten Lösung. Bei $T = 43$ °C lösen sich die Mizellen dann auf und in den entstehenden Mesoglobules, welche zu einem beobachteten r_{HK} von 33,6 nm führen, findet man PS-reichere Regionen. Diese Regionen sind leider nur sehr ungenau bestimmbar, da ihr Kontrast in der PMDEGA-Matrix sehr schwach ist. Wird die Temperatur erniedrigt, bilden sich rasch wieder Mizellen und man beobachtet die ursprüngliche Struktur des Systems.

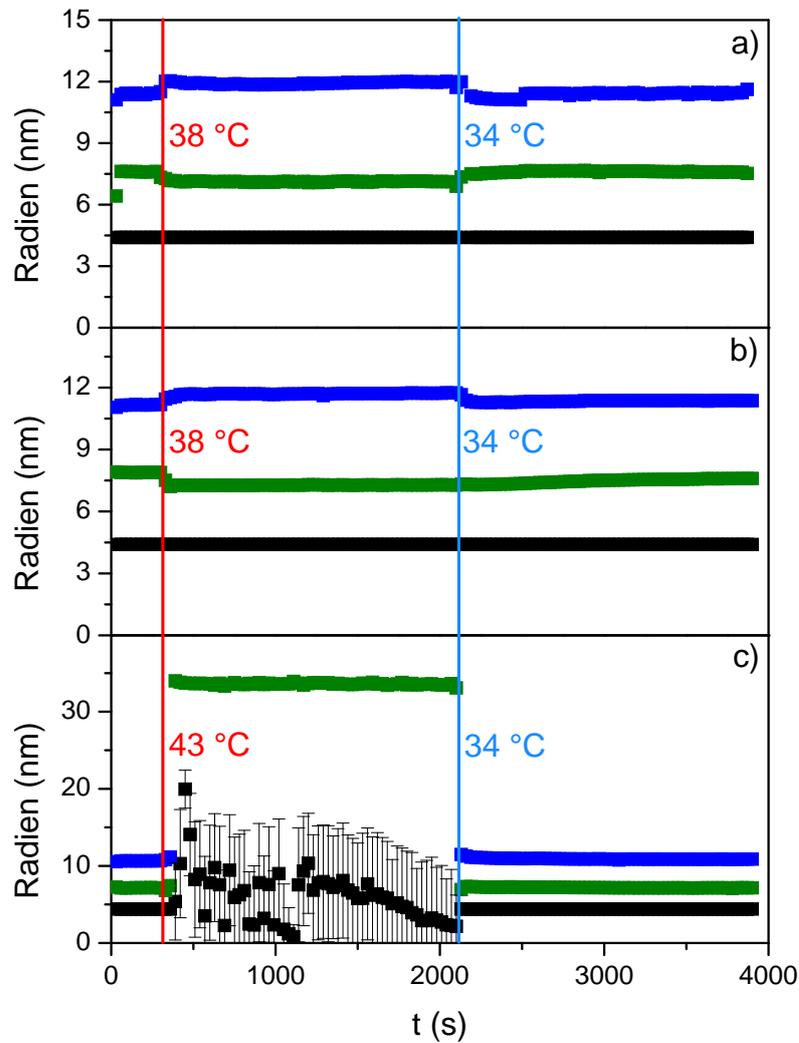


Abb. 4.15: Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} und Hartkugelradius (grün) aus S_{HK} (Gleichung 4.5) an die experimentellen Kurven für $P(S_{11}-b-MDEGA_{96}-b-S_{11})$, $c = 50$ (a) und 300 mg/ml (b,c) bei den Temperaturen 34 und 38 °C (a,b) und 34 und 43 °C (c).

5 Kinetik der strukturellen Änderungen in thermoresponsiven Triblockcopolymerlösungen

In Abschnitt 4.2 ist dargelegt worden, dass Triblockcopolymere, die aus zwei kurzen, hydrophoben Endblöcken und einem langen, thermoresponsiven Mittelblock bestehen, blumenförmige Mizellen in wässriger Lösung bilden. Werden diese auf Temperaturen oberhalb der PT des PNIPAM erhitzt, kollabieren die thermoresponsiven Mizellschalen und es bilden sich große Cluster aus kollabierten Mizellen. Diese Polymerlösungen können also als Modellsysteme für physikalische Netzwerke, bei denen sich das Wechselwirkungspotential mithilfe von Temperaturänderungen modifizieren lässt, begriffen werden.

Bis jetzt ist jedoch nicht geklärt, wie schnell die Clusterbildung im Vergleich zum Mizellkollaps abläuft. Weder ist bekannt, inwieweit die Kinetik dieser Prozesse von den Start- und Endtemperaturen beeinflusst wird, noch wie sie von der Konzentration der Blockcopolymere in wässriger Lösung abhängt. Diese Fragen sollen anhand einer systematischen Untersuchung thermoresponsiver Triblockcopolymerlösungen mit zeitaufgelöster Neutronenkleinwinkelstreuung in diesem Kapitel beantwortet werden. Ferner wird versucht werden, die Kinetik der intermizellaren Aggregation quantitativ zu beschreiben.

5.1 Experiment

Die Kinetik-Messungen an $P(S_{11-d_8}-b-NIPAM_{218}-b-S_{11-d_8})$ wurden am Instrument D22 am ILL durchgeführt. Als Wellenlänge wurde $\lambda = 8 \text{ \AA}$ mit einer Wellenlängenverteilung $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ gewählt. Die Detektorabstände betragen 4 und 14,4 m. Da die Messungen bei beiden Abständen reproduzierbar sein mussten, konnte das Experiment nur mithilfe einer automatisierten Probenumgebung durchgeführt werden. Zu

diesem Zweck wurde eine Stopped-Flow-Apparatur des Typs Biologic SFM-300 verwendet, bei der das Reservoir auf eine Temperatur unterhalb der PT und die eigentliche Messzelle auf eine Temperatur oberhalb der PT thermostatisiert war (Aufbau siehe Abbildung 5.1). Zur Durchführung des Temperatursprungs wurde die Polymerlösung

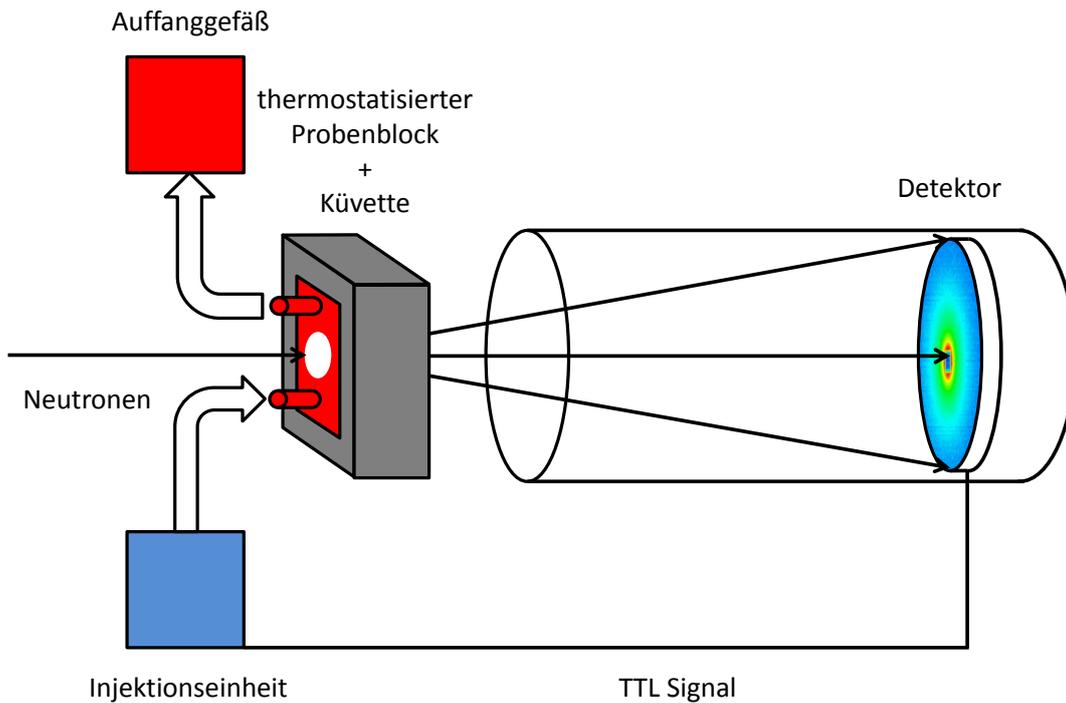


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau der Probenumgebung für das Kinetik-Experiment.

vom Reservoir in eine Hellma 137-QS Küvette der Dicke 1 mm injiziert. Vor jedem Sprung wurde das Reservoir mit 1 ml frischer Polymerlösung befüllt und nach 10 minütiger Wartezeit wurden 700 μl in die Messzelle eingespritzt. Die Sprünge von 30 auf 35 $^{\circ}\text{C}$ wurden bei jedem Detektorabstand zweimal wiederholt, die restlichen wurden aus Zeitgründen jedoch nur einmal durchgeführt. Ein Transistor-Transistor-Logik-Signal (TTL-Signal) startete den Detektor gleichzeitig mit der Injektion der Lösung, um die Reproduzierbarkeit des Experiments zu gewährleisten. Gestartet wurde mit einer Akkumulationszeit $t_0 = 0,1 \text{ s}$, wobei bei den darauffolgenden Streubildern die Messzeit jeweils um den Faktor $m = 1,1$ erhöht wurde. Diese Prozedur wurde für die ersten 60 Bilder der Kinetikmessung angewendet. Die gesamte Zeit t_{total} , welche

nach n Streubildern verstrichen ist, kann mithilfe folgender Reihe berechnet werden.

$$t_{\text{total}} = \sum_{i=0}^{n-1} t_0 \cdot m^i \quad (5.1)$$

Für eine derartige Reihe existiert ein einfacher Ausdruck, weshalb $t_{\text{total}} = t$ folgendermaßen geschrieben werden kann.

$$t = t_0 \cdot \frac{1 - m^n}{1 - m} = 0,1 \text{ s} \cdot \frac{1 - 1,1^n}{1 - 1,1} = (1,1^n - 1) \text{ s} \quad (5.2)$$

Nach der Aufnahme von 60 Bildern, bei denen die Messzeit sukzessive anstieg, wurde zu einer konstanten Akkumulationszeit von 30 s für weitere 60 Streubilder gewechselt.

Es wurden Lösungen von P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₂₁₈-*b*-S₁₁-d₈) in D₂O (99,95 %, Deutero GmbH) mit den Konzentrationen 20, 50 und 200 mg/ml bei verschiedenen Sprungtiefen vermessen. Hierzu wurden das Reservoir auf 20 oder 30 °C und die Messzelle auf 35 oder 45 °C geheizt. Damit die Aufheizrate der Polymerlösung bestimmt werden konnte, wurde ein NTC-Temperaturfühler des Typs PB5-43-SD4 (Delta-R GmbH, Deutschland) ex-situ in der Messzelle platziert, um die Temperaturprofile für die Sprünge 30-35 °C, 20-45 °C und 30-45 °C zu erhalten.

Um die Sensitivität des Detektors zu bestimmen, wurde Wasser vermessen. Die Hintergrundmessung erfolgte mit Borcarbid. Zur Reduktion und radialen Mittelung sowie der Subtraktion der Streuung der Küvette mit dem Lösungsmittel von den Streubildern wurde die Software GRASP eingesetzt. Die reduzierten Daten wurden dann mit Igor Pro 6.1 und dem NIST SANS Paket 7.04 unter Berücksichtigung der Auflösungsfunktion gefittet. Die dafür notwendige Standardabweichung Δq wurde mit den Daten für $\Delta\lambda/\lambda$ und $\Delta\theta$ aus [Gri01] wie in Abschnitt 2.14 gezeigt, berechnet.

Im folgenden Abschnitt werden die Modellfunktionen für die jeweiligen Regimes in der Kinetikmessung am Beispiel des Sprungs der Polymerlösung mit $c = 50$ mg/ml von 30 auf 35 °C eingeführt und diskutiert. Diese Modellfunktionen wurden dann für alle Sprungtiefen und Konzentrationen verwendet.

5.2 Der Temperatursprung einer mizellaren Lösung von 30 auf 35 °C

In Abbildung 5.2 sind alle 120 Streukurven eines Temperatursprungs von 30 auf 35 °C für $c = 50$ mg/ml gezeigt. Die Kurven können in vier verschiedene Teilbereiche un-

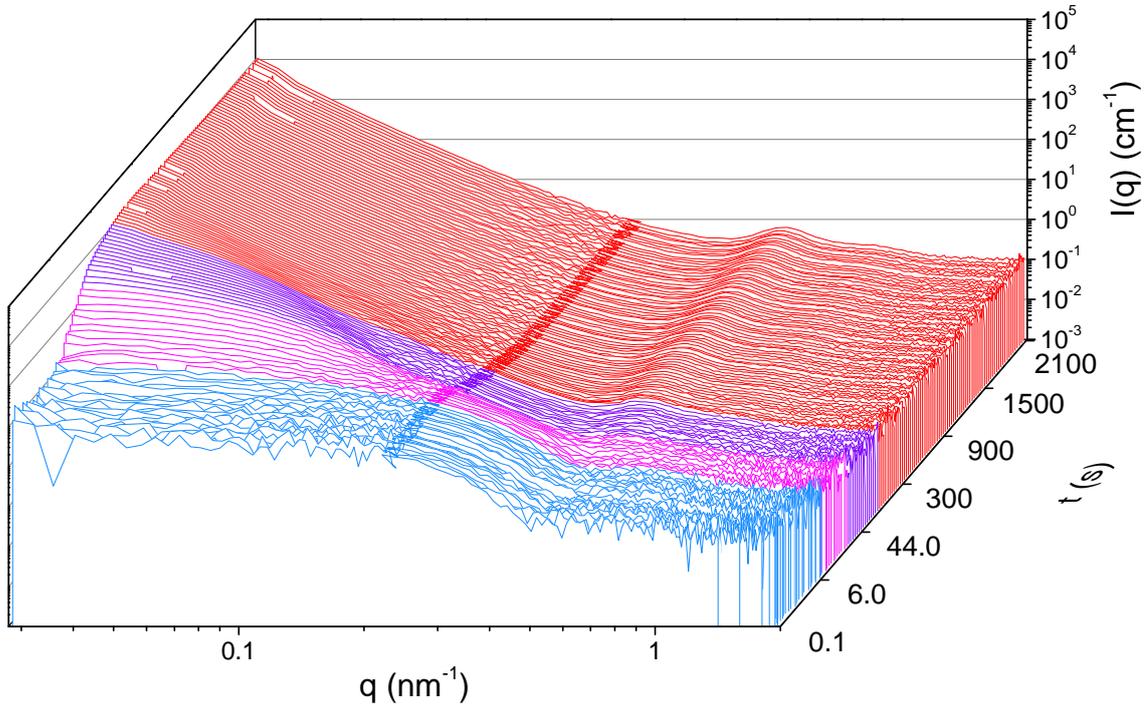


Abb. 5.2: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 29,6 auf 34,6 °C; $c = 50$ mg/ml; die vier Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

terteilt werden. Im ersten Regime (0,1 bis 7,1 s) befindet sich die Temperatur unterhalb der PT, sodass man die Streuung der Mizellen selbst und, hervorgerufen durch die vergleichsweise hohe Konzentration, die Anordnung der Mizellen berücksichtigen muss. Ferner treten Fluktuationen in der gequollenen Mizellschale auf, die mit einem Ornstein-Zernike-Verhalten modelliert werden können. Die Intensität kann also folgendermaßen als Funktion des Kern-Schale-Formfaktors P_{Miz} , des Hartkugel-Strukturfaktors S_{HK} , des Ornstein-Zernike-Fluktuationsterms I_{OZ} und einem Term für den inkohärenten Untergrund bkg beschrieben werden.

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q)S_{\text{HK}}(q) + I_{\text{OZ}}(q) + \text{bkg} \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.3 ist der Fit einer Kurve bei $t_{\text{total}} = 0,6$ s gezeigt, der sich aus den einzelnen Beiträgen aus Gleichung 5.3 zusammensetzt. Hier wird deutlich, dass der erste Strukturfaktorpeak bei $q = 0,3$ nm⁻¹ mit einer Schulter des Formfaktors zusammenfällt und somit kaum sichtbar ist. Der Ornstein-Zernike-Beitrag führt zur Anhe-

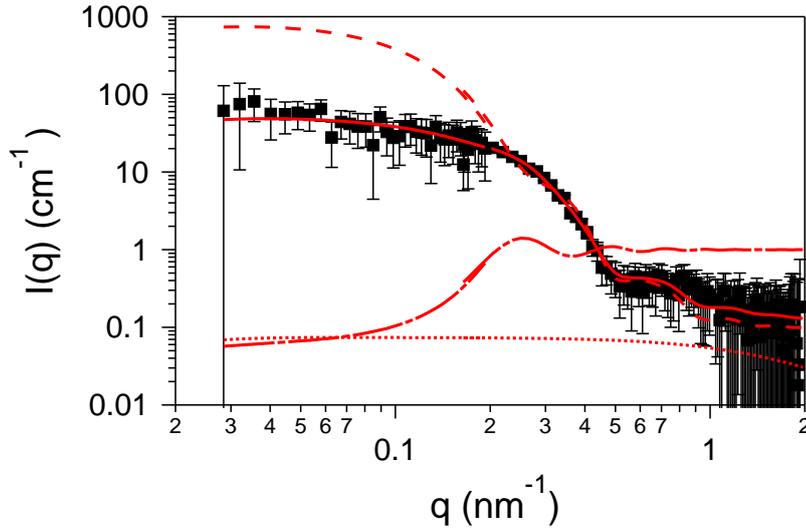


Abb. 5.3: Beiträge zur Fitfunktion (durchgezogene Linie) aus Gleichung 5.3 an die experimentelle SANS-Kurve (schwarze Quadrate); P_{Miz} (gestrichelte Linie), S_{HK} (gepunktete/gestrichelte Linie) und I_{OZ} (gepunktete Linie).

bung der Kurve im hohen q -Bereich und verhindert damit einen zu steilen Abfall der Modellfunktion. Der Untergrund wurde aus den Kurven oberhalb der PT bestimmt und für alle anderen Kurven konstant auf $0,097 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt. Die erhöhte Streuung bei hohen q unterhalb der Phasenübergangstemperatur muss deshalb auf thermische Fluktuationen zurückzuführen sein. Eine weitere Erklärung wäre Präzipitation des Polymers, wobei jedoch die Intensität nicht sprunghaft, sondern graduell von $0,16$ auf $0,097 \text{ cm}^{-1}$ absinken würde. Wegen der unzureichenden Statistik der Messkurven im hohen q -Bereich ist der Fehler in der Korrelationslänge ξ der Fluktuationen sehr hoch, weshalb sie hier nicht weiter diskutiert werden.

Im zweiten Regime beobachtet man zusätzlich zur Änderung im hohen q -Bereich einen Anstieg der Intensität bei kleinen q . Beide Befunde weisen auf einen Kollaps der Mizellschale sowie auf einsetzende Clusterbildung hin. Da das klassische Porod-Gesetz und die abgewandelte Form, welche beide in Abschnitt 2.10.4 aufgeführt worden sind, nicht zur Anpassung an die experimentellen Werte bei kleinen q verwendet werden können, kann es sich in diesem Regime nicht um dicht gepackte Cluster handeln. Die Streukurven können jedoch erfolgreich mit Hilfe eines Kern-Schale-Formfaktors in Kombination mit einem Strukturfaktor für Fraktale modelliert werden.

$$I(q) = P_{\text{Miz}}(q)S_{\text{FR}}(q) + \text{bkg} \quad (5.4)$$

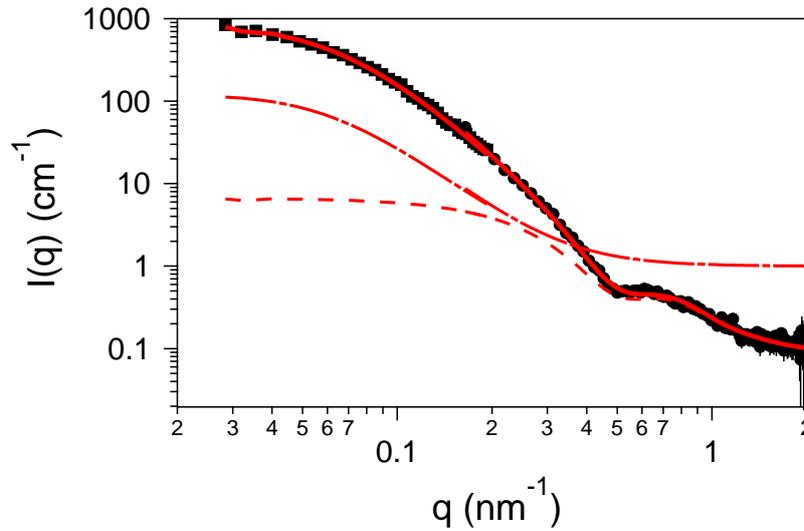


Abb. 5.4: Beiträge zur Fitfunktion (durchgezogene Linie) aus Gleichung 5.4 an die experimentelle SANS-Kurve (schwarze Quadrate); P_{Miz} (gestrichelte Linie) und S_{FR} (gepunktete/gestrichelte Linie).

Hier ist ein Hartkugel-Strukturfaktor nicht notwendig, da die Mizellen in den fraktalen Clustern nicht dicht genug gepackt sind. In Abbildung 5.4 sind die einzelnen Beiträge zur Modellfunktion und der endgültige Fit dargestellt.

Wenn die fraktalen Cluster dichter geworden sind und deshalb eine dichtere Anordnung der kollabierten Mizellen in den Clustern nötig ist, muss der Hartkugel-Strukturfaktor benutzt werden, um den entstehenden Korrelationspeak bei $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ anzupassen. Zudem wird der Beitrag bei kleinen q mit dem angenäherten Formfaktor für Cluster P_{Cl} (siehe Gleichung 2.17) wiedergegeben. Die Intensität wird also mit folgenden Termen im dritten Regime modelliert:

$$I(q) = P_{Miz}(q)S_{HK}(q) + P_{Cl}(q) + \text{bkg} \quad (5.5)$$

Abbildung 5.5 zeigt eine Kurve, bei der dieses Modell angewendet wurde.

Obwohl im vierten Regime dasselbe Modell wie im dritten verwendet wird, zeigen sich Änderungen im Bereich bei kleinen q . In Abbildung 5.2 ist ein Abfall der Intensitäten der Vorwärtsstreuung sichtbar, was zu einer Verringerung der Skalierungskonstanten von P_{Cl} führt. Wie in Abschnitt 2.10 beschrieben, ist diese Konstante vom Verhältnis der Oberfläche zum Gesamtvolumen der Cluster abhängig. Fällt sie ab, bedeutet das, dass sich kleinere zu noch größeren Clustern vereinigen und damit die spezifische Oberfläche im System abnimmt. Hier soll angemerkt werden, dass die mit

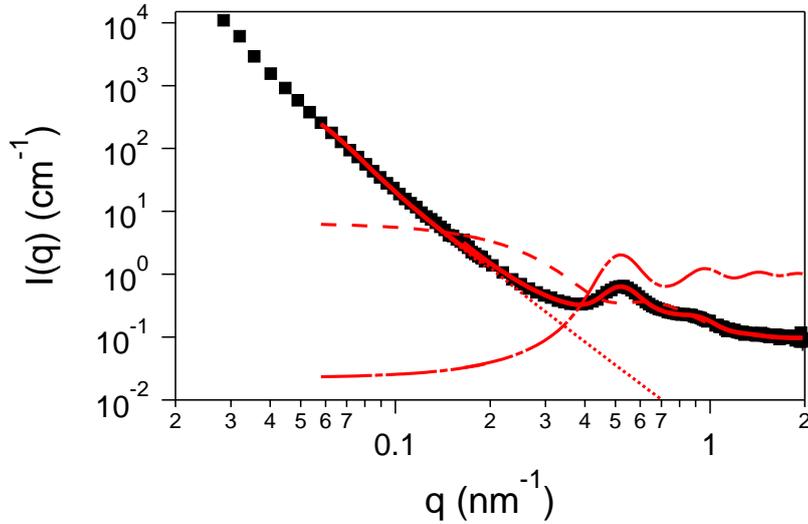


Abb. 5.5: Beiträge zur Fitfunktion (durchgezogene Linie) aus Gleichung 5.5 an die experimentelle SANS-Kurve (schwarze Quadrate); P_{Miz} (gestrichelte Linie), S_{HK} (gepunktete/gestrichelte Linie) und P_{Cl} (gepunktete Linie).

r_{Kern} (nm)	ρ_{Kern} (cm^{-2})	$\rho_{\text{D}_2\text{O}}$ (cm^{-2})	bkg_{20} (cm^{-1})	bkg_{50} (cm^{-1})	bkg_{200} (cm^{-1})
3,8	$6,52 \cdot 10^{10}$	$6,36 \cdot 10^{10}$	0,070	0,097	0,22

Tab. 5.1: Gesetzte Parameter der Modellfunktionen: Kernradius (r_{Kern}), Neutronen-Streulängendichten des Kerns (ρ_{Kern}) und des Lösungsmittels D_2O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}}$), inkohärenter Untergrund für $c = 20, 50$ und 200 mg/ml (bkg_{20} , bkg_{50} und bkg_{200}).

der Auflösungsfunktion gefaltete Modellfunktion nicht für $q < 3\Delta q$ ($q < 0,55$) an die experimentellen Werte angepasst werden kann, da das Näherungsverfahren der Gauß-Quadratur dort zu kleine Werte für die Intensität liefert. Ohne die Auflösungsfunktion wäre zwar der gesamte q -Bereich zugänglich, aber die Steigung, die Polydispersität und der Volumenanteil von $S_{\text{HK}}(q)$ würden nicht korrekt bestimmt werden.

Da nun die verschiedenen Regimes und offensichtliche Änderungen in den Streukurven diskutiert wurden, soll auf die Informationen, die aus dem Fit der Modelle an die jeweiligen Streukurven gewonnen wurden, näher eingegangen werden.

5.2.1 Mizellkollaps

Die Längenskalen in den Mizellen, die intermizellaren Abstände und die Packungsdichte werden aus Form- und Strukturfaktor erhalten. In Abbildung 5.6 sind die Parameter von P_{Miz} und S_{HK} sowie das Profil des Temperatursprungs gezeigt. Hier wird deutlich, dass statt den gewählten 30 und 35 °C mit 29,6 und 34,6 °C leicht niedrigere

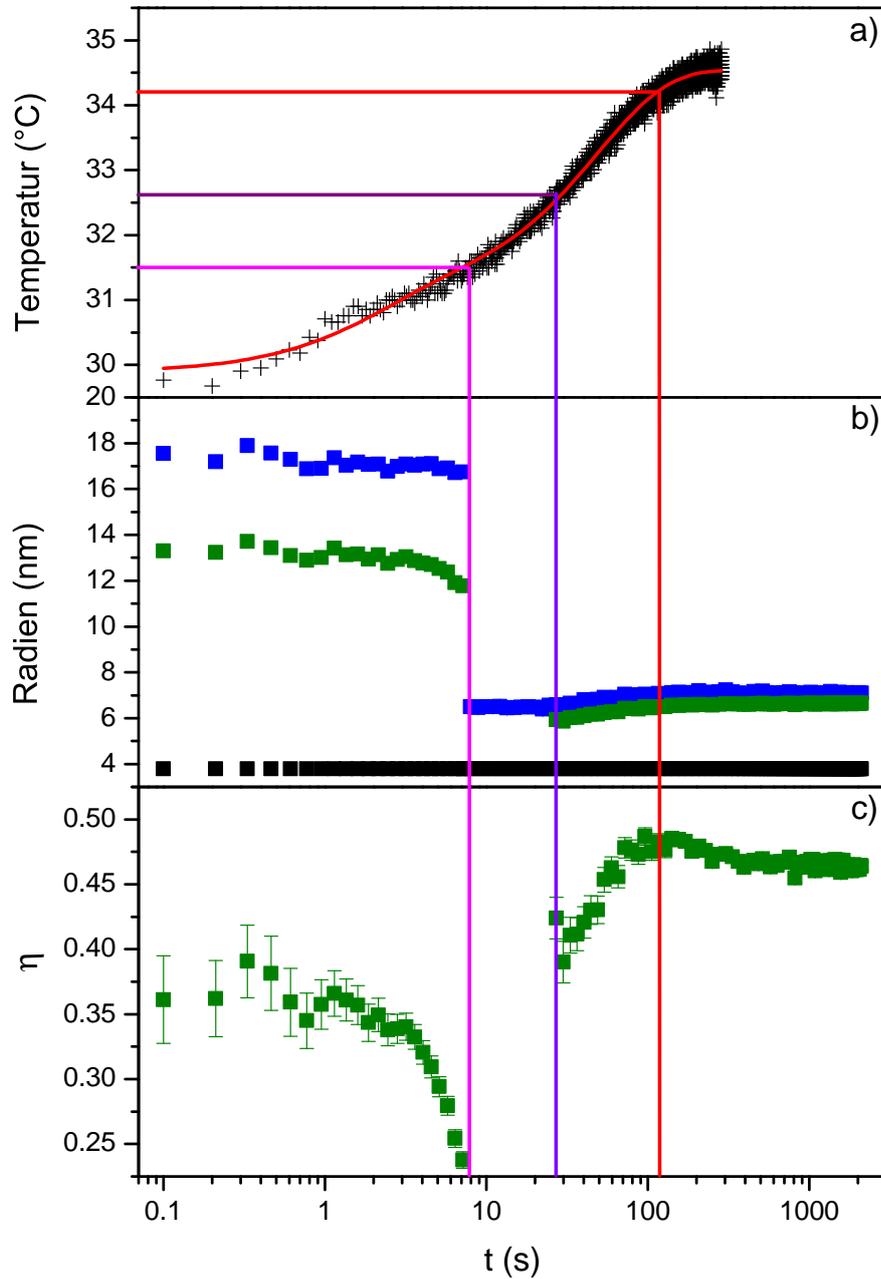


Abb. 5.6: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}NIPAM_{218}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$ mit $c = 50$ mg/ml a) Temperaturprofil mit Starttemperatur $29,6$ °C und Endtemperatur $34,6$ °C sowie Fit des Temperaturprofils nach Gleichung 5.6 b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK} c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

Temperaturen in der Injektionszelle herrschten. Wie aus vorherigen Turbidimetrie- und SANS-Messungen bekannt war, kollabiert die Mizellschale bei einer Temperatur um 31,5 °C [AKJ⁺10]. Bevor diese Temperatur erreicht wird, ist eine Abnahme des Mizellradius r_S von 18 auf 17 nm erkennbar. Ebenso verhält sich der Hartkugelradius r_{HK} , welcher von 13,5 auf 11,5 abfällt. Im gleichen Zeitraum verringert sich der Volumenbruch η von 0,375 auf unter 0,25, bis η oberhalb der Phasenübergangstemperatur aufgrund der nur lose gepackten Mizellen nicht bestimmt werden kann. Die Verringerung von η tritt generell in der Nähe von Phasenübergängen auf [AMKKBK⁺11], da die Fluktuationen im System zunehmen und die Mizellen aufgrund ihres Kollapses weniger Volumen belegen. Erst eine Reorganisation des Systems führt zu einer erneuten Zunahme von η .

Abrupt an der Phasenübergangstemperatur nach $t = 7,1$ s fällt r_S auf 6,5 nm ab und bleibt dann bis zum Ende des zweiten Regimes ($r_S = 27,1$ s) konstant. Wie im folgenden Unterabschnitt besprochen werden wird, findet im zweiten Regime eine Umorganisation der Cluster statt, was anschließend zu dicht gepackten Clustern aus kollabierten Mizellen führt. Im dritten Regime kann deshalb wieder Information über r_{HK} und η gewonnen werden.

Die dichtere Packung der Mizellen führt hier zu höheren Werten für η als im ersten Regime, d. h. η nimmt auf 0,425 zu und wächst sogar auf 0,475 bis zum Ende des dritten Regimes ($t = 128$ s) an. Ferner steigen in diesem Zeitraum sowohl r_S als auch r_{HK} von 6,5 auf 7,0 nm und von 5,9 auf 6,5 nm an. Dies deutet darauf hin, dass die Reorganisation in den Clustern noch nicht abgeschlossen ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde in dünnen Filmen, hergestellt aus mit kurzen Endgruppen modifiziertem PNIPAM, gemacht und einer strukturellen Umordnung der Polymerketten zugeschrieben [WKP⁺10, Wan10]. Die Idee dahinter war, dass die Filmstruktur durch die Schleuderbeschichtung metastabil fixiert war und das System erst oberhalb der Phasenübergangstemperatur zur thermodynamisch stabilen Struktur zurückkehren konnte. Dieser Effekt kann hier ausgeschlossen werden, da in Lösung gearbeitet wird und die thermodynamisch günstige Struktur durch die lange Äquilibrationszeit erreicht worden ist. In dieser Arbeit soll nach dem Vergleich verschiedener Temperatursprungtiefen der Effekt der Temperatur auf den Relaxationsprozess noch näher diskutiert werden (siehe Abschnitt 5.9).

Im vierten Regime bleiben r_S und r_{HK} konstant bei 7,1 und 6,6 nm und auch η stabilisiert sich, nachdem es von 0,48 auf 0,46 abgenommen hat.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die hier erhaltenen Mizellradien klei-

ner sind als die aus den statischen Messungen an wässrigen Lösungen desselben Polymers ($10 \leftrightarrow 18$ nm, siehe Abbildung 4.4). Da die statischen über ein Jahr vor den zeitaufgelösten Messungen durchgeführt wurden, könnte es in dieser Zeit zu einer partiellen Degradierung des Polymers durch UV-Licht, Radikale oder durch Reste von Lösungsmitteln der Synthese gekommen sein, was zur Aufspaltung der Triblocke zu Diblocken führen könnte. Da die Diblocke nur einen hydrophoben Rest aufweisen, müssen sich die PNIPAM-Ketten nicht in Form einer Schleife in Richtung des Kerns winden, um die hydrophoben Reste im Kern zu platzieren. Dies könnte die um annähernd den Faktor 2 größeren Radien unterhalb der PT, die aus den Kinetikmessungen erhalten werden, erklären. r_S oberhalb der PT unterscheiden sich bei den statischen und kinetischen Messungen kaum ($6,2 \leftrightarrow 7,1$ nm), da die Polymerarchitektur auf den kollabierten Zustand nur einen geringfügigen Einfluss ausüben sollte.

5.2.2 Clusterbildung und -wachstum

Da die Triblockcopolymer-Mizellen verbrückt sind, setzt die Clusterbildung direkt nach dem Überschreiten von $T = 31,5$ °C bei $t = 7,9$ s ein und findet gleichzeitig mit dem Mizellkollaps statt. Aufgrund der kleinen Werte für η muss der Strukturfaktor für Fraktale die Information über Anordnung der Mizellen in den Clustern liefern.

In Abbildung 5.7 a) ist zu erkennen, dass zuerst sehr kleine Cluster, deren Struktur nur in kleinen Längenskalen ($r_{C1} = 5,3$ nm) durch ein Fraktal ausgedrückt werden kann, entstehen. Mit Gleichung 2.31 ergibt sich $r_G = 12,9$ nm, was Clustern aus maximal 8 Mizellen entspricht. Anschließend wachsen die Cluster an und erreichen eine Größe um 19 nm. Das Wachstum stoppt hier, da sich die Anordnung der Mizellen verändert und die fraktale Dimension im Zeitraum von 10,9 bis 24,5 s von 2,2 auf 3,0 zunimmt.

Erst wenn die Cluster kompakt sind, setzt sich ihr Wachstum im dritten Regime fort. Bis $t = 141$ s kann dieser Prozess nachvollzogen werden (Abbildung 5.7 a)), da der Knick in P_{C1} , der die Clustergrößen r_{C1} bestimmt, noch im auswertbaren Bereich unter Berücksichtigung der Auflösungsfunktion liegt. Ist der Bereich des Fits in doppelt logarithmischer Auftragung eine Gerade, können größere r_{C1} nicht mehr nachvollzogen werden. Betrachtet man jedoch die Skalierungskonstante K_{C1} von P_{C1} (Abbildung 5.7 b)), so erkennt man, dass die Cluster bis zu $t = 116$ s ausgehend von den kleinen Clustern wachsen, da die spezifische Oberfläche im System bis dahin zunimmt. Die Koagulation im vierten Regime führt zu noch größeren Clustern, deren Größe außerhalb der detektierbaren Längenskalen des SANS-Experiments liegt. Der

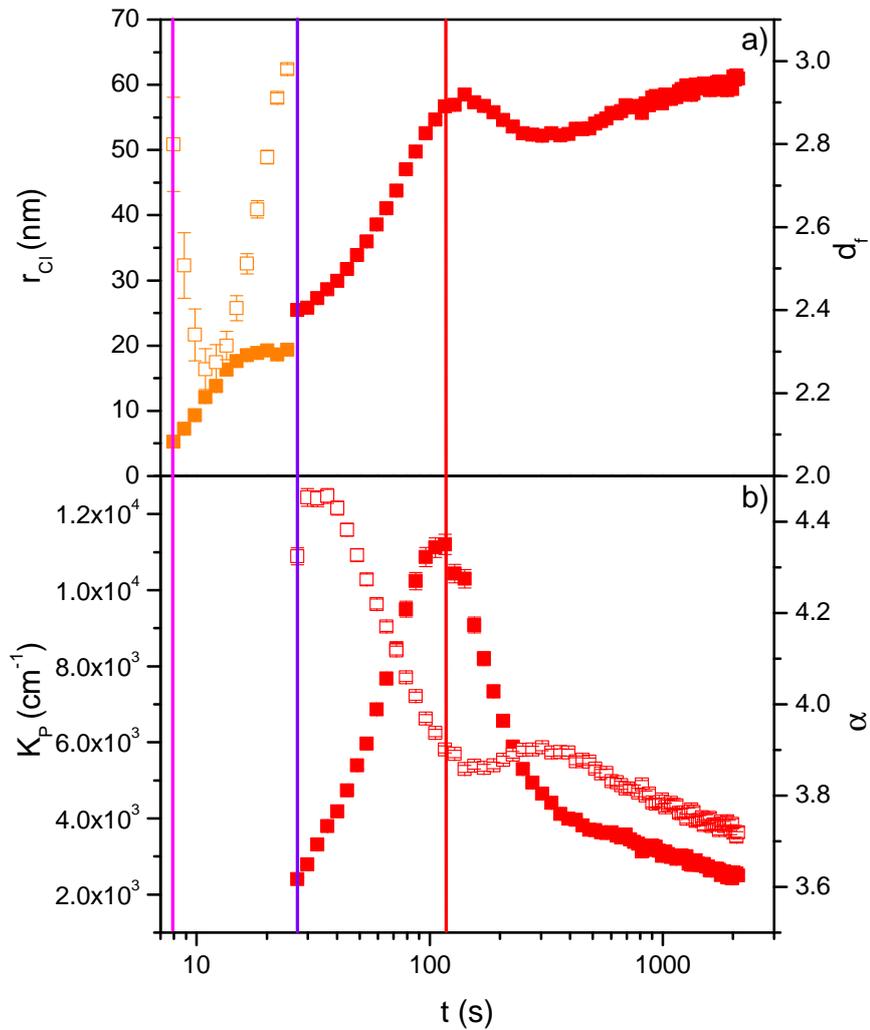


Abb. 5.7: Ergebnisse für Clustergröße, -dichte und -wachstum für $P(S_{11-d_8}-b-NIPAM_{218}-b-S_{11-d_8})$ mit $c = 50$ mg/ml und einem Temperatursprung von $29,6$ °C auf $34,6$ °C; a) r_{Cl} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{Cl} und d_t (leere Quadrate) aus S_{FR} b) K_{Cl} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{Cl} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

Zusammenschluss zu größeren Clustern spiegelt sich in der Abnahme von K_{Cl} wider und setzt sich bis zum Ende der Kinetikmessung fort. Betrachtet man die Küvette nach der Kinetikmessung stellt man fest, dass sich ein weißes Gel in ihrem Inneren gebildet hat.

Die Steigung der Vorwärtsstreuung α enthält Informationen über die Oberflächenstruktur der Cluster. In Abbildung 5.7 b) zeigt sich, dass α zu Beginn des dritten Regimes bei 4,4 liegt. Ein Wert höher als 4 resultiert aus einem Dichtegradienten in der Oberflächenregion der Cluster, der wahrscheinlich durch die Diffusion von D_2O in das Innere der Cluster entsteht. D_2O ermöglicht anschließend das partielle Quellen der kollabierten PNIPAM-Ketten in den Schalen und führt daher zum bereits diskutierten Relaxationsprozess in den Mizellschalen und der Anordnung der Mizellen. Zwischen $t = 40$ und 141 s nimmt α auf 3,8 ab. Eine Erklärung dafür ist, dass eine fraktale Oberflächenstruktur vorherrscht, die durch die einsetzende Koagulation hervorgerufen wurde. Anschließend steigt α leicht auf 3,9 an, was durch eine gleichmäßigere Oberflächenstruktur zurückzuführen ist. Am Ende des vierten Regimes werden die Cluster noch etwas rauer ($\alpha = 3,7$). Da die Steigung der bestimmende Parameter in P_{Cl} ist, zeigt sich im Bereich, bei dem α temporär auf 3,9 anwächst, eine scheinbare Abnahme von r_{Cl} . α bedingt hier also eine Verkleinerung der detektierbaren Längenskalen.

5.3 Der Temperatursprung einer mizellaren Lösung von 20 auf 45 °C

In diesem Abschnitt wird ein Temperatursprung diskutiert, bei dem sowohl die Start- als auch die Zieltemperatur über 10 °C von der Phasenübergangstemperatur entfernt liegen. Bereits in den Streukurven (Abbildung 5.8) sind deutliche Unterschiede zum Sprung von 30 auf 35 °C zu erkennen. Das erste Regime, dessen Ende durch den Anstieg der Streuung bei kleinen q angedeutet wird, geht früher in das zweite Regime über. Nachdem die Intensität der Vorwärtsstreuung im dritten Regime auf einen Wert, vergleichbar mit dem vorherigen Sprung, gestiegen ist, fällt sie stärker ab und ist am Ende der Messung um eine Größenordnung kleiner. Gemeinsam ist beiden Sprungtiefen, dass sich im dritten und vierten Regime ein Korrelationspeak bei $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ zeigt, dessen Höhe mit der Zeit zunimmt und dann konstant bleibt.

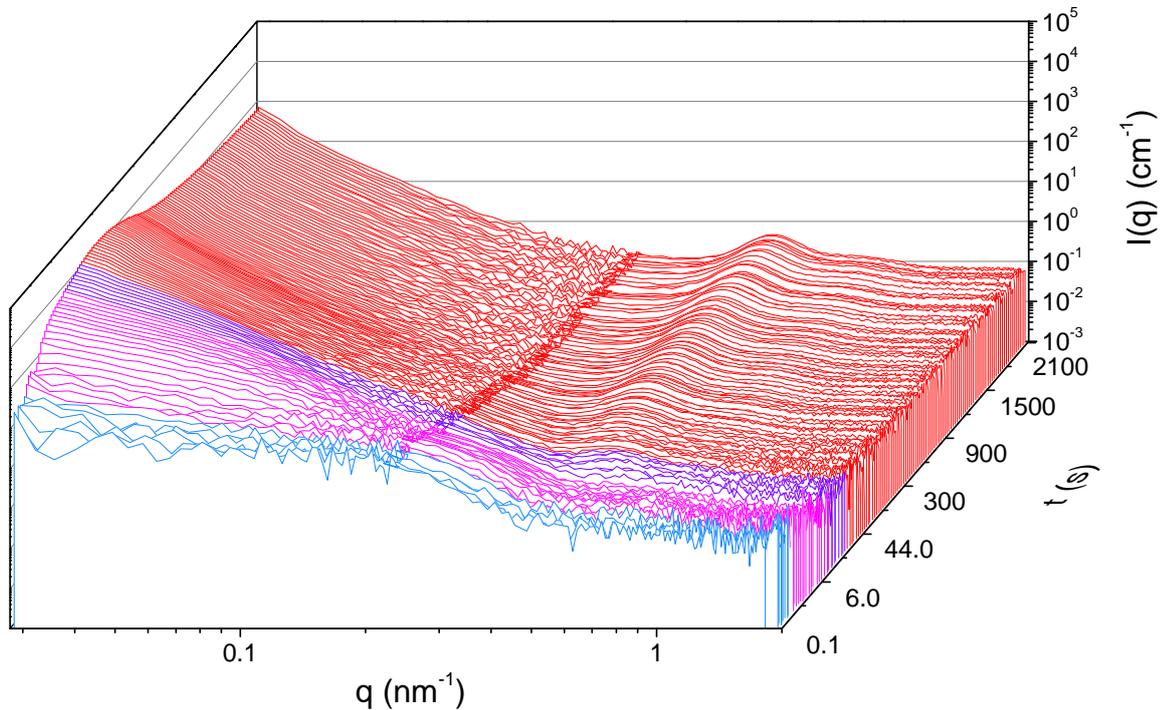


Abb. 5.8: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 20,0 auf 42,8 °C; $c = 50$ mg/ml; die vier Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

5.3.1 Mizellkollaps

In Abbildung 5.9 sind die Parameter aus dem Fit der Modellfunktionen an die jeweiligen Regimes gezeigt.

Wie beim ersten Sprung liegen die Mizellradien r_S um die 18 nm und nehmen mit fortschreitender Zeit ab. Der drastische Abfall von r_S bei $t = 0,9$ s deutet auf das Erreichen der PT hin, obwohl sie gemäß des Temperaturprofils noch nicht erreicht ist. Dieser Widerspruch ist auf Ungenauigkeit des Temperaturprofils bei sehr kleinen Messzeiten zurückzuführen, weil der NTC-Sensor starke Schwankungen seines Widerstandes im Bereich bis ca. 5 s nach der Injektion zeigte. Zusätzlich misst der Sensor die Temperatur in der Mitte der Küvette. An den Wänden der Küvette herrscht jedoch eine höhere Temperatur und dort kann der Mizellkollaps und die Clusterbildung bereits stattfinden, obwohl im Inneren der Küvette die PT noch nicht erreicht ist.

Analog zu r_S nimmt r_{HK} von 15,2 auf 12,0 nm ab. r_{HK} ist hier also größer als beim Sprung von 30 auf 35 °C und kann durch den Unterschied des Temperaturgradienten

im Zusammenspiel mit der Injektion verursacht werden. Der Volumenanteil η jedoch zeigt denselben Abfall von 0,40 auf 0,26 wie bei der geringeren Sprungtiefe.

Wieder kommt es zur Bildung von fraktalen Aggregaten im Zeitbereich von 0,9 bis 10,9 s, was durch das Fehlen der dichten Packung aus Mizellen angedeutet wird. r_S ist zu Beginn des zweiten Regimes 7,2 nm groß und nimmt dann ab. Die Abnahme hier ist auf eine schlechtere Statistik im hohen q -Bereich zurückzuführen, was den Fit von P_{Miz} an die experimentellen Kurven erschwert. Zu Beginn des dritten Regimes wird wieder eine Relaxation von r_S von 6,5 auf 7,7 nm beobachtet, welche sich in das vierte Regime fortsetzt. Auch r_{HK} zeigt diese Relaxation von 5,5 auf 7,2 nm. Bemerkenswert ist, dass man hier nur einen Abfall von η von 0,55 auf 0,50 beobachtet, wohingegen ein zwischenzeitlicher Anstieg gefolgt von einem Abfall bei der niedrigeren Sprungtiefe beobachtet wurde. Die Dichte der Packung der Mizellen wird also hier kontinuierlich kleiner während die Mizellschale relaxiert.

5.3.2 Clusterbildung und -wachstum

Wie in Abbildung 5.9 d) zu erkennen ist, sind die direkt nach dem Mizellkollaps auftretenden Cluster mit ca. 20 nm deutlich größer als im Falle der niedrigeren Sprungtiefe ($r_{Cl} = 5,3$ nm) und bestehen gleich zu Beginn aus maximal 20 Mizellen. Auch hier wachsen die Cluster an, wobei ihr Wachstum ab $t = 5,7$ s stoppt, da es zu einer internen Umordnung kommt und sie dichter werden, was sich in der Zunahme der fraktalen Dimension d_f zeigt. Ist $d_f = 2,6$ erreicht, so besitzen sie eine Größe von ca. 60 nm. Das weitere Wachstum, welches dann im dritten Regime stattfindet, kann nur noch bis zu einer Größe von 75 nm nachvollzogen werden, da hier das Fenster des SANS-Experiments überschritten wird.

Aus der Amplitude des Beitrags der Vorwärtsstreuung K_{Cl} kann jedoch abgeleitet werden, dass die Cluster bis 22 Sekunden nach der Injektion weiter wachsen (Abbildung 5.9 e)). In diesem Zeitbereich nimmt zudem ihre Rauigkeit ab, da der Exponent α von 3,3 auf 3,5 ansteigt. Bemerkenswert ist, dass hier kein Dichtegradient beobachtet wird, welcher die Diffusion von D_2O ins Innere der Cluster andeutet und damit den Relaxationsprozess beeinflussen kann. Die ausgeprägte Oberflächenrauigkeit kann jedoch auch auf Löcher zurückzuführen sein, durch die das Lösungsmittel ins Clusterinnere diffundiert. Im vierten Regime wird die Oberflächenstruktur der Cluster zunehmend glatter, was mit einer weiteren Erhöhung von α auf 4,0 einhergeht. Dies wird durch die zunehmende Koagulation der Cluster, wobei die spezifische Oberfläche in der Lösung und damit K_{Cl} abnimmt, unterstützt.

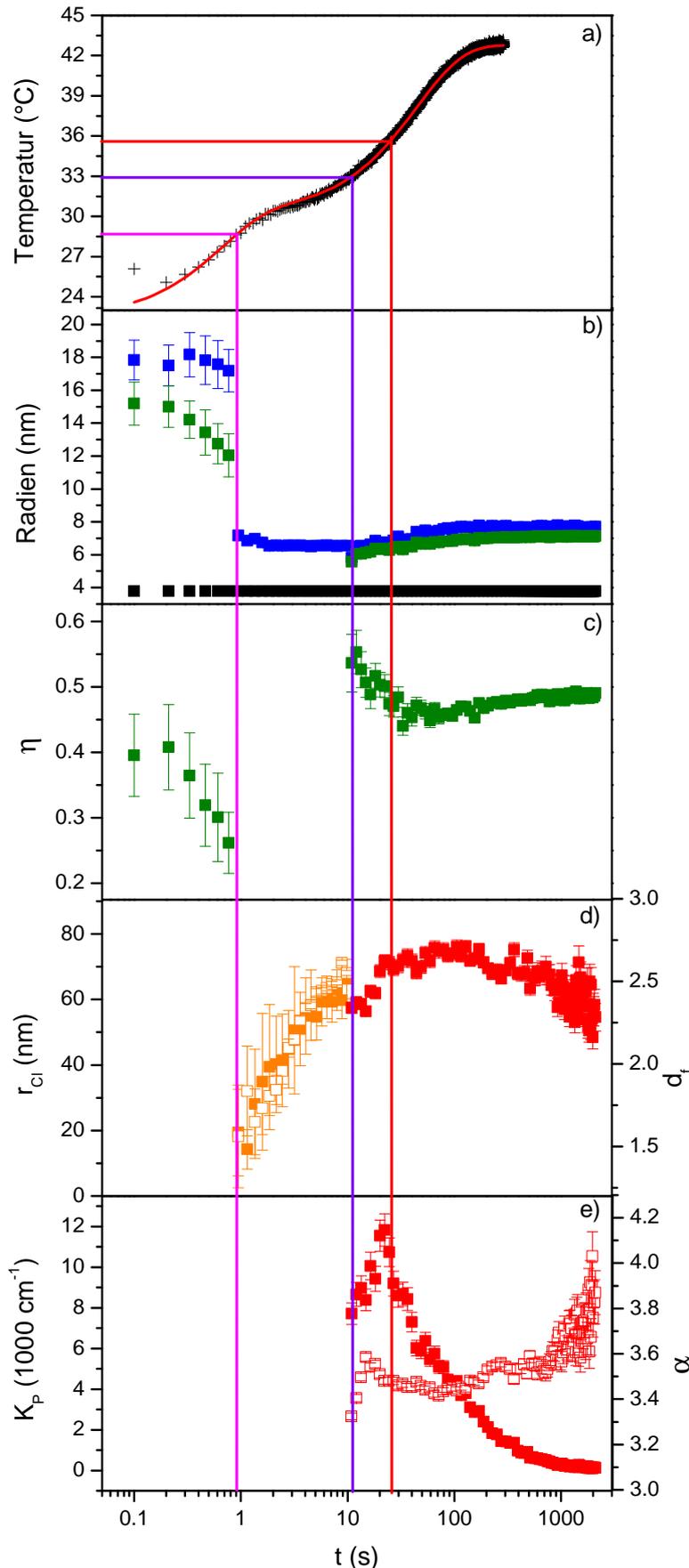


Abb. 5.9: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $P(S_{11-d_8}-b-NIPAM_{218}-b-S_{11-d_8})$ mit $c = 50$ mg/ml

a) Temperaturprofil mit Starttemperatur 20 °C und Endtemperatur $42,8\text{ °C}$ sowie zugehörigem Fit nach Gleichung 5.6 (rot)

b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK}

c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK}

d) r_{Cl} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{Cl} und d_f (leere Quadrate) aus S_{FR}

e) K_{Cl} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{Cl} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

5.4 Der Temperatursprung einer mizellaren Lösung von 30 auf 45 °C

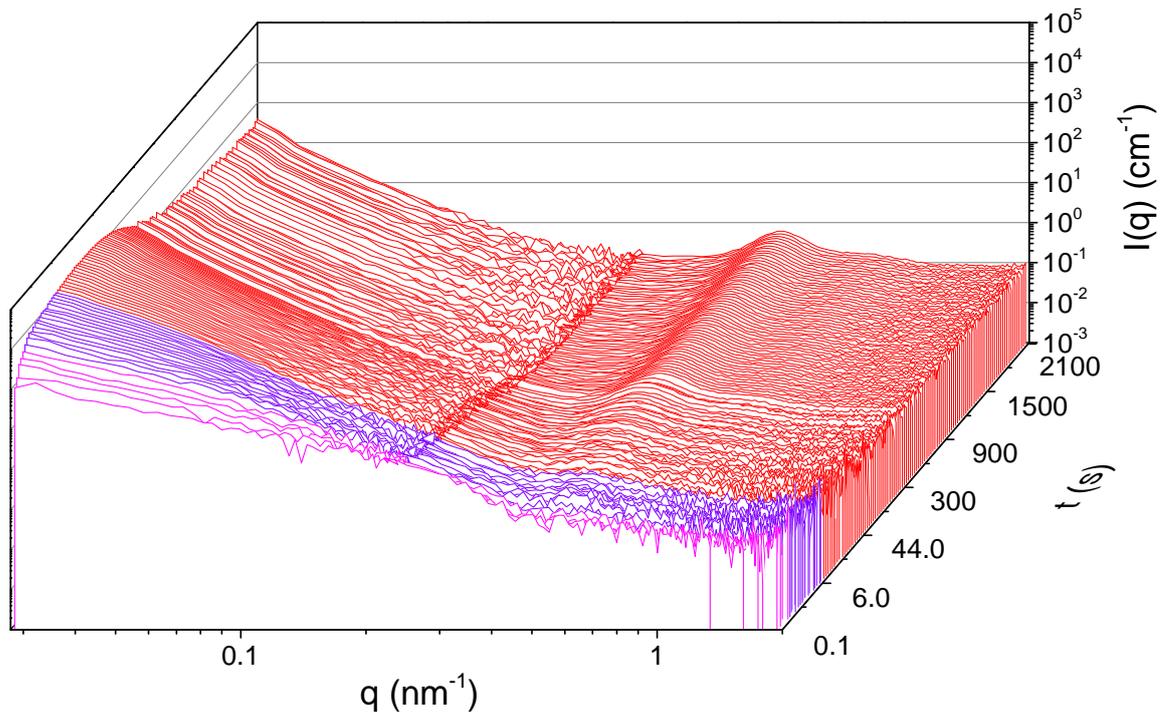


Abb. 5.10: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 29,6 auf 42,8 °C; $c = 50$ mg/ml; die drei Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

Für den dritten Temperatursprung der Polymerlösung mit $c = 50$ mg/ml wurde die Starttemperatur mit $T = 30$ °C knapp unterhalb der PT gewählt. Die Endtemperatur liegt mit 45 °C über 10 °C über der PT des Systems.

Da die Starttemperatur bereits so hoch ist, zeigen sich nur Streukurven, welche Vorwärtsstreuung aufweisen (Abbildung 5.10). Man beobachtet also für diese Sprungtiefe drei verschiedene Regimes, weil nur fraktale Aggregate und Cluster aus kollabierten Mizellen wahrgenommen werden. Wie bei den anderen beiden Sprungtiefen tritt ein Korrelationspeak bei $q = 0,5$ nm⁻¹ auf, dessen Höhe mit fortlaufender Zeit zunimmt. Zusätzlich wächst die Intensität der Vorwärtsstreuung zuerst an und fällt dann um eine Größenordnung ab, was die Koagulation der Cluster andeutet.

5.4.1 Mizellkollaps

Der Mizellkollaps setzt noch vor Beginn der Messung ein, weshalb der beobachtete Mizellradius r_S im ersten Regime, das mit dem zweiten Regime der vorherigen Messungen vergleichbar ist, mit 6,9 nm klein ist (Abbildung 5.11 b)). Sein Abfall bis auf 6,0 nm ist auf die Ungenauigkeit des Fits aufgrund schlechter Statistik zurückzuführen. Da es sich in diesem Regime um fraktale Aggregate handelt, in denen die Mizellen nicht dicht gepackt sind, erhält man zudem keinen Wert für den Volumenanteil η . Haben sich die Cluster verdichtet, so ergibt sich $\eta = 0,5$ im zweiten Regime (Abbildung 5.11 c)). Im gleichen Zeitraum erkennt man wieder den beginnenden Relaxationsprozess ausgehend von $r_S = 6,7$ nm, welcher dann im dritten Regime bei $r_S = 7,9$ nm endet. Auch r_{HK} steigt durch die Relaxation von 6,1 auf 7,1 nm an. Dieser Wert ist vergleichbar mit den 7,7 nm aus dem Temperatursprung von 20 auf 45 °C und auch η ist mit 0,49 identisch.

5.4.2 Clusterbildung und -wachstum

Im ersten Regime erschwert die mangelhafte Statistik der Messkurven insbesondere die Auswertung der Clustergrößen, die mit großen Fehlern behaftet sind. Die Radien der fraktalen Aggregate r_{Cl} schwanken stark zwischen 25 und 170 nm. Verglichen mit dem vorherigen Sprung (20 - 45 °C) sind wohl Größen um 20 bis 30 nm realistisch, wie sie im Bereich von 0,3 bis 0,6 s nach der Injektion erhalten werden (Abbildung 5.11 d)). Die Zunahme der fraktalen Dimension von 1,7 auf 2,7 und damit der Verdichtung der Aggregate wurde auch in den beiden vorherigen Temperatursprüngen beobachtet.

Anschließend wachsen die Cluster auf eine Größe von 53 nm bis zum Ende des zweiten Regimes an. Sie setzten ihr Wachstum, welches bis zu einer Größe von ca. 65 nm nachverfolgt werden kann, fort und scheinen am Ende des dritten Regimes wieder kleiner zu werden. Dies ist auf den hohen Wert des Exponenten $\alpha = 4,8$ der Vorwärtstreuung zurückzuführen (Abbildung 5.11 e)). Am Ende der Kinetikmessung tritt also ein deutlicher Dichtegradient in der Oberflächenregion auf. Wie bereits besprochen ist er der bestimmende Fitparameter und beeinflusst damit r_{Cl} .

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf von α , so stellt man fest, dass erst eine schwache Abnahme von 4,0 auf 3,7 im Zeitraum von 0,8 bis 400 s stattfindet. Die Cluster werden also durch die Koagulation, welche durch den Abfall von K_{Cl} im dritten Regime angedeutet wird, rauer und bilden dann einen Dichtegradienten in der Oberflächenregion aus. Dieser wird durch fortschreitende Diffusion von Wasser, wel-

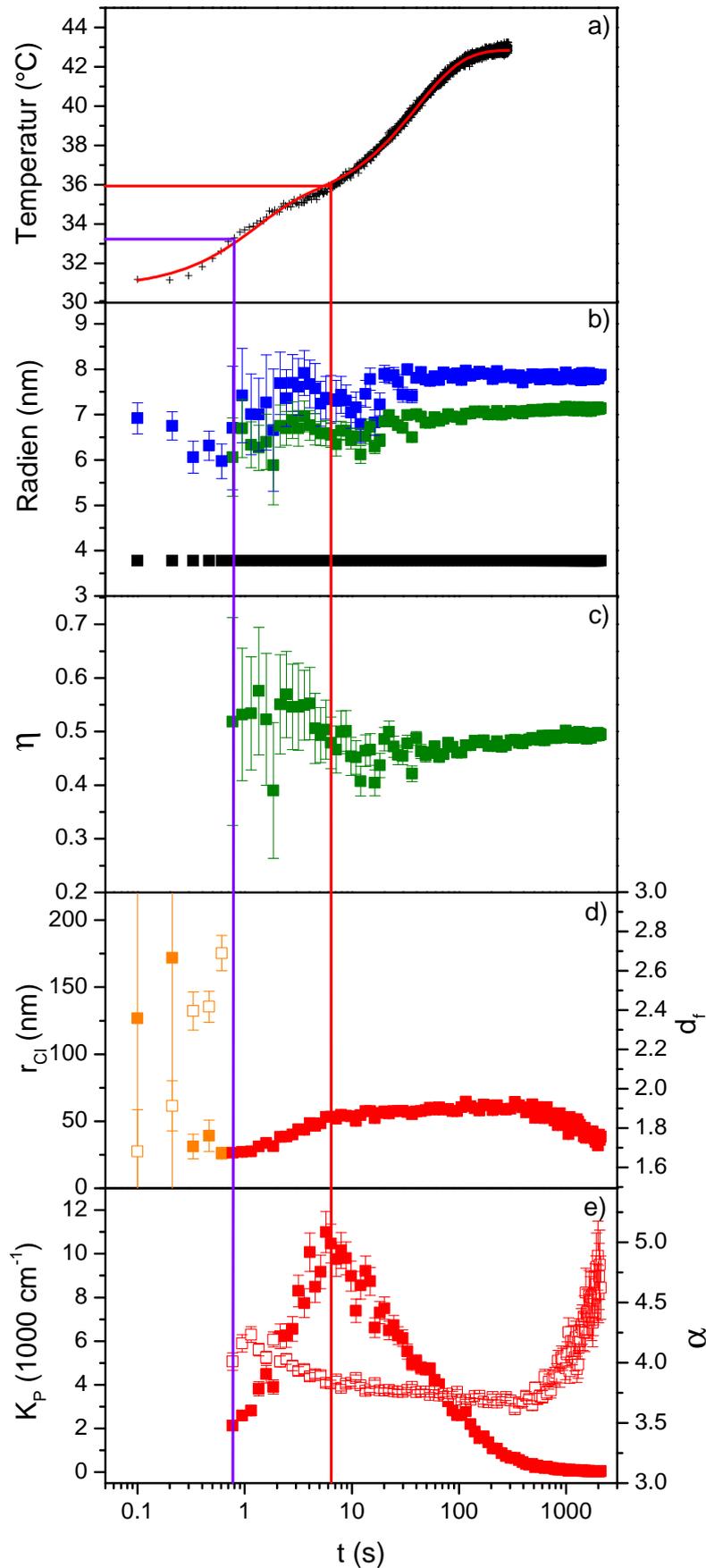


Abb. 5.11: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}NIPAM_{218}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$ mit $c = 50$ mg/ml

a) Temperaturprofil mit Starttemperatur $29,6$ °C und Endtemperatur $42,8$ °C sowie zugehörigem Fit nach Gleichung 5.6 (rot)

b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK}

c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK}

d) r_{C1} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{C1} und d_f (leere Quadrate) aus S_{FR}

e) K_{C1} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{C1} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

ches aufgrund der schnellen Kinetik der Clusterbildung noch nicht aus deren Innerem diffundieren konnte, hervorgerufen.

5.5 Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 30 auf 35 °C

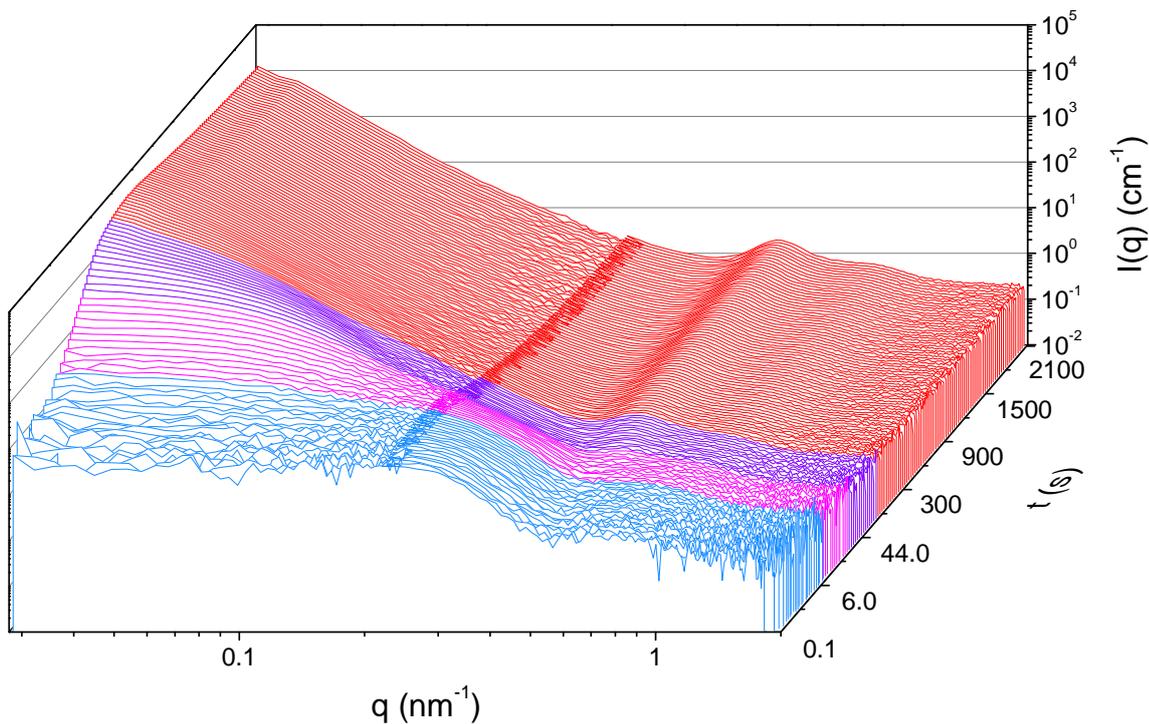


Abb. 5.12: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 29,6 auf 34,6 °C; $c = 200$ mg/ml; die vier Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

Zur Aufklärung inwieweit die Konzentration und damit die Anzahl der Mizellen den Mizellkollaps und Clusterbildung und -wachstum beeinflussen, wurde eine Polymerlösung der Konzentration $c = 200$ mg/ml analog zu $c = 50$ mg/ml für dieselben drei Sprungtiefen untersucht. In Abbildung 5.12 sind die SANS Kurven für einen Temperatursprung von 30 auf 35 °C für diese konzentrierte mizellare Lösung gezeigt.

Wie bei der niedrigeren Konzentration sind vier Regime erkennbar. Im ersten Regime zeigt sich das typische Streubild für gequollene Mizellen, da die Kurven bei kleinen q -Werten parallel zur q -Achse verlaufen. Ab 7,9 s tritt der, für fraktale Aggregate charakteristische, Anstieg der Intensität bei kleinen q auf, wobei im hohen q -Bereich

noch kein Korrelationspeak sichtbar ist. Dieser wird im dritten Teilabschnitt wahrnehmbar und seine Höhe nimmt stetig zu bis sie konstant ist. Ferner verschiebt sich die Mitte des Peaks zu kleineren q , was wiederum durch den Relaxationsprozess verursacht wird. Die Vorwärtsstreuung nimmt zunächst im dritten Bereich, hervorgerufen durch das Clusterwachstum, zu und fällt anschließend ab, da die Cluster beginnen zu koagulieren.

5.5.1 Mizellkollaps

Qualitativ erhält man also für $c = 50$ und 200 mg/ml für die selbe Sprungtiefe sehr ähnliche Streukurven. Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, welche quantitativen Unterschiede beim Mizellkollaps festgestellt werden können.

Wie bei der niedrigen Konzentration beobachtet man im ersten Teilbereich einen leichten Abfall des Mizellradius r_S von $17,1$ auf $16,8$ nm (Abbildung 5.13 b)). Der Hartkugelradius r_{HK} ist für $c = 200$ mg/ml mit $13,3$ identisch mit $c = 50$ mg/ml, er fällt aber im Zeitbereich von $3,6$ bis $7,1$ s nach der Injektion deutlich stärker als bei der niedrigeren Konzentration auf $10,9$ statt $11,8$ nm ab. Zudem ist der Volumenanteil η mit $0,46$ klar größer als die $0,35$ bei $c = 50$ mg/ml (Abbildung 5.13 c)). Die Mizellen sind durch die höhere Konzentration, die keinen Einfluss auf die Aggregationszahl der Polymerketten in einer Mizelle hat, gezwungen, sich dichter zu packen. Dies führt dann zu einer höheren Tendenz des Systems, sich in der Nähe der PT umzuordnen, was sich auch im etwas früheren Abfall von η (nach $2,1$ s statt $3,1$ s) deutlich zeigt.

Im zweiten Teilabschnitt nimmt r_S auf $6,8$ nm ab und bleibt bis zum Beginn des dritten Bereichs ($t = 27,1$ s) konstant. Danach setzt die Relaxation von r_S ein, welche bis $t = 230$ s andauert und in $r_S = 7,5$ nm endet. Wie bei der niedrigeren Konzentration relaxiert auch r_{HK} beginnend von $6,2$ auf $7,0$ nm. η zeigt in diesem Zeitbereich einen vorübergehenden Anstieg von $0,50$ auf $0,52$ und sinkt nach der abgeschlossenen Relaxation auf $0,51$ ab. Im Vergleich zu $c = 50$ mg/ml ist das temporäre Anwachsen von η für $c = 200$ mg/ml weniger stark ausgeprägt. Dieser Befund kann mit der dichteren Packung der Mizellen bei der höheren Konzentration in Clustern erklärt werden, da sie aufgrund der bereits dichten Anordnung weniger Freiraum haben, sich umzuordnen.

5.5.2 Clusterbildung und -wachstum

Die fraktalen Aggregate, die sich hier nach dem Mizellkollaps bilden, sind mit Radien r_{Cl} zwischen 25 und 35 nm größer als bei der niedrigeren Konzentration. Ihre

5.5 Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 30 auf 35 °C 91

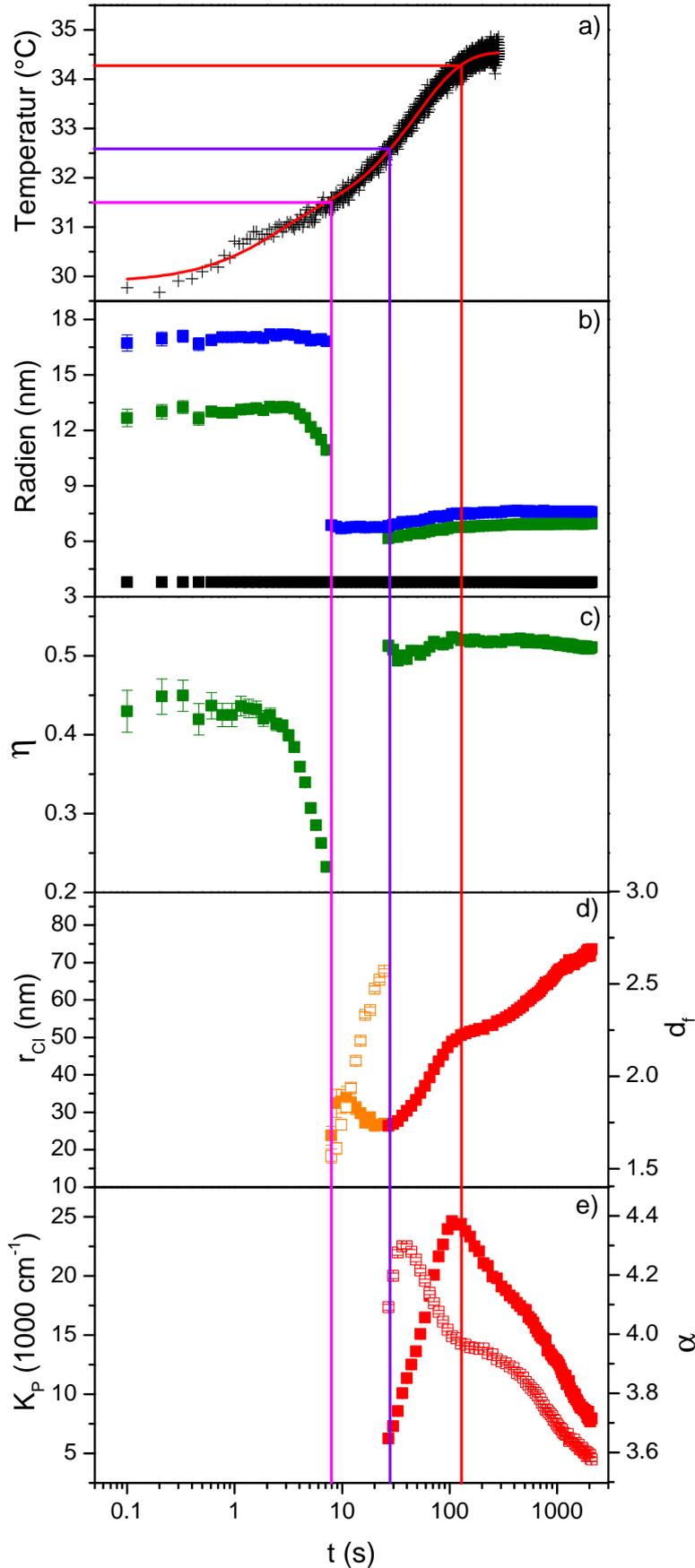


Abb. 5.13: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}NIPAM_{218}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$ mit $c = 200$ mg/ml

a) Temperaturprofil mit Starttemperatur $29,6$ °C und Endtemperatur $34,6$ °C sowie zugehörigem Fit nach Gleichung 5.6 (rot)

b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK}

c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK}

d) r_{Cl} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{Cl} und d_f (leere Quadrate) aus S_{FR}

e) K_{Cl} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{Cl} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

fraktale Dimension d_f nimmt durchgehend von 1,5 auf 3,0 zu (Abbildung 5.13 d)). Nach dieser Verdichtung wachsen sie weiter bis sie 50 nm groß sind ($t = 116$ s). An diesem Punkt scheint sich das individuelle Clusterwachstum zu verlangsamen und die Koagulation beginnt. Ab $t = 275$ s steigt r_{Cl} wieder schneller an, obwohl die spezifische Oberfläche des Systems, angedeutet durch K_{Cl} , im gesamten Zeitbereich von $t = 116 - 2100$ s abfällt (Abbildung 5.13 e)). Der Exponent der Vorwärtsstreuung α liegt im dritten Teilabschnitt mit 4,3 geringfügig niedriger als $\alpha = 4,5$ bei $c = 50$ mg/ml, aber trotzdem wird ein Dichtegradient an der Clusteroberfläche beobachtet. α fällt für beide Konzentrationen im gleichen Zeitbereich zwischenzeitlich auf 3,9 ab, was für eine Auflösung des Dichtegradients spricht. Der leichte Anstieg von α nach $t = 140$ s tritt bei $c = 200$ mg/ml im Vergleich zu $c = 50$ mg/ml nicht auf. Das Fehlen dieser temporären Glättung der Clusteroberfläche führt am Ende zu rauerer Grenzflächen, weshalb man mit $\alpha = 3,6$ einen kleineren Wert als $\alpha = 3,7$ bei der niedrigeren Konzentration erhält.

5.6 Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 20 auf 45 °C

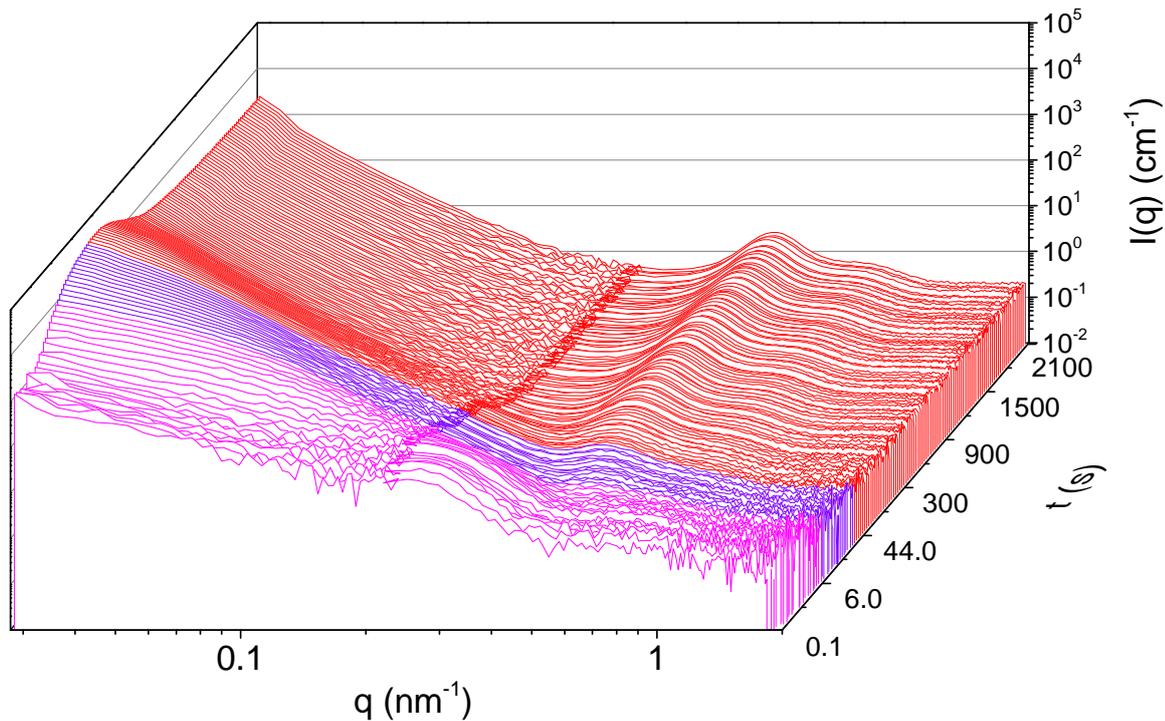


Abb. 5.14: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 20,0 auf 42,8 °C; $c = 200$ mg/ml; die vier Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

Betrachtet man die experimentellen Kurven des Sprungs von 20 - 45 °C, so stellt man fest, dass die Teilkurven für die beiden Detektorabstände vor allem am Beginn der Kinetikmessung nicht zusammenpassen (Abbildung 5.14). Für den kleinen Detektorabstand erkennt man bei $q > 0,22 \text{ nm}^{-1}$ das Streubild für gequollene Mizellen, welches in diesem q -Bereich hauptsächlich durch den Formfaktor definiert ist. Für $q < 0,22 \text{ nm}^{-1}$ jedoch zeigt sich der, für fraktale Aggregate typische, Anstieg zu kleineren q hin. Dies deutet auf kinetische Prozesse hin, die bei beiden Detektorabständen unterschiedlich verlaufen und damit die Auswertung der Kurven erschweren. Zur Modellierung der Vorwärtsstreuung können entweder der Formfaktor für sehr polydisperse Mizellen ($\sigma > 1,9!$) oder der Strukturfaktor für fraktale Aggregate verwendet werden. Zur Auswertung wurde die zweite Variante gewählt, da hohe Polydispersitäten für die Stabilität des Fits nachteilig sind und die Kombination von Form- und Strukturfaktor

kompliziert wird (siehe Abschnitt 2.13). Ein Nachteil des Strukturfaktors für fraktale Aggregate ist, dass der schwache Peak bei $q = 0,25 \text{ nm}^{-1}$ nicht wiedergegeben werden kann. Im Laufe der Kinetikmessung egalisiert sich der Versatz der beiden Detektorabstände, so dass das Modell für Cluster aus dicht gepackten Mizellen verwendet werden kann.

5.6.1 Mizellkollaps

Abbildung 5.15 b) zeigt die Entwicklung der Radien. Im Vergleich zu $c = 50 \text{ mg/ml}$ sind gequollene Mizellen nicht erkennbar, da S_{FA} auch r_{S} beeinflusst und den Formfaktor dominiert. r_{S} liegt im ersten Regime zwischen 5,8 und 6,6 nm. Ab $t = 5,8 \text{ s}$ zeigt sich die bekannte Relaxation der Mizellschale, wobei r_{S} in diesem Zeitintervall von 6,1 auf 7,9 nm und r_{HK} von 5,8 auf 7,1 nm zunehmen. Unterschiede zwischen beiden Konzentrationen für dieselbe Sprungtiefe zeigen sich im Volumenanteil η , welcher bei $c = 50 \text{ mg/ml}$ kontinuierlich abfällt, wohingegen η bei $c = 200 \text{ mg/ml}$ im zweiten Regime zuerst konstant um 0,43 liegt und ab $t = 49 \text{ s}$ dann auf 0,48 zunimmt (Abbildung 5.15 c)). Die Packungsdichte der Mizellen erhöht sich also während die Koagulation zu noch größeren Clustern abläuft.

5.6.2 Clusterbildung und -wachstum

Aufgrund der unzureichenden Übereinstimmung der Kurven für beide Detektorabstände ist vor allem die Größe der Aggregate r_{Cl} bis zu $t = 2,8 \text{ s}$ mit großen Fehlern behaftet (Abbildung 5.15 d)). Um die Konvergenz der Fits überhaupt zu ermöglichen, wurde die maximale Clustergröße mit 100 nm und die minimale fraktale Dimension mit $d_{\text{f}} = 1$ festgelegt. Ab $t = 1,8 \text{ s}$ ist ein Anstieg von d_{f} wahrnehmbar. r_{Cl} verringert sich erst ab $t = 3,6 \text{ s}$ auf 48 nm und nimmt dann bis zum Ende des ersten Teilabschnitts auf 23 nm ab. Anschließend steigt r_{Cl} an, bis das weitere Wachstum wegen des eingeschränkten q -Bereichs nicht mehr nachverfolgt werden kann. Bemerkenswert ist, dass auch hier, wie beim Sprung von 30 auf 35 °C für $c = 200 \text{ mg/ml}$, eine temporäre Verlangsamung des Wachstums bei $t = 33 \text{ s}$ auftritt. Auch hier fällt dieser Effekt mit dem Beginn der Koagulation zusammen. In Abbildung 5.15 e) ist ferner erkennbar, dass die Cluster im dritten Teilbereich rauer werden ($\alpha < 4$) und diese Oberflächenänderung zwischen $t = 27$ und 59 s während der beginnenden Koagulation stoppt. Die Rauigkeit nimmt dann vorübergehend wieder zu und, wie bei $c = 50 \text{ mg/ml}$ für die selbe Sprungtiefe, steigt α anschließend auf ca. 4 an. Am Ende der

5.6 Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 20 auf 45 °C 95

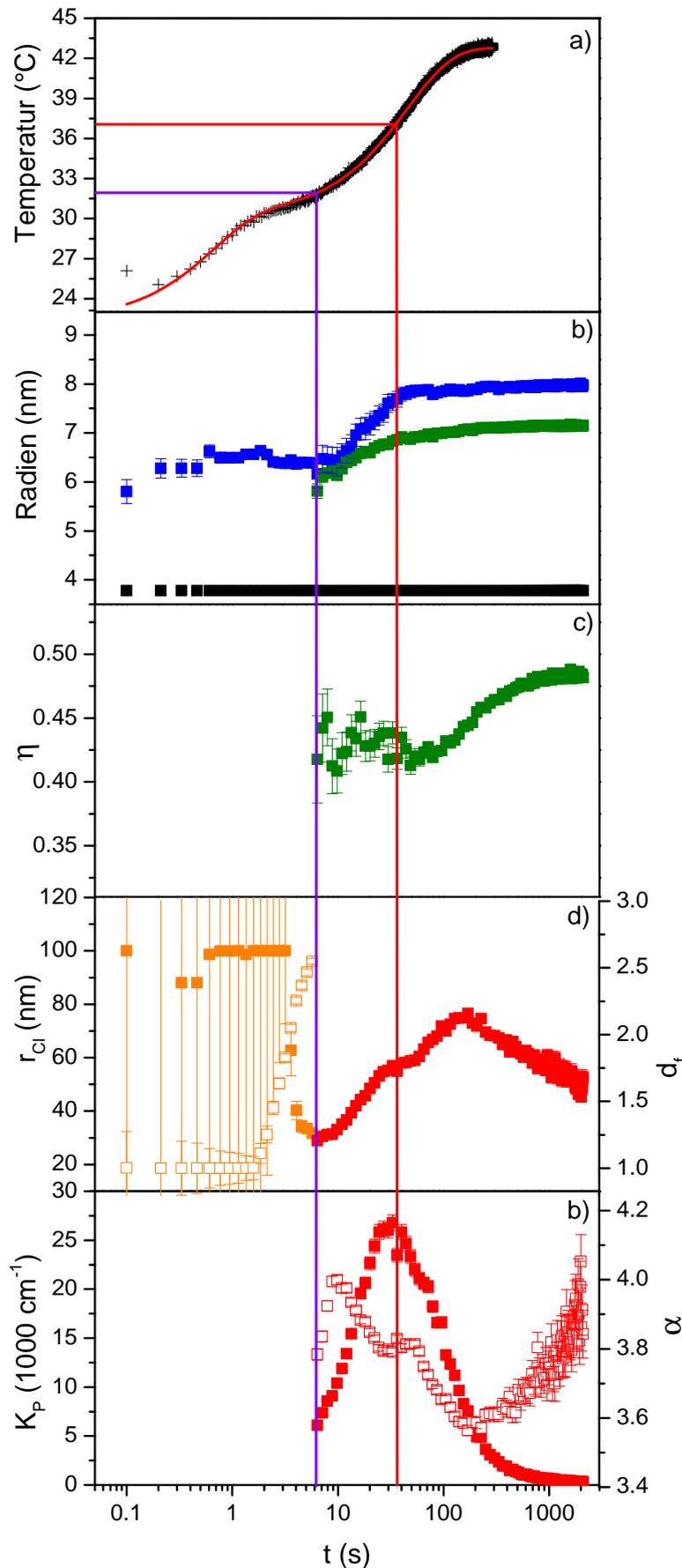


Abb. 5.15: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $P(S_{11-d_8-b-NIPAM_{218-b-S_{11-d_8}}})$ mit $c = 200$ mg/ml

a) Temperaturprofil mit Starttemperatur $20,0$ °C und Endtemperatur $42,8$ °C sowie zugehörigem Fit nach Gleichung 5.6 (rot)

b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK}

c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK}

d) r_{C1} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{C1} und d_f (leere Quadrate) aus S_{FR}

e) K_{C1} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{C1} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

Messung liegen also wieder Cluster mit glatter Oberfläche im System vor.

5.7 Der Temperatursprung einer konzentrierten mizellaren Lösung von 30 auf 45 °C

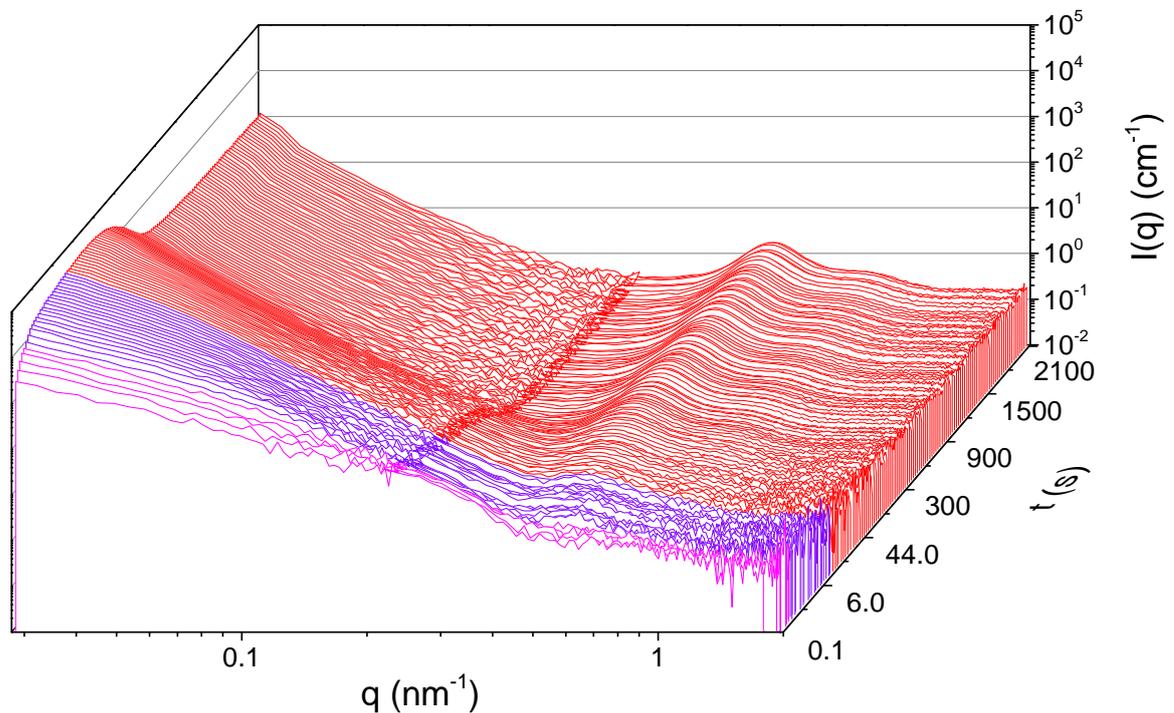


Abb. 5.16: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 29,6 auf 42,8 °C; $c = 200$ mg/ml; die vier Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

Wie bei $c = 50$ mg/ml liegen für einen Temperatursprung von 30 auf 45 °C bei der konzentrierten mizellaren Lösung keine gequollenen isolierten Mizellen, sondern gleich Cluster aus kollabierten Mizellen zu Beginn der Kinetikmessung vor. Dies zeigt sich im Anstieg der Intensität bei kleinen q (Abbildung 5.16). Nach dem Ende des ersten Regimes beobachtet man die Entstehung eines Korrelationspeaks bei $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ und die Vorwärtsstreuung nimmt weiter zu. Im dritten Regime nimmt die Intensität der Streuung bei kleinen q , hervorgerufen durch die Koagulation der Cluster, ab. Ferner erreicht der Korrelationspeak eine konstante Höhe und Position und deutet damit die abgeschlossenen Umordnung der Mizellen in den Clustern an.

5.7.1 Mizellkollaps

Der Radius r_S der kollabierten Mizellen bewegt sich mit 5,4 - 6,3 nm im ersten Teilbereich im üblichen Rahmen. Wie bei allen anderen Kinetikmessungen setzt anschließend die Relaxation der mizellaren Schale von 6,0 auf 7,7 nm ein (Abbildung 5.17 b)). Der Hartkugelradius r_{HK} steigt analog dazu auch von 6,0 auf 7,2 nm an (Abbildung 5.17 c)). Im Vergleich zur niedrigeren Konzentration, bei der der Volumenanteil η zuerst leicht geschwankt und sich dann bei 0,50 stabilisiert hat, beobachtet man hier eine Abnahme von η von 0,57 auf 0,38 im zweiten Teilabschnitt und einen Anstieg im letzten Bereich auf 0,50. Bei $c = 50$ mg/ml findet also auch nach der Koagulation praktisch keine Verdichtung der Cluster statt, wohingegen hier die Packungsdichte der Mizellen bei der einsetzenden Koagulation erst ab, und dann wieder zunimmt. In den endgültig vorliegenden Clustern herrscht für beide Konzentrationen dieselbe Anordnung der Mizellen vor.

5.7.2 Clusterbildung und -wachstum

Wie in Abbildung 5.17 d) gut zu erkennen ist, weisen die zu Beginn der Messung auftretenden Aggregate eine Größe um $r_{Cl} = 21 - 27$ nm auf. In dieser Größenordnung liegen auch die Aggregate für $c = 50$ und 200 mg/ml sowohl für den Sprung von 30 auf 45 °C als auch von 20 auf 45 °C. Die fraktale Dimension nimmt hier, wie in allen behandelten Konzentrationen und Sprungtiefen, zu. d_f steigt von 2,0 auf 2,6 an. Anschließend wachsen die Cluster linear auf 70 nm an, bis ihr Wachstum, aufgrund des eingeschränkten SANS-Fensters, nicht mehr nachvollzogen werden kann. Ab 10,9 s nach der Injektion, also etwas später als bei der niedrigeren Konzentration ($t = 6,7$ s), setzt die Koagulation der Cluster ein (Abbildung 5.17 e)). Der Dichtegradient, der im Anfangsstadium der Cluster ($t = 0,8$ s) im zweiten Teilbereich sichtbar war, verschwindet und die Oberflächenstruktur der Cluster wird bis zu $t = 420$ s sogar rauer. Diese Information kann aus dem Exponenten α abgeleitet werden, welcher im beschriebenen Zeitbereich von 4,2 auf 3,5 abfällt. Zum Ende der Messung hin bildet sich aber wieder ein Dichtegradient aus und α steigt erneut auf 4,2 an. Das selbe Verhalten zeigte sich für $c = 50$ mg/ml, auch wenn dort ein noch stärkerer Gradient auftrat ($\alpha = 4,9$).

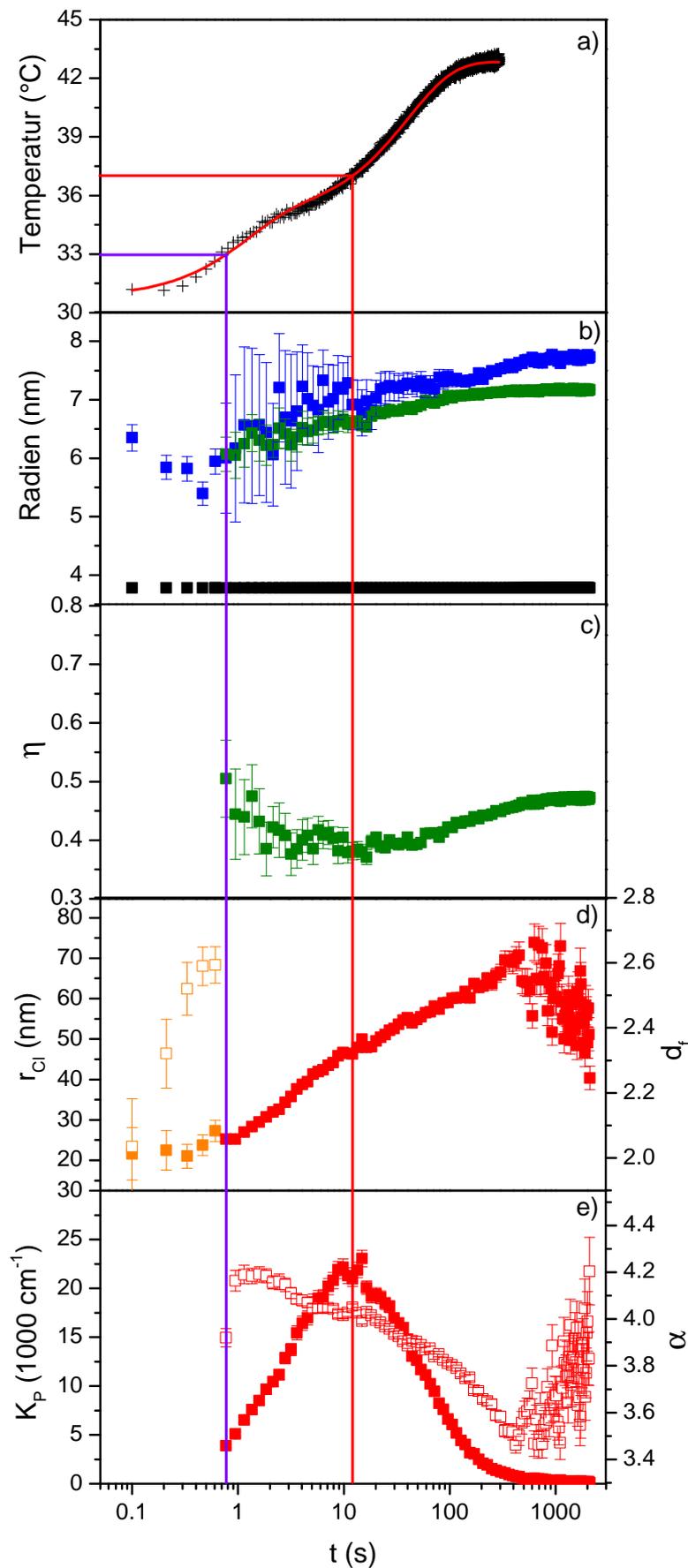


Abb. 5.17: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}NIPAM_{218}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$ mit $c = 200$ mg/ml

a) Temperaturprofil mit Starttemperatur $29,6$ °C und Endtemperatur $42,8$ °C sowie zugehörigem Fit nach Gleichung 5.6 (rot)

b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK}

c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK}

d) r_{C1} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{C1} und d_f (leere Quadrate) aus S_{FR}

e) K_{C1} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{C1} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

5.8 Der Temperatursprung einer verdünnten mizellaren Lösung von 30 auf 35 °C

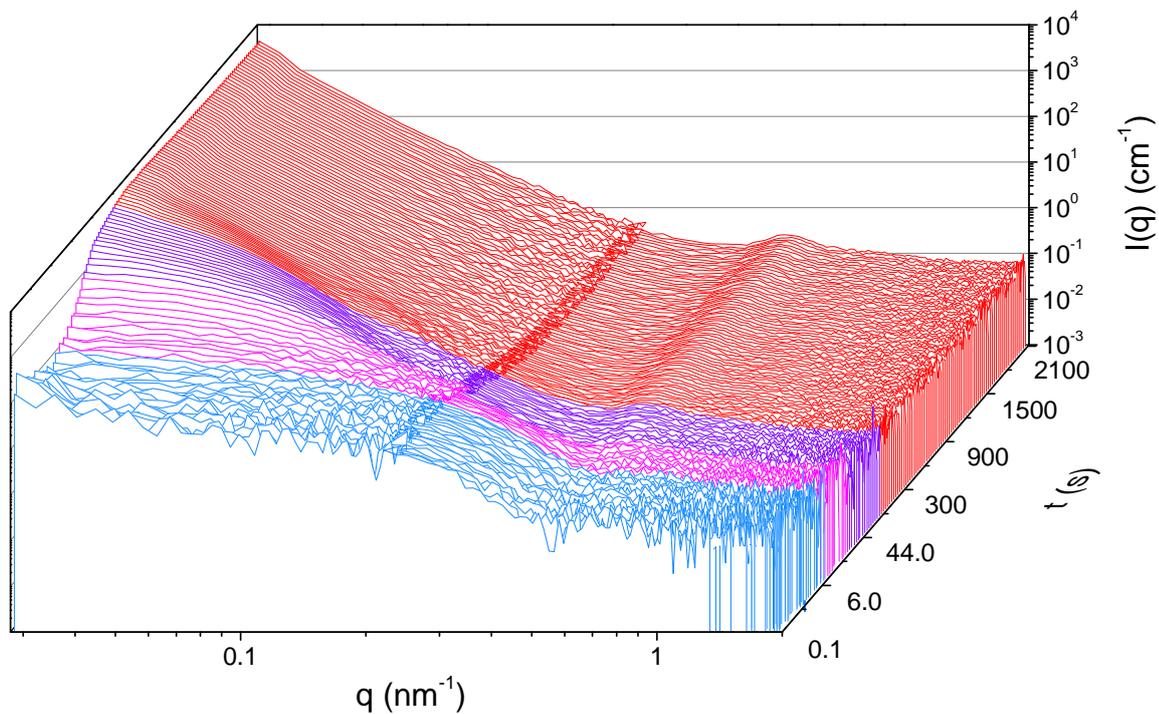


Abb. 5.18: SANS-Kurven für einen Temperatursprung von 29,6 auf 34,6 °C; $c = 20$ mg/ml; die vier Teilbereiche sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

Auch in der niedrigsten Konzentration zeigt P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₂₁₈-*b*-S₁₁-d₈) für einen Temperatursprung von 30 bis 35 °C das gleiche Verhalten wie in höheren Konzentrationen. Die gequollenen Mizellen führen zu Beginn der Kinetikmessungen zu klassischen Streukurven für Kern-Schale-Mizellen mit flüssigkeitsartiger intermizellarer Korrelation. Ist die PT erreicht, so beobachtet man einen, durch die Bildung lose gepackter Cluster aus kollabierten Mizellen verursachten, Anstieg der Intensität bei $q < 0,25$ nm⁻¹ im zweiten Regime (Abbildung 5.18). Anschließend wächst die Intensität bei kleinen q an und im vierten Teilbereich tritt wie bei den höheren Konzentrationen ein Korrelationspeak bei $q = 0,5$ nm⁻¹ auf, welcher durch die dichte Packung der Mizellen in den Clustern hervorgerufen wird. Ferner wird ein leichter Abfall der Intensität der Vorwärtsstreuung wahrgenommen, welcher durch die Koagulation der Cluster hervorgerufen wird.

5.8.1 Mizellkollaps

Wie bei den vorher besprochenen Konzentrationen werden auch hier gequollene Mizellen im ersten Regime des Sprungs von 30 auf 35 °C beobachtet. Aufgrund der niedrigeren Konzentration ist der Mizellradius mit $r_S = 18,5$ nm größer als der für $c = 50$ mg/ml und $c = 200$ mg/ml (Abbildung 5.19 b)). Mit zunehmender Zeit, und damit auch Temperatur, nimmt r_S auf 16,7 nm ab, bis er an der PT stark abfällt ($r_S = 6,5$ nm). Im zweiten Regime bleibt r_S annähernd konstant. Anschließend tritt abermals der für alle Sprünge und Konzentrationen beobachtete Relaxationseffekt der Mizellschale auf, wobei r_S bis zum Ende der Kinetikmessung hin wieder auf 7,0 nm ansteigt. Der Hartkugelradius r_{HK} zeigt fast identisches Verhalten. Sein Abfall zu Beginn ist ausgeprägter als der von r_S , da r_{HK} um fast 3 nm von 13,4 auf 10,7 nm abnimmt. Im zweiten Regime kann er, wie bereits bei den anderen Sprüngen besprochen, nicht bestimmt werden. Im dritten und vierten Regime ist die Relaxation auch für r_{HK} offensichtlich, was mit einer leichten Erholung von r_{HK} von 6,0 auf 6,6 nm einhergeht. Der Volumenanteil η entwickelt sich wie erwartet im Zeitverlauf der Kinetik. Zuerst nimmt η von 0,35 auf 0,20 zur PT hin ab (Abbildung 5.17 c)). Nach der Bildung von Clustern aus dicht gepackten Mizellen wird η mit 0,35 bestimmt und steigt danach auf 0,47 bei ungefähr 200 s an. Zum Ende des vierten Teilbereichs hin zeigt sich ein schwacher Abfall auf $\eta = 0,45$.

5.8.2 Clusterbildung und -wachstum

Abbildung 5.19 d) zeigt, dass auch die Clusterbildung analog zu den beiden höher konzentrierten Lösungen abläuft. Sobald die Mizellen kollabiert sind ($t = 6,4$ s), findet man die ersten Cluster in Lösung, welche von 9,8 nm auf ca. 20 nm anwachsen. Ihre fraktale Dimension d_f nimmt zuerst von 2,4 auf 2,1 ab, um dann stetig anzusteigen. Bis $d_f = 3$ erreicht ist, stoppt ihr Wachstum, d. h. auch hier ordnen sich die Mizellen in den Clustern, die dadurch dichter werden, erst um. Im Vergleich zu $c = 50$ mg/ml und $c = 200$ mg/ml, bleibt $d_f = 3$ im Zeitbereich $22 \text{ s} < t < 33 \text{ s}$, wobei sich noch kein Korrelationspeak zeigt. Erst nachdem die Cluster im zweiten Teilbereich auf eine Größe von 28,2 nm angewachsen sind, tritt dieser Peak auf. Das Clusterwachstum kann danach bis $r_{C1} = 67,5$ nm bei $t = 141$ s weiterverfolgt werden. Die Konstante der Vorwärtsstreuung K_{C1} nimmt bis $t = 106$ s zu, was einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche im System entspricht (Abbildung 5.19 e)). Der nachfolgende Abfall von K_{C1} ist, wie bereits mehrfach erläutert wurde, auf die Koagulation der Cluster

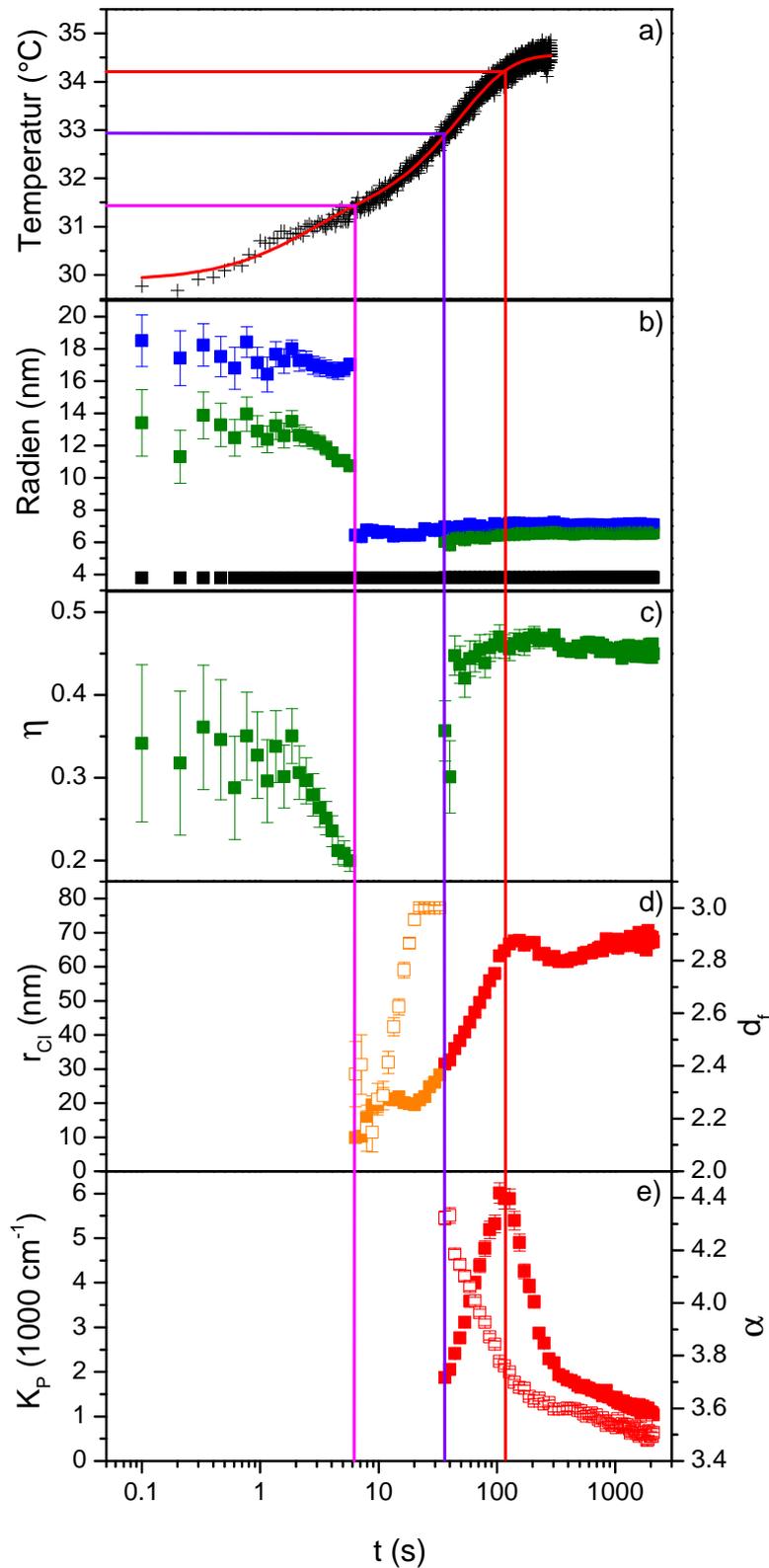


Abb. 5.19: Ergebnisse für Radien und Packung der Mizellen für $\text{P}(\text{S}_{11}\text{-d}_8\text{-}b\text{-NIPAM}_{218}\text{-}b\text{-S}_{11}\text{-d}_8)$ mit $c = 20 \text{ mg/ml}$

a) Temperaturprofil mit Starttemperatur $29,6^{\circ}\text{C}$ und Endtemperatur $34,6^{\circ}\text{C}$ sowie zugehörigem Fit nach Gleichung 5.6 (rot)

b) Mizellradius (blau) und Kernradius (schwarz) aus P_{Miz} ; Hartkugelradius (grün) aus S_{HK}

c) Volumenanteil η (grün) aus S_{HK}

d) r_{Cl} (gefüllte Quadrate) aus S_{FR} und P_{Cl} und d_f (leere Quadrate) aus S_{FR}

e) K_{Cl} (gefüllte Quadrate) und α (leere Quadrate) aus P_{Cl} ; die farbigen Linien geben die Unterteilung in verschiedene Teilbereiche an.

zurückzuführen. Eine weitere Gemeinsamkeit mit den anderen Konzentrationen zeigt sich in der Entwicklung des Exponenten der Vorwärtsstreuung α . Zu Beginn des dritten Teilbereichs ist $\alpha = 4,3$, d. h. die Cluster weisen einen Dichtegradienten an ihrer Oberfläche auf. Bis zum Ende der Kinetikmessung hin fällt α auf 3,5 ab, was auf eine raue Oberfläche der Cluster hinweist. Im Zeitbereich $200 \text{ s} < t < 700 \text{ s}$ findet man jedoch ein sehr schwach ausgeprägtes Plateau in α . Nach der beginnenden Koagulation tritt also eine zusätzliche Änderung der Oberflächen der Cluster auf, welche zusätzlich mit einer scheinbaren Verringerung von r_{Cl} einhergeht.

5.9 Einfluss der Konzentration und Temperatur auf Relaxation des Mizellradius

In allen bis jetzt besprochenen Messreihen ergab sich, dass die Mizellschalen an der PT umgehend kollabieren, wobei die Kinetik dieses Kollapses im SANS-Experiment nicht aufgelöst werden kann. Anschließend zeigt sich ein Relaxationsprozess, bei dem der Radius der Mizellschale leicht zunimmt. Diese Relaxation spiegelt sich auch in der Wechselwirkung zwischen den Mizellen wider, da auch für den Hartkugelradius ein Anstieg zu leicht höheren Werten beobachtet wird. Es stellt sich nun die Frage, ob dieser Prozess auf die Kinetik der Bildung der Cluster und ihr Wachstum oder auf die Temperatur, welche nach der Injektion ansteigt, zurückzuführen ist. Um diesen Sachverhalt zu klären, müssen die Mizellradien in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt werden. Dazu wurden die Temperaturprofile durch eine Funktion der folgenden Form gefittet:

$$T(t) = T_0 + k_1 [1 - \exp(-t/\tau_1)] + k_2 [1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (5.6)$$

Tabelle 5.2 zeigt die aus dieser Funktion erhaltenen Parameter für die verschiedenen Sprungtiefen, woraus anschließend die Werte für r_s als Funktion von T errechnet wurden. In Abbildung 5.20 sind r_s für alle Sprungtiefen und Konzentrationen dargestellt.

Sprung	T_0 (°C)	k_1 (°C)	τ_1 (s ⁻¹)	k_2 (°C)	τ_2 (s ⁻¹)
30 - 35 °C	29,881	3,477	48,985	1,187	1,996
20 - 45 °C	22,424	12,501	45,075	7,860	0,640
30 - 45 °C	30,775	7,860	40,505	4,202	1,149

Tab. 5.2: Parameter aus Fit an Temperaturprofile

Hier fällt zuerst auf, dass für den Sprung von 30 auf 35 °C die Entwicklung von r_S für alle Konzentrationen Unterschiede zeigt. r_S wächst in der Temperaturspanne von 31,5 auf 34,6 °C für alle Konzentrationen zwar linear an, die Steigungen für $c = 20$ mg/ml und $c = 50$ mg/ml sind mit 0,68 nm/°C bzw. 2,13 nm/°C jedoch deutlich geringer als die 3,81 für $c = 200$ mg/ml. Ferner ist r_S für die höhere Konzentration größer. Beim Temperatursprung 20 - 45 °C wird der Vergleich zusätzlich erschwert, da die Kinetikmessungen für beide Detektorabstände für $c = 200$ mg/ml nicht reproduzierbar waren (siehe Abschnitt 5.6). Die konzentrierte Lösung zeigt ein exponentielles Wachstum von r_S , wohingegen die niedrigere Konzentration einen linearen Anstieg vermuten lässt. Beim Sprung 30 - 45 °C sind auch deutliche Unterschiede zu erkennen. Zum einen ist hier r_S für $c = 200$ mg/ml durchwegs kleiner als für $c = 50$ mg/ml und zum anderen zeigt sich bei der höheren Konzentration ein verzögertes Wachstum von r_S , welches sich bei der Endtemperatur fortsetzt und damit auf einen kinetischen Effekt anstatt eines Temperatureffekts hinweist.

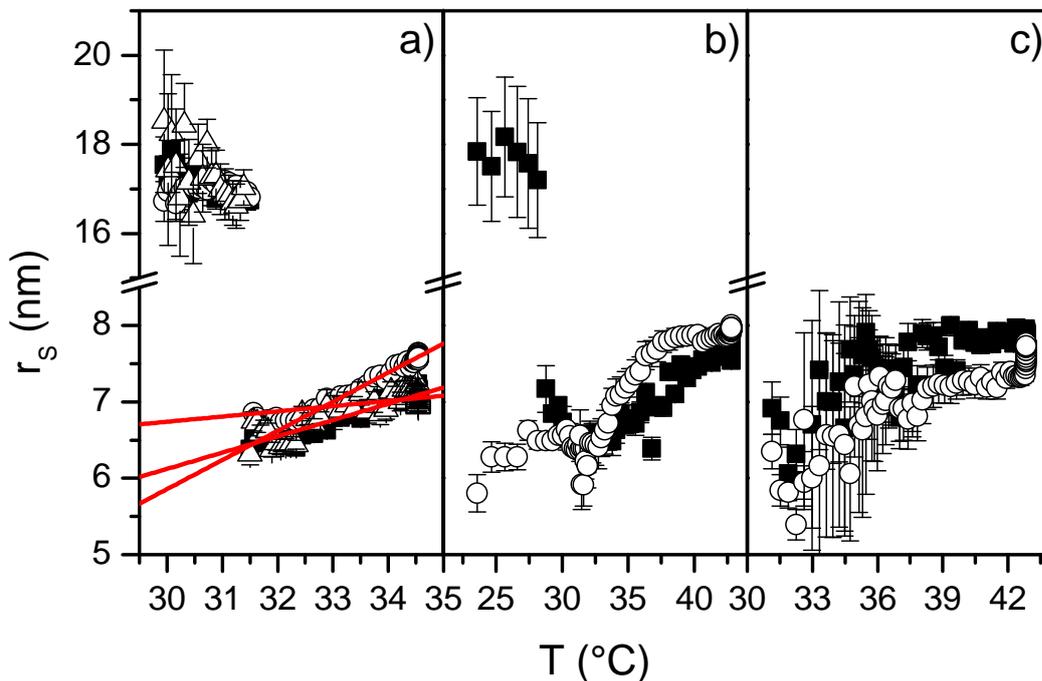


Abb. 5.20: Mizellradien als Funktion der Temperatur für Temperatursprünge von a) 30-35 °C, b) 20-45 °C, c) 30-45 °C für $c = 20$ mg/ml (leere Dreiecke), $c = 50$ mg/ml (gefüllte Quadrate) und $c = 200$ mg/ml (leere Kreise). Rote Linien sind lineare Fits und charakterisieren die Relaxation des Mizellradius.

5.10 Beschreibung des Clusterwachstums

Das anfängliche Clusterwachstum, welches gleichzeitig mit dem Kollaps der Mizellschale einsetzt, lässt sich nicht allgemein beschreiben. Für Temperatursprünge von 30 auf 35 °C findet man, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, zuerst eine Zunahme der Größen der fraktalen Aggregate, wobei deren Wachstum anschließend zugunsten einer Verdichtung stoppt. Wird die Temperatur von 20 auf 45 °C erhöht, zeigt sich eine gleichzeitige Zunahme der Aggregatsgröße und -dichte. Beim Temperatursprung von 30 auf 45 °C findet man bereits zu Beginn der Kinetikmessung fraktale Aggregate, die sich verdichten, aber sich dabei kaum vergrößern. Den ersten Schritt des fraktalen Wachstums, welcher wohl stark durch die Verbrückung der Mizellen untereinander bestimmt wird, bildet keine der bekannten Theorien zufriedenstellend ab. Nach dem anfänglichen Wachstum bzw. der Verdichtung findet in allen untersuchten Systemen eine weitere Vergrößerung der Cluster statt, bei der sich die zeitlichen Verläufe ähnlicher sind als zu Beginn der Kinetikmessungen. Sobald die Koagulation einsetzt, kommt es aber zur Gelbildung, welche die theoretische Betrachtung des Wachstums verhindert. Zur Beschreibung der Aggregation von kolloidalen Teilchen können zwei grundsätzlich unterschiedliche Modelle dienen, welche im Folgenden erläutert seien.

Zur Aggregation müssen zwei Teilchen aufeinander treffen und aneinander haften bleiben. Besitzen diese Teilchen die gleiche Ladung oder ist ihr attraktives Potential im Vergleich zu ihrer Bewegungsenergie zu gering, kommt es nicht bei jeder Teilchenkollision zur Aggregation. Da die Kinetik der Zusammenlagerung der Teilchen in diesem Fall von der Wahrscheinlichkeit der Aggregation und damit der Rate der Zusammenlagerung abhängt, bezeichnet man einen solchen Mechanismus als raten-limitierte kolloidale Aggregation (rate-limited colloidal aggregation = RLCA) [LLW⁺89, LLW⁺90]. Wird aber davon ausgegangen, dass jede Teilchenkollision zur Bildung von Aggregaten führt, sind die Wachstumsprozesse nur davon abhängig, wie neue Teilchen nachgeliefert werden können, d. h. wie schnell sie in der Lösung diffundieren. Hierbei wird von der diffusions-limitierten kolloidalen Aggregation (diffusion-limited colloidal aggregation = DLCA) gesprochen [WHLS84, BdYJB97]. Beide Mechanismen unterscheiden sich in der Zeitabhängigkeit der Zunahme des Clusterradius r_{Cl} . Im Falle von RLCA erwartet man, dass r_{Cl} exponentiell mit der Zeit t anwächst (siehe Gleichung 5.7), wohingegen r_{Cl} bei DLCA einem Potenzgesetz folgt (siehe Gleichung 5.8).

$$r_{Cl} = A_{RLCA} \cdot \exp(t/\tau) \quad (5.7)$$

A_{RLCA} ist hier die Skalierungskonstante und τ die Wachstumskonstante, wobei jene von der Haftwahrscheinlichkeit abhängt.

In den in dieser Dissertation besprochenen Systemen wird RLCA-Verhalten jedoch nicht erwartet, da die Cluster aus kollabierten Mizellen oberhalb der PT nicht durch Ladungen stabilisiert werden können und deshalb durch den stark hydrophoben Charakter bei Kollisionen stets aneinander haften bleiben. Die zeitabhängige Entwicklung der Clustergrößen kann jedoch mithilfe der DLCA beschrieben werden.

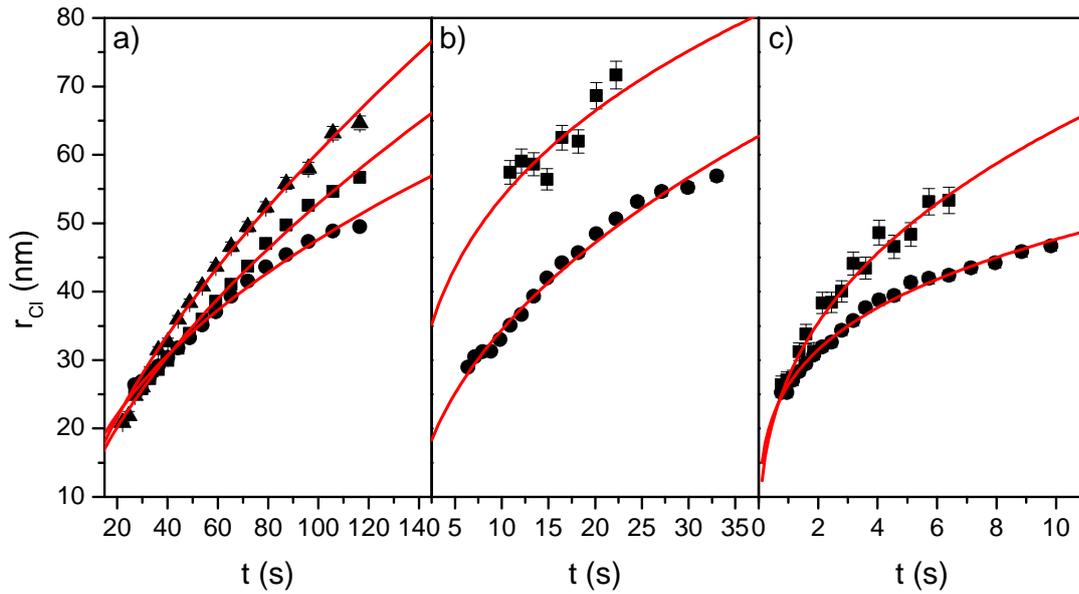


Abb. 5.21: Clustergrößen r_{Cl} als Funktion der Zeit für Temperatursprünge von a) 30-35 °C, b) 20-45 °C, c) 30-45 °C für $c = 20$ mg/ml (Dreiecke), $c = 50$ mg/ml (Quadrate) und $c = 200$ mg/ml (Kreise). Die roten Linien sind Fits von Gleichung 5.8 an die experimentellen Werte.

$$r_{\text{Cl}} = A_{\text{DLCA}} \cdot t^{\beta} \quad \text{mit} \quad A_{\text{DLCA}} = \left(\frac{4C_0 k_{\text{B}} T}{3\eta M_0} \right)^{\beta} \quad (5.8)$$

Hier ist die Skalierungskonstante A_{DLCA} , wie in der Gleichung dargestellt, abhängig von der anfänglichen Konzentration der Cluster C_0 , der Temperatur T , der Viskosität des Mediums η und der Masse der Cluster zu Beginn M_0 . C_0 ist in den hier vorliegenden Messungen aber nicht bekannt. Ferner ist T während der Messungen nicht konstant und deshalb nimmt auch η kontinuierlich ab. Da deshalb eine genaue Interpretation von A_{DLCA} nicht möglich ist, wird es im weiteren Text nicht diskutiert. Die Wachstumskonstante $\beta = 1/d_{\text{f}}$ ist umgekehrt proportional zur fraktalen Dimension d_{f} der Cluster. In der Arbeit von Weitz et al. [WHLS84] wird $\beta = 0,57$ vorhergesagt und

experimentell für Goldnanopartikel mit 0,56 bestimmt.

In Abbildung 5.21 sind die Clustergrößen als Funktion der Zeit für den zweiten Wachstumsprozess, welcher im dritten Regime (30 - 35 °C, 20 - 45 °C) bzw. im zweiten Regime (30 - 45 °C) stattfindet, gezeigt. Aus den Fits von Gleichung 5.8 an die experimentellen Daten ergeben sich die Wachstumskonstanten β aus Tabelle 5.3.

c (mg/ml)	β (30-35°C)	β (20-45°C)	β (30-45°C)
20	$0,64 \pm 0,01$		
50	$0,60 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,08$	$0,36 \pm 0,02$
200	$0,48 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$

Tab. 5.3: Wachstumskonstanten β für verschiedene Sprungtiefen und Konzentrationen c erhalten aus Fit von Gleichung 5.8 an r_{Cl} aus dem 3. (30-35 °C und 20-45 °C) bzw. 2. Regime (30-45 °C).

Aus den Daten ist deutlich ersichtlich, dass sich nur für Polymerlösungen mit $c = 20$ und 50 mg/ml beim Temperatursprung von 30 auf 35 °C mit $\beta = 0,60 \pm 0,1$ und $0,64 \pm 0,1$ den vorhergesagten Exponenten ähnliche Werte ergeben. Die erhaltenen Parameter stimmen also gut mit der Theorie und anderen bekannten Kolloidsystemen überein. Dass sie etwas höher als in der Theorie liegen, lässt sich auf die Temperatur während der Kinetik zurückführen. Während in der Theorie eine gleichbleibende Temperatur angenommen wird, steigt sie in den hier gezeigten Kinetikmessungen noch an. Für $c = 200$ mg/ml erhält man niedrigere Werte für β und auch für größere Sprungtiefen von 20 bis 45 °C und 30 bis 45 °C folgt das Clusterwachstum nicht der theoretischen Vorhersage. Für die höchste Konzentration kann die Abweichung von der Theorie folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund der hohen Konzentration ist die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Mizellen verbrückt sind höher als bei niedrigeren Konzentrationen. Der hohe Grad an Verbrückungen führt zur Einschränkung der Diffusion von einzelnen Mizellen und somit ist der klassische DLCA-Mechanismus nicht mehr anwendbar. An dieser Stelle sollte zudem angemerkt werden, dass die Messungen an kolloidalen Systemen in den oben genannten Arbeiten bei Konzentrationen im milli- bis hin zum mikromolaren Bereich durchgeführt wurden und keine Daten oder Prognosen für stark konzentrierte Lösungen diskutiert wurden. Für die größeren Sprungtiefen kann die Abweichung von der Theorie nicht mit dem zunehmenden Anteil von Verknüpfungen begründet werden. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die DLCA-Theorie hier wegen der starken Temperaturanstiege nicht angewendet werden kann.

5.11 Entwicklung des Volumenanteils

Da nun deutliche Unterschiede im Clusterwachstum für verschiedene Konzentrationen herausgearbeitet wurden, soll die Anordnung der Mizellen in den Clustern näher beleuchtet werden. Es ist zu erwarten, dass die intermizellare Ordnung stark von der Kinetik des Clusterwachstums abhängt.

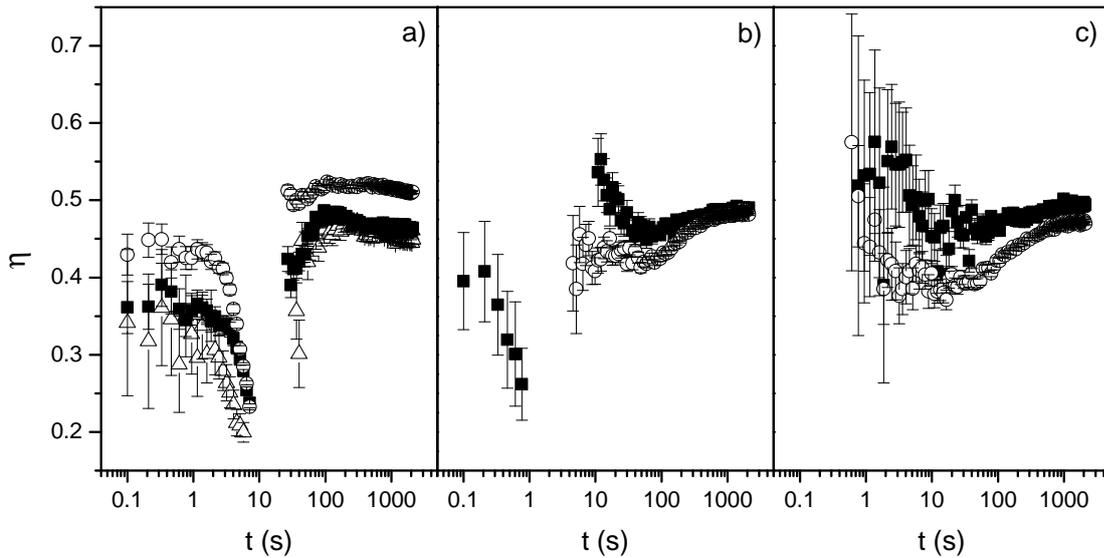


Abb. 5.22: Volumenanteile η aus Hartkugel-Strukturfaktor (Gleichung 2.27) als Funktion der Zeit nach der Injektion t für Temperatursprünge von a) 30-35 °C, b) 20-45 °C, c) 30-45 °C für $c = 20$ mg/ml (Dreiecke), $c = 50$ mg/ml (Quadrate) und $c = 200$ mg/ml (Kreise).

Betrachtet man den Volumenanteil η , der die Packungsdichte der Mizellen unter- und oberhalb der PT beschreibt, so findet man sehr ähnliches Verhalten für Systeme unterschiedlicher Konzentrationen bei denselben Sprungtiefen. Abbildung 5.22 zeigt die Zeitabhängigkeit von η für alle Sprungtiefen. Dort ist klar erkennbar, dass η mit steigender Polymerkonzentration zunimmt. Ferner ist η unterhalb der PT im gequollenen Zustand immer kleiner als im kollabierten, da dort die Mizellen in Clustern immer dichter gepackt sind als in der Lösung. η fällt zudem kurz vor Erreichen des Phasenübergangs stark ab und ist im Bereich der Kinetik, in dem das Fraktalmodell (Gleichung 2.30) angewendet wird, nicht bestimmbar. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Entwicklung von η oberhalb der PT stark von der Zieltemperatur abhängt. Für den Sprung von 30 auf 35 °C steigt η zuerst nach der PT an und fällt anschließend leicht ab. Für $c = 20$ und 50 mg/ml erhält man praktische dieselben Packungsdichten, wobei für $c = 200$ mg/ml deutlich höhere Werte erhalten werden. Der anfängliche An-

stieg von η direkt nach Überschreiten der PT tritt bei den Sprüngen von 20 auf 45 °C und von 30 auf 45°C nicht auf. Nur der leichte Rückgang ist dort wieder sichtbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den hohen Zieltemperaturen die Verdichtung der fraktalen Aggregate noch nicht abgeschlossen ist. Die Starttemperatur hat also kaum Einfluss auf die Strukturen, die am Ende der Kinetik gebildet werden. Diese starke Abhängigkeit der Kinetik von der Ziel- aber nicht von der Starttemperatur wurde auch in PNIPAM-Mikrogelen [MT88] beobachtet und steht im Einklang mit den Befunden in dieser Dissertation.

5.12 Dichtegradient und Oberflächenrauigkeit

Wie die Packungsdichte, wird auch die Oberflächenstruktur der Cluster durch die unterschiedliche Kinetik ihres Wachstums beeinflusst. Im Folgenden wird die Oberflächenbeschaffenheit als Funktion der Sprungtiefe sowie der Konzentration näher diskutiert.

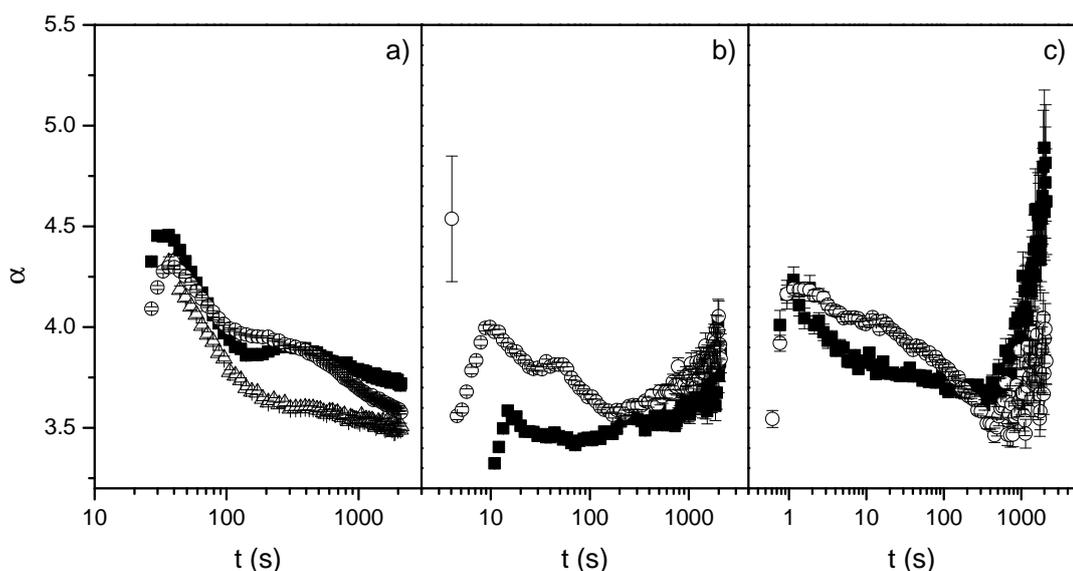


Abb. 5.23: Exponenten der Vorwärtstreuung (Gleichung 2.17) α als Funktion der Zeit für Temperatursprünge von a) 30-35 °C, b) 20-45 °C, c) 30-45 °C für $c = 20$ mg/ml (Dreiecke), $c = 50$ mg/ml (Quadrate) und $c = 200$ mg/ml (Kreise).

Abbildung 5.23 zeigt die Exponenten der Vorwärtstreuungen, aus denen die Oberflächeninformationen gewonnen werden können. Wird die Temperatur von 30 auf 35 °C erhöht, werden zu Beginn Cluster beobachtet, die einen Konzentrationsgradienten an ihrer Oberfläche ($\alpha > 4$) aufweisen. Dieser wird durch die unterschiedliche Hydratisie-

rung der Mizellen nahe der Oberfläche und weiter im Inneren der Cluster hervorgerufen. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Längenskala auf der der Gradient beobachtet wird, nicht bestimmt werden kann, weil das exakte Dichteprofil unbekannt ist und K_{Cl} aufgrund der Kugelnäherung ungleich der Porodkonstante ist [KMS80]. Im Laufe der Messung nimmt α ab, was das Verschwinden des Gradienten bzw. eine Kompensation des Gradienten durch verstärkte Oberflächenrauigkeit andeutet. Für alle drei Konzentrationen beobachtet man zwischenzeitlich eine Schulter bzw. einen Peak, was auf eine zusätzliche Oberflächenumwandlung hinweist. Für die Sprünge von 20 auf 45 °C nimmt zuerst die Rauigkeit ab, d. h. α steigt an und anschließend folgt einem schwachen Abfall von α eine finaler Anstieg. Am Ende der Messungen herrschen dann Cluster vor, die eine glatte Oberfläche aufweisen bzw. deren Oberflächenrauigkeit durch einen Konzentrationsgradienten kompensiert wurde. Für die Temperatursprünge von 30 auf 45 °C zeigt sich tendenziell dieselbe Entwicklung von α , jedoch bildet sich zum Ende der Kinetikmessung hin ein starker Konzentrationsgradient an der Oberfläche aus ($\alpha \approx 5,0$ für $c = 50$ mg/ml). Wie bei η ist der Verlauf von α zum Endzustand hin stark von der Zieltemperatur abhängig. Der Konzentrationsgradient am Ende der Kinetik kann durch Verglasung des PNIPAM bei höheren Temperaturen erklärt werden. Dabei bildet das PNIPAM im Kern der Cluster eine für Wasser undurchdringliche Schicht, die den Ausgleich des Wassergehalts der inneren mit dem der äußeren Regionen der Cluster verhindert und damit zu unterschiedlicher Hydratisierung der Mizellen in Abhängigkeit von der Entfernung zum Clustermittelpunkt führt. Die Verglasung von PNIPAM bei höheren Temperaturen wurde auch in anderen Arbeiten von Kujawa et al. [KATW06, KTW06] nachgewiesen.

5.13 Zusammenfassung der Kinetik der strukturellen Änderungen in thermoresponsiven Triblockcopolymerlösungen

In diesem Kapitel wurde die Untersuchung der strukturellen Übergänge in thermoresponsiven Triblockcopolymerlösungen mit SANS-Messungen durchgeführt. Die hohe Zeitauflösung war in diesem Experiment nur möglich, da durch die partielle Deuterierung und D₂O als Lösungsmittel ein hoher Kontrast zwischen den Kompartimenten des Systems verwirklicht werden konnte und damit die Streuintensität am Hochfluss-Kleinwinkelstreuinstrument D22 ausreichen hoch war.

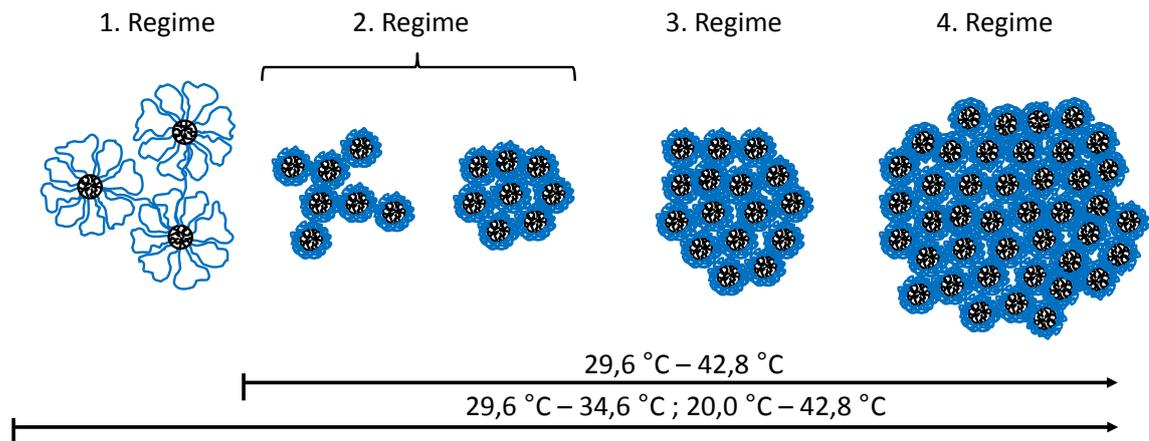


Abb. 5.24: Schema des Mizellkollapses und der Clusterbildung.

Allen bis hierher besprochenen Polymerlösungen in verschiedenen Konzentration und den unterschiedlichen Sprungtiefen ist gemein, dass die Mizellschalen kollabieren und sich die Mizellen anschließend zu Clustern zusammenlagern. In den Sprüngen von 30 auf 35 °C und 20 auf 45 °C befindet sich die Lösung für einen bestimmten Zeitraum unterhalb der PT des Systems, sodass Mizellen mit gequollenen Schalen beobachtet werden. In Abbildung 5.24 ist dieser Zustand mit 1. Regime bezeichnet. Mit ansteigender Temperatur nimmt in allen Messreihen der Mizellradius aufgrund der Schrumpfung der Schale ab. Der Kollaps der Mizellschalen selbst kann jedoch nicht aufgelöst werden, da die Schaltzeiten der Schalenbereiche wegen ihrer Längenskalen im Nanometerbereich kleiner als die Zeitintervalle zwischen den Messpunkten sind. Wird die PT überschritten, beobachtet man in allen Fällen die Bildung fraktaler Aggregate aus kollabierten Mizellen (2. Regime). Wird der Temperatursprung von 30 auf 45 °C durchgeführt, zeigen sich jedoch bereits zu Beginn der Messung kollabierte Mizellen und fraktale Aggregate. Das Wachstum und die Verdichtung dieser Aggregate kann nicht mithilfe einer generellen Theorie beschrieben werden, da sich das System durch die intermizellaren Verbrückungen stark von klassischen kolloidalen Systemen unterscheidet.

Ist die Verdichtung abgeschlossen, beobachtet man weiteres Wachstum zu größeren Clustern (3. Regime), wobei anschließend deren Koagulation einsetzt und es zur Gelbildung kommt (4. Regime). Der zweite Wachstumsschritt der Cluster kann für niedrige Sprungtiefen und Konzentrationen von $c = 20\text{ mg/ml}$ und 50 mg/ml durch die DLCA-Theorie quantitativ gut beschrieben werden. Die Anwendung dieser Theorie ist jedoch nicht möglich, wenn stark konzentrierte mizellare Lösungen oder die Kine-

tik für hohe Sprungtiefen untersucht werden soll. Im ersten Fall verhindert der hohe Grad von intermizellaren Verbrückungen die freie Diffusion der Mizellen, im zweiten Fall lässt die stetige Temperaturerhöhung in den Polymerlösungen die Anwendung der DLCA-Theorie, welche nur für Systeme bei konstanten Temperaturen gültig ist, nicht zu.

Bei näherer Betrachtung der Packungsdichten der Mizellen in den Clustern, zeigt sich eine starke Abhängigkeit der finalen Strukturen von der Zieltemperatur. Ferner zeigt sich ein ähnlicher Trend für die Oberflächenbeschaffenheit, welche durch die Verglasung der PNIPAM-Ketten in den Clustern bei hohen Temperaturen erklärt werden kann. Weitere Untersuchungen mit komplementären Methoden wären hier äußerst hilfreich, um den Dichtegradienten, der zum Ende der Kinetik hin nur bei Sprüngen auf 45 °C auftritt, näher zu bestimmen.

6 Segmentdynamik in PNIPAM-basierten Di- und Triblockcopolymeren

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass in mizellaren Lösungen aus thermoresponsiven Di- und Triblockcopolymeren ein Schrumpfen der Mizellschale und die Bildung großer Aggregate aus kollabierten Mizellen beobachtet wird. Diese Änderung der Struktur wird allein durch den Phasenübergang des PNIPAM-Blocks hervorgerufen. Es ist also zu erwarten, dass die Dynamik der PNIPAM-Segmente ebenfalls davon abhängt, in welcher Konformation und in welcher Umgebung sie sich befinden. Um die Segmentdynamik zu untersuchen, benötigt man eine Methode, die nicht nur die Mizelldiffusion, sondern auch selektiv die Dynamik in der Mizellschale aufklären kann. Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie (NSE) ist hier die Methode der Wahl, da mit ihr die Segmente, die die Größe einiger Nanometer besitzen, auf ihre Dynamik im Nanosekundenbereich hin untersucht werden können. Da das Prinzip der NSE-Spektroskopie schon in Kapitel 3.3 erläutert wurde, soll in diesem Kapitel nun auf die Herstellung der Di- und Triblockcopolymerproben sowie auf die Durchführung des NSE-Experiments eingegangen werden. Ferner sollen die daraus erhaltenen Ergebnisse diskutiert und die Gründe für die Unterschiede der Dynamik in stern- und blumen-ähnlichen Mizellararchitekturen herausgearbeitet werden.

6.1 Experiment

Für die NSE-Messungen wurden Lösungen von $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-}NIPAM_{390}\text{-}b\text{-}S_{11}\text{-}d_8)$ und $P(S_{48}\text{-}b\text{-}NIPAM_{161})$ in D_2O (99,95 %, Deutero GmbH) hergestellt. Die Triblockcopolymerlösung wurde in den Konzentrationen $c = 50, 200$ und 300 mg/ml 1 Woche vor dem Experiment präpariert und anschließend in Hellma-Quarzglasküvetten gefüllt. Im Querschnitt waren die Küvetten 30×30 mm groß. Für $c = 50$ mg/ml wurde mit ei-

ner 4 mm dicken Küvette gearbeitet, wogegen für $c = 200$ und 300 mg/ml eine 2 mm dicke verwendet wurde. Die Diblockcopolymerlösungen wurden in den Konzentrationen $c = 200$ und 300 mg/ml hergestellt. Dazu wurden 200 beziehungsweise 300 mg des Polymers zuerst in möglichst wenigen Tropfen Aceton (99,9 %, Carl Roth GmbH) gelöst, da die Löslichkeit in Wasser aufgrund des vergleichsweise langen, hydrophoben PS-Blocks im Verhältnis zum hydrophilen PNIPAM-Block erschwert war. Im Abzug wurde danach das Aceton bei Raumtemperatur abgedampft, sodass anstatt des vormals voluminösen Polymerpulvers ein dichter Polymerbodensatz zurückblieb. Anzumerken ist hier, dass das Polymer zurückgewogen wurde, um einen möglichst acetonfreien Rückstand zu gewährleisten, da sonst beim Lösungsvorgang in D_2O die Ausfällung des Polymers durch den Cononsolvency-Effekt zu erwarten wäre. Vier Tage vor dem Experiment wurde dann das Polymer in D_2O gelöst.

Die NSE-Messungen wurden am Instrument J-NSE [MSR97, HMB⁺08, HMS⁺08] des Jülich Center for Neutron Science am FRM II durchgeführt. Intermediäre Streufunktionen wurden für Fourierzeiten zwischen 0.1 ns bis 60 ns bestimmt. Die Messzeit einer Kurve mit Fourierzeiten bis 60 ns betrug ungefähr 11 Stunden. Als elastischer Streuer wurden Grafoil oder Graphitpulver als Referenzsubstanzen vermessen. Als Detektor wurde ein sogenannter “multiwire area detector“ benutzt, der auf durchschnittliche q -Werte von 0,8, 1,1, 1,5 und 1,8 nm^{-1} justiert wurde. Da diese q -Werte vergleichsweise hoch sind (siehe Abbildung 4.3), wurde hauptsächlich die lokale Dynamik in der PNIPAM-Schale beobachtet. Ferner ist der Beitrag der voll deuterierten PS-Ketten im Kern zur Dynamik sehr gering, da sie im Lösungsmittel D_2O aufgrund des geringen Kontrastes nur schwach sichtbar sind. Für Temperaturen über 24,6 °C wurde nur bei $q = 1,5$ nm^{-1} gemessen. Um die Probenumgebung bei konstanter Temperatur mit einer Präzision von $\pm 0,1$ K zu halten, wurde ein Thermostat mit einem zirkulierenden Wasserbad verwendet.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Dynamik in blumen-förmigen Mizellen

Zuerst soll an dieser Stelle gezeigt werden, welche Art von Dynamik in den untersuchten Triblockcopolymerlösungen zu erwarten ist. In Mizellen aus Blockcopolymeren erwartet man entweder die Zimm-Dynamik von Einzelketten [KMW⁺05] oder die sogenannte Breathing-Mode [MYN⁺00, CHHY03, FMR⁺93], welche aus der kollekti-

ven Bewegung der Polymerketten im Lösungsmittel resultiert. Erstere wird in weniger dicht gepackten Schalen von Mizellen mit langen Polymerketten, zweitere in dicht gepackten Schalen bestehend aus kurzen Polymerketten erwartet. Die Pfropfungsdichte $\rho_{\text{Copolymer}}$ (Gleichung 6.2) kann über die Anzahl der Blöcke $N_{\text{Copolymer}}$ (Gleichung 6.1) im Mizellkern, dessen Radius r_K aus SANS-Messungen zugänglich ist, berechnet werden. Dazu nimmt man an, dass sich im Kern ausschließlich hydrophobe PS-Ketten, die das Volumen V_{PS} belegen, befinden.

$$N_{\text{Copolymer}} = \frac{4\pi r_K^3}{3V_{\text{PS}}} \quad (6.1)$$

Die Pfropfungsdichte $\rho_{\text{Copolymer}}$ ergibt sich dann wie folgt:

$$\rho_{\text{Copolymer}} = \frac{N_{\text{Copolymer}}}{4\pi r_K^2} \quad (6.2)$$

In Tabelle 6.1 sind Pfropfungsdichten für die mizellaren System dieser Arbeit und aus anderen Literaturquellen angegeben.

Polymer	ρ / nm^{-2}	Art der Segmentmode
P(S ₁₁ -d ₈ - <i>b</i> -NIPAM ₃₉₀ - <i>b</i> -S ₁₁ -d ₈)	0,607	Breathing-Mode
P(S ₄₈ - <i>b</i> -NIPAM ₁₆₁)	0,198	Breathing-Mode
P(S ₉₄ -d ₈ - <i>b</i> -Butadien ₄₂₆)	0,137	Zimm-Dynamik
P(S ₉₆ -d ₈ - <i>b</i> -Isopren ₁₁₀)	0,169	Breathing-Mode

Tab. 6.1: Pfropfungsdichten für verschiedene mizellare Systeme und beobachtete Moden der Segmentdynamik; Ergebnisse für Diblockcopolymer bestehend aus Polystyrol und Polybutadien beziehungsweise Polyisopren sind aus [KMW⁺05, FMR⁺93] entnommen.

Um Zimm-Dynamik und die Breathing-Mode im Experiment voneinander zu unterscheiden, werden Messungen bei mehreren q -Werten durchgeführt. Anschließend wird die q -Abhängigkeit der Relaxationsrate Γ_{int} der internen Dynamik untersucht. Ist $\Gamma_{\text{int}} \propto q^3$, so handelt es sich um Zimm-Dynamik. Die Breathing-Mode wird beobachtet, wenn $\Gamma_{\text{int}} \propto q^2$ ist, d. h. wenn diffusives Verhalten auftritt. In diesem Fall wird die Dynamik also durch die Diffusion des Lösungsmittels im dicht gepackten Polymernetzwerk in der Schale, welche durch die Fluktuationen im osmotischen Druck hervorgerufen wird, bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt, dass für die hier untersuchten Triblockcopolymer $\Gamma_{\text{int}} \propto q^2$ gilt.

Im Folgenden soll nun näher auf die Beiträge, die die intermediären Streufunktionen $S(q, t)/S(q, 0)$ enthalten, eingegangen werden. Für mizellare Systeme wurde in anderen Arbeiten festgestellt, dass zusätzlich zur internen Dynamik die Mizelldiffu-

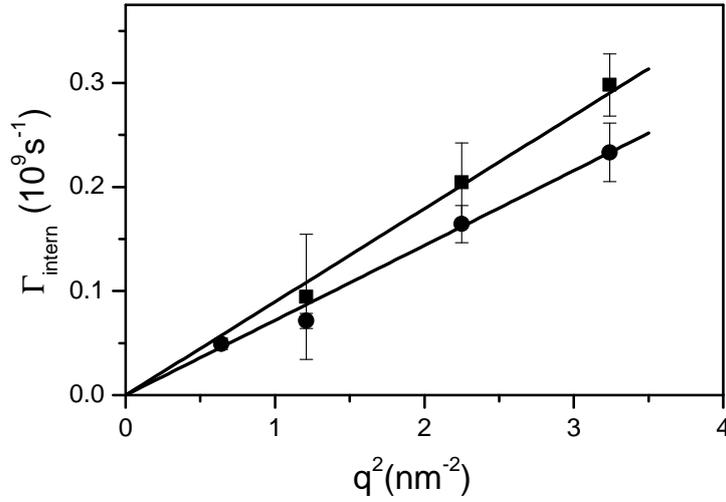


Abb. 6.1: Abfallraten der Segmentdynamik, Γ_{int} , als Funktion von q^2 für $c = 50$ mg/ml (Quadrate) und $c = 200$ mg/ml (Kreise) mit den zugehörigen Fits nach Gleichung 6.3 (Linien).

sion einen Beitrag zur intermediären Streufunktion bei hohen Fourier Zeiten t liefert [FMR⁺93, MYN⁺00, CHHY03, RMAC05]. Daher werden die experimentellen Werte durch eine Kombination von zwei Exponentialfunktionen angepasst. Dabei kann entweder angenommen werden, dass Segmentdynamik und Mizelldiffusion vollständig unabhängig voneinander (Gleichung 6.3) oder dass beide Beiträge aneinander gekoppelt sind (Gleichung 6.4).

$$\frac{S(q, t)}{S(q, 0)} = k \left[A_{\text{int}} e^{-\Gamma_{\text{int}} t} + (1 - A_{\text{miz}}) e^{-\Gamma_{\text{miz}} t} \right] \quad (6.3)$$

$$\frac{S(q, t)}{S(q, 0)} = k \left[(1 - A_{\text{int}}) + A_{\text{int}} e^{-\Gamma_{\text{int}} t} \right] e^{-\Gamma_{\text{miz}} t} \quad (6.4)$$

In den Gleichungen werden die Amplituden der Segmentdynamik und der Mizelldiffusion mit A_{int} beziehungsweise A_{miz} bezeichnet. Aus den Abfallskonstanten Γ_{int} und Γ_{miz} kann über die Gleichung $\Gamma_i = D_i q^2$ der scheinbare Diffusionskoeffizient D_i berechnet werden. Der Parameter k ist nötig, da nicht alle experimentellen Kurven bei kleinen t gegen 1 gehen.

Um die Diffusionskoeffizienten für die Mizellen zu bestimmen, wurden DLS-Messungen (siehe Abschnitt 3.2) bei exakt denselben Temperaturen wie in den NSE-Experimenten durchgeführt. Es konnte nur die Konzentration 50 mg/ml vermessen werden, da die Lösungen mit 200 und 300 mg/ml zu viskos waren um gefiltert zu werden.

Beispielsweise wurde für $c = 50$ mg/ml bei $24,4$ °C $D_{\text{miz}} = 9,4 \cdot 10^{-10}$ m²/s bestimmt. Aus der Stokes-Einstein-Formel (siehe Gleichung 3.9) ergibt sich 21 nm als hydrodynamischer Radius. Dieser Wert stimmt gut mit den 17 nm überein, die aus den SANS-Daten (siehe Abschnitt 4.2) erhalten wurden. Der hydrodynamische Radius ist wie erwartet größer als der geometrische, da die Mizellen eine Hydratationshülle aus Wassermolekülen besitzen. Die mit DLS bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden benutzt, um den Anteil der Mizelldiffusion in den Gleichungen 6.3 und 6.4 festzulegen, um damit die Anzahl der freien Fit-Parameter zu minimieren.

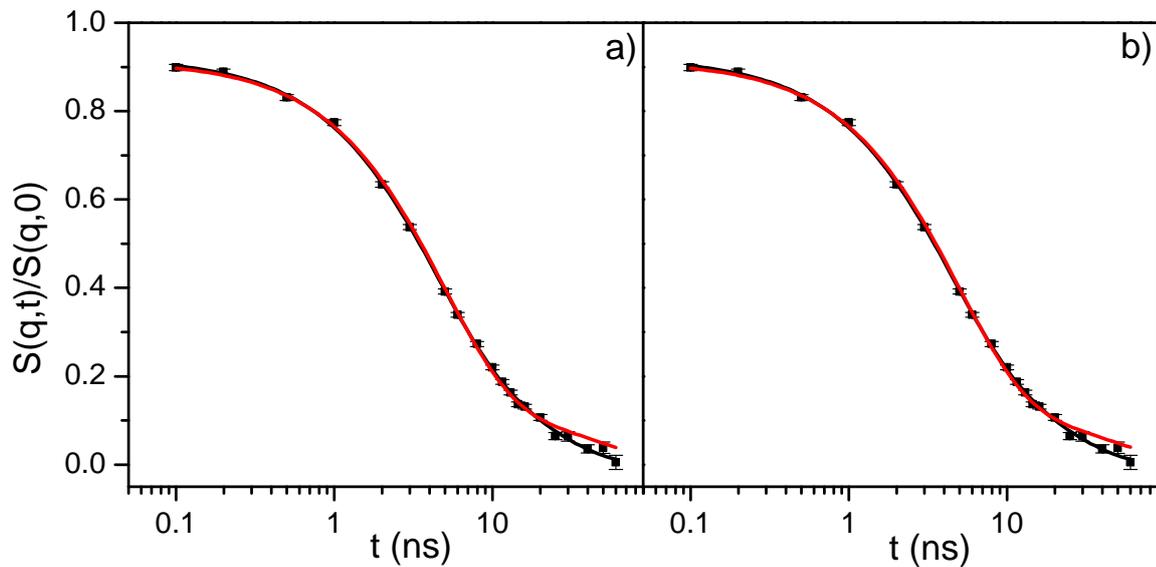


Abb. 6.2: Fits aus Gleichung 6.3 a) und 6.4 b) an die intermediären Streufunktionen für $c = 50$ mg/ml bei $T = 24.4$ °C. D_{miz} war entweder freier Fitparameter (schwarze Linien) oder wurde mit DLS bestimmt (rote Linien).

In Abbildung 6.2 sind Abweichungen der so erhaltenen Fits von den gemessenen intermediären Streufunktionen erkennbar. Sowohl mit Gleichung 6.3 als auch mit Gleichung 6.4 liegen die Fitkurven im Bereich von 20 bis 60 ns über den experimentellen Werten für $S(q, t)/S(q, 0)$. Da, wie bereits oben erwähnt, D_{miz} in der DLS für höhere Konzentrationen nicht bestimmt werden konnte, wurden die Messdaten aller Konzentrationen mit D_{miz} als freier Parameter gefittet. Die dadurch erhaltenen Kurven stimmen gut mit den experimentellen intermediären Strukturparametern überein. Zudem wird der Bereich bei höheren Fourierzeiten gut abgebildet. Dies führt jedoch zu vergleichsweise hohen Werten für D_{miz} , die für $c = 50$ mg/ml um den Faktor 2 höher sind als sie in der DLS bestimmt worden sind. Man erhält deshalb ein kleineres R_h . Dieser Sachverhalt könnte auf die unterschiedlichen Gewichtungsmethoden von DLS

und NSE zurückzuführen sein: Während in der Lichtstreuung das Gewichtsmittel beobachtet wird, erhält man in der NSE das Zahlenmittel über die Verteilungsfunktion der verschiedenen Mizellgrößen. Ferner betrachten beide Messmethoden stark unterschiedliche q -Bereiche, was auch die Abweichungen bei den mizellaren Radien erklären könnte.

Der Abfall, hervorgerufen durch die schnelle interne Dynamik, wird jedoch mit beiden Funktionen sehr gut wiedergegeben. Da die Amplitude A_{int} größer als A_{miz} ist, wird auch der Wert für den scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{int} kaum davon beeinflusst, ob D_{miz} frei gelassen wird oder fest ist. Im Folgenden werden bei allen Kurven und den daraus erhaltenen Daten sowohl Γ_{int} als auch Γ_{miz} als freie Parameter verwendet. Ferner werden alle Ergebnisse mit Hilfe von Gleichung 6.3 für den entkoppelten Fall bestimmt, da hier die Werte für die Diffusionskoeffizienten nicht so stark streuen. Oberhalb der PT bilden sich, wie bereits in den SANS-Experimenten festgestellt wurde, Cluster aus kollabierten Mizellen, in denen sie nicht frei diffundieren können. Die Diffusion der Cluster ist so langsam, dass sie nicht im NSE-Zeitfenster detektiert werden kann, weshalb oberhalb der PT nur der Term der internen Dynamik berücksichtigt werden muss und $D_{\text{miz}} = 0$ gesetzt wird.

In Abbildung 6.3 sind die intermediären Strukturaktoren des Triblockcopolymers gezeigt. Aus ihnen wurden die Diffusionskoeffizienten (Abb. 6.4) für die interne Segmentdynamik und die Mizelldiffusion berechnet.

Unterhalb der PT ist D_{int} im Rahmen der Messgenauigkeit nicht temperaturabhängig. Der Durchschnittswert von D_{int} nimmt jedoch mit steigender Polymerkonzentration ab. Da sich die Mizellschalen bei höheren Konzentrationen in größerem Maße überlappen, wird die Beweglichkeit der PNIPAM-Ketten behindert, was zur langsameren internen Dynamik führt. Die Größenordnung der in dieser Dissertation erhaltenen Werte für die Segmentdynamik stimmen mit denen in der Literatur [MYN⁺00, CHHY03] überein. Oberhalb der PT sind die Werte für D_{int} unerwarteterweise höher als unterhalb. Da die PNIPAM-Ketten eine Schmelze um den hydrophoben PS-Kern bilden, sollte die Segmentdynamik eigentlich verlangsamt werden. In unseren Artikeln [AKJ⁺10, AMKBB⁺11] haben wir dieses unvorhergesehene Verhalten folgendermaßen erklärt: Da die Dichte des PNIPAM in der Schale von innen nach außen hin abfällt, erwartet man verschiedene D_{int} in Abhängigkeit von der Entfernung von der Kernoberfläche. Im NSE-Experiment wird über all diese D_{int} der PNIPAM-Segmente gemittelt. Unterhalb der PT zeigen viele Ketten eine Dynamik, welche im Zeitfenster des NSE-Experiments detektiert werden kann. Wird die Temperatur jedoch erhöht,

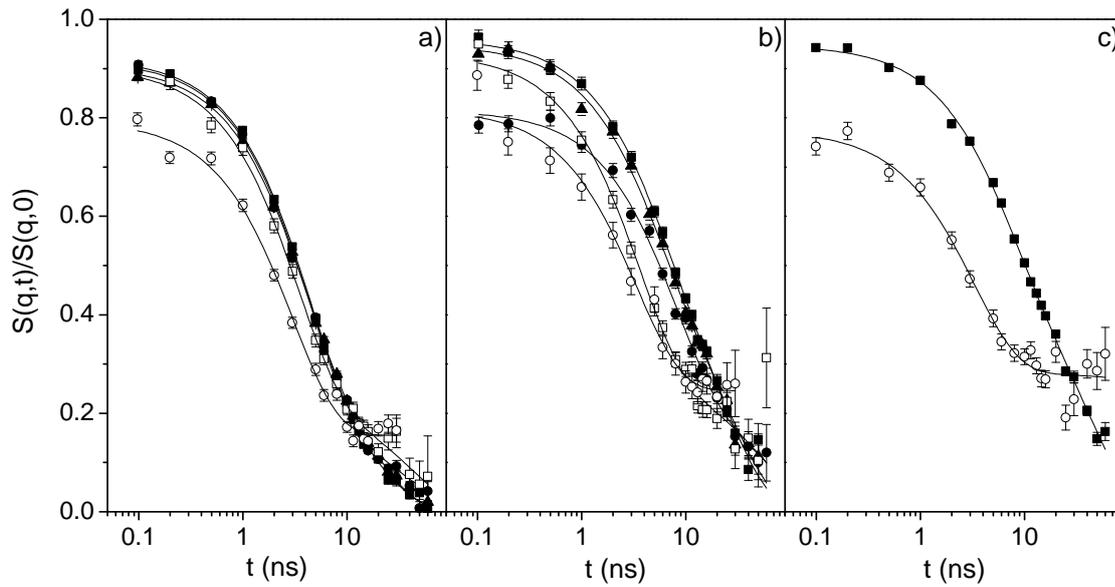


Abb. 6.3: $S(q,t)/S(q,0)$ aus NSE für P(S₁₁-d₈-b-NIPAM₃₉₀-b-S₁₁-d₈) in D₂O für a) $c = 50$, b) 200 und c) 300 mg/ml. Die Temperaturen betragen 24,4 °C (gefüllte Quadrate), 30,5 °C (gefüllte Kreise), 31,0 °C (gefüllte Dreiecke nach oben), 32,2 °C (leere Quadrate) und 33,9 °C (leere Kreise). Die Linien sind Fits aus Gleichung 6.3. Γ_{Miz} war freier Fitparameter.

kann die Dynamik der PNIPAM-Ketten, welche nun eine ziemlich starre Schmelze um den Kern gebildet haben, nicht mehr beobachtet werden. Da aber die Schale auch im kollabierten Zustand noch viel Wasser enthält (20-60 % oder sogar mehr) [Pel10] und PNIPAM damit Wasser ausgesetzt ist, wird es noch Ketten geben, die in die wässrige Phase hinausragen. Diese sehr beweglichen Ketten zeigen nun schnellere Dynamik, weil sie durch weniger benachbarte Ketten in ihrer Bewegung behindert werden. Ferner können PNIPAM-Ketten, welche zwei benachbarte Mizellkerne durch Überbrückung verbinden, nicht kollabieren und werden ebenso detektiert.

Eine weitere Erklärung für den Anstieg der Segmentdynamik oberhalb der PT könnte aber auch in den Unterschieden der Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) ober- und unterhalb der PT zu suchen sein. Unterhalb der PT bildet PNIPAM mit Wasser H-Brücken aus, wohingegen oberhalb der PT PNIPAM mit sich selbst H-Brücken eingeht. Um durch die Polymerschale zu diffundieren, muss Wasser unterhalb der PT also immer wieder H-Brücken mit PNIPAM knüpfen und brechen, was den Ausgleich der Differenz im osmotischen Druck in der Schale und damit auch die Segmentdynamik verlangsamt. Oberhalb der PT jedoch kann Wasser freier durch die dicht gepackten Polymerketten diffundieren, da weniger H-Brücken gebildet werden müssen. Dies führt dann zu höheren Diffusionskoeffizienten [Win].

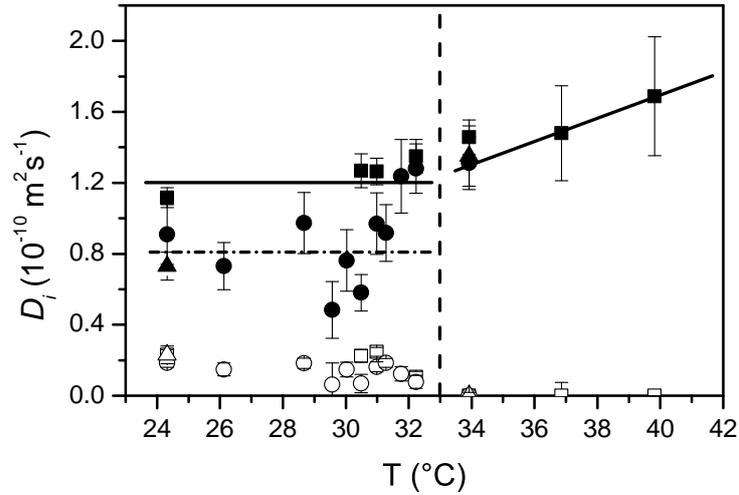


Abb. 6.4: Diffusionskoeffizienten D_{int} (gefüllte Symbole) und D_{miz} (leere Symbole) aus Gleichung 6.3 für $c = 50$ mg/ml (Quadrate), 200 mg/ml (Kreise) und 300 mg/ml (Dreiecke). Die gestrichelte vertikale Linie zeigt den Trübungspunkt aus SANS [JKBK⁺10, AKJ⁺10]. Die anderen Linien sollen den Trend der Segmentdynamik verdeutlichen.

6.2.2 Dynamik in stern-förmigen Mizellen

Wie in Tabelle 6.1 gezeigt wurde, ist die Pfropfungsdichte der thermoresponsiven Polymerketten in mizellaren Systemen aus P(S₄₈-*b*-NIPAM₁₆₁) deutlich niedriger als im Falle von P(S₁₁-d₈-*b*-NIPAM₃₉₀-*b*-S₁₁-d₈), aber sie befindet sich immer noch oberhalb der Grenze, bei der man die Breathing-Mode erwartet. Zum Nachweis der kollektiven Dynamik der Polymerketten in der Schale wurden q -abhängige Messungen der Relaxationsrate durchgeführt, aus denen hervorgeht, dass Γ_{int} proportional zu q^2 ist (Abbildung 6.5). Betrachtet man die q -Abhängigkeit von Γ_{miz} , so stellt man fest, dass der Fit an die Abfallkonstanten keine Ursprungsgerade darstellt, d. h. $\Gamma_{\text{miz}} \neq D_{\text{miz}} \cdot q^2$. Es handelt sich also nicht um einen rein diffusiven Prozess.

Im Gegensatz zum Triblockcopolymer fällt die langsame Dynamik oberhalb der PT nicht auf 0 ab, was auf einen weiteren sichtbaren Prozess in den Mizellen hindeutet. Da der PS-Endblock bei P(S₄₈-*b*-NIPAM₁₆₁) protoniert ist, ist der Kontrast zwischen Schale und Kern im gequollenen Zustand deutlicher höher als beim Triblockcopolymer und fördert damit die Detektion der Dynamik des glasförmigen PS. Der langsame Abfall in $S(q, t)/S(q, 0)$ kann deshalb sowohl der Mizelldiffusion als auch der Dynamik der PS-Ketten im Kern zugeschrieben werden. Somit ist also auch oberhalb der PT kein vollständiger Abfall der langsamen dynamischen Mode zu erwarten, da die PS-Ketten auch dort Dynamik zeigen.

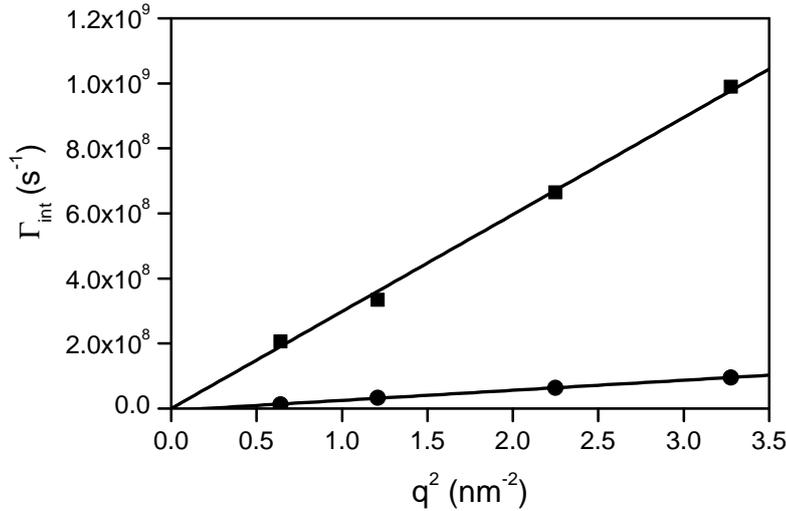


Abb. 6.5: Abfallraten der Segmentdynamik, Γ_{int} (Quadrate), und der langsamen Dynamik, Γ_{miz} (Kreise), als Funktion von q^2 . Die Berechnung folgte Gleichung 6.3. Die Linien sind die jeweiligen linearen Fits.

Analog zu $P(S_{11-d_8-b-NIPAM_{390}-b-S_{11-d_8})$ lassen sich die intermediären Strukturfaktoren $S(q, t)/S(q, 0)$ als Kombination der Beiträge der schnellen internen Ketten- und der langsamen Mizelldiffusion formulieren. Für die Analyse der NSE-Ergebnisse des Diblockcopolymers wurde deshalb Gleichung 6.3 verwendet. In Abbildung 6.6 sind $S(q, t)/S(q, 0)$ für eine Temperatur unterhalb und eine oberhalb der PT für die Konzentrationen 200 und 300 mg/ml gezeigt.

Vergleicht man beide Konzentrationen miteinander, so stellt man fest, dass der Abfall von $S(q, t)/S(q, 0)$ bei niedrigen t nur schwach von der Konzentration, aber stark von der Temperatur abhängt. Die Segmentdynamik in der Mizellschale ist also für beide Konzentrationen sehr ähnlich, wohingegen bei einer Temperaturerhöhung über die PT, erkennbar dort am steileren Abfall von $S(q, t)/S(q, 0)$, eine schnellere Dynamik der Polymerketten festgestellt wird. Dieser Sachverhalt ist gut in Abbildung 6.7, wo die Diffusionskoeffizienten D_{int} als Funktion der Temperatur gezeigt sind, zu erkennen. Der Vergleich offenbart eine um den Faktor 4 schnellere Dynamik in den stern- als in den blumenförmigen Mizellen. Dies kann durch die Polymerarchitektur des Diblocks und drei daraus resultierenden Unterschieden in den Di- und Triblockcopolymer-Systemen begründet werden. In den sternförmigen Mizellen ist nur ein PNIPAM-Block an den Kern gebunden, wohingegen bei blumenförmigen Mizellen durch das Zurückfallen der Polymerketten in den Kern zwei Blöcke fixiert sind. Ferner treten beim Triblockcopolymer verbrückte Mizellen auf, bei denen die Freiheitsgrade der überbrückenden

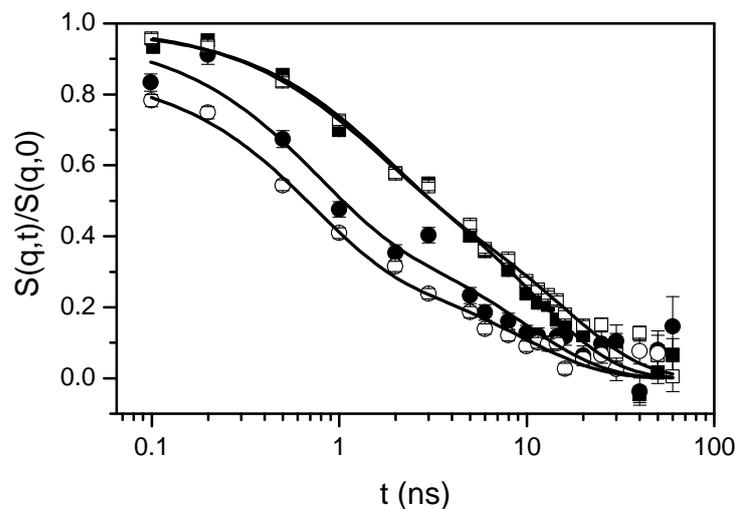


Abb. 6.6: $S(q,t)/S(q,0)$ aus NSE für $P(S_{48}\text{-}b\text{-NIPAM}_{161})$ in D_2O für $T = 23,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Quadrate) und $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ Kreise bei $c = 200 \text{ mg/ml}$ (gefüllte Symbole) und 300 mg/ml (leere Symbole). Die Linien sind die Fits aus Gleichung 6.3. Γ_{Miz} war freier Fitparameter.

Polymerketten reduziert werden. Die dominierende Ursache für die schnellere Kettendynamik in $P(S_{48}\text{-}b\text{-NIPAM}_{161})$ im Vergleich zu $P(S_{11}\text{-}d_8\text{-}b\text{-NIPAM}_{390}\text{-}b\text{-S}_{11}\text{-}d_8)$ ist die lose Packung der PNIPAM-Ketten in der Schale, welche, bedingt durch den größeren Kern, durch die deutlich niedrigere Pfropfungsdichte hervorgerufen wird. Die schnellere Kettendynamik im kollabierten als im gequollenen Zustand der Schale wurde bereits für blumen-förmige Mizellen erläutert und trifft auch hier zu.

Eine Konzentrationserhöhung in Diblockcopolymerensystemen führt wie bei Triblockcopolymerensystemen zu einer Verlangsamung der Kettendynamik. Für $c = 200 \text{ mg/ml}$ ist der D_{int} höher als für $c = 300 \text{ mg/ml}$ bei $T = 23,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Oberhalb der PT nimmt D_{int} für beide Konzentrationen auf $6,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ zu. Stern-förmige Mizellen erfahren in Clustern, unabhängig von der Konzentration, dieselben Umgebungsbedingungen, sodass die Segmentdynamik dort identisch ist. Die Zunahme der Segmentdynamik oberhalb der PT wurde bereits weiter oben im Text erläutert.

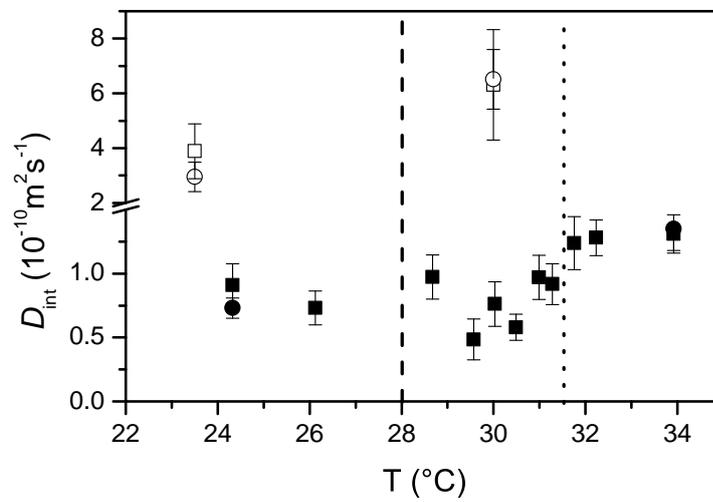


Abb. 6.7: Diffusionskoeffizienten der Segmentdynamik D_{int} für $c = 200$ mg/ml (Quadrate) und 300 mg/ml (Kreise) für P(S₁₁-d₈-b-NIPAM₃₉₀-b-S₁₁-d₈) (gefüllte Symbole) und P(S₄₈-b-NIPAM₁₆₁) (leere Symbole) in D₂O. Die Berechnung folgte Gleichung 6.3. D_{miz} war freier Fitparameter. Die gepunktete Linie bezeichnet die PT des Triblockcopolymers, die gestrichelte Linie die PT des Diblockcopolymers aus SANS [JKBK⁺10, AKJ⁺10, AMKBK⁺11].

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden wässrige Lösungen verschiedener thermoresponsiver Di- und Triblockcopolymere sowie Homopolymere untersucht. Im Falle der Blockcopolymere beobachtet man die Bildung von Mizellen, bei denen sich die kurzen hydrophoben PS-Blöcke im Mizellkern befinden und die langen thermoresponsiven PNIPAM- oder PMDEGA-Blöcke die Mizellschale aufbauen. Überschreiten solche Systeme die PT, so beobachtet man den Kollaps der Mizellschale und die Bildung von Clustern aus kollabierten Mizellen.

Temperaturaufgelöste DLS-, SAXS- und SANS-Messungen der verschiedenen Homopolymere oder thermoresponsiven Blöcke der Copolymere haben bewiesen, dass PNIPAM eine stärker ausgeprägte Volumenänderung beim Heizen über die PT als PMDEGA zeigt. In Lösungen des Homopolymers PMDEGA ist praktisch nur ein Anstieg der Korrelationslängen der thermischen Fluktuationen aber keine Verringerung des Volumens beim Aufheizen wahrnehmbar, welche jedoch in PNIPAM-basierten Systemen klar festgestellt wurde. Ferner ist der Temperaturbereich, in dem diese Änderungen stattfinden, breiter als in PNIPAM-Systemen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch in Blockcopolymerlösungen. Für die aus PNIPAM bestehenden Schalen beobachtet man eine starke Verringerung des Mizellradius, wohingegen die PMDEGA enthaltenden Schalen nur schwach schrumpfen. Zudem bilden Di- und Triblocke mit PMDEGA nahe der PT zuerst kleinere Cluster aus und erst bei höheren Temperaturen entstehen große Cluster aus kollabierten Mizellen. In PNIPAM-basierten Blockcopolymerensystemen zeigen sich jedoch sofort nach dem Überschreiten der PT große Cluster.

Gemeinsam ist beiden thermoresponsiven Polymeren jedoch, dass der Hartkugelradius, welcher aus der Percus-Yevick-Näherung für die intermizellare Anordnung erhalten wird, oberhalb der PT deutlich kleiner ist als im gequollenen Zustand. Zudem ist die Packungsdichte der Mizellen in diesen Clustern für alle untersuchten Systeme höher, als unterhalb der PT. Vergleicht man Di- und Triblockcopolymere miteinander, so findet man eine höhere Packungsdichte unterhalb der PT im Falle der Triblockcopolymere, da diese die Mizellen physikalisch vernetzen und näher zusammenziehen.

Mit Hilfe von zeitaufgelösten SANS-Messungen konnten im Zuge dieser Arbeit die Entwicklung der Mizellradien, der intermizellaren Abstände und Packungsdichten sowie die Clusterbildung von PNIPAM-basierten Triblockcopolymerlösungen verschiedener Konzentrationen untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass der Mizellkollaps selbst im Millisekundenbereich oder sogar niedriger stattfinden muss, da er im zugänglichen Zeitintervall nicht detektiert werden kann. Ferner beobachtet man, dass simultan mit dem Kollaps der Mizellschalen die Bildung von fraktalen Aggregaten einsetzt, was auf die bereits unterhalb der PT vorliegende physikalische Vernetzung zurückzuführen ist. Diese Aggregate verdichten sich und wachsen dann weiter, bis die Koagulation zu noch größeren Clustern erfolgt und sich am Ende ein Gel aus kollabierten Mizellen bildet. Der zweite Schritt dieses Wachstums kann im Falle der beiden niedrigeren Konzentrationen für den Temperatursprung von 30 auf 35 °C durch den universellen DLCA-Mechanismus beschrieben werden. Der erste Wachstumsschritt hingegen folgt keinen bekannten Gesetzen, da die intermizellaren Verknüpfungen dort die Aggregationskinetik dominieren. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Kinetik der Verdichtung und des Wachstums stark von den Start- und Endtemperaturen des Temperatursprungs abhängig sind. Die Konzentration spielt jedoch kaum eine Rolle. Auch für die Clusteroberflächen beobachtet man eine starke Beziehung zwischen der Endtemperatur und -struktur. Beim kleinen Temperatursprung (30-35 °C) beobachtet man zuerst einen Dichtegradienten in der Clusteroberfläche, der durch die Diffusion des Lösungsmittels aus den Clustern hervorgerufen wird. Im weiteren Verlauf der Kinetik löst sich der Gradient jedoch auf und die Oberfläche der Cluster wird rauer. Bei den großen Sprungtiefen (20-45 °C und 30-45 °C) zeigt sich entgegengesetztes Verhalten. Die Cluster weisen erst eine raue Oberfläche auf und anschließend bildet sich ein Gradient an der Oberfläche aus. Allen Sprungtiefen ist jedoch gemein, dass der Mizellradius nach dem Kollaps einen Relaxationsprozess zeigt, welcher mit der Filmdickenrelaxation in thermoresponsiven Polymerfilmen vergleichbar ist.

NSE ermöglichte zusätzlich einen Einblick in die durch den Phasenübergang hervorgerufene, Änderung der Segmentdynamik der thermoresponsiven Polymerketten in PNIPAM-basierten Di- und Triblockcopolymeren. Die thermoresponsiven Schalen in Mizellen aus diesen Blockcopolymeren zeigen für alle Polymerkonzentrationen die sogenannte Breathing-Mode, d. h. die kollektive Bewegung der Polymerketten in der Schale. Die Pflanzungsdichten der PNIPAM-Ketten sind maßgeblich für die Art der Dynamik und die Diffusionskoeffizienten der internen Segmentdynamik verantwortlich. Sie sind für den Diblock niedriger als für den Triblock, was zu deutlich höheren

scheinbaren Diffusionskoeffizienten in Di- als Triblockcopolymer-Mizellen führt. Wird die PT überschritten, so steigen die Diffusionskoeffizienten für beide Polymerarchitekturen an.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sind von großem Interesse für die Anwendung von mizellaren Lösungen von thermoresponsiven Blockcopolymeren. Ist eine große Volumenänderung beim Aufheizen erwünscht und soll die PT möglichst klar definiert sein, sollten Blockcopolymeren mit PNIPAM verwendet werden. Falls die Anwendung eine gute Biokompatibilität sowie einen breit anpassbaren Phasenübergangsbereich voraussetzt, sollten PMDEGA-basierte Blockcopolymeren in Betracht gezogen werden. Für mizellare Systeme aus PNIPAM-Triblockcopolymeren muss die Kinetik der Clusterbildung berücksichtigt werden. Ferner sollte überdacht werden, welche Oberflächenstrukturen der Cluster vonnöten sind und die Sprungtemperatur entsprechend angepasst werden. Sollten die Diffusionsprozesse in der mizellaren Schale für die Anwendung wichtig sein, muss die Pfropfungsdichte an deren Bedürfnisse angepasst werden.

Für weitere Untersuchungen an thermoresponsiven Blockcopolymer-Systemen eröffnen sich in Zukunft viele Möglichkeiten. Bis jetzt existieren kaum Arbeiten, die den Einfluss anderer Lösungsmittel, wie z. B. Aceton oder Methanol, auf die Kinetik des Mizellkollapses und der Clusterbildung untersuchen. Ferner ist bisher unbekannt, inwieweit die Dynamik in der Mizellschale durch den sogenannten Cononsolvency-Effekt beeinflusst wird. Mit PMDEGA-Copolymeren tun sich jedoch noch mehr offene Fragen als für PNIPAM auf. Die Kinetik des Mizellkollapses und der Clusterbildung im Zuge eines Temperatursprungs sind für PMDEGA-Systeme noch nicht erforscht worden. Zusätzliche zeitaufgelöste SANS-Experimente könnten Licht ins Dunkel der strukturellen Änderungen dieser neuartigen Blockcopolymer-Systeme bringen und womöglich das unterschiedliche Verhalten der Clusterbildung zwischen PMDEGA- und PNIPAM-basierten Blockcopolymeren in wässrigen Lösungen erklären.

Literaturverzeichnis

- [AKJ⁺10] J. Adelsberger, A. Kulkarni, A. Jain, W. Wang, A. M. Bivigou-Koumba, P. Busch, V. Pipich, O. Holderer, T. Hellweg, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis. *Macromolecules*, **43** (2010), 2490.
- [AKR00] K.-F. Arndt, D. Kuckling und A. Richter. *Polymers for Advanced Technologies*, **11** (2000), 496.
- [AMK BK⁺11] J. Adelsberger, A. Meier-Koll, A. M. Bivigou-Koumba, P. Busch, O. Holderer, T. Hellweg, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis. *Colloid Polymer Science*, **289** (2011), 711.
- [ANB00] F. Afroze, E. Nies und H. Berghmans. *Journal of Molecular Structure*, **554** (2000), 55.
- [ATK02] R. Akashi, H. Tsutsui und A. Komura. *Advanced Materials*, **14** (2002), 1808.
- [ATW11] V. Aseyev, H. Tenhu und F. M. Winnik. *Advances in Polymer Science*, **242** (2011), 29.
- [BdYJB97] J. L. Burns, Y. de Yan, G. J. Jameson und S. Biggs. *Langmuir*, **13** (1997), 6413.
- [BH96] O. V. Borisov und A. Halperin. *Macromolecules*, **29** (1996), 2612.
- [BK09] A. M. Bivigou-Koumba. *Design, Synthesis and Characterisation of Amphiphilic Symmetrical Triblock Copolymers by the RAFT Process: Their Self-Organisation in Dilute and Concentrated Aqueous Solutions*. Dissertation, Universität Potsdam (2009).

- [BKGL⁺10] A. M. Bivigou-Koumba, E. Görnitz, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis. *Colloid and Polymer Science*, **288** (2010), 499.
- [BKKL⁺09] A. M. Bivigou-Koumba, J. Kristen, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **210** (2009), 565.
- [BM00] W. Brown und K. Mortensen. *Scattering in Polymeric and Colloidal Systems*. Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- [BO92] P. Bartlett und R. H. Ottewill. *Journal of Chemical Physics*, **96** (1992), 3306.
- [BP76] B. J. Berne und R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. John Wiley and Sons, Inc. (1976).
- [BP95] J. G. Barker und J. S. Pedersen. *Journal of Applied Crystallography*, **28** (1995), 105.
- [BPR06] I. Berndt, J. S. Pedersen und W. Richtering. *Angewandte Chemie Internationale Edition*, **45** (2006), 1737.
- [Bro96] W. Brown. *Light Scattering: Principles and Development*. Oxford University Press (1996).
- [Bru95] H. Brumberger. *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*. Kluwer Academic Publishers (1995).
- [BSSM99] S. Banerjee, R. Shinde und E. M. Sevick-Muraca. *Journal of Chemical Physics*, **111** (1999), 9133.
- [CCE⁺98] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo und S. H. Thang. *Macromolecules*, **31** (1998), 5559.
- [CH95] G. Chen und A. S. Hoffman. *Nature*, **373** (1995), 49.
- [CHHY03] V. Castelletto, I. W. Hamley, W. Haeussler und Z. Yang. *Journal of Chemical Physics*, **119** (2003), 8158.

- [CLC03] E. C. Cho, J. Lee und K. Cho. *Macromolecules*, **36** (2003), 9929.
- [CQC04] D. C. Coughlan, F. P. Quilty und O. I. Corrigan. *Journal of Controlled Release*, **98** (2004), 97.
- [CSS+97] S. Cammas, K. Suzuki, C. Sone, Y. Sakurai, K. Kataoka und T. Okano. *Journal of Controlled Release*, **48** (1997), 157.
- [CYA+98] J. E. Chung, M. Yokoyama, T. Aoyagi, Y. Sakurai und T. Okano. *Journal of Controlled Release*, **53** (1998), 119.
- [DC82] M. Daoud und J. P. Cotton. *Journal Physique*, **43** (1982), 531.
- [Deb15] P. Debye. *Annalen der Physik*, **46** (1915), 809.
- [dG80] P. G. de Gennes. *Macromolecules*, **13** (1980), 1069.
- [DHF91] W. D. Dozier, J. S. Huang und L. J. Fetters. *Macromolecules*, **24** (1991), 2810.
- [DZK06] M. Das, H. Zhang und E. Kumacheva. *Annual Review of Material Research*, **36** (2006), 117.
- [Ein05] A. Einstein. *Annalen der Physik*, **4** (1905), 549.
- [ER96] B. Ewen und D. Richter. *Neutron Spin Echo Investigations on Segmental Dynamics of Polymers in Melts, Networks and Solutions* (1996).
- [FB98] S. Förster und C. Burger. *Macromolecules*, **31** (1998), 879.
- [FBFK91] H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen und S. W. Kim. *Journal of Membrane Science*, **64** (1991), 283.
- [FHBL02] S. Förster, N. Hermsdorf, C. Böttcher und P. Lindner. *Macromolecules*, **35** (2002), 4096.
- [FMR+93] B. Farago, M. Monkenbusch, D. Richter, J. S. Huang, L. J. Fetters und A. P. Gast. *Physical Review Letters*, **71** (1993), 1015.
- [FTK+05] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney und R. Knott. *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005), 1347.

- [FWL96] S. Förster, E. Wenz und P. Lindner. *Physical Review Letters*, **77** (1996), 95.
- [GGC⁺08] M. Guenther, G. Gerlach, C. Corten, D. Kuckling, J. Sorber und K.-F. Arndt. *Sensors and Actuators B*, **132** (2008), 471.
- [GK82] O. Glatter und O. Kratky. *Small-Angle X-ray Scattering*. Academic Press (1982).
- [GKC⁺07] M. Guenther, D. Kuckling, C. Corten, G. Gerlach, J. Sorber, G. Suchaneck und K.-F. Arndt. *Sensors and Actuators B*, **126** (2007), 97.
- [GPGBK08] T. Gruending, R. Pickford, M. Guilhaus und C. Barner-Kowollik. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46** (2008), 7447.
- [GPT⁺10] E. S. Gil, S.-H. Park, L. W. Tien, B. Trimmer, S. M. Hudson und D. L. Kaplan. *Langmuir*, **26** (2010), 15614.
- [Gri01] I. Grillo. Effect of instrumental resolution and polydispersity on ideal form factor in small angle neutron scattering. *Technical Report*, Institut Laue-Langevin (2001).
- [Gri08] I. Grillo. *Small-Angle Neutron Scattering and Applications in Soft Condensed Matter*. Springer-Verlag (2008).
- [Gui94] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications, Inc. (1994).
- [HAS] Homepage HASYLAB, aufgerufen am 25.07.2011. URL http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/a2/beamline/index_eng.html.
- [HG68] M. Heskins und J. E. Guillet. *Journal of Macromolecular Science*, **A2(8)** (1968), 1441.
- [HHM⁺91] F. Horkay, A.-M. Hecht, S. Mallam, E. Geissler und A. R. Rennie. *Macromolecules*, **24** (1991), 2896.

- [HJLZ06] F. Hua, X. Jiang, D. Li und B. Zhao. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **44** (2006), 2454.
- [HKPE02] T. Hellweg, K. Kratz, S. Pouget und W. Eimer. *Colloids and Surfaces A*, **202** (2002), 223.
- [HM06] J.-P. Hansen und I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Elsevier (2006).
- [HMB⁺08] O. Holderer, M. Monkenbusch, G. Borchert, C. Breunig und K. Zeitelhack. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, **586** (2008), 90.
- [HMS⁺08] O. Holderer, M. Monkenbusch, R. Schätzler, H. Kleines, W. Westerhausen und D. Richter. *Measurement Science and Technology*, **19** (2008), 034022.
- [Hof87] A. S. Hoffman. *Journal of Controlled Release*, **6** (1987), 297.
- [HSW89] J. S. Huang, J. Sung und X. L. Wu. *Journal of Colloid and Interface Science*, **132** (1989), 34.
- [HYI⁺08] S. J. Holder, G. G. D. C.-T. Yeoh, E. Illi, N. J. Hardy und T. H. Richardson. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46** (2008), 7739.
- [ILL] Homepage ILL, aufgerufen am 25.07.2011. URL <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d22/>.
- [Jak95] J. Jakes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **60** (1995), 1781.
- [JKBK⁺10] A. Jain, A. Kulkarni, A. M. Bivigou-Koumba, W. Wang, P. Busch, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis. *Macromolecular Symposia*, **291–292** (2010), 221.
- [JWX⁺11] N. Jin, J. W. Woodcock, C. Xue, T. G. O’Lenick, X. Jiang, S. Jin, M. D. Dadmun und B. Zhao. *Macromolecules*, **44** (2011), 3556.
- [KATW06] P. Kujawa, V. Aseyev, H. Tenhu und F. M. Winnik. *Macromolecules*, **39** (2006), 7686.

- [KC83] M. Kotlarchyk und S.-H. Chen. *Journal of Chemical Physics*, **79** (1983), 2461.
- [KH09] M. Karg und T. Hellweg. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **14** (2009), 438.
- [Kli06] S. R. Kline. *Journal of Applied Crystallography*, **39** (2006), 895.
- [KMR⁺02] S. Koizumi, M. Monkenbusch, D. Richter, D. Schwahn, B. Farago und M. Annaka. *Journal of Neutron Research*, **10** (2002), 155.
- [KMS80] J. T. Koberstein, B. Morra und R. S. Stein. *Journal of Applied Crystallography*, **13** (1980), 34.
- [KMW⁺05] T. Kanaya, M. Monkenbusch, H. Watanabe, M. Nagao und D. Richter. *Journal of Chemical Physics*, **122** (2005), 144905.
- [Kria] H. Krienke. Vorlesung “Flüssigkeitstheorie“ Sommersemester 2007, Universität Regensburg.
- [Krib] H. Krienke. Vorlesung “Numerische Behandlung von Vielteilchensystemen“ Sommersemester 2007, Universität Regensburg.
- [KT84] D. J. Kinnig und E. L. Thomas. *Macromolecules*, **17** (1984), 1712.
- [KTM⁺08] T. Koga, F. Tanaka, R. Mtotkawa, S. Koizumi und F. M. Winnik. *Macromolecules*, **41** (2008), 9413.
- [KTW06] P. Kujawa, F. Tanaka und F. M. Winnik. *Macromolecules*, **39** (2006), 3048.
- [Kuc09] D. Kuckling. *Colloid and Polymer Science*, **287** (2009), 881.
- [KV09] A. V. Kabanov und S. V. Vinogradov. *Angewandte Chemie*, **121** (2009), 5524.
- [las] Persönliches Gespräch mit A. Laschewsky beim Arbeitsgruppentreffen am 20. und 21. September 2010, Potsdam.
- [LC00] Z. Liu und P. Calvert. *Advanced Materials*, **12** (2000), 288.
- [LCH98] Y. Liu, S. H. Chen und J. S. Huang. *Macromolecules*, **31** (1998), 2236.

- [LHL⁺10] X. Li, K. Hong, Y. Liu, C.-Y. Shew, E. Liu, K. W. Herwig, G. S. Smith, J. Zhao, G. Zhang, S. Pispas und W.-R. Chen. *The Journal of Chemical Physics*, **133** (2010), 144912.
- [LLW⁺89] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein und P. Meakin. *Letters to Nature*, **339** (1989), 360.
- [LLW⁺90] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein und P. Meakin. *Physical Review A*, **41** (1990), 2005.
- [LSGV⁺10] J. J. Lieter-Santos, U. Gasser, R. Vavrin, Z. B. Hu und A. Fernandez-Nieves. *The Journal of Chemical Physics*, **133** (2010), 034901.
- [LWS⁺04] R. Lund, L. Willner, J. Stellbrink, A. Radulescu und D. Richter. *Macromolecules*, **37** (2004), 9984.
- [Mez72] F. Mezei. *Zeitschrift für Physik*, **255** (1972), 146.
- [MICM98] C. M. Marques, D. Izzo, T. Charitat und E. Mendes. *The European Physical Journal B*, **3** (1998), 353.
- [Mil91] S. T. Milner. *Science*, **251** (1991), 905.
- [MNI01] Y. Maeda, T. Nakamura und I. Ikeda. *Macromolecules*, **34** (2001), 1391.
- [MSC08] S. Mias, J. Sudor und H. Camon. *Microsystem Technologies*, **14** (2008), 691.
- [MSR97] M. Monkenbusch, R. Schätzler und D. Richter. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, **399** (1997), 301.
- [MT88] E. S. Matsuo und T. Tanaka. *Journal of Chemical Physics*, **89** (1988), 1695.
- [MYK09] Y. Maeda, H. Yamauchi und T. Kubota. *Langmuir*, **25** (2009), 479.
- [MYN⁺00] H. Matsuoka, Y. Yamamoto, M. Nakano, H. Endo, H. Yamaoka, R. Zorn, M. Monkenbusch, D. Richter, H. Seto, Y. Kawabata und M. Nagao. *Langmuir*, **16** (2000), 9177.

- [NKAT08] M. Nuopponen, K. Kalliomaki, V. Aseyev und H. Tenhu. *Macromolecules*, **41** (2008), 4881.
- [NMM95] M. Nguyen-Misra und W. L. Mattice. *Macromolecules*, **28** (1995), 1444.
- [OKH87] Y. Osada, R. Kishi und M. Hasebe. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, **25** (1987), 481.
- [ORM93] Y. Osada und S. B. Ross-Murphy. *Scientific American*, **268** (1993), 82.
- [OT05] Y. Okada und F. Tanaka. *Macromolecules*, **38** (2005), 4465.
- [OTKW06] Y. Okada, F. Tanaka, P. Kujawa und F. M. Winnik. *Journal of Chemical Physics*, **125** (2006), 244902.
- [Ped97] J. S. Pedersen. *Advances in Colloid and Interface Science*, **70** (1997), 171.
- [Ped99] J. S. Pedersen. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **4** (1999), 190.
- [Pel10] R. Pelton. *Journal of Colloid and Interface Science*, **348** (2010), 673.
- [PG96] J. S. Pedersen und M. C. Gerstenberg. *Macromolecules*, **29** (1996), 1363.
- [PII98] Y. S. Park, Y. Ito, und Y. Imanishi. *Langmuir*, **14** (1998), 910.
- [Por51] G. Porod. *Kolloid-Zeitschrift*, **124** (1951), 83.
- [PPK92] D. Posselt, J. S. Pedersen und Kell. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **145** (1992), 128.
- [PPM90] J. S. Pedersen, D. Posselt und K. Mortensen. *Journal of Applied Crystallography*, **23** (1990), 321.
- [Pro82a] S. W. Provencher. *Computer Physics Communications*, **27** (1982), 213.
- [Pro82b] S. W. Provencher. *Computer Physics Communications*, **27** (1982), 229.
- [PY58] J. K. Percus und G. J. Yevick. *The Physical Review*, **110** (1958), 1.

- [Ray10] L. Rayleigh. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **84** (1910), 25.
- [RC03] M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press (2003).
- [RMAC05] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe und J. Colmenero. *Advances in Polymer Science*, **174** (2005), 1.
- [RS47] L. C. Roess und C. G. Shull. *Journal of Applied Physics*, **18** (1947), 308.
- [Ruh71] W. Ruhland. *Journal of Applied Crystallography*, **4** (1971), 70.
- [Sch35] G. V. Schulz. *Z. Phys. Chem*, **43** (1935), 25.
- [Sch82] P. W. Schmidt. *Journal of Applied Crystallography*, **15** (1982), 567.
- [SCH87] E. Y. Sheu, S. H. Chen und J. S. Huang. *Journal of Physical Chemistry*, **91** (1987), 1535.
- [Sch91] P. W. Schmidt. *Journal of Applied Crystallography*, **24** (1991), 414.
- [Sch92] H. G. Schild. *Progress in Polymer Science*, **17** (1992), 163.
- [Sch06] D. Schmaljohann. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58** (2006), 1655.
- [Sch07] W. Schärtl. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer-Verlag (2007).
- [Sie43] A. J. F. Siegert. On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers. *Technical Report*, MIT Radiation Laboratory Report No. 465 (1943).
- [SIO⁺04] M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino und M. Nagao. *Macromolecules*, **37** (2004), 2909.
- [SJK95] A. N. Semenov, J.-F. Joanny und A. R. Khokhlov. *Macromolecules*, **28** (1995), 1066.
- [SMBK⁺11] K. Skrabania, A. Miasnikova, A. M. Bivigou-Koumba, D. Zehm und A. Laschewsky. *Polymer Chemistry*, **2** (2011), 2074.

- [SMT91] H. G. Schild, M. Muthukumar und D. A. Tirrell. *Macromolecules*, **24** (1991), 948.
- [SPLR04] M. Stieger, J. S. Pedersen, P. Lindner und W. Richtering. *Langmuir*, **20** (2004), 7283.
- [SR09] J. M. Swann und A. J. Ryan. *Polymer International*, **58** (2009), 285.
- [SRPL04] M. Stieger, W. Richtering, J. S. Pedersen und P. Lindner. *Journal of Chemical Physics*, **120** (2004), 6197.
- [ST92] M. Shibayama und T. Tanaka. *Journal of Chemical Physics*, **97** (1992), 6829.
- [Ste93] P. Stepanek. *Dynamic light scattering: the method and some applications*. Oxford University Press (1993).
- [Str07] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [STY96] S. Shinohara, N. Tajima und K. Yanagisawa. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **7** (1996), 254.
- [Tan78] T. Tanaka. *Physical Review Letters*, **40** (1978), 820.
- [Tei88] J. Teixeira. *Journal of Applied Crystallography*, **21** (1988), 781.
- [TH06] P. A. Tamirisa und D. W. Hess. *Macromolecules*, **39** (2006), 7092.
- [TKW08a] F. Tanaka, T. Koga und F. M. Winnik. *Physical Review Letters*, **101** (2008), 028302.
- [TKW+08b] K. Troll, A. Kulkarni, W. Wang, C. Darko, A. M. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis. *Colloid and Polymer Science*, **286** (2008), 1079.
- [TNSUN82] T. Tanaka, I. Nishio, S.-T. Sun und S. Ueno-Nishio. *Science*, **218** (1982), 467.
- [vH54] L. van Hove. *Physical Review*, **95** (1954), 249.
- [Wan10] W. Wang. *Structure and kinetic of stimuli-responsive thin hydrogel films*. Dissertation, Technische Universität München (2010).

- [WDHK92] F. M. Winnik, A. R. Davidson, G. K. Hamer und H. Kitano. *Macromolecules*, **25** (1992), 1876.
- [Wer63] M. S. Wertheim. *Physical Review Letters*, **10** (1963), 321.
- [WHLS84] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin und J. Sung. *Physical Review Letters*, **53** (1984), 1657.
- [Win] Persönliches Gespräch mit Françoise Winnik am 20. Juli 2011, Garching.
- [Win90] F. M. Winnik. *Macromolecules*, **23** (1990), 233.
- [WKP⁺10] W. Wang, G. Kaune, J. Perlich, C. M. Papadakis, A. M. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, K. Schlage, R. Röhlsberger, S. V. Roth, R. Cubitt und P. Müller-Buschbaum. *Macromolecules*, **43** (2010), 2444.
- [WQW98] X. Wang, X. Qiu und C. Wu. *Macromolecules*, **31** (1998), 2972.
- [XZB⁺09] L. Xu, Z. Zhu, O. V. Borisov, E. B. Zhulina und S. A. Sukhishvili. *Physical Review Letters*, **103** (2009), 118301.
- [YXH⁺08] J. Ye, J. Xu, J. Hu, X. Wang, G. Zhang, S. Liu und C. Wu. *Macromolecules*, **41** (2008), 4416.
- [Zim48a] B. H. Zimm. *The Journal of Chemical Physics*, **16** (1948), 1099.
- [Zim48b] B. H. Zimm. *The Journal of Chemical Physics*, **16** (1948), 1093.
- [ZW01] G. Zhang und C. Wu. *Journal of the American Chemical Society*, **123** (2001), 1376.
- [ZWA⁺11] Q. Zhong, W. Wang, J. Adelsberger, A. Golosova, A. M. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, S. S. Funari, J. Perlich, S. V. Roth, C. M. Papadakis und P. Müller-Buschbaum. *Colloid and Polymer Science*, **289** (2011), 569.
- [ZYZ07] X. Zhou, X. Ye und G. Zhang. *Journal of Physical Chemistry B*, **111** (2007), 5111.

Eigene Publikationen

Publikationen zum Dissertationsthema

- Joseph Adelsberger, Amit Kulkarni, Abhinav Jain, Weinan Wang, Achille M. Bivigou-Koumba, Peter Busch, Vitaliy Pipich, Olaf Holderer, Thomas Hellweg, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum und Christine M. Papadakis, *Macromolecules*, **43** (2010), 2490-2501
- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Achille M. Bivigou-Koumba, Peter Busch, Olaf Holderer, Thomas Hellweg, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum und Christine M. Papadakis, *Colloid and Polymer Science*, **289** (2011), 711-720
- Qi Zhong, Weinan Wang, Joseph Adelsberger, Anastasia Golosova, Achille M. Bivigou-Koumba, André Laschewsky, Sergio S. Funari, Jan Perlich, Stephan V. Roth, Christine M. Papadakis und Peter Müller-Buschbaum, *Colloid and Polymer Science*, **289** (2011), 569-581
- Joseph Adelsberger, Ezzeldin Metwalli, Alexander Diethert, Isabelle Grillo, Achille M. Bivigou-Koumba, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum und Christine M. Papadakis, *Macromolecular Rapid Communications*, zur Veröffentlichung angenommen.

Vorträge

- Joseph Adelsberger: **Segmental Dynamics of stimuli-sensitive block copolymer gels**, Arbeitsgruppentreffen mit Prof. Dr. André Laschewsky, 24. November 2008
- Joseph Adelsberger: **Thermosensitive block copolymers: small-angle neutron scattering and neutron spin-echo spectroscopy**, Seminar Lehrstuhl

- für funktionelle Materialien - Physik der weichen Materie, Garching, 20.01.2009
- Joseph Adelsberger: **The dynamics of thermosensitive micellar hydrogels as studied with neutron spin-echo spectroscopy**, DFG Workshop “Analytik von Hydrogelen“, 07.-08.04.2009
 - Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Peter Busch, Vitaliy Pipich, Achille Bivigou Koumba, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and Dynamics of Thermoresponsive Block Copolymer Gels**, 2nd FRM II User Meeting, 25.05.2009
 - Joseph Adelsberger: **Structure and dynamics of micellar hydrogels as studied with small-angle neutron scattering**, Arbeitsgruppentreffen mit Prof. André Laschewsky, 13.05.2009
 - Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Peter Busch, Vitaliy Pipich, Achille Bivigou Koumba, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and Dynamics of Thermoresponsive Block Copolymer Gels**, DFG Kolloquium Dortmund, 22.-23.09.2009
 - Joseph Adelsberger: **Dynamics and kinetics of structural changes in thermo-responsive block copolymers**, Seminar Lehrstuhl für funktionelle Materialien - Physik der weichen Materie, 01.12.2009
 - Joseph Adelsberger: **Kinetics of structural changes in thermo-responsive block copolymers after a temperature jump**, DFG Workshop “Analytik von Hydrogelen“, Aachen, 07. - 08.10.2010
 - Joseph Adelsberger: **Kinetics of structural changes in thermo-responsive block copolymers after a temperature jump**, Arbeitsgruppentreffen mit Prof. André Laschewsky, 20.09.2010
 - Joseph Adelsberger: **Kinetics of structural changes in thermo-responsive block copolymers after a temperature jump**, Seminar Lehrstuhl für funktionelle Materialien - Physik der weichen Materie, 21.12.2010
 - Joseph Adelsberger, Ezzeldin Metwalli, Alexander Diethert, Achille M. Bivigou Koumba, Isabelle Grillo, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum, Christine

- M. Papadakis: **Kinetics of structural changes in concentrated thermoresponsive blockcopolymer solutions**, DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden, 15.03.2011
- Joseph Adelsberger: **Kinetics of structural changes in concentrated thermoresponsive blockcopolymer solutions**, DFG Workshop “Analytik von Hydrogelen“, Garching, 25.10.2011
 - Joseph Adelsberger: **Kinetics of structural changes in concentrated thermoresponsive blockcopolymer solutions**, Arbeitsgruppentreffen mit Prof. André Laschewsky, Garching, 07.11.2011

Poster

- Joseph Adelsberger, Amit Kulkarni, Kordelia Troll, Weinan Wang, Charles Dar-ko, Sergio S. Funari, Andreas Timmann, Peter Busch, Vitaliy Pipich, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Micellar solutions and hydrogels from amphiphilic block copolymers having a responsive block**, HASYLAB Users' Meeting 2009, Hamburg, 30.01.2009
- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Anastasia Golosova, Sergio S. Funari, Peter Busch, Olaf Holderer, Vitaliy Pipich, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure, dynamics and kinetics of thermoresponsive block copolymer gels**, DPG Frühjahrstagung 2009, Dresden, 22.-27.03.2009
- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Anastasia Golosova, Sergio S. Funari, Peter Busch, Olaf Holderer, Vitaliy Pipich, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure, dynamics and kinetics of thermoresponsive block copolymer gels**, Frontiers in Polymer Science, Mainz, 07.-09.06.2009
- Joseph Adelsberger, Amit Kulkarni, Abhinav Jain, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Anastasia Golosova, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Peter Busch, Vitaliy Pipich, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and dynamics of poly(N-**

isopropyl acryl-amide)-based thermoresponsive triblock copolymer gels, JCNS Workshop 2009, Tutzing, 05.-08.10.2009

- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Vitaliy Pipich, Peter Busch, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and dynamics of thermoresponsive block copolymer gels**, DPG Frühjahrstagung 2010, Regensburg, 21.-26.03.2010
- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Vitaliy Pipich, Peter Busch, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and dynamics of thermoresponsive poly(styrene-*block*-N-isopropyl acryl-amide-*block*-styrene) hydrogels**, 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, Prag, 05.-10.09.2010
- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Vitaliy Pipich, Peter Busch, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and dynamics of thermoresponsive poly(styrene-*block*-N-isopropyl acryl-amide-*block*-styrene) hydrogels**, FRM II User Meeting, Garching, 15.10.2010
- Joseph Adelsberger, Anastasia Golosova, Sebastian Jaksch, Qi Zhong, Martin Niedermeier, David Magerl, Ezzeldin Metwalli, Alexander Diethert, Sergio S. Funari, Isabelle Grillo, Achille M. Bivigou Koumba, Anna Miasnikova, André Laschewsky, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and kinetics of thermoresponsive blockcopolymer gels**, HASYLAB Users' Meeting 2011, Hamburg, 27.-28.01.2011
- Joseph Adelsberger, Andreas Meier-Koll, Weinan Wang, Achille M. Bivigou Koumba, André Laschewsky, Thomas Hellweg, Olaf Holderer, Vitaliy Pipich, Peter Busch, Peter Müller-Buschbaum, Christine M. Papadakis: **Structure and dynamics of thermoresponsive poly(styrene-*block*-N-isopropyl acryl-amide-*block*-styrene) hydrogels**, NanoTUM Workshop, Garching, 01.06.2011

Danksagung

Ich danke ganz herzlich Prof. Dr. Christine M. Papadakis für das interessante Thema der Doktorarbeit und die damit verbundene Möglichkeit, meine Kenntnisse in der Physik als Chemiker zu erweitern. Ihre stete Bereitschaft und Geduld meine Fragen zu beantworten, sowie ihre konstruktive Auseinandersetzung mit meinen Ergebnissen waren für den Erfolg dieser Doktorarbeit unersetzlich.

Ferner möchte ich Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum für die sehr gute Zusammenarbeit im Zuge des DFG-Projektes und die vielen Diskussionen und nützlichen Anmerkungen für wissenschaftliche Artikel, Poster und Vorträge danken.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. André Laschewsky für die anregenden Diskussionen während den Arbeitsgruppentreffen und seiner regen Mithilfe bei unseren Publikationen. Zudem danke ich Dr. Achille Bivigou-Koumba und Anna Miasnikova. Ohne ihre Synthesekünste hätte ich die Polymere, das Herzstück dieser Arbeit, nicht untersuchen können.

Ein Dank sei außerdem an Prof. Dr. Thomas Hellweg für seine Mitarbeit bei unseren Neutronen-Spin-Echo-Experimenten und seinen Input zu den daraus entstandenen Publikationen gerichtet.

Für die Kinetik-Strahlzeit am ILL bedanke ich mich bei Dr. Isabelle Grillo ganz herzlich für ihre Mithilfe während und auch nach dem Experiment.

Ich danke Dr. Olaf Holderer, Dr. Peter Busch und Dr. Vitaliy Pipich für ihre Unterstützung während der Neutronen-Spin-Echo- und der SANS-Experimente am FRM II, sowie bei der anschließenden Beurteilung der Ergebnisse.

Ein Dank gilt auch Dr. Sergio S. Funari und Stephan Botta für ihre Unterstützung

bei den Messzeiten an der Beamline A2.

Dr. Ezzeldin Metwalli, Dr. Alexander Diethert, Qi Zhong, Martin Niedermeier, Dr. Weinan Wang und Andreas Meier-Koll gebührt an dieser Stelle großer Dank. Ohne ihre tatkräftige Mithilfe während den Messzeiten an verschiedenen Großforschungsanlagen wäre diese Arbeit nicht zu bewältigen gewesen.

Dr. Amit Kulkarni, Abhinav Jain und Dr. Melissa Sharp danke ich für die Durchführung der SANS-Experimente am GKSS.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meinen Kollegen und Mitstreitern im Fachgebiet der weichen Materie bedanken, ohne die die vielen Stunden an der Universität nur halb so unterhaltsam gewesen wären. Ich wünsche Tilo Hoppe, Sebastian Jaksch, Alessandro Sepe und Dr. Anastasia Golosova viel Erfolg in ihrem weiteren Leben und hoffe, dass wir uns nicht aus den Augen verlieren.

Auch werde ich die Kollegen aus dem Kellerbüro, Semih Ener, Stephan Raith und Dr. Gabriele de Paoli aufgrund der entspannten Arbeitsatmosphäre und unseren humorvollen Gesprächen in guter Erinnerung behalten.

Den Mitgliedern von E13 sei für die angenehmen letzten drei Jahre am Lehrstuhl ebenso ein großer Dank ausgesprochen. Es war eine wirklich schöne Zeit. Ein herzliches Dankeschön an Matthias Ruderer, Robert Meier, Dr. Volker Körstgens, Monika Rawolle, Dr. Martine Philipp, David Magerl, Markus Schindler, Konstantinos Kyriakos, Shuai Guo, Kuhu Sarkar, Sarah Brüningk, Dr. Eva Herzig, Josef Kaplonski, Dieter Müller, Dr. Jan Perlich, Dr. Gunar Kaune, Dr. Johannes Wiedersich, Dr. Jianqi Zhang und Dr. Zhenyu Di! Sollte ich jemanden vergessen haben, so bitte ich gleich um Verzeihung.

Xuhu Shen und Ann-Kathrin Sommer seien für ihre Hilfe bei der Automatisierung der Datenauswertung und Durchführung der DLS-Messungen herzlich gedankt.

Großen Dank möchte ich an unsere guten Seelen, den Lehrstuhlsekretärinnen Susanna Fink, Petra Douglas und Marion Waletzki richten. Sie haben immer gute Laune versprüht und durch ihr Organisationstalent den Lehrstuhl zusammengehalten.

Herzlicher Dank gilt meiner Familie, die mich während des Studiums und der letzten drei Jahre immer unterstützt haben. Dankeschön Paul, Barbara, Barbara und Ursula!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Kathrin für ihre Geduld und die Unterstützung während meiner Promotionszeit bedanken.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1259 "Intelligente Hydrogele" finanziell unterstützt (Pa771/4, Mu1487/8 und La611/7).