



HAL
open science

Untersuchung von temperatur- und pH-sensitiven Blockcopolymeren auf Polyvinylpyridin- und Polydiethylacrylamid-Basis

Christophe Travelet

► **To cite this version:**

Christophe Travelet. Untersuchung von temperatur- und pH-sensitiven Blockcopolymeren auf Polyvinylpyridin- und Polydiethylacrylamid-Basis. Technische Universität Dresden. 2005. <hal-04209285>

HAL Id: hal-04209285

<https://hal.science/hal-04209285v1>

Submitted on 19 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN
FAKULTÄT MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
FACHRICHTUNG CHEMIE UND LEBENSMITTELCHEMIE
PROFESSUR FÜR SPEZIELLE PHYSIKALISCHE CHEMIE / PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER POLYMERE

**UNTERSUCHUNG VON TEMPERATUR- UND pH-SENSITIVEN
BLOCKCOPOLYMEREN AUF POLYVINYLPIRIDIN- UND
POLYDIETHYLACRYLAMID-BASIS**

DIPLOMARBEIT

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES
DIPLOMCHEMIKER
(DIPL.-CHEM.)

VORGELEGT VON

CHRISTOPHE TRAVELET

GEBOREN AM 21. OKTOBER 1982 IN DIJON
(CÔTE D'OR, FRANKREICH)

GUTACHTER: PROF. DR. RER. NAT. HABIL. KARL-FRIEDRICH ARNDT
BETREUER: DR. RER. NAT. VOLODYMYR BOYKO

EINGEREICHT AM 28. OKTOBER 2005

Ce qu'il y a de mieux dans le voyage [...], c'est après, et surtout avant [...]. Partir, alors, se confond avec rêver. J'ai beaucoup rêvé d'Angkor, d'Ispahan, de Samarkand, de Bamiyan, de Fatehpur Sikri, merveille d'Akbar et des Grands Moghols, abandonnée quinze ans après sa fondation parce que l'eau faisait défaut, de Borobudur, de Bali, de Machu Picchu, de Carthagène des Indes, de l'Hadramaout plein de lointain, de Konarak et de Puri où règne lord Jagannath, de Zanzibar ou de Mascate.

*Jean d'Ormesson
de l'Académie française,
C'était bien*

A

Monsieur Robert Travelet,

Madame Claudette Travelet

et

Monsieur Romain Travelet

Die praktische Arbeit zu der vorliegenden Diplomarbeit wurde in der Zeit von April 2005 bis Oktober 2005 bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt (Professur für spezielle physikalische Chemie / physikalische Chemie der Polymere) an der Technischen Universität Dresden (Deutschland) durchgeführt.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt herzlich dafür danken, dass er mich in seinem Arbeitskreis aufnahm und mir somit ermöglichte, unter guten Voraussetzungen auf dem Gebiet der physikalischen Chemie zu arbeiten. Außerdem möchte ich ihm für die Überlassung des interessanten Themas danken.

Für die sehr gute Betreuung und die Unterstützung meiner praktischen Arbeiten danke ich Herrn Dr. rer. nat. Volodymyr Boyko.

Frau Charlotte Meißner habe ich für die Durchführung der SLS-Messungen, Frau Martina Dziejewicki für die DSC-Messungen sowie Frau Ellen Kern für die Aufnahmen der SEM-Bilder zu danken.

Bei Herrn Dr. rer. nat. Volodymyr Boyko und Herrn Dipl.-Chem. Rolf Matzker möchte ich mich für die Durchsicht der schriftlichen Arbeiten bedanken.

Den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jürgen Adler gilt mein Dank für die Hilfsbereitschaft. Besonders möchte ich mich dafür bei Frau Dipl.-Chem. Anne Teissier bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinen Eltern für den Rückhalt, den sie mir stets gegeben haben, für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	1
1.1. Abkürzungen	1
1.2. Symbole	2
2. Einleitung	3
2.1. Motivation der Arbeit	3
2.2. Zielstellung	4
3. Theoretischer Teil	6
3.1. Flory-Huggins-Theorie („Mean field theory“)	6
3.2. Polymere mit Temperatursensitivität	11
3.3. Polymere mit pH -Sensitivität	14
3.4. Blockcopolymere mit Temperatur- und pH -Sensitivität	17
4. Charakterisierungsmethoden	20
4.1. Statische Lichtstreuung (SLS: Static Light Scattering)	20
4.1.1. Zimm-Auftragung	25
4.1.2. Guinier-Auftragung	26
4.1.3. Der Formfaktor $P(q)$	26
4.1.4. Kratky-Auftragung	28
4.2. Dynamische Lichtstreuung (DLS: Dynamic Light Scattering)	29
4.3. Anwendung der Lichtstreuung	35
4.3.1. Der ρ -Parameter	35
4.3.2. Bestimmung der Fraktaldimension und des Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameters	36
4.4. Titration	38
4.5. Rasterelektronenmikroskopie (SEM : Scanning Electron Microscopy)	40

5. Verwendete Geräte	42
5.1. Statische Lichtstreuung (SLS: Static Light Scattering)	42
5.2. Dynamische Lichtstreuung (DLS: Dynamic Light Scattering)	42
5.3. Titration	42
5.4. Rasterelektronenmikroskopie (SEM: Scanning Electron Microscopy)	43
5.5. UV -Spektroskopie	43
5.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	43
6. Experimenteller Teil	44
6.1. Synthese der Polymere	44
6.1.1. Poly(2-Vinylpyridin) und Poly(4-Vinylpyridin)	44
6.1.2. Poly(N,N-Diethylacrylamid)	44
6.1.2.1. Durchführung	44
6.1.2.2. Aufarbeitung	45
6.1.3. Copolymere	45
6.1.3.1. Reinigung der Reaktanden	45
6.1.3.2. Synthese vom Initiator	46
6.1.3.3. Synthese vom ersten Block	46
6.1.3.4. Synthese vom zweiten Block	46
6.1.3.5. Aufarbeitung	46
6.2. Allgemeine Untersuchung der Polymere	48
6.2.1. Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere	48
6.2.2. Molmassebestimmung der Polymere	50
6.2.3. Thermische Analyse der Polymere	54
6.3. Untersuchung der Temperatursensitivität der Copolymere	55
6.3.1. Einfluss der Zusammensetzung der Copolymere	55
6.3.1.1. Charakterisierung durch UV -Spektroskopie	55
6.3.1.2. Charakterisierung durch DLS	57
6.3.2. Konzentrationseinfluss der Copolymere	65
6.3.3. Einfluss der Heizrate	68
6.3.4. Gestaltbestimmung	73
6.3.4.1. Kratky-Auftragung der SLS-Messungen	74
6.3.4.2. Bestimmung des ρ -Parameters aus SLS- und DLS-Messungen	76
6.3.4.3. Bestimmung der Fraktaldimension aus SLS-Messungen und des Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameters aus SLS-Messungen und kinetischen DLS-Messungen	79
6.3.4.4. SEM -Bilder	83
6.4. Untersuchung der pH -Sensitivität der Copolymere	85

6.4.1. Titrationsen	85
6.4.2. Einfluss des pH -Wertes auf die Aggregatgröße der Copolymere	86
6.4.3. Zusammensetzungs- und Konzentrationseinfluss der Copolymere bei dem pH -Wert	11
	89
6.4.4. Gestaltbestimmung	91
6.4.4.1. Bestimmung des ρ -Parameters aus SLS- und DLS-Messungen	91
6.4.4.2. SEM -Bilder	94
7. Zusammenfassung und Ausblick	96
7.1. Zusammenfassung	96
7.2. Ausblick	99
8. Literaturverzeichnis	101

1. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1.1. Abkürzungen

^1H – NMR	Kernresonanzspektroskopie der Protonen
2VP	2-Vinylpyridin
4VP	4-Vinylpyridin
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
CST	kritische Entmischungstemperatur („Critical Solution Temperature“)
DEAA	N,N-Diethylacrylamid
DLCA	durch Diffusion gesteuerte Aggregation („Diffusion Limited Cluster Aggregation“)
DLS	dynamische Lichtstreuung („Dynamic Light Scattering“)
DPE	1,1-Diphenylethylen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	infrarot
LCST	untere kritische Entmischungstemperatur („Lower Critical Solution Temperature“)
OStLi	Oligostyryllithium
P2VP	Poly(2-Vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-Vinylpyridin)
PDEAA	Poly(N,N-Diethylacrylamid)
PVP	Polyvinylpyridin
RLCA	durch Reaktion gesteuerte Aggregation („Reaction Limited Cluster Aggregation“)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie („Scanning Electron Microscopy“)
SLS	statische Lichtstreuung („Static Light Scattering“)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie („Transmission Electron Microscopy“)
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur („Upper Critical Solution Temperature“)
UV	ultraviolett
VP	Vinylpyridin

1.2. Symbole

Symbol	Größe
$\frac{dn}{dC}$	Brechungsindexinkrement
d_f	Fraktaldimension
\overline{M}	Mittel der Molmasse
\overline{M}_n	Zahlenmittel der Molmasse
\overline{M}_w	Gewichtsmittel der Molmasse
P_0 oder $P(q)$	Formfaktor
q	Betrag des Streuvektors
R_g	Trägheitsradius, Gyrationradius ($u = qR_g$)
R_h	Hydrodynamischer Radius
t	Zeit
T_g	Glastemperatur
λ	Van-Dongen-und-Ernst'scher-Homogenitätsparameter
ρ	ρ -Parameter

2. Einleitung

2.1. Motivation der Arbeit

Sensitive Polymere sind Polymere, deren charakteristische Größe sich stark als Antwort auf eine kleine Änderung der Umgebungsbedingungen ändert. Diese Polymere reagieren auf ein Stimulus als Signal und ändern ihre Kettenkonformation. Zahlreiche Stimuli existieren für die Beeinflussung der charakteristischen Größe, welche als physikalische oder chemische Stimuli zusammengefasst werden können. Physikalische Stimuli sind zum Beispiel die Temperatur, das elektrische oder magnetische Feld und die mechanische Beanspruchung. Als chemische Stimuli können der pH-Wert oder die Ionenstärke dienen. Diese Parameter beeinflussen die Wechselwirkungen innerhalb der Polymerketten oder zwischen den Polymerketten und den Lösungsmittelmolekülen, was zu Phasenübergängen führt.

In letzter Zeit sind hervorragende Polymersysteme entwickelt worden: Im gleichen System besteht die Möglichkeit einer Antwort auf zwei oder mehrere Stimuli, wie zum Beispiel die Temperatur und den pH-Wert.

Für diese Systeme steht eine breite Palette von Polymertypen zur Verfügung, besonders Copolymere sind dafür geeignet. Durch Änderung der Umgebungsbedingungen bildet das Polymer zum Beispiel Mizellen, Zylindermizellen, Vesikel oder Aggregate. Insbesondere können Blockcopolymere je nach den Bedingungen Mizellen bilden, deren Kern aus einem Block und deren Schale aus dem anderen Block bestehen. Ein Block spielt dabei die Rolle des Stabilisators der gebildeten Struktur.

Sind die temperatur- und / oder pH-sensitiven Polymere vernetzbar, zum Beispiel mit einer energiereichen Strahlung oder mit Zugabe eines Vernetzers, und bleibt bei Vernetzung die Sensitivität erhalten, haben die resultierenden Gele hervorragende potentielle Anwendungen im medizinischen Bereich. Die Gele können wegen der Anwesenheit von zahlreichen Poren als Medikamenten- oder allgemeiner als Substanzspeicher verwendet werden. Im menschlichen Magen, also bei einem sauren pH-Wert, oder im Darm, also bei einem basischen pH-Wert, können sie die Substanz durch Änderung der charakteristischen Größe des Systems, in diesem

Fall durch Schrumpfung der Gele, an dem gezielten Ort freisetzen. Wichtig dafür ist die Steuerung des pH-Wertes des Übergangs.

Aktoren, wie zum Beispiel Ventile, können auf temperatursensitiven Polymeren basieren. Durch Erhöhung der Temperatur mittels eines elektrischen Widerstandes schrumpft das Gel, die Flüssigkeit kann fließen. Unterhalb der Übergangstemperatur ist die Flüssigkeit durch das Gel blockiert. Anwendungen im Bereich der Biotechnologien und der Chromatographie sind ebenfalls möglich.

2.2. Zielstellung

Für die Untersuchungen stehen unterschiedliche Copolymere zur Verfügung. Sie basieren entweder auf P4VP und PDEAA oder auf P2VP und PDEAA. Sie sind von Frau Dr. rer. nat. Ljudmila Vinogradova und Frau Dr. rer. nat. Ljubov Fedorova, der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jürgen Adler, synthetisiert worden. Die Synthesen sind im Absatz **6.1.3** beschrieben.

Die Diplomarbeit beschäftigt sich mit der allgemeinen Charakterisierung der Polymere, das heißt der Bestimmung der Zusammensetzung, der Molmassebestimmung und der thermischen Analyse. Die Ziele sind einerseits die Untersuchung der Temperatursensitivität der Copolymere und andererseits der pH-Sensitivität dieser Copolymere.

Um die Temperatursensitivität der Copolymere besser verstehen zu können, wird der Einfluss der Zusammensetzung der Copolymere, das heißt des Molprozentanteils an P2VP, der Taktizität, der Copolymermolmasse und der Comonomere (2VP oder 4VP) auf die Übergangstemperatur und auf den hydrodynamischen Radius untersucht. Es ist von Interesse, ob die durch Heizung und Abkühlung stimulierten Vorgänge reversibel sind. Der Konzentrationseinfluss der Copolymere auf Änderungen des hydrodynamischen Radius durch Heizung und Abkühlung wird näher betrachtet. Der Einfluss der Heizrate („langsame Heizung“ gegen „schnelle Heizung“) auf den hydrodynamischen Radius wird ebenfalls beleuchtet. Letztlich wird die Gestalt der in Lösung vorliegenden Teilchen bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen bestimmt.

Die Erforschung der pH-Sensitivität der Copolymere erfolgt durch Untersuchung des Zusammensetzungs- und Konzentrationseinflusses der Copolymere auf den hydrodynamischen Radius bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Gestalt der in Lösung vorliegenden Teilchen bei unterschiedlichen pH-Werten und Konzentrationen wird bestimmt.

3. Theoretischer Teil

3.1. Flory-Huggins-Theorie („Meanfield theory“) [1, 2]

Die aus der Thermodynamik niedermolekularer Mischungen bekannten Ansätzen können für die Beschreibung der thermodynamischen Größen einer Polymerlösung nicht angewendet werden. Bereits bei sehr kleinen Konzentrationen zeigen Polymerlösungen erhebliche Abweichungen von den für eine unendliche Verdünnung gültigen Grenzesetzen der idealen Lösung. Die Ursache für die Unterschiede des Verhaltens nieder- und hochmolekularer Stoffe in Lösung liegt in der Größe der in der Lösung vorliegenden Moleküle. Das Molvolumen des Polymers ist wesentlich größer als das Molvolumen des Lösungsmittels.

In den vierziger Jahren ist die sogenannte Flory-Huggins-Theorie entwickelt worden, welche mit Hilfe der statistischen Thermodynamik erlaubt, das Verhalten der Polymerlösungen besser zu verstehen.

Man nimmt ein zweidimensionales Gitter an. Jeder Gitterplatz wird entweder mit einem Monomer- oder Lösungsmittelmolekül gefüllt. Die Annahmen für die Anwendung dieser Theorie sind folgende:

- Auf alle Gitterplätze wirkt das gleiche Kraftfeld, woraus sich der englische Begriff für diese Theorie herleitet.
- Nur benachbarte Moleküle können in Wechselwirkung treten.
- Ein Monomer- und Lösungsmittelmolekül haben dasselbe Volumen.
- Es gibt keinen leeren Gitterplatz.
- Die Polymerkonzentration ist „hoch“.

Folgende Anteile werden definiert:

$$\varphi_1 = \frac{N_1}{N_1 + MN_2} = \frac{N_1}{M_0} \quad (3.1)$$

$$\varphi_2 = \frac{N_2M}{N_1 + MN_2} = \frac{N_2M'}{M_0} \quad (3.2)$$

Tabelle 3.3: Definition der Parameter in den Gleichungen (3.1) und (3.2)

Symbol	Größe
φ_1	Volumenbruch des Lösungsmittels
φ_2	Volumenbruch des Polymers
N_1	Anzahl der Lösungsmittelmoleküle
N_2	Anzahl der Polymerketten
M'	Polymerisationsgrad
M_0	Anzahl der Gitterplätze

Damit ergeben sich die Gleichungen für die Mischungsentropie, das heißt die Differenz aus der Entropie der Lösung und der Summe der Entropie der reinen Komponenten, und die Mischungsenthalpie:

$$\Delta S_m = -k_B [N_1 \ln(\varphi_1) + N_2 \ln(\varphi_2)] \quad (3.4)$$

$$\Delta H_m = M_0 \varphi_1 \varphi_2 k_B T \chi \quad (3.5)$$

mit $\chi = -\frac{z(\omega_{11} + \omega_{22} - 2\omega_{12})}{2k_B T}$

Tabelle 3.6: Definition der Parameter in den Gleichungen (3.4) und (3.5)

Symbol	Größe
ΔS_m	Mischungsentropie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
k_B	Boltzmann-Konstante
T	absolute Temperatur
χ	Flory-Huggins'scher-Wechselwirkungsparameter
z	Anzahl der benachbarten Felder ($z = 4$)
$-\omega_{ij}$	benötigte Energie, um i und j zu trennen

Für beliebige Werte des Volumenbruches des Lösungsmittels und des Polymers ist die Mischungsentropie positiv. Folglich ist es vom Standpunkt der Mischungsentropie immer bevorzugt, zwei gemischte Phasen zu haben. Aus den Gleichungen (3.4) und (3.5) ergibt sich:

$$\Delta G_m = k_B T [N_1 \ln(\varphi_1) + N_2 \ln(\varphi_2) + N_1 \varphi_2 \chi] \quad (3.7)$$

Tabelle 3.8: Definition der Parameter in der Gleichung (3.7)

Symbol	Größe
ΔG_m	freie Mischungsenthalpie

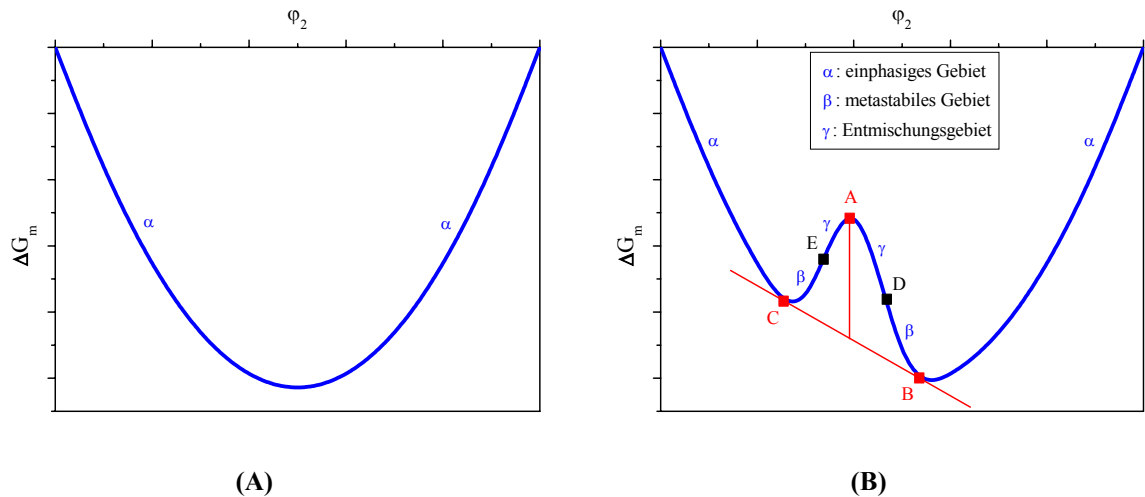


Abbildung 3.9: Binäre Mischung mit: **(A)** vollständiger Mischbarkeit; **(B)** teilweiser Mischbarkeit

Eine Polymerlösung mit der Zusammensetzung entsprechend dem Punkt **A** (siehe Abbildung **3.9 B**) ist thermodynamisch nicht stabil und zerfällt in eine polymerreiche Phase mit der Zusammensetzung entsprechend dem Punkt **B** und in eine polymerarme Phase mit der Zusammensetzung entsprechend dem Punkt **C**, da

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (3.10)$$

Die beiden miteinander koexistierenden Phasen sind durch die Berührungspunkte **B** und **C** der an die Kurve abgelegten Doppeltangente festgelegt. Sie sind wie folgt definiert:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \varphi_2} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^2} \right)_{T,P} \neq 0 \quad (3.11)$$

Wenn die Gleichung **(3.10)** nicht erfüllt ist, tritt kein Phasenzерfall ein. Die Punkte **D** und **E** werden wie folgt definiert:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^3} \right)_{T,P} \neq 0 \quad (3.12)$$

Die mittels der Gleichung (3.12) bestimmten Punkten **D** und **E** erlauben, das einphasige Gebiet von dem sogenannten metastabilen Gebiet zu unterscheiden. Bei vorsichtiger Näherung kann das metastabile Gebiet als ein einphasiges System betrachtet werden.

Differenziert man die Gleichung (3.7) nach der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle bei konstanter Temperatur und Druck, so erhält man:

$$\Delta\mu_1 = k_B T \left[\ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2 + \varphi_2^2 \chi \right] \quad (3.13)$$

Tabelle 3.14: Definition der Parameter in der Gleichung (3.13)

Symbol Größe

$\Delta\mu_1$	chemisches Potential des Lösungsmittel
V_1	Molarvolumen des Lösungsmittels
V_2	Molarvolumen des Polymers

Differenziert man die Gleichung (3.13) nach dem Volumenbruch des Polymers, so erhält man die Binodalkurve. Die zweite Ableitung ist für die Spinodalkurve charakteristisch.

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2} \right)_{T,P} = k_B T \left[-\frac{1}{1-\varphi_2} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) + 2\chi\varphi_2 \right] \quad (3.15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2^2} \right)_{T,P} = k_B T \left[-\frac{1}{(1-\varphi_2)^2} + 2\chi \right] \quad (3.16)$$

Bezieht man nun die Temperatur, den Flory-Huggins'schen-Wechselwirkungsparameter und die Molmasse mit ein, so erhält man die Kurven der Abbildung 3.17. Sie sind als Beispiel für ein oberes kritisches Entmischungstemperatur-Verhalten („Upper Critical Solution Temperature“, UCST) dargestellt.

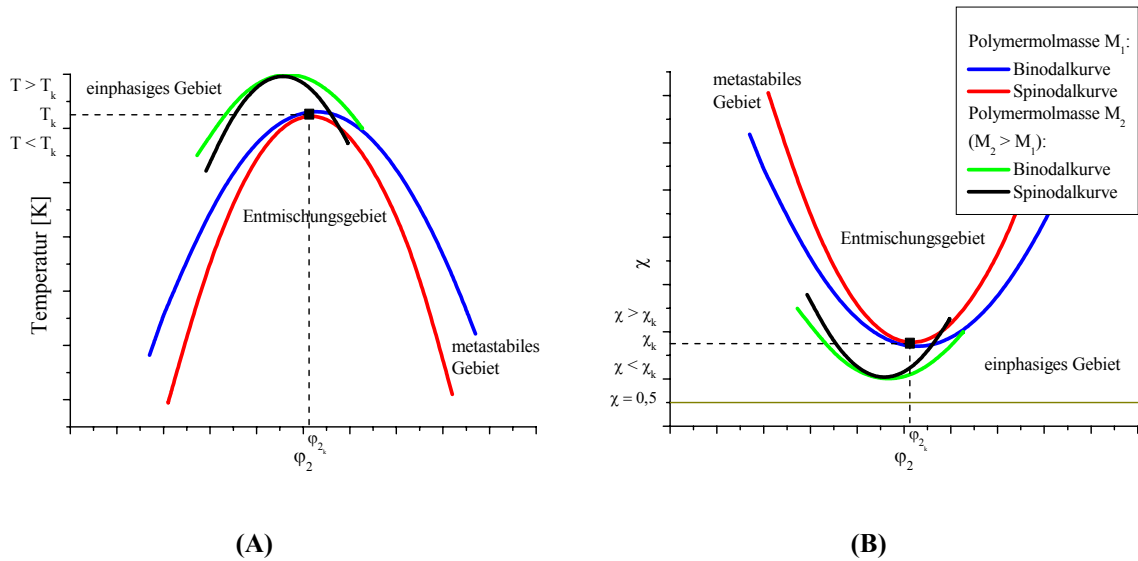


Abbildung 3.17: Binäre Mischung mit teilweiser Mischbarkeit: **(A)** Temperatur gegen Volumenbruch des Polymers; **(B)** Flory-Huggins'scher-Wechselwirkungsparameter gegen Volumenbruch des Polymers

Der Bereich zwischen der Binodalkurve und der Spinodalkurve ist das metastabile Gebiet. Die Kurven der Abbildung 3.17 A (beziehungsweise 3.17 B) verschieben sich bei größeren Molmassen zu höheren Temperaturen (beziehungsweise niedrigeren Flory-Huggins'schen Wechselwirkungsparametern) und niedrigeren Volumenbrüchen des Polymers. Je größer die Molmasse wird, desto asymmetrischer werden die Kurven. Die kritische Entmischungstemperatur wird wie folgende definiert:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \phi_2} \right)_{T=T_k, P} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right)_{T=T_k, P} = 0 \quad (3.18)$$

Tabelle 3.19: Definition der Parameter in der Gleichung (3.18)

Symbol Größe

T_k kritische Entmischungstemperatur

Der kritische Flory-Huggins'sche-Wechselwirkungsparameter χ_k wird außerdem definiert und ist in der Abbildung 3.17 B dargestellt.

Wird $\frac{1}{T_k}$ gegen $\frac{1}{M^2}$ aufgetragen, so erhält man eine Gerade. Durch Extrapolation auf die unendliche Molmasse wird die Θ -Temperatur bestimmt, welche dem Flory-Huggins'schen Wechselwirkungsparameter gleich 0,5 und dem Virialkoeffizienten gleich Null entspricht.

Für eine untere kritische Entmischungstemperatur („Lower Critical Solution Temperature“, LCST) sind drei Typen von Entmischungsverhalten zu unterscheiden [3]. In dem Fall des Typs **I** ist das Θ -Verhalten zu beobachten, das heißt die kritische Entmischungstemperatur stimmt für eine unendliche Molmasse mit der Θ -Temperatur überein. Außerdem ist der kritische Volumenbruch des Polymers $\varphi_{2,k}$ für eine unendliche Molmasse gleich Null. In dem Fall des Typs **II** sind diese beiden Besonderheiten nicht zu sehen. Bezüglich des Typs **III** sind drei kritische Volumenbrüche des Polymers $\varphi_{2,k}$ definiert und einer von diesen ist für eine unendliche Molmasse gleich Null.

3.2. Polymere mit Temperatursensitivität

Wie im letzten Absatz erwähnt, liegt eine Besonderheit der temperatursensitiven Polymere darin, dass sie durch eine kritische Entmischungstemperatur („Critical Solution Temperature“, CST) charakterisiert sind. Wenn die Polymerlösung eine einzige Phase unterhalb einer charakteristischen Temperatur, die von der Polymerkonzentration abhängig ist, und zwei Phasen oberhalb dieser Temperatur hat, hat dieses Polymer ein LCST-Verhalten. In dem entgegengesetzten Fall ist das ein UCST-Verhalten. Die meisten Anwendungen basieren auf dem LCST-Verhalten [4].

Wenn die LCST überschritten ist, kommt es zu dem intramolekularen Kollaps vor der intermolekularen Aggregation. Es gibt eine Phasentrennung zwischen den kollabierten Polymerketten und den freigesetzten Lösungsmittelmolekülen [5], welche von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und den Lösungsmittelmolekülen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophoben Wechselwirkungen, kontrolliert wird.

Poly(N-Vinylcaprolactam), Poly(N-Isopropylacrylamid), PDEAA, Polyvinylmethylether und Hydroxypropylcellulose, deren chemische Strukturen in der Abbildung 3.20 dargestellt sind, weisen unterschiedliche LCST-Typen auf.

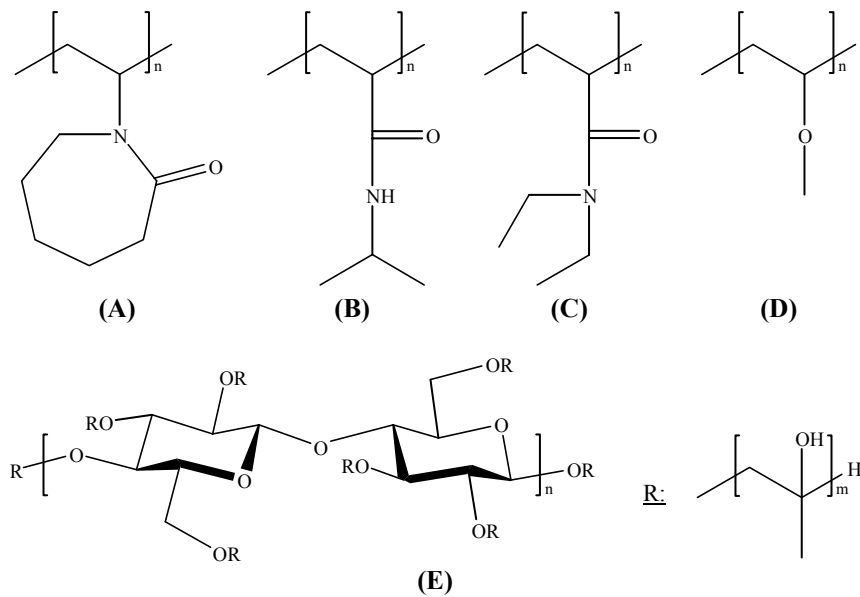


Abbildung 3.20: Chemische Strukturen von den temperatursensitiven Polymeren: **(A)** Poly(N-Vinylcaprolactam); **(B)** Poly(N-Isopropylacrylamid); **(C)** PDEAA; **(D)** Polyvinylmethylether; **(E)** Hydroxypropylcellulose

Poly(N-Vinylcaprolactam)-Lösungen zeigen ein LCST-Verhalten des Typs I. Je größer das Zahlenmittel der Molmasse ist, desto kleiner ist die Übergangstemperatur in Wasser. Die stärkste Verringerung der charakteristischen Temperatur von 51 °C auf 36 °C ist in dem Bereich von $6 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^4$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu beobachten. Von $5 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^5$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist diese Abnahme niedrig und beträgt 3,5 °C. In dem verdünnten Bereich von 0,01 bis 1 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ hat die Polymerkonzentration keinen bedeutenden Einfluss auf die Übergangstemperatur [6]. Konzentriertere Lösungen zeigen jedoch eine Erhöhung der Übergangstemperatur.

Die Zugabe von Salz in die Poly(N-Vinylcaprolactam)-Lösung beeinflusst stark die LCST. Salze wie KCNS und KI erhöhen stark diese Temperatur, während NaClO_4 und KBr nur eine leichte Zunahme erreichen. Das bedeutet, dass die zwei ersten Salze Wechselwirkungen zwischen den Poly(N-Vinylcaprolactam)-Ketten und den Wassermolekülen im Vergleich zu den beiden Letzten stärker ausbilden. Jedoch verursacht eine weitere Erhöhung der NaClO_4 oder KBr-Konzentration eine scharfe Verringerung der LCST. Im Fall von KF und LiCl ist eine lineare Verringerung der LCST mit steigender Konzentration festzustellen.

Die meisten Alkohole sind gute Lösungsmittel für Poly(N-Vinylcaprolactam). Wasser-Alkohol-Mischungen zeigen eine schlechtere Löslichkeit des Polymers, was zu einer Verringerung der LCST führt. Die LCST ist nicht nur von der Konzentration, der in die Poly(N-Vinylcaprolactam)-Lösung zugegebenen wasserlöslichen Substanz abhängig, sondern auch von ihrer chemischen Struktur, wie im Fall von Alkoholen von der Länge der Alkylketten.

Poly(N-Isopropylacrylamid)-Lösungen zeigen ein LCST-Verhalten des Typs **II**. Die charakteristische Temperatur beträgt 32 °C und ist in einem breiten Molmassen- und Konzentrationsbereich von der Polymermolmasse und -konzentration unabhängig [4]. Dieser Wert befindet sich im Bereich der menschlichen Körpertemperatur, was für potentielle Anwendungen wie „drug delivery“ wichtig ist. Die Phasentrennung wird in wässrigen Poly(N-Isopropylacrylamid)-Lösungen, in vernetzten wässrigen Poly(N-Isopropylacrylamid)-Gelen und an der Grenzfläche zwischen, mit Poly(N-Isopropylacrylamid) gepfropften, Goldnanopartikeln und einer wässrigen Lösung [7] untersucht.

Oberhalb der LCST kollabiert Poly(N-Isopropylacrylamid). Daraus resultieren, abhängig von den Bedingungen, Knäuel aus einzelnen Ketten oder stabile Aggregate aus mehreren Ketten [8].

Poly(N-Isopropylacrylamid) unterscheidet sich von PDEAA in der Seitenalkylkette. Die Länge der Seitenalkylkette ist unter anderem ein entscheidender Parameter, um die LCST zu steuern. Das heterotaktische Homopolymer PDEAA zeigt eine LCST in dem Bereich von 26,1 bis 32,0 °C [9]. Es ist auch bekannt, dass die LCST von heterotaktischen, syndiotaktischen und ataktischen Homopolymeren PDEAA im Bereich von 30 bis 31 °C liegt [10, 11, 12, 13]. PDEAA ist im Vergleich zu Poly(N-Isopropylacrylamid) bisher nicht intensiv untersucht. Deshalb werden die Eigenschaften des Homopolymeren und seiner Blockcopolymeren im experimentellen Teil dieser Arbeit untersucht.

Es ist außerdem zu bemerken, dass Poly(N,N-Dimethylacrylamid) im Gegensatz zu PDEAA keine LCST in wässrigen Lösungen aufweist.

Polyvinylmethylether-Lösungen zeigen ein LCST-Verhalten des Typs **III**. Im Wasser beträgt die charakteristische Temperatur, welche durch unterschiedliche Methoden wie DSC oder IR-Spektroskopie bestimmt wird, circa 34 °C [14].

Die Zugabe von Salz beeinflusst deutlich die LCST [14, 15]. Das zugegebene Salz ändert die Wechselwirkungen und besonders die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyvinylmethylether-Ketten und den Wassermolekülen. Gewisse Salze zerstören (beziehungsweise bevorzugen) diese Bindungen und führen folglich zu einer Abnahme (beziehungsweise Zunahme) der LCST. Im Bereich der kleinen Salzkonzentrationen kann die Änderung der LCST mittels einer Gerade beschrieben werden, deren Steigung von der Wahl des Salzes abhängt [16]. Die LCST wird außerdem durch die Zugabe anderer wasserlöslicher Lösungsmittel in die Polyvinylmethylether-Lösung beeinflusst. Kurzkettige Alkohole erhöhen

die LCST, obwohl Alkohole mit längeren Ketten den entgegengesetzten Einfluss haben [17]. Die LCST nimmt bei der Zugabe von Tetrahydrofuran ab [18].

Lösungen der Hydroxypropylcellulose, ein Derivat der Cellulose, scheinen einen bis jetzt noch nicht untersuchten Typ des LCST-Verhaltens zu haben. Die charakteristische Temperatur beträgt 42 °C und ist von dem Substitutionsgrad abhängig [19]. Andere Cellulosederivate zeigen ebenso eine Temperatursensitivität.

Die Geschwindigkeit der Quellung und Entquellung spielt für die Anwendungen, wie zum Beispiel als biologische Aktoren oder biologische Ventile, eine wichtige Rolle. Erstens kann diese durch Erhöhung der Oberfläche der Strukturen beschleunigt werden [20]. Mikroporenstrukturen haben dadurch eine besondere kurze Antwortzeit auf den Stimulus. Zweitens erhöhen hydrophile, durch statistische Copolymerisation verknüpfte, Einheiten, wie Acrylsäure, die Quellungsgeschwindigkeit von Poly(N-Isopropylacrylamid) durch Abnahme der hydrophoben Aggregation im Vergleich zu reinem Poly(N-Isopropylacrylamid) [21]. Drittens führt eine besondere Architektur wie Kamm-Poly(N-Isopropylacrylamid) zu einer Beschleunigung des Schrumpfens im Vergleich zu einer linearen Struktur. Allgemein spielt die Steuerung des Molekül-Designs eine wichtige Rolle.

3.3. Polymere mit pH-Sensitivität

Makromoleküle, deren Konformation und Löslichkeit sich infolge einer pH-Wertänderung ändern, werden als pH-sensitive Polymere bezeichnet. Sie sind im Bereich der Biopolymere üblich. pH-sensitive Polymere bestehen aus ionisierbaren Seitengruppen, die Protonen infolge einer pH-Änderung der Umgebung aufnehmen oder freisetzen können. Im Bereich der Säurekonstante verursacht die rasche Änderung der wirksamen Polymerkettenladung eine Änderung des hydrodynamischen Radius der Polymerketten. Der Übergang von dem kollabierten Zustand bis zu dem aufgeweiteten Zustand kann mit dem osmotischen Druck, der auf den sich bewegenden Gegenionen, die die Polymerkettenladungen neutralisieren, basiert, erklärt werden [22].

P2VP, P4VP, Polylysin, Polyhistidin, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Poly(2-Dimethylaminoethylmethacrylat), deren chemische Strukturen in der Abbildung 3.21 dargestellt sind, weisen pH-Sensitivität auf.

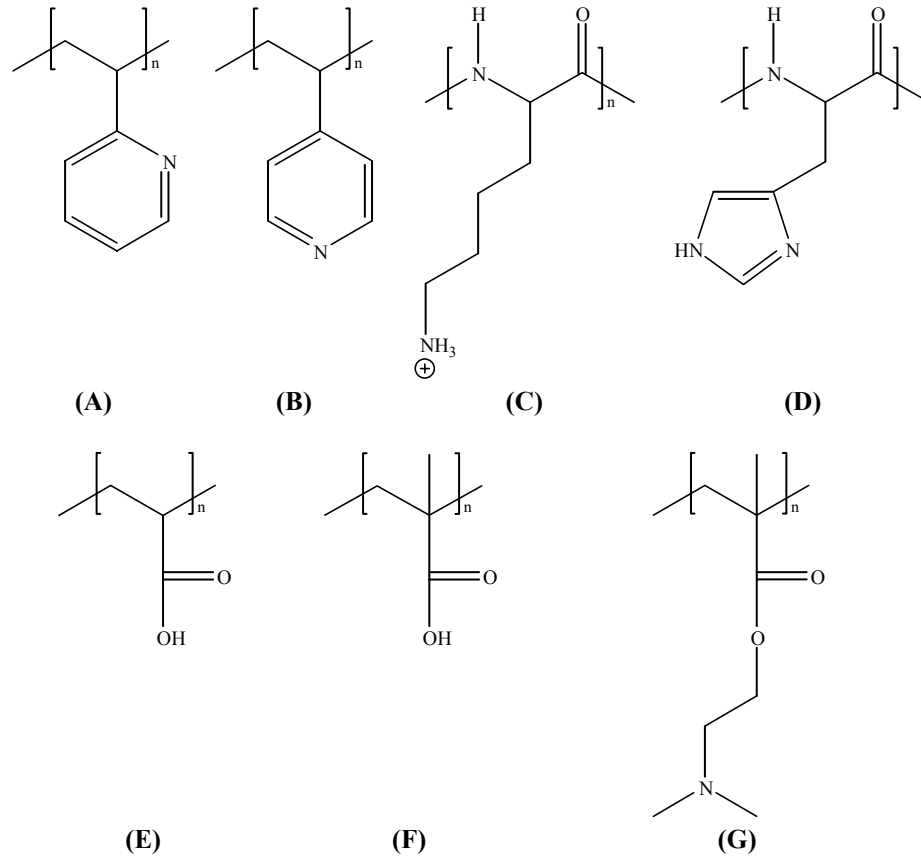


Abbildung 3.21: Chemische Strukturen von den pH-sensitiven Polymeren: (A) P2VP; (B) P4VP; (C) Polylysin; (D) Polyhistidin; (E) Polyacrylsäure; (F) Polymethacrylsäure; (G) Poly(2-Dimethylaminoethylmethacrylat)

Der pH-Wert des Übergangs des reinen P2VP, also die Säurekonstante, beträgt 5 [23, 24]. Das Verhalten von wässrigen P2VP-Lösungen ist vom Neutralisationsgrad abhängig, was mit IR- und Ramanspektroskopie untersucht wird. Die Dimension der Makromoleküle erhöht sich gleichmäßig in dem Bereich des Neutralisationsgrades von 0 auf 0,5 [25]. Die Ramanspektroskopie zeigt, dass ein Konformationsübergang bei dem Neutralisationsgrad 0,5 stattfindet. Bei Neutralisationsgraden größer als 0,5 ist die dichte, aus hydrophoben Wechselwirkungen resultierende, Struktur nicht mehr zu sehen. Die P2VP-Polymerketten nehmen wegen der Einfügung eines Protons zwischen zwei Pyridinringen die Gestalt von steifen Stäbchen an, wie es in der Abbildung 3.22 gezeigt ist.

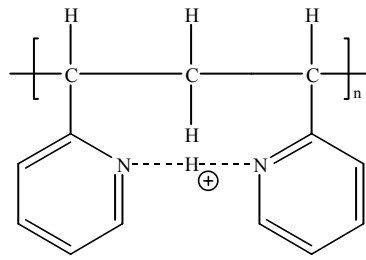


Abbildung 3.22: Einfügung eines Protons zwischen zwei Pyridinringen bei Neutralisationsgraden größer als 0,5 [25]

Wegen der Anwesenheit von Stickstoff, der als Lewis-Base funktioniert, werden P2VP und P4VP als Träger von Katalysatoren, die oft Elektronenlücken enthalten, verwendet. Die daraus resultierenden Komplexe tragen zu hoch selektiven Reaktionen mit hohen Ausbeuten bei. Außerdem werden P2VP und P4VP in dem Bereich der Metalladsorption oder der Flokulation, das heißt der Destabilisierung von Dispersionen, verwendet [26]. Die Flokulationseffektivität steigt mit zunehmender Polymermolmasse.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Blockcopolymerer basierend auf PVP untersucht. Deshalb werden Eigenschaften von PVP und von PVP enthaltenden Blockcopolymeren in dem experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt.

Der pH-Wert des Übergangs kann auf zwei Arten gesteuert werden. Erstens können die ionisierbaren Monomere gewählt werden, so dass ihre Säurekonstante mit dem gewünschten pH-Wert des Übergangs übereinstimmt. Zweitens können hydrophobe Monomere in das pH-sensitive Polymer eingefügt werden, was zu einer Verschiebung des pH-Wertes des Übergangs führt.

Um für eine spezifische Anwendung ein geeignetes ionisierbares Monomer auszuwählen, muss dessen intrinsische Säurekonstante betrachtet werden. Das soll am Beispiel erläutert werden: Polylysin weist eine pH-Sensitivität auf. Seine Säurekonstante ist jedoch 10,5, was für medizinische Anwendungen im Bereich des physiologischen pH-Wertes zu hoch ist. Das Polypeptid Polyhistidin jedoch, kann als pH-sensitives Polymer verwendet werden, da seine Säurekonstante gleich 6 ist [27].

In durch Zugabe von hydrophoben Monomeren in den Polymerketten modifizierten pH-sensitiven Polymeren wird der Übergang von einem existierenden Gleichgewicht zwischen elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen gesteuert. Im Fall von Polysäuren (beziehungsweise Polybasen), wenn ionisierbare Gruppen protoniert (beziehungsweise nicht

protoniert) sind, verschwinden elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen und innerhalb der Ketten. Hydrophobe Kräfte dominieren, welche die Aggregation der Polymerketten verursachen [28]. Wegen der Anwesenheit von hydrophoben Einheiten ist der pH-Wert des Übergangs nicht mehr gleich der Säurekonstante des ionisierbaren Monomers, er wird verschoben. Der Effekt von hydrophoben Gruppen auf den pH-Wert des Übergangs wird systematisch durch Änderung des Anteils und der Seitenkettenlänge der hydrophoben Gruppen untersucht. Im Fall von schwachen Polysäuren wird die hydrophob-modifizierte Polyacrylsäure durch freie radikalische Copolymerisation mit Acrylsäure und n-Alkylacrylaten synthetisiert. Es wird festgestellt, dass der pH-Wert des Übergangs mit steigender Seitenalkylkettenlänge und steigendem Anteil an n-Alkylacrylaten zunimmt [28]. Der pH-Wert des Übergangs der reinen Polyacrylsäure beträgt 5,5 und ist gleich dem der Polymethacrylsäure [29]. Im Fall von schwachen Polybasen nimmt der pH-Wert des Übergangs durch Modifizierung mit hydrophoben Einheiten ab. Der für reines Poly(2-Dimethylaminoethylmethacrylat) ist gleich 8 [30] und wird durch Modifizierung mit hydrophoben n-Alkylacrylaten verkleinert [31]. Außerdem gilt für einen gegebenen Anteil an hydrophoben Comonomeren: Je größer die Hydrophobizität ist, desto größer ist die Verschiebung des pH-Wertes des Übergangs.

3.4. Blockcopolymere mit Temperatur- und pH-Sensitivität

Die LCST eines temperatursensitiven Polymers ist von der Anwesenheit von hydrophilen und hydrophoben Einheiten beeinflusst. Um die LCST eines temperatursensitiven Polymers wie Poly(N-Isopropylacrylamid) erhöhen zu können, wird dieses Polymer statistisch mit einer kleinen Menge von einem hydrophilen Monomer wie Acrylamid polymerisiert [32]. Im Gegenteil dazu verringert ein kleiner Anteil an einem hydrophoben Monomer die LCST von Poly(N-Isopropylacrylamid) und erhöht die Temperatursensitivität [33].

Wenn zu große Anteile dieser Comonomere eingeführt werden, verschwindet die LCST. Das ist der Fall für das statistische Copolymer basierend auf N-Isopropylacrylamid und Acrylsäure. Zu viele Acrylsäure-Einheiten führen zu einem Verschwinden der LCST wegen zu schwacher hydrophober Aggregationskräfte [34].

Nichtsdestotrotz kann die LCST durch eine kontrollierte Zugabe von hydrophilen oder hydrophoben Comonomeren gesteuert werden. Eine LCST im Bereich der menschlichen Körpertemperatur ist wesentlich für Anwendungen wie „drug delivery“.

Wie schon erwähnt, führt die statistische Copolymerisation von einem hydrophilen oder hydrophoben Monomer mit einem temperatursensitiven Monomer zu einem Verschwinden oder mindestens zu einer Verschiebung der LCST, was für besondere Anwendungen nicht immer erwünscht ist.

Entsprechende Copolymere sind untersucht worden. Ein Monomer weist Temperatursensitivität auf, während das andere als Stabilisator während der Schrumpfung wirkt. Ein Blockcopolymer basierend auf Poly(N-Isopropylacrylamid) und Poly(N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid), deren Blöcke jeweils 3200 und 8400 g·mol⁻¹ als Zahlenmittel der Molmasse haben, zeigen bei einer Konzentration von 5 g·l⁻¹ eine Übergangstemperatur von 33 °C [35]. Oberhalb der Übergangstemperatur schrumpft der temperatursensitive Block und der hydrodynamische Radius der monodispersen erhaltenen Teilchen, in der Literatur Vesikel genannt, beträgt circa 300 nm.

Ähnliche Messungen sind für ein Kammcopolymer basierend auf N-Isopropylacrylamid als Rückgratkette und Ethylenoxid als Seitenketten durchgeführt [36].

In den meisten Artikeln wird von Mizellen oder mizellähnlichen Strukturen gesprochen [9, 30, 37], obwohl üblicherweise hydrodynamische Radien von mehreren hundert Nanometern gegeben sind. In dieser Größenordnung sollten jedoch keine Mizellen anwesend sein. Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschäftigt sich damit, die Struktur der vorliegenden Teilchen aufzuklären.

Es kann interessant sein, sowohl eine Temperatur- als auch eine pH-Sensitivität zu haben. Deshalb können Blockcopolymere synthetisiert werden, welche aus einem temperatursensitiven und einem pH-sensitiven Monomer bestehen. So ein durch kontrollierte Polymerisation synthetisiertes Blockcopolymer basierend auf Poly(N-Isopropylacrylamid) und Polyacrylsäure ist untersucht worden [38]. Das aus 50 N-Isopropylacrylamid- und 110 Acrylsäure-Einheiten bestehende Copolymer antwortet auf beide Stimuli. Bei 2 g·l⁻¹ beträgt der pH-Wert des Übergangs 4,5, welcher nah von dem des reinen Homopolymers Polyacrylsäure (5,5) ist. Obwohl die LCST des reinen Homopolymers Poly(N-Isopropylacrylamid) 32 °C beträgt, ist die LCST des Copolymers gleich 35 °C (beziehungsweise 29 °C) bei dem pH-Wert 7 (beziehungsweise 4,5) bei 2 g·l⁻¹, was auf die Hydrophilie der unprotonierten Acrylsäuredomänen (beziehungsweise die relative Hydrophobizität der protonierten Acrylsäuredomänen) zurückzuführen ist.

Bei pH -Werten größer als der pH -Wert des Übergangs und oberhalb der LCST schrumpfen nur die temperatursensitiven Blöcke und Aggregate liegen vor. DLS-Messungen zeigen eine monomodale Verteilung, dessen Maximum bei 300 nm liegt, obwohl cryo-TEM-Bilder Teilchen in dem Bereich von 10 bis 30 nm aufweisen. Eine Erklärung für diese starke Abweichung wird nicht gefunden.

Bei pH -Werten kleiner als der pH -Wert des Übergangs und unterhalb der LCST schrumpfen nur die pH -sensitiven Blöcke und Aggregate liegen vor. Cryo-TEM -Bilder zeigen Teilchen in dem Bereich von 10 bis 30 nm.

Bei pH -Werten kleiner als der pH -Wert des Übergangs und oberhalb der LCST schrumpfen beide Blöcke, es besteht keine Möglichkeit auf Stabilisierung. Deshalb sind sehr große Aggregate zu beobachten. Cryo-TEM -Bilder weisen Teilchen mit einem Durchmesser von 130 nm auf.

Ähnliche Untersuchungen sind mit einem durch anionische Polymerisation synthetisierten Blockcopolymer basierend auf Poly(N,N-Diethylacrylamid) und Polyacrylsäure durchgeführt worden [9].

4. Charakterisierungsmethoden

4.1. Statische Lichtstreuung (SLS: Static Light Scattering) [1, 39]

Ein durch ein Medium gehender Lichtstrahl verursacht zwei Effekte: Absorption und Streuung. Der erste Effekt ist Grundlage der Absorptionsspektroskopie. Der zweite Effekt wurde von Tyndall zum ersten Mal untersucht und ist als Tyndall-Effekt bekannt.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein Teilchen, wird in diesem, durch die Verschiebung der Elektronen und der zugehörigen Atomkerne in die entgegengesetzte Richtung, ein Dipolmoment auftreten. Diese induzierten Dipole schwingen mit der gleichen Frequenz wie das umgebende elektrische Feld und senden daher elektromagnetische Strahlung aus.

Infolge der Vielfalt der möglichen Wechselwirkungen elektromagnetischer Wellen mit Materie kann eine Unterteilung der Streuprozesse nach mehreren Gesichtspunkten vorgenommen werden. Wenn sich die Frequenz von Primärstrahl und Streustrahlung gleichen, ist die Streuung kohärent. Damit ist Interferenz möglich. Unterscheidet sich die Frequenz des Primärstrahles von der der Streustrahlung, spricht man von inkohärenter Streuung. Interferenz ist in diesem Fall nur begrenzt möglich. So ein Fall tritt ein, wenn die streuenden Teilchen sich bewegen und deshalb einen Doppler-Effekt auslösen. Bleibt bei dem Streuprozess die innere Energie des Systems konstant, nennt man diese Streuung elastisch. Ein Streuprozess, bei dem sowohl die innere Energie des Systems konstant bleibt als auch die Frequenz des Primärstrahles gleich der Frequenz der Streustrahlung ist, heißt demnach kohärent elastisch. Die kohärent elastische Streuung wird auch statische Lichtstreuung genannt. Infolge der Brown'schen Bewegung der Teilchen ist dieser Sachverhalt in der Praxis nicht vollständig erfüllt. Eine geringe Frequenzverschiebung ist immer beobachtbar, weshalb die Detektoren einen bestimmten Frequenzbereich beobachten. Daher wäre „elastische frequenzgemittelte Lichtstreuung“ die exaktere Bezeichnung für die statische Lichtstreuung.

Lord Rayleigh leitete die Formel für die Streuintensität idealer Gase ab. Smoluchowski und Einstein erweiterten diese Theorie für die Streuintensität in Flüssigkeiten und konnten zeigen, dass diese von Dichte- und Konzentrationsfluktuationen bestimmt wird. Das Rayleigh-Verhältnis ergibt sich folgendermaßen:

$$R_0 = \frac{I_0 r^2}{I_0} \quad (4.1)$$

Tabelle 4.2: Definition der Parameter in der Gleichung (4.1)

Symbol Größe

R_θ	Rayleigh-Verhältnis des unter dem Winkel θ gestreuten Lichtes
I_θ	Intensität des unter dem Winkel θ gestreuten Lichtes
r	Abstand zwischen dem Detektor und dem Streuzentrum
I_0	Intensität des eingestrahlenen Primärlichtes

Aus der Gleichung (4.1) resultiert die Streugleichung nach Debye für Teilchen, deren Durchmesser kleiner als $\frac{\lambda_0}{20}$ ist [40]. Die Berechnungen und Umformungen, die zur Gleichung (4.3) führen, sollen an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C} \right)_T = \frac{1}{M_w} + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \quad (4.3)$$

mit $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2$ und $R_\theta = R_{\theta, \text{Lösung}} - R_{\theta, \text{Lösungsmittel}}$

Tabelle 4.4: Definition der Parameter in der Gleichung (4.3)

Symbol

Größe

K	optische Konstante für vertikal polarisiertes Licht
C	Konzentration des gelösten Stoffes
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur
π	osmotischer Druck
$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C} \right)_T$	inverse osmotische Kompressibilität, osmotisches Modul
$\overline{M_w}$	Gewichtsmittel der Molmasse
A_2	zweiter Virialkoeffizient
A_3	dritter Virialkoeffizient
n_0	Brechungsindex des Lösungsmittels
N_A	Avogadro'sche Zahl
λ_0	Wellenlänge des Primärstrahles in dem Vakuum
$\frac{dn}{dC}$	Brechungsindexinkrement des gelösten Stoffes

Wechselwirkungen zwischen zwei beziehungsweise drei solvatisierten Polymermolekülen werden durch die Virialkoeffizienten beschrieben. Der osmotische Druck ist also von der Zahl der Moleküle im Messvolumen abhängig, während die Lichtstreuung dagegen auf die Masse

der Moleküle reagiert. Die Streuintensität R_{θ_i} für ein einzelnes Makromolekül i mit dem Molekulargewicht M_i und der Konzentration C_i ergibt sich in dem Grenzfall unendlicher Verdünnung zu dem Ausdruck $R_{\theta_i} = KM_i C_i$. Man kann dann aus der Summe von allen R_{θ_i} die Gesamtstreuintensität und aus allen C_i die Gesamtkonzentration erhalten:

$$R_{\theta} = \sum_i R_{\theta_i} = K \sum_i M_i C_i \quad (4.5)$$

Tabelle 4.6: Definition der Parameter in der Gleichung (4.5)

Symbol Größe

R_{θ_i}	Streuintensität des unter dem Winkel θ gestreuten Lichtes für ein einzelnes Molekül i
M_i	Molekulargewicht für ein einzelnes Molekül i
C_i	Konzentration für ein einzelnes Molekül i

Daraus ergibt sich:

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \frac{C}{\sum_i M_i C_i} = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i M_i C_i} = \frac{1}{M_w} \quad (4.7)$$

In der Regel gilt $A_3 C^2 \ll A_2 C$, so dass man diesen Teil vernachlässigen kann.

Bei Teilchen, deren Durchmesser größer als $\frac{\lambda_0}{20}$ ist, kann man nicht mehr von einer punktförmigen Gestalt ausgehen. Ein Teilchen hat dann mehrere Streuzentren und sendet daher mehrere Kugelwellen aus und es kann zur Interferenz kommen. Die Streuintensität nimmt mit zunehmendem Streuwinkel θ ab. Je größer die Teilchen, desto stärker ist die Abnahme. Die Winkelabhängigkeit wird durch den Formfaktor beschrieben, der in der Gleichung (4.3) eingeführt werden muss:

$$\frac{KC}{R_{\theta}} \approx \frac{1}{P_{\theta} M_w} + 2A_2 C \quad (4.8)$$

mit der Normierung bezüglich der Vorwärtsstreuung $P_{\theta} = P(q) = \frac{R_{\theta}}{R_{\theta=0}}$

Tabelle 4.9: Definition der Parameter in der Gleichung (4.8)

Symbol	Größe
P_0 oder $P(q)$	Formfaktor

Für isotrope Systeme, in denen alle physikalischen und chemischen Eigenschaften richtungsunabhängig sind, gilt für den Formfaktor:

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle \quad (4.10)$$

$$\text{mit } q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Tabelle 4.11: Definition der Parameter in der Gleichung (4.10)

Symbol	Größe
n	Anzahl der Streuzentren innerhalb eines Moleküls
q	Betrag des Streuvektors
r_{ij}	Abstand zwischen zwei Streuzentren
$\langle \dots \rangle$	Mittelung über die interne Abstandsverteilung
θ	Winkel zwischen dem Primärstrahl und dem gemessenen Streulicht

Für $q \ll 1$ kann die Sinusfunktion in eine Taylor-Reihe entwickelt werden, woraus sich der Formfaktor ergibt:

$$P(q) \approx \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{1}{3!} q^2 \langle r_{ij}^2 \rangle \right) \quad (4.12)$$

Nach Zimm und Stockmayer [41] ist die Doppelsumme über die Abstandsverteilung $\langle r_{ij}^2 \rangle$ der mittlere quadratische Trägheitsradius:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (4.13)$$

Tabelle 4.14: Definition der Parameter in der Gleichung (4.13)

Symbol Größe

$\langle S^2 \rangle$ mittlerer quadratischer Trägheitsradius

Damit ergibt sich die Gleichung für den Formfaktor:

$$P(q) \approx 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle \quad (4.15)$$

Mit der für $x \ll 1$ gültigen Näherung $\frac{1}{1-x} \approx 1+x$ gilt dann für den reziproken Formfaktor:

$$\frac{1}{P(q)} \approx 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle \quad (4.16)$$

Polydisperse Systeme erfordern eine Summierung über die Streuintensität aller Teilchen verschiedener Molmasse. Damit lassen sich Gewichtsmittel der Molmasse und z-Mittel des

Trägheitsradienquadrates $\langle S^2 \rangle_z = \sum_i \frac{w_i M_i \langle S_i^2 \rangle}{M_w}$ bestimmen. Im weiteren Verlauf soll der

Trägheitsradius $\left(\langle S^2 \rangle_z \right)^{\frac{1}{2}}$ abkürzend R_g , wie Gyrationradius, genannt werden. Die

Lichtstreuungsgleichung lautet demnach bei Berücksichtigung der Polydispersität der Polymere:

$$\frac{KC}{R_\theta} \approx \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right) + 2A_2 C \quad (4.17)$$

Tabelle 4.18: Definition der Parameter in der Gleichung (4.17)

Symbol Größe

R_g Trägheitsradius, Gyrationradius

Die Auswertung von Gleichung (4.17) erfordert eine zweifache Extrapolation, zum einen für die Konzentration gegen Null (wechselwirkungsfreier Zustand) und zum anderen für den Betrag des Streuvektors gegen Null (interferenzfreier Zustand). Dafür stehen mehrere graphische Verfahren zur Verfügung.

4.1.1. Zimm-Auftragung

In der Zimm-Auftragung wird $\frac{KC}{R_0}$ gegen $q^2 + kC$ aufgetragen. Die Konstante k ist ein frei wählbarer Faktor. Ebenso ist es üblich, $\frac{KC}{R_0}$ gegen $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kC$ aufzutragen. In diesem Fall soll k so gewählt werden, dass das Produkt KC die gleiche Größenordnung aufweist wie $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$.

Die verschiedenen Konzentrationen einer Verdünnungsreihe werden jeweils auf $q^2 = 0$ beziehungsweise $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 0$ extrapoliert. An dieser Stelle entspricht die Streuintensität der Vorwärtsstreuung, welche rein thermodynamischen Ursprungs ist und nur durch die osmotische Kompressibilität definiert wird. Der Wert $\left(\frac{KC}{R_0}\right)_{C,q=0}$ wird sehr oft als reziprokes,

apparentes Molekulargewicht $\frac{1}{M_{app}}$ bezeichnet. Eine durch diese Werte gelegte Gerade

schneidet die Ordinate im Punkt $P\left(x = 0, y = \frac{1}{M_w}\right)$, woraus sich das Gewichtsmittel der

Molmasse ergibt. Aus dem Anstieg der Geraden kann man den zweiten Virialkoeffizient berechnen. Er ist ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen zwei solvatisierten Polymermolekülen. Eine Extrapolation der einzelnen Winkel für die Konzentration gegen Null ergibt eine Kurve, aus der das z-Mittel des Formfaktors errechnet werden kann. Im Fall von $qR_g \ll 1$ resultiert ebenfalls eine Gerade, aus deren Anstieg sich dann der Trägheitsradius errechnen lässt. Der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt wiederum den Reziprokwert des Gewichtsmittels der Molmasse. Falls keine lineare Anpassung möglich ist, lässt sich der Trägheitsradius aus der Anfangssteigung der Kurve ermitteln, da für kleine Winkel der Betrag des Streuvektors ebenfalls klein ist, so dass sich dieser Teil der Kurve im Bereich $qR_g \ll 1$ befindet und Gleichung (4.16) gilt. Aus den entsprechenden Anfangssteigungen der Streuintensitäten bei den einzelnen Konzentrationen ergeben sich dann die so genannten apparenten Trägheitsradien.

4.1.2. Guinier-Auftragung

Globuläre Teilchen verursachen im Zimm-Diagramm eine starke Aufwärtsbiegung der Kurven. Da zuerst an Kolloid-Systemen die Lichtstreuung untersucht wurde, gehören globuläre Teilchen zu den Ersten, deren Streuverhalten und Formfaktoren man erforschte. Der Formfaktor dieser Teilchen lässt sich bis zu einem Bereich von $qR_g = 2$ gut durch Gleichung (4.19) beschreiben:

$$P(q) \approx \exp\left(-\frac{1}{3}q^2R_g^2\right) \quad (4.19)$$

Durch eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion kann gezeigt werden, dass für entsprechend kleine Werte des Betrages des Streuvektors Gleichung (4.19) in Gleichung (4.15) übergeht.

Wesslau [42] schlug deshalb eine Auftragung von $\ln\left(\frac{KC}{R_\theta}\right)$ gegen $q^2 + kC$ vor, wodurch die beobachtete Aufwärtsbiegung der Kurven in dem Zimm-Diagramm linearisiert werden kann. Danach können die Extrapolationen für die Konzentration gegen Null und für den Betrag des Streuvektors gegen Null ausgeführt werden.

4.1.3. Der Formfaktor $P(q)$

Wie bereits erwähnt, können mit der Methode der statischen Lichtstreuung das Gewichtsmittel der Molmasse, das z-Mittel des Trägheitsradius und der zweite Virialkoeffizient als charakteristische Parameter der Lösung eines Polymers bestimmt werden. Der Trägheitsradius resultiert aus der Analyse der Winkelabhängigkeit des Formfaktors. Für $qR_g \ll 1$ gelten Gleichung (4.15) und (4.16). Gleichung (4.16) ergibt in diesem Bereich unabhängig von der Teilchenform eine Gerade mit dem Anstieg $\frac{1}{3}$, wie es in der Abbildung 4.20 zu sehen ist.

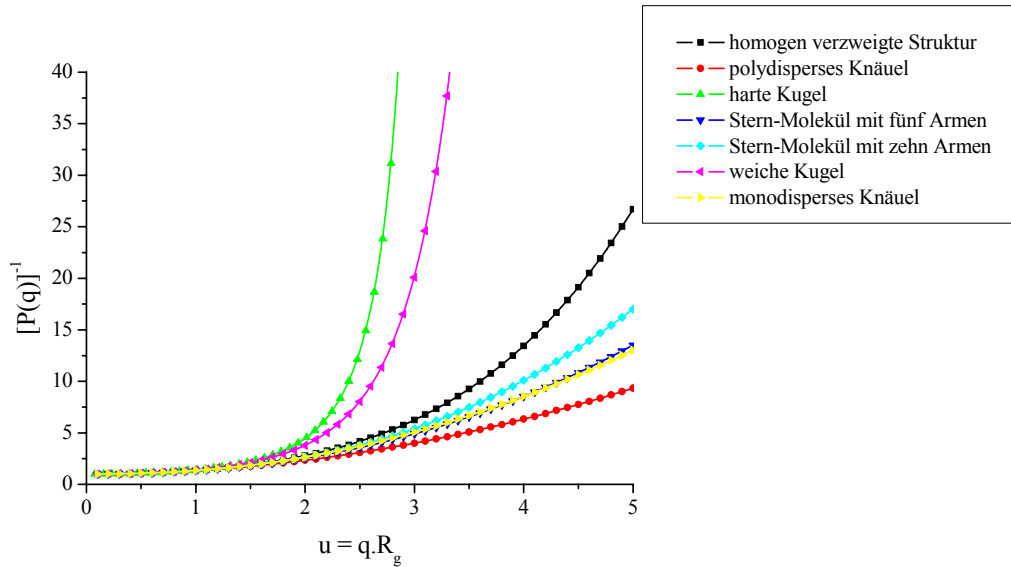


Abbildung 4.20: Reziproke Formfaktoren für unterschiedliche theoretische Modelle gegen $u = qR_g$

Sind die Teilchen in der Lösung genügend groß, so dass $qR_g > 1$ gilt, hat die Gestalt der Partikel einen Einfluss auf den Formfaktor. Für $qR_g \gg 1$ (meist zwischen drei und zehn) liefert die Auswertung des Formfaktors auch Informationen über die innere Struktur der Partikel, da in diesem Bereich die Streuintensität bei höheren Winkeln durch intramolekulare Interferenzen bestimmt wird.

Die Kurven für harte Kugel und flexible Knäuel unterscheiden sich durch ihre unterschiedlich ausgeprägte Aufwärtsbiegung. Sternverzweigte Strukturen werden mit steigender Armzahl immer kugelähnlicher. Sie liegen zwischen den beiden anderen Kurven.

Aus der Literatur sind Formfaktoren für verschiedene Teilchenformen bekannt, siehe Tabelle 4.21.

Tabelle 4.21: Formfaktoren für unterschiedliche theoretische Modelle

Theoretisches Modell	Formfaktor	mit
harte Kugel [43]	$P(q) = \left[\frac{3}{X^3} (\sin X - X \cos X) \right]^2$	$X = rq$ r : Kugelradius $\langle S^2 \rangle = \frac{3}{5} r^2$
lineare Kette mit dem Polydispersitätswert 2 [44]	$P(q) = \frac{1}{1 + \frac{u^2}{3}}$	$u = qR_g$
homogen verzweigte Struktur [45]	$P(q) = \frac{1}{\left(1 + \frac{u^2}{6}\right)^2}$	$u = qR_g$
polydisperses Stern-Molekül mit Schulz-Zimm-Verteilung der Zweiglänge [45]	$P(q) = \frac{1 + \frac{u^2}{3f}}{\left[1 + \frac{u^2(f+1)}{6f}\right]^2}$	$u = qR_g$ f : Armzahl
globuläre Teilchen	$P(q) = \exp\left(-\frac{1}{3}u^2\right)$	$u = qR_g$

Die Formfaktoren für eine lineare Kette und für „homogen verzweigte Strukturen“ stellen im Prinzip Grenzfälle eines Stern-Moleküls dar. Für die Armzahl gleich Eins ergibt sich aus der Tabelle 4.21 der Formfaktor für eine lineare Kette, für die Armzahl gegen Unendlich resultiert der Formfaktor für „homogen verzweigte Strukturen“.

Selbst wenn die Teilchen in der Lösung genügend groß sind, so dass $qR_g > 1$, sind die unterschiedlichen Gestalten mit Hilfe der Abbildung 4.20 nicht einfach zu unterscheiden. Notwendig ist eine andere Auftragung, die so genannte Kratky-Auftragung.

4.1.4. Kratky-Auftragung

In der Kratky-Auftragung wird $P(q) (qR_g)^2$ gegen qR_g aufgetragen. Der Formfaktor wird wie folgt berechnet:

$$P(q) = \left(\frac{R_0}{KCM_w} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (4.22)$$

Diese Art der Auftragung erlaubt, genauere und empfindlichere Aussagen bezüglich der Gestalt der Teilchen in der Lösung zu treffen, weil die Streuintensitäten mit q^2 gewichtet sind.

Sie ist für Strukturen, die große Abweichungen gegenüber einem idealen, flexiblen Knäuel aufweisen, geeignet (zum Beispiel stark verzweigte Polymere). Die Abbildung 4.23 zeigt unterschiedliche theoretische Modelle in einer Kratky-Auftragung.

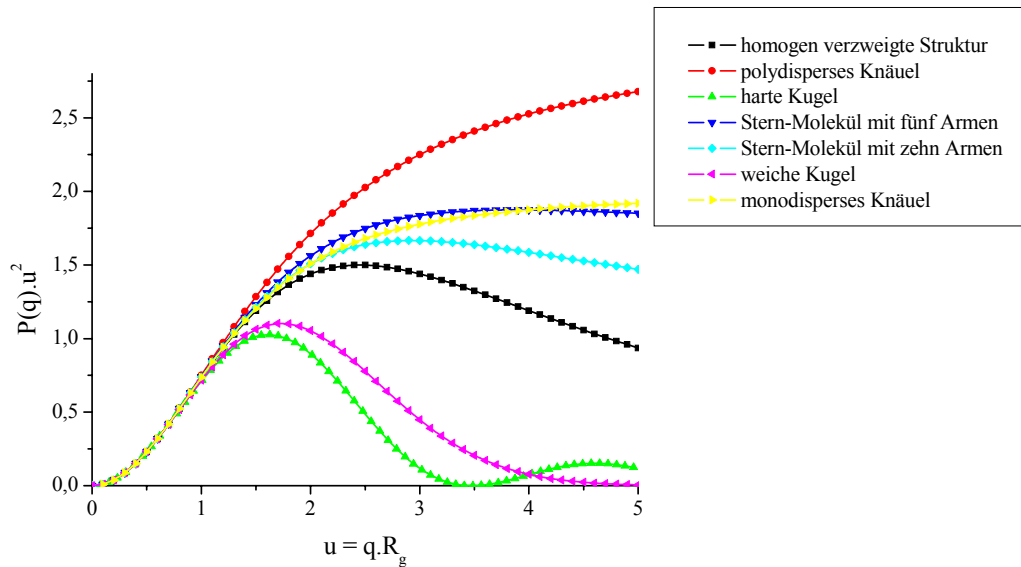


Abbildung 4.23: Kratky-Auftragung für unterschiedliche theoretische Modelle

4.2. Dynamische Lichtstreuung (DLS: Dynamic Light Scattering) [1, 39]

Die Kombination statischer und dynamischer Lichtstremessungen eignet sich sehr gut zur umfassenden Charakterisierung von Strukturen in Lösungen. Bei der dynamischen Lichtstreuung (inkohärent elastische Lichtstreuung) untersucht man die Frequenzverschiebung, die so genannte Doppler-Verschiebung, des Streulichtes gegenüber dem Primärlicht. Häufig taucht auch der Begriff „quasielastische Lichtstreuung“ in der Literatur auf.

Moleküle in Lösungen können sich in alle Raumrichtungen bewegen. Zusätzlich zu dieser translatorischen Bewegung besitzen sie noch eine rotatorische und Molekül- oder Atomgruppen können Schwingungen ausführen. Wird kohärentes Licht in eine Polymerlösung eingestrahlt, erhält man keine diskrete Frequenzverschiebung. Infolge der verschiedenen Bewegungen der streuenden Anteile und deren unterschiedlicher Geschwindigkeit bekommt man ein gegenüber dem Primärstrahl verschobenes Frequenzspektrum, dessen Analyse Aussagen über die Teilchen in der Lösung ermöglicht. Ausreichend empfindliche Detektoren gestatten auf dieser Grundlage, Bewegungen von Molekülen in Lösungen zu verfolgen. Dazu wird im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung ein kleines Streuvolumen in sehr kurzen

Zeitintervallen bezüglich der Teilchenbewegung betrachtet. Es können starke Intensitätsfluktuationen beobachtet werden, die Informationen über die translative Diffusion enthalten. In Polymerlösungen erfolgen die dort stattfindenden Bewegungen, im Vergleich zu thermischen Bewegungen von Gasmolekülen, um einige Größenordnungen langsamer. Das bedeutet eine wesentlich geringere Frequenzverschiebung, die nicht mehr mit spektroskopischen Methoden beobachtet werden kann. Die sehr geringen Frequenzverschiebungen konnten überhaupt erst durch Anwendung eines von Wiener und Khintschin entdeckten Zusammenhangs zwischen Zeit und Frequenz und des daraufhin von ihnen formulierten mathematischen Theorems analysiert werden. Danach existiert zu jeder Linie des Frequenzspektrums $S(\omega)$ eine Funktion $C(t)$, die Zeitkorrelationsfunktion, wobei $S(\omega)$ und $C(t)$ zugehörige Paare einer Fourier-Transformation sind.

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) \exp(i\omega t) dt \quad (4.24)$$

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (4.25)$$

Tabelle 4.26: Definition der Parameter in den Gleichungen (4.24) und (4.25)

Symbol Größe

$S(\omega)$	Frequenzspektrum
$C(t)$	Zeitkorrelationsfunktion
ω	Frequenz
t	Zeit

Der Vorteil der Umwandlung des Frequenzspektrums in eine Zeitfunktion besteht darin, dass kleine Frequenzverschiebungen zu Werten der Zeitfunktion bei großen Zeiten führen. Damit können langsame Bewegungen bei großen Zeiten beobachtet werden. Technisch wird dies mit modernen Autokorrelatoren realisiert.

Die fluktuierende Streuintensität wird in sehr kurzen Zeitintervallen (Mikrosekundenbereich) von einem Photomultiplier erfasst. Dabei schwankt die Streuintensität um einen Mittelwert, der dem in der statischen Lichtstreuung gemessenen Wert für die Streuintensität entspricht. In verdünnten Polymerlösungen sind vor allem Dichtefluktuationen des Lösungsmittels und Konzentrationsfluktuationen der Polymermoleküle für die Schwankung der Streuintensität verantwortlich.

Der Photomultiplier misst die Intensität I des einfallenden Lichts, die dem Betrag des Quadrates der elektrischen Feldstärke E proportional ist. Die Streuintensität wiederum ist abhängig vom Messwinkel und damit vom Betrag des Streuvektors. Daher kann die Zeitkorrelationsfunktion $G_2(q, t)$ durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:

$$C(q, t) \equiv G_2(q, t) = \langle I(q, t) I(q, 0) \rangle = \langle |E(q, t)|^2 |E(q, 0)|^2 \rangle \quad (4.27)$$

Tabelle 4.28: Definition der Parameter in der Gleichung (4.27)

Symbol	Größe
$C(q, t)$ oder $G_2(q, t)$	Zeitkorrelationsfunktion
$I(q, t)$	Intensität des einfallenden Lichts
$E(q, t)$	elektrische Feldstärke

Meist wird die normierte Zeitkorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(q, t)$ verwendet:

$$g_1(q, t) = \frac{\langle E^*(q, 0) E(q, t) \rangle}{\langle E^*(q, 0) E(q, 0) \rangle} = \frac{S(q, t)}{S(q, 0)} \quad (4.29)$$

Tabelle 4.30: Definition der Parameter in der Gleichung (4.29)

Symbol	Größe
$g_1(q, t)$	normierte Zeitkorrelationsfunktion
$E^*(q, 0)$	konjugiert komplex von $E(q, 0)$
$S(q, t)$	dynamischer Strukturfaktor
$S(q, 0)$	in der statischen Lichtstreuung auftretender statischer Strukturfaktor

Da die Messung bei einem ausgewählten Streuwinkel erfolgt, ist der Betrag des Streuvektors festgelegt. Die beiden Korrelationsfunktionen stehen in den meisten Fällen (Gauss'sche Fluktuationen bezüglich des Raumes) über die Siegert-Beziehung im Zusammenhang:

$$G_2(t) = A + B|g_1(t)|^2 \quad (4.31)$$

Tabelle 4.32: Definition der Parameter in der Gleichung (4.31)

Symbol Größe

- A Wert für die Basislinie der Korrelationsfunktion
 B Anfangswert der Korrelationsfunktion

Für monodisperse Kugeln oder für kleine Moleküle beliebiger Gestalt ist $g_1(t)$ eine einfache Exponentialfunktion mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten der Teilchen:

$$g_1(t) = \exp(-\Gamma t) = \exp(-Dq^2 t) \quad (4.33)$$

Tabelle 4.34: Definition der Parameter in der Gleichung (4.33)

Symbol Größe

- Γ Abklingkonstante, erster Kumulant
 D translatorischer Diffusionskoeffizient der Teilchen

In realen Systemen sind infolge der Polydispersität und innerer Bewegungen von großen Partikeln mehr oder weniger starke Abweichungen von diesem Verhalten zu beobachten. $g_1(t)$ kann näherungsweise als Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden. Unter Berücksichtigung der Polydispersität, aber Vernachlässigung der Segmentbewegung in großen Makromolekülen, ergibt sich:

$$g_1(q, t) = \sum_i a_i(q) \exp(-D_i q^2 t) \quad (4.35)$$

mit $a_i(q) = \frac{w_i M_i P_i(q)}{\overline{M_w P_z(q)}}$ und $\overline{M_w P_z(q)} = \frac{KC}{R_\theta} = \sum_i w_i M_i P_i(q)$

Tabelle 4.36: Definition der Parameter in der Gleichung (4.35)

Symbol Größe

- $a_i(q)$ Amplitudenfaktor für ein einzelnes Molekül i
 D_i translatorischer Diffusionskoeffizient für ein einzelnes Molekül i

Bei flexiblen Ketten hinreichender Länge und großen Aggregaten können neben translativen Bewegungen auch innere Bewegungen zur Zeitkorrelationsfunktion beitragen.

Zur Berücksichtigung der Polydispersität existieren verschiedene Ansätze.

Bei der Kumulantenreihenentwicklung wird die logarithmische Zeitkorrelationsfunktion $g_1(t)$ durch eine Taylor-Reihenentwicklung angenähert:

$$-\ln[g_1(q, t)] = \Gamma_0 + \Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 + \frac{\Gamma_3}{3!} t^3 + \dots \quad (4.37)$$

Tabelle 4.38: Definition der Parameter in der Gleichung (4.37)

Symbol Größe

Γ_i i-ter Kumulant der Zeitkorrelationsfunktion

In den verschiedenen Kumulanten sind die Abweichungen durch die Polydispersität enthalten. Aus dem ersten Kumulanten, der der Anfangssteigung der logarithmischen Zeitkorrelationsfunktion entspricht, kann das z-Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten ermittelt werden:

$$\Gamma_1 = \left(- \frac{d \ln g_1(q, t)}{dt} \right)_{t=0} = D_z q^2 \quad (4.39)$$

Tabelle 4.40: Definition der Parameter in der Gleichung (4.39)

Symbol Größe

D_z z-Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten

Für den Bereich $qR_g < 2$ gilt, dass der erste Kumulant proportional q^2 ist:

$$D_{app}(q) = \frac{\Gamma_1}{q^2} = D_c \left(1 + C' q^2 \langle S^2 \rangle_c - \dots \right) \quad (4.41)$$

mit $D_c = D_0(1 + k_D C)$

Tabelle 4.42: Definition der Parameter in der Gleichung (4.41)

Symbol	Größe
$D_{\text{app}}(q)$	scheinbarer Diffusionskoeffizient
D_c	translatorischer Diffusionskoeffizient bei der Konzentration C
C'	strukturabhängiger Parameter, bestimmt durch die langsamste innere Bewegung
$\langle S^2 \rangle_c$	mittlerer quadratischer Trägheitsradius bei der Konzentration C
k_D	dynamischer Virialkoeffizient

Durch die Kumulantenentwicklung kann der erste Kumulant bestimmt werden. Damit kann die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung analog zur statischen Lichtstreuung vorgenommen werden. In der dynamischen Zimm-Auftragung werden die scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{\text{app}}(q)$ gegen $q^2 + kC$ aufgetragen. Durch Extrapolation auf $C = 0$ und $q^2 = 0$ wird dann das z-Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten erhalten. Aus den Anstiegen beider Extrapolationsgeraden ergeben sich die Parameter C' (aus $C = 0$) und k_D (aus $q^2 = 0$). Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung kann aus dem z-Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten der hydrodynamische Radius berechnet werden:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_z} \quad (4.43)$$

Tabelle 4.44: Definition der Parameter in der Gleichung (4.43)

Symbol	Größe
R_h	Hydrodynamischer Radius
k_B	Boltzmann-Konstante
η_0	Viskosität des Lösungsmittels

Er beschreibt den vom Lösungsmittel nicht durchspülten Teil des Partikelvolumens, der einer äquivalenten Kugel mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten entspricht.

4.3. Anwendung der Lichtstreuung

4.3.1. Der ρ -Parameter

Der von Burchard eingeführte ρ -Parameter [46, 47] wird mit der Gleichung (4.45) definiert:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (4.45)$$

Tabelle 4.46: Definition der Parameter in der Gleichung (4.45)

Symbol Größe

ρ ρ -Parameter

Dieser Parameter ist stark strukturabhängig und kann mit Hilfe von SLS- und DLS-Messungen berechnet werden. Aus der Literatur sind ρ -Parameter für verschiedene Teilchenformen bekannt, die in der Tabelle 4.47 aufgelistet sind.

Tabelle 4.47: ρ -Parameter für unterschiedliche Architekturen und Lösungsbedingungen

Architektur	Lösungsbedingungen	ρ -Parameter
monodisperses Knäuel [47, 48]	gutes Lösungsmittel	1,78
	Θ -Bedingungen	1,5
polydisperses Knäuel mit dem Polydispersitätswert 2 [47, 48]	gutes Lösungsmittel	2,05
	Θ -Bedingungen	1,73
polydisperses Stern-Molekül mit vier Armen [47, 48]	Θ -Bedingungen	1,33
polydisperses Stern-Molekül mit einer Armzahl größer als 12 [47, 48]	Θ -Bedingungen	1,079
homogen verzweigte weiche Kugel mit n Schalen [49]	–	$0,977 < \rho < 1,5$
homogene Kugel [50]	–	0,778
Mikrogele [49]	–	$0,3 < \rho < 0,7^\dagger$

† : experimentelle Werte

Aus dieser Tabelle erkennt man, dass für gegebene Architektur und Lösungsbedingungen gilt: Je stärker die Polydispersität ist, desto höher ist der ρ -Parameter.

4.3.2. Bestimmung der Fraktaldimension und des Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameters

Die Struktur von Kolloidaggregaten ist vom Maßstab unabhängig [51], so dass sie als Fraktalstruktur bezeichnet werden. Zwei Grenzfälle der Aggregationskinetik sind zu unterscheiden, nämlich eine rasche, durch Diffusion gesteuerte Aggregation („Diffusion Limited Cluster Aggregation“, DLCA) und eine langsame, durch Reaktion gesteuerte Aggregation („Reaction Limited Cluster Aggregation“, RLCA) [52, 53]. Die Grenzfälle zeigen:

- unterschiedliche Fraktaldimensionen der Aggregate, das heißt verschiedene Zusammenhänge zwischen der Masse und der Größe der Aggregate

$$M \propto R^{d_f} \quad (4.48)$$

Tabelle 4.49: Definition der Parameter in der Gleichung (4.48)

Symbol Größe

M	Masse der Aggregate
R	Radius der Aggregate
d_f	Fraktaldimension

- unterschiedliche Van-Dongen-und-Ernst'sche-Homogenitätsparameter, das heißt unterschiedliche Aggregationskinetiken.

Dieses Verhalten ist universell, das heißt es ist unabhängig von der jeweiligen Natur des Kolloids, vorausgesetzt, dass die wesentlichen physikalischen Wechselwirkungen die gleichen sind [54, 55]. Mit einem Gemisch aus den beiden Grenzfällen können auch alle anderen Aggregationen beschrieben werden, so dass DLCA und RLCA für die Beschreibung der unterschiedlichsten Kinetiken reichen.

Wegen erhalten bleibender Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ist es aber praktisch schwierig, die Voraussetzungen für DLCA zu gewährleisten [56]. Abweichungen von der reinen Diffusionsaggregation werden also gefunden.

Das entscheidende Kriterium für das Geschehen von DLCA und RLCA ist die Haftungseffektivität („sticking efficiency“) zwischen zwei zusammengestoßenen Teilchen. Im Fall von DLCA führt jeder Zusammenstoß zu einem irreversiblen Haften („sticking“). Die

Aggregationsgeschwindigkeit ist nur von der Zeit begrenzt, die zwei Teilchen brauchen, um sich durch Diffusion zu begegnen. Für ein dreidimensionales System beträgt die Fraktaldimension 1,75 – 1,80 und der entsprechende ρ -Parameter 1,2 [57]. Die Kinetik ist von der Gleichung (4.50) mit dem Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameter gleich Null charakterisiert [58, 59]:

$$R_h \propto t^{\frac{1}{d_f(1-\lambda)}} \quad (4.50)$$

Tabelle 4.51: Definition der Parameter in der Gleichung (4.50)

Symbol Größe

λ Van-Dongen-und-Ernst'scher Homogenitätsparameter

Im Fall von RLCA ist die Haftungswahrscheinlichkeit („sticking probability“) sehr niedrig. Eine große Anzahl von Zusammenstoßen führt nur zu einem Haften („sticking“). Die Fraktaldimension ist größer als die für DLCA. Sie ist in dem Bereich zwischen 2,0 und 2,5 [60]. Der Van-Dongen-und-Ernst'sche-Homogenitätsparameter ist gleich eins. Die Gleichung (4.50) kann folglich nicht verwendet werden und der Ausdruck (4.52) wurde für die Beschreibung der Kinetik vorgeschlagen [58]:

$$R_h \propto \exp\left(\frac{zt}{d_f}\right) \quad (4.52)$$

mit $z \approx 1$ [54, 61]

SLS-Messungen erlauben die Bestimmung der Fraktaldimension. SLS-Messungen und kinetische DLS-Messungen erlauben es, den Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameter zu berechnen. Die verwendeten Messmethoden haben den Vorteil, das untersuchte System während der Aggregation nicht zu stören.

Durch Berechnung der Fraktaldimension erhält man Informationen über die innere Struktur der Aggregate. Der Bereich des Betrages des Streuvektors, in dem der Formfaktor der Ausgangsteilchen der Fraktalstrukturen ungefähr eins ist, ist durch die Ungleichung (4.53) gegeben.

$$\frac{1}{R_{agg}} \leq q \leq \frac{1}{a} \quad (4.53)$$

Tabelle 4.54: Definition der Parameter in der Gleichung (4.53)

Symbol	Größe
R_{agg}	Radius der Aggregate
a	Radius der Ausgangsteilchen

In diesem Bereich ist die Streuintensität proportional zu dem Strukturfaktor und die Gleichung (4.55) ist gültig:

$$I(q) \propto q^{-d_f} \quad (4.55)$$

Die Auftragung der Streuintensität gegen den Betrag des Streuvektors im logarithmischen Maßstab erlaubt, die Fraktaldimension zu bestimmen.

Nach kinetischen DLS-Messungen wird der hydrodynamische Radius gegen die Zeit im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Für lange Aggregationszeiten wird eine Gerade erhalten. Aus ihrer Steigung und aus der mittels der Gleichung (4.55) durch SLS-Messungen bestimmten Fraktaldimension kann der Van-Dongen-und-Ernst'sche-Homogenitätsparameter mittels der Gleichung (4.50) berechnet werden.

4.4. Titration

Die Basis aller potentiometrischen Methoden ist die Bestimmung der Zellspannung in Abhängigkeit von der Aktivität der an der Zellreaktion teilnehmenden Spezies. Dieser Sachverhalt kann mit der Nernst'schen Gleichung zusammengefasst werden:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^m a_i^{v_i} \right) \quad (4.56)$$

Tabelle 4.57: Definition der Parameter in der Gleichung (4.56)

Symbol	Größe
E	Elektrodenpotential
E^0	Standardpotential
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
F	Faraday-Konstante
a_i	Aktivität der Spezies i
v_i	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i

Die Zellspannung wird dabei zwischen einer Referenzelektrode und einer Indikatorelektrode, das heißt potentialempfindlich gegenüber der Titration, gemessen. Die Indikatorelektrode ist im Allgemeinen eine ionensensitive Elektrode, die rasch und reversibel reagiert.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die potentiometrische Titration nur bezüglich des pH-Wertes genutzt werden, als Elektrode dient also eine Glaselektrode, das heißt sensitiv für H^+ -Ionen. Für niedermolekulare Säuren gilt folgende Gleichgewichtsreaktion:



Für dieses Dissoziationsgleichgewicht kann man eine Gleichgewichtskonstante formulieren:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (4.59)$$

Tabelle 4.60: Definition der Parameter in der Gleichung (4.59)

Symbol Größe

K_a Gleichgewichtskonstante der Reaktion (4.58)

Gleichung (4.59) kann logarithmiert werden und mit $pK_a = -\log K_a$ ergibt sich pK_a zu:

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (4.61)$$

Führt man den Neutralisationsgrad α ein, so folgt aus $\alpha[AH] = (1 - \alpha)[A^-]$

$$pK_a = pH + \log \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (4.62)$$

Tabelle 4.63: Definition der Parameter in der Gleichung (4.62)

Symbol Größe

α Neutralisationsgrad

4.5. Rasterelektronenmikroskopie (SEM : Scanning Electron Microscopy)

Ziel der Mikroskopie ist es, Strukturen sichtbar zu machen, die mit dem menschlichen Auge allein nicht mehr erkennbar sind. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens von Lichtmikroskopen, die eine Vergrößerung circa auf das 1000fache ermöglichen, lassen sich Proben bei einer stärkeren Vergrößerung nur noch unscharf erkennen. Morphologische Untersuchungen werden demzufolge mit Elektronenmikroskopen durchgeführt, da auf diese Weise Strukturen bis in den Nanometerbereich aufgelöst werden können. Der Elektronenstrahl, dem die zu untersuchende Probe ausgesetzt wird, besitzt eine niedrige Wellenlänge, so dass ein höheres Auflösungsvermögen und somit bis zu 100000fache Vergrößerung erreicht werden können.

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wird die Oberfläche einer Probe mit dem Elektronenstrahl abgetastet. Die Topographie der Oberfläche kann dargestellt und diese qualitativ und quantitativ untersucht werden. Das Abbild einer Probe entsteht aus den Wechselwirkungen zwischen energiereichen Elektronen und den Atomen oberflächennaher Schichten von Festkörpern und Probenoberfläche. Wird ein Festkörper mit Elektronen hinreichend großer Energie bestrahlt, finden eine Reihe von Wechselwirkungsprozessen statt:

- Transmissionselektronen,
- Sekundärelektronen,
- Rückstreuielektronen,
- Röntgenstrahlung,
- Kathodolumineszenz.

Mit geeigneten Detektorsystemen ist es möglich, die Intensitäten all dieser Signale zu registrieren, sie entsprechend elektronisch zu verarbeiten und zur Bilderzeugung in einem Rasterelektronenmikroskop zu nutzen. Das elektronische System im SEM dient lediglich der Signalerzeugung. Das Messprinzip funktioniert wie folgt:

Im oberen Teil eines evakuierten Zylinders werden durch Glühemission aus einem Wolframdraht Elektronen emittiert (Kathode) und durch ein starkes elektromagnetisches Feld (Anode, bis 40 keV) nach unten beschleunigt. Durch mehrere elektromagnetische Linsen wird dieser Elektronenstrahl auf einen Durchmesser bis 3 nm verkleinert und mittels eines Ablenkspulensystems zeilenförmig über die Probenoberfläche geführt. Die Größe des abgerasterten Bereiches bestimmt die Vergrößerung.

Das zu untersuchende Objekt befindet sich am unteren Ende des Zylinders auf einem speziellen Probentisch und lässt sich in verschiedene Richtungen justieren. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche werden durch die bereits erwähnten Wechselwirkungsprozesse energiewenige Sekundärelektronen frei, die über ein Szintillator-Photomultiplier-System zunächst zu einem optischen und dann wieder zu einem elektronischen Signal verarbeitet werden. Dieses verstärkte Signal steuert Helligkeit und Kontrast einer Bildröhre, deren Schreibstrahl synchron zum Strahl im evakuierten Zylinder abgelenkt wird, wodurch ein sichtbares Bild entsteht. Neben den Sekundärelektronen sind weitere Effekte entscheidend, die auf die Elektronenbestrahlung der Probe zurückzuführen sind:

- Rückstreuungselektronen, für Aussagen über den Materialkontrast und Orientierungskontrast,
- Röntgenstrahlung,
- Lichtstrahlen der Kathodenlumineszenz für Informationen über den inneren Aufbau der Materialien.

5. Verwendete Geräte

5.1. Statische Lichtstreuung (SLS: Static Light Scattering)



Abbildung 5.1: Verwendetes SLS-Gerät

SLS-Messungen werden mit einem umgerüsteten Gerät „Fica 50“ mit einem Helium-Neon-Laser (bei der Wellenlänge 632,8 nm) als Lichtquelle durchgeführt. Die die Proben enthaltenden Küvetten sind in ein Toluolbad getaucht. Zur Messung der Brechungsindexinkremente wird ein selbst gebautes Differentialrefraktometer verwendet.

5.2. Dynamische Lichtstreuung (DLS: Dynamic Light Scattering)



Abbildung 5.2: Verwendetes DLS-Gerät

Lichtquelle ausgestattet ist. Als Software zur Auswertung wird „ALV-5000/E/WIN“ verwendet.

DLS-Messungen werden mit dem kommerziell erhältlichen Gerät „ALV/DLS/SLS-5000“ der Firma ALV-Laser GmbH durchgeführt, welches mit dem Multi- τ -Digitalkorrelator „ALV-5000/EPP“, dem Laser-Goniometer System „ALV/CGS-8FS/N025“ und dem Helium-Neon-Laser „Uniphase 1145 P“ mit der Ausgangsleistung 22 mW und der Wellenlänge 632,8 nm als

5.3. Titration

Titrationen werden mit dem computergesteuerten automatischen Titrator „TitroLine easy“ der Firma Schott Instruments GmbH durchgeführt. Die Steuersoftware „TitroLineChart“ vom Unternehmen Schott Geräte GmbH wird dabei benutzt. Als Elektrode kommt die Einstab-pH-Elektrode „BlueLine 12 pH“ der Firma Schott Glas GmbH zum Einsatz.

5.4. Rasterelektronenmikroskopie (SEM : Scanning Electron Microscopy)

SEM-Bilder werden mit dem Gerät „DSM 982 Gemini“ der Firma Zeiss GmbH mit einer Schottky-Feldemissionskathode bei einer Spannung von 4 kV aufgenommen. Der Druck in der Probenkammer liegt während der Messung zwischen 10^{-6} und 10^{-7} mbar. Die Vergrößerung der Bilder liegt zwischen 1:500 und 1:30000.

5.5. UV-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit dem „Lambda 35 UV / VIS Spectrometer“ der Firma Perkin-Elmer Instruments GmbH.

5.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC-Messungen werden mit dem Gerät „DSC 30“ der Firma Mettler-Toledo GmbH in geschlossenen Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 40 μ l unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Messungen werden bei einer Heiz- und Abkühlungsrate von 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ausgeführt.

6. Experimenteller Teil

6.1. Synthese der Polymere

6.1.1. P2VP und P4VP

Die Homopolymere P2VP und P4VP werden vom Unternehmen Polysciences bezogen. P2VP scheint nicht ausreichend rein zu sein und wird wie folgt gereinigt. 10 g P2VP werden in 200 ml Tetrahydrofuran aufgelöst. Die erhaltene gelbe Lösung wird durch eine Glasfritte (Pore 4, Borosilicat 3.3) filtriert. Die resultierende Lösung wird in 1,5 l kaltes n-Pentan ausgefällt und ein weiteres Mal durch die Glasfritte filtriert. Das Polymer wird eine Stunde im Trockenschrank bei 70 °C und dann einige Wochen im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 40 °C getrocknet.

6.1.2. PDEAA

PDEAA ist nicht käuflich und wurde folgendermaßen durch freie radikalische Polymerisation hergestellt [62].

6.1.2.1. Durchführung

Die Tabelle 6.1 fasst den Ansatz zusammen.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der durchgeführten Polymerisation

	DEAA	AIBN	Toluol
Masse [g]	10,00	0,066	50,00
Stoffmenge [mmol]	100,9	0,4	–

Die entsprechende Menge DEAA und Toluol werden in einem 100 ml-Zweihalsrundkolben mit einem Magnetrührstab vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und zwei Stunden mit Argon gespült. Die Reaktionsmischung wird in einem Silikonölbad auf 60 °C temperiert. In einem Ultraschallbad wird die benötigte Menge AIBN in einem kleinen Schnappdeckelglas in 2 ml Toluol aufgelöst und mit einer Spritze zur Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktion läuft 20 Stunden bei 60 °C und einer Rührrate von 400 U·min⁻¹.

6.1.2.2. Aufarbeitung

Die nach der Polymerisation erhaltene Lösung wird tropfenweise mit einer Pasteurpipette unter langsamen Rühren zu 400 ml n-Hexan zugegeben. Das ausgefallene weiße Polymer lässt man absetzen, trennt es vom n-Hexan, das die Verunreinigungen enthält, und löst es in 100 ml Aceton auf. Anschließend wird ein zweites Mal ausgefällt. Das n-Hexan wird am Rotationsverdampfer bei 480 mbar und 40 °C abdestilliert. Das Polymer wird einige Wochen im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 40 °C getrocknet.

Die Ausbeute dieser Synthese beträgt 70,1 %.

6.1.3. Copolymere

Die zur Verfügung stehenden Blockcopolymere sind von Frau Dr. rer. nat. Ljudmila Vinogradova und Frau Dr. rer. nat. Ljubov Fedorova, der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jürgen Adler, synthetisiert und teilweise charakterisiert worden. Das Copolymer **1(14,6:85,4)** basiert auf P4VP und PDEAA, während die Copolymere **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)**, **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)** auf P2VP und PDEAA basieren. Die in Klammern angegebenen Ziffern sind die aus UV-Spektroskopie- oder Brechungsindexinkrementmessungen (siehe Abschnitte **6.2.1** und **6.2.2**) errechneten Molprozentanteile an PVP und PDEAA. Die Copolymere **1(14,6:85,4)** und **3(17,5:82,5)** sind folgendermaßen hergestellt worden.

6.1.3.1. Reinigung der Reaktanden

Von der Firma Aldrich bezogenes 1,1-Diphenylethylen wird dreimal mittels eines Natriumspiegels gereinigt. Die Färbung der Mischung verändert sich dabei von grün zu stabil rot, was auf die Reinheit der Substanz hinweist. 1,1-Diphenylethylen wird in einer Vollglasapparatur kondensiert und als Lösung in Tetrahydrofuran verwendet. Styrol wird nach einer bekannten Methode gereinigt [63]. Die endgültige Reinigung dieses Monomers wird mit Hilfe des Vorpolymerisationsverfahrens in einer Benzollösung mit Oligostyryllithium im Hochvakuum durchgeführt. Von der Firma Fluka bezogenes 2VP und DEAA werden zuerst mit Hilfe von Aluminiumoxid, dann mit Calciumhydrid gereinigt und danach im Vakuum destilliert. Anschließend werden diese Monomere zweimal über Calciumhydrid im Vollglassystem kondensiert.

6.1.3.2. Synthese vom Initiator

Oligostyryllithium mit dem Polymerisationsgrad vier wird aus Styrol in Benzol durch Zugabe von *sec*-Butyllithium nach einer bekannten Methode synthetisiert [63]. Dann wird die Reaktion zwischen Oligostyryllithium und 1,1-Diphenylethylen in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Lithiumchlorid mit den Stoffmengenverhältnissen $\text{OStLi} : \text{DPE} : \text{LiCl} = 1 : 2 : 2$ über eine Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, damit die allmähliche Initiierung des Monomers 4VP (beziehungsweise 2VP) in der nächsten Stufe durch Verringerung des nukleophilen Angriffes über den Pyridinring vereinfacht wird [26]. Dann werden die Blockcopolymere durch sequentielle Monomeraddition erhalten.

6.1.3.3. Synthese vom ersten Block

Das erste Monomer 4VP (beziehungsweise 2VP) wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (beziehungsweise $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), gelöst in Tetrahydrofuran, in den Reaktor zugegeben.

6.1.3.4. Synthese vom zweiten Block

Die Polymerisation des zweiten Blocks aus DEAA wird in Gegenwart von Diethylzink mit dem Stoffmengenverhältnis $\text{Et}_2\text{Zn} : \text{Initiator} = 15 : 1$ im Reaktor in Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

6.1.3.5. Aufarbeitung

Nach dem Polymerisationsabbruch durch die Zugabe einer Mischung aus Butanol und Toluol wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und in Methanol aufgelöst. Das restliche zersetzte Diethylzink wird als $\text{Zn}(\text{OH})_2$ durch eine Filtration abgetrennt. Anschließend werden die Polymerlösungen in *n*-Hexan ausgefällt. Die Abbildung 6.2 skizziert die durchgeführten Reaktionen.

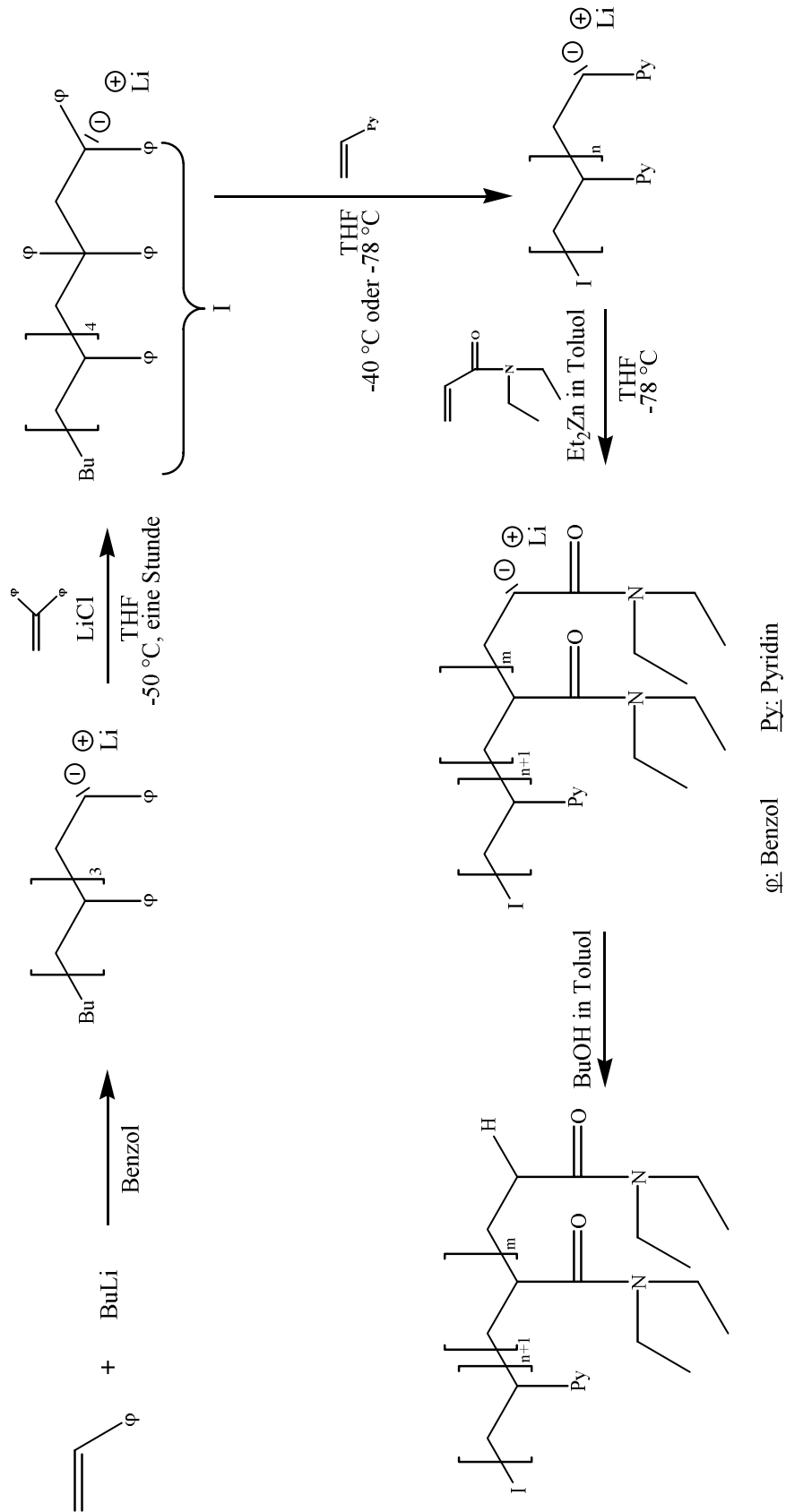


Abbildung 6.2: Synthese der Copolymere 1(14,6:85,4) und 3(17,5:82,5)

6.2. Allgemeine Untersuchung der Polymere

Zur Bestimmung des Zahlenmittels der Molmasse und der Polydispersität werden GPC-Messungen in Chloroform mit der Kalibrierkurve von linearem P2VP durchgeführt. Auf der Grundlage der Kalibrierkurve wurden für die Proben die Werte für die Zahlenmittel der Molmasse zwischen 2420 und 119000 g·mol⁻¹, für die Gewichtsmittel der Molmasse zwischen 2860 und 135000 g·mol⁻¹ und für die Polydispersität zwischen 1,03 und 1,18 bestimmt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung werden außerdem Kernresonanzspektroskopiemessungen in deuteriertem Tetrahydrofuran durchgeführt. Die erhaltenen Copolymere unterscheiden sich sowohl in ihren Zahlenmitteln der Molmasse als auch in ihren Zusammensetzungen, wie es in der Tabelle 6.3 zu sehen ist.

Tabelle 6.3: Charakteristika der erhaltenen Copolymere

Copolymer		1(14,6: 85,4)	2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
	$10^{-3} \times \overline{M}_n$ theoretisch [g·mol ⁻¹]	55,3	20,1	54,7	112,9	74,2
GPC	$10^{-3} \times \overline{M}_n$ praktisch [g·mol ⁻¹]	40,0	–	107,2	–	–
GPC	Polydispersität	2,25	–	1,10	–	–
	Molprozent PVP : PDEAA theoretisch [%]	14,6:85,4	55,9:44,1	18,6:81,4	55,1:44,9	84,8:15,2
¹ H – NMR	Molprozent PVP : PDEAA praktisch [%]	11,0:89,0	–	16,0:84,0	–	–

Die Tabelle 6.3 zeigt keine vollständige Charakterisierung der Copolymere. Um ihre Eigenschaften genauer bestimmen zu können, werden Zusammensetzungen, Gewichtsmittel der Molmasse sowie thermische Eigenschaften in den nächsten Abschnitten in den meisten Fällen mit absoluten Methoden bestimmt.

6.2.1. Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere erfolgt über UV -Spektroskopie. Um eine Kalibrierkurve erhalten zu können, werden 0,2 g·l⁻¹-Lösungen mit unterschiedlichen Gewichtsprozentsätzen der Homopolymeren P2VP und PDEAA in n-Propanol angesetzt

und zwischen 190 und 700 nm gemessen. Die erhaltenen UV -Spektren sind in der Abbildung 6.4 dargestellt.

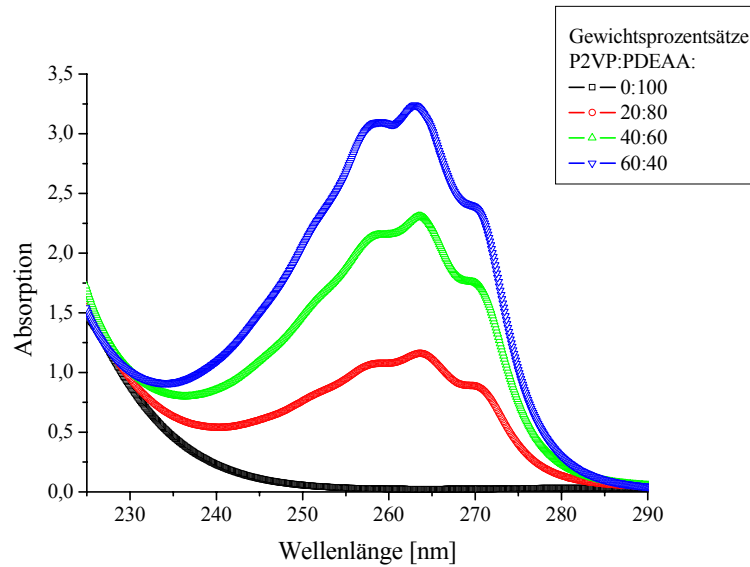


Abbildung 6.4: UV-Spektren der 0,2 g·l⁻¹-Lösungen mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an den Homopolymeren P2VP und PDEAA in n-Propanol zur Bestimmung der Kalibrierkurve bei 25,0 °C

Da die Peakmaxima bei einer Wellenlänge von etwa 263 nm liegen, werden die entsprechenden Absorptionswerte gegen die Gewichtsprozentanteile an P2VP aufgetragen. Die so erhaltene Kalibrierkurve ist in der Abbildung 6.5 dargestellt.

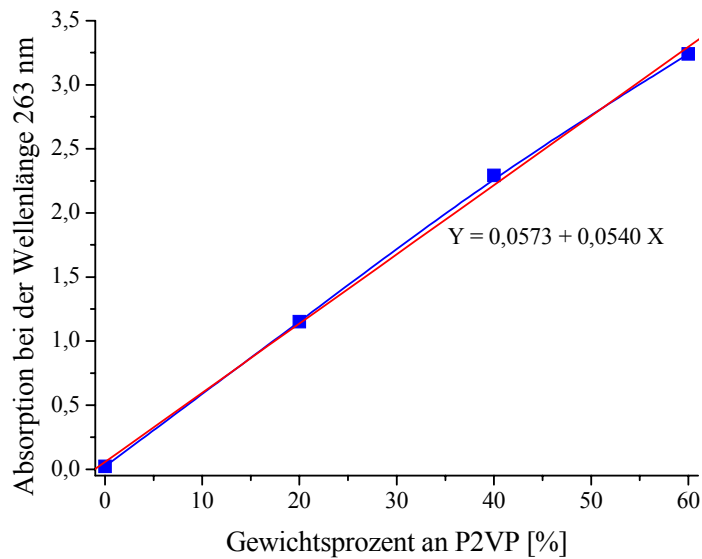


Abbildung 6.5: Kalibrierkurve aus den Absorptionswerten bei der Wellenlänge 263 nm der 0,2 g·l⁻¹-Lösungen mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an den Homopolymeren P2VP und PDEAA in n-Propanol bei 25,0 °C

Anschließend werden die $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen der Copolymere in n-Propanol zwischen 190 und 700 nm vermessen. Mit Hilfe der Abbildung 6.5 können die Zusammensetzungen berechnet werden. Die Tabelle 6.6 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 6.6: Zusammensetzungen der untersuchten Copolymere

Copolymer		2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
UV - Spektroskopie	Molprozent P2VP : PDEAA [%]	73,4:26,6	17,5:82,5	52,9:47,1	64,1:35,9
^1H - NMR	Molprozent P2VP : PDEAA [%]	–	16,0:84,0	–	–
	Molprozent P2VP : PDEAA theoretisch [%]	55,9:44,1	18,6:81,4	55,1:44,9	84,8:15,2

Die Kalibrierung erfolgt nur von 0 bis 60 Gewichtsprozent an P2VP (entspricht 0 bis 64,5 Molprozent), da die Kalibrierkurve für größere Anteile von P2VP kein lineares Verhalten zeigt. Deshalb ist das Ergebnis bezüglich des Copolymers **2(73,4:26,6)** wahrscheinlich nicht zuverlässig. Für das Copolymer **3(17,5:82,5)** gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen den zwei verwendeten Messmethoden und der Theorie. Für das Copolymer **4(52,9:47,1)** gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen der verwendeten Messmethode (UV -Spektroskopie) und der Theorie. In dem Fall des Copolymers **5(86,2:13,8)** ist eine starke Abweichung zu beobachten, obwohl sich der durch UV -Spektroskopie erhaltene Wert für die Zusammensetzung innerhalb des Kalibrationsbereiches befindet.

6.2.2. Molmassebestimmung der Polymere

Für die Bestimmung der Molmasse der Copolymere spielt die Wahl des Lösungsmittels eine große Rolle. Lösungsmittel der Bausteine der zu untersuchenden Copolymere sind der Literatur [64] und den eigenen Versuchen nach:

- P2VP : Alkohol-Wasser-Mischung, Benzol, Chloroform, Dioxan, Ethanol, Eisessig, wässrige Mineralsäuren, Nitroethan, Pyridin, Tetrahydrofuran.
- PDEAA : Alkohol, Tetrahydrofuran, Toluol, Wasser.

Aus dieser Liste werden vier Lösungsmittel gewählt, in denen die Brechungsindexinkremente der Homopolymere gemessen werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6.7 zusammengestellt.

Tabelle 6.7: Brechungsindexinkrement in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ von den Homopolymeren in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei $25,0\text{ }^\circ\text{C}$

	P2VP	PDEAA
n-Propanol	0,1900	0,1149
Tetrahydrofuran	0,1515	0,1027
Chloroform	0,1187	0,0575
Toluol	–	≈ 0

Es ist nicht möglich, die Gewichtsmittel der Molmasse in Toluol zu messen, da P2VP in dieser Flüssigkeit nicht löslich ist und der Brechungsindexinkrement von PDEAA ungefähr gleich null ist. Außerdem ist die Löslichkeit der Copolymere in Tetrahydrofuran und Chloroform sehr niedrig im Gegensatz zu n-Propanol.

Deshalb werden die praktischen Werte des Brechungsindexinkrements von den Copolymeren in n-Propanol bestimmt und in der Tabelle 6.8 mit den theoretischen Werten zusammengefasst.

Tabelle 6.8: Theoretische und praktische Werte des Brechungsindexinkrements in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ von den Copolymeren in n-Propanol bei $25,0\text{ }^\circ\text{C}$

	2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
Theoretisches Brechungsindexinkrement	0,1671	0,1261	0,1510	0,1597
Praktisches Brechungsindexinkrement	0,1531 [†]	0,1248	0,1524	0,1778

[†]: in einer $0,1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung gemessene Probe

Die theoretischen Werte sind mittels der Gleichung (6.9) berechnet.

$$\frac{dn}{dC} = \sum_{i=1}^m \omega_i \left(\frac{dn}{dC} \right)_i \quad (6.9)$$

Tabelle 6.10: Definition der Parameter in der Gleichung (6.9)

Symbol Dimension Größe

$\frac{dn}{dC}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Brechungsindexinkrement des Systems
ω_i	\emptyset	Gewichtsanteil des Comonomers i
$\left(\frac{dn}{dC} \right)_i$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Brechungsindexinkrement des Comonomers i

Für das Copolymer **2(73,4:26,6)** kann das theoretische Brechungsindexinkrement mit dem praktischen nicht verglichen werden, da sie für unterschiedliche Lösungsmittel bestimmt

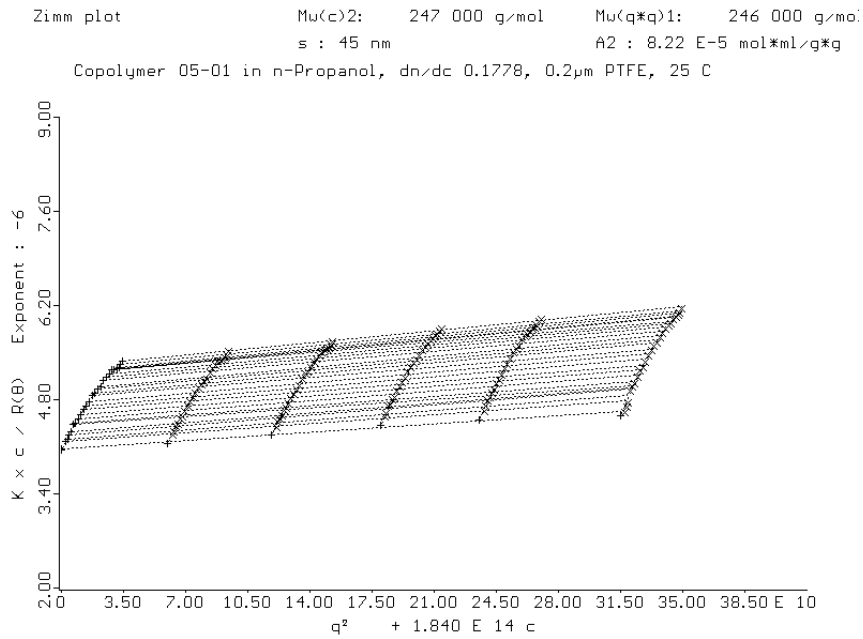


Abbildung 6.12: Zimm-Auftragung einer SLS-Messung des Copolymers **5(86,2:13,8)** in n-Propanol bei 25,0 °C

Die Tabelle 6.13 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 6.13: Gewichts- und Zahlenmittel der Molmasse und Trägheitsradien der erhaltenen Polymere

Polymer		P2VP	P4VP	PDEAA	1(14,6: 85,4)	2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
SLS	$10^{-3} \times \overline{M}_w$ [g·mol ⁻¹]	694	241	118††	790	1220‡‡	1130	820	247
	R_g [nm]	60	34	18††	53	69‡‡	78	53	45
GPC	$10^{-3} \times \overline{M}_w$ [g·mol ⁻¹]	–	–	–	90,0	–	117,9	–	–
	$10^{-3} \times \overline{M}$ [g·mol ⁻¹]	200†	150 – 200†	–	55,3‡	20,1‡	54,7‡	112,9‡	74,2‡

†: von der Firma Polysciences gelieferter Wert des Gewichtsmittels der Molmasse

††: in Tetrahydrofuran gemessene Probe

‡: theoretischer Wert des Zahlenmittels der Molmasse

‡‡: in einer 0,1 mol·l⁻¹ HCl-Lösung gemessene Probe

Man kann sehen, dass die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen aus SLS oder GPC nicht übereinstimmen. Die GPC ist im Gegensatz zur SLS eine relative Methode. Daher sind unter anderem die Bausteine, die Architektur und die Geometrie des untersuchten Polymers für die Wahl der Kalibrierkurve entscheidend. Die Kalibrierkurve des linearen Homopolymers P2VP ist nicht optimal für die Untersuchung von Blockcopolymeren

geeignet. Es scheint also, dass die aus SLS-Messungen resultierenden Ergebnisse zuverlässiger sind.

6.2.3. Thermische Analyse der Polymere

Mit Hilfe von DSC-Messungen werden die thermischen Eigenschaften der Polymere untersucht. Die Proben sind einige Wochen im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 40 °C gelagert worden. Die Messungen erfolgen mit einer Heiz- und Abkühlungsrate von 5 °C·min⁻¹. Die Tabelle 6.14 stellt die Charakteristika der Polymere dar.

Tabelle 6.14: Charakteristika der untersuchten Polymere

Polymer		P2VP	P4VP	PDEAA	1(14,6: 85,4)	2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
DSC	T _g [°C]	103,8	147,9	99,0	104,1	102,6	108,3	106,3	104,7
Angabe der Literatur [64]	T _g [°C]	103,9	141,9	–	–	–	–	–	–

Die DSC-Kurven zeigen keine Schmelztemperatur, die untersuchten Copolymere sind also völlig amorph. Außerdem ist eine einzelne Glasübergangstemperatur zu beobachten. Es liegt also ein völlig mischbares System vor, das heißt, es gibt keine Phasentrennung oder Anwesenheit von Mikrodomänen. Aus diesen Werten kann die Zusammensetzung der Copolymere mittels der Gleichungen (6.15) und (6.16), Fox'sche Gleichungen genannt, abgeschätzt werden.

$$T_g = \sum_{i=1}^m \omega_i T_{g_i} \quad (6.15)$$

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^m \frac{\omega_i}{T_{g_i}} \quad (6.16)$$

Tabelle 6.17: Definition der Parameter in den Gleichungen (6.15) und (6.16)

Symbol Dimension Größe

T _g	K	absolute Glasübergangstemperatur des Systems
ω _i	Ø	Gewichtsanteil des Comonomers i
T _{g_i}	K	absolute Glasübergangstemperatur des Comonomers i

In Analogie zu der Elektronik werden die Gleichung **(6.15)** Seriennmodell und die Gleichung **(6.16)** Parallelmodell genannt.

Im Fall des Copolymers **1(14,6:85,4)** führt die Gleichung **(6.15)** zu dem Molprozentanteil an P4VP von 12,3 und die Gleichung **(6.16)** zu einem Wert von 13,8, was nah an dem theoretischen Wert von 14,6 und von dem durch ^1H -NMR bestimmten Wert 11,0 liegt. Da die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere P2VP und PDEAA nah beieinander liegen, ist es jedoch nicht möglich, zuverlässige Gewichtsprozentsätze zu berechnen.

6.3. Untersuchung der Temperatursensitivität der Copolymere

6.3.1. Einfluss der Zusammensetzung der Copolymere

6.3.1.1. Charakterisierung durch UV-Spektroskopie

Der Einfluss der Zusammensetzung der Copolymere auf die Temperatursensitivität der Polymere wird mittels UV-Spektroskopie untersucht. 5 g·l⁻¹-Lösungen, von den zur Verfügung stehenden Copolymeren, werden in einer 0,05 mol·l⁻¹ HCl-Lösung angesetzt. Ohne Filtration werden die Lösungen in das UV-Gerät gestellt und anschließend wird alles bis zur gewünschten Temperatur erhitzt und gemessen. Zwischen zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen wird etwa eine Stunde gewartet, so dass für eine mögliche Aggregation genug Zeit vorhanden ist.

Die Homopolymere P2VP und PDEAA werden außerdem bei Raumtemperatur in einer 0,05 mol·l⁻¹ HCl-Lösung gemessen. Es kann festgestellt werden, dass bei der Wellenlänge 500 nm P2VP wenig und PDEAA viel absorbiert. Deshalb werden die entsprechenden Absorptionswerte bei der Wellenlänge 500 nm gegen die Temperatur für jedes untersuchte Copolymer aufgetragen. Die so erhaltenen Kurven sind in der Abbildung **6.18** dargestellt.

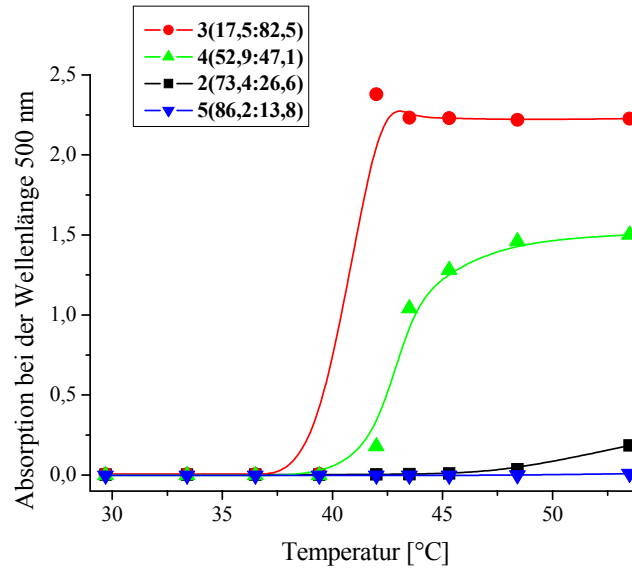


Abbildung 6.18: Temperaturabhängigkeit der Absorptionswerte bei der Wellenlänge 500 nm der 5 g·l⁻¹-Copolymerlösungen, pH = 1,3

Nur die Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** zeigen einen deutlichen Übergang von niedriger zu hoher Absorption. Das Copolymer **2(73,4:26,6)** zeigt vielleicht einen beginnenden Übergang bei 48,4 °C, was wegen Einschränkungen durch den Thermostaten nicht bei höheren Temperaturen überprüft werden kann. In der Tabelle **6.19** sind die Ergebnisse der UV -Messungen zusammengestellt.

Tabelle 6.19: Übergangsbereiche der 5 g·l⁻¹-Lösungen der Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** durch Heizung, pH = 1,3

Copolymer		3(17,5:82,5)	4(52,9:47,1)
UV	Übergangsbereich durch Heizung [°C]	39,4 – 42,0	39,4 – 48,4
	Temperaturbereich [°C]	2,6	9,0

Die Abwesenheit von Übergängen für die Copolymere **2(73,4:26,6)** und **5(86,2:13,8)** wird vielleicht von der zu geringen Copolymerkonzentration verursacht. Es ist jedoch bei höheren Konzentrationen sowohl mit Löslichkeitsproblemen der Copolymere als auch mit Problemen mit der Messtechnik (mit dem verwendeten Gerät können Absorptionen nur bis zum Wert vier gemessen werden) zu rechnen. Folglich scheint die UV -Spektroskopie keine geeignete Charakterisierungsmethode für tiefere Untersuchungen zu sein. In den nächsten Abschnitten wird daher insbesondere die DLS verwendet.

6.3.1.2. Charakterisierung durch DLS

Die Temperatursensitivität der Copolymere wird ebenfalls mittels DLS untersucht. 0,1 g·l⁻¹-Lösungen der zur Verfügung stehenden Copolymere werden in einer 0,05 mol·l⁻¹ HCl-Lösung angesetzt. Die Filtrationen erfolgen durch 0,45-µm-Nylonfilter.

Die Lösungen werden in das Toluolbad des DLS-Gerätes bei Raumtemperatur getaucht und anschließend bis zur gewünschten Temperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird vor der Messung auf eine um einen konstanten Wert fluktuierende Streuintensität gewartet, welche auf einen abgeschlossenen Aggregationsprozess hindeutet. Eine ähnliche Prozedur wird auch während der Abkühlung durchgeführt. In diesem Fall wird erwartet, dass der Desaggregationsprozess vollständig ist. Die erhaltenen Kurven sind in der Abbildung 6.20 dargestellt.

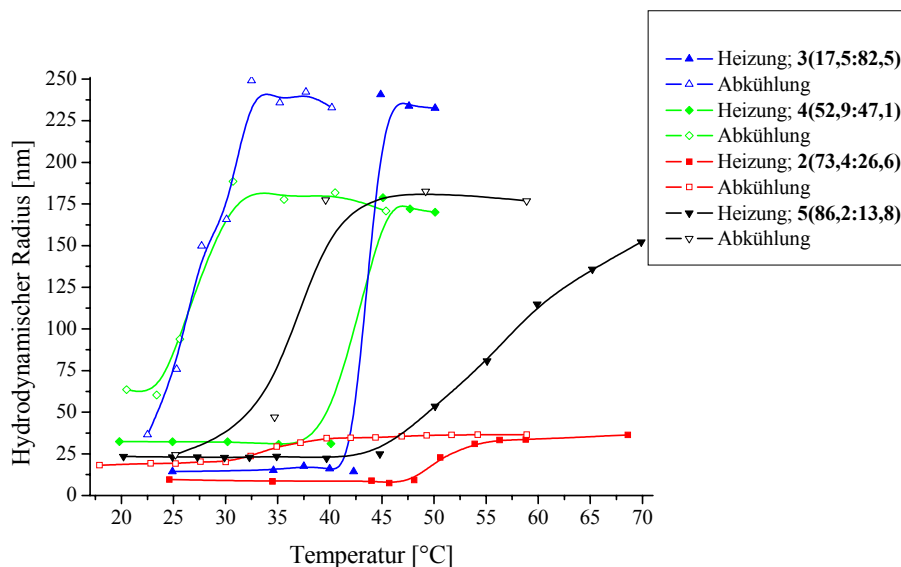


Abbildung 6.20: Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius durch Heizung und Abkühlung bei pH = 1,2 von 0,1 g·l⁻¹-Lösungen von den Copolymeren 2(73,4:26,6), 3(17,5:82,5), 4(52,9:47,1) und 5(86,2:13,8)

a. Einfluss des Molprozentanteils an P2VP auf die Übergangstemperatur

Die Temperatursensitivität des ataktischen Homopolymers PDEAA ist mit einem scharfen Übergang des hydrodynamischen Radius bei 30 – 31 °C charakterisiert [65, 66].

Der Übergang bei den untersuchten Blockcopolymeren wird bei derselben Temperatur vermutet, da erwartet wird, dass der P2VP -Block keinen Einfluss auf den PDEAA -Block hat. Die Ergebnisse zeigen das entgegengesetzte Verhalten: Die untersuchten Copolymere zeigen

Übergänge durch Heizung bei höheren Temperaturen als der Übergang bei dem Homopolymer. Zwei Erklärungen werden vorgeschlagen:

Die erste Erklärung liegt darin, dass das Comonomer P2VP wegen des niedrigen pH -Wertes hydrophil ist. Es existieren zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen, die überwunden werden müssen, damit der Übergang, das heißt die Geometrieänderung, geschehen kann. Die Zugabe des Comonomers P2VP führt also zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur. Mit Hilfe der Abbildung 6.20 kann für die Copolymere **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)** und **5(86,2:13,8)** deutlich festgestellt werden, dass die Übergangstemperatur umso höher liegt, je größer der Anteil an P2VP ist.

Die zweite Erklärung beruft sich auf die Taktizität und ist in einem Artikel [67] über PDEAA gegeben. PDEAA mit vergleichbaren Zahlenmitteln der Molmasse und Polydispersitäten werden durch unterschiedliche Synthesewege hergestellt. Die daraus resultierenden Polymere mit verschiedenen Taktizitäten führen zu verschiedenen Übergangstemperaturen (das durch anionische Polymerisation hergestellte PDEAA zeigt eine deutlich höher Übergangstemperatur als das durch radikalische oder group-transfer-Polymerisation synthetisierte PDEAA).

Es scheint, dass Einflüsse beider Effekte bei den untersuchten Copolymeren vorliegen.

Man kann zwischen den Copolymeren mit einem scharfen Übergang (Copolymer **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)**) und den mit einem schwachen Übergang (Copolymer **2(73,4:26,6)** und **5(86,2:13,8)**) durch Heizen unterscheiden. In der Tabelle 6.21 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 6.21: Übergangsbereiche durch Heizung der Copolymere **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)**, **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)**, pH = 1,2

Copolymer		2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
DLS	Übergangsbereich durch Heizung [°C]	47,9 – 58,8	42,4 – 44,9	40,1 – 45,0	39,7 – 70,0
	Temperaturbereich [°C]	10,9	2,5	4,9	30,3

Oberhalb des Übergangsbereiches zeigt das Copolymer **2(73,4:26,6)** einen konstanten hydrodynamischen Radius. Das Copolymer **5(86,2:13,8)** zeigt jedoch kein Plateau bei hohen Temperaturen.

In dem Fall der Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** ist eine leichte Verringerung des hydrodynamischen Radius oberhalb des Übergangsbereiches durch Heizung zu beobachten. In der Tat wird wegen der Schwächung der Wechselwirkungen zwischen PDEAA und Wasser

der Kern aus PDEAA dichter und kompakter. Oberhalb des Übergangsbereiches durch Abkühlung ist außerdem eine Erhöhung des hydrodynamischen Radius zu sehen. Wegen der Verstärkung der Wechselwirkungen zwischen PDEAA und Wasser fängt der Kern aus PDEAA an zu quellen. Die daraus resultierenden Kräfte sind jedoch nicht stark genug, um das Teilchen zu zerstören.

Wenn die Verteilung des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° und einer gewählten Temperatur unterhalb und oberhalb des Übergangsbereiches aufgetragen wird, führt es zu den Kurven der Abbildung 6.22.

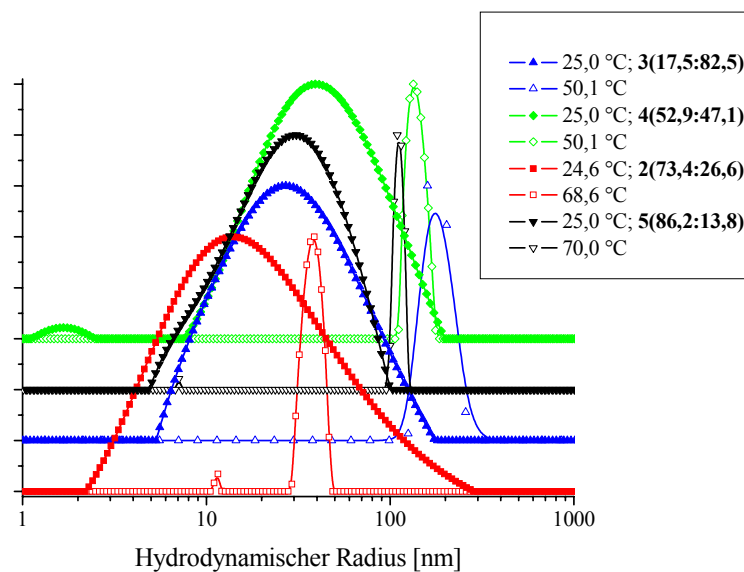


Abbildung 6.22: Verteilung des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° und einer gewählten Temperatur unterhalb und oberhalb des Übergangsbereiches durch Heizung von $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ -Lösungen von den Copolymeren 2(73,4:26,6), 3(17,5:82,5), 4(52,9:47,1) und 5(86,2:13,8), $\text{pH} = 1,2$

Durch Erhöhung der Temperatur verschieben sich die Verteilungen in die Richtung der größeren hydrodynamischen Radien. Unterhalb der Übergangsbereiche sind die Verteilungen des hydrodynamischen Radius sehr breit, was auf ungenaue Messungen wegen zu niedrigen Konzentrationen zurückzuführen ist. Oberhalb der Übergangsbereiche kann keine Tendenz bezüglich der Polydispersität auf Grund des Einflusses des Molprozentanteils von P2VP geschlossen werden. Die Verteilungen sehen relativ eng aus, obwohl die Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius (siehe Abbildung 6.34) polydisperse Teilchen zeigt. Die Polydispersität der Polymerteilchen wird in dem Absatz 6.3.3 tiefer untersucht.

b. Einfluss der Taktizität auf die Anwesenheit einer Hysterese

Charakterisierung durch DLS

Alle erhaltenen Kurven der Abbildung **6.20** zeigen eine Hysterese, das heißt die Übergangsbereiche für den Aufheiz- und den Abkühlvorgang sind unterschiedlich. Die Tabelle **6.23** fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 6.23: Übergangsbereiche durch Heizung und Abkühlung der Copolymere **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)**, **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)**, pH = 1,2

Copolymer		2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
DLS	Übergangsbereich durch Heizung [°C]	47,9 – 58,8	42,4 – 44,9	40,1 – 45,0	39,7 – 70,0
	Temperaturbereich [°C]	10,9	2,5	4,9	30,3
DLS	Übergangsbereich durch Abkühlung [°C]	39,6 – 30,0	32,5 – 22,5	30,7 – 23,5	39,6 – 25,2
	Temperaturbereich [°C]	9,6	10,0	7,2	14,4
DLS	Unterschied der Übergangsbereiche zwischen Heizung und Abkühlung (Hysterese) [°C]	18,6	16,2	15,5	22,5

Die Anwesenheit dieser Hysteresen ist auf den isotaktischen Aufbau der PDEAA -Blöcke, der in dieser Arbeit untersuchten Blockcopolymere, zurückzuführen [**10, 68**]. Im Gegensatz dazu zeigen die heterotaktischen, syndiotaktischen und ataktischen Blöcke keine Hysterese, sondern für den Aufheiz- und Abkühlvorgang einen identischen Übergangsbereich bei 30 – 31 °C [**10, 11, 12, 13**].

Obwohl kein direkter Nachweis existiert, ist es trotzdem denkbar, dass mit zunehmendem Anteil an isotaktischen Einheiten (im Folgenden Taktizität genannt) der PDEAA -Blöcke die Hysterese zunimmt. Die in der Tabelle **6.23** angegebenen Hysteresen sind nicht für alle Copolymere gleich. Daraus kann man schließen, dass die Taktizitäten unterschiedlich sind, was durch die verschiedenen Synthesewege der Copolymere verursacht wird. Für eine genauere Betrachtung des Einflusses der Taktizität auf die Copolymereigenschaften sollten zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden.

Als weitere Bemerkung kann dazu noch gesagt werden, dass die Taktizität nicht nur die Anwesenheit von Hysteresen und die Hysteresen selbst beeinflusst, sondern auch die Löslichkeit des Copolymers, was durch die Filtration vor SLS- beziehungsweise DLS-Messungen eine Konzentrationsänderung verursachen kann.

Wenn die Verteilungen des hydrodynamischen Radius des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei einem Beobachtungswinkel von 90° und Raumtemperatur für unterschiedliche Konzentrationen gemessen werden, erhält man die Kurven der Abbildung **6.24**.

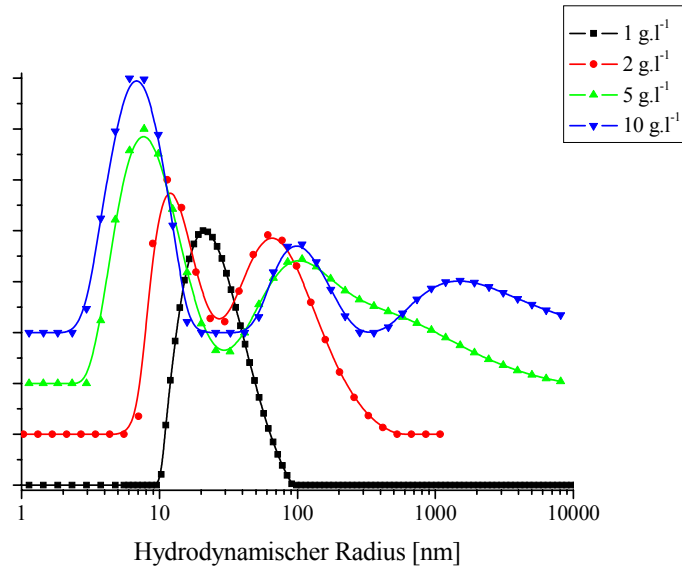


Abbildung 6.24: Verteilung des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° und unterschiedlichen Konzentrationen von Lösungen von dem Copolymer **4(52,9:47,1)** bei Raumtemperatur ($22,8^\circ\text{C}$), $\text{pH} = 1,2$

Eine kleine Copolymerkonzentration führt zu einer monomodalen Verteilung, obwohl größere Konzentrationen bimodale oder eben trimodale Verteilungen bringen. Löslichkeitseffekte sind also zu beobachten: wenn die Konzentration sich drastisch erhöht, verringert sich die Löslichkeit.

Charakterisierung durch DSC

Die Temperatursensitivität der Copolymere wird ebenfalls mittels DSC untersucht. $25\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen der Copolymere werden in einer $0,35\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung angesetzt. Ohne Filtration werden die viskosen Lösungen mit Hilfe des DSC-Gerätes mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ im ersten Schritt von 10°C bis 80°C und dann in einem Abkühlungsschritt von 80°C bis 10°C gemessen. Die Abbildung **6.25** zeigt einen Teil der erhaltenen DSC-Kurven.

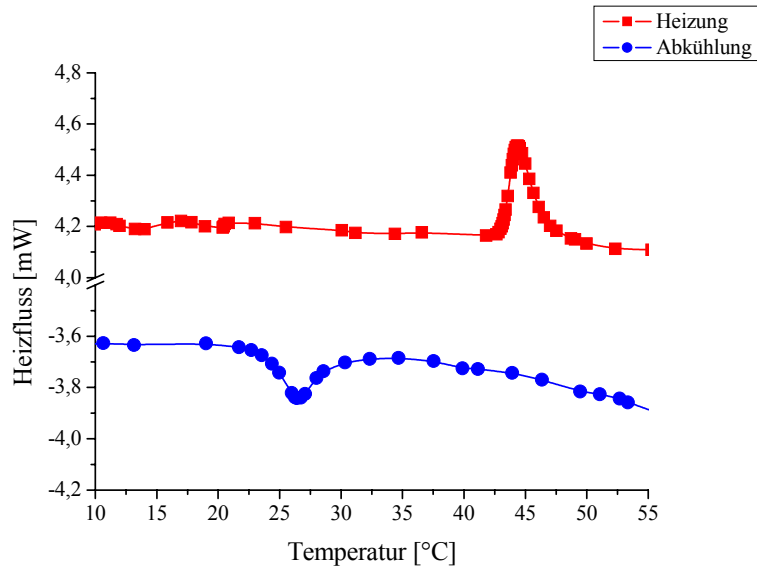


Abbildung 6.25: DSC-Graph, Heizung und Abkühlung der 25 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **3(17,5:82,5)** in einer 0,35 mol·l⁻¹ HCl-Lösung

Die Übergangsenergie kann berechnet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle **6.26** zusammengefasst.

Tabelle 6.26: Übergangstemperatur und Übergangsenergie durch Heizung und Abkühlung der 25 g·l⁻¹-Lösungen der Copolymere **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** in einer 0,35 mol·l⁻¹ HCl-Lösung

Copolymer		2(73,4: 26,6)	3(17,5: 82,5)	4(52,9: 47,1)
DSC	Übergangstemperatur durch Heizung [°C]	48,8	42,5	46,9
	Übergangsenergie durch Heizung [J·g ⁻¹]	0,346	0,933	0,405
DSC	Übergangstemperatur durch Abkühlung [°C]	26,7	26,4	26,3
	Übergangsenergie durch Abkühlung [J·g ⁻¹]	-0,303	-0,790	-0,567
DSC	Unterschied der Übergangstemperaturen zwischen Heizung und Abkühlung (Hysterese) [°C]	22,1	16,1	20,6

Mit dieser Methode kann bei den Copolymeren **1(17,1:82,9)** und **5(86,2:13,8)** kein Übergang nachgewiesen werden. Die Kurven bezüglich der anderen untersuchten Copolymere zeigen jedoch sowohl Übergänge als auch Hysteresen. Diese Hysteresen sind in derselben Größenordnung wie die durch DLS bestimmten (siehe Tabelle **6.23**).

Bei dem Aufheizen ist der Übergang für alle Copolymere endotherm. Ist die Übergangstemperatur erreicht, schrumpfen die PDEAA-Blöcke und aggregieren. Dabei müssen sie sich von Lösungsmittelmolekülen entfernen. Wasserstoffbrückenbindungen sind also zu überwinden und daher Energie aufzubringen. Bei einer Abkühlung ist es umgekehrt.

Aufgrund der geringen Übergangsenergien bei Heizung oder Abkühlung können keine eindeutigen Informationen über die komplette oder unvollständige Reversibilität der Vorgänge erhalten werden. Deutlich unterschiedliche Übergangsenergien bei Heizung und Abkühlung würden bedeuten, dass die Vorgänge nicht komplett reversibel sind.

c. Einfluss des Molprozentanteils an P2VP und der Copolymermolmasse auf den hydrodynamischen Radius

Wenn der hydrodynamische Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches (68,6 °C für das Copolymer **2(73,4:26,6)**; 50,1 °C für die Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** und 70,0 °C für das Copolymer **5(86,2:13,8)**) gegen den Molprozentanteil an P2VP oder gegen das Gewichtsmittel der Molmasse der Copolymere aufgetragen wird, erhält man die Kurven der Abbildung 6.27.

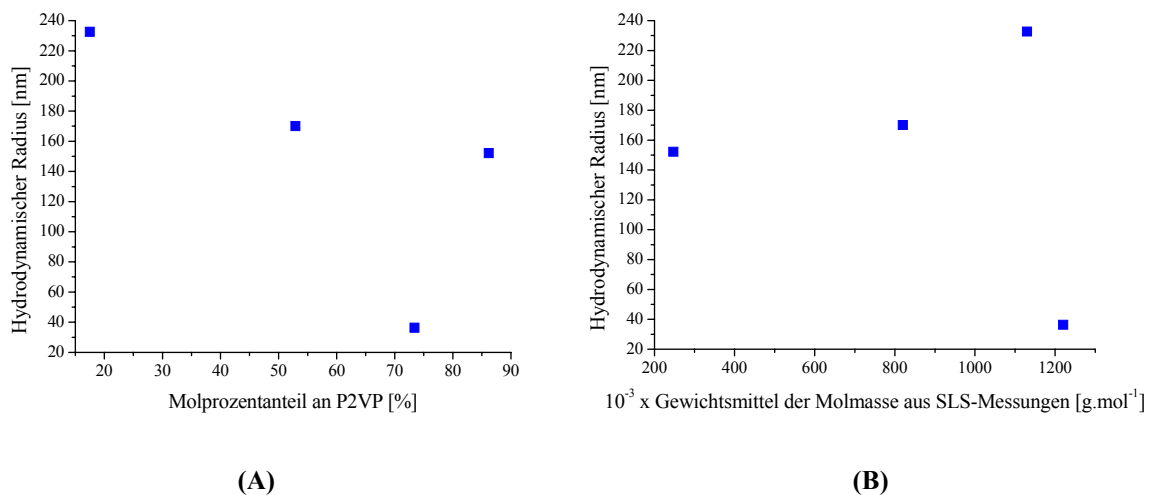


Abbildung 6.27: Hydrodynamischer Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches, pH = 1,2: **(A)** Abhängigkeit von dem Molprozentanteil an P2VP; **(B)** Abhängigkeit von dem Gewichtsmittel der Molmasse der Copolymere

Aus der Abbildung 6.27 kann auf keine Tendenz geschlossen werden. Der Grund liegt daran, dass keine Polymere mit konstantem P2VP-Molprozentanteil und variierenden Copolymermolmassen (beziehungsweise umgekehrt) zur Verfügung stehen. Bei den untersuchten Polymeren variieren beide Parameter gleichzeitig.

Nichtsdestotrotz kann man aus der Graphik 6.27 A sehen, wenn man den Punkt bei dem Wert 73,4 oder 86,2 außer Acht lässt, dass bei höherem Molprozentanteil an P2VP die Teilchen kleiner sind. Durch Temperaturerhöhung schrumpfen die temperatursensitiven PDEAA -Blöcke, während P2VP als Stabilisator wirkt. Je größer der Molprozentanteil an

P2VP ist, desto effizienter wirkt die Stabilisierung. Daher müssen weniger Einheiten aggregieren, um eine stabile Struktur zu erreichen.

d. Vergleich von Copolymeren auf Basis von P2VP und P4VP

Eine $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **1(14,6:85,4)** wird in einer $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung angesetzt. In diesem Fall ist wegen der Anwesenheit von großen Aggregaten nur eine Filtration durch einen $5,0\text{-}\mu\text{m}$ -Celluloseacetatfilter möglich.

Die DLS-Messungen werden, wie im ersten Teil des Absatzes **6.3.1.2** beschrieben, durchgeführt. Die daraus resultierenden Kurven sind in der Abbildung **6.28** dargestellt.

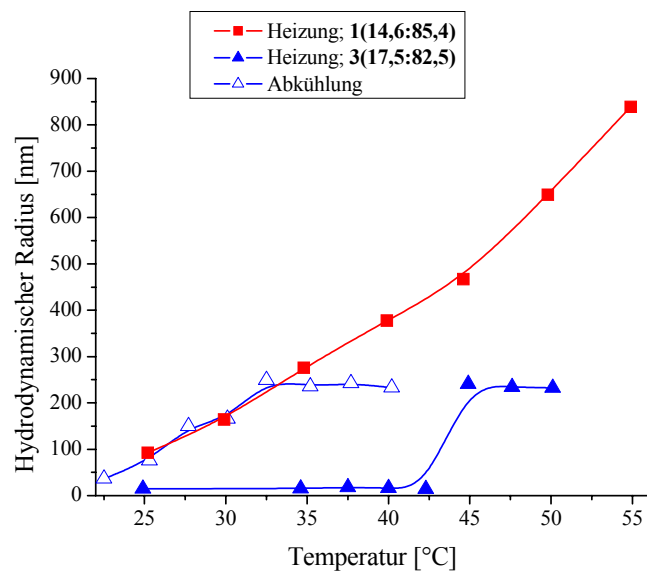


Abbildung 6.28: Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius durch Heizung und Abkühlung bei $\text{pH} = 1,2$ von $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen von den Copolymeren **1(14,6:85,4)** und **3(17,5:82,5)**

Es ist nicht möglich, den hydrodynamischen Radius während des Abkühlungsschrittes des Copolymers **1(14,6:85,4)** zu messen, da der Desaggregationsprozess, wie auch der Aggregationsprozess, sehr lang dauert. Zwischen zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ist es im Durchschnitt nötig zwei Stunden zu warten.

Das Copolymer **1(14,6:85,4)** zeigt eine kontinuierliche, fast lineare, Erhöhung des hydrodynamischen Radius zwischen $25,2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $54,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Es gibt außerdem kein Plateau. Dieses besondere Verhalten wird vermutlich durch die Anwesenheit von P4VP oder von der Taktizität der PDEAA-Blöcke verursacht. Bezüglich dieses Copolymers wird keine tiefere Untersuchung der Anwesenheit einer Hysterese, des Konzentrationseinflusses und des Einflusses der Heizrate durchgeführt.

Wenn die Verteilung des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° bei $25,2^\circ\text{C}$ und $54,9^\circ\text{C}$ für das Copolymer **1(14,6:85,4)** und bei einer gewählten Temperatur unterhalb und oberhalb des Übergangsbereiches für das Copolymer **3(17,5:82,5)** aufgetragen wird, führt es zu den Kurven der Abbildung 6.29.

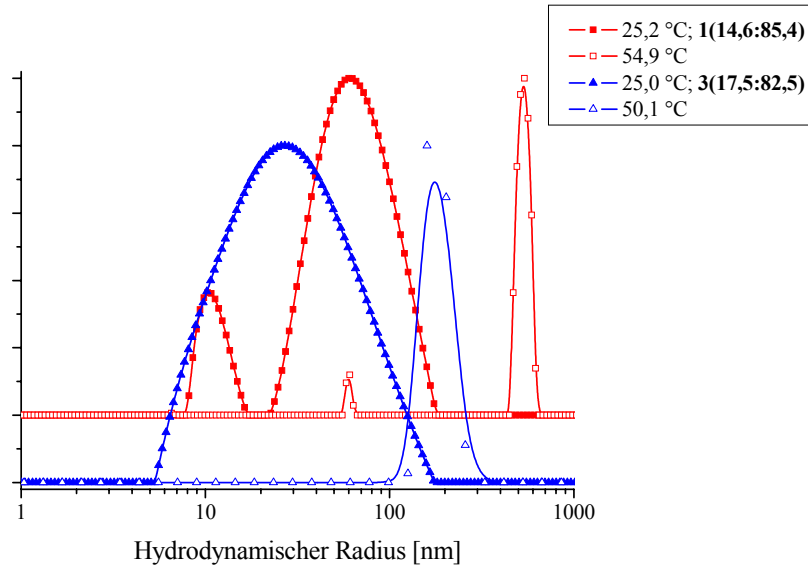


Abbildung 6.29: Verteilung des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° und unterschiedlichen Temperaturen durch Heizung von $0,1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen von den Copolymeren **1(14,6:85,4)** und **3(17,5:82,5)**, $\text{pH} = 1,2$

Durch Aufheizen gehen die Teilchen von einer breiten zu einer engen Verteilung des hydrodynamischen Radius über.

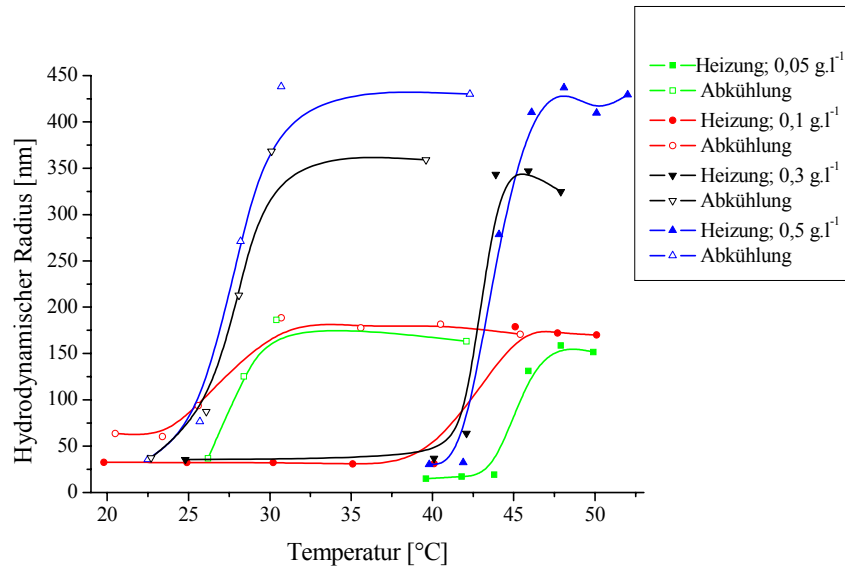
Im Gegensatz zu dem Copolymer **3(17,5:82,5)** zeigt das Copolymer **1(14,6:85,4)** bei einer niedrigen Temperatur eine bimodale Verteilung, die aus kleinen Aggregaten und einzelnen Molekülen besteht. Bei einer hohen Temperatur sind nur bei dem Copolymer **1(14,6:85,4)** große und kleine Aggregate zu sehen. Man kann daraus schließen, dass durch Erhöhung der Temperatur die einzelnen Moleküle und die kleinen Aggregate unabhängig voneinander aggregiert sind.

6.3.2. Konzentrationseinfluss der Copolymere

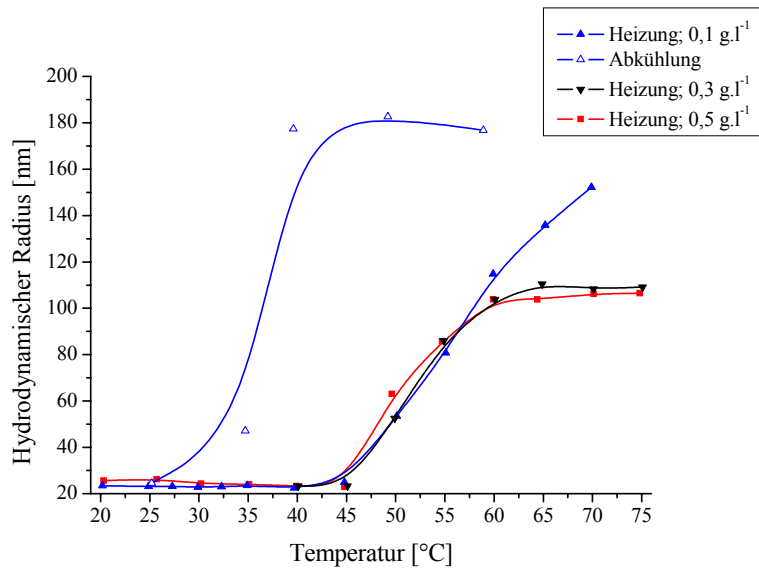
Die Temperatursensitivität der Copolymere wird mittels DLS untersucht. Dabei werden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Copolymere **4(52,9:47,1)** beziehungsweise **5(86,2:13,8)** in einer $0,05\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung angesetzt. Die Filtrationen erfolgen durch $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Nylonfilter.

Die Copolymere **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)** wurden ausgewählt, da das Erste einen scharfen und das Zweite einen unscharfen Übergang aufweist (siehe Abbildung 6.20).

Die DLS-Messungen sind wie im ersten Teil des Absatzes 6.3.1.2 durchgeführt und die daraus resultierenden Kurven sind in der Abbildung 6.30 dargestellt.



(A)



(B)

Abbildung 6.30: Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius bei verschiedenen Konzentrationen, pH = 1,2: (A) Copolymer **4(52,9:47,1)**; (B) Copolymer **5(86,2:13,8)**

Auch hier war es nicht für jede Konzentration des Copolymers **5(86,2:13,8)** möglich, den hydrodynamischen Radius während des Abkühlungsschrittes zu messen, da sowohl der Desaggregation- als auch der Aggregationsprozess sehr lange dauert. Es war bei diesen Messungen wieder nötig, zwischen zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen etwa zwei Stunden zu warten. Im Vergleich zu den im ersten Teil des Abschnittes **6.3.1.2** durchgeführten DLS-Messungen wird ebenfalls eine Hysterese für jede Konzentration erwartet. Die gemessenen Kurven zeigen ein solches Phänomen und in der Tabelle **6.31** sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 6.31: Durchschnittswerte der Übergangsbereiche über alle gemessenen Konzentrationen durch Heizung und Abkühlung der Copolymere **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)**, pH = 1,2

Copolymer		4(52,9: 47,1)	5(86,2: 13,8)
DLS	Übergangsbereich durch Heizung [°C]	41,5 – 45,8	45,0 – 64,9
	Temperaturbereich [°C]	4,3	19,9
DLS	Übergangsbereich durch Abkühlung [°C]	30,5 – 23,7	39,5 – 25,2
	Temperaturbereich [°C]	6,8	14,3
DLS	Unterschied der Übergangsbereiche zwischen Heizung und Abkühlung (Hysterese) [°C]	16,6	22,6

Wenn der hydrodynamische Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches (50,0 °C für das Copolymer **4(52,9:47,1)** und 70,0°C für das Copolymer **5(86,2:13,8)**) gegen die Copolymerkonzentration aufgetragen wird, erhält man die in der Abbildung **6.32** dargestellten Kurven.

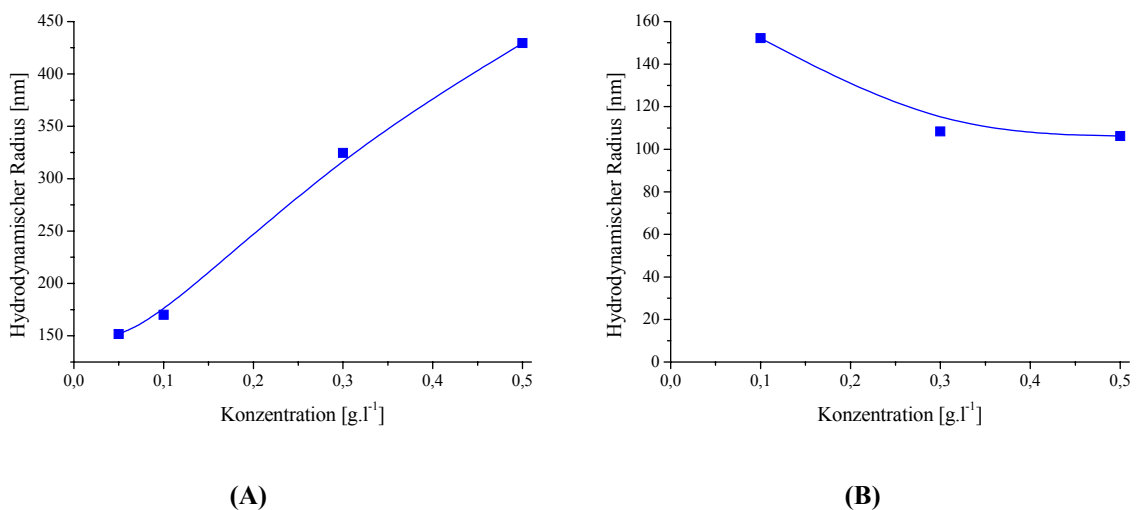


Abbildung 6.32: Konzentrationsabhängigkeit des hydrodynamischen Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches, pH = 1,2: **(A)** circa 50 °C, Copolymer **4(52,9:47,1)**; **(B)** circa 70 °C, Copolymer **5(86,2:13,8)**

Ein starker Einfluss der Copolymerkonzentration auf die Teilchengröße bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches ist im Fall vom Copolymer **4(52,9:47,1)** zu sehen. Bei dem Copolymer **5(86,2:13,8)** ist dieser Einfluss vernachlässigbar.

Für alle untersuchten Konzentrationen ist die Teilchengröße des Copolymers **4(52,9:47,1)** deutlich größer als die des Copolymers **5(86,2:13,8)**.

Diese Unterschiede können wie im Absatz **6.3.1.2.c** erklärt werden. P2VP wirkt auch hier als Stabilisator. Da das Copolymer **5(86,2:13,8)** mehr P2VP als das Copolymer **4(52,9:47,1)** enthält, ist die Stabilisierung im Fall vom Copolymer **5(86,2:13,8)** besser, deshalb brauchen weniger Einheiten aggregieren, um eine stabile Struktur zu bilden.

6.3.3. Einfluss der Heizrate

Der Einfluss der Heizgeschwindigkeit auf die Teilchengröße ist nur in sehr wenigen Artikeln beschrieben. Nur Untersuchungen über das Blockcopolymer basierend auf Poly(N-Isopropylacrylamid) und Polyethylenoxid [69] und über das statistische Copolymer basierend auf N-Isopropylacrylamid und Acrylsäure [70] sind erschienen. Deshalb ist es interessant, diesen Einfluss mittels DLS im Rahmen dieser Diplomarbeit zu untersuchen.

Die in den Abschnitten **6.3.1.2** und **6.3.2** durchgeführten Experimente können als Experimente mit „langsamer Heizung“ bezeichnet werden, da die Lösungen in das Toluolbad des DLS-Gerätes bei Raumtemperatur getaucht werden, dann ab dieser Temperatur erhitzt und schließlich gemessen werden.

In diesem Absatz werden die Lösungen, im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen, bereits bei der Zieltemperatur in das vorgeheizte Toluolbad getaucht. Nach dem Erreichen einer um einen konstanten Wert fluktuierenden Streuintensität, welche auf einen vollständig abgelaufenen Aggregationsprozess hinweist, werden die Lösungen gemessen. Bei dieser Behandlung wird von „schneller Heizung“ gesprochen.

Die Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Copolymer **4(52,9:47,1)** beziehungsweise **5(86,2:13,8)** werden in einer $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung angesetzt. Die Filtrationen erfolgen durch $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Nylonnfilter. Die Kurven aus den Messungen mit schneller und langsamer Heizung sind in der Abbildung **6.33** gegenübergestellt.

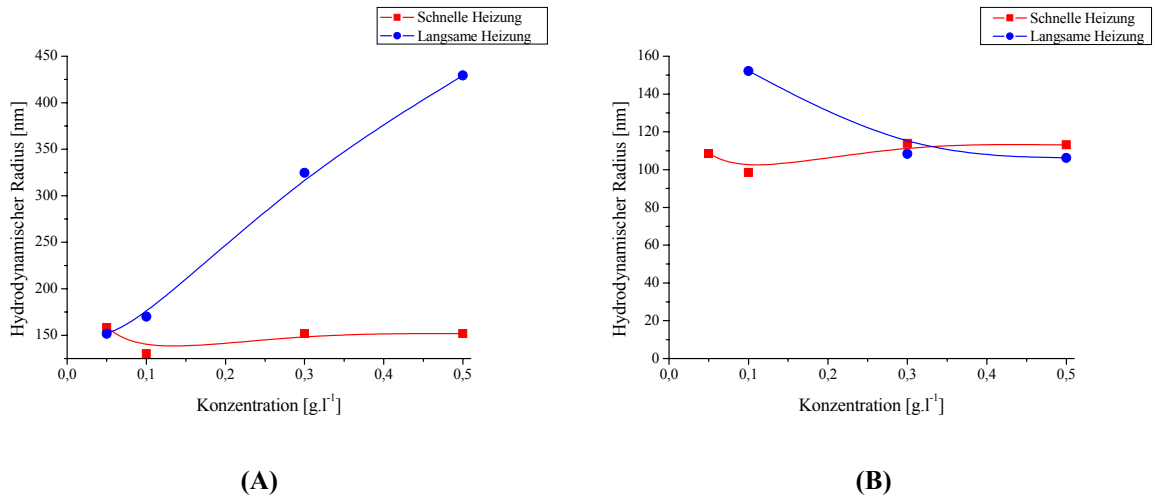


Abbildung 6.33: Konzentrationsabhängigkeit des hydrodynamischen Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches für schnelle und langsame Heizung, pH = 1,2: **(A)** circa 50 °C, Copolymer **4(52,9:47,1)**; **(B)**: circa 70 °C, Copolymer **5(86,2:13,8)**

Ein starker Einfluss der Copolymerkonzentration auf die Teilchengröße bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches ist im Fall vom Copolymer **4(52,9:47,1)** für eine langsame Heizung zu sehen. Im Fall des schnellen Heizens ist bei dem Copolymer **4(52,9:47,1)** dieser Einfluss nur klein. Ebenfalls gering ist der Einfluss bei dem Copolymer **5(86,2:13,8)** bei beiden Heizungsarten.

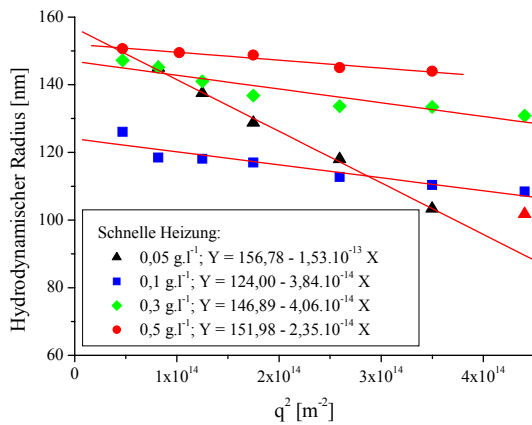
Egal wie man erhitzt, der hydrodynamische Radius des Copolymers **5(86,2:13,8)** bleibt mehr oder weniger unverändert. Im Fall des Copolymers **4(52,9:47,1)** ist der Molprozentanteil an P2VP nicht ausreichend, daher kann der Einfluss der Heizgeschwindigkeit nicht vernachlässigt werden.

Obwohl der Artikel über das Blockcopolymer basierend auf Poly(N-Isopropylacrylamid) und Polyethylenoxid [69] keine Erklärung des Phänomens erwähnt, macht der Artikel über das statistische Copolymer basierend auf N-Isopropylacrylamid und Acrylsäure [70] einen Vorschlag. Wenn die Probe mit schneller Heizung bei einer Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches behandelt wird, schrumpfen die Domänen mit vorwiegend temperatursensitiven Bausteinen. Während dieses Prozesses neigen die Domänen mit vorwiegend protonierten pH-sensitiven Bausteinen dazu, an der Oberfläche der geschrumpften Domänen zu bleiben. Im Verlauf des Schrumpfungsprozesses nimmt die Fläche pro protonierte Gruppe ab. So sind die Domänen mit vorwiegend geschrumpften temperatursensitiven Bausteinen von den Domänen mit vorwiegend protonierten pH-sensitiven Bausteinen elektrostatisch stabilisiert.

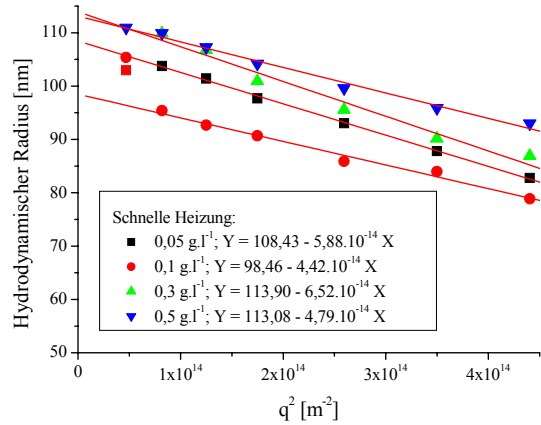
Wenn die Probe mit schneller Heizung behandelt wird, funktioniert die Immobilisierung der Domänen mit vorwiegend protonierten pH-sensitiven Bausteinen effektiver. Ein großer Anteil der Domänen mit vorwiegend protonierten pH-sensitiven Bausteinen bleibt außerhalb der Domänen mit vorwiegend geschrumpften Bausteinen, was die elektrostatische Stabilisierung bei bestimmten Zusammensetzungen des Copolymers verbessert.

Weiterhin ist zu sagen, dass bei allen untersuchten Konzentrationen die Teilchengröße des Copolymers **4(52,9:47,1)** größer ist als die des Copolymers **5(86,2:13,8)**. Dieses Verhalten kann ebenfalls wie im Absatz **6.3.1.2.c** erklärt werden. P2VP wirkt wiederum als Stabilisator. Da das Copolymer **5(86,2:13,8)** mehr P2VP als das Copolymer **4(52,9:47,1)** enthält, wirkt die Stabilisierung im Fall des Copolymers **5(86,2:13,8)** besser, so dass weniger Einheiten für stabile Strukturen benötigt werden.

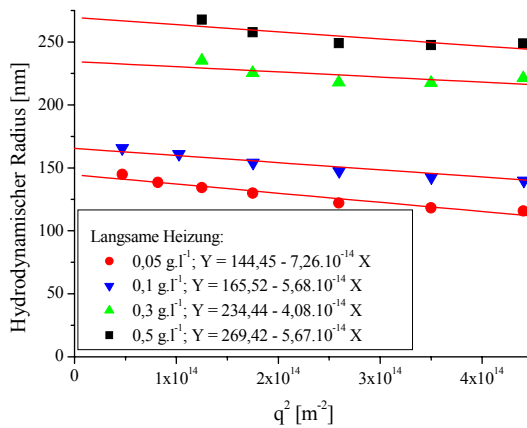
Es lohnt sich, die Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius zu betrachten. Aus der Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius gegenüber dem Quadrat des Streuvektors können qualitative Informationen über die Polydispersität der untersuchten Probe erhalten werden: Je stärker die Winkelabhängigkeit ist, desto größer ist auch die Polydispersität, wenn die innere Beweglichkeit vernachlässigbar ist. Die Abbildung **6.34** zeigt die erhaltenen Kurven.



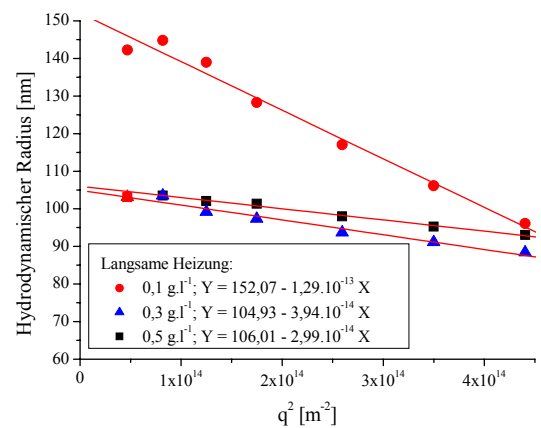
(A)



(C)



(B)



(D)

Abbildung 6.34: Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches für schnelle und langsame Heizung, pH = 1,2: (A) und (B) circa 50 °C, Copolymer 4(52,9:47,1); (C) und (D) circa 70 °C, Copolymer 5(86,2:13,8)

Die Behandlung durch eine langsame Heizung des Copolymer 4(52,9:47,1) führt für alle Konzentrationen zu derselben Polydispersität. Auf diese Weise verhält es sich auch bei schneller Heizung, außer bei der niedrigsten Konzentration von 0,05 g.l⁻¹, die eine größere Polydispersität aufweist. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf die Anzahl der Moleküle in der Lösung zurückzuführen: wenn die Konzentration einen kritischen Wert überschreitet, stehen viele Partner zur Verfügung und die Aggregation geschieht in einer sehr geordneten Art und Weise, deshalb bleibt die Polydispersität gleich.

Ein ähnliches Verhalten wird auch bei dem Copolymer 5(86,2:13,8) gemessen. Die einzige größere Polydispersität ist bei der langsamen Heizung für die Konzentration von 0,1 g.l⁻¹ zu beobachten.

Wenn die Verteilungen des hydrodynamischen Radius aufgetragen werden, führt es zu den Kurven der Abbildung 6.35.

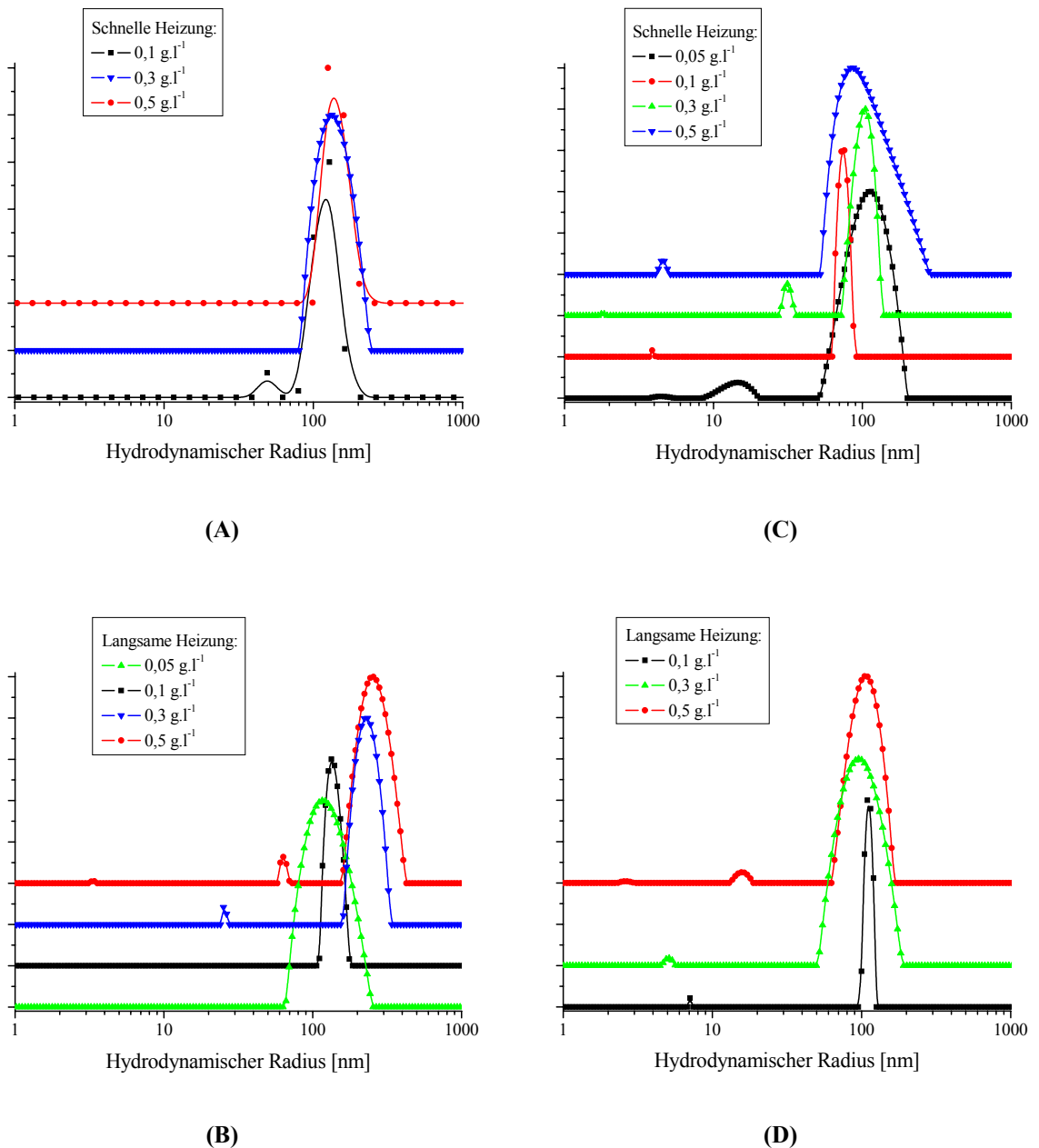


Abbildung 6.35: Verteilungen des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90 ° und einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches für schnelle und langsame Heizung, pH = 1,2: (A) und (B) circa 50 °C, Copolymer 4(52,9:47,1); (C) und (D) circa 70 °C, Copolymer 5(86,2:13,8)

Wie früher in diesem Absatz erwähnt, kann aus der Abbildung 6.35 festgestellt werden, dass für das Copolymer 4(52,9:47,1) ein starker Einfluss der Copolymerkonzentration auf die Teilchengröße bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches für eine langsame Heizung zu sehen ist. In dem Fall des schnellen Heizens ist bei dem Copolymer

4(52,9:47,1) dieser Einfluss nur klein. Ebenfalls gering ist der Einfluss bei dem Copolymer **5(86,2:13,8)** bei beiden Heizungsarten.

Für alle Heizungsarten werden im Wesentlichen monomodale Verteilungen erhalten. In den Untersuchungen über das Blockcopolymer basierend auf Poly(N-Isopropylacrylamid) und Polyethylenoxid [69] kann man jedoch beobachten, dass eine schnelle (beziehungsweise langsame) Heizung ausschließlich zu monomodalen (beziehungsweise bimodalen) Verteilungen führt.

6.3.4. Gestaltbestimmung

Unterschiedliche Messungen sind für eine genaue Kenntnis der Gestalt der in Lösung vorliegenden Teilchen erforderlich. Für die komplette Gestaltbestimmung werden drei Reihen von Experimenten durchgeführt. In den nächsten Absätzen soll der Grund für die Verwendung dieser Methoden erklärt werden.

a. SLS-Messungen

Durch 0,45- μm -Nylonfilter filtrierte Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** (beziehungsweise **5(86,2:13,8)**) werden in ein Wasserbad getaucht und von Raumtemperatur auf 40,0 °C (beziehungsweise 45,0 °C), also auf eine Temperatur unterhalb des Übergangsbereiches, erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Copolymerlösungen mit einem scharfen (beziehungsweise unscharfen) Übergang werden im Wasserbad auf 45,0 °C (beziehungsweise 50,0 °C), also einer Temperatur oberhalb (beziehungsweise innerhalb) des Übergangsbereiches, erhitzt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann werden SLS-Messungen bei 45,0 °C (beziehungsweise 50,0 °C) und anschließend auch bei anderen Temperaturen durchgeführt.

b. Parallele SLS- und DLS-Messungen

Die Proben werden wie in dem Absatz **6.3.4.a** behandelt. Dann werden SLS- und DLS-Messungen bei 45,0 °C (beziehungsweise 50,0 °C) und anschließend auch bei anderen Temperaturen durchgeführt.

Die in den Abschnitten **6.3.4.a** und **6.3.4.b** durchgeführten SLS-Messungen führen zu Geraden bei der Zimm-Auftragung und zu gekrümmten Kurven im Fall der Guinier-Auftragung. Für

eine bessere Extrapolation wird daher die Auswertung nach Zimm gewählt, um Werte für den Trägheitsradius zu erhalten.

c. Kinetische DLS-Messungen

Lösungen werden in das, auf Zieltemperatur vorgeheizte, Toluolbad getaucht. Es wird sofort mit der Messung begonnen. Die Streuintensität wird für 45 Sekunden gemessen, dann für 45 Sekunden gewartet, danach die nächste Messung für 45 Sekunden durchgeführt usw.

6.3.4.1. Kratky-Auftragung der SLS-Messungen

Die Gestalt der in Lösung vorliegenden Teilchen soll geklärt werden. Informationen darüber lassen sich in einer Kratky-Auftragung visualisieren, da die mit den verschiedenen Gestalten verknüpften Kurven sich deutlich unterscheiden lassen. Um Informationen aus einer solchen Auftragung zu erhalten, müssen zuerst Formfaktoren für verschiedene Teilchenformen berechnet werden. Aus der Literatur sind die Formfaktoren zum Beispiel für eine homogen verzweigte Struktur, für ein Stern-Molekül mit n Armen [45] und für eine harte Kugel [43] bekannt. Die Kratky-Auftragungen sind in den Abbildungen 6.36 und 6.37 dargestellt.

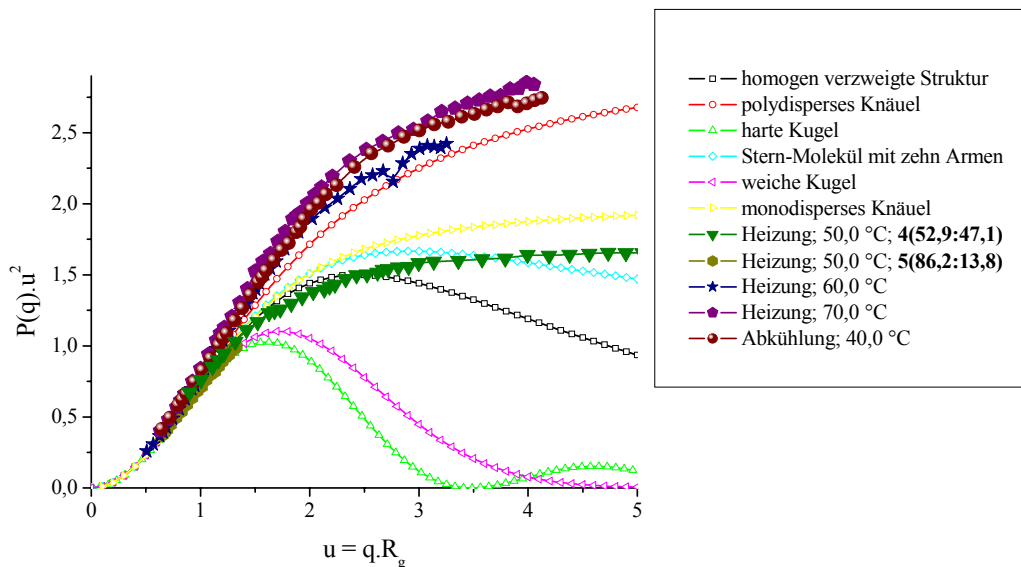


Abbildung 6.36: Kratky-Auftragung von unterschiedlichen Modellen, von der 0,1 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers 4(52,9:47,1) bei 50,0 °C durch Heizung, pH = 1,2, und von der 0,3 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers 5(86,2:13,8) bei verschiedenen Temperaturen durch Heizung und Abkühlung, pH = 1,2

Die experimentellen Kurven der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** zeigen bei allen untersuchten Temperaturen keine Übereinstimmung mit einer Modellkurve. Da nicht genügend Modelle zur Verfügung stehen, reicht es nicht aus, SLS-Messungen durchzuführen. Parallele SLS- und DLS-Messungen werden daher ausgeführt, um unter anderem den ρ -Parameter berechnen zu können.

Die experimentellen Kurven der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)** zeigen Ähnlichkeiten mit dem Verlauf des Modells „polydisperses Knäuel“. Jedoch ist für die kleineren Temperaturen, das heißt am Anfang des gesamten Aggregationsprozesses, der Trägheitsradius und damit auch der Wert für $q\cdot R_g$ klein. In diesem Bereich liegen die Kurven für alle Modelle übereinander. Deshalb liefert die Kratky-Auftragung für diese Temperaturen keine eindeutige Information.

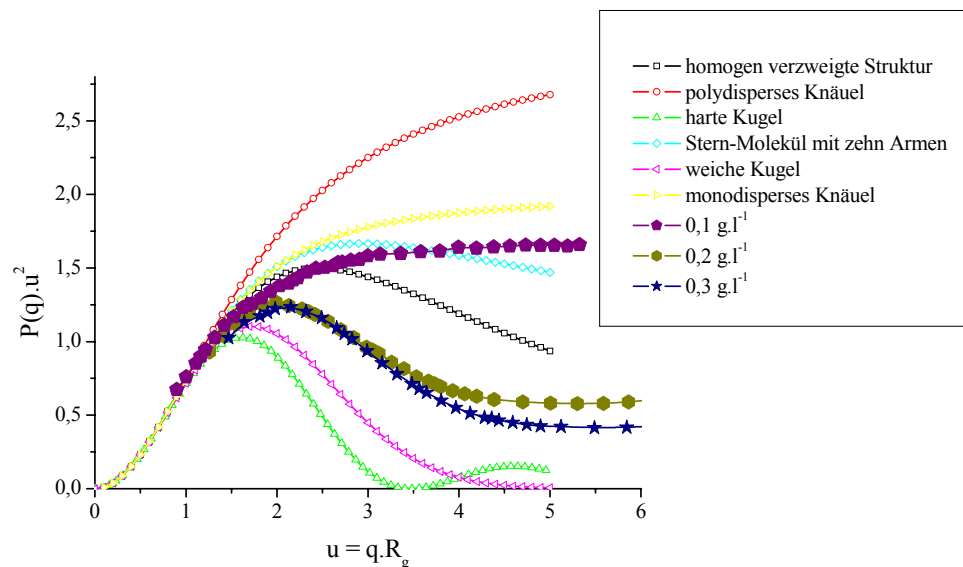


Abbildung 6.37: Kratky-Auftragung von unterschiedlichen Modellen und von Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei verschiedenen Konzentrationen bei $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Heizung, $\text{pH} = 1,2$

Wie in diesem Absatz schon erwähnt, zeigt die experimentelle Kurve der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** keine Übereinstimmung mit einer Modellkurve.

Die experimentellen Kurven der $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ - und $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** zeigen ein Maximum, zwei Wendepunkte und ein asymptotisches Verhalten bei großen Werten von $q\cdot R_g$, welches für die beiden Konzentrationen nicht gleich ist. Ein solcher Verlauf kann durch das Modell „homogen verzweigte weiche Kugel mit n Schalen“ [49, 71] beschrieben werden. Es beschreibt allgemein Dendrimere, in denen die unterschiedlichen Verzweigungspunkte durch Spacer im ungestörten Zustand verknüpft sind. Ist die Anzahl der

Schalen gleich eins, stimmt dieses Modell mit dem Modell „Stern-Molekül mit drei Armen“ überein. Die Darstellung der berechneten Kratky-Auftragung dieses Modells ist in der Abbildung 6.38 gegeben.

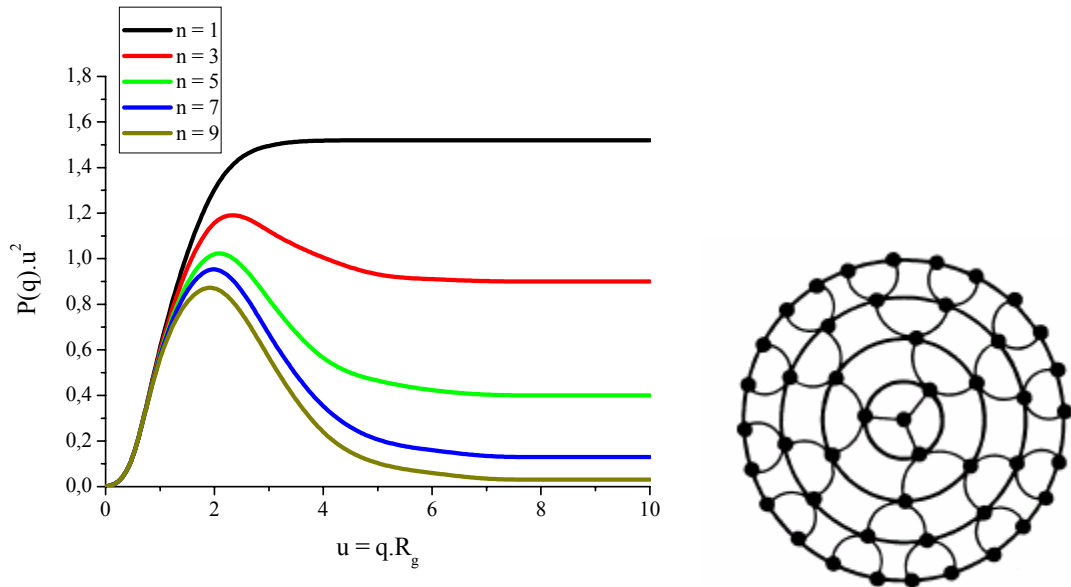


Abbildung 6.38: Darstellung der berechneten Kratky-Auftragung für das Modell „homogen verzweigte weiche Kugel mit n Schalen“ für unterschiedliche Anzahl der Schalen [71] und Darstellung einer Kugel für $n = 4$

Mit Hilfe der Abbildungen 6.37 und 6.38 kann die Anzahl der Schalen n aus dem $P(q)u^2$ -Wert im Plateau abgeschätzt werden. Die Betrachtung der $0,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ -Lösung liefert n zwischen vier und fünf und die der $0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ -Lösung n gleich fünf. Eine solche Tendenz wird erwartet: Je größer die Polymerkonzentration ist, desto größer sind die Teilchen (siehe Tabelle 6.41), also nimmt die Anzahl der Schalen zu.

Die Bestimmung der Anzahl der Schalen erlaubt, den ρ -Parameter vorherzusagen [49]. Dieser befindet sich in dem Bereich zwischen 0,977 und 1,5, je nach der Anzahl der Schalen, was in dem nächsten Abschnitt diskutiert wird.

6.3.4.2. Bestimmung des ρ -Parameters aus SLS- und DLS-Messungen

Theoretisch sind jetzt für die Bestimmung des ρ -Parameters nur noch DLS-Messungen notwendig, da die Trägheitsradien aus SLS-Messungen im Abschnitt 6.3.4.1 schon bestimmt sind. Jedoch haben die für SLS- und DLS-Messungen verwendeten Küvetten sehr unterschiedliche Durchmesser, die Heizraten der Proben sind also verschieden, was einen starken Einfluss auf die Teilchengröße (siehe Absatz 6.3.3) haben kann. Deshalb werden die

Proben für parallele SLS- und DLS-Messungen aus derselben Küvette nach der im Abschnitt **6.3.4.a** beschriebenen Behandlung entnommen. Die Ergebnisse der parallelen SLS- und DLS-Messungen sind in den Tabellen **6.39**, **6.40** und **6.41** zusammengefasst.

Tabelle 6.39: Temperaturabhängigkeit des ρ -Parameters durch Heizung und Abkühlung der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)**, pH = 1,2

		Heizung		Abkühlung		
Temperatur [°C]		45,0	50,0	45,0	40,0	35,0
SLS	R_g [nm]	295	247	267	275	287
DLS	R_h [nm]	207	193	231	247	253
ρ		1,43	1,28	1,16	1,11	1,13

Wie im Abschnitt **6.3.4.1** bereits erwähnt, bringt die Kratky-Auftragung der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** wenig Informationen. Jedoch wären Kugeln thermodynamisch günstige Strukturen. Der ρ -Parameter von dichten Kugeln beträgt 0,778, welcher in die Richtung von größeren (beziehungsweise kleineren) Werten in Anwesenheit von polydispersen (beziehungsweise gequollenen) Teilchen verschoben wird. Der ρ -Parameter der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** ist jedoch für alle Temperaturen entfernt von diesem Wert. Deshalb haben wir wahrscheinlich keine Kugeln.

Tabelle 6.40: Temperaturabhängigkeit des ρ -Parameters durch Heizung und Abkühlung der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)**, pH = 1,2

		Heizung					Abkühlung	
Temperatur [°C]		50,0	55,0	60,0	65,0	70,0	65,0	40,0
SLS	R_g [nm]	69	94	130	154	162	167	165
DLS	R_h [nm]	71	101	114	116	118	119	116
ρ		0,97	0,93	1,14	1,33	1,37	1,40	1,42

Wie schon in **6.3.4.1** erwähnt, zeigt die Kratky-Auftragung der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)** bei allen untersuchten Temperaturen Ähnlichkeiten mit dem Verlauf des Modells „polydisperses Knäuel“. Aus thermodynamischen Gründen können jedoch Aggregate keine knäuelartige Struktur haben. Diese Ähnlichkeiten mit dem Verlauf des Modells „polydisperses Knäuel“ sind ein Zufall. Außerdem beträgt der ρ -Parameter von einem polydispersen Knäuel 2,05 in einem guten Lösungsmittel [**47**, **48**], was von den in der Tabelle **6.40** gegebenen Werten für alle Temperaturen weit entfernt ist. Deshalb können wir davon ausgehen, keine polydispersen Knäuel vorliegen zu haben.

Am Anfang des Übergangsbereiches der 0,3 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)**, das heißt bei 50,0 °C und 55,0 °C, betragen die ρ -Parameter 0,97 und 0,93.

Für alle anderen untersuchten Temperaturen der 0,3 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)** sowie für alle untersuchten Temperaturen der 0,1 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** (siehe Tabelle **6.39**) sind die erhaltenen ρ -Parameter in einem Bereich zwischen 1,11 und 1,43, was charakteristisch für Fraktalstrukturen ist [57]. Dies wird im Abschnitt **6.3.4.3** tiefer diskutiert.

Es ist auch zu bemerken, dass die Temperatur, außer bei 50,0 °C und 55,0 °C, keinen starken Einfluss auf den ρ -Parameter des Copolymers **5(86,2:13,8)**, also auf die Geometrie, hat, obwohl der Trägheitsradius größer wird. Es gibt keine Rekonformation durch Temperaturänderung oder Erhöhung des Trägheitsradius. Rekonformationen sind jedoch im Fall von Salzzugabe in die Lösung zu beobachten, was für das alternierende Copolymer basierend auf Maleinsäure und Alkylvinylether schon beschrieben und mittels Titration untersucht worden ist [72].

Tabelle 6.41: Konzentrationsabhängigkeit des ρ -Parameters durch Heizung bei 45,0 °C, Copolymer **4(52,9:47,1)**, pH = 1,2

Konzentration [g·l ⁻¹]		Heizung		
		0,1	0,2	0,3
SLS	R _g [nm]	295	322	376
DLS	R _h [nm]	207	389	400
ρ		1,43	0,83	0,94

Wie in **6.3.4.1** schon erwähnt, zeigt die Kratky-Auftragung der 0,2 g·l⁻¹-Lösung (beziehungsweise 0,3 g·l⁻¹-Lösung) des Copolymers **4(52,9:47,1)** die Anwesenheit von homogen verzweigten weichen Kugeln mit zwischen vier und fünf Schalen (beziehungsweise fünf Schalen) auf.

Diese Anzahl der Schalen führt zu einem theoretischen ρ -Parameter zwischen 1,10 und 1,17 (beziehungsweise 1,10) [49], was von den in der Tabelle **6.41** gegebenen Werten verschieden ist. Diese Abweichung ist auf die nicht perfekte Struktur der in Lösung vorliegenden Teilchen im Vergleich zur Theorie zurückzuführen.

Im Fall von eng verteilten Mikrogelen, die ziemlich einfach synthetisiert werden können und für die das Modell „homogene verzweigte weiche Kugel mit n Schalen“ ebenfalls angewandt wird [49], werden üblicherweise ρ -Parameter zwischen 0,3 und 0,7 erhalten, kleinere Werte also, als vom Modell „homogen verzweigte weiche Kugel mit n Schalen“ vorhergesagt

werden. Dies wird von starken Dichtegradienten zwischen dem Kern und dem Schalenbereich in den Teilchen verursacht.

Bezüglich unseres Systems sind die Werte des ρ -Parameters höher als für eng verteilte Mikrogele und betragen 0,83 und 0,94. Die Erklärung liegt darin, dass stark polydisperse Proben vorliegen (siehe Abbildung 6.42), was den ρ -Parameter erhöht. Die Anwesenheit von bimodalen Verteilungen des hydrodynamischen Radius kann auch für eine solche Abweichung des ρ -Parameters verantwortlich sein. Außerdem sind der Trägheitsradius und der hydrodynamische Radius groß, was die Extrapolation ungenauer macht.

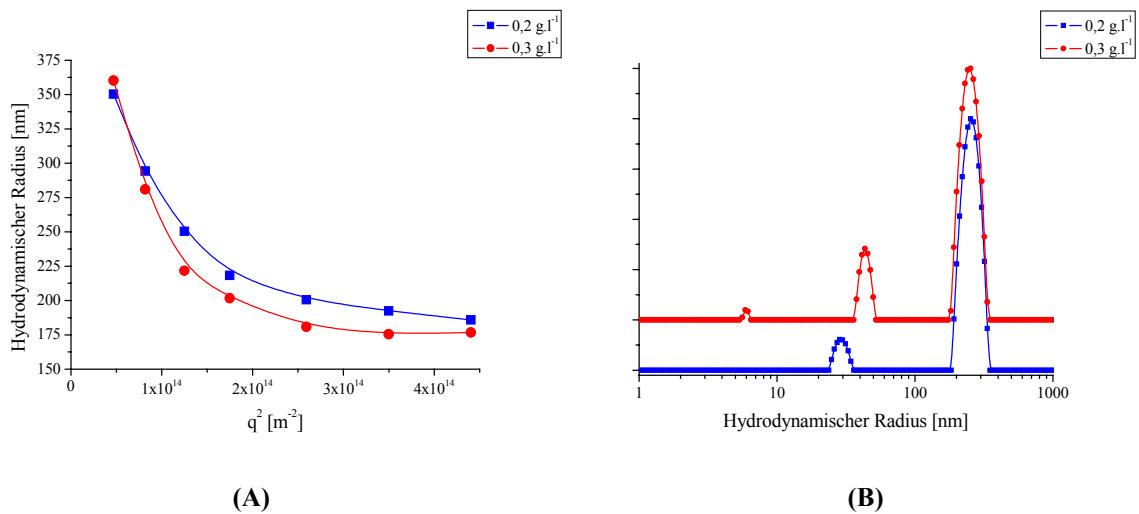


Abbildung 6.42: Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei verschiedenen Konzentrationen bei 45,0 °C durch Heizung, pH = 1,2: **(A)** Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius; **(B)** Verteilungen des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90 °

6.3.4.3. Bestimmung der Fraktaldimension aus SLS-Messungen und des Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameters aus SLS-Messungen und kinetischen DLS-Messungen

Zusätzliche Hinweise für die Anwesenheit von Fraktalstrukturen können durch charakteristische Auftragungen gebracht werden. In diesem Fall können wichtige Größen des aus Fraktalstrukturen bestehenden Systems berechnet werden, nämlich die Fraktaldimension und der Van-Dongen-und-Ernst'sche-Homogenitätsparameter.

a. Die Fraktaldimension

Nach SLS-Messungen wird die Streuintensität gegen den Betrag des Streuvektors im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Falls Fraktalstrukturen in einem Bereich des Betrages des Streuvektors, in dem der Formfaktor der Ausgangsteilchen der Fraktalstrukturen ungefähr eins ist, vorliegen, ist die Streuintensität proportional zu dem Strukturfaktor. Dabei wird eine Gerade, deren Steigung gleich der negativen Fraktaldimension ist, erhalten [59]. Die entsprechenden Auftragungen der 0,1 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** und der 0,3 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)** bei unterschiedlichen Temperaturen durch Heizung und Abkühlung zeigen Geraden und weisen also auf die Anwesenheit von Fraktalstrukturen hin. Die Abbildung 6.43 zeigt einen Teil der erhaltenen Kurven.

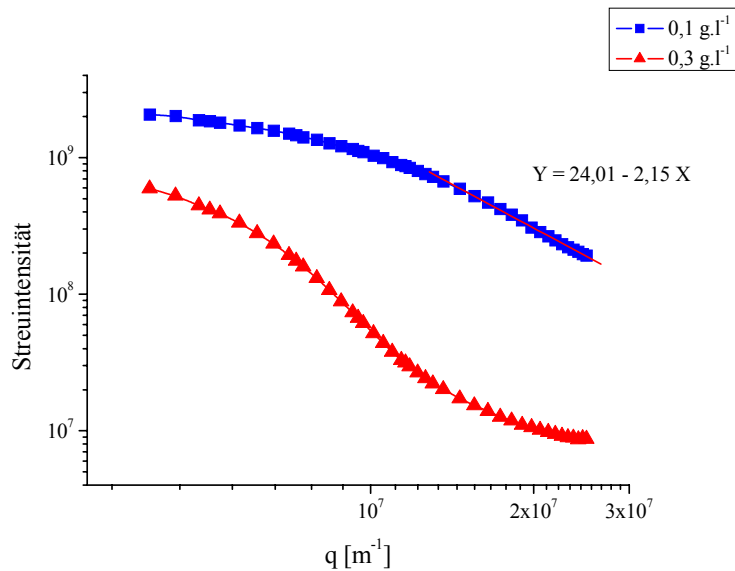


Abbildung 6.43: Auftragung bezüglich der Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei 45 °C durch Heizung, pH = 1,2

Die Ergebnisse der SLS-Messungen sind in der Tabelle 6.44 zusammengefasst.

Tabelle 6.44: Temperaturabhängigkeit der Fraktaldimension durch Heizung und Abkühlung der 0,1 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** und der 0,3 g·l⁻¹-Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)**, pH = 1,2

Copolymer		4(52,9:47,1)				5(86,2:13,8)						
		Heizung		Abkühlung		Heizung					Abkühlung	
Temperatur [°C]		45,0	50,0	45,0	30,0	50,0	55,0	60,0	65,0	70,0	65,0	40,0
SLS	d _f	2,15	1,72	1,73	1,94	0,78	1,18	1,55	1,63	1,63	1,64	1,73

Für alle untersuchten Temperaturen der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)**, außer bei $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $55,0 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie für alle untersuchten Temperaturen der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** sind die erhaltenen ρ -Parameter in einem Bereich zwischen 1,11 und 1,43 (siehe Tabellen **6.39** und **6.40**) und die Fraktaldimensionen in einem Bereich zwischen 1,55 und 2,15. Wenn der ρ -Parameter in der Größenordnung von 1,2 ist, ist es charakteristisch für durch Diffusion gesteuerte Aggregation („Diffusion Limited Cluster Aggregation“, DLCA) resultierende Fraktalstrukturen mit der Fraktaldimension 1,8 [57], welche als Fraktaldimension für eine Aggregation in drei Dimensionen üblicherweise angenommen wird [73]. Es gibt eine relativ gute Übereinstimmung der gemessenen und der in der Literatur angegebenen Werte. Deshalb sind Fraktalstrukturen aus DLCA vorhanden.

Die Fraktaldimension, ebenso wie der ρ -Parameter (siehe Abschnitt **6.3.4.2**), der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)**, außer bei $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $55,0 \text{ }^\circ\text{C}$, und der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** sind von der Temperatur nicht stark beeinflusst. Es gibt keine Rekonformation durch Temperaturänderung. Rekonformationen sind jedoch bei Salzzugabe in die Lösung zu beobachten, was für von Poly(N-Isopropylacrylamid) sterisch stabilisiertes Polystyrolgitter schon beschrieben worden ist [74]. Durch Zugabe von NaNO_3 -Salz steigt die Fraktaldimension von 1,73 auf 2,70.

b. Der Van-Dongen-und-Ernst'sche-Homogenitätsparameter

Der mit DLS gemessene hydrodynamische Radius wird doppellogarithmisch als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Zeit Null entspricht dem Zeitpunkt des Eintauchens der Probe in das vorgeheizte Toluolbad. Für lange Aggregationszeiten wird eine Gerade erhalten. Aus ihrer Steigung und aus der im Abschnitt **6.3.4.3.a** durch SLS-Messungen bestimmten Fraktaldimension kann der Van-Dongen-und-Ernst'sche-Homogenitätsparameter berechnet werden [59, 75]. Die Abbildung **6.45** zeigt einen Teil der erhaltenen Kurven.

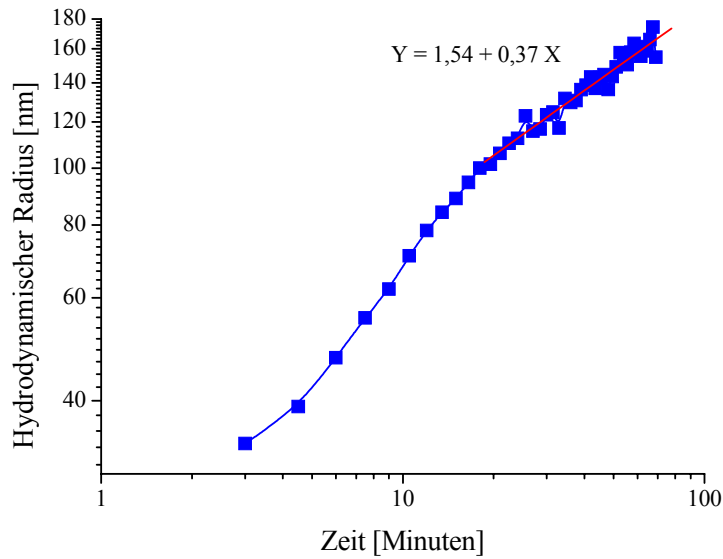


Abbildung 6.45: Auftragung bezüglich der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Heizung bei einem Beobachtungswinkel von 40 ° , $\text{pH} = 1,2$

Durch Heizung bei $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$ der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** führen die Messungen zu einem Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameter von $-0,266$, welcher ein Maß für das Geschehen einer DLCA ($\lambda = 0$) oder einer durch Reaktion gesteuerten Aggregation („Reaction Limited Cluster Aggregation“, RLCA) ($\lambda = 1$) ist. Wenn angenommen wird, dass der erhaltene Wert nicht so weit von dem Wert Null entfernt ist, bedeutet es, dass die Aggregation eher von der Diffusion der Teilchen kontrolliert wird. Diese Behauptung ist im Einklang mit der Schlussfolgerung des Absatzes **6.3.4.3.a** über die Anwesenheit von Fraktalstrukturen aus DLCA. Wenn die Annahme gemacht wird, dass nur DLCA geschieht ($\lambda = 0$), führt es zu der nicht unrealistischen Fraktaldimension $2,72$.

Die Abweichung des Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameters von dem Wert Null kann folgendermaßen erklärt werden. Zur Bestimmung dieses Parameters wird die Steigung, wie in der Abbildung **6.45** dargestellt, aus, in einer kleinen Küvette durchgeführten, kinetischen DLS-Messungen und die Fraktaldimension aus, in einer großen Küvette durchgeführten, SLS-Messungen berechnet. Die Heizraten der Proben sind also verschieden. Das kann einen Einfluss auf die Teilchengröße (siehe Absatz **6.3.3**) und auf die Teilchenstruktur haben, was wiederum nicht vergleichbare Ergebnisse bringt.

Durch Heizung bei $65,0 \text{ }^\circ\text{C}$ der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)** führen die Messungen zu dem Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameter $-12,793$. Wenn die

Annahme gemacht wird, dass nur DLCA geschieht ($\lambda = 0$), führt es zu einer Fraktaldimension von 22,48.

Dieser nicht realistische Wert ist auf den zu schnellen Aggregationsprozess zurückzuführen. Obwohl die Messung sofort nach dem Eintauchen der Probe in das Temperierbad beginnt, ist der Aggregationsprozess schon fast vollständig. Es kann nur eine leichte Erhöhung des hydrodynamischen Radius registriert werden, was nicht zuverlässige Ergebnisse ergibt.

Außerdem ist es denkbar, dass die SLS-Messungen genauere Ergebnisse als die kinetischen DLS-Messungen liefern, weil die SLS-Messungen im stationären Zustand durchgeführt werden. Dieser stationäre Zustand innerhalb der Probe ist während der kinetischen DLS-Messungen per definitionem nicht vorhanden.

6.3.4.4. SEM-Bilder

Die 0,1 und 0,5 g·l⁻¹-Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** in einer 0,05 mol·l⁻¹ HCl-Lösung werden im Wasserbad von Raumtemperatur auf 40 °C, also auf eine Temperatur unterhalb des Übergangsbereiches, erwärmt. Sie bleiben dann 15 Minuten bei dieser Temperatur. Danach werden sie im Wasserbad auf 45 °C, also auf eine gewählte Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches, erwärmt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gelagert.

Tröpfchen der zu untersuchenden Proben werden mittels einer Spritze und eines 5,0-µm-Celluloseacetatfilters auf saubere Aluminiumprobenträger aufgebracht. Die präparierten Proben werden im Trockenschrank eine Stunde bei 45 °C und danach zur Beseitigung letzter Feuchtigkeit im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 10 mbar und Raumtemperatur aufbewahrt. Ohne Goldbeschichtung erfolgt die Charakterisierung der Teilchen durch SEM. Die erhaltenen Bilder sind in der Abbildung **6.46** dargestellt.

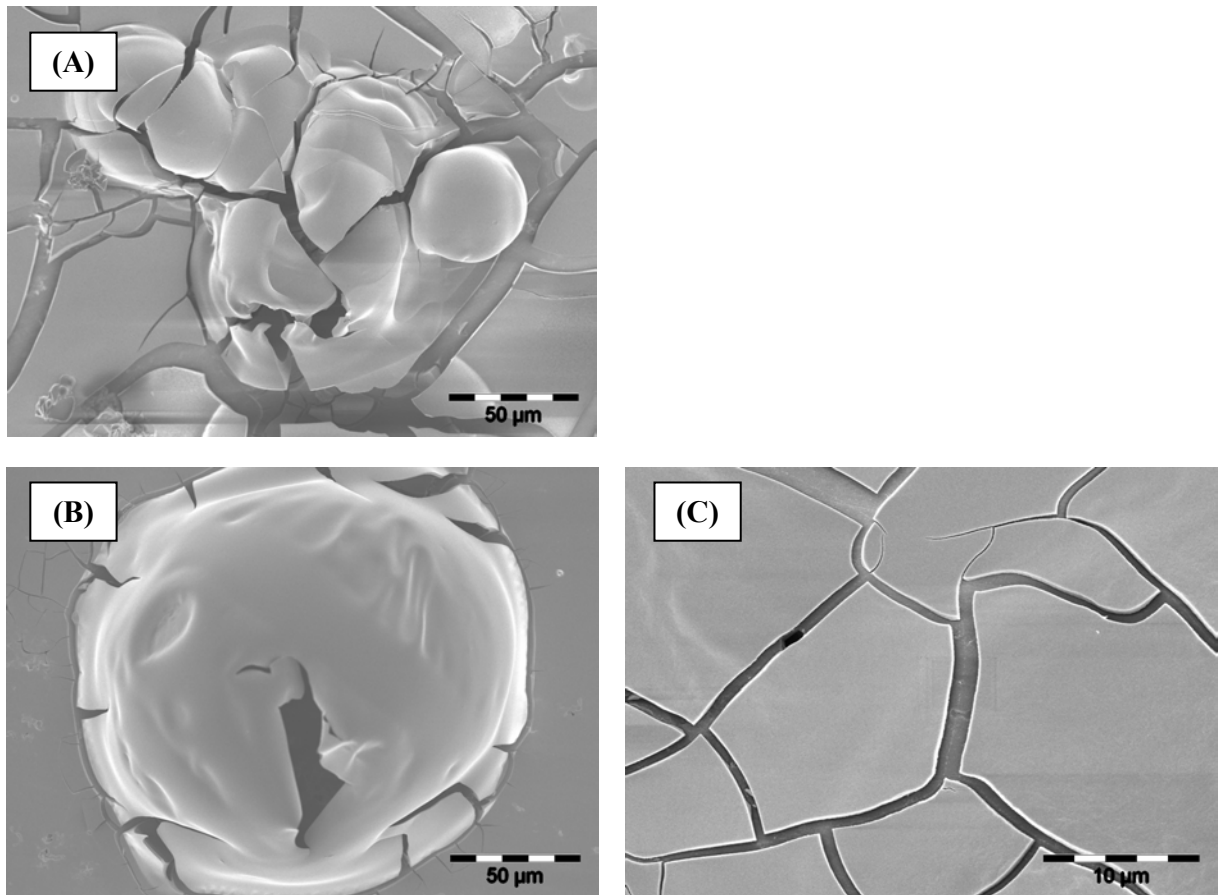


Abbildung 6.46: SEM-Bilder des Copolymers 4(52,9:47,1): (A) 0,1 g·l⁻¹-Lösung; (B) und (C) 0,5 g·l⁻¹-Lösung

Aus technischen Gründen ist keine größere Auflösung möglich. Es sind fast keine Teilchen auf dem Probenträger zu sehen sondern eine Polymerschicht mit Rissen. Wegen der verwendeten Vorbereitungsmethode haben sich die zu untersuchenden Teilchen auf der Oberfläche ausgebreitet. Es wurde keine einfache Methode gefunden, um die Gestalt der Teilchen zu erhalten. Die Durchmesser der seltenen zu beobachtenden Teilchen liegen in der Größenordnung von 50 μm.

6.4. Untersuchung der pH-Sensitivität der Copolymere

6.4.1. Titrationen

Die pH-Sensitivität der Polymere wird mittels Titration untersucht. In einer $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung werden das Copolymer **4(52,9:47,1)** und das Homopolymer P2VP aufgelöst, so dass eine Konzentration von $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht wird. 25 ml dieser Lösungen werden mit einer $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH-Lösung titriert. Man erhält die Kurven der Abbildung **6.47**.

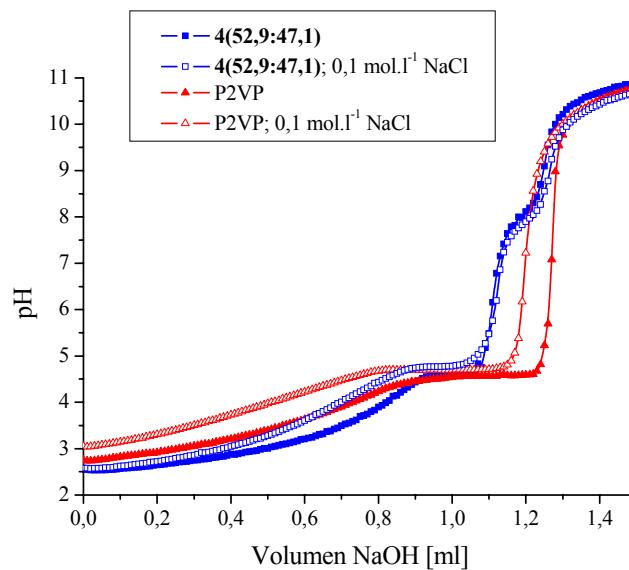


Abbildung 6.47: Titrationskurven: 25 ml der $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** und des Homopolymers P2VP werden in einer $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl-Lösung angesetzt und mit einer $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH-Lösung titriert

Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen an HCl und NaCl-Salzzugabe ausgeführt. Der Verlauf der erhaltenen Kurven ändert sich nicht, es werden keine zusätzlichen Informationen erhalten.

In den untersuchten Lösungen stehen zwei potentiell titrierbare Protonentypen zur Verfügung. Dies sind die freien und die mit dem Stickstoff des Pyridinrings verknüpften Protonen. Das Copolymer **4(52,9:47,1)** weist zwei Übergänge, das Homopolymer P2VP nur einen Übergang auf, welche nicht gut identifiziert werden können.

Jede Kurve weist ein Plateau auf, das Polymer verhält sich in diesem Bereich wie ein Puffer [37]. Aus dem am Plateau auf das Volumen null extrapolierten pH-Wert wird auf die Säurekonstante des Polymers geschlossen. Das führt zu 4,6 im Fall des Copolymers

4(52,9:47,1) und zu 4,5 im Fall des Homopolymers P2VP . Die Anwesenheit des Comonomers PDEAA beeinflusst nicht die Säurekonstante des P2VP -Blocks. Der für das Homopolymer P2VP ermittelte Wert ist mit dem tabellierten Wert 5,0 [23, 24] vergleichbar.

6.4.2. Einfluss des pH-Wertes auf die Aggregatgröße der Copolymere

Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Copolymer **4(52,9:47,1)** werden in einer 0,05 mol·l⁻¹ HCl-Lösung angesetzt. Das entspricht einem pH-Wert von circa 1,2. Da eine rasche Änderung des pH-Wertes durch Zugabe von NaOH -Lösungströpfchen zur Ausfällung des Copolymers führen kann, wird eine pH-Reihe durch Dialyse hergestellt. Zellulosetüten „Spectra Por[®] Membrane“ mit der Ausschlussgrenze 3500 g·mol⁻¹ werden mit der Polymerlösung gefüllt und in das 20fache der wässrigen Lösung bei einem gewählten pH-Wert zwischen 2 und 11 in ein Becherglas getaucht. Nach einigen Tagen werden die wässrigen Lösungen in den Bechergläsern erneuert. Die Prozedur wird fünf Mal wiederholt, bis der pH-Wert in den Bechergläsern konstant bleibt und es kein NaCl-Salz in den Bechergläsern bei basischen pH -Werten mehr gibt. Der Test der Anwesenheit von NaCl-Salz wird mit einer AgNO₃ -Lösung nach Ansäuerung mit Eisessig durchgeführt.

Die pH-Sensitivität der Copolymere wird mittels DLS bei Raumtemperatur untersucht. Filtrationen erfolgen durch 0,45-µm-Cellulosemethyletherfilter für die pH-Werte zwischen 2 und 4 und durch 5,0-µm-Celluloseacetatfilter für die anderen pH -Werte. Die Abbildung **6.48** zeigt die erhaltenen Kurven.

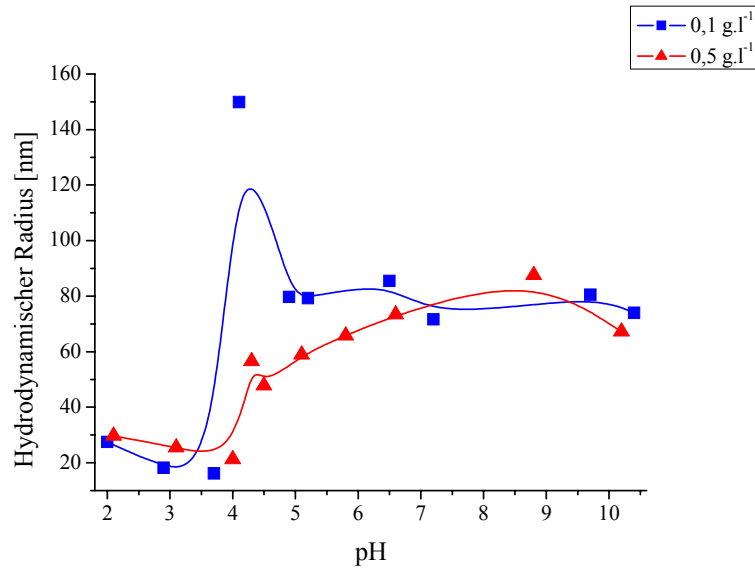


Abbildung 6.48: pH-Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei verschiedenen Konzentrationen und Raumtemperatur (25,1 °C)

Die Copolymerkonzentration scheint kein entscheidender Parameter des hydrodynamischen Radius zu sein.

Bei pH-Werten von 4 bis 2 protoniert das Pyridin stärker. Es gibt mehr elektrostatische Wechselwirkungen und Abstoßungen zwischen und innerhalb den Ketten. Deshalb vergrößert sich der hydrodynamische Radius. Oberhalb pH = 6 hat der pH-Wert keinen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius.

In dem Übergangsbereich zwischen pH 4 und 6 unterscheiden sich die erhaltenen Kurven im Aussehen. Für den großen hydrodynamischen Radius bei pH = 4,1 und 0,1 g·l⁻¹ wird keine Erklärung gefunden. Es scheint ein Artefakt zu sein. Wie in der Abbildung 6.49 zu sehen ist, werden bimodale Verteilungen in diesem Bereich erhalten, das zeigt, dass der Aggregationsprozess nicht vollständig kontrolliert werden kann.

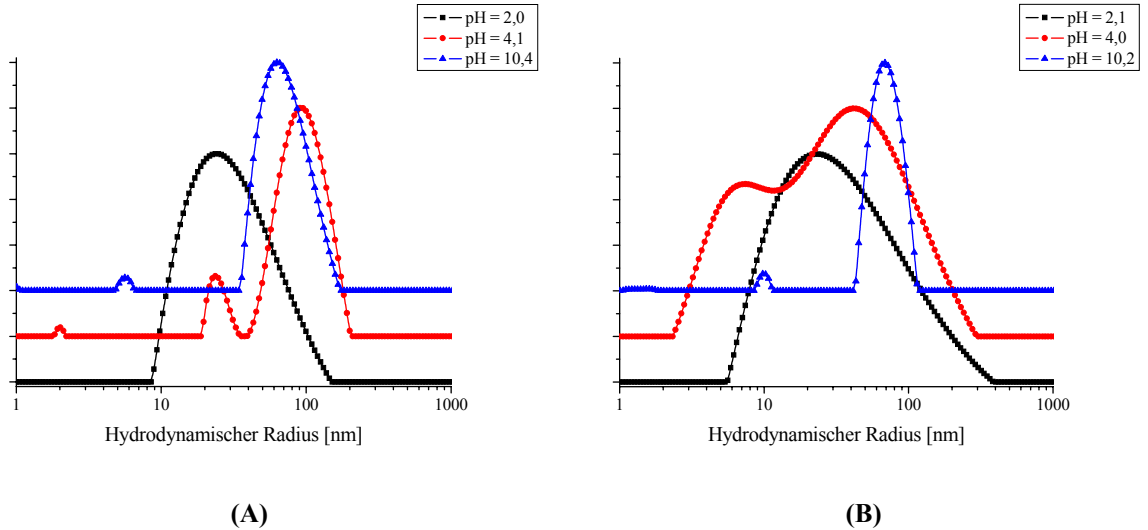


Abbildung 6.49: Verteilungen des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° und unterschiedlichen pH-Werten von Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei Raumtemperatur ($25,1^\circ\text{C}$): **(A)** $0,1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen; **(B)** $0,5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen

Werden die Winkelabhängigkeiten des hydrodynamischen Radius aufgetragen, führt es zu den Kurven der **Abbildung 6.50**.

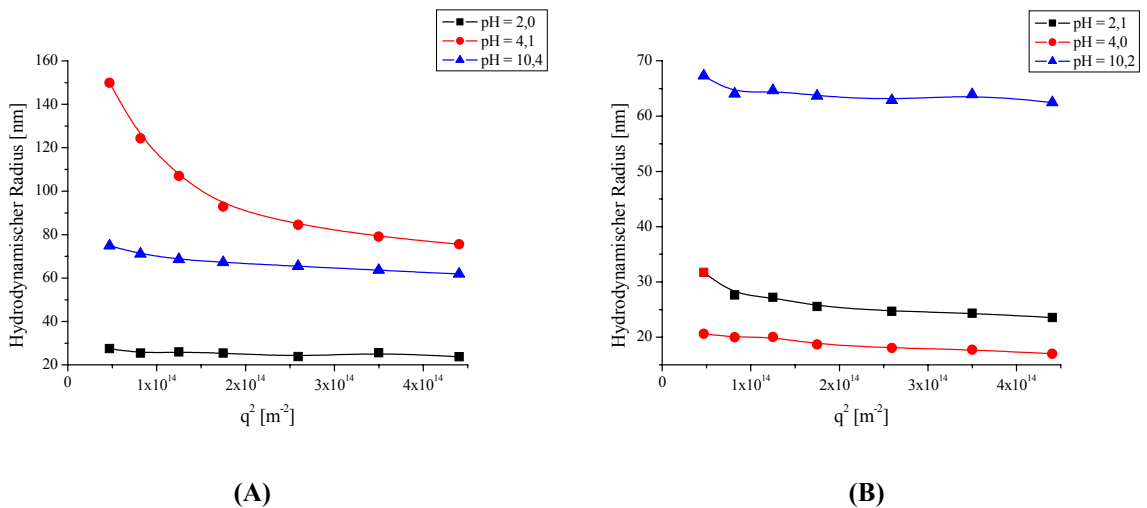


Abbildung 6.50: Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius bei unterschiedlichen pH-Werten von Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei Raumtemperatur ($25,1^\circ\text{C}$): **(A)** $0,1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen; **(B)** $0,5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen

Wie in diesem Absatz bereits erwähnt, kann aus der **Abbildung 6.50** festgestellt werden, dass eine bimodale Verteilung im Fall der $0,1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung bei $\text{pH} = 4,1$ vorliegt. Das kann jedoch

im Fall der $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung bei $\text{pH} = 4,0$ nicht nachgewiesen werden (siehe Abbildung 6.50 im Gegensatz zur Abbildung 6.49).

Da der pH -Wert in dem basischen pH -Bereich keinen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius hat, werden die weiteren Untersuchungen bei dem pH -Wert 11 durchgeführt.

6.4.3. Zusammensetzungs- und Konzentrationseinfluss der Copolymere bei dem pH -Wert 11

Da die für die Änderung des pH -Wertes notwendigen Dialysen zeitaufwendig sind, wird eine $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH -Lösung mittels eines Titrators so langsam zugegeben, dass keine Copolymerausfällung auftritt.

Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Copolymer **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** werden in einer $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl -Lösung angesetzt, damit die Löslichkeit der Copolymere gewährleistet ist. Durch die Zugabe der $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH -Lösung mittels des Titrators entsteht NaCl -Salz, welches später nicht entfernt wird.

Die pH -Sensitivität der Copolymere wird mittels DLS bei Raumtemperatur untersucht. Filtrationen erfolgen durch $0,8\text{-}\mu\text{m}$ -Cellulosemethyletherfilter. Die Abbildung 6.51 zeigt die erhaltenen Kurven.

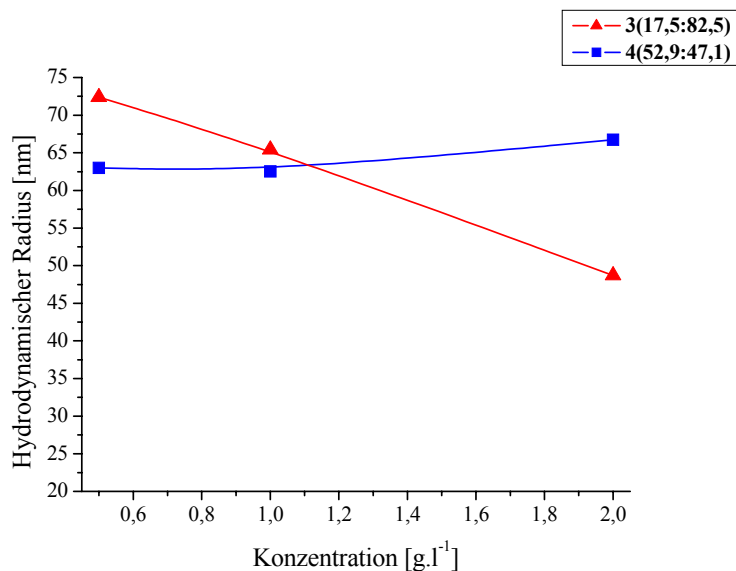


Abbildung 6.51: Konzentrationsabhängigkeit des hydrodynamischen Radius von Lösungen der Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** bei $\text{pH} = 11$ und Raumtemperatur ($25,1 \text{ }^\circ\text{C}$)

Durch die Zugabe eines gegebenen Volumens der $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH-Lösung ist der Anteil an neutralisierten Gruppen pro Kette in dem Fall des Copolymers **4(52,9:47,1)** kleiner als in dem Fall des Copolymers **3(17,5:82,5)**. Die Neutralisation geht im Fall des Copolymers **4(52,9:47,1)** langsamer und folglich geordneter. Deshalb hat bei diesem Copolymer die Konzentration keinen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius.

Bezüglich des Copolymers **3(17,5:82,5)** gilt: Je höher die Konzentration ist, desto kleiner ist der Anteil an neutralisierten Gruppen pro Kette. Die Neutralisation geht für größere Konzentrationen langsamer vor sich und folglich geordneter.

Wenn die Verteilungen des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° aufgetragen werden, führt dies zu den Kurven der Abbildung **6.52**.

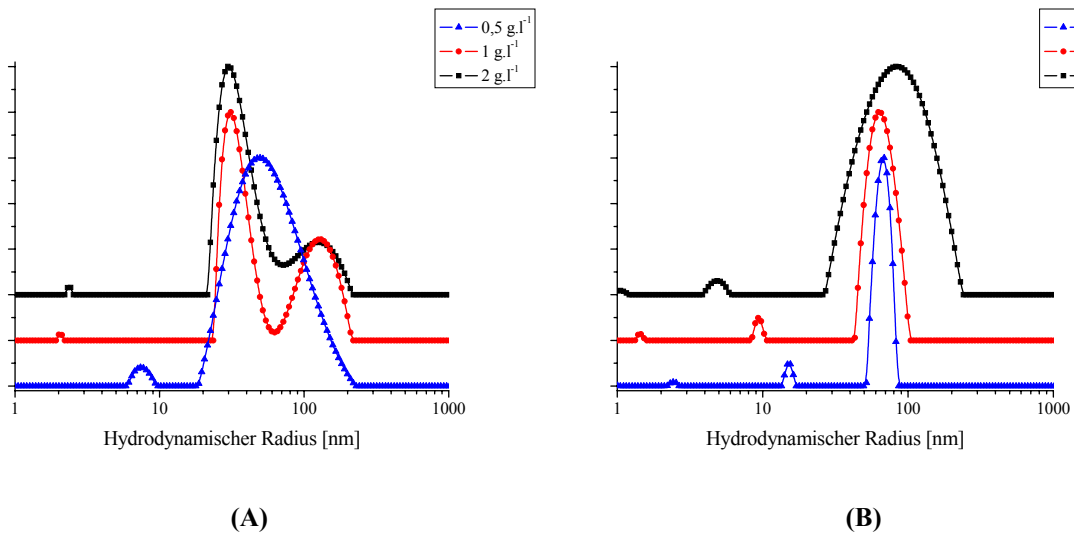


Abbildung 6.52: Verteilungen des hydrodynamischen Radius bei einem Beobachtungswinkel von 90° von Lösungen bei $\text{pH} = 11$ und Raumtemperatur ($25,1^\circ\text{C}$): (A) Copolymer **3(17,5:82,5)**; (B) Copolymer **4(52,9:47,1)**

Im Fall der Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** verschieben sich durch Erhöhung der Konzentration die Verteilungen in Richtung der größeren hydrodynamischen Radien. Wegen der Anwesenheit von bimodalen Verteilungen ist diese Tendenz im Fall der Lösungen des Copolymers **3(17,5:82,5)** nicht zu beobachten.

Die Winkelabhängigkeiten des hydrodynamischen Radius sind in der Abbildung **6.53** dargestellt.

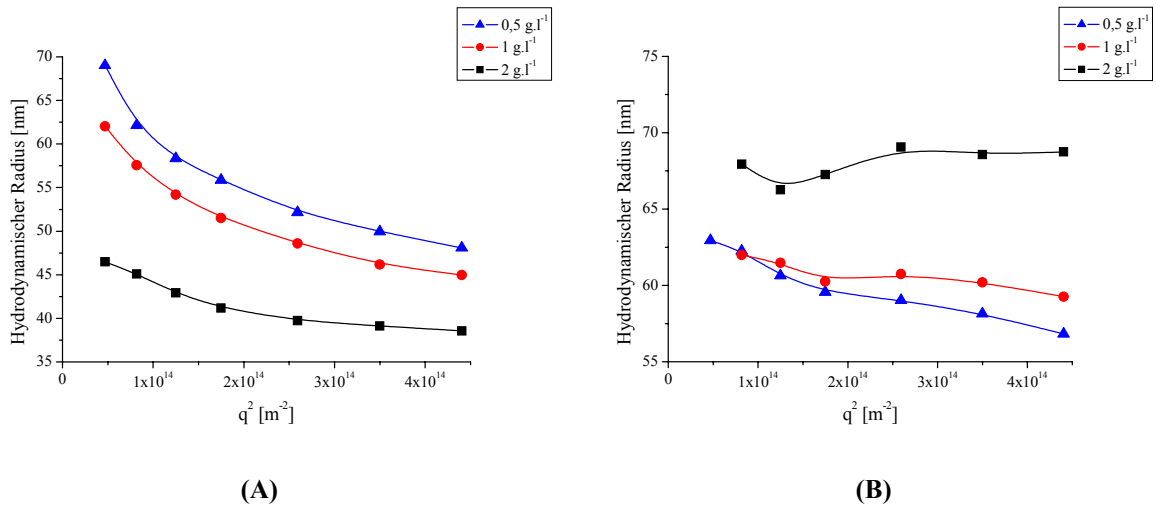


Abbildung 6.53: Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius von Lösungen bei pH = 11 und Raumtemperatur (25,1 °C): (A) Copolymer **3(17,5:82,5)**; (B) Copolymer **4(52,9:47,1)**

Wie in Abbildung 6.52 sind multimodale Verteilungen auch für das Copolymer **3(17,5:82,5)** zu sehen. Bezüglich des Copolymers **4(52,9:47,1)** kann man sagen: Je größer die Konzentration ist, desto kleiner ist die Polydispersität, obwohl die Verteilungen des hydrodynamischen Radius (siehe Abbildung 6.52) die entgegengesetzte Tendenz zeigen.

6.4.4. Gestaltbestimmung

6.4.4.1. Bestimmung des ρ -Parameters aus SLS- und DLS-Messungen

Für die Bestimmung des ρ -Parameters sind jetzt nur weitere SLS-Messungen erforderlich, da die hydrodynamischen Radien aus DLS-Messungen in den Abschnitten 6.4.2 und 6.4.3 schon bestimmt sind.

Durch 5- μ m-Nylonfilter filtrierte Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Copolymer **4(52,9:47,1)** werden nach Dialyse mittels SLS bei Raumtemperatur gemessen. Die Ergebnisse der SLS- und DLS-Messungen sind in den Tabellen 6.54 zusammengefasst.

Tabellen 6.54: pH-Abhängigkeit des ρ -Parameters der Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei verschiedenen Konzentrationen und Raumtemperatur (25,1 °C)

Konzentration [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		0,1									
pH		2,0	2,9	3,7	4,1	4,9	5,2	6,5	7,2	9,7	10,4
SLS	R_g [nm]	–	–	–	80	52	58	57	49	56	52
DLS	R_h [nm]	27	18	16	150	80	79	85	72	80	74
ρ		–	–	–	0,53	0,65	0,73	0,67	0,68	0,70	0,70

Konzentration [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		0,5									
pH		2,1	4,0	4,3	4,5	5,1	5,8	6,6	8,8	10,2	
SLS	R_g [nm]	–	–	–	–	–	33	38	48	35	
DLS	R_h [nm]	30	21	57	48	59	66	73	88	67	
ρ		–	–	–	–	–	0,50	0,52	0,55	0,52	

Die aus SLS-Messungen resultierenden Kurven bei pH-Werten im Übergangsbereich, das heißt zwischen pH 4 und 6, sind in der Guinier-Auftragung stark gekrümmt, was auf die Anwesenheit von bimodalen Verteilungen zurückzuführen ist, was im Einklang mit den Abbildungen 6.49 und 6.50 ist. In Abbildung 6.55 sind ein weiteres Mal die Ergebnisse der Tabellen 6.54 dargestellt.

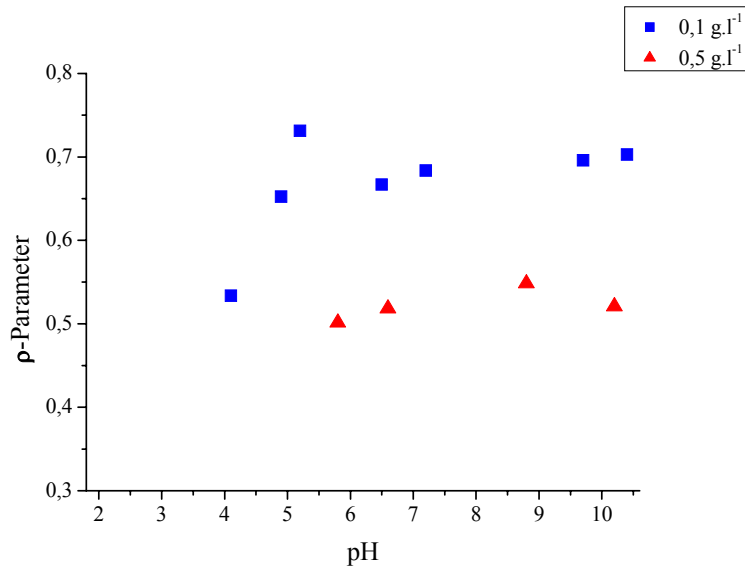


Abbildung 6.55: pH-Abhängigkeit des ρ -Parameters der Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei verschiedenen Konzentrationen und Raumtemperatur (25,1 °C)

Die erhaltenen ρ -Parameter sind in dem Bereich von 0,50 bis 0,73. Der theoretische ρ -Parameter von homogenen Kugeln beträgt 0,778 [50], welcher wegen des starken

Dichteunterschiedes zwischen dem kompakten Kern aus P2VP und der gequollenen Schale aus PDEAA drastisch verringert wird.

Je kleiner der pH-Wert für eine gegebene Konzentration wird, desto stärker gequollen ist die Struktur. Folglich wird der ρ -Parameter kleiner.

Die Zunahme der Polymerkonzentration führt zu einer Verringerung des ρ -Parameters. Es konnte keine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden.

Von, durch 5- μm -Cellulosemethyletherfilter filtrierte Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Copolymer **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)**, nach NaOH-Zugabe mittels Titrator, wird bei Raumtemperatur SLS gemessen. Die Ergebnisse der SLS- und DLS-Messungen sind in der Tabelle **6.56** zusammengefasst.

Abbildung 6.56: Konzentrationsabhängigkeit des ρ -Parameters der Lösungen der Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** bei pH = 11 und Raumtemperatur (25,1 °C)

Copolymer		3(17,5:82,5)			4(52,9:47,1)		
Konzentration [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		0,5	1	2	0,5	1	2
SLS	R_g [nm]	52	45	–	35	18	20
DLS	R_h [nm]	72	65	49	63	63	67
ρ		0,72	0,69	–	0,56	0,29	0,30

Die erhaltenen ρ -Parameter sind in dem Bereich von 0,29 bis 0,72. Wie in diesem Absatz schon erwähnt, sind diese Werte charakteristisch für Kugeln mit einem kompakten Kern aus P2VP und einer gequollenen Schale aus PDEAA.

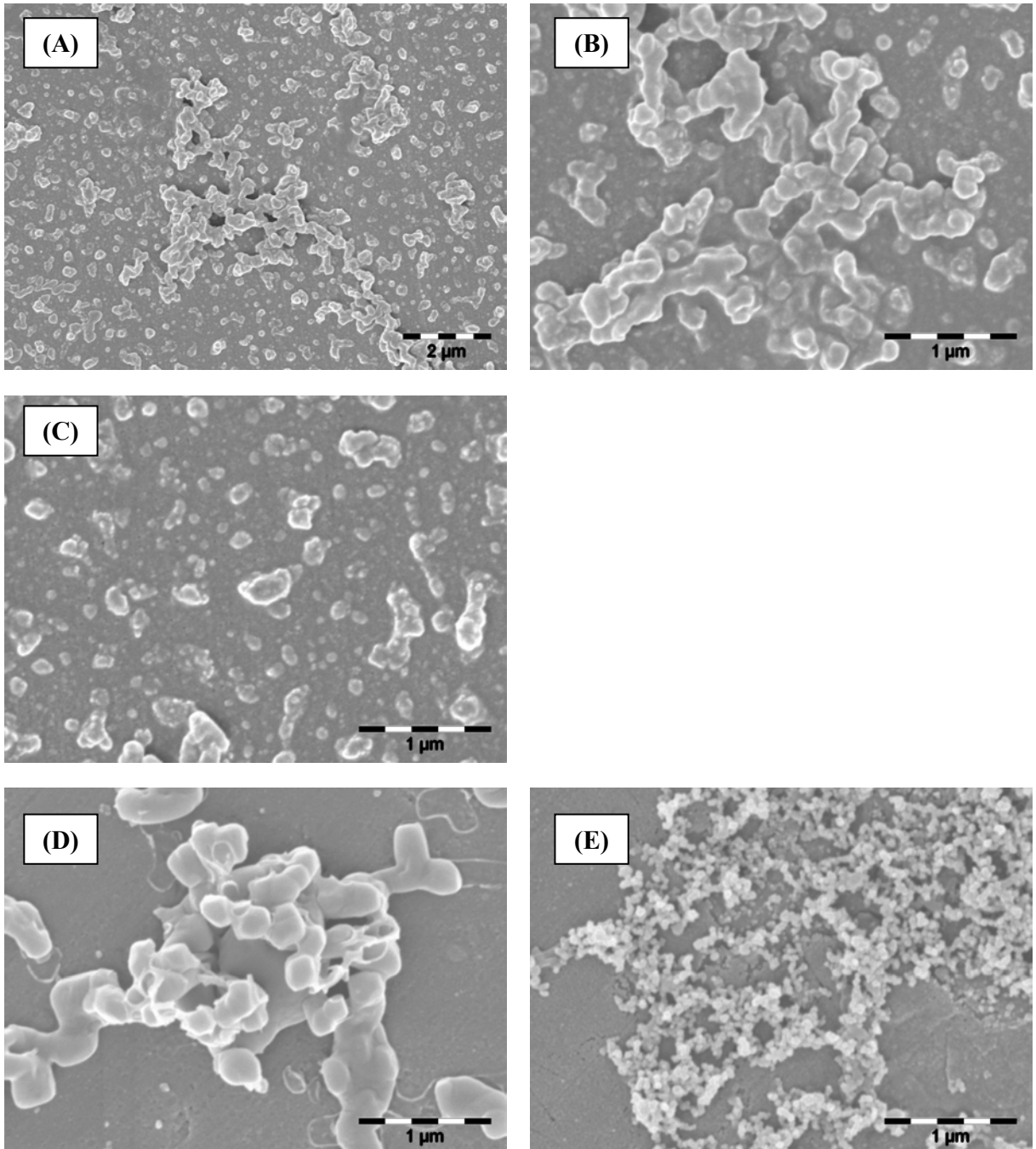
Die Zunahme der Polymerkonzentration führt zu einer Verringerung des ρ -Parameters. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich die gefundenen Werte für den Trägheitsradius für die 1 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ - und 2 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** im Grenzbereich der SLS-Messungen bewegen.

Die 0,5 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** nach Dialyse und nach NaOH-Zugabe mittels Titrator zeigen vergleichbare ρ -Parameter, nämlich 0,52 (pH = 10,2) für die erste Methode und 0,56 (pH = 11) für die Zweite. Der Dichteunterschied zwischen Kern und Schale scheint nicht von der verwendeten Methode abhängig zu sein.

Die Fehler über die durch SLS-Messungen erhaltenen Trägheitsradiuswerte im Bereich von 20 bis 45 nm sind groß, da diese schon an der Messgrenze der Methode liegen.

6.4.4.2. SEM-Bilder

Die $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** bei $\text{pH} = 11$ nach Dialyse wird mittels einer NaOH-Lösung bei $\text{pH} = 11$ auf $0,01 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ verdünnt. Die Probenvorbereitung erfolgt wie in dem Abschnitt **6.3.4.4**. Die Stammlösung sowie die verdünnte Lösung werden durch SEM untersucht. Die erhaltenen Bilder sind in der Abbildung **6.57** dargestellt.



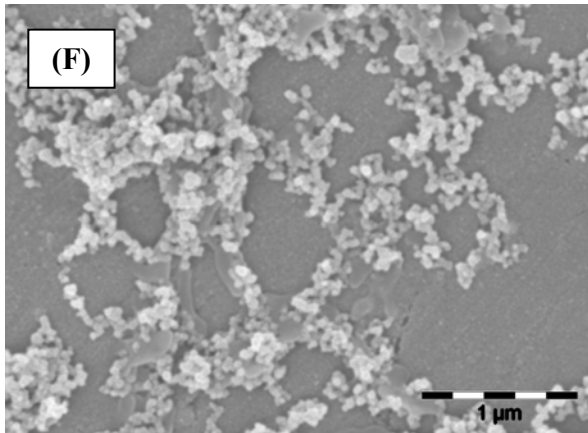


Abbildung 6.57: SEM-Bilder des Copolymers 4(52,9:47,1): (A), (B) und (C) 0,1 g·l⁻¹-Lösung; (D), (E) und (F) 0,01 g·l⁻¹-Lösung

Aus technischen Gründen ist keine größere Auflösung möglich. Polydisperse Teilchen, die Cluster bilden, sind auf dem Probenträger zu sehen. Die Teilchen sehen mehr oder weniger kugelförmig aus. Die Größten sind vielleicht vom Vorbereitungs- oder Trocknungsprozess verursacht. Ihr Durchmesser ist für die 0,1 g·l⁻¹-Lösung zwischen 40 und 60 nm. Das ist, wegen der Trocknungsstufe, im Einklang mit den in der Abbildung 6.48 angegebenen Werten zwischen 70 und 80 nm.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

Das Thema dieser Diplomarbeit ist die Untersuchung von temperatur- und pH-sensitiven Blockcopolymeren. Unterschiedliche Copolymere stehen zur Verfügung. Das Blockcopolymer **1(14,6:85,4)** basiert auf P4VP und PDEAA, während die Blockcopolymere **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)**, **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)** auf P2VP und PDEAA basieren. Die in Klammern angegebenen Ziffern sind die errechneten Molprozentanteile an PVP und PDEAA.

Die Molprozentanteile an PDEAA wurden im Bereich von 13,8 bis 85,4 über UV-Spektroskopiemessungen in n-Propanol bestimmt. Die Gewichtsmittel der Molmasse, welche durch SLS-Messungen in n-Propanol bestimmt worden sind, befinden sich im Bereich von 247000 bis 1220000 g·mol⁻¹. DSC-Messungen zeigen eine einzelne Glastemperatur und keine Schmelztemperatur.

Untersuchung der Temperatursensitivität der Copolymere

Der Einfluss der Zusammensetzung der Copolymere auf die Temperatursensitivität wird mittels DLS untersucht.

Die Übergänge bei den untersuchten Blockcopolymeren durch Heizung werden bei höheren Temperaturen als der Übergang bei dem Homopolymer PDEAA beobachtet, was auf die Hydrophilie des Comonomers P2VP wegen des niedrigen pH-Wertes und auf die unterschiedlichen Taktizitäten der Copolymere zurückzuführen ist. Man kann zwischen den Copolymeren mit einem scharfen Übergang und den mit einem schwachen Übergang durch Heizen unterscheiden. In dem Fall der Copolymere **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** ist eine leichte Verringerung des hydrodynamischen Radius oberhalb des Übergangsbereiches durch Heizung zu beobachten, was von einer Schwächung der Wechselwirkungen zwischen dem Kern aus PDEAA und Wasser verursacht ist. Die Verteilungen des hydrodynamischen Radius bei einer gewählten Temperatur unterhalb und oberhalb des Übergangsbereiches sind durch Erhöhung der Temperatur in die Richtung der größeren hydrodynamischen Radien, typischerweise von 40 bis 150 nm für 0,1 g·l⁻¹-Lösungen, verschoben. Sie sehen relativ eng

aus, obwohl die Winkelabhängigkeiten des hydrodynamischen Radius polydisperse Teilchen zeigen.

DLS-Messungen weisen Hysteresen auf, welche auf den isotaktischen Aufbau der PDEAA -Blöcke der untersuchten Blockcopolymeren zurückzuführen sind. Die untersuchten Copolymeren haben unterschiedliche Hysteresen. Sie haben folglich unterschiedliche Taktizitäten, was durch die verschiedenen Synthesewege der Copolymeren verursacht wird. Mit DSC-Messungen von Copolymerlösungen können bei den Copolymeren **2(73,4:26,6)**, **3(17,5:82,5)** und **4(52,9:47,1)** sowohl Übergänge als auch Hysteresen nachgewiesen werden. Bei dem Aufheizen ist der Übergang endotherm, da Energie für die Überwindung von Wasserstoffbrückenbindungen aufzubringen ist.

Wenn der hydrodynamische Radius bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches gegen den Molprozentanteil an P2VP oder gegen das Gewichtsmittel der Molmasse der Copolymeren aufgetragen wird, kann man keine eindeutige Tendenz erkennen. Der Grund liegt darin, dass keine Polymere mit konstantem P2VP-Molprozentanteil und variierenden Copolymermolmassen (beziehungsweise umgekehrt) zur Verfügung stehen.

Der Einfluss der Konzentration der Copolymeren auf die Temperatursensitivität wird mittels DLS untersucht. Die Copolymeren **4(52,9:47,1)** und **5(86,2:13,8)** wurden dafür ausgewählt, da das Erste einen scharfen und das Zweite einen unscharfen Übergang aufweist. Ein starker Einfluss der Copolymerkonzentration auf die Teilchengröße bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches ist im Fall vom Copolymer **4(52,9:47,1)** zu sehen: Im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,5 g·l⁻¹ ändert sich der hydrodynamische Radius von 152 zu 429 nm. Bei dem Copolymer **5(86,2:13,8)** ist dieser Einfluss vernachlässigbar: Im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,5 g·l⁻¹ ändert sich der hydrodynamische Radius von 152 zu 106 nm. Außerdem ist für alle untersuchten Konzentrationen die Teilchengröße des Copolymers **4(52,9:47,1)** deutlich größer als die des Copolymers **5(86,2:13,8)**. In der Tat wirkt P2VP als Stabilisator. Da das Copolymer **5(86,2:13,8)** mehr P2VP als das Copolymer **4(52,9:47,1)** enthält, ist die Stabilisierung im Fall vom Copolymer **5(86,2:13,8)** besser, deshalb brauchen weniger Einheiten aggregieren, um eine stabile Struktur zu bilden.

Der Einfluss der Heizgeschwindigkeit auf die Teilchengröße wird ebenfalls mittels DLS untersucht. Ein starker Einfluss der Copolymerkonzentration auf die Teilchengröße bei einer gewählten Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches ist im Fall vom Copolymer **4(52,9:47,1)** für eine langsame Heizung zu sehen. Im Fall des schnellen Heizens ist bei dem

Copolymer **4(52,9:47,1)** dieser Einfluss nur klein. Ebenfalls gering ist der Einfluss bei dem Copolymer **5(86,2:13,8)** bei beiden Heizungsarten. Erklärungen basieren auf der elektrostatischen Stabilisierung der vorliegenden Teilchen durch die pH-sensitiven Einheiten. Die Winkelabhängigkeiten des hydrodynamischen Radius zeigen, dass die Behandlung durch eine langsame Heizung des Copolymers **4(52,9:47,1)** für alle Konzentrationen zu derselben Polydispersität führt. Ähnlich verhält es sich auch bei schneller Heizung, außer bei der niedrigsten Konzentration von $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, die eine größere Polydispersität aufweist. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei dem Copolymer **5(86,2:13,8)** erhalten. Für alle Heizungsarten werden im Wesentlichen monomodale Verteilungen erhalten.

Für alle untersuchten Temperaturen der $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **5(86,2:13,8)**, bei denen die Teilchengrößen für SLS ausreichend groß sind, sowie für alle untersuchten Temperaturen der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)** sind die erhaltenen ρ -Parameter in dem Bereich zwischen 1,11 und 1,43 und die Fraktaldimensionen in dem Bereich zwischen 1,55 und 2,15. Diese Werte sind charakteristisch für aus DLCA resultierenden Fraktalstrukturen mit der Fraktaldimension 1,8. Das ist im Einklang mit dem Van-Dongen-und-Ernst'schen-Homogenitätsparameter durch Heizung bei $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$ der $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösung des Copolymers **4(52,9:47,1)**. Der beträgt $-0,266$, was bedeutet, dass die Aggregation eher von der Diffusion der Teilchen kontrolliert wird.

Die $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ - und $0,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** weisen bei einer Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches in Kratky-Auftragungen auf die Anwesenheit von homogen verzweigten weichen Kugeln mit n Schalen hin. Auch die ρ -Parameter sprechen für diese Strukturen.

Untersuchung der pH-Sensitivität der Copolymere

In den DLS-Messungen, nach den Dialysen, scheint die Konzentration des Copolymers **4(52,9:47,1)** kein entscheidender Parameter des hydrodynamischen Radius zu sein. Von dem pH-Wert 4 bis 2 protoniert sich Pyridin stärker, deshalb vergrößert sich der hydrodynamische Radius. In dem Übergangsbereich zwischen dem pH-Wert 4 und 6 werden bimodale Verteilungen erhalten, was zeigt, dass der Aggregationsprozess nicht vollständig kontrolliert werden kann. Oberhalb des pH-Wertes 6 hat der pH-Wert keinen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius, welcher typischerweise 75 nm für $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Lösungen beträgt.

Die erhaltenen ρ -Parameter sind in dem Bereich von 0,50 bis 0,73. Der theoretische ρ -Parameter von homogenen Kugeln beträgt 0,778, welcher wegen des starken Dichteunterschiedes zwischen dem kompakten Kern aus P2VP und der gequollenen Schale aus PDEAA drastisch verringert wird. Je kleiner der pH-Wert für eine gegebene Konzentration wird, desto stärker gequollen ist die Struktur. Folglich wird der ρ -Parameter kleiner.

In den DLS-Messungen, nach den Titrations bis zum pH-Wert 11, hat die Konzentration des Copolymers **4(52,9:47,1)** im Gegensatz zu dem Copolymer **3(17,5:82,5)** keinen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius wegen der langsameren Neutralisation. Die Verteilungen des hydrodynamischen Radius in dem Fall der Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** sind durch Erhöhung der Konzentration in die Richtung der größeren hydrodynamischen Radien verschoben. Die Verteilungen sowie die Winkelabhängigkeiten des hydrodynamischen Radius des Copolymers **3(17,5:82,5)** zeigen die Anwesenheit von bimodalen Verteilungen.

Die erhaltenen ρ -Parameter sind in dem Bereich von 0,29 bis 0,72, welche für Werte für Kugeln mit einem kompakten Kern aus P2VP und einer gequollenen Schale aus PDEAA charakteristisch sind.

Bei dem pH-Wert 11 zeigen die Lösungen des Copolymers **4(52,9:47,1)** nach den Dialysen und nach den Titrations vergleichbare ρ -Parameter. Der Dichteunterschied zwischen dem Kern und der Schale scheint von der verwendeten Methode nicht abhängig zu sein.

7.2. Ausblick

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse können als Ausgangspunkt für weitere Experimente verwendet werden:

- Die Synthese von Copolymeren mit unterschiedlichen Taktizitäten wäre interessant für eine tiefere Untersuchung des Einflusses dieses Parameters auf den Übergang und auf die Hysterese.

- Ebenfalls wichtig wäre es, den Einfluss der Zugabe von Salzen wie Natriumchlorid auf der Teilchengröße und -gestalt zu untersuchen. Weiterhin ist von Interesse die Untersuchung der Zugabe von komplex- und chelatbildenden Metallsalzen. Welche Komplexe und Chelate ergeben sich aus Wechselwirkungen mit dem Pyridinstickstoff?
- Das Copolymer **1(14,6:85,4)** zeigt eine fast lineare Erhöhung des hydrodynamischen Radius zwischen 25,2 °C und 54,9 °C. Es gibt außerdem kein Plateau. In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, die Temperatursensitivität dieses Copolymers und anderer auf der Basis von P4VP und PDEAA zu verstehen. Was ist der Einfluss der Taktizität der PDEAA -Blöcke und der nicht temperatursensitiven Anteile auf die Vorgänge?
- Die untersuchten Polymere könnten Basis für sensitive Polymergele sein. In dieser Diplomarbeit wurde die Vernetzung des auf 100 g·l⁻¹ in 30 massenprozentige Essigsäure aufgelösten Homopolymers P4VP mittels Elektronenstrahlung bei verschiedenen Dosen im Bereich von 20 bis 120 kGy versucht. Eine Vernetzung kann nicht nachgewiesen werden, sondern eine Modifizierung des Polymers in Poly(4-Vinylpyridin-N-Oxid) wegen der Anwesenheit von oxidativen aus dem Lösungsmittel resultierenden Radikalen während der Bestrahlung. Deswegen sollten andere Wege für die Vernetzung des Polymers untersucht werden, wie die Vernetzung mittels 1,4-Dibrombutan in Methanol. Jedoch wären die möglichen Anwendungen der resultierenden Substanz, besonders im medizinischen Bereich, wegen der Zugabe eines Vernetzers begrenzt.

8. Literaturverzeichnis

- [1] K.-F. Arndt und G. Müller, *Polymercharakterisierung*, Carl Hanser Verlag, München, **1996**
- [2] P. Schaaf, *Statistische Thermodynamik*, Vorlesung an der Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, Straßburg, **2003**
- [3] R. Moerkerke, F. Meeussen, R. Koningsveld, H. Berghmans, W. Mondelaers, F. Schacht, K. Dušek und K. Šolc, *Macromolecules*, **1998**, 31, Seite 2223
- [4] S. Fujishige, K. Kubota und I. Ando, *Journal of physical chemistry*, **1989**, 93, Seite 3311
- [5] H. G. Schild, *Progress in polymer science*, **1992**, 17, Seite 163
- [6] A. C. W. Lau und C. Wu, *Macromolecules*, **1999**, 32, Seite 581
- [7] J. Shan, J. Chen, M. Nuopponen und H. Tenhu, *Langmuir*, **2004**, 20, Seite 4671
- [8] X. H. Wang und C. Wu, *Macromolecules*, **1999**, 32, Seite 4299
- [9] X. André, M. Zhang und A. H. E. Müller, *Macromolecular rapid communications*, **2005**, 26, Seite 558
- [10] M. Kobayashi, T. Ishizone und S. Nakahama, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, **2000**, 38, Seite 4677
- [11] M. Eggert und R. Freitag, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, **1994**, 32, Seite 803
- [12] R. Freitag, T. Baltes und M. Eggert, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, **1994**, 32, Seite 3019
- [13] T. Baltes, F. Garret-Flaudy und R. Freitag, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, **1999**, 32, Seite 2977
- [14] R. A. Horne, J. P. Almeida, A. F. Day und N. T. Yu, *Journal of colloid and interface science*, **1971**, 35, Seite 77
- [15] X. Huang, H. Unno, T. Akehata und O. Hirasu, *Journal of chemical engineering of Japan*, **1988**, 21, Seite 10
- [16] K.-F. Arndt, T. Schmidt und H. Menge, *Macromolecular symposia*, **2001**, 164, Seite 313
- [17] M. Suzuki und O. Hirasu, *Advances in polymer science*, **1993**, 110, Seite 241
- [18] B. Bergé, R. Koningsveld und H. Berghmans, *Macromolecules*, **2004**, 37, Seite 8082
- [19] B. G. Kabra, S. H. Gehrke und R. J. Spontak, *Macromolecules*, **1998**, 31, Seite 2166
- [20] A. S. Wu, A. S. Hoffman und P. J. Yager, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, **1992**, 30, Seite 2121

- [21] Y. Kaneko, S. Nakamura, K. Sakai, T. Aoyagi, A. Kikuchi, Y. Sakurai und T. Okano, *Macromolecules*, **1998**, 31, Seite 6099
- [22] S. R. Tonge und B. J. Tighe, *Advanced drug delivery reviews*, **2001**, 53, Seite 109
- [23] T. J. Martin, K. Prochazka, P. Munk und S. E. Webber, *Macromolecules*, **1996**, 29, Seite 6071
- [24] J.-F. Gohy, S. K. Varshney, S. Antoun und R. Jérôme, *Macromolecules*, **2000**, 33, Seite 9298
- [25] E. A. Bekturov und Z. K. Bakauova, *Synthetic water-soluble polymers in solution*, Hüthig und Wepf Verlag, Basel, **1986**
- [26] H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger und G. Menges, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Band 17, zweite Auflage, Wiley Verlag, New York, **1989**
- [27] J. M. Bennis, J. Choi, R. I. Mahato, J. Park und S. W. Kim, *Bioconjugate chemistry*, **2000**, 11, Seite 637
- [28] O. E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert und A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **1997**, 30, Seite 8278
- [29] A. E. English, E. R. Edelman und T. Tanaka, *Experimental methods in polymer science*, Academic press, New York, **2000**
- [30] J.-F. Gohy, S. Antoun und R. Jérôme, *Macromolecules*, **2001**, 34, Seite 7435
- [31] R. A. Siegel, *Advances in polymer science*, **1993**, 109, Seite 233
- [32] M. Shibayama und T. Tanaka, *Advances in polymer science*, **1993**, 109, Seite 1
- [33] G. Chen und A. S. Hoffman, *Nature*, **1995**, 373, Seite 49
- [34] A. S. Hoffman et al., *Journal of biomedical materials research*, **2000**, 52, Seite 577
- [35] Č. Koňák, D. Oupický, V. Chytrý, K. Ulbrich und M. Helmstedt, *Macromolecules*, **2000**, 33, Seite 5318
- [36] H. Chen, J. Li, Y. Ding, G. Zhang, Q. Zhang und C. Wu, *Macromolecules*, **2005**, 38, Seite 4403
- [37] A. S. Lee, A. P. Gast, V. Bütün und S. P. Armes, *Macromolecules*, **1999**, 32, Seite 4302
- [38] C. M. Schilli, M. Zhang, E. Rizzardo, S. H. Thang, Y. K. Chong, K. Edwards, G. Karlsson und A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **2004**, 37, Seite 7861
- [39] T. Röder, *Lösungsstrukturen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat*, Dissertation an der Technischen Universität Dresden, Dresden, **1998**
- [40] P. Debye, *Journal of physical chemistry*, **1959**, 31, Seite 680
- [41] B. H. Zimm und W. H. Stockmayer, *Journal of chemical physics*, **1949**, 17, Seite 1301
- [42] H. Wesslau, *Die makromolekulare Chemie*, **1963**, 69, Seite 213

- [43] J. W. Rayleigh, *Proceedings of the royal society of London, series A: containing papers of a mathematical and physical character*, **1914**, 90, Seite 219
- [44] B. H. Zimm, *Journal of chemical physics*, **1948**, 16, Seite 1099
- [45] W. Burchard, *Macromolecules*, **1977**, 10, Seite 919
- [46] M. Schmidt, D. Nerger und W. Burchard, *Polymer*, **1979**, 20, Seite 582
- [47] W. Burchard, M. Schmidt und W. Stockmayer, *Macromolecules*, **1980**, 13, Seite 1265
- [48] W. Burchard, *Advances in polymer science*, **1983**, 48, Seite 1
- [49] W. Burchard, K. Kajiwara und D. Nerger, *Journal of polymer science*, **1982**, 20, Seite 157
- [50] P.-G. de Gennes, *Physics*, **1967**, 3, Seite 37
- [51] D. A. Weitz und M. Oliveria, *Physical review letters*, **1984**, 52, Seite 1433
- [52] R. Botet, M. Kolb und R. Jullien, *Physics of finely divided matter*, Springer Verlag, New York, **1985**
- [53] Z. Zhou und B. Chu, *Journal of colloid and interface science*, **1991**, 143, Seite 356
- [54] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein und P. Meakin, *Proceedings of the royal society of London, series A: mathematical and physical sciences*, **1989**, 423, Seite 71
- [55] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein und P. Meakin, *Nature*, **1989**, 339, Seite 360
- [56] A. Fernández-Barbero, M. Cabrerizo-Vílchez, R. Martínez-García und R. Hidalgo-Álvarez, *Physical review E*, **1996**, 53, Seite 4981
- [57] P. Sandkühler, J. Sefcik, M. Lattuada, H. Wu und M. Morbidelli, *AIChE journal*, **2003**, 49, Seite 1542
- [58] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin und J. Sung, *Physical review letters*, **1985**, 54, Seite 1416
- [59] H. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein und P. Meakin, *Physical review A*, **1990**, 41, Seite 2005
- [60] S. Peng und C. Wu, *Macromolecules*, **1999**, 32, Seite 585
- [61] M. Lach-Hab, A. E. Gonzalez und E. Blaisten-Barojas, *Physical review E*, **1996**, 54, Seite 5456
- [62] H. Y. Liu und X. X. Zhu, *Polymer*, **1999**, 40, Seite 6985

- [63] L. Vinogradova, L. Fedorova und H.-J. P. Adler, *Synthese von Diblockcopolymeren mit Poly(N,N-Diethylacrylamid) als zweitem Block*, interner Bericht der Professur für makromolekulare Chemie / Textilchemie der Technischen Universität Dresden, Dresden, **2000**
- [64] J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke, *Polymer handbook*, vierte Auflage, Wiley-Interscience Verlag, New York, **1999**
- [65] M. Ilavský, J. Hrouz und K. Dušek, *Journal of macromolecular science, part B: physics*, **1981**, 19, Seite 227
- [66] J. Pleštil, M. Ilavský, H. Pospíšil, D. Hlavatá, Y. M. Ostanvich, G. Degovics, M. Kriechbaum und P. Lagner, *Polymer*, **1993**, 34, Seite 4846
- [67] T. Baltes, F. Garret-Flaudy und R. Freitag, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, **1999**, 37, Seite 2977
- [68] L. Vinogradova, L. Fedorova, H.-J. P. Adler, D. Kuckling, D. Seifert und C. B. Tsvetanov, *Macromolecular chemistry and physics*, **2005**, 206, Seite 1126
- [69] P. W. Zhu und D. H. Napper, *Langmuir*, **2000**, 16, Seite 8543
- [70] X. Qiu, C. M. S. Kwan und C. Wu, *Macromolecules*, **1997**, 30, Seite 6090
- [71] G. Savin und W. Burchard, *Macromolecules*, **2004**, 37, Seite 3005
- [72] P. L. Dubin und U. P. Strauss, *Journal of physical chemistry*, **1970**, 74, Seite 2842
- [73] M. Tirado-Miranda, A. Schmitt, J. Callejas-Fernández und A. Fernández-Barbero, *Progress in colloid and polymer science*, **1997**, 104, Seite 138
- [74] P. W. Zhu und D. H. Napper, *Physical review E*, **1994**, 50, Seite 1360
- [75] P. G. J. Van Dongen und M. H. Ernst, *Physical review letters*, **1985**, 54, Seite 1396

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende, unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt angefertigte, Arbeit selbständig verfasst habe. Andere als die angegebenen Hilfsmittel wurden von mir nicht benutzt. Alle angeführten Zitate wurden kenntlich gemacht.

Dresden, den 28. Oktober 2005

Christophe Travelet