

**Strukturbildungsverhalten kettensteifer  
Polyelektrolyte in wässrigen Lösungen  
am Beispiel von  
Poly(para-phenylen)sulfonat**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Anja Kröger  
geb. in Wismar

Mainz, 2006



Ich glaube nicht, dass man einfach nur auf etwas stößt,  
und da ist es nun, fertig.  
Man muss die Kraft finden, es zu erhalten,  
darauf aufzubauen, dafür zu arbeiten  
und ständig Energie hineinzustecken.  
Es gibt Tage, an denen man ganz dicht dran ist,  
und Tage, an denen man meilenweit davon entfernt ist.

*Bruce Springsteen, 1988*



## Abstract

Water-soluble polyelectrolytes are of fundamental importance in various fields of life science and have the tendency to form highly ordered well-defined superstructures by spontaneous self-aggregation. The structure formation of polyelectrolytes in solution is influenced by a complex coupling of short-range (excluded volume) and long-range (electrostatic) interactions. Understanding of the underlying mechanisms and controlling of the parameters which influence this structure formation are of current interest. On this account in previous works a simplified synthetic model system for systematic investigations was introduced. The primary structure of this model polymer consists of a rigid poly(para-phenylene) backbone with sulfonate and dodecyl side groups (PPPS). It has been shown that PPPS in aqueous solution spontaneously self-assembles into cylindrical aggregates in which the hydrophobic side chains are oriented inwards and the ionic groups are located at the outer surface of the cylinder. Single micelles were observed at very dilute solutions. With increasing concentration, these micelles start to interact and supramolecular structures are formed. For the free acid form PPPS-H and the sodium salt form PPPS-Na different hierarchical structure formation processes were reported. The aim of this investigation is to elucidate the origin of different structures and bring out the relevant parameters which control the supramolecular self-assembly. The effect of the polymer molar mass, the type of counterion and the temperature on the aggregation in aqueous poly(para-phenylene)sulfonate solutions in a wide concentration range of  $8 \cdot 10^{-4} \leq c \leq 1,1$  g/L have been studied. The main experimental techniques include static and dynamic light scattering (SLS and DLS) as well as depolarized dynamic light scattering (DDLS), X-ray and neutron scattering (SAXS, SANS) and microscopic (optical-, polarized-, TEM and AFM) techniques.

The results indicate that the counterion species strongly influences the association behaviour by modifying the dimension and interaction of the cylindrical micelles. Quantitative characterization of these aggregates showed smaller dimension of aggregates with a molecular weight of  $M_{W\text{ Agg}} = 4 - 7 \cdot 10^6$  g/mol and a diameter of  $d \approx 5$  nm in the case of monovalent counterions in comparison to samples with added divalent counterions, which exhibit  $M_{W\text{ Agg}} = 15 - 19 \cdot 10^6$  g/mol and  $d \approx 8$  nm. The number of counterions condensed on to the polymer chains in solutions with added divalent salt is much larger and drives the aggregation. The polyanions feature a temperature induced phase separation in the presence of mobile multivalent cations, whereas the free acid form PPPS-H as well as the salts of monovalent counterions showed no such temperature effects. The formation of ordered supramolecular structures and nematic phase transition occur at increasing concentrations depending on the counterion species.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Zielstellung</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1	Polyelektrolyte	15
3.1.1	Struktur in Lösung	15
3.1.1.1	Poisson-Boltzmann Gleichung und Debye-Hückel Näherung	17
3.1.1.2	Zylindrisches Zellmodell	18
3.1.1.3	Gegenionkondensation	19
3.1.1.4	Selbstorganisation in Polyelektrolyt-Systemen	22
3.1.2	Kettensteife Polyelektrolyte als Modell-Systeme	23
3.1.2.1	Poly( <i>p</i> -phenylene) als Modell-Systeme	24
3.1.3	Stand der Forschung	26
3.2	Polymercharakterisierung durch Streumethoden	29
3.2.1	Statische Lichtstreuung (SLS)	31
3.2.1.1	Statischer Formfaktor $P(q)$	34
3.2.1.2	Statischer Strukturfaktor $S(q)$	35
3.2.1.3	Einfluss von Polydispersität und Kettensteifigkeit	37
3.2.2	Röntgenkleinwinkel- (SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	39
3.2.3	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	39
3.2.3.1	Depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDLDS)	44
3.2.3.2	Dynamik an Polyelektrolyten	45
3.3	Polymercharakterisierung durch abbildende Methoden	47
3.3.1	Polarisationsmikroskopie	47
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	48
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	49

<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>51</b>
4.1	Verwendete Materialien und Probenübersicht	51
4.2	Lösungsherstellung	51
4.3	Herstellung von PPPS-Salzen durch Gegenionenaustausch	53
4.4	Angewandte Methodik	53
4.4.1	Lichtstreuung	53
4.4.1.1	Apparativer Aufbau	54
4.4.1.2	Probenvorbereitung	54
4.4.1.3	Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ )	54
4.4.2	Röntgenkleinwinkelstreuung	55
4.4.3	Neutronenkleinwinkelstreuung	55
4.4.4	Licht- und Polarisationsmikroskopie	55
4.4.5	Transmissionselektronenmikroskopie	56
4.4.6	Rasterkraftmikroskopie	56
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
5.1	Untersuchungen an verdünnten Systemen – isotrope Lösungen zylindrischer Mizellen ( $c = 0,0034 \text{ g/L}$ )	58
5.1.1	Lichtstreuuntersuchung	58
5.1.1.1	Lichtstreuung an salzfreien Lösungen	58
5.1.1.2	Einfluss der Gegenionen – Überführung der PPPS-H in Salze	70
5.1.1.3	Einfluss von Fremdsalzen	72
5.1.1.4	Einfluss der Temperatur	87
5.1.2	Visualisierung der Mizellen durch Transmissionselektronenmikroskopie	92
5.2	Untersuchungen an halbverdünnten Systemen – Charakterisierung des Aggregationsverhaltens im wechselwirkendem Regime ( $c = 0,1 \text{ g/L}$ )	101
5.2.1	Lichtstreuuntersuchungen	101
5.2.1.1	Strukturbildungsverhalten in salzfreien Lösungen	101
5.2.1.2	Beeinflussung des Aggregationsverhaltens bei Fremdsalz-Zugabe	109
5.2.1.3	Temperaturabhängigkeit der Strukturbildung	111
5.2.2	Untersuchungen durch Röntgenkleinwinkel- und Neutronenkleinwinkelstreuung	114
5.2.3	Visualisierung der Strukturen durch mikroskopische Methoden	117

5.3	Untersuchungen an konzentrierten Systemen – ( $c \geq 1,1$ g/L)	123
5.3.1	Neutronenkleinwinkelstreuung an konzentrierten Lösungen	123
5.3.2	Untersuchung von Überstrukturen durch Licht- und Polarisationsmikroskopie	124
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>

---



## Glossar

$a$	Abstand zweier Ladungen
$A_2$	zweiter osmotischer Virialkoeffizient
$A_3$	dritter osmotischer Virialkoeffizient
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
$c$	Konzentration
$C$	struktursensitiver Parameter
$C(q, t)$	experimentelle Feldautokorrelationsfunktion
$c^*$	Überlappungskonzentration
$c_{crit.}$	kritische Konzentration
$c_{Polymer}$	Polymerkonzentration
$c_{Salz}$	Fremdsalzkonzentration
$d$	Durchmesser
$\bar{d}$	interpartikuläre Abstand
$\langle d_M \rangle$	mittlere Abstand streuender Objekte/Mizellen
$D$	Translationsdiffusionskoeffizient
DDLS	Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung
DLS	Dynamische Lichtstreuung
$dn/dc$	Brechungsindexinkrement
$D_R$	Rotationsdiffusionskoeffizient
$e$	Elementarladung
$E(q, 0)$	Realteil des elektrischen Feldes
$E^*(q, 0)$	Imaginärteil des elektrischen Feldes
$f_\xi$	Manning-Fraktion
$G(q, t)$	Intensitätsautokorrelationsfunktion
$g(q, t)$	normalisierten Autokorrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
$H_\tau(\ln \tau)$	Verteilung der Abklingrate
$I$	Ionenstärke
$I(q)$	Gesamtintensität des Streulichtes
$I_0$	Intensität der Primärstrahlung
$K$	optische Konstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante

$k_D$	zweiter dynamischer Virialkoeffizient
KWW	Kohlrusch-Williams-Watts Anpassung
$L$	Konturlänge
$l_k$	Kuhn-Segmentlänge
$L_M$	Länge der Monomereinheit
$L_n$	zahlenmittlere Konturlänge
$l_P$	Persistenzlänge
LS	Lichtstreuung
$L_W$	massengewichtete Konturlänge
$L_{W\text{ Agg}}$	massengewichtete Konturlänge der Aggregate
$L_z$	z-Mittel der Konturlänge
$M$	Molmasse
$M/L$	Masse pro Länge
$m_e$	molare Masse eines Elektrons
$M_M$	Molekulargewicht der Monomereinheit
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht
$M_W$	massengewichtetes Molekulargewicht
$M_{W\text{ Agg}}$	massengewichtetes Molekulargewicht der Aggregate
$M_z$	z-Mittel des Molekulargewichtes
$n$	Brechungsindex
nm	Nanometer ( $10^{-9}$ m)
$N$	Teilchenzahldichte
$N_A$	Avogadro-Zahl
$N_{ax}$	axiale Aggregationszahl
$N_k$	Anzahl der Kuhnsegmente
$N_{rad}$	radiale Aggregationszahl
$p$	Druck
$P(q)$	statischer Formfaktor
$PD$	Polydispersität
PPP	Poly(para-phenylen)
PPPS	Poly(para-phenylen)sulfonat
PPPS-X(Y)	Poly(para-phenylen)sulfonat (X = Gegenion, Y = Molekulargewicht des Polymers in g/mol)
$q$	Streuvektor
$r$	Radius
$R(q)$	Rayleigh-Verhältnis

---

$R_G$	Gyrationsradius
$R_H$	hydrodynamischer Radius
$R_s$	Radius eines Stabes
$R_z$	Radius einer zylindrischen Zelle
$S(q)$	statischer Strukturfaktor
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (Small Angle Neutron Scattering)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-Ray Scattering)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SFM	Oberflächenkraftmikroskopie (Surface Force Microscopy)
SLS	Statische Lichtstreuung
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
$V$	Volumen
$v$	Lichtgeschwindigkeit
VH	zur Streuebene vertikal polarisiertes Primärlicht und horizontal polarisiertes Streulicht
$V_s$	Streuvolumen
VV	zur Streuebene vertikal polarisiertes Primärlicht und vertikal polarisiertes Streulicht
$W(L)$	Schulz-Zimm Verteilung der Konturlänge $L$
$z_i$	Ladungszahl der Ionenart $i$
$\overset{\circ}{A}$	Angström
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$\beta$	Formparameter
$\Delta G$	Gibbssche freie Energie
$\Delta H$	Enthalpie-Änderung
$\Delta H_{Hydrat.}$	Hydratisierungsenthalpie
$\Delta S$	Entropie-Änderung
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante der Probe
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\langle \phi(r) \rangle$	zeitlich gemittelt lokales elektrostatisches Potential
$\langle \gamma^2 \rangle$	mittlere effektive optische Anisotropie
$\theta$	Streuwinkel
$\tau$	Relaxationszeit

$\Gamma$	Relaxations- oder Abklingrate
$\Gamma_i$	Relaxations- oder Abklingrate des $i$ 'ten Prozesses
$\Gamma_{VH}$	Relaxations- oder Abklingrate in DDLS
$\rho$	Strukturparameter
$\Delta\rho_e$	Exzess-Elektronenstredichte
$\rho(r)$	lokale Ladungsdichte mit Abstand $r$ um ein Makroion der Ladung $z_i \cdot e$
$\rho_s$	Linienladungsdichte eines geladenen Stabes
$\sigma$	Leitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_0$	Wellenlänge des Primärlichtes
$\lambda_B$	Bjerrum-Länge
$\lambda_D$	Debye- oder Abschirm-Länge
$\mu m$	Mikrometer ( $10^{-6}$ m)
$\eta$	Viskosität
$\eta_0$	Viskosität des Lösungsmittels
$\xi$	Netzwerkparameter
$\xi_M$	Ladungs- oder Manning-Parameter

# Kapitel 1

## Einleitung

In der Natur spielen neben kovalenten Bindungen vor allem auch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle. Diese Wechselwirkungen bedingen durch ein komplexes, definiertes Zusammenspiel den strukturellen Aufbau und somit die Eigenschaften sowie die Funktionen biologischer Systeme. Bei einer großen Anzahl biogener Materialien ist die Fähigkeit zur Ausbildung von Strukturhierarchien durch Selbstorganisation von Strukturelementen zu beobachten, wie z.B. beim Aufbau der DNA-Doppelhelix, der Bildung von Lipid-Doppelschichten und der Ausbildung von Faltblattstrukturen bei Proteinen. Diese Überstrukturen sind oft für die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Systeme verantwortlich. Die technische Nutzbarmachung solcher Selbstorganisationsprinzipien für die gezielte Entwicklung neuer funktioneller Materialien, für z. B. elektronische und optoelektronische oder auch medizintechnische Anwendungen, ist eine der gegenwärtigen großen multidisziplinären Herausforderungen und von erheblichem wissenschaftlichem Interesse. Voraussetzung hierfür sind detaillierte Kenntnisse über die zugrunde liegenden Wechselwirkungs- und Strukturbildungsmechanismen. Da die Vielfalt und Kopplung verschiedenster Interaktionen in biologischen Substanzen Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der einzelnen Wechselwirkungsformen erschweren, werden für solcherlei Strukturaufklärungen vereinfachte, experimentell zugängliche Modellsysteme herangezogen, bei denen alle mikroskopischen Größen weitestgehend festgelegt werden können. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung synthetischer, kettensteifer Polyelektrolyte. Als Polyelektrolyte bezeichnet man eine Klasse makromolekularer Verbindungen (Polymere), deren Wiederholungseinheiten ionisierbare Gruppen tragen. Sie dissoziieren in polaren Lösungsmitteln in hochgeladene Makroionen und niedermolekulare Gegenionen, welche die Ladungsneutralität des Systems bewirken. Im Falle kettensteifer Polyelektrolyte kann infolge der Kettensteifigkeit des Rückgrates die Konformation der Makroionen durch eine starre Stäbchenform beschrieben werden – eine Kettenfaltung ist somit nicht bzw. nur sehr begrenzt möglich, so dass die Komplexität der auftretenden Phänomene reduziert wird. Dadurch sind alle an solchen Substanzen beobachteten Effekte ausschließlich auf zwischenmolekulare, hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen, wodurch Aussagen zur Abhängigkeit des Strukturbildungsprozesses von verschiedenen Parametern wie Konzentration, Temperatur, Ladungsdichte, Salzgehalt und Gegenion-Spezies getroffen werden können. Das zentrale Thema der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des Einflusses solcher Parameter auf das Strukturbildungsverhalten kettensteifer Polyelektrolyte in wässrigen

Lösungen. Die Untersuchungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, sollen zum besseren Verständnis von Wechselwirkungs- und Strukturbildungsmechanismen beitragen. Sie sind daher dem Gebiet der „supramolekularen Chemie“ zuzuordnen.

## Kapitel 2

### Zielstellung

An einer Vielzahl biogener Polyelektrolyte, wie z.B. den Nukleinsäuren DNA und RNA sowie Proteinen, ist die Ausbildung von Strukturhierarchien durch Selbstorganisation von Strukturelementen zu beobachten <sup>[1], [2], [3], [4], [5]</sup>. Dabei wird das Strukturbildungsverhalten durch eine Kopplung von Wechselwirkungen auf verschiedenen Längenskalen, den kurzreichweitigen ausgeschlossenen Volumen und den langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulomb-Wechselwirkungen), die wiederum durch eine Vielzahl mikroskopische Parameter (z.B. Konformation) beeinflusst werden, bestimmt <sup>[6]</sup>. Durch diese Komplexität ist es nicht möglich, den für die Strukturbildung hochgeladener Systeme bedeutsamen Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkungen isoliert zu betrachten <sup>[7]</sup>. Aus diesem Grund werden zur Aufklärung von Wechselwirkungs- und Strukturbildungsmechanismen vereinfachte Modell-Systeme herangezogen, bei denen alle mikroskopischen Größen weitestgehend festgelegt werden können. Synthetische, konformativ starre, d. h. stäbchenförmige Polyelektrolyte stellen wertvolle Modell-Systeme zur Entwicklung eines umfassenderen theoretischen Verständnisses des Aggregations- und Strukturbildungsverhaltens und der zugrunde liegenden Wechselwirkungsmechanismen von Polyelektrolyten in Lösung dar <sup>[8]</sup>. Die in dieser Arbeit verwendeten methyl- und dodecyl-substituierten Poly(para-phenylen)sulfonate (PPPS) stellen bedingt durch ihre hohe intrinsische Persistenz ( $l_p = 12,6 \text{ nm}$ ) <sup>[9]</sup> sowie ihre hohe chemische Stabilität geeignete Modell-Polymere dar und neigen aufgrund der hydrophil-hydrophoben Balance der Moleküle zur Ausbildung supramolekularer Strukturen <sup>[10]</sup>.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung des Strukturbildungsprozesses von Poly(para-phenylen)sulfonat in wässrigen Lösungen. Dabei sollen die Studien von Rulkens <sup>[10]</sup>, Bockstaller <sup>[11]</sup> und Belack <sup>[12]</sup> fortgeführt werden. Als Ausgangspunkt dienen durch Trivison und Brand nach Synthesvorschrift von Belack <sup>[12]</sup> synthetisierte PPPS-H unterschiedlichen Molekulargewichtes, die in einem ersten Aufgabenschwerpunkt hinsichtlich ihres Aggregations- und Strukturbildungsverhaltens in wässrigen, salzfreien Lösungen in einem möglichst breiten Konzentrationsbereich untersucht werden sollen. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass PPPS selbst bei größter Verdünnung bereits zylindrische Mizellen ausbildet. Hier sollen in einem niedrigen Konzentrationsbereich, in dem intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den zylindrischen Mizellen vernachlässigt werden können, die Form, Gestalt und Größe der gebildeten Aggregate mittels statischer und dynamischer sowie depolarisierter dynamischer Lichtstreuung genau bestimmt werden. Die Dimension der Strukturen sollte eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Makroionen aufweisen <sup>[13]</sup>. Parallel zu dieser physikalisch-

chemischen Charakterisierung sollen die zylindrischen Sekundärstrukturen durch Transmissionselektronenmikroskopie visualisiert werden. Somit dienen die Methoden der gegenseitigen Absicherung der bestimmten Größen und Formen und es können eventuell auftretende methodenbedingte Artefakte erkannt werden. Um Aufschluss über das Ordnungsverhalten und die Eigenschaften dieser anisotropen Strukturen zu erhalten, sollen Licht-, Röntgenkleinwinkel- und Neutronenkleinwinkelstreuexperimente an semiverdünnten sowie konzentrierten Lösungen durchgeführt werden.

In einem zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit lautet die Fragestellung, wie verschiedene Typen von Gegenionen das Verhalten der Polyelektrolyte beeinflussen. Theoretische Betrachtungen und Simulationen beschreiben eine bevorzugte Kondensation höherwertiger Gegenionen am Makroion im Vergleich zu einwertigen Gegenionen und eine damit verbundene Beeinflussung der Struktur<sup>[14]</sup>. In Abhängigkeit von Größe und Wertigkeit verschiedener Gegenionen sollen wiederum unter Verwendung der bereits beschriebenen Methoden die gebildeten Strukturen hinsichtlich ihrer Form und Dimension sowie des Ordnungsverhaltens der Aggregate charakterisiert werden.

In den vorangegangenen Arbeiten von Rulkens<sup>[10]</sup>, Bockstaller<sup>[11]</sup> und Belack<sup>[12]</sup> ist das Phasenverhalten der PPPS in wässrigen Lösungen stets bei Raumtemperatur untersucht worden. Im Rahmen der Fluktuationstheorien wird im allgemeinem eine Zunahme der attraktiven Wechselwirkungen im Nahbereich der geladenen Aggregate mit steigenden Temperaturen vorausgesagt<sup>[15]</sup>. Die thermische Stabilität der zylindrischen Mizellen sowie der gebildeten Überstrukturen bzw. der Einfluss der Temperatur auf das Aggregations- und Strukturbildungsverhalten sollen daher ebenfalls geprüft werden.

## Kapitel 3

# Theoretische Grundlagen

### 3.1 Polyelektrolyte

Der Begriff „Polyelektrolyt“ wird verwendet für Polymere, deren Wiederholungseinheiten ionisierbare Gruppen tragen. In polaren Lösungsmitteln, meist Wasser, dissoziieren Polyelektrolyte in hochgeladene Polyionen, also Makromoleküle mit kovalent gebundenen anionischen oder kationischen Gruppen, und niedermolekulare, mobile Gegenionen, die für Ladungsneutralität im System sorgen <sup>[16], [17], [18]</sup>. Die hohe Ladungsdichte der Makroionen verursacht ein starkes elektrisches Feld, welches der Ursprung für die charakteristischen Eigenschaften von Polyelektrolyten ist, die sich grundlegend von denen ungeladener Polymere unterscheiden.

#### 3.1.1 Struktur in Lösung

Das Eigenschaftsprofil von Polyelektrolytlösungen wird durch eine komplexe Kopplung der im System auftretenden Interaktionen auf unterschiedlichen Längenskalen bestimmt - den kurzreichweitigen ausgeschlossenen Volumen- und den langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulomb-Wechselwirkungen). Die Stärke sowie die Reichweite von elektrostatischen Wechselwirkungen sind abhängig von der strukturell vorgegebenen Ladungsdichte entlang der Polyionkette und der Ionenstärke der Lösung. Diese Parameter beeinflussen somit die Konformation der Makroionen in Lösung <sup>[19]</sup>. Es ist zu berücksichtigen, dass elektrostatische Wechselwirkungen sowohl intramolekular als auch intermolekular auftreten, wenn die Lösung nicht mehr als verdünnt angesehen werden kann. So stoßen sich Polyionketten aufgrund von Ladungsgleichheit untereinander ab. Intramolekulare Coulomb-Wechselwirkungen führen zur Abstoßung der Kettensegmente und somit zu einer Aufweitung der flexiblen, geladenen Ketten mit kompakter, globularer Struktur („random coil“ als vereinfachtes Modell bei Abwesenheit von elektrostatischen Wechselwirkungen) in Abhängigkeit der Ladungsdichte bis hin zu einer gestreckten Konformation. Zwischen diesen beiden Extremen liegen Übergangsstrukturen. Die kompakte, globulare Form der Polyelektrolyte wird bei stärker werdenden elektrostatischen Wechselwirkungen in eine sogenannte zigarrenförmige Struktur überführt. Dieses Zigarren-Modell von Khokhlov <sup>[20]</sup> ist jedoch instabil und es kommt zur Ausbildung von Perlenketten-Strukturen <sup>[21], [22]</sup>. Eine

Perlenkette besteht dabei aus globularen Bereichen, die über dünne, gestreckte Bereiche miteinander verbunden sind. Durch Erhöhung der elektrostatischen Wechselwirkungen kommt es zu Phasenübergängen, die sich durch Erhöhung der Perlenzahl und Verringerung der Perlengröße äußern. Eine Ursache für diese Erscheinung ist darin begründet, dass Polyelektrolyte oft in schlechten Lösungsmitteln vorliegen, da in den meisten Fällen das Polymer-Rückgrat im wichtigsten Lösungsmittel, dem Wasser, nur schlecht löslich ist. Die Konformation wird somit durch eine Konkurrenz zwischen dem Einfluss der Polymer-Lösungsmittel- sowie der elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt.

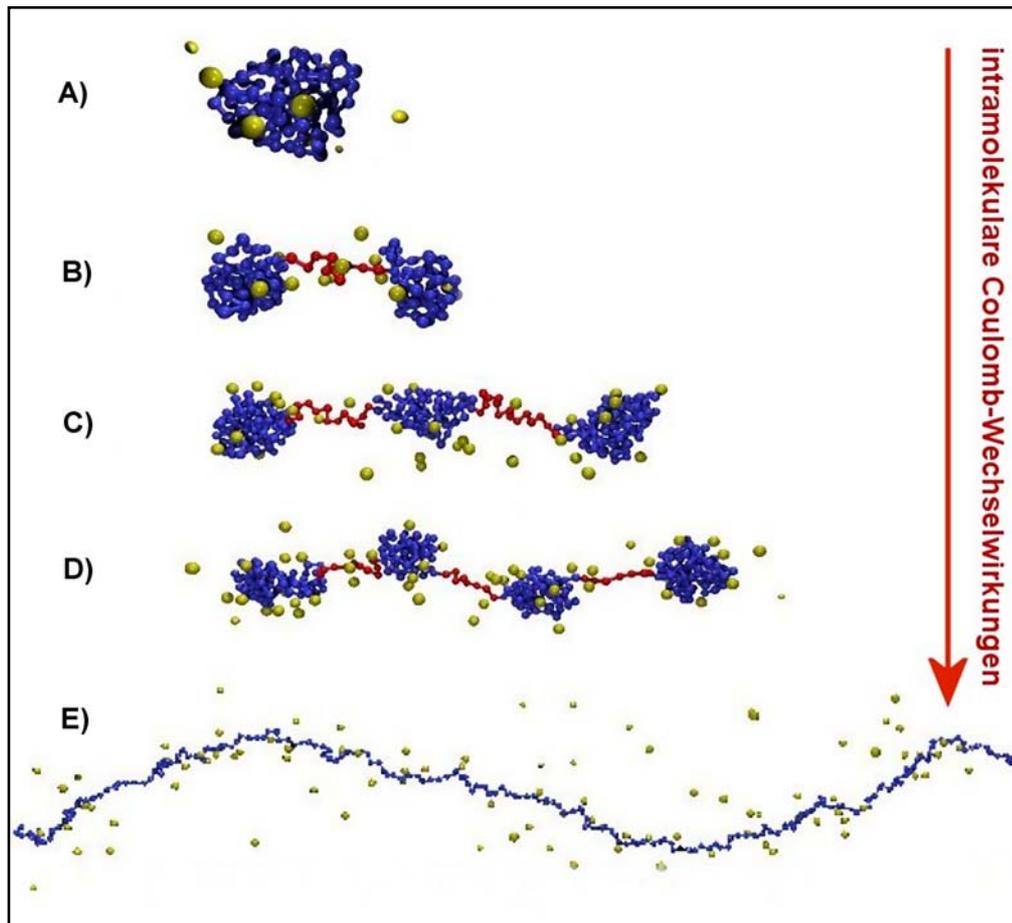


Abb. 3.1: Polyelektrolyte in Lösung – Kettenkonformationsänderungen bedingt durch zunehmende intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen im System, gekennzeichnet durch den Pfeil: A) flexible geladene Kette mit kompakter, globularer Struktur, B) - D) Perlenketten, E) gestreckte Struktur <sup>[22]</sup>

Im Gegensatz dazu kommt es durch eine Erhöhung der Ionenstärke in Polyelektrolytlösungen, die z. B. durch Zugabe von Fremdsalz realisiert werden kann, zu einer zunehmenden Abschirmung der Kettenladungen und somit zu einer Verringerung der elektrostatischen Wechselwirkungen <sup>[23], [24]</sup>. Das Fremdsalz in der Lösung dissoziiert dabei in zusätzliche

Gegenionen, die die Kettenladungen abschirmen sowie Koionen mit gleicher Ladungsart wie die Polyionen. Aus diesem Grund verhalten sich Polyelektrolyte mit vollständig abgeschirmtem Coulomb-Potential wie ungeladene Polymere. Die in Abb. 3.1 gezeigten Strukturen sind nur als Zeitmittelwert über sehr viele Fluktuationen der Segmentdichte zu verstehen und dürfen daher nicht als statische Strukturen missverstanden werden.

### 3.1.1.1 Poisson-Boltzmann Gleichung und Debye-Hückel Näherung

In Polyelektrolytlösungen werden die Polyionen in einer diffusen Schicht von den mobilen Gegenionen umgeben, die so die effektiven Wechselwirkungen zwischen ihnen beeinflussen. Das zeitlich gemittelte lokale elektrostatische Potential  $\langle\phi(r)\rangle$ , welches verursacht wird durch die lokale Ladungsdichte  $\rho(r)$  im Abstand  $r$  um ein Makroion der Ladung  $z_i e$  ( $z_i$  bezeichnet dabei die Ladungszahl der Ionenart  $i$ ), führt somit zu einer räumlichen Verteilung der Gegenionen, die durch die Poisson-Boltzmann Gleichung <sup>[16]</sup> beschrieben werden kann,

$$\nabla^2 \langle\phi(r)\rangle = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i z_i n_i^{(0)} \exp\left[-\frac{z_i e \langle\phi(r)\rangle}{k_B T}\right] \quad (3.1)$$

wobei  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und der Lösung bezeichnen und der Term  $k_B T$  die thermische Bewegungsenergie beschreibt. Die lokale Ladungsdichte  $\rho(r)$  ist dabei definiert als

$$\rho(r) = e \sum_i z_i n_i(r) \quad (3.2)$$

und die lokale Ionenkonzentration  $n_i(r)$  wird durch eine Boltzmann-Verteilung dargestellt:

$$n_i(r) = n_i^{(0)} \exp\left[-\frac{z_i e \langle\phi(r)\rangle}{k_B T}\right] \quad (3.3)$$

Durch die Nichtlinearität von  $\langle\phi(r)\rangle$  kann (3.1) jedoch nur durch die Einführung von Näherungen und Vereinfachungen gelöst werden, was durch die sogenannte Debye-Hückel Theorie <sup>[17], [25]</sup> für niedrige lokale Potentiale  $\langle\phi(r)\rangle \ll k_B T / z_i e$  realisiert wird, wobei ausschließlich elektrostatische Wechselwirkungen der als Punktladungen definierten Ionen zugrunde gelegt

werden. Die Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung entspricht damit dem durch die Ionenatmosphäre abgeschirmten Coulomb-Potential und es ergibt sich

$$\langle \phi_i(r) \rangle = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \exp\left[-\frac{r}{\lambda_D}\right] \quad (3.4)$$

mit  $\lambda_D$ , der als Debye- oder Abschirm-Länge bekannten Größe, welche die Reichweite elektrostatischer Wechselwirkungen von Polyionen in Gegenwart von abschirmenden Elektrolyt-Ionen beschreibt

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2e^2 I}\right)^{1/2} \quad (3.5)$$

und der darin enthaltenen Ionenstärke  $I$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i^{(0)} \quad (3.6)$$

Eine weitere charakteristische Längenskala in diesem Zusammenhang stellt die Bjerrum-Länge  $\lambda_B$  dar, die als der Abstand zweier Ladungen definiert ist, bei dem die elektrostatischen Wechselwirkungen gerade gleich der thermischen Energie sind.

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot k_B T} \quad (3.7)$$

### 3.1.1.2 Zylindrisches Zellmodell

Aufgrund der hohen Ladungsdichte ist bei vielen Polyelektrolyten die elektrostatische Energie gegenüber der thermischen Energie des Systems nicht mehr als gering anzusehen. Damit kann die Debye-Hückel Näherung hier keine Anwendung finden und eine theoretische Beschreibung des Systems gestaltet sich schwieriger. Eine Lösung bietet das sogenannte Zellmodell <sup>[26], [27], [28]</sup>, welches das vorliegende Vielteilchenproblem, bestehend aus Paarwechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Teilchensorten (Polyion-Polyion, Polyion-Gegenion und Gegenion-Gegenion), auf ein Einteilchenproblem reduziert, da die

verschiedenen Paarwechselwirkungen sich um Größenordnungen voneinander unterscheiden. Im Rahmen des Zellmodells wird das gesamte Volumen der Polyelektrolytlösung in zylindrische Zellen mit einem Radius  $R_z$  unterteilt, in deren Zentren jeweils die Polyelektrolytketten als geladenen Stäbchen mit unendlicher Länge (Vernachlässigung von End-Effekten) dargestellt werden. Durch eine der Ladungen des Stäbchens entsprechende Anzahl an Gegenionen ist der Zylinder elektrisch neutral, was zu einer elektrostatischen Entkoppelung der Zellen führt, wodurch die Betrachtung der Wechselwirkungen anhand der Komponenten eines einzelnen Zylinders erfolgen kann<sup>[29]</sup>. Das Zellmodell kann im Rahmen der Poisson-Boltzmann Theorie gelöst werden<sup>[30]</sup>, ergibt aber aufgrund der geometrischen Vereinfachungen nur innerhalb bestimmter Grenzen gute Ergebnisse. Die zylindrische Symmetrie ist nur bei ausreichender Streckung der Polyionkette eine sinnvolle Näherung, wie durch Abb. 3.2 verdeutlicht wird.

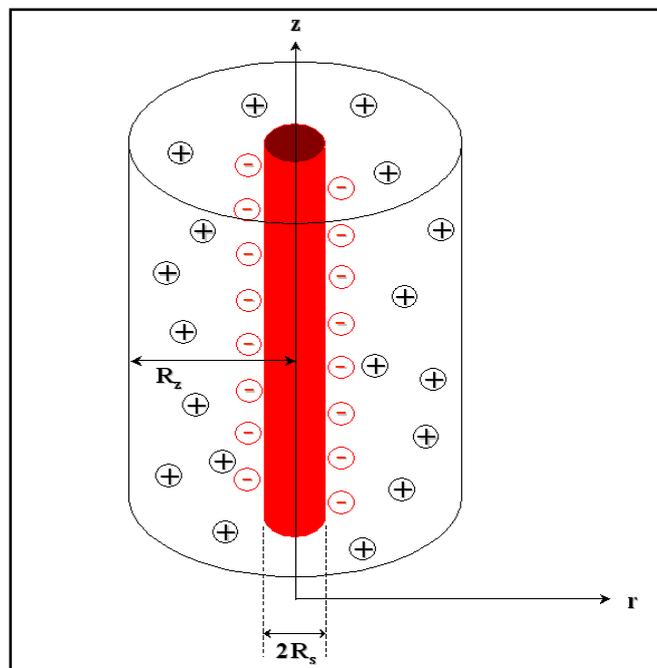


Abb. 3.2: Zylindersymmetrische Geometrie des Zellmodells: Ein unendlich langer, geladener Stab (-) mit dem Radius  $R_s$  befindet sich im Zentrum eines Zylinders des Radius  $R_z$ , der durch eine entsprechende Anzahl an Gegenionen (+) ladungsneutral ist

### 3.1.1.3 Gegenionkondensation

In Lösungen hochgeladener Polyelektrolyte kann es energetisch von Vorteil sein, dass sich ein Teil der Gegenionen in unmittelbarer Nähe des Polyions lokalisiert oder sogar direkt auf der Oberfläche des Makroions gebunden wird, wodurch die Ladungsdichte des Polyelektrolyten

reduziert wird. In diesem Zusammenhang spricht man von Gegenionkondensation <sup>[16], [18], [30]</sup>. Der energetische Hintergrund dieses Phänomens ergibt sich aus dem Zusammenwirken der Entropie der Gegenionen und deren elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Kette (Enthalpie). Manning <sup>[31]</sup> führte hierfür als Modell den unendlich langen, geladenen Stab mit einer Linienladungsdichte  $\rho_S = e/a$  ein. Es handelt sich hierbei also um einen steifen Polyelektrolyt, auf dem zwei benachbarte Ladungen den Abstand  $a$  besitzen. Der Einfluss des Ladungsabstandes wird anhand der Abb. 3.3 verdeutlicht.

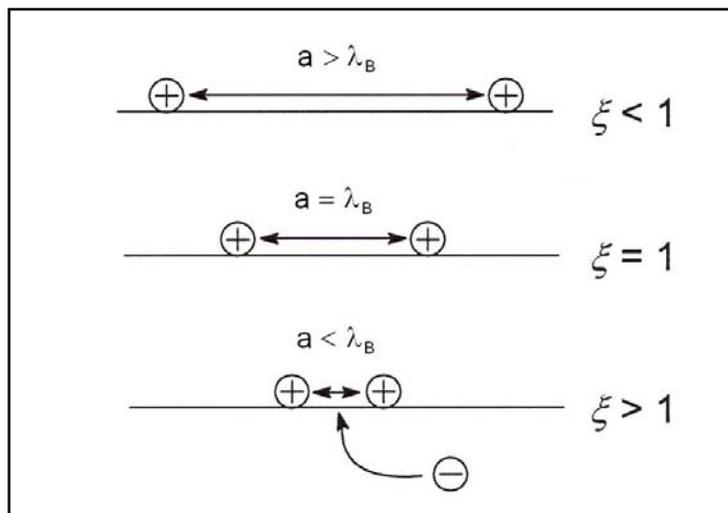


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Gegenionkondensation in Abhängigkeit des Ladungsabstandes  $a$  auf einem unendlich langen, geladenen Stab

Bei  $\xi_M = 1$ , dem sogenannte Ladungs- oder Manning-Parameter, der definiert ist als  $\xi_M = \lambda_B / a$ , sind beide Beiträge aus Enthalpie und Entropie gleich groß. Während bei großem Ladungsabstand  $a > \lambda_B$  der Anteil der Entropie groß ist und sich die Gegenionen somit frei im ganzen Raum bewegen können, ist die Gegenionkondensation im Fall von geringen Ladungsabständen  $a < \lambda_B$  energetisch begünstigt, da der Betrag der Elektrostatik gegenüber der Entropie gewinnt. Der im Allgemeinen als Manning-Fraktion bezeichnete Bruchteil an kondensierten Gegenionen  $f_\xi$  lässt sich dabei als

$$f_\xi = 1 - \frac{1}{\xi} \tag{3.8}$$

beschreiben. Gleichung (3.8) zeigt, dass der Anteil an kondensierte Gegenionen nicht von der Polyelektrolyt-Konzentration abhängig ist und somit auch bei unendlich verdünnten Lösungen erhalten bleibt. Der Anteil der mobilen, nicht kondensierten Gegenionen unterliegt dabei den

langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen mit den Polyionen und kann nun durch die Debye-Hückel Näherung beschrieben werden <sup>[32]</sup>.

Die Aktivität der Gegenionen im System ist abhängig von ihrer Größe und Wertigkeit. Durch die Gegeniongröße wird zwar nicht die Kondensation an sich beeinflusst, aber es kann in Mischsystemen mit zwei unterschiedlich großen Gegeniontypen gleicher Valenz, ein bevorzugter Austausch von größeren Gegenionen am Makroion durch Ionen kleinerer Dimension beobachtet werden. Diese Kondensation ist jedoch nicht so selektive auf die Gegeniongröße wie auf ihre Ladungszahl <sup>[18]</sup>. Die Wertigkeit der Gegenionen beeinflusst das Phänomen der Gegenionkondensation sehr stark. Mit einer Erhöhung der Ladungszahl erfolgt eine Kondensation bereits bei niedrigerer Ladungsdichte des Polyions. Der kritische Wert für die Ladungsdichte wird hierbei wiederum bestimmt durch das bereits beschriebene Verhältnis zwischen der Entropie und der Energiedifferenz zwischen gebundenen und frei beweglichen Gegenionen im System.

Die kondensierten Gegenionen sind dabei nicht an einer bestimmten Position an den Polyionen fixiert. So können beispielsweise bei stäbchenförmigen Polyelektrolyten die kondensierten Gegenionen sich in axialer Richtung frei bewegen, sodass thermischen Fluktuationen der Ladungsdichte entlang der Makroionen auftreten. Zu einer Zeit  $t$  ist somit die Gegenionwolke um ein stäbchenförmiges Polyion am Ort  $x$  konzentriert und an einer anderen Position daraus folgend eher verdünnt. Entlang des Zylinders ergibt sich in der Mittelung jedoch eine einheitliche Verteilung. Bei hinreichender Annäherung der Polyionen kommt es zu einer Korrelation dieser Ladungs- und Dichtefluktuationen, die zu einer, der van der Waals Kraft ähnlichen, attraktiven Wechselwirkungskomponente führt. Das Modell der induzierten Attraktionen ist erstmals durch Oosawa <sup>[18]</sup> formuliert worden. Der attraktiven Wechselwirkung  $F_{attr}(x)$  wirkt die repulsive Wechselwirkung  $F_{el}(x)$  zwischen den gleichartig geladenen Polyionen entgegen. Nach Oosawa <sup>[18]</sup> gilt im Nahbereich für zwei zylindrische Polyionen paralleler Anordnung im Abstand  $x$  bei ausreichend hohem Ladungsdichteparameter  $\xi_M > 1$

$$F_{el} = k_B T \frac{L}{z^2 \lambda_B} \left( \frac{1}{x} \right)$$

und

$$F_{attr} = k_B T \cdot L \cdot \left( \frac{1}{x^2} \right)$$

Damit ergibt sich, dass bei Abständen  $x \leq z^2 \lambda_B$  der attraktive Wechselwirkungsanteil überwiegt. Im Fall wässriger Lösungen mit  $\lambda_B = 7,1 \text{ \AA}$  ergibt sich für  $z = 1$  bei monovalenten Gegenionen

$z^2 \lambda_B = 7 \text{ \AA}$  und für divalente Gegenionen  $z = 2$  resultiert  $z^2 \lambda_B = 28 \text{ \AA}$  <sup>[18]</sup>. Wird der Abstand der stäbchenförmigen Polyionen kleiner, so ist ein attraktives Wechselwirkungsverhalten zu beobachten.

Die Beeinflussung der Gegenionkondensation durch Fremdsalz-Zugabe in geringfügigen bis mäßigen Mengen ist vernachlässigbar gering <sup>[33], [34]</sup>. Das Potential und die Gegenionkonzentration an der Oberfläche der Polyionen bleiben nahezu konstant bei gleichbleibendem  $\lambda_D$ .

Inwieweit die Manning-Theorie auf flexible und endlich ausgedehnte Polyelektrolyte Anwendung finden kann, ist in der Literatur bisher nicht eindeutig geklärt worden.

#### 3.1.1.4 Selbstorganisation in Polyelektrolyt-Systemen

Neben den hier beschriebenen Wechselwirkungen kommt es in Polyelektrolytlösungen zu einer Vielzahl weiterer Interaktionen, die durch das starke elektrische Feld der Polyionen beeinflusst werden. Durch ein komplexes Zusammenspiel dieser verschiedenen Wechselwirkungen (z. B. van der Waals Kräfte, ionische-, hydrophobe-, sterische- und Dipol-Dipol Wechselwirkungen sowie Interaktionen zwischen Makroion und Lösungsmittel sowie benachbarten Polyionen) besitzen solche Systeme die Fähigkeit zur Bildung definierter Strukturen durch Selbstorganisation, d. h. es ist ein molekulares Ordnungsverhalten zu beobachten, wie es bei biologischen Systemen bekannt ist (z. B. Helix-Struktur bei DNA und Faltblattstruktur bei Proteinen) <sup>[5], [16]</sup>. Geordnete Zustände zeichnen sich dabei durch Lokalisierung einzelner Moleküle in begrenzten räumlichen Bereichen aus <sup>[35]</sup>. Durch diese Lokalisierung verringert sich die Zahl der realisierbaren Zustände, was zu einem Entropieverlust im System führt. Aufgrund des entsprechenden Beitrages  $T\Delta S$  zur Gibbsschen freien Enthalpie  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  mit  $\Delta H$ , der Änderung der Enthalpie, ist zu sehen, dass bei konstanter Temperatur  $T$  somit eine niedrigere Freie Energie  $\Delta G$  resultiert. Kann ein System also durch eine bestimmte Konformation einen günstigeren energetischen Zustand erreichen, so wird sich dieser einstellen und der Übergang von ungeordneten zu geordneten Strukturen lässt sich als Phasenübergang beschreiben <sup>[35]</sup>. Erreicht ein System durch Interaktionen der gebildeten Strukturen untereinander in einer Vielzahl von Selbstorganisationsschritten eine Vielfalt solcher geordneter Phasen, spricht man von der Ausbildung von Überstrukturen, die als Hierarchieebenen der Selbstorganisationsstrukturen bezeichnet werden. Die Abb. 3.4 verdeutlicht dies schematisch.

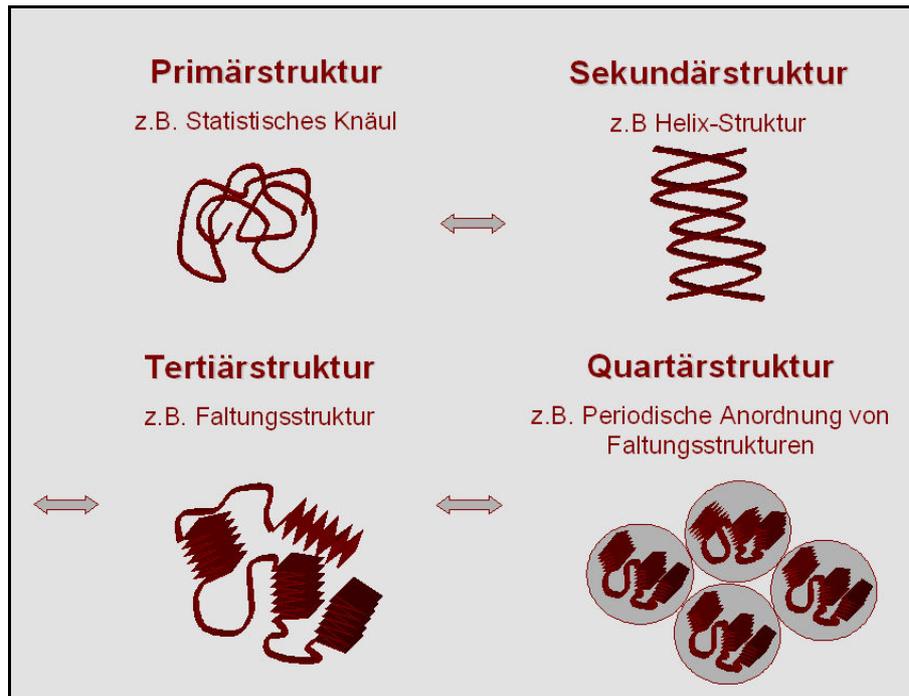


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Ausbildung von Hierarchieebenen bei der Strukturbildung

### 3.1.2 Kettensteife Polyelektrolyte als Modell-Systeme

Die Vielzahl der komplexen Interaktionen in Polyelektrolytsystemen, die sich nicht empirisch in die jeweiligen Beiträge elektrostatischer und anderer Wechselwirkungen separieren lassen, erschwert die Interpretation experimenteller Daten sowie die theoretische Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen erheblich. Bei kettensteifen Polyelektrolyten hingegen lässt sich die Konformation der Polyionen unabhängig von Konzentration und Ladungszustand durch eine Stäbchenform beschreiben. Dadurch sind alle an solchen Substanzen beobachteten Effekte ausschließlich auf Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen und sie stellen somit wertvolle Modell-Systeme dar, die zu einem besseren Verständnis des Verhaltens von Polyelektrolyten beitragen können.

Als Maß für die Kettensteifigkeit einer Polymerkette gilt das Verhältnis der Konturlänge  $L$  zur Persistenzlänge  $l_p$ , die aus dem Wurmkettenmodell für semiflexible Makromoleküle in Lösung von Kratky und Porod<sup>[36], [37]</sup> abgeleitet wird und definiert ist als,

$$\langle \cos \phi \rangle = \exp\left(\frac{-L}{l_p}\right) \quad (3.9)$$

wobei  $\phi$  den Winkel zwischen den Tangenten zweier benachbarter Kettensegmente entlang des Polymerrückgrates beschreibt <sup>[38]</sup>. Bei Polyelektrolyten ergibt sich die Persistenzlänge aus dem strukturellen (intrinsischen) Anteil  $l_i$  und dem elektrostatischen Beitrag  $l_{el}$ . Es gilt unabhängig vom Ladungszustand der Kette, wenn  $l_i \geq L$  ist, so ist auch  $l_p \geq L$ . Polyelektrolyte mit dieser Eigenschaft werden als kettensteif bezeichnet <sup>[38]</sup>.

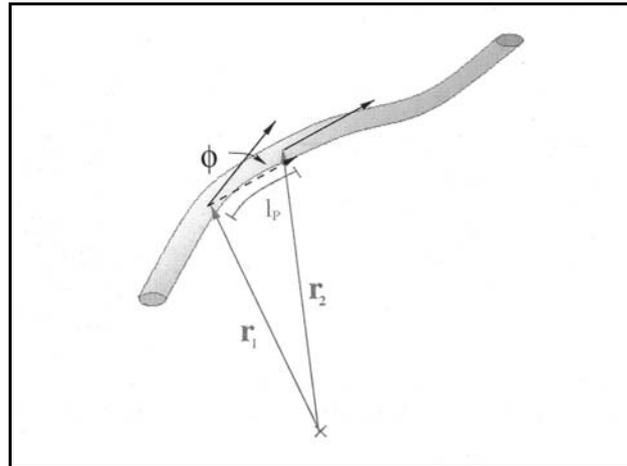


Abb. 3.5: Definition der Persistenzlänge, mit  $r_i$  als Positionsvektor des Kettensegments  $i$

#### 3.1.2.1 Poly(*p*-phenylene) als Modell-Systeme

Intrinsische Kettensteifigkeit lässt sich synthetisch auf vielfältige Art und Weise realisieren. Die gestreckte Gestalt der Makromoleküle ergibt sich dabei durch sterische Wechselwirkung aufeinanderfolgender Gruppen oder durch die Ausbildung molekularer Überstrukturen. Eine weitere Möglichkeit stellt ein steifes lineares Polymerrückgrat dar, wie es bei Poly(*p*-phenylene)en (PPP) durch die chemische Verknüpfung von Phenylringen in para-Stellung erreicht wird. Dabei kommt es durch die Festlegung der Bindungstopologie zu einer eingeschränkten Beweglichkeit der Verknüpfungen zueinander.

Damit PPP's als Modell-Systeme eingesetzt werden können, müssen verschiedene Anforderungen erfüllt werden. So müssen Modell-Systeme die Charakteristik einer gesamten Stoffklasse reproduzieren, es müssen einzelne physikalische Beiträge, die das Eigenschaftsprofil beeinflussen, separiert werden können und eine Variation der molekularen Parameter (z. B. Konstitution, Ladungsdichte, Ladung und Art der Gegenionen, Polymerisationsgrad und Polydispersität) durch chemische Modifikation muss möglich sein. Die

Abb. 3.6 zeigt unterschiedliche Substitutionsmuster von PPP, anhand derer verdeutlicht wird, dass PPP-Derivate die Anforderungen an Modell-Systeme erfüllen<sup>[29]</sup>. Chemische Modifikationen erfolgen durch Änderungen der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$ . Dabei wird das Verhalten der PPP-Derivate durch die Art der Substituenten bestimmt.

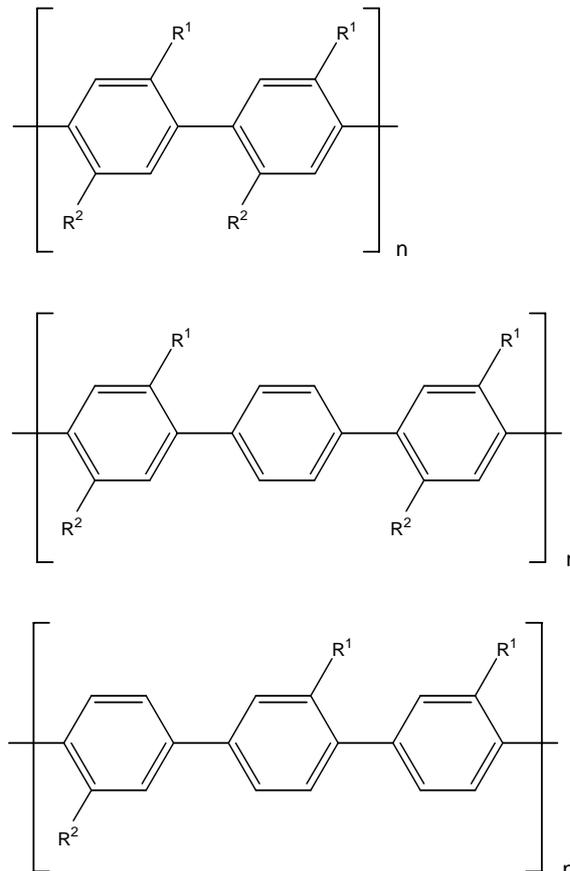


Abb. 3.6: Beispiele für Substitutionsmuster von Poly(para-phenylen) bestehend aus einer 1,4-polyaromatischen Hauptkette mit den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$

Die Substitution mit mindestens zwei verschiedenen, sich amphiphil zueinander verhaltenden Substituenten führt zu einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil. Die kovalent gebundenen Substituenten können dabei z. B. aus Alkylketten und geladenen Gruppen, wie beispielsweise Sulfonat-Gruppen bestehen. Da die einzelnen Phenylringe des Rückgrats die Möglichkeit besitzen, um die Bindungsachse zu rotieren, kann es zu einer Separation der beiden unterschiedlichen Molekülteile kommen, wodurch in wässrigen Lösungen der Aufbau von Überstrukturen durch Mizellen-Bildung bedingt ist. Aufgrund der Formanisotropie und den gerichteten Wechselwirkungen können anhand solcher PPP-Derivate das Aggregations- und Strukturverhalten studiert und die zugrundeliegenden Mechanismen abgeleitet werden.

Die Abb. 3.7 gibt die Strukturformel der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten methyl- und dodecyl-substituierten Poly(para-phenylen)sulfonate (PPPS) wieder.

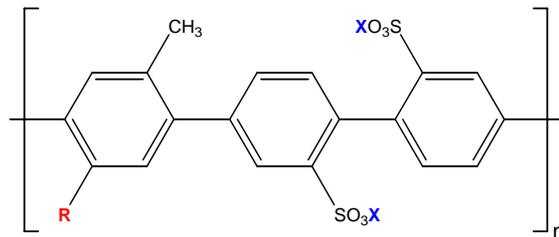


Abb. 3.7: Alkyl-substituiertes Poly(*p*-phenylen)sulfonat mit verschiedenen Substituenten:  
**R** = funktionelle Gruppe, z. B. C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> und **X** = Gegenion, z. B. H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

#### 3.1.3 Stand der Forschung

Ein grundlegendes Problem beim Studium von PPP besteht in der schlechten Löslichkeit der Polymere, da der Gewinn an Konformationsentropie strukturell bedingt sehr gering ist und somit die für den Löseprozess notwendige Gitterenergie nicht kompensiert werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, ist es notwendig einerseits geladene Gruppen an die Polymerkette zu bringen und andererseits die Kristallisationsneigung der stäbchenförmigen Makromoleküle durch das Ankoppeln von flexiblen Seitenketten ans Polymerrückgrat zu verringern. Anhand dieses Konzepts gelang Rehan, Schlüter, Feast und Wegner<sup>[39], [40]</sup> 1989 mittels Übergangsmetall katalysierter Polykondensation (Suzuki-Kupplung) die Synthese löslicher PPP-Derivate. Die Synthese der in Abb. 3.7 gezeigten methyl- und dodecyl-substituierten Poly(*p*-phenylen)sulfonate (PPPS) wurde erstmals erfolgreich durch Rulkens und Schmidt durchgeführt und ist vollständig dokumentiert in<sup>[10], [41], [42]</sup>. Eine Optimierung der Synthesestrategie gelang Belack<sup>[12]</sup>, wodurch eine reproduzierbare Darstellung der Polyelektrolyte in bezug auf Ausbeute, Reinheit und Molekulargewicht möglich geworden ist. Die Synthesen gehen dabei jeweils von der Palladium katalysierten Kupplung von alkylsubstituierten Phenylboronaten sowie sulfonierten Bisphenylbromiden aus. Ein Vorteil dieses Syntheseweges besteht darin, dass die PPP-Derivate über ungeladene Vorstufen, bei denen die Sulfonat-Gruppen durch Ditertiärbutylphenylgruppen geschützt sind, für eine umfangreichen Polymercharakterisierung zugänglich sind. Auf diesem Weg konnten die intrinsischen Eigenschaften dieser PPP-Derivate von Vanhee et al.<sup>[43]</sup> nachgewiesen werden.

Eine Charakterisierung der PPPS in methanolischer Lösung wurde von Liu et al. [44] mittels statischer, dynamischer und depolarisierter dynamischer Lichtstreuung durchgeführt. Ein Vergleich zu den Untersuchungen in wässrigen Lösungen von Rulkens [10] zeigte, dass in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels eine zunehmende Aggregation auftritt. Weiterhin wurde durch Rulkens bei höheren Konzentrationen einiger Lösungen Doppelbrechung beobachtet, was einen Hinweis auf anisotrope Aggregatstrukturen gab. Untersuchungen des Strukturbildungsverhaltens durch Rulkens und Thurn-Albrecht [45] mithilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung zeigten, dass die PPPS in wässrigen Lösungen zylindrische Mizellen ausbilden, die sich bei höheren Konzentrationen als Überstrukturen in Form einer hexagonalen Packung anordnen. Es wurde dabei eine Abhängigkeit des Durchmessers und der radialen Aggregationszahl dieser Zylinder von der Ladungsdichte und der Länge der Alkylseitenketten beobachtet. Eine höhere Ladungsdichte der PPPS führte zu kleineren Zylinderdurchmessern, während bei längeren und/oder einer höheren Anzahl an Seitenketten eine Vergrößerung der Durchmesser auftrat.

Systematische Betrachtungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Strukturbildung in Wasser wurden von Bockstaller [46], [47], [48], [49] mittels Licht-, Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung sowie mit dynamisch mechanischen Analysen durchgeführt. Die Abb. 3.8 zeigt schematisch die dabei beobachteten verschiedenen Hierarchieebenen der Strukturbildung an zwei methyl- und dodecyl-substituierten Natrium-Poly(*p*-phenylen)sulfonaten (PPPS-Na) mit unterschiedlichen Molekulargewicht (PPP12 mit  $M_w = 24$  kg/mol und PPP27 mit  $M_w = 54$  kg/mol, Polydispersität jeweils  $M_w/M_n = 2$ ). Als Sekundärstruktur werden bei beiden Proben Zylindermizellen mit negativ geladener Oberfläche (hydrophile  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen) gebildet, die im Innern durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten (hydrophobe Dodecyl-Seitenketten) zusammengehalten werden (A). Mit steigender Konzentration  $c \geq 0,016$  g/L findet beim PPP12 ein Übergang von einer isotropen Verteilung der Aggregate in Lösung zu einem durch elektrostatische Wechselwirkungen dominierten Bereich mit gitterähnlicher Anordnung der Mizellen statt (B). Bei hohen Konzentrationen von  $c \geq 1,1$  g/L weisen die Lösungen Eigenschaften eines dynamischen Netzwerkes auf (C). Beim PPP27 findet bei Konzentrationserhöhung auf  $c \geq 0,02$  g/L hingegen ein Übergang in eine lyotrope Anordnung der zylindrischen Mizellen statt (B), die bei weiterer Konzentrationserhöhung auf  $c \geq 1,1$  g/L in eine nematische Phase übergeht (C). Bei hohen Konzentrationen von  $c \geq 8,7$  g/L ist schließlich die Ausbildung einer hexagonalen Packung zu beobachten (D).

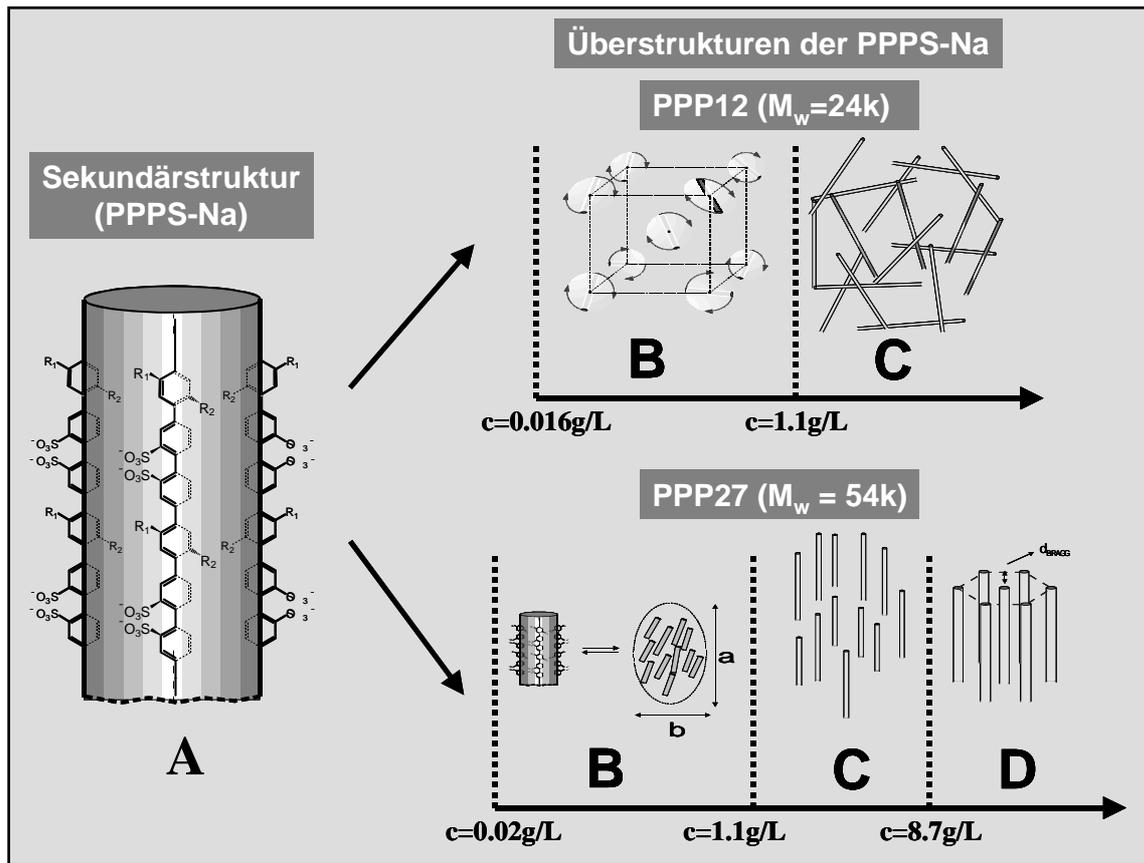


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Phasendiagramme zweier methyl- und dodecyl-substituierter PPSS-Na (PPP12 und PPP27) in Abhängigkeit der Polymerkonzentration in wässrigen Lösungen und vom Molekulargewicht: PPP12 ( $N_{rad} = 17$ ,  $L_W = 210$  nm,  $d = 3,4$  nm): die isotrope Lösung zylindrischer Mizellen (A) bildet bei  $c \geq 0,016$  g/L einen durch elektrostatische Wechselwirkungen dominierten Bereich mit gitterähnlicher Anordnung der Aggregate aus (B), der bei  $c \geq 1,1$  g/L in ein dynamisches Netzwerk übergeht (C); PPP27 ( $N_{rad} = 15$ ,  $L_W = 420$  nm,  $d = 3,4$  nm): die zylindrischen Aggregate (A) ordnen sich bei  $c \geq 0,2$  g/L in lyotropen Phasen an (B), die in eine nematische Anordnung bei  $c \geq 1,1$  g/L übergeht (C) und bei  $c \geq 8,7$  g/L eine hexagonale Packung bildet (D) [46], [49]

Der Einfluss der Gegenionenspezies auf das Strukturbildungsverhalten wurde durch Belack [12] untersucht. Hierfür wurden die Gegenionen durch Titration ausgetauscht und die Proben unter Verwendung gleicher Charakterisierungsmethoden und -bedingungen wie durch Bockstaller untersucht. Die Aggregate der salzfreien wässrigen Lösungen von PPSS-H wiesen im Vergleich zu den oben beschriebenen PPSS-Na deutlich höhere radiale Aggregationszahlen ( $N_{rad} = 20 - 40$ ) und somit größere Durchmesser ( $d = 5$  nm) sowie größere Längen ( $L_W = 700 - 1300$  nm) auf. Diese Abweichungen wurden als Einfluss der Gegenionen

interpretiert, da sich bei Protonen und Na-Ionen im hydratisierten Zustand unterschiedliche effektive Ionenradien ergeben. Die PPPS-H ( $M_w = 28, 33, 41$  kg/mol, Polydispersität jeweils  $M_w/M_n = 2$ ) wiesen bei Konzentrationen  $c > 0,005$  g/L eine niedrige Ordnung der Zylinder auf (schnell fluktuierende Cluster). Durch Konzentrationserhöhung bildeten sich im Gegensatz zu den Beobachtungen von Bockstaller temporäre Netzwerke. Bei Salz-Zugabe zu den untersuchten Systemen der PPPS-H wurden Strukturänderungen beobachtet. Es trat ein Gleichgewicht zwischen zylindrischen Sekundäraggregaten und ellipsoiden Domänen ein, vergleichbar mit den früheren Befunden von PPPS-Na (PPP27). Durch Belack wurde die Hypothese erstellt, dass die von Bockstaller beobachteten Unterschiede im Phasenverhalten von PPPS-Na mit unterschiedlichen Molekulargewichten durch die Sensitivität der Polyelektrolyte gegenüber Salzen begründet sein könnten. Ein Nachweis konnte jedoch noch nicht erbracht werden.

Als Ergänzung zur Charakterisierung des Strukturbildungsverhaltens wurden neben den physikalischen Methoden auch abbildende Methoden durch Belack<sup>[12]</sup> zur Charakterisierung der PPPS herangezogen. Hierzu wurden die in Lösung gebildeten negativ geladenen Aggregate auf modifizierte Siliziumsubstrate aufgebracht und durch Rasterkraftmikroskopie (SFM/AFM) untersucht und die Ergebnisse durch elektronenmikroskopische Messungen (SEM und TEM) ergänzt. Im Vergleich zu den durch Röntgenkleinwinkelstreuung ermittelten Durchmessern der Mizellen wurden bei den AFM-Messungen kleinere Durchmesser bestimmt, was auf eine Deformation der Aggregate auf den geladenen Substratoberflächen zurückgeführt wurde. Weiterhin wurde eine hohe Flexibilität der Strukturen beobachtet, welche als Einfluss des Salzgehaltes und der Persistenzlängenänderung der Moleküle interpretiert wurde.

Die Aufklärung der aufgezeigten Unterschiede in den Befunden von Bockstaller und Belack bei der Charakterisierung des Strukturbildungsverhaltens von PPPS ist das maßgebliche Anliegen dieser Arbeit.

### 3.2 Polymercharakterisierung durch Streumethoden

Die Eigenschaften von Polymeren sind meist nicht einheitlich, sondern unterliegen einer Verteilung, die hauptsächlich durch Synthesebedingungen und Probenpräparation beeinflusst wird. Dabei werden die Verteilungen der Eigenschaften häufig nicht als Verteilungsfunktionen sondern als statistisch gewichtete Mittelwerte beschrieben. Die gebräuchlichsten Mittelwerte sind am Beispiel der Molmasse schematisch in Abb. 3.9 dargestellt.

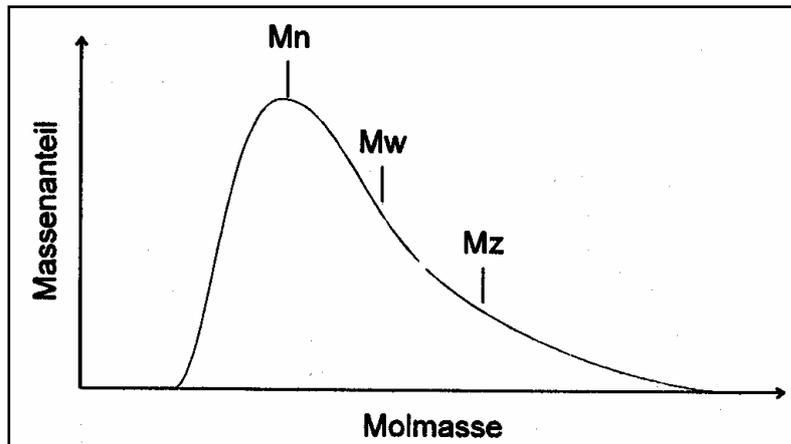


Abb. 3.9: Schematische Darstellung einer Verteilungsfunktion und der gebräuchlichsten statistisch gewichteten Mittelwerte

Das Zahlenmittel  $\langle X \rangle_n$  der Eigenschaft  $X$  ist gegeben durch

$$\langle X \rangle_n = \frac{\sum_i n_i X_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i c_i}{\sum_i (c_i / X_i)} \quad (3.10)$$

mit  $n_i$ , der Anzahl aller Teilchen, die verknüpft ist mit der Konzentration  $c$  durch  $c_i = n_i X_i$ . Das Massen- oder auch Gewichtsmittel  $\langle X \rangle_w$  ist definiert als

$$\langle X \rangle_w = \frac{\sum_i n_i (X_i)^2}{\sum_i n_i X_i} = \frac{\sum_i c_i X_i}{\sum_i c_i} \quad (3.11)$$

und das z-Mittel  $\langle X \rangle_z$  wird beschrieben mit:

$$\langle X \rangle_z = \frac{\sum_i n_i (X_i)^3}{\sum_i n_i (X_i)^2} = \frac{\sum_i c_i (X_i)^2}{\sum_i c_i X_i} \quad (3.12)$$

Als Maß für die Verteilungsbreite, die Polydispersität  $PD$  eines Polymers, wird in der Regel der Quotient aus Gewichtsmittel und Zahlenmittel der Molmasse angegeben <sup>[50]</sup>.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.13)$$

Für die Charakterisierung der Eigenschaften von Polymeren stehen heute zahlreiche polymeranalytische Methoden zur Verfügung, die ausführlich in Standardwerken erläutert werden<sup>[50]</sup>. Informationen über das Strukturbildungsverhalten als Folge von Wechselwirkungsbeziehungen komplexer Polymersysteme sind durch die Charakterisierung der statischen und dynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen zugänglich. Durch die Anwendung verschiedener Streumethoden können je nach  $q$ -Bereich Untersuchungen auf verschiedenen Längenskalen erfolgen, die schließlich Kenntnisse über die Größe, Form, Gestalt und Struktur der Makromoleküle bzw. von Aggregaten liefern. Die Interpretation der Streudaten ist vor allem bei aggregierenden Systemen jedoch häufig sehr schwierig. Neben verschiedenen Streumethoden kommen im Rahmen dieser Arbeit auch abbildende Methoden zum Einsatz. Durch vergleichende Experimente kann somit einerseits die Verwendung bestimmter verwendeter Formfaktoren bei der Bewertung von Streudaten abgesichert werden. Andererseits können durch mikroskopische Methoden auch Strukturen in Größenordnungen untersucht werden, die aufgrund des begrenzten  $q$ -Bereiches durch Streumethoden nicht mehr zugänglich sind.

### 3.2.1 Statische Lichtstreuung (SLS)

Trifft Licht auf Materie, wird durch die einfallenden elektromagnetischen Wellen des Primärlichtes aufgrund einer Ladungsverschiebung zwischen Elektronen und dazugehörigem Atomkern ein Dipolmoment in den Molekülen induziert. Das elektromagnetische Erregerfeld ändert sich periodisch über die Zeit, wodurch die induzierten Dipole zu einer Schwingung mit gleicher Frequenz gezwungen werden. Die oszillierenden Dipole emittieren elektromagnetische Strahlung, die Streustrahlung. Für die unten aufgeführten Betrachtungen muss vorausgesetzt werden, dass keine Effekte wie Lichtabsorption oder -emission an den Molekülen auftritt. Besitzt die Streustrahlung dieselbe Frequenz und Phase wie die Primärstrahlung, spricht man von kohärenter Streuung, auf die sich hier beschränkt werden soll.

Einstein<sup>[51]</sup> und Smoluchowski<sup>[52]</sup> zeigten für Flüssigkeiten und somit für Lösungen, dass die Streuung von Licht auf Dichte- und vor allem auf Konzentrationsfluktuationen beruht. Zur Beschreibung der Streuintensität ist daher die mittlere quadratische Schwankung der Polarisierbarkeit  $\langle \alpha^2 \rangle$  von Bedeutung. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  von Einzelteilchen ist, wie die Clausius-Mosotti Gleichung beschreibt, mit der relativen Permittivität (Dielektrizitätskonstante)  $\varepsilon$  verknüpft, die über die Maxwell-Gleichung mit dem Brechungsindex  $n$  in Beziehung steht, da für das hochfrequente Licht  $\varepsilon \approx n^2$  gilt<sup>[53], [54]</sup>.

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = n^2 - n_0^2 = 4\pi \cdot \alpha \cdot (N/V_S) \quad (3.14)$$

und somit,

$$\alpha = \frac{(n + n_0) \cdot (n - n_0)}{4\pi \cdot (N/V_S)} \quad (3.15)$$

wobei  $N$  die Teilchenzahldichte im beobachteten Streuvolumen  $V_S$  ist:

$$\frac{N}{V_S} = \frac{c \cdot N_A}{M} \quad (3.16)$$

Hierbei beschreibt  $M$  die molare Masse der gelösten Substanz und  $N_A$  die Avogadro-Zahl. Die Größe  $(n-n_0)/c$  ist das Inkrement des Brechungsindex des gelösten Stoffes, wobei für eine lineare Änderung die differentielle Form  $dn/dc$  verwendet werden kann und  $c$  die Konzentration der gelösten Substanz in der Lösung ist. Für verdünnte Lösungen gilt die Näherung  $n+n_0 \approx 2n_0$ , demnach ergibt sich:

$$\alpha = \frac{n_0}{2\pi} \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right) \cdot \frac{c}{N_A} \cdot V_S \quad (3.17)$$

Der in verdünnten Lösungen von der Dichtefluktuation verursachte Streubeitrag ist sehr gering und kann dem des reinen Lösungsmittels gleichgesetzt werden, so dass aus der Differenz der Rayleigh-Verhältnisse  $R(q)$  die sogenannte Exzess-Streuung resultiert, die nur von den Konzentrationsfluktuationen hervorgerufen wird,

$$\Delta R(q) = R(q)_{\text{Lösung}} - R(q)_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (dn/dc)^2 \cdot c \cdot M}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \quad (3.18)$$

wobei  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Primärlichtes ist. Das Rayleigh-Verhältnis, welches unabhängig von der Streugeometrie ist (Detektorabstand  $r$  und Streuvolumen  $V_S$ ) und somit in der Praxis unabhängig von Gerätekonstanten gearbeitet werden kann, wird definiert als:

$$R(q) = \frac{I(q)}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V_S} \quad (3.19)$$

mit  $I_0$ , der Intensität der Primärstrahlung und  $I(q)$ , der Gesamtintensität des Streulichtes am Streuwinkel  $\theta$

$$I(q) = I_0 \cdot \frac{V_s \cdot 4\pi^2 \cdot n_0^2}{r^2 \cdot \lambda_0^4 \cdot N_A} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot c \cdot M \quad (3.20)$$

Durch Zusammenfassen aller optischen Parameter dieser Gleichung zur optischen Konstante  $K$  und Entwicklung einer Virialreihe nach der Polymerkonzentration erhält man die Lichtstreugleichung für kleine Teilchen, deren Durchmesser  $d < \lambda_0/20$  sind:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (3.21)$$

mit

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \quad (3.22)$$

Der dritte osmotische Virialkoeffizient  $A_3$  charakterisiert die zwischen den Polymersegmenten einer Lösung auftretenden Wechselwirkungen. Da das Produkt aus  $3A_3 \cdot c^2$  bei verdünnten Lösungen sehr klein bzw. Null wird, kann in der Regel die Virialreihe nach dem 2. Glied abgebrochen werden. Der zweite osmotische Virialkoeffizient  $A_2$  beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Polymersegmenten. Er kann somit zur Abschätzung des Lösungszustandes herangezogen werden. Ein positiver  $A_2$  zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel bevorzugt sind, d. h. es liegt ein sogenannter guter Lösungszustand vor. Ist  $A_2$  hingegen negativ, ist das Polymer nicht mehr vollständig solvatisiert. Ist  $A_2 = 0$ , spricht man vom sogenannten  $\theta$ -Zustand des Polymer/Lösungsmittelsystems oder auch von pseudo-idealen Lösungen. Bei derartigen Lösungen kompensieren sich bei einer bestimmten Temperatur, der  $\theta$ -Temperatur, die Mischungsenthalpie und -entropie.

Werden die Teilchendurchmesser der Makromoleküle in der Lösung  $d > \lambda_0/20$ , können sie nicht mehr als punktförmige Streuer mit nur einem Streuzentrum pro Teilchen angesehen werden, sondern es treten mehrere Streuzentren je Molekül auf, wie die Abb. 3.10 verdeutlicht.

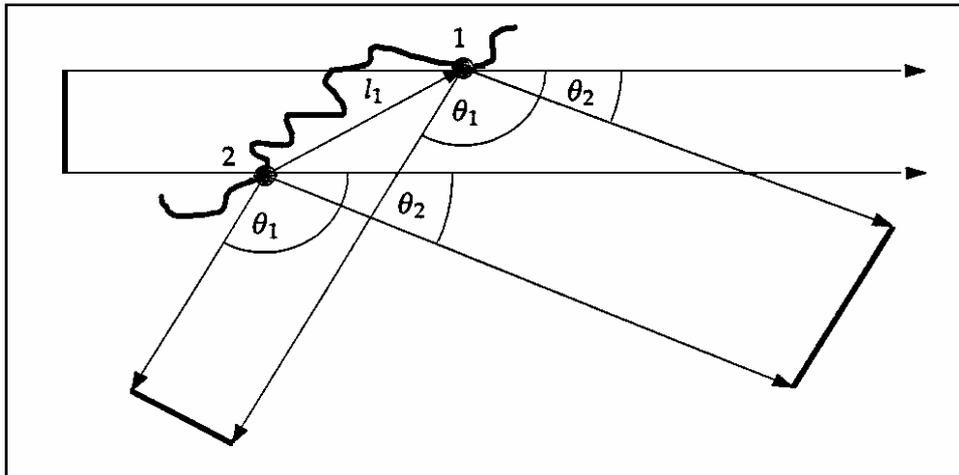


Abb. 3.10: Intramolekulare Interferenz der Streustrahlung an zwei Streuzentren (1 und 2) großer Teilchen in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$

Es kommt zu Interferenzen zwischen den verschiedenen Streuzentren eines Teilchens (Debye-Streuung). Daraus resultiert eine abnehmende Streuintensität mit zunehmenden Streuwinkel  $\theta$  bzw. Streuvektor  $q = 4\pi/\lambda_0 \cdot \sin(\theta/2)$ . Diese Winkelabhängigkeit wird sowohl von der Form ( $P(q)$ ) als auch von der räumlichen Anordnung der Teilchen ( $S(q)$ ) in Lösungen höherer Konzentrationen beeinflusst und es ergibt sich für das Rayleigh-Verhältnis:

$$R(q) = Kc \cdot M \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (3.23)$$

### 3.2.1.1 Statischer Formfaktor $P(q)$

Für hinreichend verdünnte Lösungen ( $c < c^*$ ) muss zunächst nur die Interferenz intrapartikulärer Streuzentren berücksichtigt werden ( $S(q) = 1$ ) und das Auftreten einer winkelabhängigen Streuintensität kann beschrieben werden durch die Einführung eines Teilchenformfaktors  $P(q)$ , der nach Debye<sup>[55]</sup> für isotrope Teilchen gegeben ist durch,

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle_r \quad (3.24)$$

mit  $Z$ , der Anzahl der Streuzentren eines Makromoleküls mit einem radialen Abstand  $r$  zwischen zwei Streuzentren  $i$  und  $j$ . Für genügend kleine Abstände  $q \cdot r_{ij} \ll 1$  ergibt sich nach Guinier<sup>[56]</sup>:

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_G^2 \rangle q^2 = 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_G^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3.25)$$

Hierbei wird durch  $\langle R_G^2 \rangle$  das mittlere Quadrat des Gyrationradius eines Teilchens beschrieben und der Formfaktor erlaubt somit Rückschlüsse auf die Größe und Form der Streuer. Formfaktoren für verschiedene geometrische Körper, wie sphärische, ellipsoide und zylindrische Teilchen sowie für ein statistisches Polymerknäuel finden sich in der Literatur <sup>[57]</sup>, <sup>[58]</sup>. Nach der thermodynamischen Fluktuations-Theorie von Einstein stehen  $P(q)$  und die absolute Streuintensität in folgenden Zusammenhang

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M \cdot P(q)} + 2A_2c + \dots \quad (3.26)$$

und somit ergibt sich die bekannte Lichtstreugleichung für polydisperse Systeme nach Zimm <sup>[59]</sup>,

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{1}{3} \langle R_G^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2c \quad (3.27)$$

die die Grundlage für die Bestimmung molekularer Größen wie der Molmasse  $M_w$ , den Gyrationradius  $R_G$  oder den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_2$  anhand von Lichtstreuexperimenten an Polymerlösungen bildet.

### 3.2.1.2 Statischer Strukturfaktor $S(q)$

In komplexen wechselwirkenden Systemen, wie halbverdünnten Lösungen ( $c > c^*$ ), treten zusätzliche intermolekulare Interferenzen zwischen den Streuzentren verschiedener Partikel auf. Diese Wechselwirkungen werden durch den statischen Strukturfaktor  $S(q)$  beschrieben, der die Fourier Transformation der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  darstellt <sup>[60]</sup>. Der Zusammenhang zwischen dem Strukturfaktor einer Lösung und der Paarverteilungsfunktion der gelösten Teilchen ist gegeben durch:

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V_s} \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin q \cdot r}{q \cdot r} dr \quad (3.28)$$

Die Abb. 3.11 zeigt einen typischen Verlauf des statischen Strukturfaktors einer Suspension stark interagierender kolloider Partikel. Das erste Maximum dieser Funktion spiegelt die Existenz einer geordneten Struktur (Nahordnung) der Teilchen im Ortsraum wieder (Gitteranordnung), was ebenfalls anhand eines Peaks in der zugehörigen Intensität der Streustrahlung  $I(q)$  sichtbar wird.

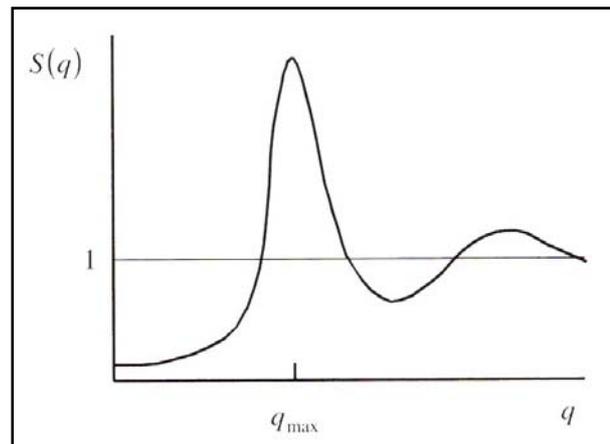


Abb. 3.11: Typischer Verlauf einer Funktion des statischen Strukturfaktors stark interagierender kolloider Teilchen <sup>[60]</sup>

Aus der Position des Peak-Maximums bei  $q_{max}$  kann näherungsweise unter Verwendung des Bragg-Gesetzes der interpartikuläre Abstand  $\bar{d}$  abgeleitet werden <sup>[61]</sup>:

$$\bar{d} = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{3.29}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Peak-Position und somit von  $q_{Max}$  lässt sich dabei als eine Funktion der Überlappungskonzentration  $c^* \sim 1/L^3$  beschreiben durch:

$$q_{max} = \frac{2\pi \cdot c^{1/3}}{f_s} , \text{ für } c \leq c^* \tag{3.30}$$

$$q_{max} = \frac{2\pi \cdot c^{1/2}}{f_r} , \text{ für } c > c^* \tag{3.31}$$

Hierbei sind  $f_s$  und  $f_r$  Gitterkonstanten. Der Beitrag des Intergrals in (3.28) wird mit zunehmendem Streuvektor  $q$  geringer und strebt nach zunehmend gedämpften Minima und

Maxima von  $S(q)$  schließlich gegen Eins, wobei dieses Verhalten typisch für eine fehlende Fernordnung ist.

### 3.2.1.3 Einfluss von Polydispersität und Kettensteifigkeit

Die gemessene Streuintensität bei Lichtstreuexperimenten an Polymerlösungen ergibt sich aufgrund der Polydispersität aus einer Überlagerung einer Vielzahl von Streubeiträgen der einzelnen Makromoleküle<sup>[53]</sup>. Somit ergibt sich

$$R(q) = \sum_i R_i(q) \quad (3.32)$$

und aus (3.23) folgt damit,

$$R(q) \sim \langle M \rangle_w \cdot \langle P(q) \rangle_z \quad (3.33)$$

wobei  $\langle M \rangle_w$  das Gewichtsmittel der Molmasse und  $\langle P(q) \rangle_z$  das z-Mittel des Teilchenformfaktors beschreibt, die definiert sind als

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum_i c_i \cdot M_i}{\sum_i c_i} \quad (3.34)$$

und

$$\langle P(q) \rangle_z = \frac{\sum_i c_i \cdot M_i \cdot P_i(q)}{\sum_i c_i \cdot M_i} \quad (3.35)$$

Trägt man  $q(M_w P(q)_z)$  in einem sogenannten Holtzer-Plot gegen den Streuvektor  $q$  auf, so ergibt sich für ein starres Stäbchen mit einem Querschnitt kleiner als  $1/q$ , nach einem kontinuierlichen Anstieg der Kurve im Bereich niedriger  $q$ -Werte eine horizontale Asymptote des Teilchenformfaktors im hohen  $q$ -Bereich<sup>[62]</sup>. Die Höhe des resultierenden Plateaus ergibt  $\pi M_L$ , wobei  $M_L = (M/L)$  die Masse pro Länge beschreibt und nicht abhängig ist von der Polydispersität der Kettenlängen<sup>[63]</sup>. Der Formfaktor für flexible Polymere<sup>[64]</sup> hingegen führt in der Holtzer-Auftragung zu einem Maximum, bevor auch hier im hohen  $q$ -Bereich ein Plateau erreicht wird, da mit steigenden  $q$ -Werten immer kleinere Kettenabschnitte betrachtet werden,

die sich zunehmen der Stäbchengestalt annähern. Dabei ist die Höhe des Maximums abhängig von der Flexibilität der Polymerketten, die durch das Kuhn-Modell mit  $L = N_k \cdot l_k$  beschrieben werden kann, wobei  $L$  die Konturlänge der Kette ist und  $N_k$  die Anzahl der Kuhnsegmente mit der Kuhn-Segmentlänge  $l_k$  verkörpert. Die Position des Maximums ist abhängig von der Polydispersität der Probe <sup>[65]</sup>. Bei einer monodispersen Verteilung ergibt sich ein Peak-Maximum bei  $qR_G = 1,4$ . Für polydisperse Systeme mit einer Schulz-Flory Verteilung verschiebt sich das Maximum auf  $qR_G = 1,73$ . Die Lage des Peak-Maximums bleibt jedoch unabhängig von der Kettensteifigkeit. In Abb. 3.12 werden diese Zusammenhänge anhand eines normalisierten Holtzer-Plots verdeutlicht.

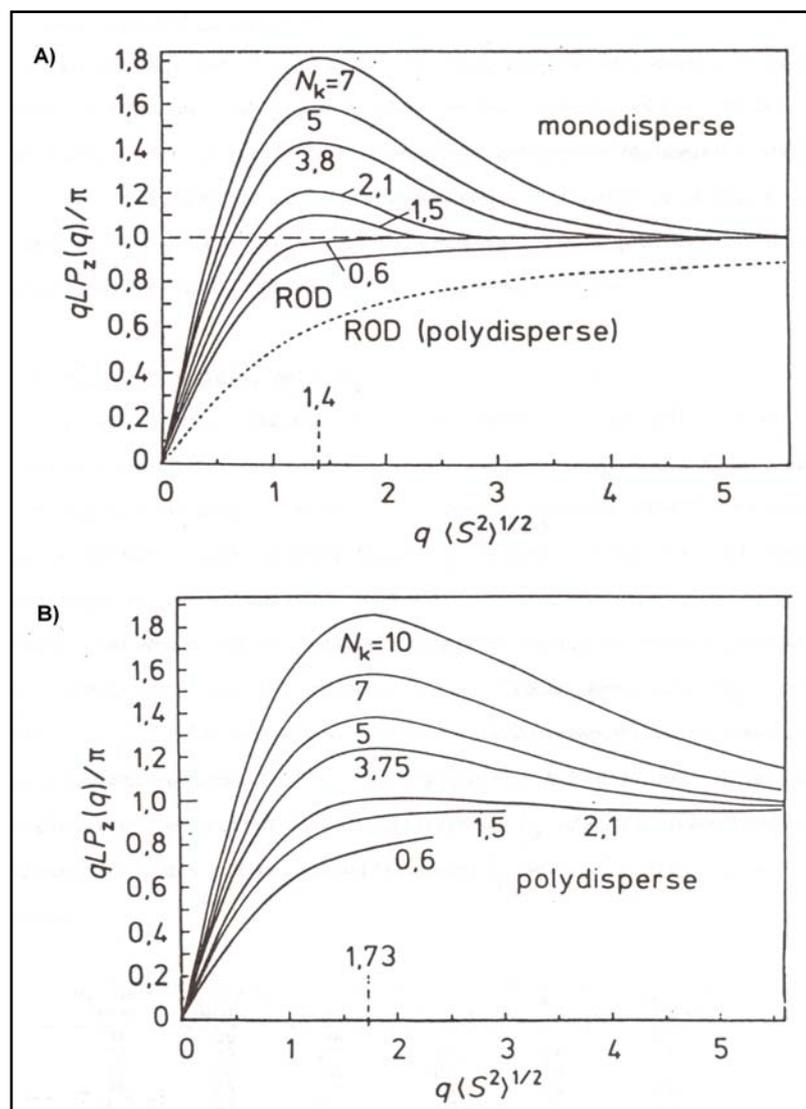


Abb. 3.12: Normalisierter Holtzer-Plot des Teilchenformfaktors für A) monodispers und B) polydispers verteilte Polymerketten mit der Anzahl an Kuhnsegmenten je Kette  $N_k = L/l_k$  <sup>[62]</sup>

### 3.2.2 Röntgenkleinwinkel- (SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Theorie der Lichtstreuung gilt für alle Streuvorgänge elektromagnetischer Strahlung. Somit können die Ausführungen aus dem Kap. 3.2.1 auch auf die Röntgenkleinwinkel- sowie die Neutronenkleinwinkelstreuung bezogen werden und es gilt Gleichung (3.23) <sup>[58]</sup>. Dabei findet der Streuvorgang bei SAXS-Untersuchungen in der Hülle einzelner Atome statt und die optische Konstante  $K_{\text{SAXS}}$  ist abhängig von der Exzess-Elektronenstredichte  $\Delta\rho_e$ . Sie wird wie folgt definiert:

$$K_{\text{SAXS}} = \frac{e^4 (\Delta\rho_e)^2}{m_e^2 v^2 N_A} \quad (3.36)$$

mit  $e$  der Elementarladung,  $m_e$  der molare Masse der Elektronen und  $v$  der Lichtgeschwindigkeit. Die Streuung bei SANS-Experimenten wird durch die starken Wechselwirkungen der Neutronen mit den Atomkernen der untersuchten Teilchen erzeugt und es ergibt sich die optische Konstante  $K_{\text{SANS}}$  aus

$$K_{\text{SANS}} = \frac{N_A}{\tilde{k}} \quad (3.37)$$

mit

$$\tilde{k} = (b_2 - b_1(v_2/v_1))^{-2} \quad (3.38)$$

wobei  $b_1$  ist die Streulänge des Lösungsmittels und  $b_2$  die der Lösung bezeichnet und die Parameter  $v_1$  und  $v_2$  die zugehörigen partiellen molaren Volumina darstellen <sup>[66], [67]</sup>.

Aufgrund der verwendeten unterschiedlichen Primärstrahlungsquellen ergeben sich jedoch voneinander abweichende Wellenlängen, die eine Zugänglichkeit größerer Streuvektoren  $q$  im Vergleich zur Lichtstreuung ermöglichen und so Informationen über innere Strukturen der untersuchten Systeme liefern.

### 3.2.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Intensität der Streustrahlung  $I(q)$  einer Polymerlösung zur Zeit  $t$  bei einem Streuvektor  $q$  ist abhängig von der räumlichen Verteilung der Streuzentren im Streuvolumen. Die Brownschen

Bewegungen der Teilchen resultieren in einem fluktuierenden Interferenzmuster des gestreuten Lichtes, was zu einer Frequenzverschiebung bezüglich der Frequenz der Primärstrahlung führt und in der Intensitätsautokorrelationsfunktion  $G(q, t)$  erfasst werden kann,

$$G(q, t) = \frac{\langle I(q, 0)I(q, t) \rangle}{\langle I(q) \rangle^2} \quad (3.39)$$

die in Beziehung zur normalisierten Autokorrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes  $g(q, t)$  steht,

$$g(q, t) = \frac{\langle E^*(q, 0)E(q, t) \rangle}{\langle |E(q, 0)|^2 \rangle} \quad (3.40)$$

wobei  $E(q, 0)$  und  $E^*(q, 0)$  jeweils den Real- bzw. den Imaginärteil des elektrischen Feldes repräsentieren. Ein Zusammenhang zwischen  $g(q, t)$  und der gemessenen Autokorrelationsfunktion der Streuintensität  $G(q, t)$  ergibt sich aus der Siegert-Beziehung<sup>[68]</sup>:

$$G(q, t) = B \cdot \left( 1 + f^* \cdot |\alpha g(q, t)|^2 \right) = B \cdot \left( 1 + f^* \cdot |C(q, t)|^2 \right) \quad (3.41)$$

$C(q, t)$  bezeichnet hierbei die experimentell zugängliche Relaxationsfunktion,  $\alpha$  kennzeichnet den Anteil des Streulichtes, der von Fluktuationen mit Relaxationszeiten  $\tau > 0,1 \mu\text{s}$  (Geräte cut-off) verursacht wird und  $f^*$  ist eine Apparatekonstante<sup>[69]</sup>. Dabei ergibt sich die Feldautokorrelationsfunktion aus der Bewegung eines Teilchens im System in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen. Bei direkt aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten besitzt ein Teilchen annähernd dieselbe Richtung und Geschwindigkeit wie im vorangegangenen Zeitintervall. Mit zunehmenden Abständen der Zeitintervalle wird diese Korrelation jedoch kleiner und die aufgezeichnete Funktion nimmt mit der charakteristischen Relaxationsrate  $\Gamma$  ab, bis sie schließlich die Basislinie  $B$  erreicht. Für monodisperse kleine Teilchen ( $qR_G \ll 1$ ) lässt sich  $C(q, t)$  durch eine einfache Exponentialfunktion beschreiben<sup>[65]</sup>,

$$C(q, t) = B \cdot \exp(-q^2 Dt) \quad (3.42)$$

aus der der Diffusionskoeffizient für die Translation resultiert. Bei Teilchen mit  $qR_G > 1$  kommt es neben Translationsbewegungen des gesamten Partikels auch zu internen Bewegungen, die

sich durch mehrere Abklingraten beschreiben lassen. Für polydisperse Systeme sowie für flexible Polymere, die innere Segmentbewegungen aufweisen, ergibt sich  $C(q, t)$  somit aus der Summe verschiedener Relaxationsprozesse,

$$C(q, t) = \sum_i W(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i t) \quad (3.43)$$

mit der Relaxations- oder Abklingrate  $\Gamma_i = D_i q^2$  und der entsprechenden Verteilung  $W(\Gamma_i)$ , die die jeweiligen Anteile der Relaxationsprozesse  $i$  an der Gesamtintensität darstellt.

$$W(\Gamma_i) = \frac{c_i M_i P_i(q)}{\sum_i c_i M_i P_i(q)} \quad (3.44)$$

Die Relaxationsratenverteilung  $W(\Gamma_i)$  und  $C(q, t)$  sind durch ein Laplace-Integral miteinander verknüpft <sup>[65]</sup>:

$$C(q, t) = \int_0^{\infty} W(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (3.45)$$

Durch einen in den einzelnen Datenpunkten des idealen Signals enthaltenen zufälligen Beitrag, der als Rausch-Anteil bezeichnet wird, führt eine direkte inverse Laplace-Transformation von (3.45) zu einer unendlichen Anzahl unkorrelierter Lösungen („ill posed problem“). Durch die Verwendung des Programms CONTIN von Provencher <sup>[70], [71], [72], [73]</sup> für die inverse Laplace-Transformation von  $C(q, t)$  werden für die Invertierung zwei Beschränkungen berücksichtigt, die es ermöglichen die physikalisch sinnvolle Lösung herauszufiltern. So werden einerseits physikalische Randbedingungen eingehalten (z. B. Ausschluss aller  $\Gamma \leq 0$ ) und andererseits der Regularisierungsparameter  $\alpha$  eingeführt, der zu einer bevorzugten Auswahl einer Lösung mit wenigen Peaks gegenüber einer Lösung mit vielen Peaks führt. Dadurch wird die einfachste, mit den Messdaten noch konforme Lösung zugänglich. Diese Regularisierung kann zwar dazu führen, dass Feinheiten der Lösung verloren gehen, aber das Auftreten von Artefakten wird dafür unterbunden. Mithilfe der Programmsoftware CONTIN wird  $C(q, t)$  durch eine kontinuierliche Verteilung der Abklingraten  $H_\tau(\ln \tau)$  beschrieben:

$$C(q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} H_\tau(\ln \tau) \exp[-t/\tau] d(\ln \tau) \quad (3.46)$$

Die Position des Peaks von  $H_\tau(\ln\tau)$  entspricht dabei der charakteristischen Relaxationszeit  $\tau$  und es ergibt sich der Streuintensitätsanteil  $I_i(q) = a_i(q) \cdot I(q)$  mit  $a_i = (\int H_\tau(\ln\tau) d(\ln\tau) / f^*)$  des  $i$ ten Prozesses an der Gesamtstreuintensität  $I(q)$ .

Neben der hier beschriebenen Datenanalyse mittels CONTIN stehen eine Vielzahl weiterer Methoden für eine mathematische Beschreibung der Relaxationfunktionen zur Verfügung<sup>[73]</sup>, die hier nicht näher erläutert werden sollen. Im Rahmen dieser Arbeit fanden jedoch auch die Kohlrausch-Williams-Watts-Anpassung (KWW) sowie die Kumulanten-Methode Verwendung. Mit der KWW-Methode kann die Relaxationszeitenverteilung der gemessenen Feldautokorrelationsfunktionen durch eine gestreckte Exponentialfunktion („stretched exponential“) ersetzt werden,

$$C(q,t) = \exp[-(t/\tau^*(q))^\beta] \quad (3.47)$$

mit dem Formparameter  $\beta$ , der ein Maß der Verteilungsbreite ist und für den  $0 < \beta \leq 1$  gilt<sup>[74], [75], [76], [77]</sup>. Für monodisperse Systeme, deren Relaxationsfunktionen nur einen exponentiellen Abfall besitzen, wird  $\beta = 1$  und nimmt mit zunehmender Breite der Verteilung (Polydispersität) ab. Bei einer Datenanalyse durch Kumulantenfit kann für unimodale Systeme mit nicht allzu großer Polydispersität nach Taylor-Reihen-Entwicklung<sup>[73], [78]</sup> aus dem ersten Kumulanten, der der Anfangssteigung der normierten Feldautokorrelationsfunktion entspricht, das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

$$\Gamma_{t \rightarrow 0} = - \frac{d(\ln(G(q,t)))}{dt} \quad (3.48)$$

mit

$$\Gamma_1 = D_z \cdot q^2 \quad (3.49)$$

Für die anhand dieser Methoden ermittelten apparenten Diffusionskoeffizienten  $D_{app}$  ergibt sich, außer für kugel-symmetrisch, starre Teilchen, grundsätzlich eine  $q$ -Abhängigkeit, die beschrieben werden kann mit,

$$D_{app}(q) = \frac{\Gamma}{q^2} = D_z \left( 1 + C \cdot q^2 R_G^2 + \dots \right) \quad (3.50)$$

wobei der struktursensitive Parameter  $C$ , also die Steigung von  $1/q^2$  gegen  $q^2$ , von der Struktur der Teilchen abhängt und von den langsamsten internen Bewegungen bestimmt wird. Der dimensionslose Parameter  $C$  kann somit als Indiz für die Teilchengestalt fungieren und wurde für verschiedene mono- und polydisperse Systeme berechnet <sup>[79], [80], [81], [82], [83]</sup>. Der Translationsdiffusionskoeffizient ergibt sich somit nach (3.50) aus der Extrapolation  $q \rightarrow 0$ . Die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_z$  kann beschrieben werden als,

$$D_z = D_0(1 + k_D c + \dots) \quad (3.51)$$

wobei  $k_D$  den zweiten dynamischen Virialkoeffizienten darstellt und  $D_0$  das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ) benennt.

Aus dem Diffusionskoeffizienten kann nach der Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius  $R_h$  berechnet werden,

$$\langle 1/R_h \rangle_z^{-1} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta_0 \cdot D_z} \quad (3.52)$$

der als inverses z-Mittel bestimmt wird und somit nicht so empfindlich gegenüber der Polydispersität ist wie der Gyrationradius  $R_G$ . Der hydrodynamische Radius beschreibt den vom Lösungsmittel (mit der Viskosität  $\eta_0$ ) durchspülbaren Teil des Teilchenvolumens, der einer äquivalenten Kugel mit gleichen  $D$  entspricht. Das Verhältnis aus  $R_G$  und  $R_h$  lässt sich als Strukturparameter  $\rho$  beschreiben <sup>[57], [83]</sup>:

$$\rho = \frac{R_G}{R_h} \quad (3.53)$$

Der dimensionslose  $\rho$ -Parameter kann dabei als Maß der Kompaktheit einer Teilchengestalt betrachtet werden, da  $R_h$  von der lokalen Segmentdichte bestimmt wird. Bei gleichen Gyrationradien ist deshalb der  $\rho$ -Parameter eines verzweigten Polymers aufgrund des größeren  $R_h$  kleiner als der eines linearen Moleküls. Allerdings wird  $\rho$  auch von der Polydispersität im System beeinflusst. Die Werte für  $\rho$  wurde für verschiedene monodisperse und polydisperse Strukturen berechnet und finden sich in der Literatur <sup>[84], [85], [86], [87], [88]</sup>.

### 3.2.3.1 Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung (DDLs)

Ist die Primärstrahlung bei einem Lichtstreuexperiment vertikal polarisiert, so ist das Streulicht isotroper Streuer ebenfalls vertikal polarisiert. Weisen die Partikel jedoch eine Anisotropie auf, so sind die in ihnen induzierten Dipolmomente nicht mehr parallel zur Polarisationsrichtung des Erregerfeldes ausgerichtet. Dadurch ergibt sich bei anisotropen Teilchen ein Anteil horizontal polarisierten Streulichtes, der als VH-Streuung bezeichnet wird und abhängig ist von der Orientierung der einzelnen Streuer in der Lösung<sup>[89], [90], [95]</sup>. Dieser VH-Anteil des Streulichtes kann durch depolarisierte dynamische Lichtstreuexperimente erfasst werden und liefert Information über die Zeitskala der molekularen Reorientierung. Bei derartigen Untersuchungen tritt sowohl das Primärlicht als auch das Streulicht durch Polarisatoren. Der erste Polarisator garantiert dabei die vertikale Polarisation des Primärstrahls (V), der auf die Probe trifft. Ein weiterer Polarisator, der zwischen Probe und Detektor geschaltet ist und als Analysator bezeichnet wird, wird von der vertikalen Position in eine horizontale Stellung (H) zur Streuebene gebracht. Für zylindrische Geometrien der Streuer gilt für das resultierende elektrische Feld unter der Voraussetzung statistischer Unabhängigkeit der Rotations- und Translationsbewegungen:

$$\langle E^*(q,0)E(q,t) \rangle_{VH} \approx \langle \alpha_{if}(q,0)\alpha_{if}(q,t) \rangle \exp[-Dq^2t] \quad (3.54)$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist dabei hinsichtlich der Projektion in einfallende Richtung  $i$  und ausfallende Richtung  $f$  des elektrischen Feldes unterteilt. Die ermittelten Feldautokorrelationsfunktionen können äquivalent zu (3.42) durch den Ausdruck

$$C_{VH}(q,t) = N \langle \gamma \rangle^2 \cdot \exp[-(q^2D + 6D_R)t] = \exp[-\Gamma_{VH}t] \quad (3.55)$$

beschrieben werden<sup>[90], [91]</sup>, wobei  $N$  die Anzahl der Streuer im Streuvolumen angibt und  $\langle \gamma \rangle^2 = (\alpha_{||} - \alpha_{\perp})^2$  die mittlere effektive optische Anisotropie für stäbchenförmige streuende Objekte als Differenz der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Symmetrieachse der Teilchen beschreibt. Ferner stellt  $D$  den Translationsdiffusionskoeffizienten und  $D_R$  den Rotationsdiffusionskoeffizienten dar, die sich aus der Abklingrate  $\Gamma_{VH}$  ergeben<sup>[92]</sup>.

$$\Gamma_{VH} = q^2D + 6D_R \quad (3.56)$$

Für starre Stäbchen mit der Länge  $L$  und dem Durchmesser  $d$  können  $D$  und  $D_R$  näherungsweise nach Kirkwood und Riseman<sup>[93]</sup> beschrieben werden mit:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 L} \ln\left(\frac{L}{d}\right) \quad (3.57)$$

$$D_R = \frac{3k_B T}{\pi\eta_0 L^3} \ln\left(\frac{L}{d}\right) \quad (3.58)$$

### 3.2.3.2 Dynamik von Polyelektrolyten

Wie bereits im Kapitel 3.1 beschrieben, werden unter anderen auch die dynamischen Eigenschaften von Polyelektrolyten durch das Wirken verschiedener Wechselwirkungen bestimmt. Maier et al.<sup>[94]</sup> zeigten anhand sehr verdünnter salzfreier Polyelektrolytlösungen, dass hier die Coulomb-Wechselwirkungen vernachlässigbar gering sind. Bei steigender Konzentration können diese Wechselwirkungen jedoch nicht mehr vernachlässigt werden. Es resultieren räumliche Korrelationen der Massezentren hinsichtlich Position, Orientierung und Konformation der Polyionen. Unter den Einfluss von langreichweitigen Interaktionen sind die Bewegungen von Poly- und Koionen sowie Gegenionen im System gekoppelt, was anhand der Moden-Kopplungs-Theorie<sup>[95]</sup> durch Lin, Lee und Schurr<sup>[96]</sup> sowie später durch Tivant et. al.<sup>[97]</sup> beschrieben wurde. Als Ergebnis dieser Betrachtungen ergeben sich für Polyelektrolytlösungen drei dynamische Prozesse, die zur Relaxation des Systems beitragen: a) der Debye Prozess, b) die Diffusion der Polyionen ( $D_{app}$ ) und c) die Gegenionendiffusion. Experimentelle Befunde<sup>[98], [99]</sup> verweisen auf zwei Diffusionsprozesse, die im Allgemeinen als „fast mode“ ( $D_f$ ) und „slow mode“ ( $D_s$ ) bezeichnet werden. Der schnelle Prozess wird dabei als gekoppelte Diffusion der Polyionen mit den Gegenionen interpretiert. In einer Lösung mit einem konstanten Fremdsalzgehalt  $c_s$  wird bei steigender Polyelektrolytkonzentration  $c$  bis zu einer bestimmten Konzentration ein Anstieg von  $D_f$  beobachtet. Oberhalb dieser Konzentration zeigt sich  $D_f$  schließlich unabhängig von  $c$  und  $M_W$ . Der langsame Diffusionsprozess tritt erst bei höheren Polyelektrolytkonzentrationen in Erscheinung und spiegelt die Existenz von Vielketten-Domänen wieder und ist somit molekulargewichtsabhängig. Dabei wird die Konzentration ab der  $D_s$  beobachtet werden kann durch den Fremdsalzgehalt in der Lösung bestimmt und lässt sich durch das Verhältnis  $\lambda \equiv c/c_s = 1$  definieren. Dieses dynamische Verhalten wird in Abb. 3.13 veranschaulicht.

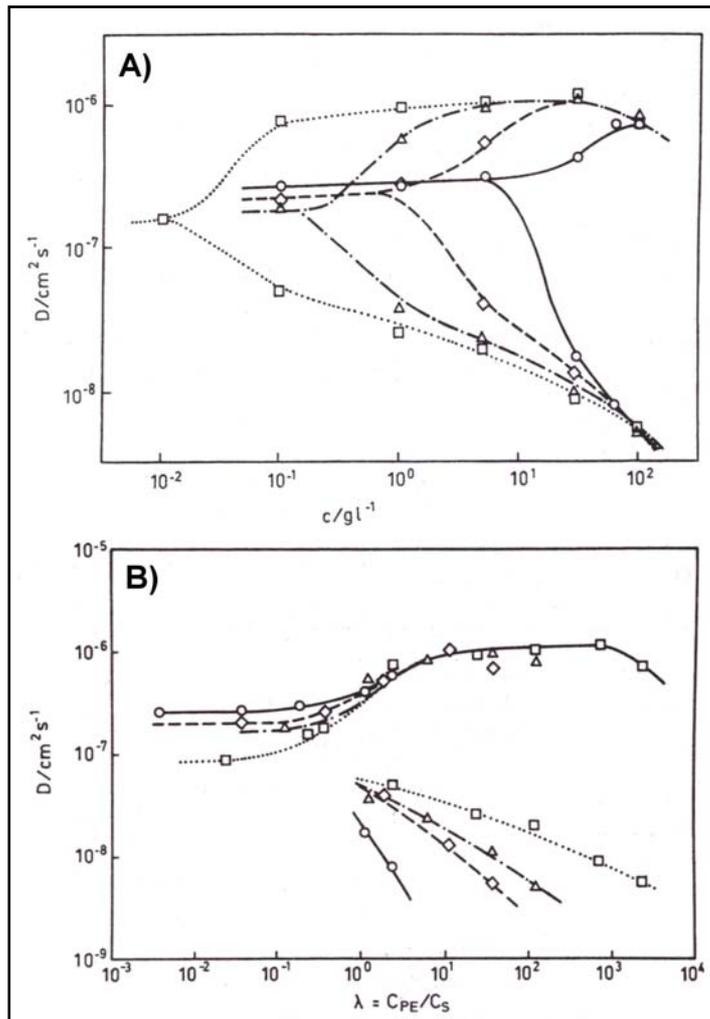


Abb. 3.13: A) Verhalten der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit zur Polyelektrolytkonzentration bei Variation des Fremdsalzgehaltes: ( $\square$ ) salzfreie Lösung, ( $\Delta$ )  $10^{-3} \text{ mol/l}$ , ( $\diamond$ )  $10^{-2} \text{ mol/l}$ , ( $\circ$ )  $10^{-1} \text{ mol/l}$   
 B) Darstellung der gleichen Diffusion, aufgetragen gegen  $\lambda = c/c_s$  [98]

Für die Beschreibung der dynamischen Eigenschaften hochgeladener Polyelektrolyte in Lösung in Konzentrationsabhängigkeit unter Berücksichtigung einer Kopplung elektrostatischer, ausgeschlossener Volumen- sowie hydrodynamischer Wechselwirkungen entwickelte Muthukumar [100] ein Konzept, dass vom Zimm- [101], [102] und Rouse-Modell [103], [104] neutraler, flexibler Polymer ausgeht. Demnach kann der Übergang vom verdünnten ( $c < c^*$ ) zum halbverdünnten Konzentrationsbereich ( $c > c^*$ ) durch eine Abschirmung der hydrodynamischen Interaktionen und somit vom Zimm-Verhalten (mit hydrodynamischen Wechselwirkungen) zur Rouse-Dynamik (ohne hydrodynamischen Wechselwirkungen) beschrieben werden. In Muthukumar's Modell kommt es dadurch in Abhängigkeit zur Konzentration zu einer Auftrennung der Dynamik in vier diffusive Prozesse:

- a) Selbstdiffusion der Polyionen ( $D$ )
- b) Kooperative Diffusion ( $D_c$ )
- c) gekoppelte Diffusion der Polyionen und der Gegenionen und ggf. der Koionen ( $D_f$ )
- d) Diffusion temporärer Aggregate ( $D_s$ )

Dabei erfolgt eine Beschreibung der konzentrations- und fremdsalzgehalt-abhängigen Erscheinung von Vielketten-Domänen als temporäre Aggregation in Anlehnung an die bereits erläuterten experimentellen Befunde von Sedlák und Amis<sup>[99]</sup> sowie Förster, Schmidt und Antonietti<sup>[98]</sup> und ist nicht als Konsequenz des Übergangs vom Zimm- zum Rouse-Modell anzusehen.

### 3.3 Polymercharakterisierung durch abbildende Methoden

Da im Rahmen dieser Arbeit mikroskopische Untersuchungen nur ergänzend zur Strukturcharakterisierung durch Streumethoden herangezogen wurden, soll an dieser Stelle nur eine kurze Vorstellung der angewandten Methodik sowie der zugrundeliegenden Prinzipien erfolgen. Ausführliche Beschreibungen der Methoden finden sich in der Literatur<sup>[105], [106], [107]</sup>.

#### 3.3.1 Polarisationsmikroskopie

An optisch einachsigen Teilchen als einfachste Näherung für anisotrope Streuer wird ein Lichtstrahl in einen ordentlichen Teilstrahl, dessen elektrisches Feld senkrecht zur optischen Achse verläuft, sowie einen außerordentlichen Teilstrahl, dessen elektrisches Feld sich aus einem parallel und einem senkrecht zur optischen Achse verlaufenden Anteil zusammensetzt, aufgetrennt. Dieser Effekt wird als Doppelbrechung bezeichnet. Weist eine Polymerlösung Doppelbrechung auf, so sind die Polymerketten mit einer lokalen molekularen Orientierung angeordnet. Wie bereits in Kap. 3.2.3.1 beschrieben, können solche anisotropen Systeme durch den Einsatz von „gekreuzten Polarisatoren“ (VH) untersucht werden. Bei der Polarisationsmikroskopie<sup>[108], [109]</sup> handelt es sich um Lichtmikroskopie<sup>[110], [111]</sup>, wobei sich unterhalb des Objektisches ein Polarisator, der auch als Primärfilter bezeichnet wird, befindet und somit das verwendete Licht polarisiert. Dieses polarisierte Licht wird beim Auftreffen auf einen zweiten Polarisator, der senkrecht zum Primärfilter orientiert ist und wiederum Analysator oder Sekundärfilter genannt wird, ausgelöscht. Befindet sich zwischen diesen gekreuzten Polarisatoren ein doppelbrechendes Medium, so kommt es zu einer Drehung der

Polarisationsrichtung des Lichtstrahls und dieser Anteil des Lichts wird durch den Analysator nicht mehr ausgelöscht.

#### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Lichtmikroskopie wird ein zu untersuchendes Objekt durch eine Kombination von mindestens zwei Linsensystemen, dem Objektiv und dem Okular, optisch vergrößert in der Bildebene (Auge) dargestellt. Häufig reichen lichtmikroskopische Methoden nicht aus, um Strukturen ausreichend aufzuklären. Die Ursache liegt im begrenzten Auflösungsvermögen lichtoptischer Durchstrahlmikroskope, das aufgrund der Wellenlänge des Lichtes auf ca.  $0,5 \mu\text{m}$  begrenzt ist. Daher wird beim Transmissionselektronenmikroskop (TEM)<sup>[112], [113], [114]</sup> der Lichtstrahl durch einen Elektronenstrahl ersetzt. Das Prinzip des TEM ist dabei gleich dem des Lichtmikroskops. Beim TEM werden von einer Kathode unter Hochspannung Elektronen emittiert, die zu einer Anode hin beschleunigt werden. Dieser Elektronenstrahl besitzt eine sehr viel geringere Wellenlänge und führt somit zu einem höheren Auflösungsvermögen von  $> 0,1 \text{ nm}$ . Damit der Strahl nicht gestreut oder von Gasteilchen absorbiert wird, muss im TEM ein Hochvakuum herrschen. In einem ersten System aus Blenden und Linsen wird der Strahl parallelisiert und fokussiert. Anschließend durchdringt er die im Strahlengang befindliche Probe. Durch leistungsstarke Elektromagnete und Blenden kann der Strahlengang beeinflusst werden. Die Elektromagnete wirken dabei wie optische Linsen in einem Lichtmikroskop und werden deshalb als elektromagnetische Linsen bezeichnet. Der Elektronenstrahl wirft schließlich eine 2D Projektion des zu untersuchenden Objektes auf ein bildgebendes System. Da das von den Elektronen projizierte Bild nicht direkt wahrgenommen werden kann, kommen als Analysatoren z.B. Phosphorschirme, Photoplatten oder CCD-Kameras zum Einsatz. Das Bild entsteht indem, je nach atomarer Dichte, in einzelnen Regionen des Objekts Elektronen des Strahls durch Atome des Objekts unterschiedlich stark abgelenkt werden. Die Bilderzeugung unterliegt dabei zwei kontrastgebenden Effekten: Der Elektronenbeugung an Netzebenen der molekularen Struktur des Objektes und der Elektronenstreuung an den Atomen (elastische Streuung am Atomkern, inelastische Streuung an der Atomhülle), die von den in der Probe enthaltenen Elementen abhängig ist. Aufgrund der relativ großen Streuwinkel elastisch gestreuter Elektronen ist es mithilfe von der Kontrastblende möglich, diese auszublenden. Selektiert man auf diese Weise alle stark gestreuten Strahlen, so erscheinen die Bereiche des Präparats heller, in denen mehr Elektronen gestreut werden und man erhält eine sogenannte Dunkelfeldabbildung. Selektiert man hingegen ungestreute bzw. unter sehr kleinen Streuwinkel gestreute Elektronen, so werden zur Bilderzeugung nur die stark gestreuten Elektronenstrahlen benutzt, die eine wesentlich höhere Streuintensität besitzen und man erhält eine

Hellfeldabbildung. Der Kontrast, der zwischen intensiver streuenden und schwach streuenden Bereichen der Probe entsteht, wird als Streukontrast bezeichnet. Der für amorphe Proben wichtigste Anteil am Streukontrast ist der Massendickekontrast, der als Produkt der Dicke in Durchstrahlrichtung und der Dichte einer Probe definiert ist. In Bereichen mit hoher Massendicke ist die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen gestreut werden, höher und somit ergibt sich hier ein stärkerer Kontrast.

### 3.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Rasterkraftmikroskopie (Atomic force microscopy, AFM) ist ein Verfahren, mit dem zerstörungsfrei die Topographie oder Struktur einer Probe mit einer Auflösung bis zu 0,1 nm abgebildet und vermessen werden kann <sup>[115], [116], [117], [118]</sup>.

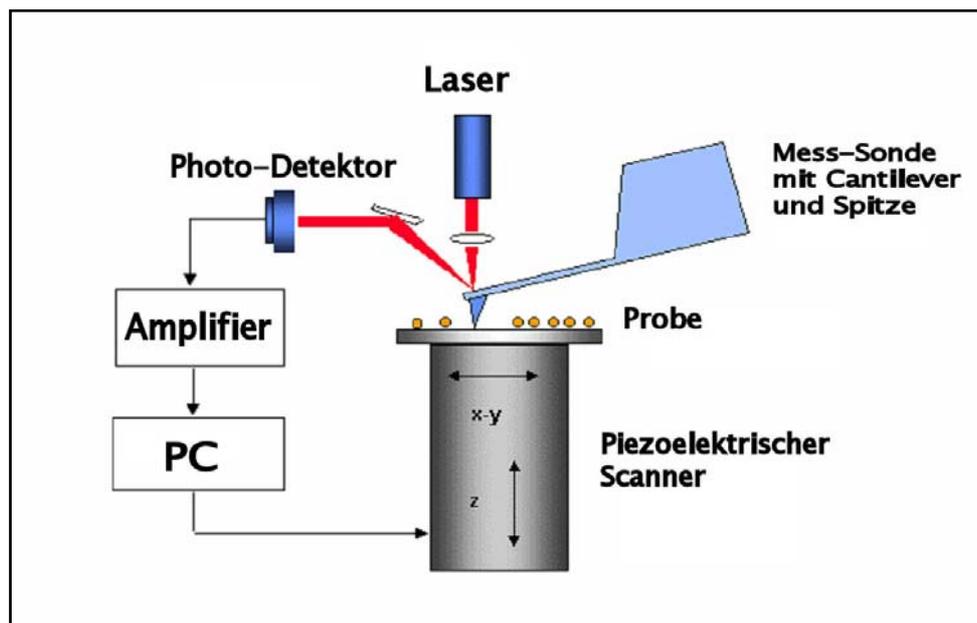


Abb. 3.14: Prinzip eines Rasterkraftmikroskops

Bei der AFM wird die Probenoberfläche mit einer sehr feinen Spitze (Tip), die an einem elastisch biegsamen Hebelarm (Cantilever) befestigt ist, mittels piezoelektrischer Verstellung mechanisch abgetastet (abgerastert). Das System Hebel-Spitze wird als Messsonde genutzt und so nahe an die Probenoberfläche gebracht, dass die atomaren Wechselwirkungen zwischen den äußeren Atomen von Spitze und Probe zum Tragen kommen. Dabei wird der Cantilever durch die Struktur der Oberfläche gebogen. Diese Verbiegungen des Hebelarms werden hochaufgelöst gemessen, indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet und der

reflektierte Strahl mittels einer Photodiode detektiert wird. Die Positionierung des Lasers sowie der Spitze wird oftmals durch ein lichtoptisches Mikroskop unterstützt. Die Bildgebung erfolgt durch eine rechnergestützte Umrechnung der detektierten Bewegungen zu einer 3-dimensionalen Abbildung der Oberflächengeometrie. Die Abb. 3.14 verdeutlicht schematisch diesen Aufbau.

Das AFM kann durch drei unterschiedliche Betriebsmodi betrieben werden, die als Kontakt-Modus („contact mode“), Nicht-Kontakt-Modus („non-contact mode“) und Intermittierender Modus („tapping mode“) bezeichnet werden<sup>[116]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Tapping-Mode AFM gearbeitet. Bei Tapping-Mode AFM wird der Cantilever mit einem piezoelektrischen Treiber zu Resonanz-Oszillation angeregt. Die Spitze trifft an jedem Minimum dieser Schwingung auf die Oberfläche der Probe. Die Amplitudenänderung wird aufgezeichnet und repräsentiert die Oberflächentopographie der Probe. Die Verwendung des Intermittierenden Betriebsmodus verbindet so die Vorteile von Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modus. Ein weiterer Vorteil dieser Technik besteht darin, dass durch die Aufzeichnung der zeitlichen Phasenverzögerung zwischen den oszillierenden Treibersignal und dem detektierten oszillierenden Antwortsignal neben dem Höhenbild auch Phasenbilder aufgenommen werden können. Bereits bei geringsten Änderungen der Materialeigenschaften einer Probe, beispielsweise in der Viskosität und/oder Adhäsion, ergibt sich eine zeitliche Phasenverzögerung, die schließlich durch diese Methode sichtbar werden.

## Kapitel 4

### Experimenteller Teil

#### 4.1 Verwendete Materialien und Probenübersicht

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden von L. Trivison sowie durch S. Brand vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P, Mainz, Deutschland) nach Synthesvorschrift von Belack<sup>[12]</sup> durch Suzuki-Kopplung hergestellte Poly(paraphenylen)sulfonate in Form der freien Säure (PPPS-H) mit unterschiedlichen Molekulargewichten zur Verfügung gestellt. In Tab. 4.1 werden die verwendeten Proben hinsichtlich der aus den entsprechenden Vorstufenpolymeren berechneten Molekulargewichte  $M_w$  der Polymere, der Polydispersität  $PD$  sowie der durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmten Restsalzgehalte an Natrium, Calcium und Kalium in den Proben, die sich synthesebedingt ergeben und auch nach Aufreinigung der Polymere durch Ultrafiltration und Dialyse nicht abgetrennt werden konnten, geordnet. Die AAS-Untersuchungen wurden von Dr. B. Mattiasch am Organisch Chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität (Mainz, Deutschland) durchgeführt und beinhalten einen Fehler von jeweils  $\pm 0,002$  Gew%.

Tab. 4.1: Probenübersicht

Probenbezeichnung	$M_w /$ ( $10^3$ g/mol)	$PD$	$Na /$ Gew%	$Ca /$ Gew%	$K /$ Gew%
PPPS-H18	18	1,9	0,60	0,12	0,20
PPPS-H21	21	2,1	0,19	0,11	0,14
PPPS-H30	30	2,0	0,37	0,15	0,04
PPPS-H42	42	2,0	0,19	0,13	0,02
PPPS-H58	58	1,6	1,07	0,09	0,02

#### 4.2 Lösungsherstellung

Zur Darstellung wässriger Lösungen der ausgewählten Proben wurden diese im Vakuumtrockenschrank 2h nachgetrocknet und anschließend daraus Stammlösungen nach den in Tab. 4.2 gezeigten Lösebedingungen hergestellt. Diese Lösebedingungen wurden entwickelt, um reproduzierbare Lösungszustände von PPPS-H in Wasser zu erreichen. Zur

Lösungsherstellung wurde vollentionisiertes Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von  $\sigma \leq 18,2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ , aufbereitet in einer Reinstwasseranlage der Firma Millipore mit einer Umkehrosmose Elix 3 und einem Milli-Q Modul, eingesetzt.

Tab. 4.2: Präparationsbedingungen

Probenbezeichnung	Konzentration / (g/L)	Lösebedingungen
PPPS-H21 PPPS-H30 PPPS-H42 PPPS-H58	0,34	18h Raumtemperatur mit Magnetrührer 700 U/min, 4h Heizplatte 50°C mit Magnetrührer 700 U/min

Durch Verdünnung der Stammlösungen mit Reinstwasser wurden wässrige Lösungen der Konzentrationen  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  (verdünnte Lösungen) und  $c = 0,1 \text{ g/L}$  (halbverdünnte Lösungen) hergestellt.

Im Falle der Fremdsalz-Zugabe zu den Proben wurden die Verdünnungen mit entsprechenden wässrigen Salz-Lösungen (z.B. NaCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) mit einer Salzkonzentration von  $4,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  im dreifachen Überschuss in Bezug auf die Anzahl an SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen (stöchiometrisches Verhältnis 4:1) erzeugt. In Tab. 4.3 wurden die eingesetzten Fremdsalze zusammengefasst.

Tab. 4.3: Verwendete Fremdsalze

Bezeichnung	Gegenion	Summenformel
Natriumchlorid Tetramethylammoniumchlorid	<u>monovalent:</u> Na TMA	NaCl (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl
Calciumchlorid Bariumchlorid Tetramethyldiamin- Dihydrochlorid	<u>divalent:</u> Ca Ba TBdiA	CaCl <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> · 2HCl
Spermidin (3-wertig) Spermin (4-wertig)	<u>multivalent:</u> Spermidin Spermin	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>(*)</sup> H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>(*)</sup>

(\*) wird von der freien Säure in Lösung protoniert

### 4.3 Herstellung von PPPS-Salzen durch Gegenionenaustausch

Aus früheren Arbeiten <sup>[10], [11], [12]</sup> ist bekannt, dass aus den Salzen einwertiger Gegenionen, wie z.B. PPPS-Na und PPPS-TMA, wässrige Lösungen erzeugt werden können und durch Einführung zweiwertiger Gegenionen Änderungen in der Löslichkeit auftreten können. Weiterhin ist aus der Arbeit von Belack <sup>[12]</sup> bekannt, dass zum Austausch der Gegenionen die Methode der Titration verwendet werden kann.

Diese Methode wurde zur Herstellung der verwendeten PPPS-Salze angewandt. Hierzu wurde eine wässrige Lösung der freien Säure PPPS-H mit den entsprechenden wässrigen Lösungen der Hydroxide von Tetramethylammonium, Calcium und Barium sowie Spermidin titriert. Zur Überwachung der Titration wurde ein pH-Meter Fisherbrand Hydrus 300 der Firma Fisher mit einer Elektrode InLab 422 der Firma Mettler Toledo eingesetzt. Für die Titration wurde die wässrige Lösung der PPPS-H vorgelegt und die Hydroxydlösung vorsichtig zutitriert, bis sich ein stabiler pH-Wert von 7 eingestellt hatte. Die Lösungen wurden danach für 2 Wochen bei täglichem Wasseraustausch gegen vollentionisiertes Reinstwasser dialysiert, um Restsalzgehalte abzutrennen. Für die Dialyse wurden Schlauchmembranen der Firma Roth mit einer Rückhalterate von 1000 – 2000 g/mol verwendet. Anschließend wurden die Proben in der Gefriertrocknung sowie im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Für die anschließenden Untersuchungen wurden die in Kapitel 4.2 beschriebenen Präparationsbedingungen zur Lösungsherstellung angewandt. Das Bariumsalz hingegen wurde nach der Dialyse direkt als Lösung durch entsprechende Verdünnungen in den Untersuchungen eingesetzt.

## 4.4 Angewandte Methodik

### 4.4.1 Lichtstreuung

Die Lichtstremessungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. G. Fytas am Institute for Electronic Structure and Laser (IESL, Heraklion, Kreta, Griechenland) der Foundation for Research and Technology (F.O.R.T.H.) und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P, Mainz, Deutschland) durchgeführt.

### 4.4.1.1 Apparativer Aufbau

Die statischen und dynamischen Lichtstreuexperimente wurden im Winkelbereich von  $12^\circ - 150^\circ$  ( $q = 2,93 \cdot 10^{-3} - 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ) an einer Lichtstreuanlage der Firma ALV, ausgestattet mit einem elektronisch ansteuerbaren Goniometer sowie einem digitalen ALV-5000 Korrelator mit 320 Kanälen bei einer Auflösung von  $10^{-7} \text{ s} \leq t \leq 10^3 \text{ s}$ , durchgeführt. Als Lichtquellen wurden ein luftgekühlter Nd:YAG Laser (Coherent, Typ Adlas DPY 325) mit einer Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$  und einer max. Leistung von 100 mW sowie ein Krypton Ionenlaser (Spectra Physics, Modell 2020) mit  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$  und einer max. Leistung von 300 mW eingesetzt. Für Messungen in VV- und VH-Geometrie wurden Glan-Thompson Polarisatoren mit einem Extinktionskoeffizienten  $\leq 10^{-7}$  verwendet.

### 4.4.1.2 Probenvorbereitung

Im Vorfeld der Lichtstreuuntersuchungen erfolgte eine optische Reinigung der Proben zur Abtrennung parasitärer Streuer (z. B. Staub) durch Filtration der wässrigen Lösungen mit Celluloseacetat-Membranfiltern Millex-HA der Firma Millipore mit einer Porenweite von  $0,45 \mu\text{m}$ . Um festzustellen, ob diese Filtration zu Substanzverlust durch Ausfiltrieren führte, wurden von ausgewählten Proben UV-vis Spektren vor und nach der Filtration aufgenommen und verglichen. Im letzten Filtrationsschritt wurde die Proben direkt in Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit einem Innendurchmesser von  $\varnothing = 20 \text{ mm}$  überführt. Diese Küvetten wurden zuvor in einer Apparatur nach Thurmont<sup>[119]</sup> mit Aceton staubfrei gespült.

### 4.4.1.3 Brechungsindexinkrement (dn/dc)

Die Bestimmung der in Tab. 5.1 gezeigten Brechungsindexinkremente erfolgte bei Raumtemperatur an einem Scanning Michelson Interferometer<sup>[120]</sup> mit einem Ar-Ionen Laser von Siemens mit einer max. Leistung von 25 mW bei einer Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

#### 4.4.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Röntgenkleinwinkelstreu-Experimente wurden am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) an der Beamline ID2 bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1 \text{ \AA}^{-1}$  durch Dr. F. Gröhn und F. Reinhold durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und dem 2D-Detektor wurde zwischen 3 und 10 m variiert, wodurch sich ein  $q$ -Bereich von  $0,07 - 1,86 \text{ nm}^{-1}$  ergab. Die detektierten Streuintensitäten wurden mit der Intensität der einfallenden Strahlung sowie der Hintergrundstreuung der leeren Messzelle korrigiert. Alle Streuintensitäten wurden um den Betrag der mittleren Streuintensität des Lösungsmittels korrigiert. Für die Untersuchungen wurden nach der in Kapitel 4.2 beschriebenen Präparationsbedingungen wässrige Lösungen der PPPS-H's in einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ g/L}$  und  $1,1 \text{ g/L}$  hergestellt und vermessen.

#### 4.4.3 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Neutronenkleinwinkelstreuungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. F. Gröhn am Forschungszentrum Jülich (Jülich, Deutschland) sowie am Paul-Scherrer-Institut (Villigen, Schweiz), bei einem Probe-Detektor-Abstand von 1,25 m, 2 m, 8 m und 20 m durchgeführt, wodurch in einem  $q$ -Bereich von  $0,07 - 2,45 \text{ nm}^{-1}$  gearbeitet wurde. Durch einen Geschwindigkeitsselektor wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 7 \text{ \AA}^{-1}$  eingestellt ( $\Delta\lambda/\lambda = 0,2$ ) und die Streustrahlung mittels eines  $^6\text{Li}$ -Glas-Detektors der Abmessungen  $60 \times 60 \text{ cm}^2$  detektiert. Von den ermittelten Streuintensitäten wurde die Streuung des Lösungsmittels subtrahiert und die Differenz um den Dunkelstrom (gemessen mit Cd), die Detektorsensibilität (gemessen mit einer Plexiglas-Probe) und die Hintergrundstrahlung der leeren Messzelle korrigiert und radial gemittelt. Für diese Messungen wurden Proben mit einer Konzentration  $c = 1,1 \text{ g/L}$  unter den im Kapitel 4.2 beschriebenen Lösebedingungen präpariert, jedoch unter Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel.

#### 4.4.4 Licht- und Polarisationsmikroskopie

An einem Zeiss Axiophot Photomikroskop, ausgerüstet mit einem Linkam THM 600 Heiztisch, erfolgten die lichtmikroskopischen Untersuchungen. Für polarisationsmikroskopische Aufnahmen wurde ein DU 40 Objektiv der Firma Zeiss eingesetzt.

### 4.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die von Dr. Lieberwirth am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P, Mainz, Deutschland) durchgeführten TEM-Untersuchungen wurde ein LEO EM 912W Transmissionselektronenmikroskop der Firma Zeiss mit einem integrierten Energy-loss Spectrometer und einer Beschleunigungsspannung von 120kV genutzt. Für diese Untersuchungen wurde eine 0,1%ige Trehalose Lösung auf einen TEM-Kupfer-Träger (Grid) aufgebracht und die Probelösung dazugetropft. Die überschüssige Flüssigkeit wurde mit Filterpapier abgezogen.

Neben diesen Untersuchungen in einer Trehalose-Matrix kam auch die Methode der Kryofixierung zum Einsatz. Hierbei wurde die Probelösung auf einen Gold stabilisierten Kohle-Loch-Film aufgetragen und überschüssige Lösung wiederum mit Filterpapier abgezogen. Die Probe wurde anschließend in flüssigem Propan bei  $-85^{\circ}\text{C}$  vitrifiziert, wodurch sich ein Film der Dicke von 40 - 100nm ergab. Ziel dieser Methode ist es, den Lösungszustand der gelösten Objekte möglichst ungestört von Einflussparametern wiederzugeben. Die Messungen erfolgten an einem Tecnai F20 Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI mit Beschleunigungsspannung von 200kV.

### 4.4.6 Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Untersuchungen fanden in Zusammenarbeit mit K. Lienkamp am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P, Mainz, Deutschland) an einem NanoScope IIIa der Firma veeco, ausgestattet mit einem Scanner E ( $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ ) und einem Cantilever Olympus OMCL-AC160TN-W2 statt. Die Probenpräparation erfolgte an einem Headway Pm 101 durch Spin-Coating bei 2000 U/min für 120s auf Si-Wafern.

## Kapitel 5

### Ergebnisse und Diskussion

Das Eigenschaftsprofil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Poly(para-phenylen)sulfonate (PPPS) zeichnet sich durch ein Zusammenwirken des hydrophoben, starren Phenylen-Rückgrates und der hydrophilen, flexiblen Seitenketten aus, was zu einem interessanten Aggregations- und Strukturbildungsverhalten in wässrigen Lösungen führt, das in diesem Kapitel detailliert beschrieben und interpretiert werden soll. Für die Untersuchungen wurden die in Tab. 5.1 genannten freien Säuren PPPS-H eingesetzt, die sich nur durch ihr Molekulargewicht unterscheiden und jeweils eine Polydispersität nach (3.13) von  $PD = M_w/M_n \approx 2$  aufweisen. Nach Abb. 3.6 sind diese Polymere zu charakterisieren durch das

- das Molekulargewicht der Monomer-Einheit von  $M_M = 571$  g/mol und die
- Konturlänge der Monomer-Einheit von  $L_M = 1,2$  nm.

Tab. 5.1: Spezifikation der verwendeten Proben

Probenbezeichnung	PPPS-H18	PPPS-H21	PPPS-H30	PPPS-H42	PPPS-H58
$M_w / (10^3 \text{ g/mol})$	18	21	30	42	58
$dn/dc / (\text{ml/g})$	0,189	0,189	0,181	0,181	0,222

Das für die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen notwendige Brechungsindexinkrement  $(dn/dc)_{T,p}$  wurde an den jeweiligen wässrigen Lösungen der Proben nach Dialyse bei Raumtemperatur bestimmt<sup>[120]</sup>. Die Dialyse sichert dabei ein konstantes chemisches Potential der niedermolekularen Komponenten durch ein osmotisches Gleichgewicht zwischen der Polyelektrolytlösung und dem als optischen Vergleichsstandard genutzten polymerfreien Lösungsmittel<sup>[121],[122]</sup>. Niedermolekulare Komponenten, wie Gegenionen und Fremdsalze, beeinflussen die optischen Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen und verfälschen somit die  $dn/dc$  – Werten<sup>[53]</sup>. Aufgrund stark ansteigender Viskositäten der wässrigen Lösungen von PPPS-H bei Konzentrationserhöhung kann hierbei nur in einem niedrigen Konzentrationsbereich von  $0,03 \leq c \leq 0,35$  g/L gearbeitet werden. Das führt zu einem relativ hohen Fehler bei der Bestimmung von  $dn/dc$ , was durch das quadratische Einfließen des Brechungsindexinkrements bei der Berechnung des Molekulargewichtes in einem Fehler von ca. 10% resultiert.

### 5.1 Untersuchungen an verdünnten Systemen - isotrope Lösungen zylindrischer Mizellen ( $c = 0,0034 \text{ g/L}$ )

Poly(para-phenylen)sulfonate aggregieren in wässrigen Lösungen bereits bei überaus niedrigen Konzentrationen zu zylindrischen Mizellen<sup>[10], [11], [12]</sup>. Das Gleichgewicht für die Bildung der Mizellen (kritische Mizellbildungskonzentration) liegt soweit auf Seite der Aggregate, dass die Charakterisierung einzelner Makromoleküle konzentrationsbedingt nicht möglich ist. Die Bestimmung von Größe sowie Form und Gestalt dieser Aggregate kann unter der Annahme, dass in einer verdünnten Lösung keine Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen auftreten, anhand von Lichtstreuexperimenten sowie durch abbildende Methoden erfolgen.

#### 5.1.1 Lichtstreuuntersuchungen

##### 5.1.1.1 Lichtstreuung an salzfreien Lösungen

Statische und dynamische Lichtstreuexperimente an wässrigen salzfreien Lösungen der PPPS-H führen zu einem konzentrationsabhängigen Verhalten der Proben, das im Konzentrationsbereich von  $8 \cdot 10^{-4} \leq c \leq 0,1 \text{ g/L}$  in zwei Regime eingeteilt werden kann. Anhand der folgenden Abb. 5.1 wird deutlich, dass bis zu einer kritischen Konzentration  $c_{crit.}$  sowohl die reduzierte totale Streuintensität  $Kc/R_{VV}(q \rightarrow 0)$  und der zweite osmotische Virialkoeffizient  $A_2$ , als auch die Diffusionskoeffizienten mit steigender Konzentration geringfügig zunehmen. Dieser Bereich wird als Regime A bezeichnet und repräsentiert den Konzentrationsbereich, in dem Wechselwirkungen der Assoziate untereinander vernachlässigbar gering sind, da konzentrationsbedingt der statische Strukturfaktor  $S(q)$  keinen Beitrag zur Gesamtstreuintensität liefert ( $S(q) = 1$ ) und somit isotrope Lösungen der Aggregate vorliegen. Bei Untersuchungen in diesem Konzentrationsbereich lassen sich daher Form und Größe sowie das dynamische Verhalten der streuenden Teilchen charakterisieren. Regime B stellt einen Bereich dar, in denen die vorliegenden Teilchen aufgrund der Konzentration anfangen sich gegenseitig zu beeinflussen (wechselwirkendes System). Der Übergang von A nach B ist gekennzeichnet durch einen Anstiegswechsel in der Streuintensität sowie durch eine Aufspaltung der Dynamik in zwei diffusive Prozesse oberhalb von  $c_{crit.}$ . Dabei weist der schnelle Bewegungsmode mit steigender Konzentration abnehmende Streubeiträge und Diffusionskoeffizienten auf. Der langsame Mode bleibt hingegen nahezu konzentrationsunabhängig. Die Grenze für den Übergang von Regime A zu Regime B verschiebt sich durch die Erhöhung der Molmasse der eingesetzten Proben sowie durch

Zugabe von Fremdsalz zu den Lösungen in Richtung niedrigerer Konzentrationen. Für die nachfolgend geschilderten Untersuchungen an Einzelaggregaten (Mizellen) wurde deshalb für verdünnte Systeme eine Konzentration von  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  ausgewählt, da diese für alle Proben unterhalb von  $c_{crit.}$  liegt. Der mittlere Abstand der streuenden Objekte in den Lösungen mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  beträgt nach  $\langle d_M \rangle = (c/M_W \cdot N_A)^{-1/3} \approx 1,25 \text{ }\mu\text{m}$  und ist somit größer als die Debye-Abschirmlänge  $\lambda_D$  reinen Wassers (siehe Kap. 3.1.1.1) [123]. Die Lösungen erfüllen somit die Voraussetzungen für wechselwirkungsfreie Bedingungen ( $\lambda_D \ll \langle d_M \rangle$ ), d.h. der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen der Aggregate untereinander ist vernachlässigbar [94].

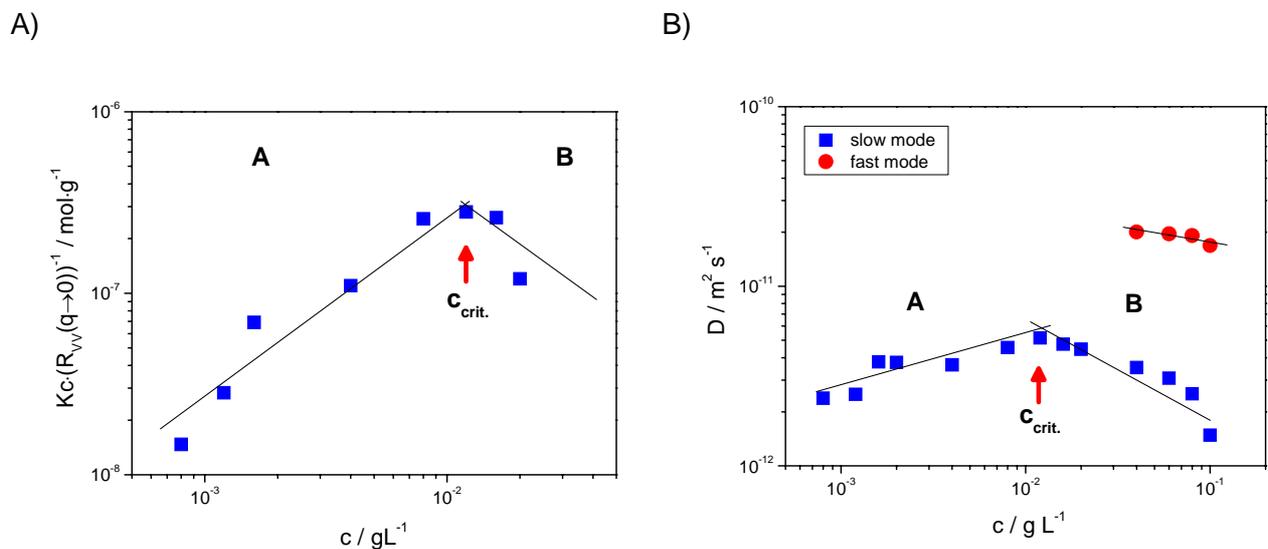


Abb. 5.1: Konzentrationsabhängigkeit A) der reduzierten totalen Streuintensität  $Kc/R_{VV}(q \rightarrow 0)$  und B) des Diffusionskoeffizienten  $D$  wässriger Lösungen von PPPS-H21;  $c_{crit.}$  markiert die kritische Konzentration, bei der die Teilchen im System beginnen zu interagieren,  $c_{crit.} = 0,012 \text{ g/L}$

In verdünnten Systemen zeigen die Relaxationsspektren in VV-Geometrie für alle Proben lediglich einen monoexponentiell abfallenden, translatorischen Relaxationsprozess. Die Abb. 5.2 stellt die experimentell ermittelten, normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen  $C_{VV}(q, t)$  der Proben PPPS-H21, -H30 sowie -H58 zusammen mit den Verteilungen der Abklingraten  $H_\tau(\ln \tau)$  dar, wobei sowohl das Primärlicht als auch das Streulicht senkrecht zur Streuebene polarisiert sind (VV). Anhand dieser Grafik ist erkennbar, dass mit steigendem Molekulargewicht der eingesetzten freien Säuren die Relaxationszeiten zunehmen. Dieser Effekt ist bedingt durch die langsamere Diffusion größerer Teilchen und kann somit als Hinweis auf eine vom Molekulargewicht der Proben abhängige Dimension der ausgebildeten Strukturen gewertet werden, da  $D = 1/(\tau \cdot q^2)$  gilt, und nach der Stokes-Einstein-Gleichung (3.52) der hydrodynamische Radius  $R_h$  sich reziprok zu  $D$  verhält.

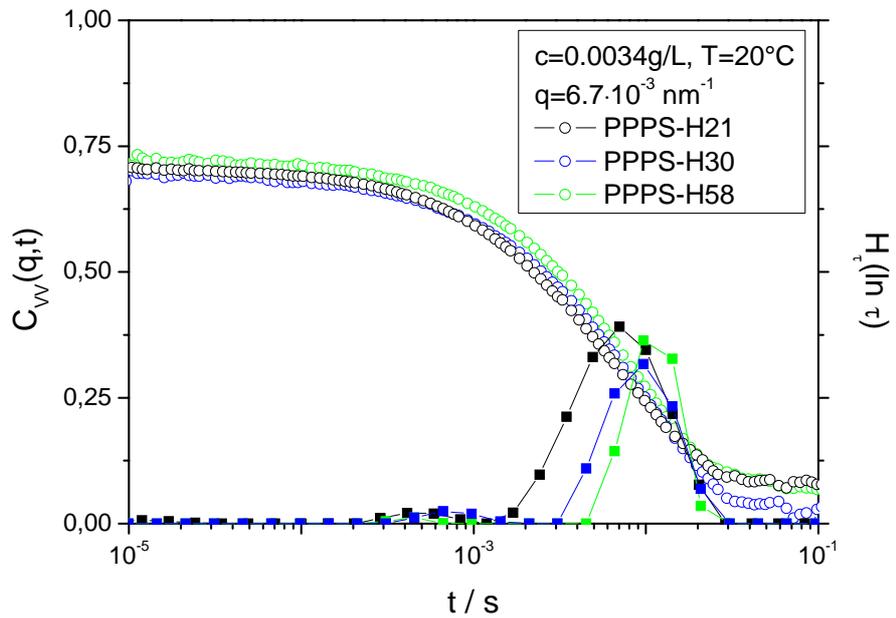


Abb. 5.2: Normalisierte Feldautokorrelationsfunktionen sowie Verteilungen der Abklingraten der verdünnten wässrigen Lösungen der Proben PPPS-H21, -H30 und -H58 mit  $c = 0,0034\text{ g/L}$  bei  $q = 6,7 \cdot 10^{-3}\text{ nm}^{-1}$  und  $T = 20^\circ\text{C}$

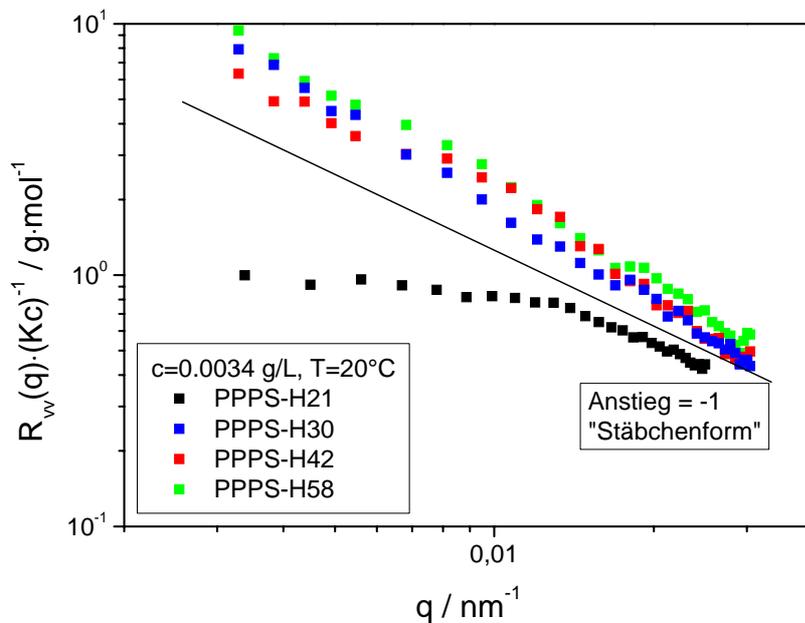


Abb. 5.3: Winkelabhängigkeit der Gesamtstreuintensität ermittelt aus statischen Lichtstreuexperimenten an den verdünnten wässrigen Lösungen der Proben PPPS-H21, -H30, -H42 und -H58 mit  $c = 0,0034\text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Aus der Winkelabhängigkeit der gestreuten Gesamtintensität, wie sie aus statischen und dynamischen Streuexperimenten erhalten wird und als reduziertes Rayleigh-Verhältnis  $R_{VV}(q)/Kc$  gegen  $q$  in Abb. 5.3 aufgetragen ist, lässt sich die Form und Größe dieser Strukturen berechnen. Die Proben PPS-H21, -H30, -H42 und -H58 weisen einen Intensitätsabfall im  $q$ -Bereich  $q = 3,29 \cdot 10^{-3} - 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  von  $R_{VV}(q) \propto q^{-1}$  auf, was ein typisches Verhalten für stäbchenförmige Streuer ist. Anhand der Probe PPS-H21 ist zu sehen, dass bei kleinen  $q$ -Werten der Guinier-Bereich erreicht wird, d. h. die Streuvektoren sind so klein, dass die Streuer nur als punktförmige Teilchen ohne Form gesehen werden. Anhand einer Holtzer-Auftragung mit  $qP(q)$  gegen  $q$  werden in Abb. 5.4 die experimentellen Daten der statischen Gesamtstreuintensität der Probe PPS-H21 dargestellt, denen verschiedenen Formfaktoren  $P(q) = R_{VV}(q) / (M_W/Kc)$  zugeordnet sind. Die Streudaten weisen nach einem kontinuierlichen Anstieg im Bereich kleiner Streuvektoren  $q$  eine horizontale Asymptote im hohen  $q$ -Bereich auf, was ein weiterer Hinweis auf stäbchenförmige Aggregate ist.

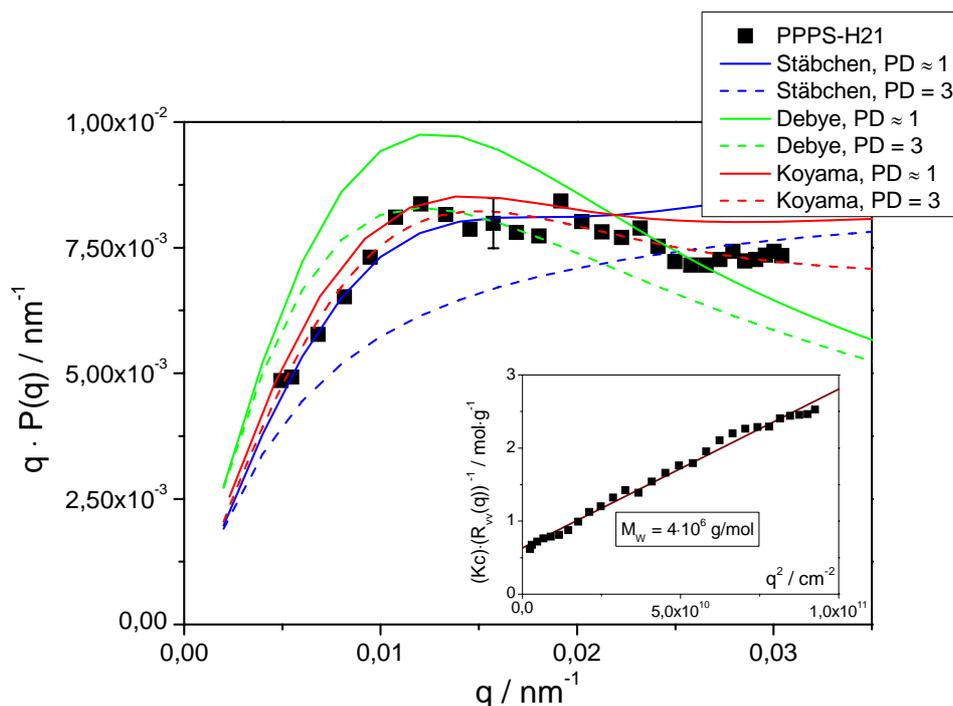


Abb. 5.4: Holtzer-Plot der verdünnten wässrigen Lösung von PPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  im Vergleich zu verschiedenen Formfaktoren (siehe Text) unter Einbeziehung der Polydispersität der Konturlängen  $L$  der gebildeten Strukturen; das Inset zeigt eine Ornstein-Zernicke-Auftragung der Gesamtstreuintensität, anhand derer durch Extrapolation  $q \rightarrow 0$  die Molmasse und der Gyrationradius der Streuer bestimmt werden kann;  $M_{W \text{ Agg}} = 4 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  und  $R_G = 144 \text{ nm}$

Es ist jedoch anhand der Grafik zu erkennen, dass der Formfaktor für monodispers verteilte, starre, stäbchenförmige Strukturen (rigid rod) <sup>[57], [124]</sup> mit

$$P(q) = \frac{2}{qL} \left[ \int_0^{qL} \frac{\sin u}{u} du \right] - \left( \frac{\sin qL/2}{qL/2} \right)^2 \quad (5.1)$$

den experimentellen Daten sowohl im Peakbereich als auch in hohen  $q$ -Bereichen nicht ausreichend entspricht. Die Einführung einer Polydispersität verschlechtert diesen Befund weiter. Die gefundenen Zylinder-Strukturen weisen aufgrund ihrer relativ hohen Längen eine Semiflexibilität auf. Flexible Gauß-Ketten (wormlike) lassen sich durch einen Debye-Formfaktor <sup>[57], [125], [126]</sup> beschreiben, der definiert ist als

$$P(q) = \frac{2}{u^4} \left[ \exp(-u^2) - (1 - u^2) \right] \quad (5.2)$$

mit  $u^2 = q^2 \langle R_G \rangle^2$ . Unter Berücksichtigung der Polydispersität ergibt sich

$$P_z(q) = \frac{\int_0^\infty P(q) \cdot W(L) \cdot L dL}{\int_0^\infty W(L) \cdot L dL} \quad (5.3)$$

mit  $W(L)$ , einer Schulz-Zimm Verteilung der Konturlängen  $L$  der streuenden Objekte <sup>[127]</sup>,

$$W(L) = \frac{L^m}{m!} \cdot y^{m+1} \cdot e^{-yL} \quad (5.4)$$

wobei  $y = (m+1)/L_w$  <sup>[65]</sup> gilt und  $m$  die Polydispersität der Teilchen mit  $[m^{-1} = (L_w/L_{n-1})]$  <sup>[128]</sup> charakterisiert. Der Debye-Formfaktor ist für die gefundenen Strukturen jedoch nicht zulässig, da sich bei hohen Streuvektoren  $q$  dieser Formfaktor „Null“ nähert. Für stäbchenförmige Strukturen mit geringer Semiflexibilität (weakly bending rod), die im hohen  $q$ -Bereich ein Plateau ausbilden und somit annähernd im „rigid rod limit“ <sup>[82]</sup> liegen, kann ein Formfaktor nach Koyama <sup>[64]</sup> verwendet werden:

$$P_K(L/l_k, ql_k) = \frac{2}{L_{red}^2} \int_0^{L_{red}} (L_{red} - x) \exp \left[ -\frac{1}{3} s^2 x \cdot f(x) \right] \frac{\sin(s \cdot x \cdot g(x))}{s \cdot x \cdot g(x)} dx \quad (5.5)$$

mit  $L_{red} = 2L/l_k$  und  $s = ql_k/2$  sowie  $x = 2t/l_k$ , wobei  $t$  die reduzierte Kuhnsegmentlänge und  $l_k$  die Länge eines Kuhnsegments darstellt. Die Funktionen  $f(x)$  und  $g(x)$  beschreiben das zweite  $\langle R^2 \rangle$  und vierte Moment  $\langle R^4 \rangle$  des End-zu-End-Abstandes der Kette mit der Konturlänge  $L$ . Durch Variation der Polydispersität  $PD$  zwischen 1 und 3 unter Einbeziehung von (5.3) kann schließlich eine gute Übereinstimmung zwischen einem Koyama-Formfaktor mit  $L = 600$  nm und  $l_k = 350$  nm und den Streudaten gefunden werden, wie in Abb. 5.4 zu sehen ist. Die gebildeten Strukturen müssen daher als ein Übergang von starren Zylindern zu leicht flexiblen stäbchenförmigen Mizellen beschrieben werden, für die bis heute leider kein genauer Formfaktor existiert. Eine ähnliche Formfaktoranalyse wie hier gezeigt, kann auch durch Formfaktoren nach Schurtenberg/Pederson<sup>[129]</sup> oder Kholodenko<sup>[130]</sup> erfolgen<sup>[128]</sup>.

Das Molekulargewicht einer einzelnen zylindrischen Mizelle lässt sich durch Auftragung der statischen Gesamtstreuintensität in einem Ornstein-Zernicke-Plot mit  $Kc/R_{VV}(q)$  gegen  $q^2$  durch Extrapolation auf  $q \rightarrow 0$  bei angenommener unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ) bestimmen. Wie im Nebenbild von Abb. 5.4 gezeigt, ergibt sich bei der Probe PPPS-H21 eine Molmasse der Einzelaggregate von  $M_{W\,Agg} = 4 \cdot 10^6$  g/mol. Aus  $M_{W\,Agg}$  wird anhand der Gleichung  $L_{W\,Agg} = M_{W\,Agg}/(M/L)$  eine Länge der Mizellen von  $L_{W\,Agg} = 560$  nm berechnet. Der durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Diffusionskoeffizient dieser Probe führt nach (3.57) zu einer Konturlänge von  $\langle 1/L \rangle_z \approx L_z = 1000$  nm. Somit kann die durch die Formfaktoranalyse gefundene Polydispersität von  $PD \approx 3$  anhand dieser Ergebnisse untermauert werden.

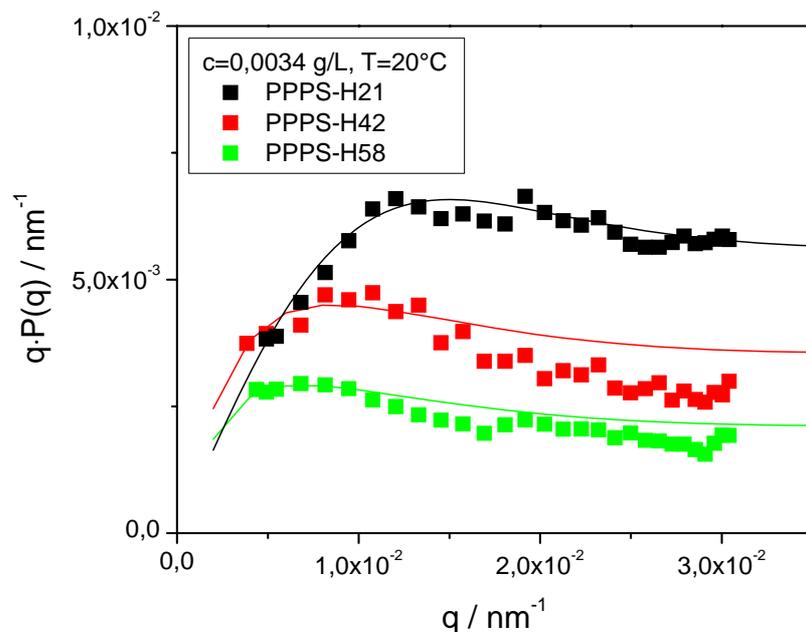


Abb. 5.5: Holtzer-Plot der Proben PPPS-H21, -H42 und -H58 mit  $c = 0,0034$  g/L bei  $T = 20^\circ\text{C}$  sowie Beschreibung der Daten durch Formfaktoren nach Koyama<sup>[64]</sup>

Die Streudaten der anderen Proben können auf gleiche Art und Weise behandelt werden. Die Abb. 5.5 stellt vergleichend in einer normierten Holtzer-Auftragung die statischen Gesamtstreuintensitäten  $qP(q)$  mit  $P(q) = R_{VV}(q) / (M_W/Kc)$  gegen  $q$  für die Proben PPS-H21, -H42 und -H58 dar. Die durchgezogenen Linien beschreiben jeweils die experimentellen Daten durch einen Formfaktor nach der Koyama-Theorie (5.5). Es ist ersichtlich, dass die absoluten Streuintensitäten mit steigendem  $M_W$  der Proben zunehmen, was nach (3.23) aus einer Erhöhung der Molmassen der gebildeten Aggregate resultiert. Die anwachsenden Dimensionen der Teilchen, die sich in Abb. 5.5 auch durch die zu kleineren  $q$ 's verschobenen Peakmaxima äußern, sind dabei durch zunehmende Mizell-Längen zu interpretieren. Dieser Effekt muss durch die entsprechenden Koyama-Formfaktoren anhand einer Erhöhung der Anzahl an Kuhnsegmenten  $N_k = L/l_k$  angepasst werden. Dabei resultiert mit zunehmenden Längen  $L$  eine steigende Abweichung von Koyama's Modell<sup>[64]</sup>, die eine Erhöhung der Ungenauigkeit zur Folge hat. Die gezeigten Formfaktoranalysen können also nur zur Abschätzung der Strukturen herangezogen werden. Wie oben beschrieben, ist auch die Gestalt der gebildeten Aggregate der Proben PPS-H42 und -H58 im Übergangsbereich zwischen starren Stäbchen und semiflexiblen Strukturen anzusiedeln. Zur Beschreibung der experimentellen Daten der Probe PPS-H42 ( $M_W = 42 \cdot 10^3$  g/mol) durch einen Koyama-Formfaktor muss unter Einbeziehung von  $PD = 3$  eine Konturlänge von  $L \approx 1700$  nm mit  $N_k \approx 5$  und somit mit  $l_k = 350$  nm herangezogen werden. Die Auswertung der entsprechenden Streukurve führt bei dieser Probe zu einem Molekulargewicht der Aggregate von  $M_{W\text{Agg}} = 11 \cdot 10^6$  g/mol sowie einer Mizell-Länge von  $L_{W\text{Agg}} = 1170$  nm. Anhand von PPS-H58 ( $M_W = 58 \cdot 10^3$  g/mol) ist bei großen  $q$ -Werten mit  $q > 0,015$  nm<sup>-1</sup> aus den genannten Gründen eine Abweichung der theoretischen Form von den experimentellen Daten zu beobachten. Aus den Messdaten errechnet sich eine Dimension der Mizellen mit  $M_{W\text{Agg}} = 13 \cdot 10^6$  g/mol und  $L_{W\text{Agg}} = 1600$  nm. Für die theoretische Anpassung der Streukurve muss unter Verwendung von  $PD = 3$  eine Konturlänge von  $L = 2300$  nm und eine Kuhnsegment-Anzahl von  $N_k = 7$  verwendet werden. Es ergibt sich wiederum eine Kuhnsegmentlänge von  $l_k = 350$  nm. Somit können alle Proben mit einer konstanten Kuhnsegmentlänge von  $l_k = 350$  nm beschrieben werden.

Anhand des asymptotischen Verhaltens der Proben im hohen  $q$ -Bereich, kann neben dem Molekulargewicht der Aggregate auch die Dichte bzw. die molare Masse pro Längeneinheit  $M/L$  mit

$$M / L = \frac{q \cdot R_{VV}(q)}{c \cdot K \cdot \pi} \quad (5.6)$$

ermittelt werden <sup>[131]</sup>, die wiederum über die Gleichung

$$N_{rad} = M / L \cdot \frac{L_M}{M_M} = \frac{M_{W Agg}}{L_W} \cdot \frac{L_M}{M_M} \quad (5.7)$$

im Zusammenhang mit der radialen Aggregationszahl  $N_{rad}$  steht, die einen Mittelwert für die Anzahl an Polymerketten verkörpert, die den Querschnitt eines Zylinders bilden. Die Höhe des in einer Holtzer-Auftragung resultierenden Plateaus von  $M/L$  steht dabei in Abhängigkeit zur Dimension der ausgebildeten Strukturen und somit zur Molmasse der verwendeten Polymeren. Die radiale Aggregationszahl hingegen bleibt bei den verschiedenen Proben nahezu konstant und beträgt  $N_{rad} = 14-18$ , da der Durchmesser der Mizellen nur abhängig ist von der Länge der hydrophoben Seitenketten, die bei allen eingesetzten PPPS-H gleich ist ( $C_{12}H_{25}$ ). Wie bereits durch Bockstaller <sup>[11]</sup> beobachtet, bleiben auch die axialen Aggregationszahlen  $N_{ax} = L_r/L_M$ , die die Aggregation der Polymerelemente entlang der Zylinderachse beschreiben, mit  $N_{ax} \approx 5$  bei allen Proben nahezu konstant. Diese Molekulargewichtsunabhängigkeit von  $N_{ax}$  lässt sich dabei schwieriger erklären, als die Konstanz von  $N_{rad}$ . Eine mögliche Erklärung besteht in der Annahme einer kinetischen Kontrolle der Mizellbildung im Zusammenhang mit der Frage der Kettenkonfiguration an den äußeren Enden der Mizellen und deren Einfluss. Die experimentellen Befunde erlauben jedoch keine Aussagen hierzu.

Die Abb. 5.6 zeigt vergleichend für die Probe PPPS-H21 jeweils die anhand von dynamischen Lichtstreuexperimenten in VV-Geometrie ermittelte normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen bei  $q = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ . Beide Funktionen werden mittels der Gleichung

$$C(q, L, t) = \frac{\int_0^{\infty} P(qL) \cdot L \cdot W(L) \cdot e^{-Dq^2 t} dL}{\int_0^{\infty} L \cdot W(L) dL} \quad (5.8)$$

beschrieben, wobei wieder  $P(qL)$  den Formfaktor und äquivalent zu (5.4)  $W(L)$  eine Schulz-Zimm Verteilung der Konturlängen  $L$  der Teilchen darstellt. Aus der Abb. 5.6 geht deutlich hervor, dass bei kleinen Streuwinkeln, also bei kleinen  $q$ , die experimentelle Funktion  $C_{VV}(q, t)$  durch die Gleichung (5.8) angemessen ausgedrückt werden kann. Eine Auswertung der Autokorrelationsfunktionen durch die KWW-Methode mit (3.47) führt zu einem moderaten Formparameter mit  $\beta = 0,83$ . Diese Erscheinung lässt sich dadurch begründen, dass bei kleinen  $q$ -Werten die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen durch die Streustrahlung größerer

Strukturen bzw. Partikel dominiert wird, was sich auch in der  $q$ -Abhängigkeit der Diffusion  $D = \Gamma/q^2$  widerspiegelt, die im Nebenbild dargestellt ist. Die Anwendung der Gleichung (5.8) führt bei großen  $q$ -Werten zu einem berechneten  $\beta$  von ca. 0,85. Experimentell ergibt sich jedoch, wie auch in Abb. 5.6 zu sehen, eine wesentlich breitere Verteilung der Relaxationszeiten, charakterisiert durch  $\beta = 0,71$ . Diese Abweichung muss dabei einem zusätzlichen Beitrag an Streustrahlung durch interne Freiheitsgrade in den Aggregaten (interne Bewegungen) zugeschrieben werden. Dieser Effekt kann an allen untersuchten Proben beobachtet werden, wie die Tab. 5.2 zeigt.

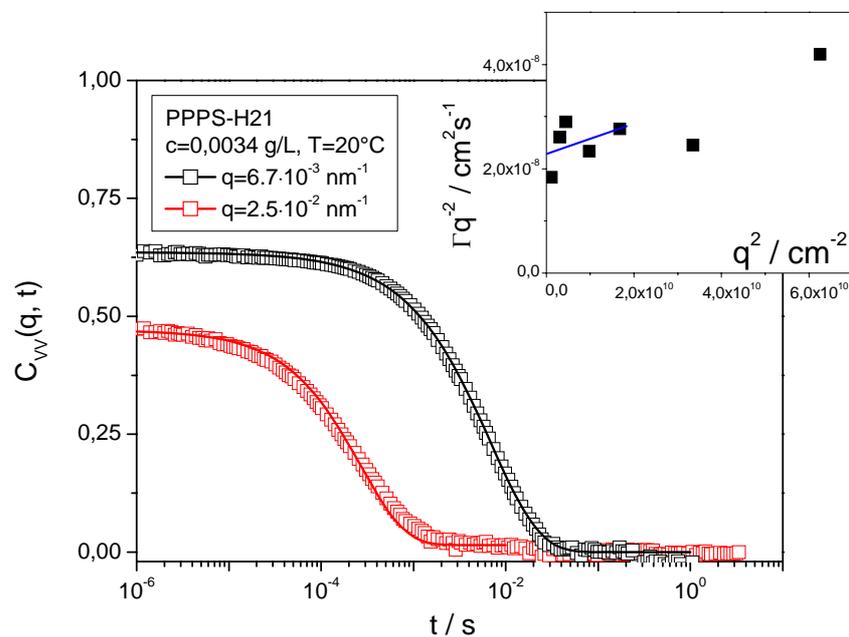


Abb. 5.6: Normalisierte Feldautokorrelationsfunktionen bei  $q = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  für die Probe PPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ; die durchgezogenen Linien stellen die Beschreibung der Funktionen durch (5.8) dar, das Nebenbild zeigt die resultierende  $q$ -Abhängigkeit der Diffusion  $D = \Gamma/q^2$

Der Verlauf der Autokorrelationsfunktionen wird somit einerseits durch den Formfaktor  $P(qL)$  und andererseits durch eine Größenverteilung der streuenden Teilchen  $W(L)$  mit einer Polydispersität von  $PD \neq 1$  bestimmt. Durch Modellrechnungen kann durch systematische Annäherung wiederum eine Polydispersität von  $PD \approx 3$  bestimmt werden.

Tab. 5.2: Breite der Relaxationszeiten-Verteilung in verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen von PPPS-H mit  $c = 0,0034$  g/L bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Probenbezeichnung	$\beta$	$\beta$
	bei $q = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$	bei $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$
PPPS-H21	0,83	0,71
PPPS-H30	0,87	0,75
PPPS-H42	0,83	0,73
PPPS-H58	0,89	0,59

Zusammenfassend werden die aus den statischen und dynamischen Lichtstreuuntersuchungen in VV-Geometrie an den salzfreien, verdünnten wässrigen Systemen der freien Säuren PPPS-H bei  $T = 20^\circ\text{C}$  ermittelten Teilchendimensionen in Tab. 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3: Charakteristische Dimensionen der Einzel-Aggregate von PPPS-H in verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen mit  $c = 0,0034$  g/L bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , bestimmt durch dynamische und statische Lichtstreuexperimente in VV-Geometrie

Probe	$D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_h / \text{nm}$	$M_{W \text{ Agg}} / (10^6 \text{ g/mol})$	$L_{W \text{ Agg}} / \text{nm}$	$N_{rad}$	$N_{ax}$	$R_G / \text{nm}$	$M/L / (\text{g/mol}) \text{ nm}^{-1}$	$\rho$
PPPS-H21	$2,3 \cdot 10^{-8}$	93	4,0	560	14	5	144	7180	1,55
PPPS-H30	$1,3 \cdot 10^{-8}$	165	5,5	630	17	4	160	8819	0,97
PPPS-H42	$1,3 \cdot 10^{-8}$	165	10,5	1170	18	5	190	9442	1,15
PPPS-H58	$1,7 \cdot 10^{-8}$	126	12,8	1600	16	5	281	8038	2,23

Die Kombination aus SLS und DLS liefert den struktursensitiven  $\rho$ -Parameter, wie in Gleichung (3.53) beschrieben. Die in Tab. 5.3 dargestellten Daten weisen eine relativ hohe Schwankungsbreite auf. Dies liegt vor allem daran, dass die Bestimmung von  $R_h$  und  $R_G$  mit einem relativ hohen Fehler behaftet ist. Die  $\rho$ -Werte werden, wie in Kap. 3.2.3 erläutert, durch die Qualität des Lösungsmittels, die Polydispersität und durch strukturelle Verzweigungen der Teilchen beeinflusst. Solche strukturellen Verzweigungen konnten durch TEM-Aufnahmen, wie in Kap. 5.1.2 gezeigt, nachgewiesen werden. Leider existieren noch keine theoretischen  $\rho$ -Werte für verzweigte Strukturen. Die Daten liegen jedoch, bei einer groben Abschätzung, im theoretischen Bereich für monodisperse bzw. polydisperse semiflexible bis steife stäbchenförmige Strukturen.

Die Zylinder-Geometrie der Aggregate kann zusätzlich auch anhand depolarisierter dynamischer Lichtstreuexperimente charakterisiert werden. Der horizontale Anteil des Streulichtes der anisotropen Teilchen kann aufgrund eines sehr geringen Signal-Rausch-Verhältnisses bei der Probe PPS-H21 nicht ausgewertet werden. Hier kann nur die gemessene Streuintensität in VH-Geometrie bei der Datenanalyse einbezogen werden. Für die anderen Proben können Orientierungskorrelationsfunktionen  $C_{VH}(q, t)$  aus gleicher Ursache lediglich bei kleinen Streuwinkeln  $\theta = 12^\circ - 25^\circ$  ( $q = 3,29 \cdot 10^{-3} - 6,81 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ ) ermittelt werden. In Abb. 5.7 werden vergleichend die normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen der Probe PPS-H58, gemessen in VV- und VH-Geometrie bei einem Streuvektor von  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ , präsentiert.

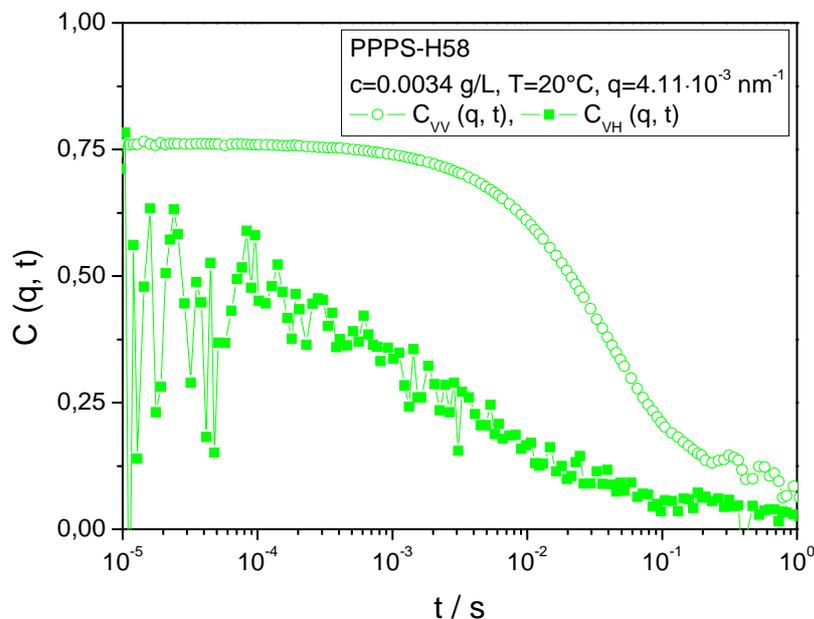


Abb. 5.7: Vergleich der normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen der verdünnten wässrigen Probe PPS-H58 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$ , gemessen bei  $T = 20^\circ\text{C}$  in polarisierter (VV) und depolarisierter (VH) Streugeometrie bei  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$

Die Relaxationszeitspektren weisen jeweils nur einen diffusiven Prozess auf, aus dem bei VH-Geometrie aus der Abklingrate  $\Gamma_{VH} \approx 6D_R$  der Rotationsdiffusionskoeffizient  $D_R$  bestimmt werden kann. Aus  $D_R$  ergibt sich nach Gleichung (3.58) unter Annahme eines Zylinderdurchmessers von  $d = 4 - 5 \text{ nm}$  <sup>[11], [12], [48]</sup> (siehe Kapitel 5.3.1) die Mizell-Länge  $L_{WVH}$ . Die ermittelten Längen stimmen mit den durch statische Lichtstreuung bestimmten und in

Tab. 5.3 gezeigten Konturlängen der zylindrischen Mizellen  $L_{W\text{Agg}}$  recht gut überein und somit zeigt sich, dass durch depolarisierte dynamische Lichtstreuung an verdünnten, wässrigen Lösungen der PPPS-H die Rotation der Einzelaggregate beobachtet werden kann. Aus der dynamischen Streuintensität bei VH-Geometrie lässt sich mit

$$\frac{\langle \gamma^2 \rangle}{M_W} = \lambda \cdot \beta^2 \quad (5.9)$$

mit

$$\lambda = \frac{I_{VH}(q)}{I_{0\text{ VH}} \cdot c} \quad (5.10)$$

die effektive optische Anisotropie der streuenden Teilchen berechnen, welche einen Eindruck über den Grad der Orientierung der Polymerketten in den Aggregaten entlang der Zylinderachse liefert. Die Daten der untersuchten Proben weisen hierbei keine signifikante Molekulargewichtsabhängigkeit auf. Die Anisotropie kann für alle Proben in der Größenordnung von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W = 60 - 80 \beta^2$  angegeben werden, wobei  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W = 1$  einem vollkommen ungeordnetem System entsprechen würde.

Die Ergebnisse der depolarisierten dynamischen Lichtstreuuntersuchungen an den verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der Proben PPPS-H21, -H30, -H42 und -H58 sind in Tab. 5.4 zusammengefasst.

Tab. 5.4: Ergebnisse der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung an verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der PPPS-H mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Proben- bezeichnung	$D_R /$ $\text{s}^{-1}$	$\Gamma_{VH\text{ aus } KWW} /$ $\text{s}^{-1}$	$L_{W\text{ VH}} /$ $\text{nm}$	$\langle \gamma^2 \rangle / M_W /$ $\text{mol g}^{-1}$
PPPS-H21	-	-	-	56 – 88 $\beta^2$
PPPS-H30	47	280	750	77 $\beta^2$
PPPS-H42	48	286	750	83 $\beta^2$
PPPS-H58	12	69	1230	60 $\beta^2$

### 5.1.1.2 Einfluss der Gegenionen – Überführung der PPPS-H in Salze

Die Ergebnisse der Arbeiten von Bockstaller<sup>[11]</sup> und Belack<sup>[12]</sup> legen nahe, dass die Art der Gegenionen ausschlaggebend für das Aggregations- und Strukturbildungsverhalten ist. An dieser Stelle soll geklärt werden, ob sich die Einflüsse auf die Charakteristika der Sekundärstrukturen durch direkten Austausch der Gegenionen mittels Titration oder auch durch eine Fremdsalz-Zugabe zu den Systemen ergeben.

Im Allgemeinen wird bei der Untersuchung von Polyelektrolytlösungen eine definierte Menge niedermolekularen Fremdsalzes eingesetzt, um elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Einzelteilchen aufgrund einer hohen Ladungsdichte durch Abschirmung zu unterbinden (siehe Kap. 3.1.1).

Bei der Titration der freien Säure mit wässrigen Lösungen verschiedener Hydroxide (x-OH) findet im Gegensatz zu einer Fremdsalz-Zugabe eine chemische Reaktion statt, die den pH-Wert der Lösungen beeinflusst und die freie Säure in die jeweilige Salzform der verwendeten Kationen (x) überführt.



Die Abb. 5.8 stellt anhand einer Ornstein-Zernicke-Auftragung mit  $Kc/R_{VV}(q)$  gegen  $q^2$  vergleichend die statische Gesamtstreuintensitäten der verdünnten Lösungen von PPPS-H30 ohne Fremdsalz sowie mit einem  $BaCl_2$ -Zusatz von  $c_{Salz} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  und der titrierten Probe PPPS-Ba30 gegenüber. Als Inset dieser Abbildung sind dieselben Streuintensitäten als  $R_{VV}(q)/Kc$  gegen  $q$  aufgetragen. Die Untersuchungen zeigen in erster Linie, dass die eingebrachten Gegen- bzw. Fremdionen (hier  $Ba^{2+}$ ) einen starken Effekt auf das Aggregationsverhalten ausüben, was im folgenden Kap. 5.1.1.3 genauer beschrieben werden soll. Es ist aus dem Inset der Abb. 5.8 ersichtlich, dass die gemessene Streuintensität der Proben PPPS-Ba30 und PPPS-H30 mit  $BaCl_2$ -Zusatz deutlich über der Gesamtstreuintensität der freien Säure liegt. Die Strukturen unter Barium-Einfluss nehmen deutlich an Größe zu, wie das Hauptbild der Abb. 5.8 zeigt. Das Molekulargewicht wächst hier von  $M_{W\text{ Agg}} = 6 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  auf  $M_{W\text{ Agg}} \approx 70 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  an.

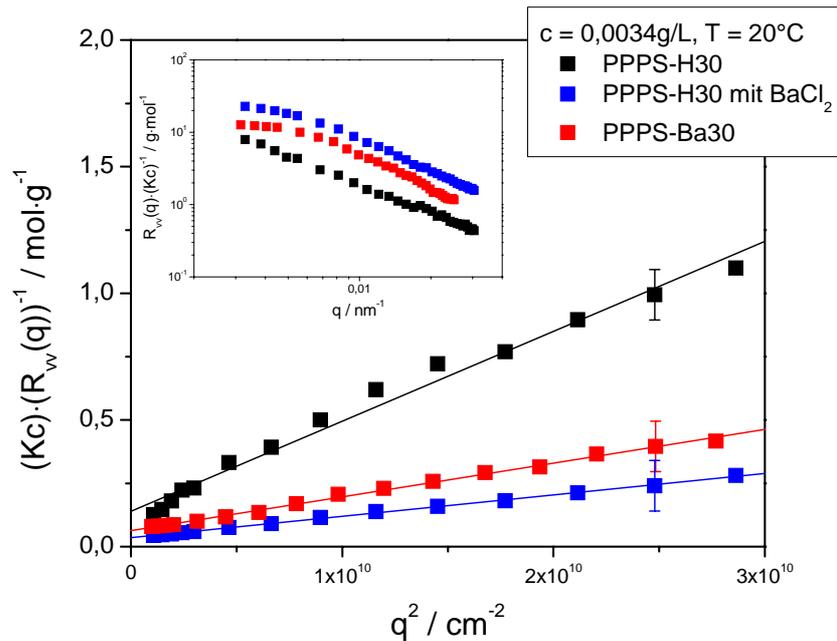


Abb. 5.8: Vergleich der Gesamtstreuintensität der verdünnten wässrigen Lösungen mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  der Proben PPPS-Ba30 sowie PPPS-H30 ohne und mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  anhand eines Ornstein-Zernicke-Plots, das Inset zeigt einen Intensitäts-Plot derselben Proben

Sowohl aus der Abb. 5.8 als auch anhand der Daten aus Tab. 5.5 kann abgeleitet werden, dass die Aggregate der Probe PPPS-Ba30 und die der Probe PPPS-H30 mit  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz in ihrer Gestalt und Dimension im selben Bereich liegen. Aufgrund der Größe und Wertigkeit der eingesetzten Gegen- und Fremdionen findet bei beiden Methoden eine selektive Gegenionkondensation am Polyion statt, die sich auf das Aggregationsverhalten auswirkt. Dadurch ist eine Charakterisierung dieses Gegenion-Einflusses anhand von Untersuchungen unter Fremdsalz-Zugabe möglich.

Tab. 5.5: Charakteristische Dimensionen der Aggregate in verdünnten wässrigen Lösungen der Proben PPPS-Ba30 sowie PPPS-H30 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  ohne und mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Probenbezeichnung	$M_{W \text{ Agg}} /$ ( $10^6 \text{ g/mol}$ )	$L_{W \text{ Agg}} /$ nm	$R_G /$ nm
PPPS-H30	5,5	630	160
PPPS-H30 mit $\text{BaCl}_2$ -Zusatz	68	1800	266
PPPS-Ba30	70	1540	248

### 5.1.1.3 Einfluss von Fremdsalzen

Der Einfluss verschiedener Fremdsalze auf das Aggregationsverhalten von PPPS-H in verdünnten wässrigen Lösungen wird in diesem Kapitel umfassend beschrieben. Die Richtigkeit der Lichtstreuergebnisse hängt dabei entscheidend von den für die Auswertung der Messdaten benutzten Brechungsindexinkrementen  $dn/dc$  ab. Der komplexe Aufbau von wässrigen Polyelektrolytlösungen in Gegenwart von niedermolekularem Fremdsalz ergibt eine Abweichung in den  $dn/dc$ -Werten der Lösungen. Es ist daher nach Brüssau et al.<sup>[132]</sup> für eine exakte  $dn/dc$ -Bestimmung notwendig, die Polyelektrolytlösungen mit dem polymerfreien salzhaltigen Lösungsmittel durch Dialyse in ein osmotisches Gleichgewicht zu bringen. Die dabei beobachteten Änderungen des  $dn/dc$  liegen bei den verwendeten Proben jedoch innerhalb des Fehlerbereiches der Methode (aus oben beschriebenen Gründen). Da weiterhin nur eine sehr niedrige Fremdsalzkonzentration von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M zum Einsatz kommt, wird für die notwendigen Berechnungen das jeweilige Brechungsindexinkrement der wässrigen Lösungen ohne Fremdsalz-Zusatz verwendet.

Einen direkten Vergleich der statischen Gesamtstreuintensitäten der Proben PPPS-H21 mit verschiedenen Fremdsalz-Zusätzen bietet die Abb. 5.9 anhand eines reduzierten, normierten Holtzer-Plots mit  $qP(q) \cdot M_w$  gegen  $qR_G$ <sup>[133]</sup>.

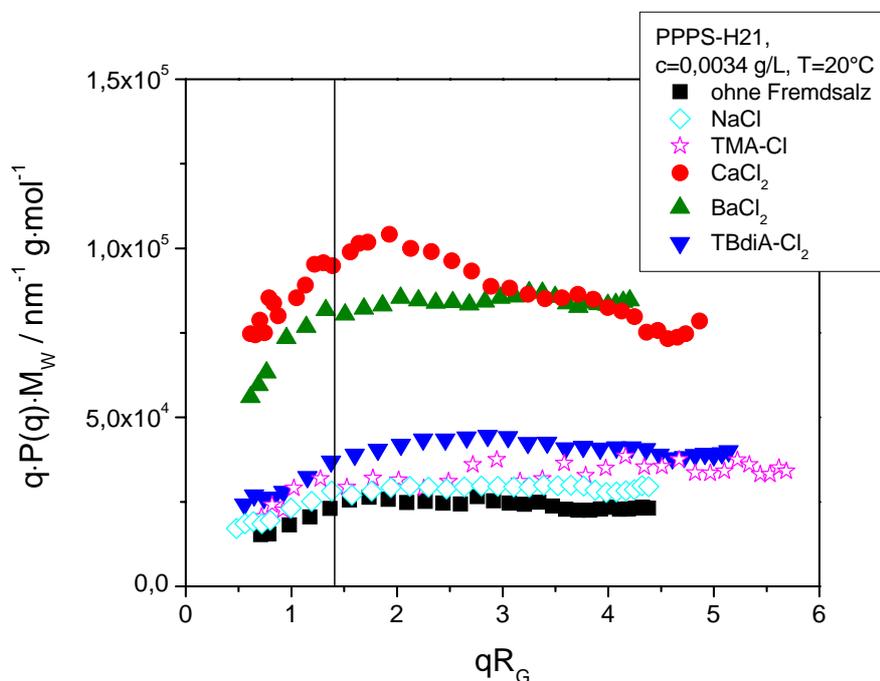


Abb. 5.9: Reduzierter, normierter Holtzer-Plot der statischen Gesamtstreuintensität der verdünnten wässrigen Lösung von PPPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen mit einem Fremdsalz-Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Diese Darstellung zeigt, dass die eingebrachten unterschiedlichen Gegenionen in Abhängigkeit von ihrer Größe und Wertigkeit einen starken Effekt auf das Strukturbildungsverhalten der Zylindermizellen ausüben. Im Fall von einwertigen Gegenionen, wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{TMA}^+$ , wird die Streuintensität im Vergleich zur salzfreien Lösung nur geringfügig beeinflusst. Die zylindrische Gestalt sowie die Dimension der Aggregate bleibt, im Gegensatz zu früheren Untersuchungen von Belack<sup>[12]</sup>, nahezu unverändert. Wie in Tab. 5.6 zusammengefasst, schwankt das Molekulargewicht der Mizellen im Bereich von  $M_{W\text{ Agg}} = 4,0 \cdot 10^6 - 6,8 \cdot 10^6$  g/mol und auch die radialen Aggregationszahlen mit  $N_{\text{rad}} = 14-21$  bleiben annähernd konstant. Die auftretenden Schwankungen beruhen hierbei vermutlich auf Fluktuationen in der Anzahl an Polymerketten im Querschnitt entlang der einzelnen Zylinder. Ein signifikanter Unterschied ist jedoch in der Länge der Zylinderstrukturen zu beobachten. Die Konturlängen nehmen bei NaCl-Zugabe von  $L_{W\text{ Agg}} = 560$  nm auf  $L_{W\text{ Agg}} = 490$  nm ab. Der Zusatz von TMA-Cl führt hingegen zu einem Anwachsen der Zylinder-Länge auf  $L_{W\text{ Agg}} = 640$  nm.

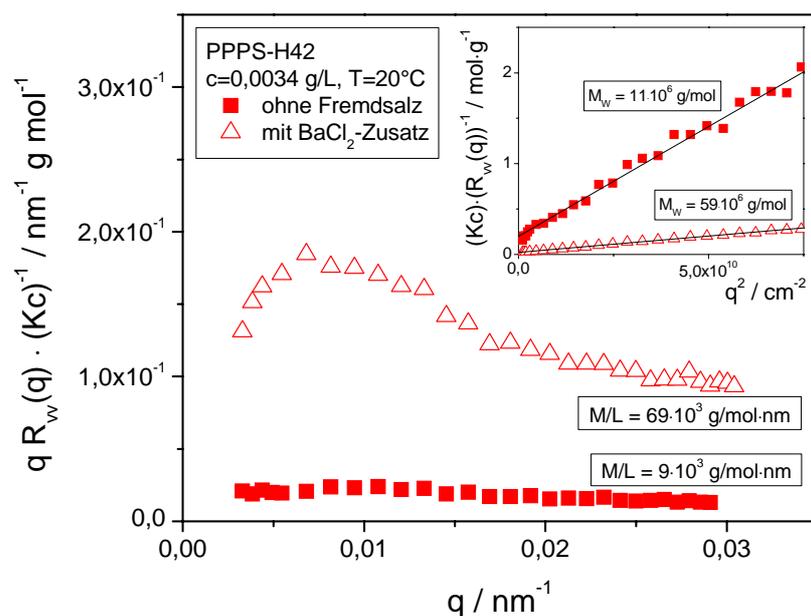


Abb. 5.10: Holtzer-Darstellung der statischen Gesamtstreuintensität der verdünnten wässrigen Lösung von PPS-H42 mit  $c = 0,0034$  g/L im Vergleich zu der entsprechenden Lösung mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , das Inset zeigt eine Ornstein-Zernicke-Auftragung der selben Proben, anhand derer durch Extrapolation  $q \rightarrow 0$  die Molmasse und der Gyrationradius der Streuer bestimmt werden kann

Durch das Einbringen zweiwertiger Gegenionen durch einen Fremdsalz-Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  tritt eine starke Veränderung im Aggregationsverhalten auf. Die Dimensionen der Mizellen nehmen erheblich zu. Dies ist charakterisiert durch eine höhere Streuintensität der Proben, die in Abb. 5.9 durch die höhere Lage der Streukurven widergespiegelt wird. Wegen der Proportionalität der Streuintensität zum Molekulargewicht der streuenden Teilchen (3.23), lässt die Zunahme der reduzierten Streuintensität auf die Ausbildung komplexerer Strukturen schließen. Es resultiert daraus eine Erhöhung der Molmassen der Aggregate auf  $M_{W\text{Agg}} = 15 \cdot 10^6 - 19 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  sowie eine Zunahme der radialen Aggregationszahlen auf  $N_{\text{rad}} \approx 52$ . Dieser Effekt des zugesetzten  $\text{BaCl}_2$  auf das Aggregationsverhalten lässt sich auch anhand der anderen Proben der freien Säuren mit unterschiedlichen Molekulargewichten beobachten und wird am Beispiel PPPS-H42 in Abb. 5.10 dargestellt. Hier ergibt sich eine Erhöhung der Molmasse der Objekte auf  $M_{W\text{Agg}} = 59 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ . Die Probe PPPS-H58 führt in verdünnten Lösungen bei  $\text{BaCl}_2$  sogar zu einem  $M_{W\text{Agg}} = 99 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ . Die Ursache dieses Effekts kann nicht eindeutig geklärt werden. Die Mizellbildung von PPPS-H in Wasser bereits in sehr verdünnten Lösungen, weist darauf hin, dass Wasser hier ein schlechtes Lösungsmittel ist. Die intramolekularen Interaktionen innerhalb der Mizellen werden durch eine Balance zwischen anziehenden hydrophoben und abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen beherrscht. Während die hydrophoben Interaktionen die Selbstassoziation bewirken, bestimmen die Coulomb-Wechselwirkungen den Assoziationsgrad und limitieren das Wachstum<sup>[134]</sup>. Vermutlich kommt es unter Zugabe von divalenten niedermolekularen Salzen aufgrund der bevorzugten Gegenionkondensation zu einer Verschiebung dieser hydrophob-hydrophilen Balance, was die Löslichkeit beeinflusst. Es kann vermutet werden, dass das Löslichkeitsprodukt von PPPS-Ba geringer als von PPPS-H ist, da wahrscheinlich sich bei dem zweiwertigen Salz eine negativere Bildungsenthalpie  $\Delta G_f$  ergibt. Partielle oder vollständige Unlöslichkeiten durch die Einführung zweiwertiger Gegenionen beschreibt auch Belack<sup>[12]</sup> in seiner Arbeit. Im Fall eines relativ schlechten Solvatationsmechanismus entstehen dabei vermehrt Polymer-Polymer-Wechselwirkungen, die zu einer stärkeren Aggregation (Überstruktur) führen. Als Folge einer solchen Aggregation ergibt sich meist eine Phasenseparation, wobei es aufgrund von Konzentrationsfluktuationen zur Phasentrennung kommt. Stevens<sup>[135]</sup> zeigt anhand Molekulardynamischer Simulationen, dass es durch divalente Gegenionen in Lösungen kettensteifer Polyelektrolyte zu einer deutlichen Ordnung durch die Bildung von Polyelektrolytbündeln („Bundle Binding“) kommt. Dieser Effekt beruht auf einer durch die Zweiwertigkeit und der damit verbundenen effektiven Größe der Gegenionen induzierten attraktiven Wechselwirkungskomponente<sup>[18], [136]</sup> (siehe Kap. 3.1.1.3), die aus einem veränderten Gegenionkondensationsverhalten resultiert<sup>[137]</sup>. Die elektrostatische Energie eines Systems ist nach Ha und Liu<sup>[138]</sup> dabei abhängig von der Anzahl kondensierter Gegenionen, die, wie Grønbech-Jensen et al.<sup>[139]</sup> zeigen, im direkten Zusammenhang mit der linearen

Ladungsdichte  $\xi_M$  steht. Da der berechnete Abstand der streuenden Objekte, wie oben aufgeführt, jedoch größer ist, als die Reichweite der attraktiven Wechselwirkungskomponente nach Oosawas Modell<sup>[18]</sup>, wie in Kap. 3.1.1.3. dargestellt, können theoretisch solcherlei Attraktionen im untersuchten Konzentrationsbereich noch nicht auftreten. Shlovskii<sup>[140]</sup> formuliert jedoch eine Theorie für dicht gepackte Bündel stäbchenförmiger Polyelektrolyte in sehr verdünnten Systemen durch attraktive Interaktionen. Unter der Betrachtung der entropischen Kräfte in einem Vielteilchen-System beschreiben Bechinger, von Grünberg und Leiderer<sup>[141]</sup> eine effektive Anziehung von Teilchen, ohne das Vorhandensein einer direkten attraktiven Wechselwirkung. Dieser Effekt soll anhand der Abb. 5.11 erklärt werden. Die dort eingezeichneten Bereiche um die zylindrischen Polyionen herum kennzeichnen die Volumina, die für die Mittelpunkte der Gegenionen nicht zugänglich sind und als ausgeschlossenes Volumen  $V$  bezeichnet werden. Kommt es zu einem Überlapp dieser Bereiche, so steigt das für die Gegenionen zur Verfügung stehende Volumen an, womit ein Entropiezuwachs im System verbunden ist. Die Entropie erhöht sich um  $\Delta S = k_B N \ln [(V+\Delta V)/V]$ , mit  $N$ , der Anzahl an Gegenionen. Entsprechend sinkt die Freie Energie um  $\Delta G = -T\Delta S$ . Es resultiert ein höherer Ordnungsgrad. Wie in Kap. 3.1.1.4 beschrieben, nimmt ein System eine bestimmte (geordnete) Konformation ein, wenn diese eine deutlich niedrigere Freie Energie aufweist als andere (ungeordnete) Konformationen und somit ein energetisch günstigerer Zustand erreicht werden kann.

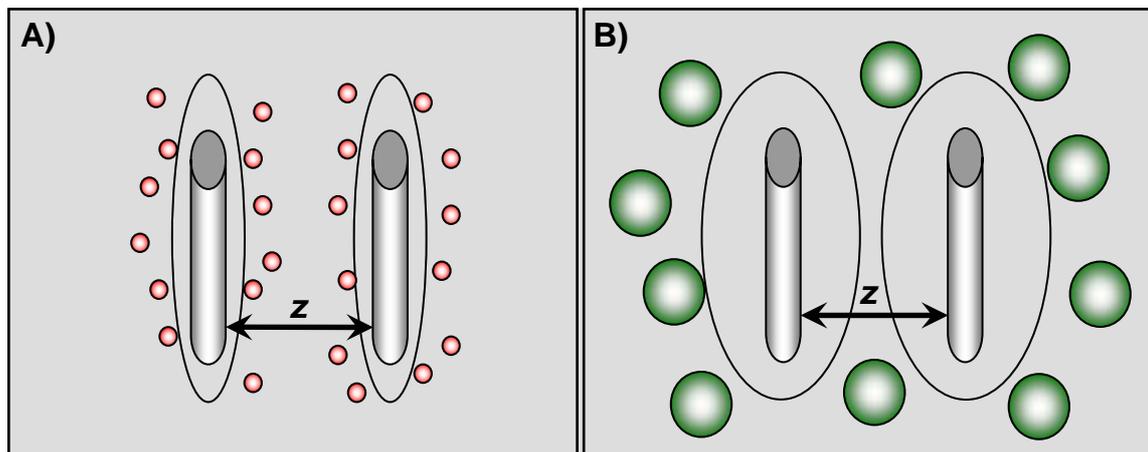


Abb. 5.11: Schematische Darstellung der Wirkungsweise entropischer Kräfte in Vielteilchen-Systemen bestehend aus zylindrischen Polyionen und punktförmiger Gegenionen, die eingezeichneten Bereiche um die geladenen Polyionen herum kennzeichnen die für die Mittelpunkte A) kleiner und B) großer Gegenionen nicht zugänglichen Volumina

Diesen alternativen Mechanismus, der ebenfalls zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen gleichgeladenen Polyionen führt, ist Grundlage des von Ray, Manning<sup>[142], [143], [144], [145]</sup> und Schmitz<sup>[146], [147], [148], [149]</sup> beschriebenen Modells und unterscheidet sich von Oosawas-Modell<sup>[18]</sup> durch eine wesentlich höhere Reichweite der attraktiven Wechselwirkungskomponente. Ist der Abstand  $z$  zwischen den Polyionen größer als der effektive Durchmesser  $d$  der hydratisierten Gegenionen ( $z \gg d$ ), so können diese ungehindert kondensieren und es können Einzelteilchen beobachtet werden. Ist die Distanz zwischen den Polyionen hingegen kleiner als der effektive Durchmesser der hydratisierten Gegenionen im System ( $z \leq d$ ), so wird der Zwischenraum zwischen den Polyionen abgeschirmt und ist für die Gegenionen unzugänglich. Von „außen“ stoßen die Gegenionen jedoch auf die stäbchenförmigen Teilchen ein. Als Folge werden diese Objekte zusammengeschoben. Somit ist für das Wirken attraktiver Wechselwirkungen im vorliegenden System nicht primär der effektive Abstand der Mizellen zueinander von Bedeutung, sondern die effektive Größe der hydratisierten Gegenionen. Infolge höherer Ladungszahlen der Ionen  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  werden bei der Hydratation hier mehr Wassermoleküle in die Hydrathülle aufgenommen, als z.B. bei einwertigen Ionen wie  $\text{Na}^+$ . Daraus ergibt sich eine höhere Hydratisierungsenergie bzw. Hydratisierungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Hydrat.}}$  und es resultiert ein größerer effektiver hydratisierter Ionenradius<sup>[121], [150]</sup>.

	Effektiver hydratisierter Ionenradius	Hydratisierungsenthalpie $\Delta H_{\text{Hydrat.}}$
	$\text{Na}^+$	-406 kJ/mol
	$\text{Ba}^{2+}$	-1361 kJ/mol
	$\text{Ca}^{2+}$	-1577 kJ/mol

Abb. 5.12: Schematische Darstellung des Einflusses der Valenz auf den effektiven hydratisierten Ionenradius

Es ist jedoch auch möglich, dass die Gegenionen nicht nur die Mizell-Ordnung, sondern auch die Wasserstruktur beeinflussen. Dieses seit langem diskutierte Phänomen ist unter dem Namen Hofmeister Reihe oder Lyotrope Serie bekannt. Lewith<sup>[151]</sup> und Hofmeister<sup>[152]</sup> beschreiben unabhängig voneinander, dass eine Zugabe an niedermolekularen Salz die Lösungseigenschaften von Wasser auf verschiedene Art und Weise beeinflussen und ordnen danach die jeweiligen Ionen in einem System, wie in Abb. 5.13 dargestellt. In Abhängigkeit zu den eingesetzten Salzen tritt, neben anderen typischen Effekten<sup>[153]</sup>, eine Entropieänderung bei

der Hydratation der Ionen auf <sup>[154]</sup>, die Sinn, Antonietti und Dimova <sup>[155]</sup> für  $\text{Ca}^{2+}$  spezifizieren. Dabei kommt es bei einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Bindung an ein Polyelektrolyt zu einem Entropie-Gewinn, der auf der Abgabe von Wassermolekülen aus der Hydrathülle des Calciums beruht. Dies bedeutet für die wässrigen Lösungen von PPPS-H bei der Zugabe von zweiwertigen Fremdsalzen eine Entropie-Erhöhung im System, was wiederum in einer niedrigeren Freie Energie  $\Delta G$  resultiert, wodurch auch hier ein geordneterer Zustand, also eine Überstrukturbildung der Mizellen, bevorzugt wird.

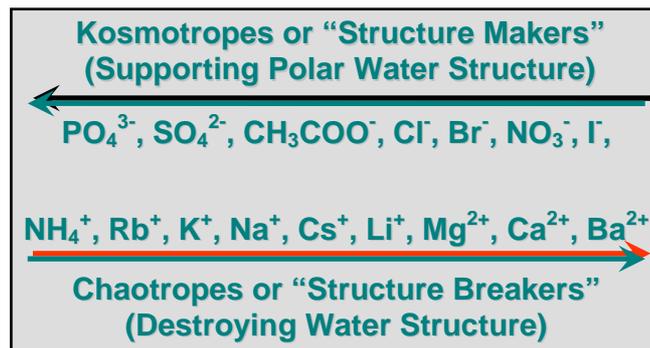


Abb. 5.13: Hofmeister Reihe

Das quasi zweiwertige Amin  $\text{TBdiA}^{2+}$  scheint eine Sonderstellung in dieser Gruppe einzunehmen. Wie in Abb. 5.9 und Tab. 5.6 zu sehen, ergibt sich hier sowohl ein signifikant niedrigeres Molekulargewicht der gebildeten Aggregate von  $M_{W\text{ Agg}} = 8,3 \cdot 10^6$  g/mol als auch eine geringere radiale Aggregationszahl von  $N_{rad} = 25$  als bei den beobachteten Strukturen unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$ . Die Ursache dafür ist in der Struktur zu suchen, wie sie in Tab. 4.3 dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass das Amin über zwei funktionelle Gruppen, die Ammoniumgruppen ( $-\text{NH}_3^+$ ), verfügt, die jedoch als zwei räumlich getrennte Ladungen zu betrachten sind. Aus diesem Grund verhält sich das  $\text{TBdiA}^{2+}$  mehr wie einwertige Gegenionen und muss eher dieser Gruppe zugeordnet werden.

Die Konturlängen der unter dem Einfluss von zweiwertigen Gegenionen ausgebildeten Mizellen liegen im Vergleich zu den einwertigen Gegenionen in derselben Größenordnung, unterscheiden sich jedoch wiederum in Abhängigkeit zu den einzelnen verwendeten Fremdsalzen. Ein  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz führt zu relativ langen Strukturen, die eine Konturlänge von  $L_{W\text{ Agg}} = 680$  nm aufweisen, wohingegen die Aggregate unter Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  nur eine Länge von  $L_{W\text{ Agg}} = 570$  nm erreichen. Der Zusatz von  $\text{TBdiA-Cl}_2$  führt, ähnlich wie bei  $\text{TMA-Cl}$ , zu einem Anwachsen der Konturlängen auf  $L_{W\text{ Agg}} = 630$  nm. Es ergeben sich bei allen Proben unabhängig von der Art des zugesetzten niedermolekularen Salzes zu den Lösungen nahezu konstante Werte für die axialen Aggregationszahlen von  $N_{ax} \approx 5$ . Der Einfluss von Endgruppeneffekten auf die Länge der gebildeten Mizellen wird bereits bei Belack <sup>[12]</sup> diskutiert.

Die Endgruppen der Poly(para-phenylen)sulfonat-Ketten führen dabei zu sogenannten Defekten in der regelmäßigen Struktur der Mizellen, die aufgrund der Polydispersität keine Möglichkeit einer regelmäßigen Anordnung besitzen, woraus sich eine lokale Anhäufung von Defekten ergeben kann und eine strukturbedingte Anhäufungen von Defekten in den Mizellen als Sollbruchstelle angesehen werden, die für den Abbruch des Längenwachstums verantwortlich sein soll. Durch die hier vorliegenden Ergebnisse kann diese Theorie nicht untermauert werden, da keine Hinweise auf ein kinetisch kontrolliertes Wachstum gefunden werden. Vielmehr kommt es zu einer Gleichgewichtsverteilung der Mizell-Längen.

Die zylindrische Form der Aggregate bleibt jedoch auch beim Einbringen zweiwertiger Gegenionen erhalten, wie die am Beispiel der Probe PPPS-H21 mit  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz durchgeführte und in Abb. 5.14 dargestellte Formfaktoranalyse zeigt. Die experimentellen Daten sowie die betrachteten Formfaktoren  $P(q)$  sind hierbei als eine Funktion von  $qR_G$  anhand einer reduzierten Holtzer-Darstellung abgebildet. Die dabei verwendeten Werte für den Gyrationradius von  $R_G = 161 \text{ nm}$  sowie die Molmasse der Aggregate  $M_{W, \text{Agg}} = 15 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  sind wiederum aus dem Anstieg und dem Achsenabschnitt von  $Kc/R_{VV}(q)$  gegen  $q^2$  (Ornstein-Zernicke-Plot) bei  $q \rightarrow 0$  bestimmt.

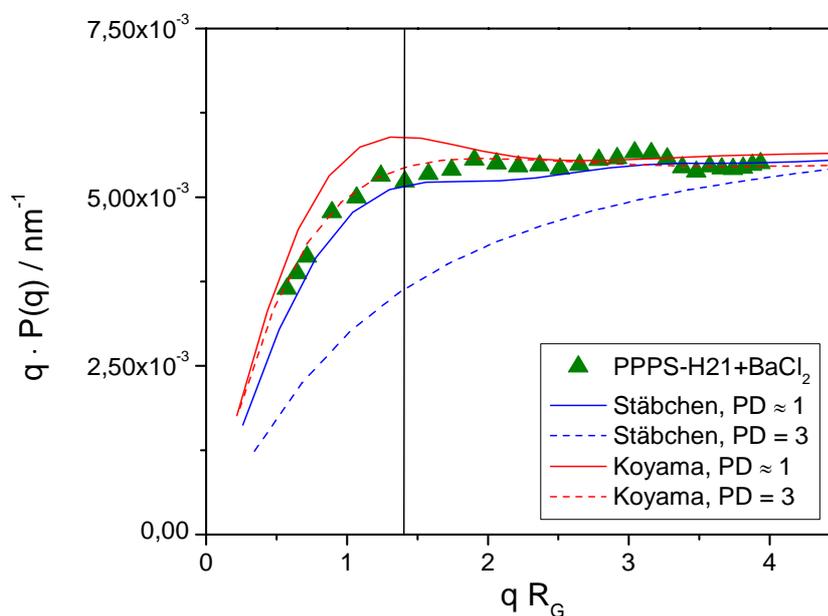


Abb. 5.14: Formfaktoranalyse der Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  in wässriger Lösung unter  $4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   $\text{BaCl}_2$ -Zusatz bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Es ist zu erkennen, dass der Formfaktor für monodisperse stäbchenförmige Zylinder (5.1) die experimentellen Daten nicht ausreichend genau beschreibt und durch die Berücksichtigung der Polydispersität nach (5.3) eine weitere Verschlechterung auftritt. Die Anpassung durch einen

Koyama-Formfaktor (5.5) führt im Fall von  $PD = 1$  zu einer Abweichung der theoretischen und experimentellen Werte im Bereich von  $1 < qR_G < 2$ . Unter Berücksichtigung der Polydispersität mit  $PD = 3$  kann jedoch schließlich durch diesen Formfaktor unter Verwendung einer Konturlänge  $L = 750$  nm und einer Kuhnsegmentlänge von  $l_k = 450$  nm, wie bei der freien Säure PPS-H21 ohne Salz-Zusatz, wiederum eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden.

Es zeigen sich aber auch Unterschiede innerhalb der Gruppe der zweiwertigen Gegenionen. Bei  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz wird ein Anwachsen der Teilchendimension auf  $M_{W\text{Agg}} = 19,1 \cdot 10^6$  g/mol mit  $L_{W\text{Agg}} = 680$  nm unter Zunahme der Semiflexibilität der gebildeten Strukturen beobachtet. Wie aus Abb. 5.9 und Abb. 5.15 zu ersehen ist, kommt es bei dieser Probe zu einer deutlichen Peak-Ausbildung in der Streuintensität, dessen Maximum bei  $qR_G = 1,73$  liegt, was ein Zeichen für polydisperse semiflexible Systeme ist, wie in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben. Aus einer Formfaktoranalyse mittels eines Koyama-Formfaktors nach (5.5) unter Einbeziehung der Polydispersität in der Längenverteilung der Teilchen durch (5.3), wie sie Abb. 5.15 zeigt, ergibt sich eine Zylinderlänge von  $L = 1100$  nm und eine Kuhnsegmentlänge von nur  $l_k = 40$  nm. Damit wird deutlich, dass die gebildeten Mizellen unter dem Einfluss von  $\text{Ca}^{2+}$  wesentlich flexibler werden.

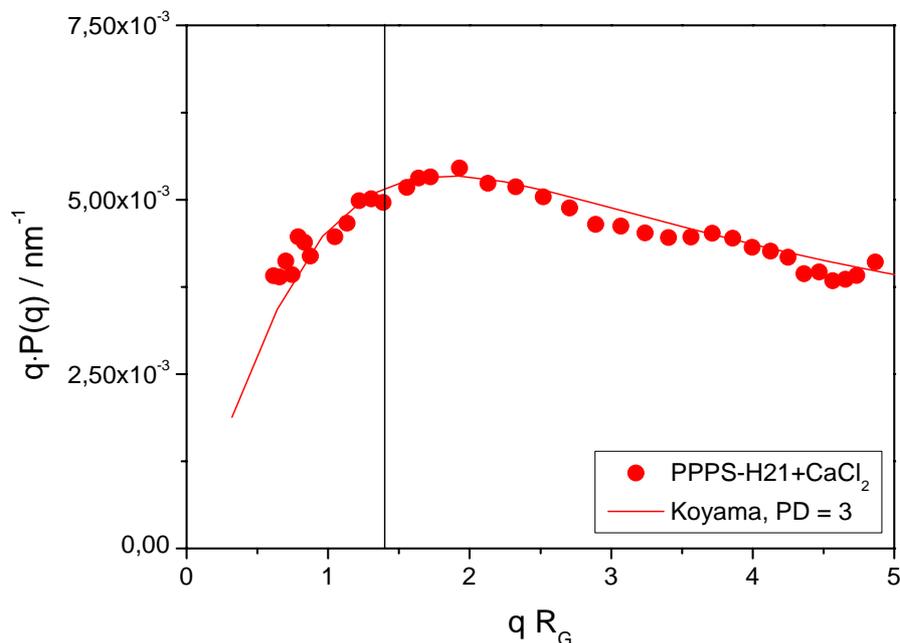


Abb. 5.15: Hotzer-Auftragung der experimentellen Streudaten sowie des Formfaktors nach Koyama<sup>[64]</sup> für die Probe PPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L in wässriger Lösung unter  $4,75 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Strukturelle Auswirkungen der auftretenden Wechselwirkungen zwischen Polyanionen (hier PAA) mit zweiwertigen Gegenionen am Beispiel von  $\text{CaCl}_2$  in wässrigen Lösungen beschreiben Molnar und Rieger<sup>[156]</sup> anhand von Molekulardynamischen Simulationen (MD). Dabei kommt es

im solvatisierten Zustand beim  $\text{CaCl}_2$  zur Ausbildung einer Hydrathülle um das  $\text{Ca}$ -Ion. Das hydratisierte  $\text{Ca}^{2+}$  wandert dann zum Polyanion, wo es zu einer Abgabe von Wassermolekülen aus der Hydrathülle kommt. Dadurch bewirkt das  $\text{Ca}^{2+}$  eine effektivere Abschirmung der Kettenladungen, was zu einer Verringerung der intramolekularen Coulomb-Wechselwirkungen führt und in einer geringeren Abstoßung zwischen den einzelnen Kettensegmenten resultiert, wodurch sich flexiblere Strukturen ergeben. Die Abb. 5.16 verdeutlicht diesen Prozess.

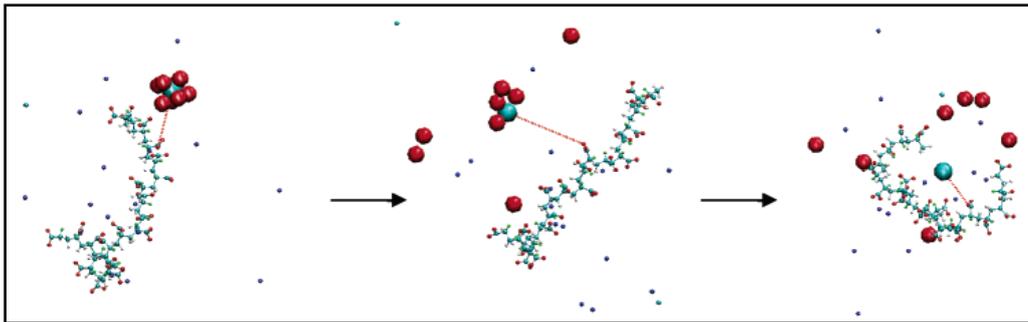


Abb. 5.16: Strukturelle Auswirkungen von Wechselwirkungen zwischen einer Polyanionkette (dargestellt als Kette aus Bällen und Stäbchen) mit  $\text{Ca}^{2+}$  (hellblaue Kugeln) in Wasser (Wassermoleküle: rote Kugeln) <sup>[156]</sup>

In Tab. 5.6 werden die Ergebnisse aus den statischen Lichtstreuuntersuchungen in VV-Geometrie zur Charakterisierung des Fremdsalzeinflusses einwertiger und zweiwertiger niedermolekularer Salze auf das Aggregationsverhalten der freien Säuren PPS-H in verdünnten wässrigen Lösungen am Beispiel der Probe PPS-H21 zusammengefasst.

Tab. 5.6: Änderungen der charakteristischen Dimensionen der Aggregate von PPS-H21 in verdünnten wässrigen Lösungen mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  unter Verwendung von  $4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Fremdsalz

Gegenion	$M_{W \text{ Agg}} /$ ( $10^6 \text{ g/mol}$ )	$L_{W \text{ Agg}} /$ nm	$N_{rad}$	$N_{ax}$	$R_G$ nm	$M/L /$ $10^3 \text{ (g/mol) nm}^{-1}$
<b>monovalent:</b>						
$\text{H}^+$	4,0	560	14	5	144	7,2
$\text{Na}^+$	4,8	490	19	4	146	9,8
$\text{TMA}^+$	6,8	640	21	5	187	10,7
<b>divalent:</b>						
$\text{Ca}^{2+}$	19,1	680	52	6	160	27,9
$\text{Ba}^{2+}$	15,0	570	51	5	161	26,5
$\text{TBdiA}^{2+}$	8,3	630	25	5	169	13,1

Entsprechend der Abb. 5.14 sind in der folgenden Abb. 5.17 für  $qR_G = 0,53$  sowie  $qR_G = 3,95$  die durch dynamische Lichtstreuung erfassten jeweiligen Feldautokorrelationsfunktionen am Beispiel des  $\text{BaCl}_2$ -Zusatzes zur verdünnten, wässrigen Lösung von PPPS-H21 dargestellt. Auch in diesem Fall ist bei allen Proben ein monoexponentieller Abfall der Konzentrationsfluktuationen in den Lösungen zu beobachten – es liegen somit auch hier wie bei den salzfreien verdünnten Lösungen der freien Säuren jeweils nur ein translatorischer Diffusionsprozess vor und aus der Extrapolation  $q^2 \rightarrow 0$  von  $\Gamma/q^2$  kann der Translationsdiffusionskoeffizient  $D$  sowie nach Gleichung (3.52) der hydrodynamische Radius  $R_h$  der Streuer bestimmt werden, die in Tab. 5.8 zusammengefasst dargestellt werden.

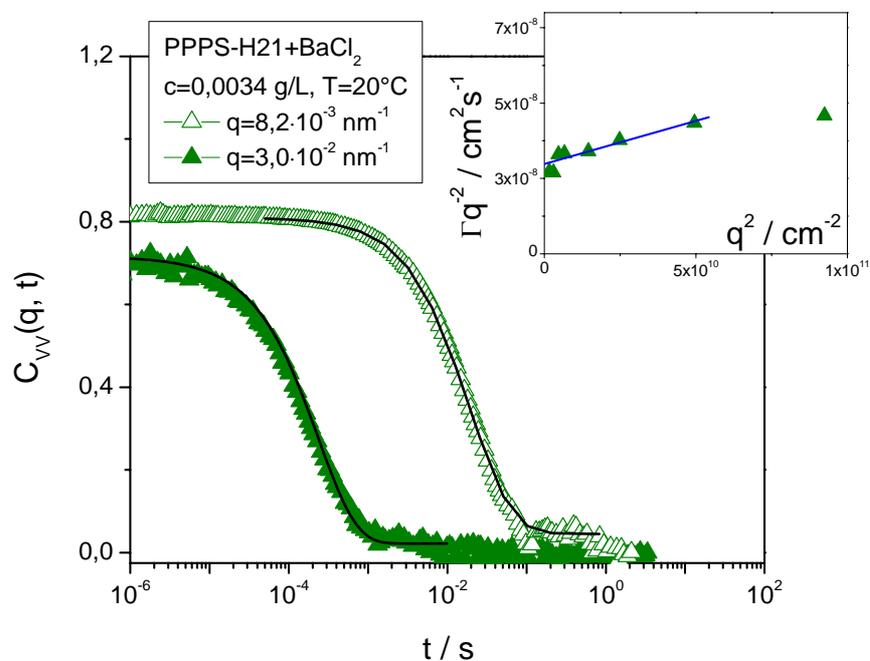


Abb. 5.17: Normalisierte Feldautokorrelationsfunktionen bei  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  für die Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  und  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M BaCl}_2$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , die durchgezogenen Linien stellen die Beschreibung der Funktionen durch (5.8) dar, das Nebenbild zeigt die resultierende  $q$ -Abhängigkeit der Diffusion  $D = \Gamma/q^2$

Die experimentellen Autokorrelationsfunktionen werden wiederum mittels der Gleichung (5.8) angepasst. Durch eine KWW-Auswertung mit (3.47) ergibt sich  $\beta = 0,90$  bei  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $\beta = 0,76$  bei großen  $q$ -Werten von  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ . Die in der Dynamik bei den freien Säuren PPPS-H ohne Fremdsalz-Zusatz beobachteten zusätzlichen Beiträge an Streustrahlung

in den supramolekularen Assoziaten bei hohen Streuvektoren  $q$  sind somit auch anhand dieser Probe zu beobachten. Wie Tab. 5.7 zeigt, kann dieser Effekt bei allen Proben beobachtet werden. Eine Ausnahme ergibt sich erneut beim Einsatz von TBdiA-Cl<sub>2</sub>.

Tab. 5.7: Breite der Relaxationszeiten-Verteilung in verdünnten wässrigen Lösungen von PPPS-H mit  $c = 0,0034$  g/L und  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Probenbezeichnung	$\beta$	
	bei $q = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$	bei $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$
PPPS-H21 ohne Fremdsalz	0,83	0,71
PPPS-H21 + NaCl	0,85	0,64
PPPS-H21 + TMA-Cl	0,82	0,60
PPPS-H21 + BaCl <sub>2</sub>	0,90	0,76
PPPS-H21 + TBdiA-Cl <sub>2</sub>	0,77	0,79

Der gleiche Effekt tritt bei dynamischen Lichtstreuuntersuchungen in VH-Geometrie auf, wie in Abb. 5.18 anhand der Autokorrelationsfunktionen der depolarisierten Streuintensität der Probe PPPS-H21 mit einem  $4,75 \cdot 10^{-5}$  M BaCl<sub>2</sub>-Zusatz an den gleichen Streuvektoren  $q$  wie in Abb. 5.17 gezeigt. Dabei setzt sich  $C_{\text{VH}}(q, t)$  aus dem entkoppelten Abklingen von translatorischen und rotierenden Bewegungen der Streuer in der Lösung zusammen und äquivalent zu (5.8) ergibt sich unter Berücksichtigung der Polydispersität der Teilchen

$$C_{\text{VH}}(q, t) = \frac{\int_0^{\infty} LW(L) \exp[-(D q^2 + 6D_R)t] dL}{\int_0^{\infty} LW(L) dL} \quad (5.12)$$

Die in Abb. 5.18 dargestellten experimentellen Orientierungsautokorrelationsfunktionen werden mit Hilfe der Gleichung (5.12) beschrieben. Dabei beschreibt die Anpassung durch (5.12) mit  $PD = 3$  bei kleinen Streuvektoren von  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  die breite Form der gemessenen Relaxationsfunktion in angemessener Weise mit  $\beta = 0,55$ . Bei hohen Streuvektoren von  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  ist wiederum eine ähnliche Situation, wie bereits an den Beispielen zuvor beschrieben, zu finden. Dabei ergibt (5.12), wie in Abb. 5.16 anhand der schwarzen durchgezogenen Linie gezeigt, im Vergleich zu den experimentellen Befunden eine zu schmale Verteilung mit  $\beta = 0,75$ . Die breite Form kann dabei einer zusätzlichen Dynamik von

Orientierungsprozessen infolge interner Flexibilität der anisotropen Objekte zugeschrieben werden. Aus dem oberen Inset der Abb. 5.18 kann deutlich der Achsenabschnitt bei den ermittelten  $\Gamma_{VH}$ -Werten erkannt werden, aus dem sich ein  $D_R = 67 \text{ s}^{-1}$  ergibt. Das führt zu einem abgeschätzten  $L_{WVH} = 650 \text{ nm}$ , was wiederum eine sehr gute Übereinstimmung der Daten aus SLS, DLS und DDLS belegt. Durch die sich ergebenden großen  $qL$ -Werte für lange starre Stäbchen ( $qL \approx 1$ ) weist die Streuintensität  $I_{VH}(q)$  eine erkennbare  $q$ -Abhängigkeit auf, wie das untere Nebenbild in Abb. 5.18 zeigt. Dieser typische Verlauf von  $I_{VH}(q)$  zeigt dabei eine von Artefakten freie VH-Streuung, die bei so niedrigen Konzentrationen oft durch das schwache Signal bzw. das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis nicht zugänglich ist. Die durchgezogene rote Linie stellt die theoretische Kurve für den durch Horn, Benoit und Oster<sup>[157]</sup> beschriebenen VH-Formfaktor für optisch anisotrope starre Stäbchen<sup>[95]</sup> unter Berücksichtigung einer Basislinie für die oben beschriebenen zusätzlichen schnellen Orientierungsfluktuationen bei hohen  $q$ -Werten dar.

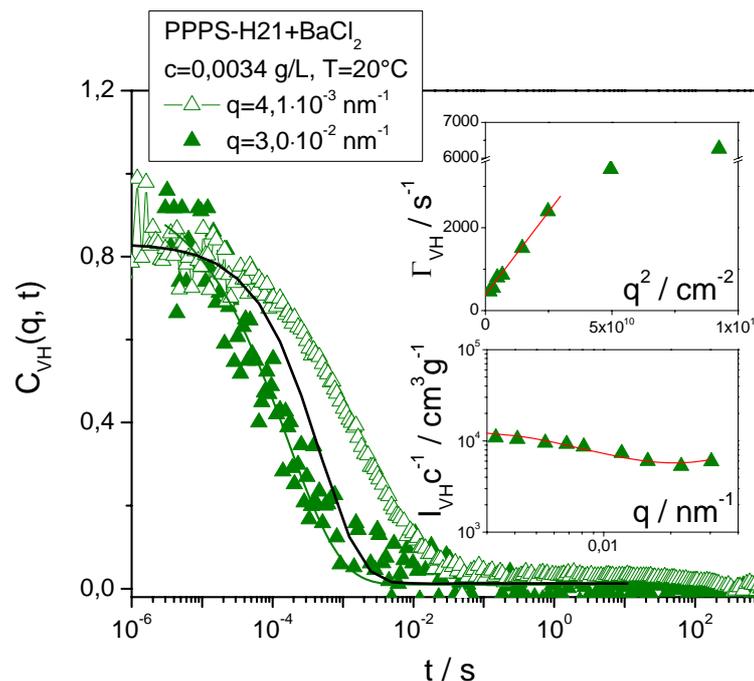


Abb. 5.18: Normalisierte Orientierungskorrelationsfunktionen bei  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  für die Probe PPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  und  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M BaCl}_2$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , die durchgezogene schwarze Linie stellt die Beschreibung der Funktion durch (5.10) dar, das Nebenbild zeigt die  $q$ -Abhängigkeit von  $\Gamma_{VH}$  (oben) und  $I_{VH}(q)$  (unten)

Das Vorhandensein eines deutlichen VH-Anteils am Streulicht in der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung und somit von Anisotropie bei den Streuern liefert einen zusätzlichen Beweis für die Erhaltung der Zylindergeometrie der streuenden Teilchen unter Fremdsalz-Zugabe zu den verdünnten, wässrigen Lösungen der PPPS-H. Die effektive optische Anisotropie der Objekte lässt sich wiederum nach (5.9) aus der Streuintensität  $I_{VH}(q)$  bestimmen. Es ergibt sich in der Gruppe der einwertigen Gegenionen ein relativ konstanter Grad der Orientierung der Polymerketten in den Zylinderstrukturen von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W = 50 - 60 \beta^2$ . Das Diamin TBdiA führt, vermutlich aus oben beschriebenen Gründen, zu einer ähnlichen Anisotropie von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W = 65 \beta^2$ . Die Gruppe der zweiwertigen Gegenionen  $Ba^{2+}$  und  $Ca^{2+}$  weist hingegen eine Abweichung auf. Hier steigt die mittlere effektive Anisotropie bei der Probe mit  $BaCl_2$ -Zusatz auf  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W \approx 200 \beta^2$  an, wohingegen die Probe unter  $CaCl_2$ -Einfluss nur einen Wert von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W \approx 80 \beta^2$  aufweist. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, kann die Anisotropie auch bezogen auf die Anzahl an Phenylringen pro Aggregat  $N_{Phenylring}$  angegeben werden. Hierbei ergibt sich für die Probe ohne Fremdsalz-Zusatz ein Wert von  $\langle \gamma^2 \rangle / Phenylring = 65 \beta^2$  bei  $N_{Phenylring} = 2 \cdot 10^4$ . Für die Probe mit  $BaCl_2$ -Zusatz ergibt sich  $N_{Phenylring} = 8 \cdot 10^4$ , woraus  $\langle \gamma^2 \rangle / Phenylring = 53 \beta^2$  resultiert. Unter  $CaCl_2$ -Zusatz hingegen kommt es bei einer ähnlichen Anzahl an Phenylringen pro Aggregat von  $N_{Phenylring} = 10 \cdot 10^4$  zu einem wesentlich niedrigeren Wert von nur  $\langle \gamma^2 \rangle / Phenylring = 16 \beta^2$ . Damit kann gesagt werden, dass die Polymerketten in den gebildeten Zylinder-Mizellen unter Ba-Einfluss eine wesentlich höhere Orientierung aufweisen, als die Aggregate der freien Säuren sowie anderer monovalenter Gegenionen. Das divalente Calcium hingegen führt zu einer erheblich geringeren Orientierung der Phenylketten in den Aggregaten. Weiterhin ist anhand dieser Probe eine Abweichung in der aus dem Rotationsdiffusionskoeffizienten  $D_R$  nach Gleichung (3.58) bestimmten Länge  $L_{WVH}$  zu beobachten. Es ergeben sich deutlich kürze Längen von  $L_{WVH} = 270$  nm als die durch SLS-Untersuchungen bestimmte und in Tab. 5.6 gezeigte Gesamtlänge der gebildeten Mizellen von  $L_W = 680$  nm. Durch die depolarisierte dynamische Lichtstreuung wurde hier die Rotation der Kuhnsegmente beobachtet, was die durch SLS und die entsprechende Formfaktoranalyse bestimmte Semiflexibilität der Aggregate bestätigt. Bei den anderen Proben zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Daten aus SLS, DLS und DDLS, was die nahezu starre Struktur der Stäbchen, die anhand der Formfaktoranalysen nach der Koyama-Theorie bestimmt wurden, untermauert.

Die Tab. 5.8 bietet eine Übersicht der ermittelten Daten aus den dynamischen Lichtstreuexperimenten in VV- und VH-Geometrie am Beispiel der Probe PPPS-H21 mit den unterschiedlichen niedermolekularen Fremdsalz-Anteil in den verdünnten Lösungen.

Tab. 5.8: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus dynamischen (VV) und depolarisierten dynamischen (VH) Lichtstreuuntersuchungen an verdünnten wässrigen Lösungen von PPPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L und  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Gegenion	$D /$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$R_h /$ $\text{nm}$	$D_R /$ $\text{s}^{-1}$	$L_{W \text{ VH}} /$ $\text{nm}$	$\langle \gamma^2 \rangle / M_W /$ $\text{mol g}^{-1}$
<b>monovalent:</b>					
$\text{H}^+$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	93	/	/	$56 - 88 \beta^2$
$\text{Na}^+$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	77	132	513	$52 \beta^2$
$\text{TMA}^+$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	74	96	577	$51 \beta^2$
<b>divalent:</b>					
$\text{Ca}^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	87	718	273	$86 \beta^2$
$\text{Ba}^{2+}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	72	67	658	$174 \beta^2$
$\text{TBdiA}^{2+}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	74	233	416	$65 \beta^2$

Ein von den bisherigen Befunden abweichendes Aggregationsverhalten ist bei der Verwendung von höherwertigen Gegenionen zu beobachten. Die verdünnten wässrigen Lösungen von PPPS-H weisen unter Zusatz von Spermidin und Spermin einen stark zeitabhängigen Aggregationsprozess auf, der zu sehr großen Aggregaten führt. Die Teilchendimensionen erreichen dabei Größenordnungen, die mit dem zur Verfügung stehenden  $q$ -Bereich der Lichtstreuung nicht charakterisiert werden können. Bei Untersuchungen an Lösungen mit einer erniedrigten Konzentration von  $c_{\text{Polymer}} = 3,4 \cdot 10^{-4}$  g/L mit einem Salzgehalt von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-6}$  M kann dieser Effekt ebenfalls beobachtet werden. Die Probe mit einem Spermin-Zusatz führt auch unter diesen abgeänderten Präparationsbedingungen zu Strukturen, die außerhalb des durch Lichtstreuexperimente zugänglichen Bereiches liegen. Anhand der Probe mit Spermidin kann zwar keine umfassende Charakterisierung der statischen und dynamischen Eigenschaften der gebildeten Aggregate erfolgen, aber zumindest eine Beschreibung des zeitabhängigen Aggregationsverhaltens, wie in Abb. 5.19 dargestellt. Die Probe erreicht nach 2 Tagen einen metastabilen Zustand. Es ergibt sich ein scheinbares Molekulargewicht der Partikel von  $M_{W \text{ Agg (app.)}} > 5 \cdot 10^8$  g/mol sowie ein scheinbarer Gyrationradius von  $R_{G \text{ (app.)}} > 250$  nm, wobei die jeweiligen tatsächlichen Werte vermutlich noch größere Dimensionen erreichen. Eine endgültige Stabilisierung des Systems tritt nach 8 Tagen ein. Der erreichte Gleichgewichtszustand ist danach über mehr als drei Wochen stabil. Eine Formfaktoranalyse der gebildeten Strukturen ist jedoch aufgrund des nicht ausreichenden  $q$ -Bereiches nicht möglich.

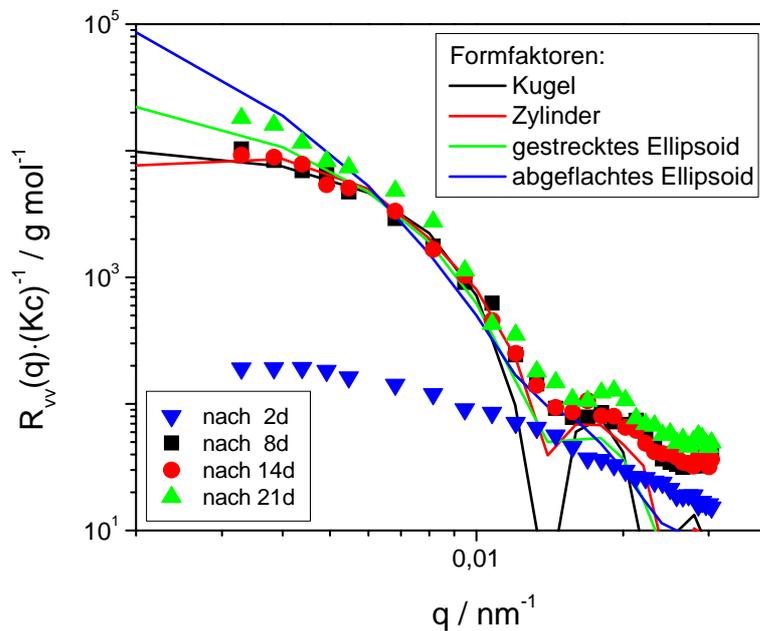


Abb. 5.19: Darstellung der Zeitabhängigkeit des Aggregationsprozesses der Probe PPPS-H21 mit  $c = 3,4 \cdot 10^{-4}$  g/L in wässriger Lösung unter  $4,75 \cdot 10^{-6}$  M Spermidin-Zusatz bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und theoretische Beschreibung der experimentellen Daten mit verschiedenen Formfaktoren (siehe Text)

Die in der Abb. 5.19 gezeigten verschiedenen Formfaktoren sollen verdeutlichen, dass ohne Informationen über sehr kleine Streuvektoren  $q$  leider keine Aussagen über die genaue Form der Aggregate getroffen werden können. Ableitend aus der theoretischen Form einer Streukurve zylindrischer Partikel, wie sie in Abb. 5.19 dargestellt ist, kann jedoch vermutet werden, dass die Zylindergeometrie der Aggregate, wie sie in den salzfreien Lösungen der PPPS-H sowie unter Zusatz von ein- und zweiwertigen Salzen vorliegen, erhalten bleibt. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass im  $q$ -Bereich von  $0,003 - 0,007 \text{ nm}^{-1}$  ein Intensitätsabfall von  $R_{VV}(q) \propto q^{-1}$  beobachtet wird, wie es ein typisches Verhalten stäbchenförmige Strukturen ist. Weiterhin müssen die beobachteten Objekte einen erheblichen Durchmesser aufweisen, denn es ergibt sich bei  $q = 0,015 \text{ nm}^{-1}$  ein erstes Minimum der Streuintensität, woraus sich  $qR_G \approx 3,75$  ableitet. Das sich ergebene Minimum liegt somit im Bereich des theoretischen Wertes von  $qR_G = 3,83$  für zylindrische Strukturen <sup>[158]</sup>.

### 5.1.1.4 Einfluss der Temperatur

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Aggregationsprozesses von PPPS-H in wässrigen Lösungen sollen Aufschluss über die thermische Stabilität der gebildeten Strukturen und die Auswirkungen auf das Strukturbildungsverhalten geben.

Aufgrund von Ladungs- und Dichtefluktuationen kondensierter Gegenionen entlang stäbchenförmiger Polyionen wird im Rahmen der Fluktuationstheorien für polyvalente Gegenionen bei Temperaturerhöhung ein starker Einfluss durch Assoziation auf das Strukturbildungsverhalten vermutet<sup>[15],[18]</sup>. Die Bedeutung attraktiver Wechselwirkungen sollte nach dem Modell von Ray, Manning und Schmitz hingegen mit abnehmenden Temperaturen zunehmen<sup>[136]</sup>. Nach Stevens<sup>[135]</sup> sind in Lösungen kettensteifer Polyelektrolyte bei einwertigen Gegenionen keine attraktiven Wechselwirkungen zu erwarten. Somit sollte hier auch kein Temperatur-Effekt auf das Aggregationsverhalten zu beobachten sein. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von Aggregations- und Strukturbildungsphänomenen können also Aufschluss über die Existenz und Wirkungsweise möglicher attraktiver Wechselwirkungen in den vorliegenden Systemen bieten.

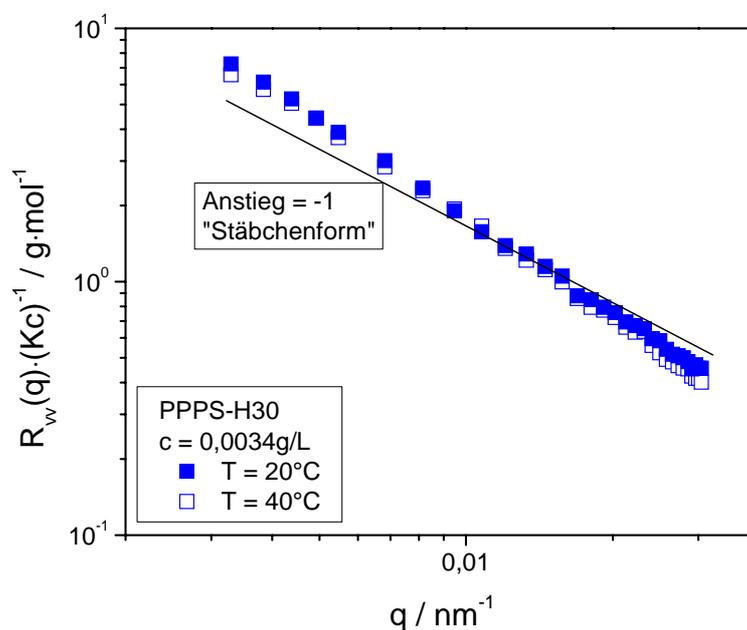


Abb. 5.20: Vergleich der Winkelabhängigkeit der Gesamtstreuintensität ermittelt aus statischen Lichtstreuexperimenten an der verdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H30 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$

Ein direkter Vergleich der experimentellen Befunde aus den statischen und dynamischen Lichtstreuuntersuchungen, wie in den Abbildungen Abb. 5.20 und Abb. 5.21 gezeigt, kann jeweils unter Berücksichtigung der Viskosität des Lösungsmittels erfolgen. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur auf das Aggregationsverhalten von PPPS-H in salzfreien, verdünnten wässrigen Lösungen keinen Einfluss aufweist. Die geringen Abweichungen in den Streuintensitäten sowie in den Relaxationszeiten liegen im Fehlerbereich der Lichtstremethode.

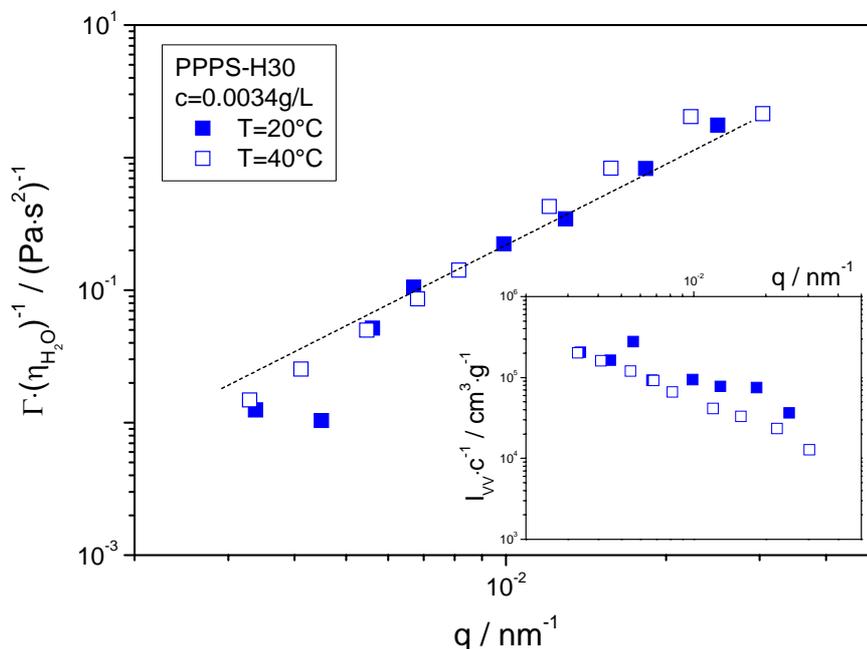


Abb. 5.21: Vergleich der Relaxationszeiten (Hauptbild) und der Streuintensität (Inset) ermittelt aus dynamischen Lichtstreuexperimenten an verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der Probe PPPS-H30 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$

Die aus den statischen und dynamischen Lichtstreuuntersuchungen bei einer Temperatur von  $T = 40^\circ\text{C}$  in VV-Geometrie an den salzfreien, verdünnten wässrigen Systemen der freien Säuren PPPS-H ermittelten Teilchendimensionen werden in Tab. 5.9 dargestellt. Ein Vergleich zu den in Tab. 5.3 gezeigten Ergebnisse bei  $T = 20^\circ\text{C}$  zeigt auch hier keinerlei Beeinflussung der Aggregation durch die erhöhte Temperatur von  $T = 40^\circ\text{C}$ . Die Dimensionen und das dynamische Verhalten der Mizellen weisen keine Temperaturabhängigkeit auf.

Tab. 5.9: Charakteristische Dimensionen der Einzel-Aggregate von PPPS-H in verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen mit  $c = 0,0034$  g/L bei  $T = 40^\circ\text{C}$ , bestimmt durch dynamische und statische Lichtstreuexperimente in VV-Geometrie

Probenbezeichnung	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$R_h / \text{nm}$	$M_{W \text{ Agg}} / (10^6 \text{ g/mol})$	$L_{W \text{ Agg}} / \text{nm}$	$N_{rad}$	$R_G / \text{nm}$	$M/L / (\text{g/mol}) \text{nm}^{-1}$
PPPS-H21	$2,7 \cdot 10^{-8}$	131	3,1	470	14	132	6628
PPPS-H30	$2,0 \cdot 10^{-8}$	176	6,4	680	19	161	9362
PPPS-H42	$1,9 \cdot 10^{-8}$	186	10,0	1070	19	130	9376
PPPS-H58	$2,3 \cdot 10^{-8}$	153	13,2	1620	17	290	8096

Dieses Aggregationsverhalten unterliegt auch bei der Verwendung von monovalenten niedermolekularen Salzen in den verdünnten wässrigen Lösungen der PPPS-H keiner Temperaturabhängigkeit, wie ein Vergleich der in Tab. 5.10 präsentierten Daten der Messungen bei  $T = 40^\circ\text{C}$  mit den bei  $T = 20^\circ\text{C}$  bestimmten Werten aus Tab. 5.6 nachweist.

Tab. 5.10: Beeinflussung der charakteristischen Dimensionen der Aggregate von PPPS-H21 in verdünnten wässrigen Lösungen mit  $c = 0,0034$  g/L bei  $T = 40^\circ\text{C}$ , unter Verwendung von  $4,75 \cdot 10^{-5}$  M Fremdsalz, bestimmt durch statische Lichtstreuexperimente in VV-Geometrie

Gegenion	$M_{W \text{ Agg}} / (10^6 \text{ g/mol})$	$L_{W \text{ Agg}} / \text{nm}$	$N_{rad}$	$R_G / \text{nm}$	$M/L / 10^3 (\text{g/mol}) \text{nm}^{-1}$
<b>monovalent:</b>					
H <sup>+</sup>	3,1	470	14	132	7
Na <sup>+</sup>	4,3	543	16	141	8
TMA <sup>+</sup>	5,2	500	21	113	10
<b>divalent:</b>					
Ca <sup>2+</sup>	70,4	1073	138	194	66
Ba <sup>2+</sup>	42,2	620	143	228	68

Unter Verwendung von zweiwertigen Gegenionen kommt es im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Beobachtungen zu einer sehr starken Beeinflussung des Strukturbildungsverhaltens durch die Temperatur, wie in Tab. 5.10 sowie anhand der Abb. 5.22 und Abb. 5.23 am Beispiel der Probe PPPS-H21 mit einem  $4,75 \cdot 10^{-5}$  M BaCl<sub>2</sub>-Zusatz zu sehen ist. Bei Temperaturerhöhung kommt es zum Anstieg der Lichtstreuintensität. Die zylindrische Gestalt der gebildeten Aggregate bleibt auch hier erhalten, wie die entsprechende Streukurve in der Abb. 5.22 zeigt. Unter Vernachlässigung des molekularen Formfaktors entspricht der Effekt

der Streuintensitätszunahme einer Erhöhung der Molmasse der entstandenen Mizellen. Die Dimension der Mizellen steigt bei dieser Probe von  $M_{W\text{ Agg}} = 15 \cdot 10^6$  g/mol und  $N_{rad} \approx 52$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  auf  $M_{W\text{ Agg}} = 42 \cdot 10^6$  g/mol und  $N_{rad} \approx 140$  bei  $T = 40^\circ\text{C}$  an. Der gleiche Effekt ist sowohl unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  zu beobachten, als auch anhand aller Proben der PPPS-H's in verdünnten wässrigen Lösungen mit einem Fremdsalz-Anteil zweiwertiger niedermolekularer Salze.

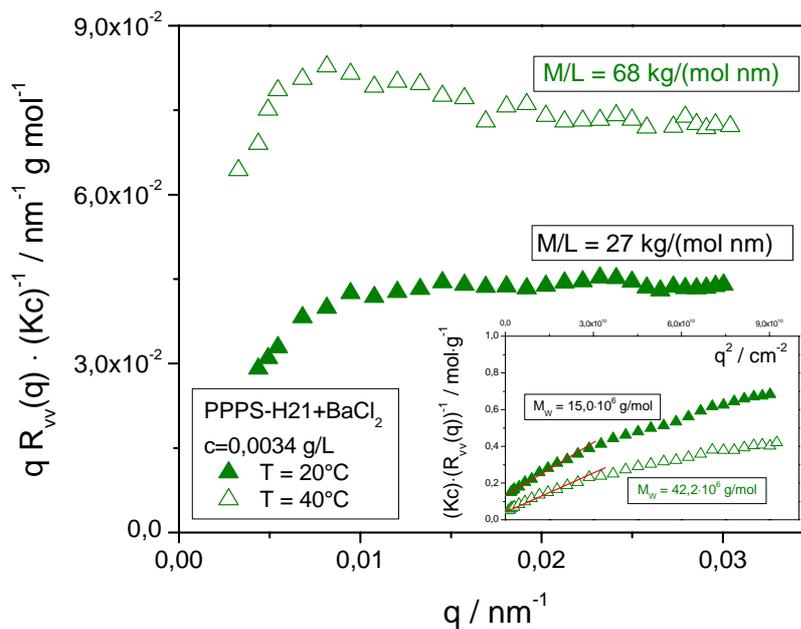


Abb. 5.22: Holtzer-Darstellung der statischen Gesamtstreuintensität bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $T = 40^\circ\text{C}$  der verdünnten wässrigen Lösung von PPPS-H21 bei  $c = 0,0034$  g/L mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M, das Nebenbild zeigt eine Ornstein-Zernicke-Auftragung der selben Messdaten, anhand derer durch Extrapolation  $q \rightarrow 0$   $M_{W\text{ Agg}}$  und  $R_G$  der Streuer bestimmt werden

Eine wahrscheinliche Ursache für diese temperaturabhängige Molekulargewichtsänderung ist eine zunehmende Polymer-Polymer-Wechselwirkung in den Lösungen bei Zugabe von divalenten niedermolekularen Salzen, woraus eine starke Aggregation resultiert, die zu einer temperaturinduzierten Phasenseparation<sup>[159]</sup> führt. Die Ursache für diese stattfindende Phasenseparation liegt also darin, dass bei einer relativ niedrigen Temperatur von  $T = 20^\circ\text{C}$  die Polymer-Lösemittel-Interaktionen stärker als die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen sind. Die mit steigender Temperatur auf  $T = 40^\circ\text{C}$  abnehmende Lösemittel-Qualität führt dann zunehmend zu bevorzugten Polymer-Polymer-Interaktionen, die als eine attraktive Wechselwirkung betrachtet werden können. Damit kann gesagt werden, dass steigende Temperaturen einen Anstieg der attraktiven Wechselwirkungsenergie im System bewirken.

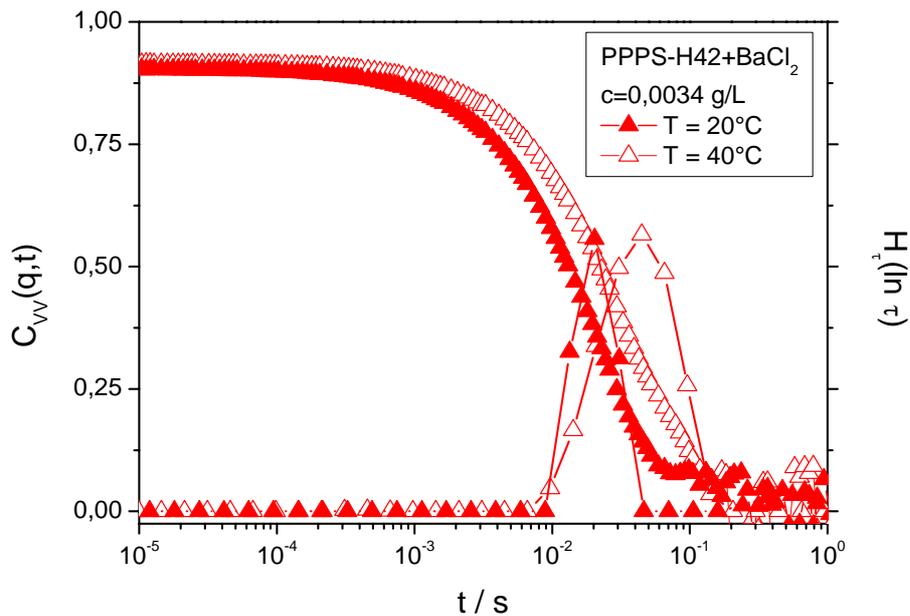


Abb. 5.23: Vergleich der normalisierte Feldautokorrelationsfunktionen sowie Verteilungen der Abklingraten bei  $q = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  der verdünnten wässrigen Lösungen der Proben PPS-H42 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$

Depolarisierte dynamische Lichtstreu-Untersuchungen an den Proben mit zweiwertigen Salzen, wie hier am Beispiel von PPS-H42 mit  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz, weisen wiederum das Vorhandensein eines sehr deutlichen VH-Anteils am Streulicht und somit von starker Anisotropie auf, was einen zusätzlichen Beweis für den bereits durch die SLS beobachteten Bestand der Zylindergeometrie der streuenden Teilchen unter Temperatureinfluss liefert. Die effektive optische Anisotropie der Objekte lässt sich wiederum nach (5.9) aus der Streuintensität  $I_{\text{VH}}(q)$  bestimmen. Es ergibt sich bei der freien Säure PPS-H42 ohne Fremdsalz-Anteil sowohl bei  $T = 20^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 40^\circ\text{C}$  ein relativ konstanter Grad der Orientierung der Polymerketten in den Zylinderstrukturen von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W \approx 100 \beta^2$ . Durch den Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  zu den Lösungen ergibt sich bei  $T = 20^\circ\text{C}$  eine mittlere effektive Anisotropie von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W \approx 280 \beta^2$ . Durch eine Temperaturerhöhung resultiert im System ein Wert von  $\langle \gamma^2 \rangle / M_W \approx 400 \beta^2$ . Damit kann gesagt werden, dass die Polymerketten der in verdünnten wässrigen Lösungen unter Einfluss zweiwertiger Gegenionen gebildeten Zylinder-Mizellen durch eine Temperaturerhöhung eine höhere Orientierung erfahren, als dieselben Aggregate bei  $T = 20^\circ\text{C}$ . Dies ergibt sich, bedingt durch einen Anstieg der attraktiven Wechselwirkungsenergie im System, aus einer Zusammenlagerung von ca. 8 – 9 Mizellen, anhand derer auch die relativ hohe radiale Aggregationszahl von  $N_{\text{rad}} \approx 140$  bei diesen Proben erklärt werden kann.

### 5.1.2 Visualisierung der Mizellen durch Transmissionselektronenmikroskopie

Abbildende Methoden bieten neben den Streumethoden ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung und Aufklärung von Strukturen. Setzen sich die Ergebnisse bei Streuexperimenten aus Mittelwerten von Einzelbeiträgen zusammen, so können abbildende Methoden Auskunft über die Gestalt von Einzelstrukturen sowie deren Defekte, wie z.B. Verzweigungen und Störstellen geben. Eine umfassende Strukturaufklärung kann also nur durch Kombination der Methoden erfolgen.

Bei der Visualisierung von Strukturen durch mikroskopische Methoden und der Bewertung der Ergebnisse ist jedoch stets zu beachten, dass die meisten Untersuchungen an eingetrockneten Exponaten von Schleuder- (Spin-Coating) bzw. Tauchfilmen (Dip-Coating) der Proben erfolgen. Dabei kommt es meist zu einer physikalischen und/oder chemischen Adsorption (Physi-/Chemisorption) von Molekülen oder Aggregaten auf der Oberfläche der Trägermaterialien, was zu Deformationen der Strukturen auf den Substraten führen kann, da reale Teilchen meist eine relative Verformbarkeit aufweisen. Weitere Trocknungseffekte, die zu Artefakten führen, können durch das kontinuierliche Aufkonzentrieren einer Lösung durch das Entfernen von Lösungsmittel und der damit verbundenen Änderungen von Eigenschaften der Teilchen sowie im Strukturbildungsverhalten beim Trocknen entstehen. Somit kann meist nicht eindeutig festgestellt werden, welcher Zustand im jeweiligen untersuchten System vorliegt. Daneben kann es gerade bei stäbchenförmigen Teilchen durch die wirkenden mechanischen Kräfte während der Präparation bei den Methoden des Spin-Coatings und Dip-Coatings auch zu einer induzierten Orientierung kommen, was ebenfalls zu Artefakten führen würde. Um den Lösungszustand von Objekten in Lösungen möglichst ungestört von solcherlei Einflussparameter betrachten zu können, können unter anderem Methoden wie die Kryofixierung (Cryo-TEM) oder die Verwendung einer Trehalose-Matrix angewandt werden. Der Einsatz von Trehalose führt dabei zur Einlagerung der zu untersuchenden Strukturen in einem Film, der sich wie eine Matrix über die Hohlräume von hierbei eingesetzten Gitter-Substraten ergibt. Durch die Verwendung solcher Substrate mit definierten Lochmustern können Adsorptionseffekte durch Adhäsion vermieden werden. Die Trehalose verdampft oder sublimiert beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nicht und gleichzeitig nehmen die Zuckermoleküle der Trehalose die Position der Wassermoleküle der Hydrathülle der Strukturen ein. Der Lösungszustand wird somit „eingefroren“ und die Strukturen unterliegen keinerlei Deformationen und Trocknungseffekten.

Da Belack<sup>[12]</sup> in seiner Arbeit bereits den Nachweis erbracht hat, dass reproduzierbare Abbildungen der Sekundärstrukturen der PPPS-H durch unterschiedliche mikroskopische Methoden (Rasterkraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie) möglich sind, soll an dieser Stelle nur auf die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie zurückgegriffen werden. Im

Folgendes soll gezeigt werden, dass durch diese Methode Einzelaggregate untersucht werden können.

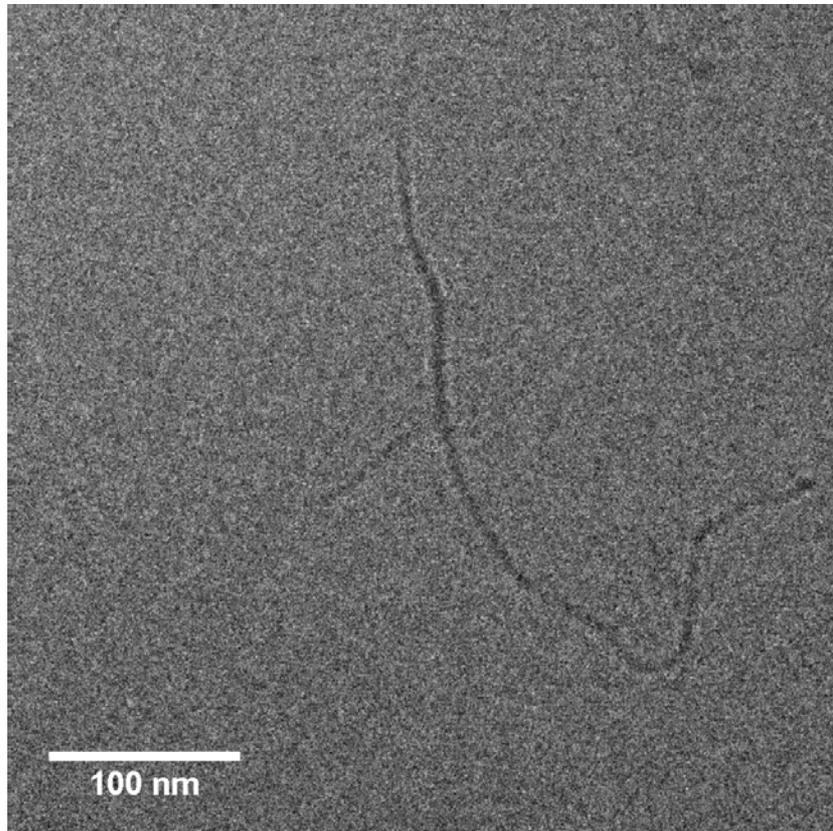


Abb. 5.24: Cryo-TEM-Aufnahme eines Einzel-Aggregates einer verdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L ohne zusätzliche Kontrastgebung

Aus den Formfaktoranalysen an den experimentellen Lichtstreuendaten (Kap. 5.1.1.1) ist bekannt, dass aus den verdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der PPPS-H relativ steife zylindrische Aggregate hervorgehen. Die Abb. 5.24 zeigt eine Cryo-TEM-Aufnahme eines Einzel-Aggregates aus einer solchen Lösung der Probe PPPS-H21. Die Struktur kann einer gestreckten Mizelle mit einer geringen Semiflexibilität zugewiesen werden. Weiterhin weist das abgebildete Objekt eine Verzweigung auf, was die Ursachen der in Kap. 5.1.1.1 diskutierten Abweichungen der  $\rho$ -Parameter von den theoretischen Werten für starre Stäbchen sein kann. Das Aggregat besitzt eine Länge von  $L = 524$  nm. Eine statistische Analyse an einer Reihe von Aufnahmen dieser Probe führt zu einer durchschnittlichen Länge der Mizellen von  $L_{\phi} = 515 \pm 52$  nm, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den durch SLS bestimmten und in Tab. 5.3 aufgeführten Mizell-Längen ergibt. Der relativ hohe Fehler beruht dabei auf einem

teilweise sehr schlechten Kontrast, der eine genaue Auswertung der Ergebnisse erheblich erschwert. Auf eine Kontrastierung durch die Verwendung von z.B. Uranylacetat oder Wolfrumphosphorsäure ist jedoch bei allen Proben bewusst verzichtet worden, da die voran beschriebenen Ergebnisse aus den Lichtstreuuntersuchungen Anlass für die Vermutung geben, dass die Fremdionen die Strukturen beeinflussen könnten. Aufgrund des relativ schlechten Kontrastes ist eine Beschreibung der Breite der Aggregate leider nicht möglich.

Die TEM-Aufnahme in Abb. 5.25 zeigt eine Einzel-Mizelle aus einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPS-H21 unter einem NaCl-Zusatz. Die Ergebnisse aus der Lichtstreuung lassen ähnliche Strukturen wie in Abb. 5.24 erwarten. Es sollte sich danach durch den Zusatz an NaCl zu den Lösungen keine bzw. nur eine sehr geringe Beeinflussung des Aggregationsverhaltens ergeben.

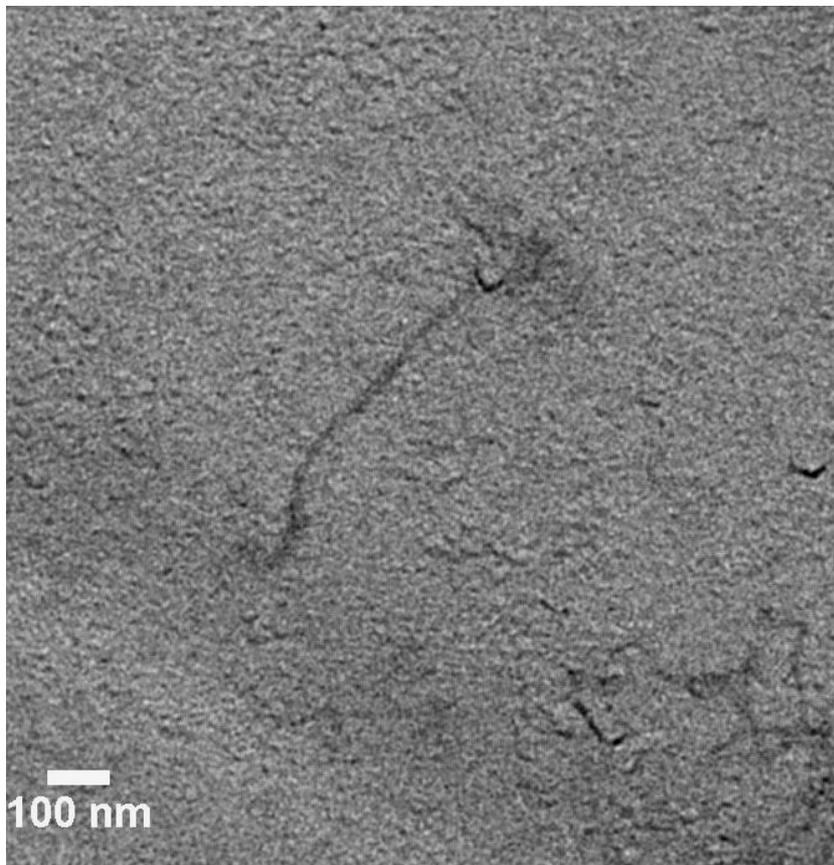


Abb. 5.25: Cryo-TEM-Aufnahme eines Einzel-Aggregates einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L und einem NaCl-Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M, keine zusätzliche Kontrastgebung

Es ist hier ein nahezu rigides Aggregat der Länge  $L = 382$  nm zu erkennen. Eine statistische Auswertung ähnlicher Aufnahmen dieser Probe führen zu einer durchschnittlichen Länge von

$L_0 = 482 \pm 48$  nm. Somit bestätigen diese Ergebnisse die durch Lichtstreuexperimente ermittelten Strukturen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen unter Verwendung monovalenter Fremdsalze wird beim Einsatz von divalenten Gegenionen eine starke Beeinflussung des Aggregationsverhaltens erwartet. Die Abbildungen Abb. 5.26 und Abb. 5.27 zeigen eine repräsentative Auswahl typischer Strukturen der Probe PPPS-H21 mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz. Als typisch werden hierbei häufig auftretende Objekte ähnlicher Gestalt bezeichnet, die sich unabhängig von der verwendeten Präparationsmethode finden lassen. Das hier dargestellte Bild ist eine TEM-Aufnahme von in eine Trehalose-Matrix eingebetteten Objekten. Es sind deutlich mehrere Aggregate erkennbar, die zum Teil Verzweigungen aufweisen.

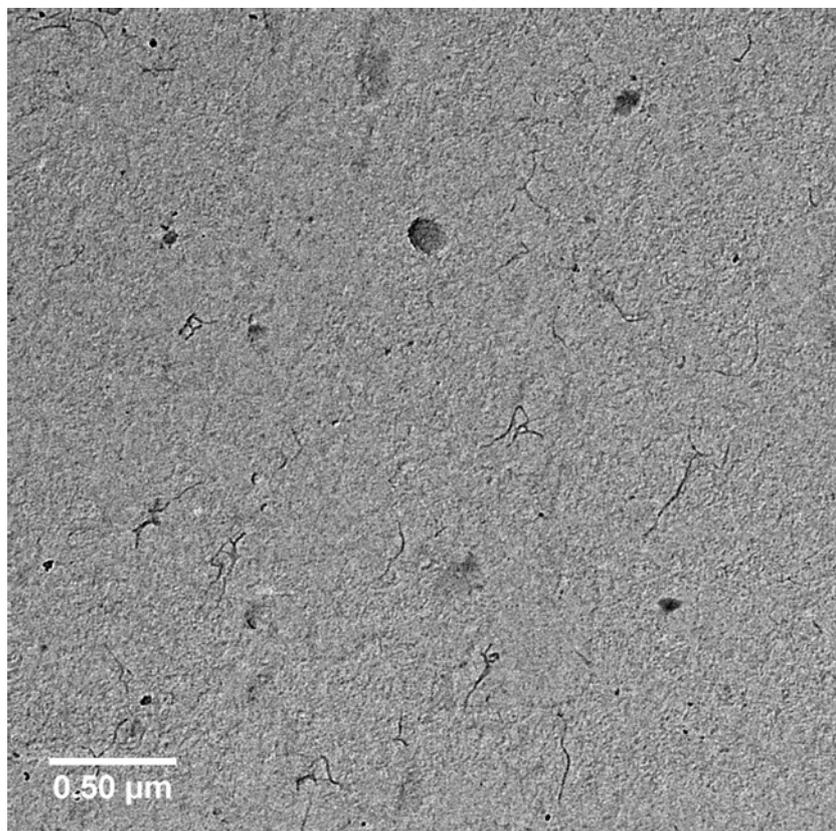


Abb. 5.26: TEM-Aufnahme einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M unter Verwendung einer Trehalose-Matrix, keine zusätzliche Kontrastgebung

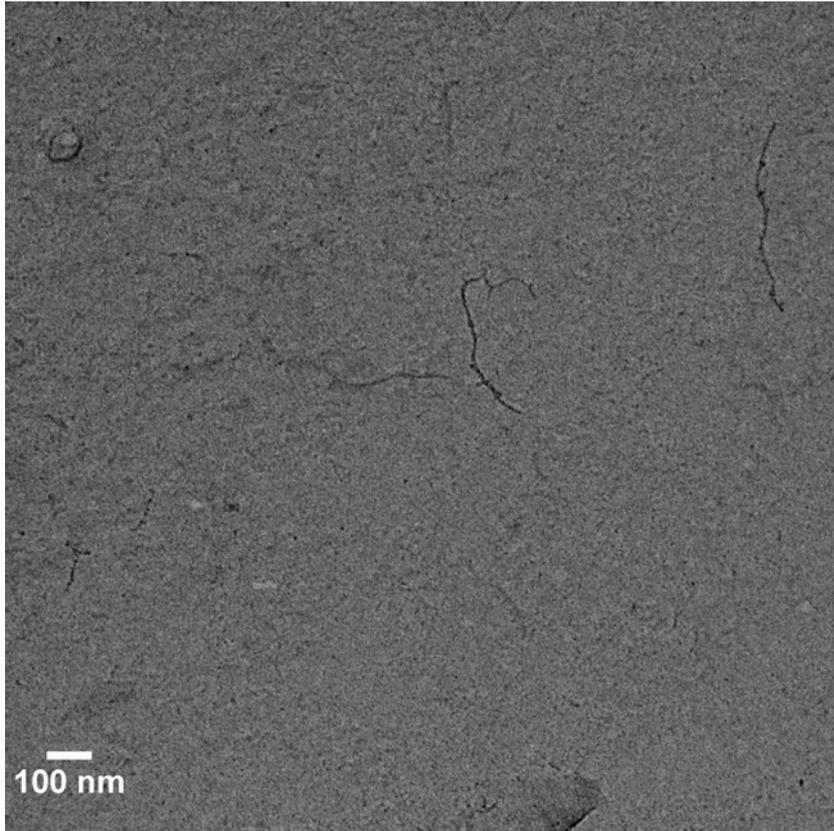


Abb. 5.27: Cryo-TEM-Aufnahme einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M ohne zusätzliche Kontrastgebung

Dieselbe Probe wie in Abb. 5.26 ist ebenfalls durch die Methode der Kryofixierung untersucht worden. Die Abb. 5.27 zeigt auch unter diesen Messbedingungen nahezu starre Aggregate, die einige kleinere Verzweigungen aufweisen. Die Mizell-Länge beträgt bei diesen Objekten  $L = 428 - 496$  nm und aus der statistischen Auswertung resultiert ein Wert von  $L_{\phi} = 447 \pm 22$  nm. Der resultierende Fehler ist hierbei aufgrund des besseren Kontrastes, bedingt durch die höhere Massendicke von Metallionen (siehe Kap. 3.3.2), etwas geringer als in den vorangegangenen Untersuchungen. Eine Auswertung zur Breite der Aggregate ist aber auch hier nur begrenzt möglich. Anhand der folgenden Abb. 5.28 kann jedoch eine Abschätzung erfolgen. Es ergibt sich ein mittlerer Durchmesser der Aggregate von  $d_{\phi} = 7 \pm 1$  nm.

Bei hohen Auflösungen, wie sie in den dargestellten TEM-Bildern der Abbildungen Abb. 5.28 a) und b) zu sehen sind, fallen bei einigen Aufnahmen dieser Probe in unmittelbarer Nähe zu den Mizellen kugelförmige Cluster von höherem Kontrast mit einem Radius von durchschnittlich  $r_{\text{Cluster}} = 1$  nm auf.

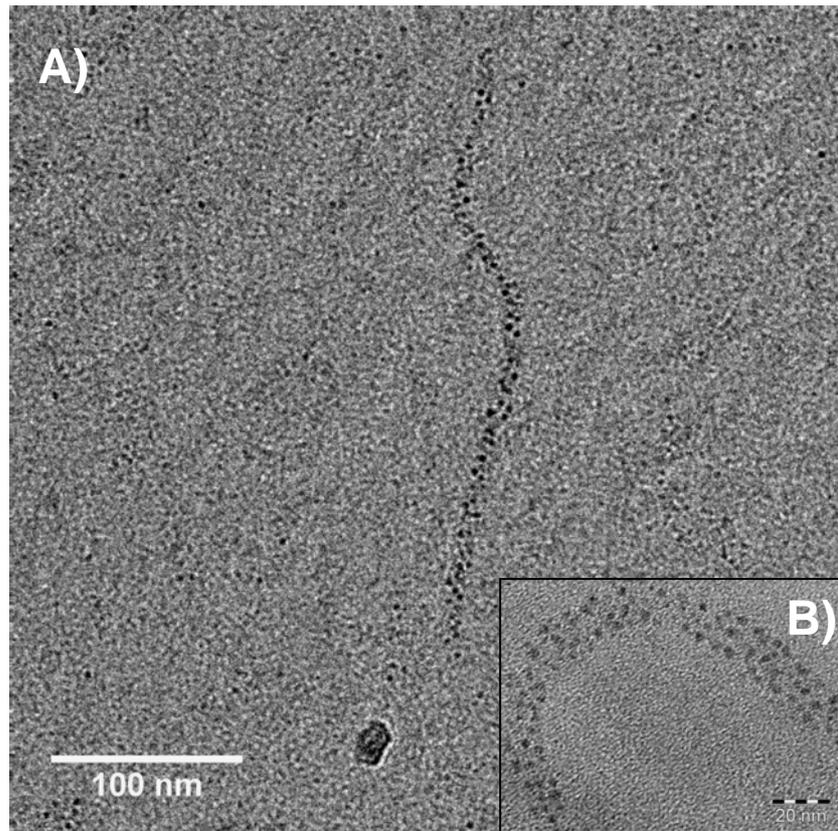


Abb. 5.28: TEM-Aufnahme von A) einer Zylinder-Mizelle und B) eines Ausschnitts einer Mizelle aus einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  unter Verwendung einer Trehalose-Matrix und ohne zusätzliche Kontrastgebung, in der Nähe der Mizellen zeigen sich kugelförmige Cluster mit einem Radius von  $r_{\text{Cluster}} = 1 \text{ nm}$

Diese Strukturen können im Line-Scan-Verfahren mittels STEM (Scanning-TEM, Rastertransелектроненмикроскопіе) untersucht und charakterisiert werden. Bei dieser Methode, wird das Bildfeld durch einen fokussierten Elektronenstrahl gerastert. Die dabei zu unterschiedlichen Winkeln gestreuten Elektronen können mit verschiedenen Detektoren registriert werden. Häufig werden Detektoren für das sogenannte High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) eingesetzt. Das HAADF-Signal ermöglicht dabei die Analyse des Vorkommens und der Verteilung von verschiedenen chemischen Elementen im Objekt anhand der unterschiedlichen Signalintensitäten mit bestimmtem Energiegehalt, die charakteristisch für bestimmte Elemente sind <sup>[160]</sup>. Die Abb. 5.29 zeigt eine solche Analyse der Elementverteilung. Die Grafik zeigt das ermittelte Schwefel-Signal, dass durch die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen bedingt ist, sowie ein dazu nur sehr geringfügig verschobenes Ba-Signal. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die beobachteten Cluster in der Nähe der Mizellen tatsächlich aus Barium bestehen

und sich unmittelbar in der Umgebung der  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen, die sich auf der Oberfläche der Mizellen befinden, lokalisieren.

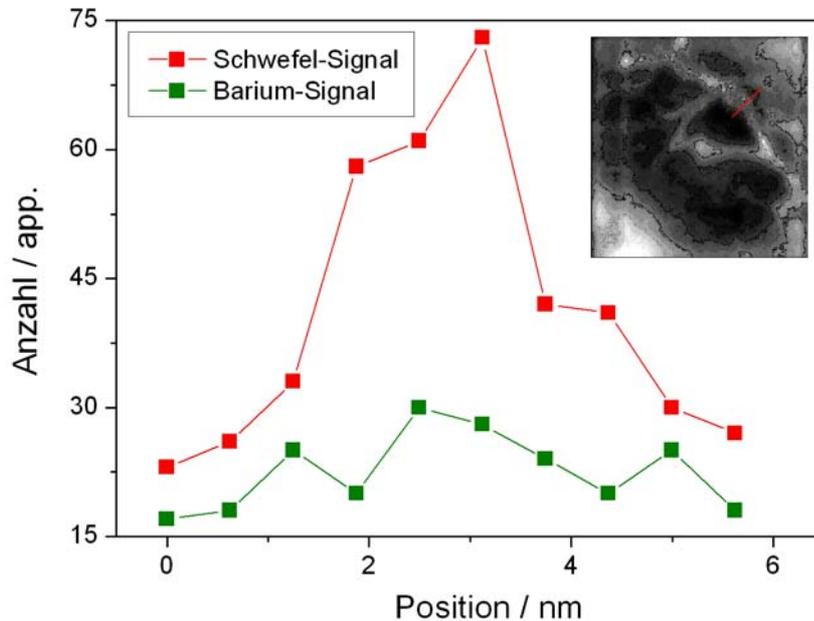


Abb. 5.29: Line-Scan mittels STEM zur Analyse der Elementverteilung einer Mizellen-Struktur einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPS-H21 mit  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Eine weitere Analyse dieser Barium-Cluster zeigt, wie in Abb. 5.30 dargestellt, dass diese Bereiche eine Kristallinität aufweisen, die anhand der parallelen Gitterebenen erkennbar ist. Jede Schar dieser Gitterebenen hat einen mittleren Gitterebenenabstand von  $a = 0,25 \text{ nm}$ . Leider ist die Bestimmung von charakteristischen Gitterparametern, die für eine eindeutige Identifizierung notwendig sind, hier nicht möglich. Um dennoch zuverlässige Informationen zu erhalten kann das Verfahren der konvergenten Elektronenbeugung, die Convergent Beam Electron Diffraction (CBED)-Methode angewandt werden. Die erhaltenen Beugungsreflexe bieten eine Basis zur Berechnung der Strukturen. Es kann vermutet werden, dass diese Ba-Cluster aus Bariumsulfat (Barit) bestehen. Bei der Synthese von PPS-H wird  $\text{NaSO}_4$  als Trocknungsmittel eingesetzt, das eventuell in Spuren durch nicht ausreichende Aufreinigung mittels Dialyse im Produkt zurückbleibt. Die Ausbildung von  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln in wässrigen Polymerlösungen in Abhängigkeit zum  $pH$ -Wert untersuchten Qi et al. <sup>[161], [162]</sup>. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass sich Ba-Sulfit bildet. Während der 3. Stufe der Synthese bei der Verseifung der Poly( $p$ -phenylen)sulfonsäureester zu Poly( $p$ -phenylen)sulfonsäure, wie bei Belack beschrieben <sup>[12]</sup>, kommt es zur Verwendung eines sauren Ionenaustauschers. Als

Material dient hier Amberlyst 15, das aus einem Trägerpolymer mit funktionellen Gruppen ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) besteht. Dieses Material wird mit einer sauren ethanolischen Lösung behandelt und vor Gebrauch neutral gewaschen. Trotzdem kann es bei der Verwendung des Ionenaustauschers unter Umständen zum Auswaschen von  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen aus dem Material kommen, die dann im Produkt vorliegen und in wässriger Lösung der freien Säure PPPS-H21 mit  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz ( $\text{pH} \approx 3$ ) mit den  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen reagieren können. Somit würde der Effekt der Ausbildung kristalliner Barium-Cluster auf Verunreinigungen der Probe zurückzuführen sein. Ein Vergleich dieser Befunde zu TEM-Untersuchungen unter gleichen Präparationsbedingungen an den Proben PPPS-H30, -H42 und -H58 ebenfalls unter Verwendung eines  $4,75 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{BaCl}_2$ -Zusatzes bestätigt diesen Verdacht. Bei diesen Proben tritt die Clusterbildung nicht auf, wie in Abbildungen Abb. 5.31 A) und B) anhand des Beispiels der Proben PPPS-H42 und PPPS-H58 gezeigt.

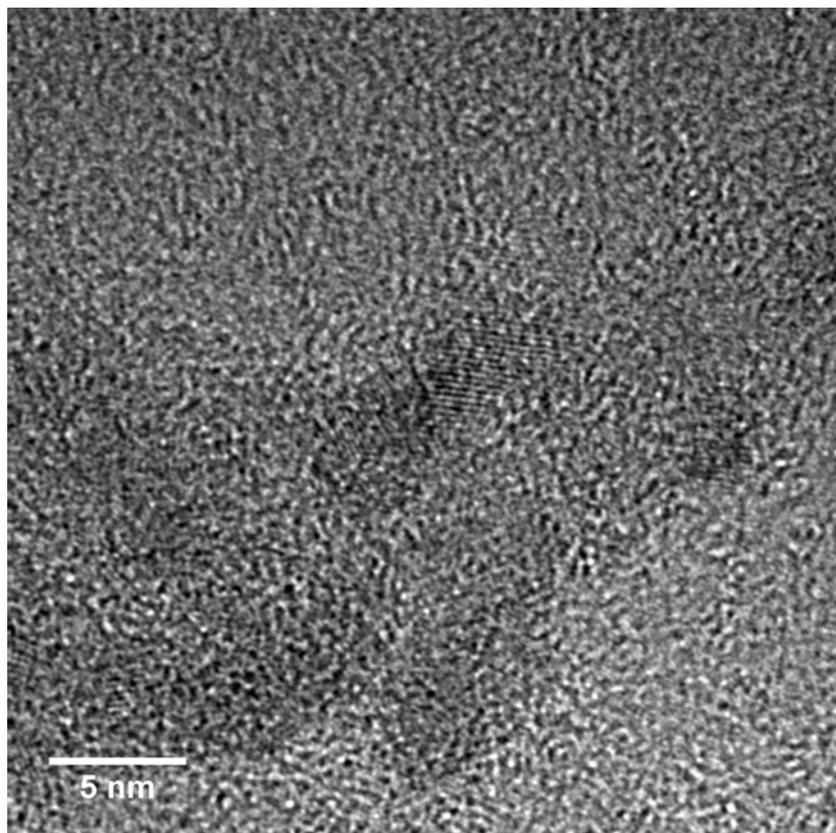


Abb. 5.30: TEM-Aufnahme von Ba-Clustern an einer Mizelle aus einer verdünnten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,0034$  g/L und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M unter Verwendung einer Trehalose-Matrix, keine zusätzliche Kontrastgebung

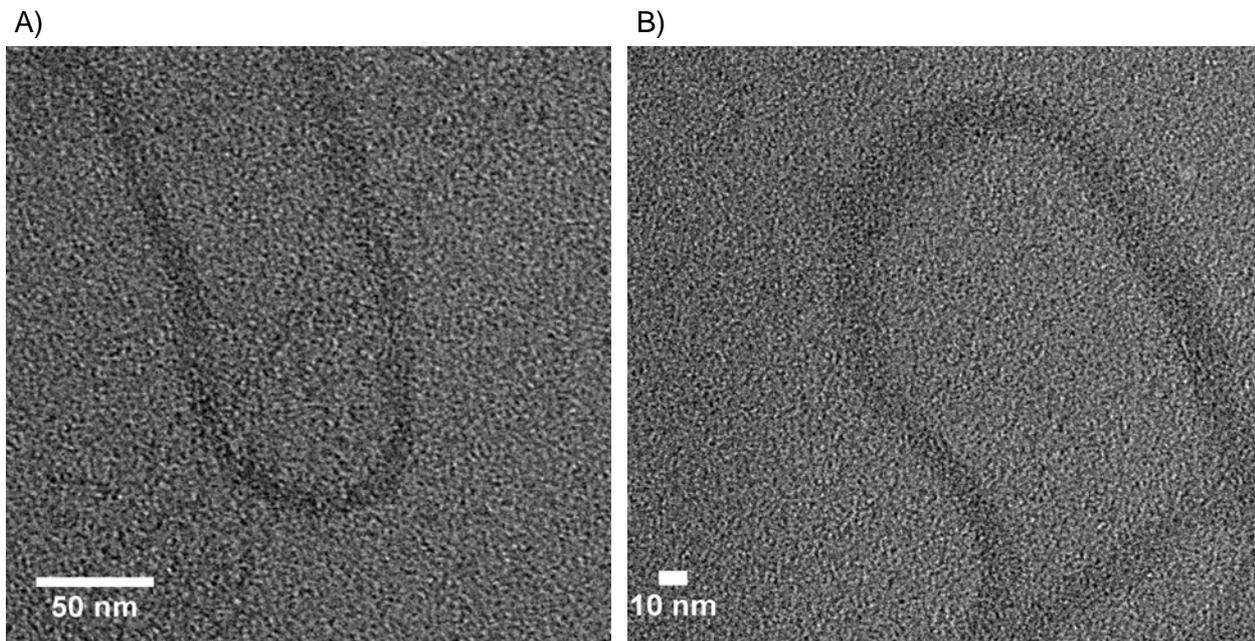


Abb. 5.31: TEM-Aufnahme von verdünnten wässrigen Lösung der Proben A) PPPS-H42 und B) PPPS-H58 mit  $c = 0,0034$  g/L und einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz von  $c_{\text{Salz}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$  M unter Verwendung einer Trehalose-Matrix ohne zusätzliche Kontrastgebung

Durch einen relativ guten Kontrast in der Abb. 5.31 kann an den Proben PPPS-H42 und PPPS-H58 mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz wiederum jeweils eine Bestimmung der Breite der Mizellen erfolgen. Es ergibt sich hierbei für die Probe PPPS-H42 ein statistischer Mittelwert von  $d_{\phi} = 9 \pm 1$  nm. Bei der Probe PPPS-H58 kann ein mittlerer Durchmesser von  $d_{\phi} = 10 \pm 1$  nm bestimmt werden. Es kann festgestellt werden, dass diese Ergebnisse mit den an der Probe PPPS-H21 mit  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz bestimmten Daten gut übereinstimmen. Damit kann gesagt werden, dass unter Verwendung von Bariumchlorid, also durch das Einbringen zweiwertiger Gegenionen in das System, es vermutlich, wie bereits in Kap. 5.1.1.3 diskutiert, zu einer Zusammenlagerung von ca. 2 - 3 Mizellen kommt, da aus SANS sowie SAXS-Messungen ein Zylinderdurchmesser bei den freien Säuren von  $d = 4 - 5$  nm bekannt ist<sup>[11], [12], [48]</sup>.

Die Untersuchung des Temperatureinflusses auf diese Systeme anhand von Cryo-TEM Untersuchungen durch eine Kryofixierung nach Präparation bei  $T = 40^{\circ}\text{C}$  ist im Rahmen dieser Arbeit leider nicht gelungen. Da jedoch durch die hier dargestellten Ergebnisse jeweils eine Bestätigung der durch Lichtstreuung ermittelten Strukturen beobachtet werden konnte, kann angenommen werden, dass dies auch der Fall wäre, wenn es gelingen würde den Lösungszustand bei  $T = 40^{\circ}\text{C}$  möglichst ungestört in einer TEM-Aufnahme wiederzugeben.

## 5.2 Untersuchungen an halbverdünnten Systemen – Charakterisierung des Aggregationsverhaltens im wechselwirkenden Regime ( $c = 0,1$ g/L)

Werden in verdünnten Systemen die Gestalt, Form und Größe von Einzelstreuern bestimmt, so können an halbverdünnten Lösungen durch auftretende Interaktionen zwischen den Teilchen Strukturbildungsphänomene studiert werden. Der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen auf das Phasen- und Ordnungsverhalten der Poly(para-phenylen)sulfonate in Lösung kann anhand von Streuexperimenten sowie durch abbildende Methoden charakterisiert werden.

### 5.2.1 Lichtstreuuntersuchungen

#### 5.2.1.1 Strukturbildungsverhalten in salzfreien Lösungen

Der Übergang von verdünnten (Regime A) zu komplexeren semiverdünnten Lösungen (Regime B) der freien Säuren der PPPS in Wasser ist gekennzeichnet, wie bereits in Kap. 5.1.1.1 und anhand Abb. 5.1 dargestellt, durch einen Anstiegswechsel der reduzierten totalen Streuintensität  $Kc/R_{VV}(q \rightarrow 0)$  und einer Aufspaltung der Dynamik in zwei diffusive Prozesse oberhalb einer sogenannten kritischen Konzentration  $c_{crit.}$ . Für die nachfolgend geschilderten Untersuchungen ist eine Konzentration  $c > c_{crit.}$  mit  $c = 0,1$  g/L festgelegt worden. In halbverdünnten Lösungen wird die Gesamtstreuintensität  $I(q)$  einer Probe einerseits von intramolekularen Interferenzen, die durch den statischen Formfaktor  $P(q)$  beschrieben werden können, und andererseits durch intermolekulare Interferenzen bestimmt, die durch den statischen Strukturfaktor  $S(q) = I(q) / P(q)$  charakterisiert sind, wie in Kap. 3.2.1.1 sowie 3.2.1.2 geschildert. Für den Formfaktor  $P(q)$  wird dabei die an verdünnten Systemen durch Formfaktoranalysen nach (5.5) unter Einbeziehung von (5.3) bestimmte Teilchenstreuungsfunktion eingesetzt (siehe Kap. 5.1.1.1). In Abb. 5.32 wird die Winkelabhängigkeit der statischen Gesamtstreuintensität in einem Winkelbereich von  $\theta = 12^\circ - 150^\circ$ , was  $q = 3,29 \cdot 10^{-3} - 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  entspricht, der Proben PPPS-H21, -H42 sowie -H58 gezeigt. Der für die Lösungen berechnete Strukturfaktor  $S(q)$  ist als Nebenbild dargestellt. Anhand dieser Abb. 5.32 ist die Ausbildung eines Maximums der Streuintensität zu beobachten, wobei die Position des Maximums  $q_{max}$  abhängig vom Molekulargewicht der eingesetzten Proben ist. Je höher die Molmasse der verwendeten Polymeren und je höher somit das Molekulargewicht der gebildeten Mizellen, desto stärker kommt es zu einer Verschiebung des Peak-Maximums zu

niedrigeren  $q$ -Werten. Diese Peakausbildung kann ebenfalls anhand der jeweiligen Strukturfaktoren  $S(q)$  beobachtet werden.

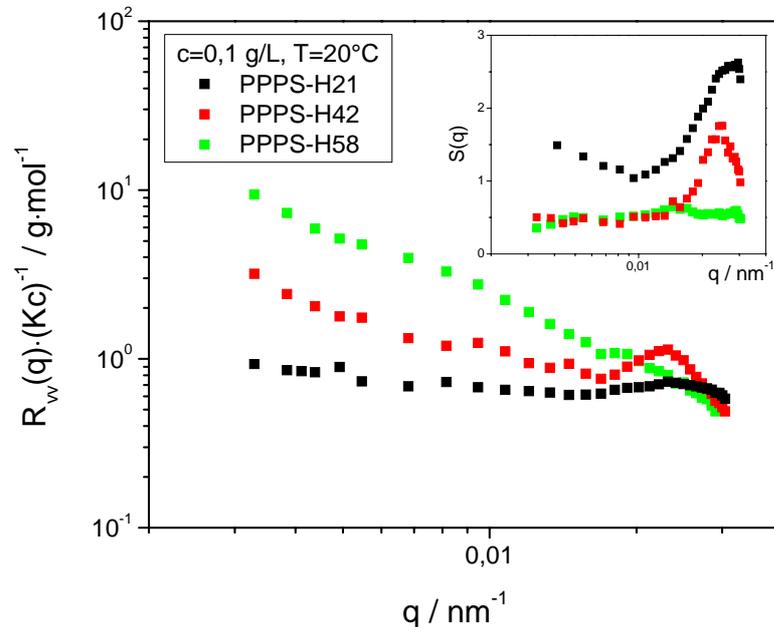


Abb. 5.32: Auftragung der statischen Gesamtstreuintensität (Hauptbild) und des Strukturfaktors  $S(q)$  (Nebenbild) der halbverdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der Proben PPPS-H21, -H42 und -H58 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Die Ausbildung eines Maximums in der Streufunktion ist typisch für salzfreie Polyelektrolytlösungen und wird in der Literatur als Effekt des elektrostatischen ausgeschlossenen Volumens (Korrelationsloch-Effekt)<sup>[98], [163], [164]</sup> sowie, wie in Kap. 3.2.1.2 erläutert, als Konsequenz einer Gitteranordnung der Polyionen in der Lösung<sup>[98], [165], [166], [167], [168]</sup> diskutiert. Das Maximum von  $S(q)$  wird dabei als ein Bragg-Reflex der einfallenden Primärstrahlung an Gitternetzebenen interpretiert und deutet auf eine gitterähnliche Verteilung der Streuer in der untersuchten Lösung hin, was einen Phasenübergang von einer isotropen in eine flüssigkristalline, also zu einer anisotropen Phase darstellt. Man kann folglich aufgrund der Konzentrationserhöhung und der daraus resultierenden sich gegenseitig beeinflussenden Mizellen in der Lösung von der Ausbildung höher geordneter Strukturen sprechen, die auf einer Anordnung der Sekundäraggregate beruhen muss. Da das Molekulargewicht der Einzel-Mizellen aus den vorangegangenen Untersuchungen bekannt ist (siehe Kap. 5.1.1.1), kann unter Zugrundelegung einer kubisch primitiven Packung der Mizellen in der Lösung<sup>[11]</sup> ein theoretischer Abstand der Polyionen zueinander durch

$$\langle d_M \rangle = \left( \frac{c}{M_{W \text{ Agg}}} \cdot N_A \right)^{-1/3} \quad (5.13)$$

berechnet werden. Aus den Messdaten kann aus der Position der Peak-Maxima unter Verwendung des Bragg-Gesetzes nach (3.29) ebenfalls der interpartikuläre Abstand der Streuer  $\bar{d}$  bestimmt werden. So ergibt sich beispielsweise für die Probe PPS-H42 ein mittlerer Abstand von  $\langle d_M \rangle = \bar{d} \approx 400 \text{ nm}$  und eine qualitative Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Befunde kann festgestellt werden. Leider existieren bisher für wechselwirkende Systeme und somit für  $S(q)$  keine theoretischen Modelle und es können aus den statischen Lichtstreuendaten keine weiteren Informationen gewonnen werden.

Dynamische und depolarisierte dynamische Lichtstreuexperimente können jedoch weiteren Aufschluss über die Natur der Ordnungszustände geben. Die Relaxationszeitspektren dieser Proben in VV-Geometrie, wie in Abb. 5.33 am Beispiel der Probe PPS-H42 dargestellt, zeigen nach Auswertung der experimentell ermittelten Autokorrelationsfunktionen mittels CONTIN nach (3.46) das Auftreten von drei Diffusionsprozessen.

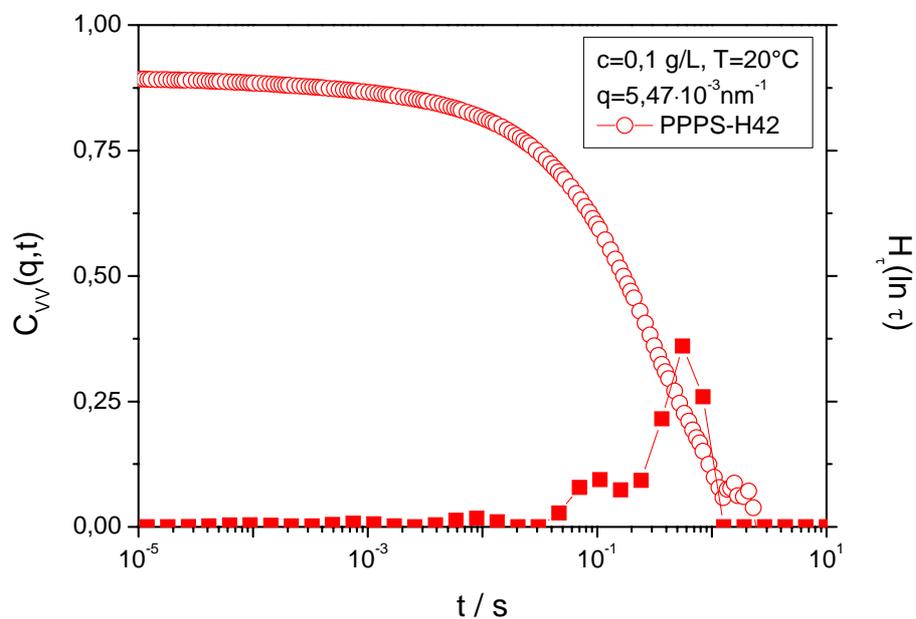


Abb. 5.33: Normalisierte Feldautokorrelationsfunktionen sowie Verteilungen der Abklingraten der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Proben PPS-H42 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $q = 5,47 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $T = 20^\circ\text{C}$

Die Zerlegung der Autokorrelationsfunktionen in drei Exponentialfunktionen kann bei allen diesen Proben durch das konsistente Auftreten der Prozesse bei den jeweiligen Verteilungen der Abklingraten über einen breiten  $q$ -Bereich von  $q = 3,29 \cdot 10^{-3} - 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  als tatsächlicher physikalischer Beitrag gerechtfertigt werden und muss nicht auf Artefakte aufgrund von Rauschen zurückgeführt werden. Die Abbildungen in Abb. 5.34 A) und B) spiegeln dies wider.

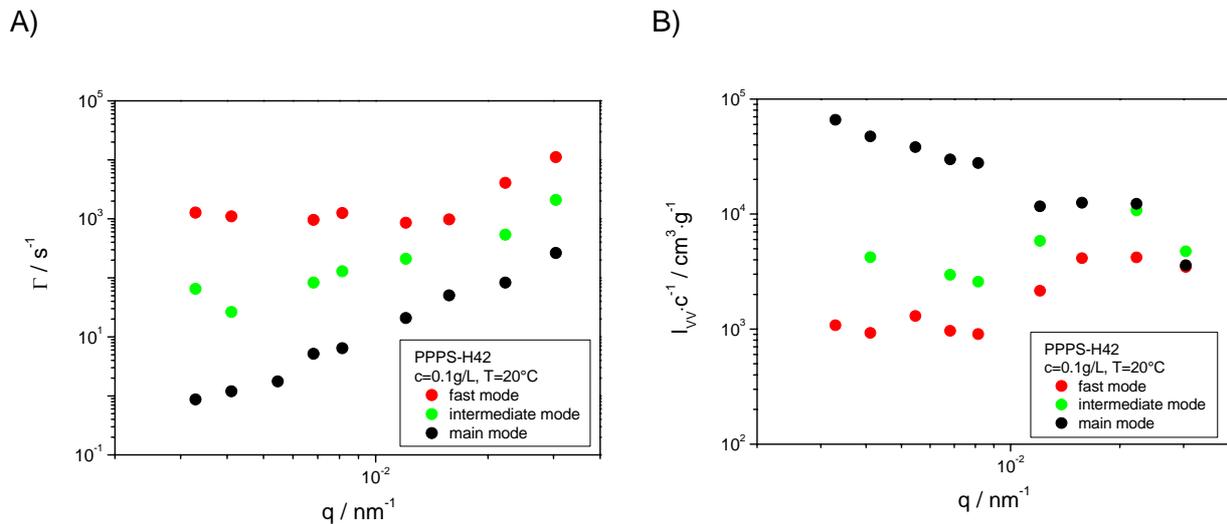


Abb. 5.34: Darstellung der drei am Abfall der normalisierten Feldautokorrelationsfunktion  $C_{VV}(q, t)$  der Probe PPS-H42 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  beteiligten Prozesse A) der Relaxationsraten  $\Gamma$  und B) der jeweiligen Streuintensität  $I_{VV}/c$

Die in Abb. 5.34 A) dargestellten Relaxationsraten aller drei Moden der Probe PPS-H42 in halbverdünnter Lösung zeigen mit  $\Gamma \propto q^2$  eine quadratische Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  und sind somit jeweils diffusive Prozesse, wobei sich beim schnellsten Prozess (fast mode) bei kleinen Streuwinkeln  $\theta$  eine Abweichung in der  $q$ -Abhängigkeit aufgrund eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses ergibt. Aus einer genauen Betrachtung der Streuintensitäten  $I_{VV}(q)$  der einzelnen Prozesse wird deutlich, dass der langsame Mode (Hauptprozess = main mode) den Hauptanteil zur Gesamtstreuintensität beiträgt, während der mittlere Prozess (intermediate mode) für den Korrelationspeak (Strukturpeak) verantwortlich ist, der auch durch statische Lichtstreuexperimente, wie zuvor beschrieben, zu beobachten ist. Der aus der Extrapolation von  $q^2 \rightarrow 0$  von  $\Gamma/q^2$  berechnete Translationsdiffusionskoeffizient des Hauptprozesses ist mit  $D_{\text{main}} = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  um mehr als eine Größenordnung kleiner als der entsprechende Diffusionskoeffizient  $D$  in verdünnter Lösung mit  $D = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , wie in Tab. 5.3 aufgeführt. Der Diffusionskoeffizient des intermediären Prozesses hingegen weist mit

$D_{inter} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  eine sehr ähnliche Größenordnung wie  $D$  in verdünnter Lösung auf. Dieser Effekt ist an allen untersuchten Proben zu beobachten.

Um das dynamische Verhalten der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der PPPS-H's zu verstehen, muss es im Zusammenhang mit den Ergebnissen der depolarisierten dynamischen Lichtstreuuntersuchungen betrachtet werden. Die Abb. 5.35 zeigt einen Vergleich der Autokorrelationsfunktionen der Probe PPPS-H42 gemessenen in VV- sowie in VH-Geometrie bei zwei verschiedenen Streuvektoren  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ . Dabei weisen die Relaxationszeiten deutliche Unterschiede auf. Die normalisierte Orientierungskorrelationsfunktion  $C_{VH}(q, t)$  fällt zeitlich wesentlich schneller ab, als die vergleichbare normalisierte Feldautokorrelationsfunktion  $C_{VV}(q, t)$ . Dieser Effekt ist vor allem bei kleinen  $q$ -Werten sehr deutlich zu erkennen. Daraus kann abgeleitet werden, dass der jeweiligen Relaxation unterschiedliche Prozesse zugrunde liegen müssen.

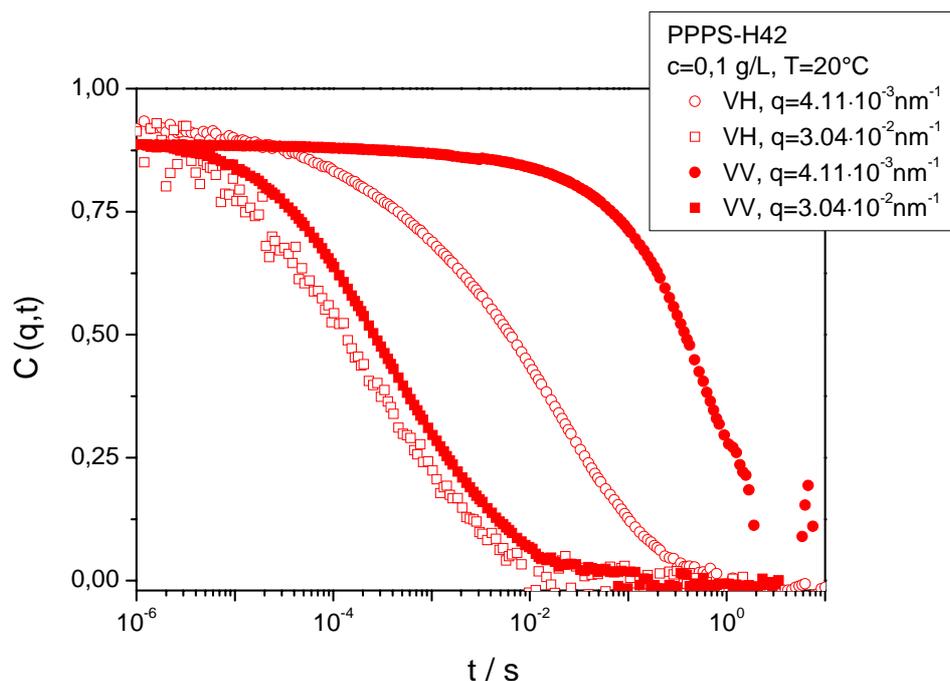


Abb. 5.35: Vergleich der experimentellen normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen (VV-Geometrie) und der normalisierten Orientierungskorrelationsfunktionen (VH-Geometrie) der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H42 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Die normalisierten Orientierungskorrelationsfunktionen  $C_{VH}(q, t)$  weisen nur einen exponentiell abfallenden Prozess auf, deren Auswertung durch die KWW-Methode mittels (3.47) zu einem nahezu konstanten Formparameter  $\beta \approx 0,6$  führt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind analog zu Abb. 5.35 für die Probe PPS-H42 in Abb. 5.36 dargestellt. Dabei weisen die Relaxationsraten  $\Gamma_{VH}$  eine quadratische Abhängigkeit zum Streuvektor  $q$  auf ( $\Gamma_{VH} \propto q^2$ ), wodurch dieser Prozess eindeutig diffusiver Natur ist.

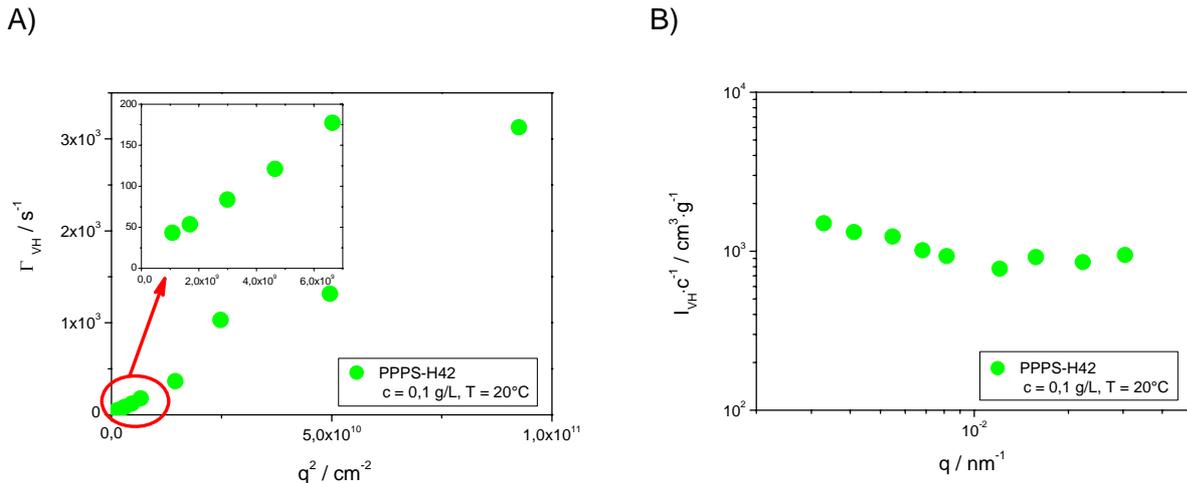


Abb. 5.36: Darstellung der A) Relaxationszeiten  $\Gamma_{VH}$  und B) der Streuintensität  $I_{VH}/c$  der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H42 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Ein Vergleich, wie in Abb. 5.37 zu sehen, dieser Relaxationsraten  $\Gamma_{VH}$  zu den in VV-Geometrie bestimmten und in Abb. 5.34 dargestellten Relaxationsraten  $\Gamma$  zeigt eine eindeutige Zuordnung des VH-aktiven Prozesses zum intermediären Mode in VV-Geometrie. Der Hauptprozess (main mode) aus der dynamischen Lichtstreuung weist also keine Anisotropie auf. Der Strukturpeak in der Streuintensität hingegen wird allein durch den intermediären Prozess hervorgerufen. Diese Befunde sind wiederum an allen untersuchten Proben zu beobachten und werden bereits auch bei Belack<sup>[12]</sup> beschrieben. Belack interpretiert diese Erscheinung als eine Clusterbildung, wobei diese Cluster als lose, zufällig angeordnete Assoziante der Mizellen betrachtet werden, die aufgrund einer sphärischen Geometrie keine Anisotropie aufweisen. Da diese Überstrukturen jedoch aus anisotropen Streuern, den stäbchenförmigen Mizellen bestehen und Konzentrationsfluktuationen durch die Diffusion einzelner Aggregate in die Cluster hinein und heraus unterliegen würden, müssten diese Strukturen selbst eine Anisotropie aufweisen, die sich in den VH-Messungen widerspiegeln sollten. Da dies nicht der Fall ist und weiterhin die durch die Lichtstremessungen detektieren Dimensionen zu gering sind, um Clustern aus

mehreren Mizellen zugeordnet werden zu können, kann dieses Modell nicht zur Beschreibung der Dynamik der hier untersuchten Systeme dienen. Werden die vorliegenden Ergebnisse jedoch als eine gekoppelte Relaxation des Systems betrachtet, so können alle auftretenden Effekte hinreichend beschrieben werden.

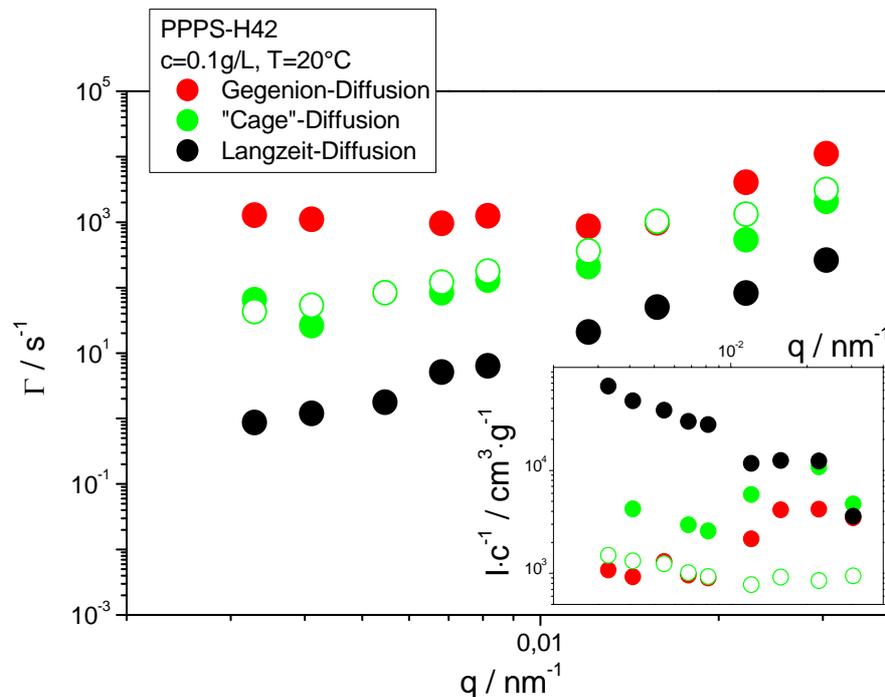


Abb. 5.37: Vergleich der Relaxationszeiten und der Streuintensität der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H42 mit  $c = 0,1$  g/L bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , gemessen in VV- und VH-Geometrie

In semiverdünnten sowie auch in konzentrierten Systemen bilden die interpartikulären Wechselwirkungen den Ursprung für eine streng gekoppelte Relaxation des Systems<sup>[169]</sup>. Dabei müssen zwei verschiedene Arten von Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Auf der einen Seite treten direkte Wechselwirkungen, wie z.B. die Coulomb-Wechselwirkungen, zwischen den geladenen Teilchen von Polyelektrolytlösungen auf. Auf der anderen Seite kommt es zu indirekten hydrodynamischen Interaktionen. Jedes einzeln betrachtete Teilchen bewegt sich dabei in einem sogenannten Geschwindigkeitsfeld, das in der Lösung durch die Bewegungen der anderen, benachbarten Objekte bestimmt wird. Das Zusammenspiel der drei, die Relaxation eines Systems bestimmenden Größen – die Brownschen Bewegungen der Teilchen, die direkten Wechselwirkungen und die hydrodynamischen Interaktionen – führt zu einem komplexen Vielteilchen-Problem. Das dynamische Verhalten von starren Stäbchen in

semiverdünnten Lösungen wird von Doi und Edwards in der DE-Theorie anhand des Bildes eines in einem Käfig „gefangenen“ Stäbchens beschrieben, wobei der sogenannte Käfig aus den benachbarten Objekten besteht (cage picture) <sup>[170], [171], [172], [173]</sup>. Ein einzelnes betrachtetes Teilchen bewegt sich also in einem Käfig und wird dabei in seiner Relaxation durch hydrodynamische Interaktionen sowie durch das Zusammenstoßen mit den benachbarten Teilchen verlangsamt („in cage“-Diffusion). Dieser Effekt spiegelt sich sowohl in der Translations- als auch in der Rotationsbewegung des Objektes wider. Dieser Prozess muss daher als gekoppelt angesehen werden und ist somit sowohl VV- als auch VH-aktiv. Auf sehr langen Zeitskalen diffundiert das Teilchen jedoch durch eine Vielzahl von Käfigen („out of cage“-Diffusion), wobei diese Diffusion sowohl von direkten als auch indirekten Wechselwirkungen behindert wird und somit sehr stark verlangsamt erfolgt. Dieser Diffusionsprozess beruht dabei ausschließlich auf Konzentrationsfluktuationen, die rein isotrop sind. Der langsame Diffusionsprozess kann somit einer solchen Langzeitdiffusion der Mizellen im System zugeschrieben werden, die keine Anisotropie aufweist. Aufgrund der Winkelabhängigkeit des Streubeitragtes kann der schnelle Prozess (fast mode) als Diffusion der Gegenionen sowie von Koionen angesehen werden. Dieser Mechanismus der gekoppelten Relaxation des untersuchten Systems soll in Abb. 5.38 schematisch verdeutlicht werden.

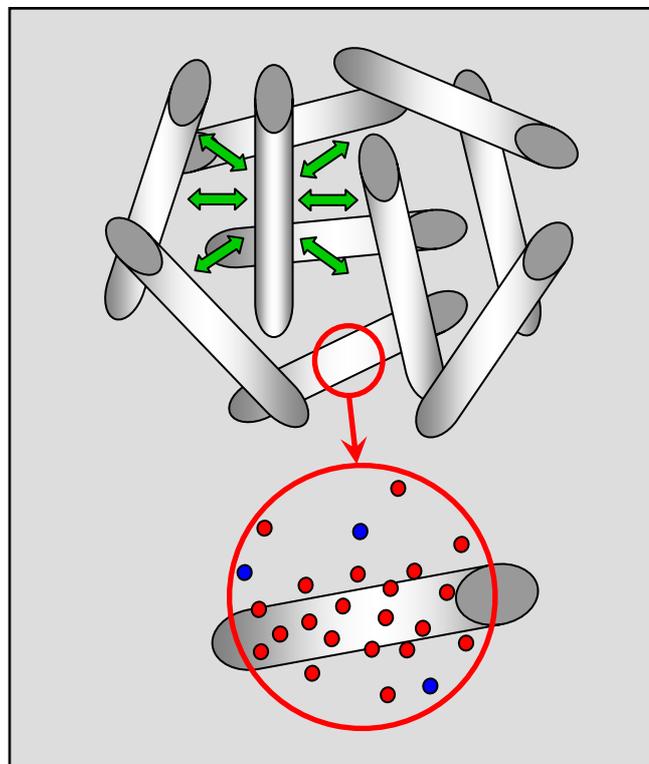


Abb. 5.38: Schematische Darstellung einer gekoppelten Relaxation starrer Stäbchen in semiverdünnten Lösungen (siehe Text)

### 5.2.1.2 Beeinflussung des Aggregationsverhaltens bei Fremdsalz-Zugabe

Zur Aufklärung von Wechselwirkungs- und Strukturbildungsmechanismen sollen ergänzend zu den zuvor beschriebenen Untersuchungen an halbverdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der PPPS-H's in diesem Kapitel entsprechend zu den verdünnten Systemen auch im wechselwirkenden Regime der Einfluss von Fremdsalz auf das Aggregationsverhalten untersucht werden. Dabei ist jedoch ein von den bisherigen Befunden stark abweichendes Verhalten zu beobachten. Unter Beibehaltung des Polymer-Fremdsalz-Verhältnisses kommt es bei allen Proben zu einer Ausbildung übergroßer Strukturen, die bereits mit bloßem Auge erkennbar sind, wie die Abb. 5.39 zeigt. Bei Untersuchungen an Lösungen mit einem wesentlich niedrigeren Fremdsalz-Anteil von  $2,39 \cdot 10^{-4}$  M tritt eine Verminderung dieses Effektes ein. Die Dimensionen der gebildeten Aggregate erreichen jedoch auch unter diesen abgeänderten Präparationsbedingungen Größenordnungen, die durch die Methode der Lichtstreuung nicht untersucht werden können. Die Charakterisierung dieser Strukturen muss somit durch mikroskopische Methoden erfolgen, wie in Kap. 5.2.3 beschrieben.

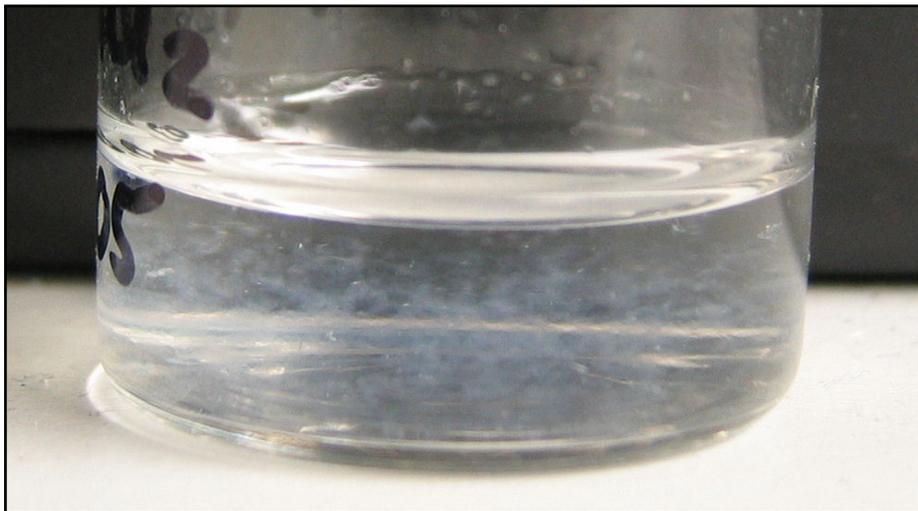


Abb. 5.39: Semiverdünnte wässrige Lösung der Probe PPPS-H42 mit  $c = 0,1$  g/L und einem  $9,56 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Um jedoch ein konzentrationsabhängiges Strukturbildungsverhalten dieser Proben durch Lichtstreuexperimente charakterisieren zu können, kann ausgehend von einer verdünnten Lösung mit Fremdsalz-Zusatz, äquivalent zu den in Kap. 5.1.1.3 untersuchten Lösungen, eine schrittweise Konzentrationserhöhung durch Eindampfen erfolgen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abb. 5.40 anhand einer Holtzer-Auftragung dargestellt und in Tab. 5.11 zusammengefasst.

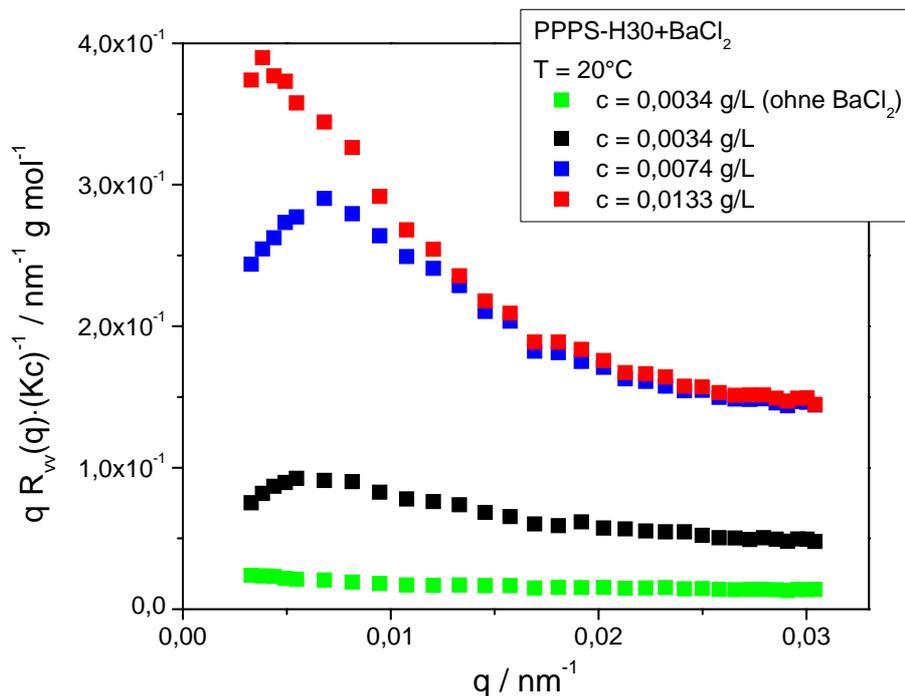


Abb. 5.40: Holtzer-Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der statischen Gesamtstreuintensität einer wässrigen Lösung der Probe PPPS-H30 mit einem BaCl<sub>2</sub>-Zusatz bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Die Darstellung in Abb. 5.40 zeigt, dass es durch eine Konzentrationserhöhung zu einer starken Beeinflussung des Aggregationsverhaltens der Probe kommt, wobei die Form der Streukurven auf die Erhaltung der Stäbchenform der Streuer hinweist, wie aus den in Kap. 5.1.1.3 demonstrierten Formfaktoranalysen abgeleitet werden kann. Die Dimensionen der Aggregate nehmen mit steigender Konzentration erheblich zu. Dies ist gekennzeichnet durch höhere Streuintensitäten, die in Abb. 5.40 durch eine höhere Lage der Streukurven widerspiegelt werden. Aufgrund der Proportionalität der Streuintensität zur Molmasse der streuenden Teilchen nach (3.23), kann aus diesem Anstieg in der reduzierten Streuintensität die Ausbildung zunehmend komplexer Strukturen abgeleitet werden. Es ergibt sich bei einer Erhöhung der Konzentration von  $c = 0,0034 \text{ g/L}$  auf  $c = 0,0074 \text{ g/L}$  eine Erhöhung der Molmasse der Aggregate von  $M_{W \text{ Agg}} = 68 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  auf  $M_{W \text{ Agg}} = 165 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  sowie eine Zunahme der radialen Aggregationszahl von  $N_{rad} = 80$  auf  $N_{rad} = 235$ . Dieser Effekt verstärkt sich bei einer weiteren Aufkonzentrierung der Lösung auf  $c = 0,0133 \text{ g/L}$ . Diese Konzentration liegt bereits oberhalb von  $c_{crit}$  und stellt somit ein wechselwirkendes System dar, wie in Kap. 5.1.1.1 und Abb. 5.1 beschrieben. Die Dimension der gebildeten Aggregate können hier mit  $M_{W \text{ Agg (app.)}} = 267 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  und  $N_{rad} \approx 240$  bestimmt werden. Diese Ergebnisse müssen dabei

als scheinbare Werte angesehen werden, da neben den auftretenden Wechselwirkungen, die eine korrekte Bestimmung molekularer Parameter der Aggregate ausschließen, der bei diesen Untersuchungen zur Verfügung stehende  $q$ -Bereich der Lichtstreuung hier bereits als gerade nicht mehr ausreichend beschrieben werden muss. Es ergibt sich bei dieser Probe jedoch keine weitere Erhöhung des in der Holtzer-Auftragung in Abb. 5.40 resultierende Plateaus von  $M/L$  gegenüber der Probe mit  $c = 0,0074$  g/L, wobei jedoch eine höhere Streuintensität bei kleinen  $q$ -Werten zu beobachten ist. Bei dieser Probe ändert sich somit der Formfaktor  $P(q)$ , was nach Gleichung (3.23) Auswirkungen auf die Streuintensität hat. Die Streuintensität wird weiterhin durch den Strukturfaktor  $S(q) \approx 1/1+2A_2 \cdot M_W \cdot c$  beeinflusst. Wird aus einer Zimm-Auftragung mit  $Kc/R_{VV}$  gegen  $q^2$  aus der Extrapolation  $q \rightarrow 0$  der zweite osmotische Virialkoeffizient dieser Konzentrationsreihe bestimmt, so ergibt sich  $A_2 \approx -5 \cdot 10^{-4}$  mol·ml·g<sup>-2</sup>. Der zweite osmotische Virialkoeffizient wird durch die Konzentrationsfluktuationen im System bestimmt. Ein negativer Wert beschreibt, wie in Kap. 3.2.1 erläutert, bevorzugte Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und somit Aggregationen, die auf großen Fluktuationen in der Lösung beruhen. Dadurch nimmt die Gesamtstreuintensität im System erheblich zu, was zu einem scheinbar größeren Molekulargewicht der Mizellen führt, welches vermutlich jedoch wesentlich geringer ist. Somit kann gesagt werden, dass anhand dieser Untersuchungen ein konzentrationsabhängiger Phasenübergang beobachtet werden kann, der bei weiterer Konzentrationserhöhung in einer sichtbaren Phasenseparation resultiert, wie sie in Abb. 5.39 zu sehen ist.

Tab. 5.11: Ergebnisse der statischen Lichtstreuuntersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit des Strukturbildungsverhaltens einer wässrigen Lösung der Probe PPS-H30 bei  $T = 20^\circ\text{C}$

$c /$ $\text{g L}^{-1}$	$M_{W \text{ Agg}} /$ $(10^6 \text{ g/mol})$	$L_W /$ $\text{nm}$	$N_{rad}$	$M/L /$ $10^3 (\text{g/mol}) \text{ nm}^{-1}$
0,0034 ohne BaCl <sub>2</sub> - Zusatz	6	600	21	11
0,0034	68	1800	80	38
0,0074	165	1500	235	112
0,0133	267 (app.)	2300 (app.)	239 (app.)	114

### 5.2.1.3 Temperaturabhängigkeit der Strukturbildung

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Strukturbildungsverhaltens können aus oben geschilderten Gründen leider nur an semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösungen der freien Säuren der Poly(para-phenylen)sulfonate erfolgen. Ableitend aus den Ergebnissen der Untersuchungen an verdünnten Systemen, wie in Kap. 5.1.1.4. erläutert, wird unter Verwendung einwertiger Gegenionen kein Einfluss der Temperatur auf Aggregationsverhalten erwartet.

Ein direkter Vergleich der experimentellen Daten aus den statischen und dynamischen Lichtstreuuntersuchungen, wie in Abb. 5.41 und Abb. 5.42 gezeigt, wird wiederum unter Berücksichtigung der jeweiligen Viskosität des Lösungsmittels vorgenommen.

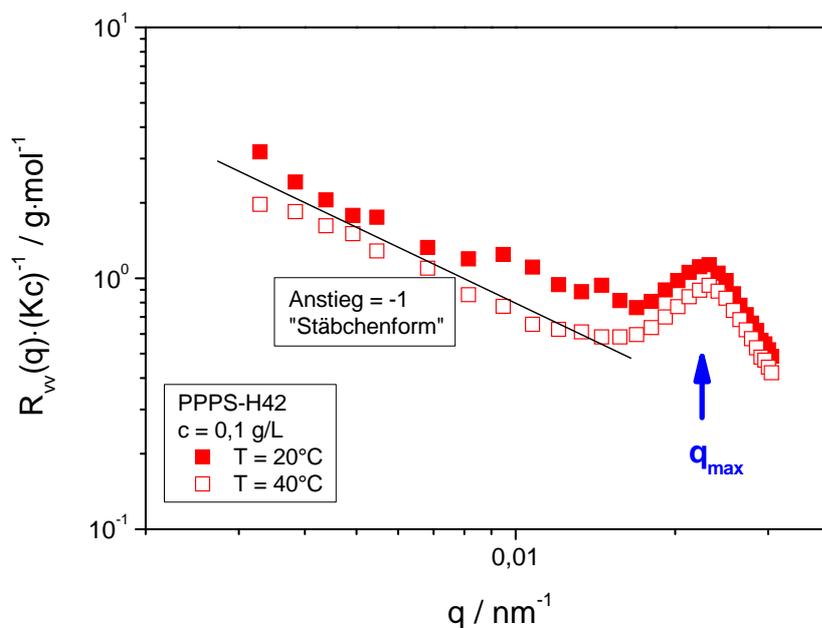


Abb. 5.41: Vergleich der Winkelabhängigkeit der statischen Gesamtstreuintensität der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H42 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$

Anhand der in Abb. 5.41 abgebildeten statischen Gesamtstreuintensität der Probe PPS-H42 bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  ist zu erkennen, dass die Temperatur auf die Strukturbildung von PPS-H in salzfreien, halbverdünnten wässrigen Lösungen keinen bzw. nur sehr geringen Einfluss nimmt. Die statische Gesamtstreuintensität sowie auch die Ausbildung des Strukturpeaks mit einem Maximum bei  $q_{\text{max}}$  bleiben unbeeinflusst. Die geringfügigen Abweichungen in den Streuintensitäten sind dabei auf den methodischen Fehler der Lichtstreuexperimente zurückzuführen.

Auch ein Vergleich der experimentell ermittelten normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen  $C_{VV}(q, t)$  sowie der normalisierten Orientierungskorrelationsfunktionen  $C_{VH}(q, t)$  der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H42, wie in Abb. 5.42 dargestellt, zeigt deutlich, dass eine Temperaturerhöhung von  $T = 20^\circ\text{C}$  auf  $T = 40^\circ\text{C}$  keine Auswirkungen auf das dynamische Verhalten des untersuchten Systems hat.

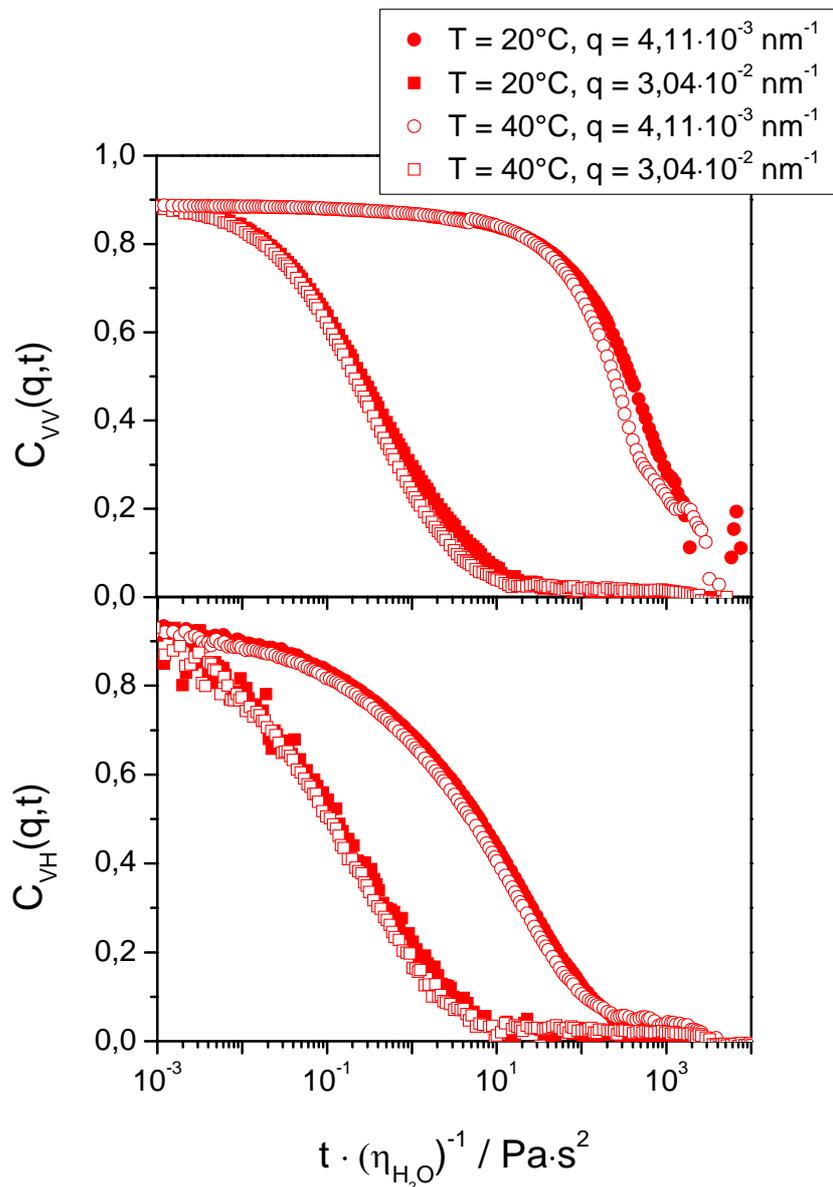


Abb. 5.42: Vergleich der normalisierten Feldautokorrelationsfunktionen  $C_{VV}(q, t)$  (VV-Geometrie) sowie der normalisierten Orientierungskorrelationsfunktionen  $C_{VH}(q, t)$  (VH-Geometrie) der semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H42 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  bei  $q = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$

### 5.2.2 Untersuchungen durch Röntgenkleinwinkel- und Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Bestimmung des Durchmessers der Zylindermizellen ist anhand von Lichtstreuuntersuchungen nicht möglich, da diese Dimensionen der Aggregate in Bezug auf die Wellenlänge des eingesetzten Laserlichtes zu klein sind. Die Verwendung von kurzwelliger Strahlung bei Streuexperimente im Röntgen- und Neutronenbereich ermöglicht den Zugang zu hohen Streuvektoren  $q$ . Dadurch kann anhand dieser Methoden die innere Struktur der Aggregate untersucht werden.

Die Abb. 5.43 zeigt die bei einer Konzentration von  $c = 0,1$  g/L der Probe PPPS-H30 experimentell gemessene Streukurve in Verbindung mit der an derselben Probe durch Lichtstreuung ermittelten Streuintensität bei kleinen  $q$ -Werten.

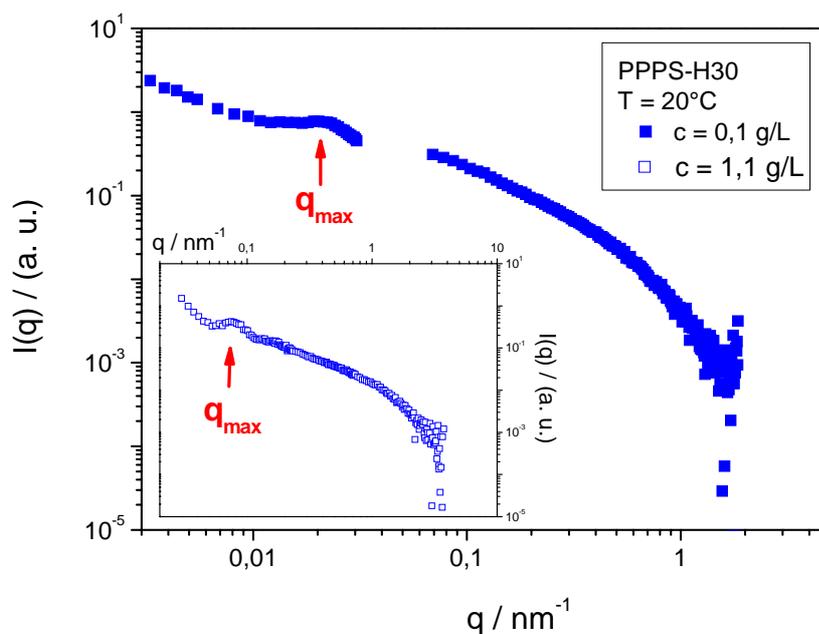


Abb. 5.43: Streuverhalten der Probe PPPS-H30 bei  $c = 0,1$  g/L und  $T = 20^\circ\text{C}$ ; das Hauptbild zeigt eine Gesamtstreucurve, die aus der Streuintensität ermittelt durch SLS und SAXS zusammengesetzt ist; im Nebenbild ist die Streukurve derselben Probe mit  $c = 1,1$  g/L dargestellt – es zeigt sich eine Konzentrationsabhängigkeit von  $q_{max}$

Es ist zu erkennen, dass sich eine Gesamtstreucurve über einen breiten  $q$ -Bereich ergibt, die bei  $q \approx 0,02$  nm einen Strukturpeak aufweist. Ein Vergleich zu einer bei einer Konzentration von  $c = 1,1$  g/L bestimmten Streukurve derselben Probe zeigt, dass die Position des Maximums dieses Strukturpeaks  $q_{max}$  konzentrationsabhängig ist und zeigt im Rahmen der hier

untersuchten Proben eine charakteristische  $q_{max} \sim c^{1/2}$  Abhängigkeit. Rulkens und Thurn-Albrecht <sup>[45]</sup> sowie Bockstaller <sup>[11]</sup> beschreiben das auftretende Maximum in den Streukurven als ein Kennzeichen der Bildung hexagonaler Packungen zylindrischer Mizellen.

Die Abb. 5.44 zeigt einen Vergleich der anhand von Röntgenkleinwinkelstreu-Experimenten ermittelten Streukurven der Proben PPS-H21, PPS-H30 sowie PPS-Ba30, anhand derer die Durchmesser der gebildeten Aggregate ermittelt werden können.

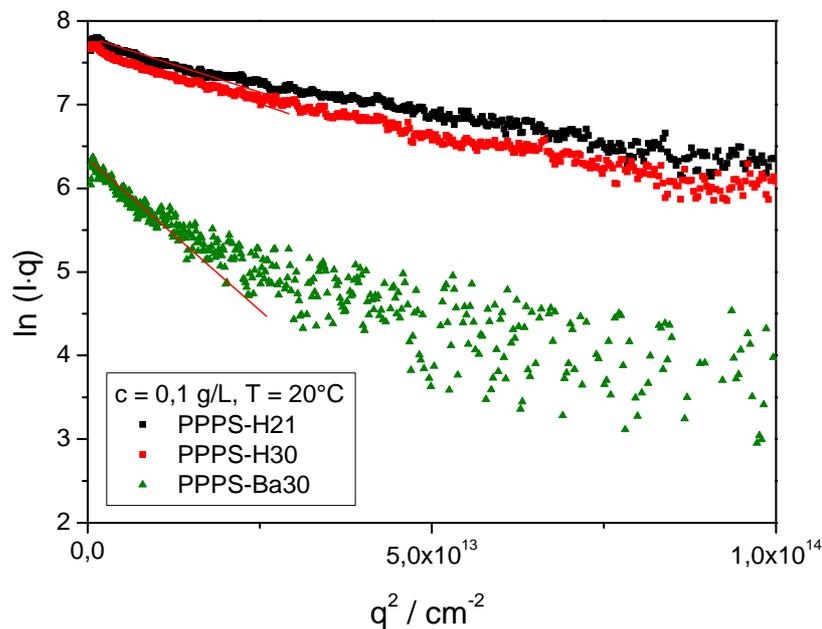


Abb. 5.44: Röntgenkleinwinkelstreuung an semiverdünnten Lösungen der Proben PPS-H21, PPS-H30 und PPS-Ba30 mit  $c = 0,1 \text{ g/L}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , die Linien repräsentieren die lineare Extrapolation zur Bestimmung des Durchmessers der Strukturen

Die Bestimmung der Durchmesser der Zylindermizellen erfolgt durch die aus der Extrapolation  $q^2 \rightarrow 0$  im linearen Bereich von kleinen  $q$ -Werten anhand einer sogenannten Querschnitts Guinier Auftragung (Cross Section Guinier Plot) mit  $\ln(I \cdot q)$  gegen  $q^2$  bestimmten Steigung <sup>[174]</sup>, wie es in Abb. 5.44 dargestellt ist. Aus dem relativ geringen Kontrastunterschied zwischen Probe und Lösemittel bei geringen Konzentrationen ergibt sich ein schlechtes Signal-Rausch Verhältnis, wodurch anhand der ermittelten Daten lediglich eine Abschätzung der Mizelldurchmesser erfolgen kann.

Aus den Messdaten der freien Säuren PPPS-H21 und PPPS-H30 ergibt sich ein Durchmesser von  $d = 4,3 - 4,4$  nm. Für die Bariumsalzform PPPS-Ba30 könnte hingegen ein höherer Durchmesser mit  $d = 7,9$  nm bestimmt werden, was im Zusammenhang mit den in verdünnten Lösungen ermittelten höheren radialen Aggregationszahlen  $N_{rad}$  steht. Die anhand von TEM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser der Mizellen, wie in Kap. 5.1.2 diskutiert, bestätigen diese Werte und sichern somit die Richtigkeit dieser SAXS-Daten ab. Durch den Zusatz von NaCl zu der Probe PPPS-H30 wird eine Verringerung des Zylinderdurchmessers beobachtet, wie es bereits durch Belack beschrieben worden ist. Es kann hier ein Durchmesser von  $d = 3,4$  nm ermittelt werden. Vermutlich beruht dieser Effekt auf einem geringeren effektiven Ionenradius des  $\text{Na}^+$  im hydratisierten Zustand im Vergleich zu den bei den freien Säuren vorzufindenden  $\text{H}^+$  - Gegenionen, wodurch ein geringerer Volumenbedarf resultiert, der sich durch niedrigere radiale Aggregationszahlen  $N_{rad}$  und somit in geringeren Zylinderdurchmessern äußert. Diese Ergebnisse stehen in einer guten Übereinstimmung mit den in vorangegangenen Untersuchungen von Bockstaller<sup>[11]</sup> und Belack<sup>[12]</sup> bestimmten Werten und können somit als reproduziert und gesichert gelten. Eine Bestimmung der Durchmesser der unter einem Fremdsalz-Zusatz an Spermidin bzw. Spermin zu den Lösungen gebildeten Strukturen könnte leider nicht hinreichend genau erfolgen, da aufgrund einer sehr hohen Viskosität dieser Proben die ermittelten Ergebnisse von  $d \approx 11,2$  nm nicht als gesichert gelten können. Die Tab. 5.12 fasst die aus Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen ermittelten Daten zusammen.

Tab. 5.12: Ergebnisse der Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen an den semiverdünnten Lösungen bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Probenbezeichnung	Fremdsalz-Zusatz	$d$ nm
PPPS-H21	-	4,4
PPPS-H30	-	4,3
PPPS-H30	$2,39 \cdot 10^{-5}$ M NaCl	3,4
PPPS-Ba30	-	7,9

### 5.2.3 Visualisierung der Strukturen durch mikroskopische Methoden

Aus den zuvor beschriebenen Lichtstreu-Messungen ist bekannt, dass es im halbverdünnten Konzentrationsbereich in wässrigen Lösungen der PPPS-H aufgrund der auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Mizellen zu einer geordneten Struktur kommt, die vermutlich auf einer Bündelung von Sekundärstrukturen durch Verdrillung beruhen, wie es beispielsweise anhand von Cellulosefaser bekannt ist. Die Abbildungen Abb. 5.45 und Abb. 5.46 zeigen solche Strukturen, die bei allen Proben zu finden sind. Es ist erkennbar, dass es über große Längeskalen zu einer Bündelung mehrerer Mizellen kommt. Dabei treten innerhalb dieser Überstrukturen Fluktuationen der Anzahl, der an einem Bündel beteiligten Mizellen auf.

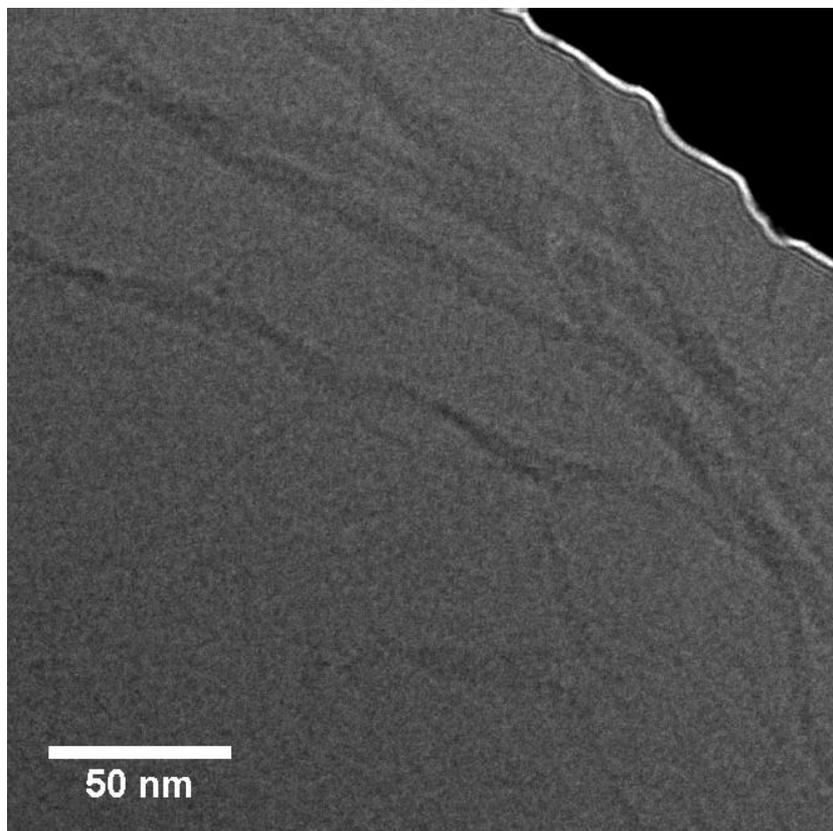


Abb. 5.45: Cryo-TEM-Aufnahme einer Bündelstruktur aus mehreren Mizellen einer semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H21 mit  $c = 0,1$  g/L ohne zusätzliche Kontrastgebung

Der mittlere Durchmesser dieser Bündel variiert zwischen  $d_{\emptyset} = 7 - 28$  nm und kann wiederum aufgrund des relativ schlechten Kontrastes nur mit einem großen Fehler von ca.  $\pm 1$  nm bestimmt werden. Der hier ermittelte Wert für die Breite der Bündel ist um ein bis zu 10faches

höher, als die durch SANS und SAXS bestimmten Zylinderdurchmesser von Einzelmizellen<sup>[11], [12], [48]</sup>, was die Zusammenlagerung mehrerer Mizellen bestätigt. Informationen über die Längen-Ausdehnung dieser Strukturen können aus den TEM-Aufnahmen nicht gewonnen werden, da keine klare Abtrennung zwischen den Bündeln zu erkennen ist.

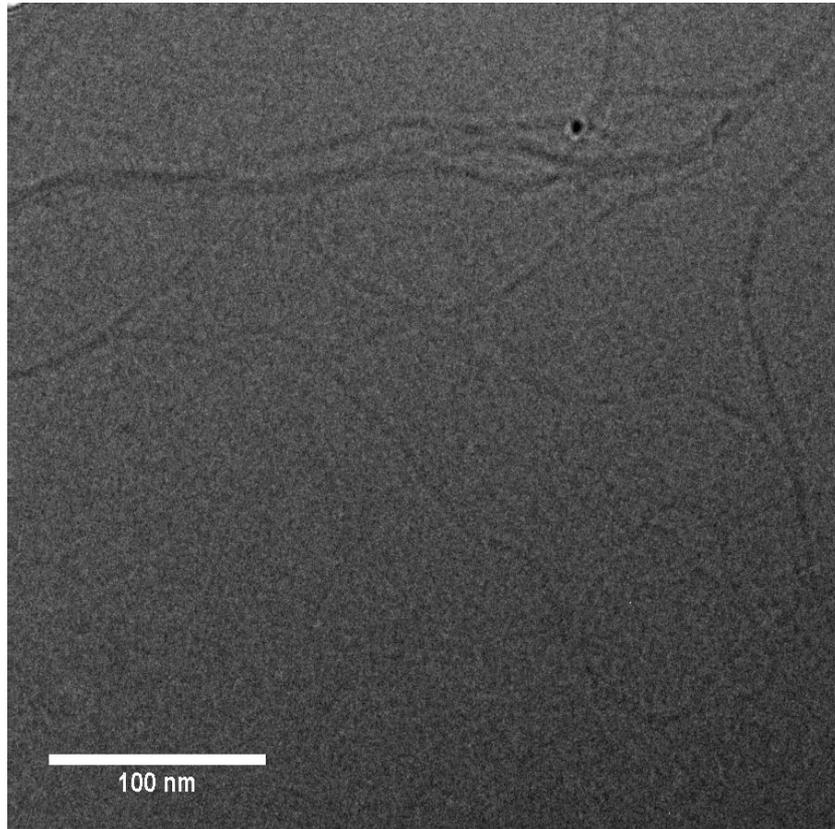
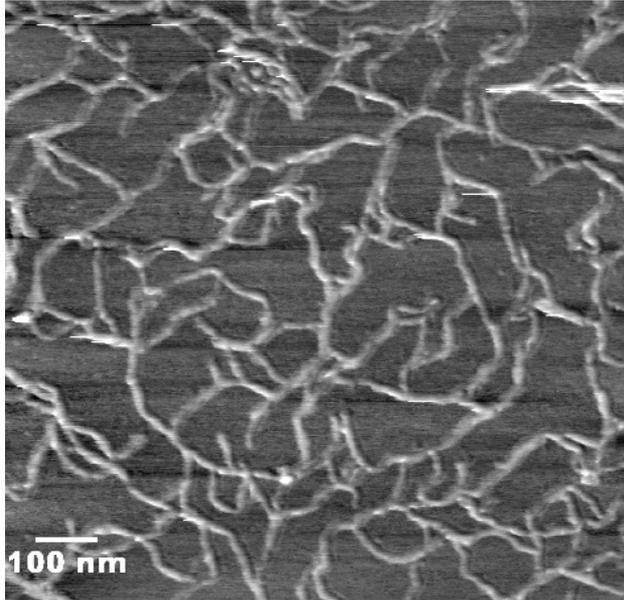


Abb. 5.46: Cryo-TEM-Aufnahme einer Bündelstruktur aus mehreren Mizellen einer semiverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H58 mit  $c = 0,1$  g/L ohne zusätzliche Kontrastgebung

Da in der Elektronenmikroskopie oft kein ausreichend guter Kontrast für eine genaue Bestimmung von Strukturparametern zu finden ist, sollen die Proben, um Artefakte ausschließen zu können, auch durch eine weitere mikroskopische Methode abgebildet werden. Die Ausbildung der beschriebenen Überstrukturen kann auch anhand von AFM-Aufnahmen bestätigt werden. Die Abb. 5.47 zeigt zunächst eine AFM-Aufnahme eines eingetrockneten Films, der durch Spin-Coating einer verdünnten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H42 hergestellt worden ist. Anhand dieser Darstellung ist eine Überlagerung von mehreren Schichten von Aggregaten zu erkennen, wie sie wahrscheinlich durch den Trocknungsprozess entstanden sind.

A) Höhenbild



B) Phasenbild

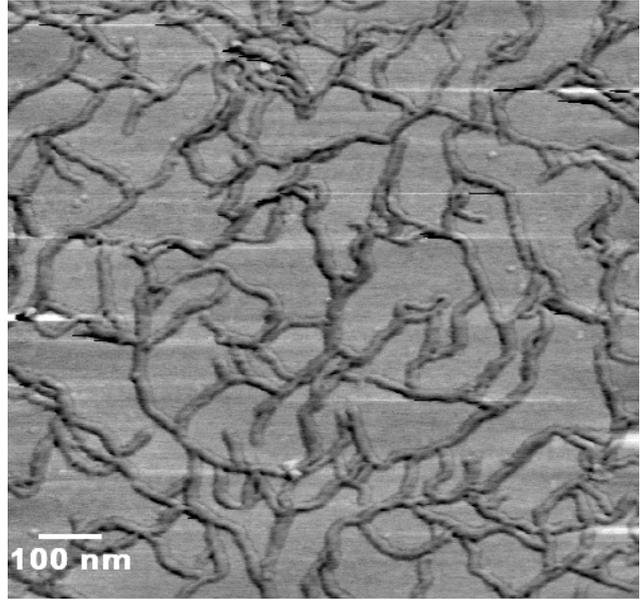
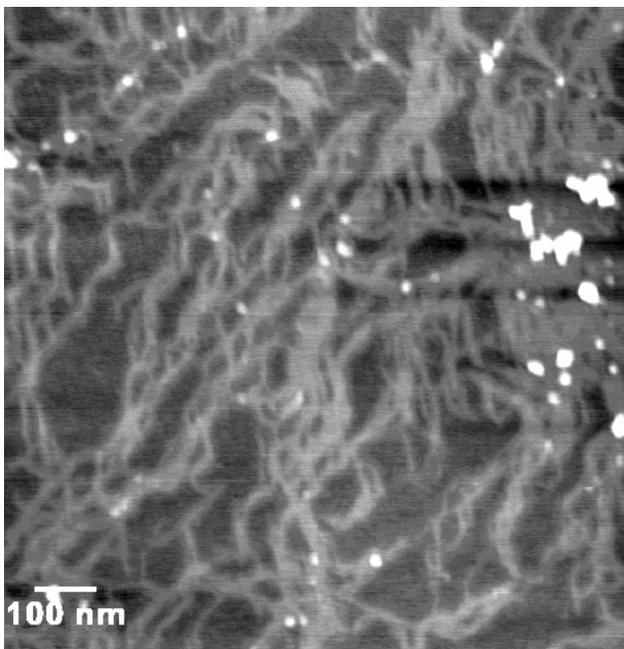


Abb. 5.47: AFM-Aufnahme mizellerer Aggregate der Probe PPS-H42, präpariert aus einer verdünnten wässrigen, salzfreien Lösung mit  $c = 0,0034$  g/L durch Spin-Coating

A) Höhenbild



B) Phasenbild

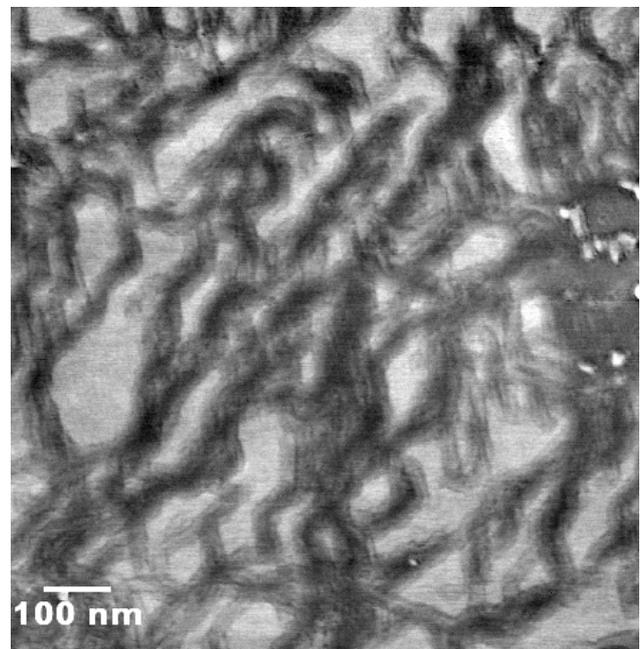


Abb. 5.48: AFM-Aufnahme von Bündel-Strukturen der Probe PPS-H42, präpariert aus einer halbverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung mit  $c = 0,1$  g/L durch Spin-Coating

Im Vergleich zu den oben dargestellten AFM-Bildern der Strukturen in verdünnter Lösung wird in der Abb. 5.48 eine Abbildung von Bündelstrukturen gezeigt. Diese Aufnahme ist anhand eines eingetrockneten Films derselben Probe PPPS-H42 bei einer Konzentration von  $c = 0,1$  g/L unter Anwendung gleicher Präparationsbedingungen mittels Spin-Coating hergestellt worden. Auch bei diesem Präparat kommt es zu einer Konzentrationserhöhung innerhalb der Probe während der Trocknung. Daraus resultiert eine Schichtung der Strukturen. Weiterhin können aus diesen Messungen keine Informationen hinsichtlich der Dimensionen der Sekundäraggregate bzw. der Überstrukturen gewonnen werden, da die Lösungseigenschaften beim Trocknen starken Veränderungen unterliegen können – so ändert sich z.B. der Quellungszustand der Mizellen drastisch.

Die Bündelstrukturen weisen weiterhin aufgrund ihrer hohen Ordnung durch eine gewisse Ausrichtung der zusammengelagerten Mizellen in eine Vorzugsrichtung eine hohe Anisotropie auf. Die Ausrichtung optisch anisotroper Teilchen lässt sich, wie in Kap. 3.3.1 erläutert, durch Polarisationsmikroskopie nachweisen und sichtbar machen, wie in Abb. 5.49 gezeigt wird.

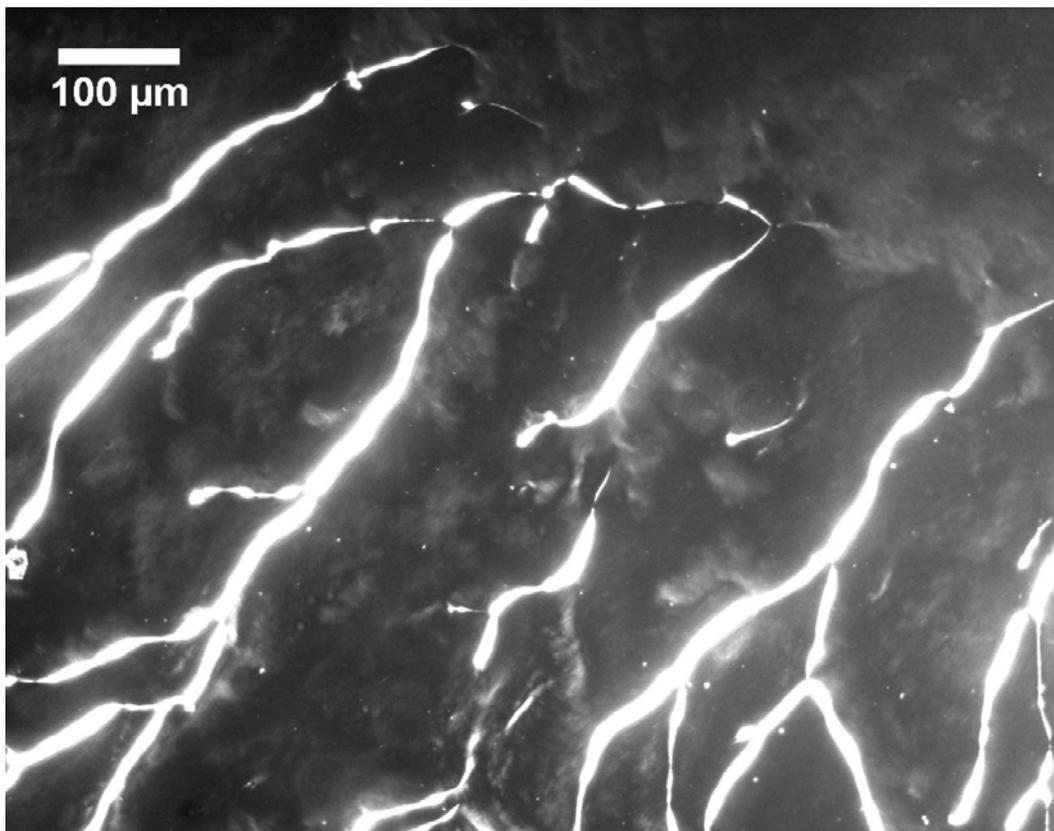


Abb. 5.49. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Bündelstrukturen einer halbverdünnten wässrigen, salzfreien Lösung Probe PPPS-H30 mit  $c = 0,1$  g/L der bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Der Vergleich der Befunde aus verschiedenen abbildenden Methoden kann somit eine qualitative Bestätigung der gefundenen Bündelstrukturen liefern. Die Überstrukturen können durch TEM und AFM sowie Polarisationsmikroskopie reproduzierbar abgebildet werden, wobei es bedingt durch die Präparation für die AFM-Untersuchungen zu Trocknungseffekten kommt, die zu einer Aufkonzentrierung der Probe führen, was bei Messungen in der Nähe von Phasengrenzen zu Artefakten führen kann. Somit können diese Ergebnisse die aus den Lichtstreuexperimenten ermittelten Strukturen der freien Säuren der PPPS in semiverdünnten und somit interagierenden Lösungen bestätigen.

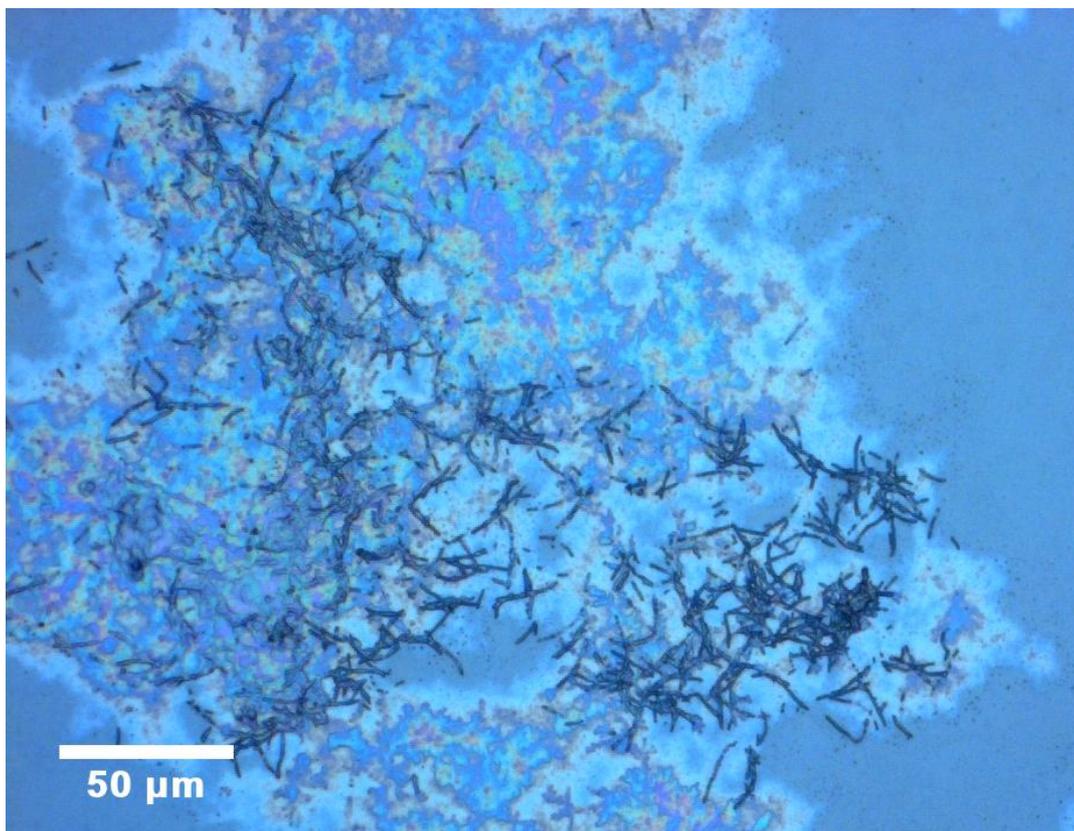


Abb. 5.50: Lichtmikroskopische Aufnahme der unter  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz aus einer semiverdünnten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H30 gebildeten Strukturen bei  $c = 0,1 \text{ g/L}$

Die in Kap. 5.2.1.2 beschriebenen und durch Fremdsalz-Zusatz beobachteten übergroßen Strukturen sind durch mikroskopische Methoden charakterisiert worden und können bereits unter relativ geringen Auflösungen durch Lichtmikroskopische Untersuchungen visualisiert werden. Die Abb. 5.50 zeigt eine repräsentative Auswahl dabei auftretender typischer Strukturen am Beispiel der Probe PPPS-H30 mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz, wie sie anhand eines zwischen zwei Objektträgern bei Raumtemperatur untersuchten Präparates zu beobachten sind. Es sind deutlich mehrere Aggregate erkennbar, die eine starre stäbchenförmige Gestalt

aufweisen. Die Länge dieser Objekte beträgt  $L = 10 - 18 \mu\text{m}$  und aus einer statistischen Analyse ergibt sich ein Durchschnittswert von  $L_{\phi} = 14 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Die Breite dieser ebenfalls zylindrischen Aggregate kann mit  $d_{\phi} = 4 \pm 0,1 \mu\text{m}$  angegeben werden. Der resultierende Fehler ist hier wesentlich geringer als in den TEM-Untersuchungen, da der Kontrast in der Lichtmikroskopie nicht mehr von der Massendicke abhängig ist.

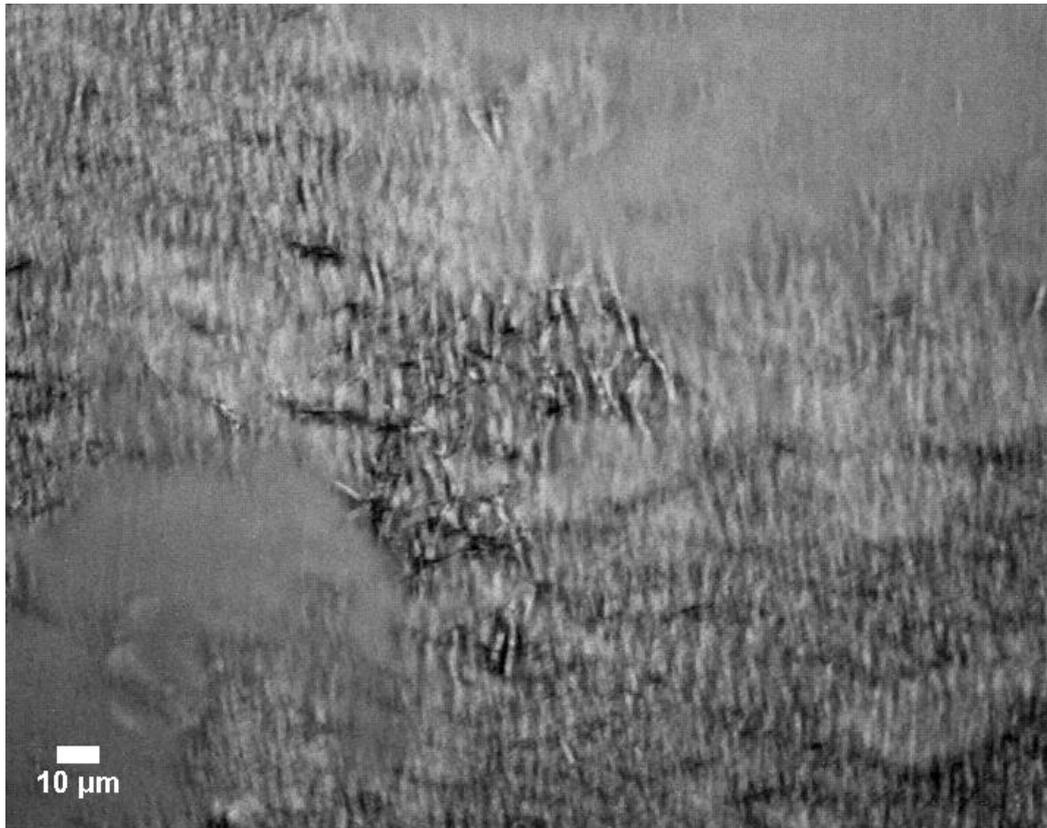


Abb. 5.51: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der unter  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz aus einer semiverdünnten wässrigen Lösung der Probe PPS-H30 gebildeten Strukturen bei  $c = 0,1 \text{ g/L}$

Die Abb. 5.51 zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme der gleichen Probe. Es ist eine Doppelbrechung an dem Medium und somit das Auftreten einer charakteristischen Textur zu beobachten, wobei die hellen und dunklen Domänen klein sind und als eine flüssigkristalline Phase interpretiert werden können. Diese Beobachtung ist bei einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ g/L}$  überraschend, da in früheren Untersuchungen<sup>[10], [11]</sup> eine Doppelbrechung der Proben stets erst bei sehr hohen Konzentrationen im Bereich von  $c \geq 1,5 \text{ g/L}$  festgestellt worden sind. Vermutlich beruht dieser Effekt auf der Phasentrennung, wodurch sich lokal Bereiche höher Konzentration bilden können, in denen die Aggregate eine Vorzugsorientierung aufweisen.

### 5.3 Untersuchungen an konzentrierten Systemen – ( $c \geq 1,1$ g/L)

Die Ergebnisse aus den Arbeiten von Bockstaller<sup>[11]</sup> und Belack<sup>[12]</sup> beschreiben ein konzentrationsabhängiges Phasen- und Ordnungsverhalten der Poly(para-phenylen)sulfonate. Um Aufschluss über dieses Strukturbildungsverhalten zu erhalten, erfolgen Untersuchungen an konzentrierten Lösungen.

#### 5.3.1 Neutronenkleinwinkelstreuung an konzentrierten Lösungen

Aus dem sich bei SANS-Untersuchungen ergebenden relativ geringen Kontrastunterschied zwischen Probe und Lösemittel bei geringen Konzentrationen resultiert ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, wodurch anhand der ermittelten Daten nur eine Abschätzung der Mizelldurchmesser erfolgen kann. Aus diesem Grund ist das Streuverhalten der Proben PPPS-H30 sowie PPPS-Ba30 auch an konzentrierten Lösungen untersucht worden, um eventuell auftretende Artefakte ausschließen zu können.

Die Abb. 5.52 zeigt die für die Proben PPPS-H30 und PPPS-Ba30 bei einer Konzentration von  $c = 1,1$  g/L experimentell gemessene Streukurven.

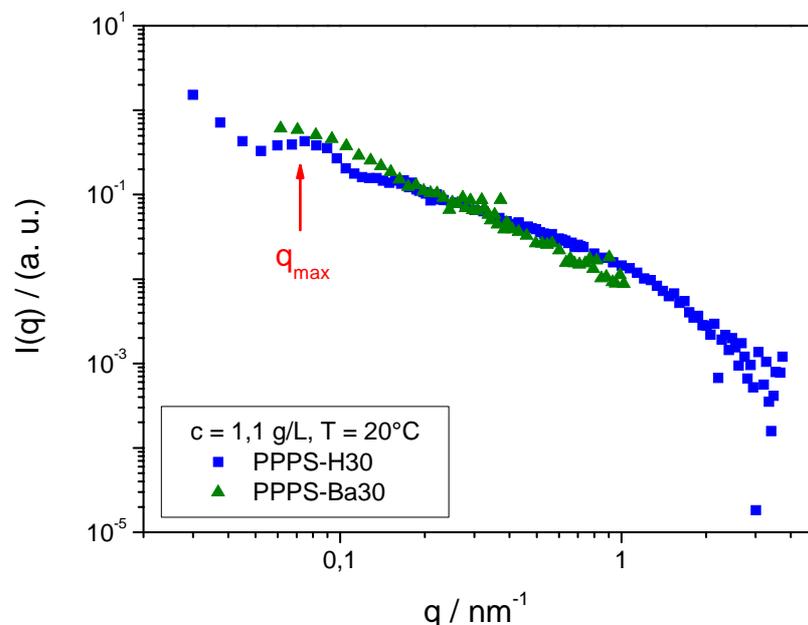


Abb. 5.52: Streuverhalten der konzentrierten Lösungen der Proben PPPS-H30 und PPPS-Ba30 mit  $c = 0,1$  g/L bei  $T = 20^\circ\text{C}$

Die Bestimmung der Zylinderdurchmesser ist an diesen Messungen anhand einer Querschnitts Guinier Auftragung auf gleiche Weise erfolgt, wie in Kap. 5.2.2 beschrieben. Aus den Messdaten der freien Säuren PPS-H30 ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von  $d = 5,1$  nm. Für die Bariumsalzform PPS-Ba30 kann hingegen ein höherer Durchmesser mit  $d = 8,4$  nm bestimmt werden. Die anhand von SAXS- und SANS-Messungen an semiverdünnten Lösungen dieser Proben ermittelten Zylinderdurchmesser werden also von diesen Untersuchungen bestätigt und werden weiterhin durch die in Kap. 5.1.2 dargestellten Befunde anhand von TEM-Aufnahmen in ihrer Richtigkeit abgesichert.

Aus den in Abb. 5.43 gezeigten Streukurven ist zu erkennen, dass sich für die freie Säure bei  $q \approx 0,7$  nm einen Strukturpeak ergibt, dessen Position  $q_{max}$ , wie bereits in Kap. 5.2.2 erläutert, konzentrationsabhängig ist. Ein Vergleich zum Streuverhalten der Probe PPS-Ba30 zeigt, dass im zur Verfügung stehenden  $q$ -Bereich hier ein solcher Strukturpeak nicht auftritt. Da diese Strukturen bereits bei sehr verdünnten Lösungen sehr große Dimensionen aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass sich hier ein Strukturpeak bereits bei sehr kleinen  $q$ -Werten ergibt.

### 5.3.2 Untersuchung von Überstrukturen durch Licht- und Polarisationsmikroskopie

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse aus den licht- und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen an wässrigen Lösungen der Poly(para-phenyl)sulfone im flüssigkristallinen Konzentrationsbereich. Da die Proben bereits bei relativ geringen Konzentrationen ein starkes Ansteigen der Viskosität aufweisen, hat bei diesen Untersuchungen für die Konzentrationserhöhung die Methode des Eindampfens und Eintrocknens Anwendung gefunden.

Durch Polarisationsmikroskopie lässt sich die Ausrichtung von Teilchen in einer Lösung nachweisen. Bei einer lokalen molekularen Orientierung der Objekte entlang eines Direktors, der die mittlere Vorzugsrichtung der Kettenachse des Polymers beschreibt, tritt in der Probe Doppelbrechung aufgrund der Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex auf. Diese Doppelbrechung führt in der Lichtmikroskopie bei der Betrachtung unter gekreuzten Polarisatoren zu charakteristischen Texturen. Bei der Untersuchung einer wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H42 können oberhalb einer Konzentration  $c \geq 1,1$  g/L typische Schlierentexturen beobachtet werden, was in Abb. 5.53 gezeigt wird. Durch eine Verzerrung des Direktorfeldes ergeben sich dabei hellere und dunklere Domänen, die auf die Bildung einer nematischen Phase schließen lassen<sup>[10], [175]</sup>. Dieser Effekt kann ebenfalls an den anderen freien Säuren der PPS-H beobachtet werden.

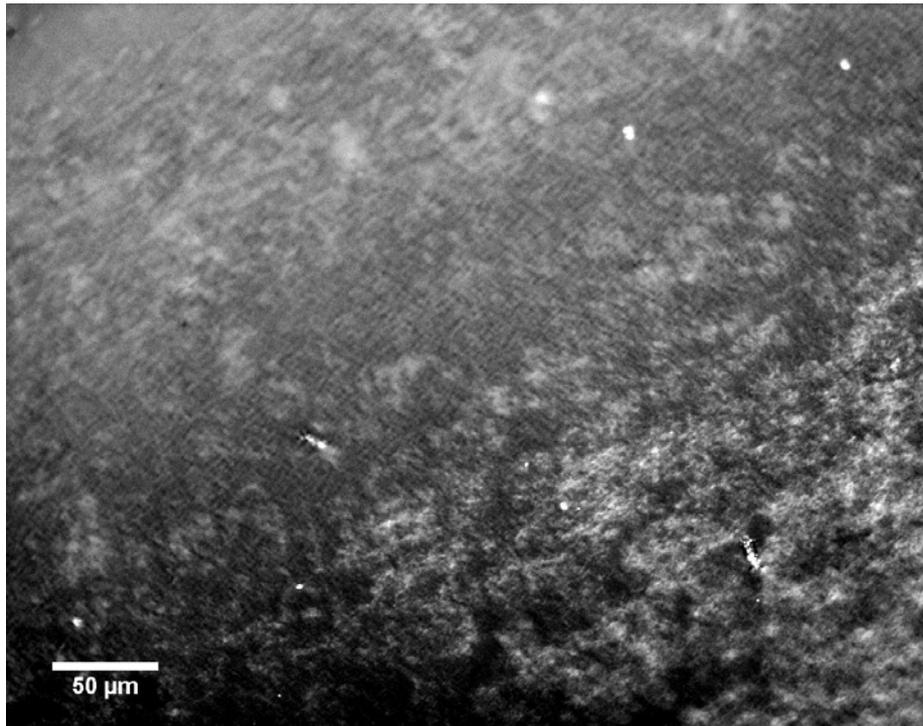


Abb. 5.53: Polarisationsmikroskopische Aufnahme bei  $T = 20^{\circ}\text{C}$  einer konzentrierten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H42 mit  $c = 1,1 \text{ g/L}$

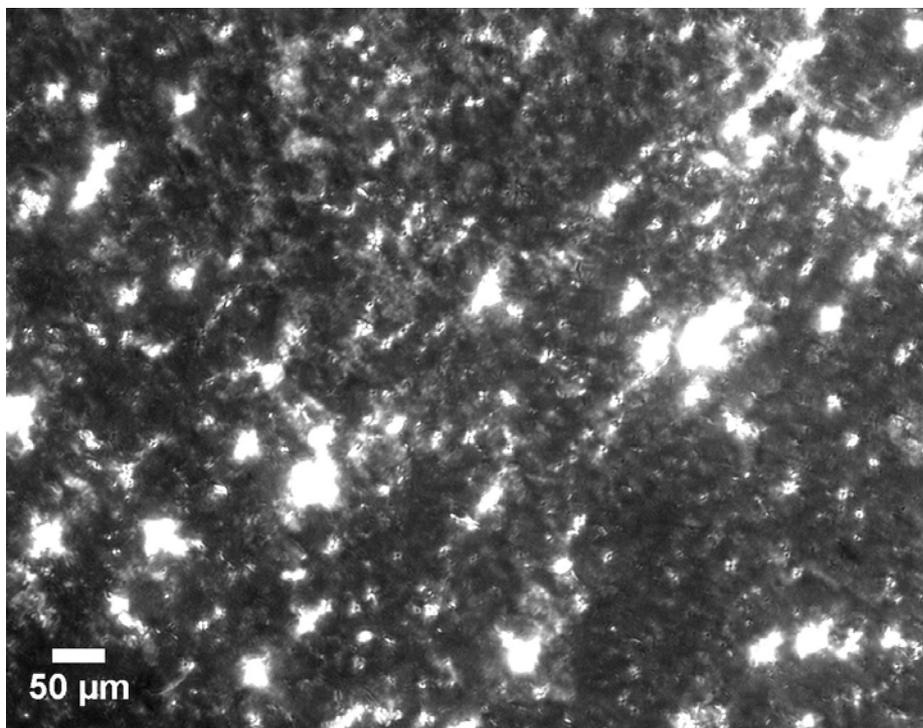


Abb. 5.54: Polarisationsmikroskopische Aufnahme bei  $T = 20^{\circ}\text{C}$  einer konzentrierten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPS-H58 mit  $c = 1,1 \text{ g/L}$

Die Abb. 5.54 zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme an der Probe PPPS-H58. Dabei muss festgestellt werden, dass unterhalb einer Konzentration von  $c \approx 1,1$  g/L an keiner der untersuchten Proben Doppelbrechung detektiert werden kann.

Beim Aufheizen dieser Proben, um eine Konzentrationserhöhung durch Verdampfen des Lösungsmittels zu erreichen, und dem anschließenden Abkühlen treten aufgrund von Thermodiffusion in den Lösungen Scherströmungen auf. Bei Untersuchungen dieser Präparate sind sogenannte Streifentexturen zu beobachten, die sich jedoch nicht aus einer makroskopischen Ordnung der Aggregate ergeben, sondern aus der Abweichung davon entstehen. Während der durch die Temperaturerhöhung erzeugten Strömung innerhalb der Probe wird ein Profil periodischer Richtungsänderungen des Direktors gebildet, was in der Polarisationsmikroskopie ein Linienmuster erzeugt. Die abwechselnd helleren und dunkleren Bänder, die sich bei diesen Proben ergeben sind in Abb. 5.55 zu sehen.

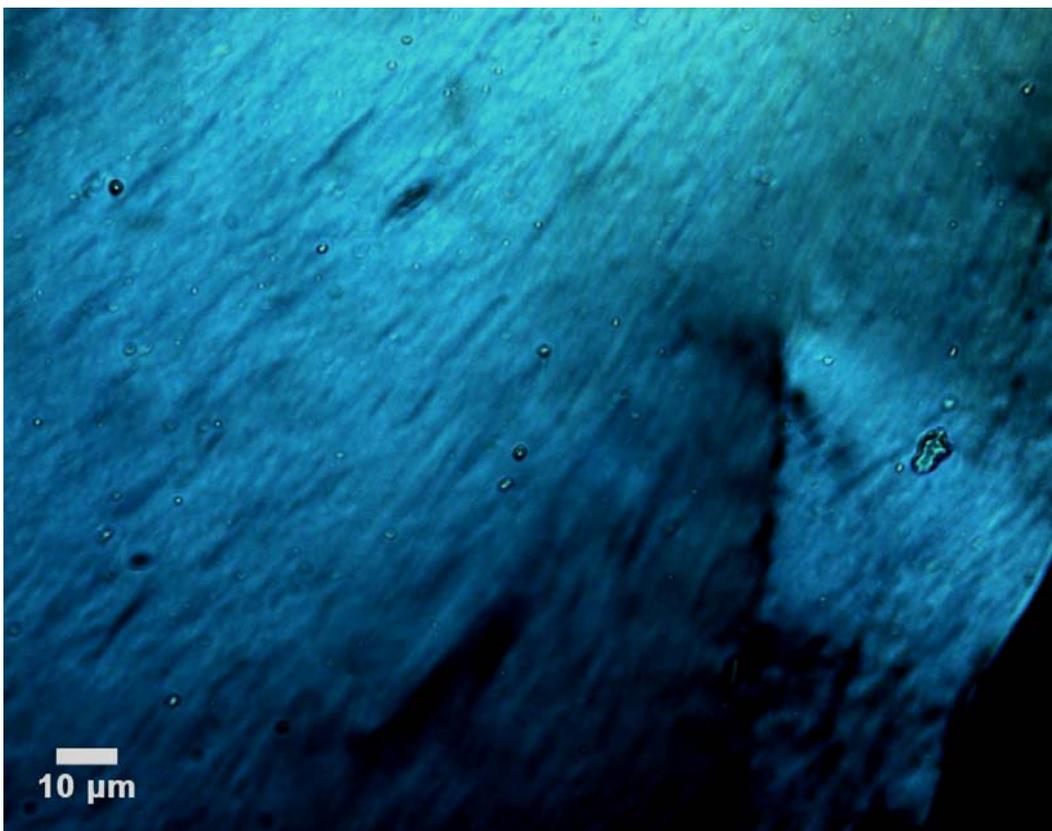


Abb. 5.55: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer konzentrierten wässrigen, salzfreien Lösung der Probe PPPS-H18 nach dem Aufheizen auf  $T = 50^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen auf  $T = 20^\circ\text{C}$

Somit können keine zuverlässigen Informationen aus diesen Untersuchungen gewonnen werden und es besteht keine Möglichkeit das Strukturbildungsverhalten bei höheren Konzentrationen zu untersuchen.

Eine Aufkonzentrierung der Lösungen ist jedoch bei den phasenseparierten Proben der freien Säuren unter Fremdsalz-Zusatz möglich. Die bei einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ g/L}$  auftretenden übergroßen stäbchenförmigen Strukturen mit einer Länge von  $L_{\varnothing} = 14 \pm 0,1 \mu\text{m}$  bilden bei einer Konzentrationserhöhung Überstrukturen aus, die in Abb. 5.56 dargestellt sind und eine Anisotropie aufweisen.

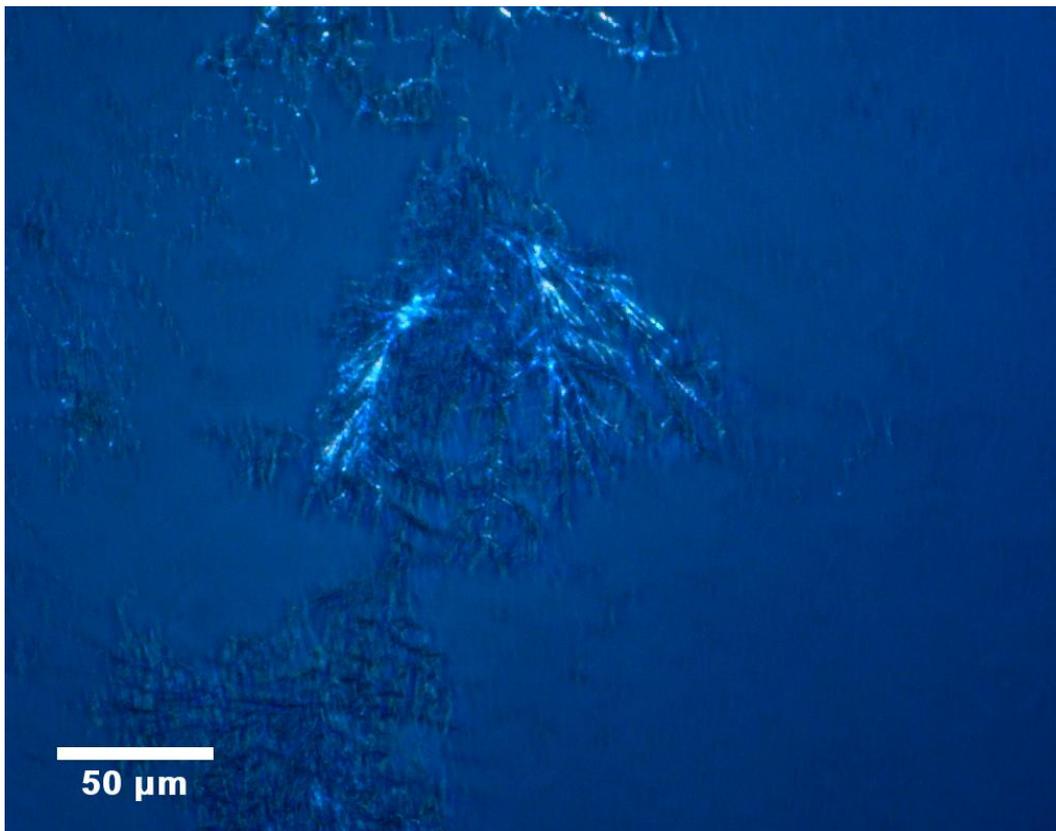


Abb. 5.56: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Überstrukturen einer konzentrierten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H42 mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz nach Aufheizen auf  $T = 50^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen auf  $T = 20^\circ\text{C}$

Bei weiterer Konzentrationserhöhung assoziieren diese Strukturen zu Netzwerken, die relativ ungeordnet erscheinen und keine Vorzugsrichtung mehr aufweisen. In Abb. 5.57 ist ein solches Netzwerk zu sehen, neben dem auch noch einzelne Zylinderaggregate vorliegen, die in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet sind. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen weisen jedoch eine Anisotropie von Bündelstrukturen innerhalb der Netzwerke nach, wie Abb. 5.58 zeigt.

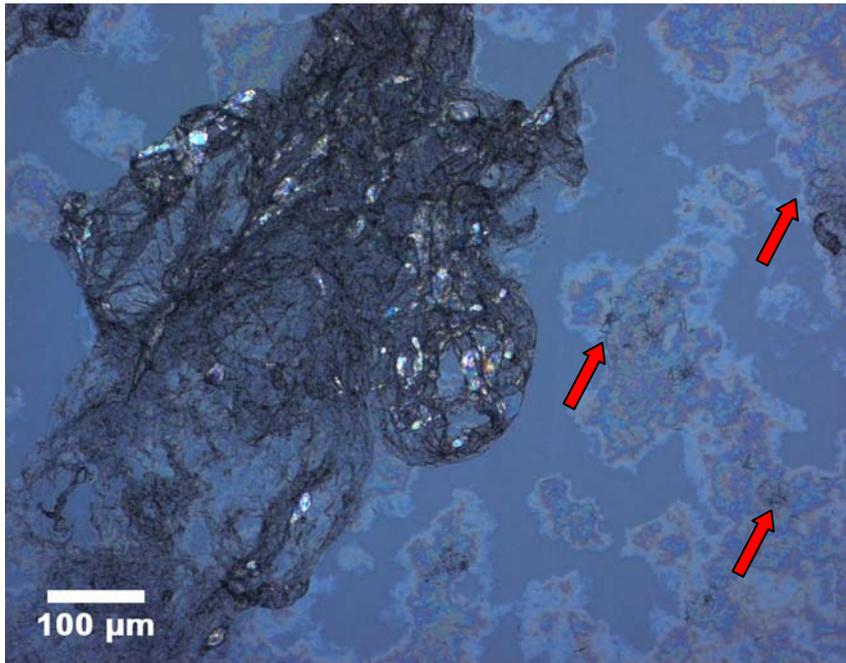


Abb. 5.57: Lichtmikroskopische Aufnahme der unter  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz aus einer konzentrierten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H42 nach Aufheizen auf  $T = 50^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen auf  $T = 20^\circ\text{C}$  gebildeten netzwerkartigen Überstrukturen, die Pfeile kennzeichnen einzeln vorliegende Zylinderaggregate

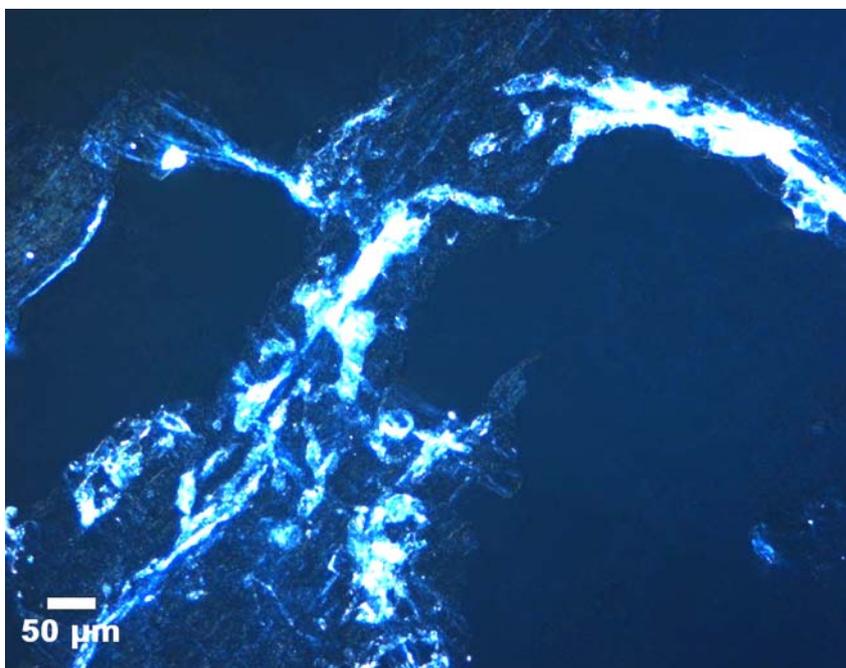


Abb. 5.58: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Überstrukturen einer konzentrierten wässrigen Lösung der Probe PPPS-H42 mit einem  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz nach Aufheizen auf  $T = 50^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen auf  $T = 20^\circ\text{C}$

## Kapitel 6

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Aggregationsverhalten wässriger Lösungen dodecylsubstituierter Poly(para-phenylen)sulfonate (PPPS) sowie die Beeinflussung der Strukturbildung durch verschiedene Parameter charakterisiert. Als Einflussparameter wurden einerseits die Zugabe von verschiedenwertigen niedermolekularen Salzen zu den Lösungen und andererseits die Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit untersucht. Hierzu wurden wässrige Lösungen der freien Säuren der PPPS mit Molekulargewichten zwischen  $M_W = 18 \cdot 10^3$  g/mol bis  $58 \cdot 10^3$  g/mol mittels Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung sowie durch Licht-, Polarisations-, Transmissionselektronen- und Rasterkraftmikroskopie in einem Konzentrationsbereich von  $8 \cdot 10^{-4} \leq c \leq 1,1$  g/L untersucht.

#### *Verdünnte Systeme ( $c = 0,0034$ g/L):*

Die Poly(para-phenylen)sulfonate aggregierten in wässrigen Lösungen bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen zu zylindrischen Mizellen, deren Form durch Formfaktoranalysen als nahezu starr und stäbchenförmig beschrieben werden konnte. Die Dimensionen der in den Lösungen gebildeten Mizellen wiesen eine Molekulargewichtsabhängigkeit auf. Sowohl die Molmasse als auch die Konturlänge der Aggregate stiegen mit zunehmenden Molekulargewichten der Polymeren an und konnten im Fall von einwertigen Gegenionen mit einem Durchmesser von  $d = 3 - 5$  nm und einer Länge von  $L_W \approx 550 - 1600$  nm beschrieben werden. Die Aggregationszahl in radialer Richtung entlang der Zylinderachse betrug jeweils  $N_{rad} \approx 15$  und die axiale Aggregationszahl wurde mit  $N_{ax} \approx 5$  bestimmt. In weiteren Untersuchungen wurde das Aggregationsverhalten bei Fremdsalz-Zugabe charakterisiert. Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass es zu einer Gegenionkondensation kommt und somit die entsprechenden Salze der PPPS vorliegen. Die eingebrachten unterschiedlichen Gegenionen beeinflussen in Abhängigkeit von ihrer Größe und Wertigkeit das Aggregationsverhalten der PPPS. Im Fall von einwertigen Gegenionen, wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{TMA}^+$ , wird das Streuverhalten im Vergleich zur salzfreien Lösung sowohl bei  $T = 20^\circ\text{C}$  als auch bei  $T = 40^\circ\text{C}$  nur geringfügig beeinflusst. Durch das Einbringen zweiwertiger Gegenionen, wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ , war jedoch eine starke Veränderung im Aggregationsverhalten zu beobachten. Wegen der Proportionalität der Streuintensität zum Molekulargewicht der streuenden Teilchen, konnte die beobachtete Zunahme der reduzierten Streuintensität auf die Ausbildung komplexerer Strukturen zurückgeführt werden. Die Ursache dieses Effektes konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Dass die Mizellbildung bereits in sehr verdünnten

Lösungen auftritt, weist darauf hin, dass Wasser hier als schlechtes Lösungsmittel angesehen werden muss. Vermutlich kommt es unter Zugabe von divalenten niedermolekularen Salzen aufgrund der Gegenionkondensation zu einer Beeinflussung der Löslichkeit, wodurch vermehrt Polymer-Polymer-Wechselwirkungen im System bevorzugt werden, die zu einer stärkeren Aggregation (Überstruktur) führen. Als Folge einer solchen Aggregation, welche als attraktive Wechselwirkung interpretiert wurde, ergibt sich aufgrund von Konzentrationsfluktuationen eine temperaturinduzierte Phasenseparation. Eine wahrscheinliche Ursache für die dabei beobachtete temperaturabhängige Molekulargewichtserhöhung wurde darin gesucht, dass bei einer relativ niedrigen Temperatur von  $T = 20^\circ\text{C}$  die Polymer-Lösemittel-Interaktionen stärker als die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen sind. Die mit steigender Temperatur auf  $T = 40^\circ\text{C}$  abnehmende Lösemittel-Qualität führte dann zunehmend zu bevorzugten Polymer-Polymer-Interaktionen. Damit kann gesagt werden, dass steigende Temperaturen einen Anstieg der attraktiven Wechselwirkungsenergie in den Systemen mit multivalenten Gegenionen bewirken.

### *Semiverdünnte Systeme ( $c = 0,1 \text{ g/L}$ ):*

Der Übergang von einem verdünnten System, in dem Interaktionen der Assoziate untereinander vernachlässigbar gering sind, zu einem wechselwirkenden System, ist gekennzeichnet durch einen Anstiegswechsel in der Streuintensität sowie eine Aufspaltung der Dynamik in zwei diffusive Prozesse oberhalb einer kritischen Konzentration  $c_{crit.}$ . Somit konnten an halbverdünnten Lösungen Strukturbildungsphänomene studiert werden. An salzfreien wässrigen Lösungen der PPPS-H's ist dabei die Ausbildung eines Strukturpeaks zu beobachten. Das auftretende Maximum wurde als ein Bragg-Reflex der einfallenden Primärstrahlung an Gitternetzebenen interpretiert und deutet auf eine periodische Verteilung der Streuer in den untersuchten Lösungen hin. Dies wurde als Phasenübergang von einer isotropen in eine flüssigkristalline Phase angesehen, was anhand von TEM-, AFM- und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen als Bündelstrukturen reproduzierbar abgebildet werden konnte. Die Dynamik dieser Proben war durch das Auftreten dreier diffusiver Prozesse gekennzeichnet, die im Zusammenhang mit den Ergebnissen der depolarisierten Lichtstreuung als eine gekoppelte Relaxation erklärt werden konnten. In dem abgeleiteten Mechanismus bewegt sich ein einzelnes zylinderförmiges Teilchen in einem Käfig und wird in seiner Relaxation durch hydrodynamische Interaktionen sowie durch das Zusammenstoßen mit den benachbarten Teilchen verlangsamt („in cage“-Diffusion). Auf sehr langen Zeitskalen diffundiert jedes Objekt durch eine Vielzahl solcher Käfige („out of cage“-Diffusion), wobei diese Diffusion sowohl von direkten als auch indirekten Wechselwirkungen behindert wird und somit sehr stark verlangsamt erfolgt. Aufgrund der Winkelabhängigkeit des Streubeitrages kann der schnellste Prozess als Diffusion der Gegenionen sowie von Koionen angesehen werden. Unter Zusatz von Fremdsalz kam es in semiverdünnten wässrigen Lösungen zur Ausbildung übergroßer

Strukturen, die bereits mit bloßem Auge erkennbar waren und somit nicht durch Licht-, Röntgen- oder Neutronenstreuung untersucht werden konnten. Mikroskopische Untersuchungen führten an diesen Proben zu Informationen über Größe und Gestalt der entstandenen Aggregate. Es zeigten sich hier zylinderförmige Objekte mit einem Durchmesser von  $d = 4 \mu\text{m}$  und einer Länge von  $L = 14 \mu\text{m}$ .

*Konzentrierte Systeme ( $c \geq 1,1 \text{ g/L}$ ):*

Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wässriger, salzfreier Lösung der PPPS-H's konnten oberhalb einer Konzentration  $c \geq 1,1 \text{ g/L}$  typische Texturen beobachtet werden, die auf die Bildung nematischer Phasen und somit auf eine molekulare Ordnung in eine Vorzugsrichtung hinwiesen und eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rulkens<sup>[10]</sup> und Bockstaller<sup>[11]</sup> zeigten. Unter Verwendung von zweiwertigen Gegenionen konnte eine Doppelbrechung unter gekreuzten Polarisatoren und die Ausbildung nematischer Phasen bereits bei  $c \geq 0,1 \text{ g/L}$  beobachtet werden, wobei dieser Effekt auf einer Phasentrennung bei diesen Proben zurückgeführt wurde, wodurch es zur Ausbildung lokaler Bereiche höher Konzentration kam, in denen die Aggregate eine Vorzugsrichtung aufwiesen.



## Kapitel 7

### Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Aggregationsverhalten wässriger Lösungen dodecylsubstituierter Poly(para-phenylen)sulfonaten (PPPS) in einem Konzentrationsbereich von  $8 \cdot 10^{-4} \leq c \leq 1,1$  g/L und die Beeinflussung der Strukturbildung durch das Molekulargewicht der Polymere, die Gegenionspezies und die Temperatur mittels Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung sowie durch Licht-, Polarisations-, Transmissionselektronen- und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert.

Während die Ausbildung zylindrischer Mizellen in den Arbeiten von Rulkens<sup>[10]</sup>, Bockstaller<sup>[11]</sup> und Belack<sup>[12]</sup> mehrfach nachgewiesen wurde und der Einfluss verschiedener Gegenionen auf das Aggregationsverhalten untersucht worden ist, konnte der Mechanismus der Mizellbildung in Abhängigkeit der hydrophil-hydrophoben Balance der PPPS bislang noch nicht vollständig geklärt werden. Vermutlich kommt es bei höherwertigen Gegenionen bereits im Festzustand der Polymere zum Auftreten mizellarer Strukturen, die durch Röntgenstreuung nachgewiesen werden könnten. Anhand von wässrigen Lösungen dieser Strukturen sollte - neben einer genauen Bestimmung der Polydispersität der gebildeten Mizellen anhand von Untersuchungen in einer gekoppelten Gelpermeationschromatographie mit einem Konzentrations- und einem Vielwinkellaserlichtstredetektor (GPC-RI-MALLS) - auch eine Bestimmung des Strukturfaktors, z.B. durch Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung erfolgen, um genauere Aussagen über das Phasenverhalten dieser Proben treffen zu können. In diesem Zusammenhang ist auch die Orientierbarkeit der stäbchenförmigen Aggregate durch systemexterne Parameter, wie z.B. das Einwirken elektrischer und/oder magnetischer Felder und mechanischer Kräfte, die durch Scherung und das Anlegen eines Vakuums erzeugt werden können, von Interesse. Daraus könnte schließlich der Aufbau von Multischichtsystemen (Multilayer) durch alternierende Adsorption von Poly(para-phenylen)sulfonaten und Polykationen abgeleitet und modifiziert werden. Für eine umfangreiche Charakterisierung auch des dynamischen Verhaltens der Proben in wässrigen Lösungen kann ergänzend zur dynamischen Lichtstreuung auch die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) unter Verwendung von Fluoreszenzmarkern wie Rhodamin6G Farbstoffen eingesetzt werden. Die Untersuchungen des Einflusses mehrwertiger Amine, wie z.B. Spermidin und Spermin, auf das Strukturbildungsverhalten der PPPS in wässrigen Lösungen sollte weiterhin durch mikroskopische Methoden erfolgen. Dazu kann neben den in dieser Arbeit verwendeten mikroskopischen Techniken auch die Methode der Fluoreszenzmikroskopie angewandt werden. Dadurch lässt sich das Problem des fehlenden oder schlechten Kontrastes in der Transmissionselektronenmikroskopie umgehen und es

können sensitivere Beobachtungen erfolgen, die Informationen über koexistierende Phasen, Phasenübergänge und Domänenstrukturen liefern könnten. Der Einfluss der Temperatur auf das Strukturbildungs- und Ordnungsverhalten der zylindrischen Mizellen kann unter Verwendung der Kryofixierung durch eine Probenpräparation bei erhöhten Temperaturen und durch Visualisierung anhand von Cryo-TEM-Aufnahmen untersucht werden, was aufgrund fehlender Messzeiten bisher nur in Voruntersuchungen durchgeführt wurde. Durch diese Untersuchungen in Verbindung mit Computer-Simulationen kann sich schließlich durch eine theoretische Beschreibung sowie die Entwicklung eines geeigneten Modells ein detailliertes physikalisches Verständnis des Aggregations- und Strukturbildungsverhaltens ergeben.

## Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger *What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell*, Cambridge University Press: Cambridge, **1945**
- [2] K. C. Holmes *J. Mol. Medicine*, **1975**, 53, 997
- [3] M. Eigen, P. Schuster *The Hypercycle – A Principle of Nature Self-Organisation*, Springer: Heidelberg, **1979**
- [4] M. Eigen, P. Schuster *J. Mol. Evol.*, **1982**, 19, 47
- [5] P. W. Anderson, D. L. Stein *Self-Organizing Systems* (ed. I. Yates, F. Eugene), Plenum Press: New York, **1987**
- [6] T. Odijk, A. C. Houwart *J. Polym. Sci.*, **1978**, 16, 627
- [7] J. L. Barrat, J. F. Joanny *Adv. Chem. Phys.*, **1997**, 19, 1
- [8] K. S. Schmitz *Langmuir*, **1997**, 13, 5849
- [9] S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulz, W. Köhler, G. Wegner *Macromolecules*, **1996**, 29, 5136
- [10] R. Rulkens, Dissertation, Universität Mainz, Mainz **1996**
- [11] M. Bockstaller, Dissertation, Universität Mainz, Mainz **2000**
- [12] J. Belack, Dissertation, Universität Mainz, Mainz **2003**
- [13] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux *Micells, Membrans, Microemulsions and Monolayers* (ed. W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux), Springer: New York, **1994**
- [14] M. J. Stevens, K. Kremer *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 1669
- [15] J. L. Barrat, J. F. Joanny *Polymeric Systems* (ed. I. Prigongine, S. A. Rice), John Wiley & Sons Inc.: New York, **1997**
- [16] H. Dautzenberg, W. Jäger, J. Kötz, B. Philipp, C. Seidel, D. Stscherbina *Polyelectrolytes – Formation, Characterization and Application*, Carl Hanser Verlag: München, **1994**
- [17] K. S. Schmitz *Macroions in Solution and Colloidal Suspensions*, VCH Publishers: New York, **1993**
- [18] F. Oosawa *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker Inc.: New York, **1971**
- [19] N. Volk, D. Vollmer, M. Schmidt, W. Oppermann, K. Huber *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, 166, 29
- [20] A. R. Khokhlov *J. Phys. A.*, **1980**, 13, 979
- [21] A. V. Lyulin, B. Dünweg, O. V. Borisov, A. A. Darinskii *Macromolecules*, **1999**, 32, 3264
- [22] H. J. Limbach, C. Holm *J. Phys. Chem.*, **2003**, 107, 8041
- [23] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinstein *Macromolecules*, **1995**, 28, 1859
- [24] M. Muthukumar *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 5183
- [25] P. Debye, H. Hückel *Phys. Z.*, **1923**, 24, 185

- [26] R. M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1951**, 37, 579
- [27] T. Alfrey, P. W. Berg, H. J. Morawetz *J. Polym. Sci.*, **1951**, 7, 543
- [28] A. Katchalsky *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 26, 327
- [29] C. Holm, M. Rehan, W. Oppermann, M. Ballauff *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, 166, 1
- [30] M. Deserno, C. Holm *Cell model and Poisson-Boltzmann theory: a brief introduction*, In: *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics* (ed. C. Holm, P. Kekicheff, R. Podgornik), Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, **2001**
- [31] G. S. Manning *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 924
- [32] G. S. Manning *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 3252
- [33] M. Le Bret, B. H. Zimm *Biopolymers*, **1984**, 23, 287
- [34] D. Stigter *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1978**, 65, 97
- [35] S. Förster, T. Plantenberg *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 712
- [36] O. Kratky, G. Porod *Rec. Trav. Chim.*, **1949**, 68, 1106
- [37] M. Rubinstein, R. H. Colby *Polymer Physics*, Oxford University Press: Oxford, **2003**
- [38] S. F. Sun *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons Inc.: New York, **1994**
- [39] M. Rehan, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, G. Wegner *Polymer*, **1989**, 30, 1054
- [40] M. Rehan, A.-D. Schlüter, G. Wegner *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 1991
- [41] R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner *Macromol. Rapid Commun.*, **1994**, 15, 669
- [42] W. Schmidt, Dissertation, Universität Mainz, Mainz **1996**
- [43] S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner *Macromolecules*, **1996**, 29, 5136
- [44] T. Liu, R. Rulkens, G. Wegner, B. Chu *Macromolecules*, **1998**, 31, 6119
- [45] R. Rulkens, G. Wegner, T. Thurn-Albrecht *Langmuir*, **1999**, 15, 4022
- [46] M. Bockstaller, Dissertation, Universität Mainz, Mainz **2000**
- [47] M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas *Macromolecules*, **2000**, 33, 3951
- [48] M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, G. Fytas *Macromolecules*, **2001**, 34, 6353
- [49] M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas *Macromolecules*, **2001**, 34, 6359
- [50] K. – F. Arndt, G. Müller *Polymercharakterisierung*, Hanser Fachbuch: Hamburg, **1996**
- [51] A. Einstein *Ann. Phys.* **1910**, 33, 1275
- [52] M. Smoluchowski *Ann. Phys.* **1908**, 25, 205
- [53] P. Kratochvil *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier: Amsterdam, **1987**
- [54] G. Greschner *Maxwellgleichung, Band 2*, Hüttig & Wepf: Heidelberg, **1981**
- [55] P. Debye *Ann. Phys.* **1915**, 46, 809

- [56] A. Guinier *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 2nd ed., Dunod: Paris, **1956**
- [57] W. Burchard *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 48, 1
- [58] J. Higgins, H. Benoit *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press: Oxford, **1996**
- [59] B. H. Zimm *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093
- [60] P. N. Pusey *Introduction to Scattering Experiments*, In: *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (ed. P. Lindner, Th. Zemb), Elsevier: Amsterdam, **2002**
- [61] S. Förster, M. Schmidt *Adv. Polym. Sci.*, **1995**, 120, 51
- [62] M. Schmidt, G. Paradossi, W. Burchard *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1985**, 6, 767
- [63] E. F. Casassa, H. Eisenberg *Adv. Protein Chem.*, **1964**, 19, 287
- [64] R. Koyama, *Phys. Soc. Jpn.*, **1973**, 34, 1029
- [65] M. Schmidt *Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering*, In: *Dynamic Light Scattering* (ed. W. Brown), Clarendon Press: Oxford, **1993**
- [66] M. D. Lechner, G. Gehrke, E. H. Nordmeier *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag: Basel, **1996**
- [67] P. Lindner *Scattering Experiments: Experimental Aspects, Initial Data, Reduction and Absolute Calibration*, In: *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (ed. P. Lindner, Th. Zemb), Elsevier: Amsterdam, **2002**
- [68] A. J. F. Siegert *MIT Rad. Lab. Report No. 465*, **1943**
- [69] W. Brown, Ed.: *Dynamic Light Scattering*, Clarendon Press: Oxford, **1993**
- [70] S. W. Provencher *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 201
- [71] S. W. Provencher *Comput. Phys. Commun.*, **1982**, 27, 213
- [72] S. W. Provencher *Comput. Phys. Commun.*, **1982**, 27, 229
- [73] P. Stepanek *Data Analysis in Dynamic Light Scattering*, In: *Dynamic Light Scattering* (ed. W. Brown), Clarendon Press: Oxford, **1993**
- [74] G. D. Patterson *Adv. Polym. Sci.*, **1983**, 48, 125
- [75] J. R. Stevens *Current Topics in Polymer Science*, (ed. R. N. Ottenbrite), Hauer: München, **1987**
- [76] J. V. Hagenah, G. Meier, G. Fytas, E. W. Fischer *J. Polym. Sci.*, **1987**, 19, 441
- [77] G. Meier, G. Fytas *Optical Techniques to Characterize Polymer Systems*, (ed. H. Bässler), Elsevier: Amsterdam, **1989**
- [78] D. E. Koppel *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 4814
- [79] S. Bantle, M. Schmidt, W. Burchard *Macromolecules*, **1982**, 15, 1604
- [80] K. Kubota, B. Chu *Macromolecules*, **1983**, 16, 105
- [81] M. Dentini, T. Coviello, W. Burchard, V. Crescenzi *Macromolecules*, **1988**, 21, 3312

- [82] M. Schmidt *Macromolecules*, **1984**, 17, 553
- [83] W. Burchard, M. Schmidt, W. H. Stockmayer *Macromolecules*, **1980**, 13, 1265
- [84] H. Yamakawa *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row: New York, **1971**
- [85] J. G. Kirkwood, J. Riseman *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 565
- [86] J. J. Hermans *Rec. Trav. Chim.*, **1944**, 63, 219
- [87] P. Debye, A. M. Bueche *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 373
- [88] M. Schmidt, D. Nerger, W. Burchard *Polymer*, **1979**, 20, 582
- [89] G. Fytas, A. Patkowski *Dynamic Light Scattering from Polymers in Solution and in Bulk*, In: *Dynamic Light Scattering* (ed. W. Brown), Clarendon Press: Oxford, **1993**
- [90] K. Zero, R. Pecora *Dynamic Depolarized Light Scattering*, In: *Dynamic Light Scattering* (ed. R. Pecora), Plenum Press: New York, **1985**
- [91] R. Pecora *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 1036
- [92] P. S. Russo *Dynamic Light Scattering from Rigid and Nearly Rigid Rods*, In: *Dynamic Light Scattering* (ed. W. Brown), Clarendon Press: Oxford, **1993**
- [93] J. Riseman, J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 512
- [94] E. E. Maier, R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber *Macromolecules*, **1992**, 25, 1125
- [95] B. J. Berne, R. Pecora *Dynamic Light Scattering*, Wiley Interscience: New York, **1976**
- [96] S. C. Lin, W. I. Lee, J. M. Schurr *Biopolymer*, **1978**, 17, 1041
- [97] P. Tivant, P. Turq, M. Drifford, H. Magdelenat, R. Menez *Biopolymers*, **1983**, 22, 643
- [98] S. Förster, M. Schmidt, M. Antonietti *Polymer*, **1990**, 31, 781
- [99] M. Sedláč, E. J. Amis *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 817
- [100] M. Muthukumar *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 2619
- [101] A. Perico, P. Piaggio, C. Cumberti *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 2690
- [102] A. Perico, P. Piaggio, C. Cumberti *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 4911
- [103] R. Pecora *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, 1562
- [104] R. Pecora *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 1032
- [105] D. T. Grubb, L. C. Sawyer *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall: London, 1994
- [106] J. Rietdorf *Microscopic Techniques* (ed. J. Rietdorf, T. Scheper), Springer: Berlin, **2005**
- [107] S. Amelinckx *Handbook of Microscopy* (ed. S. Amelinckx, D. van Dyck), VCH: Weinheim, **1997**
- [108] W. Kleber, H.-J. Bausch *Einführung in die Kristallographie*, Verl. Technik: Berlin, 1990
- [109] O. Leeder, H.J. Blankenburg *Polarisationsmikroskopie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1989
- [110] B. Wilhelmi *Lichtmikroskopie. Ernst Abbe und sein Einfluss auf moderne Entwicklungen*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**

- [111] D. A. Hemsley *Applied Polymer Light Microscopy* (ed. D. A. Hemsley), Elsevier: London, **1989**
- [112] B. Fultz, J. M. Howe *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer: Berlin, **2005**
- [113] D. B. Williams, B. C. Carter *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press: New York, **1996**
- [114] S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr., K. L. Klomparens *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spectrum Verlag: Heidelberg, **1995**
- [115] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber *Physical Review Letters*, **1986**, 56, 930
- [116] B. Parkinson *Procedures in Scanning Probe Microscopies*, John Wiley & Sons Inc.: New York, **1997**
- [117] R. Wiesendanger *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*, Cambridge University Press: Cambridge, **1994**
- [118] G. Kaupp *Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching Application to Rough and Natural Surfaces*, Springer: Berlin, **2006**
- [119] D. Thurmont *J. Polym. Sci.*, **1952**, 8, 607
- [120] A. Becker, W. Köhler, B. Müller *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 600
- [121] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter: Berlin, **1985**
- [122] Deutsches Kunststoff-Institut *Abschlussbericht, Forschungsvorhaben Nr.13039(18/0-11)*, Darmstadt, **2004**
- [123] N. Elsner, Dissertation, Universität Potsdam, Potsdam **2005**
- [124] T. Neugebauer *Ann. Phys.*, **1943**, 42, 509
- [125] D. McIntyre, F. Gornick *Light Scattering from Dilute Solution* (ed. D. McIntyre, F. Gornick), Gordon & Breach: New York, **1964**
- [126] P. Debye *J. Phys. Chem.*, **1947**, 51, 18
- [127] G. V. Schulz *Z. Physik. Chem.*, **1935**, B30, 379
- [128] D. Pötschke, P. Hickl, M. Ballauf, P.-O. Astrand, J. S. Pedersen *Macromol. Theory Simul.*, **2000**, 9, 345
- [129] J. S. Pederson, P. Schurtenberger *Macromolecules*, **1996**, 29, 7602
- [130] L. Kholodenko *Macromolecules*, **1993**, 26, 4179
- [131] A. Holtzer *J. Polym. Sci.*, **1955**, 17, 432
- [132] R. Brüssau, N. Goetz, W. Mächtle, J. Stölting *Tenside Surf. Det.*, **1991**, 28, 6
- [133] M. Schmidt, Habilitation, Universität Mainz, Mainz **1988**
- [134] R. Gebhardt, Dissertation, Universität München, München **2005**
- [135] M. J. Stevens *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 101
- [136] J. - L. Barrat, J. – F. Joanny *Adv. Chem. Phys.*, **1996**, 94, 1

- [137] J. C. Butler, T. Angelini, J. X. Tang, G. C. L. Wong *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 028301-1
- [138] B. – Y. Ha, A. J. Liu *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 1289
- [139] N. Grønbech-Jensen, R. J. Mashl, R. F. Bruinsma, W. M. Gelbart *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 2477
- [140] B. I. Shkolskii *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 3268
- [141] C. Bechinger, H. – H. von Grünberg, P. Leiderer *Phys. Blätter*, **1999**, 55, 53
- [142] J. Ray, G. S. Manning *Langmuir*, **1994**, 10, 2450
- [143] J. Ray, G. S. Manning *Macromolecules*, **1997**, 30, 5739
- [144] J. Ray, G. S. Manning *Macromolecules*, **1999**, 32, 4588
- [145] G. S. Manning *Physica A*, **1996**, 231, 236
- [146] K. S. Schmitz, M. Lu, J. Gauntt *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 5059
- [147] K. S. Schmitz, D. J. Ramsay *Macromolecules*, **1985**, 18, 933
- [148] K. S. Schmitz, D. J. Ramsay *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, 105, 388
- [149] K. S. Schmitz *Langmuir*, **1997**, 13, 5849
- [150] F. Merten *Der Chemielaborant, Teil 2 – Anorganische Chemie*, Schroedel Verlag: Hannover, **1996**
- [151] S. Lewith *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 23, 1
- [152] F. Hofmeister *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 23, 247
- [153] G. Karlström, D. Hagberg *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11585
- [154] K. D. Collins, M. W. Washabaugh, *Q. Rev. Biophys.* **1985**, 18, 323
- [155] C. G. Sinn, M. Antonietti, R. Dimova *Colloids and Surfaces A*, **2005**, accepted 7. Oct 2005
- [156] F. Molnar, J. Rieser *Langmuir*, **2005**, 21, 786
- [157] P. Horn, H. Benoit, G. Oster *J. de Chimie Physique*, **1951**, 48,1
- [158] O. Glatter *The Inverse Scattering Problem in Small-Angle Scattering*, In: *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (ed. P. Lindner, Th. Zemb), Elsevier: Amsterdam, **2002**
- [159] A. Seeboth, D. Löttsch, E. Potechius *J. Coll. Polym. Sci.*, **2001**, 279, 696
- [160] M.T. Otten *J. Electron Microscopy Technique*, **1991**, 17, 221
- [161] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. D. Hopwood, A. J. Ashley, S. Mann *Chem. Eur. J.*, **2001**, 16, 3526
- [162] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2392
- [163] J. B. Hayter, G. Jannink, F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes *J. Physique*, **1980**, 41, L451
- [164] R. Koyama *Physica (B)*, **1983**, 120, 418
- [165] S. Lifson, A. Katchalsky *J. Polym. Sci.*, **1954**, 13, 43
- [166] P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, F. Brochard *J. Physique*, **1976**, 37, 1461
- [167] T. Odijk *Macromolecules*, **1979**, 12, 688

- [168] K. Kaji, H. Urakawa, T. Kanaya, R. Kitamaru *J. Physique*, **1988**, 49, 993
- [169] P. N. Pusey *Dynamic Light Scattering In: Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (ed. P. Lindner, Th. Zemb), Elsevier: Amsterdam, **2002**
- [170] M. Doi *J. Phys.*, **1975**, 36, 607
- [171] M. Doi, S. F. Edwards *J. Chem. Soc. Farady Trans. 2*, **1978**, 74, 560
- [172] M. Doi, S. F. Edwards *The Theorie of Polymer Dynamics*, Clarendon Press: Oxford, **1986**
- [173] M. A. Tracy, R. Pecora *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 525
- [174] O. Glatter, O. Kratky *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press: New York, **1982**
- [175] F. Brochard *Nematic Fluids: Some Easy Demonstration Experiments*, Collectif Orsay, College de France, **1977**

