

CHARAKTERISIERUNG DER DYNAMIK IN GELEN UND LÖSUNGEN VON HYDROPHOB MODIFIZIERTEN POLYACRYLAMIDEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Stefanie Helga Maria Telsemeyer-Schauer geb. Telsemeyer
aus Osnabrück

Genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
13.02.2015

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr. A. Adam

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. W. Oppermann

Mitberichterstatter

Priv.-Doz. Dr. J. Adams

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2011 bis August 2014 am Institut für Physikalische Chemie der technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wilhelm Oppermann angefertigt.

DANKSAGUNG

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr. W. Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas, die Unterstützung in sehr hilfreichen Gesprächen bei gleichzeitiger Freiheit das Thema selber gestalten zu dürfen und für das Vertrauen in den erfolgreichen Abschluss der Arbeit, das er nie verloren zu haben schien. Ich möchte auch Dr. Jörg Adams für die Übernahme des Koreferats und viele unterhaltsame Gespräche danken. Bei Dr. Julia Gansel und Dr. Markus Susoff bedanke ich mich sehr für die gute und intensive Einarbeitung in die Handhabung des konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops und den Umgang mit den Messmethoden FCS und FRAP. Weiterhin möchte ich mich auch bei Herrn Gerald Hauser und Prof. Dr. Sebastian Seiffert dafür bedanken, dass sie für Fragen rund um die AFA-Software immer zur Verfügung standen.

Dr. Arne Langhoff danke ich sehr für viele weitere Tipps mit dem Umgang des konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops, viel Hilfe bei der Behebung von unterschiedlichsten Problemen und zahlreiche Gespräche.

Auch meinen Seminargruppen Lisa Lehneke und Rebecca Reinhard, Kristian Kröhl, Christian Otto und Sven Schubert sowie Niels Ahlborg und Daniel Hochstädt danke ich für ihre Arbeit, die sie in Rahmen meines Themas geleistet haben. Ebenso geht mein Dank an Sven Schöbel und Philipp Sivers deren Bachelorarbeiten eng mit meinem Thema verknüpft waren.

Für die Durchsicht meiner Arbeit und viele konstruktive Hinweise danke ich insbesondere Katja Pohl, Rebekka König, Dr. Svenja Grube, Dr. Arne Langhoff und Tanja Martin.

Für die vielen schönen Jahre die ich in Clausthal-Zellerfeld sowohl während meines Studiums als auch während meiner Promotion möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kommilitonen, insbesondere bei meinem langjährigen Praktikumpartner Martin Drafz, und bei alle Kollegen am Institut für Physikalische Chemie sehr herzlich bedanken. Ohne die vielen Gespräche im Kaffeeraum, den fachlichen und privaten Austausch und die unterschiedlichsten Unternehmungen wäre die Zeit hier nicht halb so schön gewesen.

Allen Teilnehmern der Tanzgruppe „Irish on the Rocks“ des Clausthaler Tanzbären e.V. möchte ich für viel schweißtreibende Abende und lustige Wochenende danken.

Danksagung

Meinen Eltern, Ewald und Ursula Telsemeyer, möchte ich nicht nur für die finanzielle Unterstützung, sondern auch ganz besonders für die vielen hilfreichen Ratschläge und Gespräche danken. Ebenso möchte ich ihnen und meiner ganzen Familie dafür danken, dass sie immer an mich geglaubt haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Mann, Oliver Schauer, der mich über die ganzen Jahre, die ich in Clausthal verbracht habe, unterstützt hat und mir immer wieder Mut gemacht hat, wenn ich diesen verloren hatte. Ohne dich hätte ich das nicht geschafft, DANKE!

INHALT

Danksagung	V
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretischer Hintergrund.....	3
2.1 Tenside.....	3
2.1.1 Krafft-Temperatur	3
2.1.2 Mizellen.....	4
2.1.3 Einflüsse von Salzen	6
2.1.4 Betrachtung der Mizellbildung.....	7
2.2 Mizellare Copolymerisation	11
2.2.1 Synthese und Aufarbeitung	11
2.2.2 Struktur der Polymere	13
2.2.3 Eigenschaften der Polymere	13
2.3 Polymerlösungen und -netzwerke	17
2.3.1 verdünnte und halbverdünnte Lösungen	17
2.3.2 Hydrogele	26
2.3.3 Hydrophobe Vernetzung	29
2.3.4 Selbstheilende Polymere	31
3 Messmethoden	36
3.1 Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP).....	36
3.1.1 Lumineszenz.....	37
3.1.2 Aufbau des konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops	40
3.1.3 Diffusion.....	42
3.1.4 Auswertemethoden.....	45
3.2 Rheologie.....	51
3.2.1 Viskoelastizität	51
3.2.2 Oszillationsmessungen	54

4	Synthese, Durchführung der Messung und Voruntersuchungen	57
4.1	Farbstoffherstellung	57
4.2	Probenherstellung und Messbedingungen	59
4.2.1	Synthese	59
4.2.2	Probenpräparation	60
4.2.3	FRAP	63
4.2.4	Rheologie	66
4.3	Voruntersuchungen	68
4.3.1	Veränderung der Mizellen	68
4.3.2	Evaluation der Auswertemethoden	72
5	Ergebnisse und Diskussion	76
5.1	FRAP	76
5.1.1	Konzentrationsreihe Tensid	82
5.1.2	Konzentrationsreihe Salz	83
5.2	Rheologie	85
5.2.1	Frequenzabhängigkeit	86
5.2.2	Konzentrationsreihe Tensid	87
5.2.3	Konzentrationsreihe Salz	89
5.2.4	Vergleich von Diffusionskoeffizienten und Viskosität	92
6	Zusammenfassung und Ausblick	93
7	Literatur	96
8	Liste der verwendeten Abkürzungen	103

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Natur führt uns in vielen Beispielen vor Augen, wie wichtig es ist, die Stabilität eines Materials nach Krafteinwirkung und einer daraus folgenden Beschädigungen des Materials wieder herzustellen. Die für viele Bereiche sehr nützlichen Eigenschaften von Polymeren, wie ihre mechanische Festigkeit und ihr geringes Gewicht, können jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass sie häufig sehr spröde sind. Dies führt dazu, dass sie leicht beschädigt oder zerstört werden können, wenn es zu Krafteinwirkungen kommt. Um diese Defizite zu verringern wurden Methoden entwickelt, welche die zerstörten Bereiche reparieren, z.B. durch Erhitzen der geschädigten Bereiche bis oberhalb der Glas temperatur des Polymers, so dass die Polymerketten fähig sind zu interdiffundieren und einen Bruch zu schließen.¹ Alternativ können Risse in dünnen Polymerschichten auch durch photo-induzierte Vernetzung eines einpolymerisierten Photo-Initiators durchgeführt werden.² Dennoch sind solche Bereiche häufig anfällig für weitere Schäden, da sie eine Schwachstelle im Material darstellen. Außerdem ist die Instandhaltung von Bauteilen aus solchen Materialien mit zusätzlichem großen Aufwand verbunden, da die Materialien ständig überprüft und gegebenenfalls repariert werden müssen. Daher ist es wünschenswert diesen Prozess zu automatisieren bzw. die Voraussetzungen zu schaffen, welche Materialien zur Selbstheilung befähigen. In den 1980er Jahren wurde begonnen Methoden zu entwickeln, wie Materialien mit und ohne zusätzliche externe Stimuli zur Selbstheilung befähigt werden können. Dass ein großes Interesse und eine starke Entwicklung in diesem Feld zu verzeichnen ist, kann auch an der hohen Anzahl der Veröffentlichungen zu selbstheilenden Polymeren fest gemacht werden.

Ein spezielles Polymer mit gewissen selbstheilenden Eigenschaften liefert die mizellare Copolymerisation. Es ist fähig nach einer Beschädigung seine elastischen Eigenschaften zu 100 % zu regenerieren. Dieses Polymer weist eine Blockstruktur aus vorwiegend wasserlöslichen Bereichen mit wenigen, kürzeren wasserunlöslichen Blöcken, auf. Durch diese wasserunlöslichen Bereiche werden die entstehenden linearen Ketten in wässriger Lösung zu einem Gel verknüpft, so dass ein Hydrogel entsteht. Hydrogele finden in unserer heutigen Gesellschaft eine immer breitere Anwendung, so werden sie bereits im Alltag in Kontaktlinsen oder als Superabsorber in Windeln eingesetzt. Auch in der Forschung kommt ihnen ein großes Interesse zu, so z.B. für neue Anwendung im Bereich der Biotechnologien, als biokompatibler Gewebeersatzstoff oder zur gezielten Freisetzung von Medikamenten im

Körper (engl. drug-release-systems). In der Forschung liegt außerdem ein starkes Augenmerk darauf, die Beziehungen zwischen mikroskopischen Strukturen und makroskopischen Eigenschaften solcher Systeme zu ermitteln, um die so gewonnen Materialien stetig zu verbessern. Erst wenn diese Zusammenhänge ausreichend verstanden sind, ist es möglich neue Materialien zu entwickeln, die genau den gewünschten Anforderungen entsprechen.

Die selbstheilenden Eigenschaften der Blockcopolymeren, die aus der mizellaren Copolymerisation hervorgehen, sind von unterschiedlichsten Parametern abhängig. Zum Einen ist die Polymerkonzentration für die Eigenschaften ausschlaggebend, wie es für jede Polymerlösung der Fall ist. Zum Anderen setzt die Herstellungsmethode die Anwesenheit von Tensid und Salz voraus und auch deren Konzentrationen beeinflussen die Eigenschaften der sich bildenden Hydrogele. Im Rahmen einiger Arbeiten von OPPERMANN et al. und OKAY et al. wurde bereits begonnen, sowohl die makroskopischen, wie auch die mikroskopischen Eigenschaften dieser hydrophob vernetzten Hydrogele zu untersuchen.³⁻⁵ In dieser Arbeit sollte die Charakterisierung dieser Gele um die Messmethode der „Fluorescence Recovery after Photobleaching“ (FRAP) erweitert werden, um definiert und strukturiert den Einfluss von Tensid- und Salzkonzentration auf die Diffusionseigenschaften der Polymerketten zu untersuchen und den Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften zu betrachten.

Um mit der FRAP-Methode die Bewegung der Polymermoleküle beobachten zu können, muss der erste Schritt darin bestehen, einen geeigneten Farbstoff zu identifizieren. Dieser sollte sowohl in die Polymerkette integrierbar sein, als auch für diese Messmethode geeignet sein, dabei aber die Eigenschaften der Polymerketten nicht übermäßig beeinflussen.

Es war das Verhalten von Polymerketten gleicher Zusammensetzung und Struktur in unterschiedlichen Umgebungen systematisch zu charakterisieren. Dafür sollte die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Polymerketten und der Viskosität der Lösung sowohl vom Tensid- als auch vom Salzgehalt in der zu untersuchenden Probe betrachtet werden.

2 THEORETISCHER HINTERGRUND

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Polymergele sind stark vom jeweiligen Herstellungszustand abhängig. Eine der ausschlaggebenden Größen bei der Herstellung ist die Konzentration des Tensids, da sie die Eigenschaften des Lösungsmittels und des Polymergels in unterschiedlichster Weise verändern. Um die Auswirkungen veränderter Konzentrationen des Tensids auf die Polymergele beurteilen zu können, ist es nötig vorher eine Vorstellung vom Verhalten der Tenside in Lösungen zu haben. Daher werden zuerst die Eigenschaften und das Verhalten dieser Stoffklasse betrachtet.

2.1 TENSIDE

Bei Tensiden handelt es sich um amphiphile Moleküle, die sich aus einem lyophilen und einem lyophoben Teil zusammensetzen. Sofern von einem Wasser basierten System ausgegangen wird, werden diese als hydrophiler bzw. hydrophober Teil bezeichnet. Zur Veranschaulichung wird das vereinfachte Kopf-Schwanz-Modell genutzt. In diesem wird die hydrophile Gruppe als Kopfgruppe und die hydrophobe Gruppe als Schwanzgruppe bezeichnet. Die Tenside werden in der Regel anhand der Kopfgruppen kategorisiert. Die häufigste Gruppe sind ionische Tenside, diese können in kationische und anionische Tenside unterteilt werden, außerdem finden die zwitterionischen Tenside und die nicht ionischen Tenside Anwendung. Durch ihren speziellen Aufbau sind Tenside in der Lage die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu verringern. Dies ist bis zu einer definierten Konzentration, der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (engl.: critical micellar concentration, CMC) zu beobachten. Erstmals wurde diese 1935 von MURRAY und HARTLEY als solche definiert.⁶ Oberhalb dieser Konzentration ist keine weitere Verringerung der Oberflächenspannung mehr zu beobachten. Stattdessen kommt es zur Ausbildung von Aggregaten, den sogenannten Mizellen. Die Lage der CMC kann beispielsweise durch Zugabe eines Elektrolyten beeinflusst werden (vgl. 2.1.3).

2.1.1 KRAFFT-TEMPERATUR

Das Verhalten von Tensiden ist nicht über den gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich stetig, wie die Bereiche unterschiedlichen Verhaltens in Abbildung 1 veranschaulichen. Genau so wenig ist ihr Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur direkt proportional. Bereits 1895 haben KRAFFT et al. herausgefunden, dass sich die Löslichkeit von Seifen bei

einer genau definierten Temperatur schlagartig erhöht.⁷ Diese liegt für Seifen immer unterhalb des Schmelzpunktes der korrespondierenden Säure und nimmt entlang der homologen Reihe zu. Diese Temperatur wird heute als Krafft-Temperatur bezeichnet.

Inzwischen wurde diese Definition verfeinert. Für die Löslichkeit gilt, dass es bei höheren Tensidkonzentrationen einer höheren Temperatur bedarf, um eine klare Lösung zu erhalten. Ebenso wird auch die CMC bei erhöhter Temperatur erst bei höheren Tensidkonzentrationen erreicht.

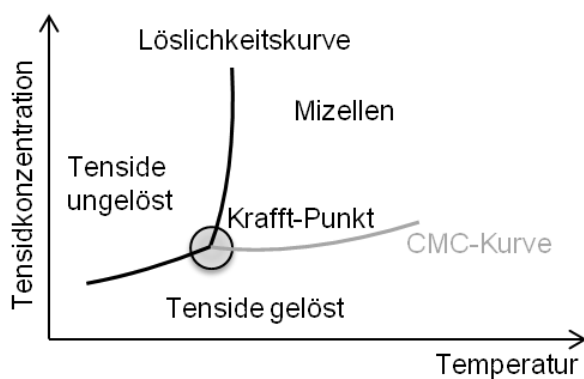


Abbildung 1 - Schematische Darstellung eines Zustandsdiagramms für ein binäres Tensid/Wasser-System im Bereich des Krafft-Punktes nach⁸

2.1.2 MIZELLEN

Mizellen sind Zusammenschlüsse großer Anzahlen von Tensidmolekülen. Die im Inneren der Mizellen angeordneten Kohlenwasserstoffreste verhalten sich Untersuchungen zu Folge ähnlich einer Flüssigkeit.⁹⁻¹¹ Die Viskosität im Inneren der Mizellen ist im Vergleich zur Viskosität in einer reinen Phase des korrespondierenden *n*-Alkans leicht erhöht, da die Beweglichkeit der Ketten aufgrund der Verankerung der hydrophilen Kopfgruppen an der Phasengrenze eingeschränkt ist. Die Bereiche der Kette, die weiter von der Kopfgruppe entfernt sind, haben eine größere Bewegungsfreiheit als die ersten etwa sechs direkt an die Kopfgruppe gebundenen CH₂-Einheiten.¹²

In großen Aggregaten, wie lamellaren Strukturen und bei sehr langen Alkylresten, können bei niedrigen Temperaturen kristallähnliche Strukturen auftreten.¹³ Die Vorstellung ist weit verbreitet, dass die Oberfläche der Mizelle sehr eben sei. Dies ist jedoch nur eine mittlere Betrachtung der Tensidpositionen in der Mizelle. Tatsächlich liegt eine sehr unebene Oberfläche vor, die mit der Zeit variiert. Die Tenside stehen nicht nur im dynamischen

Gleichgewicht mit den Molekülen in Lösung und an der Oberfläche der Lösung, sondern durch den flüssigkeitsähnlichen Kern sind sie in der Lage ihre Positionen zu einander zu verändern.^{8,14, 13,14}

Aus den Messungen von REISS-HUSSON et al. kann geschlossen werden, dass das Volumen, welches jede der Alkylketten in einer Mizelle einnimmt, etwa dem gleichen Volumen entspricht, das eine solche Kette auch im Bulk einnehmen würde.¹⁵ Für den Durchmesser einer Kugelmizelle kann angenommen werden, dass er etwa 0.75 mal der Länge von zwei all-*trans*-Alkylketten des betrachteten Tensids entspricht.¹³ Je nach Struktur des Tensids bilden sich unterschiedliche Geometrien aus. Für sphärische Mizellen gilt dabei, dass der Platzbedarf einer Kopfgruppe an der Oberfläche der Mizelle proportional ist zu dem Term (1).¹³

$$\left(\frac{1}{\text{Anzahl der hydrophoben Ketten in einer Mizelle}} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Für die Charakterisierung von Mizellen ist die Aggregationszahl eine ausschlaggebende Größe. Sie gibt an wie viele Tensidmoleküle eine Mizelle bilden. Die Angaben zu einzelnen Tensiden variieren in der Literatur, liegen aber beispielsweise für das in dieser Arbeit verwendete Natriumdodecylsulfat (engl.: sodium dodecyl sulfate, SDS) meist im Bereich um 50-80.^{16, 17} Diese Anzahl kann jedoch durch die Zusammensetzung der betrachteten Lösung oder durch äußere Einflüsse stark verändert werden. So steigt sie bereits, wenn die Konzentration des Tensids oberhalb der CMC weiter erhöht wird. Sie steigt außerdem, wenn der Lösung eine hydrophobe Substanz zugesetzt wird, die sich im Inneren der Mizellen lösen kann.¹⁸ Eine Temperaturerhöhung führt hingegen zu einer Verringerung der Aggregationszahl. Da sich im Inneren einer ungefüllten Mizelle kein Hohlraum ausbilden kann, muss sich ihre Form mit steigender Aggregationszahl verändern. Findet diese Veränderung ausschließlich in einer Dimension statt, so bilden sich Stäbchenmizellen, erstreckt sie sich auf zwei Dimensionen entstehen Scheibenmizellen wie in Abbildung 2 dargestellt.¹³

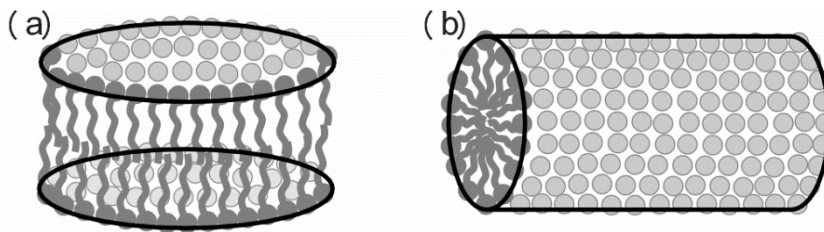


Abbildung 2 - Schematische Darstellung von (a) Diskenmizellen und (b) Stäbchenmizellen

Bei weiter steigender Aggregationszahl bilden sich Vesikel oder lamellare Strukturen. Der Übergang zu flüssigkristallinen Phasen ist fließend. Die optimale Größe einer Mizelle ist abhängig vom Aufbau des Tensids. So bevorzugen es hydrophobe Ketten in großer Anzahl zu aggregieren, während sich die gleich geladenen Kopfgruppen abstoßen. Das Gleichgewicht dieser gegensätzlichen Kräfte führt zu einer optimalen Mizellgröße, die für Tenside mit einer hydrophoben Kette in der Größenordnung von 100 Molekülen pro Mizelle liegt.¹³ Für Tenside mit zwei hydrophoben Gruppen ist es wahrscheinlicher, dass sich Doppelschichten ausbilden.¹³

2.1.3 EINFLÜSSE VON SALZEN

Die Zugabe eines Salzes führt zu einer Erhöhung der Ionenstärke, welche die elektrische Abstoßung der Kopfgruppen verringert. Damit wird gleichzeitig der Platzbedarf der Kopfgruppe verringert. Bereits sehr geringe Mengen Salz verändern die Eigenschaften einer Tensidlösung gravierend. So verringert bereits ein Konzentration von 0.17 M Natriumchlorid (NaCl) in einer Lösung von SDS die CMC auf weniger als ein Sechstel der Konzentration ohne Salz.¹⁹ Diese Veränderung basiert ausschließlich auf der Art des Kations.

Es wird jedoch nicht ausschließlich die Bildung der Mizellen beeinflusst, sondern auch ihre Form. So erhöht sich durch Zugabe von Salz die Aggregationszahl der Tenside, wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Die Aggregationszahl von SDS wird durch eine 0.5 M Natriumchlorid-Lösung bereits mehr als verdoppelt. Dies führt zur Veränderung der Form wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben. In Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration scheint es einen Maximalwert zu geben, den die Aggregationszahl annehmen kann^{16, 17, 18}.

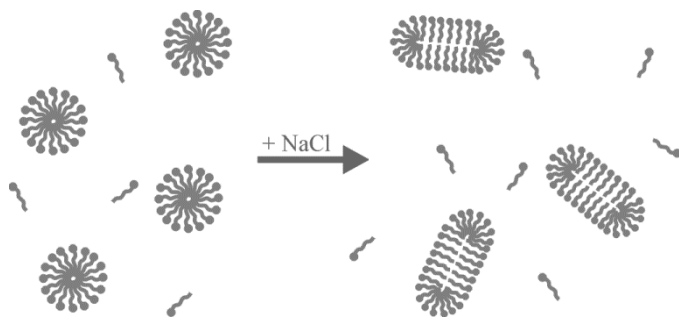


Abbildung 3 - schematische Darstellung des Einflusses von Salz auf die Größe der Mizellen

2.1.4 BETRACHTUNG DER MIZELLBILDUNG

In der thermodynamischen Betrachtung des Mizellbildungsprozesses gibt es zwei Vorstellungen, die schrittweise Aggregation und das Phasenseparationsmodell.⁸ Die schrittweise Aggregation beruht auf dem Massenwirkungsgesetz und geht von einem dynamischen Gleichgewicht zwischen einzelnen Tensidmolekülen und großen Aggregaten aus, dessen Lage mit der Gleichgewichtskonstante K_A angegeben wird. Außerdem wird angenommen, dass sich die Aggregate, wie der Name schon sagt, schrittweise aufbauen und daher immer Mizellen mit einer polydispersen Größenverteilung vorliegen. Aus diesen Zusammenhängen ist die molare freie Enthalpie der Mizellbildung ΔG_{miz} nach Gleichung (2) bestimmbar.

$$\Delta G_{miz} = -RT \cdot \ln K_A \quad (2)$$

In Kombination mit der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante K_A nach VAN'T HOFF ist es möglich die Mizellbildungsentropie ΔS_{miz} aus der Kombination der Gleichungen (3) und (4) zu berechnen.

$$\left(\frac{d \ln K_A}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_{miz}}{R \cdot T^2} \quad (3)$$

$$\Delta G_{miz} = \Delta H_{miz} + T\Delta S_{miz} \quad (4)$$

Die Werte für ΔS_{miz} sind für die Bildung von Mizellen immer positiv. Dies spiegelt wieder, dass die hydrophoben Gruppen nicht einzeln solvatisiert werden müssen, sondern gegen die Wassermoleküle abgeschirmt vorliegen. Ebenso wird die Beweglichkeit der Wassermoleküle nicht mehr durch gelöste Tensidmoleküle unterbrochen. Für eine genau Betrachtung ist es allerdings nötig, für jede temporär vorliegende Anzahl von Tensidmolekülen pro Mizelle eine eigene Gleichgewichtskonstante zu bestimmen.

Das Phasenseparationsmodell geht davon aus, dass die chemischen Potentiale eines Tensidmoleküls in der wässrigen Phase μ_{H_2O} und in der mizellaren Phase μ_{miz} gleich sein müssen. Für das chemische Potential in der mizellaren Phase gilt Gleichung (5):

$$\mu_{miz} = \mu_{H_2O}^{\ominus} + RT \cdot \ln a_T \quad (5)$$

mit $\mu_{H_2O}^{\ominus}$ als chemischem Standardpotential und a_T als Aktivität der Tensidmoleküle in Wasser. Mit steigender Tensidkonzentration in Lösung steigt auch das chemische Potential der mizellaren Phase. Aus dem chemischen Potential der Einzelmoleküle und dem chemischen Standardpotential kann nun die Differenz gebildet werden. Nimmt der logarithmische Term in Gleichung (5) diesen Wert an, ist die CMC erreicht. Weiteres Tensid steht also komplett der Mizellbildung zur Verfügung.

Beide Modelle beschreiben jedoch nur die Mizellbildung für Aggregate gleicher Anzahl von Tensidmolekülen pro Mizelle. Um die Polydispersität, die verbleibende Grenzfläche zwischen den „Phasen“, die Energie die ein Übergang der hydrophoben Gruppe aus der Mizelle in die wässrige Umgebung braucht, die sterische Hinderung durch die Kopfgruppen sowie deren elektrostatische Abstoßung und viele weitere Parameter, die bei der Mizellbildung eine Rolle spielen, zu berücksichtigen, müssen für die Bestimmung von μ_{miz} weitere Terme einbezogen werden.

Die kinetische Betrachtung der Mizellbildung wird durch zwei unterschiedliche Relaxationszeiten bestimmt. Eine der Zeiten liegt im μ s-Bereich während die Zweite im Bereich von Sekunden liegt. Die kürzere Zeit (im Folgenden mit Index 1 gekennzeichnet) wird dem Ein- und Ausbau der Tensidmoleküle in die bzw. aus der Mizelle zugeordnet. Die längere Zeit (im Folgenden mit Index 2 gekennzeichnet) wird dem Auf- und Abbau ganzer Mizellen zugeordnet. Diese Theorie wurde bereits 1974 von ANIANSSON und WALL aufgestellt.²⁰ Die Tensidmoleküle nehmen dabei bevorzugt zwei Stadien ein, entweder den Aufenthalt in der Mizelle oder frei solvatisiert in Lösung. Kleine Aggregate mit einer geringen Anzahl von Tensidmolekülen werden dabei vernachlässigt. Die relevante Betrachtung bezieht sich dabei ausschließlich auf das Verlassen der Mizelle. In dieser Theorie wird weiter davon ausgegangen, dass oberhalb der CMC nicht alle Mizellen eine einheitliche Tensidzahl haben, sondern die Anzahl der Tensidmoleküle in den Mizellen GAUßverteilt vorliegt (Standardabweichung σ von etwa 20 %, PDI aber nahe 1).

Es wird zwischen der Geschwindigkeitskonstante k^+ , mit der die Tensidmoleküle in die Mizelle eintreten, und k^- , mit der sie die Mizelle wieder verlassen, unterschieden. k^+ liegt in einer Größenordnung die ein diffusionskontrolliertes Verhalten beschreibt, was darauf hinweist, dass für den Eintritt der Tensidmoleküle in Mizellkeime keine nennenswerte Aktivierungsenergie zu überwinden ist. k^- ist stark von den Einflüssen der Umgebung abhängig. Sie ist immer etwas kleiner als k^+ , was von der Barriere der freien Energie herrührt, die überwunden werden muss, damit das Tensidmolekül die Mizelle verlassen kann. Beide Geschwindigkeitskonstanten sind konzentrationsunabhängig und damit auch unabhängig von der Aggregationszahl der Mizellen.

Die beiden charakteristischen Zeiten werden als reziproke Größen der Geschwindigkeitskonstanten nach den Formeln (6) bzw. (7) bestimmt.

$$\frac{1}{\tau_1} = \left(\frac{k^-}{\sigma^2} \right) \left(1 + \frac{\sigma^2}{n} \cdot a \right) \quad (6)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \left(\frac{n^2}{CMC \cdot R} \right) \left(1 + \frac{\sigma^2}{n} \cdot a \right)^{-1} \quad (7)$$

dabei gilt für $a = C - CMC / CMC$ und

$$R = \sum_{n=n_1+1}^{n_2} 1/k_n^- \cdot C_n \quad (8)$$

mit τ als charakteristische Zeit der einzelnen Prozesse, σ als Breite der Verteilung der Tensidmoleküle pro Mizelle, n als Aggregationszahl der Tensidmoleküle pro Mizelle, C der Gesamtkonzentration des Tensids und C_n der Gleichgewichtskonzentration der Mizellen mit n Tensidmolekülen.

Aus den beiden Zeiten ist es nach diesem Modell möglich die Aufenthaltszeit eines Tensidmoleküls in einer Mizelle zu bestimmen und die mittlere Lebenszeit einer stabilen Mizelle. Die Zeit τ_1 ist nach Gleichung (6) abhängig von der Konzentration des Tensids. Steigt diese, verringert sich die Zeit, die ein einzelnes Molekül benötigt um auf eine Mizelle zu treffen und in diese einzutreten. Zusätzlich ist diese Zeit von der Struktur des Tensids abhängig. Für Tenside mit kürzeren Alkylketten ist τ_1 daher kleiner, als für lange Ketten.

Für die Zeit τ_2 ist nach Gleichung (7) zu erwarten, dass sie mit steigender Tensidkonzentration ansteigt. Dies konnte für nichtionische Tenside, für die dieser Theorie entwickelt wurde, auch bestätigt werden. Für ionische Tenside trifft diese Theorie im Bereich geringer Tensidkonzentrationen ebenfalls gut zu. Im Bereich hoher Tensidkonzentrationen, für SDS etwa im Bereich von 200 mM, durchschreitet τ_2 jedoch ein Maximum um anschließend kontinuierlich abzufallen.²¹ Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Tensidkonzentration auch die Konzentration der in Lösung befindlichen Gegenionen steigt. Daraus resultiert, dass die elektrische Doppelschicht komprimiert und die Abstoßungskräfte verringert werden. Auf dieser Basis wurde von KAHLWEIT et al. 1981 ein Modell der Verschmelzung und Teilung von Mizellen postuliert.^{22, 23} Darin wurde das Modell von ANIANSSON und WALL um einen Term erweitert, welcher den Einfluss des ionischen Charakters der Tenside mit einbezieht.

Diese Erweiterung basiert darauf, dass in verschiedenen Konzentrationsbereichen zwei unterschiedliche Mechanismen Anwendung finden. Daher setzt sich τ_2 aus zwei Komponenten zusammen. Zu dem Wert, der sich nach Gleichung (7) ergibt, kommt ein Term der nach Gleichung (9) berechnet wird, hinzu.

$$\frac{1}{\tau_{22}} = \beta n a \cdot \left(1 + \frac{\sigma^2}{n} \cdot a \right)^{-1} \quad (9)$$

Hier ist β ein Maß für Konzentration der Gegenionen. LESSNER et al. konnten zeigen, dass das Verhältnis zwischen den beiden Prozessen durch Erhöhung der Gegenionenkonzentration durch Salz, zu geringeren Tensidkonzentrationen verschoben werden konnte.^{22, 23} Untersuchungen von TURNER et al. wie auch die von WATON et al. ergaben, dass eine Veränderung der Mizellgeometrie, hin zu stäbchenförmigen Mizellen, zu einer Erhöhung der Lebenszeit der Mizellen führt.²⁴⁻²⁶

In den vergangenen Jahrzehnten wurden diese Theorien immer wieder aufgegriffen und weiter entwickelt, doch bisher ist keine weitere allgemein gültige Theorie erarbeitet worden. Die meisten der neuen Ansätze beziehen sich auf das Verhalten von Block-Copolymeren, die als Tenside wirken können und nicht auf die niedermolekularen Tenside.

2.2 MIZELLARE COPOLYMERISATION

Die mizellare Copolymerisation ist eine Möglichkeit hydrophob assoziierende Polymere herzustellen. Hydrophob assoziierende Polymere bestehen überwiegend aus einem wasserlöslichen Polymer und einem geringen Anteil hydrophober Monomereinheiten, meist Alkylseitenketten. Die ersten assoziierenden Polymere wurden bereits 1951 von STRAUSS et al. synthetisiert, um natürliche Strukturen nachzustellen.²⁷ Zur Herstellung von hydrophob assoziierenden Polymeren kommen allgemein zwei Synthesewege in Frage, die Copolymerisation von hydrophilen und hydrophoben Monomeren oder die polymeranaloge Umsetzung wasserlöslicher Polymere, um hydrophobe Gruppen einzufügen.

Ein Beispiel für die bisherigen Ansätze sind styrolbasierte Blockcopolymere, welche mittels anionischer Polymerisation hergestellt wurden.²⁸ Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie sehr schlecht wasserlöslich sind. Eine bessere Basis bietet das wasserlösliche Acrylamid, welches mit hydrophoben Monomeren copolymerisiert wird. Acrylamid kann in wässriger Lösung polymerisiert werden. Es ergibt sich jedoch das Problem, das hydrophobe Monomer in wässriger Lösung polymerisieren zu können. Durch intensives Dispergieren des hydrophoben Monomers in der wässrigen Phase wurde versucht einen Einbau in das Polyacrylamid zu erreichen, doch dieser Ansatz führte zu einer Dispersion, nicht aber zu einem Copolymer.²⁸ Ein Gemisch aus Wasser und einem geeigneten organischen Lösungsmittel führt dazu, dass die Monomere gut gelöst werden können, doch das Polymer schon mit sehr geringen Molmassen aus der Lösung ausfällt. Um höhere Molmassen zu erhalten und verlässlich beide Arten von Monomer in Lösung zu bringen, wurde im Laufe der 1980er Jahre die mizellare Copolymerisation entwickelt. Große Anteile daran hatten neben anderen die Gruppen um F. CANDAU, F. WINNIK, C. MCCORMIK, EVANI und BOCK.

Alternativ können auch polymerisierbare Tenside als Monomere, so genannte „surfmers“, genutzt werden. Das resultierende Polymer hat ebenfalls assoziierende Eigenschaften.²⁸

2.2.1 SYNTHESE UND AUFARBEITUNG

Ausschlaggebend für die mizellare Copolymerisation ist, dass oberhalb der CMC gearbeitet wird, so dass sich Mizellen bilden. Das hydrophobe Monomer kann nun im Inneren der Mizellen solvatisiert werden. Das hydrophile Monomer wird in der kontinuierlichen, wässrigen Phase gelöst. Die vorherrschende Vorstellung der Polymerisation besagt, dass ein

wasserlöslicher Initiator die Polymerisation in der wässrigen Phase startet und die Kette zu Beginn ausschließlich hydrophiles Monomer addiert. Trifft die wachsende Kette auf eine Mizelle, kann die Addition von Monomeren im Inneren der Mizelle fortgeführt werden bis das Radikal wieder austritt und das Kettenwachstum in der wässrigen Phase fortgesetzt wird. Dies kann im Laufe des Wachstums einer einzelnen Kette mehrfach geschehen, so dass sich eine Multiblockstruktur ausbildet. Diese Blockstruktur ist nicht perfekt. Wasserlösliche Monomere, wie Acrylamid, haben geringfügig amphiphile Eigenschaften, so dass sie sich zwischen den Tensiden aufhalten können. Dadurch ermöglichen sie den Übergang zwischen den Phasen und führen gleichzeitig dazu, dass einzelne hydrophile Monomereinheiten innerhalb eines sonst hydrophoben Blocks eingebaut werden. Die assoziierenden Eigenschaften werden dadurch nicht beeinträchtigt.

Schon geringe Mengen zusätzlicher Additive können einen sehr großen Einfluss auf die Herstellung der Polymere haben. Dabei kann es sich um Verunreinigungen, wie Alkohole oder Metallionen handeln, oder um bewusst hinzugesetzte Verbindungen, wie beispielsweise Salze. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 dargelegt, führt die Zugabe von Salz zur Erhöhung der Aggregationszahl. Für eine mizellare Lösung bedeutet dies, dass in größeren Mizellen eine größere Menge des Hydrophobs gelöst werden kann und auch die Anzahl der hydrophoben Monomere pro Mizelle steigt. Dies ermöglicht die Ausbildung längerer hydrophober Blöcke entlang der Polymerkette während der Polymerisation. Das Lösen eines hydrophoben Stoffes in den Mizellen hat auch Auswirkungen auf die Eigenschaften der Mizellen. Zum Einen führt das Füllen der Mizellen wieder zu einer runden Form, da nun auch die Ausdehnung in der bzw. den bisher konstanten Raumrichtungen möglich ist, ohne einen Hohlraum zu erzeugen. Zum Anderen konnte gezeigt werden, dass das Füllen von Mizellen diese stabilisiert, da es zu weniger Austausch der Tensidmoleküle kommt.¹⁸

Zur Charakterisierung und Nutzung hydrophobvernetzter Polymere kann es hilfreich sein diese von ihren Tensidlösungen zu reinigen. Dafür wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Prozesse herangezogen. Je nach Zusammensetzung der Syntheselösung und anzuwendender Charakterisierungsmethode ist es häufig ausreichend die Proben ausschließlich stark zu verdünnen, um den Effekt der Tenside zu umgehen. Häufiger wird das Polymer jedoch ausgefällt, getrocknet und anschließend erneut gelöst um es zu charakterisieren. Alternativ kann die Lösung eine ausreichende Zeit dialysiert oder das Polymer gefriergetrocknet werden.

Die Eigenschaften, die das betrachtete Polymer aufweist, sind von der jeweiligen Methode abhängig.

2.2.2 STRUKTUR DER POLYMERE

Die Struktur des gebildeten Polymers ist nicht ausschließlich von dem eingesetzten Verhältnis und den Reaktivitäten der Monomere abhängig, sondern wird ebenso von der Herstellungsmethode beeinflusst. So ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich in der mizellaren Copolymerisation eine statistische Struktur ergibt. Es ist davon auszugehen, dass die wachsende Kette, wenn sie einmal in eine Mizelle eingedrungen ist, eine Vielzahl von hydrophoben Monomeren addiert bevor sie die Mizelle wieder verlässt. Ausschlaggebend für die Größe der hydrophoben Blöcke ist wie viele hydrophobe Monomere sich in einer Mizelle aufhalten können, bzw. wie groß die Mizelle ist. Das Eindringen der wachsenden Kette in die Mizelle ist möglich, da die Oberfläche der Mizelle nicht ausschließlich mit Tensid, sondern auch mit vereinzelt Monomeren, besetzt ist.²⁹ Außerdem konnte festgestellt werden, dass sich beispielsweise Acrylamid in geringen Mengen auch im Inneren der Mizellen löst und sogar ähnlich wirken kann wie ein Cotensid.^{18,30} Dies führt dazu, dass in die hydrophoben Blöcke immer wieder auch hydrophile Monomereinheiten eingebaut werden. Durch die Anwesenheit großer Mengen hydrophoben Monomers in den Mizellen wird die Einbaurrate in die wachsende Kette erhöht.^{29,30} Dies führt dazu, dass die Ketten, die zu Beginn der Reaktion wachsen, einen höheren hydrophoben Anteil aufweisen als später gestartete Ketten. Die Austauschgeschwindigkeit der hydrophoben Monomere zwischen den Mizellen ist drei Mal so groß, wie die Einbaugeschwindigkeit in die Kette. Dies hat zur Folge, dass weitere hydrophobe Monomere in die Mizelle hinein diffundieren können, während sich die wachsende Kette in der Mizelle aufhält. Da die bereits in die Kette integrierten Monomere dem Verteilungsgleichgewicht entzogen sind, kommt es zu einer Anreicherung hydrophober Monomere in Mizellen mit wachsenden Ketten.³⁰

2.2.3 EIGENSCHAFTEN DER POLYMERE

Die Struktur dieser Polymere ist nicht anhand einer spezifischen Messmethode zu charakterisieren. Daher sind Rückschlüsse aus den Eigenschaften der Polymere im Vergleich zum analogen Homopolymer nötig.

Der Übergang der hydrophoben Blöcke innerhalb des Copolymers von wässriger Lösung in Mizellare Aggregate führt immer einen geringen Enthalpiegewinn mit sich, doch wesentlich ausschlaggebender ist der große Entropiegewinn. Dies ist die treibende Kraft der Aggregation, wie sie bereits in Kapitel 2.1.4 für der Tenside dargelegt wurde und hier analog auf die hydrophoben Blöcke der Copolymere anwendbar ist. Je mehr Tensid hinzugefügt wird, desto stärker wird die freie Energie herabgesetzt. Durch Bildung der Mizellen um die hydrophoben Blöcke wächst die Beweglichkeit der hydrophoben Ketten an und die Entropie steigt.³¹

Die Löslichkeit der zuvor ausgefällten Polymere in Wasser wird mit steigendem Anteil des hydrophoben Monomers an der Gesamtmonomermenge geringer.²⁸ Oberhalb von 1 mol-% hydrophoben Monomers ist keine vollständige Löslichkeit in Wasser mehr gegeben und die Lösung verhält sich gelartig.²⁹ Dieses Verhalten setzt eine minimale Größe der hydrophoben Blöcke voraus. Ebenso nimmt die Löslichkeit mit steigender Blocklänge der hydrophoben Monomere ab. Die Löslichkeit wird wiederum erhöht, wenn das zuvor ausgefällte Polymer erneut in einer Tensidlösung gelöst wird, was darauf schließen lässt, dass die Tensidmoleküle mit den hydrophoben Blöcken der Polymere in Wechselwirkung treten und diese solvatisieren. Das Ausbleiben einer scharfen Änderung, die der CMC entspräche, spricht dafür, dass sich das Tensid mit steigender Konzentration in einem kontinuierlichen Prozess an die hydrophoben Blöcke des Polymers anlagert.

Im Vergleich zu nicht assoziierenden Polymeren zeigen die assoziierenden Polymere oberhalb der Überlappungskonzentration oder kritischen Aggregationskonzentration c^* eine stärker erhöhte Viskosität.³² Oberhalb von c^* bilden sich netzwerkartige Assoziationen aus, auf die in Kapitel 2.3.3 eingegangen wird.²⁸ Die Erhöhung der Viskosität einer Lösung durch Zugabe geringer Mengen Polymers ist je nach Morphologie des Polymers sehr unterschiedlich. Sind die hydrophoben Monomereinheiten vereinzelt eingebaut, so ist ihr Effekt sehr gering, Blockcopolymere hingegen haben bei vergleichbarer Konzentration und Molmasse eine wesentlich stärkere Erhöhung der Viskosität zur Folge.²⁹ Dieser Unterschied ist beispielsweise durch Variation der Tensidmenge und der damit verbundenen Variation der Mizellkonzentration in der Lösung bei konstanter Monomerzusammensetzung beeinflussbar. HILL et al. zeigten durch rheologische Untersuchungen eine Erhöhung der Viskosität bei geringer Scherung, die mit steigender Polymerkonzentration einen ebenfalls steigenden Effekt hat.²⁹ Erst bei sehr hohen Scherraten werden die intermolekularen Assoziationen aufgebrochen und das Copolymer verhält sich wie das Homopolymer mit gleicher Molmasse.

Für Lösungen von Polymeren mit sehr kurzen hydrophoben Blöcken und ohne die Zugabe von Tensid wirken die Polymere durchgängig scherverdünnend, während Polymere mit längeren hydrophoben Blöcken nur für sehr geringe und sehr hohe Scherraten einen solchen Effekt zeigen.³¹ In Messungen in denen die Scherrate zuerst erhöht und anschließend wieder verringert wurde, konnte beobachtet werden, dass am Ende des Zyklus' der Ausgangswert nicht sofort wieder erreicht werden konnte. Erst nach ausreichender Zeit ohne mechanische Einwirkung stellte sich dieser wieder ein. Die Zeit, die nötig ist um die Ausgangsbedingungen wieder herzustellen, hängt stark von der Stärke der hydrophoben Wechselwirkungen, also von der Größe der hydrophoben Blöcke, ab. Neben diesen thixotropen Eigenschaften weisen die Lösungen auch rheopexe Eigenschaften auf, das heißt, dass sich bei gleich bleibender Scherrate die Viskosität mit der Zeit erhöht.³¹ Diese viskositätserhöhenden Effekte hängen sehr stark von der Tensid- und der Salzkonzentration sowohl des Herstellungszustandes als auch der Zusammensetzung der vermessenen Probe ab. Eine zusätzliche Zugabe von Salz führt zu einer Vergrößerung der Mizellen (vgl. Kap. 2.1.3) und somit zu einer größeren Anzahl an hydrophoben Monomeren pro Mizelle. Dies erhöht auch die Länge der hydrophoben Blöcke im resultierenden Copolymer. Die Eigenschaften hängen in jedem Fall von der Art der Reinigung ab, der die Polymere unterzogen wurden.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde neben den rheologischen Messungen vor allem die intrinsische Viskosität $[\eta]$ zur Charakterisierung der Polymere herangezogen.³¹ Die intrinsische Viskosität ist über die MARK-HOWINK-SAKURADA Gleichung (10) mit der gewichtsgemittelten Molmasse M_w verknüpft.

$$[\eta] = K \cdot [M_w]^a \quad (10)$$

K und a sind dabei polymerspezifische Parameter, die für definierte Bedingungen und unterschiedliche Lösungsmittel tabelliert sind. Mit steigendem Anteil des Hydrophobs verringert sich die intrinsische Viskosität, gleichzeitig steigt der Wert der so genannten MARK-HOWINK-Konstante K an.³³ Somit ist diese Konstante ein Maß für die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Polymeren. Werte für a größer als 0.8 geben an, dass es zur Assoziation kommt.²⁸

Die Molmasse der assoziierenden Polymere entspricht für einen geringen Anteil hydrophober Monomere etwa der Größenordnung der Molmasse der Homopolymere, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden.^{29, 30} Mit steigender Konzentration des Tensids verringert

sich sowohl die Molmasse des Homo- wie auch des Copolymers. Auch die Erhöhung des Hydrophobanteils führt zu einer Verringerung der Molmasse, was durch Kettentranferreaktionen hervorgerufen sein kann.³⁰ Fluoreszenzuntersuchungen haben gezeigt, dass sich auch in Lösung hydrophobe Mikrodomänen ausbilden können.²⁹ Dies kann wiederum als Beweis dafür dienen, dass die hydrophoben Blöcke auch in Lösung assoziieren.

Die meisten Betrachtungen der entstehenden Polymere sind vorwiegend phänomenologisch und lassen die Formulierung von allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten nicht zu, da die Einflussfaktoren zu zahlreich und die Variationsmöglichkeiten in den Zusammensetzungen der einzelnen Komponenten zu groß sind. Die Eigenschaften hängen ausschlaggebend von der Wahl der Monomere ab, sowie von der Wahl des Tensids und eines etwaigen Elektrolyten. Ebenso sind die Gesamtkonzentration aller Komponenten und das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander maßgebend. Jede dieser Einflussgrößen ist daher systematisch zu untersuchen und ihre Wirkung zu charakterisieren.

2.3 POLYMERLÖSUNGEN UND -NETZWERKE

Polymerketten verhalten sich je nach Umfeld sehr unterschiedlich. Daher ist eine Unterscheidung in lineare Polymerketten in Lösung, die sich wie eine Flüssigkeit verhalten, und stark vernetzte, gequollene Polymernetzwerke, deren Verhalten eher einem Feststoff ähnelt, sinnvoll.

In Lösung liegen Polymerketten als Knäuel vor. Sowohl die Art mit der sich das Knäuel in Lösung bewegt, als auch die Wechselwirkungen, die innerhalb des Knäuels und zwischen unterschiedlichen Knäuelen auftreten, sind dabei genauer zu beleuchten. In diesem Kapitel soll zuerst auf Polymere in Lösung eingegangen werden. Anschließend wird die Betrachtung auf in Netzwerken kovalent verknüpfte Ketten, deren Verhalten und den Unterschied zu physikalisch vernetzten Systemen ausgeweitet.

2.3.1 VERDÜNNTE UND HALBVERDÜNNTE LÖSUNGEN

2.3.1.1 DEFINITION

Die Konformation einer Polymerkette in einem Lösung ist abhängig von den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen, die auf jede Monomereinheit wirken. Dabei gehen sowohl Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Monomereinheiten als auch solche zwischen Monomereinheiten und Lösungsmittelmolekülen in die Betrachtung ein. Ist der Energiegewinn aus den Wechselwirkungen gegenüber der idealen Kettenkonformation größer als die thermische Energie kT , so kommt es nach der FLORY-Theorie zur Aufweitung des Knäuels.³⁴ Die FLORY-Theorie führt zu einer allgemeinen Betrachtung des End-zu-End-Abstandes der Kette R im Verhältnis zur Anzahl der Monomereinheiten in der Kette N nach Gleichung (11).

$$R \sim N^{\nu} \quad (11)$$

Für eine ideale Kette ergibt sich im θ -Zustand ein Skalenexponent ν von 0.5, während sich für eine reale, gequollene Kette im guten Lösungsmittel ein Wert von 0.588 ergibt. Die ideale Kette ist statistisch durch einen Irrflug darstellbar, für eine reale Kette ist ein Irrflug mit der zusätzlichen Einschränkung des Selbstvermeidung zutreffend.

Innerhalb der Polymerlösungen sind verschiedene Konzentrationsbereiche zu unterscheiden. Diese werden durch den Volumenanteil des Polymers an der Gesamtlösung definiert.³⁴ Der

Volumenanteil ϕ ist nach Formel (12) durch die Massenkonzentration c und die Dichte des Polymers ρ definiert.

$$\phi = \frac{c}{\rho} = c \frac{v_{mon} \cdot N_A}{M_{mon}} \quad (12)$$

Mit v_{mon} als dem Volumen einer Monomereinheit, N_A als Avogadro-Konstante und M_{mon} der Molmasse eines Monomers. Für diese Betrachtung wird nicht nur der End-zu-End-Abstand R des Polymers betrachtet, sondern auch das durchdrungene Volumen V , das jedes Knäuel in der Lösung einnimmt. In verdünnter Lösung bewegen sich die Ketten unabhängig voneinander, der Abstand der Ketten zueinander ist größer als das Molekül selber (vgl. Abbildung 4a). In diesem Bereich verhalten sich Polymerlösungen ähnlich dem reinen Lösungsmittel. Ist der kritische Volumenanteil ϕ^* erreicht, der proportional zur Überlappungskonzentration c^* ist, liegt eine dichte Packung durchspülter Volumina V vor (vgl. Abbildung 4b). Oberhalb dieser Konzentration berühren sich die Ketten und sind in der Lage, Verschlaufungen auszubilden (vgl. Abbildung 4c). Dieser Konzentrationsbereich wird als halbverdünnt bezeichnet. Die Konzentration ist im Verhältnis zum Lösungsmittel nach wie vor vergleichsweise gering, dennoch werden die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften in starkem Maße beeinflusst.

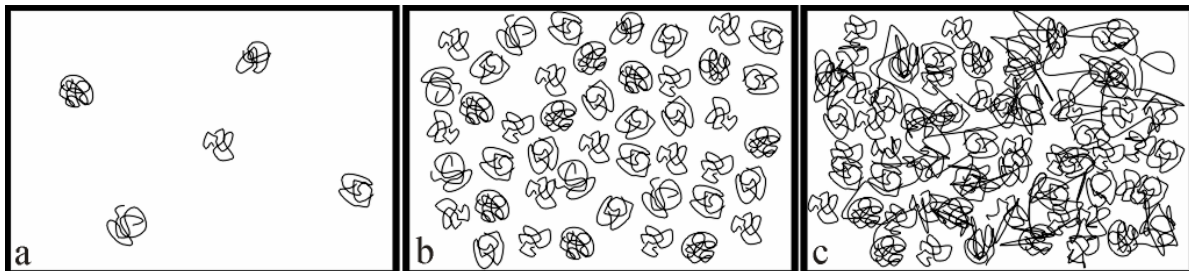


Abbildung 4 - Schematische Darstellung von Polymerketten im verdünnten (a), überlappenden (b) und halbverdünnten (c) Konzentrationsbereich

Für die Bestimmung der Überlappungskonzentration wurden in der Literatur unterschiedliche Methoden herangezogen, so ist c^* aus der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ über den Zusammenhang nach Formel (13) zugänglich.^{35,36}

$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (13)$$

Die charakteristische Größe, die bestimmt, wann c^* erreicht ist, wird als Korrelationslänge ξ bezeichnet. Diese gibt den Abstand an, unterhalb dessen jede Monomereinheit einer

Polymerkette vorwiegend mit Monomereinheiten der eigenen Kette oder Lösungsmittelmoleküle wechselwirkt. Oberhalb dieser Konzentration sind Monomereinheiten anderer Ketten erreichbar. Entspricht ξ etwa der Größe R der Polymerketten, ist c^* erreicht. Mit steigender Polymerkonzentration nimmt nach DE GENNES ξ ab und verhält sich oberhalb von c^* entsprechend Formel (14)

$$\xi \propto \phi^{\frac{-v}{3v-1}} \quad (14)$$

mit dem FLORY-Exponenten v .

Werden Längenskalen unterhalb der Korrelationslänge ξ betrachtet, verhalten sich die Ketten wie in verdünnter Lösung. Das Volumen, das mit einem Durchmesser der Größe ξ beschrieben wird und die gesamte Lösung raumfüllend belegt, wird als „Blob“ bezeichnet. Die Definition einer charakteristischen Größe, der thermischen Blob-Größe ξ_T (engl.: thermal blob size), gibt an unterhalb welchen Bereiches sich die Ketten ideal verhalten. Oberhalb von ξ_T verändern sich die Eigenschaften der Lösung und werden charakteristisch für halbverdünnte Lösungen in der sich die Ketten verhaken können. Sie verhalten sich wie eine Schmelze von Blobs. Die Abhängigkeit der Anzahl der Monomere g pro Blob der Größe ξ korreliert mit $\phi^{-1.3}$. Der End-zu-End-Abstand der einzelnen Ketten wird durch die äußeren Bedingungen kürzer; er skaliert mit $R \sim \phi^{-0.12}$.

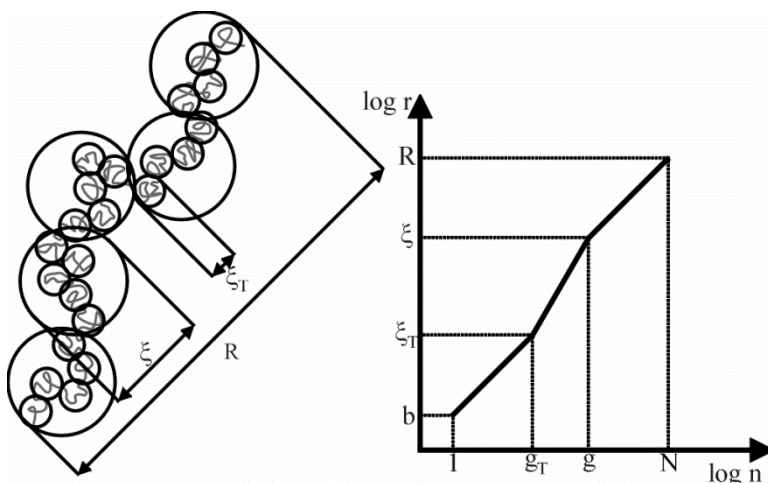


Abbildung 5 - Schematische Darstellung der thermischen Korrelationslänge ξ_T , der Korrelationslänge ξ , des End-zu-End-Abstandes der Kette R und deren Zusammenhänge mit entsprechenden Größe des relevanten Polymerabschnitts nach ³⁴

Nach DE GENNES Skalentheorie hängen alle Größen, wie z.B. die Überlappungskonzentration c^* , die Größe des Knäuels in Lösungen unterschiedlicher Konzentration und die

Korrelationslänge voneinander ab und variieren sobald ein Faktor verändert wird.^{37, 38} Sobald die Überlappungskonzentration überschritten wird, sollte demnach das Verhalten der Ketten ausschließlich auf der Größe der Blobs, also der Konzentration der Monomereinheiten in der Lösung beruhen, nicht aber von der Molmasse der Polymere abhängen. Dabei behält Gleichung (12) ihre Gültigkeit. Da die Korrelationslänge ξ mit steigender Polymerkonzentration sinkt, wird sie irgendwann auch die Größe von ξ_T unterschreiten, dieser Volumenanteil wird mit ϕ^{**} bezeichnet und ist in verdünnter und halbverdünnter Lösung größer als ϕ^* .

Es ergeben sich zusammenfassend drei Bereiche: unterhalb von ξ_T liegt fast ideales Verhalten vor, weil der ausgeschlossene Volumen-Effekt schwächer ist als die thermische Energie. Zwischen ξ_T und ξ führt der ausgeschlossene Volumen-Effekt zum Aufquellen der Kette. Diese tritt jedoch nicht in Wechselwirkungen mit den benachbarten Ketten. Oberhalb von ξ werden die ausgeschlossenen Volumen-Effekte von der Bewegung der Kette überdeckt und die Kette verhält sich wie ein Irrflug von Blobs.

2.3.1.2 DYNAMIK DER POLYMERKETTEN

In den verschiedenen Konzentrationsbereichen, welche die Polymerlösungen durchlaufen können, verändert sich die Viskosität der Lösung und die Zeitskalen auf denen die unterschiedlichen Bewegungen stattfinden, verschieben sich. Dies kann dazu führen, dass das Verhältnis zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und der Zeit t , von dem Verhalten kolloidaler Partikel abweicht. Die Proportionalität wird durch den Diffusionskoeffizienten D ausgedrückt und folgt Gleichung (15).

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = 6Dt \quad (15)$$

Auf die Diffusion als allgemeines Phänomen wird in Kapitel 3.1.3 näher eingegangen. Auf jedes Partikel, das sich mit einer Geschwindigkeit w durch eine Flüssigkeit oder eine Lösung bewegt, wirken Kräfte F , die dieser Bewegung entgegenwirkt. Diese werden durch den so genannten Reibungskoeffizienten ζ miteinander verbunden. Dieser ist mit dem Diffusionskoeffizienten D durch die EINSTEIN-Gleichung (16) verbunden.

$$D = \frac{kT}{\zeta} \quad (16)$$

Der Reibungskoeffizient hängt dabei zusätzlich von den Eigenschaften des Lösungsmittels, vorwiegend von dessen Viskosität η , und von der Größe des sich bewegende Partikels, ab.

Daraus erwuchs die STOKES-Gleichung, die in Kombination mit Gleichung (16), die STOKES-EINSTEIN-Gleichung (17) ergibt, die für unendlich verdünnte Lösungen gilt.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (17)$$

Sie stellt den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Größe des Polymerknäuels her. Diese wird bei einem Polymer in Lösung durch den hydrodynamischen Radius R_h beschrieben.

Für die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche sind im Laufe der Zeit viele verschiedene Modelle aufgestellt worden. Jedes der Modelle hat seine Berechtigung zur Interpretation bestimmter Beobachtungen, dennoch gibt es zu jeder Theorie auch Widersprüche und Kritik. Daher kann kein allgemein gültiges Modell definiert werden, sondern es ist genau zu klären unter welchen Bedingungen die unterschiedlichen, bekannten Modelle Gültigkeit finden und wo sie an das zu untersuchende System anzupassen sind.

Für den verdünnten Bereich werden zwei unterschiedliche Modelle herangezogen, zum Einen das 1953 vorgestellte Modell nach P. E. ROUSE und zum Anderen das 1956 vorgestellte Modell nach B. ZIMM.^{39,40} Diese Modelle unterscheiden sich vorwiegend durch die Betrachtung der hydrodynamischen Wechselwirkungen mit dem umgebenden Lösungsmittel.

Rouse-Modell

Die Polymerkette wird in diesem Modell durch N Perlen beschrieben, die durch $N-1$ Federn der Länge b verbunden sind. Die Perlen wechselwirken ausschließlich durch die Federn mit einander. Für jede Perle wird ein separater Reibungskoeffizient ζ angenommen, so dass sich der Reibungskoeffizient ζ_R für die gesamte Kette als Produkt der Anzahl der Perlen und deren Reibungskoeffizienten ergibt. Daraus folgt für einen für dieses Modell spezifischen Diffusionskoeffizienten die Gleichung (18).

$$D_R = \frac{kT}{N\zeta} \quad (18)$$

Das heißt weiter, dass der Diffusionskoeffizient reziprok zur Molmasse M der Polymerkette ist. Es ergibt sich eine charakteristische Zeit, welche die Polymerkette benötigt um sich ein Mal um ihren End-zu-End-Abstand zu verschieben, die so genannte Rouse-Zeit τ_R , die nach Gleichung (19) definiert ist.

$$\tau_R \approx \frac{R^2}{D_R} = \frac{\zeta NR^2}{kT} \quad (19)$$

Werden Zeiten kürzer als τ_R betrachtet, so kann viskoelastisches Verhalten (vgl. Kapitel 3.2.1) beobachtet werden. Für Zeiten die größer sind als τ_R ist rein diffusives Verhalten nach Gleichung (17) zu sehen. Wie festgestellt wurde, entsprechen diese Gesetzmäßigkeiten gut dem Verhalten in Polymerschmelzen, weil die hydrodynamischen Wechselwirkungen dort verdeckt werden. Sie beschreiben jedoch weniger gut die Eigenschaften in verdünnter Lösung.

Zimm-Modell

Im Gegensatz zum ROUSE-Modell werden im Modell nach ZIMM zusätzlich die hydrodynamischen Wechselwirkungen des Polymers mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen einbezogen. Das Lösungsmittel innerhalb des Radius r um jede Perle wird mit der Polymerkette mitbewegt. Zudem werden auch die Wechselwirkungen der Monomereinheiten untereinander beachtet. Dieser Vorstellung nach bewegt sich die Kette als Objekt der Größe $R = bN^v$ durch die Lösung, deren Reibungskoeffizient ζ_Z etwa das Produkt der Größe der Kette und der Viskosität des Lösungsmittels η ist. Analog zum ROUSE-Modell ergibt sich eine Definition des Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (20):

$$D_Z = \frac{kT}{\zeta_Z} \approx \frac{kT}{\eta b N^v} \quad (20)$$

Die ZIMM-Zeit, die, wie die ROUSE-Zeit, angibt in welcher Zeit sich die Polymerkette einmal um ihren eigenen End-zu-End-Abstand verschiebt, ist definiert als:

$$\tau_Z \approx \frac{R^2}{D_Z} = \frac{\eta b^3 N^{3v}}{kT} \quad (21)$$

Diese Zeit ist weniger stark von der Länge der Kette bzw. von der Anzahl der Monomereinheiten N abhängig als die ROUSE-Zeit. Die ZIMM-Zeit entspricht im Vergleich der Modelle in verdünnter Lösung der schnelleren Bewegung, weil der betrachtete Reibungswiderstand geringer ist. Durch Einbeziehen der Wechselwirkungen passt dieses Modell wesentlich besser auf die meisten verdünnten Polymerlösungen als das ROUSE-Modell.

Unverschlaufte halbverdünnte Lösungen

Im halbverdünnten Konzentrationsbereich, unterhalb der Verschlaufungsgrenze, folgt die Dynamik den zwei zuvor bereits beschriebenen Szenarien nach ROUSE bzw. ZIMM. Als Grenze zwischen diesen Modellen gilt die hydrodynamische Korrelationslänge ξ_h die in diesem Konzentrationsbereich proportional zur bereits in Kapitel 2.3.1.1 betrachteten statischen Korrelationslänge ξ ist. Diese Unterteilung ist anwendbar, da im stark verdünnten Zustand die hydrodynamischen Wechselwirkungen über einen Bereich der Größe des gesamten Knäuels wirken können, also gilt $\xi_h \approx \xi \approx R$. Im Extremfall einer Schmelze wird die Korrelationslänge bis nahezu auf die einzelne Bindung verringert, so dass $\xi_h \approx \xi \approx b$ gilt. Jede der N Monomereinheiten ist in der Lage sich entweder nach ROUSE oder nach ZIMM zu bewegen. Auf kurzen Zeitskalen ist die ZIMM-Bewegung schneller, da alle gekoppelten Lösungsmittelmoleküle und Monomereinheiten sich in die gleiche Richtung bewegen. Auf langen Zeitskalen ist die ROUSE-Bewegung schneller, da Elemente anderer Polymerketten sich in andere Richtungen bewegen können und so die Bewegung als schneller angenommen wird, wenn die hydrodynamischen Wechselwirkungen mit diesen Elementen vernachlässigt werden.

Auf Längenskalen kürzer als ξ_h findet das ZIMM-Modell Anwendung, da die Monomersegmente in diesem Größenbereich ausschließlich mit Monomereinheiten der eigenen Kette und des Lösungsmittels wechselwirken. Ihre Umgebung unterscheidet sich also nicht eklatant von der in verdünnter Lösung. Auf Längenskalen bis ξ entspricht auch die Relaxationszeit τ_ξ nach Gleichung (22) dem Ausdruck der Relaxationszeit des ZIMM-Modells.

$$\tau_\xi = \frac{\eta b^3}{kT} \phi^{-3\nu/(3\nu-1)} \quad (22)$$

Für Längenskalen oberhalb von ξ_h findet das Rouse-Modell Anwendung, da in diesem Bereich auch Wechselwirkungen mit Monomersegmenten anderer Ketten auftreten können und sich die Dynamik verhält wie in einer Schmelze. Die Relaxationszeit in diesem Längenbereich beschreibt die Bewegung der gesamten Kette. Daher wird der Ausdruck des ZIMM-Modells um die effektive Anzahl der Monomere pro Kette erweitert,

$$\tau_{Kette} \approx \tau_\xi \left(\frac{N}{g} \right)^2 \quad (23)$$

mit g als Anzahl der Monomereinheiten pro Korrelationsblob. Während der Relaxationszeit τ_{Kette} ist die Kette in der Lage sich um die Länge R fortzubewegen. Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich daraus:

$$D \approx \frac{R^2}{\tau_{\text{Kette}}} \approx \frac{kT \phi}{\eta b} \frac{1}{N} \quad (24)$$

Dieser kann alternativ über den Diffusionskoeffizienten des ZIMM-Modells D_Z in Abhängigkeit des kritischen Volumenbruchs ϕ^* , wie in Gleichung (25) beschrieben, ausgedrückt werden.

$$D = D_Z \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-\frac{(1-\nu)}{(3\nu-1)}} \quad (25)$$

Verschlaufte Lösungen

In höher konzentrierten Systemen, oberhalb des kritischen Volumenbruchs ϕ^{**} , in denen es zu effektiven Verschlaufungen der Polymerketten kommt, wird eine andere Art der Bewegung angenommen. Dieser Volumenbruch ϕ^{**} bzw. die äquivalente Konzentration c_V^{**} beschreibt die Menge an Polymer, die nötig ist um Verschlaufungen auszubilden. Diese ist etwa drei bis fünf Mal so groß wie ϕ^* bzw. c^* . Für die Bewegungen in diesem Konzentrationsbereich hat DE GENNES 1971 erstmals die Reptationstheorie vorgestellt.⁴¹ Diese wurde in den folgenden Jahren von DOI und EDWARDS weiter verfeinert.⁴²⁻⁴⁴ Die Betrachtung beruht darauf, dass eine einzelne Polymerkette durch eine Vielzahl von Verschlaufungen mit anderen Ketten in ihrer Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt ist, wie schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist. Der Kette steht nur eine schmale Röhre zur Verfügung entlang derer sie sich bewegen kann. Diese Röhre entspricht der aktuellen Position und räumlichen Orientierung der Kette und wird als "primitiver Pfad" bezeichnet.

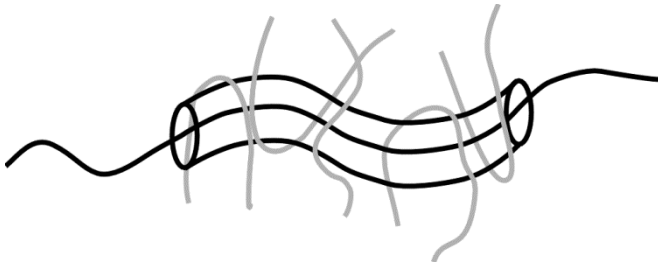


Abbildung 6 - Schematische Darstellung eines primitiven Pfades (schwarze Röhre) der durch Verschlaufungen anderer Ketten (grau) gebildet wird und die Bewegungsfreiheit der Kette einschränkt.

Die Bewegung entlang dieser Röhre kann als Diffusion einzelner Kettensegmente oder Schlaufen betrachtet werden und wird wie der ROUSEsche Diffusionskoeffizient $D_R = D_C$ in Gleichung (18) beschrieben. In der Definition der Relaxationszeit τ_{rep} wird in Gleichung (19) die Länge der Kette durch die mittlere Konturlänge der Röhre ersetzt, so dass sich Gleichung (26) ergibt.

$$\tau_{rep} \approx \frac{\langle L \rangle^2}{D_C} \approx \frac{\zeta b^2 N^3}{kT N_V} = \frac{\zeta b^2}{kT} N_V^2 \left(\frac{N}{N_V} \right)^3 \quad (26)$$

N_V beschreibt die Anzahl der Kuhn-Monomere, die sich zwischen zwei Verschlaufungen befinden. Die Zeit die benötigt wird, damit dieser Teil der Kette relaxiert, wird als Verschlaufungszeit τ_V bezeichnet und ist definiert nach Gleichung (27).

$$\tau_V \approx \frac{\zeta b^2}{kT} N_V^2 \quad (27)$$

Aus dem letzten Term der Gleichung (26) folgt, dass eine Abhängigkeit zwischen der Reptationszeit τ_{rep} und der Molmasse bzw. der Gesamtmonomerzahl der Kette N mit einem Skalensexponenten von etwa 3 zu erwarten ist. Tatsächlich ist experimentell jedoch ein größerer Wert von 3.4 gängiger. Für die Diffusion der Kette entlang der vorgegebenen Röhre kann entsprechend ein Diffusionskoeffizient D_{rep} durch Gleichung (28) beschrieben werden.

$$D_{rep} \approx \frac{R^2}{\tau_{rep}} \approx \frac{kT N_V}{\zeta N^2} \quad (28)$$

Experimentell ergibt sich ein Zusammenhang von $D \sim M^{-2.3}$. Dieser gesamten Betrachtung liegt jedoch zugrunde, dass sich die umgebenden Ketten im betrachteten Zeitraum nicht oder ebenfalls nur entlang ihrer eigenen Kontur bewegen. Tatsächlich können sich jedoch alle Ketten auch gegen einander verschieben und somit die Form und Lage der Röhren für alle

anderen Ketten beeinflussen. Dies geschieht beispielsweise, wenn die Ketten sehr kurz sind und sich schnell aus ihren Röhren heraus bewegen. Dadurch kann eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit aufgelöst werden bzw. an anderer Stelle neu entstehen. Dieser Wechsel von Einschränkungen, welche auf eine Kette wirken, und die somit auftretende Modifizierung der Röhre, wird als *constraint release* bezeichnet. Durch die wechselnden Einschränkungen denen die Ketten unterliegen, werden auch die Konformationen, in denen die Kette vorliegt, verändert. In einem Bereich, in dem die Einschränkungen aufgehoben werden, können sich die Kettensegmente frei bewegen bis zum Auftreten neuer Beschränkungen. Dies führt zu einer ROUSEartigen Bewegung der gesamten Röhre.

Die bisherigen Betrachtungen sind gültig für Polymere in guten Lösungsmitteln. Neben guten Lösungsmitteln können die so genannten θ -Lösungsmittel und die schlechten Lösungsmittel diskutiert werden. Während in guten Lösungsmitteln der Monomer-Lösungsmittel-Kontakt bevorzugt ist und das ausgeschlossene Volumen positive Werte annimmt, ist im schlechten Lösungsmittel der Monomer-Monomer-Kontakt stark bevorzugt und es wird von einem negativen ausgeschlossenen Volumen gesprochen. Im θ -Lösungsmittel sind beide Arten der Kontakte energetisch äquivalent und keiner bevorzugt, was einem ausgeschlossenen Volumen von null entspricht. Für weiterführende Betrachtungen des Verhaltens der Polymere in bisher vernachlässigten Güten der Lösungsmittel, sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen.³⁴

2.3.2 HYDROGELE

Polymergele bestehen aus einer Vielzahl von Polymerketten. Sie sind über so genannte Netzknotenpunkte miteinander verknüpft. Eine Lösung linearer Polymerketten wird als Sol bezeichnet und kann durch Eigenschaften einer Flüssigkeit charakterisiert werden. Werden zwischen diesen linearen Ketten Netzknotenpunkte ausgebildet, wachsen zusammenhängende Strukturen. Erreichen sie eine Größe die das gesamte System durchziehen, ist der so genannte Gelpunkt erreicht. Ab dieser Größe von zusammenhängenden Ketten wird von einem Gel gesprochen. Diese Systeme sind nicht mehr in Lösungsmittel löslich und ihre Eigenschaften ähneln wesentlich stärker denen eines Festkörpers. Der Übergang von der Lösung, bzw. dem Sol, zum Gel wird als Sol-Gel-Übergang bzw. als Gelieren bezeichnet.

Die Netzknotenpunkte können, je nach Natur des Netzwerkes, auf unterschiedlichste Weise geformt werden. Sie können durch physikalische Wechselwirkungen gebildet werden, worauf

in Kapitel 2.3.3 näher eingegangen wird. In der Polymerchemie werden Netzwerke jedoch vorwiegend durch kovalente Netzknotenpunkte geformt. Diese können durch unterschiedliche Herangehensweisen erreicht werden. Zum Einen können Monomere mit einer Funktionalität f größer als zwei während einer kontinuierlichen Kettenwachstumsreaktion in lineare Ketten integriert werden und verknüpfen diese, indem alle Funktionalitäten abreagieren. Hierfür können alle gängigen Kettenwachstumsreaktionen angewandt werden, wie beispielsweise die radikalische oder ionische Polymerisation. Bei einer radikalischen Polymerisation kann es zusätzlich zu einer Radikalübertragung auf ein Kohlenstoffatom entlang der Kette kommen, von dem ein weiterer Kettenzweig zu wachsen beginnt. Zum Anderen ist es möglich Polymernetzwerke stufenweise aus Monomeren unterschiedlicher Funktionalitäten durch Stufenwachstumsreaktionen, wie die Polyaddition oder die Polykondensation, aufzubauen. Im Gegensatz dazu können ausgereagte, lineare Polymerketten durch nachträgliche Reaktion vernetzt werden. Ein Beispiel für dieses Vorgehen ist die Vulkanisierung von Kautschuk nach GOODYEAR (1839), welche namensgebend für diesen Reaktionstyp war. Im Idealfall verbinden sich auf einem dieser Wege alle Polymerketten eines betrachteten Netzwerkes zu einem einzigen makroskopischen Molekül. In einem realen Netzwerk kommt es jedoch auch zu Netzwerkdefekten wie in Abbildung 7 dargestellt sind. Es werden Kettenenden betrachtet, die nicht in das Netzwerk integriert (vgl. Abbildung 7a) sind oder die so genannten Loops, bei denen beide Kettenenden im gleichen Netzknotenpunkt enden (vgl. Abbildung 7b). Diese tragen nicht zur Elastizität eines Netzwerkes bei. Im Gegensatz dazu entstehen auch Verschlaufungen, welche durch die Netzknotenpunkte fixiert werden und die zusätzliche Beiträge zur Elastizität des Netzwerkes leisten (vgl. Abbildung 7c).

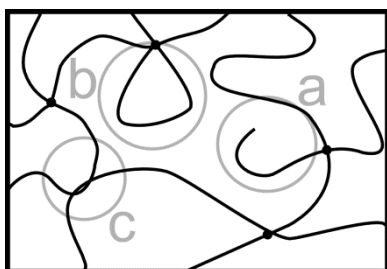


Abbildung 7 - Netzwerkdefekte, wie (a) unverbundene Kettenenden, (b) Loops oder (c) Verschlaufungen

Die entstehenden Netzwerke haben je nach Herstellungsmechanismus unterschiedliche interne Topographien. Aus der Kettenwachstumsreaktion erwachsen zuerst so genannte

Mikrogele, die erst mit fortschreitendem Umsatz untereinander in Kontakt kommen. Es werden sehr inhomogene Netzwerke ausgebildet. Durch Stufenwachstumsreaktionen bilden sich wesentlich gleichmäßigere Netzwerke.

Im Fall kovalent verbundener Ketten ist der Gelpunkt sehr scharf definiert. Für physikalisch verknüpfte Gele ist dies nicht der Fall. Die theoretische Betrachtung der Gelierung geschieht üblicherweise durch die Perkolationstheorie. Diese beschreibt den Prozess der Polymerisation durch die Vorstellung eines vollbesetzten BETHE-Gitters, wie es in Abbildung 8 dargestellt ist, in dem zwischen den einzelnen Positionen Verbindungen entstehen. Von jeder Position aus können so viele Verbindungen geknüpft werden, wie es die Funktionalität f der Monomere zulässt. Dieses Wachstum wird dabei als kontinuierlich angenommen. Der kritische Umsatz p_c , bei dem der Gelpunkt erreicht wird, ist entsprechend abhängig von der Funktionalität f der Monomere, wie in Gleichung (29) dargestellt:

$$p_c = \frac{1}{f - 1} \quad (29)$$

Voraussetzung für die Annahme, dass oberhalb von p_c mindestens ein Polymernetzwerk existiert, welches sich durch das gesamte System zieht, ist, dass Schlaufenbildungen nicht vorkommt.

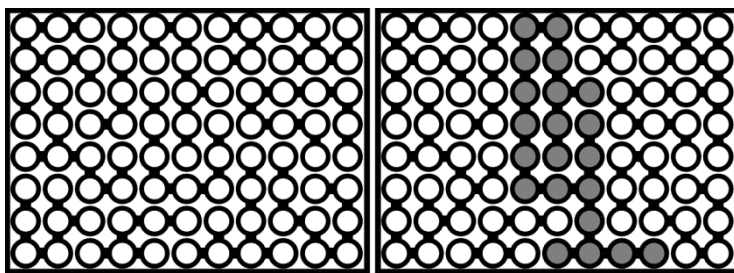


Abbildung 8 - Darstellung eines Bethe-Gitters

Ein Polymernetzwerk kann nicht, wie lineare Ketten, in einem Lösungsmittel gelöst werden, sondern verhält sich eher festkörperähnlich. In einem geeigneten Lösungsmittel wäre es jedoch in der Lage zu quellen. Handelt es sich bei dem betrachteten Lösungsmittel um Wasser, das in großen Mengen in das Polymernetzwerk eingelagert werden kann, so spricht man von einem Hydrogel. Bei einem organischen Lösungsmittel spräche man von einem Organogel. Dabei dringen Lösungsmittelmoleküle in das Netzwerk ein und drängen die Polymerketten, die sich zwischen den Netzknotenpunkten befinden, auseinander. Wie bei

linearen Ketten hängt auch bei Polymernetzwerken die Möglichkeit des Aufweitens der „Maschen“ von der Güte des Lösungsmittels ab. Zusätzlich ist die mögliche Aufweitung des Polymernetzwerks von der Länge der Netzketten zwischen den Knotenpunkten abhängig. Das Lösungsmittel ist jedoch nicht nur in der Lage in die Zwischenräume einzudringen und sie aufzuweiten, sondern es wird über Wechselwirkungen auch in der Gelstruktur gehalten. Wie viel Lösungsmittel von einem Gel aufgenommen werden kann, hängt davon ab wie groß die Konformationsentropie des Netzwerkes ist. Das bedeutet, dass die Ketten zwischen den Netzknotenpunkten ebenfalls in verknäuelter Form vorliegen. Das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle in die Gelstruktur führt zu einer Streckung der Ketten und damit zu einer Verringerung der Entropie. Sie wird lediglich durch eine Verringerung der freien Mischungsenthalpie kompensiert. Ist dies nicht mehr möglich, ist der maximale Quellungsgrad erreicht.

Dies ist eine grobe Einführung in das Zustandekommen und Verhalten von Gelen, deren Spezialfall die Hydrogele sind. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch keine kovalent vernetzten Gele betrachtet werden, wird für eine detailliertere Betrachtung ihrer Eigenschaften und den darauf aufbauenden Theorien auf die Literatur verwiesen.

2.3.3 HYDROPHOBE VERNETZUNG

Die hydrophobe Vernetzung beruht, anders als die permanente kovalente Vernetzung, auf reversiblen Wechselwirkungen zwischen Polymerketten, wie sie beispielsweise zwischen assoziierenden Polymeren, die bereits in Kapitel 2.2 vorgestellt wurden, wirken. Hydrophob vernetzte Gele gehören zu den physikalisch vernetzten Gelen. In dieser Klasse wird zwischen stark und schwach vernetzten Gelen unterschieden. Stark vernetzte Gele verhalten sich ähnlich den chemisch vernetzten Gelen. Ein Beispiel dafür sind die thermisch verformbaren Elastomere. Die Netzknotenpunkte werden in einem solchen Fall beispielsweise durch lamellare, mikrokristalline Strukturen, Doppelhelices oder glasig-erstarnte Verbindungen gebildet. In weichen Gelen haben die Netzknotenpunkte nur eine begrenzte Lebenszeit bis sie sich wieder lösen. Als solche können Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (z.B. zwischen den hydrophoben Segmenten von Blockcopolymeren) dienen, wie sie in Abbildung 9 schematisch dargestellt sind, sofern sie intermolekular gebildet werden.

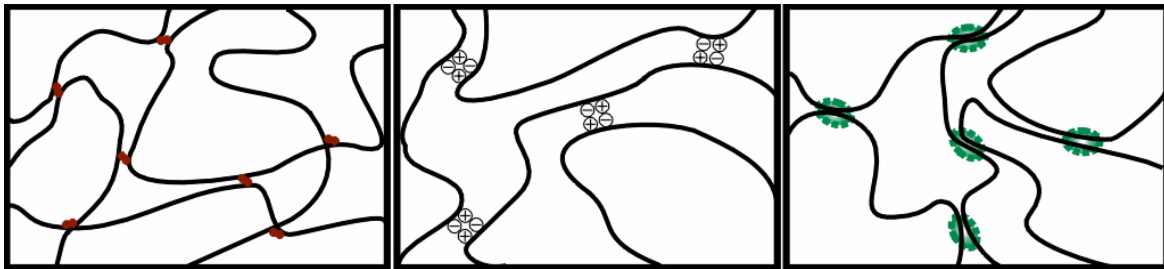


Abbildung 9 - Schematische Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten physikalischer Vernetzungsstellen

Die Netzknotenpunkte der in dieser Arbeit betrachteten Gele werden aus blockcopolymeren Mizellen gebildet. Dabei werden durch die mizellare Copolymerisation, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, Blockcopolymerer aus hydrophilen und hydrophoben Monomeren hergestellt. Bereits zur Herstellung der Polymere ist die Anwesenheit von Tensid und Salz nötig. Das so entstandene System ist sehr dynamisch. Sowohl die Bewegungen der Polymerketten, als auch der Austausch der Tensidmoleküle zwischen Mizellen und Lösung, führen zu einer stetigen Veränderung im System. Das System versucht dabei stets einen Zustand thermodynamischen Gleichgewichtes zu erreichen. Untersuchungen von GOUVEIA et al. haben gezeigt, dass nach Einwirken von äußeren Kräften die Einstellung eines Gleichgewichtes wesentlich länger dauert, als es von viskoelastischen Flüssigkeiten bzw. Polymerlösungen analoger Zusammensetzung zu erwarten ist.^{45,46} In diesen Versuchen wurden wesentlich kürzere Alkylseitenketten als hydrophobe Monomere genutzt als in der vorliegenden Arbeit. Es ist davon auszugehen, dass mit den längeren Seitenketten die Zeit, die benötigt wird um einen solchen Gleichgewichtszustand zu erreichen, weiter ansteigt.

Diesen Interpretationen liegt ein Modell zugrunde in dem die hydrophoben Blöcke miteinander wechselwirken und agglomerieren. Dies wird durch Zugabe eines Tensids zusätzlich verstärkt. Es wurde beobachtet, dass Tensid, welches zu einer Polymerlösung hinzugegeben wurde, sich bereits unterhalb der CMC zu hydrophoben Blöcken orientiert. Eine Steigerung der Tensidkonzentration auf Werte oberhalb der CMC führt zur Ausbildung von Mizellen, welche Blöcke von Monomeren mit langen Alkylseitenketten zu lösen in der Lage sind. Die Zugabe von Salzen zu einer tensidhaltigen Lösung der Blockcopolymerer führt zu einer Erhöhung der Viskosität, weil die Aggregationszahl der Tenside erhöht wird und es damit zur Vergrößerung der Mizellen kommt.²⁹ Es kommt zum Zusammenschluss mehrerer Mizellen in deren Inneren hydrophobe Blöcke gelöst vorliegen. Erst dieser Zusammenschluss

führt zur Ausbildung der gelartigen Eigenschaften der Polymerlösung. Die Mizellen nehmen die Funktion der Netzknotenpunkte ein.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die hydrophobe Vernetzung mittels blockcopolymerer Mizellen genutzt, weshalb auf andere Verfahren nicht weiter eingegangen wird.

2.3.4 SELBSTTHEILENDE POLYMERE

Unter Selbstheilung ist zu verstehen, dass ein System oder speziell eine Polymermatrix ohne Zugabe weiterer Reaktanten in der Lage ist, einen durch mechanische Einwirkungen entstehenden Riss oder eine Beschädigung anderer Form zu kompensieren. Dabei ist das Ziel die mechanischen Eigenschaften des Ausgangszustandes möglichst komplett zu regenerieren. Nach Abschluss der Prozedur sollte kein Unterschied zwischen dem Ausgangsmaterial und dem „geheilten“ Material festzustellen sein. Im Folgenden sind einige Möglichkeiten dargestellt, wie die Selbstheilung von Polymeren bisher verwirklicht werden konnte.

Erwärmen der Proben um sie zu „heilen“ ist nur für Thermoplaste einsetzbar. Für Duroplaste, wie sie häufig genutzt werden, wenn eine hohe Stabilität des Materials nötig ist, werden vorwiegend Additive eingesetzt, die bereits im Herstellungsprozess eingebracht werden und durch eine Verletzung der Matrix in ihrer Nähe aktiviert werden. Wie diese Stoffe wirken, hängt von der Art der Beschädigung, der Natur des eingesetzten Stoffes und den Einflüssen der Umgebung ab.

Um Kunststoffe zusätzlich zu verstärken werden häufig Fasern eingesetzt. Diese können in unterschiedlicher Länge und Morphologie genutzt werden. Zur Herstellung von Kunststoffen mit selbstheilenden Eigenschaften können beispielsweise hohle Glas- oder Karbonfasern genutzt werden, indem sie mit einem Heilungsagens gefüllt werden. Abhängig vom vorliegenden System kann die „Heilung“ durch einen einzelnen Stoff hervorgerufen werden oder es ist nötig, verschiedene Reaktionspartner in der Nähe der entstandenen Bruchstelle zusammen zu bringen. Dies kann geschehen indem unterschiedlich gefüllte Fasern rechtwinklig zu einander in die Matrix eingebracht werden und bei der Zerstörung der Matrix mehrere Fasern brechen, um die Reaktanten frei zu geben. Alternativ ist es möglich, dass ein Reaktionspartner bereits in der Matrix vorliegt, z.B. durch bisher unreaktierte Gruppen, die an die Polymerketten gebunden sind, während der zweite Reaktionspartner erst durch Bruch

einer Glasfaser freigesetzt wird und so die „heilende“ Reaktion in Gang setzt.⁴⁷ Die Art der Einführung und Verteilung der Fasern muss dabei jedoch so stattfinden, dass die makroskopischen Eigenschaften der Kunststoffe nicht beeinträchtigt werden. Neben der Zugänglichkeit der Reaktanten, also wie und wann die Fasern zum Brechen gebracht werden und das Reagens freigeben, ist auch der Reaktionsverlauf zu optimieren. So sind Faktoren wie Wärmeverteilung und -abführung, wie auch das Ermessen der benötigten Mengen der Reaktanten genau zu kalkulieren. Bei vielen Herangehensweisen ist für diese Optimierung ein zusätzliches Erwärmen nötig. Damit ist es aber bereits möglich die Festigkeit des Ausgangsmaterials zu bis 100 % zu regenerieren.^{48, 49} Doch auch ohne zusätzliches Einwirken von außen können bereits Werte von 90 % der Ausgangsfestigkeit wieder erreicht werden.⁵⁰

Neben hohlen Fasern können alternativ Mikrokapseln in die Polymermatrix eingebracht werden. Diese enthalten ebenfalls ein flüssiges Reagens, das bei Zerstörung der Matrix freigesetzt wird und mit in die Matrix eingearbeiteten Katalysatoren reagiert. Die zusätzliche Herausforderung bei der Herstellung dieser Mikrokapseln besteht vor allem darin, dass sie das Reagens auch über einen längeren Zeitraum sicher einschließen, bis es zu einer Schädigung der Matrix kommt. Zu diesem Zeitpunkt muss die Kapsel wiederum verlässlich ihren Inhalt freigeben. Dafür muss das Außenmaterial zuverlässig mit der Matrix verbunden sein, darf von ihm aber nicht angegriffen werden. Ist die äußere Schicht zu weich, wird ein propagierender Riss von der Mikrokapsel abgelenkt, während eine zu harte äußere Schicht dazu führt, dass der Riss regelrecht von der Kapsel angezogen wird.⁵¹ Die Festigkeit der Schale ist dabei auch von ihrer Schichtdicke abhängig, die wie ihr Material genau auf die umgebende Matrix angepasst sein muss. Die Mikrokapseln werden vorwiegend durch Miniemulsionspolymerisation hergestellt, wie beispielsweise ASUA et al. oder LANDFESTER et al. demonstrieren.^{52, 53} Über die Zusammensetzung der Reaktionslösung ist auch die Größe der Kapseln gut einstellbar. Denn nur bei korrekt gewählter Größe der Kapseln und dem passenden Gewichtsanteil dieser kann es zu einer effizienten Heilung kommen.

Zusätzlich wird der Ansatz verfolgt, ein feinstrukturiertes Netzwerk mit einem Reagens durch das gesamte System zu führen, ähnlich einem Blutkreislauf. Für diese Darstellung wurden verschiedene Methoden herangezogen, so wurden solche Systeme mittels schwacher lithographischer Methoden, Laserablation oder der „direct write“ Methode hergestellt.^{54–58} Sie haben gegenüber den bereits aufgeführten Methoden den Vorteil, dass sie eine an gleicher Stelle wieder auftretende Beschädigung erneut „heilen“ können. Werden zwei voneinander

getrennte Kreisläufe, deren Inhalte bei Vermengung miteinander reagieren, in eine Matrix eingebracht, so konnte eine Heilungseffizienz von 60 % über 16 aufeinander folgende „Heilungen“ erreicht werden.⁵⁰

Noch verhältnismäßig neu ist die Idee, das Zusammenspiel der DIELS-ALDER- und der Retro-DIELS-ALDER-Reaktion für die Selbstheilung einzusetzen.⁵⁹ Dabei wird ausgenutzt, dass diese Reaktionen einander schon bei verhältnismäßig milden Bedingungen umkehren. So können in Polymere, die zu einem Werkstück verarbeitet werden, zusätzliche Seitengruppen eingebaut werden, die eine DIELS-ALDER-Reaktion eingehen. Dies führt zu einer zusätzlichen Vernetzung des Materials. Kommt es nun zu einer Beschädigung des Produktes, reicht eine geringe Erwärmung aus um die Retro-DIELS-ALDER-Reaktion ablaufen zu lassen. Anschließend kommt es zu einer erneuten DIELS-ALDER-Reaktion, die neue Verbindungen entlang der Bruchstellen zu knüpfen in der Lage ist. Durch Optimierung der Zusammensetzung ist es bereits möglich, dass dieses Zusammenspiel schon bei Raumtemperatur betrachtet werden kann.⁶⁰

Diese Ansätze zeigen die unterschiedlichen Herangehensweisen an die Selbstheilung von Polymeren. In dieser Arbeit wurde ein weiterer Ansatz verfolgt, und zwar der der hydrophoben Wechselwirkungen zur Ausbildung von Polymernetzwerken, wie sie in Kapitel 2.3.3 dargestellt wurde. Diese Systeme sind weitaus dynamischer als die bisher vorgestellten Systeme und fügen nicht durch erneute Reaktion zusätzliches Material hinzu, sondern die „Heilung“ geschieht durch eine Neuorientierung/-ordnung der gesamten Struktur. Dadurch bleiben keine Schwachstellen abweichender Zusammensetzung zurück, wie es bei geleerten Fasern, Kapseln oder Kreisläufen der Fall ist, sondern das erhaltene Produkt ist so homogen wie das Ausgangsmaterial.

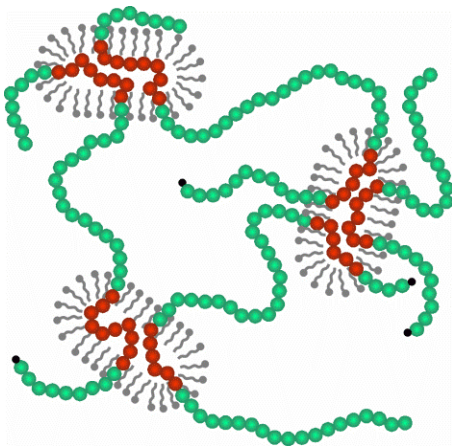


Abbildung 10 - Schematische Darstellung durch Mizellen temporär verknüpfter Polymerketten.

An dem speziellen, in dieser Arbeit untersuchten System wurden in vorhergehenden Arbeiten bereits unterschiedliche Untersuchungen durchgeführt. Um einen besseren Überblick zu erhalten werden diese an dieser Stelle kurz zusammengefasst, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Um selbstheilende Gele herstellen zu können, sind sehr definierte Herstellungsbedingungen einzuhalten. Um diese genau auszuloten wurde der Einfluss des Salzes in der Reaktionslösung systematisch betrachtet.³ Dies ergab, dass sich erst oberhalb einer Salzkonzentration von 0.1 M Gele ausbilden. Unterhalb dieses Wertes ergeben sich lediglich trübe Lösungen. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich nur bis zu einer maximalen Salzkonzentration von 1 M transparente Gele herstellen lassen. Oberhalb dieses Wertes werden die Gele bei der Reaktion trüb. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Korrelationslänge ξ mit steigender Salzkonzentration ebenfalls anstieg. Die rheologische Charakterisierung ergab für alle Proben mit 5 Gew % Polymer und 7 Gew % SDS in Lösung ein flüssigkeitsähnliches Verhalten.

Quellversuche an diesen hydrophob verknüpften Gelen zeigten unterschiedliches Verhalten, je nach Quellmedium.³ In Tensidlösungen oberhalb von 5 Gew % SDS lösen sich die Gele auf, während eine geringere Tensidkonzentration eine starke Quellung hervorruft. Werden dem Gel Salzlösungen zum Quellen angeboten, nehmen die Gele zuerst viel Lösungsmittel auf, entquellen aber mit der Zeit wieder aufgrund einer Differenz des Osmotischen Drucks innerhalb und außerhalb des Gels. Wird dem Gel reines Wasser zum Quellen angeboten, so kommt es zu einem identischen Effekt.⁴ Dies führt außerdem zum Auswaschen des Tensids und zum Verlust der selbstheilenden Eigenschaften der Gele, die Verknüpfungen entsprechen

nun eher dem Verhalten kovalenter Verknüpfungen. Dadurch werden die Verknüpfungen der hydrophoben Blöcke langlebiger, doch ihre Dehnbarkeit verringert sich. Diese Gele halten weniger als die Hälfte der Spannung aus, die Gele mit Tensid aufnehmen können, bis sie brechen.

Eine Erhöhung der Monomerkonzentration in der Reaktionslösung führt erwartungsgemäß zu festeren Gelen.⁶¹ Es ist zu beobachten, dass oberhalb von 15 Gew % Polymer in Lösung die makroskopischen Eigenschaften der Proben eher denen eines Festkörpers entsprechen. Für die unterschiedlichen Polymerkonzentrationen wurde auch bewertet wie gut die selbstheilenden Eigenschaften sind. Dabei konnte beobachtet werden, dass für eine Regenerationszeit von 30 Minuten, die Heilungseffizienz oberhalb von 8 Gew % Polymer drastisch abnimmt.

Wird der Monomer- bzw. Polymeranteils weiter erhöht und gleichzeitig der Anteil des Hydrophobs ebenfalls stark erhöht, auf bis zu 50 mol %, so verändern sich die Eigenschaften der entstehenden Hydrogele drastisch.⁶² Die Gele verändern, bei dieser Zusammensetzung, ihr Verhalten sehr stark in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei hohen Temperaturen, oberhalb von 40 - 50 °C, zeigen sie ein Verhalten, das einem geschmolzenen Polymer entspricht, während es unterhalb dieser Temperatur zur teilweisen Kristallisation kommt. Damit geht einher, dass der Speichermodul G' , auf Werte größer als 10 MPa ansteigen kann. Diese temperaturabhängige Veränderung der Eigenschaften führen zu einem Formgedächtniseffekt (engl.: shape memory effect).

Zusätzlich wurde beobachtet wie sich ein Austausch des Tensidsystems auswirkt. Dafür wurde einerseits die Kombination aus SDS und NaCl durch Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumnitrat (NaNO_3) ersetzt und andererseits wurde eine Mischung aus CTAB und SDS genutzt.^{5, 63} Im Fall der Mischung der Tenside übernimmt SDS die Funktion des Salzes und führt zu einer Vergrößerung der Mizellen. Insgesamt zeigen die Gele für beide Variationen ähnliche Eigenschaften wie sie bereits für Gele mit SDS und NaCl beobachtet werden konnten.

3 MESSMETHODEN

In bisherigen Arbeiten zum Themenkomplex der hydrophob vernetzten Hydrogele wurden häufig die makroskopischen Eigenschaften der Proben mittels rheologischer Messungen betrachtet und der Versuch unternommen die mikroskopischen Eigenschaften der Polymerketten und Tensidmoleküle mittels dynamischer Lichtstreuung zu charakterisieren. Um nun zwischen den Bewegungen der Polymerketten und denen der mizellaren Strukturen differenzieren zu können wurden in dieser Arbeit ausschließlich die Bewegungen der Polymerketten betrachtet. Dafür wurde die bildgebende Methode „Fluorescence Recovery after Photobleaching“ (FRAP) genutzt. Mit dieser kann, nach Inkorporation eines Farbstoffes in die Polymerketten, die Bewegung dieser Ketten in einem kleinen Bereich betrachtet werden.

3.1 FLUORESCENCE RECOVERY AFTER PHOTBLEACHING (FRAP)

Die FRAP-Methode wurde erstmals 1974 von PETERS et al. erwähnt und 1976 von AXELROD et al. durch eine quantitative Auswertung ergänzt.^{64,65} In den folgenden Jahren und Jahrzehnten wurde die Methode stetig verbessert. Sie wurde ursprünglich im Bereich der Biologie zur Betrachtung von Transportprozessen in den unterschiedlichen Zellbereichen entwickelt. Insbesondere die Einführung scannender Lichtquellen in Verbindung mit dem Einsatz konfokaler Mikroskopie verbesserte die Anwendungsmöglichkeiten der FRAP-Methode sehr stark. So gelang es, diese Methode zunehmend in der makromolekularen Chemie, zur Charakterisierung der Dynamik in Polymerlösungen oder -gelen, zu integrieren.

Das Einbringen von Fluoreszenzmarkern in das zu untersuchende System ist in vielen wissenschaftlichen Bereichen weit verbreitet, da solche Sondenmoleküle nur in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden müssen und viele unterschiedliche Informationen liefern können. Dies ist möglich, da Veränderungen der Umgebung, wie z.B. die Veränderung des pH-Wertes, der Polarität, des Drucks, der Temperatur und vieler anderer Parameter, die Eigenschaften der Sondenmoleküle stark beeinflussen. Dabei können die Sondenmoleküle, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, kovalent an das zu untersuchende System gebunden oder als niedermolekulare Spezies hinzugefügt werden. Es werden vorwiegend Fluorescein, Rhodamin oder Erythrosin und deren Derivate für Anwendungen im sichtbaren

Bereich genutzt. Ein häufig kritisiertes Faktor an der Nutzung von Sondenmolekülen besteht darin, dass ihr Einbringen einen Einfluss auf die Umgebung bzw. auf die betrachteten Moleküle hat und nicht nur umgekehrt. Um diesen Einfluss zu minimieren, sollten die Sonden im Vergleich zu den betrachteten Molekülen möglichst klein sein und ihre Zahl so gering wie möglich gehalten werden. Ist dies nicht in ausreichendem Maße zu erreichen, sollten Vergleichsmessungen mit fluoreszenzunabhängigen Methoden herangezogen werden. So ist der Einfluss der Sonden zu bestimmen und der dadurch auftretenden Fehler quantifizierbar. Die spektroskopischen Methoden, die zur Betrachtung von fluoreszenzmarkierten Molekülen genutzt werden, konnten in vergangenen Jahrzehnten durch eine intensive Weiterentwicklung der optischen Betrachtungsmethoden und Bauteile weiter stark an Bedeutung gewinnen.

3.1.1 LUMINESZENZ

Die für die FRAP-Methode genutzte Eigenschaft spezieller Farbstoffe, die Fluoreszenz, ist ein Spezialfall der so genannten Lumineszenz. Diese ist definiert als die Abgabe von Photonen einer elektronisch angeregten Spezies. Dabei können die Photonen Wellenlängen im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Bereich aufweisen. Das Wort Lumineszenz leitet sich von lateinischem Wort Lumen (= Licht) ab und wurde 1888 von E. WIEDERMANN geprägt um Phänomene des Lichtes zu beschreiben, die nicht mit einer Erhöhung der Temperatur einher gehen. Darunter fallen neben den photolumineszenten Effekte, auch Phänomene wie die Biolumineszenz oder die Chemielumineszenz. Neben der Fluoreszenz gehören zur Photolumineszenz auch die Phosphoreszenz und die verzögerte Fluoreszenz.

Wird ein Molekül durch Aufnahme eines Photons angeregt, hat es verschiedene Möglichkeiten, über die es diese Energie wieder abgeben kann. Es kann Emission von Strahlung, Internal Conversion (IC), Intersystem Crossing (ISC) oder Wechselwirkungen mit anderen Molekülen auftreten.^{66,67} Für spektroskopische Betrachtungen sind dabei ausschließlich die Mechanismen von Interesse, die einen lichtgebenden Effekt beinhalten, also vorwiegend die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Das Jablonski-Diagramm (Abbildung 11) bietet eine gute Übersicht über die verschiedenen Prozesse, die bei der Absorption eines Photons und der anschließenden Rückkehr in den elektronischen Grundzustand ergeben. Die Absorption eines Photons durch ein Molekül im Grundzustand S_0 geschieht sehr schnell, etwa 10^{-15} s, so dass die Atomkerne nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip nicht ausreichend Zeit hat sich den geänderten Ladungsverhältnissen anzupassen. Das

Molekül wird damit nicht nur in einen elektronisch angeregten Zustand S_1 , S_2, \dots , sondern auch innerhalb dieses angeregten Zustandes in einen höheren Schwingungszustand versetzt. Dabei wird vorwiegend das Schwingungsniveau besetzt, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei gegebenem Kernabstand am höchsten ist. Um den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes zu erreichen, folgt eine strahlungslose Desaktivierung. Über Stöße mit umgebenden Molekülen wird so viel Energie abgegeben, bis sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes befindet. Diese Relaxation bewirkt, dass sämtliche Strahlung die nun abgegeben werden kann, eine geringere Energie hat als das eingestrahelte Photon, sie also zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist.

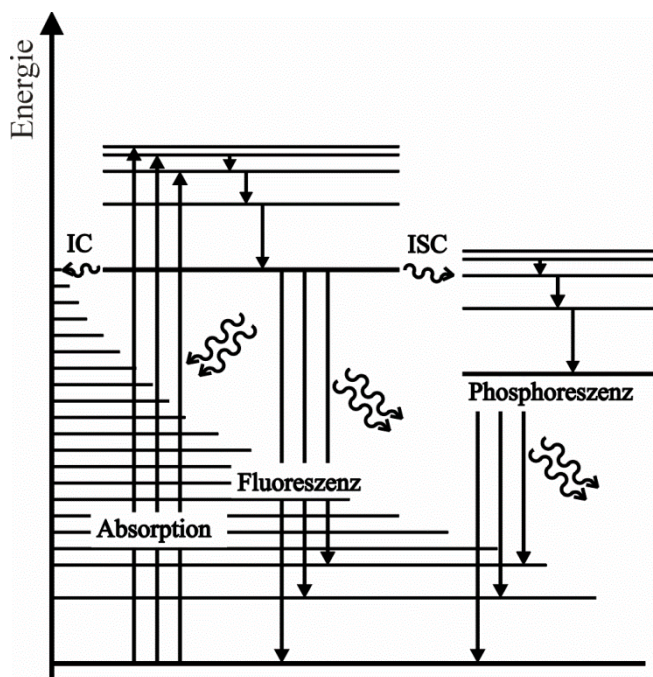


Abbildung 11 - Jablonski-Diagramm nach ⁶⁷

Der Begriff der Fluoreszenz wurde 1852 von G. G. STOKES geprägt. Er demonstrierte, dass das abgegebene Licht als Reaktion auf eingestrahktes Licht freigegeben wird. STOKES war es auch, der erstmals feststellte, dass das emittierte Licht immer langwelliger ist als das eingestrahkte Licht. Nach heutiger Definition beschreibt Fluoreszenz den Übergang vom Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes S_1 in den elektronischen Grundzustand S_0 durch Emission eines Photons. Wie bereits erwähnt, ist die Wellenlänge des emittierten Lichtes rotverschoben im Verhältnis zum absorbierten Licht, da bereits durch die Schwingungsrelaxation Energie dissipiert wurde. Dies trifft auf das gesamte

Fluoreszenzspektrum zu, das geringfügig mit dem Absorptionsspektrum überlappt. Die Besetzung der verschiedenen Schwingungsniveaus im Grundzustand S_0 ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur sind mehrere Schwingungsniveaus besetzt, was zu einer Verbreiterung des Fluoreszenzspektrums führt. Ab der Anregung benötigt der Prozess der Fluoreszenz etwa 10^{-10} - 10^{-7} s.

Die erste Definition der Phosphoreszenz gab 1929 F. PERRIN. Er sagte, dass Phosphoreszenzlicht ausgesandt wird, wenn das Molekül nach der Anregung durch einen Zustand geht, aus dem der Grundzustand nicht ohne weitere Energiezufuhr erreicht werden kann. Dies geschieht, wenn das Molekül in einen Triplett-Zustand übergeht. Dieser strahlungslose Übergang ist ein spin-verbotener Übergang aus dem angeregten Singulett in den Triplett-Zustand und wird als Intersystem-crossing (ISC) bezeichnet. Dabei geht das Molekül vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes S_1 in ein Niveau gleicher Energie, aber anderer Spinmultiplizität über. Von dort aus kommt es erneut zur Schwingungsrelaxation in das energetisch günstigste Schwingungsniveau dieses Triplett-Zustandes. Dieser Vorgang ist ähnlich schnell, wie das Auftreten der Fluoreszenz (10^{-9} - 10^{-7} s). Ein spin-verbotener Übergang kann jedoch nur bei starker Spin-Bahn-Kopplung auftreten, die beispielsweise durch die Anwesenheit schwerer Atome wie Brom oder Blei etc. hervorgerufen bzw. verstärkt werden kann. Die Rückkehr in den Grundzustand kann beispielsweise durch erneutes ISC geschehen, bei dem das Molekül in einen hohen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes S_0 übergeht. Durch Zuführung von Energie kann es wieder in den S_1 -Zustand angehoben werden. Die Abgabe eines Photons längerer Wellenlänge als die der Fluoreszenz, die Phosphoreszenz käme ebenfalls in Frage. Dies ist der vorherrschende Prozess zur Desaktivierung aus dem Triplet-Zustand. Doch auch dieser Vorgang ist spin-verboden und daher gehindert. So ist zu erklären, dass der Prozess der Phosphoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz, mit 10^{-6} s bis zu Minuten, sehr langsam ist.

Bei der Internal Conversion (IC) handelt es sich um einen strahlungslosen Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes S_1 in einen hohen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes S_0 . Bei diesem Übergang bleibt der Spin des angeregten Moleküls unverändert. Genau wie im elektronisch angeregten Zustand folgt eine Schwingungsrelaxation, um in den Schwingungsgrundzustand dieses elektronischen Zustandes abzusinken. Dieser Prozess spielt sich in einem Zeitrahmen von 10^{-13} - 10^{-11} s ab. Internal Conversion tritt jedoch für den Übergang von S_1 zu S_0 nur selten auf, da die

Energiedifferenz zu groß ist. Bei stärkerer Anregung, die das Molekül in einen höheren elektronisch angeregten Zustand z.B. S_2 angehoben hat, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Internal Conversion kommt, wesentlich größer, da die Energiedifferenz zwischen diesen Übergängen geringer ist.

Für die Anwendung in der Spektroskopie ist neben dem Mechanismus der Abgabe des Lichtes entscheidend wie effizient das eingestrahlte Licht genutzt werden kann. Ein Maß dafür ist die Quantenausbeute der Fluoreszenz Φ_F , die sich aus der Geschwindigkeitskonstante der strahlenden Desaktivierung eines Moleküls k_r und der Geschwindigkeitskonstante der nicht-strahlenden Desaktivierung k_{nr} nach Gleichung (30) zusammensetzt.

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (30)$$

Damit ergibt sich ein Verhältnis zwischen den emittierten Photonen und den absorbierten Photonen. Die Quantenausbeute wird mit steigender Temperatur höher. Eine hohe Quantenausbeute ist Voraussetzung um einen Farbstoff für spektroskopische Methoden einsetzen zu können. Nur wenn verlässlich ein sehr großer Anteil an Fluorophoren bzw. Sondenmolekülen eine Information erzeugt, kann das Verhalten des gesamten Systems abgebildet werden. Außerdem wäre die Veränderung, die eine hohe Anzahl von Sonden im System hervorrufen würden, zu gravierend um noch sinnvolle Aussagen über das Verhalten des Systems zuzulassen.

3.1.2 AUFBAU DES KONFOKALEN LASER-SCANNING-MIKROSKOPS

Erst die Weiterentwicklung der Mikroskopie und der Aufnahmetechnik in den 1980er und 1990er Jahren ermöglichte eine weitgreifende Verbesserung der FRAP-Technik. In der vorliegenden Arbeit wurde ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop (engl.: confocal laser-scanning microscope; CLSM) zur Aufnahme von Bildern der Probe genutzt. Der größte Vorteil des CLSM gegenüber der klassischen Lichtmikroskopie liegt darin, dass unterschiedliche Ebenen der Probe separat von einander betrachtet werden können. Dies ist für die FRAP-Technik essenziell. Das CLSM hat den weiteren Vorteil, dass es eine zerstörungsfreie Methode bietet, auch lebende Organismen abzubilden, was gerade in der Biologie für in vitro und in vivo Betrachtungen wesentlich ist.

Der Strahlengang im CLSM kann anhand von Abbildung 12 wie folgt beschrieben werden. Der Laser sendet monochromatisches, kohärentes Licht aus, das durch verschiedene Linsen aufgeweitet wird. Das Licht trifft auf einen dichroitischen Spiegel, der entsprechend der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ausgewählt ist und das Licht reflektiert. Das reflektierte Licht wird durch ein entsprechendes Objektiv auf die Probe geleitet und in der Probenebene fokussiert. Das eingestrahlte Licht regt die in der Probe vorhandenen Farbstoffmoleküle zur Fluoreszenz an. Das emittierte Licht trifft erneut auf das Objektiv und wird von dort aus auf den dichroitischen Spiegel geleitet. Diesen kann es nun passieren, da es im Vergleich zum Anregungslicht rotverschoben ist. Durch weitere optische Bauteile wird der Strahl erneut gebündelt und auf die Lochblende fokussiert. Diese Lochblende ist das Herzstück des CLSM. Es sorgt dafür, dass ausschließlich das Licht aus der Fokusebene der Probe den Detektor erreicht. Licht, das aus den Ebenen oberhalb und unterhalb der Fokusebene stammt, wird, wie in Abbildung 12 skizziert, ausgeblendet.

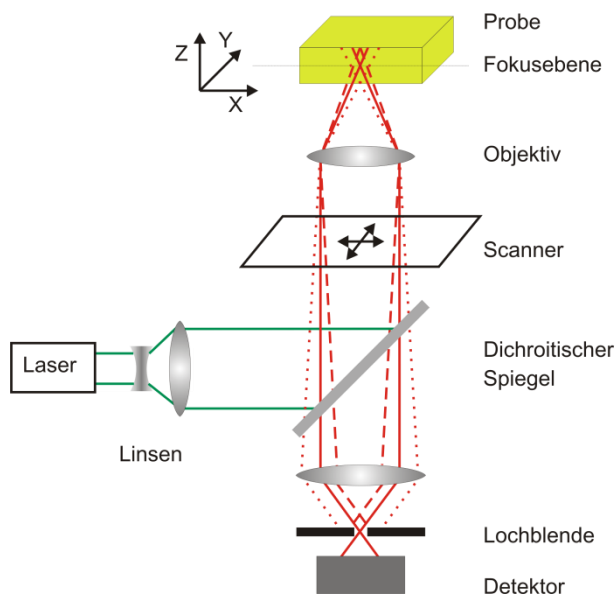


Abbildung 12 - schematische Darstellung eines Konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops und dessen Strahlengang

Auf diese Weise wird zu jedem Zeitpunkt der Messung ein einzelner Punkt der Probe vermessen. Um einen Bereich als Bild darstellen zu können, wird ein Bild aus vielen Messpunkten, entsprechend der vorgegebene Auflösung, zusammen gesetzt. Dafür wird der Scanner geringfügig in x- und y-Richtung bewegt um den Strahlengang entsprechend zu verändern und die Probe abrastern zu können. Das entstandene Bild enthält damit für jeden der Abbildungspunkte eine Information über dessen Helligkeit. Dieser Information wird ein

Wert zwischen 0 und 255 zugeordnet. Die Darstellung geschieht nun als Falschfarbendarstellung.

Neben dem Fluoreszenzbetrieb kann das CLSM auch Bilder aus reflektiertem Licht aufnehmen, je nach Art des genutzten Spiegels. So können anstelle des dichroitischen Spiegels auch Strahlteiler genutzt werden, die sowohl das eingestrahlte Licht in die Probe lenken, als auch reflektiertes Licht der gleichen Wellenlänge durchlassen. Auf diesem Wege ist die Darstellung von Oberflächen auch ohne Zugabe eines Farbstoffes möglich.

Unabhängig von der Art des aufgezeichneten Lichtes ist es nicht nur möglich eine einzelne Ebene abzubilden, sondern das CLSM ermöglicht auch Schnitte in z-Ebene durch eine Probe oder eine Aufnahme von mehreren x-y-Ebenen, die anschließend zu einer dreidimensionalen Darstellung zusammengefügt werden können.

3.1.3 DIFFUSION

Bereits 1827 hat der Botaniker BROWN festgestellt, dass in einer Flüssigkeit eine zufällige Bewegung der Teilchen vorliegt. Dies hat er zuerst an der Bewegung von Pollen auf Wasser beobachtet, die er fälschlicherweise für belebte Teilchen hielt.⁶⁸ Doch auch bei der Wiederholung des Experimentes mit Staubpartikeln war diese Bewegung zu sehen. Diese zufällige und immer vorhandene Art der Bewegung wird daher nach ihm als BROWNSche Molekularbewegung bezeichnet. 1855 hat dann FICK die gerichtete Bewegung von Teilchen entlang eines Konzentrationsgradienten in den nach ihm benannten Gesetzen beschrieben.⁶⁹ In seinem ersten Gesetz verbindet FICK den Teilchenfluss J mit dem Konzentrationsgradienten einer Substanz entlang der Ortskoordinate x . Dies beruht darauf, dass die Teilchen sich im Mittel mit einer konstanten Geschwindigkeit entlang des Konzentrationsgradienten und mit der thermodynamischen Kraft mit bewegen.⁷⁰ Diese entspricht wiederum dem negativen Konzentrationsgradienten bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Als Proportionalitätskonstante fungiert dabei der Diffusionskoeffizient D wie in Gleichung (31) dargestellt.

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{T,p} \quad (31)$$

Der Ausgleich des betrachteten Konzentrationsgradienten ist die Folge der von BROWN beobachteten Bewegung. Wird nun die zeitliche Veränderung der Konzentration betrachtet,

findet das 2. FICKSche Gesetz Anwendung, das sich direkt aus dem 1. FICKSchen Gesetz entwickelt. Im eindimensionalen Fall entspricht es Gleichung (32).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (32)$$

Diese Gleichung kann nun auf die betrachtete Anzahl an Dimensionen erweitert werden, so gibt Gleichung (33) den 2-dimensionalen und Gleichung (34) den 3-dimensionalen Fall wieder.⁷¹

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (33)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (34)$$

Dieser Sachverhalt kann durch Gleichung (35) verallgemeinert ausgedrückt werden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \cdot \text{grad}(c)) \quad (35)$$

Die Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Betrachtungen ist, dass die Diffusion in alle Raumrichtungen gleichmäßig und homogen abläuft. Andernfalls müssen separate Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen Raumrichtungen unterschieden werden.

Beim 2. FICKSchen Gesetz handelt es sich um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung bezüglich des Ortes und erster Ordnung bezüglich der Zeit. Daraus können sich verschiedene Lösungen ergeben. Im Folgenden werden ausschließlich die für diese Arbeit relevanten Lösungen betrachtet. So wird in jedem Fall davon ausgegangen, dass die Menge der betrachteten Spezies über den gesamten Beobachtungszeitraum konstant ist. Außerdem geschieht das Einbringen dieser Spezies in den betrachteten Modellen instantan durch einen DIRACSchen Delta Puls. Im ersten Fall wird nun die eindimensionale Diffusion als einfachstes Beispiel betrachtet. Das heißt, dass das Einbringen der betrachteten Spezies in einer x-y-Ebene geschieht und die Diffusion ausschließlich in Richtung der Normalen, senkrecht zur Ebene, geschehen kann. In diesem Fall ist die Lösung der Diffusionsgleichung durch Gleichung (36), die Literaturbekannt ist, gegeben.⁷¹

$$c(r, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \cdot e^{-r^2/4Dt} \quad (36)$$

mit M der diffundierenden Menge an Teilchen pro Fläche und r der Richtung in die Diffusion stattfinden kann; in diesem Fall ausschließlich in z -Richtung. Im zweiten Fall wird zweidimensionale Diffusion betrachtet. Dies geschieht durch Einbringen der diffundierenden Spezies in einen zylinderförmigen Bereich, der ausschließlich eine Ausdehnung in z -Richtung, nicht aber in x - oder y -Richtung hat. Die Diffusion kann ausschließlich in x - und y -Richtung stattfinden. Es ergibt sich Gleichung (37) als Lösung für diesen Fall.

$$c(r, t) = \frac{M}{4(\pi DT)} \cdot e^{-r^2/4Dt} \quad (37)$$

M beschreibt in diesem Fall die Menge der Teilchen pro Einheitslänge, während $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ entspricht. Im dritten, dem dreidimensionalen Fall, wird die betrachtete Spezies ausschließlich punktförmig eingebracht und hat idealerweise keine Ausdehnung in eine der Raumrichtungen. Die Lösung des 2. FICKSchen Gesetzen entspricht unter diesen Bedingungen Gleichung (38).

$$c(r, t) = \frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}} \cdot e^{-r^2/4Dt} \quad (38)$$

Wobei M nun die Gesamtmenge an Teilchen bezeichnet und r definiert ist als $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Unter der Bedingung, dass die Definitionen von M und r mit der Dimensionalität d variieren, können die Lösungen aller drei Fälle zu Gleichung (39) zusammengefasst werden.

$$c(r, t) = \frac{M}{(4\pi Dt)^{d/2}} \cdot e^{-r^2/4Dt} \quad (39)$$

Mit zunehmender Dimensionalität d wird die Verteilungskurve des diffundierenden Stoffes zu unterschiedlichen Zeiten t flacher. Dabei entspricht das Konzentrationsprofil des Stoffes zu jedem Zeitpunkt einer GAUßverteilung, mit einer Standardabweichung von $w = \sqrt{2Dt}$, die angibt bei welchem Abstand die Funktion auf einen Wert von $e^{-1/2}$ des Maximalwertes abgesunken ist. Diese Unterschiede sind in Abbildung 13 dargestellt.

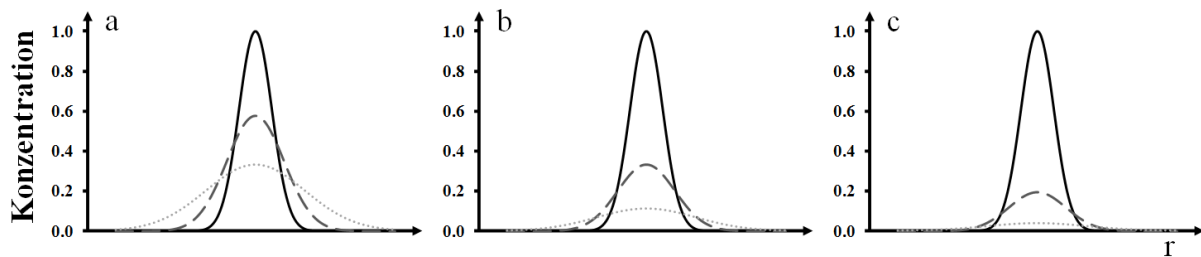


Abbildung 13 - Konzentrationsprofile für 1- (a), 2- (b) bzw. 3-dimensionale Diffusion (c), nach unterschiedlichen Zeitspannen nach dem Bleichen

Für die in dieser Arbeit durchgeführten FRAP-Messungen wird die zweidimensionale Betrachtung zu Grunde gelegt, da eine zylinderförmige Geometrie in die Probe gebleicht und die Diffusion in x-y-Ebene betrachtet wird.

3.1.4 AUSWERTEMETHODEN

Die FRAP-Methode beruht darauf, dass in einem definierten Beobachtungsfenster vor Beginn der Messung eine homogene Verteilung von Fluorophoren vorliegt. Diese werden punktuell durch Einstrahlung eines fokussierten Laserstrahls mit hoher Energie irreversibel gebleicht. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das Punkt-Bleich-Verfahren angewandt, für das eine zylinderförmige Geometrie in die Probe gebleicht wird, welche sich lediglich in z-Richtung erstreckt. Anschließend wird in dem gebleichten Bereich eine Fluoreszenzwiederkehr beobachtet, die durch Diffusion der Fluorophore bedingt ist. Dabei kommt es zur Diffusion gebleichter Fluorophore aus dem gebleichten Bereich heraus und umgekehrt zu einer Diffusion der unbeeinträchtigten Fluorophore in den geschädigten Bereich hinein. Diese Bewegung wird durch die in Kapitel 3.1.3 dargelegte Lösung des zweiten FICKSchen Gesetzes beschrieben. Da bei der Messung die Beobachtungsgröße die Lichtintensität I ist und durch das Bleichen eine Verringerung dieser Größe hervorgerufen wird, muss für die Beschreibung des FRAP-Experimente das Vorzeichen der Gleichung (39) umgekehrt werden. Als Bezugsgröße dient die Ausgangsintensität I_0 . Um die Ausgangsintensität zu bestimmen, wird vor der Durchführung des Bleichexperimentes ein Bild mit geringer Lichtintensität aufgenommen das als Bezugsgröße dient. Nach dem Bleichvorgang wird mit geringerer Lichtintensität die Probe zum Fluoreszieren angeregt. Wird nun eine Ebene in x-y-Richtung betrachtet, so ist zu beobachten, dass ein kreisrunder Bereich der Probe dunkel erscheint. Von dem gebleichten Bereich und dessen Umgebung werden im Laufe der Messung Bilder erstellt, indem die Probe in der gleichen Ebene

wiederholt abgerastert wird, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben. In Abbildung 14 sind beispielhaft einige Bilder einer Messung dargestellt.

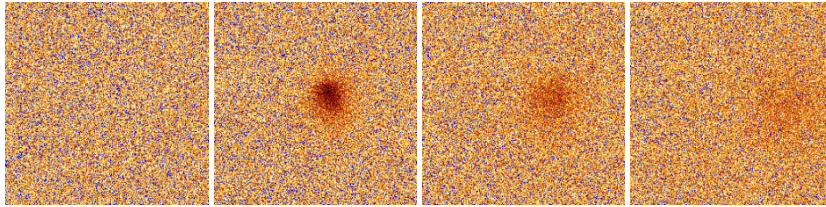


Abbildung 14 - Messverlauf der Messung 8 bei 0.25 Gew % Polymer in einer Lösung mit 7 Gew % SDS in 0.8 M NaCl Lösung; von links nach rechts: Bild vor dem Bleichen, erstes Bild nach dem Bleichen, 90 s nach dem ersten Bild, 5:30 min nach dem ersten Bild

Mit Hilfe einer auf Matlab basierenden Analysensoftware, die im Rahmen vorhergehender Arbeiten von S. SEIFFERT und G. HAUSER erarbeitet wurde, wird nun aus den Intensitätswerten der Mittelpunkt des Bleichpunktes identifiziert.⁷²⁻⁷⁴ Ausgehend von diesem Mittelpunkt werden Intensitätsprofile in alle Richtungen aus den Daten extrahiert, dies geschieht beispielsweise entlang der in Abbildung 15 dargestellten Linien. Die Profile werden anschließend radial gemittelt.

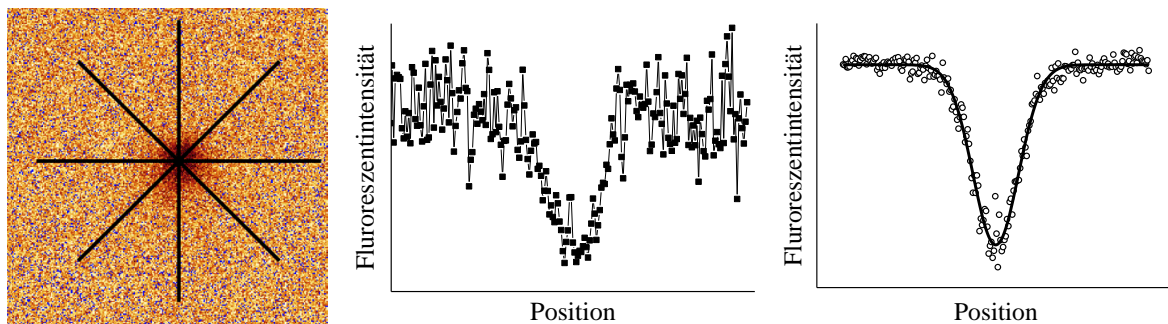


Abbildung 15 - Beispielbild einer FRAP-Messung direkt nach dem Bleichen mit beispielhaften Verläufen entlang derer Intensitätsprofile aufgenommen werden (a), einem Intensitätsprofil entlang einer der Linien (b) und ein Datensatz gemittelter GAUßfunktionen und der daran angepassten Funktion (c).

Die sich aus der Mittelung ergebenden Intensitätsprofile können durch eine GAUß-Funktion beschrieben werden, wie sie durch Gleichung (39) gegeben ist. Da es sich beim Bleichen um die Verminderung der Fluoreszenz handelt, wird der Funktion ein negatives Vorzeichen voran gestellt. Außerdem wird sie, wie bereits dargelegt, auf die Ausgangsintensität I_0 bezogen. Somit ergibt sich Gleichung (40).

$$I(r, t) = I_0 - \frac{M}{(4\pi Dt)^{d/2}} \cdot e^{-r^2/4Dt} = I_0 - A(t) \cdot e^{-r^2/2w^2} \quad (40)$$

r gibt die betrachtete Position an, M gibt in dieser Betrachtung die fehlende Fluoreszenzintensität der gebleichten Fluorophore wieder. w ist die Standardabweichung der GAUß-Funktion. Mit fortschreitender Zeit vergrößert sich der Bereich in dem sich die gebleichten Fluorophore potentiell aufhalten. Somit wird auch die GAUßfunktion breiter, wie in Abbildung 13 dargestellt und wird durch einen Anstieg der Breite der Funktion w quantifizierbar. Aus den exponentiellen Ausdrücken in Gleichung (40) ist der Zusammenhang:

$$w^2 = 2Dt \quad (41)$$

ableitbar. Trägt man w^2 über der Zeit t auf, so entspricht die Steigung der Geraden $2D$. So ist aus der Verbreiterung der Gaußfunktion der Diffusionskoeffizient D zugänglich.

Neben dem Diffusionskoeffizienten ist auch die Dimensionalität d der betrachteten Diffusion experimentell bestimmbar. Diese ist ein Maß für die Güte der erhaltenen Ergebnisse. Sie wird aus dem präexponentiellen Faktor $A(t)$ nach Gleichung (42) bestimmt.

$$\log(A) = -\frac{d}{2} \cdot \log(t) + \log \frac{M}{(4\pi D)^{d/2}} \quad (42)$$

Nach Gleichung (42) kann durch die Auftragung von $\log(A)$ gegen $\log(t)$ aus der Steigung, die $-d/2$ entspricht, die Dimensionalität ermittelt werden. Für die in dieser Arbeit betrachteten Experimente sollte die Dimensionalität jeweils zwei betragen.

Die Bestimmung dieser beiden Größen, Diffusionskoeffizient und Dimensionalität, ist bisher stark idealisiert dargestellt. So erhält man bei der Auftragung realer Messdaten in der Darstellung von w^2 über t eine Gerade, die den Ursprung des Koordinatensystems nicht erreicht, wie es idealerweise der Fall wäre. Hingegen weist die Darstellung der realen Daten einen Ordinatenabschnitt auf, wie in Abbildung 16 skizziert. Dessen Ursache liegt darin begründet, dass das Bleichen nicht durch einen idealen DIRAC-Puls ausgeführt werden kann, wie angenommen, sondern der Bleichvorgang durch einen Laserstrahl endlicher Ausdehnung, in endlicher Zeit geschieht. Die endliche Ausdehnung des Laserstrahls führt ebenfalls zu einem Bleichfleck mit endlicher Ausdehnung. Im Fall eines DIRAC-Pulses würde diese Geometrie erst einige Zeit nach dem Bleichen, wenn die Moleküle bereits Zeit hatten zu

diffundieren, auftreten. Zusätzlich steht auch die Zeit, die der Bleichvorgang benötigt, den bereits gebleichten Molekülen für diffusive Bewegungen zur Verfügung. So kommt es zusätzlich zu einer Abweichung von der Idealität. Da der Diffusionskoeffizient D aus der Steigung der Geraden bestimmt wird, ist er von dieser Abweichung von der Idealität unbeeinflusst. Zur Korrektur kann jedoch die Gerade über die Ordinate hinweg verlängert werden, bis ein Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt wird. Der Schnittpunkt wird als t_0 bezeichnet. Wird die Abszisse nun um diesen Wert verschoben, entsteht wieder eine Ursprungsgerade.

Ebenso führt die Abweichung von der Idealität bei der Darstellung von $\log(A)$ über $\log(t)$ zu einer Abweichung von der erwarteten Geraden. Es ergibt sich eine gekrümmte Kurve. Diese lässt sich durch zusätzliches Einfügen eines quadratischen Terms in die Gleichung beschreiben. Durch Korrektur der Zeit t durch den Faktor t_0 , wie er zuvor bestimmt wurde, lässt sich dieser quadratische Term verringern. Weitere Feinjustierung der Größe t_0 sollte zum Verschwinden dieses Faktors führen. Also ist die Bestimmung von t_0 ein zweigeteilter Prozess. Die Auftragungen mit korrigierter Zeitachse entsprechen nun den idealisierten Vorhersagen. Eine detaillierte Beschreibung der Anpassung ist bei SEIFFERT et al. nachzulesen.⁷⁵

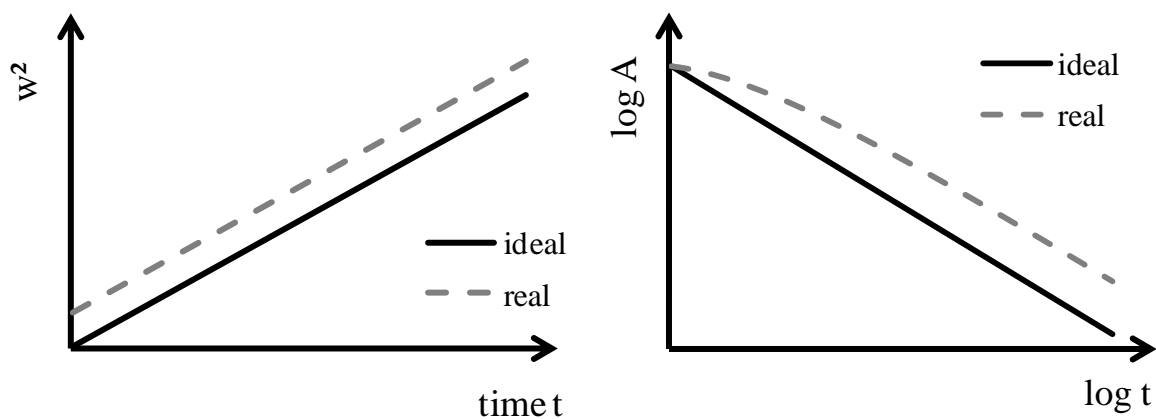


Abbildung 16 - Vergleich zwischen realer (durchgezogene Linie) und idealer bzw. korrigierter (gestrichelte Linie) Darstellung für die w^2 über t und die $\log(A)$ über $\log(t)$ Auftragungen

Die bisherige Betrachtung beschreibt die Diffusion einer wohldefinierten, monodispersen Komponente. Erweitert man diese Betrachtung auf ein Multikomponentensystem, für das unterschiedliche Diffusionskoeffizienten anzupassen sind, ist Gleichung (40) entsprechend zu erweitern. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$I(r, t) = \sum_i I_i(r, t) = I_0 - \sum_i \frac{M_i}{(4\pi D_i(t + t_{0,i}))^{d_i/2}} \cdot e^{-r^2/4D_i(t+t_{0,i})} \quad (43)$$

Wobei unter Anwendung des Superpositionsprinzips über alle Spezies i summiert wird. Für diese Anpassungen in der vorliegenden Arbeit wird die Dimensionalität d auf zwei festgelegt, um die Anzahl der Variablen zu verringern. Dies ist zulässig, wenn die zuvor durchgeführte Einkomponenten-Analyse die angenommene Dimensionalität bestätigt. Man erhält eine Verteilung der Diffusionskoeffizienten D_i und eine Gewichtung ihrer Häufigkeiten, basierend auf den vorhandenen Mengen pro Spezies M_i . Diese Methode beruht auf einer Simulation eines FRAP-Experiments und der Evaluation der Übereinstimmung mit den Messdaten. Eine solche Simulation ist in Abbildung 17 dargestellt.

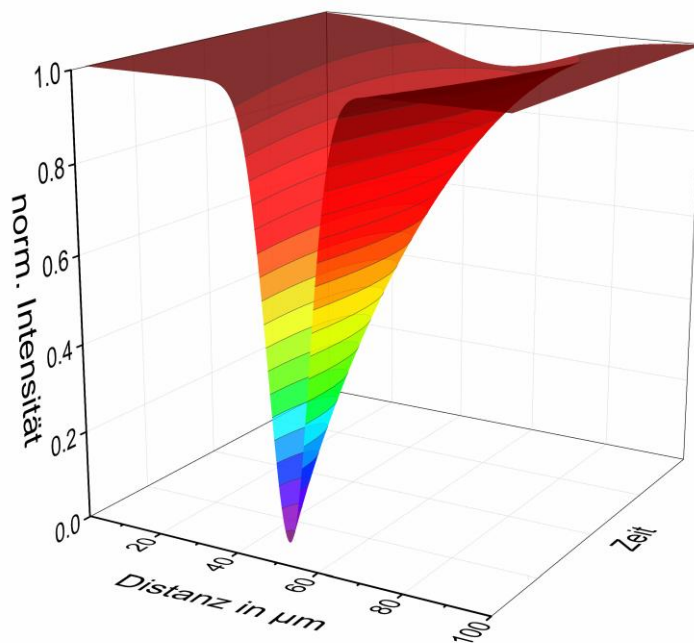


Abbildung 17 - Darstellung der Simulation eines Bleichexperimentes

Weitere Details zur Multikomponentenanpassung sind in der Literatur bei SEIFFERT et al. zu finden.⁷⁶ Bei der vorgestellten Auswertungsmethode handelt es sich um eine sehr stabile Methode, die gegen viele Variationen und Probleme, die während der Aufnahme der Bilder eine Rolle spielen können, unempfindlich ist. So konnten Untersuchungen zur Stabilität in vorhergehenden Arbeiten zeigen, dass weder ein starkes Rauschen in der Intensität noch eine Variation der Messparameter einen signifikanten Effekt auf den Diffusionskoeffizienten hatten.^{73, 74, 77} In jedem Fall lagen die Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit.

Das CLSM bietet für die Durchführung der FRAP-Experimente viele Vorteile. Doch es ist nach wie vor eine auf Licht basierende Mikroskopiemethode und daher durch die Auflösungsgrenzen der genutzten Wellenlänge beschränkt. Neben der Wellenlänge ist die numerische Apertur des Objektivs ausschlaggebend für die Auflösung. Diese gibt an wie gut das optische Bauteil in der Lage ist das Licht zu bündeln. Aus diesen Größen ergibt sich die so genannte Punkt-Spreiz-Funktion (PSF, engl.: point spread function). Sie beruht auf der Beobachtung von AIRY, dass der Lichtstrahl einer Punktquelle am Objektiv des zur Beobachtung genutzten Gerätes gebrochen wird.⁷⁸ Außerhalb der so genannten AIRY-Scheibe bilden sich Ringe aus Licht, die durch das Abwechseln von konstruktiver und destruktiver Interferenz hervorgerufen werden. Auch die punktförmige Lichtquelle wird durch diese Eigenschaften vergrößert abgebildet. So ist es nicht möglich Objekte abzubilden die kleiner sind als die AIRY-Scheibe der Messapparatur.

Die PSF wird in der Literatur in unterschiedlichster Weise definiert. Die verhältnismäßig einfache Definition, der COLE et al. folgen, lautet für die laterale Auflösung, senkrecht zum eingestrahnten Licht:⁷⁹

$$PSF_{x-y} = \frac{0.51 \cdot \lambda_{ex}}{NA} \quad (44)$$

für die axiale Ausdehnung, entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichtes gilt:

$$PSF_z = \frac{0.88 \cdot \lambda_{ex}}{(n - \sqrt{n^2 - NA^2})} \quad (45)$$

Darin steht λ_{ex} für die Anregungswellenlänge, NA für die numerische Apertur und n für den Brechungsindex des Immersionsmediums, das sich zwischen Objektiv und Probe befindet. Durch das Pinhole des CLSM ist es möglich die axiale Ausdehnung der PSF zu verringern. Eine Verkleinerung des Pinholes auf eine AIRY-Einheit führt zum Ausblenden der Streuringe. Diese werden insbesondere durch die Ausbreitung in z-Richtung hervorgerufen, da der Laserstrahl in der Fokusebene gebündelt wird und in den Ebenen oberhalb und unterhalb weniger stark fokussiert ist. Ist der betrachtete Bereich klein genug, kann der Einfluss der PSF vernachlässigt werden.⁸⁰ Dies konnte auch in dieser Arbeit vorausgesetzt werden, da es in vorangegangenen Arbeiten für des genutzte System belegt wurde.⁷⁷

3.2 RHEOLOGIE

Die Nutzung der in Kapitel 3.1 vorgestellten FRAP-Methode erfordert den Einbau eines Fluoreszenzfarbstoffes in die Polymerkette. Dieser Eingriff in die Struktur des Polymers kann zu Veränderungen der Eigenschaften des Polymers führen. Wie stark diese Modifikation die Eigenschaften des Polymers verändern, kann beispielsweise am makroskopischen Verhalten der Proben untersucht werden. Die makroskopischen Eigenschaften wurden bereits in vorangehenden Arbeiten dieses Themenkomplexes mittels Rheologie charakterisiert. Es bietet sich daher an, dies auch mit den in dieser Arbeit genutzten Proben zu wiederholen.

Die Bezeichnung der Rheologie leitet sich vom griechischen Wort ρει (rhei; dt.: fließen) ab. Die Rheologie beschreibt entsprechend die Wissenschaft des Fließens. Sie beschäftigt sich mit dem Verhalten von Materialien, wie z.B. Polymeren, bei Krafteinwirkung. Dabei sind drei unterschiedliche Verhalten zu unterscheiden: rein elastisches, rein viskoses und viskoelastisches Verhalten. Rein elastisches Verhalten beschreibt das Verhalten eines Festkörpers der dem HOOKEschen Gesetz folgt, bei dem die aufgebrachte Spannung proportional zur daraus folgenden Deformation ist, aber unabhängig von der Deformationsgeschwindigkeit bzw. Scherrate. Rein viskoses Verhalten zeigen Flüssigkeiten, die dem NEWTONschen Gesetz folgen, bei denen die Spannung proportional der Deformationsgeschwindigkeit bzw. Scherrate, nicht aber der resultierenden Deformation ist. Diese beiden Extremfälle sind in der Realität jedoch nur sehr selten anzutreffen. Das Verhalten, das Aspekte beider Fälle aufweist, wird als viskoelastisches Verhalten bezeichnet. Die Spannung hängt dabei sowohl von der Deformation als auch von dessen Geschwindigkeit ab. Je nach betrachteter Zeitskala verschieben sich diese Zusammenhänge.⁸¹

3.2.1 VISKOELASTIZITÄT

Fast alle Stoffe zeigen viskoelastisches Verhalten. Die Idealfälle von rein elastischem oder rein viskosem Verhalten kommen fast nicht vor. In eher flüssigen Materialien ist die Zeitspanne, in der sich Moleküle daran „erinnern“ können, wie die Form des Körpers zuvor war sehr kurz, etwa 10^{-10} s. In Festkörpern beträgt ein solcher Zeitraum etwa 10^{10} s. Zeitspannen die zwischen diesen Extremwerten liegen, symbolisieren die Fähigkeit der Materialien sich in begrenztem Maße an die Form, die ein Körper vor einer Deformation eingenommen hat, zu „erinnern“. Diese Fähigkeit beruht bei Polymeren auf ihrer

makromolekularen Struktur und der Beweglichkeit der einzelnen Monomereinheiten, wenn sie über ihre Glastemperatur hinaus erwärmt werden.

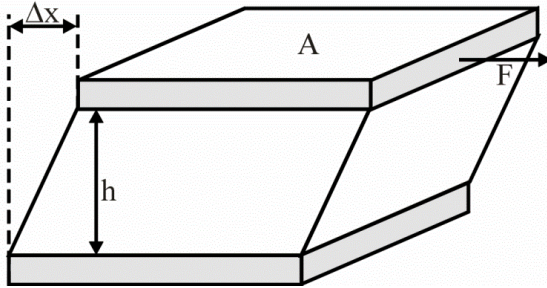


Abbildung 18 - schematische Darstellung einer Verschiebung

Die Eigenschaften eines viskoelastischen Körpers können durch die Rheologie bestimmt werden. Dafür werden Probekörper deformiert, wie in Abbildung 18 schematisch dargestellt. Dabei wird betrachtet, wie weit sich ein Körper verformen lässt, wenn eine Ebene parallel zur Grundfläche verschoben wird. Dabei ist ausschlaggebend um welche Strecke Δx die Fläche A im Verhältnis zur Höhe h der Probe, verschoben wird. Daraus ergibt sich die Definition der (Scher-)Deformation γ nach Gleichung (46):

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} \quad (46)$$

Die für diese Deformation nötige Spannung σ wird als Quotient aus der aufgebrauchten Kraft F und der Grundfläche A beschrieben:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (47)$$

Die Scherrate ist die Veränderung der Deformation über der Zeit:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (48)$$

Die Zusammenhänge dieser Größen entsprechen dem HOOKEschen Gesetz, Gleichung (49), bzw. dem NEWTONSchen Gesetz, Gleichung (50).

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad (49)$$

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (50)$$

Dabei steht G für den Schermodul eines Feststoffes und η für die Viskosität einer Flüssigkeit. Wenn Gleichung (50) gilt, so wird die Flüssigkeit als NEWTONSche Flüssigkeit bezeichnet.

Weicht dieser Zusammenhang jedoch von der Linearität ab, so kommt es entweder zu scherverdünnendem bzw. scherverdickendem Verhalten, wie in Abbildung 19 dargestellt.

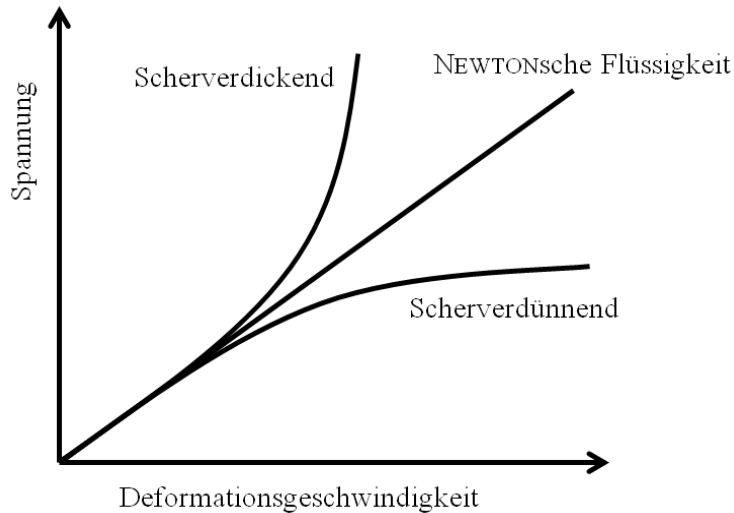


Abbildung 19 - Darstellung der Fließkurven für newtonsches und nicht-newtonsches Verhalten

Weiterhin ist es möglich, dass sich die Verhältnisse in Gleichung (50) mit der Zeit verändern, wie in Abbildung 20 abgebildet. Dies bedarf einer konstanten Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, mit der diese Veränderung einhergeht. Je nach Material kann es zu einer Verringerung der Viskosität durch Krafteinwirkung kommen. Diese Eigenschaft wird als Thixotropie bezeichnet. Nach Beendigung der Krafteinwirkung regeneriert das Material seine Ausgangseigenschaft. Kommt es auf der anderen Seite mit der Zeit zu einer Erhöhung der Viskosität, wird dies als Rheopexie bezeichnet. Auch diese ist reversibel, jedoch wesentlich seltener als die Thixotropie.

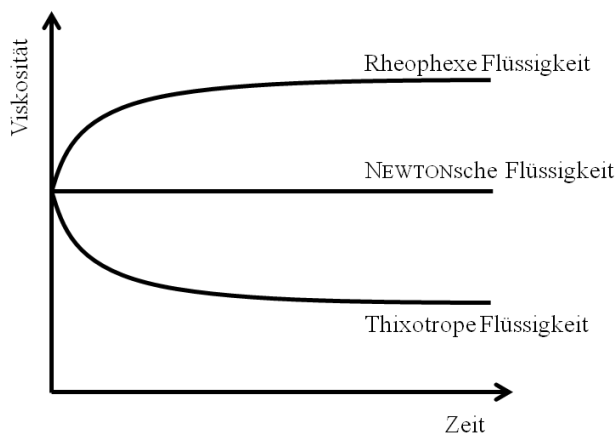


Abbildung 20 - Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit

Auf kurzen Zeitskalen verhält sich ein viskoelastischer Körper wie ein Festkörper, während sein Verhalten auf längeren Zeitskalen immer mehr dem einer Flüssigkeit ähnelt. Um dieses Verhalten zu charakterisieren, können Relaxationsmessungen genutzt werden. Diese wurden in dieser Arbeit nicht angewandt, aber an ähnlichen Systemen bereits durchgeführt.⁶¹

3.2.2 OSZILLATIONSMESSUNGEN

Um eine Deformation herbeizuführen, wird in der Rheologie gerne die Oszillation angewandt. Diese Methode ist nützlich, da sie durch Variation der Oszillationsfrequenz einen großen Bereich zeitabhängigen Verhaltens zugänglich macht. Die Geometrie kann je nach Anwendung variiert werden. So können beispielsweise konzentrische Zylinder, Platte-Platte- oder Kegel-Platte-Aufbauten, wie sie in Abbildung 21 dargestellt sind, genutzt werden. Mit dem Aufbau variieren auch die Auswertungen geringfügig. In der vorliegenden Arbeit wurde der Kegel-Platte-Aufbau genutzt.

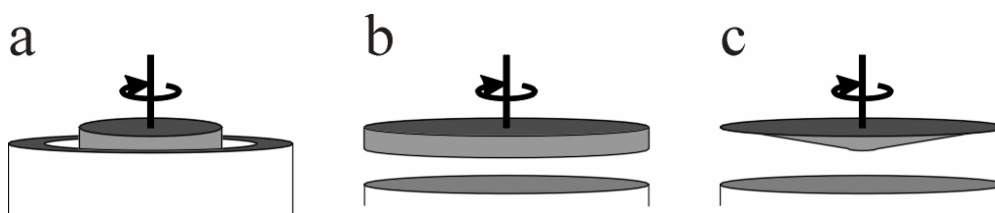


Abbildung 21 - unterschiedliche Messsysteme, die für die Messung mit einem Oszillationsrheometer nutzbar sind. a - konzentrische Zylinder, b - Platte-Platte-Geometrie, c - Kegel-Platte-Geometrie

Bei einer Messung wird die Probe mit einer sinusförmigen Deformation kontinuierlich belastet. Dabei wird eine sehr geringe Deformationsamplitude gewählt, die in der Probe keine bleibenden Veränderungen hervorruft. Als Antwortsignal wird die Spannung gemessen. Liegt keine Phasenverschiebung zwischen beiden Signalen vor, beschreibt dies einen idealen Festkörper. Bei einer Phasenverschiebung beider Kurven um 90° zueinander, wird eine ideale Flüssigkeit betrachtet. Entsteht ein Phasenwinkel $0 < \delta < 90^\circ$, wie er in Abbildung 22 zwischen den beiden Kurven dargestellt ist, so spricht man von viskoelastischem Verhalten.

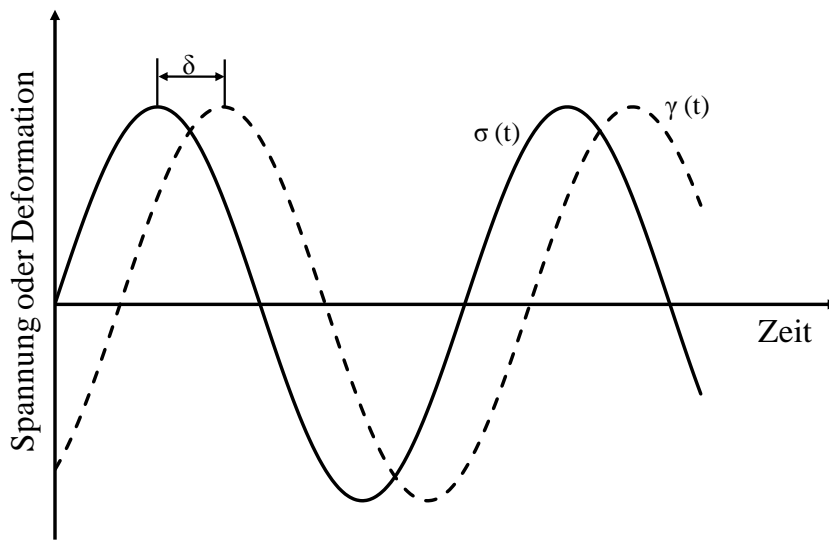


Abbildung 22 - Verhältnis von Eingangs- und Ausgangssignal mit einer Phasenverschiebung bei einer Oszillationsmessung

Die Verläufe der Eingangs- bzw. Ausgangsfunktion werden durch die Gleichungen (51) bzw. (52) beschrieben:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (51)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \cdot \sin(\omega t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega t) \quad (52)$$

Wobei γ_0 die Amplitude der Sinusfunktion angibt, während $G'(\omega)$ den Speichermodul und $G''(\omega)$ den Verlustmodul wiedergibt. Diese beiden Größen sind definiert als:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (53)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (54)$$

Aus dem Verhältnis der beiden Moduli ergibt sich der Verlustfaktor $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (55)$$

Die Moduli werden zur Beschreibung der Eigenschaften eines viskoelastischen Stoffes in einem komplexen Modul G^* kombiniert. Von der Betrachtung eines Feststoffes ausgehend, wird der Speichermodul als Realteil und der Verlustmodul als Imaginärteil definiert:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (56)$$

Bei der Charakterisierung von Polymeren, sowohl in Schmelze als auch in Lösung, wird ausgenutzt, dass sich das Verhalten des Materials frequenzabhängig verändert. Wie sich diese Abhängigkeit über weite Frequenzbereiche verhält, ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt.

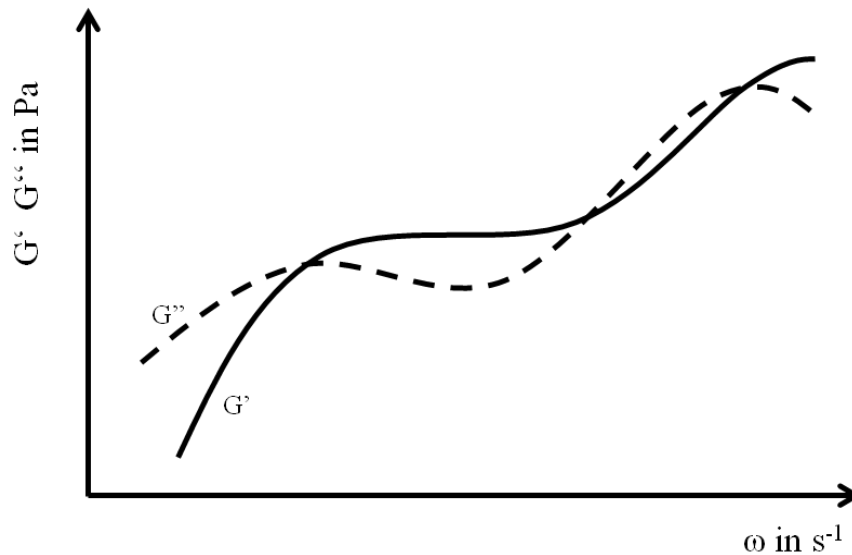


Abbildung 23 - Verlauf von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Frequenz

Die Eigenschaften eines Polymers werden dabei nach dem Verlauf des Speichermoduls G' eingeordnet. Bei hohen Frequenzen ω zeigen sie glasartiges Verhalten, mit sehr hohen Werten für den Speichermodul. Zu kleineren Frequenzen folgt der Glasübergang. Die Ketten beginnen in diesem Bereich zuerst in begrenzten Regionen zu relaxieren. Die Relaxation kann sich bei immer geringeren Frequenzen auf immer größere Bereiche der Probe ausdehnen. Für ausreichend lange Polymerketten folgt nun das gummielastische Plateau. Dessen Breite ist von der Molmasse, der Molmassenverteilung und auch von der Kettenarchitektur der Polymere abhängig. Es entstehen Verschlaufungen, durch welche die Polymerketten, ähnlich wie bei der Reptation, in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt sind. Bei weiterer Verringerung der Frequenz folgt der Fließbereich, in dem es zur weiteren Relaxation kommt bis die Lösung oder Schmelze in einen Zustand stationären Fließens übergeht.

4 SYNTHESE, DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG UND VORUNTERSUCHUNGEN

4.1 FARBSTOFFHERSTELLUNG

Für die Untersuchungen mittels FRAP ist es nötig einen polymerisierbaren Farbstoff zu identifizieren. Dieser sollte auf der einen Seite ausreichend bleichbar, sein um in angemessener Zeit einen Bleichfleck zu erzeugen, auf der anderen Seite sollte er stabil genug sein, um während der Messzeit nicht durch die Lichtintensität des scannenden Laserstrahl zu intensiv gebleicht zu werden. Für diese Anwendung sind Derivate des Rhodamins sehr beliebt, daher wurden Polymerisationsversuche mit den kommerziell erhältlichen Derivaten Acryloxyethyl-thiocarbamyl-rhodamin B und Methacryloxyethyl-thiocarbamyl-rhodamin B (beide von Polysciences, Inc.) durchgeführt. Erste FRAP-Messungen ergaben jedoch, dass diese Farbstoffe nicht ausreichend in die Polymerkette eingebaut werden konnten. Es konnte ausschließlich sehr schnelle Diffusion beobachtet werden, wie sie von einem nicht angebondenen, niedermolekularen Farbstoff zu erwarten ist. Fluoresceinderivate bleichen zwar etwas leichter, als dies bei Rhodamin der Fall ist, sind aber bekanntermaßen ebenfalls für FRAP-Messungen geeignet. Für das Acryloxyfluorescein (97%, Sigma-Aldrich) zeigte sich das gleiche Verhalten wie für die zuvor getesteten Rhodaminderivate. Erst die Anwendung des synthetisierten Acryloylfluorescein (AFI) führt zu Proben, deren Vermessung Diffusionskoeffizienten ergab, die einer Bewegung von Polymerketten entsprechen.

Die Synthese des Acryloylfluoresceins wurde in einer Lösung von 5-Aminofluorescein ($\geq 99.5\%$, Fluka) und Acrylsäurechlorid (durch Phenothiazin stabilisiert, zur Synthese, Merck), im Verhältnis zwei zu drei in wasserfreiem Aceton durchgeführt. Während des Rührens bei Raumtemperatur fiel das Produkt aus. Nach dem Filtrieren wurde es mehrfach mit wasserfreiem Aceton und Chloroform gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Reaktion folgt dem in Abbildung 24 dargestellten Schema.⁸²

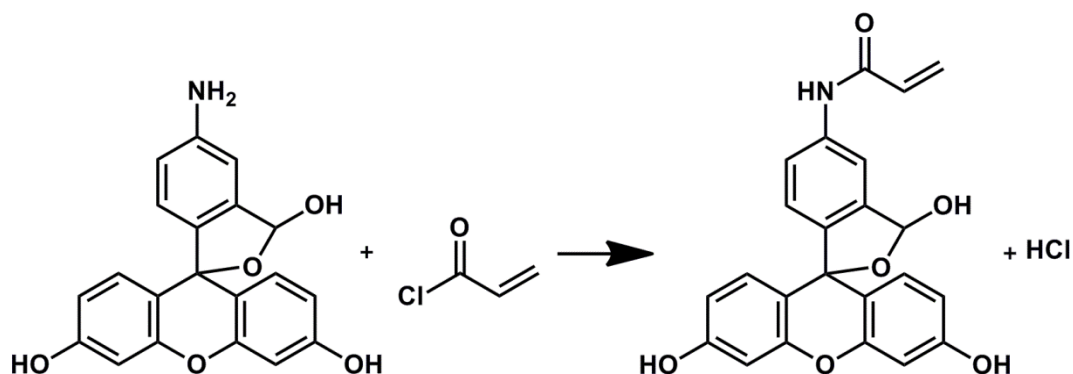


Abbildung 24 - Reaktionsschema der Umsetzung von 5-Aminofluorescein mit Acrylsäurechlorid zu Acryloylfluorescein

Für die Charakterisierung mittels FRAP ist es sinnvoll den Farbstoff im Absorptionsmaximum des Anregungsspektrums anzuregen. Die Bestimmung des Anregungs- und Fluoreszenzspektrums, mit dem Jasco Spectrofluorometer FP-8500, ergaben, wie in Abbildung 25 dargestellt, ein Absorptionsmaximum bei 490.4 nm und ein Emissionsmaximum bei 514.9 nm, bei den Detektions- bzw. Anregungswellenlängen von 512 bzw. 488 nm. Daraus folgt, dass die Wellenlänge des Argon-Ionen-Lasers von 488 nm eine optimale Wahl zur Anregung der Fluoreszenz ist. Der Detektionsbereich liegt im Bereich von 500 bis 700 nm und umfasst somit einen Bereich, über das Emissionsspektrum hinaus.

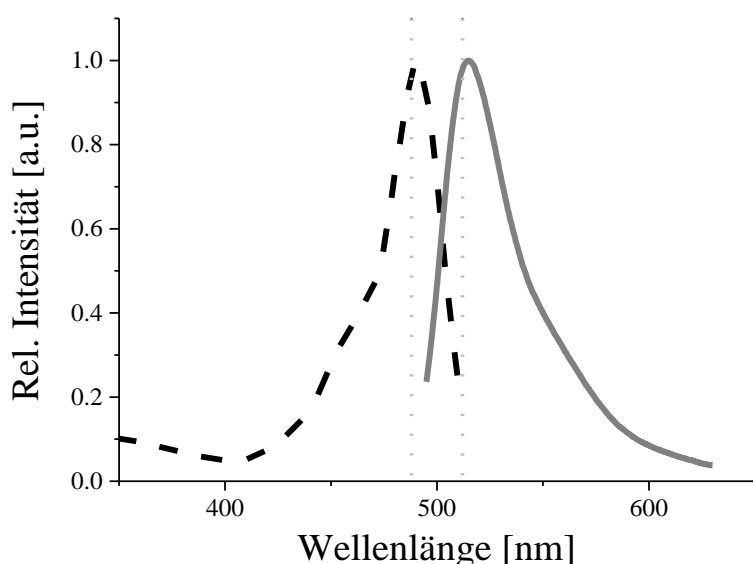


Abbildung 25 - Anregungsspektrum (gestrichelte Linie), gemessen für eine Detektionswellenlänge von 512 nm, und Fluoreszenzspektrum (durchgezogene Linie), gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm, für Acryloylfluorescein in Wasser. Die Senkrechten entsprechen den Anregungswellenlängen der Spektren.

4.2 PROBENHERSTELLUNG UND MESSBEDINGUNGEN

4.2.1 SYNTHESE

Die Polymergele wurden, wie in vorhergehenden Arbeiten, nach der Vorschrift von TUNCABOYLU hergestellt.⁶¹ Für die durchgeführten Untersuchungen wurde die Zusammensetzung der Polymere leicht abgewandelt. Es handelt sich daher nicht mehr um ein Copolymer, sondern in der vorliegenden Arbeit wurde ein Terpolymer aus Acrylamid (AAm), Stearylmethacrylat (SMA) und dem Acryloylfluorescein (AFI) betrachtet.

Vor der Synthese wurde das Acrylamid durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Stearylmethacrylat (technical grade, Sigma-Aldrich), Natriumdodecylsulfat ($\geq 99\%$, Carl Roth), Natriumchlorid ($\geq 99.8\%$) Ammoniumperoxodisulfat (APS, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) und Tetramethylethyldiamin (TEMED, 99 % extra pure, Acros Organics) wurden verwendet wie erhalten.

Im ersten Schritt wurde eine Lösung aus 7 Gew % SDS in 0.8 M NaCl-Lösung hergestellt. Um eine homogene Lösung zu erhalten, wurde die Lösung auf 35 °C erwärmt und während der folgenden Synthese durchgängig bei dieser Temperatur gehalten. Nach Ausbilden einer homogenen Lösung wurde Stearylmethacrylat hinzugefügt. Diese Lösung wurde etwa zwei Stunden gerührt, bis sie wieder klar wurde. Der Farbstoff wurde anschließend als Stammlösung, mit einer Konzentration von 0.5 g/L, hinzugegeben. Erneut wurde die Reaktionslösung etwa eine Stunde gerührt, um eine homogene Verteilung des Farbstoffes zu gewährleisten. Nach Zugabe von Acrylamid wurde weitere 30 Minuten gerührt, bis das Acrylamid vollständig und homogen gelöst war. Die Polymerisationsreaktion wurde durch die Kombination von APS und TEMED gestartet. APS wurde als Stammlösung, mit einer Konzentration von 80 g/L, und TEMED als Reinstoff zugegeben. Die Reaktionslösung wurde in Spritzen gefüllt und luftdicht verschlossen. Die Reaktion fand über 24 Stunden bei 32 °C statt. Es wurden jeweils Probenvolumina von 10 mL hergestellt. Die Zusammensetzung eines Ansatzes wird in Tabelle 1 zusammengefasst.⁸²

Tabelle 1 - Zusammensetzung einer Probenherstellung.

	Einwaage für 10 mL Probe		Monomeranteil in Lösung	Anteile an Monomermenge	Konzentration Stammlösungen
	Masse	Volumen			
AAM	0.4553 g			97.95 mol-%	
SMA	0.0434 g		5 Gew %	2.00 mol-%	
AFI	0.0013 g			0.05 mol-%	0.5 g/L
NaCl		10 mL			0.8 mol/L
SDS	0.7000 g		7 Gew %		
APS		0.1 mL			80 g/L
TEMED		25 µL			

4.2.2 PROBENPRÄPARATION

Für die FRAP-Methode gehören die Diffusionsgeschwindigkeiten, mit denen sich die Ketten der Proben mit 5 Gew % Polymeranteil bewegen, zu den langsamsten, die noch messbar sind. Eine Verringerung des Polymeranteils führt zu größeren Diffusionskoeffizienten, die mittels FRAP besser erfasst werden können. Dies kann zum Einen durch Variation der Zusammensetzung während der Herstellung erfolgen, doch es käme gleichzeitig zu einer Variation der Eigenschaften des Polymers durch die veränderten Herstellungsbedingungen. Die speziellen Eigenschaften der Polymere aus denen die Netzwerke gebildet werden, machen es möglich durch Zugabe von zusätzlichem Lösungsmittel den Polymeranteil herabzusetzen. Da die Polymergele aus linearen Ketten bestehen, die nur temporär verknüpft sind, führt die Zugabe von Lösungsmittel unter kontinuierlichem Rühren nicht zum Quellen der Gele, sondern die Ketten werden gelöst. So ergibt sich erneut ein homogenes System mit geringerer Polymerkonzentration. Ausgehend von den 5 Gew % Polymer enthaltenden Gelen, wurden auf diesem Wege fünf unterschiedliche Polymerkonzentrationen eingestellt. Die verwendeten Mischungsverhältnisse und daraus resultierenden Polymerkonzentrationen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Synthese, Durchführung der Messung und Voruntersuchungen

Tabelle 2 - Verwendete Verdünnungsverhältnisse der Proben und die daraus resultierenden Konzentrationen.

Anteil Lsgm. Anteil Polymer	1	4	9	14	19
1	2.5 Gew %	1.0 Gew %	0.5 Gew %	0.33 Gew %	0.25 Gew %

Neben der Variation der Polymerkonzentration wurde zusätzlich die Zusammensetzung des Lösungsmittels variiert. Es wurden zwei Konzentrationsreihen betrachtet. Zum Einen wurde die Tensidkonzentration bei konstanter Salzkonzentration variiert, zum Anderen wurde die Salzkonzentration bei konstanter Tensidkonzentration variiert. Je nach Zusammensetzung des Lösungsmittels und Verhältnis der Verdünnung, ergaben sich somit unterschiedliche Konzentrationen. Tabelle 3 fasst die resultierenden SDS-Konzentrationen, wie sie sich für die Proben nach dem Verdünnen mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen ergeben, zusammen. Die Konzentration des NaCl in Lösung beträgt konstant 0.8 M.

Tabelle 3 - Aus den Verdünnungen resultierende Konzentrationen für SDS in Gew %, bei konstant 0.8 M NaCl.

Verd. Lsgm.	1:1	1:4	1:9	1:14	1:19
7.00 Gew % SDS	7.0000	7.0000	7.0000	7.0000	7.0000
5.25 Gew % SDS	6.1250	5.6000	5.4250	5.3667	5.3375
3.50 Gew % SDS	5.2500	4.2000	3.8500	3.7333	3.6750
1.75 Gew % SDS	4.3750	2.8000	2.2750	2.1000	2.0125
0.00 Gew % SDS	3.5000	1.4000	0.7000	0.4667	0.3500

Entsprechend wird in Tabelle 4 zusammengefasst, wie sich die Konzentration des Salzes, bei unterschiedlichen Verdünnungen mit Salzlösungen verschiedener Konzentrationen verhält. Die Konzentration von SDS beträgt konstant 7 Gew %.

Tabelle 4 - Aus den Verdünnungen resultierende Konzentrationen für NaCl in M, bei konstant 7 Gew % SDS

Verd. Lsgm.	1:1	1:4	1:9	1:14	1:19
0.8 M NaCl	0.8000	0.8000	0.8000	0.8000	0.8000
0.6 M NaCl	0.7000	0.6400	0.6200	0.6133	0.6100
0.4 M NaCl	0.6000	0.4800	0.4400	0.4267	0.4200
0.2 M NaCl	0.5000	0.3200	0.2600	0.2400	0.2300
0.0 M NaCl	0.4000	0.1600	0.0800	0.0533	0.0400

Die Variationen von Salz- und Tensidkonzentration haben zur Folge, dass sich die Aggregationszahl des Tensids verändert und mit ihr die Größe der Mizellen, die zum Lösen der hydrophoben Blöcke zur Verfügung stehen. Es kann nun der Einfluss auf die Beweglichkeit der Polymerketten anhand der FRAP-Messungen bestimmt werden.

Für die Probenpräparation wurden die Gele zerteilt und in den entsprechenden Verhältnissen mit Lösungsmittel versetzt. Sie wurden bei 32°C in verschlossenen Gefäßen für einige Wochen gerührt, bis sich homogene Lösungen ergaben. Mit steigendem Polymeranteil stieg auch die Zeit, die nötig war um eine Homogenisierung zu erreichen.

Für die Vermessung mittels FRAP wurde ein Teil der Proben in Autosamplergläser umgefüllt. Diese besitzen einen optisch klaren Boden, durch den es möglich ist mit dem CLSM hindurch zu messen. Bis zum Einsetzen in den Messaufbau wurden diese weiterhin bei 32°C aufbewahrt. Um Messungen bei definierten Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur durchführen zu können wurde das CLSM mit einer zusätzlichen Temperiereinheit, wie sie in Abbildung 26 abgebildet ist, versehen. Diese ist für diese Anwendung speziell konstruiert und exakt auf die Geometrie der Autosamplergläser angepasst. Sie umschließt die Probe in x- und y-Richtung, der Boden der Gläschen bleibt jedoch für den Laserstrahl zugänglich.

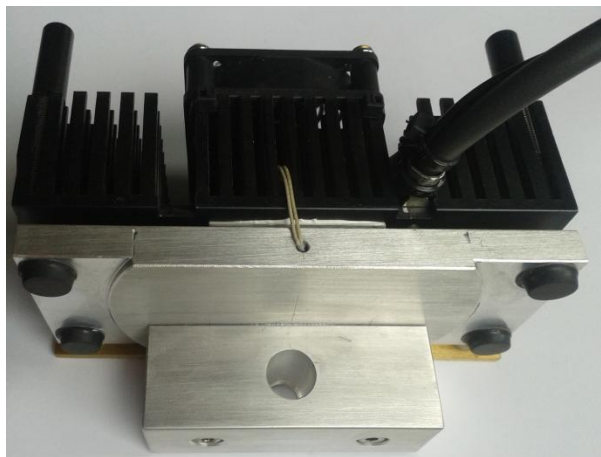


Abbildung 26 - Temperiereinheit für die FRAP-Proben, Lüftung im Hintergrund, metallener Probenhalter im Vordergrund.

Die Probe wird mindestens 12 Stunden vor Beginn der ersten Messreihe in der Temperiereinheit platziert um eine homogene und konstante Temperaturverteilung in der Probe zu gewährleisten. Die Messtemperatur beträgt 30°C. Diese Temperatur erscheint sinnvoll, da sie oberhalb der Kraffttemperatur des Systems liegt und die Probe somit homogen

bleibt. Gleichzeitig ist der Temperaturunterschied zur Umgebungstemperatur gering. Dies ist wichtig, da der Bereich in dem der Laserstrahl in die Probe eindringt, mit der Umgebung in Kontakt steht. Die Proben mit besonders hoher Viskosität wurden bis zu mehrere Tagen vor Beginn der ersten Messreihe temperiert, da erste Messungen zeigten, dass es auch nach dem Temperieren noch zu Konvektionen in der Probe kam. Diese wurden geringer, wenn die Probe mehr Zeit hatte zu equilibrieren, verschwanden jedoch nicht komplett. Aus den Messreihen ist keine Tendenz zu entnehmen, die eine Beeinflussung der Werte für die Diffusionskoeffizienten durch Konvektion vermuten ließe.

Für die Charakterisierung durch die rheologischen Messungen wurden die Proben auf die Bodenplatte des Rheometers aufgebracht. Je nach Viskosität der Probe hatte dies das Einbringen von Luftblasen in das Probenmaterial zur Folge. Um die Luftblasen zu entfernen, wurde der Kegel des genutzten Kegel-Platte-Aufbaus, bei konstanter Schergeschwindigkeit so lange gedreht, bis die Viskosität konstant war.

4.2.3 FRAP

Für die FRAP-Messungen wurde ein konfokales Laserscannigmikroskop der Typs Leica TCS SP2, der Firma Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, genutzt. Es wurde mit einem Trockenobjektiv mit zehnfacher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0.3 gearbeitet. Für die Messungen wurde ein Argon-Ionen-Laser verwendet, der über die Wellenlängen 458, 476, 488 und 514 nm verfügt. Für den Bleichprozess wurden alle vier Wellenlängen bei maximaler Intensität eingesetzt. Für die Anregung des Farbstoffes während der anschließenden Messung wurde ausschließlich die Wellenlänge 488 nm genutzt.

Je nach Verdünnung enthielten die unterschiedlichen Proben unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen. Daher wurden die Messparameter für jede Probe separat angepasst. Die Intensität setzt sich aus der per Regler am Gerät einstellbaren Energie und der Software gesteuerten Regelung zusammen. Der Regler wird dabei so reproduzierbar wie möglich von Hand eingestellt. Eine prozentuale Regelung geschieht über die Software und wird für den Bleichprozess auf 100 % eingestellt. Die Softwareeinstellung der Laserintensität für die Messreihen variierte zwischen 15 und 55 %. Je nach Eigenschaften der Probe und gewählten Messparametern betrug die Zeit, die nötig war um einen Bleichfleck sinnvoller Größe und Intensität zu erzeugen, zwischen 0.1 und 2 Sekunden.

Für die Messungen wurde die Intensität so gering wie möglich gewählt, da höhere Intensitäten zu zusätzlichem Bleichen der Probe während des Messvorganges führen. Dies soll soweit möglich vermieden werden. Die benötigte Lichtintensität ist zusätzlich davon abhängig, wie schnell ein Bild erstellt wird, bzw. wie hoch die Scangeschwindigkeit ist. Diese variierte über sämtliche Messreihen zwischen 200 und 1000 Hz (Linien pro Sekunde). Für Proben sehr hoher Viskosität war es möglich mit geringer Scanfrequenz zu messen, was eine geringere Lichtintensität benötigte. Im Gegensatz dazu war es für Messungen an sehr dünnflüssigen Proben nötig mit hoher Scanfrequenz zu messen, da sonst die Aufnahmedauer eines Bildes länger wäre als die Zeit, welche die betrachtete Diffusion benötigt. Bei hohen Scanfrequenzen ist eine höhere Lichtintensität nötig. Da der betrachtete Gesamtzeitraum wesentlich kürzer ist, ist der Bleicheffekt von ähnlichem Einfluss wie bei langen Messzeiten mit geringeren Intensitäten.

Um Wechselwirkungseffekte mit der Glasoberfläche zu vermeiden, wird etwa 200 μm oberhalb der inneren Glaskante des Gefäßbodens gemessen. Für die Messungen werden Aufnahmen mit 256 x 256 bzw. 512 x 512 Pixeln gemacht. Je nach Zoom entspricht das 46.87 x 46.87 μm oder 93.75 x 93.75 μm . Die Messreihen bestehen jeweils aus mindestens 20 Bildern. Die Anzahl der Bilder variiert jedoch mit der Geschwindigkeit der betrachteten Diffusion. Bei sehr schneller Diffusion, werden in sehr kurzen Zeitabständen sehr viele Bilder aufgenommen. Im Falle sehr langsamer Diffusion werden die Zeitabstände wesentlich länger gewählt, da eine geringere Anzahl von Aufnahmen weniger Bleichen mit sich bringt. Eine höhere Anzahl von Bildern führt nicht zu einem zusätzlichen Informationsgewinn, solange die Diffusion unverändert Gleichung (15) folgt. Es ergeben sich Messzeiten von wenigen Minuten für sehr niederviskose Proben und Messzeiten von mehreren Stunden für Proben höchster Viskosität.

Durchführung der Auswertung

Die einzelnen Bilder der Messreihen werden als Bitmap-Dateien im "tagged image file"-Format (tif) gespeichert. Zudem wird eine Datei gespeichert, die sämtliche Messparameter dokumentiert. Die Datenanalyse geschieht nach der in Kapitel 3.1.4 dargelegten Methode. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen vorhergehender Arbeiten von SEIFFERT und HAUSER ein MATLAB basiertes Programm entwickelt.⁷²⁻⁷⁴ Dieses bietet die Möglichkeit mit Hilfe eines

Modells aus den aufgenommenen Bildern ein Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Durch die Anpassung unterschiedlicher Parameter können sinnvolle Startwerte vorgegeben werden.

Der Fokus der Auswertung liegt auf der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der in der Probe vorliegenden Polymerketten. Bei der in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Multikomponentenmethode, können mehrere Diffusionskoeffizienten an eine Verteilung angepasst werden. Aus deren Anteilen ergibt sich eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten. Diese Verteilung hängt dabei auch von der genutzten Anpassungsmethode ab. Das vorliegende Programm bietet verschiedene Methoden, die von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen. Für die Auswertung in der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Algorithmen genutzt, diese sind in der Software mit "EQUI 2" und "EQUI-ohne 2" benannt.

Die "EQUI 2"-Methode beruht auf der Annahme, dass eine möglichst hohe Zahl unabhängig voneinander diffundierender Spezies mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten zu identifizieren ist. Es wird daher eine möglichst hohe Anzahl von Diffusionskoeffizienten bestimmt, um eine einzelne Messreihe zu beschreiben. Die erhaltenen Ergebnisse sind sehr stark fragmentiert. Daher erscheint es sinnvoll einige der erhaltenen Diffusionskoeffizienten zweckmäßig zu gruppieren. Da die Betrachtung der Diffusionskoeffizienten auf einer logarithmischen Scala geschieht, ist es nötig auch die Verrechnung verschiedener Werte logarithmisch durchzuführen. Außerdem wurden die Werte für die Diffusionskoeffizienten, entsprechend der ihnen durch die Auswertung zugeordneten Anteile an der Gesamtmenge an diffundierenden Teilchen, gewichtet. Die so erhaltenen Werte ergaben für die Messreihen einer Probe weniger streuende Ergebnisse. Da die Gruppierung der Werte von Hand geschieht, ist diese Auswertemethode sehr subjektiv.

Die „EQUI-ohne 2“-Methode liegt zu Grunde, dass eine breite Verteilung von Diffusionskoeffizienten vorliegt, die beispielsweise auf einer breiten Molmassenverteilung beruht. Es ist bisher nicht möglich, die Molmassenverteilung der genutzten Polymere zu messen, dennoch ist davon auszugehen, dass die radikalische Polymerisation zu einer relativ breiten Verteilung mit großer Polydispersität führt. Die so entstandenen, unterschiedlich langen Ketten werden daher unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen. Die „EQUI-ohne 2“ Methode gibt einen Maximalwert der Verteilung aus. Durch Vergleiche, auf die in Kapitel 4.3.2 näher eingegangen werden wird, ergab sich, dass beide Methoden zu sehr ähnlichen Werten für die verschiedenen Zusammensetzungen führten.

Durch die Anwendung beider Algorithmen bleiben jedoch Fragmente erhalten. Es ergeben sich zum Einen Gruppen von besonders langsamen Werten, die dem Auswertalgorithmus geschuldet sind und daher in keine weitere Betrachtung einfließen. Zum Anderen ergeben sich häufig zusätzliche schnelle Werte, die jedoch undefiniert streuen, so dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass es sich dabei um größere Mengen freien Farbstoffes handelt. Statt dessen ist eher anzunehmen, dass diese Fragmente auf eine Bewegung des Bleichflecks im Verlauf der Messung zurück zu führen sind. Diese ungerichtet Bewegung konnte bisher keinem kontinuierlichen Verhalten zugeordnet werden. Da diese Fragmente aber für jede Messreihe einer Probe unterschiedlich sind und auch die Bewegungsrichtung von Messreihe zu Messreihe variierte, sollten diese Fragmente die Ergebnisse nicht verfälschen.

Für jede Probe wurden mehrere Messreihen durchgeführt. Die Anzahl der Messreihen für jede einzelne Probe variiert mit der Messdauer einer Messreihe und der Qualität der erhaltenen Daten. Für jede Zusammensetzung wurde anschließend ein arithmetischer Mittelwert aus allen Messreihen ermittelt.

4.2.4 RHEOLOGIE

Die rheologischen Messungen wurden mit einem Gemini Rheometer der Firma Malvern, ehemals Bohlin, Instruments GmbH (Herrenberg) durchgeführt. Es wurde eine Kegel-Platte-Geometrie genutzt (wie in Abbildung 21c dargestellt), mit einem Kegeldurchmesser von 4 cm und einem Kegelwinkel von 4° .

Wie bereits erwähnt, wurde der Kegel vor Beginn der Messungen einige Zeit bei konstanter Schergeschwindigkeit gedreht um sicherzustellen, dass während der Messung keine Luftblasen mehr in der Probe vorhanden sind. Durch einen anschließenden Schubspannungssweep wurde sichergestellt, dass der Messbereich für die folgenden Messungen im Bereich viskoelastischen Verhaltens liegt und keine bleibende Schädigung der Proben auftritt. Dafür wurde ein Bereich mit einer Deformation von bis zu 30 % vermessen, in dem die Moduli konstant blieben.

Die rheologischen Messungen dienten vorwiegend dem Vergleich mit nicht fluoreszenzmarkierten Proben. Sie geben Aufschluss darüber, ob bzw. welchen Effekt der Einbau des Farbstoffes in die Polymerketten auf deren makroskopische Eigenschaften hat. Dafür wurden frequenzabhängige Messungen in einem Frequenzbereich von 0.05 - 10 Hz

durchgeführt. Es wurde erst von großen zu kleinen Frequenzen gemessen und anschließend zurück zu großen. Diese Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen, 25°C, 30°C und 35°C, wiederholt. Die ersten Messungen wurden bei 30°C durchgeführt um den Messbedingungen der FRAP-Messungen zu entsprechen. Anschließend wurden die Messungen ebenfalls bei 25 bzw. 35 °C durchgeführt, wie bereits in anderen Arbeiten dieses Themenkomplexes. Zum Abschluss wurde die Messung bei 30 °C wiederholt um einschätzen zu können, ob und wie stark die Probe im Laufe der vorherigen Messungen eingetrocknet ist. Für die Charakterisierung der Proben wurden nur die ersten Messungen bei 30 °C herangezogen, da sehr starke Trocknungseffekt zu beobachten waren.

4.3 VORUNTERSUCHUNGEN

4.3.1 VERÄNDERUNG DER MIZELLEN

Wie in Kapitel 2.1.3 bereits dargelegt, verändert sich Form und Größe der Mizellen mit steigender Aggregationszahl. Damit verändern sich ebenfalls die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Gele. Wie stark die Aggregationszahl von den Konzentrationen des Tensids und des zugesetzten Salzes abhängt, soll in diesem Kapitel diskutiert werden.

Die im Folgenden präsentierten Daten wurden von SIEVERS im Rahmen einer Bachelorarbeit erzielt. Zur Bestimmung der Aggregationszahl wurde die zeitaufgelöste Fluoreszenz genutzt und es wurde ein Fluorophor-Quencher System aus Pyren und 4,4-Dimethylbenzophenon (DMBP) verwendet.¹⁸

Wird ausschließlich die Abhängigkeit der Aggregationszahl von der Tensidkonzentration betrachtet, ist ein linearer Zusammenhang, mit einer Steigung von 6.5 ± 0.3 zu beobachten, wie in Abbildung 27 nach den Daten aus¹⁸ dargestellt.

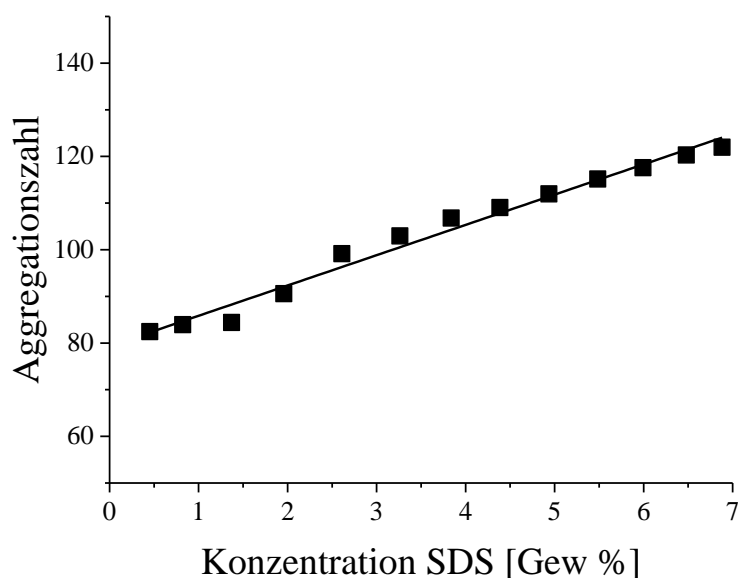


Abbildung 27 - Darstellung der Aggregationszahl in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ohne Zugabe von Salz bei 30 °C nach Daten aus¹⁸

Der zusätzliche Einsatz von Salz führt schon bei geringen Mengen zu ausschlaggebenden Veränderungen der Aggregationszahl. In Abbildung 28 ist zu sehen, dass insbesondere geringe Konzentrationen NaCl die Aggregationszahl für SDS vervielfachen. Oberhalb einer Konzentration von 0.5 mol/L NaCl scheint ein Maximalwert erreicht zu sein. Dieser ist

vermutlich von der Apparatur bzw. der Messmethode verursacht. Für unterschiedliche Tensidkonzentrationen ergibt sich ein analoger Verlauf für die Variation der Salzkonzentration.

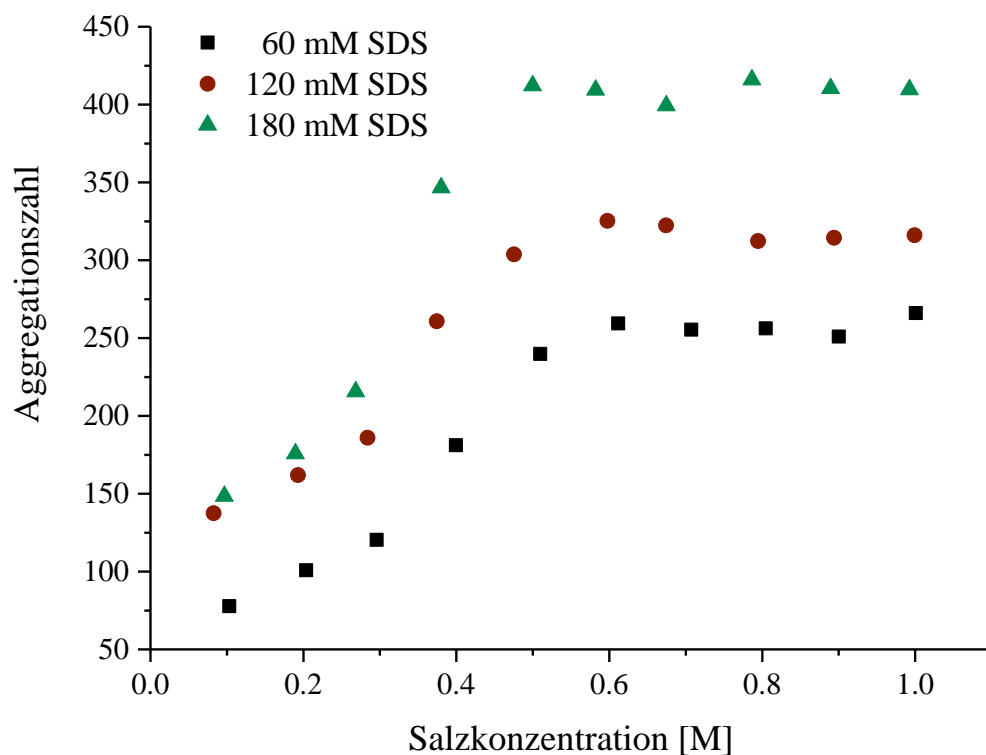


Abbildung 28 - Darstellung der Aggregationszahl in Abhängigkeit von der Salzkonzentration für drei unterschiedliche Tensidgehalte bei einer Temperatur von 30 °C nach Daten aus ¹⁸

Werden die Daten aus Abbildung 28 in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration aufgetragen, ergeben sich Datenreihen zu je drei Punkten, wie sie in Abbildung 29 dargestellt sind. Da die Messdaten aus der Arbeit von SIEVERS nicht den gesamten Konzentrationsbereich abdecken, der in dieser Arbeit betrachtet wurde, war es nötig aus den Datenreihen sowohl zu höheren, als auch zu geringeren Tensidkonzentrationen zu extrapoliert. Daraus ergaben sich für die in den Tabellen 3 und 4 bestimmten Konzentrationen von SDS und NaCl Aggregationszahlen wie sie in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt sind.

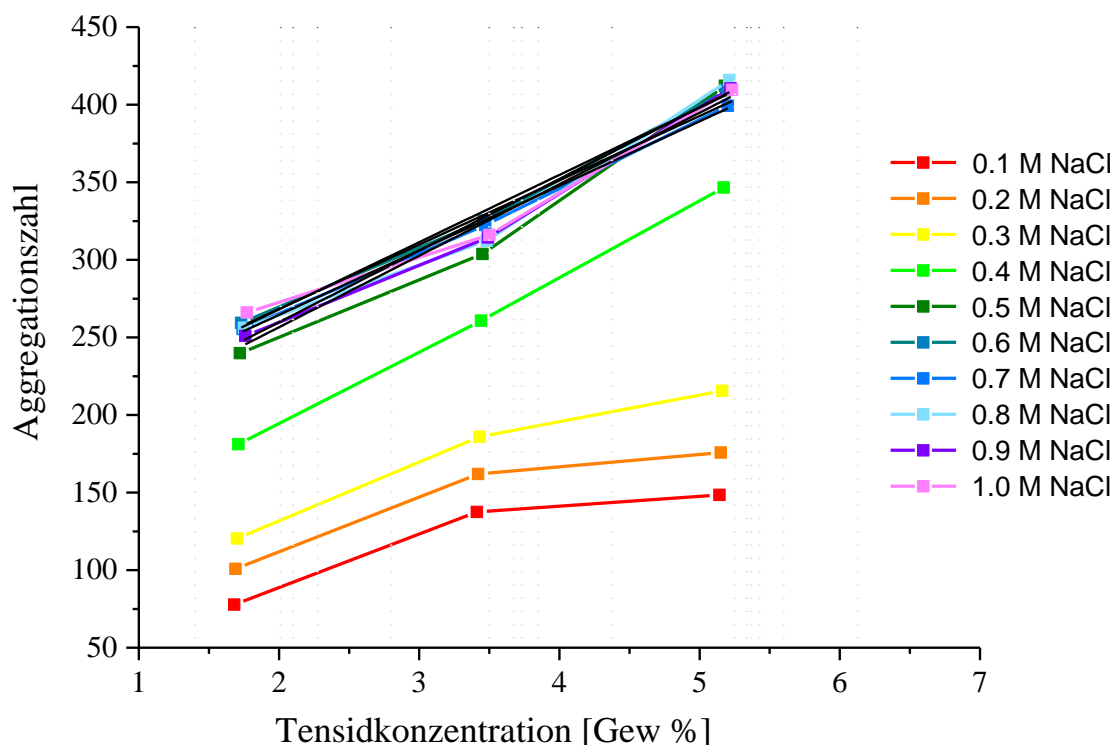


Abbildung 29 - Darstellung der Aggregationszahl in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration für zehn unterschiedliche Salzkonzentrationen bei einer Temperatur von 30 °C nach Daten aus ¹⁸

In Abbildung 29 wurden zusätzlich zu den Datenpunkten die Ausgleichsgeraden der Datenreihen oberhalb von 0.5 mol/L dargestellt. Außerdem sind die Konzentrationen als gepunktete Senkrechten mit angegeben, die in den Verdünnungsreihen bei Variation der Tensidkonzentration vermessen wurden. Die Verbindungslinien der Datenpunkte dienen ausschließlich der besseren Wahrnehmung der Reihen, sie entsprechen keinem inhaltlichen Hintergrund.

Um die extrapolierten Werte für die Aggregationszahlen der beiden betrachteten Konzentrationsreihen zu erhalten, wurden unterschiedliche Vorgehensweisen gewählt. Zur Bestimmung der in Tabelle 5 aufgeführten Daten, die der Variation des Tensidgehalts entspricht, wurde ausschließlich die Ausgleichsgerade für die Reihe mit 0.8 M NaCl aus Abbildung 29 zu Grunde gelegt, entsprechend extrapoliert und anschließend gerundet.

Tabelle 5 - Übersicht über die gerundeten Werte für die Aggregationszahlen die sich aus der Extrapolation der Daten in Abbildung 29 für die Zusammensetzungen, wie sie in Tabelle 3 aufgeführt sind, ergeben. Die Salzkonzentration ist konstant 0.8 M.

Verd. / Lsgm.	1	4	9	14	19
7.00 Gew % SDS	490	490	490	490	490
5.25 Gew % SDS	450	430	420	420	420
3.50 Gew % SDS	410	360	350	340	340
1.75 Gew % SDS	370	300	270	270	260
0.00 Gew % SDS	330	230	200	190	190

Zur Bestimmung der Aggregationszahlen in Tabelle 6, die der Variation des Salzgehalts entsprechen, wurden Ausgleichsgeraden für alle Messreihen in Abbildung 29 auf eine Tensidkonzentration von 7 Gew. % extrapoliert. An die so erhaltenen Werte wurden zwei Geradengleichungen angepasst, eine für den Konzentrationsbereich bis 0.5 M NaCl und eine weitere oberhalb dieser Konzentration. Anhand dieser wurden die Aggregationszahlen für die unterschiedlichen Salzkonzentrationen bestimmt und anschließend gerundet.

Tabelle 6 - Übersicht über die gerundeten Werte für die Aggregationszahlen die sich aus der Extrapolation der Daten in Abbildung 29 für die Zusammensetzungen, wie sie in Tabelle 4 aufgeführt sind, ergeben. Die Tensidkonzentration ist konstant 7 Gew %

Verd. / Lsgm.	1	4	9	14	19
0.8 M NaCl	480	480	480	480	480
0.6 M NaCl	480	480	480	480	480
0.4 M NaCl	480	470	440	430	420
0.2 M NaCl	480	340	290	270	270
0.0 M NaCl	400	210	140	120	110

Insbesondere im Bereich hoher Verdünnungen ist für die Entwicklung der Aggregationszahl zu betrachten, dass diese sich für die Variation der Salzkonzentration bereits sehr stark dem Wert annähert, der ohne Zugabe von Salz zu erreichen ist. Außerdem ist die Spanne der erreichbaren Wert für die Aggregationszahl für die Variation der Salzkonzentration breiter als für die Variation der Tensidkonzentration, wie aus dem Vergleich der Werte in den Tabellen 5 und 6 hervorgeht.

Wenn die Dynamik der Polymerketten eine Abhängigkeit von der Aggregationszahl aufweist, ist aus den vorgelegten Betrachtungen zu erwarten, dass die Variation der Salzkonzentration einen stärkeren Einfluss auf die Diffusion der Polymerketten hat als eine Veränderung der

Tensidkonzentration. Die extrapolierten Werte in Tabelle 5 und 6 wurden für Systeme ermittelt, die ausschließlich Tensid und Salz enthalten. Ob und wie die Gegenwart von Polymeren mit hydrophoben Blöcken die Aggregationszahl zusätzlich beeinflusst, ist daraus nicht zu schließen.

4.3.2 EVALUATION DER AUSWERTEMETHODEN

Fragmentierung der Ergebnisse

Die Auswertung der Messreihen durch die verschiedenen Algorithmen liefert, wie bereits in Kapitel 3.1.4 erwähnt, immer eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten. So ergeben sich für die Messreihen mit der „EQUI 2“ Methode häufig mehrere Diffusionskoeffizienten. Wenn es für eine Probe mehrere Messreihen gibt, die einen zusätzlichen, schnelleren Wert enthalten, wurden diese ebenfalls zusammengefasst. Daraus ergeben sich zwei Reihen Diffusionskoeffizienten, die in Abbildung 30 abgebildet werden. Die Werte innerhalb der Reihen sind aber nicht kontinuierlich in allen Messungen vorhanden und werden durch die „EQUI-ohne 2“ Methode nicht bestätigt. Auch wenn sie, sofern sie auftauchen, einer gewissen Systematik unterliegen, scheint es sich dennoch um Messfragmente zu handeln. Deshalb finden die schnellen Werte keine Anwendung in der systematischen Evaluation der Ergebnisse in Kapitel 5.1. Die in diesem und allen folgenden Diagrammen angegebenen Fehlerbalken entsprechen dem jeweils höchsten und niedrigsten Wert, die aus den Messreihen einer Probe berechnet wurden.

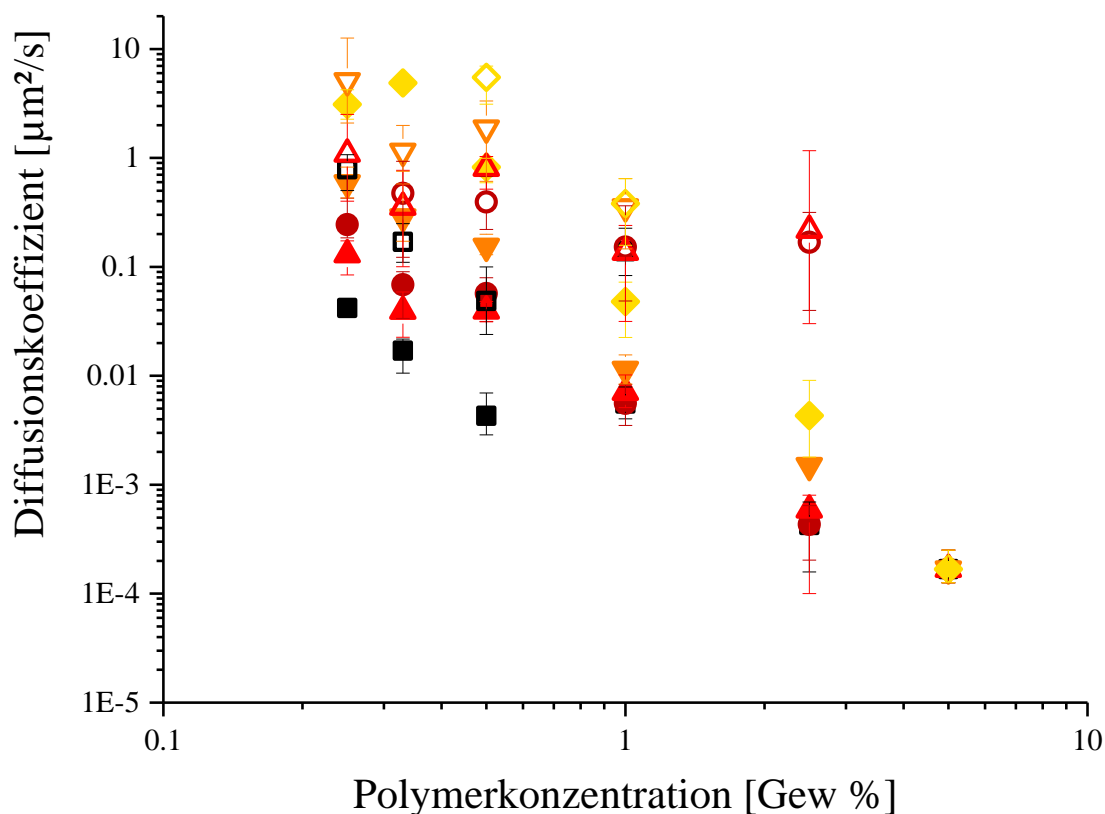


Abbildung 30 - Darstellung von jeweils zwei Diffusionskoeffizienten pro Verdünnungsreihe in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, für die Verdünnungsreihen mit ■ 7 Gew %, ● 5,25 Gew %, ▲ 3,5 Gew %, ▼ 1,75 Gew % und ◆ 0 Gew % Tensidanteil in 0,8 M NaCl-Lösung als Lösungsmittel, die gefüllten Symbole entsprechen dem Hauptanteil der Diffusion in der Probe, die offenen Symbole entsprechen einem geringeren, schneller diffundierenden Anteil der Diffusion in der Probe

Vergleich der Auswertemethoden

Wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben, wurden die Rohdaten durch zwei unterschiedliche Algorithmen ausgewertet. Die Gegenüberstellung beider Methoden zeigt, wie in Abbildung 31 dargestellt, dass die unterschiedlichen Algorithmen zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen. Die Steigungen, die für die Ergebnisse der unterschiedlichen Algorithmen angepasst werden können, liegen bei -1,75 für die „EQUI 2“-Methode und bei -1,96 für die Auswertung nach „EQUI-ohne 2“ für die gleiche Messreihe. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind diese Werte ausreichend ähnlich. Bei der „EQUI 2“-Methode ist dafür eine zusätzliche manuelle Nachbearbeitung nötig, die aber aufgrund der Probeneigenschaften sinnvoll erscheint. Dennoch macht dies die Ergebnisse dieser Methode wesentlich subjektiver. Da die „EQUI-ohne 2“-Methode ohne weitere Nachbearbeitung Werte liefert, die

vergleichsweise objektiv sind, entstammen die Werte der weiteren Abbildungen im Rahmen der Auswertung ausschließlich der zweiten Auswertemethode.

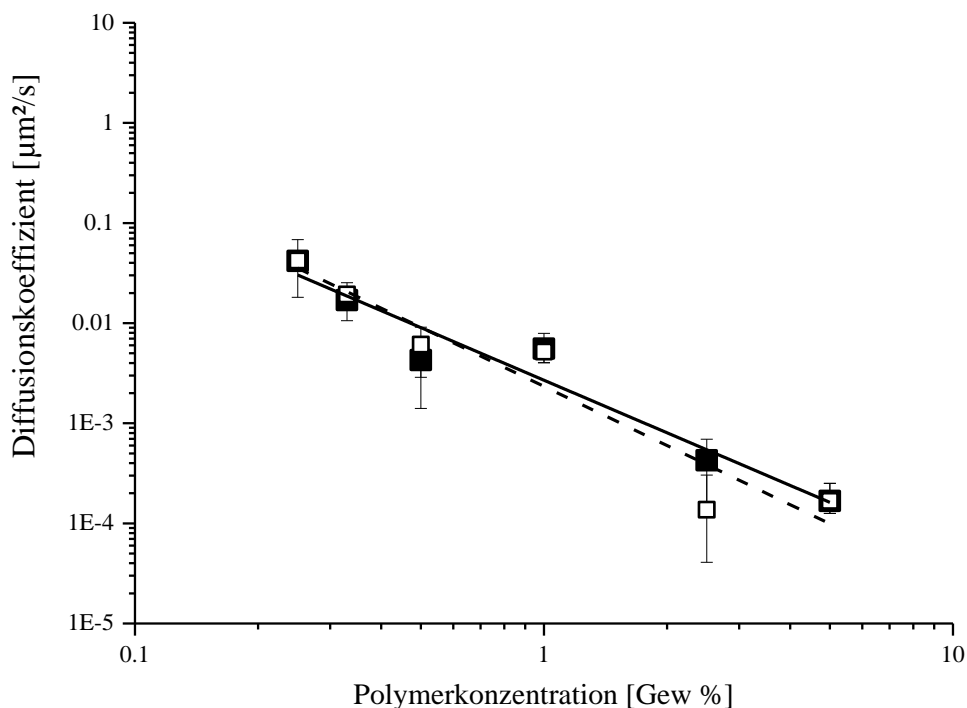


Abbildung 31 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, für die Verdünnungsreihe mit 7 Gew % SDS und 0.8 M NaCl als Ergebnis der beiden unterschiedlichen Auswertemethoden. Die gefüllten Symbole entsprechen den Ergebnissen der Anpassung „EQUI 2“, die offenen Symbol entsprechen den Ergebnissen der „EQUI-ohne 2“ Anpassung.

Bewegungen des Bleichpunktes

Wie stabil die Messmethode des FRAP ist, wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten durch Variation verschiedenster Parameter belegt.^{74,77} Dies war für die vorliegenden Messreihen von Vorteil, da trotz einer langen Equilibrierungsphase im Gerät, die Proben nicht optimal zu messen waren. Wie bereits erwähnt, war zu beobachten, dass der Bleichfleck nicht während der gesamten Messzeit im Zentrum des beobachteten Bereichs blieb. Der Bleichfleck bewegte sich im Laufe der Messzeit aus dem Fokus heraus, wobei aber im Verlauf der Messungen einer Probe keine Vorzugsrichtung zu beobachten war. Auch Messungen über mehrere Tage führten nicht zu einem Verschwinden dieser Bewegung. Zusätzlich war nicht zu beobachten, dass ein Abklingen oder eine Veränderung dieser Bewegung zu einem Trend in den Messreihen einer Probe führen. Ebenso blieb die Geometrie des Bleichpunktes unverändert,

was gegen einen Fluss in der Probe spricht. Ein thermischer Effekt erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da die Temperiereinheit trotz ihrer Geometrie, die eine einseitige Erwärmung vermuten lässt, nach ausreichender Betriebszeit für eine homogene Temperaturverteilung sorgte. Zusätzlich würde dies eine Vorzugsrichtung zur Folge haben.

Diese zusätzliche Dynamik führt jedoch zu Problemen in der Anwendung der Auswertemethode. Durch diese Bewegung befindet sich der Bleichfleck im Laufe der Messzeit irgendwann am Rand des Beobachtungsbereichs. Wenn bei der Anpassung einer GAUßfunktion jedoch kein konstanter Wert mehr für die Intensität der Umgebung erreicht werden kann, werden die angepassten Funktionen erst überproportional schnell breiter bis sie nicht mehr anpassbar sind. Alle Bilder, die nicht mehr anpassbar sind, eliminiert die Software automatisch. Die überproportionale Verbreiterung zuvor führt zur Anpassung eines Artefaktes mit schnellerem Diffusionskoeffizienten. Auf den Wert des Diffusionskoeffizienten der bis dahin betrachteten Diffusionsbewegung hat dies jedoch keinen Einfluss. Es führt zur Anpassung eines weiteren, höheren Diffusionskoeffizienten, der jedoch nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtdiffusion beschreibt. Des weiteren kann die Fluoreszenzwiederkehr nicht in allen Fällen bis zur Vollständigkeit betrachtet werden. Um die Messzeit dennoch so lang wie möglich zu gestalten wird der betrachtete Bereich vergrößert bei gleichzeitiger Erhöhung der Auflösung.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 FRAP

Die Verdünnungsreihen, wie sie aus Tabellen 3 und 4 folgen, erlauben die Betrachtung unterschiedlicher Effekte. Vorwiegend können, wie beabsichtigt, die Einflüsse des Tensids und der Salzes untersucht werden. Zusätzlich kann auch betrachtet werden wie sich die Diffusionseigenschaften von Polymerketten in Lösung, mit der Polymerkonzentration, verändern.

In Abbildung 32 ist eine Übersicht über die Diffusionskoeffizienten dargestellt, wie sie sich aus der "EQUI-ohne 2" Auswertung ergeben.

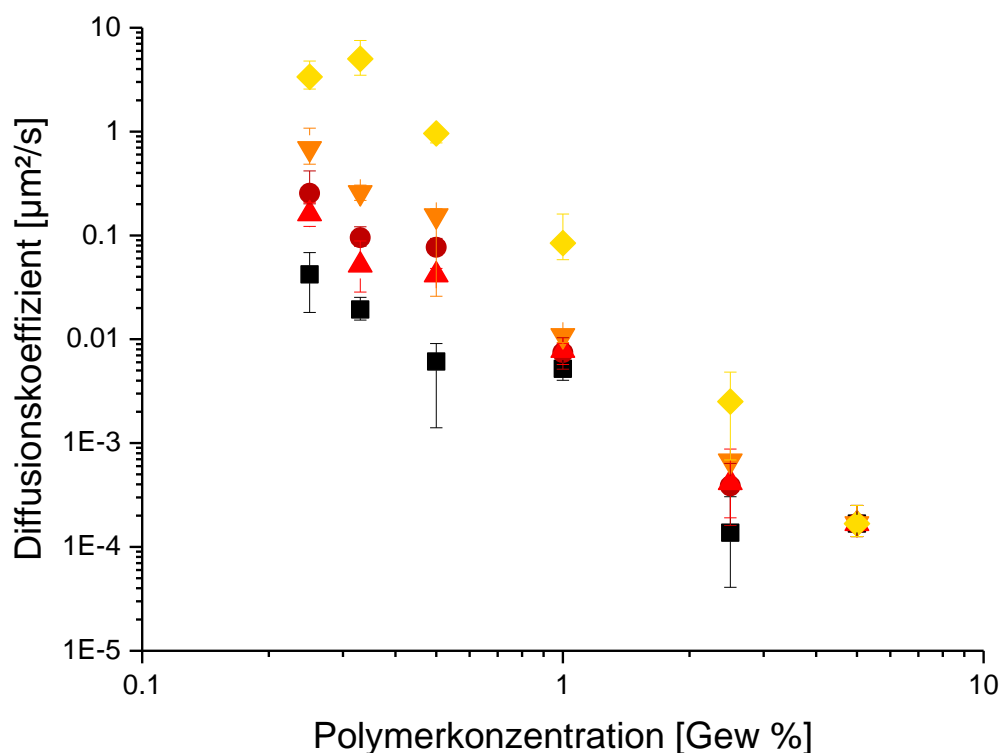


Abbildung 32 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für Verdünnungsreihen mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen im Lösungsmittel, als Gesamtübersicht über das Verhältnis der Verdünnungsreihen unter einander, mit den Verdünnungsreihen für \blacksquare 7 Gew % SDS, \bullet 5,25 Gew % SDS, \blacktriangle 3,5 Gew % SDS, \blacktriangledown 1,75 Gew % SDS und \blacklozenge 0 Gew % SDS und 0,8 M NaCl Lösung

Aus Abbildung 32 geht der Bereich hervor, in dem sich die Diffusionskoeffizienten für dieses System bewegen. Hinzu kommt ein klarer Trend, nach dem eine Verringerung des

Tensidgehalts zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit bei gleicher Polymerkonzentration führt.

Alle Konzentrationsreihen laufen bei der Ausgangskonzentration von 5 Gew % zusammen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Konzentrationsreihen in Abbildung 33 separat dargestellt und die Steigungen der doppelt logarithmischen Auftragung bestimmt.

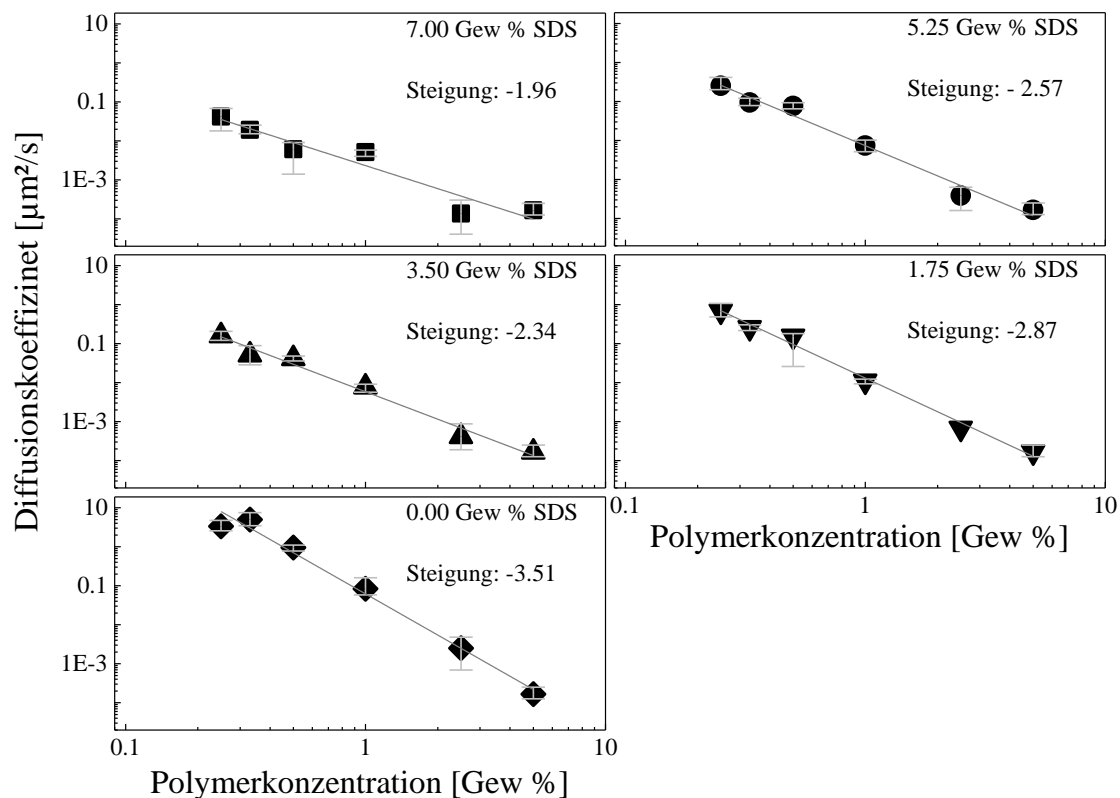


Abbildung 33 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, für Verdünnungsreihen mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen im Lösungsmittel als Einzeldarstellung der Verdünnungsreihen und Anpassung einer Geradensteigung der doppeltlogarithmischen Auftragung für jede Reihe, für die Reihen von ■ 7 Gew % SDS, ● 5.25 Gew % SDS, ▲ 3.5 Gew % SDS, ▼ 1.75 Gew % SDS und ◆ 0 Gew % SDS und 0.8 M NaCl Lösung

Die Zunahme des Diffusionskoeffizienten bei einer Verringerung der Polymerkonzentration ist zu erwarten. Die Erhöhung der Steigungen, wie sie sich in Abbildung 33 darstellt, kann auf die sinkende Anzahl von Mizellen zurückzuführen sein. Eine geringere Anzahl von Mizellen bei konstantem Volumen bedeutet, dass der Abstand zwischen den einzelnen Mizellen größer wird. Während der Diffusion der Polymerketten bewegen sich die hydrophoben Blöcke der

Ketten von Mizelle zu Mizelle. Die hydrophoben Blöcke überwinden somit beim Wechsel von einer Mizelle in die Nächste bei geringerer Tensidkonzentration einen größeren Abstand. Unter der Voraussetzung, dass die Aufenthaltsdauer der hydrophoben Blöcke in den Mizellen unverändert bleibt, ergibt sich für die Ketten eine stärkere Verschiebung in der gleichen Zeit. Dies entspricht der schnelleren Diffusion die bei geringerer Tenstikonzentration beobachtet wird.

Ein genauer Vergleich des betrachteten Verhaltens mit literaturbekanntem Verhalten setzt eine bekannte Molmasse voraus, anhand derer eine Einordnung in die verschiedenen Konzentrationsbereiche bei verschiedenen Polymerkonzentration vorgenommen werden kann. Die Molmasse ist jedoch für das vorliegende System nicht bekannt. Auf Grund der Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen, die in Kapitel 5.2.1 dargestellt werden, kommen der unverschlaufte halbverdünnte oder der verschlaufte Konzentrationsbereich in Betracht. Für den unverschlaufenen Bereich ergibt sich aus Gleichung (25) ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D und der Polymerkonzentration c nach Gleichung (57).⁸³

$$D \sim c^{-\frac{(1-\nu)}{(3\nu-1)}} \quad (57)$$

Für ein gutes Lösungsmittel, wie es Wasser für Acrylamid ist, ergibt sich (mit $\nu = 0.6$) ein Verhältnis von $D \sim c^{-0.5}$. Für verschlaufte System folgt nach DEGENNES aus der Reptationstheorie ein Verhältnis nach Gleichung (58).³⁷

$$D \sim c^{\frac{(2-\nu)}{(1-3\nu)}} \quad (58)$$

Für gute Lösungsmittel ergibt sich daraus der Zusammenhang von $D \sim c^{-1.75}$. Der Vergleich dieser Werte mit den Steigungen aus Abbildung 33 zeigen bereits auf den ersten Blick, dass sich die betrachteten Veränderungen nicht durch die gängigen Theorien abbilden lassen. In den aufgeführten Probenreihen ändert sich jedoch nicht ausschließlich die Polymerkonzentration sondern zusätzlich die Tensidkonzentration entlang der Messreihe. Lediglich in der ersten Messreihe für die Verdünnungsreihe mit 7 Gew % SDS in 0.8 M NaCl Lösung, ist die Polymerkonzentration der einzige Parameter, der sich verändert. Die Steigung dieser Messreihe passt mit -1.96 im Rahmen Messgenauigkeit, mit der Theorie nach DEGENNES überein. Zieht man die Ergebnisse der EQUI 2 Auswertemethode an dieser Stelle hinzu, die in Kapitel 4.3.2 dargelegt wurden, so stimmt die dort bestimmte Steigung von -1.75 genau mit

der Theorie überein. Somit entspricht das beobachtete Verhalten dem im verschlauften Konzentrationsbereich. Die zusätzlichen Abweichungen bei den weiteren Messreihen sind auf den zusätzlichen Effekt der unterschiedlichen Tensidkonzentration zurückzuführen.

Die Proben der Konzentrationsreihe mit 5.25 %-iger Tensidlösung zeigen ein Verhalten, das nicht in das Schema der anderen Konzentrationen zu passen scheint. Dies ist bei genauer Betrachtung bereits in Abbildung 32 und durch die Steigung in Abbildung 33 erkennbar. Eine Verringerung der Tensidkonzentration führt in den anderen Fällen jeweils zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten bei gleicher Polymerkonzentration. Im Vergleich der Werte der Reihe mit 5.25 %-iger Tensidlösung und der Reihe mit 3.5 %-iger Tensidlösung fällt auf, dass sie sehr ähnliches Verhalten zeigen. Je nach Probe weist mal die eine mal die andere Reihe ein schnellere Diffusion auf. Die Konzentrationsreihe mit geringerer Tensidkonzentration fügt sich jedoch gut in die Tendenz der anderen Reihen ein, daher ist davon auszugehen, dass die Konzentrationsreihe mit 5.25 %-iger Tensidlösung fehlerbehaftet ist. Die Werte für geringe Polymerkonzentrationen sind in Abbildung 36, im folgenden Kapitel, klar als Ausreißer identifizierbar. Deshalb wird diese Reihe für die folgenden Betrachtungen nur in eingeschränktem Maße einbezogen.

Ein ähnlicher Effekt wie bei der Variation der Tensidkonzentration kann bei der Konzentrationsreihe des Salzes, wie sie in Abbildung 34 dargestellt ist, beobachtet werden. Diese Ergebnisse wurden ebenfalls durch den „EQUI-ohne 2“ Algorithmus bestimmt. Auch hier führt eine Verringerung der Konzentration zu einer Erhöhung der Geradensteigung.

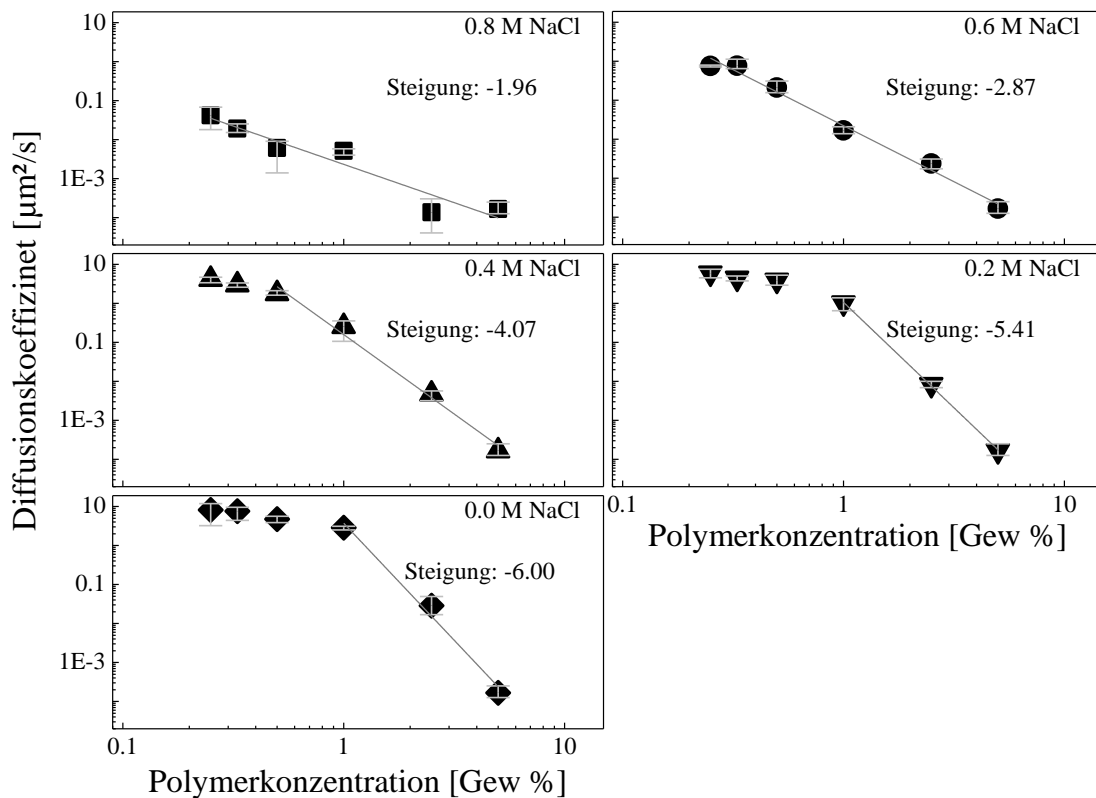


Abbildung 34 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, für die Verdünnungsreihen mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen im Lösungsmittel, als Einzeldarstellung der Verdünnungsreihen, für die Reihen von ■ 0.8 M NaCl-Lösung, ● 0.6 M NaCl-Lösung, ▲ 0.4 M NaCl-Lösung, ▼ 0.2 M NaCl-Lösung und ◆ 0.0 M NaCl-Lösung und 7 Gew % SDS in Lösung

Die Erhöhung der Steigung mit sinkender Salzkonzentration ist jedoch auf die Veränderung der Aggregationszahl zurückzuführen. Die Senkung der Salzkonzentration führt zu einer Verringerung der Aggregationszahl. Es entstehen viele kleine Mizellen im Vergleich zu wenigen großen. Jede kleine Mizelle ist in der Lage einen hydrophoben Block im Polymer in Lösung zu bringen. Große Mizellen fügen viele verschiedene Blöcke in einer Mizelle als temporären Verknüpfungspunkt zusammen. Wenn diese Blöcke zu unterschiedlichen Polymerketten gehören, kommt es so zur Gelbildung.

Zusätzlich erreichen die Werte in den Reihen mit geringeren Salzkonzentrationen einen Plateauwert. Dieser entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit den Werten die auch für reines PAAM, wie in Abbildung 35 dargestellt, bestimmt werden konnten. Das reine PAAM

wurde analog zu den hydrophob vernetzten Gelen ohne Zugabe von SDS und Stearylmethacrylat synthetisiert.

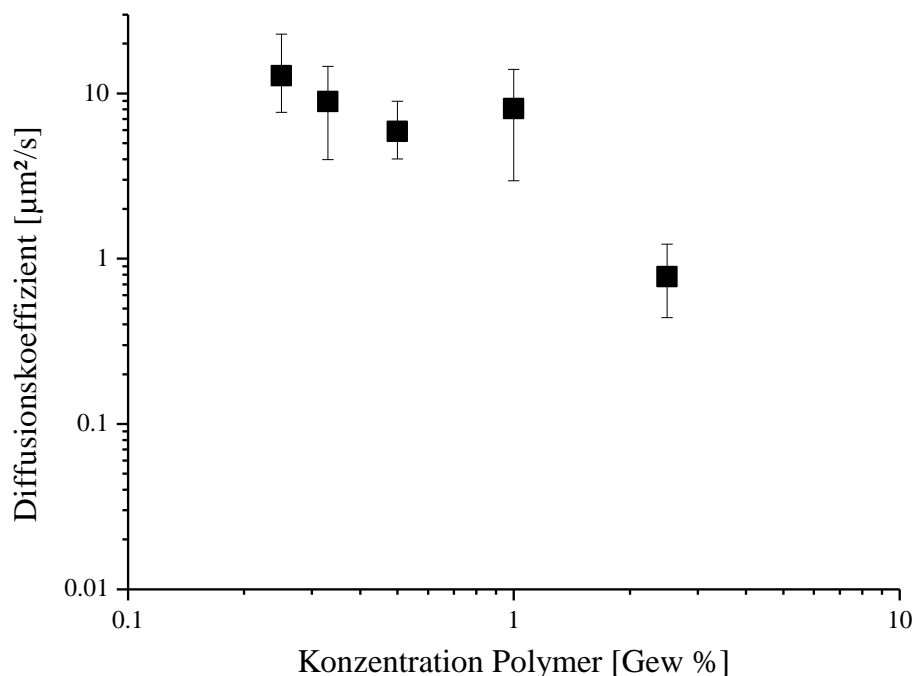


Abbildung 35 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration für PAAM Homopolymer ohne Tensid in 0.8 M NaCl-Lösung

Aufgrund der Plateaubildung werden für die Anpassung einer Steigung in Abbildung 34 nur die Werte herangezogen, die nicht dem Plateau zuzuordnen sind. Wie bei den Konzentrationsreihen mit variierendem Tensidgehalt, führt auch die Verringerung des Salzgehaltes zu einer Senkung der Aggregationszahl.

Das Erreichen des Plateauwertes zeigt, dass die Verdünnung der Polymerlösung und die Zusammensetzung von Salz und Tensid in diesen Bereichen eine Diffusion ermöglichen, die der ungehinderten Diffusion linearer Polymerketten in verdünnter Lösung entspricht.

Wie bereits für die Variation der Tensidkonzentration beschrieben, muss auch für die Variation der Salzkonzentration beachtet werden, dass sich stetig zwei unabhängige Einflussgrößen ändern. Die stärkere Steigung spiegelt in diesem Fall den Einfluss der veränderten Salzkonzentration wieder. Zusätzlich zur Betrachtung der Steigung im Bereich hoher Polymerkonzentration, weisen die Messreihen auch in ihrem Plateaubereich eine geringfügige Steigung auf. Wird diese für die beiden Messreihen mit dem geringsten

Salzgehalt bestimmt, ergibt sich für die drei Messpunkte geringster Polymerkonzentration für die Verdünnungsreihe mit 0 M NaCl-Lösung eine Steigung von -0.81 und für die Reihe mit 0.2 M NaCl-Lösung eine Steigung von -0.58. Diese Werte entsprechen eher dem Verhalten im unverschlaufenen Konzentrationsbereich. Daher scheint die Annahme, dass die hydrophoben Wechselwirkungen auf die Diffusionseigenschaften der Polymerketten in diesen Proben keinen gravierenden Einfluss haben, bestätigt zu sein.

5.1.1 KONZENTRATIONSREIHE TENSID

Für die Betrachtung der Konzentrationsreihe des Tensids wird nur eine einzelne Variation betrachtet. Im Folgenden wird der Einfluss der Tensidmenge für unterschiedliche Polymerkonzentrationen, bei konstanter Salzkonzentration separat betrachtet werden. Die Abhängigkeit der Dynamik von der Tensidkonzentration entspricht etwa der Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

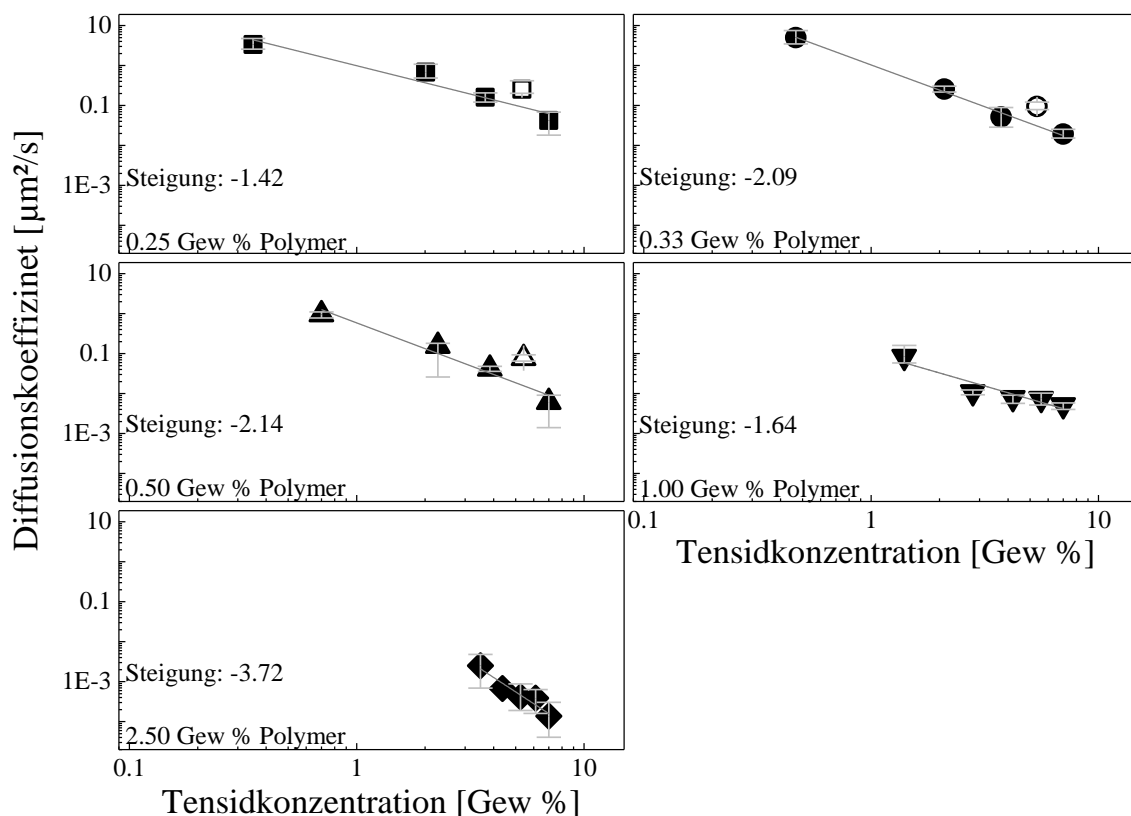


Abbildung 36 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration, für die unterschiedlichen Verdünnungsreihen der Polymerkonzentrationen als Einzeldarstellung der Verdünnungsreihen mit angepassten Steigungen für jede Reihe, für die Reihen von ■ 0.25 Gew % Polymer, ● 0.33 Gew % Polymer, ▲ 0.5 Gew % Polymer, ▼ 1 Gew % Polymer und ◆ 2.5 Gew % Polymer in einer 0.8 M NaCl-Lösung. Die offenen Symbol stellen Datenpunkte dar, die nicht in die Berechnung der Steigung mit einfließen.

Die Geradensteigungen liegen in einem ähnlichen Rahmen, wie für die Variation des Polymergehaltes. Wird von dem Wert für 1 Gew % Polymer in Lösung abgesehen, lässt sich eine leichte Tendenz zu stärkeren Steigungen bei Erhöhung der Polymerkonzentrationen ausmachen.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Betrachtung ist, dass die Diffusion einen klaren Zusammenhang mit der Variation der Tensidkonzentration aufzeigt. Wie bereits bei der Betrachtung dieser Daten in Abhängigkeit der Polymerkonzentration, bestätigt sich der Eindruck, dass eine Verringerung der Tensidkonzentration die Diffusion beschleunigt. Dies ist von der Anzahl der Mizellen abhängig, die sich mit sinkender Tensidkonzentration ebenfalls verringert, so dass sich der Weg, den die hydrophobenblöcke beim Wechsel von einer Mizelle in die Nächste zurück legen muss, verlängert. Außerdem ist zu sehen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Polymerketten bei ähnlichem Tensidgehalt mit steigendem Polymergehalt stärker gesenkt wird als für diese Erhöhung des Polymergehaltes erwartet.

5.1.2 KONZENTRATIONSREIHE SALZ

Wie bereits für die Variation von SDS in Kapitel 5.1.1, gilt auch für die Variation der Salzkonzentration, dass sie unabhängig von der Polymer- und Tensidkonzentration beobachtet werden kann. Die Abhängigkeit der Dynamik von der Salzkonzentration ist wesentlich signifikanter, als für die Polymer- oder Tensidkonzentration. Dies geht aus der Darstellung in Abbildung 37 und den wesentlich höheren Geradensteigungen hervor.

Die Beschleunigung der Diffusion ist auf die Erhöhung der Aggregationszahl zurückzuführen, die mit der Erhöhung der Salzmenge einhergeht und es ermöglicht eine größere Zahl von Ketten in einer Mizelle zu verknüpfen. Wenn bei hohen Polymerkonzentrationen mehr Polymerketten zur Verfügung stehen um verknüpft zu werden, können entsprechend mehr Verknüpfungen in jeder Mizelle gebildet werden.

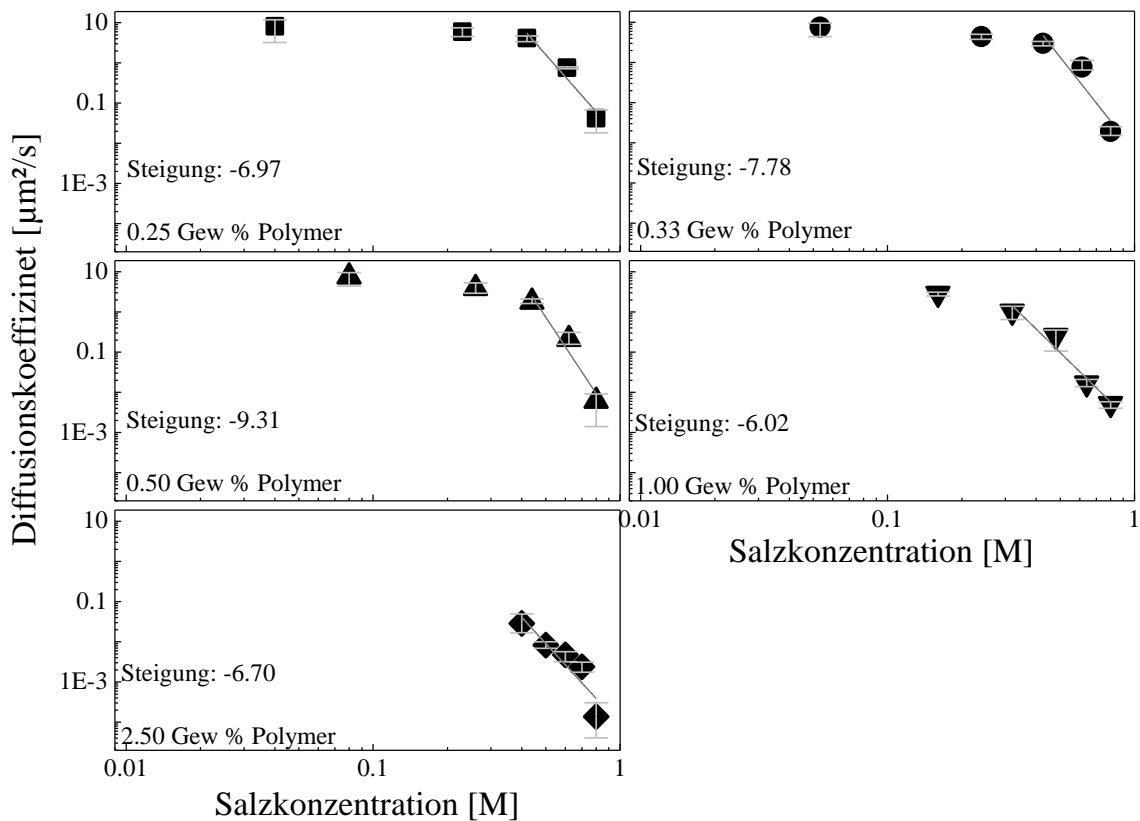


Abbildung 37 - Darstellung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration, für die unterschiedlichen Verdünnungsreihen der Polymerkonzentrationen als Einzeldarstellung der Verdünnungsreihen, für die Reihen von ■ 0,25 Gew % Polymer, ● 0,33 Gew % Polymer, ▲ 0,5 Gew % Polymer, ▼ 1 Gew % Polymer und ◆ 2,5 Gew % Polymer in 7 Gew % SDS in Lösung

Aus dieser Darstellung ist noch besser ersichtlich, als aus Abbildung 34, dass das Erreichen eines Plateauwertes aus der Variation des Salzgehaltes folgt. Insbesondere bei geringen Polymerkonzentrationen, wird dieser bereits bei verhältnismäßig hohen Salzkonzentrationen erreicht.

Dieses Plateau lässt darauf schließen, dass die freie Diffusion, wie sie in verdünnter Polymerlösung zu erwarten ist, durch eine Verringerung des Salzgehaltes in Lösung sehr schnell herbeigeführt werden kann. Da auch bei mittleren Polymerkonzentrationen ausreichend kleine Mizellen vorliegen, die eine Verknüpfung nicht oder von nur wenigen Ketten zur Zeit ermöglichen. Dies schränkt die freie Diffusion nur in geringem Maße ein. Für die Steigungen ist jedoch kein Trend zu beobachten.

5.2 RHEOLOGIE

Die rheologische Charakterisierung der Proben dient insbesondere dem Vergleich zwischen Ergebnissen anderer Arbeiten auf diesem Gebiet und den Ergebnissen der FRAP-Messungen. Ausschlaggebend ist, dass die makroskopischen Eigenschaften der fluoreszenzmarkierten Ketten mit denen der farbstofffreien Ketten übereinstimmen sollten. Um dies zu belegen, wurden Speicher- und Verlustmodul während der Polymerisationsreaktion einer Gelprobe mit und einer ohne Farbstoff betrachtet. Für diese Messungen wurde die Reaktionslösung in das Gerät eingebracht und bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz und einer Deformation von 2 %, bei 35 °C für 2.5 Stunden vermessen. Daraus ergeben sich die in Abbildung 38 dargestellten Verläufe. Aus diesen Werten ist zu erkennen, dass für beide Proben der Reaktionsverlauf analog abläuft und die sich nach Abschluss der Reaktion ergebenden Werte der Moduli im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind.

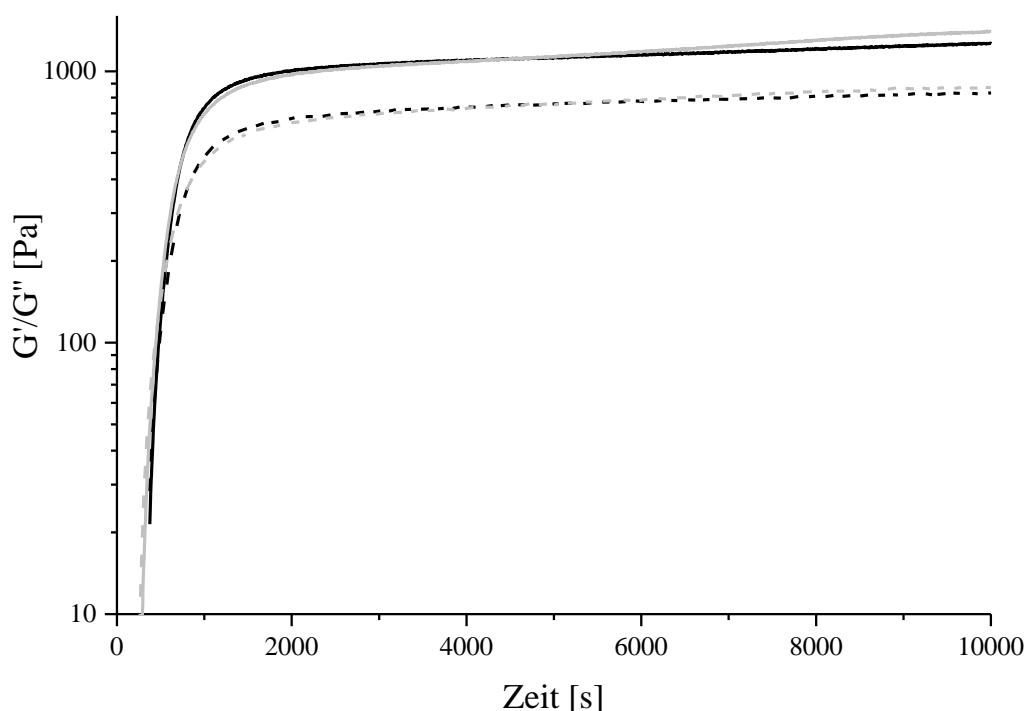


Abbildung 38 - Verlauf des Speicher- (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls (gestrichelte Linie) über die Zeit t , während der Polymerisation für ein farbstofffreies Gel (schwarze Linien) und ein fluoreszenzmarkiertes Gel (graue Linien) ausgehend von 5 Gew % Polymer in einer Lösung von 7 Gew % SDS und 0.8 M NaCl.

Die erhaltenen Werte stimmen ebenfalls mit den Ergebnissen vorhergehender Arbeiten für die Modulmessungen gleicher Zusammensetzungen, 5 Gew % Polymer in 7 Gew % SDS und

0.8 M NaCl-Lösung, überein.⁶¹ Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Zugabe des Farbstoffes keinen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des System hat. Somit sollte auch die Dynamik im System durch das Einführen des Farbstoffes nicht verändert werden.

5.2.1 FREQUENZABHÄNGIGKEIT

Die frequenzabhängigen Oszillationsmessungen ergaben, dass die Proben ein eher flüssigkeitsähnliches Verhalten aufwiesen, da der Verlustmodul G'' für alle Messungen größer ist als der Speichermodul G' . Zur Veranschaulichung sind beispielhaft die Messdaten für diese beide Größen, für die verschiedenen Polymerkonzentrationen der Verdünnungsreihe für 3.5 Gew % SDS in 0.8 M NaCl-Lösung, in Abbildung 39 dargestellt.

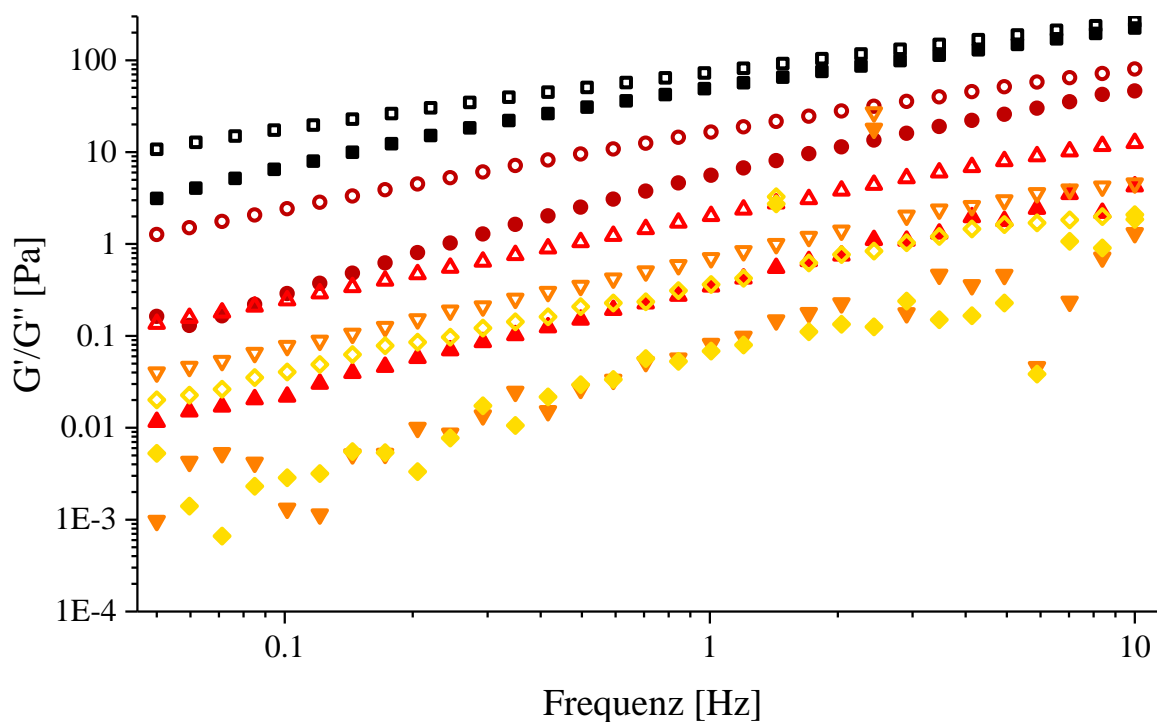


Abbildung 39 - Doppeltlogarithmische Auftragung der Messdaten für den Speichermodul G' (gefüllte Symbole) und des Verlustmoduls G'' (offene Symbole) der Proben aus der Verdünnungsreihe mit 3.5 Gew % SDS und 0.8 M NaCl-Lösung, für ■ 2.5 Gew %, ● 1 Gew %, ▲ 0.5 Gew %, ▼ 0.33 Gew % und ◆ 0.25 Gew % Polymer in Lösung.

Aus Abbildung 39 ist zu erkennen, dass die durchgeführten Messungen alle im Fließbereich des betrachteten Systems liegen. Denn neben der Tatsache, dass die Werte des

Verlustmoduls G'' größer sind als die des Speichermoduls G' , ist auch die Steigung der der Werte für G'' geringer, als die für G' , wie aus Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7 - Steigungen der Geraden in Abbildung 39 über den gesamten betrachteten Bereich.

	2.50 Gew %	1.00 Gew %	0.50 Gew %	0.33 Gew %	0.25 Gew %
G' in Pa	0.78	1.14	1.12	1.25	1.23
G'' in Pa	0.59	0.78	0.88	0.98	0.93

Außerdem ist zu sehen, dass die Steigungen der Messreihen für G' mit fortschreitender Verdünnung größer wird und sich auf einen idealen Wert von 2 zubewegen, während die Steigungen für G'' , sich auf den Wert 1 hin entwickeln. Diese Werte wären für unmodifizierte Polymere zu erwarten, daher kann die Abweichung von diesen Werten auf die hydrophobe Modifikation der Polymerketten zurück geführt werden.

5.2.2 KONZENTRATIONSREIHE TENSID

Für die Evaluation der rheologischen Daten erscheint es wesentlich sinnvoller, als bereits für die FRAP-Untersuchungen, die erhaltenen Werte nur in Abhängigkeit einer Variablen zu betrachten. Daher entfällt an dieser Stelle die Betrachtung in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, denn in dieser Betrachtung werden stets zwei Parameter, Polymerkonzentration und Tensid- oder Salzkonzentration, variiert.

Für die Betrachtung der rheologischen Eigenschaften der Proben wurden nicht die gesamten Verläufe herangezogen. Um eine sinnvolle Aussage über den Einfluss des Tensidgehalts zu treffen wurden lediglich die Werte bei 1 Hz herangezogen, da diese Werte auch bei sehr starken Verdünnungen noch in einem stabilen Messbereich liegen. Aus den Werten des Speichermoduls G'' bei 1 Hz wurden Werte für die Viskosität $\eta' = G''/\omega$ berechnet, mit der Kreisfrequenz ω . Diese ergeben für die Auftragung gegen die Konzentration des Tensids, in der doppeltlogarithmischen Darstellung, ein verhältnismäßig lineares Verhalten, wie in Abbildung 40 dargestellt ist.

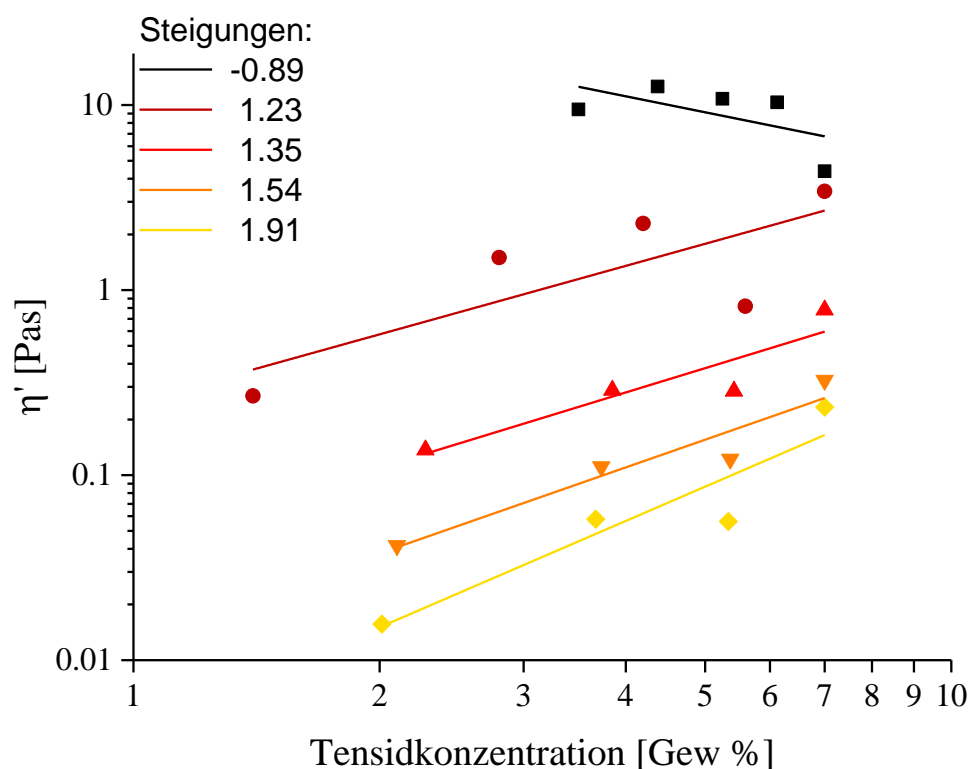


Abbildung 40 - Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität η' in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration für verschiedene Polymerkonzentrationen, für die Reihen mit ■ 2.5 Gew %, ● 1 Gew %, ▲ 0.5 Gew %, ▼ 0.33 Gew % und ◆ 0.25 Gew % bei einer konstanten Salzkonzentration von 0.8 M NaCl

Es ist ein leichter Trend zu beobachten, dass der Einfluss auf die Viskosität durch die Tensidkonzentration für geringere Polymerkonzentrationen stärker ist als bei höheren Polymerkonzentrationen. Die Messreihen für die geringeren Polymerkonzentrationen in Abbildung 40 erstrecken sich nur über vier Messpunkte, da die Verdünnungen mit geringeren Tensidgehalten, aus der Verdünnungsreihe mit 0 Gew % SDS und 0.8 M NaCl, zu dünnflüssig waren um mit der Kegel-Platte-Geometrie vermessen zu werden. Die Werte für 2.5 Gew % Polymer in Lösung weisen jedoch eine negative Steigung auf. Dies scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass bei so hohen Polymerkonzentrationen der elastische Anteil in den Messungen noch relativ groß ist und die Berechnung von η' nicht sinnvoll ist. Dies spiegelt sich auch im Verlustfaktor $\tan(\delta)$, der nach Formel (59) definiert ist, wieder.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (59)$$

Damit die Betrachtung der Viskosität η' sinnvoll ist, sollte dieser Wert groß gegen 1 sein. Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, ist dies bei hohen Polymerkonzentrationen, insbesondere für hohe Tensidgehalte, nicht der Fall.

Tabelle 8 - Übersicht über die Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ die sich für unterschiedliche Tensid- und Polymerkonzentrationen bei einer Frequenz von 1 Hz ergeben. Die Salzkonzentration ist konstant bei 0.8 M.

Verd. Lsgm.	2.50 Gew %	1.00 Gew %	0.50 Gew %	0.33 Gew %	0.25 Gew %
7.00 wt-% SDS	1.6	3.2	5.7	8.7	8.6
5.25 wt-% SDS	1.8	5.1	9.3	9.6	10.4
3.50 wt-% SDS	1.4	2.6	4.7	6.7	5.6
1.75 wt-% SDS	1.7	4.3	8.6	4.9	3.4
0.00 wt-% SDS	2.1	10.8	-	-	-

5.2.3 KONZENTRATIONSREIHE SALZ

Für die Betrachtung der Ergebnisse aus der Variation des Salzgehalts wurden die Werte ebenso ermittelt, wie bereits für die Variation des Tensidgehaltes, und in Abbildung 41 dargestellt. Der Einfluss der Salzkonzentration ist jedoch stärker als der des Tensids, wie bereits aus den FRAP-Messungen hervorgegangen ist. Daraus folgt für die rheologischen Messungen, dass nur die Reihen von 2.5 bis 0.5 Gew % Polymer in Lösung vermessen werden konnten. Für geringere Polymerkonzentrationen, waren die Proben zu dünnflüssig um vermessen zu werden. Bereits für die Polymerkonzentration von 1 Gew % scheint sich die Viskosität bei 1 Hz einem Plateauwert, von etwa 0.01 Pas anzunähern. Für 0.5 Gew % lassen sich nur zwei sinnvolle Messpunkte erhalten. Die Anpassung einer Geradengleichung an so wenige Messpunkte ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Aus den FRAP-Messungen war ein solcher Effekt bei diesen Zusammensetzungen noch nicht zu erwarten. Es lassen sich nur zu den, in Abbildung 41 dargestellten Messreihen, Geradengleichungen bestimmen.

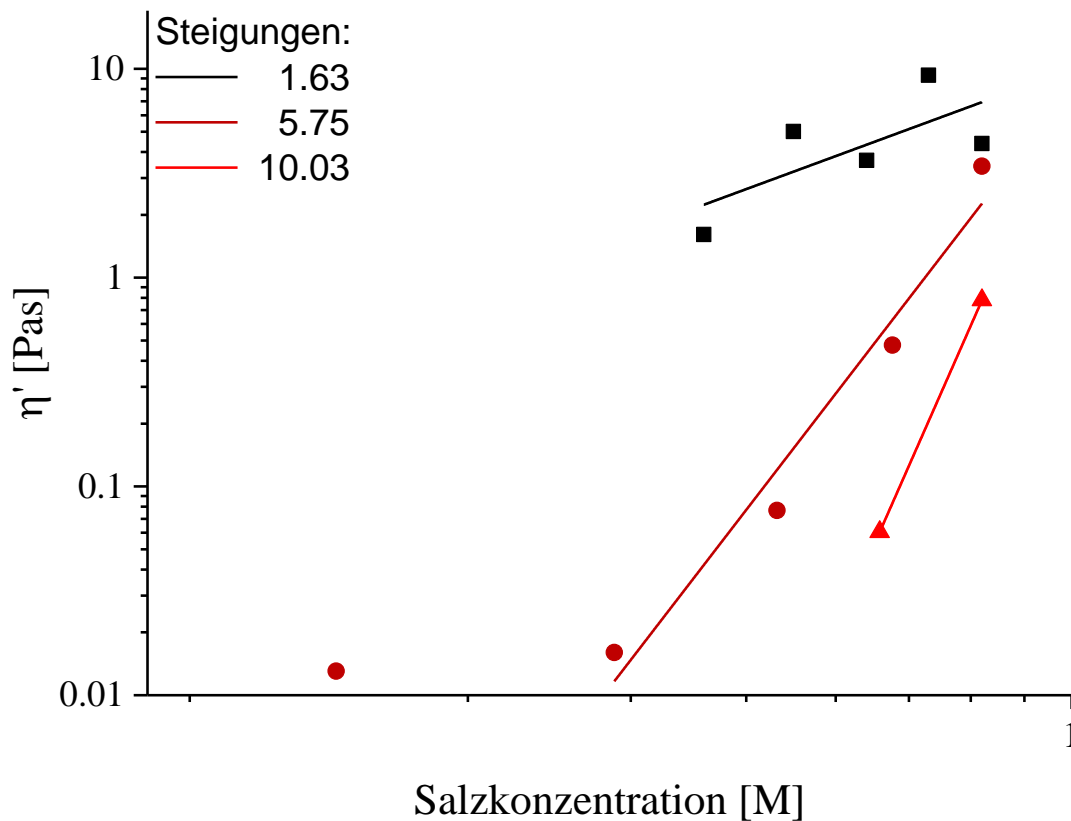


Abbildung 41 - Doppeltlogarithmische Auftragung der Viskosität η' in Abhängigkeit von der Salzkonzentration für verschiedene Polymerkonzentrationen, für die Reihen mit ■ 2.5 Gew %, ● 1 Gew % und ▲ 0.5 Gew % mit einer konstanten Tensidkonzentration von 7 Gew % SDS in Wasser

Es ist zu beobachten, dass die Abhängigkeit von der Salzkonzentration wesentlich stärker ist, als für die Tensidkonzentration, was sich in höheren Steigungen widerspiegelt. Außerdem scheint auch für die in Abbildung 41 dargestellten Werte eine untere Grenze des Messbereichs für das genutzte Gerät erreicht zu sein.

Durch den stärkeren Effekt, den die Variation der Salzkonzentration hat im Vergleich zur Variation des Tensidgehalts, ist hier der Einfluss des elastischen Anteils nicht so ausschlaggebend. Bereits für hohe Polymerkonzentrationen ist eine positive Steigung zu beobachten. Dies wird auch von den Werten für den Verlustfaktor, die für diese Messungen in Tabelle 9 dargestellt sind, bestätigt.

Tabelle 9 - Übersicht über die Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ die sich für unterschiedliche Salz- und Polymerkonzentrationen bei einer Frequenz von 1 Hz ergeben. Die Tensidkonzentration ist konstant bei 7 Gew %.

Verd. Lömi	2.50 Gew %	1.00 Gew %	0.50 Gew %	0.33 Gew %	0.25 Gew %
0.8 M NaCl	1.6	3.2	5.7	-	-
0.6 M NaCl	1.9	8.6	10.3	-	-
0.4 M NaCl	2.6	7.7	-	-	-
0.2 M NaCl	2.6	2.3	-	-	-
0.0 M NaCl	5.1	1.1	-	-	-

5.2.4 VERGLEICH VON DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN UND VISKOSITÄT

In den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 wurde gezeigt, dass die Viskosität der Proben nicht nur von der Polymerkonzentration sondern auch sehr stark von den Konzentrationen des Tensids und des Salzes abhängen. Dass auch der Diffusionskoeffizient von diesen Parametern beeinflusst wird, wurde bereits in Kapitel 5.1 dargelegt. Werden nun diese Ergebnisse kombiniert, ergeben sich die Werte, die in Abbildung 42 aufgetragen sind.

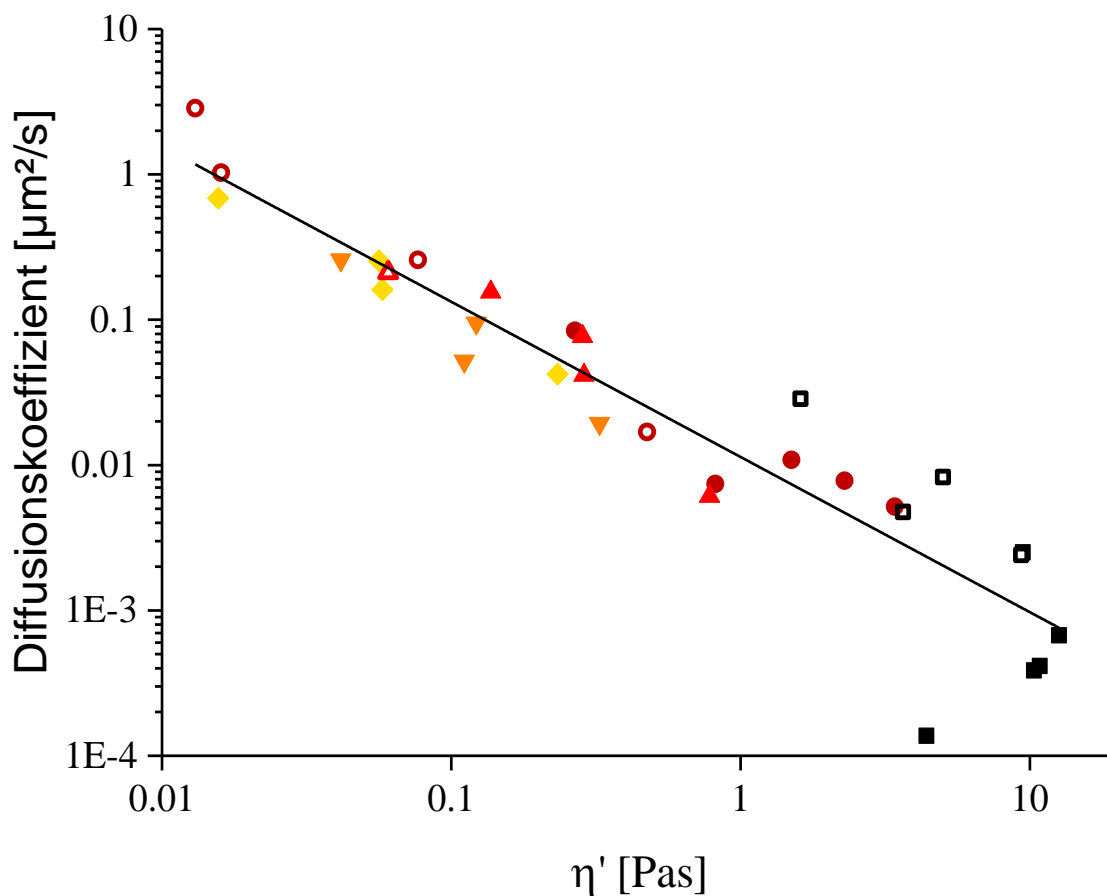


Abbildung 42 - Auftragung der Werte des Diffusionskoeffizienten aus den FRAP-Messungen gegen die Viskositäten, der Proben aus der Rheologie. Kombinierte Darstellung der Werte für die Variation von Tensid- (geschlossene Symbole) bzw. Salzkonzentration (offene Symbole) dabei stehen die Symbole für ■ 2.5 Gew %, ● 1 Gew %, ▲ 0.5 Gew %, ▼ 0.33 Gew % und ◆ 0.25 Gew % Polymer in Lösung.

Sowohl die Werte der Variation des Tensids, als auch die der Variation des Salzes lassen sich gut durch eine einzige Gerade, mit einer Steigung von -1.07, anpassen. Dies zeigt, dass die makroskopischen und die mikroskopischen Eigenschaften, die in dieser Arbeit betrachtet wurden, gut mit einander korrelieren.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war es die Dynamik von Polyacrylamidketten in einem hydrophob vernetzen Gel zu charakterisieren. Um dies zu verwirklichen, wurde die bildgebende FRAP-Methode genutzt. Die Eigenschaften des betrachteten Systems setzen sich aus vielen, unterschiedlichen Parametern zusammen und sind durch Variation jedes dieser Parameter veränderbar. Der Inhalt dieser Arbeit konzentrierte sich auf Variationen der Tensid- und Salzkonzentration, sowie der Polymerkonzentration in Lösung und den Vergleich zwischen mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften der so entstehenden Gele und Lösungen.

Bei den systematischen Untersuchungen wurde eine Ausgangszusammensetzung von 5 Gew % Polymer in einer 0.8 M NaCl-Lösung mit 7 Gew % SDS gewählt. Davon ausgehend konnten die linearen Ketten, die erst durch hydrophobe Blöcke entlang der Polymerkette gelartige Eigenschaften erhielten, verdünnt werden. Durch die Verdünnung konnten unterschiedliche Polymerkonzentrationen in den Proben realisiert werden. Die Variation der Zusammensetzung des genutzten Lösungsmittels erlaubte es zusätzlich den Einfluss der einzelnen Komponenten, Tensid bzw. Salz, zu betrachten.

Mit der FRAP-Methode wurden Diffusionskoeffizienten für ein fluoreszenzmarkiertes Molekül erhalten. Da ein Fluoreszenzfarbstoff erfolgreich in die Polymerkette integriert werden konnte, entsprechen die bestimmten Diffusionskoeffizienten folglich denen dieser Polymerketten. Es konnte beobachtet werden, dass ein Verringern der Tensidkonzentration zu einer Beschleunigung der Diffusion führt, ebenso ruft eine Verringerung des Salzgehaltes den gleichen Effekte her. Dieser tritt bei der Variation der Salzkonzentration wesentlich stärker zu Tage. Der Variation der Tensidkonzentration folgt eine Variation der Mizellenzahl. Mit der Anzahl der Mizellen verändert sich auch der Abstand der Mizellen. Da die hydrophoben Blöcke der Polymere nur innerhalb der Mizellen gelöst werden können, führt ein größerer Abstand der Mizellen dazu, dass sie beim Wechsel zwischen den Mizellen bei geringen Tensidkonzentrationen weitere Strecken zurücklegen muss als bei hohen. Daraus folgt eine schnellere Diffusion der Polylmerketten in einer Lösung mit geringerem Tensidgehalt.

Variationen im betrachteten Konzentrationsbereich des Salzes haben eine Veränderung der Aggregationszahl zur Folge. Daraus kann geschlossen werden, dass für hohe Salzgehalte

große Mizellen in Lösung vorliegen, die in der Lage sind, mehrere hydrophobe Blöcke gleichzeitig zu lösen. Sind diese hydrophoben Blöcke Teil unterschiedlicher Ketten, entspricht dies der Bildung von Verknüpfungen, entsprechend den Netzknotenpunkten in chemisch vernetzter Gele. Die Verringerung der Konzentration des Salzes führt nachweislich zu einer Verringerung der Aggregationszahl. So liegen kleinere Mizellen in Lösung vor, die nicht mehr in der Lage sind, mehrere Blöcke zur gleichen Zeit zu solvatisieren, sondern nur einzelne Blöcke in Lösung halten können. Die Bewegungsfreiheit der einzelnen Ketten wird weniger stark eingeschränkt, da die Ketten sich unabhängig voneinander bewegen können, bis hin zu einer nahezu ungehinderten Bewegung bei sehr geringen Salzkonzentrationen, wie sie für Ketten ohne hydrophobe Blöcke beobachtet wird. Diese Diffusion entspricht der Bewegung in verdünnter Polymerlösung. Auch wenn die Beobachtungen einen klaren Zusammenhang zwischen der Diffusion der Ketten und der Aggregationszahl zu bestätigen scheinen, so ergibt eine Gegenüberstellung der Größen keine quantitativen Gesetzmäßigkeiten.

Im Bezug auf die Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens von der Polymerkonzentration kann keine quantitative Aussage getroffen werden, da der Tensid- oder Salzgehalt entlang der Konzentrationsreihe zusätzlich variiert. Das Verhalten lässt jedoch darauf schließen, dass die betrachteten Proben im verschlauften Konzentrationsbereich liegen. Es ist dennoch eine klare Abweichung von den gängigen Theorien zu beobachten. Dies ergibt sich aus den Wechselwirkungen der hydrophoben Blöcke, die zum Ausbilden des gelartigen Verhaltens führen.

Die rheologische Charakterisierung der Proben untermauert die durch die FRAP-Messungen erhaltenen Ergebnisse. Die Viskosität der Proben zeigte ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von Tensid- bzw. Salzgehalt, wie bereits die Diffusionskoeffizienten. Zusätzlich zeigt sich eine Proportionalität zwischen der makroskopischen Eigenschaft der Proben, der Viskosität, und dem mikroskopischem Verhalten, dass durch den Diffusionskoeffizient wieder gespiegelt wird. Außerdem zeigen die frequenzabhängigen Messungen, dass alle Proben den Fließbereich dieses Systems beschreiben.

Um die Untersuchungen an diesen Systemen weiter zu führen, sind unterschiedliche Herangehensweisen denkbar. Zum Beispiel ist es möglich die Dynamik des Systems weiter zu charakterisieren. Weiterhin von Interesse wäre, welchen Einfluss die Dynamik der Tenside

auf die betrachteten Bewegungen hat. Dafür wäre es denkbar das System so zu variieren, dass beispielsweise ein fluoreszenzgelabeltes Tensid zu Einsatz kommt. Da diese Bewegungen jedoch voraussichtlich für die Charakterisierung mittels der FRAP-Methode zu schnell wären, könnte sie unter Umständen mit der Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (engl.: fluorescence correlation spectroscopy, FCS) beobachtet werden.

7 LITERATUR

- (01) Lin, C. B.; Lee, S.; Liu, K. S. Methanol-Induced crack healing in poly(methyl methacrylate). *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30* (21), 1399–1406.
- (02) Chung, C.-M.; Roh, Y.-S.; Cho, S.-Y.; Kim, J.-G. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (21), 3982–3984.
- (03) Tuncaboylu, D. C.; Sari, M.; Oppermann, W.; Okay, O. Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions. *Macromolecules* **2011**, *44* (12), 4997–5005.
- (04) Tuncaboylu, D. C.; Sahin, M.; Argun, A.; Oppermann, W.; Okay, O. Dynamics and Large Strain Behavior of Self-Healing Hydrogels with and without Surfactants. *Macromolecules* **2012**, *45* (4), 1991–2000.
- (05) Hassan Raeisi, A. *Investigation of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Gels Prepared in Micellar Solution of a Cationic Surfactant*. Dissertation: Clausthal-Zellerfeld, 2014.
- (06) Murray, R. C.; Hartley, G. S. Equilibrium between micelles and simple ions, with particular reference to the solubility of long-chain salts. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 183.
- (07) Krafft, F.; Wiglow, H. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III. Die Seifen als Krystalloide. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28* (3), 2566–2573.
- (08) Dörfler, H.-D. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*; Springer: Berlin [u.a.], 2002.
- (09) Weber, G.; Shinitzky, M.; Dianoux, A. C.; Gitler, C. Microviscosity and order in the hydrocarbon region of micelles and membranes determined with fluorescent probes. I. Synthetic micelles. *Biochemistry* **1971**, *10* (11), 2106–2113.
- (10) Waggoner, A. S.; Griffith, O. H.; Christensen, C. R. Magnetic Resonance of Nitroxide Probes in Micelle-Containing Solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1967**, *57* (5), 1198–1205.
- (11) Stryer, L. Fluorescence Spectroscopy of Proteins. *Science* **1968**, *162* (3853), 526–533.
- (12) Seelig, J.; Niederberger, W. Two pictures of a lipid bilayer. Comparison between deuterium label and spin-label experiments. *Biochemistry* **1974**, *13* (8), 1585–1588.

-
- (13) Tanford, C. *The hydrophobic effect. Formation of micelles and biological membranes*, 2d ed; Wiley-Interscience publication; Wiley: New York, 1980.
- (14) White, L. R.; Israelachvili, J. N.; Ninham, B. W. Dispersion interaction of crossed mica cylinders: a reanalysis of the Israelachvili–Tabor experiments. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, 72 (0), 2526.
- (15) Reiss-Husson, F.; Luzzati, V. The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 (12), 3504–3511.
- (16) Mysels, K. J.; Princen, L. H. Light Scattering by Some Laurylsulfate Solutions. *J. Phys. Chem.* **1959**, 63 (10), 1696–1700.
- (17) Emerson, M. F.; Holtzer, A. On the ionic strength dependence of micelle number. II. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71 (6), 1898–1907.
- (18) Sievers, P. *Untersuchung des mizellaren Aggregationsverhalten von SDS in hydrophob-vernetzten Polymeren*. Bachelorarbeit, 2013.
- (19) Powney, J.; Addison, C. C. The properties of detergent solutions. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 1243.
- (20) Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. Kinetics of step-wise micelle association. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78 (10), 1024–1030.
- (21) Patist, A. Importance of Micellar Kinetics in Relation to Technological Processes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 245 (1), 1–15.
- (22) Lessner, E.; Teubner, M.; Kahlweit, M. Relaxation experiments in aqueous solutions of ionic micelles. 1. Theory and experiments on the system water-sodium tetradecyl sulfate-sodium perchlorate. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85 (11), 1529–1536.
- (23) Lessner, E.; Teubner, M.; Kahlweit, M. Relaxation experiments in aqueous solutions of ionic micelles. 2. Experiments on the system water-sodium dodecyl sulfate-sodium perchlorate and their theoretical interpretation. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85 (21), 3167–3175.
- (24) Turner, M. S.; Cates, M. E. The relaxation spectrum of polymer length distributions. *J. Phys. France* **1990**, 51 (4), 307–316.
- (25) Waton, G. Kinetics Associated with the Change of the Number Density of Micelles in Solution. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (47), 9727–9731.
- (26) Michels, B.; Waton, G. Kinetics Associated with the Length Change of Micelles in SDS Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (2), 228–232.
-

-
- (27) Strauss, U. P.; Jackson, E. G. Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *J. Polym. Sci.* **1951**, *6* (5), 649–659.
- (28) Taylor, K. C.; Nasr-El-Din, H. A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **1998**, *19* (3-4), 265–280.
- (29) Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* **1993**, *26* (17), 4521–4532.
- (30) Biggs, S.; Hill, A.; Selb, J.; Candau, F. Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (3), 1505–1511.
- (31) Biggs, S.; Selb, J.; Candau, F. Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide. *Langmuir* **1992**, *8* (3), 838–847.
- (32) Schulz, D. N.; Bock, J. Synthesis and Fluid Properties of Associating Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1991**, *28* (11-12), 1235–1243.
- (33) Stahl, G. A.; Schulz, D. N. *Water-soluble polymers for petroleum recovery*; Plenum Press: New York, 1988.
- (34) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer physics*; Oxford University Press: Oxford, New York, 2003.
- (35) Elias, H. G. *Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6., vollst. überarb. Aufl; Makromoleküle Band 2; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (36) Ying, Q.; Chu, B. Overlap concentration of macromolecules in solution. *Macromolecules* **1987**, *20* (2), 362–366.
- (37) de Gennes, P. G. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions. *Macromolecules* **1976**, *9* (4), 594–598.
- (38) de Gennes, P. G. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model. *Macromolecules* **1976**, *9* (4), 587–593.
- (39) Rouse, P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (7), 1272–1280.
- (40) Zimm, B. H. Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24* (2), 269–278.
- (41) de Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (2), 572.
-

-
- (42) Doi, M.; Edwards, S. F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. Molecular motion under flow. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 1802.
- (43) Doi, M.; Edwards, S. F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3. The constitutive equation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 1818.
- (44) Doi, M.; Edwards, S. F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1. Brownian motion in the equilibrium state. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 1789.
- (45) Gouveia, L. M.; Müller, A. J.; Marchal, P.; Choplin, L. Time effects on the rheological behavior of hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions mixed with sodium dodecyl sulfate (SDS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *330* (2-3), 168–175.
- (46) Gouveia, L. M.; Paillet, S.; Khoukh, A.; Grassl, B.; Müller, A. J. The effect of the ionic strength on the rheological behavior of hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions mixed with sodium dodecyl sulfate (SDS) or cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate (CTAT). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *322* (1-3), 211–218.
- (47) Bleay, S.; Loader, C.; Hawyes, V.; Humberstone, L.; Curtis, P. A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2001**, *32* (12), 1767–1776.
- (48) Jang, B. Z.; Chen, L. C.; Hwang, L. R.; Hawkes, J. E.; Zee, R. H. The response of fibrous composites to impact loading. *Polym. Compos.* **1990**, *11* (3), 144–157.
- (49) Trask, R. S.; Bond, I. P. Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15* (3), 704–710.
- (50) Aïssa, B.; Therriault, D.; Haddad, E.; Jamroz, W. Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies. *Advances in Materials Science and Engineering* **2012**, *2012* (6), 1–17.
- (51) Keller, M. W.; Sottos, N. R. Mechanical Properties of Microcapsules Used in a Self-Healing Polymer. *Exp Mech* **2006**, *46* (6), 725–733.
- (52) Asua, J. M. Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27* (7), 1283–1346.
- (53) Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. *Langmuir* **2001**, *17* (3), 908–918.
- (54) Stroock, A. D.; Cabodi, M. Microfluidic Biomaterials. *MRS Bull.* **2006**, *31* (02), 114–119.
-

-
- (55) Choi, N. W.; Cabodi, M.; Held, B.; Gleghorn, J. P.; Bonassar, L. J.; Stroock, A. D. Microfluidic scaffolds for tissue engineering. *Nat Mater* **2007**, *6* (11), 908–915.
- (56) Runyon, M. K.; Johnson-Kerner, B. L.; Kastrup, C. J.; Van Ha, Thuong G; Ismagilov, R. F. Propagation of blood clotting in the complex biochemical network of hemostasis is described by a simple mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (22), 7014–7015.
- (57) Higgins, J. M.; Eddington, D. T.; Bhatia, S. N.; Mahadevan, L. Sickle cell vasoocclusion and rescue in a microfluidic device. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104* (51), 20496–20500.
- (58) Therriault, D.; White, S. R.; Lewis, J. A. Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly. *Nat Mater* **2003**, *2* (4), 265–271.
- (59) Bergman, S. D.; Wudl, F. Mendable polymers. *J. Mater. Chem.* **2007**, *18* (1), 41.
- (60) Reutenauer, P.; Buhler, E.; Boul, P. J.; Candau, S. J.; Lehn, J.-M. Room temperature dynamic polymers based on Diels-Alder chemistry. *Chemistry* **2009**, *15* (8), 1893–1900.
- (61) Ceylan Tuncaboylu, D. *Hydrophobic Associations in Gels: Hybrid Organo-Cryogels and Hydrophobically Modified Hydrogels*. Dissertation: Istanbul, 2012.
- (62) Bilici, C.; Okay, O. Shape Memory Hydrogels via Micellar Copolymerization of Acrylic Acid and n -Octadecyl Acrylate in Aqueous Media. *Macromolecules* **2013**, *46* (8), 3125–3131.
- (63) Akay, G.; Hassan-Raeisi, A.; Tuncaboylu, D. C.; Orakdogan, N.; Abdurrahmanoglu, S.; Oppermann, W.; Okay, O. Self-healing hydrogels formed in cationic surfactant solutions. *Soft Matter* **2013**, *9* (7), 2254.
- (64) Peters, R.; Peters, J.; Tews, K. H.; Bähr, W. A microfluorimetric study of translational diffusion in erythrocyte membranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1974**, *367* (3), 282–294.
- (65) Axelrod, D.; Koppel, D. E.; Schlessinger, J.; Elson, E.; Webb, W. W. Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics. *Biophysical Journal* **1976**, *16* (9), 1055–1069.
- (66) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed; Springer: New York, 2006.
- (67) Valeur, B. *Molecular fluorescence. Principles and applications*; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 2002.

- (68) Gansel, J. *Untersuchungen zur Dynamik in Polyacrylamid-Lösungen und -Gelen mittels Fluoreszenzkorrelationspektroskopie*. Dissertation: Clausthal-Zellerfeld, 2009.
- (69) Fick, A. On Liquid Diffusion. *Phil. Mag.* **1855**, No. 10, 30–39.
- (70) Atkins, P. W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 4., vollständig überarb. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (71) Crank, J. *The mathematics of diffusion*; Clarendon Press: Oxford, [Eng], 1956.
- (72) Hauser, G. I. *Umsetzung eines Verfahrens zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten*. Studienarbeit: Clausthal-Zellerfeld, 2008.
- (73) Hauser, G. I. *Ermittlung von Diffusionskoeffizientenverteilungen mittels Fluorescence Recovery after Photobleaching*. Diplomarbeit: Clausthal-Zellerfeld, 2008.
- (74) Seiffert, S. *Structure and Tracer Dynamics in Polyacrylamide Hydrogels*. Dissertation: Clausthal-Zellerfeld, 2007.
- (75) Seiffert, S. Systematic evaluation of FRAP experiments performed in a confocal laser scanning microscope **2005**.
- (76) Seiffert, S. Systematic evaluation of FRAP experiments performed in a confocal laser scanning microscope – Part II: Multiple diffusion processes **2007**.
- (77) Susoff, M. L. *Dynamik polymerer Sonden in halbverdünnten Polysyrol-Lösungen und -Gelen*. Dissertation: Clausthal-Zellerfeld, 2009.
- (78) Airy, G. B. On the Diffraction of an Object-glass with Circular Aperture. *Trans. of the Cambridge Philosoph. Soc.* **1935**, 5, 283–291.
- (79) Cole, R. W.; Jinadasa, T.; Brown, C. M. Measuring and interpreting point spread functions to determine confocal microscope resolution and ensure quality control. *Nat Protoc* **2011**, 6 (12), 1929–1941.
- (80) Jonasson, J. K.; Lorén, N.; Olofsson, P.; Nydén, M.; Rudemo, M. A pixel-based likelihood framework for analysis of fluorescence recovery after photobleaching data. *J Microsc* **2008**, 232 (2), 260–269.
- (81) Mark, J. E. *Physical properties of polymers*, 3rd ed; Cambridge University Press: Cambridge, New York, 2004.
- (82) Gansel, J. *Untersuchung der Netzkettendynamik in Hydrogelen mittels Fluoreszenzkorrelationspektroskopie und Lichtreuung*. Diplomarbeit: Clausthal-Zellerfeld, 2006.

- (83) Seiffert, S.; Oppermann, W. Diffusion of linear macromolecules and spherical particles in semidilute polymer solutions and polymer networks. *Polymer* **2008**, *49* (19), 4115–4126.

8 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

$\mu_{H_2O}^{\ominus}$	chemisches Standardpotential der wässrigen Phase
$\dot{\gamma}$	Scherrate
μ_{H_2O}	chemisches Potential der wässrigen Phase
μ_{miz}	chemisches Potential der mizellaren Phase
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
a	polymerspezifische Konstante der MARK-HOWINK-SAKURADA-Gleichung
A	Fläche
AAm	Acrylamid
AFI	Acryloylfluorescein
APS	Amoniumperoxodisulfat
a_T	Aktivität der Tensidmoleküle
b	Größe eines Kettensegments
C	Gesamtkonzentration des Tensids
c	Konzentration
c^*	Überlappungskonzentration
CLSM	Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
C_n	Gleichgewichtskonzentration der Mizellen mit n Tensidmolekülen
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
D	Diffusionskoeffizient
d	Dimensionalität
F	Kraft
f	Funktionalität eines Monomers
FRAP	Fluorescence Recovery after Photobleaching
g	Anzahl der betrachteten Monomereinheiten
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	Komplexer Modul
Gew %	Gewichtsprozent
h	Höhe
I	Lichtintensität
I_0	Ausgangsintensität
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
J	Teilchenfluss
K	polymerspezifische Konstante der MARK-HOWINK-SAKURADA-Gleichung
k	BOLTZMANN-Konstante

Liste der verwendeten Abkürzungen

k^-	Geschwindigkeitskonstante für die aus der Mizelle austretenden Tensidmoleküle
k^+	Geschwindigkeitskonstante für die in die Mizelle eintretenden Tensidmoleküle
K_A	Gleichgewichtskonstante
k_{nr}	Gleichgewichtskonstante der strahlungslosen Desaktivierung eines Moleküls
k_r	Gleichgewichtskonstante der strahlenden Desaktivierung eines Moleküls
Lsgm.	Lösungsmittel
M	Molmasse bzw. in Kapitel 3: diffuindierende Menge an betrachteten Teilchen
M_{mon}	Molmasse einer Monomereinheit
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Aggregationszahl der Tensidmoleküle pro Mizelle bzw. in Kapitel 3: Brechungsindex
N	Monomereinheiten pro Kette
NA	numerische Apertur
NaCl	Natriumchlorid
NaNO ₃	Natriumnitrat
N_A	Avogadro-Konstante
p	Druck
p_c	kritischer Umsatz
PDI	Polydispersitätsindex
PSF	Punkt-Spreiz-Funktion
R	allgemeine Gaskonstante 8.314 J/mol·K bzw. in Kapitel 3: End-zu-End-Abstand einer Polymerkette
r	Radius
R_h	hydrodynamischer Radius
SDS	Natriumdodecylsulfat
SMA	Stearylmetacrylat
T	Temperatur in K
t	Zeit
t_0	Startzeitpunkt
TEMED	Tetramethylethyldiamin
V	durchspültes Volumen eines Polymerknäuls
v_{mon}	Volumen einer Monomereinheit
β	Maß für die Konzentration der Gegenionen
γ	(Scher-)Deformation
γ_0	Amplitude der Sinusfunktion
ΔG_{miz}	Molare freie Enthalpie der Mizellbildung
ΔH_{miz}	Mizellbildungsenthalpie
ΔS_{miz}	Mizellbildungsentropie
ζ	Reibungskoeffizienten

η	Viskosität
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
ν	FLORY-Exponent
ξ	Korrelationslänge
ξ_T	thermische Korrelationslänge
ρ	Dichte
σ	Breite einer Verteilung
σ	bzw. in Kapitel 3: Spannung
τ	charakteristische Zeit
φ	Phasenwinkel
ϕ	Volumenanteil
ϕ^*	kritischer Volumenanteil
Φ_F	Quantenausbeute
ω	In Kapitel 3.1 und 5.1: Breite der GAUßverteilung bzw. in Kapitel 3.2 und 5.2: Kreisfrequenz