

Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus *N*-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Birgit M. Brunner

aus Ostfildern-Ruit

Hauptberichter:

Prof. Dr. W. Oppermann

Mitberichter:

Prof. Dr. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung:

15. April 2005

Institut für Textil- und Faserchemie
Universität Stuttgart
2005

“The colloidal condition, the “gel,” is one which it is easier to recognize than to define, ...”

Dorothy Jordan Lloyd, 1926 ^[1]

Für meine Mutter Erika Brunner

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. W. Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas, die sehr gute Betreuung und hilfreichen Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli für sein Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferats,

Herrn Dipl.-Chem. Stefan Jagiella und Herrn Dipl.-Chem. Ralf Student für die Unterstützung bei Reparaturen an der SOFICA Lichtstreuanlage,

Allen Mitarbeitern des Instituts für Textil- und Faserchemie für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit, insbesondere Frau Dr. Bettina Vögerl, Herrn Dipl.-Chem. Kay Bernhard, Herrn Dipl.-ML Thomas Epple, Herrn CT Jan Pigorsch und Frau Dr. Petra Wollboldt,

And last but not least Dr. Stephen T. Horner for his love and patience !

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Zusammenfassung.....	IX
Summary	XV
1. Einleitung.....	1
1.1 Allgemeines zu Gelen	1
1.2 Theoretische Betrachtungen von Gelen.....	2
1.3 Resultierende Aufgabenstellung	4
2. Theoretischer Teil	7
2.1 Polymernetzwerke – Gele	7
2.1.1 Aufbau, Herstellung und Einteilung von Polymernetzwerken.....	8
2.1.2 Charakterisierung von Polymernetzwerken.....	10
2.1.3 Inhomogenitäten in realen Polymernetzwerken	12
2.1.4 Statistische Theorie der Gummielastizität	16
2.1.5 Nicht-Gaußsches Verhalten	22
2.1.6 Quellung ungeladener Polymernetzwerke	23
2.2 Statische Lichtstreuung (I) – Grundlagen.....	24
2.2.1 Lichtstreuung an kleinen Teilchen.....	24
2.2.2 Lichtstreuung an Lösungen (Zwei-Komponentensysteme)	27
2.2.3 Lichtstreuung an großen Molekülen	32
2.3 Statische Lichtstreuung (II) – Polymernetzwerke.....	35
2.3.1 Ein allgemeiner Lösungsansatz	35
2.3.2 Klassische empirische Ansätze.....	37
2.3.3 Der Ansatz von S. Panyukov und Y. Rabin.....	42

3. Experimenteller Teil	47
3.1 <i>N</i> -Isopropylacrylamid	47
3.2 Polymerisation	48
3.3 Synthese der Gele und Polymerlösungen.....	53
3.4 Übersicht über die untersuchten Gele und Lösungen.....	57
3.5 Charakterisierung.....	59
3.5.1 NMR-Spektren	59
3.5.2 Schubmodulmessungen.....	64
3.6 Statische Lichtstreuung (III) – Praxis	68
3.6.1 Apparativer Aufbau	69
3.6.2 Kalibrierung und Messung	70
3.6.3 Lichtstremessungen an Gelen	71
3.6.4 Lichtstremessungen an Polymerlösungen	73
4. Ergebnisse und Diskussion	75
4.1 Streukurven.....	75
4.1.1 Gele	77
4.1.2 Lösungen	78
4.1.3 Streuintensitäten aller Gele und Lösungen beim Winkel 90°	80
4.1.4 Streuintensitäten aller Gele und Lösungen beim Winkel 130°	84
4.1.5 Resultierende Exzeß-Streuung	85
4.1.6 Streuintensitäten der resultierenden Exzeß-Streuungen beim Winkel 90°	90
4.1.7 Zusammenfassung und Diskussion	92
4.2 Auswertung der Exzeß-Streukurven und der Streukurven der Polymerlösungen nach den klassischen empirischen Ansätzen.....	94
4.2.1 Auswertung der Exzeß-Streukurven nach P. Debye und A.M. Bueche	95
4.2.1.1 Korrelationslängen ξ_{DB}	98
4.2.1.2 Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$	100

4.2.2	Auswertung der Exzeß-Streukurven nach A. Guinier, sowie nach L.S. Ornstein und F. Zernike	102
4.2.2.1	Korrelationslängen ξ_{GU} und ξ_{OZ}	102
4.2.2.2	Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$	105
4.2.3	Auswertung der Streukurven der Polymerlösungen	106
4.2.3.1	Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$	107
4.2.3.2	Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$	109
4.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	110
4.3	Auswertung nach S. Panyukov und Y. Rabin	114
4.3.1	Parameter	116
4.3.2	Beobachtungen und Ergebnisse	118
4.3.3	Diskussion der Ergebnisse.....	122
4.3.4	Zusammenfassung und Diskussion	132
5.	Fazit und Ausblick	135
6.	Literaturverzeichnis	137

Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen:

br	Breites Signal
Beschl.konz.	Beschleunigerkonzentration
d	Dublett
DB	Debye-Bueche
dd	Dublett von Dublett
dt.	Deutsch
FG	Funktionelle Gruppen
Gew.%	Gewichtsprozent
GU	Guinier
Hz	Hertz
LCST	Lower Critical Solution Temperature – Untere Kritische Lösungstemperatur
LMB	Lösungsmittelbedingungen
m	Multipllett
MBA	<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid
NIPA	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
OZ	Ornstein-Zernike
PR	Panyukov-Rabin
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Quartett
Rkt.lsg.	Reaktionslösung
sep	Septett
SLS	Statische Lichtstreuung
SOFICA	Société française d'instruments de contrôle et d'analyses
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin

Verwendete Symbole:

α	Polarisierbarkeit
$\gamma(r_{ij})$	Korrelationsfunktion
ε	Relative Dehnung
ε	Dielektrizitätskonstante

η	Dilatationsfaktor
η	Fluktuation im Brechungsindex
$\langle \eta^2 \rangle$	Mittlere quadratische Schwankung eines Brechungsindex
θ	Beobachtungswinkel
λ_0, λ	Wellenlänge im Vakuum bzw. im Medium
λ	Relative Deformation
μ	Chemisches Potential
μ	Induziertes Dipolmoment
ν	Frequenz
ν_{eff}	Effektive Vernetzungsdichte
ν_{eff}^*	Effektive Vernetzungsdichte im trockenen Polymernetzwerk
ν_{th}	Theoretische Vernetzungsdichte
ξ	Korrelationslänge
ρ	Wahrscheinlichkeitsdichte
σ_0, σ	Nominelle bzw. tatsächliche Spannung
ϕ_0, ϕ	Volumenbruch eines Polymergels im Herstellungszustand bzw. bei der Messung
Φ	Winkel zwischen Dipolachse und Streuvektor
χ	<i>Flory-Hugginsscher</i> Wechselwirkungsparameter
a	Statistische Segmentlänge
A	Strukturfaktor
A_0, A	Querschnittsfläche eines undeformierten bzw. eines deformierten Körpers
A_2, A_3	Zweiter bzw. Dritter Virialkoeffizient
b	Parameter in der <i>Gaußschen</i> Verteilungsfunktion
b	Streulänge eines Segments
B	Volumenfaktor
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_2	Konzentration eines gelösten Stoffes
c^*	Überlappungskonzentration
C_{NIPA}	Molare Konzentration an Monomer NIPA
$C(q)$	Statischer Korrelator in der PR-Theorie
E	Elastizitätsmodul
E	Elektrische Feldstärke
f	Funktionalität eines Vernetzers
$\Delta F_{\text{Def.}}$	Freie Deformationsenergie eines Polymernetzwerks

$g(q)$	Dimensionslose Funktion in der PR-Theorie
G	Statischer Schubmodul
$G(q)$	Thermisch-dynamischer Korrelator in der PR-Theorie
I_0, I_s	Intensität von eingestrahltm Licht bzw. Streulicht
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
K	Optische Konstante
K_{DB}	<i>Debye-Bueche</i> -Konstante
l	Länge eines Kettenglieds
L_0, L	Länge eines undeformierten bzw. eines deformierten Körpers
M_c	Mittlere Molmasse von Netzketten zwischen Vernetzungsstellen
M_n, M_w	Zahlenmittel bzw. Gewichtsmittel der Molmasse
M_s	Molmasse eines Segments
n	Anzahl der Kettenglieder bzw. statistischen Segmente einer Kette
n_0, n	Brechungsindex von reinem Lösungsmittel bzw. Medium
n_c, n_K	Molzahl eines Vernetzers bzw. elastisch effektiver Netzketten
$\partial n/\partial c$	Brechungsindexinkrement
N	Anzahl von Kettensegmenten zwischen zwei Vernetzungsstellen
N_A	<i>Avogadro</i> -Konstante
p	Druck
$P(\theta), P(q)$	Streifaktor in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ bzw. vom Wellenvektor q
q	Wellenvektor
Q	Dimensionsloser Wellenvektor
r	Abstand
$\langle r^2 \rangle_0, \langle r^2 \rangle_i$	Mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand einer freien, unvernetzten Kette (Zufallskette) bzw. einer Kette im Polymernetzwerk
R	Universelle Gaskonstante
$R_E(q)$	Exzeß-Streuung
$R_{Gel}(q), R_{Lsg.}(q)$	Streuung eines Gels bzw. einer Polymerlösung
$R_T(q)$	Thermisch-dynamischer Anteil der Streuung
$R(\theta), R(q)$	Rayleighverhältnis in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ bzw. vom Wellenvektor q
$S(q)$	Strukturfaktor in der PR-Theorie
T	Temperatur
V	Volumen
V_m, V_{sp}	Molares bzw. Spezifisches Volumen
w_0, w	Effektiver Virialkoeffizient im Herstellungszustand bzw. bei der Messung

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung temperatursensitiver neutraler Hydrogele mittels statischer Lichtstreuung mit dem Ziel, die Eignung unterschiedlicher in der Literatur benutzter Ansätze zur Beschreibung der inhomogenen inneren Struktur von Polymernetzwerken kritisch zu prüfen. Diese basieren alle auf der prinzipiellen Annahme, daß sich die Streuintensität eines Gels additiv aus zwei voneinander unabhängigen Beiträgen zusammensetzt. Ob eine solche Vorgehensweise gerechtfertigt ist, soll anhand der Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert werden.

Der innere Aufbau ist für die makroskopischen wie mikroskopischen Eigenschaften eines Gels entscheidend, aber aus theoretischer Sicht bisher wenig verstanden. Bei der Suche nach neuen „intelligenten“ Werkstoffen, die auf Veränderungen in den Umgebungsbedingungen mit einer Volumenänderung reagieren, sind die Hydrogele in den vergangenen Jahren verstärkt ins Zentrum des Interesses gerückt. Ihr vielfältiges Einsatzgebiet erstreckt sich mittlerweile von der klassischen Technik (Ventile) bis in den Bereich der Medizin/Biotechnologie (künstliches Gewebe). Daher besteht ein Bedarf nach einem tieferen theoretischen Verständnis solcher Systeme.

Zunächst wird in einem theoretischen Abschnitt auf die verschiedenen Arten polymerer Netzwerke, ihre Charakterisierung über mechanische Eigenschaften (statischer Schubmodul) und die Probleme, die sich bei der Betrachtung realer inhomogener Polymernetzwerke ergeben, eingegangen. In diesem Zusammenhang werden auch die Grundzüge der statistischen Theorie der Gummielastizität näher erläutert.

Da Informationen über die Topologie solcher Netzwerke aus Lichtstreuuntersuchungen erhalten werden können, folgt im Anschluß an eine Einführung in die Grundlagen der statischen Lichtstreuung die Vorstellung einiger literaturbekannter Verfahren zur Auswertung der Streuintensität eines Gels $R_{\text{Gel}}(q)$. Bei allen diesen Betrachtungsweisen gehen die Autoren von der einfachen Addition eines rein statischen und eines ausschließlich dynamischen Beitrags aus: $R_{\text{Gel}}(q) = R_{\text{Lsg.}}(q) + R_{\text{E}}(q)$. Der dynamische Anteil soll dabei allein durch die thermischen Konzentrationsfluktuationen der Netzketten im Polymernetzwerk verursacht werden und unter bestimmten Voraussetzun-

gen durch die Streuintensität einer mäßig konzentrierten Lösung eines zum betrachteten Gel analogen unvernetzten Polymers $R_{Lsg.}(q)$ ersetzt werden können. Die im Vergleich dazu erhöhte Streuintensität des Gels, die sogenannte Exzeß-Streuung $R_E(q)$, wird dem statischen Anteil zugeschrieben, der wiederum den räumlichen Inhomogenitäten im Polymernetzwerk zugeordnet wird. Diese werden darauf zurückgeführt, daß bei der Vernetzung Konzentrationsfluktuationen sozusagen eingefroren werden. Die Exzeß-Streuung kann experimentell durch Differenzbildung der Streuintensitäten eines Gels und einer dementsprechenden Polymerlösung erfaßt werden. Zur Überprüfung eines solchen Ansatzes ist ein temperatursensitives Polymer-Lösungsmittel-System mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur besonders gut geeignet, da in diesem Fall bei Erhöhung der Temperatur auf die Mischungslücke zu nur die Streuintensität des thermisch-dynamischen Beitrags bzw. $R_{Lsg.}(q)$ – und zwar in immer größer werdendem Umfang – zunehmen sollte.

Zu den bekannten Auswerteverfahren gehören die sogenannten klassischen empirischen Ansätze nach P. Debye und A.M. Bueche, A. Guinier oder L.S. Ornstein und F. Zernike. Diese beruhen jeweils auf unterschiedlichen Modellvorstellungen, die wieder zu verschiedenen vereinfachenden Annahmen führen. Aus den daraus resultierenden Gleichungen kann man stets zwei charakteristische Strukturparameter, die Korrelationslänge ξ und die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$, ermitteln. Mittels einer analogen Auswertung können auch die entsprechenden Größen für Polymerlösungen bestimmt werden.

Die Physiker S. Panyukov und Y. Rabin veröffentlichten 1996 eine sehr umfassende, allerdings mathematisch auch äußerst komplexe statistisch-mechanische Analyse nachträglich statistisch vernetzter Polymere. Kurz darauf stellten sie einen mathematisch weniger aufwendigen phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung der Netzwerkstruktur statistisch vernetzter neutraler Gele vor, der auf den Ergebnissen dieser exakten theoretischen Lösung basiert. Die in dieser sogenannten PR-Theorie angegebenen Gleichungen enthalten experimentell einfacher faßbare Parameter. Die Grundgleichung zur Berechnung des die innere Struktur eines Polymernetzwerks in guten und Θ Lösungsmitteln beschreibenden Strukturfaktors $S(q)$ ist wiederum additiv aus denselben Beiträgen wie bei den klassischen Ansätze zusammengesetzt: $S(q) = G(q) + C(q)$ ($G(q)$: thermisch-dynamischer Korrelator, $C(q)$: statischer Korrelator).

tor). Diese Größen können über eine weitere Beziehung in meßbare Streuintensitäten umgerechnet werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Hydrogele werden durch redox-initiierte radikalisch vernetzende Copolymerisation des Monomers *N*-Isopropylacrylamid mit *N,N'*-Methylenbisacrylamid als Vernetzer in entionisiertem Wasser hergestellt. Die Synthese der mäßig konzentrierten wäßrigen Lösungen des analogen linearen, unvernetzten Polymers erfolgt auf die gleiche Art und Weise, nur ohne Zugabe des Vernetzers. Insgesamt werden drei verschiedene Gel-Lösungs-Systeme im Herstellungszustand ohne zusätzliches Quellen betrachtet (A: hergestellt bei 14°C; B: hergestellt bei 20°C mit einer höheren Beschleunigerkonzentration; Referenzsystem C: hergestellt bei 20°C).

Die Charakterisierung der Gele hinsichtlich ihrer makroskopischen Eigenschaften erfolgt über die Messung des statischen Schubmoduls, aus dem dann die effektiven Vernetzungsdichten und die Vernetzungsausbeuten berechnet werden können. Die Überprüfung des eingesetzten Monomers und der unvernetzten Polymere auf ihre Reinheit wird anhand von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vorgenommen. Durch Integration der ¹H-NMR-Signale kann bei der *in situ* Herstellung aller mäßig konzentrierten wäßrigen Polymerlösungen ein Umsatz von mindestens 99% ermittelt werden.

Die Ergebnisse der Schubmodulmessungen deuten auf das Auftreten von Netzwerkfehlern beim Aufbau der Strukturen im Inneren der Gele hin. In welchem Umfang und in welcher Art und Verteilung diese vorliegen hängt sehr stark von den Herstellungsbedingungen ab. Solche Netzwerkfehler werden bei allen theoretischen Überlegungen vernachlässigt, beeinflussen aber entscheidend das Ausmaß der Inhomogenität und damit das Streuverhalten eines Gels. Dies zeigt sich auch daran, daß die Werte der mechanischen Eigenschaften der drei Hydrogele in der gleichen Reihenfolge von Gel A1 über Gel B1 zu Gel C1 ansteigen, wie die aus den jeweiligen Exzeß-Streukurven erhaltenen Korrelationslängen kleiner werden.

Die Streuintensitäten aller Gele und Lösungen werden mit Erhöhung der Temperatur größer, allerdings in unterschiedlichem Maße. Die Streukurven weisen größtenteils einen relativ flachen Verlauf mit einer leichten Abnahme der Intensitäten zu großen q^2 -Werten hin auf. Bei kleineren q^2 -Werten sind die Kurven der Polymerlösungen zu höheren Intensitäten gekrümmt. Die Absolutwerte der Streuintensität aller mittels sta-

tischer Lichtstreuung untersuchten Hydrogele liegen wie erwartet über denen der wäßrigen Lösungen, wobei die Werte aller Proben bei 20°C einander aber ziemlich ähnlich sind. Während die Unterschiede im Kurvenverlauf bei den Polymerlösungen relativ gering sind, fällt das mit einer höheren Beschleunigerkonzentration hergestellte Gel B1 dadurch auf, daß es sowohl größere Absolutwerte als auch einen stärkeren Anstieg der Streuintensitäten mit zunehmender Meßtemperatur zeigt.

Die beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) mittels Differenzbildung aus den absoluten Streuintensitäten eines Gels und der dazu analogen Polymerlösung separierte Exzeß-Streuung weist für alle drei Gel-Lösungs-Systeme ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit mit zunehmender Meßtemperatur auf. Der beobachtete Intensitätsanstieg widerspricht den Vorhersagen der klassischen Ansätze, nach denen sich für den statischen Beitrag bei allen Temperaturen gleiche Werte ergeben sollten, und deutet so darauf hin, daß im Fall der Exzeß-Streuung wohl noch dynamische Anteile enthalten sind oder eine Kopplung zwischen statischem und dynamischem Teil vorliegt.

Das Streuverhalten scheint außerdem von den Herstellungsbedingungen abhängig zu sein. Die Herstellungstemperatur beeinflusst stets das Ausmaß der Zunahme der Streuintensität mit Erhöhung der Meßtemperatur, während sich die eingesetzte Beschleunigerkonzentration vor allem auf die Höhe der Absolutwerte der Streuintensität der Gele auswirkt. Sie hat jedoch ebenso einen gewissen Einfluß auf den Umfang des Intensitätsanstiegs und zwar bei Gelen und Lösungen in etwa gleichem Maße.

Bei der graphischen Auftragung der Exzeß-Streuung und auch der Streuintensitäten der Polymerlösungen nach den klassischen Auswerteverfahren erhält man vor allem bei niedrigeren Meßtemperaturen nicht die erwarteten Geraden mit positiver Steigung. Obwohl deshalb bei den Auswertungen teilweise nur weniger als die Hälfte der Meßpunkte berücksichtigt werden können, lassen sich bei allen drei Systemen für die beiden charakteristischen Strukturparameter die gleichen Tendenzen ausmachen.

Die aus der Exzeß-Streuung ermittelten Korrelationslängen ξ der Gele sind alle relativ klein (zwischen 0,5 nm und 34 nm), unabhängig davon welche klassische Methode zur Auswertung verwendet wurde. Sie nähern sich bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlich einem Minimalwert an und werden im betrachteten Temperaturbereich von 20°C bis 30°C mit ansteigender Meßtemperatur in ziemlich gleichmäßigen

Schritten größer. Die entsprechenden mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ der Gele nähern sich zu hohen Temperaturen hin einem bestimmten, von der Herstellungstemperatur abhängenden Wert an. Die Korrelationslängen der Lösungen liegen in der gleichen Größenordnung (zwischen 7 nm und 22 nm). Ihr Wert nimmt aber überraschenderweise mit Erhöhung der Meßtemperatur linear ab. Für die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex der Polymerlösungen erhält man mit zunehmender Temperatur einen exponentiellen Anstieg.

Auch hier zeigen die Herstellungsbedingungen Auswirkungen auf die Ergebnisse. Eine tiefere Herstellungstemperatur bedingt einen stärkeren Anstieg der Korrelationslängen der Gele mit Erhöhung der Temperatur, während sie diejenigen der Lösungen gar nicht zu beeinflussen scheint. Eine höhere Beschleunigerkonzentration führt dagegen unabhängig von der Meßtemperatur bei den Hydrogelen zu konstant größeren und bei den wäßrigen Polymerlösungen zu etwas kleineren Korrelationslängen.

Die mit ansteigender Meßtemperatur festgestellten Tendenzen weisen fast alle auf eine Zunahme der Inhomogenität in dieser Richtung hin. Eine Ausnahme stellt die Abnahme der Korrelationslängen der Lösungen dar. Da deren Streuverhalten aber wiederum in die durch Differenzbildung erhaltene Exzeß-Streuung eingeht, liegen bei temperatursensitiven Gel-Lösungs-Systemen vermutlich gegenläufige Effekte vor, die nicht so einfach separiert werden können. Statische und dynamische Anteile der Streuintensität scheinen miteinander gekoppelt zu sein. Damit ist der allen Auswertungen zugrunde gelegte Ansatz in Form einer Addition zweier voneinander unabhängiger Beiträge in Frage zu stellen. Welche der oben beschriebenen Annahmen im einzelnen nicht zutrifft kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht abschließend beurteilt werden. Es liegt wahrscheinlich eine Kombination mehrerer Ursachen vor.

In der Theorie von S. Panyukov und Y. Rabin werden verschiedene Gleichungen für unterschiedliche Lösungsmittelbedingungen angegeben. Die für die Systeme A und C durchgeführten Berechnungen ergeben bei allen betrachteten Bedingungen für die Streuintensität fast immer erheblich zu kleine Absolutwerte. Zudem weichen die berechneten Werte vom experimentell beobachteten Verlauf der Streukurven ab. Die genauen Gründe für diese Abweichungen sind schwer zu fassen. Einerseits können durchaus die Kriterien diskutiert werden, nach denen einige der eingesetzten Parameter, beispielsweise die Größe der statistischen Segmentlänge a , ausgewählt wur-

den. Andererseits basiert diese Theorie auf derselben Addition wie die klassischen Ansätze.

Die wichtigste Beobachtung im Zusammenhang mit der PR-Theorie ist deshalb die, daß der Anstieg der Streuintensität in immer größeren Schritten mit Erhöhung der Temperatur von den Korrelatoren nicht adäquat wiedergegeben wird. Die Erweiterung anderer Autoren, die neben den beiden extremen Lösungsmittelbedingungen (gut und Θ) zusätzlich noch mittlere Lösungsmittelqualitäten in Betracht ziehen, indem sie zur Berücksichtigung des Einflusses von Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen den *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameters χ einführen, scheint sehr sinnvoll zu sein. Damit wird die Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten etwas besser beschrieben. Für die dimensionslose Funktion $g(q)$ wurde allerdings noch keine eigene Gleichung bei mittleren Lösungsmittelqualitäten aufgestellt.

Die vorherrschenden Lösungsmittelbedingungen sind für die hier betrachteten temperatursensitiven Gele und Polymerlösungen nicht erst bei den Lichtstremessungen, sondern bereits bei der Herstellung von großer Bedeutung und sollten daher in beiden Bereichen stärker miteinbezogen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus *N*-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung zeigen, daß deren innerer Aufbau und damit auch ihr Streuverhalten viel komplizierter ist als bisher angenommen wurde. Gerade im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten werden sowohl die klassischen empirischen Ansätze als auch die Theorie von S. Panyukov und Y. Rabin den komplexen gegenseitigen Abhängigkeiten innerhalb der Struktur temperatursensitiver Gele nicht gerecht. Bei der Herleitung der angegebenen Gleichungen werden zu viele zu stark vereinfachende Annahmen gemacht und der Einfluß der Herstellungsbedingungen wird deutlich unterschätzt, indem z.B. bei allen theoretischen Betrachtungen das Auftreten von Netzwerkfehlern vernachlässigt wird. Aber auch das Verhalten der analogen Polymerlösungen im mäßig konzentrierten Bereich könnte komplizierter sein als gedacht. Der einfache prinzipielle Ansatz in Form einer Addition eines ausschließlich statischen Exzeß-Streuanteils und eines rein thermisch-dynamischen Anteils muß allerdings aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit auf jeden Fall in Frage gestellt werden.

Summary

This thesis involves the study of temperature-sensitive neutral hydrogels by static light scattering, with the aim of critically scrutinising the applicability of various literature methods describing the inhomogeneous internal structure of polymer networks. These methods are all based on the principal assumption that the scattering intensity of a gel is composed of the sum of two independent contributions. Whether such an approach is justifiable will be discussed based upon the results of the current investigations.

The internal structure of a gel is pivotal to both its macroscopic and microscopic properties but theoretically not well understood. Hydrogels have become of great interest in recent years due to the need for new intelligent materials that change in volume with changes in their surroundings. Their application in many different areas now ranges from classical engineering (valves) to medicine and biotechnology (artificial tissue). This demands a better theoretical understanding of such systems.

First of all, the various types of polymer networks, their characterisation by their physical properties (shear modulus) and the problems that arise when observing real inhomogeneous polymer networks are discussed in the theoretical section. The relevant main features of the theory of statistical rubber elasticity are also explained.

As information concerning the topology of such networks can be obtained from light scattering measurements, after an introduction to the basic principles of static light scattering, several methods known in the literature for interpreting the scattering intensity of a gel $R_{\text{gel}}(q)$ are presented. In all of these procedures, the authors assume the simple addition of a purely static and a solely dynamic part: $R_{\text{gel}}(q) = R_{\text{sol.}}(q) + R_{\text{E}}(q)$. The dynamic part should only be due to the thermal concentration fluctuations of the network chains in the polymer network. This should be able to be substituted under specific conditions by the scattering intensity of a semidilute solution of a non-cross-linked polymer $R_{\text{sol.}}(q)$ that is in every other way analogous to the gel which is to be considered. The comparatively larger scattering intensity of the gel, the so-called excess scattering $R_{\text{E}}(q)$, is ascribed to the static portion, which is in turn as-

signed to spatial inhomogeneities in the polymer network. These come about from the cross-linking process, where concentration fluctuations are frozen in. The excess scattering can be experimentally determined by subtracting the scattering intensity of a polymer solution from that of the corresponding gel. A temperature-sensitive polymer-solvent system with a lower critical solution temperature is particularly appropriate in establishing whether such an approach is applicable, as in this case by raising the temperature to the phase separation, only the scattering intensity of the thermal contribution of the gel or $R_{\text{sol.}}(q)$ should increase, and in an ever-increasing manner.

The well-known determination methods of analysis include the so-called classic empirical approaches of P. Debye and A.M. Bueche, A. Guinier or L.S. Ornstein and F. Zernike. These are each based upon different models that then lead to different simplifications. From the resulting equations two characteristic network parameters can always be obtained, namely the correlation length ξ and the mean square fluctuation of the refractive index $\langle \eta^2 \rangle$. By utilising an analogous analysis, these values can also be evaluated for polymer solutions.

In 1996 the physicists S. Panyukov and Y. Rabin published a comprehensive but mathematically extremely complex statistical mechanical analysis of gels formed by instantaneous cross-linking of semidilute solutions. Shortly after they presented a mathematically less complex phenomenological approach describing the network structure of statistically cross-linked neutral gels, which is based upon the results of the exact theoretical solution. The equations given by the so-called PR theory contain parameters that are more easily obtained experimentally. The fundamental equation used to determine the structure factor $S(q)$ describing the internal structure of a polymer network in good and Θ solvents is again derived from the sum of the same parts as in the classical approaches: $S(q) = G(q) + C(q)$ ($G(q)$: thermal correlator, $C(q)$: static correlator). These values can be converted via a further relationship into measurable scattering intensities.

The hydrogels investigated in this thesis were synthesised by redox-initiated free-radical cross-linking copolymerisation of the monomer *N*-isopropylacrylamide with the cross-linker *N,N'*-methylenebisacrylamide in deionised water. Semidilute aqueous solutions of the corresponding linear, non-cross-linked polymers were obtained by free-radical polymerisation under identical conditions but omitting the cross-linker. In

total, three different gel-solution systems in their state of preparation without additional swelling were utilised (A: formed at 14°C; B: formed at 20°C with a higher accelerator concentration; C: formed at 20°C).

The characterisation of the gels with regard to their macroscopic properties was carried out by shear modulus measurements, from which the effective network density and the cross-linking efficiency can be calculated. The purity of the monomer and of the non-cross-linked polymer was determined by ^1H and ^{13}C NMR. Integration of the ^1H NMR signals allowed a conversion of 99% to be established from *in situ* preparation of all of the semidilute aqueous polymer solutions.

The results of the shear modulus measurements suggest the occurrence of network defects in the structure within the gels. To which degree and in what form they occur as well as the distribution of these defects is very much dependent on the conditions during synthesis. Such network defects are ignored by all the theoretical treatments, although they influence crucially the degree of inhomogeneity and thus the scattering behaviour of a gel. This can be seen in the values of the mechanical properties of the three hydrogels, which increase in the same fashion from gel A1 to gel B1 to gel C1 as the correlation lengths derived from the respective excess scattering curves decrease.

The scattering intensities of all gels and solutions become larger with increasing temperature, but to a varying degree. The scattering curves mostly exhibit a relatively flat slope with a slight decrease in the intensities for large values of q^2 . At lower q^2 values, the curves for the polymer solutions bend toward higher intensities. The values of the scattering intensity for all hydrogels that were investigated by static light scattering lie as expected above those of the aqueous solutions, although the values of all samples at 20°C are very similar to one another. While the variations in the course of the curves for the polymer solutions are relatively small, it is apparent for gel B1, synthesised with a higher accelerator concentration, that not only larger intensity values occur but also a greater increase in scattering intensities with increasing temperature.

The excess scattering determined from subtraction of the scattering intensity of a polymer solution from that of the corresponding gel at an angle of 90°C ($q^2 = 3.504 \times$

10^{10} cm^{-2}) shows a clear dependence with increasing temperature for all three gel-solution systems. The observed rise in intensity contradicts the predictions from the classical approaches, which state that the static portion should give the same value for all temperatures. This suggests that for excess scattering, either a dynamic contribution is present, or a coupling between the static and dynamic parts occurs.

Furthermore, the scattering behaviour appears to be dependent on the conditions during synthesis. The preparation temperature always influences the degree to which the scattering intensity becomes larger with increasing temperature, whereas the concentration of the accelerator affects especially the magnitude of the values of the scattering intensity of the gels. However, it also influences somewhat how much the intensity increases, and for gels and solutions to approximately the same degree.

The plots of the excess scattering and of the scattering intensities for the polymer solutions according to the classical interpretations do not give the expected straight line with positive slope, especially at lower temperatures. Although in some cases fewer than half the data points could be considered because of this, for all three systems the same trends could be observed for both characteristic network parameters.

The correlation lengths ξ for the gels determined from the excess scattering are all relatively small (between 0.5 nm and 34 nm), irrespective of which classical determination method is used. They probably tend to a minimum at lower temperatures and increase quite monotonously with increasing temperature within the observed temperature range of 20°C to 30°C. The accordant mean square fluctuation of the refractive index $\langle \eta^2 \rangle$ for the gels tend at higher temperatures towards a particular value that is dependent of the preparation temperature. The correlation lengths of the solutions lie in the same order of magnitude (between 7 nm and 22 nm). Surprisingly, their values decrease linearly with increasing temperature. The mean square fluctuations of the refractive index for the polymer solutions show an exponential increase with increasing temperature.

The conditions during synthesis also have an effect on the results in this case. A lower preparation temperature causes a larger increase in the correlation length of the gels when the measurement temperature is increased, whereas it appears to have no effect whatsoever on the solutions. In contrast, a higher accelerator concen-

tration leads to consistently larger correlation lengths for the hydrogels and somewhat smaller lengths for the aqueous polymer solutions, independent of the measurement temperature.

The trends that were established with increasing temperature almost all suggest an increase in inhomogeneity with the temperature. An exception is the decrease in the correlation length observed for the solutions. However, as their scattering behaviour contributes to the excess scattering by subtraction, it appears that for temperature-sensitive gel-solution systems opposing effects are present that cannot be separated in such a simple fashion. Static and dynamic portions of the scattering intensity appear to be coupled to one another. Thus, the approach used by all analyses in the form of the addition of two parts that are mutually independent must be questioned. Which of the approximations described above is not appropriate can not be established definitively from the data at hand. It is most probably a combination of several causes.

In the theory of S. Panyukov and Y. Rabin, distinct equations for different solvent conditions are given. Calculations carried out for systems A and C led almost always to values that were far too low for all conditions chosen. In addition, the calculated values diverge from the experimentally observed course of the scattering curves. The exact reasons for such divergence is difficult to ascertain. On one hand, the criteria used for choosing several of the applied parameters, such as the magnitude of the statistical segment length a , could be debated; on the other hand, this theory is also based upon the same addition as the classical approaches.

The most important conclusion with respect to the PR theory is therefore that the increase in the scattering intensity in ever larger steps with increasing temperature is not adequately described by the correlators. The expansion of this theory by other authors, who consider, in addition to the two extreme solvent conditions (good and Θ) further intermediate solvent qualities, in that they introduce the Flory-Huggins interaction parameter χ to account for the influence of polymer-solvent interactions, appears to be expedient. This allows the temperature dependence of the scattering intensities to be somewhat better described. For the dimensionless function $g(q)$, however, no equation has yet been proposed for intermediate solvent qualities.

The prevailing solvent conditions are not just of significance to the light scattering measurements but already to the synthesis of the temperature-sensitive gels and polymer solutions considered here, and these conditions should thus be incorporated in both cases.

The investigations in this thesis into the internal structure of hydrogels from *N*-isopropylacrylamide by static light scattering show that their internal structure and thus also their scattering behaviour is much more complicated than previously assumed. Particularly when regarding the temperature dependence of the scattering intensity, both the classical empirical approaches and the theory of S. Panyukov and Y. Rabin do not fairly describe the complex interdependencies within the structure of temperature-sensitive gels. Too many oversimplifications are made in the derivation of the equations given, and the influence of the conditions during synthesis is clearly underestimated, in that for example the occurrence of network defects are neglected by all theoretical treatments. In addition, the behaviour of the corresponding polymer solutions in the semidilute region could also be more complicated as previously thought. In principle, the simple approach in the form of an addition of a solely static excess scattering and an exclusively temperature-dependent dynamic portion must, from the results of the current investigations, be called into question.

1. Einleitung

1.1 Allgemeines zu Gelen

Die Bezeichnung Gel leitet sich von Gelatine, dem Abbauprodukt des Kollagens, ab. Gelatine läßt sich wiederum auf das lateinische Wort *gelatum* (dt. „Gefrorenes“) zurückführen, da bereits eine 0,6%ige wäßrige Gelatinelösung beim Abkühlen erstarrt bzw. „geliert“. Weitere bekannte Beispiele für Gele sind Knorpel, der Glaskörper im Innern des Auges, das Verdicken von Stärke (Pudding), das Gelieren von Pektinen (Marmelade), weiche Kontaktlinsen und Superabsorber (z.B. in Babywindeln). Solche superabsorbierenden Polymere zeigen ein Wasseraufnahmevermögen von bis zu 1000 g Wasser pro g trockenes Polymer. Herkömmliche cellulosische Fasern können im Vergleich dazu nur 12 g pro g trockene Faser absorbieren^[2, 3, 4]. In der Analytik wird die Molmassenverteilung von Polymeren häufig mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Aus physikalisch-chemischer Sicht kann ein Gel als ein aus langen, flexiblen, miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur verbundenen Makromolekülen aufgebautes Polymernetzwerk in einer flüssigen Phase beschrieben werden. Handelt es sich bei dieser Flüssigkeit um Wasser, so spricht man von Hydrogelen.

In der vorliegenden Arbeit stehen Hydrogele aus *N*-Isopropylacrylamid (NIPA) im Mittelpunkt. Erste Veröffentlichungen ab 1956 betrachten polymere NIPA-Verbindungen aufgrund der Tatsache, daß sie unter Normalluftdruck zwischen 30°C und 35°C inverse Löslichkeit (d.h. eine Mischungslücke mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur) zeigen, als eine theoretische Kuriosität^[5]. Heute ist diese Besonderheit eine gefragte Eigenschaft. Es gibt mittlerweile verschiedenste Anwendungen, die alle diesen Effekt nutzen^[6–14]. Vor allem in den Bereichen Medizin und Biotechnologie, aber auch in der klassischen Technik, werden in den letzten Jahren verstärkt bei neuen Entwicklungen sogenannte smarte Hydrogele, die bei sich verändernden Umgebungsbedingungen unter Volumenänderung Wasser (und darin gelöste Substanzen) aufnehmen oder abgeben, als faszinierende „intelligente“ Werkstoffe entdeckt und eingesetzt. Im Kapitel 3.1 wird noch ausführlicher auf NIPA-Gele, sowie lineare, unvernetzte NIPA-Polymere und deren Eigenschaften eingegangen.

1.2 Theoretische Betrachtungen von Gelen

Trotz der vielfältigen Anwendungsgebiete in der Praxis hat man den sehr komplexen inneren Aufbau von Polymernetzwerken aus theoretischer Sicht bisher noch nicht besonders gut verstanden. Vergleicht man bei Untersuchungen mittels statischer Lichtstreuung die Intensität des von Polymerlösungen gestreuten Lichts mit derjenigen von Gelen, so fällt auf, daß die Streuintensität der Gele im allgemeinen höher ist. Diese „überschüssige Streuung“ wird als Exzeß-Streuung bezeichnet und vollständig dem beim Vernetzungsvorgang im Polymernetzwerk gewissermaßen eingefrorenen Konzentrationsfluktuationen zugeschrieben, welche die Inhomogenitäten in der inneren räumlichen Struktur des Gels ausmachen.

In der Literatur haben sich bereits mehrere Autoren mit der Beschreibung der Exzeß-Streuung beschäftigt. Für die Streuintensität eines Gels wird dabei in den allermeisten Fällen folgender Ansatz in Form einer einfachen Addition verwendet, wobei die Streuintensitäten stets als Rayleighverhältnisse in Abhängigkeit vom Wellenvektor $R(q)$ angegeben werden (vgl. Kapitel 2.2 bzw. 2.3):

$$R_{\text{Gel}}(q) = R_{\text{T}}(q) + R_{\text{E}}(q)$$

$R_{\text{E}}(q)$ ist die schon erwähnte Exzeß-Streuung (nicht-ergodischer Beitrag). $R_{\text{T}}(q)$ entspricht dem Anteil der Intensität des gestreuten Lichts, der von den thermischen Konzentrationsfluktuationen der Polymerketten herrührt (ergodischer Beitrag). Unter bestimmten Voraussetzungen kann $R_{\text{T}}(q)$ durch die Streuintensität der Lösung eines zum untersuchten Gels analogen linearen, unvernetzten Polymers $R_{\text{Lsg.}}(q)$ ersetzt werden. Dieser Beitrag kann ebenso mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung ermittelt werden^[15, 16]. Man erhält damit:

$$R_{\text{Gel}}(q) = R_{\text{Lsg.}}(q) + R_{\text{E}}(q) \quad \text{bzw.} \quad R_{\text{E}}(q) = R_{\text{Gel}}(q) - R_{\text{Lsg.}}(q)$$

Aus den klassischen empirischen Auswertemethoden, z.B. nach P. Debye und A.M. Bueche, A. Guinier oder L.S. Ornstein und F. Zernike, können dann mittels verschiedener Annahmen und den daraus jeweils resultierenden unterschiedlichen Ansätzen für $R_{\text{E}}(q)$ für das Polymernetzwerk charakteristische Strukturparameter und somit quantitative Informationen über die inhomogene innere Struktur des Gels erhalten werden. In der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, daß die aus Lichtstremessun-

gen bei verschiedenen Temperaturen auf diese Weise ermittelten Parameter, die Korrelationslänge ξ und die sich über ξ^3 erstreckende mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$, charakteristische Abhängigkeiten aufweisen. Die diesen drei Auswertemethoden im einzelnen zugrundeliegenden Annahmen und Ausdrücke werden in Kapitel 2.3.2 näher besprochen.

Die Physiker S. Panyukov und Y. Rabin stellten 1996 einen phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung der Netzwerkstruktur statistisch vernetzter neutraler Gele vor. Dieser basiert auf der exakten theoretischen Lösung einer von denselben Autoren durchgeführten, mathematisch äußerst komplexen, statistisch-mechanischen Analyse nachträglich statistisch vernetzter Polymere auf der Basis von Edwards Hamilton Operator mittels *replica field theory methods*, ist aber selbst mathematisch weniger aufwendig und damit auch für Nicht-Theoretiker zu handhaben. Auf diese PR(*Panyukov-Rabin*)-Theorie wird in Kapitel 2.3.3 noch ausführlicher eingegangen. Die Grundgleichung der PR-Theorie zur Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ eines Polymernetzwerks $S(q) = G(q) + C(q)$ teilt die Streuintensität des Gels, analog zu dem oben genannten Ansatz, wiederum in zwei Beiträge auf. Der thermisch-dynamische Korrelator $G(q)$ erfaßt wie $R_T(q)$ bzw. $R_{Lsg.}(q)$ die thermischen Fluktuationen und der statische Korrelator $C(q)$ wie $R_E(q)$ ausschließlich die statischen Inhomogenitäten im Gel. Da die einzelnen Terme des Strukturfaktors zudem proportional zu den in Streuexperimenten detektierbaren Intensitäten sind (vgl. Kapitel 2.3.3, Gl. 2.60), müßten sich die theoretischen Vorhersagen der PR-Theorie anhand eines Vergleichs mit den Ergebnissen aus Lichtstreuuntersuchungen überprüfen lassen. Die Gültigkeit der PR-Theorie für aus *N*-Isopropylacrylamid und ähnlichen Verbindungen durch radikalisch vernetzende Copolymerisation mit *N,N'*-Methylenbisacrylamid hergestellte Hydrogele wurde bereits mittels Neutronenkleinwinkelstreuung^[17, 18, 19] und statischer Lichtstreuung^[20, 21, 22] erfolgreich untersucht, jedoch nur unter ganz bestimmten Fragestellungen (z.B. nach dem Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen an eingesetztem Vernetzer). Untersuchungen zu systematischen Änderungen der Streuintensität eines Gels innerhalb einer Serie von Messungen bei verschiedenen Temperaturen, vor allem wenn dabei Bereiche mit unterschiedlichen Lösungsmittelbedingungen durchlaufen werden, sind bisher nicht erfolgt.

1.3 Resultierende Aufgabenstellung

Zur experimentellen Überprüfung aller dieser Ansätze zur Beschreibung der Exzeß-Streuung $R_E(q)$ bzw. des Strukturfaktors $S(q)$ eines Gels mittels statischer Lichtstreuung eignen sich Hydrogele auf *N*-Isopropylacrylamid(NIPA)-Basis bzw. wäßrige Lösungen des linearen, unvernetzten NIPA-Polymers besonders gut, da beide eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST, *lower critical solution temperature*) aufweisen. Diese Eigenschaft bietet den Vorteil, daß der thermisch-dynamische Anteil der Streuintensität $R_T(q)$ bzw. $R_{Lsg.}(q)$ eines solchen temperatursensitiven Systems immer stärker zunimmt, wenn man sich mit der Meßtemperatur der LCST bei etwa 33°C nähert. Dieses Verhalten sollte ebenso vom thermisch-dynamischen Korrelator $G(q)$ der PR-Theorie wiedergegeben werden. Außerdem kann vorausgesetzt werden, daß diese Zunahme bei einem Gel und bei einer dazu analogen mäßig konzentrierten Polymerlösung ungefähr gleich groß ist, und daß sich die Netzwerkpunkte nur in zu vernachlässigend kleinem Umfang bewegen^[23]. Geht man dann noch davon aus, daß die Streuung eines Gels $R_{Gel}(q)$ tatsächlich über einen Ansatz in Form einer einfachen Addition erfaßt werden kann und daß die Exzeß-Streuung $R_E(q)$ und der dieser entsprechende statische Korrelator $C(q)$ der PR-Theorie ausschließlich statische Inhomogenitäten in der inneren Struktur des Polymernetzwerks repräsentieren, so sollten beide bei Annäherung an die LCST keine zusätzlichen dynamischen Streuanteile zeigen. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang stellt die Lösungsmittelqualität dar. Diese sollte sich für ein solches System mit ansteigender Temperatur kontinuierlich verschlechtern. Allerdings werden in der von S. Panyukov und Y. Rabin aufgestellten Theorie zur Vereinfachung nur gute und Θ Lösungsbedingungen berücksichtigt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, mittels statischer Lichtstreuung erhaltene Streudaten im Hinblick auf die oben genannten Ansätze zu interpretieren.

Die Synthese der Hydrogele aus *N*-Isopropylacrylamid erfolgt mit dem Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid mittels einer redox-initiierten radikalischen Copolymerisation in entionisiertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen (14°C, 20°C). Dabei müssen zuerst sowohl die vorhandenen Synthesevorschriften als auch die eingesetzten Reaktions- bzw. Meßgefäße den methodischen Vorgaben der statischen Lichtstreuung und den apparativen Gegebenheiten der verwendeten Lichtstreuungsanlage

angepaßt bzw. daraufhin optimiert werden. Die mechanischen Eigenschaften der so erhaltenen Gele werden durch statische Schubmodulmessungen bestimmt. Die zu den NIPA-Gelen analogen Lösungen des unvernetzten NIPA-Polymers werden *in situ* unter den gleichen Herstellungsbedingungen und mit der entsprechenden Zusammensetzung, nur ohne Zusatz eines Vernetzers, hergestellt und mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert (siehe Kapitel 3).

Zur Ermittlung der Streudaten, anhand derer dann die Eignung der verschiedenen Ansätze zur Beschreibung von Polymernetzwerken geprüft werden kann, werden für die temperatursensitiven Gele und die dazu analogen Polymerlösungen in einem Temperaturbereich von 20°C bis 30°C mittels statischer Lichtstreuung winkelabhängige Streuintensitäten aufgenommen. Zunächst werden die so erhaltenen Streukurven ausführlich vorgestellt und diskutiert (siehe Kapitel 4.1). Danach werden die aus der Differenzbildung $R_{\text{Gel}}(q)$ minus $R_{\text{Lsg.}}(q)$ erhaltene Exzeß-Streuung $R_{\text{E}}(q)$ der Gele, sowie im Anschluß daran noch separat die Streuung der Polymerlösungen mittels klassischer empirischer Methoden ausgewertet (vgl. Kapitel 4.2). Daran schließt sich ein Vergleich mit den Vorhersagen der Theorie von S. Panyukov und Y. Rabin, vor allem bezüglich des Einflusses der Temperatur und damit der Lösungsmittelqualität an. Es werden theoretische Berechnungen für verschiedene Herstellungs- und Meßbedingungen durchgeführt, um auf diese Weise die Annahmen der PR-Theorie näher zu beleuchten (Kapitel 4.3).

Anschließend an den Ergebnis- und Diskussionsteil wird diese Arbeit in Kapitel 5 zuletzt mit einem Fazit und Ausblick abgerundet.

2. Theoretischer Teil

2.1 Polymernetzwerke – Gele

Ein Gel kann als ein in einem flüssigen Medium hoch gequollenes Polymernetzwerk beschrieben werden. Solche Substanzen weisen eine gummi- oder „gelartige“ Konsistenz auf. Obwohl die Flüssigkeit die auf das jeweilige Volumen bezogene größere Komponente ist und hinreichend kleine Moleküle leicht ein- und wieder ausdringen können, beginnt ein Gel in einem Zeitfenster von einigen Sekunden unter dem Druck seines eigenen Gewichts nicht zu fließen und es zeigt auch, ähnlich wie bei einem Festkörper, je nach Art der Vernetzung eine mechanische Stabilität gegenüber äußeren Kräften. Ein Gel befindet sich demnach zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand und lässt sich am leichtesten durch Scheren deformieren. Es besteht mindestens aus zwei Komponenten, einem Polymernetzwerk, das aus langen, flexiblen, miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur verbundenen Makromolekülen aufgebaut ist, und einer flüssigen Phase. Handelt es sich dabei um Wasser, so spricht man von Hydrogelen, bei anderen Flüssigkeiten von Lyogelen. Aufgequollene, vernetzte Polymere mit kolloidalen Abmessungen werden als Mikrogele bezeichnet. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gele sind Hydrogele. Im Idealfall besteht ein Gel aus nur einem Polymernetzwerk, das über seine gesamte makroskopische Ausdehnung von einem einzigen großen Makromolekül gebildet wird und keine Endgruppen mehr besitzt. In der Realität gibt es allerdings verschiedene Einschränkungen, die zu Inhomogenitäten im Netzwerk führen. Darauf wird in Kapitel 2.1.3 noch ausführlicher eingegangen. Die Eigenschaften von polymeren Gelen hängen sehr stark von der inneren Struktur des Netzwerks ab, sowie von den Wechselwirkungen zwischen Polymernetzwerk und Lösungsmittel. Infolgedessen reicht ihr Eigenschaftsspektrum von flüssigkeitsähnlich über viskos oder kautschukelastisch bis hin zu hochfest und spröde. Im folgenden wird nun beschrieben, auf welche unterschiedlichen Arten die innere Struktur eines Gels aufgebaut sein kann.

2.1.1 Aufbau, Herstellung und Einteilung von Polymernetzwerken ^[2, 3, 24–27]

Ein Netzwerk wird gebildet, wenn Polymerketten (Netzketten) durch intermolekulare Bindungen an Vernetzungsstellen zu einem einzigen sehr großen dreidimensionalen Makromolekül verbunden werden. Diese Bindung kann entweder chemisch oder durch physikalische Wechselwirkungen erfolgen.

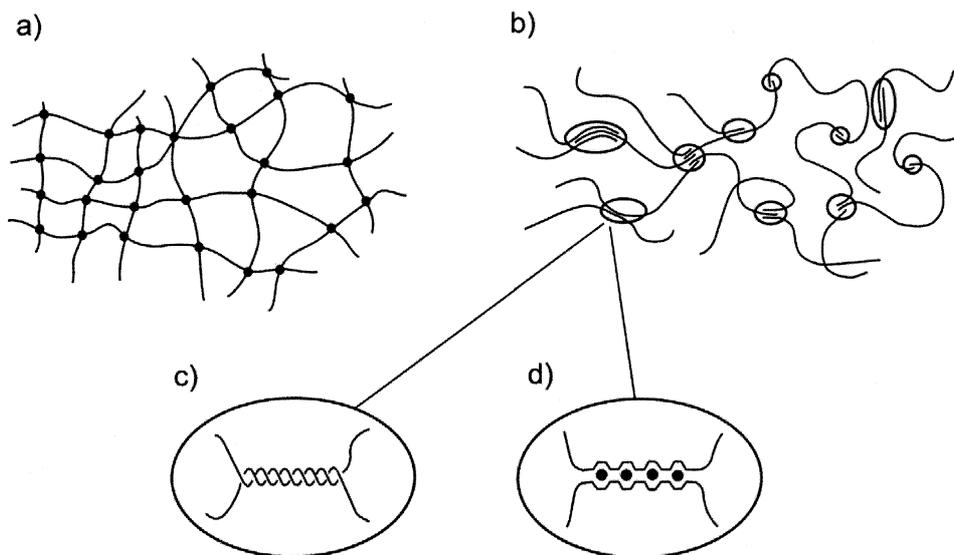


Abbildung 1: Schematische Darstellungen von (a) chemischer (kovalenter) Vernetzung und (b) physikalischer (nicht-kovalenter) Vernetzung in Polymernetzwerken. Beispiele für physikalische Vernetzung sind (c) eine helicale Anordnung durch Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. Karrageen und Agar-Agar) und (d) Chelatbildung mit Kationen (●) (z.B. Alginat) ^[28].

Eine chemische Vernetzung über kovalente Bindungen ist normalerweise irreversibel und eine Netzkette kann nur durch Zerstörung der Bindungen herausgelöst werden. Man erhält chemische Netzwerke einerseits direkt bei Polymerisationen, bei denen nicht nur bi-, sondern auch höherfunktionelle Monomere eingesetzt werden. Andererseits können lineare Polymere, die an Seitenketten freie funktionelle Gruppen tragen, noch nachträglich durch eine weitere verknüpfende Polymerisation dieser Seitenketten vernetzt werden, beispielsweise induziert durch UV-Bestrahlung ^[26, 29]. Die meisten Polymernetzwerke von technischer Bedeutung gehören zur Gruppe der chemisch vernetzten Polymere. Das wohl bekannteste Beispiel für die nachträgliche Vernetzung eines makromolekularen Systems ist die Schwefelvulkanisation des Kau-

tschuks. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gele werden über eine redox-initiierte radikalische Copolymerisation bei simultan ablaufender Polymerisation und Vernetzung in wässriger Lösung dargestellt (siehe Kapitel 3.3). Diese Methode ist besonders gut für die Polymerisation von Molekülen mit Vinyl-Gruppen bei niedrigen Temperaturen geeignet^[5, 26]. Eine charakteristische Eigenschaft chemisch vernetzter Polymernetzwerke ist ihre Unlöslichkeit in *allen* Flüssigkeiten. Sie können aber bei nicht zu großer Netzwerkdichte darin quellen.

Bei physikalischen Netzwerken werden die einzelnen Netzketten ausschließlich durch physikalische Wechselwirkungen zusammengehalten. Diese sind wenig lokalisiert, meist nicht abzusättigen und in der Regel, wenn man nur einzelne Bindungen betrachtet, viel schwächer als kovalente chemische Bindungen. Oft sind allerdings an einem einzigen Vernetzungspunkt eines physikalischen Netzwerks sehr viele Atome bzw. Gruppen beteiligt. Aus diesem Grund können solche physikalischen Bindungen, obwohl sie eigentlich reversibel sind, bezogen auf eine Kette (aber nicht bezogen auf eine einzelne Bindung) viel stabiler sein als irreversible kovalente chemische Bindungen. Welche physikalischen Wechselwirkungen in einem bestimmten Fall vorhanden sind, kann sehr unterschiedlich sein. Es können Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen (*Coulombsche* Kräfte), Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder durch *Van der Waalssche* Kräfte hervorgerufene Wechselwirkungen vorliegen (Abbildung 2).

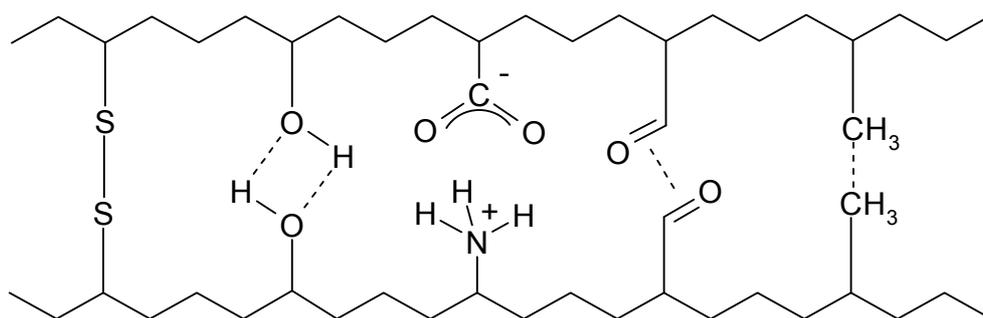


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Verknüpfungsmöglichkeiten bzw. Wechselwirkungen (*von links nach rechts*):
 kovalente chemische Bindung, Wasserstoffbrückenbindung,
 ionische Wechselwirkung (*Coulombsche* Kräfte), Dipol-Dipol-
 Wechselwirkung, *Van der Waalssche* Kräfte^[30].

Aber auch solche einfachen Netzwerke, die nur durch mechanische Verhakung oder Verschlaufung von Polymerketten entstehen, werden zu den physikalischen Polymernetzwerken gezählt. Diese Art von Netzwerk kann beispielsweise in hochkonzentrierten Polymerlösungen auftreten. Die Eigenschaften physikalischer Netzwerke hängen sehr stark von den äußeren Bedingungen ab, z.B. von der Temperatur (Thermoreversibilität). Außerdem können sie alle *im Prinzip* durch Lösungsmittel wieder in die einzelnen Makromoleküle zerlegt werden, aus denen sie aufgebaut sind.

Weitere Einteilungsmöglichkeiten für Polymernetzwerke, außer nach der Art der Verknüpfung, ergeben sich z.B. bei Betrachtung ihrer Ladung. Man unterscheidet dann zwischen neutralen, anionischen, kationischen und ampholytischen Netzwerken. Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gele sind aus neutralen Polymernetzwerken aufgebaut. Basierend auf dem elastischen Verhalten der Vernetzungsstellen bei einer Deformation kann man zudem nach affinen Netzwerken und Phantomnetzwerken differenzieren (vgl. Kapitel 2.1.4). Zuletzt gibt es neben der Unterteilung in Homopolymere (Netzwerke, die aus nur einem Monomertyp aufgebaut sind) und Copolymere (meist aus einem Hauptmonomer gebildete Polymere, die über ein höherfunktionelles Copolymer vernetzt sind) noch sogenannte Durchdringungsnetzwerke, in denen sich im Idealfall zwei voneinander unabhängige Netzwerke gegenseitig durchdringen, die aber nicht miteinander verbunden sind, sowie semi-interpenetrierende Netzwerke, die aus einem Polymernetzwerk bestehen, das sich in einer nicht vernetzten Polymermatrix befindet.

2.1.2 Charakterisierung von Polymernetzwerken [2, 24, 25, 27, 31]

Da ein Polymernetzwerk im Prinzip nur aus einem einzigen sehr großen Molekül besteht, ist eine Charakterisierung über die Molmasse des gesamten Netzwerks nicht sinnvoll. Sie erfolgt deshalb in diesem Fall über die mittlere Molmasse der Netzketten zwischen den einzelnen Vernetzungsstellen. Ist diese mittlere Molmasse M_c klein und sind somit die Netzketten kurz, so erhält man ein starres Netzwerk, das nur in begrenztem Umfang quellen kann. Ein elastischeres Polymernetzwerk mit langen Netzketten und großer M_c kann dagegen in einem geeigneten Lösungsmittel viel besser quellen. Eine weitere charakteristische Größe chemischer Netzwerke ist ihr Vernetzungsgrad. Er entspricht dem Verhältnis der Molzahl vernetzter, zur Molzahl

aller im Netzwerk vorhandenen Monomere und kann über die Vernetzungsdichte ν , die molare Anzahl der Netzketten pro Volumeneinheit ausgedrückt werden. Nimmt man nun an, daß ein ideales Polymernetzwerk vorliegt, d.h. daß jedes Vernetzermolekül entsprechend seiner funktionellen Möglichkeiten vollständig reagiert hat, das Netzwerk keinerlei Defekte aufweist und somit alle Netzketten elastisch effektiv sind, dann kann man die theoretische Vernetzungsdichte ν_{th} definieren als:

$$\nu_{th} = \frac{n_c}{V} \cdot \frac{f}{2} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Hier ist n_c die molare Menge an bei der Herstellung eingesetztem Vernetzer, f dessen Funktionalität und V das Gesamtvolumen der Reaktionslösung. Der Faktor zwei im Nenner folgt daraus, daß sich jede Netzkette zwischen zwei Vernetzungsstellen erstreckt. Die Funktionalität f eines Vernetzers entspricht der Anzahl der Netzketten, die an einem Vernetzungspunkt miteinander verknüpft werden. Im Idealfall wird ein solcher Punkt wirklich nur von einem einzigen Atom gebildet. Meistens liegen aber – wie auch bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymernetzwerken – von den Vernetzermolekülen gebildete kleinere Brücken vor. Da deren Molekulargewicht allerdings im Vergleich zu dem der Netzketten sehr viel kleiner ist, werden sie als punktförmig betrachtet. Für die Funktionalität f des häufig verwendeten Vernetzers N,N' -Methylenbisacrylamid, der zwei funktionelle Doppelbindungen besitzt, ergibt sich so beispielsweise der Wert vier.

In der Realität ist es für das Polymernetzwerk jedoch nicht entscheidend, ob die Vernetzungsstellen chemischen oder physikalischen Ursprungs sind. Es können immer auch physikalische Verschlaufungen oder kristalline Bereiche auftreten, die wie verhältnismäßig große effektive Vernetzungsstellen wirken. Allerdings entstehen bei einer chemischen Vernetzung auch nie genau $f/2$ elastisch effektive Netzketten. Der Vernetzer kann z.B. nur einseitig oder gar nicht eingebaut werden, es können Verschlaufungen, Ringbildungen und andere Netzwerkdefekte auftreten, die alle die optischen und mechanischen Eigenschaften eines Polymernetzwerks beeinflussen (siehe Kapitel 2.1.3). Eine viel bessere Beschreibung stellt deshalb die effektive Vernetzungsdichte ν_{eff}^* dar, welche die Konzentration der bei einer Deformation elastisch aktiven Ketten im Netzwerk widerspiegelt und üblicherweise als Molzahl der Netzketten pro Kubikzentimeter des trockenen Polymers (mit dem spezifischen Volumen V_{sp}) angegeben wird. Es gilt:

$$v_{\text{eff}}^* = \left(\frac{1}{V_{\text{sp}} \cdot M_c} \right) \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot M_c}{M_n} \right) \quad \text{Gl. 2.2}$$

M_n ist die zahlenmittlere Molmasse des unvernetzten Polymers. Vor allem bei nachträglich vernetzten linearen Polymeren wird M_n sehr viel größer als die mittlere Molmasse der elastisch effektiven Netzketten M_c , so daß sich der zweite Klammerterm dem Wert eins annähert. Die effektive Vernetzungsdichte ist über die mechanischen Eigenschaften des Polymernetzwerks experimentell zugänglich (Schubmodul; siehe Kapitel 2.1.4 und 3.5.2) und damit kann dann M_c berechnet werden. Das Verhältnis der effektiven zur theoretischen Vernetzungsdichte ist ein Maß für die Effektivität einer Vernetzungsreaktion.

2.1.3 Inhomogenitäten in realen Polymernetzwerken ^[24, 25, 27, 31, 32]

Im vorangegangenen Abschnitt wurde schon erwähnt, daß die Struktur von Polymernetzwerken normalerweise stark vom Idealfall abweicht. Sie hängt außerdem nicht allein von den chemischen Bestandteilen des Netzwerks ab, sondern auch von den gewählten Herstellungsbedingungen. Ein ideales Polymernetzwerk sollte theoretisch nur aus einem einzigen sehr großen Molekül bestehen und eine „unendlich“ große Molmasse besitzen, d.h. eine sehr viel größere Molmasse als selbst für Polymere üblich ist. Die Vernetzungsstellen in einem solchen Netzwerk sollten völlig gleichmäßig verteilt sein, von ihnen allen sollte die gleiche Anzahl an Netzketten ausgehen und diese wiederum sollten immer aus der gleichen Anzahl von Monomereinheiten aufgebaut sein. Das anschaulichste Modell dafür ist ein einfaches, völlig regelmäßiges Gitter. In Wirklichkeit treten allerdings stets Unregelmäßigkeiten und Fehler beim Einbau des Vernetzers auf. In Abbildung 3 sind einige dieser Netzwerkdefekte gezeigt, wobei die Punkte • jeweils ein Vernetzermolekül repräsentieren. Es kann z.B. vorkommen, daß noch freie Kettenenden lose im Polymernetzwerk vorliegen. Diese tragen nicht zur Elastizität des Netzwerks bei. Einen gegenläufigen Effekt beobachtet man, wenn sich Ketten miteinander verhaken und Verschlaufungen bilden, die wie echte chemische Vernetzungsstellen wirken können und beispielsweise das Quellungsverhalten beeinträchtigen. Intramolekulare Ringe entstehen vor allem bei Polymerisation in verdünnter Lösung. Sie sind elastisch ineffektiv und man erhält somit Netzwerke mit einem niedrigeren Schubmodul, als man theoretisch erwarten würde.

Nicht abreagierte funktionelle Gruppen eines Vernetzermoleküls setzen schließlich die Funktionalität des Vernetzers herab. Alle diese Fehler beeinflussen die Anzahl bzw. die mittlere Molmasse M_c der elastisch effektiven Netzketten und folglich das elastische Verhalten und die Topologie des Netzwerks in hohem Maße. Da Vernetzungsreaktionen in der Realität zudem selten vollständig ablaufen, können in einem Polymernetzwerk zusätzlich nicht eingebaute Monomere, Oligomere und kleinere lineare Polymere vorliegen, die aber mit geeigneten Lösungsmitteln herausgelöst werden können.

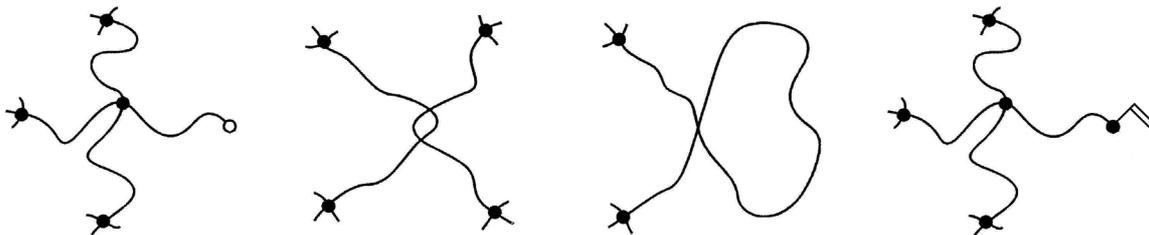


Abbildung 3: Defekte, die in realen Polymernetzwerken auftreten können – von links nach rechts: freies Kettenende, miteinander verhakte Kettenschlaufen, intramolekulare Kettenschlaufe (Ringbildung), nur einseitig abreagiertes Vernetzermolekül^[24].

Werden Vernetzer und Hauptmonomer gleichzeitig copolymerisiert, so hängt die Verteilung der beiden beim Einbau entsprechend von der Reaktivität der funktionellen Gruppen beider Moleküle ab. Bei einer radikalisch vernetzenden Copolymerisation kann man einen klaren Zusammenhang zwischen der Reaktivität eines Vernetzers, der Effizienz der Vernetzungsreaktion, sowie der Größe und Dichte der stärker vernetzten Bereiche innerhalb eines Gels beobachten. Dessen Lichtstreuintensität wird um so größer, je höher die Vernetzungsdichte ist^[20, 33–36]. Der eingesetzte Vernetzertyp hat also einen wesentlichen Einfluß auf die innere Struktur eines Gels. Mit weniger reaktiven Vernetzern erhält man Polymernetzwerke mit einem größeren Ausmaß an Netzwerkfehlern^[33, 37, 38]. Computerunterstützte Modellrechnungen zur vernetzenden Copolymerisation bestätigen dies^[39]. Darüber hinaus haben bei der Herstellung auch die Temperatur^[18, 20] oder die Monomerkonzentration^[20, 21, 22, 40, 41] einen direkten Einfluß auf die Inhomogenität des gebildeten Netzwerks, und zwar in der Form, daß dieses um so inhomogener wird, je kleiner die eingesetzte Konzentration an Monomer ist^[41].

Dies alles führt dazu, daß in einem realen Polymernetzwerk nicht nur die Länge der Netzketten zwischen den einzelnen Vernetzungsstellen stark variiert, sie sind zudem nicht gleichmäßig verteilt. Es kommt zu Inhomogenitäten im Netzwerk, die man sich als Anhäufungen von Vernetzungsstellen vorstellen kann, die von weniger dicht vernetzten Bereichen umgeben sind (Abbildung 4). Regionen mit hoher lokaler Vernetzungsdichte (Cluster) zeichnen sich durch verhältnismäßig kurze Netzketten und somit einer relativ hohen lokalen Polymerkonzentration aus. Sie quellen, wenn sie mit einem im thermodynamischen Sinne guten Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, nicht so stark wie die sie umgebende, schwächer vernetzte Matrix oder sogar überhaupt nicht. Weniger stark vernetzte Bereiche weisen längere Netzketten auf, sind infolgedessen im Vergleich stärker gequollen bzw. verdünnt und haben deshalb eine niedrigere Polymerkonzentration^[42]. Makroskopisch kann sich dies beispielsweise darin äußern, daß ein ansonsten klares Gel trübe Bezirke (hochvernetzte Zonen mit kleinerem Quellungsgrad) enthält.

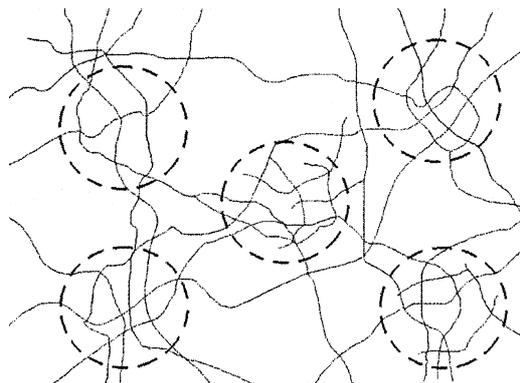


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines inhomogenen Gels – Bereiche mit höherer lokaler Vernetzungsdichte sind durch gestrichelte Kreise gekennzeichnet^[42].

Dieser Effekt der inhomogenen Verteilung der Vernetzungsstellen ist allerdings nur selten so deutlich sichtbar. Meistens erkennt man ihn mittels Streumethoden erst bei gequollenen Gelen. Der Grund hierfür läßt sich durch die Einführung von sogenannten *frozen blobs* (dt. „gefrorene Klümpchen“) veranschaulichen. Solche Agglomerate bilden sich bei Gelsynthesen, die normalerweise bei Polymerkonzentrationen im mäßig konzentrierten Bereich ablaufen, wenn Vernetzungsstellen (*blobs*) auf benachbarten Gitterplätzen zu liegen kommen (Abbildung 5a). Die Gitterlänge entspricht dabei der Korrelationslänge ξ . Solche dichter vernetzten und daher unbeweglicheren

(frozen) Regionen, bilden oft Cluster, die sich im Herstellungszustand durchaus überlappen können. Kleinere Cluster können sogar vollständig in größere Cluster eingebettet sein. Da sich aber die Verteilung der Polymerkonzentration in der Lösung bei der Vernetzung nicht wesentlich ändert, erscheint das gebildete Gel bei Lichtstreuuntersuchungen aufgrund des fehlenden Kontrasts genauso homogen wie zuvor die mäßig konzentrierte Reaktionslösung. Beim Quellen können dann die kleineren von den größeren Clustern freigesetzt werden. Das ist möglich, da Vernetzungsstellen, die zu verschiedenen Clustern gehören, durch lange Ketten, die sich über das gesamte Netzwerk erstrecken, miteinander verbunden sein können, obwohl sie in der Reaktionslösung nebeneinander liegen. Erst jetzt wirkt es sich aus, daß Regionen mit einer relativ hohen lokalen Polymerkonzentration und kurzen Netzketten schlechter quellen als ihre Umgebung, die Inhomogenitäten treten deutlich hervor (Abbildung 5b) und die mittels Lichtstreuung gemessene Streuintensität nimmt zu^[15, 23, 43, 44].

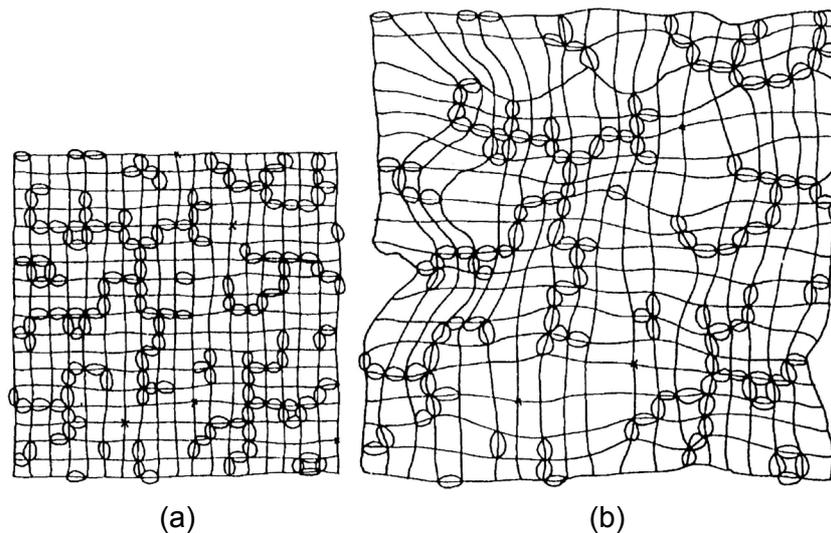


Abbildung 5: Schematische Darstellung statistisch vernetzter Polymerketten in einer mäßig konzentrierten Reaktionslösung; θ und Φ stellen *frozen blobs* dar, die oft zu Clustern aggregiert sind: (a) Herstellungszustand; (b) wie (a), aber – in Bezug zum Herstellungszustand – gequollen^[45].

Als Folge der inhomogenen Verteilung der Vernetzungsstellen über das gesamte Netzwerk, weichen die elastischen Eigenschaften und das Quellungsverhalten eines realen Polymernetzwerks stark von denen eines idealen (homogen vernetzten) Gels ab. Zur Beschreibung der Topologie eines Netzwerks werden in der Literatur ver-

schiedene Vorgehensweisen vorgeschlagen^[15, 46, 47]. Auf charakteristische Netzwerkparameter, die mittels statischer Lichtstreuung bestimmt werden können, nämlich die Korrelationslänge ξ und die mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$, wird in Kapitel 2.3.2 näher eingegangen.

2.1.4 Statistische Theorie der Gummielastizität^[31, 41, 48 – 71]

Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Polymernetzwerken ist ihre Elastizität. Sie sind nicht nur in der Lage, große mechanische Verformungen auszuhalten, ohne zu reißen, sie nehmen zudem nach Aufhebung der äußeren Krafteinwirkung spontan wieder ihre ursprüngliche Form an. Erlangt ein Körper seinen Ausgangszustand sogar exakt wieder, so spricht man von ideal-elastischem Verhalten.

Durch die statistische Theorie der Gummielastizität werden makroskopische Phänomene, z.B. das Spannungs- bzw. Dehnungsverhalten von Polymernetzwerken, mit molekularen Netzwerkparametern verknüpft. Die Anfänge einer molekularen Theorie der Gummielastizität gehen auf theoretische Betrachtungen von W. Kuhn zum elastischen Verhalten von Naturkautschuk zurück^[50, 51]. Basierend auf der statistischen Behandlung freier Polymerketten fand Kuhn, daß sich bei hinreichender Kettenlänge Gesetzmäßigkeiten ergeben, die nur von der Anzahl der Ketten, nicht aber von ihrer chemischen Struktur abhängen. Dieser Ansatz wurde in den folgenden Jahren von mehreren Wissenschaftlern, u.a. L.R.G. Treloar^[49, 52, 53], H.M. James^[54, 55, 56] und E. Guth^[54, 55], P.J. Flory^[31, 57–61], J. Rehner Jr.^[58, 59], F.T. Wall^[60, 62], sowie J.J. Hermans^[63], weiterentwickelt.

In allen gummielastischen Substanzen, deren bekanntester Vertreter wohl der Kautschuk ist, liegen lange Polymerketten mit mehr oder weniger frei drehbaren Bindungen vor. Sie sind an einigen Stellen miteinander verknüpft und bilden so ein dreidimensionales Netzwerk, welches die Formbeständigkeit gewährleistet. Lange Ketten sind außerdem eine Voraussetzung für die große Deformierbarkeit eines Netzwerks. Sie nehmen im unverformten Zustand eine zufällig geknäulte räumliche Anordnung ein. Beim Auftreten einer äußeren Spannung kann eine große Verformung dann dadurch zustande kommen, daß die Polymerketten andere, stärker gestreckte Konformationen ausbilden. Daraus folgt allerdings, daß die Ketten trotz der Vernetzung

noch beweglich sein müssen, d.h. die intermolekularen Wechselwirkungskräfte dürfen nur schwach sein^[50, 51, 64]. Darüber hinaus ist die innere Energie idealerweise bei einer elastischen Verformung unabhängig von den Konformationen der einzelnen Polymerketten und bleibt somit wie auch das Volumen konstant.

Das einfachste Modell zur Beschreibung einer solchen Netzkette ist das der Zufalls-kette. Diese Polymerketten, die aus n Kettengliedern der Länge l bestehen sollen, liegen dabei mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in jede beliebige Raumrichtung verteilt vor. Sie sind voneinander unabhängig und ihre Beweglichkeit ist in keiner Weise, z.B. durch Bindungswinkel oder ausgeschlossene Volumina, eingeschränkt.

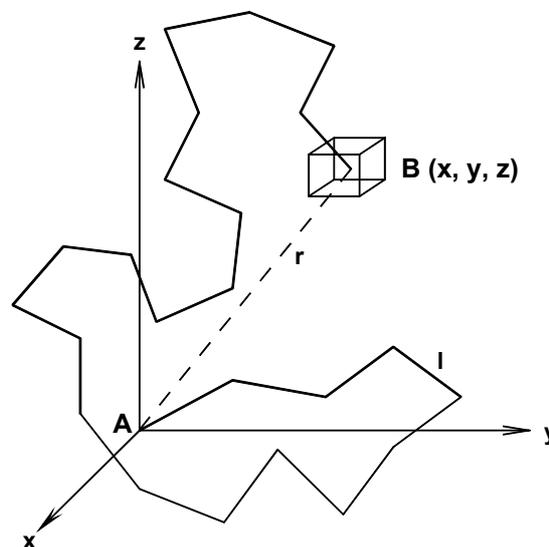


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Makromoleküls, das sich zwischen dem Koordinatenursprung A und dem Punkt B (x, y, z) im Volumenelement dV (Würfel) erstreckt (r : End-zu-End-Abstand; l : Länge eines Kettenglieds).

Der Anfangspunkt A einer solche Zufalls-kette soll im Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems liegen und ihr Endpunkt im Punkt B (x, y, z) . Deren Abstand voneinander ist der sogenannte End-zu-End-Abstand r der Polymerkette (Abbildung 6). Die Wahrscheinlichkeit, das Kettenende im Abstand r vom Ursprung im Volumenelement $dV = dx dy dz$ an der Position x, y, z anzutreffen, kann als das Produkt aus der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x, y, z)$ und dem betrachteten Volumenelement dV ausgedrückt werden und ist direkt proportional zu den möglichen Konformationen der betrachteten Kette. Auch in diesem einfachen Fall, wie so häufig bei statistischen

Problemen, welche die Überlagerung von Zufallseffekten betreffen, kann diese die Verteilung von Kettenendenabständen beschreibende Wahrscheinlichkeit über eine modifizierte *Gaußsche* Verteilungsfunktion dargestellt werden:

$$\rho(x, y, z) dx dy dz = \frac{b^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} \exp \left\{ -b^2(x^2 + y^2 + z^2) \right\} dx dy dz \quad \text{Gl. 2.3}$$

Der Faktor b bestimmt die statistische Verteilung der End-zu-End-Abstände. Er ist mit dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand der Zufallskette $\langle r^2 \rangle_0$ und über das Produkt aus der Anzahl der Kettenglieder n und dem Quadrat ihrer Länge l auch mit der Struktur der Kette verknüpft:

$$\langle r^2 \rangle_0 = \frac{3}{2b^2} = n \cdot l^2 \quad \text{Gl. 2.4}$$

Im Gegensatz zu einer Zufallskette besitzt eine molekulare Polymerkette in Wirklichkeit feste Bindungswinkel und die Rotationsfreiheit um Einfachbindungen ist meist eingeschränkt. Allerdings kann jeder solchen realen Netzkette eine sogenannte äquivalente Zufallskette mit den gleichen statistischen Eigenschaften zugeordnet werden. Beide Ketten sollten in diesem Fall in völlig gestrecktem Zustand die gleiche Gesamtlänge, welche dem Produkt $n \cdot l$ entspricht, aufweisen, sowie die gleiche räumliche Ausdehnung, ausgedrückt über den gleichen mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand: $\langle r^2 \rangle_i$ (Netzkette) = $\langle r^2 \rangle_0$ (Zufallskette). Da eine reale Polymerkette aufgrund sterischer Hinderungen oder elektrostatischer Effekte steifer ist, werden ihrer äquivalenten Zufallskette eine kleinere Zahl an statistischen Segmenten n mit einer größeren Länge l zugeordnet. Mit dieser Anpassung kann ein reales Polymernetzwerk mit derselben Statistik wie ein Netzwerk aus Zufallsketten beschrieben werden.

Die rücktreibende Kraft bei der Rückbildung einer Verformung ist bei einem ideal-elastischen Netzwerk allein die Abnahme der Entropie, aufgrund der geringeren Anzahl an Konformationsmöglichkeiten der Polymerketten im deformierten Zustand verglichen mit dem Ausgangszustand. Es wird angenommen, daß die Gesamtentropie des Netzwerks der Summe aller Entropien der einzelnen Ketten entspricht und somit auch die Änderung der Entropie des gesamten Netzwerks bei einer Verformung mit der Summe der Entropieänderungen jeder einzelnen Kette übereinstimmt. Die Konformationsmöglichkeiten einer Netzkette sollen dabei stets unabhängig von denen

der anderen Ketten im Netzwerk sein und lediglich vom mittleren End-zu-End-Abstand ihrer eigenen Endpunkte abhängen, wobei dieser im Verhältnis zur Gesamtlänge der Kette klein sein soll. Weitere Annahmen betreffen die Vernetzungsstellen im Netzwerk. Deren thermischen Fluktuationen sollen so klein sein, daß sie als in ihrer wahrscheinlichsten Position fixiert betrachtet werden können. Zudem sollen die Vernetzungsstellen bei einer Deformation des Körpers proportional zur makroskopischen Krafteinwirkung verschoben werden (affines Netzwerk) und das Volumen des Körpers soll bei der Verformung konstant bleiben. Unter diesen Bedingungen kann man das beschriebene Modell der Zufallskette anwenden. Abweichungen der realen Polymernetzwerke von diesem idealisierten *Gaußschen* Verhalten werden durch die Einführung von Korrekturfaktoren mit einbezogen, für die verschiedene Autoren unterschiedliche Werte angegeben haben^[65]. Bei kleinen Deformationen und niedrigen Quellungsgraden können die elastischen Eigenschaften solcher Netzwerke auch deshalb gut mit der *Gaußschen* Theorie der Gummielastizität beschrieben werden, da sich der Fehler, der durch die Verwendung einer durch viele Annahmen nur eingeschränkt gültigen Verteilungsfunktion hervorgerufen wird, in diesem Bereich sehr wenig auswirkt^[66]. Im Fall großer Deformationen und hoher Quellungsgrade werden jedoch sogenannte „Nicht-*Gaußsche*“ Verteilungsfunktionen eingesetzt, wie z.B. die inverse Langevin-Funktion, auf die weiter unten noch kurz eingegangen wird.

Für die freie Deformationsenergie $\Delta F_{\text{Def.}}$ eines Polymernetzwerks erhält man, bezogen auf die *Gaußsche* Statistik und unter Berücksichtigung der Modellvorstellungen verschiedener Autoren, folgenden Ausdruck^[41, 48]:

$$\Delta F_{\text{Def.}} = n_K \cdot RT \left(\frac{A}{2} \cdot \eta \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B \cdot \ln \left(\eta^{\frac{3}{2}} \cdot \lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z \right) \right) \quad \text{Gl. 2.5}$$

In diesem Ansatz ist n_K die Molzahl der elastisch effektiven Netzketten, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Variablen λ_i beschreiben die relative Deformation des Körpers. Auf die beiden Konstanten A und B , sowie auf den Dilatationsfaktor η , wird in den nächsten Abschnitten näher eingegangen.

Der Strukturfaktor A berücksichtigt die in der Realität doch vorhandenen Fluktuationen der Vernetzungsstellen. Diese sollten die tatsächliche Entropieänderung bei der Deformation des Netzwerks reduzieren. W. Kuhn^[50, 51], P.J. Flory^[31, 57–60], J. Rehner Jr.^[58, 59], F.T. Wall^[60, 62] und J.J. Hermans^[63] gehen allerdings davon aus, daß die

Fluktuationen, wie oben beschrieben, vernachlässigbar klein sind und ein affines Netzwerk vorliegt. Sie setzen daher $A = 1$. H.M. James^[54, 55, 56] und E. Guth^[54, 55] lassen Brownsche Bewegungen tetrafunktioneller Vernetzungsstellen zu und geben für A den Wert 0,5 an. Die Vernetzungsstellen fluktuieren dabei frei um ihre mittlere Position ohne durch benachbarte Polymerketten behindert zu werden. In einem solchen sogenannten Phantomnetzwerk sollen sich nicht nur die Vernetzungsstellen, sondern ebenso die Polymerketten untereinander, vollkommen ungestört von ihrer unmittelbaren Umgebung bewegen können. Sowohl Duiser und Staverman^[67] als auch Eichinger^[68] und Graessley^[69, 70] erweitern diese Betrachtung auf bewegliche Vernetzungsstellen mit beliebiger Funktionalität f des Vernetzers und leiten den allgemeinen Ansatz $A = 1 - 2/f$ ab. Für einen tetrafunktionellen Vernetzer ($f = 4$) erhält man damit den gleichen Wert $A = 0,5$ wie nach H.M. James und E. Guth. In späteren Arbeiten verweist P.J. Flory darauf, daß diese beiden Betrachtungsweisen jeweils Extremfälle beschreiben^[61]. In unverdünnten Netzwerken bei kleinen Deformationen sind Fluktuationen der Vernetzungsstellen, beispielsweise durch eine dichte Packung der Polymerketten, vollständig unterdrückt bzw. zumindest stark eingeschränkt. Es liegt ein affines Netzwerk vor ($A = 1$). Verdünnte, d.h. hochgequollene Netzwerke entsprechen eher Phantomnetzwerken, da in diesem Fall die Beeinflussungen durch Nachbarketten gering sein sollten, es gilt: $A = 1 - 2/f$. Bei realen Polymernetzwerken, bei mittleren Deformationen oder bei kleinen Quellungsgraden, ergeben sich für den Strukturfaktor A Werte dazwischen.

Für den Volumenfaktor B werden in der Literatur Werte zwischen $B = 0$ und $B = 1$ angegeben^[65]. Bleibt das Volumen des Körpers bei der Deformation konstant, so wird der logarithmische Term in Gleichung 2.5 Null und der genaue Wert für B ist somit ohne Bedeutung. Erfolgt allerdings eine Volumenänderung, dann nimmt der Volumenfaktor B , z.B. nach P.J. Flory, in Abhängigkeit von der Funktionalität f des Vernetzers, den Wert $2/f$ an.

Der Dilatationsfaktor η wurde erstmals von A.V. Tobolsky eingeführt^[71] und ist als das Verhältnis $\langle r^2 \rangle_i / \langle r^2 \rangle_0$ definiert. $\langle r^2 \rangle_i$ steht hierbei für den mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand der Polymerketten in einem isotropen, nicht deformierten Netzwerk und $\langle r^2 \rangle_0$ ist der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand freier, unvernetzter Ketten in gleicher molekularer Umgebung. Bei der Netzwerkbildung sollte sich die Ausdehnung der Ketten nicht signifikant ändern und somit $\langle r^2 \rangle_i$ gleich $\langle r^2 \rangle_0$

sein^[60, 63]. Deshalb wird der Dilatationsfaktor meistens in erster Näherung $\eta \approx 1$ gesetzt. Einige Autoren halten dem aber entgegen, daß während der Netzbildung eine Kontraktion der schon vernetzten Ketten auftreten kann^[54, 55]. Der Wert des Dilatationsfaktors ist allerdings in jedem Fall nach erfolgter Reaktion festgelegt. Veränderungen in den äußeren Bedingungen bei der Vernetzung, wie Temperatur oder Quellungsgrad, können den Wert des Dilatationsfaktors zusätzlich beeinflussen^[41, 65].

Aus dem Ansatz für die freie Deformationsenergie $\Delta F_{\text{Def.}}$ (Gl. 2.5) kann ein Zusammenhang mit einer makroskopisch meßbaren Größe, nämlich dem Schubmodul G , abgeleitet werden. Betrachtet man schwach gequollene Polymernetzwerke und kleine Deformationen, so kann, wie bereits erwähnt wurde, die *Gaußsche* Statistik angewandt werden. Bei isochorer, isothermer und uniaxialer Verformung, erhält man die rücktreibende Kraft aus der Änderung der freien Deformationsenergie $\Delta F_{\text{Def.}}$ mit der Längenänderung des deformierten Körpers. Die relative Deformation λ entspricht dabei dem Verhältnis der Länge L des deformierten zur Länge L_0 des undeformierten Körpers ($\lambda = L/L_0$). Für die nominelle mechanische Spannung σ_0 , die rücktreibende Kraft bezogen auf die Querschnittsfläche des undeformierten Körpers A_0 , ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\sigma_0 = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{Def.}}}{\partial L} \right)_{V,T} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Mit $\Delta F_{\text{Def.}}$ nach Gleichung 2.5 und unter Berücksichtigung der effektive Vernetzungsdichte v_{eff} , sowie der Tatsache, daß die tatsächliche Spannung σ aus der nominellen Spannung σ_0 durch Multiplikation mit λ hervorgeht, resultiert daraus:

$$\sigma = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{Def.}}}{\partial L} \right)_{V,T} \cdot \lambda = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot \frac{n_K}{V} \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1}) = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot v_{\text{eff}} \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad \text{Gl. 2.7}$$

Für kleine Verformungen ist eine Spannung σ proportional zur relativen Dehnung $\varepsilon = \Delta L/L_0$, mit dem Elastizitätsmodul E als Proportionalitätskonstante ($E = \sigma/\varepsilon$, *Hooke'sches* Gesetz). Die Dehnung ist wiederum mit der Deformation λ über die Beziehung $\lambda = 1 + \varepsilon$ verknüpft. Für die Umrechnung ist nun noch von Bedeutung, daß für kleine Werte von ε die Näherung $1/(1+x) \approx (1-x)$ gilt und der Term ε^2 so klein wird, daß er vernachlässigt werden kann. Auf diese Weise erhält man für den Schubmodul G schließlich die Gleichung:

$$G = \frac{E}{3} = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot v_{\text{eff}} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Ein wichtiges Ergebnis, das aus der statistischen Theorie der Gummielastizität folgt, ist, daß der Schubmodul G direkt proportional der absoluten Temperatur, sowie der Anzahl der elastisch effektiv eingebauten Netzketten pro Volumeneinheit ist. Jedoch sind sowohl die chemische Konstitution dieser Polymerketten als auch ihre Länge und ihr Volumen unerheblich für die elastischen Eigenschaften. Im allgemeinen wird bei der Betrachtung von nicht zu stark gequollenen Netzwerken der Dilatationsfaktor näherungsweise $\eta \approx 1$ gesetzt. Man geht zudem meist davon aus, daß ein Phantomnetzwerk ($A = 1-2/f$) vorliegt und erhält somit beim Einsatz eines Vernetzers, der zu tetrafunktionellen Netzstellen führt (z.B. N,N' -Methylenbisacrylamid; $f = 4$), für den Strukturfaktor A den Wert 0,5^[61].

2.1.5 Nicht-Gaußsches Verhalten ^[49, 72, 73]

Liegen Polymernetzwerke mit hohen Quellungsgraden vor, d.h. sind die Netzketten stark gestreckt (um mehr als ein Drittel, bezogen auf die maximal mögliche Streckung), so sind einige der oben gemachten Annahmen für die *Gaußsche* Verteilung der End-zu-End-Abstände der Ketten nicht mehr gültig und das experimentell beobachtete Verhalten der Netzketten weicht vom theoretisch erwarteten Verhalten in hohem Maße ab. Ein wesentlicher Grund dafür ist, daß eine reale Polymerkette sich nicht wie eine Zufallskette ohne eigenes Volumen verhält. Nur bei Theta-Bedingungen, wenn die intramolekularen Wechselwirkungen der Polymerkette genau durch die Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel kompensiert werden, spielt das ausgeschlossene Volumen keine Rolle. Doch gerade bei stark gequollenen Netzwerken sind die Wechselwirkungen der Polymerketten mit dem Lösungsmittel groß und je stärker die attraktiven Wechselwirkungen sind, desto größer sind die Abweichungen von der *Gaußschen* Statistik. Dies ist ebenso der Fall, wenn eine Netzkette noch große oder geladene Seitengruppen trägt, die starke sterische Hindernisse bewirken und so den sterischen Effekt des ausgeschlossenen Volumens verstärken. Außerdem folgt aus der *Gaußschen* Wahrscheinlichkeitsverteilung für den End-zu-End-Abstand einer Polymerkette, daß diese unendlich lang gestreckt werden können. Dies ist aber in der Realität nicht möglich. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion sollte eigentlich für große Kettenendenabstände deutlich gegen Null

streben. Eine Möglichkeit dennoch reale Polymernetzwerke bei großen Deformationen und hohen Quellungsgraden zu beschreiben, ist die Verwendung eines Nicht-*Gauß*schen Ansatzes für die Verteilungsfunktion. Eine solche Funktion, die das Vorliegen endlich großer End-zu-End-Abstände berücksichtigt, ist beispielsweise die oft verwendete inverse Langevin-Funktion. Es gibt noch eine Reihe weiterer solcher Nicht-*Gauß*scher Ansätze, teils auch auf empirischer Basis, auf die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen werden soll.

2.1.6 Quellung ungeladener Polymernetzwerke

Chemisch dreidimensional vernetzte Polymernetzwerke sind in allen Flüssigkeiten unlöslich. Bei Kontakt mit einem geeigneten Lösungsmittel können diese allerdings so viel davon aufnehmen bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, die Netzwerke quellen. Wie viel Flüssigkeit schließlich in einem solchen Gel enthalten ist, hängt von der Netzwerkdichte und von den Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und dem Lösungsmittel, also von der Güte des Lösungsmittels ab. In der vorliegenden Arbeit werden alle untersuchten Gele durch vernetzende Copolymerisation direkt in wässriger Lösung hergestellt. Nach Abschluß der Reaktion enthält das Polymernetzwerk damit eine definierte Menge des Lösungsmittels Wasser und befindet sich von Anfang an in einem gequollenen Zustand. Setzt man bei der Polymerisation ausschließlich *N*-Isopropylacrylamid als Monomer mit dem Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid um, so erhält man außerdem ungeladene Netzwerke, die sterisch nicht allzu anspruchsvolle Seitengruppen tragen. Solche Hydrogele sollten nicht sehr stark gequollen sein und daher kann von der Gültigkeit des *Gauß*schen Ansatzes ausgegangen werden. Ihre effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} kann somit bei den hier durchgeführten Schubmodulmessungen nach Gleichung 2.8 mit den oben beschriebenen Annahmen für den Strukturfaktor A und den Dilatationsfaktor η bestimmt werden (vgl. Kapitel 3.5.2).

2.2 Statische Lichtstreuung (I) – Grundlagen

Das Phänomen, daß Licht durch kleine Teilchen gestreut wird, ist in der Natur weit verbreitet. Die verschiedenen Farben des Himmels gerade bei Sonnenuntergang, das „Sichtbarwerden“ von Staub in einem Sonnenstrahl oder der *Tyndall*-Effekt an kolloidal verteilten Partikeln einer Lösung, sind bekannte Beispiele. Fallen nämlich Lichtstrahlen durch ein stark streuendes Medium, so werden sie von ihrem geometrisch vorgeschriebenen Weg abgelenkt und der Pfad des Lichts wird sichtbar. Dabei erfolgt außer durch Absorption zusätzlich eine Lichtschwächung infolge auftretender Streuung. Unter dem Begriff Streuung werden verschiedene physikalische Phänomene wie Beugung, Brechung, Reflexion usw., die einen Lichtstrahl ablenken und eventuell auch seine Wellenlänge verändern, zusammengefaßt. Man unterscheidet wie bei einem Stoß zwischen

- 1.) inelastischer Streuung, z.B. Ramanstreuung, bei der Licht mit Schwingungsquanten eines Moleküls wechselwirkt und eine Frequenzverschiebung von 10^{11} Hz bis 10^{13} Hz auftritt,
- 2.) quasielastischer Streuung, z.B. Dynamische Lichtstreuung, bei der Licht mit Translations- bzw. Rotationsquanten eines Moleküls wechselwirkt und eine Frequenzverschiebung von 10 Hz bis 10^6 Hz auftritt (vgl. Kapitel 2.2.2: *Doppler*-Effekt, inkohärente Streustrahlung) und
- 3.) elastischer Streuung, z.B. Statische Lichtstreuung, die in der vorliegenden Arbeit im Mittelpunkt steht und bei der sich beim Streuvorgang die Wellenlänge des Lichts nicht ändert (kohärente Streustrahlung).

2.2.1 Lichtstreuung an kleinen Teilchen ^[24, 74, 75]

Zunächst soll von einem sehr einfachen Modell ausgegangen werden, um die grundlegenden Beziehungen von Streuvorgängen zu stoffspezifischen Größen herzuleiten. Die einfachste Modellvorstellung geht von einem Gasmolekül aus, das einen Teilchendurchmesser $d < \lambda/20$ besitzt. Es soll bei der eingestrahlten Wellenlänge λ nicht absorbieren, mit keinem anderen Teilchen wechselwirken und völlig isotrop sein. Ein solches Streuexperiment ist in Abbildung 7 gezeigt.

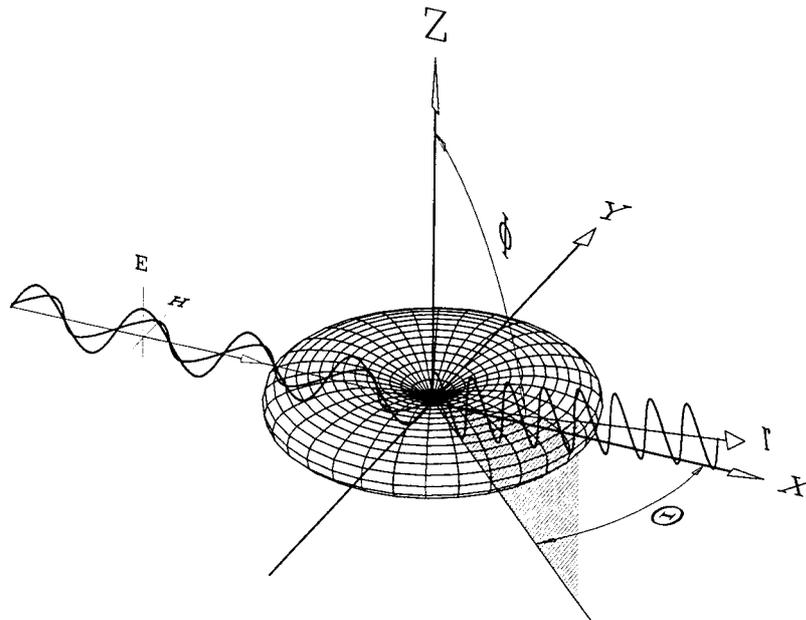


Abbildung 7: Die Verteilung der Streustrahlung in Form eines sogenannten *Doughnuts* bei Einstrahlung von monochromatischem, senkrecht polarisiertem Licht. Elektrische (**E**) und magnetische Feldkomponenten (**H**) sind angedeutet. Der Winkel Φ wird von der Dipolachse (z-Achse) und dem Streuvektor **r** eingeschlossen; θ ist der Beobachtungswinkel^[74].

Der elektrische Feldvektor einer in der xz-Ebene linear polarisierten und in der x-Richtung eingestrahnten, elektromagnetischen Welle versetzt die Elektronen eines einzelnen, sehr kleinen und optisch isotropen Teilchens, das sich im Ursprung des Koordinatensystems befinden soll, in erzwungene Schwingungen mit der Frequenz der erregenden Lichtquelle entlang der z-Achse. Die elektrische Feldstärke E des eingestrahnten Lichts ist gegeben als:

$$E = E_{0z} \cdot \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad \text{Gl. 2.9}$$

E_{0z} : Amplitude

ν : Frequenz des einfallenden Lichts

x : Ausbreitung der Welle zum Zeitpunkt t

λ : Eingestrahlte Wellenlänge

Der auf diese Weise erhaltene oszillierende Dipol strahlt nun wiederum elektromagnetische Strahlung mit derselben Frequenz ab (elastische Streuung) und besitzt ein induziertes Dipolmoment μ , das proportional zur elektrischen Feldstärke E ist. Die

zugehörige Proportionalitätskonstante ist die Polarisierbarkeit α des streuenden Teilchens. Sie beschreibt, wie einfach die Elektronen entlang der z-Achse verschoben werden können und ist für jedes Molekül charakteristisch. Für das Dipolmoment μ ergibt sich:

$$\mu = \alpha \cdot \left[E_{0z} \cdot \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad \text{Gl. 2.10}$$

Die Feldstärke dieser sogenannten Streustrahlung E_s ist proportional zur zweiten Ableitung des Dipolmomentes nach der Zeit: $d^2\mu/dt^2$. Sie hängt zudem von der Richtung ab, in der beobachtet wird und ist bei jedem gegebenen Wert für r , dem Abstand des Beobachters vom Dipolschwerpunkt, proportional zu $\sin \Phi$ (vgl. Abbildung 7). Als Folge der Energieerhaltung ändert sich die Feldstärke E_s außerdem mit $1/r$. Das kommt daher, da die Intensität I der Streustrahlung, d.h. die Energie, die auf eine Fläche von 1 cm^2 pro Sekunde fällt, sich mit $1/r^2$ ändert und I proportional zu E^2 ist. Um die korrekte Dimension zu erhalten, muß zuletzt noch durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit c geteilt werden. Auf diese Weise erhält man für die Feldstärke der Streustrahlung E_s folgende Gleichung, die zeigt, daß die Streustrahlung die gleiche Frequenz wie das eingestrahlte Licht besitzt, die Amplitude E_{0z} bei konstantem Winkel Φ mit zunehmendem Abstand r des Beobachters vom Streuzentrum abnimmt und abhängig vom Wert des Winkels Φ ist:

$$E_s = \frac{4\pi^2 \nu^2 \alpha E_{0z} \sin \Phi}{c^2 r} \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad \text{Gl. 2.11}$$

Allerdings mißt man bei Lichtstreuexperimenten keine Feldstärken, sondern Intensitäten. Diese beiden Größen sind nach dem *Poynting*-Theorem miteinander verknüpft, es gilt: $I \sim E^2$. Die Gleichungen 2.9 bzw. 2.11 beschreiben jeweils die Feldstärke und somit auch die Intensität des eingestrahltten Lichts I_0 bzw. des Streulichts I_s . Bei der Bildung des Intensitätsverhältnisses I_0 zu I_s fallen bei Verwendung der gleichen Lichtstreuapparatur Apparatfaktoren heraus. Es ergibt sich mit $c/\nu = \lambda$:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \Phi}{\lambda^4 r^2} \quad \text{Gl. 2.12}$$

Diese Gleichung wurde in der folgenden Form zuerst von *Lord Rayleigh* im Jahre 1871 hergeleitet und wird deshalb auch Rayleighverhältnis genannt:

$$R(\theta) = \frac{I_s \cdot r^2}{I_o \cdot \sin^2 \Phi} = \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad \text{Gl. 2.13}$$

Streng betrachtet ist sie nur für die Streuung an einem (gasförmigen) Teilchen gültig. λ ist dann die Wellenlänge des Lichts im Vakuum. Charakteristisch ist vor allem die reziproke λ^4 -Abhängigkeit der Intensität der Streustrahlung, die u.a. dazu führt, daß der Himmel blau erscheint, da kurzwelliges Licht stärker gestreut wird als langwelliges Licht. Das Rayleighverhältnis ist für kleine Teilchen unabhängig vom Beobachtungswinkel θ . Die Erweiterung auf große Teilchen, bei denen dann die Abhängigkeit von θ eine Rolle spielt, wird in Kapitel 2.2.3 behandelt. Da stets in der xy-Ebene bei $\Phi = 90^\circ$ (maximale Streuintensität) detektiert wird, ist die vorhandene Abhängigkeit der Verteilung der Streustrahlung vom Winkel Φ in der Praxis nicht relevant. Der Abstand r ist durch die Abmessungen des Meßgerätes festgelegt. In der Richtung, in welcher ein oszillierender Dipol schwingt, in diesem Fall also entlang der z-Achse bei $\Phi = 0^\circ$ bzw. $\Phi = 180^\circ$, sendet er keinerlei Streustrahlung aus, wenn vertikal, d.h. hier in der xz-Ebene, linear polarisiertes Licht eingestrahlt wird. Die Orientierungspolarisation des Teilchens ist Null, da die Frequenz des Lichts verhältnismäßig groß ist. Das Rayleighverhältnis $R(\theta)$ weist damit nur eine einzige tatsächlich variable Größe auf, nämlich die auf die Verschiebungspolarisierbarkeit zurückzuführende, für jedes Teilchen charakteristische Polarisierbarkeit α .

2.2.2 Lichtstreuung an Lösungen (Zwei-Komponentensysteme) ^[24, 75, 76, 77]

Eine Lösung besteht mindestens aus einem gelösten Stoff und einem Lösungsmittel. Sie enthält dabei nicht nur ein gelöstes Teilchen, sondern viele. Ein Teil davon ist während der Zeit, in der Licht eingestrahlt wird, relativ zum Beobachter in Ruhe. Die in diesen Teilchen induzierten Dipole schwingen in Phase mit der gleichen Frequenz wie die eingestrahlte Lichtwelle. Infolge destruktiver Interferenz wird diese kohärente Streustrahlung geschwächt und bei genügend großem Streuvolumen sogar ganz ausgelöscht. Die meisten gelösten Teilchen bewegen sich allerdings aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegung, relativ vom Beobachter aus gesehen, entweder von diesem weg oder auf ihn zu. Durch den resultierenden *Doppler*-Effekt treten bei der von diesen induzierten Dipolen ausgesandten Streustrahlung Frequenzverschiebungen auf und man erhält inkohärentes Streulicht. Bewegen sich die streuenden

Teilchen vom Beobachter weg, so ist die Frequenz des bei diesem ankommenden gestreuten Lichts kleiner als die des eingestrahlten Lichts und größer, wenn sich das streuende Teilchen auf ihn zu bewegt. Dies führt dazu, daß das Streulicht für den Beobachter ein symmetrisch um die Einstrahlfrequenz verteiltes Frequenzspektrum aufweist, da sich die Teilchen – statistisch gesehen – mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in jede Richtung bewegen. Bei der statischen Lichtstreuung wird nun ein über einen großen Zeitraum, im Vergleich zur Zeitskala der Molekülbewegungen, und über alle Frequenzen gemittelter Wert gemessen.

Die Modellvorstellung der frequenzgemittelten Lichtstreuung, die diese reale inkohärente elastische Streustrahlung wie kohärentes Streulicht behandelt und trotzdem die Molekülbewegungen im Mittel berücksichtigt, geht auf A. Einstein zurück^[78]. Dabei wird das Streuvolumen V der Lösung, das sehr viel größer als die dritte Potenz der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts λ^3 ist, in mehrere Teilvolumina dV aufgeteilt, die wiederum viel kleiner als λ^3 sind. Die Anzahl N der Moleküle in dV soll sehr groß sein. Diese Teilvolumina wirken dann auf einen Beobachter von außen wie induzierte Dipole mit ruhenden Schwerpunkten und man erhält die gesamte Streuintensität des Streuvolumens V durch Aufsummierung. Die Lösung enthält insgesamt $N_{\text{total}} = V/dV$ solcher Dipole. Für das Rayleighverhältnis bei Einstrahlung von linear polarisiertem Licht ergibt sich:

$$R(\theta) = \frac{V}{dV} \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Jedes Teilvolumen dV besitzt eine Polarisierbarkeit α , die aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegung der gelösten Moleküle bzw. der Lösungsmittelmoleküle mit der Zeit fluktuiert und sich deshalb additiv aus α' , der über die Zeit gemittelten mittleren Polarisierbarkeit und $\delta\alpha$, ihrer momentanen Abweichung vom Mittelwert, zusammensetzt. Im Rayleighverhältnis tritt die Polarisierbarkeit α als α^2 auf. Durch Ausmultiplizieren werden die drei Terme α'^2 , $2\alpha'(\delta\alpha)$ und $(\delta\alpha)^2$ erhalten. α' und somit auch der erste Term α'^2 ist für alle Teilvolumina dV gleich groß. Es existiert außerdem zu jedem Teilvolumen dV ein weiteres dV im Abstand $\lambda_0/2$. Dies führt zu destruktiver Interferenz und so zur Auslöschung der gestreuten Lichtwellen. Der zweite Term $2\alpha'(\delta\alpha)$ wird ebenso Null, da positive wie negative Abweichungen $\delta\alpha$ vom Mittelwert α' mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten und sich diese bei einer Summation über

alle Teilvolumina dV aufheben. Daher bleibt nur $\langle(\delta\alpha)^2\rangle$ übrig, das zeitliche Mittel des dritten Terms $(\delta\alpha)^2$. Es stellt den Mittelwert der quadratischen Schwankungen der Polarisierbarkeit aller vorhandenen Teilvolumina V/dV im Streuvolumen V zu einem Zeitpunkt dar. Man erhält damit für das Rayleighverhältnis:

$$R(\theta) = \frac{V}{dV} \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \langle(\delta\alpha)^2\rangle \quad \text{Gl. 2.15}$$

Die Fluktuationen in der Polarisierbarkeit $\delta\alpha$ entstehen durch Schwankungen in der Temperatur T , im Druck p und in der Konzentration des gelösten Stoffes c_2 . Wenn diese Variablen voneinander unabhängig sind, kann man für $\delta\alpha$ folgende Gleichung aufstellen:

$$\delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_{T,c_2} \delta p + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{p,c_2} \delta T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c_2}\right)_{T,p} \delta c_2 \quad \text{Gl. 2.16}$$

Zudem ist bei Lichtstreuexperimenten primär die Streuintensität des gelösten Stoffes und nicht die Streuintensität des Lösungsmittels von Interesse. Der Streuanteil des gelösten Stoffes, ebenfalls Exzeß-Streuung genannt, kann am einfachsten durch die Bildung der Differenz $R_{\text{Exzeß}} = R_{\text{Lösung}} - R_{\text{Lösungsmittel}}$ isoliert werden. Für die mittlere quadratische Schwankung der Polarisierbarkeit $\langle(\delta\alpha)^2\rangle$ folgt daraus der Ausdruck $\langle(\delta\alpha_{\text{Lösung}} - \delta\alpha_{\text{Lösungsmittel}})^2\rangle$. Bei dieser Differenzbildung fallen außerdem die von Temperatur und Druck hervorgerufenen Anteile von $\delta\alpha$ weg (die ersten beiden Terme in Gleichung 2.16), da meistens mit verdünnten Lösungen gearbeitet wird und für eine verdünnte Lösung und das reine Lösungsmittel diese Fluktuationen in etwa gleich groß sind.

Die durch Konzentrationsschwankungen des gelösten Stoffes c_2 hervorgerufenen Fluktuationen sollen nun noch mit experimentell besser faßbaren Größen als der Polarisierbarkeit α in Zusammenhang gebracht werden. Die einzelnen Teilvolumina dV der Lösung können dazu als eine Art Pseudogasteilchen betrachtet werden. Die Polarisierbarkeit α eines Gases ist mit dessen Dielektrizitätskonstante ϵ und diese ist wiederum mit dem Brechungsindex n verknüpft ($\epsilon - 1 = 4 \pi N \alpha$ mit der Teilchenzahldichte $N = 1/dV$ (Clausius-Mosotti-Gleichung); $\epsilon = n^2$ (Maxwellsche Beziehung)). Für $(\partial\alpha/\partial c_2)_{T,p}$ ergibt sich auf diese Weise:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c_2}\right)_{p,T} = \frac{dV \cdot n}{2\pi} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{p,T} \quad \text{Gl. 2.17}$$

$(\partial n/\partial c_2)$ ist das Brechungsindexinkrement des gelösten Stoffes. Es ist mittels eines Differentialrefraktometers meßbar und stellt einen Kontrastfaktor dar. Setzt man nun die Gleichungen 2.16 und 2.17 in die Gleichung 2.15 ein, so erhält man für das Rayleighverhältnis folgenden Ausdruck:

$$R(\theta) = \frac{VdV \cdot 4\pi^2 n^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{p,T}^2 \langle (\delta c_2)^2 \rangle \quad \text{Gl. 2.18}$$

Die einzige nicht direkt meßbare Größe in Gleichung 2.18 $\langle (\delta c_2)^2 \rangle$, die mittlere quadratische Schwankung der Konzentration des gelösten Stoffes, hängt davon ab, wie sich der Wert der *Gibbsschen* Energie G der Lösung in den einzelnen Teilvolumina aufgrund der Konzentrationsfluktuationen um den Raummittelwert $\langle G \rangle$ ändert. Diese Fluktuationen der *Gibbssche* Energie δG können in eine *Taylor*-Reihe nach c_2 entwickelt werden. Es reicht dabei aus, nur die ersten beiden Terme zu betrachten, da die Konzentrationsfluktuationen δc_2 als sehr klein angesehen werden können. Zusätzlich fällt der erste Term dieser *Taylor*-Reihe, der die erste Ableitung von G nach c_2 enthält, weg, da diese im thermodynamischen Gleichgewicht bei c_2 ein Minimum besitzt und somit $\partial G/\partial c_2$ Null wird. Von Bedeutung ist also allein die zweite Ableitung von G nach c_2 . Betrachtet man nun die Wahrscheinlichkeit, mit der die Schwankung δc_2 , welche bei Anwendung der *Boltzmann*-Statistik proportional zu $\exp[-\delta G/(k_B T)]$ ist, in einem Teilvolumen dV auftritt, erhält man für $\langle (\delta c_2)^2 \rangle$:

$$\langle (\delta c_2)^2 \rangle = \frac{k_B \cdot T}{\left[\frac{\partial^2 G}{(\partial c_2)^2}\right]_{p,T}} \quad \text{Gl. 2.19}$$

In einem Teilvolumen dV besteht außerdem zwischen den Molzahlen n und den partiellen molaren Volumina V folgender Zusammenhang: $dV = n_1 V_1 + n_2 V_2$. Die Indizes stehen dabei für das Lösemittel (1) bzw. den gelösten Stoff (2). Ist μ das jeweilige chemische Potential, so ergibt sich für die Änderung der *Gibbsschen* Energie dG , die bei jeder Änderung der Konzentration bei konstantem Druck und Temperatur erfolgt:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = [- (V_2/V_1) \mu_1 + \mu_2] dn_2 \quad \text{Gl. 2.20}$$

Zudem gilt für die Molzahl n_2 (mit dem Gewichtsmittel der Molmasse M_w des gelösten Stoffes):

$$\left(\frac{n_2}{dV}\right) = \left(\frac{c_2}{M_w}\right) \quad \text{Gl. 2.21}$$

Wenn man noch die *Gibbs-Duhem*-Gleichung $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ berücksichtigt, folgt daraus für $\langle(\delta c_2)^2\rangle$:

$$\langle(\delta c_2)^2\rangle = -\frac{k_B \cdot T \cdot c_2 \cdot V_1}{dV \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_{p,T}} \quad \text{Gl. 2.22}$$

Betrachtet man schließlich in sehr verdünnten realen Lösungen ($V_1 = V$, $n^2 = n_0^2$) die Abhängigkeit des chemischen Potentials des Lösungsmittels μ_1 von der Konzentration des gelösten Stoffes c_2 , kann man μ_1 in eine Potenzreihe nach c_2 entwickeln und erhält für $(\partial \mu_1 / \partial c_2)_{p,T}$ (mit dem zweiten bzw. dritten Virialkoeffizienten A_2 bzw. A_3):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_{p,T} = -R T V \left(\left(1/M\right) + 2 A_2 c_2 + 3 A_3 c_2^2 + \dots \right) \quad \text{Gl. 2.23}$$

Wird zuletzt Gleichung 2.23 in 2.22 und das Ergebnis in Gleichung 2.18 eingesetzt, dann erhält man die Fundamentalgleichung der frequenzgemittelten Lichtstreuung für kleine Teilchen (mit einem Durchmesser von $d < \lambda/20$):

$$\frac{K \cdot c_2}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \quad \text{Gl. 2.24}$$

mit der optischen Konstante K:

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)_{p,T}^2$$

c_2 : Konzentration des gelösten Stoffes

$R(\theta)$: Rayleighverhältnis in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ

M_w : Gewichtsmittel der Molmasse

A_2, A_3 : Zweiter bzw. dritter Virialkoeffizient

n_0 : Brechungsindex des reinen Lösungsmittels

N_A : Avogadro-Konstante

λ : Wellenlänge des eingestrahlenen linear polarisierten Lichts

$\frac{\partial n}{\partial c_2}$: Brechungsindexinkrement

2.2.3 Lichtstreuung an großen Molekülen ^[24, 75]

Bis jetzt wurden ausschließlich sehr kleine Teilchen mit einem Durchmesser $d < \lambda/20$ betrachtet, wobei λ die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ist. Außerdem ging man stets davon aus, daß die betrachteten Moleküle optisch isotrop sind. Dies ist sicherlich eine Idealisierung. Der normalerweise vorhandene Anisotropieeffekt kann durch Multiplikation des Rayleighverhältnisses $R(\theta)$ mit dem sogenannten *Cabannes*-Faktor k_C berücksichtigt werden. In den allermeisten Fällen liegt der Wert für k_C aber sehr nahe beim Idealwert $k_C = 1$ und kann daher vernachlässigt werden. Sobald ein zu untersuchendes Teilchen nun einen größeren Durchmesser aufweist ($d > \lambda/20$), und das ist bei Polymeren üblicherweise der Fall, beobachtet man in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ eine Abschwächung der Intensität der Streustrahlung. Diese kommt durch intramolekulare Interferenz zustande, wie anhand von Abbildung 8 gezeigt werden kann.

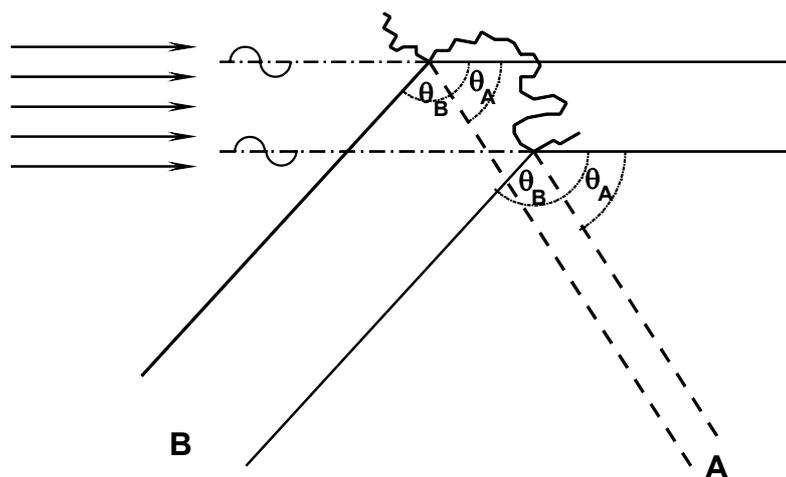


Abbildung 8: Streuung von linear polarisiertem Licht an einem großen Molekül (Polymer mit großer Molmasse).

Derselbe Wellenzug des eingestrahlt Primärlichts (linear polarisiert) erzeugt innerhalb eines Polymers mit großer Molmasse gleichzeitig mehrere induzierte Dipole. Das von diesen ausgesendete Streulicht legt bis zu den beiden vom Schwerpunkt des Makromoleküls gleich weit entfernten Beobachtern A und B (Beobachtungswinkel θ_A bzw. θ_B mit $\theta_A < \theta_B$) unterschiedlich lange Wegstrecken zurück. Aufgrund des daraus resultierenden Gangunterschiedes, der wiederum destruktive Interferenz zur Folge hat, kommt das Streulicht bei den Beobachtern mit unterschiedlich stark abge-

schwächten Intensitäten an ($I_A > I_B$). Bei $\theta = 0^\circ$ sind die jeweils zurückgelegten Wegstrecken gleich lang, die beiden Streuwellen sind in Phase, es tritt keine Interferenz auf und die Streustrahlung wird nicht abgeschwächt. Da dort allerdings auch der nicht gestreute Anteil des Primärstrahls auftrifft, ist experimentell ein Beobachten der Streustrahlung bei $\theta = 0^\circ$ nicht möglich.

Um die Intensitätsabnahme der Streustrahlung bei großen Molekülen ($d > \lambda/20$) mit zunehmendem Beobachtungswinkel θ quantitativ beschreiben zu können, wird das Rayleighverhältnis durch Multiplikation mit einer winkelabhängigen Streufunktion, dem sogenannten Streufaktor $P(\theta)$ modifiziert. Zur Beschreibung von $P(\theta)$ gibt es verschiedenen Ansätze, wobei prinzipiell gilt:

$$R(\theta) = R(0) \cdot P(\theta) \quad \text{Gl. 2.25}$$

$R(\theta)$: Rayleighverhältnis in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ

$R(0)$: Rayleighverhältnis bei $\theta = 0^\circ$ (keine intramolekulare Interferenz)

$P(\theta)$: Streufaktor in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ

Bei $\theta = 0^\circ$ ist der Wert des Streufaktors $P(\theta) = 1$ und dieser wird für $\theta > 0^\circ$ mit zunehmendem Winkel (0° bis 180°) kontinuierlich kleiner. Damit verhält sich ein großes Molekül für $\theta = 0^\circ$ genauso wie ein kleines Molekül. Der Streufaktor $P(\theta)$ wird auch Formfaktor genannt, da diese winkelabhängige Streufunktion von der räumlichen Anordnung der induzierten Dipole und somit von der Form und Größe der mittels statischer Lichtstreuung untersuchten Makromoleküle abhängig ist. Für unvernetzte Polymere sind solche Funktionen bereits vor vielen Jahren von verschiedenen Autoren für unterschiedliche Molekülformen in Abhängigkeit von der Molekülgröße ermittelt worden ^[79, 80]. Ebenso gibt es verschiedene Ausdrücke für $P(\theta)$ zur Untersuchung der Exzeß-Streuung von Gelen, die charakteristische Strukturparameter beinhalten, mittels derer die inhomogene innere Struktur eines Polymernetzwerks beschrieben werden kann. Diese Ansätze werden im Kapitel 2.3.2 ausführlicher vorgestellt.

In der Literatur wird der Beobachtungswinkel θ meist als Wellenvektor q angegeben:

$$q = \frac{4\pi \cdot n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Gl. 2.26}$$

n : Brechungsindex des Mediums

λ_0 : Wellenlänge des eingestrahnten Lichts im Vakuum

Das Rayleighverhältnis wird dann als $R(q)$ bezeichnet.

Unter Einbeziehung des Streufaktors $P(\theta)$ (Gl. 2.25) und des Wellenvektors q (Gl. 2.26) erhält man schließlich die Fundamentalgleichung der frequenzgemittelten Lichtstreuung in der Form für große Moleküle ($d > \lambda/20$):

$$\frac{K \cdot c_2}{R(q)} = \frac{1}{P(q)} \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \right) \quad \text{Gl. 2.27}$$

mit der optischen Konstante K :

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{p,T}^2$$

c_2 : Konzentration des gelösten Stoffes

$R(q)$: Rayleighverhältnis in Abhängigkeit vom Wellenvektor q

$P(q)$: Streufaktor in Abhängigkeit vom Wellenvektor q

M_w : Gewichtsmittel der Molmasse

A_2, A_3 : Zweiter bzw. dritter Virialkoeffizient

n_0 : Brechungsindex des reinen Lösungsmittels

N_A : *Avogadro*-Konstante

λ : Wellenlänge des eingestrahlten linear polarisierten Lichts

$\frac{\partial n}{\partial c_2}$: Brechungsindexinkrement

In der Praxis wird häufig mit Hilfe statischer Lichtstreuemessungen, oft auch im Anschluß an eine Auftrennung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), über diese Gleichung das Gewichtsmittel der Molmasse M_w von Polymeren bestimmt.

2.3 Statische Lichtstreuung (II) – Polymernetzwerke

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Theorie der Lichtstreuung zunächst ganz allgemein für kleine Teilchen und Lösungen hergeleitet und anschließend auf Makromoleküle erweitert. In den folgenden Abschnitten steht nun die Beschreibung der Lichtstreuung speziell an Polymernetzwerken im Mittelpunkt. Deren innere Struktur und damit auch ihr Streuverhalten ist viel komplexer als das der bisher betrachteten Systeme. Ein chemisches Netzwerk besteht nicht allein aus relativ frei beweglichen Polymerketten, sondern diese Ketten sind zusätzlich miteinander über Vernetzungsstellen zu irreversiblen, komplizierten, dreidimensionalen Strukturen verbunden. Bei Lichtstreuexperimenten zeigen solche Gele im allgemeinen eine höhere Streuintensität als vergleichbare unvernetzte Systeme.

2.3.1 Ein allgemeiner Lösungsansatz ^[15, 23, 40, 66, 81, 82, 83]

Geht man davon aus, daß ein Polymernetzwerk unter den gleichen Bedingungen wie eine entsprechende Lösung unendlich langer Polymerketten im mäßig konzentrierten Bereich, d.h. über deren Überlappungskonzentration c^* ^[38, 84], hergestellt wurde, so sollten sich beide auch thermodynamisch ähnlich verhalten. Diese Analogie bildet die Grundlage des sogenannten c^* -Theorems. Es besagt, daß elastische Ketten zwischen zwei benachbarten Vernetzungsstellen eines neutralen Gels im Quellungs-gleichgewicht (in Gegenwart eines Überschusses an Lösungsmittel) einander ausschließen und die gleiche Konformation ausbilden, die sie auch in einer verdünnten Lösung einnehmen würden ^[66, 81, 85]. Außerdem ist die Streuintensität einer mäßig konzentrierten makromolekularen Lösung von der Molmasse unabhängig. Danach sollte man erwarten, daß ein Gel im Quellungs-gleichgewicht und eine analoge Polymerlösung in diesem Konzentrationsbereich keine großen Unterschiede in ihren Streuintensitäten aufweisen. Bei Lichtstreuexperimenten an neutralen Gelen fällt allerdings auf, daß deren Streuintensität höher ist, als diejenige entsprechender Lösungen unvernetzter Polymere ^[38, 44, 86]. Diese „überschüssige Streuung“, bestimmt in Abhängigkeit vom Wellenvektor q , wird als Exzeß-Streuung $R_E(q)$ bezeichnet.

Auf dieser Beobachtung aufbauend kann die Lichtstreuintensität eines Gels prinzipiell in zwei Anteile zerlegt werden, und zwar in einen flüssigkeitsartigen Teil $R_T(q)$,

der in Analogie zu Polymerlösungen den thermischen Konzentrationsfluktuationen der Netzketten zugeordnet wird, sowie in die Exzeß-Streuung $R_E(q)$, einen weiteren feststoffartigen Teil. $R_E(q)$ wird den durch Konzentrationsschwankungen hervorgerufenen, sich über lange Reichweiten erstreckenden Inhomogenitäten zugeschrieben, die beim Vernetzungsvorgang in der Struktur des Polymernetzwerks gewissermaßen eingefroren werden. Auf diese Weise erhält man die Streufunktion eines Gels $R_{Gel}(q)$ als Summe zweier Beiträge in Form der Gleichung:

$$R_{Gel}(q) = R_T(q) + R_E(q) \quad \text{Gl. 2.28}$$

Der dynamische, zeitabhängige Anteil $R_T(q)$ liefert dabei einen ergodischen Beitrag zur gesamten Lichtstreuintensität des Gels $R_{Gel}(q)$, d.h. man erhält den gleichen Mittelwert, unabhängig davon, ob man die zu mittelnden Meßwerte zur gleichen Zeit an verschiedenen Punkten im Gel aufnimmt (Scharmittel) oder an der gleichen Stelle mehrmals hintereinander mißt (Zeitmittel). Der statische und zeitunabhängige, dafür jedoch ortsabhängige Anteil $R_E(q)$, der ja das Ausmaß der räumlichen Inhomogenität in einem Polymernetzwerk beschreibt, ist dagegen nicht ergodisch (Scharmittel \neq Zeitmittel) ^[15, 23, 40, 87].

Um die Exzeß-Streuung $R_E(q)$ näher betrachten zu können, muß dieser Anteil von der Gesamtstreuintensität eines Gels separiert werden. Dazu kann experimentell folgendermaßen vorgegangen werden. Zuerst nimmt man an, daß der Streuanteil $R_T(q)$ eines Gels bei gleicher eingesetzter Monomerkonzentration, sowie gleichen Herstellungs- und Meßbedingungen der Streuintensität einer mäßig konzentrierten Lösung des zum Gel analogen, nur ohne Vernetzer synthetisierten linearen Polymers $R_{Lsg.}(q)$ entspricht ^[15, 23, 34, 40, 66, 81]. Diese Annahme ist nicht exakt, der Fehler liegt aber in einer vertretbaren Größenordnung, vor allem da der Teil der Streuintensität eines Gels, welcher von den thermischen Konzentrationsfluktuationen hervorgerufen wird, nie merklich größer als bei der korrespondierenden Lösung werden sollte ^[23, 34]. Wenn dann noch die Gesamtstreuintensität des Gels $R_{Gel}(q)$ wesentlich größer ist, als diejenige der analogen Polymerlösung $R_{Lsg.}(q)$, hat der sich bei der Annahme $R_T(q) \equiv R_{Lsg.}(q)$ ergebende Fehler keine großen Auswirkungen, und man erhält für die Exzeß-Streuung $R_E(q)$ folgende Gleichung:

$$R_E(q) \equiv R_{Gel}(q) - R_{Lsg.}(q) \quad \text{Gl. 2.29}$$

Sowohl $R_{\text{Gel}}(q)$ als auch $R_{\text{Lsg.}}(q)$ ist experimentell zugänglich, indem man die Lichtstreuintensitäten eines Gels und einer dazu analogen Lösung des unvernetzten Polymers mit gleicher Konzentration mißt. Durch Subtraktion der Ergebnisse voneinander kann eine Streukurve für die Exzeß-Streuung $R_E(q)$ isoliert werden und daraus können über die im nächsten Abschnitt beschriebenen Ansätze für ein Polymernetzwerk charakteristische Strukturparameter und somit Informationen über die inhomogene innere Struktur des Gels erhalten werden. Diese mit der Intensität der Exzeß-Streuung verknüpften Parameter sind die mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ und das Volumen ξ^3 , in dem diese Fluktuationen auftreten. ξ ist die Korrelationslänge, ein Maß für die mittlere Ausdehnung der Inhomogenitäten.

2.3.2 Klassische empirische Ansätze ^[15, 23, 44, 45, 66, 81, 82, 83, 86, 88–101]

In der Literatur haben sich bereits mehrere Autoren mit der Entwicklung einer Streufunktion zur quantitativen Beschreibung der Exzeß-Streuung $R_E(q)$ beschäftigt. Am bekanntesten ist wohl der von P. Debye und A.M. Bueche 1949 erstmals vorgestellte und später auch von anderen Autoren erweiterte Ansatz ^[44, 86, 88–92]. Nach der *Debye-Bueche*(DB)-Theorie gilt für die Exzeß-Streuung eines isotropen inhomogenen Zwei-Phasen-Systems, das Schwankungen im Brechungsindex aufweist:

$$R_E(q) = 4\pi K_{\text{DB}} \langle \eta^2 \rangle \int \frac{\gamma(r_{ij}) \sin(qr) \cdot r^2}{q \cdot r} dr \quad \text{Gl. 2.30}$$

K_{DB} ist die *Debye-Bueche*-Konstante, deren genauer Wert weiter unten in diesem Abschnitt bei Gleichung 2.33 angegeben ist. Die Korrelationsfunktion $\gamma(r_{ij})$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß am Punkt i im Medium der gleiche Brechungsindex bzw. die gleiche Abweichung vom Mittelwert, wie am Punkt j zu finden ist und somit deren räumliche Verteilung. Sie ist nur vom Wert des Abstands r zwischen i und j abhängig und definiert als:

$$\gamma(r_{ij}) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle_r}{\langle \eta^2 \rangle} \quad \text{Gl. 2.31}$$

An diesen beiden Punkten werden jeweils die Fluktuationen im Brechungsindex η_i und η_j gemessen. Bei konstantem Abstand r stellt dann $\langle \eta_i \eta_j \rangle_r$ den Mittelwert über alle möglichen Wertepaare dar. Durch die Normierung wird $\gamma(r_{ij} = 0) = 1$, da in diesem

Fall η_i und η_j den gleichen Wert annehmen. Sind die beiden Punkte i und j dagegen weit voneinander entfernt, d.h. wird r immer größer, dann wird die Korrelation der Fluktuationen immer schwächer, der Wert der Korrelationsfunktion $\gamma(r_{ij})$ nimmt ab und verläuft schließlich asymptotisch gegen Null. Das genaue Aussehen dieser Funktion, hängt von der Größe und Geometrie des Bereichs ab, über den sich die Fluktuationen erstrecken. Es hat sich gezeigt, daß die physikalisch dimensionslose Korrelationsfunktion $\gamma(r_{ij})$ für viele Systeme durch eine Exponentialfunktion ausreichend gut dargestellt werden kann:

$$\gamma(q) = \exp(-r / \xi) \quad \text{Gl. 2.32}$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung 2.30 ein, so erhält man für das Rayleigh-verhältnis der Exzeß-Streuung:

$$R_E(q) = \frac{8\pi \cdot K_{DB} \cdot \xi^3 \cdot \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \quad \text{Gl. 2.33}$$

mit der *Debye-Bueche*-Konstante K_{DB} :

$$K_{DB} = \frac{4\pi^2 \cdot n^2}{\lambda_0^4}$$

n : Brechungsindex des Mediums

λ_0 : Wellenlänge des eingestrahlten Lichts im Vakuum

Beim Wellenvektor $q = 0$ ergibt sich damit:

$$R_E(0) = 8\pi \cdot K_{DB} \cdot \xi^3 \cdot \langle \eta^2 \rangle \quad \text{Gl. 2.34}$$

Unter Einbeziehung von Gleichung 2.34 kann Gleichung 2.33 nach dem Quadrat des Wellenvektors q^2 aufgelöst werden:

$$\sqrt{\frac{1}{R_E(q)}} = \sqrt{\frac{1}{R_E(0)}} + \sqrt{\frac{1}{R_E(0)}} \cdot \xi^2 \cdot q^2 \quad \text{Gl. 2.35}$$

Wenn jetzt die experimentell für ein gequollenes Gel bestimmte Exzeß-Streuung als $R_E(q)^{-0,5}$ gegen das Quadrat des Wellenvektors q^2 aufgetragen wird (sogenannte *Debye-Bueche*-Auftragung), sollte man nach Gleichung 2.35 eine Gerade mit positiver Steigung erhalten. Mittels linearer Regression auf $q^2 = 0$ können dann aus dieser Steigung s und dem Achsenabschnitt a die charakteristischen Strukturparameter des untersuchten Polymernetzwerks, die Korrelationslänge ξ_{DB} und die mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ berechnet werden (siehe Kapitel 4.2):

$$\xi_{DB} = \sqrt{\frac{s}{a}} \quad \text{Gl. 2.36}$$

$$\langle \eta^2 \rangle_{DB} = \frac{1}{8\pi \cdot K_{DB} \cdot s^{3/2} \cdot a^{1/2}} \quad \text{Gl. 2.37}$$

Im folgenden soll nun neben der Auswertemethode nach P. Debye und A.M. Bueche noch auf einige weitere klassische empirische Ansätze zur Beschreibung der Exzeß-Streuung, nämlich nach A. Guinier bzw. L.S. Ornstein und F. Zernike, eingegangen werden. Diese werden zusätzlich zu der *Debye-Bueche*-Auswertung durchgeführt und zur Diskussion der in der vorliegenden Arbeit aus Lichtstreuuntersuchungen erhaltenen Werte für $R_E(q)$ herangezogen. Es reicht dabei aus, nur jeweils den Streufaktor $P(q)$, der die Winkelabhängigkeit der Exzeß-Streukurve eines Gels beschreibt, zu betrachten. Für die Exzeß-Streuung gilt ganz allgemein: $R_E(q) = R_E(0) \cdot P(q)$ (vgl. Gleichung 2.25). Setzt man Gleichung 2.33 in diesen Ausdruck ein, erhält man:

$$R_E(q) = R_E(0) \cdot P(q) = K \cdot \xi^3 \cdot \langle \eta^2 \rangle \cdot P(q) \quad \text{Gl. 2.38}$$

mit der Konstanten K :

$$K = \frac{32\pi^3 \cdot n^2}{\lambda_0^4}$$

n : Brechungsindex des Mediums

λ_0 : Wellenlänge des eingestrahnten Lichts im Vakuum

Entsprechend den zugrundegelegten Modellvorstellungen werden unterschiedliche Annahmen zum betrachteten System gemacht, die zu verschiedenen Formeln für den Streufaktor $P(q)$ und somit auch zu jeweils anders definierten Korrelationslängen ξ und mittleren quadratischen Schwankungen des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ führen^[15].

Ausgehend davon, daß in einem gequollenen Polymernetzwerk eine Zwei-Phasen-Struktur mit scharf gegeneinander abgegrenzten Bereichen vorliegt, ergibt sich für den Streufaktor nach P. Debye und A.M. Bueche (DB)^[15, 44, 82, 83, 86, 88–92]:

$$P_{DB}(q) = \frac{1}{(1 + q^2 \xi_{DB}^2)^2} \quad \text{Gl. 2.39}$$

A. Guinier (GU) geht von zufällig im Gel verteilten, nicht miteinander korrelierenden Domänen höherer oder niedrigerer Dichte aus und gibt folgende Exponentialfunktion an ^[15, 82, 83, 93–97]:

$$P_{\text{GU}}(q) = \exp(-q^2 \xi_{\text{GU}}^2) \quad \text{Gl. 2.40}$$

Eine verallgemeinerte Form dieses Ansatzes ist:

$$P(q) = \exp(-q^\alpha \xi^\alpha) \quad \text{Gl. 2.41}$$

Der Wert für α wurde beispielsweise von E. Geissler et al. untersucht. Die Autoren zogen dabei die Schlußfolgerung, daß für endverknüpfte, in Toluol gequollene Poly-(dimethylsiloxan)-Gele $\alpha = 2$ ^[98] und für Poly(vinylacetat)-Gele $\alpha = 0,7$ ^[99] ist.

Die Streuintensität von Lösungen mit einer Polymerkonzentrationen im mäßig konzentrierten Bereich wird oft durch eine einfache Lorentzfunktion in Form der von L.S. Ornstein und F. Zernike (OZ) eingeführten Gleichung ^[100, 101] beschrieben. Diese beruht auf der Modellvorstellung, daß eine Spezies in einer anderen molekular verteilt ist. Demzufolge wird auch der flüssigkeitsartige Anteil der Intensität des gestreuten Lichts eines gequollenen Gels, der durch die Streuintensität einer analogen Polymerlösung $R_{\text{Lsg.}}(q)$ ersetzt werden kann, häufig durch diese Lorentzfunktion charakterisiert ^[23, 66, 101]:

$$R_{\text{Lsg.}}(q) = R_{\text{Lsg.}}(0) \cdot P(q) = R_{\text{Lsg.}}(0) \cdot \frac{1}{(1 + q^2 \xi_{\text{Lsg.}}^2)} \quad \text{Gl. 2.42}$$

Einige Autoren verwenden diesen Ausdruck für Polymerlösungen ebenso zur Beschreibung der Exzeß-Streuintensität von gequollenen Gelen und nehmen nur an, daß dieses Gel jetzt eine etwas andere Korrelationslänge besitzt, nämlich ξ_{OZ} , wobei $\xi_{\text{OZ}} \gg \xi_{\text{Lsg.}}$ ist ^[15, 45, 81, 82, 83]:

$$P_{\text{OZ}}(q) = \frac{1}{(1 + q^2 \xi_{\text{OZ}}^2)} \quad \text{Gl. 2.43}$$

Analog zur Auswertung nach P. Debye und A.M. Bueche erhält man aus den Gleichungen 2.40 (GU) und 2.42 bzw. 2.43 (OZ) durch Einsetzen in Gleichung 2.38 und Auflösen nach dem Quadrat des Wellenvektors q^2 Geradengleichungen, aus denen

sich wiederum mittels linearer Regression die jeweiligen charakteristischen Strukturparameter ξ und $\langle \eta^2 \rangle$ ermitteln lassen. Alle für die graphische Auftragung von Meßergebnissen und zur Berechnung von ξ und $\langle \eta^2 \rangle$ benötigten Informationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

	<u>Debye-Bueche</u>	<u>Guinier</u>	<u>Ornstein-Zernike</u>
Geradengleichung	$R_E(q)^{-1/2} = R_E(0)^{-1/2} + R_E(0)^{-1/2} \cdot \xi_{DB}^2 \cdot q^2$	$\ln\{R_E(q)\} = \ln\{R_E(0)\} - \xi_{GU}^2 \cdot q^2$	$1/R_E(q) = 1/R_E(0) + 1/R_E(0) \cdot \xi_{OZ}^2 \cdot q^2$
Auftragung	$R_E(q)^{-1/2}$ gegen q^2	$\ln\{R_E(q)\}$ gegen q^2	$1/R_E(q)$ gegen q^2
$\xi =$	$(s/a)^{1/2}$	$(s)^{1/2}$	$(s/a)^{1/2}$
$\langle \eta^2 \rangle =$	$1/(K \cdot s^{3/2} \cdot a^{1/2})$	$\exp(a)/(K \cdot (s)^{3/2})$	$a^{1/2}/(K \cdot s^{3/2})$
$R(0) =$	$1/a^2$	$\exp(a)$	$1/a$

Tabelle 1: Zusammenfassung der klassischen Auftragungen (a = Achsenabschnitt; s = Steigung).

Diese drei klassischen Ansätze nähern sich für den Fall sehr kleiner Winkel bzw. für $(\xi \cdot q) \ll 1$ einander an. Es ergibt sich näherungsweise:

$$R_E(q) = \frac{R_E(0)}{(1 + q^2 \xi_{DB}^2)^2} = \frac{R_E(0)}{1 + 2q^2 \xi_{DB}^2 + q^4 \xi_{DB}^4} \approx \frac{R_E(0)}{1 + q^2 (\sqrt{2} \xi_{DB})^2} \quad [(\xi^4 q^4) \ll 1] \quad \text{Gl. 2.44}$$

$$R_E(q) = \frac{R_E(0)}{\exp(q^2 \xi_{GU}^2)} \approx \frac{R_E(0)}{1 + q^2 \xi_{GU}^2} \quad [e^x \approx 1+x \text{ für sehr kleine } x] \quad \text{Gl. 2.45}$$

$$R_E(q) = \frac{R_E(0)}{1 + q^2 \xi_{OZ}^2} \quad \text{Gl. 2.46}$$

Man kann erkennen, daß sich die einzelnen Korrelationslängen dann nur noch um einen konstanten Faktor unterscheiden:

$$\sqrt{2} \xi_{DB} \approx \xi_{GU} \approx \xi_{OZ} \quad \text{Gl. 2.47}$$

Im Meßbereich der statischen Lichtstreuung ist eine solche vergleichende Betrachtungsweise durchaus zulässig.

2.3.3 Der Ansatz von S. Panyukov und Y. Rabin ^[102, 103]

S. Panyukov und Y. Rabin haben 1996 zunächst eine sehr umfassende, aber auch mathematisch äußerst komplexe statistisch-mechanische Analyse statistisch vernetzter Polymernetzwerke auf der Basis von Edwards Hamilton Operator mittels *replica field theory methods* veröffentlicht^[102]. Kurz darauf stellten die Autoren in der Zeitschrift *Macromolecules* einen phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung der Netzwerkstruktur statistisch vernetzter neutraler Gele vor, der auf den Ergebnissen der exakten theoretischen Lösung basiert, selbst allerdings mathematisch weniger aufwendig ist (PR-Theorie)^[103]. Die beiden Theoretiker betonen darin, daß sie auf diese Weise eine experimentelle Überprüfung ihrer doch sehr umfangreichen Theorie erleichtern wollen, da in den nun angegebenen Gleichungen experimentell einfacher faßbare Parameter auftauchen. Später haben sie sich zusätzlich mit geladenen Gelen beschäftigt^[83, 104, 105]. S. Panyukov und Y. Rabin gehen bei ihren ursprünglichen Berechnungen davon aus, daß die betrachteten polymeren Netzwerke durch nachträgliche, aber unmittelbare Vernetzung eines Polymers aus mäßig konzentrierter Lösung hergestellt werden. In ihrer Version für Polymerchemiker betonen sie allerdings, daß die entscheidenden Charakteristika der von ihnen darin verwendeten Funktionen und damit ebenso ihre Ergebnisse, qualitativ auf alle Gele zutreffen, unabhängig davon nach welcher Methode sie polymerisiert werden. Ein Vergleich mit den Streudaten verschiedenster Gele^[23] erhärte diese Behauptung. Die einzigen obligatorischen Herstellungsbedingungen, die sie ihren theoretischen Betrachtungen zugrunde legen, sind die, daß das Polymernetzwerk in einem guten, d.h. in diesem Fall athermischen Lösungsmittel synthetisiert wird, sowie in ausreichender Entfernung von der Sättigungsgrenze der Vernetzungsstellen (CST, *cross-link saturation threshold*). Diese idealen Gele sollten dann gar keine bzw. nur eine sehr kleine Anzahl an Netzwerkfehlern, wie z.B. permanente Verschlaufungen, aufweisen (Phantomnetzwerke), da deren Beitrag zu den elastischen Eigenschaften des Gels von den beiden Autoren vernachlässigt wird.

Unter den beschriebenen Voraussetzungen liefert die PR-Theorie mathematische Ausdrücke für die Dichtekorrelationsfunktionen eines neutralen Polymernetzwerks, die über den gesamten Wellenlängenbereich ($0 \leq q \ll a^{-1}$) gültig sind. Dessen Strukturfaktor $S(q)$ ist außerdem direkt proportional zu den in Streuexperimenten detektierten Streuintensitäten $R(q)$ (siehe Gl. 2.60). Bei Messungen im langwelligen Bereich

($q \cdot \xi \ll 1$), wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden, wird $S(q)$ nach der PR-Theorie dabei als Summe zweier Terme dargestellt, wobei $G(q)$ die thermischen Dichtefluktuationen im Gel erfaßt (thermisch-dynamischer Korrelator) und $C(q)$ die statischen Inhomogenitäten (eingefrorene Konzentrationsfluktuationen; statischer Korrelator). Letztendlich erhält man folgende Gleichungen:

$$S(q) = G(q) + C(q) \quad \text{Gl. 2.48}$$

mit

$$G(q) = \frac{a^{-3} \cdot \phi \cdot N \cdot g(q)}{1 + w \cdot g(q)} \quad \text{Gl. 2.49}$$

und

$$C(q) = \frac{a^{-3} \cdot \phi \cdot N}{(1 + w \cdot g(q))^2 (1 + Q^2)^2} \left(6 + \frac{9}{w_0 - 1 + 0,5 Q^2 (\phi_0 / \phi)^{5/12}} \right) \quad \text{Gl. 2.50}$$

- a : Statistische Segmentlänge
- ϕ : Volumenbruch des Polymergels bei der Messung
- ϕ_0 : Volumenbruch des Polymergels im Herstellungszustand
- N : Anzahl der Kettensegmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Vernetzungsstellen
- $g(q)$: Dimensionslose Funktion
- w : Effektiver Virialkoeffizient bei der Messung
- w_0 : Effektiver Virialkoeffizient im Herstellungszustand
- Q : Dimensionsloser Wellenvektor

Zusätzliche Faktoren in den allgemeinen Gleichungen der PR-Theorie, die Quellung oder Deformation eines Gels berücksichtigen, werden hier nicht mit aufgenommen, da sie für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht relevant sind.

Für die statistische Segmentlänge a wird bei allen Berechnungen der Wert 8,12 Å eingesetzt, wie er sich aus dem charakteristischen Verhältnis 10,6 für Poly(N-Isopropylacrylamid) unter der Annahme berechnet, daß die Anzahl der Segmente N mit der Anzahl an Monomeren identisch ist^[106]. Diese Definition der statistischen Segmentlänge weicht von der üblicherweise verwendeten Definition, die auf der äquivalenten Segment-Kette (*equivalent freely jointed chain*) basiert^[107], ab, ihre Verwendung erfolgt allerdings in Übereinstimmung mit anderen Autoren^[36, 108, 109].

Da alle Gele im Herstellungszustand vermessen werden, gilt für die Volumenbrüche: $\phi = \phi_0$. Der Volumenbruch des Gels im Herstellungszustand ϕ_0 kann aus der molaren Konzentration an eingesetztem Monomer C_{NIPA} und dem molaren Volumen der Wiederholungseinheiten im Polymer V_m berechnet werden:

$$\phi_0 = C_{\text{NIPA}} \cdot V_m \quad \text{Gl. 2.51}$$

Mit einer Dichte von $1,115 \text{ g/cm}^3$ [110] und der Molmasse einer Wiederholungseinheit in Poly(*N*-Isopropylacrylamid) von $113,16 \text{ g/mol}$ ergibt sich für das molare Volumen V_m der Wert $101,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Die Anzahl der Segmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Vernetzungsstellen einer Netzkette N wird mittels der aus Schubmodulmessungen erhaltenen effektiven Vernetzungsdichte ν_{eff} über folgende Gleichung berechnet:

$$N = \frac{C_{\text{NIPA}}}{\nu_{\text{eff}}} \quad \text{Gl. 2.52}$$

Zwar betrachten S. Panyukov und Y. Rabin nur in einem guten (athermischen) Lösungsmittel hergestellte polymere Netzwerke, für die Lösungsmittelqualität, bei der die Streuuntersuchungen durchgeführt werden, beziehen sie aber sowohl gute als auch Θ Lösungsmittelbedingungen (LMB) mit ein. Die dimensionslose Funktion $g(q)$ ist daher gegeben als:

$$g(q) = \frac{1}{0,5Q^2 + (4Q^2)^{-1} + 1} + \frac{2(\phi/\phi_0)^{5/12}}{(1+Q^2)^2} \quad \text{[für gute LMB]} \quad \text{Gl. 2.53}$$

bzw.

$$g(q) = \frac{1}{0,5Q^2 + (4Q^2)^{-1} + 1} + \frac{2(\phi/\phi_0)^{2/3} \cdot \phi_0^{1/4}}{(1+Q^2)^2} \quad \text{[für } \Theta \text{ LMB]} \quad \text{Gl. 2.54}$$

Die effektiven Virialkoeffizienten bei der Messung w bzw. im Herstellungszustand w_0 erhält man unter guten Lösungsmittelbedingungen aus:

$$w = \phi^{5/4} N \quad \text{Gl. 2.55}$$

bzw.

$$w_0 = \phi_0^{5/4} N \quad \text{Gl. 2.56}$$

und in einem \ominus Lösungsmittel (dieser Fall ist in der PR-Theorie nur für Messungen vorgesehen) aus:

$$w = \phi^2 N \quad \text{Gl. 2.57}$$

Für Lösungsmittelqualitäten, die zwischen diesen beiden Extremfällen liegen, kann der effektive Virialkoeffizient über folgenden Ausdruck abgeschätzt werden^[17, 18, 19], wobei der *Flory-Hugginssche* Wechselwirkungsparameter χ ein Maß für die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkung und somit für die Güte des Lösungsmittels ist ($\chi = 0$ für gute LMB, $\chi = 0,5$ für \ominus LMB):

$$w = (1 - 2\chi + \phi) \phi N \quad \text{Gl. 2.58}$$

Q ist schließlich der dimensionslose Wellenvektor:

$$Q = a \cdot N^{1/2} \cdot q \quad \text{Gl. 2.59}$$

Um die theoretischen Ergebnisse aus der PR-Theorie einfacher mit den experimentellen Meßwerten vergleichen zu können, sollte der berechnete Strukturfaktor $S(q)$ am besten in das entsprechende Rayleighverhältnis $R(q)$ umgewandelt werden. Dies ist über folgenden Zusammenhang möglich^[111]:

$$R(q) = b^2 \cdot S(q) \quad \text{Gl. 2.60}$$

mit der Streulänge des Segments b :

$$b = \frac{2\pi \cdot n \cdot M_S}{N_A \cdot \lambda^2} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)$$

n : Brechungsindex des Mediums

M_S : Molmasse des Segments

N_A : *Avogadro*-Konstante

λ : Wellenlänge des eingestrahnten Lichts im Vakuum

$\frac{\partial n}{\partial c}$: Brechungsindexinkrement

Wie schon bei der Berechnung des molaren Volumens der Wiederholungseinheit im Polymer und auch bei der Bestimmung der Anzahl der Kettensegmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Vernetzungsstellen, N , werden Segment und Monomer gleichgesetzt. Daher kann für die Molmasse des Segments M_S , die Molmasse des

Monomers *N*-Isopropylacrylamid ($M = 113,16 \text{ g/mol}$) eingesetzt werden. Die Wellenlänge des bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen eingestrahlten Lichts beträgt im Vakuum $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Alle in diesem Kapitel nicht aufgeführten Werte sind entweder Naturkonstanten oder variieren, wie beispielsweise das Brechungsindexinkrement, je nach Herstellungs- bzw. Meßbedingungen und sind aus diesem Grund in Kapitel 4.3 (Auswertung nach S. Panyukov und Y. Rabin) tabelliert.

3. Experimenteller Teil

3.1 *N*-Isopropylacrylamid

Zur experimentellen Durchführung der in der Einleitung beschriebenen Aufgabenstellung (Abschnitt 1.3) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit *N*-Isopropylacrylamid (NIPA) als Monomer ausgewählt, da sowohl neutrale Hydrogele als auch das lineare Polymer in wässriger Lösung bei Temperaturerhöhung unter Normalluftdruck inverse Löslichkeit zeigen und bei einer unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST) einen Phasenübergang von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Struktur durchlaufen. Diese LCST liegt zwischen ca. 30°C und 35°C, abhängig von der genauen Mikrostruktur der Polymere, und kann je nach Herstellungsbedingungen bzw. verwendeter Meßmethode leicht variieren^[5 und darin enthaltene Zitate, 18, 112–115]. Nähert man sich dieser Temperatur, so nimmt bei diesen Gelen bzw. Polymerlösungen der thermisch-dynamische Anteil der Streuintensität $R_T(q)$ bzw. $R_{Lsg.}(q)$, der von den Polymerketten, die sich zwischen den Netzwerkpunkten im Gel befinden bzw. den freien Polymerketten des linearen Polymers in Lösung herrührt, in immer größer werdendem Umfang zu. Die Größenordnung dieser Zunahme sollte sich bei einem Hydrogel sehr wenig von derjenigen einer dazu analogen mäßig konzentrierten wässrigen Lösung des entsprechenden unvernetzten Polymers unterscheiden, und die Netzwerkpunkte des Gels sollten sich nur in vernachlässigbar geringem Umfang bewegen^[23]. Polymere NIPA-Verbindungen bieten deshalb aufgrund ihrer LCST nicht nur die Möglichkeit durch einfache Temperaturerhöhung $R_T(q)$ auf experimentell einfach zugängliche Art und Weise zu steuern, sondern diese Änderung wird vom Umfang her zusätzlich immer deutlicher je näher man der LCST kommt. Damit treten die Auswirkungen eines Temperaturanstiegs auf den thermisch-dynamischen Anteil der Streuintensität in diesem Fall ausgeprägter hervor als bei anderen Gel-Lösungs-Systemen. Daher eignet sich dieses System sehr gut zur kritischen Prüfung des einfachen Additionsansatzes, der sowohl den klassischen empirischen Ansätzen als auch der Theorie von S. Panukov und Y. Rabin zugrunde liegt und der die Streuung eines Gels in eben diesen rein dynamischen ($R_T(q)$, $R_{Lsg.}(q)$ bzw. $G(q)$) und einen ausschließlichen statischen Beitrag ($R_{Gel}(q)$ bzw. $C(q)$) unterteilt.

Diese Besonderheit ist heute nicht nur für grundlegende Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt werden, eine gefragte Eigenschaft. Es gibt mittlerweile viele Untersuchungen zu möglichen Anwendungen, die diesen Effekt nutzen. Nicht nur in Medizin und Biotechnologie, sondern auch im Bereich der klassischen Technik rücken „intelligente“ Gele, welche die Fähigkeit zeigen, auf sich verändernde Umgebungsbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert, Zusammensetzung des Lösungsmittels oder Druck^[19 und darin enthaltene Zitate]) mit einer Volumenänderung und der Aufnahme bzw. Abgabe von Wasser oder bestimmten Lösungen zu reagieren, seit einigen Jahren immer mehr in den Vordergrund. Die Bandbreite der Neuentwicklungen, in denen solche Hydrogele auf *N*-Isopropylacrylamid-Basis eingesetzt werden, reicht dabei von photonischen Kristallen aus Hydrogel-Nanoteilchen (optische Schalter)^[6], über Ventile^[7, 8] und Sensoren^[9] bis hin zur kontrollierten Abgabe von Medikamenten^[10, 11, 12] oder zu künstlichem Gewebe (*cell sheet engineering*)^[13, 14].

3.2 Polymerisation

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gele und linearen Polymere werden alle über eine redox-initiierte radikalische Polymerisation direkt in wäßriger Lösung mit jeweils 13 Gew.% *N*-Isopropylacrylamid (NIPA) als Monomer dargestellt. Damit liegt die Konzentration der zu den Gelen analogen Lösungen des unvernetzten Polymers über der Überlappungskonzentration der Polymerketten^[38, 84]. Bei der Gelherstellung wurde das Monomer zusätzlich mit dem tetrafunktionellen Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid (MBA) copolymerisiert. In der Literatur ist ein breites Spektrum an Synthesewegen sowohl für NIPA-Gele als auch für lineares, unvernetztes NIPA-Polymer^[5 und darin enthaltene Zitate] bekannt. Darunter finden sich mehrere Vorschriften mit dem Lösungsmittel Wasser, sowie dem Startersystem Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; Starter) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TEMED; Beschleuniger). Dieses wurde ausgewählt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Vorgängerarbeiten aus demselben Arbeitskreis zu gewährleisten^[38, 116]. Außerdem wurde in diesen Arbeiten bei Untersuchungen zur Effektivität verschiedener tetrafunktioneller Vernetzer gezeigt, daß mit MBA die größte Netzwerkdichte entsteht^[33, 38]. Da alle Synthesen direkt in wäßriger Lösung erfolgen, enthalten das Polymernetzwerk und die Lösung

des unvernetzten Polymers nach Abschluß der Reaktion eine definierte Menge des Lösungsmittels. Die mäßig konzentrierte wäßrige Polymerlösung wird somit *in situ* hergestellt und das entsprechende Hydrogel befindet sich von Anfang an in einem gequollenen Zustand. Da man bei der Umsetzung von NIPA mit dem Vernetzer MBA ungeladene Netzwerke mit sterisch nicht allzu anspruchsvollen Seitengruppen erhält, sollten diese Gele allerdings nicht sehr stark gequollen sein. Deshalb kann von der Gültigkeit des *Gauß*schen Ansatzes ausgegangen werden, und damit können die jeweiligen effektiven Vernetzungsdichten v_{eff} der drei Gele mittels Schubmodulmessungen nach Gleichung 2.8 mit den in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Annahmen für den Strukturfaktor A und den Dilatationsfaktor η ermittelt werden.

Diese Polymerisationsreaktion ist stark exotherm. Da die erhaltenen Produkte aufgrund ihrer LCST empfindlich auf eine Temperaturerhöhung reagieren, ergibt sich bei der Durchführung der Polymerisation das Problem, daß die Reaktionswärme schnell abgeführt werden muß. Erwärmt sich die Reaktionslösung nämlich über die LCST (30–35°C), so durchläuft das schon gebildete Polymer einen Phasenübergang, d.h. es fällt aus. Dieser Effekt ist bei nicht besonders hoch konzentrierten Polymerlösungen nicht so problematisch, da er reversibel ist. Bei den hier betrachteten mäßig konzentrierten Lösungen und vor allem bei Polymernetzwerken ist das anders. Gerade bei Gelen, die eine relativ starre Netzwerkstruktur besitzen und bei deren Herstellung die Reaktionslösung nicht gerührt werden kann, treten bei einer redox-initiierten radikalischen Copolymerisation leicht lokale Temperaturerhöhungen über die LCST auf, die dann in diesem Bereich zu einem Kollabieren des Netzwerks führen. Dieser Vorgang ist deutlich als Trübung im sonst klaren Gel zu erkennen und nur partiell umkehrbar.

Aus diesem Grund kommt dem Abführen der Reaktionswärme besonders bei der Synthese der NIPA-Gele eine zentrale Bedeutung zu. Der übliche Lösungsansatz, die Reaktionslösung während der Reaktion durch kräftiges Rühren gut durchzumischen und die Wärme am Rand des Gefäßes mittels eines temperierten Wasserbads abzuführen, kann bei der Herstellung von Gelen aus dem oben genannten Grund nicht angewandt werden. Daher mußten im Rahmen der vorliegenden Arbeit andere Wege gefunden werden, um die Wärmeabfuhr auch ohne Rühren so optimal wie möglich zu gestalten. Neben dem bestmöglichen Wärmeabtransport von außen, der durch die Durchführung der Reaktion in einem thermostatt temperierten Wasserbad

gewährleistet wird, kommt es dabei vor allem auf die Geometrie bzw. Dimensionierung der eingesetzten Reaktionsgefäße an, die auch gleichzeitig als Meßküvetten für die statische Lichtstreuung dienen. Die entsprechenden Daten unterschiedlicher Gefäße sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Küvettentyp	Quarzglasküvetten	Quarzglasröhrchen	NMR-Röhrchen
Außendurchmesser	zwischen 24 mm und 27 mm	10 mm	10,00 mm
Innendurchmesser	zwischen 21 mm und 24 mm	8 mm	9,08 mm
Wandstärke	etwa 1,5 mm	1 mm	0,46 mm
Eingefüllte Menge an Reaktionslösung (bei gleicher Füllhöhe)	zwischen 10 ml und 13 ml	2,2 ml	2,7 ml

Tabelle 2: Die Abmessungen der verschiedenen eingesetzten Reaktionsgefäße.

Die in Vorgängerarbeiten für Messungen mit derselben Lichtstreuanlage verwendeten Quarzglasküvetten sind unterschiedlich hoch, besitzen relativ dicke Wände, sowie einen um mehrere Millimeter variierenden Innendurchmesser und fassen deshalb bei gleicher Füllhöhe zwischen 10 ml und 13 ml an Reaktionslösung. Bei jeder in diesen Quarzglasküvetten durchgeführten Gelsynthese kann die gleiche Beobachtung gemacht werden. Kurze Zeit nach Einsetzen der Gelbildung zeigt sich ziemlich genau in der räumlichen Mitte der Lösung eine weißliche Trübung, die sich im Verlauf der Reaktion radial zum Gefäßrand hin ausdehnt. Diese Trübung ist selbst nach etlichen Wochen nicht reversibel und die Gele damit für Untersuchungen mittels statischer Lichtstreuung unbrauchbar. Trotz verschiedenster aufwendiger Kühlungsversuche von außen, kann in diesen großen Küvetten ohne Rühren kein ausreichend schneller Abtransport der Reaktionswärme erreicht und demzufolge ein Aufheizen der Reaktionslösung auf Temperaturen über die LCST nicht verhindert werden. Auch kleinere Quarzglasröhrchen, die über einen speziellen Adapter in die Lichtstreuanlage eingesetzt werden können, erweisen sich trotz des kleineren Volumens an Reaktionslösung als noch nicht ganz optimal, da neben den oben erwähnten sichtbaren Trübungen innerhalb der Gele zusätzlich noch mit dem bloßen Auge nicht erkennbare, vertikale Schwankungen in der Intensität des gestreuten Lichts auftreten können

(vgl. Kapitel 3.6.3). Dies war hier der Fall und dadurch sind auch diese Hydrogele für die beabsichtigten Lichtstreuuntersuchungen ungeeignet. Schließlich stellte sich heraus, daß auf ca. 10 cm Länge gekürzte NMR-Röhrchen vor allem aufgrund ihrer sehr dünnen planaren Wände als Reaktionsgefäße gut geeignet sind. Daß diese nicht aus Quarzglas sondern aus Borosilikatglas bestehen, scheint keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Lichtstremessungen zu haben. Zudem können sie mittels des vorhandenen Adapters ohne weitere Umbauten in die Lichtstreuanlage eingesetzt werden.

Der bestmögliche Abtransport der Reaktionswärme bei der Gelherstellung kann also durch die Verwendung dieser NMR-Röhrchen als Reaktions- und Meßgefäße, in Kombination mit stetiger Kühlung in einem thermostatt temperierten Wasserbad mit ca. 14 l Fassungsvermögen, gewährleistet werden. In Abbildung 9 werden die etwa in der Mitte der jeweiligen Reaktionslösung bzw. des Gels während fünf voneinander unabhängig durchgeführter Synthesen mit einem Thermofühler gemessenen Temperaturen gegen die Zeit in Minuten aufgetragen, in der die Reaktionen ablaufen. Die Legende gibt die jeweilige Temperatur des thermostatt temperierten Wasserbads an, in dem sich die Reaktionsgefäße befanden, welcher Küvettentyp verwendet wurde, sowie das Volumen der Reaktionslösung.

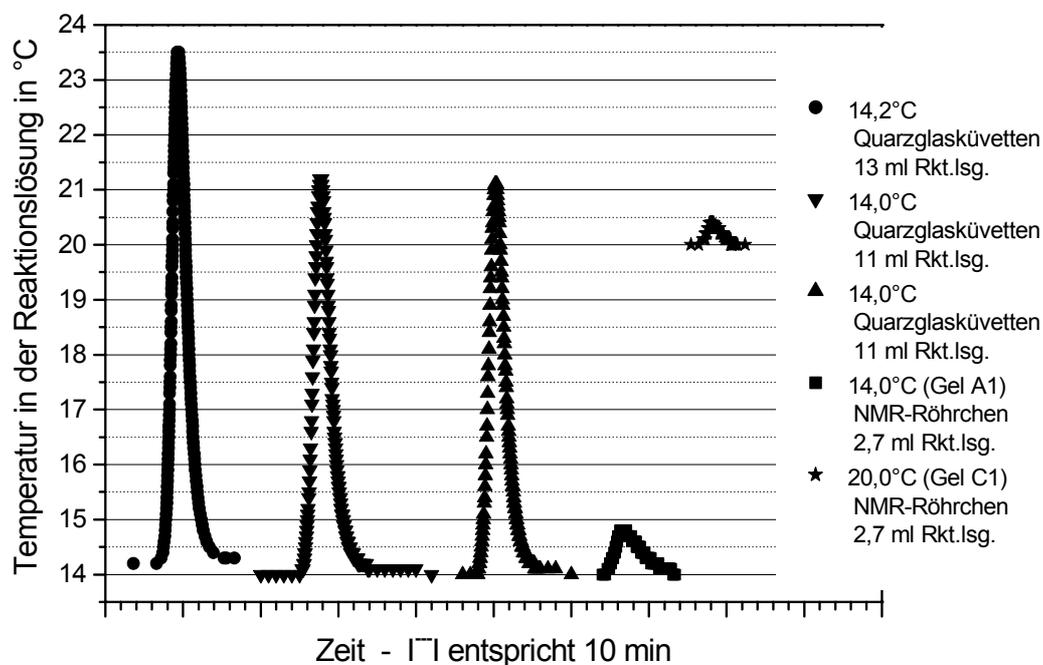


Abbildung 9: Temperaturanstiege bei der Herstellung von NIPA-Gelen in verschiedenen Reaktionsgefäßen (ausgewählte Beispiele).

Man kann sehr deutlich erkennen, daß der Temperaturanstieg bei dieser radikalischen Copolymerisation von den Dimensionen der verwendeten Gefäße, sowie der Menge an Reaktionslösung abhängt, die sie fassen (vgl. auch Tabelle 2). Selbst bei niedriger Umgebungstemperatur sind in den relativ dickwandigen großen Quarzglas-küvetten Temperaturanstiege von 7°C und mehr nicht ungewöhnlich, was sich dementsprechend in auftretenden Trübungen und vertikalen Höhengradienten, auf die in Kapitel 3.6.3 noch näher eingegangen wird, widerspiegelt. Der Temperaturanstieg ist unter diesen äußeren Reaktionsbedingungen gut reproduzierbar. Bei der Herstellung der Hydrogele in NMR-Röhrchen steigt die Temperatur in den Reaktionslösungen dagegen unabhängig von der Wasserbadtemperatur stets um weniger als 1°C an. An diesen Gelen werden letztendlich die Lichtstremessungen durchgeführt. Darüber hinaus zeigt sich, daß die Reaktion bei einer Wasserbadtemperatur von 20,0°C schneller abläuft als bei 14,0°C. Die maximale Temperatur ist nach 3 min bzw. 8 min erreicht. Bis ein Gel wieder die Umgebungstemperatur angenommen hat, dauert es jedoch etwa eine halbe Stunde. T. Norisuye, M. Shibayama und S. Nomura beschreiben einen vergleichbaren Temperaturanstieg bei der Synthese von NIPA-Gelen bei 25°C^[84].

In die Auswahl der Herstellungstemperaturen für die in dieser Arbeit untersuchten Hydrogele flossen folgende Überlegungen mit ein. Es haben sich bereits verschiedene Autoren mit der Synthese von NIPA-Gelen bei unterschiedlichen Temperaturen befaßt^[18, 117, 118]. Dabei kommen M. Shibayama, S. Takata und T. Norisuye zu dem Ergebnis, daß der statische Anteil der Lichtstreuintensität solcher Gele bei Herstellungstemperaturen über 23°C drastisch ansteigt, während der dynamische Anteil davon ziemlich unabhängig zu sein scheint^[18, 118]. S. Katayama beschreibt ebenso deutliche Unterschiede im Trübungsverhalten und beim Phasenübergang von NIPA-Gelen, die bei Temperaturen unter bzw. über 21°C hergestellt wurden^[117]. In beiden Artikeln wird die innere Struktur der jeweils bei den tiefen Temperaturen synthetisierten Gele als homogener angesehen. Die Lösungsmittelqualität von Wasser sollte zudem für diese Systeme bei tieferen Temperaturen, weiter entfernt von der LCST, immer besser werden und solche NIPA-Gele entsprechen eher den in der Theorie von S. Panyukov und Y. Rabin getroffenen Annahmen als bei höheren Temperaturen hergestellte Hydrogele. Aus diesen Gründen wird 20°C als obere Herstellungstemperatur ausgewählt. Die untere Reaktionstemperatur ergibt sich durch apparative Vorgaben, da 14°C die niedrigste Temperatur darstellt, die von dem eingesetzten ther-

mostattemperierten Wasserbad über einen längeren Zeitraum konstant eingehalten werden kann.

Die *in situ* Herstellung der wäßrigen Lösungen des unvernetzten NIPA-Polymers stellte sich als viel weniger empfindlich heraus. Vor allem aufgrund des in diesem Fall ohne weiteres möglichen kräftigen Rührens ist in der Reaktionslösung nie ein Temperaturanstieg von mehr als 1-2°C zu beobachten. Die gemessenen Lichtstreuintensitäten scheinen im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom verwendeten Küvettentyp zu sein und es sind keine Trübungen oder ausgeprägte Höhengradienten wie bei einigen Gelen zu erkennen (vgl. Kapitel 3.6.4). Eine solche *in situ* Herstellung hat den Nachteil, daß erst nach Abschluß aller Lichtstreuuntersuchungen der Umsatz der Reaktion und die Reinheit des Polymers bestimmt werden können. Deshalb wurde das lineare NIPA-Polymer zuerst auch in normalen Rundkolben und nicht in den für die Lichtstremessungen verwendeten Küvetten erfolgreich synthetisiert, gereinigt und getrocknet. Anschließend sollten dann Lösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt werden, wobei allerdings Probleme mit der Löslichkeit auftreten. Derart hochkonzentrierte Polymerlösungen, wie sie hier benötigt werden, erweisen sich als so viskos, daß eine einigermaßen homogene Lösung – wenn überhaupt – erst nach mehreren Monaten erhalten wird. Die wäßrigen NIPA-Polymerlösungen einfach *in situ* herzustellen, ist da die bessere Alternative.

3.3 Synthese der Gele und Polymerlösungen ^[5]

In diesem Abschnitt wird die experimentelle Durchführung der Synthese explizit an jeweils einem Beispiel für die NIPA-Hydrogele, sowie die wäßrigen NIPA-Polymerlösungen beschrieben. Alle anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gele und Lösungen wurden in gleicher Weise hergestellt. Die Reaktionsbedingungen und die genaue Zusammensetzung der einzelnen Proben sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 (Kapitel 3.4) aufgeführt.

Verwendete Chemikalien:

Das Monomer *N*-Isopropylacrylamid (NIPA; stabilisiert, 99%, ACROS ORGANICS) wird vor der Reaktion in Toluol und *n*-Hexan im Verhältnis 1 : 2 umkristallisiert. Der

Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid (MBA; 99+%, *for electrophoresis*, ACROS ORGANICS), der Starter Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; min. 99%, Riedel-de Haën) und der Beschleuniger *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TEMED; min. 99%, *pro analysi*, VWR) werden eingesetzt wie erhalten. Als Lösungsmittel wird stets Millipore-Wasser verwendet.

Vorbereitungen:

Alle Reaktionen werden in denselben Küvetten durchgeführt, in denen dann auch die Lichtstremessungen erfolgen. Dies sind entweder Quarzglasküvetten, Quarzglasröhrchen oder auf ca. 10 cm Länge gekürzte NMR-Röhrchen (*Ultra-Imperial Grade*, WILMAD-LABGLASS; vgl. Tabelle 2 in Kapitel 3.2). Alle verwendeten Küvetten werden vor jeder Reaktion mittels eines Acetonspringbrunnens sehr sorgfältig von Staub und Fett gereinigt und anschließend sofort in eine staubfreie, allerdings eine normale Luftatmosphäre enthaltende Glove-Box eingeschleust. Völlige Staubbefreiheit ist sehr wichtig, da Licht an Staubteilchen gestreut wird und diese so die Ergebnisse der Lichtstremessungen verfälschen.

Herstellung der Stammlösungen:

Zuerst wird die Starterlösung und separat dazu die Basislösung hergestellt. Bei der Synthese wird Natriumperoxodisulfat anstelle des üblicheren Ammoniumperoxodisulfats^[5] eingesetzt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit früheren im selben Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten^[38, 116] zu gewährleisten. Dort ist zur Herstellung von Acrylamidgelen, die anschließend in Natronlauge gequollen wurden, Natriumperoxodisulfat als Starter verwendet worden, um im System stets nur eine einzige Sorte Kationen vorliegen zu haben.

2%ige Natriumperoxodisulfat-Starterlösung (System A):

309 mg (1,29 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
14,994 g Millipore-Wasser

Basislösung für Gele (System A):

5,978 g (52,82 mmol) NIPA (Monomer)
102 mg (0,66 mmol) MBA (Vernetzer)
33,598 g Millipore-Wasser

Basislösung für Lösungen des unvernetzten Polymers (System A):

6,127 g (54,14 mmol) NIPA (Monomer)

34,710 g Millipore-Wasser

Alle genannten Verbindungen lösen sich relativ gut in Wasser, solange keine höherkonzentrierten Lösungen angesetzt werden. Für das Monomer NIPA liegt die experimentell bestimmte Löslichkeitsgrenze in Wasser bei ca. 16 Gew.% (20°C). Die oben beschriebenen Basislösungen enthalten jeweils etwa 15 Gew.% NIPA. Dabei wird die Monomerkonzentration so gewählt, daß die endgültigen Reaktionslösungen nach Zugabe der Starterlösung zur Basislösung, sowie des Beschleunigers TEMED, die größte auf diesem Syntheseweg zu erhaltende NIPA-Konzentration aufweist, und zwar 13 Gew.%, da nämlich Folgendes bekannt ist. Je größer die bei der Herstellung eingesetzte Monomerkonzentration ist, desto weniger Netzwerkfehler wie intramolekulare Ringbildungen treten auf und um so homogener wird das gebildete Polymernetzwerk^[41]. Auch die Effektivität der Vernetzung nimmt zu, was insgesamt höhere Lichtstreuintensitäten zur Folge hat^[20, 33–36].

Durchführung der Reaktion:

Durch jede Stammlösung wird ca. 15 min lang Argon geleitet, um den enthaltenen Sauerstoff zu entfernen, der die bei einer radikalischen Polymerisation auftretenden Radikale abfangen und so den Reaktionsablauf stören kann. Anschließend wird eine definierte Menge Starterlösung (z.B. bei Gel A1: 6,293 g (0,53 mmol) bzw. bei Lösung A2: 6,287 g (0,53 mmol)) an Luft zur Basislösung pipettiert und der Meßkolben mit der Reaktionslösung nach mehrmaligem Umschütteln in die staubfreie, aber eine normale Luftatmosphäre enthaltende Glove-Box eingeschleust. Dort wird diese über einen 0,20 µm Nylon-Spritzenfilter in die vorbereiteten Reaktionsgefäße (vier Stück pro Ansatz) eingefiltriert, um völlige Staubfreiheit zu garantieren. In die NMR-Röhrchen werden stets 2,7 ml Reaktionslösung gefüllt. Die großen Quarzglasküvetten fassen je nach Höhe und Innendurchmesser zwischen 10 ml und 13 ml Lösung. Zuletzt wird noch die entsprechende Menge an Beschleuniger TEMED (z.B. bei Gel A1: 0,47 µl (0,003 mmol) auf 2,7 ml Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen bzw. bei Lösung A2: 2,0 µl (0,013 mmol) auf 11,8 ml Reaktionslösung in eine Quarzglasküvette) direkt über eine 1 µl- bzw. 25 µl-Spritze eingebracht. Die NMR-Röhrchen (bzw. die bei allen Synthesen genauso behandelten Quarzglasröhrchen) werden mit den zugehörigen Kappen verschlossen, die Quarzglasküvetten mit paßgenauen Deckeln. In allen

Reaktionsgefäßen befindet sich zusätzlich noch ein kleines Magnetrührstäbchen, außer bei der Gelherstellung in NMR-Röhrchen.

Einschub – Warum zuerst entgast und anschließend an Luft weitergearbeitet wird:

Eine kleine Menge an Sauerstoff in der Reaktionslösung ist erforderlich, um den Start der redox-initiierten radikalischen Copolymerisation kurz zu verzögern. Diese Zeit wird zum einen benötigt, um die Reaktionslösung staubfrei zu filtrieren, und zum anderen um nach der Zugabe des Beschleunigers die Reaktionsgefäße in das jeweilige temperierte Wasserbad einzubringen, in dem diese stark exotherme Polymerisation unter stetiger Kühlung, bei einer definierten Umgebungstemperatur ablaufen kann.

Die Reaktionslösung bei der Gelherstellung in verschlossenen NMR-Röhrchen wird durch mehrfaches Umdrehen der Röhrchen gut durchgemischt. Befindet sich diese in einer großen Quarzglasküvette, so wird kurz heftig gerührt und das Magnetrührstäbchen anschließend entfernt. Bei der Herstellung der Lösungen des unvernetzten Polymers wird die Reaktionslösung, sowohl in den Quarzglasküvetten als auch in den NMR-Röhrchen, während der Reaktion so lange wie möglich kräftig gerührt. Da die Gele, wie bereits in Kapitel 3.2 näher erläutert wurde, äußerst empfindlich auf die Umgebungstemperatur und die Wärmeabfuhr bei der Polymerisation reagieren, werden bei der Gelherstellung die Gefäße mit der Reaktionslösung aus der Glove-Box ausgeschleust und in einer speziellen Halterung in ein ca. 14 l fassendes thermostatt temperiertes Wasserbad eingebracht. Nachdem die Gele nach erfolgter Reaktion wieder die Umgebungstemperatur angenommen haben, werden sie noch mindestens zwei Stunden im Wasserbad belassen und anschließend bei 20°C in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Über den Gelen ist nach der Reaktion so gut wie kein überstehender Solanteil mehr vorhanden und diese geringe Restmenge diffundiert in einem Zeitraum von maximal drei Tagen ein, weshalb alle Untersuchungen erst nach einer Ruhezeit von mindestens fünf Tagen durchgeführt werden. Weil bei dem zur Gelherstellung verwendeten thermostatt temperierten Wasserbad keine Möglichkeit besteht, einen Magnetrührer einzusetzen, werden bei der Herstellung der Lösungen des unvernetzten Polymers die Küvetten mit den Reaktionslösungen in der Glove-Box in große mit Wasser gefüllte Kristallisierschalen auf einer Heizplatte mit Magnetrührer eingebracht. Die Wasserbadtemperatur wird während der gesamten Reaktion überwacht und durch Zugabe von Eiswasser bzw. gegebenenfalls warmem Wasser konstant gehalten ($\pm 1^\circ\text{C}$). Diese Schwankung ist akzeptabel, da die Polymerisation

zu unvernetztem NIPA-Polymer, wie schon in Kapitel 3.2 dargelegt wurde, weit weniger temperaturempfindlich als die Gelherstellung ist. Außerdem können diese Reaktionslösungen zur besseren Abfuhr der Reaktionswärme kräftig gerührt werden, ohne die Bildung des Produkts negativ zu beeinflussen. Diese Lösungen werden nach dem Einsetzen der Reaktion sehr schnell hochviskos und die Magnetrührstäbchen können sich nicht mehr bewegen, ein sicheres Anzeichen dafür, daß diese nach kurzer Zeit abgeschlossen ist. Die Polymerlösungen werden danach ebenso wie die Gele noch mindestens zwei Stunden im Wasserbad belassen und bei 20°C in einem klimatisierten Raum gelagert. Bei den Lösungen ist ebenfalls nur ein minimaler Solanteil zu erkennen, der innerhalb kurzer Zeit eindiffundiert. Auch hier werden die ersten Lichtstremessungen frühestens nach fünf Tagen vorgenommen. Sowohl die Gele als auch die Lösungen des unvernetzten Polymers sind völlig klar und durchsichtig. Lediglich nach mehrwöchiger Lagerung zeigen beide eine leichte Gelbfärbung, die von nicht abreagiertem Starter bzw. Beschleuniger herrührt. Diese hat aber keinen erkennbaren Einfluß auf die Ergebnisse der Messungen.

Nach Beendigung aller Lichtstreuuntersuchungen werden die Gele aus den Küvetten herausgeholt, um die Schubmodulmessungen durchführen zu können (siehe Kapitel 3.5.2), während die sehr zähflüssigen Polymerlösungen in Rundkolben überführt werden. Darin werden diese Lösungen dann mit Millipore-Wasser auf das zehnfache bis zwölffache ihres ursprünglichen Volumens verdünnt, so lange gerührt bzw. auf einen Schüttler gestellt bis homogene Lösungen vorliegen, in flüssigem Stickstoff eingefroren und schließlich mehrere Tage durch Anlegen eines Vakuums gefriergetrocknet. Auf diese Weise kann anhand der anschließend in D₂O aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren nachträglich der Umsatz der Polymerisationsreaktionen ermittelt werden. Dieser beträgt bei allen Lösungen mindestens 99% (vgl. auch Kapitel 3.5.1).

3.4 Übersicht über die untersuchten Gele und Lösungen

In den beiden folgenden Tabellen sind für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hydrogele und dazu analogen wäßrigen Polymerlösungen die molaren Verhältnisse der eingesetzten Chemikalien zueinander, sowie ausgewählte weitere Reaktionsbedingungen zusammengefaßt.

	A1	B1	C1
Küvettentyp	NMR-Röhrchen	NMR-Röhrchen	NMR-Röhrchen
Herstellungstemperatur	14°C	20°C	20°C
NIPA in Gew. %	13,00	13,00	12,99
NIPA in mM mit $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$	1148,84	1148,62	1147,97
MBA in mM mit $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$	14,36	14,36	14,35
NIPA / MBA	80,00	79,98	80,00
FG* / Na ₂ S ₂ O ₈	102,50	100,00	99,57
FG* / TEMED	1025,02	500,03	999,95
Na ₂ S ₂ O ₈ / TEMED	10,00	5,00	10,04
FG* / gesamtes Startersystem	93,18	83,34	90,55

Tabelle 3: **Hydrogele** aus *N*-Isopropylacrylamid mit *N,N'*-Methylenbisacrylamid als Vernetzer.

	A2	B2	C2
Küvettentyp	Quarzglasküvette	NMR-Röhrchen	NMR-Röhrchen
Herstellungstemperatur	14°C	20°C	20°C
NIPA in Gew. %	13,00	13,00	13,00
NIPA in mM mit $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$	1148,75	1148,82	1148,88
FG* / Na ₂ S ₂ O ₈	102,50	99,97	100,01
FG* / TEMED	1025,03	500,01	1000,06
Na ₂ S ₂ O ₈ / TEMED	10,00	5,00	10,00
FG* / gesamtes Startersystem	93,18	83,31	90,92

Tabelle 4: **Wässrige Lösungen** des unvernetzten Polymers Poly(*N*-Isopropylacrylamid).

* *FG* steht für reaktive *funktionelle Gruppen*. Die Starter- bzw. Beschleunigerverhältnisse beziehen sich hierbei auf die Gesamtzahl dieser Gruppen der eingesetzten Edukte, die sich an der Reaktion beteiligen. Beim Monomer NIPA handelt es sich dabei um eine Doppelbindung und beim Vernetzer MBA um zwei Doppelbindungen.

3.5 Charakterisierung

Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in D_2O werden das Monomer NIPA (nach der Umkristallisation), sowie die unvernetzten NIPA-Polymere auf ihre Reinheit geprüft. Außerdem wird durch Integration der ^1H -NMR-Signale der Umsatz bei der *in situ* Herstellung der mäßig konzentrierten wässrigen Polymerlösungen bestimmt (Kapitel 3.5.1). Die effektiven Vernetzungsdichten ν_{eff} der NIPA-Gele werden aus Messungen des Schubmoduls G ermittelt (Kapitel 3.5.2).

3.5.1 NMR-Spektren

Alle NMR-Spektren werden mit einem 250 MHz-Spektrometer (Bruker AC 250 F) aufgenommen, welches auf TMS (Tetramethylsilan) als internen Standard kalibriert ist. Als Lösungsmittel wird wegen der besseren Vergleichbarkeit der Spektren stets D_2O verwendet, da die Löslichkeit des Polymers in CDCl_3 , worin das Monomer üblicherweise vermessen wird, ziemlich schlecht ist. In den folgenden Tabellen sind die Verschiebungen δ in D_2O aufgeführt, mit Ausnahme der Literaturdaten für NIPA, da diese nur in CDCl_3 gegeben sind. Diese Literaturwerte können durch in CDCl_3 gemessene Spektren des eingesetzten Monomers bestätigt werden.

Die Signale der Vinyl-Wasserstoffatome des Monomers NIPA und diejenigen der Wasserstoffatome, die nach der Polymerisation das Rückgrat des Polymers bilden (1 und 2 in Abbildung 10 bzw. Abbildung 11), liegen deutlich abgegrenzt voneinander in unterschiedlichen Bereichen des ^1H -NMR-Spektrums. Diese können zudem jeweils einer bestimmten Anzahl an Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Daher kann der Umsatz der Reaktion aus der Integration dieser Signale und einem anschließenden Vergleich der Integralgrößen erhalten werden ($\geq 99\%$; siehe Abschnitt 3.3).

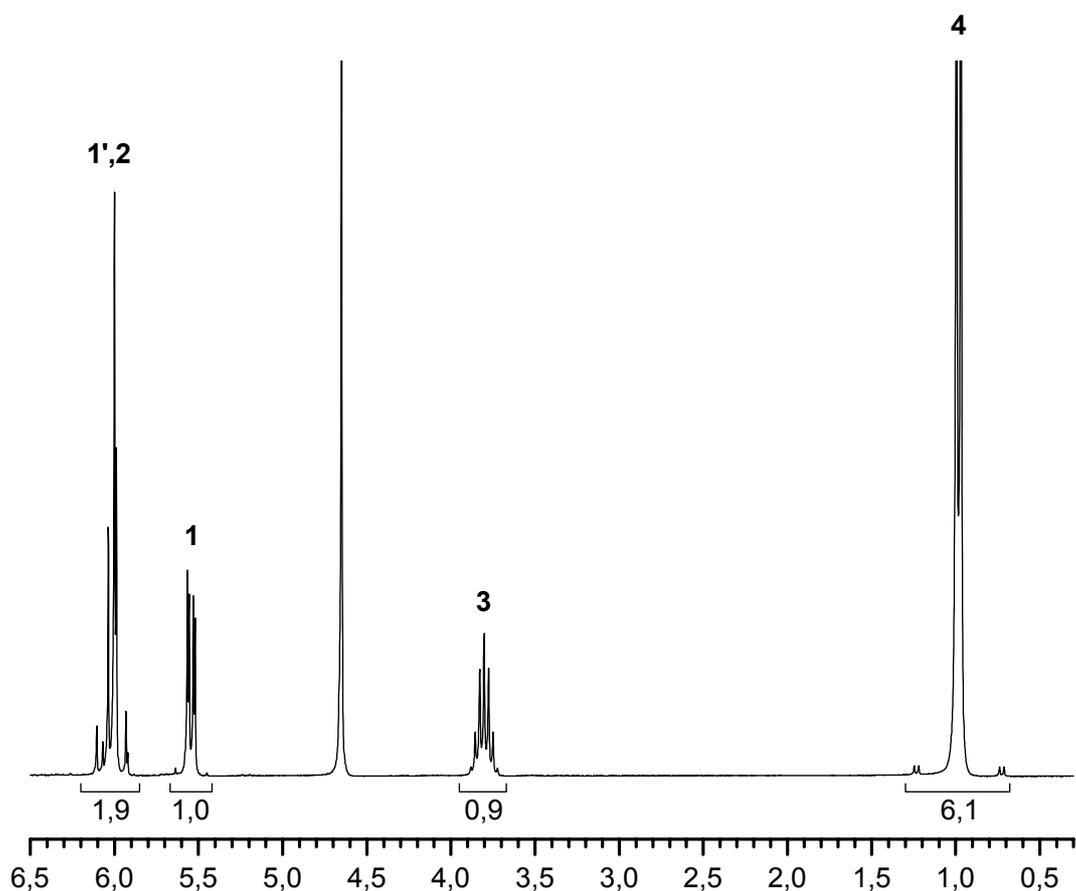


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektrum des Monomers *N*-Isopropylacrylamid in D_2O ($\delta = 4,65$: monodeuteriertes Wasser).

Proton / Gruppe	δ [ppm] in D_2O	Integral, Aufspaltung	δ [ppm] in CDCl_3 – Literaturwert ^[119]	
* -NH			* 6,2 (1H, br) 5,619 (1H, br) ^[120]	
1' $\frac{1}{2}$ - CH_2	5,91-6,13	2H, m	6,257 (1H, q)	
2 -CH-			6,155 (1H, q)	
1 $\frac{1}{2}$ - CH_2	5,543	1H, dd	5,602 (1H, q)	
3 - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3,802	1H, sep	4,156 (1H, m)	
4 - CH_3	0,982	6H, d	1,187 (6H, d)	

Tabelle 5: ^1H -NMR-Daten des Monomers *N*-Isopropylacrylamid; die Literaturwerte [120] entsprechen bis auf den Wert für -NH den Literaturdaten [119] und werden deshalb hier auch nur für diesen Wert explizit aufgeführt.

* -NH ist im D_2O Spektrum nicht sichtbar. Dies ist für ein solches Wasserstoffatom nicht ungewöhnlich, ebenso wie die große Variationsbreite in der Verschiebung δ eines erhaltenen -NH Signals.

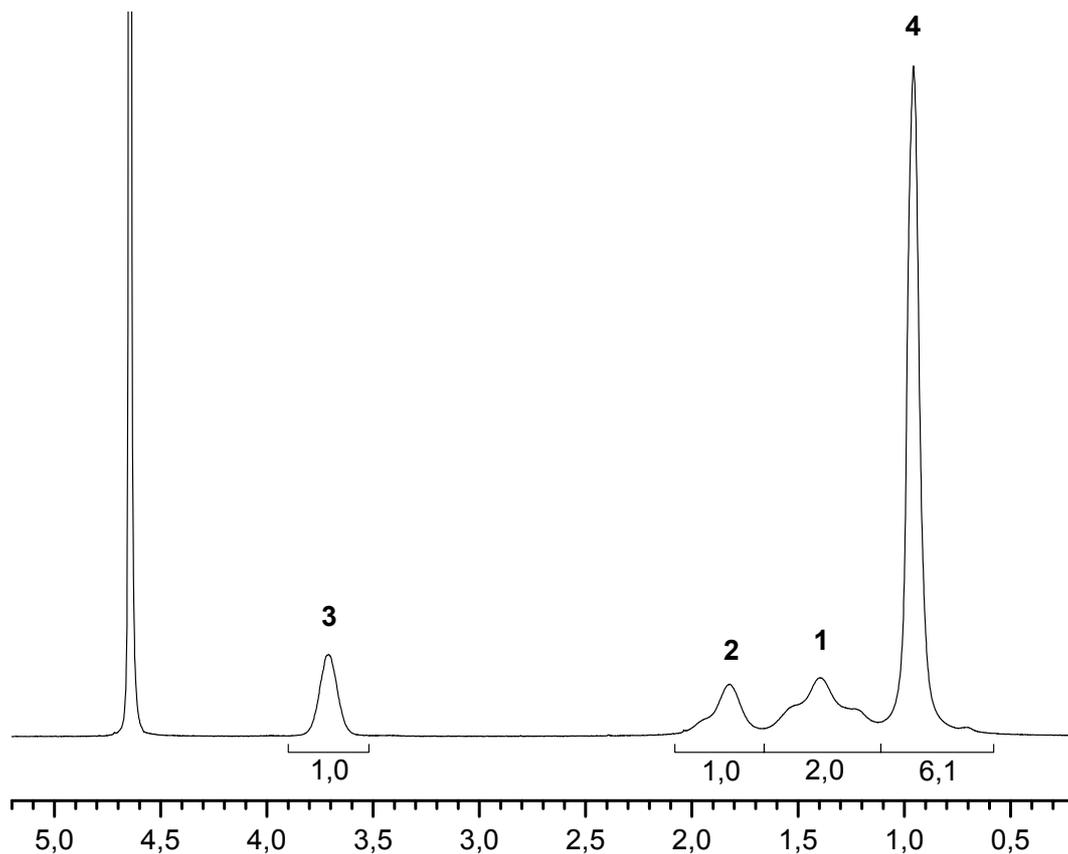


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum des Polymers Poly(*N*-Isopropylacrylamid) in D_2O ($\delta = 4,65$: monodeuteriertes Wasser).

Proton / Gruppe	δ [ppm] in D_2O	Integral, Aufspaltung	δ [ppm] in D_2O – Literaturwert ^[121]	
* -NH			*	
3 -CH(CH ₃) ₂	3,713	1H, br	3,873 (1H)	
2 CH ₂ CH-	1,826	1H, br	1,975-2,203 (1H)	
1 CH ₂ CH-	1,403	2H, br	1,425-1,699 (2H)	
4 -CH ₃	0,961	6H, br	1,128 (6H)	

Tabelle 6: ^1H -NMR-Daten des Polymers Poly(*N*-Isopropylacrylamid) in D_2O ; die Literaturwerte [122] sind durchgehend um etwa 0,1 ppm kleiner als die Literaturdaten [121] und werden deshalb hier nicht explizit aufgeführt.

* -NH ist im D_2O Spektrum nicht sichtbar. Dies ist für ein solches Wasserstoffatom nicht ungewöhnlich, ebenso wie die große Variationsbreite in der Verschiebung δ eines erhaltenen -NH Signals.

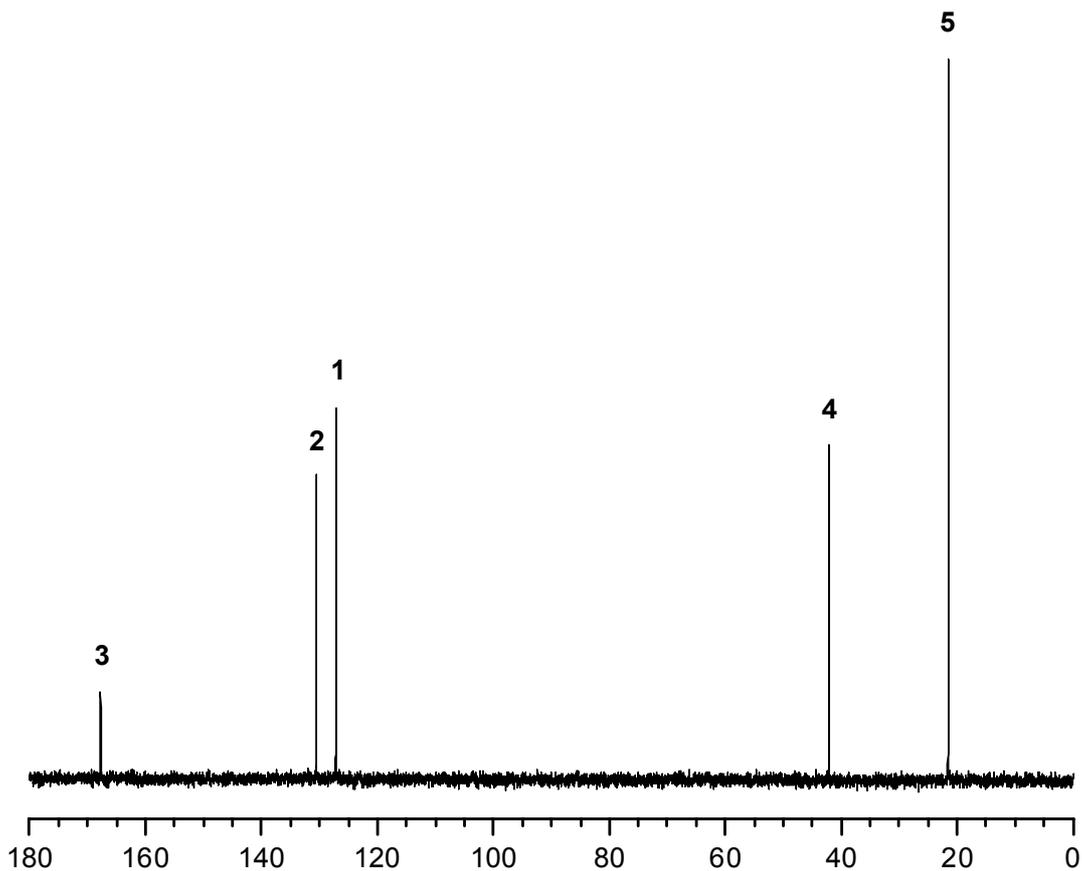


Abbildung 12: ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomers *N*-Isopropylacrylamid in D_2O .

C-Atom / Gruppe	δ [ppm] in D_2O	δ [ppm] in CDCl_3 – Literaturwert ^[119]	
3 -CO	167,70	164,86	
2 -CH-	130,52	131,51	
1 -CH ₂	127,17	125,65	
4 -CH(CH ₃) ₂	42,12	41,43	
5 -CH ₃	21,60	22,66	

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Daten des Monomers *N*-Isopropylacrylamid; die Literaturwerte [120] entsprechen in etwa den Literaturdaten [119] und werden deshalb hier nicht explizit aufgeführt.

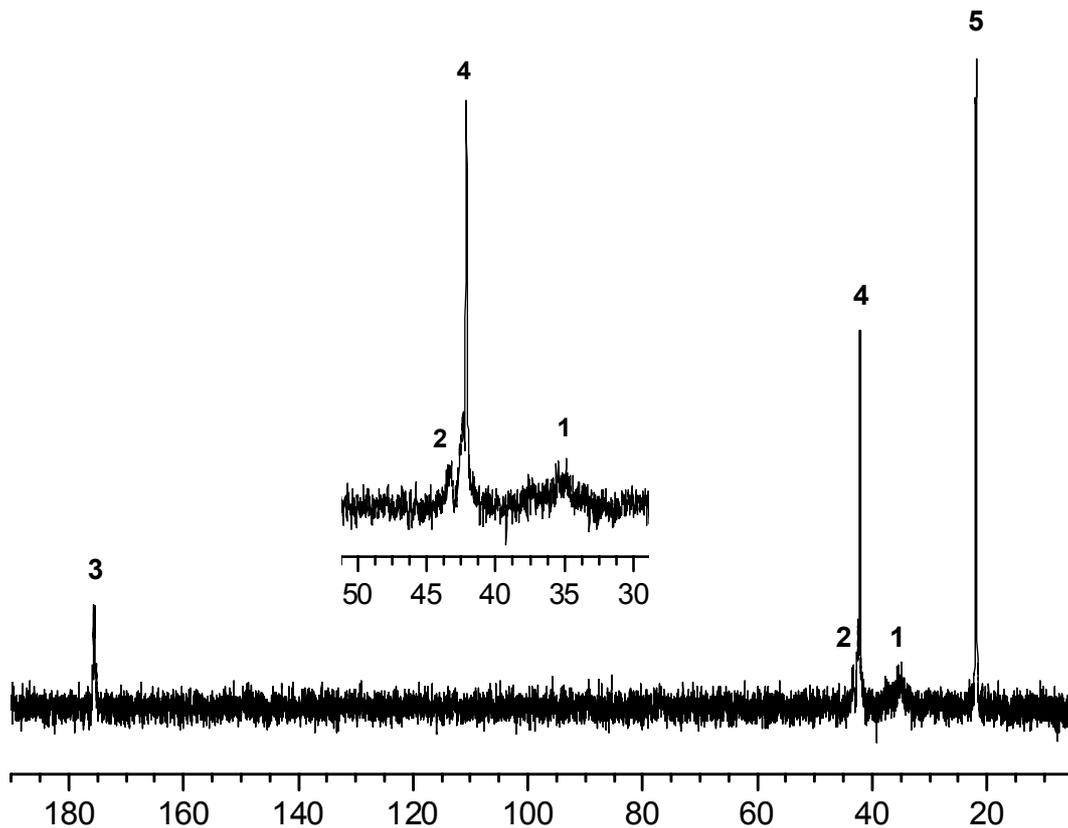


Abbildung 13: ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers Poly(*N*-Isopropylacrylamid) in D_2O .

C-Atom / Gruppe	δ [ppm] in D_2O	δ [ppm] in D_2O – Literaturwert ^[121]	
3 -CO	175,56	177,95	
* 2 -CH-	42,36	44,49-45,74 (-CH-, -CH(CH ₃) ₂ überlappend)	
4 -CH(CH ₃) ₂	42,12	42,5 (-CH-, „bei kleinerem δ : -CH(CH ₃) ₂ “) ^[120]	
* 1 -CH ₂	35,2 (br)	37,42 (br) 36 (br) ^[120]	
5 -CH ₃	21,89	24,28	

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Daten des Polymers Poly(*N*-Isopropylacrylamid) in D_2O ; in Literatur [120] sind allein die beiden Werte für die C-Atome am Polymerrückgrat explizit gegeben.

* Die Zuordnung der Signale 1 (-CH₂) und 2 (-CH-) erfolgte anhand einer DEPT-135-Aufnahme.

3.5.2 Schubmodulmessungen

Werden Vernetzermoleküle bei einer radikalischen Copolymerisation gleichzeitig mit dem Hauptmonomer statistisch in ein Polymernetzwerk eingebaut, dann hängt das Ausmaß der erhaltenen Vernetzung nicht allein davon ab, in welchem Verhältnis der Vernetzer zum Monomer eingesetzt wird, sondern auch von dessen Reaktivität und Funktionalität f . Der Einbau eines Vernetzers in ein reales Netzwerk erfolgt zudem niemals völlig homogen. Netzwerkdefekte wie Verschlaufungen, Ringbildungen, lose Kettenenden oder nur einseitig abreagierte Vernetzermoleküle führen dazu, daß nie genau $f/2$ elastisch effektive Netzketten entstehen und beeinflussen damit sowohl die optischen als auch die mechanischen Eigenschaften der Gele (vgl. Kapitel 2.1). Die Anzahl der Netzketten pro Volumeneinheit, die bei einer Deformation in einem Netzwerk elastisch aktiv sind, wird über die effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} beschrieben. Diese charakteristische Kenngröße des Polymernetzwerks kann über die statistische Theorie der Gummielastizität mit makroskopischen Meßgrößen verknüpft und daher mittels Spannungs-Dehnungs-Messungen bestimmt werden.

Ideal-elastische Körper nehmen nach Aufhebung einer äußeren Krafteinwirkung wieder exakt ihren Ausgangszustand ein. Die dafür verantwortliche rücktreibende Kraft kann bei einer isochoren, isothermen und uniaxialen Verformung aus der Änderung der freien Deformationsenergie ΔF_{Def} mit der Längenänderung des deformierten Körpers erhalten werden (vgl. Statistische Theorie der Gummielastizität, Kapitel 2.1.4). Eine Spannung σ ist für schwach gequollene Polymernetzwerke und kleine Deformationen außerdem proportional zur Dehnung ε (*Hookesches Gesetz*: $\sigma = E \cdot \varepsilon$). Die dazugehörige Proportionalitätskonstante, der Elastizitätsmodul E , ist ein Maß für die Härte bzw. Steifigkeit der untersuchten Probe. Die aus makroskopischen Messungen des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens einer Gelprobe ermittelte mechanische Spannung σ hängt wiederum nach Gleichung 2.7 über den Schubmodul G (Gl. 2.8) mit der relativen Verformung λ des elastischen Körpers zusammen:

$$\sigma = \frac{E}{3} \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1}) = G \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1}) = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot \nu_{\text{eff}} \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad \text{Gl. 3.1}$$

Aus Gleichung 3.1 ergibt sich, daß der Schubmodul G zur effektiven Vernetzungsdichte ν_{eff} direkt proportional ist. Der Dilatationsfaktor η stellt das Verhältnis des mittleren quadratischen End-zu-End-Abstands der Polymerketten in einem isotropen,

nicht deformierten Netzwerk zur entsprechenden Größe freier, unvernetzter Ketten in derselben molekularer Umgebung dar und kann bei Betrachtung nicht zu stark gequollener Polymernetzwerke in erster Näherung $\eta = 1$ gesetzt werden. T ist die absolute Temperatur und R die universelle Gaskonstante. Den Strukturfaktor A erhält man aus der Funktionalität f des Vernetzers. Geht man vom Vorliegen eines Phantomnetzwerks, sowie eines tetrafunktionellen Vernetzers (mit $f = 4$, beispielsweise das hier eingesetzte N,N' -Methylenbisacrylamid) aus, so liefert die Beziehung $A = 1-2/f$ den Wert 0,5. Die chemische Konstitution der Polymerketten, ihre Länge und ihr Volumen gehen in die Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines Gels über den Schubmodul G nicht ein.

Die Schubmodulmessungen wurden zum Teil von der Autorin der vorliegenden Arbeit an der Universität Stuttgart und zum Teil von Herrn Dipl.-Chem. Ralf Student an der Technischen Universität Clausthal bei etwa 20°C durchgeführt. Zur Messung des Schubmoduls werden die Gele zuerst vorsichtig mit einem Plastikspatel von der Wand des Reaktionsgefäßes (NMR-Röhrchen) abgelöst und mit einem paßgenauen Stempel herausgedrückt. Anschließend wird mit einer Rasierklinge jeweils ein Stück der Ober- und Unterseite des Gels abgeschnitten, um zylindrische Körper in einer Länge von 16–17 mm zu erhalten. Die genaue Länge L_0 und der Durchmesser d (9 mm) dieser Gelproben werden mit einer Schieblehre ermittelt. Jeder Probenzylinder wird zwischen zwei Stempel eingebracht und dann schrittweise uniaxial um etwa 10% seiner ursprünglichen Länge L_0 komprimiert, indem die Höhe des einen Stempels über einen Gleichstrommotor verstellt wird. Dessen jeweilige Position und damit der Verformungsweg L der Probe, kann auf einer Mikrometerschraube abgelesen werden. Die relative Verformung λ ergibt sich aus diesen Werten als $\lambda = L/L_0$. Die mechanische Spannung σ wird über die Beziehung $\sigma = F/A$ bestimmt. Dazu wird die Kraft F , die nach jeder weiteren Deformation des Gels auf den Stempel wirkt, über einen induktiven Kraftaufnehmer aufgenommen und an einem Meßverstärker abgelesen. Da von einem konstant bleibenden Volumen ausgegangen wird, kann die jeweils aktuelle Querschnittsfläche A aus der Fläche A_0 der undeformierten Probe über das Verhältnis $A = A_0/\lambda$ erhalten werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden bei Auftragung der jeweils gemessenen Spannung σ gegen die Verformungsfunktion $|\lambda^2 - \lambda^{-1}|$ der Gelprobe ist schließlich deren Schubmodul G (Abbildung 14).

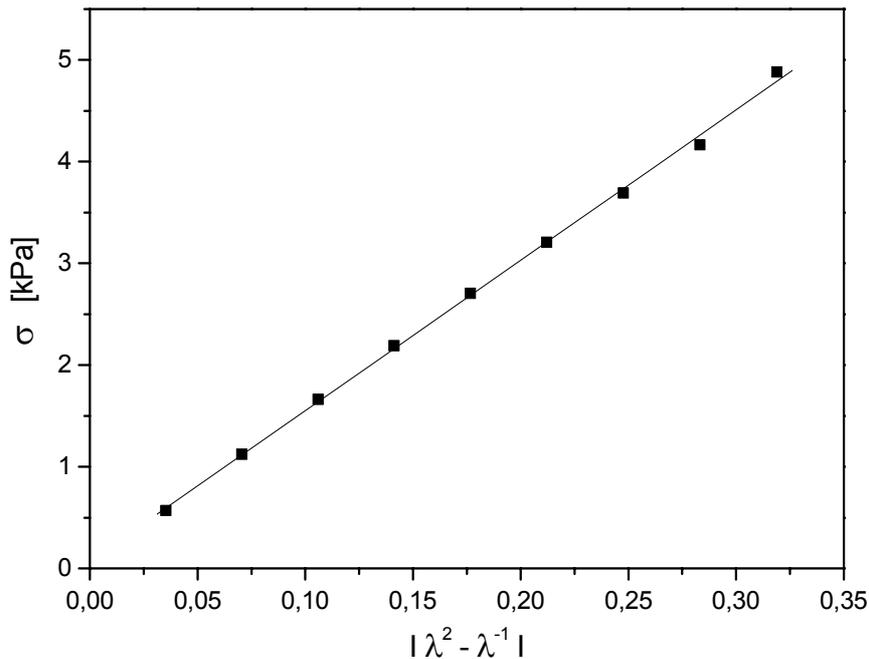


Abbildung 14: Statische Modulmessung an einer Probe des Gels C1.

Diese lineare Beziehung ist nach der statistischen Theorie der Gummielastizität, wie bereits erwähnt wurde, ausschließlich für kleine Deformationen und für schwach gequollene Polymernetzwerke gültig, d.h. für Netzwerke deren Netzketten nicht zu stark gestreckt sind (*Gaußsches Verhalten*). Berechnungen von U.P. Schröder^[73] haben aber gezeigt, daß diese Auftragung auch bei nicht-*Gaußschen* Systemen durchaus gerechtfertigt ist, ohne daß ein großer Fehler bei der Bestimmung des Schubmoduls gemacht wird, solange man sich auf die Betrachtung der Anfangsteigung (sehr kleine Deformation) beschränkt. Der apparative Fehler, der sich aus dem Ablesen der Längenänderung an der Mikrometerschraube ergibt, ist sehr gering ($\pm 0,01$ mm). Da die Skala des Meßverstärkers etwas gröber ist, kann der Ablesefehler der Kraft ein wenig größer sein, die im Vergleich dazu weitaus größte Fehlerquelle stellt allerdings die schlechte Probengeometrie dar. Die typische *gummiartige* Konsistenz der Gele erschwert das präzise Zuschneiden der Probenzylinder, so daß vollständig planare und orthogonale Schnittstellen nur schwer zu erreichen sind. Die daraus resultierenden Abweichungen führen zu einem Fehler bei der Bestimmung des Schubmoduls in einer Größenordnung von 10%. Zur Eingrenzung dieses Fehlers werden daher immer mindestens zwei Proben eines Gels je zweimal vermessen und aus allen erhaltenen Ergebnissen der Mittelwert gebildet.

Die theoretische Vernetzungsdichte v_{th} gibt die theoretisch mögliche Anzahl an Vernetzermolekülen pro Volumeneinheit eines idealen Polymernetzwerk an, in dem alle Netzketten zur Elastizität beitragen, und kann nach Gleichung 2.1 berechnet werden (siehe Kapitel 2.1.2). Das Verhältnis von effektiver zu theoretischer Vernetzungsdichte v_{eff}/v_{th} wird als Vernetzungsausbeute bezeichnet und ist ein Maß für die Effektivität einer Vernetzungsreaktion. In Tabelle 9 sind die entsprechenden Werte jedes in dieser Arbeit untersuchten Gels aufgeführt.

Gel	G [kPa]	v_{eff} [mol/m ³]	v_{th} [mol/m ³]	v_{eff}/v_{th}
A1 (hergestellt bei 14°C)	7,85	6,45	28,72	0,22
B1 (hergestellt bei 20°C; höhere Beschleunigerkonzentration)	12,95	10,63	28,72	0,37
C1 (hergestellt bei 20°C)	14,91	12,23	28,70	0,43

Tabelle 9: Schubmodule G, effektive und theoretische Vernetzungsdichten v_{eff} bzw. v_{th} , sowie Vernetzungsausbeuten v_{eff}/v_{th} der Gele.

Das bei einer niedrigeren Herstellungstemperatur synthetisierte Gel A1 weist den kleinsten Modul, die kleinste effektive Vernetzungsdichte, sowie die kleinste Vernetzungsausbeute der Gele auf. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die Reaktivität des bei allen Synthesen eingesetzten Vernetzers *N,N'*-Methylenbisacrylamid bei 14°C im Vergleich zu 20°C (Gel B1 und C1) herabgesetzt ist und er deshalb weniger effektiv in das Netzwerk eingebaut wird. Ein Indiz dafür ist auch die Beobachtung, daß die Polymerisation bei 14°C langsamer abläuft als bei 20°C (vgl. Kapitel 3.2; Abbildung 9). Dabei tritt leicht eine höhere Anzahl an elastisch ineffektiven Netzwerkdefekten (z.B. Ringbildungen) auf, die zu einem kleineren Modul führen. Der Unterschied zwischen den beiden bei 20°C hergestellten Gelen ist geringer. Die höhere Beschleunigerkonzentration bei Gel B1 scheint aber ebenfalls einen etwas kleineren Modul zu bedingen. Dies könnte auch eine Folge von Meßfehlern sein, da die Werte der beiden Gele B1 und C1 sehr nahe beieinander liegen. Allerdings wurden verschiedene Probenstücke beider Gele mehrfach vermessen und die beobachtete Tendenz zeigt klar kleinere Werte bei Gel B1 als bei Gel C1. Ein mögliche Erklärung dafür wäre, daß aufgrund der zu Beginn der Polymerisation höheren Konzentration an reaktiven

Radikalen bei Gel B1 mehr lose Kettenenden gebildet werden, die nicht zur Elastizität des Polymernetzwerks beitragen. Da in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit, daß Starterradikale mit anderen Radikalen anstatt mit Monomeren reagieren größer ist, als wenn die Starterradikale erst nach und nach gebildet werden, wäre der Kettenabbruch also häufig schon erfolgt, bevor eine Vernetzung eintreten kann. Die Beobachtung anderer Autoren, daß die Lichtstreuintensität eines Gels um so größer wird, je höher die effektive Vernetzungsdichte ist^[20, 33–36], kann bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gelen nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse der Lichtstreuemessungen beim Meßwinkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) zeigen bei 20°C ziemlich nahe beieinander liegende Streuintensitäten (Abbildung 21). Bei Erhöhung der Meßtemperatur steigt die Intensität für das Gel B1, welches in Bezug auf Modul bzw. effektive Vernetzungsdichte mittlere Werte aufweist, am stärksten an. Die eingesetzte Monomer- und Vernetzerkonzentration kann darauf keinen Einfluß haben, da sie bei allen Gelen gleich groß ist. Dies könnte wiederum die Annahme unterstützen, daß der für das Gel B1 gemessene Modul zu niedrig ist. Vergleicht man die Korrelationslängen ξ der Gele miteinander (Abbildung 35 bzw. Abbildung 37), so kann man bei 20°C die gleiche Reihenfolge wie bei den Streuintensitäten (Gel C1 < Gel A1 < Gel B1) erkennen, wobei die Werte bei dieser Temperatur allerdings am stärksten fehlerbehaftet sind. Bei allen anderen Meßtemperaturen werden die Korrelationslängen jedoch in der gleichen Weise von Gel A1 über Gel B1 zu Gel C1 kleiner, wie die Schubmodule, die effektiven Vernetzungsdichten bzw. die Vernetzungsausbeuten größer werden und bestätigen somit die Reihenfolge der gemessenen Modulwerte. Diese Beobachtung kommt nicht unerwartet, da die Schubmodule mit abnehmender Korrelationslänge, d.h. mit abnehmender Inhomogenität der Gele, größer werden sollten.

3.6 Statische Lichtstreuung (III) – Praxis

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau der verwendeten Lichtstreuanlage, deren Kalibrierung und die prinzipielle Durchführung der einzelnen Messungen beschrieben. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse grundsätzlicher Untersuchungen zur Qualität der Streumessungen dargestellt, z.B. zur Fragestellung wie repräsentativ ein Meßwert für die gesamte untersuchte Probe ist (Ergodizität) oder wie gut diese Werte – unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet – reproduzierbar sind.

3.6.1 Apparativer Aufbau

Die Messungen der statischen Lichtstreuung erfolgen mit einer SOFICA Lichtstreu-
anlage, die mit einer Steuerungssoftware (Version 4.2) von Gernot Baur, Institut für
Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, ausgestattet ist.

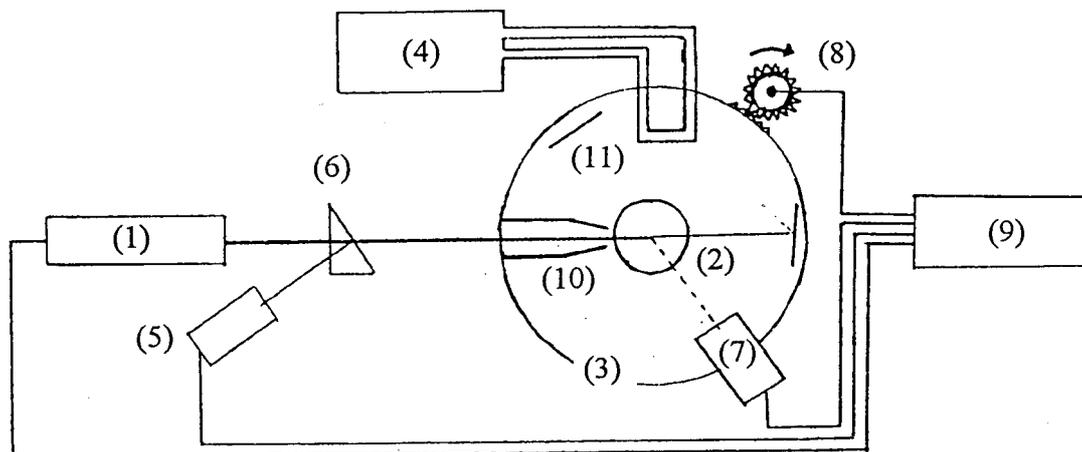


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der SOFICA Apparatur
zur Messung der statischen Lichtstreuung.

Ein vertikal polarisierter Laserstrahl (1) mit der Wellenlänge 632,8 nm und 10 mW Leistung durchquert die Probenhalterung, in welche die Küvette mit der Probe (2) – eventuell noch in einem Adapter – eingehängt wird, genau in ihrem Zentrum. Die Probenküvette (2) ist von einem mit staubfreiem Toluol gefüllten Thermostatisierbad (3) umgeben, dessen Temperatur über eine Sekundärkühlung (4) auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ genau gehalten werden kann. Die exakte Temperatur im mit Toluol gefüllten Bad wird zwischen den einzelnen Messungen mittels eines Thermometers (-2°C bis $+52^\circ\text{C}$ in $0,1^\circ$ Schritten) überprüft, das direkt neben der Küvette in das Toluolbad eingehängt werden kann. Vor diesem Thermostatisierbad ist ein Photomultiplier (5) angebracht, zu dem über ein Prisma (6) ein Teil des Laserstrahls gelenkt wird. Diese Messung der Primärintensität des Laserstrahls dient dazu, Schwankungen in der Intensität des Primärstrahls herauszurechnen. Die Intensität der Streustrahlung einer Probe wird mit einem weiteren Photomultiplier (7), der im folgenden Meßphotomultiplier genannt wird, ermittelt. Dieser kann über einen Zahnkranz mit einem Schrittmotorgetriebe (8) einzelne Winkelpositionen in 5° Schritten anfahren. Die gesamte Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgt über einen Computer (9). Um störende Querreflexe

jeglicher Art zu vermeiden, wird der Primärstrahl des Lasers vom Eintritt ins Thermostatisierbad bis zur Probenküvette durch einen zusätzlich eingebauten Ausblendeinsatz (10) aus schwarz eloxiertem Aluminium nach allen Seiten abgeschirmt. Zudem sind sowohl gegenüber der Eintrittsöffnung des Laserstrahls als auch gegenüber dem Meßphotomultiplier noch Blendbleche (11) – wiederum aus schwarz eloxiertem Aluminium – angebracht, welche die Reflexion des Strahls an der rückwärtigen Wand des Toluolbads so umlenken sollen, daß dieser nicht nochmals auf die Probe treffen kann.

3.6.2 Kalibrierung und Messung

Vor Beginn der Messungen wird die Lichtstreuanlage mit einer Substanz bekannter Lichtstreuung kalibriert, um die aktuellen Geräteeigenschaften (Primärstrahl, Empfindlichkeit der Photomultiplier, Verstärker, optische Eigenschaften) zu bestimmen. Als Kalibriersubstanz wird stets über Natrium getrocknetes, frisch destilliertes und über einen 0,45 µm PTFE-Spritzenfilter staubfrei gefiltertes Toluol verwendet.

Die Streuintensität zu messender Proben wird vom Meßphotomultiplier in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ erfaßt. Dabei wird, bedingt durch den apparativen Aufbau, ein Winkelbereich von 50° bis 130° in 5° Schritten überstrichen. Bei jedem dieser 17 Winkel werden je fünf Werte aufgenommen und gemittelt. Das Meßverfahren der statischen Lichtstreuung beruht auf einer Signalintegration über ein durch die Intensität des Meßsignals vorgegebenes Zeitintervall und da das Signal über einen weiten Bereich erfaßt werden muß, wird der zeitliche Mittelwert erhalten. Alle Meßwerte werden als Datenfiles ausgegeben und können entweder im Grafik-Unterprogramm der Steuerungssoftware weiter bearbeitet oder direkt in ASCII-Files umgewandelt werden. Bei den hier durchgeführten Lichtstreuuntersuchungen werden ASCII-Files generiert, in denen die 17 gemittelten Meßwerte, d.h. die bei den einzelnen Winkeln gemessenen Streuintensitäten der Probe, in Form des Rayleighverhältnisses $R(\theta)$ beim Quadrat des Wellenvektors q^2 (vgl. Kapitel 2.2.3, Gl. 2.26) aufgeführt werden. Sämtliche Auswertungen dieser ASCII-Daten erfolgen im Programm Origin 6.1[®].

3.6.3 Lichtstremessungen an Gelen

Aufgrund der Vernetzung sind die Ketten in einem Gel nicht mehr frei beweglich, es treten Inhomogenitäten im Polymernetzwerk auf und die räumliche Struktur kann gewissermaßen als eingefroren betrachtet werden. Da bei einem solchen System der zeitliche Mittelwert über ein bestimmtes Streuvolumen nicht mit dem räumlichen Mittelwert über die gesamte Probe übereinstimmen muß (nicht-ergodisches Verhalten), ist es notwendig zu überprüfen, ob das vom Laserstrahl erfaßte Volumenelement hinreichend groß ist, um einen repräsentativen Meßwert für das gesamte Probenstück zu liefern.

Außerdem weisen einige der im Rahmen dieser Untersuchungen hergestellten Gele, wie bereits in Kapitel 3.2 erörtert wurde, einen Höhengradienten in der Streuintensität auf, der von den Dimensionen der bei der Synthese verwendeten Küvetten und der damit verbundenen Menge an auftretender Reaktionswärme bzw. deren Abtransport abhängt. Dieser Höhengradient wird experimentell auf folgende Weise ermittelt. Bei in Quarzglasküvetten synthetisierten und bei 20°C vermessenen Gelen werden verschiedene Eintauchtiefen der Küvetten in das Toluolbad der Lichtstreuanlage erhalten, indem Metallringe unterschiedlicher Dicke (von 0,15 cm bis 0,60 cm) als zusätzliche Abstandhalter über den Küvettenhalter geschoben werden. Es zeigt sich, daß bei diesen ziemlich großen und dickwandigen Quarzglasküvetten ein starker vertikaler Höhengradient auftritt (um 10% auf 0,6 cm). Bei der Verwendung kleinerer Quarzglasröhrchen beträgt die Abweichung immerhin noch 4%. Diese werden wie auch die NMR-Röhrchen unterschiedlich hoch in den Adapter eingespannt und so verschieden tief das Toluolbad getaucht. Die an mehreren Punkten in vertikaler Richtung gemessenen Streuintensitäten weisen im Fall der in NMR-Röhrchen hergestellten und untersuchten Hydrogele im Schnitt eine Standardabweichung von 3% auf. Niedrigen Abweichungen von 2,34% (A1; über ca. 0,5 cm) und 1,02% (B1; über 0,65 cm), steht dabei eine Abweichung von 5,55% (C1; über 0,5 cm; Abbildung 16 (links)) gegenüber. Alle letztendlich zu den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Auswertungen herangezogenen Lichtstremessungen werden bei der gleichen Höheneinstellung vorgenommen.

Zudem werden alle Proben bei jeder eingestellten Höhe bzw. Meßtemperatur mindestens dreimal vermessen und die Küvetten zwischen den einzelnen Messungen je-

weils um 120° gedreht. Die für jeden Winkel erhaltenen drei einzelnen Meßwerte werden gemittelt. Auf diese Weise werden durch Unregelmäßigkeiten im Glas bedingte Meßfehler weitestgehend ausgeglichen. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert liegen stets um 1,0%. In Abbildung 16 (rechts) sind als Beispiel drei solche horizontalen Einstellungen, sowie deren Mittelwert für die Messung des Gels C1 (in einem NMR-Röhrchen) bei 20°C abgebildet.

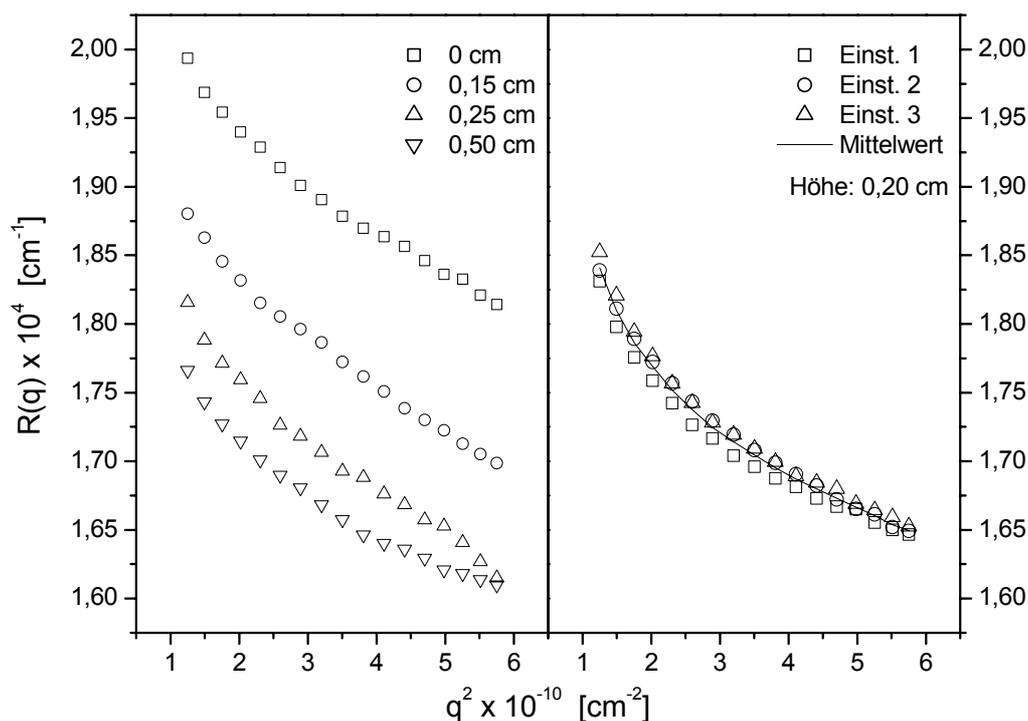


Abbildung 16: Absolute Rayleighstreuintensität $R(q)$ des Gels C1; Messung bei vier unterschiedlichen Höheneinstellungen (links) und Messung bei drei verschiedenen horizontalen Einstellungen (rechts).

Werden bei 20°C mehrere Gele vermessen, die parallel unter gleichen Bedingungen bei Verwendung der gleichen Stammlösungen im gleichen Küvettentyp hergestellt wurden, so liegen die Abweichungen der Meßwerte vom Mittelwert bei diesen gleichzeitig und völlig analog synthetisierten Gelproben um 4,5% (NMR-Röhrchen) bzw. reichen von 7% bis zu 21% mit einer Häufung um 12% (Quarzglasküvetten).

Der Vergleich der Abweichungen zeigt, daß bei den Gelproben A1 und B1, die vertikale und die horizontale Standardabweichung bei Verwendung von NMR-Röhrchen direkt vergleichbar sind. Das vom Laserstrahl erfaßte Volumenelement liefert also in

diesen beiden Fällen trotz Messung bei nur einer Höheneinstellung einen repräsentativen Mittelwert für die Intensität der Streustrahlung der gesamte Probe. Beim Gel C1 ist die vertikale Abweichung zwar größer, liegt allerdings noch im selben Bereich, wie die Unterschiede zwischen den Gelproben eines einzigen Ansatzes. Daraus kann man folgern, daß Meßwerte bezüglich eines einzelnen Gels (z.B. bei verschiedenen Temperaturen) meist mit einem geringen Fehler behaftet sind, daß aber bei einem Vergleich der Absolutstreuintensitäten verschiedener Ansätze miteinander Abweichungen von etwa 5% berücksichtigt werden müssen, wenn – wie hier geschehen – jeweils nur eine Probe im gesamten Temperaturbereich vermessen wird. Allgemein kann schließlich noch hinzugefügt werden, daß die Reproduzierbarkeit der Meßwerte bei großen q^2 -Werten immer etwas besser ist, als bei kleineren q^2 -Werten.

Die Gelproben scheinen zudem unter den oben beschriebenen Aufbewahrungsbedingungen (in dicht verschlossenen Küvetten bei 20°C in einem klimatisierten Raum) sehr stabil zu sein, sobald sich das System nach einigen Tagen ausgeglichen hat. Das Gel A1 zeigt selbst bei einer Lichtstreuungsmessung 189 Tage nach der Herstellung bei 20°C im Rahmen der bei mehreren Messungen desselben Gels bei gleicher Meßtemperatur zu erwartenden Abweichungen die gleiche Streuintensität.

3.6.4 Lichtstreuungsmessungen an Polymerlösungen

Beim Vermessen von unvernetzten Polymeren in Lösung reicht theoretisch, aufgrund der ungehinderten Fluktuation der Polymerketten, eine einzige Einstellung pro Messung in beliebiger Höhe aus (ergodisches Verhalten). Da aber die Konzentration der in dieser Arbeit untersuchten wäßrigen Polymerlösungen im mäßig konzentrierten Bereich liegt, d.h. über der Überlappungskonzentration der Makromoleküle, werden auch in diesem Fall zur Sicherheit alle Probe auf das Vorhandensein eines Höhengradienten überprüft und jeweils drei horizontale Einzelwerte aufgenommen, indem die Probenküvette wiederum nach jeder Messung um 120° gedreht wird. Die horizontale Abweichung der Meßwerte von ihrem Mittelwert beträgt hier, ebenso wie bei den beobachteten vertikalen Höhengradienten der Polymerlösungen, ungefähr 1-2%. Ausgehend von dieser Meßgenauigkeit kann kein signifikanter Unterschied zwischen Lösungen, die in verschiedenen Küvettentypen synthetisiert wurden, festgestellt werden. Lediglich eine leichte Tendenz zu etwas größeren Abweichungen bei in

Quarzglasküvetten hergestellten Lösungen, im Vergleich zur Verwendung von NMR-Röhrchen, könnte eingeräumt werden.

Die Größenordnungen der Standardabweichungen der wäßrigen Polymerlösungen entsprechen denjenigen der analogen Hydrogele bzw. liegen im Fall der Höhengradienten sogar darunter. Wiederum weisen die Meßwerte bei kleineren q^2 -Werten eine größere Schwankungsbreite auf, während diejenigen bei großen q^2 -Werten sehr gut reproduziert werden können.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Streukurven

Die Streuintensität eines Gels $R_{\text{Gel}}(q)$ sollte sich nach dem folgenden Ansatz, der den theoretischen Betrachtungen üblicherweise zugrundegelegt wird, additiv aus der Exzeß-Streuung ($R_{\text{E}}(q)$, einem statischen Beitrag) und einem thermisch-dynamischen Beitrag $R_{\text{T}}(q)$ zusammensetzen: $R_{\text{Gel}}(q) = R_{\text{T}}(q) + R_{\text{E}}(q)$ (Gl. 2.28, Kapitel 2.3.1). Der von den thermischen Konzentrationsfluktuationen der Polymerketten zwischen den Netzwerkpunkten im Gel hervorgerufene Anteil der Streuintensität $R_{\text{T}}(q)$ soll dabei vollständig der Streuung einer mäßig konzentrierten Lösung eines zum betrachteten Gel analogen linearen, unvernetzten Polymers $R_{\text{Lsg.}}(q)$ entsprechen. Wenn sowohl bei der Gelsynthese als auch der Herstellung der Polymerlösungen das Monomer *N*-Isopropylacrylamid (NIPA) in derselben Konzentration eingesetzt wird, dann sollten die beiden resultierenden temperatursensitiven Komponenten (d.h. das Gel und die dazu analoge Lösung) in etwa das gleiche Verhalten bei einer Temperaturerhöhung in Richtung auf die LCST aufweisen, nämlich eine immer größer werdende Zunahme der Streuintensität. Wird der statische Anteil ausschließlich den Inhomogenitäten im Polymernetzwerk zugeschrieben, die von bei der Vernetzung gewissermaßen eingefrorenen Konzentrationsfluktuationen herrühren, und zudem vorausgesetzt, daß sich die Netzwerkpunkte des Gels so gut wie nicht bewegen^[23], dann sollte deren Streuverhalten nach Abschluß der Synthese festgelegt sein (bei Lichtstreuuntersuchung im Herstellungszustand ohne zusätzliche Quellung) und dieser Teil der Streuintensität von der Meßtemperatur nicht sehr stark beeinflußt werden. Die Zunahme der Streuung bei Erhöhung der Temperatur sollte damit nur vom thermisch-dynamischen Anteil ausgehen. Ist die absolute Intensität des vom Gel gestreuten Lichts jeweils höher als die der analogen Polymerlösung und würden alle hier gemachten Annahmen zutreffen, so sollte man im Idealfall aus der Differenzbildung dieser beiden mittels statischer Lichtstreuuntersuchungen experimentell faßbaren Größen bei allen Meßtemperaturen gleiche Werte für die Exzeß-Streuung $R_{\text{E}}(q) = R_{\text{Gel}}(q) - R_{\text{Lsg.}}(q)$ (vgl. Gl. 2.29, Kapitel 2.3.1) erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt drei verschiedene Hydrogele aus *N*-Isopropylacrylamid mit *N,N'*-Methylenbisacrylamid als Vernetzer und drei dazu analoge wäßrige Lösungen des unvernetzten Polymers Poly(*N*-Isopropylacrylamid) paarweise mittels statischer Lichtstreuung untersucht. Das erste Gel-Lösungs-System (A) wurde bei 14°C hergestellt. Ein weiteres Gel-Lösungs-System (B) wurde bei 20°C hergestellt, wobei aber eine höhere Konzentration des Beschleunigers TEMED als bei A eingesetzt wurde. Das dritte Gel-Lösungs-System (C) schließlich stellte jeweils die Referenz für die beiden anderen Systeme dar. Es wurde mit der gleichen Beschleunigerkonzentration hergestellt wie A und bei 20°C wie B. Im folgenden werden die einzelnen Bestandteile eines Gel-Lösungs-Systems (Gel, Lösung und teilweise auch die Exzeß-Streuung) – abweichend von der üblichen Verwendung dieses Begriffs – unter der Bezeichnung „Komponenten“ zusammengefaßt.

Alle Gele und Lösungen wurden im Bereich von 20°C bis 30°C in 2°C Schritten vermessen, wobei für die Systeme B und C noch zusätzliche Streukurven bei 27°C und 29°C aufgenommen wurden. Bei allen Lichtstremessungen wurde ein Winkelbereich von 50° bis 130° in 5° Schritten überstrichen. In den folgenden Abbildungen wird entweder die Streuintensität als Rayleighverhältnis $R(q)$ gegen den gemessenen Winkel in Form des Quadrats des Wellenvektors q^2 oder $R(q)$ bei einem bestimmten Winkel bzw. q^2 -Wert gegen die Meßtemperatur aufgetragen.

Zuerst wird in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 – für die beiden Komponenten Gel und Lösung getrennt – der Verlauf der jeweils gemessenen Streukurven aller drei Systeme A, B und C beschrieben, sowie anschließend für diese beiden Komponenten gemeinsam die Änderungen der Absolutwerte der Streuintensität bei einem einzelnen Winkel bzw. q^2 -Wert, und zwar bei 90° bzw. $q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (4.1.3) und bei 130° bzw. $q^2 = 5,756 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (4.1.4), mit der Meßtemperatur. Im Anschluß daran wird in Kapitel 4.1.5 näher auf die für jedes System gesondert durch Subtraktion der Intensitäten der Einzelstreu Kurven $R_{\text{Gel}}(q)$ minus $R_{\text{Lsg.}}(q)$ ermittelten Kurven der Exzeß-Streuung eingegangen und im darauffolgenden Abschnitt (4.1.6) auf das Verhalten der einzelnen Streuintensitäten der Exzeß-Streuung $R_E(q)$ beim Meßwinkel 90° in Abhängigkeit von der Temperatur. Zuletzt werden noch die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt und die sich daraus ergebenden Schlußfolgerung für die oben beschriebenen theoretischen Annahmen diskutiert (4.1.7).

4.1.1 Gele

Die Absolutwerte der Streuintensität aller Gele steigen mit zunehmender Meßtemperatur an. Dabei liegen die Werte der Gele A1 und C1 immer relativ nahe beieinander, während die Intensitäten des Gels B1 stets höher sind und mit Erhöhung der Meßtemperatur auch stärker zunehmen (Abbildung 17 und Abbildung 18). Die einzelnen Streukurven sind alle relativ flach und zeigen nur eine leichte Abnahme der Streuintensitäten zu großen q^2 -Werten hin. Die Kurven des Gels A1 sind zu kleineren q^2 -Werten hin etwas zu höheren Intensitäten gekrümmt. Bei niedrigen Temperaturen trifft dies ebenso auf das Gel C1 zu. Diese schwache Krümmung verschwindet aber zu höheren Meßtemperaturen hin, während alle Kurven des Gels B1 weitgehend gerade sind. Dies führt dazu, daß die Streukurven des Gels A1 vergleichsweise am steilsten sind, gefolgt von denjenigen des Gels B1 und C1, die beide in diesem Punkt allerdings einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen.

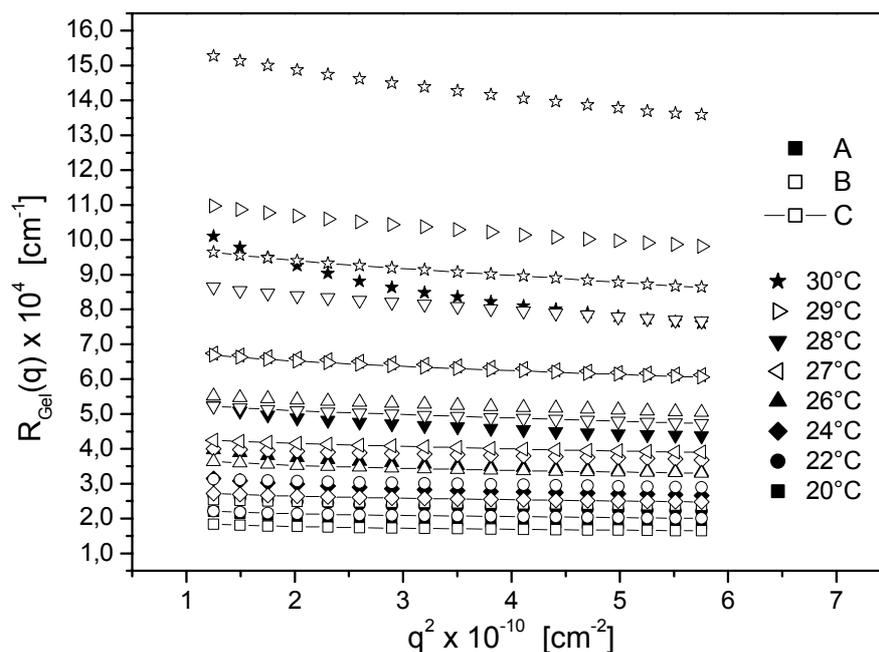


Abbildung 17: Alle Streukurven der drei Gele A1, B1 und C1 bei verschiedenen Meßtemperaturen.

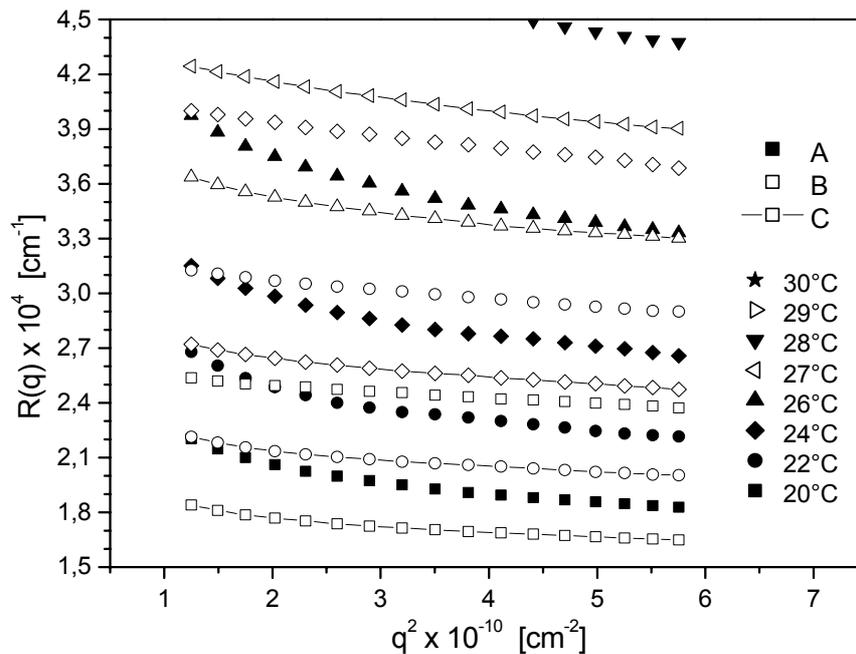


Abbildung 18: Alle Streukurven der drei Gele A1, B1 und C1 – vergrößerter Bildausschnitt aus Abbildung 17 bei tieferen Meßtemperaturen.

4.1.2 Lösungen

Bei gleicher Meßtemperatur sind die absoluten Streuintensitäten der drei verschiedenen Polymerlösungen wie erwartet stets niedriger als die der Gele (Abbildung 19 und Abbildung 20). Der Abstand zu den Absolutwerten der Gele ist jedoch ziemlich klein, vor allem bei 20°C (vgl. Kapitel 4.1.3, z.B. Abbildung 21). Bei tieferen Temperaturen liegen die Streukurven der Lösungen alle relativ dicht zusammen und erst bei Meßtemperaturen über 26°C wird immer deutlicher erkennbar, daß die Intensität der Lösung C2 weniger stark ansteigt als die der beiden anderen Lösungen A2 und B2. Zu kleineren q^2 -Werten hin sind alle Kurven viel stärker zu höheren Streuintensitäten gekrümmt als selbst die Streukurven des am stärksten gekrümmten Gels A1. Die Krümmung ist bei 20°C am größten und nimmt mit Erhöhung der Meßtemperatur ab. Dieser Effekt ist bei der Lösung C2 weniger deutlich ausgeprägt als bei den Lösungen A2 und B2. Solche Krümmungen bei kleinen q^2 -Werten wurden bereits bei mäßig konzentrierten Lösungen von z.B. Polystyrol in Benzol^[123] oder Toluol^[124] und auch bei entsprechenden wäßrigen Polyacrylatlösungen^[34, 38] beobachtet, sind aber bisher noch nicht richtig verstanden. Auf die Auswirkungen, die gerade dieser Effekt

für die weiteren Auswertungen hat, wird hauptsächlich in Kapitel 4.1.5 näher eingegangen. Abgesehen davon zeigen die Streukurven zu größeren q^2 -Werten hin wiederum einen bei allen Systemen und Temperaturen sehr ähnlichen flachen Verlauf.

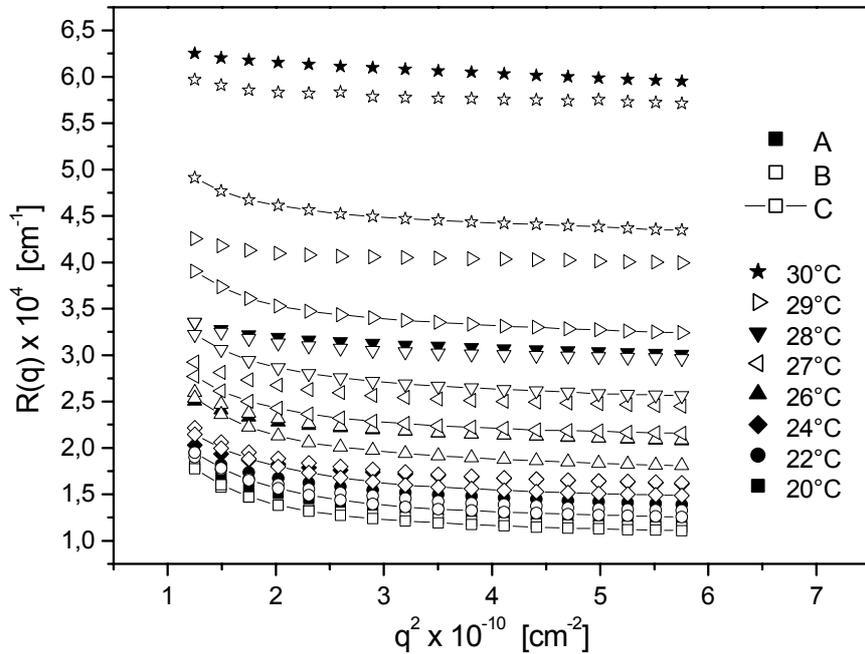


Abbildung 19: Alle Streukurven der drei Lösungen A2, B2 und C2 bei verschiedenen Meßtemperaturen.

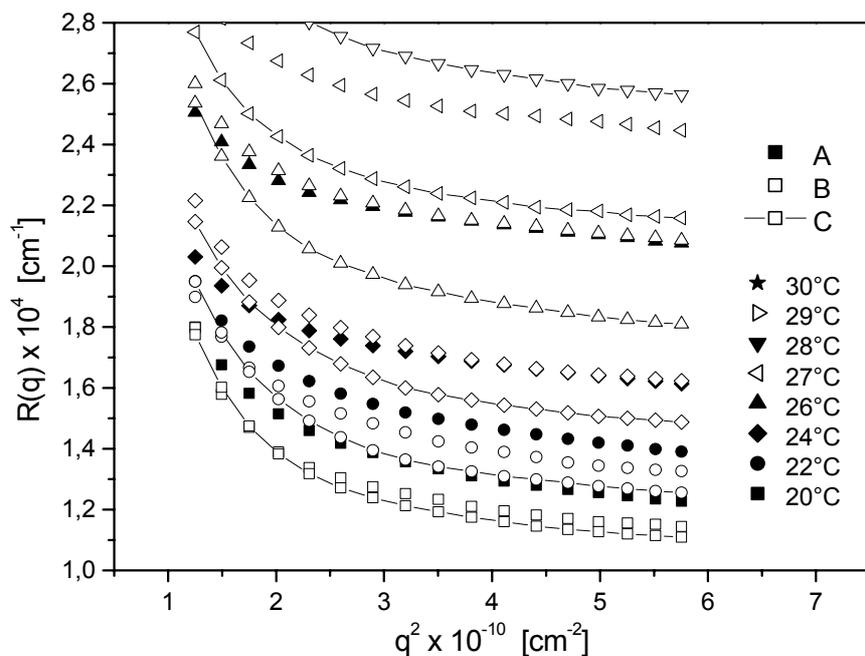


Abbildung 20: Alle Streukurven der drei Lösungen A2, B2 und C2 – vergrößerter Bildausschnitt aus Abbildung 19 bei tieferen Meßtemperaturen.

4.1.3 Streuintensitäten aller Gele und Lösungen beim Winkel 90°

Da die experimentell ermittelten Kurvenverläufe doch relativ komplex sind, werden in diesem Kapitel nur die Streuintensitäten bei einem einzelnen Winkel bzw. q^2 -Wert betrachtet (Abbildung 21, 22 und 23). Der Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) wurde ausgewählt, weil er meßtechnisch mit dem geringsten Fehler verbunden ist. Außerdem fallen bei dieser Betrachtungsweise störende Effekte wie die Krümmungen bei kleinen q^2 -Werten weg. Durch die Konzentration auf einen einzelnen Meßwert ist es möglich, alle Ergebnisse in einem einzigen, aber dennoch übersichtlichen Schaubild zu zeigen (Abbildung 21). Auf diese Weise können die Unterschiede im Streuverhalten der in dieser Arbeit mittels statischer Lichtstreuung untersuchten NIPA-Hydrogele und wäßrigen NIPA-Polymerlösungen leichter erfaßt und durch einen Vergleich des Gel-Lösungs-Systems A bzw. B mit dem Referenzsystem C die unterschiedlichen Einflüsse der Herstellungstemperatur (A und C, Abbildung 22) und der Beschleunigerkonzentration (B und C, Abbildung 23), sowohl auf die Absolutwerte der Intensität als auch auf ihre Zunahme gut erörtert werden. Die absoluten Streuintensitäten des Gel-Lösungs-Systems A bei 30°C werden in den folgenden Abbildungen dieses Kapitels nicht berücksichtigt, da zumindest einer dieser beiden Meßwerte sehr wahrscheinlich mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist. Deutlichere Hinweise darauf geben die entsprechende Differenzkurve der Exzeß-Streuung in Abbildung 26 (siehe Kapitel 4.1.5) und die Ergebnisse aus den klassischen empirischen Auswerteverfahren der Exzeß-Streukurven, auf die in Kapitel 4.2 ausführlich eingegangen wird.

Die Streuintensitäten der Gele beim Winkel 90° bzw. $q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ sind stets größer als die der analogen Polymerlösungen und steigen bei Erhöhung der Meßtemperatur auch stärker an (Abbildung 21). Der Abstand zwischen den absoluten Intensitäten der Gele und denen der Lösungen ist ganz allgemein allerdings kleiner als erwartet^[20]. Trotz des geringen Unterschieds bei 20°C, können die Absolutwerte aber problemlos jeweils einer dieser beiden Komponenten zugeordnet werden. Bei 30°C ist die Streuintensität des Gels B1, das bei 20°C mit einer höheren Beschleunigerkonzentration hergestellt wurde, deutlich am höchsten, da dessen absolute Intensitäten stärker ansteigen, als diejenigen der beiden anderen Gele, die einen ziemlich analogen Kurvenverlauf aufweisen. Dagegen sind die Streukurven der Polymerlösungen alle untereinander sehr ähnlich und die Streuintensitäten liegen auch bei höheren Meßtemperaturen relativ nahe beieinander.

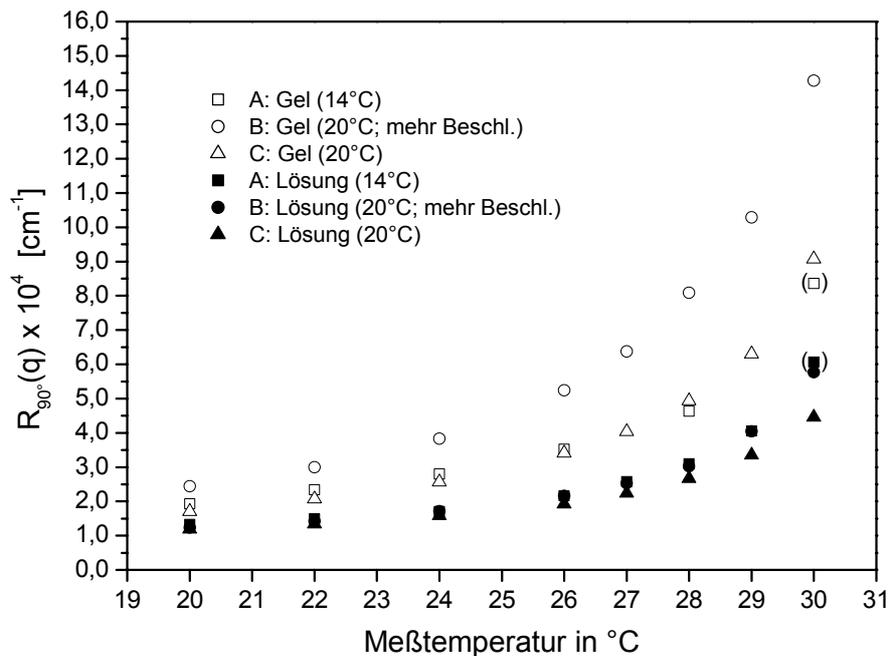


Abbildung 21: Die Streuintensitäten aller Gele und Lösungen beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Die unsicheren Werte des Systems A bei 30°C wurden in Klammern gesetzt.

Mit der gleichen Beschleunigerkonzentration, aber bei verschiedenen Temperaturen (A: 14°C , C: 20°C) hergestellte Gel-Lösungs-Systeme:

Die Absolutwerte der Streuintensität der beiden Gele A1 und C1 liegen bei 20°C sehr nahe beieinander (Abbildung 22). Bei niedrigen Temperaturen streut das Gel A1, das bei 14°C synthetisiert wurde, etwas stärker als das bei 20°C hergestellte Gel C1, bei hohen Meßtemperaturen ist es umgekehrt. Die absolute Streuintensität des Gels C1 nimmt somit bei Temperaturerhöhung etwas stärker zu als diejenige des Gels A1. Die Werte der Lösung A2 liegen bei allen Meßtemperaturen höher als diejenigen der Lösung C2 und da deren Streuintensität auch noch weniger stark ansteigt, werden die Abstände zwischen den Absolutwerten der beiden Lösungen zu höheren Temperaturen hin immer größer. Die Intensität des Gels A1 nimmt nur wenig stärker zu als diejenige der analogen Polymerlösung A2. Betrachtet man jeweils die Unterschiede in den Streuintensitäten bei einer Meßtemperatur, so liegt die Streuintensität des Gels A1 bei 20°C um den Faktor 1,4 über derjenigen der Lösung A2. Dieser Faktor steigert sich zu höheren Temperaturen zwar nur wenig, wobei der Anstieg zudem nicht kontinuierlich erfolgt, sondern leicht schwankend (Maximalwert bei 24°C : 1,6; Wert bei 28°C : 1,5), der Trend zur Zunahme ist aber eindeutig erkennbar. Beim Gel

C1 ist dieser Anstieg der absoluten Streuintensität stärker ausgeprägt, bei der Lösung C2 jedoch schwächer. Dies führt dazu, daß die Intensität des Gels C1 bei 20°C wieder um den Faktor 1,4 höher ist, als diejenige der zum Gel analogen Lösung (in diesem Fall C2), daß dieser Faktor allerdings bis 30°C kontinuierlich auf den Wert 2,0 ansteigt.

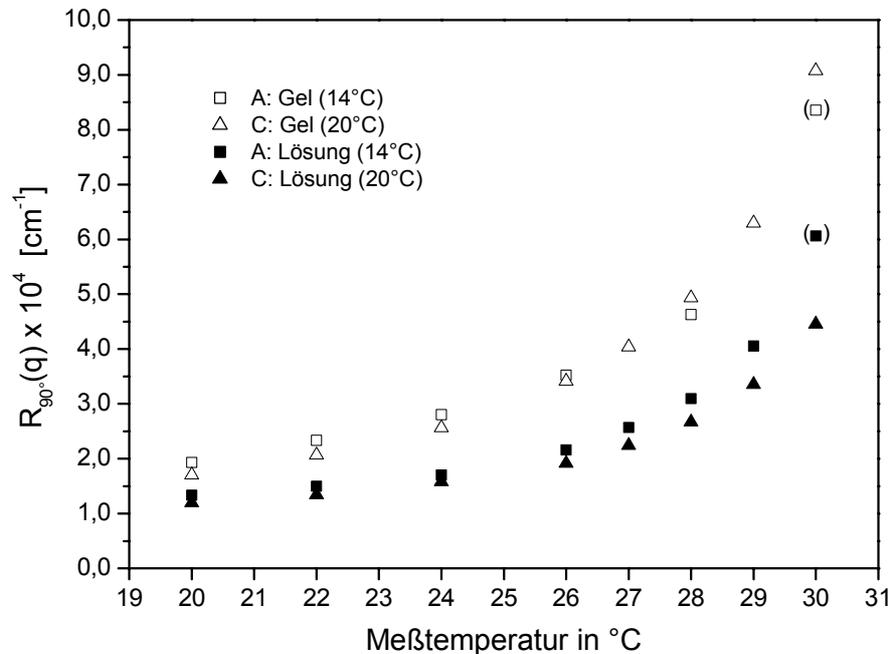


Abbildung 22: Die Streuintensitäten bei unterschiedlicher Temperatur hergestellter Gele und Lösungen beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Die unsicheren Werte des Systems A bei 30°C wurden in Klammern gesetzt.

Die Herstellungstemperatur scheint sowohl bei den Gelen als auch bei den analogen Polymerlösungen einen gewissen Einfluß darauf zu haben, in welchem Umfang die Streuintensität bei Erhöhung der Meßtemperatur zunimmt. Bei einer Herstellungstemperatur von 14°C zeigen die beiden Komponenten nur geringe Unterschiede im Intensitätsanstieg (Gel > Lösung). Werden beide bei 20°C synthetisiert, so ist der Anstieg der Streuintensität des Gels etwas größer, der Anstieg der analogen Lösung im Gegensatz dazu kleiner. Die absoluten Intensitäten scheinen also bei niedrigen Temperaturen eher unabhängig von der Herstellungstemperatur zu sein, während sich die bei hohen Temperaturen beobachteten Werte aufgrund deren verschiedener Auswirkungen auf das Ausmaß der Intensitätszunahme deutlicher unterscheiden.

Mit einer unterschiedlichen Beschleunigerkonzentration ($B > C$), aber stets bei 20°C hergestellte Gel-Lösungs-Systeme:

Die absolute Streuintensität des mit einer höheren Konzentration des Beschleunigers TEMED hergestellten Gels B1 ist bei allen Meßtemperaturen größer als die Intensität des ebenfalls bei 20°C , allerdings mit einer niedrigeren Beschleunigerkonzentration synthetisierten Gels C1 (Abbildung 23). Bei den Lösungen sind alle Absolutwerte der Intensität bei tieferen Temperaturen ungefähr gleich groß, wohingegen bei höheren Meßtemperaturen die Streuintensität der Lösung B2 etwas über derjenigen der Lösung C2 liegt. Diese steigt bei beiden Gelen zu höheren Temperaturen hin jeweils stärker an als bei den dazu analogen Polymerlösungen. Betrachtet man wiederum die einzelnen Gel-Lösungs-Systeme, so ist die Streuintensität des Gels B1 bei 20°C um den Faktor 2,0 größer als die der Lösung B2. Bei 30°C liegt diese um den Faktor 2,5 über der Lösung, wobei der Faktor des Anstiegs bei höheren Temperaturen nicht ganz kontinuierlich ansteigt, sondern leicht schwankt. Demgegenüber ist die Intensität des Gels C1 bei 20°C um den Faktor 1,4 und bei 30°C nach stetiger Zunahme um den Faktor 2,0 größer als die der Lösung C2. Der prozentuelle Anstieg ist aber in beiden Fällen ungefähr gleich groß.

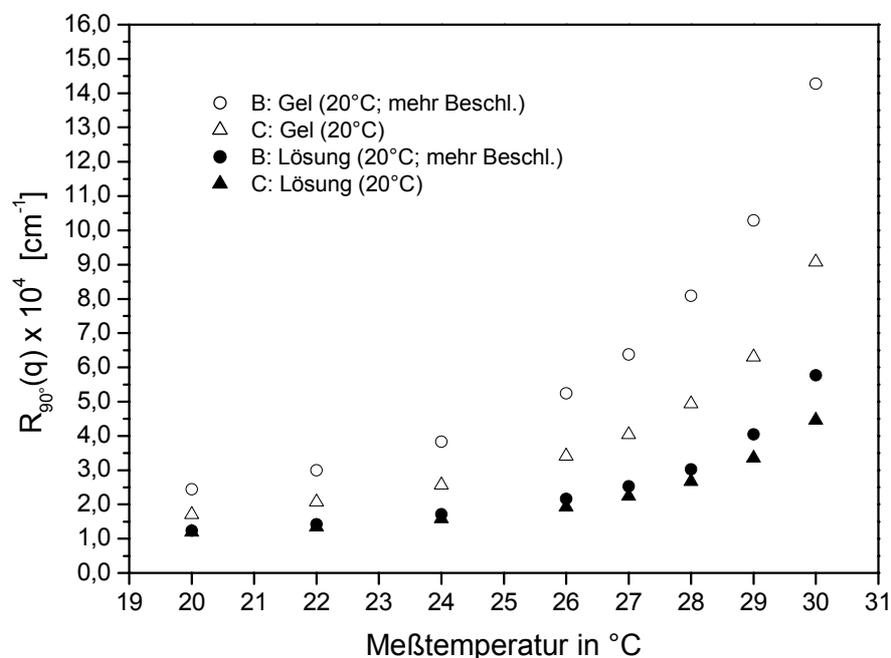


Abbildung 23: Die Streuintensitäten mit unterschiedlicher Beschleunigerkonzentration hergestellter Gele und Lösungen beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Die bei der Synthese eingesetzte Beschleunigerkonzentration scheint folglich nicht allein die Absolutwerte der Streuintensität eines Gels zu beeinflussen, sondern ebenso die Größe des Anstiegs der Intensität mit zunehmender Temperatur und zwar von beiden betrachteten Komponenten in jeweils gleichem Maße.

Die hier gemachte Beobachtung, daß die Streuintensität der Gele bei einer Erhöhung der Meßtemperatur stets in stärkerem Umfang zunimmt als diejenige der analogen Polymerlösungen, widerspricht den Erwartungen. Nach dem Additionsansatz sollte sich der Temperaturanstieg nämlich ausschließlich auf den dynamischen Beitrag der Intensität des gestreuten Lichts auswirken. Letztere sollte daher bei Gel und Lösung in gleicher Weise größer werden. Die Konsequenzen, die sich daraus für die Exzeß-Streuung ergeben, werden in Kapitel 4.1.5 und 4.1.6 ausführlich vorgestellt.

4.1.4 Streuintensitäten aller Gele und Lösungen beim Winkel 130°

In Abbildung 24 sind zusätzlich die Absolutwerte der Streuintensität aller Gele und Polymerlösungen beim größten Meßwinkel 130° ($q^2 = 5,756 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) gezeigt.

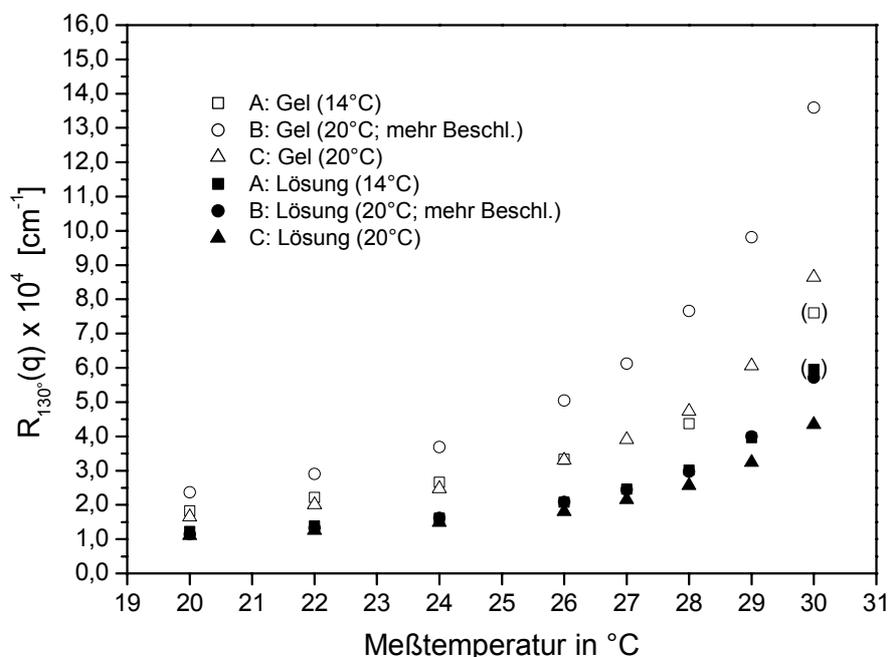


Abbildung 24: Die Streuintensitäten aller Gele und Lösungen beim Winkel 130° ($q^2 = 5,756 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Die unsicheren Werte des Systems A bei 30°C wurden in Klammern gesetzt.

Dabei ist deutlich zu erkennen, daß sich diese im Wesentlichen nicht von den entsprechenden Werten beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) unterscheiden. Dies ist deshalb von Bedeutung, da in den folgenden Kapiteln sowohl bei den klassischen empirischen Auswertemethoden für die Exzeß-Streuung als auch bei der Betrachtung der Streukurven nach der von S. Panyukov und Y. Rabin aufgestellten Theorie häufig nur Intensitäten im Bereich großer q^2 -Werte berücksichtigt werden.

4.1.5 Resultierende Exzeß-Streuung

In diesem Kapitel werden zuerst die einzelnen experimentell ermittelten Streukurven des Gels $R_{\text{Gel}}(q)$ und der dazu analogen Lösung des unvernetzten Polymers $R_{\text{Lsg.}}(q)$ eines jeden Gel-Lösungs-Systems bei den verschiedenen Temperaturen gemeinsam in einer Abbildung gezeigt (Abbildung 25, 27 und 29) und danach in einer weiteren Abbildung die jeweils daraus für die Exzeß-Streuung $R_{\text{E}}(q)$ mittels Differenzbildung $R_{\text{E}}(q) = R_{\text{Gel}}(q) - R_{\text{Lsg.}}(q)$ erhaltenen Kurven (Abbildung 26, 28 und 30). Im Anschluß an die Abbildungen werden deren Verlauf und die Veränderungen mit ansteigender Meßtemperatur beschrieben. Bei allen drei Systemen lassen sich dabei besonders zwei charakteristische Tendenzen (zum einen bei sehr kleinen und zum anderen bei sehr großen q^2 -Werten) ausmachen. Dazu muß unbedingt nochmals darauf hingewiesen werden, daß zwar die bei großen q^2 -Werten ermittelten Intensitäten sehr gut reproduziert werden können, diejenigen bei kleinen q^2 -Werten jedoch eine etwas größere Schwankungsbreite aufweisen. Hinzu kommt noch, daß vornehmlich bei den Streukurven der Polymerlösungen gerade in diesem Bereich störende Krümmungen im Intensitätsverlauf beobachtet werden. Da zudem die Abstände zwischen den Absolutwerten der Streuintensität von Gel und Lösung eines Systems besonders bei den tieferen Temperaturen relativ klein sind, können bereits kleine Meßfehler unverhältnismäßig große Auswirkungen zur Folge haben. Außerdem werden die Exzeß-Streukurven schon prinzipiell aus je zwei gemessenen Kurven gebildet und sind so naturgemäß stärker fehlerbehaftet. Daher müssen die im folgenden diskutierten Beobachtungen vor allem bei kleinen q^2 -Werten stets unter einem gewissen Vorbehalt betrachtet werden.

System A: Gel und Lösung; hergestellt bei 14°C:

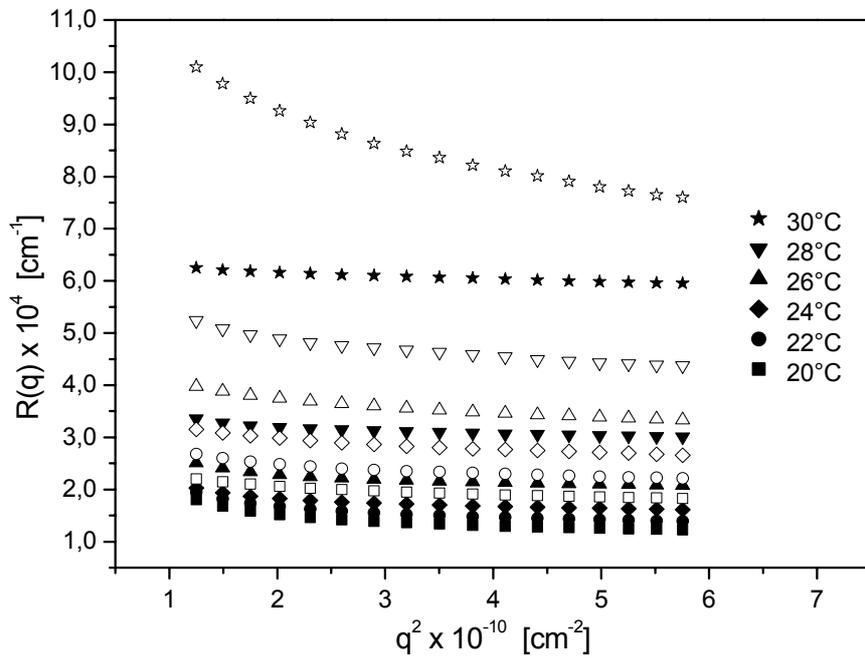


Abbildung 25: **System A** – Gel A1 (offene Symbole) und Lösung A2 (geschlossene Symbole).

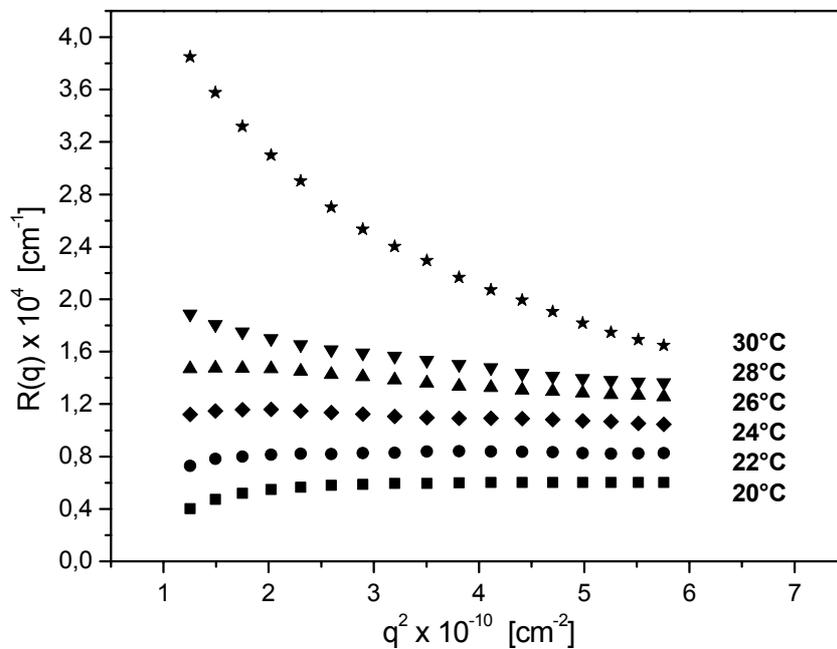


Abbildung 26: **System A** – Exzeß-Streuung (Gel A1 minus Lösung A2).

System B: Gel und Lösung; hergestellt bei 20°C, höhere Beschleunigerkonzentration:

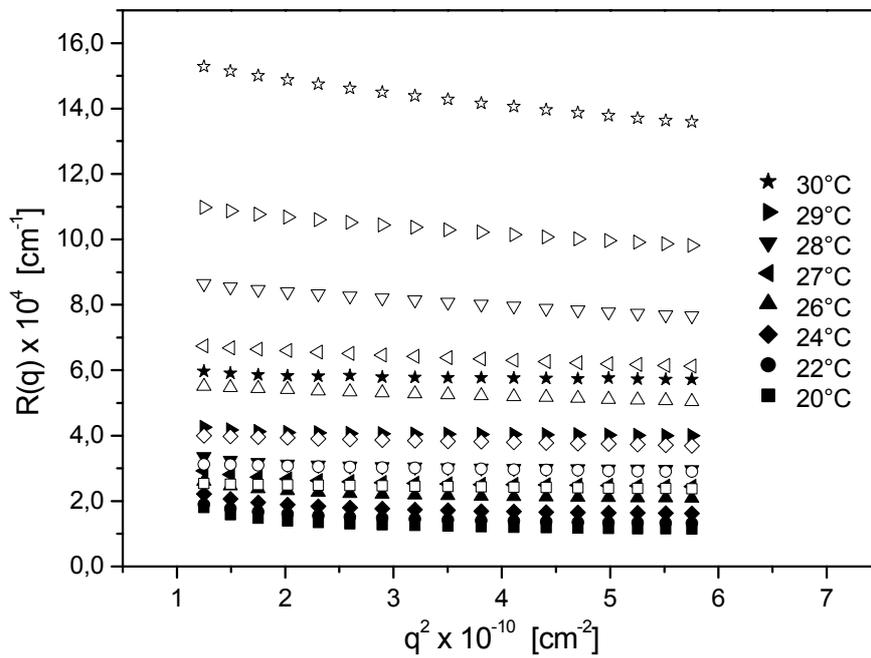


Abbildung 27: **System B** – Gel B1 (offene Symbole) und Lösung B2 (geschlossene Symbole).

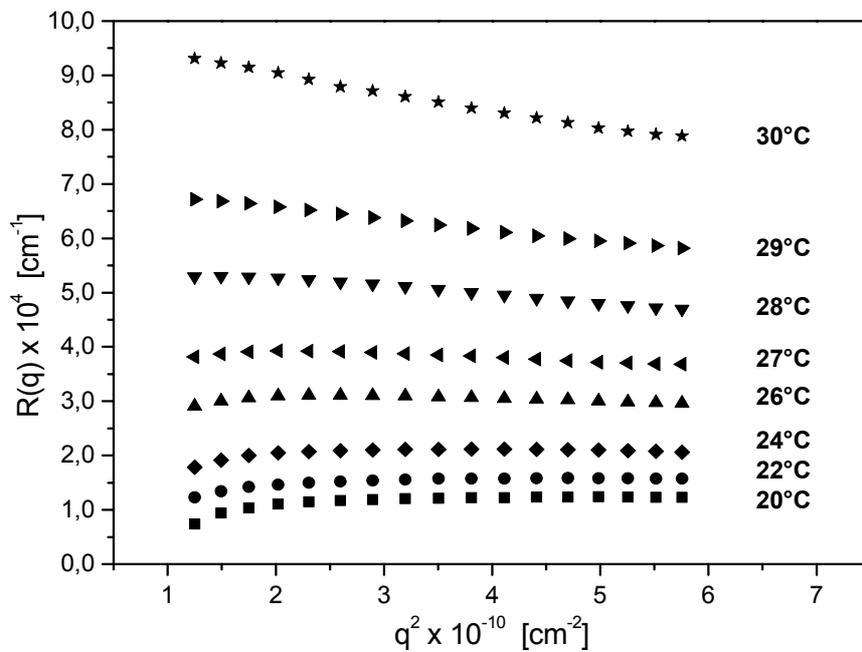


Abbildung 28: **System B** – Exzeß-Streuung (Gel B1 minus Lösung B2).

System C: Gel und Lösung; hergestellt bei 20°C:

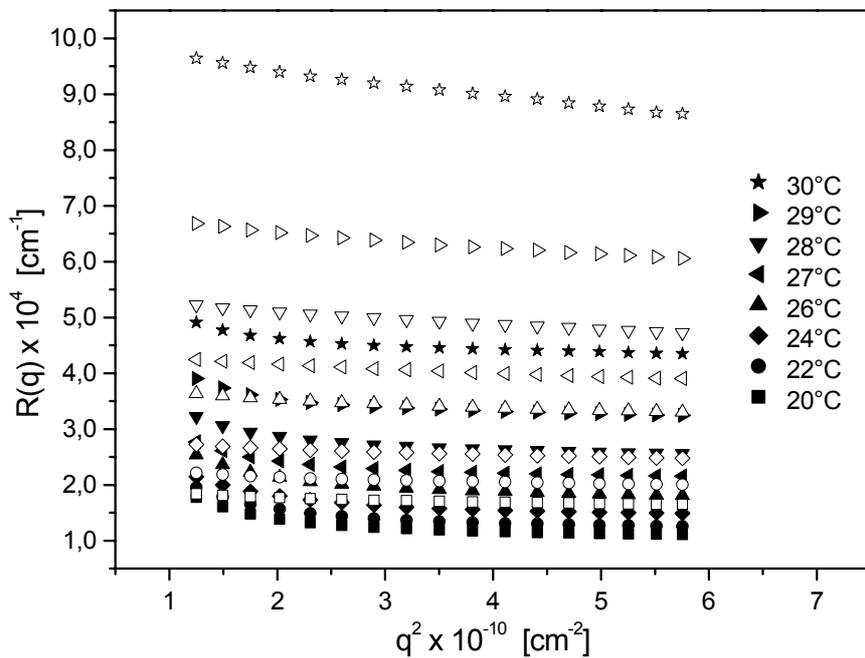


Abbildung 29: **System C** – Gel C1 (offene Symbole) und Lösung C2 (geschlossene Symbole).

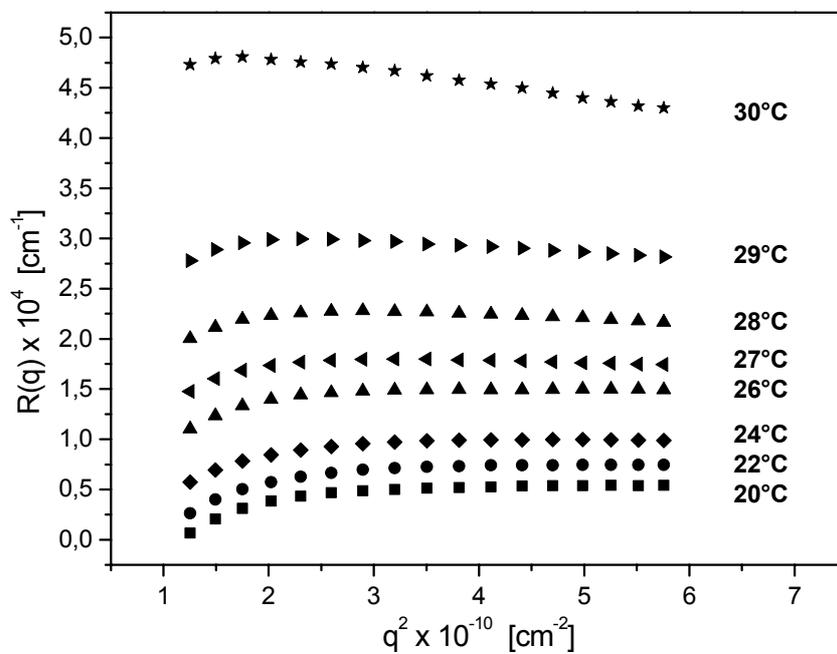


Abbildung 30: **System C** – Exzeß-Streuung (Gel C1 minus Lösung C2).

Bei niedrigen Temperaturen steigen die Intensitäten einer einzelnen Exzeß-Streukurve – von kleinen zu großen q^2 -Werten hin betrachtet – bei allen drei untersuchten Gel-Lösungs-Systemen erst verhältnismäßig stark und dann immer schwächer an. Zieht man ausschließlich den Bereich kleiner q^2 -Werte in Betracht, so wird die positive Anfangssteigung der Kurven mit Erhöhung der Meßtemperatur zunächst flacher, bis sie schließlich in eine negative Steigung umklappt. Diese Abfolge im Kurvenverlauf verschiebt sich ausgehend vom System A (Abbildung 26) über B (Abbildung 28) zu C (Abbildung 30) in Richtung immer höherer Meßtemperaturen. Aus den oben beschriebenen Gründen könnte es sich bei diesem Effekt allerdings durchaus um ein Artefakt handeln.

Im entgegengesetzten Bereich der betrachteten Skala neigen sich die Streukurven mit zunehmender Temperatur zu den größten q^2 -Werten hin. Dieser Trend setzt von System A über B zu C ebenfalls erst bei immer höheren Temperaturen ein und ist wiederum in der gleichen Reihenfolge weniger ausgeprägt. Dieser insgesamt doch schwache Effekt könnte aber auch nur eine Folgeerscheinung des ungewöhnlichen Verhaltens der Streukurven bei den kleineren q^2 -Werten sein.

Darüber hinaus fällt in Abbildung 26 die Kurve der Exzeß-Streuung des Gel-Lösungs-Systems A bei 30°C ins Auge. Ergebnisse aus den klassischen empirischen Auswertemethoden für Exzeß-Streukurven, die in Kapitel 4.2 ausführlicher erörtert werden, legen die Vermutung nahe, daß eine der beiden zu dieser Differenzkurve führenden Messungen von Gel oder analoger Lösung einen besonders großen Fehler aufweist. Die hier gezeigte Kurve steigt wahrscheinlich zu kleinen q^2 -Werten hin zu früh viel zu steil an und sollte zudem generell etwas niedrigere Intensitäten zeigen.

Außerdem liegt – entgegen der Erwartung – jede Kurve der Exzeß-Streuung bei der nächsthöheren Temperatur über der vorangegangenen Streukurve. Diese Zunahme der Absolutwerte der Intensität mit ansteigender Meßtemperatur verläuft beim Gel-Lösungs-System A (im Bereich großer q^2 -Werte) in ziemlich gleichmäßigen Schritten. Bei der Exzeß-Streuung des Gel-Lösungs-Systems B erfolgt die Zunahme dagegen in immer größer werdenden Schritten und die absoluten Streuintensitäten steigen zu höheren Temperaturen hin sogar auf mehr als den doppelten Wert als bei A an. Beim Gel-Lösungs-System C liegen die Absolutwerte der Streuintensität ungefähr in der gleichen Größenordnung wie bei A, die einzelnen Kurven sind allerdings innerhalb

dieses Bereichs eher wie bei B verteilt, d.h. die Zunahme verläuft zu höheren Meßtemperaturen hin in immer größer werdenden Schritten wie bei B und nicht in relativ gleichmäßigen Schritten wie bei A. Beim Betrachten der entsprechenden Abbildungen darf jedoch nicht vergessen werden, daß sowohl beim System B als auch bei C im Vergleich zu A zwei zusätzliche Streukurven bei 27°C und 29°C aufgenommen und abgebildet wurden. Wie bereits im Kapitel 4.1.3 für die 90°-Werte der einzelnen Gele und Lösungen dargelegt, kann für die Exzeß-Streukurven ebenso festgestellt werden, daß die Herstellungstemperatur eher Auswirkungen auf das Ausmaß des Intensitätsanstiegs der Streuung mit zunehmender Temperatur zeigt, während die eingesetzte Konzentration an Beschleuniger vor allem die Höhe der absoluten Streuintensität bestimmt.

Auf die Schlußfolgerungen, die sich aus dieser Temperaturabhängigkeit der Exzeß-Streukurven für die Beschreibung von temperatursensitiven Gel-Lösungs-Systemen mit einer LCST auf *N*-Isopropylacrylamid-Basis ergeben, wird am Ende dieses Kapitels 4.1 bei der Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse (Abschnitt 4.1.7) noch genauer eingegangen werden.

4.1.6 Streuintensitäten der resultierenden Exzeß-Streuungen beim Winkel 90°

Um die Exzeß-Streuintensitäten bei unterschiedlichen Meßtemperaturen etwas übersichtlicher darzustellen und damit Tendenzen einfacher ausmachen zu können, werden nun – wie bereits zuvor für die einzelnen Gele und Lösungen (Kapitel 4.1.3) – nur die Werte beim Winkel 90° bzw. bei $q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ betrachtet. Auf diese Weise kann zudem leichter ausgemacht werden, inwieweit es sich bei dem beobachteten Intensitätsanstieg der Exzeß-Streuung bei Erhöhung der Temperatur um ein Artefakt oder um deren tatsächliches Verhalten handelt.

Auch in diesem Fall ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den Absolutwerten der Streuintensität beim größten Meßwinkel 130° ($q^2 = 5,756 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) und den in Abbildung 31 gezeigten Werten beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) zu erkennen.

Nicht nur die Absolutwerte der Intensität steigen bei allen mittels statischer Lichtstreuung untersuchten Gelen und Lösungen mit Erhöhung der Meßtemperatur an, sondern auch die aus der Differenzbildung $R_{\text{Gel},90^\circ}(q)$ minus $R_{\text{Lsg.},90^\circ}(q)$ für die Exzeß-Streuung $R_{\text{E},90^\circ}(q)$ erhaltenen Werte (Abbildung 31). Aufgrund der bereits erwähnten Probleme mit Messungen bei kleineren q^2 -Werten könnte man dieses Verhalten für die Folgeerscheinung von überbewerteten Meßfehlern halten. Dagegen spricht allerdings, daß besonders die Streuintensitäten der drei wäßrigen Polymerlösungen A2, B2 und C2 bei allen Temperaturen jeweils sehr nahe beieinander liegen und auch alle drei Gele A1, B1 und C1 das gleiche Verhalten mit ansteigender Meßtemperatur zeigen. Die Herstellung aller untersuchten Proben war zudem unabhängig voneinander und mit guter Reproduzierbarkeit durchgeführt worden. Die Tatsache, daß die Absolutwerte der Exzeß-Streuung des Gels B1 stets deutlich über den gerade bei niedrigen Meßtemperaturen doch relativ nahe zusammenliegenden Intensitäten der beiden anderen Gele liegen, entspricht den in den vorangegangenen Kapiteln bei der Betrachtung der absoluten Streuintensitäten der Gele gemachten Beobachtungen. Die in Abbildung 31 gezeigten 90° -Werte der Exzeß-Streuung sind in ihrem von der Meßtemperatur abhängigen Verlauf denen der Gele sehr ähnlich (vgl. Abbildung 21).

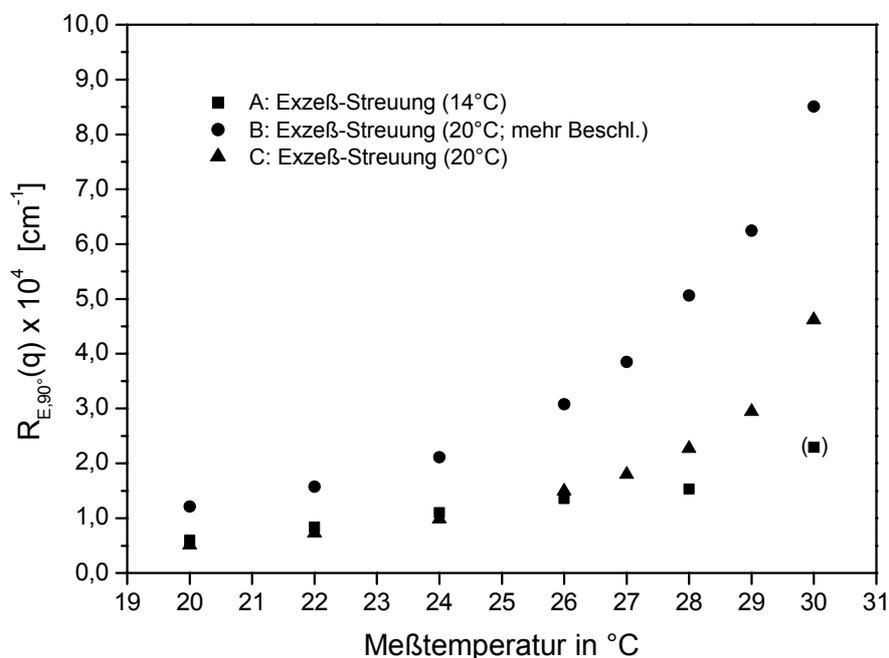


Abbildung 31: Die aus der Subtraktion der Streuintensitäten der einzelnen Gel-Lösungs-Systeme jeweils resultierende Exzeß-Streuung beim Winkel 90° ($q^2 = 3,504 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Der unsichere Wert des Systems A bei 30°C wurde in Klammern gesetzt.

Die Zunahme der absoluten Streuintensitäten der auf diese Weise ermittelten Exzeß-Streuung bei einer Temperaturerhöhung widerspricht der am Anfang des Kapitels 4.1 aufgrund der theoretischen Annahmen getroffenen Schlußfolgerung, die einen gleichbleibenden Wert vorhersagt. Die Gründe hierfür liegen darin, daß zumindest eine, wahrscheinlich aber mehrere dieser Annahmen für auf *N*-Isopropylacrylamid basierende, temperatursensitive Gel-Lösungs-Systeme wohl zu große Vereinfachungen darstellen.

4.1.7 Zusammenfassung und Diskussion

Ausgehend davon, daß sich diese einfach additiv aus zwei Beträgen zusammensetzt, werden zur Beschreibung der Streuintensität eines Gels – wie in dieser Arbeit bereits mehrfach dargelegt – im allgemeinen mehrere Annahmen getroffen. Der Additionsansatz soll grundsätzlich aus einem ausschließlich statischen Streuanteil und einem thermisch-dynamischen Anteil bestehen. Letzterer soll mit der Streuung einer zum betrachteten Gel analogen, mäßig konzentrierten Lösung des linearen, unvernetzten Polymers gleichgesetzt werden können. Durch Subtraktion der Streuung der Polymerlösung von derjenigen des entsprechenden Gels kann der gelspezifische statische Anteil, die Exzeß-Streuung, separiert werden: $R_E(q) = R_{\text{Gel}}(q) - R_{\text{Lsg.}}(q)$ (vgl. Gl. 2.29, Kapitel 2.3.1). Dieser Teil der Streuintensität sollte bei Lichtstreuuntersuchungen im Herstellungszustand ohne zusätzliches Quellen des Gels weitestgehend temperaturunabhängig und deshalb idealerweise für alle Meßtemperaturen gleich groß sein. Zur Überprüfung dieser Annahmen eignen sich temperatursensitive Gel-Lösungs-Systeme auf *N*-Isopropylacrylamid-Basis besonders gut, da diese eine bequem zugängliche LCST aufweisen und daher bei einer Temperaturerhöhung die Streuintensität des thermisch-dynamischen Anteils für beide Komponenten in immer größer werdenden Schritten zunehmen sollte.

Die absoluten Streuintensitäten der drei mittels statischer Lichtstreuung untersuchten NIPA-Hydrogele liegen stets über denen der jeweils dazu analogen wäßrigen NIPA-Polymerlösungen und steigen bei Erhöhung der Meßtemperatur zudem stärker an. Bei 20°C ist der Unterschied zwischen allen gemessenen Intensitäten (Gele und Lösungen) relativ gering. Auffallend ist, daß das Gel B1 von allen drei Gelen sowohl die deutlich höchsten Absolutwerte als auch den größten Anstieg mit höher werdender

Temperatur aufweist, während die Streuintensitäten der drei Lösungen einander viel ähnlicher sind. Diese beobachtete Zunahme der Streuintensität entspricht den Erwartungen, ebenso die Tatsache, daß die Absolutwerte der Gele stets höher sind als die der analogen Polymerlösungen. Wenn man nur die Intensitäten beim Winkel 90° berücksichtigt können auftretende Effekte wie die Krümmungen der Kurven bei kleinen q^2 -Werten im Rahmen der Meßgenauigkeit außer Acht gelassen werden und man kann für die Exzeß-Streuung – unabhängig von Ungenauigkeiten bei den Messungen, sowie Artefakten – einen ganz klaren Trend erkennen. Dieser entspricht jedoch nicht den klassischen Vorhersagen, da die Intensität der Exzeß-Streuung eindeutig von der Temperatur abhängig ist und mit ansteigender Meßtemperatur zunimmt. Die üblichen Betrachtungsweisen scheinen daher fehlerhaft zu sein. Welche der in diesem Zusammenhang gemachten Annahmen nicht zutrifft, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht abschließend beurteilt werden. Es ist einerseits möglich, daß der thermisch-dynamische Teil der Streuintensität, der von den Polymerketten zwischen den Vernetzungsstellen im Polymernetzwerk ausgeht, eben doch nicht vollständig durch die von analogen linearen, unvernetzten Polymerketten in mäßig konzentrierter Lösung herrührende Streuung ersetzt werden kann. Andererseits könnte die Exzeß-Streuung noch dynamische Anteile enthalten und nicht allein von den statischen Inhomogenitäten im Gel ausgehen. Dann müßte der gesamte Ansatz in Form einer einfachen Addition zweier völlig separierbarer Streuanteile in Frage gestellt werden. Ein solches temperatursensitives NIPA-Hydrogel, wie es in der vorliegenden Arbeit im Zentrum des Interesses steht, scheint somit ein hoch kompliziertes Netzwerk mit weit komplexeren gegenseitigen Abhängigkeiten in der inneren Struktur darzustellen als von den klassischen theoretischen Betrachtungen vorgesehen.

Zuletzt kann noch angefügt werden, daß die Herstellungstemperatur bei allen Gelen und Lösungen einen gewissen Einfluß auf das Ausmaß der Zunahme der Streuintensität mit Erhöhung der Temperatur hat. Die verwendete Beschleunigerkonzentration hat dagegen vor allem Auswirkungen auf die Höhe der Absolutwerte der Intensität der Gele, aber auch wieder auf den Umfang des Intensitätsanstiegs, wobei allerdings in diesem Fall beide Komponenten in etwa gleichem Maße beeinflußt werden. Diese Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen erschwert die Interpretation des Streuverhaltens zusätzlich und deutet darauf hin, daß bereits die Art und Weise des Aufbaus der Netzwerkstruktur, beispielsweise aufgrund von eingebauten Netzwerkfehlern, einen gewissen Einfluß auf die späteren Streueigenschaften einer Probe hat.

4.2 Auswertung der Exzeß-Streukurven und der Streukurven der Polymerlösungen nach den klassischen empirischen Ansätzen

Aus den experimentell ermittelten Streuintensitäten eines Gels $R_{\text{Gel}}(q)$ und einer dazu analogen Lösung des unvernetzten Polymers $R_{\text{Lsg.}}(q)$ kann durch Differenzbildung die „überschüssige Streuung“ des Gels, die Exzeß-Streuung $R_E(q) = R_{\text{Gel}}(q) - R_{\text{Lsg.}}(q)$ isoliert werden. Daraus können mittels verschiedener empirischer Ansätze zwei charakteristische Strukturparameter, die Korrelationslänge ξ und das mittlere Schwankungsquadrat des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ erhalten werden, die Rückschlüsse auf den inneren Aufbau des Polymernetzwerks zulassen. Diese bereits in Kapitel 2.3.2 vorgestellten klassischen Auswertemethoden unterscheiden sich in den jeweils zugrundegelegten Modellvorstellungen und damit auch in den aus den jeweiligen vereinfachenden Annahmen resultierenden Gleichungen für den ξ und $\langle \eta^2 \rangle$ beinhaltenden Streufaktor $P(q)$. Im Abschnitt 4.2.1 wird zuerst ausführlich die Auswertung der Exzeß-Streukurven mit dem wohl bekanntesten und am häufigsten angewandten Verfahren, demjenigen nach P. Debye und A.M. Bueche, beschrieben. Die Ergebnisse aus den klassischen Auswerteverfahren nach A. Guinier, sowie nach L.S. Ornstein und F. Zernike, sind in Kapitel 4.2.2 zusammengefaßt. Danach werden im Absatz 4.2.3 zum Vergleich separat die entsprechenden Parameter aus den Streukurven der mäßig konzentrierten Polymerlösungen bestimmt. Bei einer vergleichenden Betrachtung der in allen Fällen über eine graphische Auftragung erhaltenen Strukturparameter (vgl. Tabelle 1 in Kapitel 2.3.2) darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, daß es sich bei ξ_{DB} , ξ_{GU} , ξ_{OZ} und $\xi_{\text{Lsg.}}$ bzw. bei $\langle \eta^2 \rangle_{\text{DB}}$, $\langle \eta^2 \rangle_{\text{GU}}$, $\langle \eta^2 \rangle_{\text{OZ}}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{\text{Lsg.}}$ aufgrund der verschiedenen Annahmen, die bei der jeweiligen Herleitung der vier in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogenen Ansätze gemacht wurden, jeweils um unterschiedlich definierte Größen handelt. Zuletzt werden in Kapitel 4.2.4 (Zusammenfassung und Diskussion) noch die aus diesen Ergebnissen abgeleiteten Schlußfolgerungen zur strukturellen Beschaffenheit der Gele und Polymerlösungen genauer erörtert.

4.2.1 Auswertung der Exzeß-Streukurven nach P. Debye und A.M. Bueche

Wenn gemäß der empirischen *Debye-Bueche*-Funktion für den Strukturfaktor eines Gels die aus der Subtraktion der Einzelstreukurven $R_{\text{Gel}}(q)$ minus $R_{\text{Lsg.}}(q)$ erhaltenen Werte der Exzeß-Streukurven $R_E(q)$ als $R_E(q)^{-1/2}$ wiederum gegen das Quadrat des Wellenvektors q^2 aufgetragen werden, sollte man immer Geraden mit einer positiven Steigung erhalten. Aus deren Achsenabschnitt a und Steigung s können dann die beiden charakteristischen Strukturparameter, die Korrelationslänge ξ_{DB} und das mittlere Schwankungsquadrat des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{\text{DB}}$ ermittelt werden (vgl. Kapitel 2.3.2; Tabelle 1).

Für die in dieser Form dargestellte Exzeß-Streuung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gel-Lösungs-Systeme werden besonders bei niedrigen Meßtemperaturen oft keine Geraden erhalten (siehe Abbildung 32, 33 und 34). Viele dieser Kurven weisen zu kleinen q^2 -Werten hin sogar eine negative Steigung auf, häufig verbunden mit einer starken Krümmung zu höheren Intensitäten. Erst bei höheren Temperaturen oder allgemein bei großen q^2 -Werten zeigen die Streukurven den nach der Theorie von P. Debye und A.M. Bueche erwarteten Verlauf. Sie sind aber dann in diesem Bereich häufig relativ flach und die erhaltenen Steigungen deshalb mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Der ungewöhnliche Kurvenverlauf bei niedrigen Temperaturen könnte daher kommen, daß hier die Absolutwerte der Intensität der Gele und der dazu analogen Polymerlösungen ziemlich nahe beieinander liegen. Schon kleine Fehler bei der experimentellen Ermittlung der Größen $R_{\text{Gel}}(q)$ und $R_{\text{Lsg.}}(q)$ können damit nach der Subtraktion bei der Auftragung der Exzeß-Streuung als $R_E(q)$ bzw. als $R_E(q)^{-1/2}$ gegen q^2 überproportional deutlich sichtbar werden.

Die Bestimmung der Korrelationslängen ξ_{DB} und der mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{\text{DB}}$ erfolgt deshalb auch nur unter Betrachtung jenes Teils der Streukurven, der wie von P. Debye und A.M. Bueche gefordert verläuft. In den folgenden Abbildungen sind die graphischen Auswertungen für die einzelnen Gel-Lösungs-Systeme A, B und C gezeigt. Die zur Bildung der Ausgleichsgeraden herangezogenen Werte sind als gefüllte Symbole eingetragen, die nicht berücksichtigten Meßwerte in Form von offenen Symbolen.

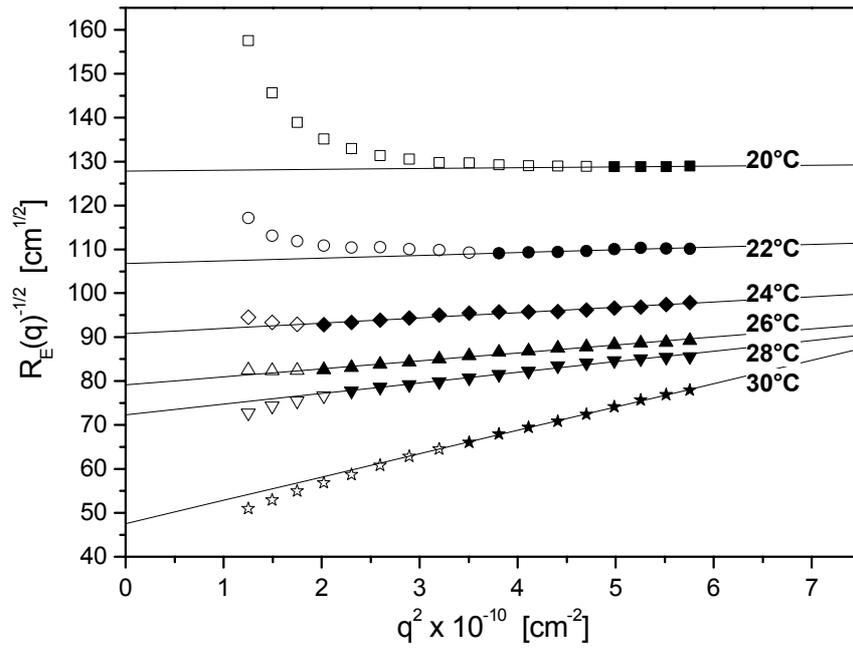


Abbildung 32: *Debye-Bueche*-Auswertung der Exzeß-Streukurven des Systems A (Herstellungstemperatur 14°C).

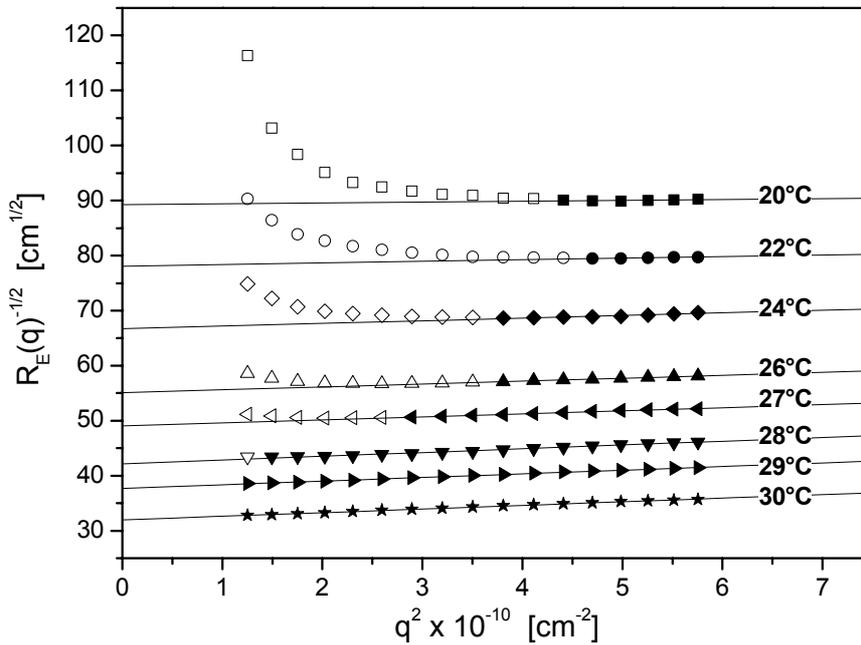


Abbildung 33: *Debye-Bueche*-Auswertung der Exzeß-Streukurven des Systems B (Herstellungstemperatur 20°C; höhere Beschleunigerkonzentration).

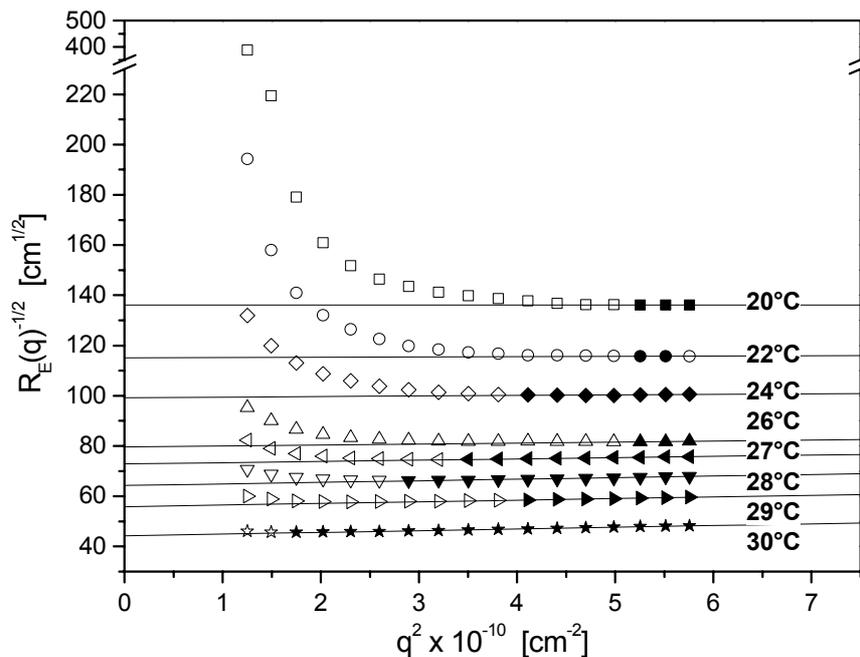


Abbildung 34: *Debye-Bueche*-Auswertung der Exzeß-Streukurven des Systems C (Herstellungstemperatur 20°C).

Vor allem bei niedrigen Meßtemperaturen kann es vorkommen, daß die Anzahl der Streuwerte, mit denen eine Auswertung nach P. Debye und A.M. Bueche durchgeführt werden kann, sehr gering ist. Gerade in diesen Fällen sind die Kurven zudem oft ziemlich flach und die resultierenden Steigungen dementsprechend klein. Daraus ergibt sich natürlich eine entsprechend größere Unsicherheit für die auf diese Weise erhaltenen Parameter. Beim Gel A1 sind in diesem Zusammenhang insbesondere die Werte bei 20°C, beim Gel B1 die Werte bei 20°C und 22°C, sowie beim Gel C1 die Werte bei 20°C, 22°C und 26°C hervorzuheben. Auf die bereits oben in Kapitel 4.1 mehrfach erwähnten Probleme mit der Exzeß-Streukurve des Gels A1 bei 30°C wird weiter unten bei der Betrachtung der Korrelationslängen näher eingegangen.

Dabei drängt sich außerdem die prinzipielle Frage auf, ob die statische Lichtstreuung, bei der die eingestrahlte Wellenlänge 632,8 nm im Vakuum bzw. etwa 475 nm im Medium Gel beträgt, bei Verwendung der *Debye-Bueche*-Auswertung zur Ermittlung von solchen kleinen Korrelationslängen (siehe Tabelle 10 in Kapitel 4.2.1.1 bzw. Tabelle 11 in Kapitel 4.2.2.1) tatsächlich das ideale Verfahren darstellt. Für die Bestimmung von Inhomogenitäten in dieser Größenordnung sind Streumethoden mit einer kleineren Wellenlänge grundsätzlich besser geeignet.

In den nächsten Abschnitten sollen trotz alledem die nach dieser Auswertemethode bei den verschiedenen Meßtemperaturen erhaltenen charakteristischen Strukturparameter ξ_{DB} (4.2.1.1) und $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ (4.2.1.2) vorgestellt, aber auch kritisch diskutiert werden (siehe Kapitel 4.2.4). Die Feststellung, daß mit zunehmender Temperatur ein relativ regelmäßiger Zusammenhang in den erhaltenen Ergebnissen zu erkennen ist, scheint diese Vorgehensweise zu rechtfertigen.

4.2.1.1 Korrelationslängen ξ_{DB}

Die nach P. Debye und A.M. Bueche aus den einzelnen Exzeß-Streukurven der drei untersuchten Systeme erhaltenen Korrelationslängen ξ_{DB} liegen in einem Bereich von 0,5 nm bis 23 nm (5 Å bis 230 Å) und damit ziemlich niedrig (vgl. Abbildung 35, sowie Tabelle 10 am Ende dieses Abschnitts bzw. Tabelle 11 in Kapitel 4.2.2.1). Bis auf den Wert bei 20°C sind die Korrelationslängen des Gels A1 stets am größten. Betrachtet man die für die beiden bei 20°C hergestellten Systeme ermittelten Werte von ξ_{DB} , so liegen diejenigen des Gels B1 (höhere Beschleunigerkonzentration) bei allen Temperaturen konstant über denen des Gels C1. Mit ansteigender Meßtemperatur werden die Korrelationslängen für jedes Gel in relativ gleichmäßigen Schritten größer. Durch diese Werte kann jeweils eine Gerade gelegt werden, deren Steigung je nach Herstellungstemperatur der drei Hydrogele unterschiedlich ist. Für die beiden bei 20°C synthetisierten Gele B1 und C1 erhält man in etwa denselben Anstieg der Korrelationslängen ξ_{DB} von ca. 1 nm pro °C, während dieser beim Gel A1 (Herstellungstemperatur 14°C) ungefähr um den Faktor 1,7 größer ist. Der Wert des Gels A1 bei 30°C kann als Ausreißerwert eingestuft werden, weil er sehr viel größer als aufgrund der systematischen Zunahme von ξ_{DB} erwartet ausfällt (vgl. Abschnitt 4.2.2.1, $\xi_{DB,30^\circ C} = 33,46$ nm). Bei der Auswertung der Exzeß-Streuung nach den beiden anderen klassischen Methoden ist dies sogar noch besser zu erkennen (siehe Kapitel 4.2.2).

Bei niedrigen Meßtemperaturen liegen die einzelnen Werte der Korrelationslängen ξ_{DB} ziemlich nahe beisammen, wobei nochmals deutlich darauf hingewiesen werden muß, daß die in diesem Bereich erhaltenen Werte ungenauer sind, als diejenigen bei höheren Temperaturen, da zu ihrer Berechnung weniger Meßpunkte verwendet werden konnten (vgl. gefüllte Symbole in Abbildung 32, 33 und 34). Außerdem würden

sich bei einer Verlängerung dieser Ausgleichsgeraden für die Korrelationslängen bei noch niedrigeren Temperaturen negative Werte ergeben (Abbildung 35). Berücksichtigt man zusätzlich die Beobachtung, daß der 20°C-Wert des Gels C1 nur mittels dreier Meßpunkte bestimmt wurde und daß sich bei Verwendung von sogar nur zwei Punkten für ξ_{DB} ein höherer Wert, etwa in der Größenordnung der entsprechenden Korrelationslängen der Gele A1 und B1 ergibt, dann wird die Vermutung nahe gelegt, daß die Korrelationslängen vielleicht doch nicht streng linear größer werden, sondern sich zu niedrigeren Meßtemperaturen hin einem Minimalwert annähern.

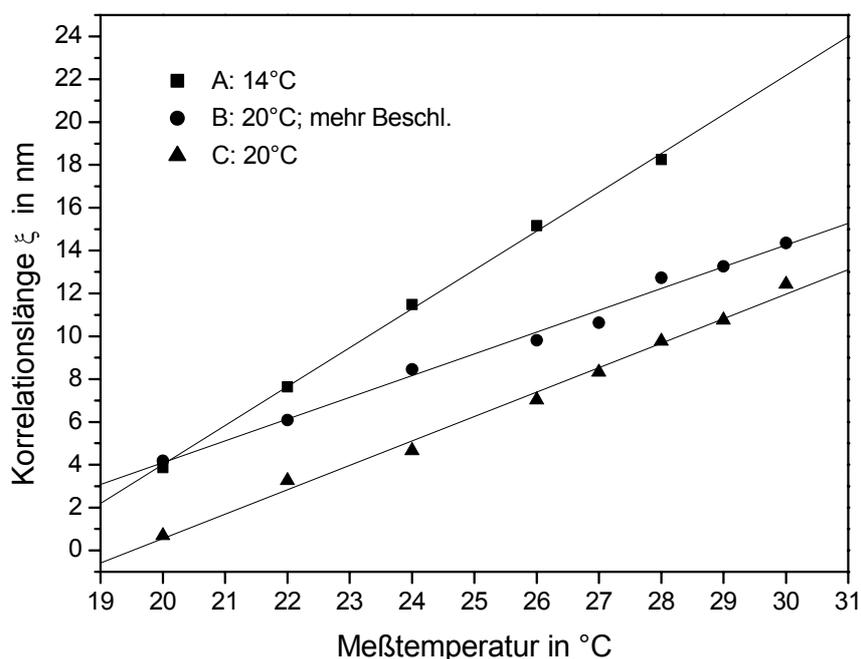


Abbildung 35: Korrelationslängen ξ nach P. Debye und A.M. Bueche bei verschiedenen Meßtemperaturen (ohne den Wert für das Gel A1 bei 30°C); Steigungen der drei Ausgleichsgeraden: ■ A: 1,82; ● B: 1,02; ▲ C: 1,14.

Auch die Korrelationslängen ξ_{DB} eines Gels scheinen von den Herstellungsbedingungen beeinflusst zu werden. Eine tiefere Herstellungstemperatur führt zu einem stärkeren Anstieg von ξ_{DB} bei Erhöhung der Meßtemperatur. Ihr Einfluß ist demnach erst bei höheren Temperaturen – aber dann deutlich – zu erkennen. Eine höhere Beschleunigerkonzentration bedingt dagegen bei gleicher Herstellungstemperatur prinzipiell etwas größere Korrelationslängen. Dieser Effekt scheint relativ unabhängig von der Temperatur zu sein. Diese Schlußfolgerungen stimmen mit den beim Ver-

gleich der absoluten Streuintensitäten gemachten Beobachtungen überein (Kapitel 4.1.3).

Meßtemperatur	A (14°C)	B (20°C; höhere Beschl.konz.)	C (20°C)
20°C	3,86	4,18	0,69
21°C	–	–	–
22°C	7,63	6,08	3,26
23°C	–	–	–
24°C	11,49	8,45	4,65
25°C	–	–	–
26°C	15,17	9,81	7,03
27°C	–	10,63	8,32
28°C	18,25	12,73	9,77
29°C	–	13,26	10,76
30°C	33,46	14,35	12,42
Steigung der Ausgleichsgerade	1,82 *	1,02	1,14

Tabelle 10: Tabellarische Übersicht über die Korrelationslängen ξ_{DB} in nm (Auswertung nach P. Debye und A.M. Bueche).

4.2.1.2 Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$

Betrachtet man den zweiten nach P. Debye und A.M. Bueche berechneten charakteristischen Strukturparameter, das mittlere Schwankungsquadrat des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$, so scheint sich dieser bei hohen Meßtemperaturen in Richtung der Entmischungstemperatur asymptotisch von oben jeweils einem bestimmten, je nach Herstellungstemperatur der Gele anderen Wert zu nähern (Abbildung 36). Die mittleren

* Der Wert für 30°C wurde bei der Berechnung dieser Steigung nicht berücksichtigt.

Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ der bei 20°C hergestellten Hydrogele (B1 und C1) liegen in diesem Bereich sehr nahe beieinander und höher als diejenigen des bei 14°C synthetisierten Gels A1. Zu tieferen Temperaturen hin wird $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ größer. Ein solcher Anstieg erscheint etwas ungewöhnlich, wobei diese Werte allerdings stärker fehlerbehaftet sind, wie bereits bei den Korrelationslängen erörtert wurde. Dies läßt sich wiederum am 20°C-Wert des Gels C1 festmachen, für den man bei Durchführung der Bestimmung mit nur zwei anstelle von drei Meßpunkten ein kleineres, den Werten der Gele A1 und B1 ähnlicheres $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ erhält. Die einzelnen $\langle \eta^2 \rangle$ -Werte sind alle zusammen in Tabelle 12 (Kapitel 4.2.2.2) aufgeführt.

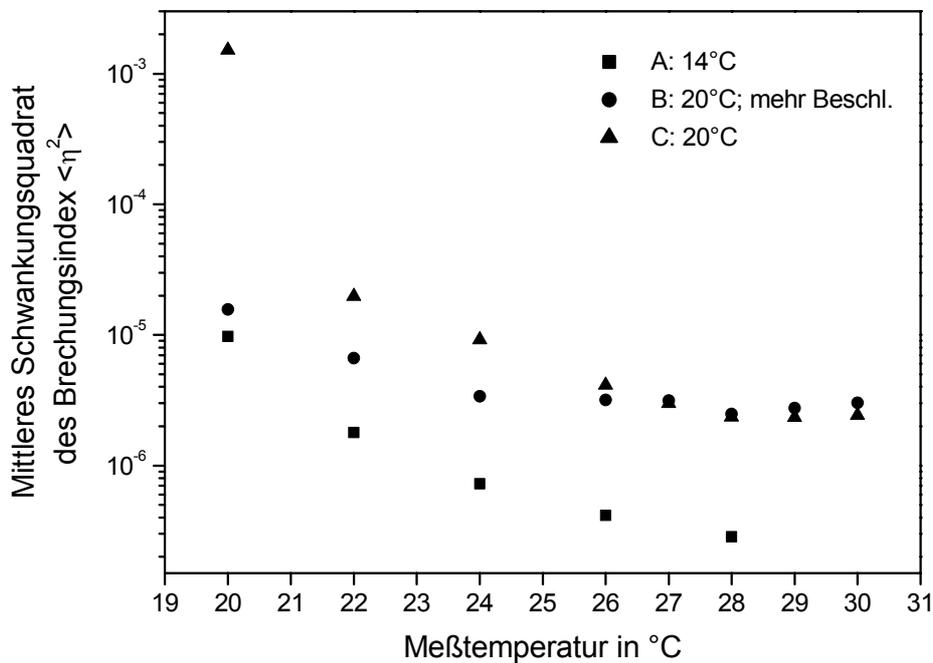


Abbildung 36: Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ nach P. Debye und A.M. Bueche bei verschiedenen Meßtemperaturen (ohne den Wert für das Gel A1 bei 30°C).

Die bei der Diskussion der Korrelationslängen gezogene Schlußfolgerung, daß der Einfluß der Herstellungstemperatur erst bei höheren Meßtemperaturen sichtbar wird, scheint hier bekräftigt zu werden, weil erst dann eine klare Tendenz ausgemacht werden kann, nämlich diejenige, daß die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ der bei gleicher Temperatur hergestellten Gele B1 und C1 nahe zusammen und deutlich über denen des Gels A1 liegen.

4.2.2 Auswertung der Exzeß-Streukurven nach A. Guinier, sowie nach L.S. Ornstein und F. Zernike

Die klassischen empirischen Auswertemethoden nach A. Guinier (GU), sowie nach L.S. Ornstein und F. Zernike (OZ) führen im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen wie diejenige nach P. Debye und A.M. Bueche (DB). Bei der graphischen Auswertung werden die Werte der Exzeß-Streukurven $R_E(q)$ nach GU als $\ln\{R_E(q)\}$, nach OZ als $1/R_E(q)$ und nach DB als $R_E(q)^{-1/2}$ aufgetragen und zwar stets gegen das Quadrat des Wellenvektors q^2 (vgl. Kapitel 2.3.2; Tabelle 1). Bei allen diesen Auftragungen sollte man Geraden erhalten und wie bereits im vorherigen Kapitel bei der Auswertung nach DB (siehe Abbildung 32, 33 und 34), ist dies auch hier besonders bei niedrigen Meßtemperaturen häufig nicht der Fall. Zu den beiden Auswertung nach GU und OZ wurden deshalb wieder nur die Meßpunkte bei denselben, in Kapitel 4.2.1 gezeigten q^2 -Werten herangezogen.

Alle auf diese Weise aus den jeweiligen Achsenabschnitten a und Steigungen s berechneten Zahlenwerte sind einander in Tabelle 11 (Korrelationslängen ξ_{DB} , ξ_{GU} und ξ_{OZ}) und in Tabelle 12 (mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$, $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$) gegenübergestellt, sowie zudem in Abbildung 37 und Abbildung 38 graphisch aufbereitet.

4.2.2.1 Korrelationslängen ξ_{GU} und ξ_{OZ}

Die nach GU und OZ erhaltenen Korrelationslängen ξ_{GU} und ξ_{OZ} sind stets größer als ξ_{DB} und liegen in einem Bereich von knapp 1 nm bis 34 nm (10 Å bis 340 Å), wobei ξ_{OZ} immer ein wenig größer als ξ_{GU} ist. Dieser Trend gilt genauso für die positive Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden (vgl. Tabelle 11 und Abbildung 37). Ansonsten unterscheiden sich zwar die einzelnen Absolutwerte der ja nach drei verschiedenen Auswerteverfahren ermittelten Korrelationslängen, die mit ansteigender Meßtemperatur ausgemachten Tendenzen sind allerdings gleich, ebenso wie die bereits oben diskutierten möglichen Fehlerquellen.

Bei den beiden Auswertungen nach GU und OZ ist noch deutlicher zu erkennen, daß die für das Gel A1 bei 30°C erhaltenen Korrelationslängen viel zu groß sind. Durch

die entsprechenden Werte für 20°C bis 28°C können gute Ausgleichsgeraden gelegt werden. Extrapoliert man diese jedoch auf 30°C, so würde man für die jeweilige Korrelationslänge nach DB 22,18 nm statt 33,46 nm, nach GU 29,62 nm statt 38,44 nm und nach OZ 33,42 nm statt 67,87 nm erwarten. Diese Ausreißerwerte werden daher in Abbildung 37 nicht abgebildet.

Meßtemperatur	A (14°C)			B (20°C; mehr Beschl.)			C (20°C)		
	DB	GU	OZ	DB	GU	OZ	DB	GU	OZ
20°C	3,86	5,43	5,48	4,18	5,88	5,93	0,69	0,97	0,97
21°C	–	–	–	–	–	–	–	–	–
22°C	7,63	10,65	10,95	6,08	8,52	8,68	3,26	4,60	4,63
23°C	–	–	–	–	–	–	–	–	–
24°C	11,49	15,86	16,67	8,45	11,74	12,17	4,65	6,53	6,61
25°C	–	–	–	–	–	–	–	–	–
26°C	15,17	20,57	22,44	9,81	13,56	14,20	7,03	9,80	10,08
27°C	–	–	–	10,63	14,68	15,41	8,32	11,58	11,96
28°C	18,25	24,25	27,69	12,73	17,48	18,56	9,77	13,54	14,13
29°C	–	–	–	13,26	18,20	19,35	10,76	14,80	15,68
30°C	33,46	38,44	67,87	14,35	19,61	21,05	12,42	17,07	18,11
Steigung	1,82 *	2,38 *	2,80 *	1,02	1,37	1,51	1,14	1,56	1,67

Tabelle 11: Tabellarische Übersicht über die Korrelationslängen ξ_{DB} , ξ_{GU} und ξ_{OZ} in nm.

* Der Wert für 30°C wurde bei der Berechnung dieser Steigung nicht berücksichtigt.

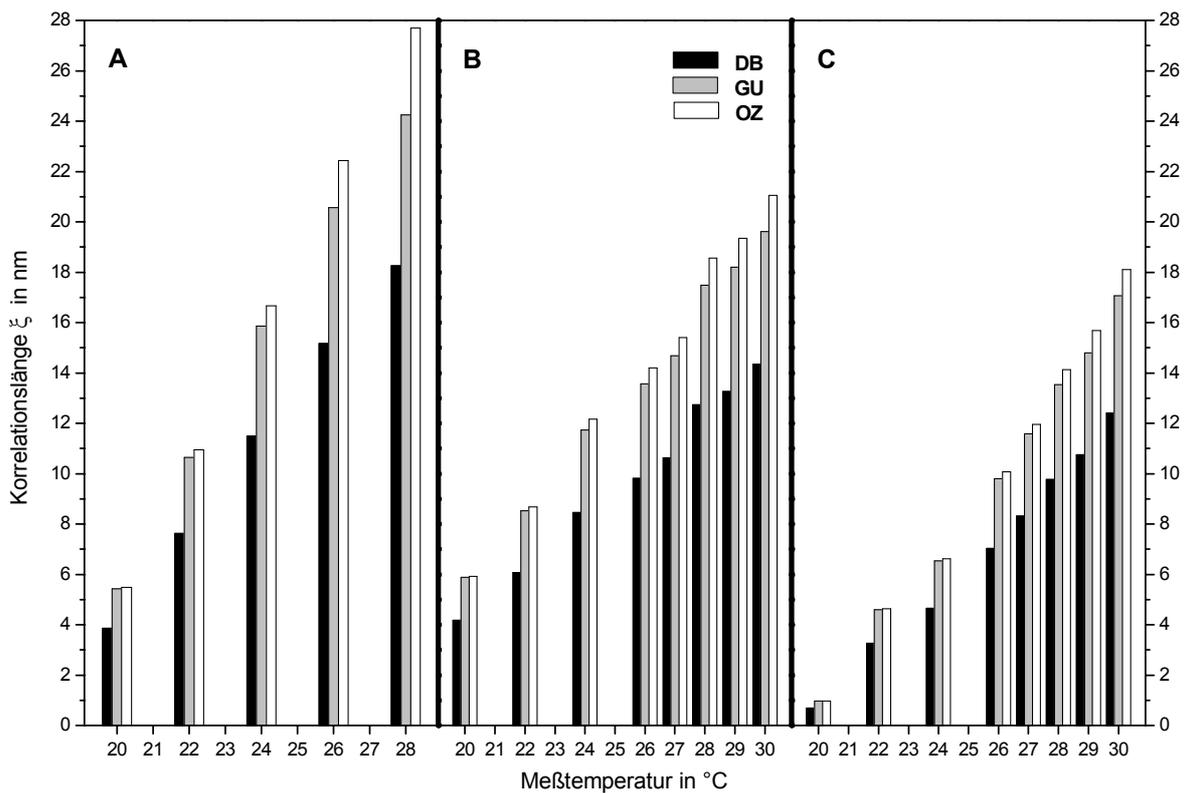


Abbildung 37: Die Korrelationslängen ξ [in nm] aller Gele nach DB, GU und OZ im Vergleich bei verschiedenen Meßtemperaturen [in °C] (ohne die Werte für das Gel A1 bei 30°C).

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Ergebnisse der Auswertungen der Exzeß-Streukurven nach A. Guinier, sowie nach L.S. Ornstein und F. Zernike die in Kapitel 4.2.1.1 (Bestimmung der Korrelationslängen nach P. Debye und A.M. Bueche) gezogenen Schlußfolgerungen bekräftigen.

In Kapitel 2.3.2 wurde außerdem noch hergeleitet, daß sich die drei klassischen empirischen Ansätze (nach DB, GU und OZ) für den Fall sehr kleiner Winkel bzw. für $(\xi \cdot q) \ll 1$ einander annähern und man näherungsweise folgenden Zusammenhang zwischen den einzelnen Korrelationslängen erhält (Gl. 2.47):

$$\sqrt{2} \xi_{DB} \approx \xi_{GU} \approx \xi_{OZ}$$

Dieser kann anhand der in dieser Arbeit ermittelten Daten vor allem bei tieferen Meßtemperaturen bestätigt werden. Der aus einer Multiplikation der Korrelationslänge ξ_{DB} mit der Quadratwurzel erhaltene Wert liegt stets zwischen ξ_{GU} und ξ_{OZ} .

4.2.2.2 Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$

Für die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex ergibt sich bei einem Vergleich der Ergebnisse aus allen drei klassischen empirischen Auswertemethoden der Exzeß-Streuung ein genau entgegengesetzter Zusammenhang wie für die Korrelationslängen. Hier ist nun $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$ größer als $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$ und dieses ist wiederum größer als $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$ (Tabelle 12 und Abbildung 38). Die beobachteten Tendenzen und Fehlermöglichkeiten sind die gleichen wie bei der Auswertung nach DB.

Meßtemperatur	A (14°C)			B (20°C; mehr Beschl.)			C (20°C)		
	DB	GU	OZ	DB	GU	OZ	DB	GU	OZ
20°C	9,71 x 10 ⁻⁶	3,47 x 10 ⁻⁶	3,39 x 10 ⁻⁶	1,57 x 10 ⁻⁵	5,63 x 10 ⁻⁶	5,47 x 10 ⁻⁶	1,52 x 10 ⁻³	5,36 x 10 ⁻⁴	5,36 x 10 ⁻⁴
21°C	–	–	–	–	–	–	–	–	–
22°C	1,79 x 10 ⁻⁶	6,60 x 10 ⁻⁷	6,09 x 10 ⁻⁷	6,63 x 10 ⁻⁶	2,41 x 10 ⁻⁶	2,28 x 10 ⁻⁶	1,97 x 10 ⁻⁵	7,04 x 10 ⁻⁶	6,92 x 10 ⁻⁶
23°C	–	–	–	–	–	–	–	–	–
24°C	7,27 x 10 ⁻⁷	2,76 x 10 ⁻⁷	2,39 x 10 ⁻⁷	3,39 x 10 ⁻⁶	1,26 x 10 ⁻⁶	1,14 x 10 ⁻⁶	9,19 x 10 ⁻⁶	3,31 x 10 ⁻⁶	3,19 x 10 ⁻⁶
25°C	–	–	–	–	–	–	–	–	–
26°C	4,16 x 10 ⁻⁷	1,66 x 10 ⁻⁷	1,29 x 10 ⁻⁷	3,18 x 10 ⁻⁶	1,20 x 10 ⁻⁶	1,05 x 10 ⁻⁶	4,14 x 10 ⁻⁶	1,52 x 10 ⁻⁶	1,40 x 10 ⁻⁶
27°C	–	–	–	3,15 x 10 ⁻⁶	1,19 x 10 ⁻⁶	1,04 x 10 ⁻⁶	2,98 x 10 ⁻⁶	1,10 x 10 ⁻⁶	1,00 x 10 ⁻⁶
28°C	2,86 x 10 ⁻⁷	1,20 x 10 ⁻⁷	8,31 x 10 ⁻⁸	2,48 x 10 ⁻⁶	9,55 x 10 ⁻⁷	8,02 x 10 ⁻⁷	2,35 x 10 ⁻⁶	8,85 x 10 ⁻⁷	7,82 x 10 ⁻⁷
29°C	–	–	–	2,75 x 10 ⁻⁶	1,06 x 10 ⁻⁶	8,87 x 10 ⁻⁷	2,34 x 10 ⁻⁶	8,96 x 10 ⁻⁷	7,59 x 10 ⁻⁷
30°C	1,08 x 10 ⁻⁷	6,12 x 10 ⁻⁸	1,75 x 10 ⁻⁸	3,01 x 10 ⁻⁶	1,18 x 10 ⁻⁶	9,59 x 10 ⁻⁷	2,43 x 10 ⁻⁶	9,32 x 10 ⁻⁷	7,85 x 10 ⁻⁷

Tabelle 12: Tabellarische Übersicht über die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$, $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$.

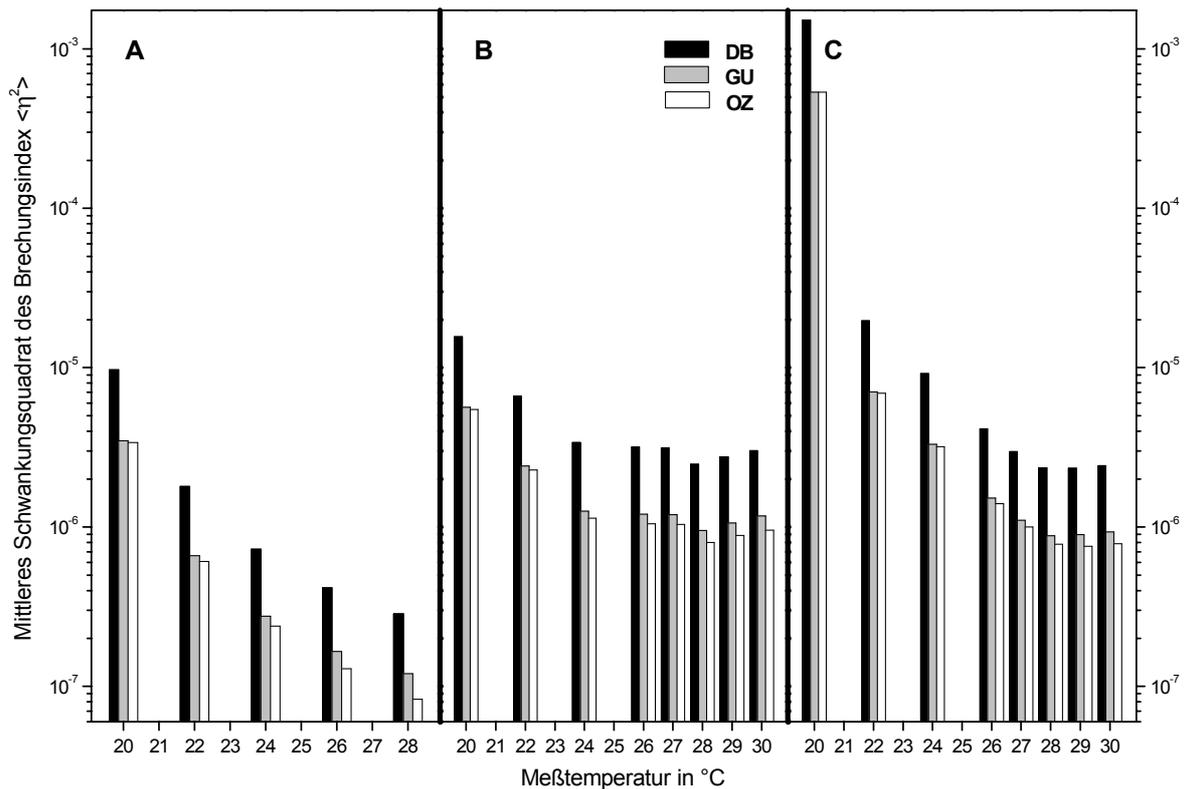


Abbildung 38: Die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ aller Gele nach DB, GU und OZ im Vergleich bei verschiedenen Meßtemperaturen [in °C] (ohne die Werte für das Gel A1 bei 30°C).

Auch für die beiden mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{\text{GU}}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{\text{OZ}}$ treffen die in Kapitel 4.2.1.2 für $\langle \eta^2 \rangle_{\text{DB}}$ gemachten Feststellungen zu und die dort beschriebenen Beobachtungen werden in gleicher Weise nur mit kleineren Absolutwerten wiedergegeben.

4.2.3 Auswertung der Streukurven der Polymerlösungen

Zur Bestimmung der Exzeß-Streuung $R_E(q)$ werden die experimentell ermittelten Einzelstreukurven $R_{\text{Gel}}(q)$ und $R_{\text{Lsg.}}(q)$ voneinander subtrahiert. Um den Einfluß des Streuteils der Polymerlösungen besser fassen zu können, werden die jeweiligen Streukurven der mäßig konzentrierten Lösungen aller drei Systeme noch zusätzlich ausgewertet. Die beiden charakteristischen Strukturparameter, die Korrelationslänge $\xi_{\text{Lsg.}}$ und das mittlere Schwankungsquadrat des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{\text{Lsg.}}$, werden

dabei über den klassischen Ansatz für Polymerlösungen bestimmt (siehe Kapitel 2.3.2, Gl. 2.42). Diese Auswertemethode erfolgt analog zur Auswertung nach OZ, indem $1/R_{Lsg.}(q)$ gegen das Quadrat des Wellenvektors q^2 aufgetragen wird.

Die erhaltenen Streukurven ergeben – ebenso wie bei der Auswertung der Exzeß-Streuung nach den klassischen Verfahren – vor allem bei niedrigen Temperaturen keine Geraden, sondern weisen bei kleinen q^2 -Werten eine relativ große Anfangssteigung auf. Diese wird zu höheren Meßtemperaturen hin immer kleiner. Die Ausgleichsgeraden werden deshalb wieder nur durch die Meßpunkte der Streukurven bei großen q^2 -Werten gelegt, die in etwa dem theoretischen Verlauf (Geraden mit positiver Steigung) folgen. Die Anzahl der Punkte, die jeweils zur Auswertung herangezogen werden konnten, war für die drei Lösungen A2, B2 und C2 sehr unterschiedlich. Während für den Fall der Polymerlösungen der Systeme A und B je nur eine Streukurve unter Verwendung von lediglich sechs oder weniger Meßpunkten ausgewertet werden mußte (bei A2: 27°C; bei B2: 22°C), waren es bei der Lösung C2 drei Kurven mit fünf (26°C, 28°C, 29°C) und eine mit drei Punkten (30°C). Aufgrund dieser Tatsache enthalten natürlich die für die Lösungen berechneten charakteristischen Parameter, ebenso wie diejenigen der Gele, ein gewisses Maß an Ungenauigkeit.

In den folgenden Abschnitten werden nun die erhaltenen Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$ und die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$ der Polymerlösungen vorgestellt. Denn obwohl bei der graphischen Auswertung Probleme auftreten, scheint sich in den beobachteten Abhängigkeiten dieser Ergebnisse doch ein klarer, wenn auch teilweise so nicht erwarteter Trend abzuzeichnen.

4.2.3.1 Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$

Die nach der Auswertemethode für die Polymerlösungen erhaltenen Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$ liegen zwischen 7 nm und 22 nm (7 Å und 22 Å) und somit in der gleichen Größenordnung wie die Korrelationslängen der Gele. Bei einem solchen Vergleich darf jedoch nicht vergessen werden, daß diese mittels anderer Verfahren berechnet wurden, die auf unterschiedlichen Modellvorstellungen beruhen. Alle $\xi_{Lsg.}$ -Werte sind in Abbildung 39 graphisch dargestellt und zudem in Tabelle 13 einzeln aufgeführt.

Die Korrelationslängen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Lösungen $\xi_{\text{Lsg.}}$ weisen wieder eine lineare, aber den Ergebnissen bei der Exzeß-Streuung genau entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit auf. Mit ansteigender Meßtemperatur nehmen diese nämlich überraschenderweise ab und zwar für alle drei betrachteten Polymerlösungen in gleichem Umfang, d.h. durch die entsprechenden Meßwerte gelegten Ausgleichsgeraden zeigen fast dieselbe negative Steigung. Über die möglichen Gründe für diese unerwartete regelmäßige Abnahme von $\xi_{\text{Lsg.}}$ mit der Temperatur kann nur spekuliert werden. Die Absolutwerte der Korrelationslängen der beiden Polymerlösungen A2 und C2 liegen relativ nahe beieinander, während diejenigen der Lösung B2, die mit einer höheren Beschleunigerkonzentration synthetisiert wurde, durchweg kleiner sind. Der Wert bei 30°C, der bei den Auswertungen der Exzeß-Streukurven des Systems A ausgeschlossen wurde, fügt sich bei alleiniger Betrachtung der analogen Lösung A2 gut in die Meßreihe ein. Die beobachtete Abweichung scheint daher wohl auf einem Fehler bei der Bestimmung der Streuintensität $R_{\text{Gel}}(q)$ des Gels A1 zu beruhen.

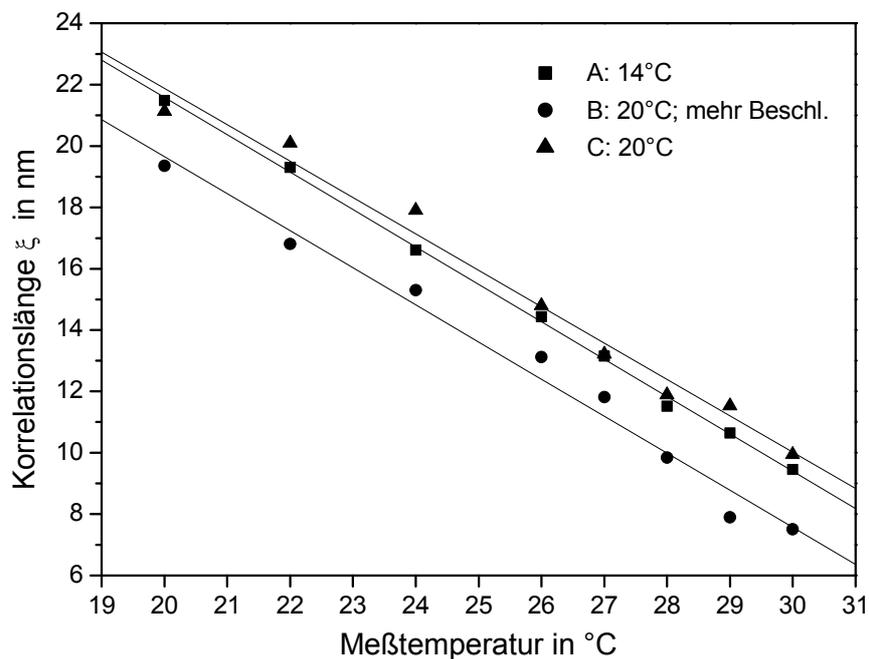


Abbildung 39: Korrelationslängen $\xi_{\text{Lsg.}}$ nach dem Ansatz für Polymerlösungen (Gl. 2.42; analog zu OZ) bei verschiedenen Meßtemperaturen; Steigungen der drei Ausgleichsgeraden: ■ A: -1,22; ● B: -1,21; ▲ C: -1,19.

Die Herstellungstemperatur scheint hier keinen deutlich erkennbaren Einfluß auf das Ergebnis zu haben, während eine höhere Beschleunigerkonzentration bei der Synthese anscheinend zu Polymerlösungen mit allgemein kleineren Korrelationslängen führt.

Meßtemperatur	A (14°C)	B (20°C; höhere Beschl.konz.)	C (20°C)
20°C	21,48	19,35	21,12
21°C	–	–	–
22°C	19,30	16,81	20,09
23°C	–	–	–
24°C	16,61	15,30	17,90
25°C	–	–	–
26°C	14,44	13,12	14,79
27°C	13,15	11,81	13,21
28°C	11,52	9,84	11,89
29°C	10,65	7,90	11,53
30°C	9,45	7,51	9,94
Steigung der Ausgleichsgerade	- 1,22	- 1,21	- 1,19

Tabelle 13: Tabellarische Übersicht über die Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$ in nm (Auswertung nach dem Ansatz für Polymerlösungen (Gl. 2.42); analog zu OZ).

4.2.3.2 Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$

Auch die Werte der mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex der Polymerlösungen $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$ befinden sich ungefähr im gleichen Bereich wie diejenigen der Gele. Bei tieferen Temperaturen liegen die $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$ -Werte aller drei Systeme ziemlich nahe beieinander und steigen zu höheren Meßtemperaturen hin exponentiell an. In Umkehrung zu den Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$ sind die Absolutwerte der Lösung C2 am

kleinsten, die der Lösung A2 etwas größer und diejenigen der Lösung B2 am größten (Abbildung 40). Der berechnete Wert der Lösung A2 bei 30°C fällt wiederum nicht aus der Reihe.

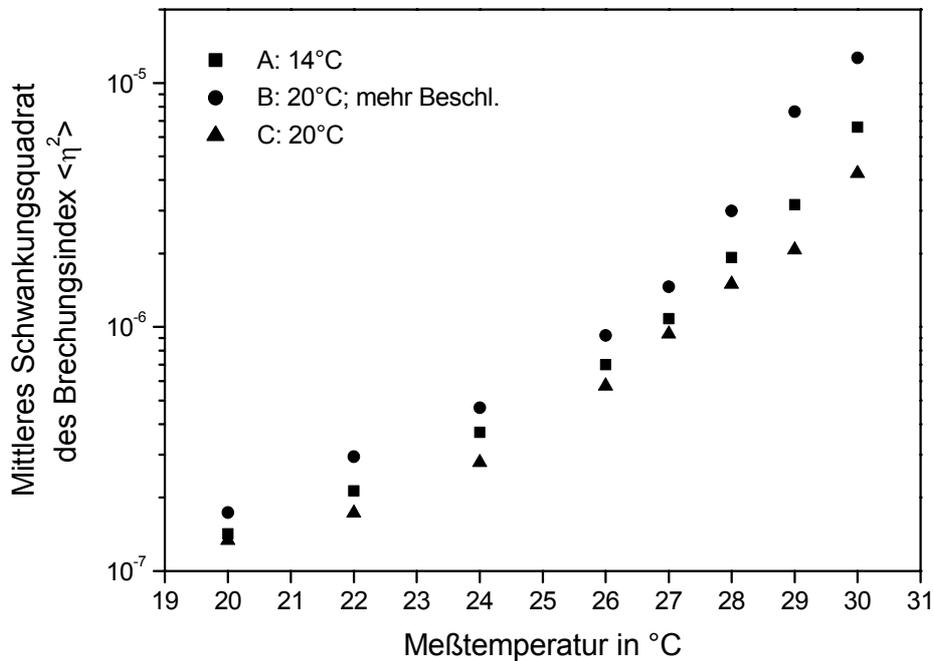


Abbildung 40: Mittlere Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2_{Lsg.} \rangle$ nach dem Ansatz für Polymerlösungen (Gl. 2.42; analog zu OZ) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene, jeweils aus einem Hydrogel und einer mäßig konzentrierten wäßrigen Lösung des dazu analogen, unvernetzten Polymers bestehende Systeme (A: hergestellt bei 14°C; B: hergestellt bei 20°C mit einer höheren Beschleunigerkonzentration; Referenzsystem C: hergestellt bei 20°C) mittels statischer Lichtstreuung untersucht. Bei der Bestimmung der charakteristischen Strukturparameter ξ und $\langle \eta^2 \rangle$ aus den Daten der Exzeß-Streuung mit den klassischen empirischen Auswerteverfahren nach P. Debye und A.M. Bueche, A. Guinier oder L.S. Ornstein und F. Zernike, sowie bei der zusätzlichen Auswertung der Streukurven der Polymerlösungen können folgende Erkenntnisse gewonnen werden.

Bei allen klassischen Auftragungen weichen sowohl die durch Differenzbildung der jeweils gemessenen Streuintensitäten der beiden Komponenten Gel und Lösung eines jeden Systems erhaltenen Exzeß-Streukurven als auch die dabei subtrahierten Streukurven der drei wäßrigen Polymerlösungen (allein betrachtet) in ihrem Verlauf besonders bei niedrigeren Temperaturen von den erwarteten Geraden ab. Deshalb werden alle Korrelationslängen (ξ_{DB} , ξ_{GU} , ξ_{OZ} bzw. $\xi_{Lsg.}$) und mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex ($\langle \eta^2 \rangle_{DB}$, $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$, $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$ bzw. $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$) anhand von Meßpunkten bei höheren q^2 -Werten bestimmt. Die Anzahl der Streuwerte einer Kurve, die sich für die Auswertung eignen, ist allerdings vor allem bei tieferen Meßtemperaturen teilweise sehr klein. Dadurch sind die in diesem Bereich erhaltenen Parameter mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Da sich die bei der Herleitung der verschiedenen empirischen Ansätze zugrundegelegten Modellvorstellungen und damit auch die daraus resultierenden Gleichungen zur Bestimmung von ξ und $\langle \eta^2 \rangle$ unterscheiden, ergeben sich zwar jeweils leicht unterschiedliche Absolutwerte, die beobachteten Tendenzen sind aber für jedes der drei Systeme A, B und C gleich.

Die jeweiligen aus der Exzeß-Streuung der Gele bestimmten Korrelationslängen ξ_{DB} , ξ_{GU} und ξ_{OZ} , deren Absolutwerte zwischen 0,5 nm und 34 nm liegen, werden mit ansteigender Temperatur alle in relativ gleichmäßigen Schritten größer. Dieser sich bei höheren Meßtemperaturen ziemlich deutlich abzeichnende Trend ist bei tieferen Temperaturen schon aufgrund der einfachen Überlegung in Frage zu stellen, daß eine Extrapolation der Ausgleichsgeraden in diesen Bereich negative Korrelationslängen zur Folge hätte. Diese sehr kleinen ξ weisen außerdem den größten Fehler auf. Ausgehend von zusätzlichen Beobachtungen bei der Bestimmung der Korrelationslänge für das System C bei 20°C könnten sich diese bei tiefen Temperaturen eventuell asymptotisch einem Minimalwert nähern. Die Korrelationslängen der wäßrigen Lösungen $\xi_{Lsg.}$ liegen zwar in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der Hydrogele (zwischen 7 nm und 22 nm), die Werte nehmen aber erstaunlicherweise im Gegensatz dazu alle bei Erhöhung der Meßtemperatur linear ab. Ob es sich bei diesem Verhalten um einen wirklichen Effekt oder um ein durch Unsicherheiten bei der Messung oder die geringe Anzahl von zur Auswertung verwendeten Meßpunkten bedingtes Artefakt handelt, läßt sich aufgrund der vorliegenden Daten nicht beurteilen.

Die aus der Exzeß-Streuung ermittelten Werte der mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle_{DB}$, $\langle \eta^2 \rangle_{GU}$ und $\langle \eta^2 \rangle_{OZ}$ scheinen bei tieferen Temperaturen wiederum relativ stark fehlerbehaftet zu sein. Daher kann nur festgestellt werden, daß diese sich zu hohen Meßtemperaturen hin asymptotisch jeweils einem bestimmten Wert nähern, der je nach Herstellungstemperatur verschieden ist. Die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex der Polymerlösungen $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$ steigen dagegen alle bei Erhöhung der Temperatur exponentiell an.

Die Herstellungsbedingungen scheinen also auch die Werte der Korrelationslängen und der mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex zu beeinflussen. In diesem Fall unterscheiden sich jedoch die Beobachtungen für die aus der Exzeß-Streuung bestimmten Größen von denen für die Lösungen. Da eine tiefere Herstellungstemperatur einen stärkeren Anstieg der bei der Auswertung der Exzeß-Streukurven ermittelten Korrelationslängen bedingt, ist der Einfluß der Herstellungstemperatur hier immer erst bei höheren Meßtemperaturen klar zu erkennen. Wie bereits bei der Betrachtung der Streuintensitäten festgestellt wurde, so scheint eine höhere Beschleunigerkonzentration wieder die Zunahme der absoluten Streuintensität von Gel und Lösung in etwa gleichem Maße zu beeinflussen und man erhält für die Korrelationslängen ξ (ermittelt aus der Differenz beider Intensitäten) eines solchen Systems unabhängig von der Meßtemperatur konstant größere Werte. Bei den entsprechenden mittleren Schwankungsquadraten des Brechungsindex zeigt sich der Einfluß der Temperatur bei der Synthese darin, daß sich $\langle \eta^2 \rangle$ zu höheren Meßtemperaturen hin für jede Herstellungstemperatur jeweils einem anderen Wert nähert. Für die charakteristischen Strukturparameter der drei Polymerlösungen lassen sich keine großen Beeinflussungen ausmachen, außer daß die Absolutwerte der Korrelationslänge der mit einer höheren Beschleunigerkonzentration synthetisierten Lösung B2 stets etwas kleiner sind als die der Polymerlösungen A2 und C2.

Eine zunehmende Streuintensität deutet stets auf eine größer werdende Inhomogenität im Polymernetzwerk hin. Die nach den klassischen Auswertemethoden aus der Exzeß-Streuung ermittelten Korrelationslängen werden mit Erhöhung der Temperatur ebenfalls größer und bestätigen somit diese Überlegung. Wertet man die Streuung der Polymerlösungen allein aus, so erhält man dagegen mit ansteigender Meßtemperatur kleiner werdende Korrelationslängen $\xi_{Lsg.}$, während die Werte für $\langle \eta^2 \rangle_{Lsg.}$

größer werden. Die Lösungen scheinen also einerseits immer homogener zu werden, und zwar linear. Andererseits weisen die Ergebnisse für die mittleren Schwankungsquadrate des Brechungsindex eher auf eine Zunahme der Inhomogenität hin. Von diesen widersprüchlichen Beobachtungen abgesehen, scheinen die Änderungen der Strukturparameter mit zunehmender Temperatur nicht in immer größer werdenden Schritten zu erfolgen, wie man aufgrund der Annäherung an die LCST annehmen könnte. Wahrscheinlich liegen bei den hier im Herstellungszustand untersuchten, auf *N*-Isopropylacrylamid basierenden, temperatursensitiven Gel-Lösungs-Systemen gegenläufige Effekte vor, die nicht auf einfache Art und Weise separiert bzw. addiert werden können. Auch in Bezug auf die Korrelationslängen scheint es demnach eine Kopplung zwischen dynamischen und statischen Anteilen zu geben, wie schon bei der Diskussion der Ergebnisse aus der Betrachtung der Streuintensitäten in Kapitel 4.1.7 gefolgert wurde. Die möglichen Einflüsse auf den inneren Aufbau der Gele und damit auf ihr Streuverhalten scheinen in Wirklichkeit viel komplexer zu sein, als bisher angenommen wurde. Vermutlich sind die Inhomogenitäten in einem Gel nicht völlig statisch und die Exzeß-Streuung beinhaltet doch einen thermisch-dynamischen Anteil, wofür ihre Beeinflussbarkeit durch die Temperatur spricht, oder die Beschränkung der Beweglichkeit der Netzketten zwischen den Vernetzungsstellen eines Gels entspricht nicht dem Verhalten einer analogen mäßig konzentrierten Polymerlösung.

Um die Gründe im einzelnen zu erfassen, liegen nicht genügend Daten vor. Anscheinend wurden bei allen klassischen Betrachtungen und somit bei der Ableitung der Gleichungen für die Auswertung der Exzeß-Streuung $R_E(q)$ zu viele vereinfachende Annahmen gemacht. Erschwerend kommt hinzu, daß das Streuverhalten von mäßig konzentrierten Lösungen des unvernetzten NIPA-Polymers und besonders das von NIPA-Gelele anscheinend sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängt. Vor allem die verschiedenen, bei der Gelsynthese entstehenden Netzwerkfehler, die aber bei allen theoretischen Ansätzen vernachlässigt werden, können das Ausmaß der erhaltenen Inhomogenität auf ganz unterschiedliche Weise beeinflussen. Beispielsweise zeigt das Gel B1, welches insgesamt die größten Absolutwerte der Streuintensität aufweist, bei den Schubmodulmessungen und den Korrelationslängen bei fast allen Temperaturen mittlere Werte. Daß man für dieses Gel und ebenso für das Gel A1 niedrigere Module als für das Referenzgel C1 erhält, kann anhand der bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen auftretenden Netzwerkfehler erklärt werden (siehe Kapitel 3.5.2).

4.3 Auswertung nach S. Panyukov und Y. Rabin

Neben den bisher diskutierten klassischen empirischen Betrachtungsweisen gibt es noch einen weiteren phänomenologischen Ansatz, der genauso aufgebaut ist wie die Gleichung $R_{\text{Gel}}(q) = R_{\text{Lsg.}}(q) + R_{\text{E}}(q)$ (vgl. Kapitel 2.3.1), die in der vorliegenden Arbeit bisher der Auswertung der aus statischen Lichtstreuemessungen erhaltenen Streuintensitäten zugrunde gelegt wurde. Dieser von den Physikern S. Panyukov und Y. Rabin entwickelte Ansatz basiert allerdings auf einer umfassenden, mathematisch äußerst komplexen statistisch-mechanischen Analyse statistisch vernetzter polymerer Netzwerke^[102] und könnte daher eine bessere Übereinstimmung von theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Daten liefern. Aber auch die Autoren dieser sogenannten PR-Theorie treffen zur einfacheren Handhabung der komplizierten mathematischen Ausdrücke verschiedene Annahmen, gerade in Bezug auf die Herstellungsbedingungen (besonders die Lösungsmittelbedingungen), und vernachlässigen den Einfluß von Netzwerkfehlern^[103]. Ob diese Theorie das Streuverhalten von NIPA-Systemen trotzdem besser beschreibt, wird im folgenden genauer erörtert.

Die Grundgleichung der PR-Theorie zur Berechnung des die innere Struktur eines Polymernetzwerks beschreibenden Strukturfaktors $S(q) = G(q) + C(q)$ (siehe Kapitel 2.3.3, Gl. 2.48 und folgende) entspricht – wie bereits erwähnt – in ihrer Form dem klassischen empirischen Ansatz. Beide Gleichungen sind additiv aus je zwei Beiträgen zusammengesetzt. Der erste Term beschreibt jeweils den dynamischen, flüssigkeitsartigen Anteil, der den thermischen Konzentrationsfluktuationen der Netzketten in einem Gel zugeschrieben wird und unter bestimmten Voraussetzungen den Fluktuationen eines zu diesem Gel analogen unvernetzten Polymers in Lösung entsprechen soll. Der zweite Term erfaßt den jeweiligen statischen, feststoffartigen Anteil, der den aufgrund der Vernetzung in der Struktur des Netzwerks eingefrorenen Inhomogenitäten zugeordnet wird. Der berechnete Strukturfaktor $S(q)$ kann über die Beziehung $R_{\text{Gel}}(q) = b^2 \cdot S(q)$ in die dementsprechende meßbare Gesamtstreuintensität des Gels $R_{\text{Gel}}(q)$ umgerechnet werden (Kapitel 2.3.3, Gl. 2.60). Dies ist dann analog dazu auch für die einzelnen Terme möglich und somit können die aus der Berechnung des thermisch-dynamischen Korrelators $G(q)$ nach der PR-Theorie erhaltenen Werte direkt mit den gemessenen Lichtstreuintensitäten der Polymerlösung $R_{\text{Lsg.}}(q)$ verglichen werden, ebenso wie die für den statischen Korrelator $C(q)$ berechneten

Werte mit den über die Beziehung $R_E(q) = R_{Gel}(q) - R_{Lsg.}(q)$ erhaltenen Intensitäten für die Exzeß-Streuung $R_E(q)$.

Demnach ist also eine kritische Prüfung der Gültigkeit der Vorhersagen der von S. Panyukov und Y. Rabin aufgestellten Theorie anhand eines Vergleichs der gemessenen Streuintensitäten von Gelen bzw. analogen Lösungen des unvernetzten Polymers mit den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen möglich. Solche Untersuchungen sind an neutralen Hydrogelen aus *N*-Isopropylacrylamid und ähnlichen durch radikalisch vernetzende Copolymerisation hergestellten Verbindungen, bereits von mehreren Autoren unter bestimmten Fragestellungen, beispielsweise nach dem Einfluß verschiedener Monomer- oder Vernetzerkonzentrationen auf die Streuintensität der resultierenden Gele, sowohl mittels Neutronenkleinwinkelstreuung^[17, 18, 19] als auch mittels statischer Lichtstreuung^[20, 21, 22] durchgeführt worden. Die direkten Auswirkungen unterschiedlicher Meßtemperaturen wurden jedoch bis jetzt noch nicht in Betracht gezogen. Mit dem hier untersuchten temperatursensitiven Gel-Lösungs-System auf *N*-Isopropylacrylamid-Basis sollte eine grundlegende Voraussetzung nicht nur der PR-Theorie überprüft werden können, nämlich die, daß der statische Korrelator $C(q)$ ausschließlich so gut wie unbewegliche Inhomogenitäten repräsentiert und die diesem entsprechende Exzeß-Streuung eines Gels keine zusätzlichen (temperaturabhängigen) dynamischen Anteile aufweist. Dieser Teil der Streuung sollte vollständig über den thermisch-dynamischen Korrelator $G(q)$ erfaßt werden, im Vergleich zu anderen Systemen bei stetiger Annäherung der Meßtemperatur an die LCST immer stärker ausgeprägt sein, und zudem mit der experimentell bestimmten Streuung einer zum Gel analogen Polymerlösung übereinstimmen. Ansonsten wäre der Ansatz $S(q) = G(q) + C(q)$ in Form einer einfachen Addition mit den oben genannten Definitionen von $G(q)$ und $C(q)$ prinzipiell in Frage zu stellen. Eine weitere wesentliche Vereinfachung der beiden Autoren der PR-Theorie besteht darin, daß sie sich nur mit den beiden Extremfällen für gute und Θ Lösungsmittelbedingungen (LMB) befassen. Diese sollten sich allerdings bei temperatursensitiven Gel-Lösungs-Systemen mit einer LCST graduell mit der Meßtemperatur ändern. Inwieweit das betrachtete System empfindlich auf die Lösungsmittelqualität reagiert und ob die PR-Theorie das Streuverhalten trotz der genannten Vereinfachungen gut wiedergibt, wird in den folgenden Kapiteln anhand eines Vergleichs der für die beiden Systeme A und C berechneten Ergebnisse mit den mittels statischer Lichtstremessungen gewonnenen Daten ausführlich beleuchtet.

4.3.1 Parameter

Vor der Ausführung der theoretischen Berechnungen gilt es zuerst einige Parameter festzusetzen. Im Rahmen der PR-Theorie werden für die dimensionslose Funktion $g(q)$ und den effektiven Virialkoeffizienten w jeweils zwei alternative Gleichungen angegeben, je nachdem ob bei der Durchführung der Streuexperimente gute oder Θ Lösungsmittelbedingungen vorliegen. Bei der Herstellung werden sogar ausschließlich gute (athermische) LMB in Betracht gezogen. In der Literatur wurde noch eine weitere Formel für w (Gl. 2.58) für mittlere LMB eingeführt^[17, 18, 19] und es wurden bereits verschiedene Kombinationen der genannten Möglichkeiten angewandt. T. Norisuye et al.^[18] untersuchten z.B. NIPA-Hydrogele, die bei verschiedenen Temperaturen (im Bereich von 10°C bis 27°C) und mit unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen hergestellt worden waren, bei 20°C mittels Neutronenkleinwinkelstreuung und verwendeten bei den theoretischen Betrachtungen für w nur die Gleichung 2.58. Dies gilt auch für Shibayama et al.^[19], bei deren Untersuchungen der druckinduzierte Phasenübergang im Zentrum des Interesses stand. W. Oppermann et al.^[20] gingen dagegen bei der Auswertung von Ergebnissen aus Untersuchungen mittels statischer Lichtstreuung stets von Θ LMB aus. O. Okay et al.^[21, 22] verglichen schließlich Lichtstreuendaten von Hydrogelen verschiedener Acrylamidderivate bei 24°C mit nach der Theorie von S. Panyukov und Y. Rabin berechneten Werten, wobei sie Herstellung unter guten LMB (w_0 nach Gl. 2.56), Messung bei mittleren LMB (w nach Gl. 2.58 mit $\chi = 0,481$) mit der Funktion $g(q)$ für Θ LMB (Gl. 2.54) kombinierten.

Deshalb werden in diesem Abschnitt zunächst die bei der Betrachtung der in dieser Arbeit untersuchten NIPA-Systeme nach der PR-Theorie angewandten Bedingungen und Parameter aufgeführt. Dabei werden ausschließlich die Hydrogele aus *N*-Isopropylacrylamid bzw. dazu analogen unvernetzten Polymere in wässriger Lösung der zwei Systeme A und C betrachtet. Diese unterscheiden sich nur in der Herstellungstemperatur (A: hergestellt bei 14°C, C: hergestellt bei 20°C). Das Gel-Lösungssystem B, bei dem eine höhere Beschleunigerkonzentration eingesetzt wurde, das ansonsten aber mit dem System C übereinstimmt, wird nicht berücksichtigt. Diejenigen Werte und Naturkonstanten, die bei allen nach der PR-Theorie durchgeführten Berechnungen gleich sind, wurden bereits mit den dazugehörigen Gleichungen in Kapitel 2.3.3 erläutert. Faktoren, die auf gemessenen Werten beruhen und daher von Gel zu Gel variieren, wie z.B. die Anzahl der Kettensegmente zwischen zwei aufein-

anderfolgenden Vernetzungsstellen, N , die über die effektive Vernetzungsdichte v_{eff} und somit indirekt aus den Schubmodulmessungen erhalten wird (vgl. Kapitel 2.1.2, 2.1.4 und 3.5.2), sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Gel	$T_{\text{Herst.}} [^{\circ}\text{C}]$	$C_{\text{NIPA}} [\text{mM}]$	$\phi = \phi_0 [\%]$	$v_{\text{eff}} [\text{mol}/\text{m}^3]$	N
A1	14,0	1148,84	11,66	6,45	178
C1	20,0	1147,97	11,65	12,23	94

Tabelle 14: Von Gel zu Gel variierende Faktoren für die Berechnung von Streukurven nach der PR-Theorie.

Einige der Faktoren in den Gleichungen der PR-Theorie sind außerdem von der Herstellungs- bzw. Meßtemperatur abhängig. Für den Brechungsindex werden die Werte von reinem Wasser bei der jeweiligen Temperatur verwendet^[125]. Die Brechungsindexinkremente bei verschiedenen Temperaturen wurden aufgrund eines Vergleichs mehrerer für NIPA-Polymer publizierter Werte abgeschätzt^[106, 110, 113, 126–131]. Zudem sind bei der PR-Theorie die vorherrschenden Lösungsmittelbedingungen von Bedeutung. Diese sind für auf *N*-Isopropylacrylamid basierende Systeme um so schlechter, je näher an der LCST (Polymerlösung: $\approx 32^{\circ}\text{C}$; Gel: $\approx 34^{\circ}\text{C}$)^[18] die Synthesen bzw. Messungen durchgeführt werden. Falls die Lösungsmittelqualität zwischen den beiden Extremfällen gut und Θ liegt, führen einige Autoren – wie bereits erwähnt – für den effektiven Virialkoeffizienten w eine weitere Formel (siehe Gl. 2.58)^[17, 18, 19] ein. Diese beinhaltet zusätzlich den *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameter χ , der ein Maß für die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkung und somit für die Güte des Lösungsmittels darstellt. Für gute LMB gilt $\chi = 0$, für Θ LMB $\chi = 0,5$. Mit Wasser als Theta-Lösungsmittel für lineares NIPA-Polymer wird dieser Wert beispielsweise bei etwa 31°C erreicht^[132]. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen wird eine Herstellungstemperatur von 14°C als Synthese unter guten Lösungsmittelbedingungen eingestuft (System A), während bei 20°C schon eine eher mittlere Lösungsmittelqualität vorliegen sollte (System C). Diese Einschätzung ist durchaus diskutierbar und wird im Kapitel 4.3.3 noch näher erörtert. Ab 20°C werden die von T. Norisuye et al.^[18] für ein NIPA-Hydrogel bei verschiedenen Temperaturen angegebenen Werte für χ übernommen. Diese Zahlenwerte sind in Tabelle 15 aufge-

führt. Inwieweit ihre Verwendung gerechtfertigt ist, wird im Anschluß an die Vorstellung der Ergebnisse diskutiert. Bei allen in den Abbildungen in Kapitel 4.3.2 gezeigten, berechneten Kurven des Systems C wurde auch für w_0 Gleichung 2.58 mit $\chi(20^\circ\text{C}) = 0,385$ für mittlere LMB verwendet, damit für die Herstellungs- und Meßbedingungen bei 20°C jeweils die gleiche Formel für die effektiven Virialkoeffizienten eingesetzt wird. Die Auswahl der für die Funktion $g(q)$ anzuwendenden Gleichung bei mittleren LMB ist ebenso problematisch, da nach der PR-Theorie ja nur die beiden Extremfälle gegeben sind. Daher werden die theoretischen Berechnungen für die betrachteten Systeme bei verschiedenen Meßtemperaturen zuerst nur mit einer der Funktionen für $g(q)$ (für \ominus LMB) ausgeführt. Allerdings werden die entsprechenden Größen außerdem noch unter ausschließlicher Verwendung der $g(q)$ -Formel für gute LMB, sowie mit unterschiedlichen Kombinationen dieser beiden Gleichungen berechnet. Die daraus resultierenden Werte sind in Tabelle 16 bis Tabelle 19 zusammengefaßt und werden in Kapitel 4.3.3 ausführlich besprochen.

$T_{\text{Herstellung}}$ bzw. $T_{\text{Messung}} [^\circ\text{C}]$	n	$\frac{\partial n}{\partial c}$	w_0	w
14°C	–	–	Gl. 2.56 für gute LMB	–
20°C	1,3330	0,162	Gl. 2.58 mit $\chi = 0,385$	$\chi = 0,385$
24°C	1,3326	0,166	–	$\chi = 0,415$
28°C	1,3322	0,170	–	$\chi = 0,460$

Tabelle 15: Temperaturabhängige Gleichungen und Werte in der PR-Theorie (LMB = Lösungsmittelbedingungen).

4.3.2 Beobachtungen und Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen werden, getrennt nach Gel (Abbildung 41), Lösung (Abbildung 42) und Exzeß-Streuung (Abbildung 43), die mittels statischer Lichtstreuung experimentell ermittelten und die nach der PR-Theorie berechneten Streukurven der Systeme A und C einander gegenübergestellt. Es werden dabei exemplarisch in allen Abbildungen jeweils die Streuintensitäten bei den Meßtemperaturen 20°C , 24°C und 28°C gezeigt, wobei die Skala der linken y-Achse den Werten der gemessenen

bzw. der mittels Gleichung 2.60 umgerechneten Streuintensitäten in Form des Rayleighverhältnisses entspricht. Die Skala der rechten y-Achse gibt zum Vergleich die Größenordnung des berechneten Strukturfaktors $S(q)$ bzw. der beiden Korrelatoren $G(q)$ und $C(q)$ vor der Umrechnung wieder. Die für die Berechnungen nach der PR-Theorie ausgewählten Parameter entsprechen den Angaben im vorigen Abschnitt (Tabelle 14 und Tabelle 15) bzw. der Bedingung 2 in Tabelle 16 bis Tabelle 19. Bei Vergleichen werden oft nur die Absolutwerte beim größten q^2 -Wert berücksichtigt, da diese am geringsten von der beobachteten Krümmung der gemessenen Streukurven zu höheren Intensitäten beeinflusst zu sein scheinen.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der gemessenen Streukurven mit den nach der PR-Theorie berechneten Kurven kann ganz allgemein festgestellt werden, daß die berechneten absoluten Intensitäten bei allen drei Komponenten (Gel, Lösung und Exzeß-Streuung) erheblich kleiner sind als die entsprechenden gemessenen Absolutwerte der Intensität. Außerdem verlaufen alle berechneten Kurven vor allem bei kleineren q^2 -Werten viel flacher als die experimentell beobachteten Streukurven.

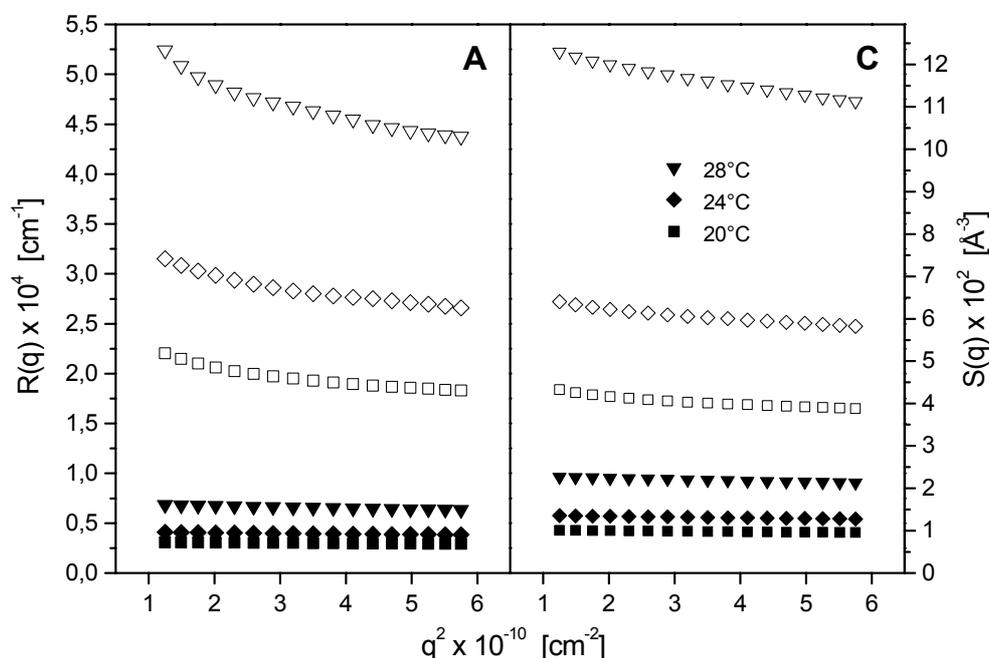


Abbildung 41: **Gel A** (hergestellt bei 14°C) und **Gel C** (hergestellt bei 20°C);
offene Symbole: gemessene Kurven
geschlossene Symbole: berechnete Kurven (PR-Theorie:
 Bedingung 2, vgl. Tabelle 16 bzw. Tabelle 18).

Die experimentell bei 20°C und 24°C ermittelten Streukurven des Gels A liegen etwas höher als die des Gels C, die Unterschiede sind aber relativ gering (Abbildung 41). Betrachtet man die bei 28°C gemessenen Streuintensitäten beim kleinsten q^2 -Wert, so sind diese bei beiden Gelen ungefähr gleich groß. Da die Kurve des Gels A zu größeren q^2 -Werten hin allerdings stärker abfällt, ergibt sich für das Gel C beim größten q^2 -Wert eine deutlich höhere Intensität als für das Gel A. Die aus dem Strukturfaktor $S(q)$ für das Gel C berechneten Kurven liegen für die jeweilige Temperatur stets über denen des Gels A. Die Absolutwerte beim größten q^2 -Wert sind dabei im Schnitt um den Faktor 6,7 (Gel A) bzw. 4,6 (Gel C) kleiner als die der gemessenen Streuintensitäten. Der Anstieg der Absolutwerte der Intensität mit der Meßtemperatur scheint auf den ersten Blick bei den gemessenen Streukurven der Gele sehr viel stärker ausgeprägt zu sein, als bei den berechneten Kurven. Betrachtet man aber um welchen Faktor die Absolutwerte beim größten q^2 -Wert ansteigen, so ergeben sich jeweils Faktoren in einer durchaus vergleichbaren Größenordnung (siehe Tabelle 17 bzw. Tabelle 19).

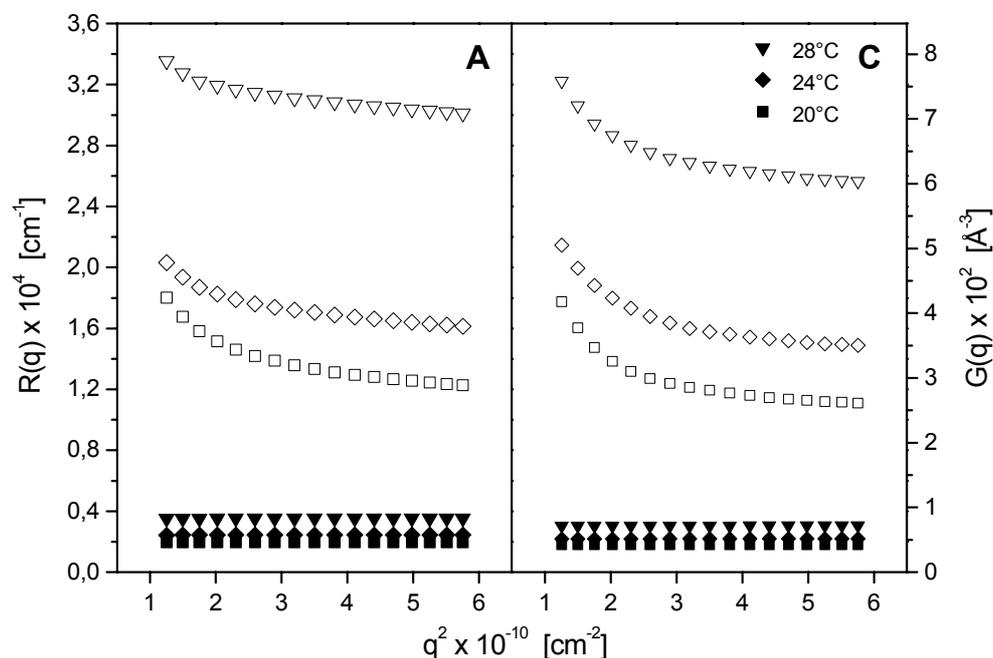


Abbildung 42: **Lösung A** (hergestellt bei 14°C) und **Lösung C** (hergestellt bei 20°C);
offene Symbole: gemessene Kurven
geschlossene Symbole: berechnete Kurven (PR-Theorie Theorie:
 Bedingung 2, vgl. Tabelle 16 bzw. Tabelle 18).

Im Fall der Polymerlösungen sind die gemessenen Streuintensitäten der Lösung C bei allen aufgeführten Temperaturen fast immer niedriger als diejenigen der Lösung A (Ausnahme: 24°C, kleinste q^2 -Werte; Abbildung 42). Den deutlichsten Intensitätsabfall zu größeren q^2 -Werten hin zeigt die Streukurve der Lösung C bei 20°C. Überhaupt ist die Winkelabhängigkeit der experimentell bestimmten Streuintensitäten der Lösungen bei kleinen q^2 -Werten noch viel stärker ausgeprägt als bei den Gelen. Dagegen fallen die nach der PR-Theorie berechneten Kurven der thermisch-dynamischen Korrelatoren $G(q)$ mit größer werdenden q^2 -Werten noch schwächer ab als die vergleichbaren Kurven der Gele. Die gemessenen Streuintensitäten beim größten q^2 -Wert sind bei beiden Systemen durchschnittlich um den Faktor 7,1 größer als die berechneten Absolutwerte der Intensität. Die jeweiligen Faktoren des Intensitätsanstiegs mit der Meßtemperatur sind beim Übergang von 20°C auf 24°C wiederum vergleichbar groß. Bei höheren Temperaturen sind jedoch die Abweichungen von den durchweg größeren Faktoren der gemessenen Streukurven etwas größer als bei den Gelen, vor allem bei der Lösung A (vgl. Tabelle 17 bzw. Tabelle 19).

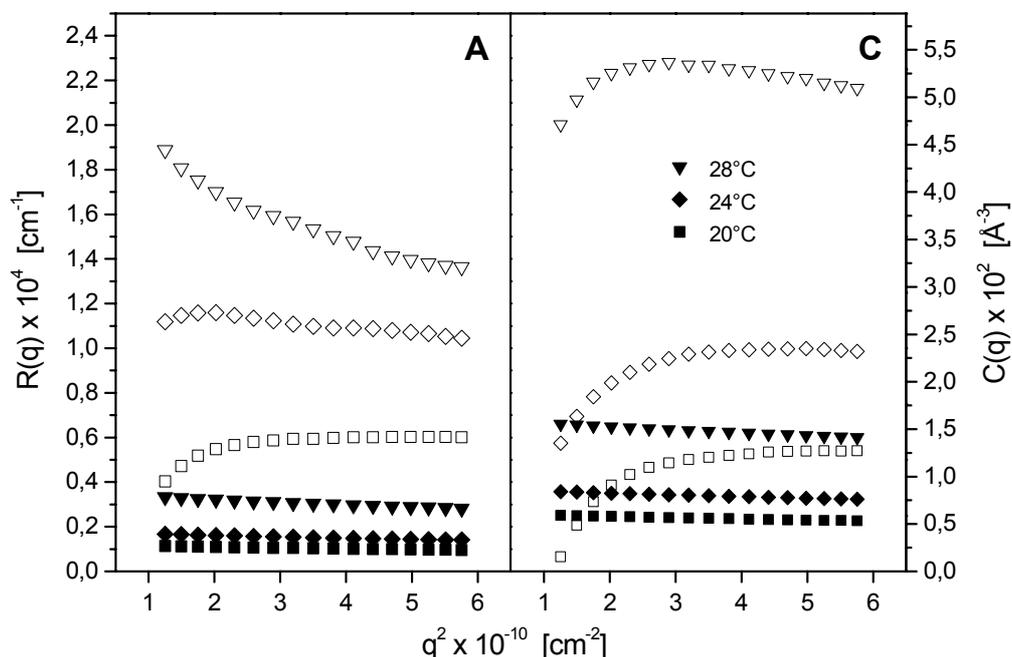


Abbildung 43: **Exzeß-Streuung** bei **A** (hergestellt bei 14°C) und **C** (hergestellt bei 20°C);
offene Symbole: gemessene Kurven
geschlossene Symbole: berechnete Kurven (nach PR-Theorie:
 Bedingung 2, vgl. Tabelle 16 bzw. Tabelle 18).

In Abbildung 43 sind nun zuletzt noch die Exzeß-Streukurven der Systeme A und C abgebildet. Die berechneten Kurven entsprechen hierbei dem statischen Korrelator $C(q)$, während die experimentell ermittelten Streukurven aus der Differenzbildung $R_E(q) = R_{\text{Gel}}(q) - R_{\text{Lsg.}}(q)$ erhalten werden. Infolgedessen sind diese stärker fehlerbehaftet als die zuvor besprochenen Meßkurven. Die berechneten und gemessenen Exzeß-Streukurven liegen jeweils näher zusammen als bei den Gelen oder Lösungen. Die beim größten q^2 -Wert berechneten Absolutwerte der Intensität des Systems C sind nur etwa um den Faktor 3,0 kleiner als die der experimentell bestimmten Streukurven. Beim System A beträgt dieser Faktor 6,2. Vergleicht man wieder die Faktoren des Intensitätsanstiegs mit der Meßtemperatur, so zeigen diese bei der Exzeß-Streuung für die nach der PR-Theorie berechneten Werte erwartungsgemäß die deutlichsten Abweichungen von denen aus den Experimenten (Tabelle 17 bzw. Tabelle 19).

4.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Es gibt verschiedene Einflußfaktoren, aus denen die beobachteten Unterschiede in den Intensitäten der berechneten und der experimentell bestimmten Kurven resultieren können. Zur Berechnung der theoretischen Werte geben S. Panyukov und Y. Rabin in ihrer Theorie – wie bereits im Kapitel 4.3.1 dargelegt wurde – mehrere Formeln gleichberechtigt nebeneinander an, je nachdem welche Lösungsmittelbedingungen bei der Herstellung bzw. den einzelnen Messungen vorliegen. Nochmals kurz zusammengefaßt sind dies ausschließlich gute (athermische) LMB bei der Synthese, sowie die zwei Extremfälle gute und \ominus LMB bei den Messungen. Davon betroffen sind die Gleichungen für den effektiven Virialkoeffizienten w und die dimensionslose Funktion $g(q)$. In der Literatur ist zudem eine weitere Formel für w bei mittleren Lösungsmitteleigenschaften zu finden^[17, 18, 19]. Darüber hinaus sollte auch der Einfluß einiger weiterer Parameter, die nicht von den LMB abhängen (z.B. die statistische Segmentlänge a), auf die erhaltenen Absolutwerte nicht vernachlässigt werden. Im folgenden Kapitel soll deshalb eine kritische Analyse der bisher getroffenen Auswahl erfolgen bzw. diskutiert werden, welchen Effekt die eine oder andere Änderung dabei auf die theoretisch berechneten Streuintensitäten hat, inwieweit deren Verhalten mit Erhöhung der Temperatur von der PR-Theorie zumindest tendenziell richtig wiedergegeben wird und welche Ursachen die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Unterschiede zwischen

theoretischen und experimentell ermittelten Streukurven der Gel-Lösungs-Systeme bei unterschiedlichen Meßtemperaturen haben könnten.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Meßbedingungen und auch die untersuchten Gele und Polymerlösungen selbst entsprechen sicherlich nie exakt den in der PR-Theorie vorgegebenen Extremfällen. Vor allem die Annahmen, daß die Proben unter athermischen Lösungsmittelbedingungen hergestellt werden und nur eine kleine Anzahl an statischen Inhomogenitäten aufweisen, sind besonders für das bei 20°C synthetisierte Gel C gewiß nicht uneingeschränkt erfüllt. Gerade für ein solches, auf *N*-Isopropylacrylamid basierendes System mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur werden vermutlich in den meisten Fällen mittlere LMB vorliegen. Der Einfluß der von der Temperatur abhängigen Lösungsmittelqualität ist hier nicht zu unterschätzen und zwar nicht allein bei den Lichtstremessungen, sondern ebenso bei der Synthese, denn je schlechter die LMB bei der Herstellung sind, je näher an der LCST diese erfolgt, desto inhomogener sollte das gebildete Netzwerk sein.

Um die Größenordnungen der durch die verschiedenen Variationsmöglichkeiten bei der theoretischen Berechnung erzielten Effekte besser einschätzen zu können, sind in den folgenden Tabellen – getrennt für das System A und C – nicht nur die jeweils beim größten q^2 -Wert gemessenen Streuintensitäten und die berechneten Intensitäten der in den Abbildungen in Kapitel 4.3.2 gezeigten Kurven aufgeführt (Bedingung 2 in Tabelle 16 und Tabelle 18). Zusätzlich wurden die Absolutwerte der Intensität für weitere theoretisch mögliche Herstellungs- und Meßbedingungen berechnet, und zwar beispielsweise unter ausschließlicher Verwendung der Formeln für w_0 , w und $g(q)$ bei einer einzigen Lösungsmittelqualität oder mit unterschiedlichen Kombinationen dieser Gleichungen. Die beiden für $g(q)$ gegebenen Funktionen wurden darüber hinaus noch innerhalb einer Meßbedingung mit den verschiedenen Temperaturen variiert. Von den Ergebnissen dieser Berechnungen sind einige ausgewählte Beispiele in Tabelle 16 und Tabelle 18 aufgeführt, um die folgende Diskussion der Einflüsse der ausgewählten Gleichungen und Parameter auf die daraus resultierenden Werte zu illustrieren. Dies alles gilt dementsprechend auch für die jeweiligen Faktoren, um welche die Absolutwerte der Intensität beim größten q^2 -Wert bei Erhöhung der Meßtemperatur ansteigen (Tabelle 17 und Tabelle 19). Diese Faktoren beziehen sich zum einen auf die beiden gleich großen Übergänge von 20°C auf 24°C bzw. von 24°C auf 28°C und zum anderen auf den größere Übergang von 20°C auf 28°C (in

den Tabellen *kursiv*). Ausgehend davon, welcher Winkel meßtechnisch mit dem geringsten Fehler behafteten ist, hätte man eigentlich die Streuintensitäten beim Winkel 90° betrachten müssen. Da aber bei den klassischen Auswertemethoden oft nur die Meßpunkte bei großen q^2 -Werten berücksichtigt werden konnten und zudem – wie in Kapitel 4.1.4 gezeigt – die beim größten q^2 -Wert (Winkel 130°) erhaltenen Meßwerte sich im Wesentlichen nicht von den Werten beim Winkel 90° unterscheiden, wurden diese ausgewählt. Außerdem scheinen die Werte beim größten q^2 -Wert am geringsten von der beobachteten Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten beeinflusst zu sein, die ja von den nach der PR-Theorie berechneten Kurven lediglich in äußerst geringen Umfang nachvollzogen wird.

System A	20°C	24°C	28°C	20°C	24°C	28°C	20°C	24°C	28°C
gemessene Werte	R_{Lsg.}(q)			R_E(q)			R_{Gel}(q)		
	12,27	16,14	30,11	6,02	10,44	13,64	18,29	26,58	43,75
berechnete Werte	b² • G(q)			b² • C(q)			b² • S(q)		
Bedingungen	b² • G(q)			b² • C(q)			b² • S(q)		
1 w ₀ (gute LMB) w (mittlere LMB) g(q) (gute LMB)	2,04	2,55	3,77	0,41	0,61	1,27	2,45	3,16	5,03
2 w ₀ (gute LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,96	2,44	3,54	0,96	1,41	2,82	2,92	3,85	6,36
3 w ₀ (⊖ LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,96	2,44	3,54	1,71	2,52	5,05	3,68	4,96	8,58
4 Kombination a 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 1 28°C: Bedingung 2	2,04	2,55	3,54	0,41	0,61	2,82	2,45	3,16	6,36
5 Kombination b 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 2 28°C: Bedingung 2	2,04	2,44	3,54	0,41	1,41	2,82	2,45	3,85	6,36
6 w ₀ (gute LMB) w (gute LMB) g(q) (gute LMB)	1,24	1,31	1,37	0,15	0,16	0,17	1,40	1,46	1,53
7 w ₀ (gute LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	4,87	5,11	5,36	5,88	6,17	6,47	10,75	11,28	11,83
8 w ₀ (⊖ LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	4,87	5,11	5,36	10,52	11,05	11,58	15,39	16,15	16,93

Tabelle 16: Gemessene und berechnete Absolutwerte der Streuintensität des Systems A beim größten q²-Wert [Zahl x 10⁻⁵ cm⁻¹].

System A	20°C ↓ 24°C	24°C ↓ 28°C	20°C ↓ 28°C	20°C ↓ 24°C	24°C ↓ 28°C	20°C ↓ 28°C	20°C ↓ 24°C	24°C ↓ 28°C	20°C ↓ 28°C
gemessene Werte	R_{Lsg.}(q) 1,3 1,9 2,5			R_E(q) 1,7 1,3 2,3			R_{Gel}(q) 1,5 1,6 2,4		
berechnete Werte	b² · G(q)			b² · C(q)			b² · S(q)		
Bedingungen	b² · G(q)			b² · C(q)			b² · S(q)		
1 w ₀ (gute LMB) w (mittlere LMB) g(q) (gute LMB)	1,3	1,5	1,8	1,5	2,1	3,1	1,3	1,6	2,1
2 w ₀ (gute LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,2	1,4	1,8	1,5	2,0	2,9	1,3	1,7	2,2
3 w ₀ (⊖ LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,2	1,4	1,8	1,5	2,0	2,9	1,4	1,7	2,3
4 Kombination a 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 1 28°C: Bedingung 2	1,3	1,4	1,7	1,5	4,6	6,9	1,3	2,0	2,6
5 Kombination b 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 2 28°C: Bedingung 2	1,2	1,4	1,7	3,4	2,0	6,9	1,6	1,7	2,6
6 w ₀ (gute LMB) w (gute LMB) g(q) (gute LMB)	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1
7 w ₀ (gute LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1
8 w ₀ (⊖ LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1

Tabelle 17: Faktoren, um welche die Streuintensitäten des Systems A bei Erhöhung der Meßtemperatur von x°C → y°C ansteigen.

System C	20°C	24°C	28°C	20°C	24°C	28°C	20°C	24°C	28°C
gemessene Werte	R_{Lsg.}(q)			R_E(q)			R_{Gel}(q)		
	11,09	14,88	25,64	5,40	9,87	21,66	16,50	24,74	47,30
berechnete Werte	b² • G(q)			b² • C(q)			b² • S(q)		
Bedingungen									
1 w ₀ (mittlere LMB) w (mittlere LMB) g(q) (gute LMB)	1,93	2,39	3,43	0,97	1,43	2,81	2,90	3,82	6,24
2 w ₀ (mittlere LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,80	2,20	3,06	2,27	3,23	6,00	4,06	5,43	9,07
3 w ₀ (⊖ LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,80	2,20	3,06	9,05	12,91	23,98	10,85	15,11	27,05
4 Kombination a 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 1 28°C: Bedingung 2	1,93	2,39	3,06	0,97	1,43	6,00	2,90	3,82	9,07
5 Kombination b 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 2 28°C: Bedingung 2	1,93	2,20	3,06	0,97	3,23	6,00	2,90	5,43	9,07
6 w ₀ (gute LMB) w (gute LMB) g(q) (gute LMB)	1,20	1,26	1,32	0,31	0,33	0,35	1,52	1,59	1,67
7 w ₀ (gute LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	3,95	4,14	4,34	9,12	9,57	10,04	13,07	13,72	14,38
8 w ₀ (⊖ LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	3,95	4,14	4,34	43,78	45,95	48,16	47,73	50,09	52,51

Tabelle 18: Gemessene und berechnete Absolutwerte der Streuintensität des Systems C beim größten q²-Wert [Zahl x 10⁻⁵ cm⁻¹].

System C	20°C ↓ 24°C	24°C ↓ 28°C	20°C ↓ 28°C	20°C ↓ 24°C	24°C ↓ 28°C	20°C ↓ 28°C	20°C ↓ 24°C	24°C ↓ 28°C	20°C ↓ 28°C
gemessene Werte	R_{Lsg.}(q) 1,3 1,7 2,3			R_E(q) 1,8 2,2 4,0			R_{Gel}(q) 1,5 1,9 2,9		
berechnete Werte	b² · G(q)			b² · C(q)			b² · S(q)		
Bedingungen	b² · G(q)			b² · C(q)			b² · S(q)		
1 w ₀ (mittlere LMB) w (mittlere LMB) g(q) (gute LMB)	1,2	1,4	1,8	1,5	2,0	2,9	1,3	1,6	2,2
2 w ₀ (mittlere LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,2	1,4	1,7	1,4	1,9	2,6	1,3	1,7	2,2
3 w ₀ (⊖ LMB) w (mittlere LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,2	1,4	1,7	1,4	1,9	2,6	1,4	1,8	2,5
4 Kombination a 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 1 28°C: Bedingung 2	1,2	1,3	1,6	1,5	4,2	6,2	1,3	2,4	3,1
5 Kombination b 20°C: Bedingung 1 24°C: Bedingung 2 28°C: Bedingung 2	1,1	1,4	1,6	3,3	1,9	6,2	1,9	1,7	3,1
6 w ₀ (gute LMB) w (gute LMB) g(q) (gute LMB)	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1
7 w ₀ (gute LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1
8 w ₀ (⊖ LMB) w (⊖ LMB) g(q) (⊖ LMB)	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05	1,1

Tabelle 19: Faktoren, um welche die Streuintensitäten des Systems C bei Erhöhung der Meßtemperatur von x°C → y°C ansteigen.

In den nun folgenden Abschnitten werden hauptsächlich die unter verschiedenen Voraussetzungen nach der PR-Theorie berechneten Werte miteinander verglichen und erläutert, welche Änderungen sich ergeben, wenn die einen oder anderen LMB bei Herstellung oder Messung angenommen und die dementsprechenden Gleichungen verwendet werden. Dabei wird vor allem darauf Wert gelegt, inwieweit die mit Erhöhung der Meßtemperatur beobachteten Veränderungen wiedergegeben werden.

Berechnet man die theoretischen Kurven für das Gel C (hergestellt bei 20°C) mit der Formel des **effektiven Virialkoeffizienten w_0** für gute LMB **bei der Synthese** (Gl. 2.56), so liegen diese erwartungsgemäß etwas niedriger als die in den Abbildungen in Kapitel 4.3.2 gezeigten, für mittlere LMB (Gl. 2.58) berechneten Kurven. Geht man dagegen bei der Herstellung sogar von Θ LMB aus (Gl. 2.57), dann liegen die erhaltenen Kurven zwar deutlich höher, aber immer noch niedriger als die gemessenen Streukurven. Beim Gel A (hergestellt bei 14°C) läßt sich ein analoges Verhalten beobachten. Allerdings sind die berechneten Absolutwerte der Intensität für gute und mittlere Bedingungen einander so ähnlich, daß in diesem Fall – wie in der PR-Theorie vorgesehen – gute (athermische) LMB bei der Herstellung angenommen werden können. Auf die für Polymerlösungen berechneten Kurven hat die Wahl der Herstellungsbedingungen keinen Einfluß, solange die anderen verwendeten Formeln und Parameter gleich bleiben, da w_0 nur in die Gleichung für den statischen Korrelator $C(q)$, der den Anteil der Exzeß-Streuung beschreibt, eingeht. Die bei den berechneten absoluten Streuintensitäten der Gele (bzw. beim Strukturfaktor $S(q)$) beobachteten Änderungen beruhen also allein auf den entsprechenden Variationen bei der Berechnung des statischen Korrelators $C(q)$. Beim System C sind, zumindest im Rahmen der hier betrachteten Genauigkeit, keine Auswirkungen der unterschiedlichen LMB bzw. Gleichungen für w_0 auf die Faktoren zu sehen, um welche die Intensitäten der Exzeß-Streuung mit der Meßtemperatur ansteigen, während die Faktoren beim System A vor allem bei Übergängen zu höheren Meßtemperaturen und für mittlere LMB noch etwas stärker von den beobachteten Werten abweichen als diejenigen für gute LMB oder auch Θ LMB. Bei den Faktoren, um welche die Streuintensitäten der Gele ansteigen, macht man dieselben Beobachtungen, wobei die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten wiederum größer werden, je höhere Meßtemperaturen man betrachtet bzw. je größer die Differenz beim Übergang zwischen zwei Temperaturen wird.

Bei Messungen berücksichtigen S. Panyukov und Y. Rabin die beiden Extremfälle gute und Θ LMB. Wie bereits erläutert, wurde für den **effektiven Virialkoeffizienten** w von anderen Autoren eine weitere Gleichung für mittlere Lösungsmittelqualitäten angegeben (Gl. 2.58), die als zusätzlichen Faktor den *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameter χ enthält. Für gute LMB gilt $\chi = 0$, für Θ LMB ist $\chi = 0,5$ und für mittlere LMB geben beispielsweise T. Norisuye et al. ^[18] folgende Werte für ein NIPA-Gel an: $\chi(20^\circ\text{C}) = 0,385$, $\chi(24^\circ\text{C}) = 0,415$, $\chi(28^\circ\text{C}) = 0,460$ (vgl. Tabelle 15). Die Absolutwerte der Intensität steigen bei allen Komponenten (gemeint sind hiermit Gel, Lösung und Exzeß-Streuung) an, wenn man bei den theoretischen Berechnungen von der Gleichung für w bei guten, zu derjenigen bei mittleren und schließlich zu derjenigen bei Θ LMB übergeht. Um besser abschätzen zu können, ob mit dem Parameter χ zumindest die Größenordnung der berechneten Intensitätsanstiege mit der Temperatur besser wiedergegeben wird, als bei ausschließlicher Verwendung der in der PR-Theorie gegebenen Gleichungen, wird diese zusätzliche Formel für w bei mittleren LMB zunächst außer Acht gelassen und es werden nur die beiden Extremfälle betrachtet. Dabei fällt sofort auf, daß alle diese Berechnungen immer einen Intensitätsanstieg um denselben Faktor bei Erhöhung der Meßtemperatur in gleichen Schritten ergeben (siehe Bedingungen 6 bis 8 in Tabelle 17 und Tabelle 19), und zwar sogar unabhängig davon, welche Komponente man betrachtet, und auch wenn die zugehörigen berechneten Absolutwerte der Intensität sehr stark differieren. Bei den experimentell ermittelten Streukurven beobachtet man dagegen mit Erhöhung der Meßtemperatur stets eine immer größer werdende Zunahme der Streuintensität, die außerdem für die einzelnen Komponenten unterschiedlich ist. Erst die Berechnungen, die unter Verwendung der bei T. Norisuye et al. ^[18] angegebenen Werte für den Wechselwirkungsparameter χ durchgeführt wurden, spiegeln auch den Umfang der Zunahme des Anstieg der absoluten Streuintensitäten mit der Temperatur zumindest qualitativ richtig wieder. Der Einfluß der Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen scheint demnach in diesem Fall von entscheidender Bedeutung zu sein. Gerade bei einem auf *N*-Isopropylacrylamid basierenden, temperatursensitiven System kann die PR-Theorie anscheinend in ihrer vereinfachenden, nur die beiden extremen LMB berücksichtigenden Form dieses experimentell beobachtete Verhalten nicht adäquat wiedergeben.

Für die **dimensionslose Funktion $g(q)$** sind in der PR-Theorie ebenfalls nur Gleichungen für die beiden Extremfälle angegeben und dieses Mal auch von anderen Autoren keine Formel für mittlere LMB. Ein Vergleich der für verschiedene Bedingungen berechneten Absolutwerte ergibt bei einem Wechsel von $g(q)$ bei guten LMB zu $g(q)$ bei Θ LMB für den thermisch-dynamischen Korrelator $G(q)$ eine leichte Abnahme der Absolutwerte der Intensität, für den statischen Korrelator $C(q)$ eine deutlichere Zunahme und somit für den Strukturfaktor $S(q)$ ebenfalls eine Zunahme. Die Auswirkungen auf den Faktor des Intensitätsanstiegs sind gering, solange bei allen Meßtemperaturen die gleichen LMB angenommen werden. Nun liegen allerdings, wenn man sich zwischen den beiden Extremfällen für $g(q)$ entscheiden muß, bei 28°C vermutlich eher Θ LMB vor, während bei 20°C durchaus die Verwendung der Formel für gute LMB in Betracht kommen kann. Die Bedingungen bei 24°C liegen sehr wahrscheinlich irgendwo dazwischen. Die Intensitäten bei einer solchen Kombination wurden in den obigen Tabellen in Bedingung 4 und 5 berechnet. Sie unterscheiden sich nur darin, daß für 24°C das eine Mal $g(q)$ für gute LMB verwendet wurde und das andere Mal $g(q)$ für Θ LMB. Alle anderen Variablen wurden konstant gehalten. Besonders die erhaltenen Faktoren für den Anstieg der Streuintensitäten mit der Meßtemperatur zeigen, daß ein Wechsel vom einen Extremfall zum anderen innerhalb der theoretischen Berechnungen einer Meßreihe, vor allem beim statischen Korrelator $C(q)$ und damit auch beim Strukturfaktor $S(q)$, unweigerlich zu ziemlich großen Sprüngen in den Ergebnissen führt. Es scheint daher bei Berechnungen nach der Theorie von S. Panyukov und Y. Rabin zur Beschreibung einer Serie von über einen größeren Temperaturbereich verteilten Messungen ratsam zu sein, immer jeweils nur einen der beiden Extremfälle für $g(q)$ zu berücksichtigen, obwohl in diesem Fall – besonders bei einem temperatursensitiven System, wie es im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachtet wurde – Bereiche unterschiedlicher LMB überstrichen werden. Eine weitere Gleichung für die dimensionslose Funktion $g(q)$ bei mittleren Lösungsmittelqualitäten, die z.B. zusätzlich den *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameter χ enthält, wäre für ein besseres Verständnis dieser Problematik sehr wünschenswert.

Auch einige andere verwendete Größen, die für beide betrachteten Gel-Lösungssysteme bei allen Meßtemperaturen gleich sind, wie die **Volumenbrüche ϕ_0 und ϕ** , die **Anzahl der Segmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Vernetzungs-**

stellen N und die **statistische Segmentlänge a**, sind diskutierbar. Dabei können die Werte der Volumenbrüche als relativ genau gelten. N wird über die effektiven Vernetzungsdichte v_{eff} aus Schubmodulmessungen erhalten. Bei der Bestimmung der Schubmodule, so wie sie für die hier betrachteten Gele durchgeführt wurde (vgl. Kapitel 3.5.2), kann von einem Fehler in der Größenordnung von bis zu 10% ausgegangen werden. Einen sehr viel größeren Einfluß auf die Ergebnisse der Berechnungen hat dagegen die Wahl des korrekten Wertes für die statistische Segmentlänge a. Diese geht in die Gleichungen für die beiden Korrelatoren (Gl. 2.49 und 2.50), aus denen sich der Strukturfaktor $S(q)$ additiv zusammensetzt, als a^{-3} ein, damit man das Ergebnis in der Dimension 1/Volumen erhält, und in den dimensionslosen Wellenvektor Q als a . Letzterer tritt wiederum in den Funktionen für $g(q)$ und $C(q)$ auf, nicht aber in der Formel für $G(q)$. Aus diesem Grund wirkt sich ein bei der Wahl von a gemachter Fehler auch in etwas unterschiedlicher Weise auf die beiden Korrelatoren aus. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert wurde, gibt es für a verschiedene Definitionen, wobei bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen $a = 8,12 \text{ \AA}$ gesetzt wurde. In Verbindung mit der Gleichsetzung von Segment und Monomer (vgl. N und M_S) ergibt sich somit die korrekte Kettenstatistik. Wenn man aber a^3 (535 \AA^3) als das Volumen eines Monomers betrachtet, so weicht dieser Wert etwa um den Faktor drei vom tatsächlichen Monomervolumen (170 \AA^3) ab. Die Verwendung einer kleineren Segmentlänge a würde zu höheren Werten für die theoretischen Kurven führen, die ja stets unter den experimentell ermittelten Streukurven liegen. Deshalb wäre eine genauere Betrachtung von a bei weiteren Untersuchungen durchaus sinnvoll. Die verwendeten **Brechungsindexinkremente** sind ebenso mit Unsicherheiten behaftet. In der Literatur wurde eine gewisse Bandbreite an Werten für Poly(*N*-Isopropylacrylamid) publiziert, die mit der Temperatur ansteigen, so daß anhand der Literaturlage doch eine recht gute Abschätzung getroffen werden konnte^[106, 110, 113, 126–131].

4.3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die in der vorliegenden Arbeit nach der PR-Theorie jeweils für den größten q^2 -Wert durchgeführten theoretischen Berechnungen ergeben bei allen betrachteten Bedingungen zu kleine Absolutwerte für die Streuintensität. Die einzige Ausnahme stellen angenommene Θ LMB für w_0 , w und $g(q)$ dar, für die man beim System C sogar zu hohe Werte für Exzeß-Streuung und Gel erhält, während beim Gel-Lösungs-System

A in etwa die Größenordnung der gemessenen Streuintensitäten erreicht wird. Zudem weicht der experimentell ermittelte Kurvenverlauf besonders bei kleineren q^2 -Werten stark vom berechneten ab. Die möglichen Gründe dafür sind vielfältig und reichen von falsch gewählten Parametern, wie z.B. der statistischen Segmentlänge a , bis hin zu nicht zutreffenden prinzipiellen Annahmen, beispielsweise daß die statischen und die thermisch-dynamischen Anteile der Streuintensität eines Polymernetzwerks vollständig separiert werden können. Vermutlich liegt eine Kombination mehrerer Ursachen vor.

Am wichtigsten ist wahrscheinlich die Beobachtung, daß die von S. Panyukov und Y. Rabin aufgestellte Theorie in dieser stark vereinfachenden, nur die beiden extremen Lösungsmittelbedingungen (gut und Θ) berücksichtigenden Form, allenfalls mit Einschränkungen zur Beschreibung eines auf *N*-Isopropylacrylamid basierenden, temperatursensitiven Systems geeignet ist. Sowohl bei realen Polymerlösungen als auch bei Gelen und sogar bei der Exzeß-Streuung von Gelen wird – abweichend von der Erwartung, daß diese einen rein statischen, und somit temperaturunabhängigen Streuanteil repräsentieren sollte – beobachtet, daß mit Erhöhung der Temperatur in Richtung der LCST eine immer größer werdende Zunahme der Streuintensität erfolgt. Die Korrelatoren $G(q)$ und $C(q)$, sowie der daraus resultierende Strukturfaktor $S(q)$ der PR-Theorie geben dieses Verhalten nicht wieder. Erst bei Berücksichtigung verschiedener Lösungsmittelqualitäten durch Einführung des *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameters χ in die Gleichung für den effektiven Virialkoeffizienten w wird diese Beobachtung etwas besser beschrieben, aber gerade bei höheren Temperaturen noch immer nicht im experimentell beobachteten Umfang. Als Folge davon findet man für die bei niedrigeren Meßtemperaturen berechneten bzw. gemessenen Werte bessere Übereinstimmungen der Faktoren des Intensitätsanstiegs als bei höheren Temperaturen. Der Einfluß der Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen auf die resultierenden Streuintensitäten temperatursensitiver Gele und Polymerlösungen darf demnach nicht unterschätzt werden. Dieser sollte in den Gleichungen der PR-Theorie unbedingt berücksichtigt werden.

Zuletzt sollte nochmals erwähnt werden, daß die Lösungsmittelbedingungen besonders bei den in dieser Arbeit betrachteten Gel-Lösungs-Systemen nicht erst bei den statischen Lichtstremessungen, sondern schon bei der Herstellung eine gewisse Rolle spielen, wobei deren Auswirkungen jedoch vor allem bei höheren Meßtempera-

turen deutlich zum Vorschein kommen. Dies scheint außerdem sowohl für die Hydrogele als auch für die mäßig konzentrierten wässrigen Polymerlösungen zu gelten. Die in der PR-Theorie für die Herstellung ausschließlich angenommenen athermischen LMB und – wie schon bei den klassischen Betrachtungsweisen – die Vernachlässigung von Netzwerkfehlern scheinen zu große Vereinfachungen darzustellen. Diese werden den unterschiedlichen Einflüssen beim Aufbau der komplexen inneren Struktur von Gelen nicht gerecht.

5. Fazit und Ausblick

Abschließend kann festgestellt werden, daß die in der vorliegenden Arbeit mittels statischer Lichtstreuung untersuchten temperatursensitiven Gel-Lösungs-Systeme auf *N*-Isopropylacrylamid-Basis anscheinend eine viel komplizierter aufgebaute, inhomogene innere Struktur mit vielschichtigeren gegenseitigen Abhängigkeiten besitzen, als bisher angenommen wurde. Diese Aussage gilt vermutlich nicht nur für die Gele, sondern könnte durchaus auch auf die analogen, mäßig konzentrierten Polymerlösungen zutreffen. Die möglichen Ursachen für die Unterschiede zwischen dem vorhergesagten und dem tatsächlich beobachteten Streuverhalten liegen höchstwahrscheinlich in den zu stark vereinfachenden Annahmen bei der Herleitung der zur Auswertung jeweils verwendeten Gleichungen begründet, und zwar nicht allein im Fall der klassischen empirischen Ansätze. Die um einiges komplexere PR-Theorie basiert ebenso auf der einfachen Addition eines ausschließlich statischen Exzeß-Streuanteils und eines rein thermisch-dynamischen Anteils. Diese vollständig getrennte Betrachtung der beiden Beiträge muß allerdings aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit prinzipiell in Frage gestellt werden. Da die experimentell bestimmte Exzeß-Streuung einen Intensitätsanstieg mit der Meßtemperatur zeigt, kann sie nicht allein statische Inhomogenitäten im Polymernetzwerk repräsentieren. $R_E(q)$ könnte zudem weitere dynamische Anteile enthalten. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß der thermisch-dynamische Streuanteil eines Gels eben nicht genau der Streuung einer analogen mäßig konzentrierten Lösung des unvernetzten Polymers entspricht und auf dieser grundlegenden Annahme beruht letztendlich die gesamte Auswertung aller durchgeführten Messungen. Zuletzt darf in dieser Reihe möglicher Fehlerquellen natürlich nicht vergessen werden, nochmals auf die Bedeutung der Herstellungsbedingungen hinzuweisen, die z.B. das Ausmaß an gebildeten Netzwerkfehlern entscheidend beeinflussen. Diese werden bei allen theoretischen Ansätzen vernachlässigt. Am wahrscheinlichsten ist das Vorliegen einer Kombination mehrerer Ursachen.

Alle erhaltenen Ergebnisse lassen schließlich nur den Schluß zu, daß man mit den klassischen empirischen Ansätzen das Streuverhalten der hier betrachteten Gel-Lösungs-Systeme nicht adäquat beschreiben kann. Der von S. Panyukov und Y. Rabin entwickelte Ansatz, der auf einer umfassenden statistisch-mechanischen Analyse

statistisch vernetzter Polymernetzwerke basiert, bietet da eher eine ausbaufähige Grundlage, obwohl in diesem Fall immer noch viele vereinfachende Annahmen gemacht werden müssen, um die mathematischen Ausdrücke der Theorie in der Praxis handhaben zu können. Dabei sind vor allem die bei Synthese und Messung vorherrschenden Lösungsmittelbedingungen von großer Bedeutung. Diese sollten unbedingt unter Einbeziehung der Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen durch die konsequente Einführung des *Flory-Hugginsschen* Wechselwirkungsparameters χ in den Gleichungen der PR-Theorie berücksichtigt werden, wobei für die dimensionslose Funktion $g(q)$ bei mittleren Lösungsmittelqualitäten erst noch eine eigene Gleichung aufgestellt werden müßte. Neben diesen Ansatzpunkten sollten auch die eingesetzten Parameter, beispielsweise die statistische Segmentlänge a oder das verwendete Brechungsindexinkrement, unbedingt noch sorgfältiger ausgewählt werden. Dann besteht eine gute Chance zu einem besseren theoretischen Verständnis des Streuverhaltens solcher temperatursensitiver Gel-Lösungs-Systeme zu kommen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] D. Jordan Lloyd *“The Problem of Gel Structure”* in J. Alexander (Editor), *“Colloid Chemistry, Volume 1”*, Chemical Catalogue Company, New York, (1926), 767-782.
- [2] H.-G. Elias, *„Makromoleküle - Band 1: Chemische Struktur und Synthesen“*, 6. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (1999).
- [3] H.-G. Elias, *„Makromoleküle - Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften“*, 6. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2001).
- [4] F.L. Buchholz, A.T. Graham, *“Modern Superabsorbent Polymer Technology”*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2000).
- [5] H.G. Schild, *Progress in Polymer Science*, **17**, (1992), 163-249.
- [6] J. D. Debord, L.A. Lyon, *The Journal of Physical Chemistry B (Communication)*, **104**, (2000), 6327-6331.
- [7] A. Richter, K.-F. Arndt, W. Krause, *O+P Zeitschrift für Fluidtechnik*, **44**, (2000), 442-443.
- [8] A. Richter, W. Krause, D. Kuckling, K.-F. Arndt, *Feinwerktechnik, Mikrotechnik, Mikroelektronik*, **108**, (2000), 62-65.
- [9] S. Juodkasis, N. Mukai, R. Wakaki, A. Yamaguchi, S. Matsuo, H. Misawa, *Nature*, **408**, (2000), 178-181.
- [10] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **50**, (2000), 27-46.
- [11] S.R. Sershen, S.L. Westcott, N.J. Halas, J.L. West, *Journal of Biomedical Materials Research*, **51**, (2000), 293-298.
- [12] J.E. Chung, M. Yokoyama, M. Yamato, T. Aoyagi, Y. Sakurai, T. Okano, *Journal of Controlled Release*, **62**, (1999), 115-127.
- [13] M. Yamato, T. Okano, *Materials Today*, **7**, (2004), 42-47.
- [14] M. Hirose, O.H. Kwon, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, *Biomacromolecules*, **1**, (2000), 377-381.
- [15] M. Shibayama, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **199**, (1998), 1-30.
- [16] S. Mallam, F. Horkay, A.-M. Hecht, E. Geissler, *Macromolecules*, **22**, (1989), 3356-3361.

- [17] T. Norisuye, Y. Kida, N. Masui, Q. Tran-Cong-Miyata, Y. Maekawa, M. Yoshida, M. Shibayama, *Macromolecules*, **36**, (2003), 6202-6212.
- [18] S. Takata, T. Norisuye, M. Shibayama, *Macromolecules*, **35**, (2002), 4779-4784.
- [19] M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino, M. Nagao, *Macromolecules*, **37**, (2004), 2909-2918.
- [20] J. Nie, B. Du, W. Oppermann, *Macromolecules*, **37**, (2004), 6558-6564.
- [21] N. Gundogan, O. Okay, W. Oppermann, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **205**, (2004), 814-823.
- [22] M.Y. Kizilay, O. Okay, *Macromolecules*, **36**, (2003), 6856-6862.
- [23] J. Bastide, S.J. Candau in J.P. Cohen Addad (Editor), *Physical Properties of Polymeric Gels*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (1996), 143-308.
- [24] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, „*Makromolekulare Chemie*“, 2. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, (1996).
- [25] K.-F. Arndt, G. Müller, „*Polymercharakterisierung*“, Carl Hanser Verlag München, Wien, (1996).
- [26] Y. Osada, K. Kajiwara (Haupteditoren), *Gels Handbook - Volume 1: The Fundamentals*, Academic Press, San Diego, (2001).
- [27] L. Brannon-Peppas in L. Brannon-Peppas, R.S. Harland (Editoren), *Absorbent Polymer Technology*, Studies in Polymer Science 8, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1990), 45-66.
- [28] H. Hägerström, *Polymer Gels as Pharmaceutical Dosage Forms*, Dissertation, Uppsala University, Schweden, (2003).
- [29] D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter, „*Praktikum der Makromolekularen Stoffe*“, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (1999).
- [30] Abbildung mit freundlicher Genehmigung von T. Epple, Universität Stuttgart, (2004).
- [31] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953).
- [32] J.M.G. Cowie, „*Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*“, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, (1997).
- [33] B. Lindemann, U.P. Schröder, W. Oppermann, *Macromolecules*, **30**, (1997), 4073-4077.

- [34] W. Oppermann, B. Lindemann, B. Vögerl in H.B. Bohidar, P. Dubin (Editoren), *“Network Inhomogeneities in Polymer Gels”*, ACS Symposium Series 833, American Chemical Society, Washington, DC, (2002), 37-50.
- [35] W. Oppermann, B. Lindemann, B. Vögerl, *Polymer Preprints*, **41**, (2000), 700-701.
- [36] M. Shibayama, T. Norisuye, S. Nomura, *Macromolecules*, **29**, (1996), 8746-8750.
- [37] A.C. Hellmann, *„Untersuchung des Quellungsverhaltens und der mechanischen Eigenschaften ionischer Hydrogele“*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, (1992).
- [38] B. Vögerl, *„Statische Lichtstreuung an Hydrogelen in verschiedenen Quellungs Zuständen“*, Dissertation, Universität Stuttgart, (2002).
- [39] U.P. Schröder, W. Oppermann, *Macromolecular Theory and Simulations*, **6**, (1997), 151-160.
- [40] J.G.H. Joosten, J.L. McCarthy, P.N. Pusey, *Macromolecules*, **24**, (1991), 6690-6699.
- [41] K. Dušek, W. Prins in K. Dušek (Editor), *“Advances in Polymer Science”*, **6**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1969), 1-102.
- [42] K.B. Zeldovich, A.R. Khokhlov, *Macromolecules*, **32**, (1999), 3488-3494.
- [43] J. Bastide, L. Leibler, *Macromolecules*, **21**, (1988), 2647-2649.
- [44] F. Bueche, *Journal of Colloid and Interface Science*, **33**, (1970), 61-66.
- [45] J. Bastide, F. Boué, M. Buzier in A. Baumgärtner, C.E. Picot (Editoren), *“Molecular Basis of Polymer Networks”*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1989), 48-64.
- [46] K.L. Wun, W. Prins, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **12**, (1974), 533-543.
- [47] K. Dušek, W.J. MacKnight in R.A. Dickie, S.S. Labana, R.S. Bauer (Editoren), *“Cross-Linked Polymers – Chemistry, Properties, and Applications”*, ACS Symposium Series 367, American Chemical Society, Washington, DC, (1988), 2-27.
- [48] A.J. Staverman in S. Flügge (Editor), *“Encyclopedia of Physics”*, **13**, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, (1962), 399-509.

- [49] L.R.G. Treloar, *“The Physics of Rubber Elasticity”*, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [50] W. Kuhn, *Kolloid-Zeitschrift*, **68**, (1934), 2-15.
- [51] W. Kuhn, *Kolloid-Zeitschrift*, **76**, (1936), 258-271.
- [52] L.R.G. Treloar, *Transactions of the Faraday Society*, **39**, (1943), 36-41.
- [53] L.R.G. Treloar, *Transactions of the Faraday Society*, **39**, (1943), 241-246.
- [54] H.M. James, E. Guth, *The Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 455-481.
- [55] H.M. James, E. Guth, *The Journal of Chemical Physics*, **15**, (1947), 669-683.
- [56] H.M. James, *The Journal of Chemical Physics*, **15**, (1947), 651-668.
- [57] P.J. Flory, *The Journal of Chemical Physics*, **18**, (1950), 108-111.
- [58] P.J. Flory, J. Rehner Jr., *The Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 512-520.
- [59] P.J. Flory, J. Rehner Jr., *The Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 521-526.
- [60] F.T. Wall, P.J. Flory, *The Journal of Chemical Physics*, **19**, (1951), 1435-1439.
- [61] P.J. Flory, *The Journal of Chemical Physics*, **66**, (1977), 5720-5729.
- [62] F.T. Wall, *The Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 527-530.
- [63] J.J. Hermans, *Transactions of the Faraday Society*, **43**, (1947), 591-600.
- [64] E. Guth, H. Mark, *Monatshefte für Chemie*, **65**, (1935), 93-121.
- [65] W. Oppermann, *„Statische und dynamisch-mechanische Untersuchungen über die Elastizität und Struktur von vernetzten Polymeren“*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, (1979).
- [66] P.-G. de Gennes, *“Scaling Concepts in Polymer Physics”*, Cornell University Press, Ithaca, London, (1979).
- [67] J.A. Duiser, A.J. Staverman in J.A. Prins (Editor), *“Physics of non-crystalline solids”*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1965), 376-387.
- [68] B.E. Eichinger, *Macromolecules*, **5**, (1972), 647-648.
- [69] W.W. Graessley, *Macromolecules*, **8**, (1975), 186-190.
- [70] W.W. Graessley, *Macromolecules*, **8**, (1975), 865-868.
- [71] A.V. Tobolsky, Dissertation, Princeton University, USA, (1944).
- [72] U.P. Schröder, W. Oppermann in J.P. Cohen Addad (Editor), *“Physical Properties of Polymeric Gels”*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (1996), 19-38.

- [73] U.P. Schröder, „*Experimentelle und theoretische Untersuchungen an hochgequollenen Hydrogelen*“, Dissertation, Universität Stuttgart, (1994).
- [74] W. Schmidt, „*Optische Spektroskopie*“, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2000).
- [75] C. Tanford, „*Physical Chemistry of Macromolecules*“, 3. Auflage, John Wiley & Sons Inc., (1965).
- [76] H.-G. Elias, „*An Introduction to Polymer Science*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1997).
- [77] W. Brown (Editor), „*Light Scattering - Principles and Development*“, Clarendon Press, Oxford, (1996).
- [78] A. Einstein, *Annalen der Physik*, **4 33**, (1910), 1275-1298.
- [79] M. Kerker, „*The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*“, Academic Press Inc., New York, (1969).
- [80] P. Kratochvíl in M.B. Huglin (Editor), „*Light Scattering from Polymer Solutions*“, Academic Press Inc., London, (1972), 333-384.
- [81] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti in K. Dušek (Editor), „*Advances in Polymer Science*“, **44**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1982), 27-71.
- [82] M. Shibayama, T. Tanaka, C.C. Han, *The Journal of Chemical Physics*, **97**, (1992), 6829-6841.
- [83] M. Shibayama, F. Ikkai, Y. Shiwa, Y. Rabin, *The Journal of Chemical Physics*, **107**, (1997), 5227-5235.
- [84] T. Norisuye, M. Shibayama, S. Nomura, *Polymer*, **39**, (1998), 2769-2775.
- [85] R. Skouri, J.P. Munch, F. Schosseler, S.J. Candau, *Europhysics Letters*, **23**, (1993), 635-640.
- [86] V.K. Soni, R.S. Stein, *Macromolecules*, **23**, (1990), 5257-5265.
- [87] P. N. Pusey, W. van Megen, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, **157**, (1989), 705-741.
- [88] P. Debye, A.M. Bueche, *Journal of Applied Physics*, **20**, (1949), 518-525.
- [89] P. Debye, H.R. Anderson Jr., H. Brumberger, *Journal of Applied Physics*, **28**, (1957), 679-683.
- [90] R.S. Stein, *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Letters*, **7**, (1969), 657-660.

- [91] W. Wu, M. Shibayama, S. Roy, H. Kurokawa, L.D. Coyne, S. Nomura, R.S. Stein, *Macromolecules*, **23**, (1990), 2245-2251.
- [92] E. Pines, W. Prins, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **10**, (1972), 719-724.
- [93] E. Geissler, F. Horkay, A.-M. Hecht, *Physical Review Letters*, **71**, (1993), 645-648.
- [94] Y. Cohen, O. Ramon, I.J. Kopelman, S. Mizrahi, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **30**, (1992), 1055-1067.
- [95] A.-M. Hecht, R. Duplessix, E. Geissler, *Macromolecules*, **18**, (1985), 2167-2173.
- [96] S. Mallam, A.-M. Hecht, E. Geissler, P. Pruvost, *The Journal of Chemical Physics*, **91**, (1989), 6447-6454.
- [97] F. Horkay, A.-M. Hecht, E. Geissler, *Macromolecules*, **27**, (1994), 1795-1798.
- [98] S. Mallam, F. Horkay, A.-M. Hecht, A.R. Rennie, E. Geissler, *Macromolecules*, **24**, (1991), 543-548.
- [99] F. Horkay, A.-M. Hecht, S. Mallam, E. Geissler, A.R. Rennie, *Macromolecules*, **24**, (1991), 2896-2902.
- [100] L.S. Ornstein, F. Zernike, *Proceedings of the Section of Sciences, Royal Academy of Sciences / Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam*, **17**, (1914), 793-806.
- [101] J.F. Joanny in J.P. Cohen Addad (Editor), *Physical Properties of Polymeric Gels*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (1996), 1-18.
- [102] S. Panyukov, Y. Rabin, *Physics Reports*, **269**, (1996), 1-131.
- [103] S. Panyukov, Y. Rabin, *Macromolecules*, **29**, (1996), 7960-7975.
- [104] S. Panyukov, Y. Rabin, *Macromolecules*, **29**, (1996), 8530-8537.
- [105] Y. Rabin, S. Panyukov, *Macromolecules*, **30**, (1997), 301-312.
- [106] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polymer Journal*, **22**, (1990), 15-20.
- [107] P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, (1989), 10-12.
- [108] M. Shibayama, T. Tanaka, C.C. Han, *The Journal of Chemical Physics*, **97**, (1992), 6842-6854.
- [109] F. Ikkai, O. Iritani, M. Shibayama, C.C. Han, *Macromolecules*, **31**, (1998), 8526-8530.

- [110] K. László, K. Kosik, C. Rochas, E. Geissler, *Macromolecules*, **36**, (2003), 7771-7776.
- [111] J.S. Higgins, H.C. Benoît, *“Polymers and Neutron Scattering”*, Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [112] K. Otake, H. Inomata, M. Konno, S. Saito, *Macromolecules*, **23**, (1990), 283-289.
- [113] M. Heskins, J.E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, **A2**, (1968), 1441-1455.
- [114] J.H. Priest, S.L. Murray, R.J. Nelson, A.S. Hoffman in P.S. Russo (Editor), *“Reversible Polymeric Gels and Related Systems”*, ACS Symposium Series 350, American Chemical Society, Washington, DC, (1987), 255-264.
- [115] H.H. Hooper, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz in L. Brannon-Peppas, R.S. Harland (Editoren), *“Absorbent Polymer Technology”*, Studies in Polymer Science 8, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1990), 203-221.
- [116] B. Lindemann, *„Untersuchung von Netzwerkinhomogenitäten mittels statischer Lichtstreuung“*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1999).
- [117] S. Katayama, *The Journal of Physical Chemistry B (Communication)*, **101**, (1997), 10607-10609.
- [118] M. Shibayama, S. Takata, T. Norisuye, *Physica A*, **249**, (1998), 245-252.
- [119] <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>.
- [120] S. Zhou, S. Fan, S.C.F. Au-yeung, C. Wu, *Polymer*, **36**, (1995), 1341-1346.
- [121] C. Zhang, A.J. Easteal, *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, (2003), 2563-2569.
- [122] H.G. Schild, M. Muthukumar, D.A. Tirrell, *Macromolecules*, **24**, (1991), 948-952.
- [123] H. Benoit, C. Picot, *Pure and Applied Chemistry*, **12**, (1966), 545-561.
- [124] M. Heckmeier, M. Mix, G. Strobl, *Macromolecules*, **30**, (1997), 4454-4458.
- [125] R.C. Weast (Editor), *“CRC Handbook of Chemistry and Physics”*, 58. Auflage, CRC Press Inc., Cleveland, (1977), E-223.
- [126] M. Meewes, J. Rička, M. de Silva, R. Nyffenegger, Th. Binkert, *Macromolecules*, **24**, (1991), 5811-5816.
- [127] S. Zhou, S. Fan, S.C.F. Au-yeung, C. Wu, *Polymer*, **36**, (1995), 1341-1346.
- [128] J. Gao, C. Wu, *Macromolecules*, **30**, (1997), 6873-6876.

- [129] X. Xia, Z. Hu, *Langmuir*, **20**, (2004), 2094-2098.
- [130] X. Qiu, C.M.S. Kwan, C. Wu, *Macromolecules*, **30**, (1997), 6090-6094.
- [131] Z. Zhou, B. Chu, D.G. Peiffer, *Macromolecules*, **26**, (1993), 1876-1883.
- [132] H.-G. Elias in J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch (Editoren), "*Polymer Handbook*", 4. Auflage, John Wiley & Sons Ltd, New York, (1999), VII/307.