

Die effektive Ladung eines
Polyelektrolyten in Abhängigkeit der
Polymerkonzentration und Ionenstärke

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

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

vorgelegt von

Martin Franz
geboren in Nordhausen

Mainz, Juni 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2010 bis Juni 2014 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] angefertigt.

Ich versichere, dass ich meine Doktorarbeit selbstständig verfasst und ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, den

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Termin der mündlichen Prüfung: 09.07.2014

Kurzfassung

Die Ladungsdichte eines Polyelektrolyten bestimmt im Wesentlichen das spezielle physikochemische Verhalten in Lösung und stellt einen der wichtigsten Parameter bei deren Anwendung dar. Folglich ist ein quantitatives Verständnis über die effektive Ladung unabdingbar und stellt nach wie vor einen Schwerpunkt aktueller Polymerforschungen dar. Allgemein anerkannt ist die Tatsache, dass die effektive Ladungsdichte in allen Fällen niedriger ist, als es die chemische Struktur vorgibt.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der quantitativen Bestimmung der effektiven Ladung eines linearen, anionischen Polyelektrolyts in einem organischen Lösungsmittel. Zu diesem Zweck wurde ein Polymer mit geschützten Carboxylatgruppen synthetisiert, das eine nachträgliche quantitative Anpassung der Ladungsdichte durch Verseifung eines Esters erlaubt. Der auf diesem Weg synthetisierte Polyelektrolyt besitzt eine theoretische Ladungsdichte von $\sim 20\%$ und wurde mit Lichtstreuungstechniken, Fluoreszenzkorrelationspektroskopie und elektrophoretischen Methoden untersucht um anschließend aus den erhaltenen Daten, unter Verwendung verschiedener Theorien, die effektive Ladung in Abhängigkeit der Polymer- und Salzkonzentration zu bestimmen. Die Ergebnisse liefern, in Abhängigkeit der verwendeten Theorie, eine konstante oder von den äußeren Parametern abhängige Ladungsdichte, die immer deutlich unter der theoretisch möglichen liegt.

Abstract

The charge density of a polyelectrolyte essentially determines the specific physico-chemical behaviour in solution and is one of the most important parameters for their application. Consequently, a quantitative understanding of the effective charge is indispensable and therefore the main emphasis is still put on this aspect in recent polymer research. Widely accepted is the fact that the effective charge density is smaller than their chemical structure would suggest. This applies to all cases.

The thesis presented here, focuses on the quantitative determination of the effective charge of a linear anionic polyelectrolyte in organic solvent. Therefore, a polymer with protected carboxylates was synthesized which enables a subsequent and quantitative adaptation of the charge density through cleavage of an ester. The charge density of the synthesized polyelectrolyte is about 20% and was characterized in terms of light scattering, fluorescence correlation spectroscopy and electrophoretic methods. Thereafter,

the collected data were used to determine the effective charge, applying different theories, by varying the polymer concentration and the ionic strength of the solution. The results show, depending on the applied theory, a constant or on different parameters depending charge density, which is below the theoretical possible in all cases.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Polyelektrolyte	5
2.2	Definition der Ladung	5
2.3	Potentialbetrachtung	7
2.4	Gegenionencondensation	7
2.4.1	Theorie von Muthukumar	9
2.5	Osmotischer Druck, Donnan-Effekt	9
2.6	Einfluss von Salz auf den Diffusionskoeffizienten	11
2.7	Elektrophorese von Polyelektrolyten	12
2.7.1	Modelle zur Beschreibung der Mobilität	13
3	Charakterisierungsmethoden	15
3.1	NMR	15
3.2	Gelpermeationschromatographie	16
3.3	Lichtstreuung	17
3.3.1	Statische Lichtstreuung	17
3.3.2	Dynamische Lichtstreuung	21
3.3.3	Lichtstreuung an Polyelektrolyten	24
3.4	Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie	31
3.5	Kapillarelektrophorese	33
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Synthese des anionischen Polyelektrolyten	38
4.1.1	Synthese von Poly-N-methacryl-hexansäuremethylester	44
4.2	Untersuchungen bei variierender Polymerkonzentration	51
4.2.1	Ergebnisse der statischen Lichtstreuung	53

4.2.2	Vergleich und Diskussion hydrodynamischer Radien aus DLS und FCS	56
4.3	Einfluss von $\frac{\partial \pi}{\partial c}$ auf D_c, D_s	60
4.4	Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität	66
4.4.1	ζ -Potential und elektrophoretische Mobilität	67
4.4.2	Konzentrationsabhängigkeit von μ_{el}	70
4.5	Bestimmung der effektiven Ladung	72
4.5.1	Bestimmung nach Prins-Hermans	72
4.5.2	<i>Coupled mode</i> -Theorie	77
4.5.3	Bestimmung nach Muthukumar	79
4.5.4	Berechnung der Ladungsdichtung unter Verwendung der Nernst- Einstein Beziehung.	83
4.5.5	Zusammenfassung	84
5	Zusammenfassung	87
6	Experimenteller Teil	91
6.1	Chemikalien	91
6.2	Synthese	91
6.3	Charakterisierung	98

1 Einleitung

Polyelektrolyte sind Polymere, die eine diskrete Anzahl an chemisch gebundenen, ionischen Gruppen tragen. Sie kombinieren Eigenschaften klassischer Makromoleküle mit denen von Elektrolyten, was sie zu einer eigenen Stoffklasse mit einzigartigen Eigenschaften macht. Löst man Polyelektrolyte in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder Alkoholen, dissoziieren sie in ein hochgeladenes Makroion und in eine Vielzahl Gegenionen, die sich im gesamten Probenvolumen verteilen können.

Analog zu ihren niedermolekularen Vertretern lassen sie sich in starke und schwache Elektrolyte unterteilen, wobei eine Vielzahl von Arten ionischer Gruppen möglich ist. Durch die Integration geladener Gruppen in ein Polymer mit hydrophober Hauptkette ist es sogar möglich, die Löslichkeit soweit zu beeinflussen, dass auch polare Lösungsmittel zur Verfügung stehen.

Sowohl artifizielle als auch natürlich vorkommende Polyelektrolyte zeigen ein breites Anwendungsspektrum. Zum einen finden sich in der Industrie zahlreiche Anwendungen (Verdickungsmittel, Ionenaustauscher, Superabsorber), aber auch die Medizin- und Lebensmitteltechnik setzt auf Polymere als Hilfsstoffe. Zu den biologischen Vertretern zählen neben Polypeptiden und Polysacchariden, DNA und RNA als Träger der Erbinformation, zu den Wichtigsten.

Der breiten Vielzahl von Anwendungsgebieten hinkt das theoretische Verständnis deutlich hinterher. Industrielle Anwendungen sind meist das Ergebnis langjähriger Erfahrung oder empirisch aufgestellter Zusammenhänge. Folglich ist es nicht überraschend, dass Polyelektrolyte nach wie vor ein wichtiges Gebiet interdisziplinärer Forschung darstellen^[1,2,3,4,5].

Unter den vielfältigen Eigenschaften, die Polyelektrolyte von ungeladenen Polymeren unterscheiden^[6,7], spielt die Ladungsdichte auf der Polymerkette die größte Rolle. Obwohl sie einen großen Einfluss auf das Verhalten der Polyelektrolyte besitzt, ist das theoretische und experimentelle Verständnis unvollständig. Anerkannt ist lediglich die Tatsache, dass die effektive Ladungsdichte immer geringer ist, als die chemische Struk-

1 Einleitung

tur vorgibt. Dementsprechend ist die Bestimmung der effektiven Ladungsdichte eines Polyelektrolyten in Lösung Grundlage vieler Untersuchungen, wobei die Ergebnisse sehr unterschiedlich ausfallen^[8,9,10,11,12,13,14].

Theoretisch betrachtet stellen Polyelektrolyte ein Multikomponentensystem dar und es müssen viele Näherungen in Anspruch genommen werden, um die Abhängigkeiten bestimmter Größen beschreiben zu können. Folglich ist es schwierig, allgemein gültige Theorien aufzustellen^[15,16,17]. Experimentell gesehen stellen vor allem die lang reichenden inter- und intrapartikulären Coulombwechselwirkungen ein großes Problem dar. Durch Zugabe von Fremdsalzen lassen sich diese Wechselwirkungen zwar abschirmen und der Polyelektrolyt verhält sich wie ein ungeladenes Polymer; die spezifischen Eigenschaften gehen jedoch verloren. Verringert man die Salzkonzentration oder betrachtet das System sogar in salzfreier Umgebung, dann führen die starken Wechselwirkungen im Ensemble dazu, dass Einzelketteneigenschaften teilweise oder sogar vollständig durch kollektive Wechselwirkungen überlagert werden.

Elektrophoretische Methoden zur Bestimmung der effektiven Ladung von Polyelektrolyten und Kolloiden spielen eine immer größere Rolle^[18,19,20,21,22]. Die elektrophoretische Mobilität steht mit der effektiven Ladung eines Moleküls in direktem Zusammenhang. Sie erlaubt somit, abhängig von der Methode, eine direkte^[23] oder indirekte^[24] Bestimmung der Ladungsdichte. Für die indirekte Bestimmung sind zusätzliche Größen wie der Diffusionskoeffizient oder der Trägheitsradius notwendig. Diese Größen lassen sich über einen großen Konzentrationsbereich mithilfe von Streumethoden (insbesondere Lichtstreuung) oder spektroskopischen Methoden, wie der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie, bestimmen.

Ausgehend von der Synthese eines maßgeschneiderten Polyelektrolyten, der neben einer, durch polymeranaloge Reaktionen, einstellbaren Ladungsdichte auch gute Lösungseigenschaften in organischen Lösungsmitteln aufweist, soll im Folgenden der Versuch unternommen werden, die effektive Ladungsdichte eines Polyelektrolyten in organischen Lösungsmitteln zu bestimmen. Untersuchungen in polaren organischen Lösungsmitteln sind deshalb ganz wesentlich, da Experimente in wässrigen Medien intrinsisch eine Kontrolle der Ionenstärke im Bereich niedriger Werte verhindern, was insbesondere in der Autoprotolyse von Wasser, der Aufnahme von atmosphärischen Kohlenstoffdioxid und der effektiven Solubilisierung von ionischen Verbindungen etwas aus Glaswaren begründet^[25].

Anschließend soll der Polyelektrolyt bei einer festen Ladungsdichte unter Verwen-

dung von Lichtstreuung und Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie auf seine spezifischen Eigenschaften in Lösung bei verschiedenen Fremdsalz- und Polymerkonzentrationen untersucht werden. Ferner soll die elektrophoretische Mobilität im organischen Lösungsmittel auf die Konzentrationsabhängigkeiten untersucht werden. Auf Basis der erhaltenen Daten soll unter Zuhilfenahme verschiedener Theorie letztlich die effektive Ladung des Polyelektrolyten bestimmt, die Ergebnisse der verschiedenen Methoden verglichen und hinsichtlich Relevanz und Aussagekraft diskutiert werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polymere, die in einem polaren Lösungsmittel (H_2O , $MeOH$, ...) eine beträchtliche Ladungsdichte erzeugen^[26]. Sie werden üblicherweise als Poly- oder Makroionen bezeichnet, da sie mehrere ionische Gruppen entlang der Kette aufweisen. In Lösung wird die Gesamtladung der dissoziierten ionischen Gruppen am Makromolekül durch eine diffuse Ionenwolke aus niedermolekularen Gegenionen kompensiert. Die Anwesenheit kleiner Elektrolytionen in unmittelbarer Umgebung und weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den am Polymerrückgrat gebundenen ionischen Gruppen sind Ursache für das spezifische, physikochemische Verhalten von Polyelektrolyten.

In der Natur stellt DNA den wichtigsten Polyelektrolyten dar. Aber auch Proteine, Polysaccharide oder Polypeptide können typische Polyelektrolyteigenschaften aufweisen. In der Industrie hingegen werden Polyelektrolyte verwendet, um beispielsweise die Rheologie von Lösungen zu verändern oder das Aggregationsverhalten von Kolloiden zu beeinflussen. Weitere Anwendungsgebiete finden sich in der Erdölindustrie, der Papierverarbeitung oder in der Wasseraufbereitung.

2.2 Definition der Ladung

Kovalent gebundene ionische Gruppen unterscheiden Polyelektrolyte fundamental von ihren ungeladenen Äquivalenten. Die einfachste Beschreibung der Ladung eines Polyelektrolyten ist die lineare Ladungsdichte. Sie beschreibt die Anzahl der Elementarladungen e pro Kettensegment und wird mit l/b ausgedrückt, wobei b der mittlere, lineare Abstand zwischen zwei ionischen Gruppen und l der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Monomeren ist.

Hierfür müssen einige wichtige Annahmen gemacht werden: (1) Alle Ladungen, selbst in einiger Entfernung zur Hauptkette, werden als Ladung direkt am Rückgrat betrach-

2 Theoretischer Hintergrund

tet. (2) Der diskrete Abstand zwischen den Ladungen ist über die gesamte Länge gleich verteilt.

Neben der Beschreibung des Makroions sind Informationen über die Umgebung, wie Lösungsmittel, Gegenionen, Coionen und andere Polymerketten, nötig. Diese zusätzlichen Informationen werden in zwei Größen festgehalten. Die erste der beiden ist die Bjerrumlänge l_b , welche den Abstand beschreibt, über den zwei isolierte Ladungen elektrostatische Wechselwirkungen in der Größenordnung der thermischen Energie des Mediums erfahren.

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0kT} \quad (2.1)$$

mit k : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur

ϵ : Permittivität des Lösungsmittels bzw. im Vakuum

Die zweite Größe beschreibt die räumliche Ausdehnung der diffusen Ionenwolke aus Gegenionen in Lösung und wird als Debye-Länge κ^{-1} (Abschirmlänge) bezeichnet.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0kT}{\sum_i c_{0,i}(ez_i)^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0kT}{2N_a e^2 I} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

mit $c_{0,i}$: Konzentration der Spezies i mit Valenz z_i

N_a : Avogadrozahl

I : Ionenstärke in mol/L

Aus der Definition der Debye-Länge folgt, dass die räumliche Ausdehnung der Gegenionenwolke in salzfreier Lösung am größten ist. Das charakteristische Verhalten von Polyelektrolyten ist hier am deutlichsten zu beobachten. Im Gegensatz dazu verhalten sich Polyelektrolyte in ausreichend hoch konzentrierten Salzlösungen wie neutrale Polymere.

Aus dem mittleren Ladungsabstand b und der Bjerrumlänge, die den Abstand zwischen zwei Ladungen auf dem Polyelektrolyten, bei dem die elektrostatische Abstößungsenergie der thermischen Energie kT entspricht, beschreibt, erhält man einen Ausdruck für die reduzierte Ladungsdichte ξ . Sie ist die gebräuchlichste Größe, um die Ladung von Polyelektrolyten zu beschreiben und ermöglicht einen Vergleich der Ladungsdichte verschiedener Polyelektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln.

$$\xi = \frac{l_b}{b} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTb} \quad (2.3)$$

2.3 Potentialbetrachtung

Die bei der Dissoziation von Polyelektrolyten auftretenden Wechselwirkungen lassen sich über die Poisson-Boltzmann Gleichung erfassen. Sie beschreibt das Potential in der Umgebung eines geladenen Teilchens.

$$\Delta^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon\epsilon_0} \rho(r) = \rho_0 e^{-\frac{e\phi(r)}{kT}} \quad (2.4)$$

mit $\phi(r)$: Potential im Abstand r
 $\rho(r)$: Ladungsdichte im Abstand r
 ρ_0 : Ladungsdichte für $r \rightarrow \infty$

Eine vereinfachte Form der Gleichung 2.4 ist die linearisierte Darstellung aus der Debye-Hückel Theorie, die für $eU \ll kT$ Gültigkeit besitzt und folglich die Form eines abgeschirmten Coulomb-Potentials besitzt.

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r} \quad (2.5)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich näherungsweise die Verteilung der Gegen- und Coionen berechnen. Im Fall von Polyelektrolyten wird das Potential auch von der Gestalt der Ketten beeinflusst, welche im Fall flexibler Ketten auch von äußeren Einflüssen (Salzkonzentration, Lösungsmittel, etc.) abhängig ist.

2.4 Gegenionen Kondensation

In den allermeisten Fällen ist die tatsächliche Zahl dissoziierter, ionischer Gruppen (deutlich) geringer, als die durch die chemische Struktur vorgegebene Anzahl. Dies bedeutet, dass ein Teil der Ionen an der Kette „angehaftet“ oder kondensiert sein muss. Dies führt zu einer partiellen Neutralisation einiger geladener Gruppen und tritt selbst dann ein, wenn es sich um Bedingungen handelt, bei denen die ionischen Gruppen vollständig dissoziiert sein sollten^[27,28,29,30].

Das Prinzip der Gegenionen Kondensation ermöglicht es, eine Vielzahl von Eigenschaften von Polyelektrolyten und Abweichungen von der Debye-Hückel Theorie zu

2 Theoretischer Hintergrund

erklären und vorherzusagen.

In den späten 60er Jahren beschrieben Manning^[28,31,32] und Oosawa^[29,33] unabhängig voneinander ein Modell zur physikalischen Beschreibung der Gegenionenkondensation. Der Polyelektrolyt wird dabei als zylinderförmig (Stäbchen) und gleichmäßig geladen angenommen. Die Gegenionenkondensation besitzt ihren Ursprung in einem Gleichgewicht aus Entropie und elektrostatischer Energie.

Gegenionen, welche in das Medium dissoziieren besitzen eine höhere Entropie, als Gebundene. Durch die Dissoziation der Ionen kommt es gleichzeitig zu elektrostatischen Wechselwirkungen und somit zu einem Anstieg der elektrostatischen Energie. Man unterscheidet weitestgehend zwischen *kondensierten* und *freien* Gegenionen (Abbildung 2.1). Letzteren ist erlaubt, sich frei im Lösungsmittelraum zu bewegen, während die kondensierten Gegenionen sich nur entlang der geladenen Kette bewegen können bzw. lokal gebunden sind.

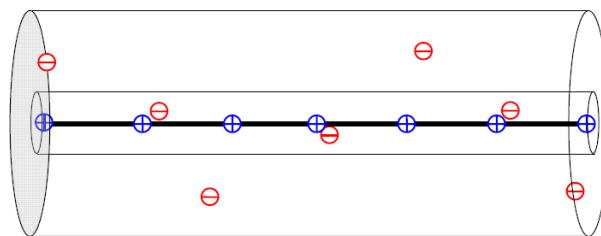


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Manning-Kondensation. In diesem Fall ist der Abstand zwischen den Ladungen zu klein und ein Teil der Gegenionen ist auf der Kette gebunden^[34].

Für ein univalentes System macht die Manning-Theorie folgende Vorhersage: Für den Fall $\xi \leq 1$ kommt es zu keiner Kondensation und $\xi_{eff} = \xi$. Sobald $\xi > 1$ wird, beginnt ein Teil der Gegenionen zu kondensieren, bis ein einheitlicher Wert erreicht wird ($\xi_{eff} = 1$). $\xi = 1$ ist kritische Größe für das Einsetzen der Gegenionenkondensation. Im Allgemeinen gilt für Gegenionen der Valenz z : $\xi_c = 1/|z|$ und für $\xi > \xi_c$ gilt $\xi_{eff} = \xi/|z|$ ^[35].

Die Manning-Theorie ist Grundlage vieler Diskussionen und die Theorie der kondensierten Gegenionen wird in der Literatur teils akzeptiert^[36,37,38], aber auch abgelehnt bzw. gilt als umstritten^[39,40,41,42]. Allgemein wird die Theorie nur schlecht durch Experimente bestätigt. Beweise wurden meist indirekt für ein spezielles Polymer und unter bestimmten Bedingungen geliefert^[35].

2.4.1 Theorie von Muthukumar

Muthukumar entwickelte eine Theorie zur Gegenionenkondensation für flexible Polyelektrolyte, welche analytische Ausdrücke für die Beiträge zur freien Energie F liefert. Die Theorie minimiert F in Bezug auf zwei generelle Parameter: (1) den Expansionskoeffizienten α_{Rg} und (2) den Dissoziationsgrad γ . Durch Berechnungen und minimieren von F simulierte er α_{Rg} und γ für drei experimentell erhältliche Größen: die Bjerrumlänge, die Salzkonzentration und der Ungleichheit zwischen makroskopischer und mikroskopischer Dielektrizitätskonstante. Im Gegensatz zur Manning-Theorie verläuft ξ_{eff} stetig und die Polymere werden nicht als starr betrachtet.

Die effektive Ladung eines Polyelektrolyten in Lösung ist abhängig von der Adsorption von Gegenionen, welche kontrolliert wird durch die Balance von attraktiven Coulombenergien (Bildung von Ionenpaaren) und dem Verlust an translatorischer Energie der Gegenionen. Weiterhin hängt die Verteilung der Gegenionen um das Makroion von dessen Konformation ab. Letztere hängt jedoch auch von der Zahl adsorbierter Gegenionen ab. Folglich bieten sich selbstkonsistente Rechenmethoden an, um sowohl effektive Ladung als auch Größe des Polyelektrolyten zu berechnen^[34].

2.5 Osmotischer Druck, Donnan-Effekt

Misst man den osmotischen Druck von geladenen oder ungeladenen Polymeren, so kommt es zu Abweichungen vom Idealverhalten. Die Gleichung für den osmotischen Druck muss dementsprechend angepasst werden.

$$\frac{\Pi}{c_P} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c_P + A_3 c_P^2 + \dots \right) \quad (2.6)$$

mit Π :	osmotischer Druck
c_P :	Polymerkonzentration in g/L
R :	Gaskonstante
T :	Temperatur
M_n :	Zahlenmittel der Molmasse
A_2, A_3 :	2. und 3. Virialkoeffizient

Für neutrale Lösungen tritt eine Abweichung vor allem durch die Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Lösungsmitteln auf. In Gleichung 2.6 werden diese Ab-

2 Theoretischer Hintergrund

weichungen durch die Virialkoeffizienten ausgeglichen. In Polyelektrolytlösungen geht man davon aus, dass die Gegenionen, aufgrund der Elektroneutralität, nicht durch eine semipermeable Membran diffundieren können. Π hängt zusätzlich von der Anzahl an Ladungen z_P pro Polymerkette ab. Für den idealen osmotischen Druck erhält man damit folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Pi_{id}}{c_P} = RT \frac{1}{M_n} (z_P + 1) \quad (2.7)$$

Der osmotische Koeffizient ϕ drückt das Verhältnis zwischen gemessenem und idealem osmotischen Druck aus. Alternativ lässt er sich auch als Verhältnis von effektiver Ladung und z_P ausdrücken. Somit erhält man einen Ausdruck für den gemessenen osmotischen Druck von salzfreien Polyelektrolytlösungen, wobei ϕ sowohl Solvations- als auch ionische Wechselwirkungen beinhaltet.

$$\frac{\Pi}{c_P} = \phi RT \frac{1}{M_n} (z_P + 1) \quad (2.8)$$

Praktisch ist es jedoch nicht möglich M_n von Polyelektrolyten mittels Membranosmometrie in salzfreier Lösung zu bestimmen, da der von c_P abhängige osmotische Koeffizient ϕ nicht bekannt ist. Durch die Zugabe von Fremdsalz wird eine Bestimmung von M_n ermöglicht, da die Makroionen von ihren Gegenionen entkoppelt werden. Gleichung 2.6 lässt sich somit in Abhängigkeit von der Fremdsalzkonzentration c_S ausdrücken:

$$\frac{\Pi}{c_P} = RT \left(\frac{1}{M_n} + \frac{z_{eff}^2}{4M_n^2 c_S} c_P + \dots \right) \quad (2.9)$$

Die Abweichung von der linearen Abhängigkeit lässt sich durch den Donan-Effekt interpretieren, welcher sich in A_2 zeigt und bei Polyelektrolytlösungen mit zusätzlichem Salz auftreten kann^[34].

$$A_2 = \frac{z_{eff}^2}{4M_n^2 c_S} \quad (2.10)$$

Will man also auf $c_P = 0$ extrapolieren, ist es nötig, bei hohen Salzkonzentrationen zu messen, um A_2 zu minimieren.

2.6 Einfluss von Salz auf den Diffusionskoeffizienten

Der Einfluss von Salzen auf statische und dynamische Eigenschaften von Polyelektrolyten ist in der Literatur hinreichend bekannt^[43,44]. In verdünnten Lösungen ist dabei das Verhältnis $\lambda = \frac{c_P}{c_S}$ aus der Konzentration an funktionellen Gruppen c_P und aus der zugesetzten Salzkonzentration c_S ausschlaggebend.

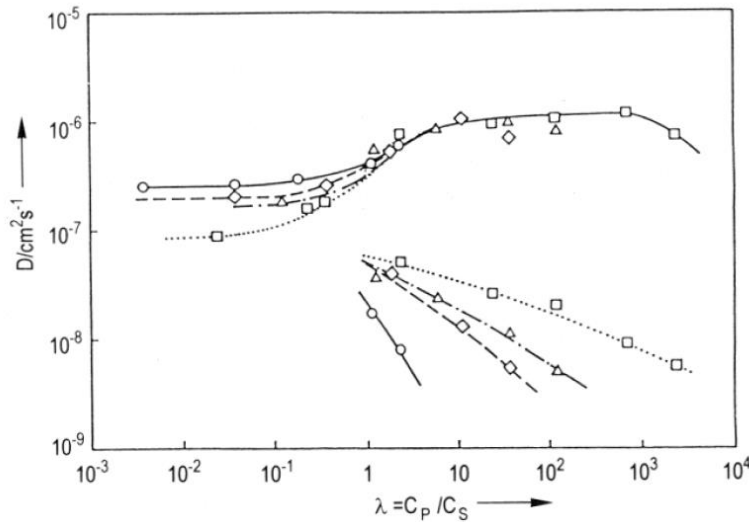


Abbildung 2.2: Diffusionskoeffizienten von quaternisiertem Polyvinylpyridin gegen λ . Die einzelnen Symbole stehen für verschiedene Salzkonzentrationen^[44,34].

Besonders der Diffusionskoeffizient zeigt eine starke Abhängigkeit von λ und lässt sich in drei Regionen aufteilen:

1. $\lambda < 1$

D bleibt mit wachsendem λ konstant

2. $1 < \lambda < 10$

D wird mit wachsendem λ deutlich größer und zum *fast mode*. Zusätzlich kommt ein zweiter Prozess hinzu, der als *slow mode* bekannt ist

3. $10 < \lambda$

Der *fast mode* erreicht einen konstanten Wert, welcher ungefähr zwei Größenordnungen schneller ist, als für $\lambda < 1$. Der *slow mode* sinkt weiterhin mit wachsendem λ .

Coupled-mode Theorie

Der *fast mode*, welcher in Region 2 und 3 auftritt, wird durch die coupled mode Theorie beschrieben. Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen wird das langsamere Makroion durch die schnellen Gegenionen beschleunigt, was zu größeren Diffusionskoeffizienten (kleineren, effektiven Radien) führt.

- Bereich 1** Hohe Salzkonzentrationen führen zur Abschirmung der Coulombkräfte, wodurch das Coupling zwischen Poly- und Gegenion nur sehr schwach ist. Somit können sich alle Ketten unabhängig voneinander bewegen und die Eigenschaften der Einzelketten werden experimentell zugänglich.
- Bereich 2** Das Coupling nimmt zu, wodurch die Polyionen beschleunigt werden.
- Bereich 3** Die Polyionen sind vollständig an die Bewegung der Gegenionen gebunden, wodurch der Diffusionskoeffizient einen konstanten Wert annimmt.

Der *slow mode* kann im Bereich $\lambda > 1$ auftreten und stellt einen zweiten, separaten Prozess zum *fast mode* dar. Der Ursprung des *slow mode* ist in der Literatur umstritten. Zum einen wird er kinetisch gefangenen Aggregaten zugeordnet^[45], zum anderen als Koexistenz zwischen solvatisierten Polyelektrolyten und dessen Aggregaten beschrieben^[46].

2.7 Elektrophorese von Polyelektrolyten

Liegt ein externes elektrisches Feld an, bewegen sich Polyelektrolyte in Lösung immer zum niedrigeren elektrostatischen Potential. Diese Bewegung lässt sich sowohl in freier Lösung als auch in Anwesenheit eines Trennmediums (Gele, neutrale Polymere, etc.) beobachten. Das Verhältnis aus Bewegungsgeschwindigkeit ν zur elektrischen Feldstärke E definiert die elektrophoretische Mobilität.

$$\mu = \frac{\nu}{E} \quad (2.11)$$

Ist das elektrische Feld ausreichend klein, werden Verzerrungen der Gegenionenwolke um den Polyelektrolyten vermieden und die Mobilität wird zu einer stoffspezifischen Eigenschaft, unabhängig von der Feldstärke.

Ein externes elektrisches Feld induziert vier Arten von Kräften F , die auf einen Polyelektrolyten mit der Gesamtladung Q einwirken:

1. $F_e = QE$: Die Coulombkraft F_e wirkt direkt auf die Ladungen des Polyelektrolyten und ist für gleichmäßig verteilte Ladungen über die gesamte Kette stetig verteilt.
2. $F_h = -f\nu$: Entgegengesetzt zu F_e wirkt eine Reibungskraft auf das Makroion, welche durch die Gestalt des Polymers und die Viskosität des Lösungsmittels bestimmt wird (f ist der Reibungskoeffizient der Polymerkette).
3. F_c : Das elektrische Feld wirkt auch auf die Gegenionen mit der Gesamtladung $-Q$, welche eine diffuse Wolke um das Makroion bilden.
4. F_R : Der Polyelektrolyt und die Gegenionen können durch das elektrische Feld polarisiert werden, was zu einem lokalen Dipol führt. Dadurch kommt es zusätzlich zu einem Relaxationsprozess.

Im Gleichgewicht können die Kräfte wie folgt ausgedrückt werden^[47,35]:

$$F_e - F_h - F_c - F_R = 0 \quad (2.12)$$

Für geladene Kolloide und niedermolekulare Ionen gilt das gleiche Kräftegleichgewicht^[48]. Unterschiede für Polyelektrolyte lassen sich durch die komplexe Architektur, die Kettenflexibilität und die Wechselwirkungen zwischen Polyion und Gegenionen erklären.

2.7.1 Modelle zur Beschreibung der Mobilität

Henry-Modell

Henry formulierte bereits 1931 eine Debye-Hückel Lösung für die Elektrophorese von Kugeln und Zylindern^[49]. Betrachtet man einen Polyelektrolyten als Zylinder bei dem die Ladungen über den gesamten Zylinder gleichmäßig verteilt sind, so lässt sich das Oberflächenpotential Ψ_s ausdrücken als:

$$\Psi_s = 2\xi \frac{K_0(a\kappa)}{a\kappa K_1(a\kappa)} \quad (2.13)$$

2 Theoretischer Hintergrund

K_0 und K_1 sind Besselfunktionen und a ist der Zylinderradius. Für einen unendlich langen Zylinder gibt Henry eine Lösung für die Mobilität an, welche F_e, F_h und F_c berücksichtigt.

$$\mu = \Psi_s \beta(a\kappa) \quad (2.14)$$

$\beta(a\kappa)$ ist eine analytische Funktion, die für $(a\kappa = 0)$ 1 und für $(a\kappa = \infty)$ 1.5 ist. Das Henry-Modell besitzt mehrere Mängel. Die meisten Polymere sind inhärent flexibel und nicht als unendlich lang zu betrachten. Zusätzlich ist die Debye-Hückel-Linearisierung nur für geringe Ladungsdichten ($\xi < 1$) gültig.

Manning-Modell

Manning hingegen wendet sein Konzept der Gegenionen Kondensation auf linear angeordnete diskrete Punktladungen an und erhält für die Mobilität^[50,51]:

$$\mu = \frac{6\pi\eta l_b}{\varsigma} - 2\xi \left[1 - \exp\left(\frac{-\kappa l_b}{\xi}\right) \right] \quad (2.15)$$

ς beschreibt die Reibung, wenn die Kette in ihre Monomere unterteilt werden würde. Mannings Lösung berücksichtigt jedoch nicht den Einfluss der Relaxation, welche Manning als separate Korrektur beschreibt. Diese gewinnt an Bedeutung, wenn κl_b minimiert wird.

Weitere Modelle

Neben Manning und Henry, welche beide die Flexibilität der Kette vernachlässigen, gibt es noch weitere Modelle^[41,52,53,54] für die elektrophoretische Mobilität. Muthukumar beschreibt in seiner Theorie einen Ansatz, welcher für sämtliche Anordnungen verbundener Punktladungen gilt, indem er den Strukturfaktor $S(kR_g)$ und den Trägheitsradius R_g berücksichtigt^[55]. Q_{eff} ist hier die effektive Ladungsdichte des Polyelektrolyten.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{Q_{eff}}{6\pi\eta_0 R_g} \mathcal{M}(\kappa R_g) \\ &= \frac{Q_{eff}}{6\pi\eta_0 R_g} \left[\frac{2R_g}{\pi N} \int_0^\infty \frac{k^2}{k^2 + x^2} S(kR_g) dk \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

3 Charakterisierungsmethoden

3.1 NMR

Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) wird das Spektrum durch Absorption elektrischer Strahlung durch sich in einem äußeren Magnetfeld befindlicher Atomkerne erzeugt. Hierfür eignen sich Kerne mit einer ungerade Zahl an Neutronen oder Protonen, wie beispielsweise ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F . Befindet sich ein solcher Kern in einem statischen, magnetischen Feld, so hat er aufgrund seines magnetischen Kernmoments unterschiedliche Orientierungsmöglichkeiten. Diese sind durch die Kernspinquantenzahl m_l ($l = \text{Kernspin}$) gegeben, wobei m_l Werte von $-l, \dots, +l$ annehmen kann.

Wirkt nun auf den Kern ein zusätzliches elektromagnetisches Feld, das einen Vektor senkrecht zum magnetischen Feld besitzt, so kann eine Umorientierung der Kernmomentachse erfolgen. Die dafür benötigte Energie wird dem Hochfrequenzfeld entzogen. Die Energiedifferenz und die ihr entsprechende Frequenz ν der absorbierten Strahlung ist abhängig vom Atomkern ($\mu_l =$ magnetisches Kernmoment, $l =$ Kernspin) und proportional zur Stärke des äußeren Magnetfeldes H_0 .

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{\mu_l \cdot H_0}{I} \quad (3.1)$$

Damit ΔE möglichst groß wird, sind Kerne mit ungeradem Spin ($l = \frac{1}{2}$) nötig, da hier das Verhältnis $\frac{\mu_l}{I}$ möglichst groß ist.

Die zu vermessene Probe wird in Lösung in ein statisches Magnetfeld H_0 eingebracht. Um die Probe herum befindet sich zusätzlich eine Induktionsspule, die ein Wechselfeld mit der Frequenz ν erzeugt. Nun wird H_0 variiert bis es zum Resonanzfall kommt, bei dem die Probe einen Teil der (Feld-)Energie absorbiert, was sich in einer Stromänderung¹ bemerkbar macht. Aus der Stromänderung kann anschließend ein Resonanzspektrum erstellt werden.

¹der Strom, der zur Erzeugung des elektrischen Felds benötigt wird

3 Charakterisierungsmethoden

Bisher wurde von dem Idealfall ausgegangen, dass der Atomkern keine Elektronenhülle besitzt bzw. die Hülle nicht mit dem Magnetfeld wechselwirkt. Die Elektronenhülle führt jedoch dazu, dass das Feld zum Kern hin abgeschwächt wird, woraus ein effektives Feld H_{eff} resultiert. Dabei gilt:

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 \quad (3.2)$$

Das Resonanzsignal erscheint, im Vergleich zum nicht abgeschirmten Kern, somit erst bei höheren Feldstärken. Diesen Effekt bezeichnet man als „chemische Verschiebung“ δ , welcher abhängig von der elektronischen bzw. chemischen Umgebung des Kerns ist. Um eine geräteunabhängige Verschiebung zu erhalten, muss der Wert für δ noch durch

$$\delta_i = \frac{H_s - H_i}{H_0} \quad (3.3)$$

korrigiert werden. δ_i ist dabei ohne Dimension und wird generell in *ppm* (parts per million) angegeben.

3.2 Gelpermeationschromatographie

Die GPC stellt eine der Standardcharakterisierungsmethoden für Polymere dar. Im Gegensatz zu Osmose oder Lichtstreuung ist sie eine Relativmethode, was eine Kalibrierung mittels entsprechender Standards unabdingbar macht.

Bei der Gelpermeationschromatographie handelt es sich um einen Sonderfall der Flüssigkeitschromatographie, bei der die Probe nach ihrem hydrodynamischen Volumen aufgetrennt wird. Dabei besteht die stationäre Phase meist aus einem kugelförmigen, porösen Material mit definierter Porengröße, beispielsweise hochvernetztes Polystyrol. Die Kugeln quellen im Eluenten auf, wodurch die Hohlräume für die Probe zugänglich gemacht werden.

Wie bereits erwähnt, findet die Auftrennung über das hydrodynamische Volumen statt. Dabei haben Moleküle mit kleinerem Volumen eine höhere Verweildauer auf der Säule, da sie statistisch öfter in die Poren eindringen. Daher eluieren bei der GPC zuerst die größeren Moleküle. Die Grenzen der Methode werden durch das obere und untere Ausschlussvolumen dargestellt. Sind die Moleküle zu groß, können sie nicht in die Poren diffundieren, wodurch es zu keiner Auftrennung kommt. Ähnliches gilt für zu kleine Moleküle. Hier können alle Teilchen in die Poren eindringen, wodurch keine

Auftrennung stattfindet. In diesem Fall spricht man vom unteren Ausschlussvolumen. Generell gilt, dass die Probe nicht mit dem Säulenmaterial wechselwirken sollte, wie es beispielsweise bei Polyelektrolyten der Fall sein kann.

Um eine Molmassenverteilung der Probe zu erhalten ist, wie eingangs erwähnt, eine Kalibrierung notwendig. Dabei erhält man durch Vermessung von Standards mit bekannter Molmasse einen Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionsvolumen. Durch Auftragung von $\log M$ gegen V_e erhält man eine Kalibriergerade, die es später ermöglicht, die Molmasse der unbekannt Probe zu bestimmen. Diese Art der Kalibrierung ist jedoch stark limitiert, da sie streng genommen nur für Polymere gleicher chemischer Struktur und Architektur gilt.

Für eine Molmassenbestimmung unabhängig von Struktur und Topologie verwendet man eine universelle Kalibrierung unter Verwendung der Kuhn-Mark-Houwink-Koeffizienten. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Koeffizienten nicht für alle Polymere zugänglich sind und erst aufwändig bestimmt werden müssten. Dies ist in der Praxis eher unüblich.

3.3 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung an Molekülen erlaubt die Bestimmung von Form, Molmasse und Größe von Teilchen in Lösungen. Sie ist eine Absolutmethode, was die Verwendung von Standards zwecks Kalibrierung überflüssig macht. Generell unterscheidet man zwischen statischer Lichtstreuung, bei der die Intensität über die Zeit gemittelt wird, und dynamischer Lichtstreuung, bei der die Intensitätsfluktuation zeitaufgelöst betrachtet wird. Je nach Methode erhält man unterschiedliche Informationen über die Teilchen.

3.3.1 Statische Lichtstreuung

Trifft Licht als Welle auf ein Molekül oder Atom, so werden die Elektronen relativ zum Kern verschoben, wodurch im Teilchen ein Dipolmoment induziert wird. Der so entstandene Dipol entsendet seinerseits erneut elektromagnetische Wellen, senkrecht zur Schwingungsebene des Dipols. Bei diesem Vorgang spricht man von elastischer (Wellenlänge von einfallender und austretender Welle ist identisch) Streuung. Die Größe des Dipolmoments ist proportional zur Polarisierbarkeit α .

Die fundamentale Gleichung der Lichtstreuung wurde von Lord Rayleigh theoretisch hergeleitet und gilt ausschließlich für Gase. Durch Erweitern der Gleichung mit

3 Charakterisierungsmethoden

der Fluktuationstheorie nach Einstein und Smoluchowsky wurde eine Gültigkeit für Flüssigkeiten und Lösungen geschaffen. Hierfür ist es nötig, dass das beobachtete Volumenelement bzw. die zu untersuchende Probe einen anderen Brechungsindex aufweist als die Umgebung. Andernfalls kommt es zu keiner Streuung. In reinen Flüssigkeiten tritt dies durch Dichtefluktuationen, in Lösungen durch zusätzliche Konzentrationschwankungen auf.

Mittels statischer Lichtstreuung ist es möglich, das Gewichtsmittel M_w , das z-Mittel des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ und den zweiten Virialkoeffizienten A_2 , welcher die Wechselwirkung Probe - Lösungsmittel ausdrückt, zu bestimmen. Dazu betrachtet man in der statischen Lichtstreuung die zeitlich gemittelte Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel.

Mittels Lichtstreuung können generell zwei Arten von Teilchen, kleiner und größer $\lambda/60$, unterschieden werden. Sind die Teilchen **kleiner** $\lambda/60$, so spricht man von einem Punktstreuer. Hier liegen die Streuzentren so dicht zusammen, dass nur konstruktive Interferenz auftritt. Dadurch wird die Streuintensität winkelunabhängig und kann mittels 3.4 beschrieben werden.

$$I \propto KkT \frac{c}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,N}} \quad (3.4)$$

- mit K: Kontrastfaktor
k: Boltzmann-Konstante
T: Temperatur
c: Konzentration
 $\frac{\partial \pi}{\partial c}$: osmotische Kompressibilität

Für die osmotische Kompressibilität $\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)$ gilt für reale Lösungen nach van't Hoff:

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \right) \quad (3.5)$$

- mit M: Molmasse des gelösten Teilchens
 A_2 : 2. Virialkoeffizient

Der Kontrastfaktor K beschreibt die Streukraft der Teilchen und hängt in erster Linie von der Polarisierbarkeit der Probe bzw. dem Brechungsindexinkrement ab.

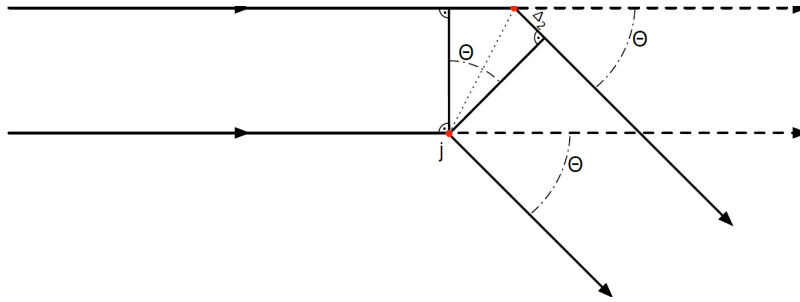


Abbildung 3.1: Interferenzen an zwei Streuzentren

$$K = \frac{4\pi^2 n_D^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (3.6)$$

- mit n_D : Brechungsindex der gelösten Substanz
 λ_0 : Wellenlänge des einfallenden Lichts
 N_A : Avogadro-zahl
 $\frac{\partial n}{\partial c}$: Brechungsindexinkrement

Da die absolute Intensität unter anderem auch von geräteabhängigen Faktoren, wie Laserleistung, Abstand zwischen Probe und Detektor r_D , Größe des Streuvolumens V , abhängt, ist es sinnvoll, die gemessene Intensität mit einem bekannten Standard (meist Toluol) zu kalibrieren. Dadurch erhält man das Rayleigh-Ratio R , für das gilt:

$$R = (I_{\text{Lösung}} - I_{\text{Lösungsmittel}}) \frac{r_D^2}{V} = \frac{I_{\text{Lösung}} - I_{\text{Lösungsmittel}}}{I_{\text{Standard}}} \cdot RR_{\text{Standard}} \quad (3.7)$$

Durch Kombination der Gleichungen 3.4, 3.5 und 3.6 erhält man die Zimmgleichung für Punktstreuer (Teilchen kleiner $\lambda/20$):

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (3.8)$$

Bei Teilchen **größer** $\lambda/60$ müssen nun mehrere Streuzentren betrachtet werden, wodurch zusätzliche destruktive Interferenzen eine Rolle spielen. Somit wird die Intensität winkelabhängig, da sich die Interferenzen mit dem Beobachtungswinkel ändern (siehe Abbildung 3.1).

Anstelle des Beobachtungswinkels führt man jedoch den Streuvektor \vec{q} ein, welcher die Differenz zwischen einfallendem Strahl und Streustrahl definiert. Für \vec{q} gilt:

3 Charakterisierungsmethoden

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (3.9)$$

Um nur Interferenzen zwischen intrapartikulären Streuzentren zu erhalten, wird in verdünnten Lösungen gemessen. Dadurch ergibt sich für die Streuintensität $I(q)$ folgender Ausdruck:

$$I(q) = NK \sum_{i=0}^Z \sum_{j=0}^Z \langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle \quad (3.10)$$

- mit N: Zahl identischer Teilchen im Streuvolumen
 Z: Anzahl der Streuzentren pro Teilchen
 \vec{r}_{ij} : Abstand zwischen zwei Streuzentren in einem Teilchen

Für isotrope Teilchen erhält man den Partikelformfaktor $P(q)$, welcher die normierte Streuung für ein Teilchen wiedergibt.

$$\begin{aligned} P(q) &= \frac{1}{NZ^2K} I(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=0}^Z \sum_{j=0}^Z \langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle \\ &= \frac{1}{Z^2} \sum_{i=0}^Z \sum_{j=0}^Z \left(1 - \frac{1}{6} q^2 \langle r_{ij}^2 \rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Unter Verwendung der Definition für den Trägheitsradius R_g

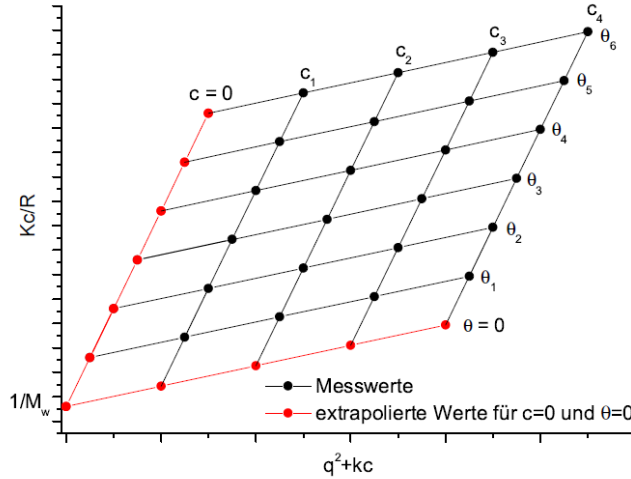
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2Z^2} \sum_{i=0}^Z \sum_{j=0}^Z r_{ij}^2 \quad (3.12)$$

erhält man einen vereinfachten Ausdruck für $P(q)$, der nur noch von R_g und q^2 abhängt.

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \quad (3.13)$$

Kombiniert man die Gleichungen 3.8 und 3.13, so erhält man die Zimm-Gleichung für große Teilchen.

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{MP(q)} + 2A_2c = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2c \quad (3.14)$$

Abbildung 3.2: exemplarischer Zimm-Plot^[1]

Unter Verwendung der Zimm-Gleichung lässt sich abschließend aus dem Zimm-Plot (Abbildung 3.2) durch extrapolieren auf $c = 0$ und $q = 0$ das Massengewichtsmittel M_w , das z-Mittel des Trägheitsradienquadrat $\langle R_g^2 \rangle_z$ und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 bestimmen.

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{\sum n_i M_i^2 \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum n_i M_i^2} \quad (3.15)$$

3.3.2 Dynamische Lichtstreuung

Im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung betrachtet man bei der dynamischen Lichtstreuung die zeitaufgelöste Intensitätsfluktuation. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung diffundieren die Teilchen frei im Lösungsmittel, wodurch sich die Interferenzen zeitlich stetig ändern. Durch entsprechende Auswertung der Intensitätsfluktuation erhält man aus der dynamischen Lichtstreuung den Diffusionskoeffizienten und somit den hydrodynamischen Radius R_h . Aus der zeitlichen Intensitätsfluktuation wird die Intensitätskorrelationsfunktion g_2 gemäß

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (3.16)$$

berechnet. Dazu wird die Intensität zum Zeitpunkt t mit der Intensität zum Zeitpunkt $t + \tau$ multipliziert. Durch wiederholtes Durchführen der Funktion g_2 für verschiedene Werte für τ erhält man eine exponentiell abfallende Funktion für $g_2(q, \tau)$.

3 Charakterisierungsmethoden

Über die Siegert-Relation wird die Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(q, \tau)$ in die Amplitudenkorrelationsfunktion $g_1(q, \tau)$ überführt.

$$g_1(q, \tau) = \sqrt{\frac{\langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} - 1} = \sqrt{g_2 - 1} \quad (3.17)$$

$g_1(q, \tau)$ erhält man ausserdem durch Fouriertransformation der van Hove-Selbstkorrelationsfunktion, die einen Zusammenhang zwischen $g_1(q, \tau)$ und dem Diffusionskoeffizienten D liefert.

$$g_1(q, \tau) = B \cdot \exp(-q^2 D \tau) \quad (3.18)$$

Betrachtet man polydisperse Systeme, so ist $g_1(q, \tau)$ keine einfach abklingende Exponentialfunktion, sondern setzt sich aus einer Überlagerung mehrere Exponentialfunktionen zusammen, die mit der Verteilungsfunktion $P(D)$ gewichtet werden. $P(D)$ hängt dabei von der Teilchenzahl, der Teilchenmasse und dem Partikelformfaktor ab. Aus der Anfangssteigung der Korrelationsfunktion kann man den Diffusionskoeffizienten für einen Winkel bestimmen. Da D aber auch vom Partikelformfaktor abhängt, wird dieser zwangsläufig winkelabhängig. Daher ist D nur ein apparenter Diffusionskoeffizient.

$$D_{app} = \frac{\sum n_i M_i^2 P_i(q) D_i}{\sum n_i M_i^2 P_i(q)} \quad (3.19)$$

Durch Extrapolation von D_{app} gegen $q=0$ ($P(q)=1$) erhält man das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$. Über die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 3.20) kann nun aus dem z-Mittel des Diffusionskoeffizienten der kugeläquivalente hydrodynamische Radius berechnet werden.

$$\frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} \equiv R_h \quad (3.20)$$

ρ -Verhältnis

Das ρ -Verhältnis erlaubt eine Aussage über die Topologie (siehe Tabelle 3.1) der untersuchten Probe unter Verwendung der charakteristischen Werte aus statischer und dynamischer Lichtstreuung. Es ist definiert als:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}}{\langle \frac{1}{R_h} \rangle_z^{-1}} \quad (3.21)$$

Tabelle 3.1: ρ -Verhältnisse für verschiedene Teilchentopologien

Topologie	ρ -Verhältnis
homogene Kugel	0.775
Hohlkugel	1
Ellipsoid	0.775-4
Polymerknäul	1.505
Zylinder der Länge l und Durchmesser d	$\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \ln(\frac{l}{d} - 0.5)$

Konzentrationsbereich

Polymerlösungen werden in zwei Konzentrationsbereiche unterteilt: verdünnte und halbverdünnte Lösungen. Der Übergang wird durch die Überlappkonzentration c^* markiert. Unterhalb c^* bewegen sich die Polymerketten unabhängig voneinander und es ist möglich, die Eigenschaften einzelner Ketten (Molmasse, Größe, Form) zu bestimmen. Mit zunehmender Polymerkonzentration kommt es zum Kontakt einzelner Ketten, wodurch ein physikalisches Netzwerk durch die Verschlaufung einzelner Ketten entsteht. Eine Möglichkeit zur Berechnung von c^* erfolgt über^[56]:

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi \langle R_g^2 \rangle_z^{3/2} N_A} \quad (3.22)$$

Der Einfluss der Polydispersität auf c^* spiegelt sich in den Mittelwerten der Molmasse (Gewichtsmittel) und des Trägheistradius (z -Mittel) wieder. Durch einen Vergleich wird deutlich, dass die berechnete Überlappkonzentration eher einen unteren Grenzwert darstellt.

3.3.3 Lichtstreuung an Polyelektrolyten

Streuung an einem großen Ensemble identischer Partikel lässt allgemein wie folgt beschreiben:

$$I(q) \equiv R(q) = K c_P M P(q) S(q) \quad (3.23)$$

mit $I(q)$ bzw. $R(q)$:	Intensität des getreuten Lichts
K :	Kontrastfaktor
c_P :	Polymerkonzentration in g/mol
$P(q)$:	Partikelformfaktor (siehe Gleichung 3.11 bzw. 3.13)
$S(q)$:	Strukturfaktor

Der Strukturfaktor $S(q)$ beschreibt Wechselwirkungen zwischen mehreren Streuzentren und muss für hohe Polymerkonzentrationen oder im Fall interpartikulärer Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Er ist gegeben durch:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho_n \int_0^\infty [g(r) - 1] \left[\frac{\sin(qr)}{qr} \right] r^2 dr \quad (3.24)$$

mit ρ_n :	Teilchenzahldichte
$g(r)$:	radiale Verteilungsfunktion der Teilchenzahl

$g(r)$ gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, ein Teilchen im Abstand r zu einem anderen ($r=0$) wiederzufinden. $g(r)=1$ bedeutet gleichzeitig $S(q)=1$, was einem wechselwirkungsfreien System entspricht. Eine vereinfachte Darstellung von $S(q)$ ist^[57]:

$$S(q)^{-1} = \frac{M}{M_{app}} \left[1 - q^2 \frac{\xi_g^2}{6} \left(1 - \frac{M}{M_{app}} \right) \right] \quad (3.25)$$

mit M_{app} :	apparente Molmasse
ξ_g :	Trägheitsradius des Ausschlussvolumens

Für M_{app} gilt dabei:

$$\frac{1}{M_{app}} \equiv \frac{1}{M} + 2A_2c = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right) = \frac{K c_P}{R(q=0)} \quad (3.26)$$

Aus den Gleichungen 3.23, 3.25 und 3.13 folgt somit die erweiterte Zimm-Gleichung^[58].

$$\frac{Kc_P}{R(q)} = \frac{1}{M_{app}} \left\{ 1 + q^2 \left[\frac{R_g^2}{3} - \frac{\xi_g^2}{6} \left(1 - \frac{M_{app}}{M} \right) \right] \right\} \quad (3.27)$$

Gleichung 3.27 berücksichtigt nun intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in Abhängigkeit von q^2 und man erhält aus der Anfangssteigung einen apparenten Trägheitsradius $R_{g,app}$:

$$R_{g,app} = \left[R_g^2 - \frac{\xi_g^2}{2} \left(1 - \frac{M_{app}}{M} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

Im Falle geringer Wechselwirkungen gilt $M \approx M_{app}$ und Gleichung 3.27 wird zur bekannten Zimm-Gleichung (Gl. 3.14).

Konzentrationsabhängigkeit der Molmasse

Die Molmasse eines Polyelektrolyten, die über Osmometrie oder Lichtstreuung in verdünnter Lösung mit geringer Salzkonzentration bestimmt wird, kann stark von der tatsächlichen Molmasse abweichen. Die Abweichungen hängen sowohl von der Salzkonzentration als auch der Polymerkonzentration ab und finden ihren Ursprung in der Abhängigkeit vom osmotischen Druck (siehe Gl. 3.26).

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der apparenten Molmasse wurde, basierend auf der Theorie von Lichtstreuung an Multikomponentensystemen, von Prins und Hermans geliefert^[25,59]. N ist dabei der Polymerisationsgrad, c_S und c_P die Salz- bzw. Polymerkonzentration und α entspricht dem Dissoziationsgrad.

$$\frac{\partial\left(\frac{\pi}{K_B T}\right)}{\partial c_P} = \frac{1}{N_{app}} = \frac{1}{N} + \frac{\alpha}{1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}} \quad (3.29)$$

Dabei gilt $\frac{1}{N} = \frac{M_0}{M}$ bzw. $\frac{1}{N_{app}} = \frac{M_0}{M_{app}}$, wobei M (M_{app}) die (apparente) Molmasse des Polymers und M_0 die Molmasse einer Wiederholungseinheit ist. Die Grenzen sind wie folgt definiert:

$$\frac{1}{N_{app}} = \frac{1}{N} + \alpha \quad \text{für } c_S \rightarrow 0 \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{N_{app}} = \frac{1}{N} \quad \text{für } c_S \gg \frac{\alpha c_P}{2} \quad (3.31)$$

Die Theorie vernachlässigt jedoch strukturelle Eigenschaften des Moleküls und in-

trapartikuläre Wechselwirkungen. Sie gilt streng genommen nur für kugelförmige Teilchen.

Strukturpeak

Eine besondere Beobachtung in der Streuung an Polyelektrolytlösungen ist das Auftreten von Maxima in der winkelabhängigen Streuintensität. Diese „Peaks“ lassen sich an unterschiedlichen Polyelektrolyten mit unterschiedlichsten Geometrien beobachten, wobei die Lage des Peakmaximum q_m mit der Konzentration variiert^[7]. Der Ursprung ist in elektrostatischen Wechselwirkungen zu suchen und durch Zugabe von Salz lassen sich solche Strukturpeaks vollständig unterdrücken. Die Position bleibt innerhalb der experimentellen Genauigkeit konstant oder eine geringe Abnahme von q_m mit zunehmender Salzkonzentration ist zu beobachten^[60,61].

Physikalisch lassen sich Peaks in der winkelabhängigen Streuintensität auf verschiedene Weise deuten, wobei interpartikuläre Wechselwirkungen der Ursprung sind und durch den Strukturfaktor $S(q)$ bzw. die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ beschrieben werden können. Abbildung 3.3 zeigt $g(r)$ bzw. $S(q)$ für zwei verschiedene Fälle:

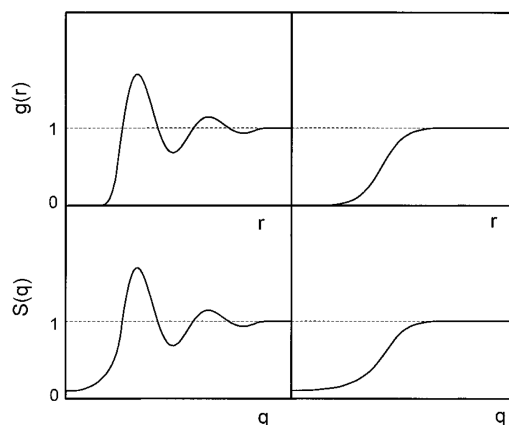


Abbildung 3.3: $g(r)$ bzw. $S(q)$ für das Gittermodell (**links**) bzw. das Korrelationsloch-Konzept (**rechts**).^[7]

Gittermodell (Abb. 3.3,links:) Entspricht r dem mittleren Abstand zwischen den Teilchen, so weist $g(r)$ ein erstes Maximum ($g(r) > 1$) auf, was einer Korrelation zum direkten Nachbarn entspricht (Nahordnung). Geht man davon aus, dass das beobachtete Teilchen schalenförmig von weiteren Teilchen umgeben ist, so sind die weiteren Maxima in $g(r)$ als Korrelation mit weiter entfernten Nachbarn zu interpretieren.

tieren. Da mit zunehmendem Abstand die Korrelation zwischen den Teilchen immer geringer wird, nehmen diese Maxima in der Amplitude ab und $g(r) = 1$ für $r \rightarrow \infty$. Da $S(q)$ die Fourier-Transformation von $g(r)$ ist, spiegeln sich dieselben Maxima auch in $S(q)$ wieder, was der Ursprung für die Maxima in der winkelabhängigen Streuintensität ist.

Korrelationsloch (Abb. 3.3, rechts:) Das Konzept geht davon aus, dass sich um jedes Teilchen ein Bereich befindet, der für andere Partikel aufgrund repulsiver Wechselwirkungen schlechter zugänglich ist. Aus dieser Annahme folgt eine sigmoidale Funktion für $g(r)$, wobei der Wendepunkt dem Abstand r entspricht der die effektive Teilchengröße wiedergibt. $g(r)$ und somit $S(q)$ besitzen in diesem Konzept kein Maximum. Kombiniert man $S(q)$ jedoch mit einem monoton abfallendem $P(q)$, führt das zu einem breitem Maximum in der Streuintensität ($I(q) \simeq P(q) \cdot S(q)$) (siehe Abbildung 3.4)^[7].

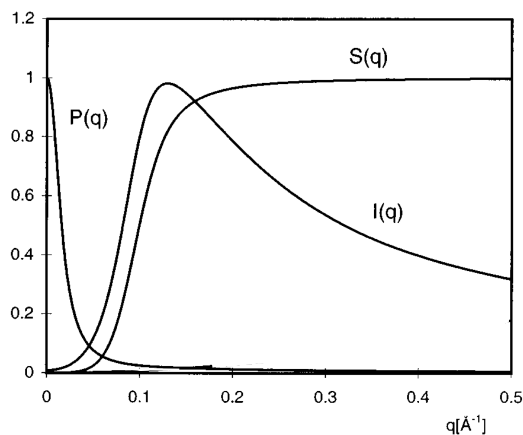


Abbildung 3.4: Das Produkt aus $P(q)$ und $S(q)$ führt zu einem Maximum in der Streuintensität (Korrelationsloch)^[62].

Beobachtet man in experimentellen Messungen einen Strukturpeak, so lässt sich anhand der Anzahl an Maxima auf die Form von $S(q)$ zurückschließen. Findet man ein scharfes Hauptmaximum mit einem oder mehreren Nebenmaxima mit abnehmender Amplitude, so ist von einem (Quasi)Gitter auszugehen. Lässt sich hingegen nur ein einzelner breiter Peak finden, kann von einem Korrelationsloch ausgegangen werden.

Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf den Diffusionskoeffizienten

Die Diffusion von Polyionen ist in den meisten Fällen von weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst. Somit sind Diffusionskoeffizienten, die über dynamische Lichtstreuung bestimmt werden, meist kollektive Diffusionskoeffizienten. Die Diffusion der Polyionen wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst: (1) die effektive Ladung der Polyionen, (2) die Salzkonzentration und (3) die Polyionenkonzentration. Gemäß Kapitel 2.6 lassen sich in Abhängigkeit dieser Faktoren mehrere diffusive Moden in Polyelektrolytlösungen beobachten. Die Diffusion des Polyions wird oft als schnelle Diffusion (*fast mode*, D_f) bezeichnet. Generell ist eine Beschleunigung der Polyionendiffusion mit abnehmender Salzkonzentration c_S bei konstanter Polyionenkonzentration zu beobachten. Ebenso nimmt D_f mit zunehmender Polyionenkonzentration in salzfreier (oder für sehr niedrige c_S) zu, wobei in beiden Fällen ein Plateau erreicht wird.

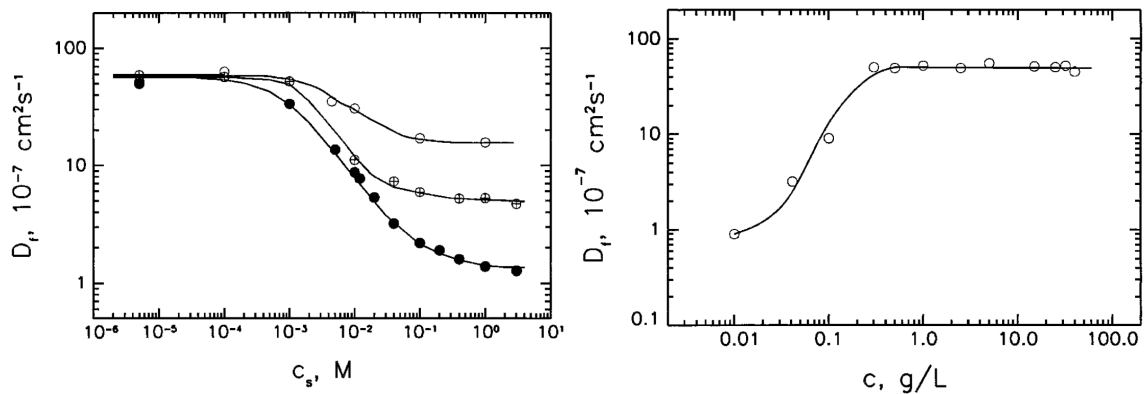


Abbildung 3.5: **Links:** Abhängigkeit der Polyionendiffusion von der Salzkonzentration für verschiedene Molmassen von NaPSS in Wasser für $c=5\text{g/L}$. **Rechts:** Abhängigkeit der Polyionendiffusion von der Polyionenkonzentration von NaPSS in salzfreier wässriger Lösung.

Die Polyionendiffusion lässt sich durch zwei theoretische Konzepte beschreiben. Das erste Konzept betrachtet Polyionen als wechselwirkende Brownsche Teilchen mit direkten Wechselwirkungen zwischen den Polyionen und hydrodynamischen Wechselwirkungen. Der Diffusionskoeffizient lässt sich über den dynamischen Strukturfaktor $S(q,t)$ bestimmen^[63,64].

$$D = -\frac{1}{q^2} \frac{1}{S(q)} \frac{\partial S(q, t)}{\partial t} = D_0 \frac{H(q)}{P(q)S(q)} \quad (3.32)$$

mit $S(q, t) = S(q)g_1(t)$: dynamischer Strukturfaktor
 $H(q)$: beschreibt hydrodynamische Wechselwirkungen
 D_0 : wechselwirkungsfreier Diffusionskoeffizient des Teilchens
 $S(q)$: statischer Strukturfaktor
 $P(q)$: Partikelformfaktor

Das zweite Konzept wird auch „*coupled mode*“-Theorie genannt und begründet die beschleunigte Polyionendiffusion als Ankoppeln der Polyionen an die schnelleren Gegenionen (siehe Kapitel 2.6). Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten müssen mehrere Annahmen gemacht werden: (1) das zugesetzte Salz ist ein 1-1 Elektrolyt, (2) es besitzt ein gemeinsames Gegenion mit dem Polyion und (3) Ladung und Diffusionskoeffizient von Gegenion und Coion sind identisch. Demnach ergibt sich der Diffusionskoeffizient für $q = 0$ nach^[65,66]:

$$D(q = 0) = \frac{1}{2}[D_P(1 - \Omega) + D_S(1 + \Omega)] \quad (3.33)$$

mit

$$\Omega = \frac{D_P \alpha N - D_S \left[1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}\right]}{D_P \alpha N + D_S \left[1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}\right]} \quad (3.34)$$

mit D_S : Diffusionskoeffizient der Gegenionen
 D_P : Diffusionskoeffizient des Polyions
 N : Polymerisationsgrad
 c_S/c_P : Salz- bzw. Polymerkonzentration
 α : Ladungsgrad des Makroions

Die Grenzwerte für einen Salzüberschuss bzw. eine salzfreie Lösung sind:

$$D(q = 0) = D_P \quad c_S \rightarrow \infty \quad (3.35)$$

$$D(q = 0) = \frac{D_P D_S (2 + \alpha)}{D_P \alpha + 2D_S} \quad c_S \rightarrow 0 \quad (3.36)$$

Die „*coupled mode*“-Theorie beschreibt durch die oben gegebene Gleichung nur die

3 Charakterisierungsmethoden

Änderung des Diffusionskoeffizienten aufgrund der Polyionen-Gegenionen Kopplung. Konformationsänderungen, die durch repulsive Kräfte innerhalb des Knäuls verursacht werden und somit den Diffusionskoeffizienten verändern, sind in dieser Theorie nicht berücksichtigt.

3.4 Fluoreszenzkorrelationspektroskopie

Die Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) erlaubt die Beobachtung der freien Diffusion fluoreszierender Partikel in Lösung, an Grenzflächen und in biologischen Systemen. Hierfür misst man die Intensitätsfluktuation der Emission, die durch Fluorophore, welche in das Beobachtungsvolumen hinein und wieder hinaus diffundieren, verursacht wird. Durch Korrelation der zeitabhängigen Intensität ist die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten möglich^[67].

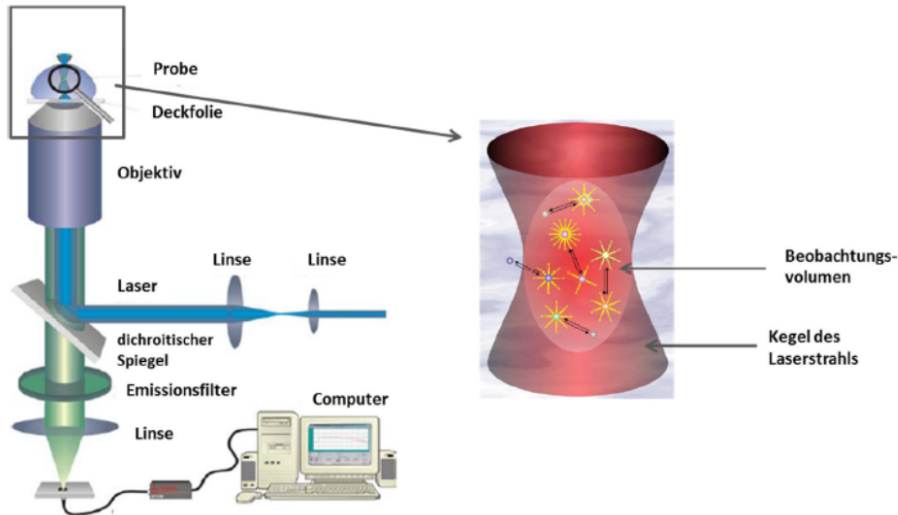


Abbildung 3.6: Aufbau einer FCS-Anparatur und Darstellung des Fokus

Das Detektionsvolumen der FCS wird durch einen fokussierten Laserstrahl in einem konfokalen Aufbau erzeugt. Es besitzt eine ellipsoide Form mit einer lateralen Ausdehnung von 200-300nm und $1.5\mu m$ in z-Richtung. Um ein möglichst hohes Kontrastverhältnis zu erhalten, sollten sich nur wenige Partikel ($10^{-9}M$) im Beobachtungsvolumen befinden. Das von den Fluorophoren emittierte Licht wird nach Durchlaufen eines dichroitischen Spiegels von einer APD detektiert. Licht, welches nicht von der Probe stammt, wird zuvor durch ein Pinhole ausgeblendet. Vor jeder Messung ist es wichtig, die genaue Größe des Beobachtungsvolumens mit einer Referenzverbindung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird meistens Rhodamin 6G ($D_{298K,H_2O} = 4.14 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$ ^[68]) verwendet. Dies macht die FCS zu einer Relativmethode.

Die analytische Auswertung der FCS basiert auf der Autokorrelation $G(\tau)$. Sie beschreibt die Korrelation der Fluoreszenzintensität zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t und $t + \tau$. Dabei werden Intensitätsfluktuationen zu einer bestimmten Zeit t mit der

3 Charakterisierungsmethoden

Fluktuation bei $t + \tau$ multipliziert und normalisiert.

$$G(\tau) = \frac{\langle \delta F(t) \cdot \delta F(t + \tau) \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} \quad (3.37)$$

δF beschreibt hier die Intensitätsfluktuation und ist gegeben durch:

$$\delta F = F(t) - \langle F(t) \rangle \quad (3.38)$$

Über eine Poisson-Verteilung für die Eintrittswahrscheinlichkeit verschiedener Partikel in das konfokale Volumen lässt sich eine Gleichung herleiten, die es ermöglicht, Diffusionszeiten τ_D aus der Intensitätsautokorrelation zu bestimmen.

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)^{-1} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{S^2 \tau_D}\right)^{-1/2} \quad (3.39)$$

mit τ : Korrelationszeit

τ_D : Diffusionszeit

N : mittlere Teilchenzahl im Detektionsvolumen

S : Achsenverhältnis des ellipsoiden Detektionsvolumens (Strukturfaktor)

Gleichung 3.39 zeigt, dass die Diffusionszeit auch vom Achsenverhältnis des Ellipsoiden abhängt und somit nicht, im Gegensatz zur dynamischen Lichtstreuung, als Absolutwert zu betrachten ist. Aus τ_D lässt sich letztlich der Diffusionskoeffizient D des fluoreszierenden Partikels nach 3.40 bestimmen. D_{ref} und τ_{ref} sind Diffusionskoeffizient und Korrelationszeit des Referenzfarbstoffs.

$$\tau_D = \frac{r_0^2}{4D} \quad \text{mit} \quad r_0 = 2\sqrt{D_{ref}\tau_{ref}} \quad (3.40)$$

Der hydrodynamische Radius wird analog zur DLS nach Stokes-Einstein bestimmt und ist demnach als kugeläquivalenter hydrodynamischer Radius aufzufassen.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} \quad (3.41)$$

Unterschied der Diffusionskoeffizienten aus DLS und FCS

Dynamische Lichtstreuung und Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie sind beides Methoden, um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dieser unterscheidet sich jedoch je nach Messmethode. Die DLS liefert einen *kooperativen Diffusionskoeffizienten* D_c ,

der die Bewegung innerhalb eines Molekülverbands durch thermische Fluktuation beschreibt. Die thermische Fluktuation wird zusätzlich von einer Konzentrationsfluktuation überlagert. Das Einzelmolekül wird durch Extrapolation gegen $c = 0$ zugänglich.^[69,70,71,72]

Im Gegensatz zur DLS liefert die FCS einen *Selbstdiffusionskoeffizienten* D_s . Dieser beschreibt eine thermisch getriebene Einzelteilchendiffusion eines markierten Teilchens in Relation zu seiner Umgebung. Da hier nur ein einzelnes Teilchen oder Molekül beobachtet wird, sollte der Selbstdiffusionskoeffizient von Effekten, die den kooperativen Diffusionskoeffizienten beeinflussen, unberührt bleiben. Dies ist auch daran zu erkennen, dass der Selbstdiffusionskoeffizient keine Aufspaltung in *fast* und *slow mode* zeigt. Eine andere Methode zur Bestimmung von D_s ist beispielsweise die *pulsed field gradient*-NMR-Spektroskopie^[69,70,71,72].

3.5 Kapillarelektrophorese

Mithilfe der Kapillarelektrophorese (CE) ist es möglich, Analytione aufgrund ihrer unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten durch Anlegen eines elektrischen Feldes, zu trennen. Dabei wirken zwei grundlegende Kräfte auf die Teilchen.

Elektrophoretische Mobilität

Auf ein Analytione der Ladung z_i wirkt in einem elektrischen Feld E eine beschleunigende Kraft F_E :

$$F_E = z_i \cdot e_0 \cdot E \quad (3.42)$$

mit e_0 : Elementarladung
 z_i : Anzahl der Ladungen
 E : elektrisches Feld

In Lösung wirkt auf die Ionen eine F_E entgegengesetzte Reibungskraft F_R , welche durch Stokes-Einstein beschrieben werden kann:

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta \cdot v_i \quad (3.43)$$

3 Charakterisierungsmethoden

- mit v_i : Ionengeschwindigkeit des Teilchens i
 η : dynamische Viskosität der Lösung
 r_i : Radius des solvatisierten Teilchens i

Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Beschleunigung und der Reibungskraft ein, wodurch man einen Ausdruck für die Geschwindigkeit eines Ions i in Lösung erhält.

$$v_i = \frac{z_i \cdot e_0 \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta} \quad (3.44)$$

Die Migrationsgeschwindigkeit der Ionen ist somit proportional in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke E . Der Quotient aus Geschwindigkeit und Feldstärke wird als absolute Mobilität bezeichnet.

$$\mu_a = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta} \quad (3.45)$$

Eine theoretische Berechnung der Mobilität ist nicht direkt möglich, da Parameter, wie die effektive Ladung oder der hydrodynamische Ionenradius nicht zugänglich sind. Außerdem gilt Gleichung 3.45 nur für kugelförmige Teilchen. Die Kapillarelektrophorese erlaubt es, die Mobilität über Gleichung 3.46 experimentell zu bestimmen.

$$\mu_{el} = \frac{L_{eff} \cdot L_{ges}}{U} \cdot \left(\frac{1}{t_{mig}} - \frac{1}{t_{EOF}} \right) \quad (3.46)$$

Elektroosmotischer Fluss

Elektroosmose beschreibt die Bewegung einer flüssigen Phase relativ zu einer stationären, geladenen Oberfläche durch ein externes elektrisches Feld^[73]. Im Fall der in der CE verwendeten Glaskapillaren kommt es bei einem $pH \geq 4$ zu einer fast vollständigen Deprotonierung der Silanolgruppen an der Glasoberfläche. Dies hat zur Folge, dass sich solvatisierte Kationen aus der Elektrolytlösung zu einer elektrochemischen Doppelschicht auf der Kapillaroberfläche anlagern. Diese Doppelschicht besteht aus einer starren (Helmholtz) und einer diffusen (Gouy-Chapman) Schicht (siehe Abbildung 3.7)^[74].

Legt man nun parallel zur Doppelschicht ein elektrisches Feld an, so wird die diffuse Schicht längs der Feldachse beschleunigt und es kommt zu einem gerichteten Fluss entlang der Kapillare. Dabei entsteht ein kolbenartiges Strömungsprofil, welches im Gegensatz zur laminaren Strömung, kaum zu einer Linienverbreiterung führt. Die Ge-

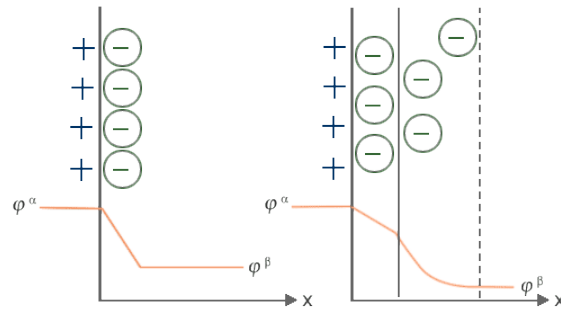


Abbildung 3.7: starre Schicht (links, Helmholtzmodell) und Doppelschicht (rechts, Sternmodell) jeweils mit entsprechenden Potentialen^[75]

Die Geschwindigkeit v_{EOF} lässt sich durch die Helmholtz-Smoluchowski Gleichung beschreiben^[76]:

$$v_{EOF} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta_{BGE}} \quad (3.47)$$

- mit ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante
 ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum
 ζ : Zetapotential
 η_{BGE} : Viskosität des Hintergrundelektrolyten

4 Ergebnisse und Diskussion

Um die effektive Ladung von Polyelektrolyten in Lösung, speziell in organischen Lösungsmitteln, zu bestimmen, ist die Synthese eines neuen Polyelektrolyts notwendig. Im folgenden Kapitel wird auf die Synthese und anschließend auf die Charakterisierung des Polymers eingegangen. Im analytischen Teil liegt der Fokus dabei weitestgehend auf der Bestimmung der effektiven Ladung durch die Kombination verschiedener Charakterisierungsmethoden. Dabei spielen vor allem Lichtstreuung und Kapillarelektrophorese eine wichtige Rolle. Aus den gewonnenen Daten ist es letztlich möglich, den Dissoziationsgrad des untersuchten Polymers bei gegebener Ladungsdichte zu bestimmen. Hierfür werden verschiedene Theorien zur Berechnung herangezogen und untereinander kritisch verglichen.

Für die Bestimmung der effektiven Ladung in einem organischen Lösungsmittel ist es nötig, ein Polymer zu entwickeln, das verschiedene Anforderungen erfüllt:

1. Eine ausreichend hohe Molmasse soll erzielt werden. Eine zu Polystyrol äquivalente Masse von $5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$ ist hierfür ein guter Richtwert. Die hohe Molmasse erleichtert die Untersuchungen mittels Lichtstreuung ($I \propto m \cdot M$) vor allem im Bereich kleiner Konzentrationen ($c_{P,m} \leq 20mg/L$).
2. Das Polymer soll eine möglichst enge Molmassenverteilung aufweisen, um Effekte, die durch Polydispersität verursacht werden, zu minimieren.
3. Der Polyelektrolyt soll unter anderem mittels Kapillarelektrophorese (CE) untersucht werden. Hierzu ist die Verwendung eines anionischen Elektrolyts von Vorteil, da es aufgrund der repulsiven Wechselwirkung mit der Kapillarwand zu keiner Adsorption des Polymers kommt.
4. Das Polymer soll, sowohl die ungeladenen als auch die geladenen Spezies, in organischen Lösungsmitteln gut löslich sein. Bisherige Systeme (Polystyrolsulfonat, Polymethacrylsäure, Polyvinylpyridin), an denen der Einfluss der Ladung

auf die Polymereigenschaften untersucht wurde, sind in organischen Lösungsmitteln nur schlecht oder nicht löslich. Polyvinylpyridin ist zwar in Alkoholen gut löslich, ist jedoch ein kationischer Polyelektrolyt, was besonders in der CE zu Komplikationen führen kann.

5. Da der Dissoziationsgrad α eines Polymers abhängig von der Anzahl der Ladungen pro Konturlänge (Ladungsdichte) ist, soll es möglich sein, durch einfache Reaktionen Einfluss auf die Zahl der geladenen Gruppen zu haben.
6. Die Art der Gegenionen sollte bekannt sein und ein einfacher Austausch, um Effekte durch verschiedene Gegenionen zu untersuchen, ist von Vorteil.
7. Die ionischen Gruppen sollten starke Elektrolyte sein (Sulfate, Phosphate, α -halogenierte Carboxylate).
8. Die Ladungsdichte sollte einfach einzustellen, gut quantifizierbar und reproduzierbar sein.

4.1 Synthese des anionischen Polyelektrolyten

Grundsätzlich lassen sich Polyelektrolyte mit unterschiedlicher Ladungsdichte auf zwei verschiedene Arten herstellen.

Statistische Copolymerisation stellt einen Weg dar. Hierfür verwendet man zwei verschiedene Monomere, ein neutrales und ein ladungstragendes Monomer. Um möglichst homogen verteilte Ladungen zu erhalten, ist Kenntnis über die Copolymerisationsparameter nötig, da andernfalls die Gefahr besteht, Block- oder Gradientencopolymere zu erhalten. Damit Untersuchungen mit variierender Ladungsdichte vergleichbar sind, ist es zudem wichtig, Polymere gleicher Molmasse herstellen zu können. Mittels statistischer Copolymerisation ist dies aber nur schwer zu erreichen.

Eine andere Möglichkeit, die Ladungsdichte eines Polyelektrolyten zu variieren, stellen polymeranaloge Reaktionen dar. Durch geeignete Wahl der Reaktanden ist es möglich, die Ladungsträger nachträglich einzuführen und über Parameter wie Reaktionszeit oder das Verhältnis Wiederholungseinheit:Reaktand die Ladungsdichte einzustellen. Dadurch wird eine Vergleichbarkeit bei gleicher Molmasse bzw. Größe, aber unterschiedlicher Ladungsdichte möglich. Wichtig hierfür ist jedoch, dass Precursorpolymer und Polyelektrolyt gut im entsprechenden Lösungsmittel löslich sind, um einen parti-

ellen Kollaps und somit eine Clusterbildung ionischer Gruppen über ihre Gegenionen zu vermeiden.

Diese Art der Ladungseinführung ist eine weitverbreitete Methode zur Darstellung von Polyelektrolyten. Polystyrolsulfonat (anionischer Polyelektrolyt) wird beispielsweise durch Sulfonierung von Polystyrol mit H_2SO_4 und CH_3COOH erhalten. Die Ladungsdichte lässt sich hier durch das Verhältnis von Sulfonierungsagenz zu Wiederholungseinheit einstellen. Polyvinylpyridin lässt sich mit Alkylhalogeniden gezielt quaternisieren, wobei eine positive Ladung erzeugt wird (kationischer Polyelektrolyt). Die Ladungsdichte lässt sich in diesem Fall gut reproduzierbar über die Zeit einstellen^[34]. Beide Polymere stellen neben Methacrylsäure die üblichen Vertreter dar, um Polyelektrolyteffekte in Lösung zu untersuchen.

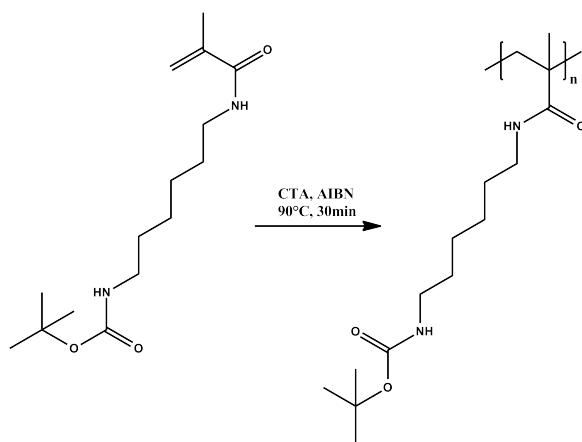


Abbildung 4.1: Synthese von Poly-N-Boc-N'-methacrylamid-1,6-diaminohexan (PAMC6)

Ein potentielles Monomer für die Synthese eines Polyelektrolyten mit justierbarer Ladungsdichte ist das *N*-Boc-*N'*-methacrylamid-1,6-diaminohexan (Abbildung 4.1). Dieses Monomer wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits von Bin Zhang verwendet. Somit sind Polymerisationsbedingungen und Analytik ausreichend bekannt^[77]. Um ein Polymer möglichst geringer Polydispersität zu erhalten, wird die RAFT-Polymerisation gewählt. Sie gehört zu den kontrollierten, radikalischen Polymerisationsmethoden und bietet einige Vorteile gegenüber den klassischen (freie Radikalik oder Anionik) Methoden. Dabei wird neben einem Initiator zusätzlich ein sogenannter CTA (Chain-TransferAgent) zugesetzt, der mit der aktiven Kette zu einer „schlafenden“ Spezies reagieren kann. Da die Polymerkette dabei nicht abbricht, ist ein weiteres Wachsen

möglich, was zu einer geringen Polydispersität führt. Als CTA werden im Allgemeinen Dithiobenzoessäureester oder Trithiocarbonate verwendet^[78]. In der vorliegenden Arbeit wurde *S-Benzyl-S'-(2-hydroxyethyl)-trithiocarbonat* verwendet. Auf diese Weise wird ein Polymer mit geschützten Aminofunktionen erhalten, an denen weiteren polymeranaloge Reaktionen durchgeführt werden können. Durch die Polymerisation in Substanz kann eine sehr hohe Molmasse erhalten werden.

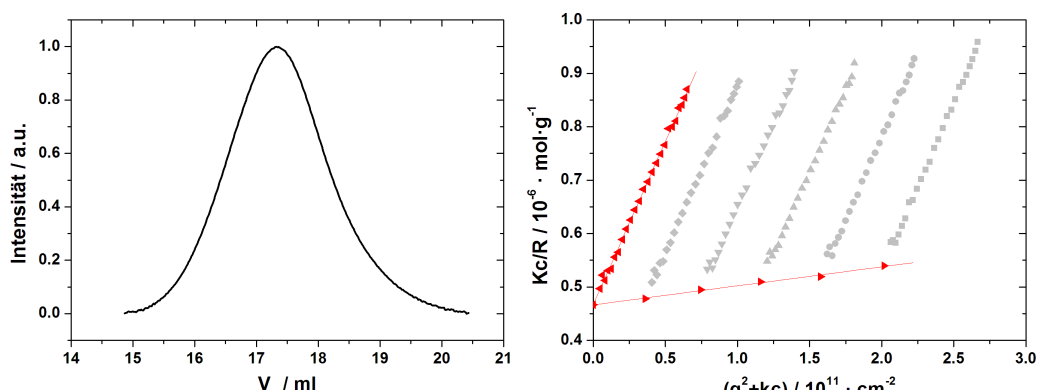


Abbildung 4.2: Charakterisierung von PAMC6 **links:** GPC (RI), PDI 2.7 **rechts:** Zimm-Plot in MeOH, 5mmol LiBr, $k=8000 \frac{L}{\mu\text{m}\cdot\text{g}}$, $c_1=0.25\text{g/l}$, $c_2=0.2\text{g/l}$, $c_3=0.15\text{g/l}$, $c_4=0.1\text{g/l}$, $c_5=0.05\text{g/l}$, $M_w = 2.1 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $R_g=62.8\text{nm}$, $R_h = 36.2\text{nm}$, $A_2 = 1.4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}\cdot\text{L}}{\text{g}^2}$, $\frac{dn}{dc} = 0.176 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$

Abbildung 4.2 zeigt das GPC-Eluogramm und den Zimmplot für das Precursorpolymer PAMC6. Die RAFT-Polymerisation führt, wie gewünscht, zu einer hohen Molmasse. Jedoch zeigt die GPC, dass das Polymer mit einem PDI von 2.7 sehr breit verteilt ist. Generell lässt sich die Molmasse bei der RAFT-Polymerisation durch das Verhältniss von Monomer zu CTA einstellen^[78]. Um nun eine hohe Molmasse zu erzielen, muss ein sehr hohes Verhältniss Monomer:CTA gewählt, was gleichzeitig zu einem Kontrollverlust über den RAFT-Prozess führt und somit zu einem größeren PDI führt.

Um das Polymer weiter funktionalisieren zu können, ist im ersten Schritt das Abspalten der Boc-Schutzgruppen nötig. Die Schutzgruppen können nach der Polymerisation mit 50-vol%iger Trifluoresssäure entfernt werden^[79]. Man erhält ein aminofunktionelles Polymer, welches Ammoniumtriflatgruppen trägt. Das Entschützen verläuft ohne chemische Degradierung, was am Erhalt der Molmasse zu erkennen ist (Abbildung 4.3), und vollständig, wie mittels ^1H -NMR gezeigt werden kann. Abbildung 4.4 zeigt die NMR-Spektren für die geschützte (links) und die entschützte (rechts) Spezies. Das intensive Signal bei 1.45ppm, welches charakteristisch für die Boc-Schutzgruppe ist,

ist im rechten Spektrum nicht mehr aufzufinden.

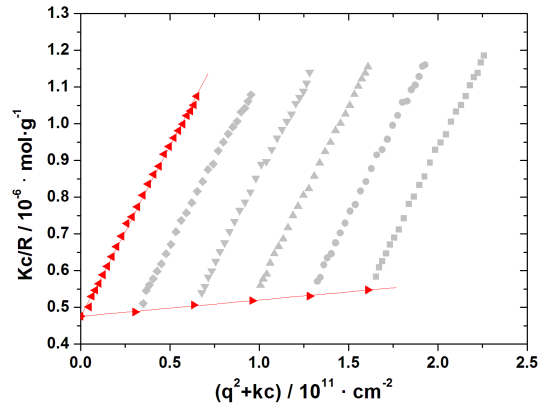


Abbildung 4.3: Zimm-Plot des aminofunktionellen Polymers in MeOH, 50mmol LiBr, $k=8000 \frac{L}{\mu m \cdot g}$, $c_1=0.2g/l$, $c_2=0.16g/l$, $c_3=0.12g/l$, $c_4=0.08g/l$, $c_5=0.04g/l$, $M_w = 2.1 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$, $R_g=76.5nm$, $R_h = 45.2nm$, $A_2 = 1.8 \cdot 10^{-7} \frac{mol \cdot L}{g^2}$, $\frac{dn}{dc}$ nicht bestimmt

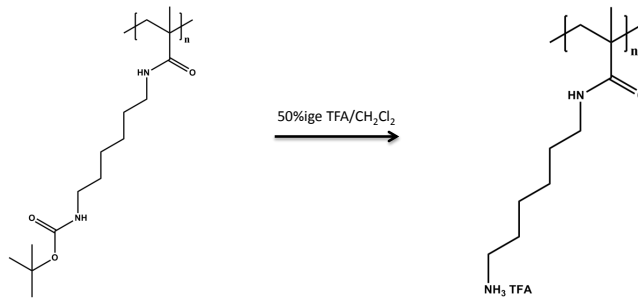
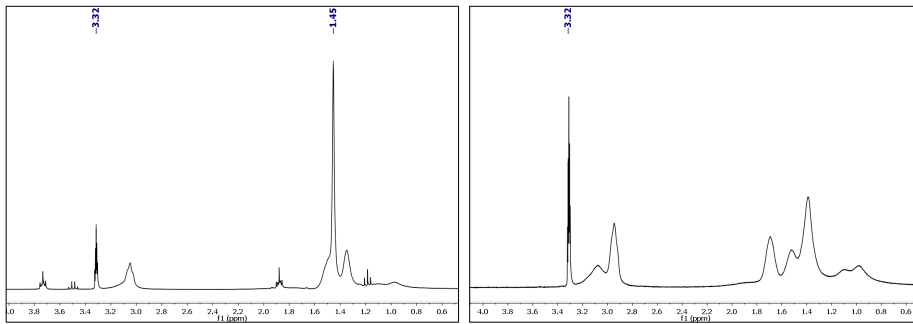


Abbildung 4.4: 1H -NMR des Polymerprecursors vor (links) und nach (rechts) dem Entschützen. Das Signal für die Schutzgruppe bei 1.45ppm ist nicht mehr vorhanden. Methanol-Signal: 3.32ppm

4 Ergebnisse und Diskussion

Das vorliegende Polymer dient nun als Precursor für den anionischen Polyelektrolyten. Um eine definierte Ladungsdichte einzuführen, muss ein Teil der Ammoniumgruppen „ladungsneutralisiert“ werden. Hierfür wird ein *i*-Buttersäure-N-hydroxysuccinimid-ester verwendet. Er gehört zu der Gruppe der Aktivester und reagiert schnell mit vorhandenen Aminogruppen bzw. deren Salzen^[80]. Wird der NHS-Ester quantitativ im Überschuss eingesetzt, so lässt sich die Ladungsdichte steuern. Der Umsatz der Reaktion lässt sich gut per Dünnschichtchromatographie verfolgen und kann mittels Protonen-NMR nachgewiesen werden. Abbildung 4.5 zeigt das mit *i*-Butyl-NHS-Ester umgesetzte Polymer. Die Signale bei 1.1, 1.12 und 2.86ppm zeigen die Protonen für die *i*-Butyl-Gruppe, was ein Vergleich mit dem ¹H-Spektrum des reinen NHS-Esters verdeutlicht.

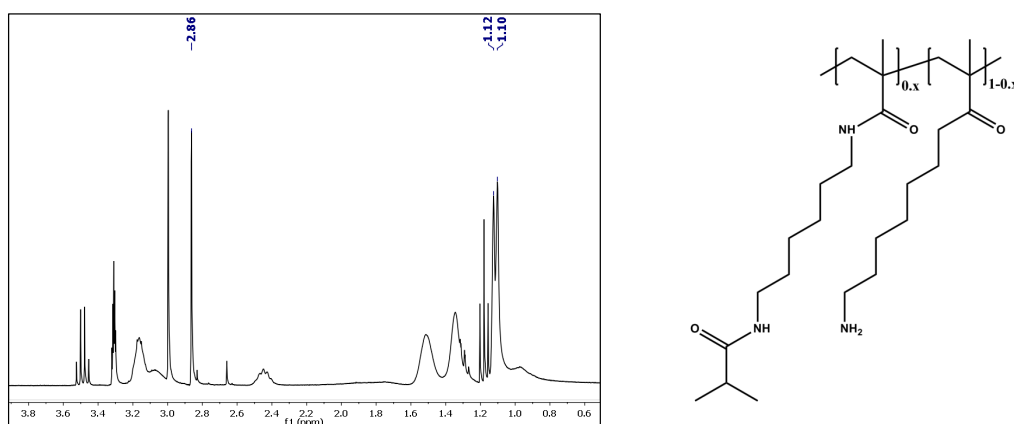


Abbildung 4.5: ¹H-NMR des Polymerprecursors nach erfolgreicher Reaktion mit dem *i*-Butyl-NHS-Ester

Nach erfolgreicher Amidierung mit dem NHS-Ester folgt die Einführung der ionischen Gruppen. Da, wie im Vorfeld beschrieben, anionische Gruppen benötigt werden, müssen die verbliebenen Aminogruppen mit entsprechenden Reagenzien umgesetzt werden. Hierzu wird in der vorliegenden Arbeit Tetrafluorsuccinsäureanhydrid unter Zugabe von Triethylamin in DMF als Hilfsbase verwendet. Säureanhydride stellen ebenfalls aktivierte Carbonsäuren dar und reagieren ähnlich schnell mit Nucleophilen, wie die entsprechenden NHS-Ester. Durch die Ringöffnung des Anhydrids wird gleichzeitig die Carbonsäure bzw. das Carboxylat generiert. Abbildung 4.6 zeigt zusammenfassend das Reaktionsschema.

4.1 Synthese des anionischen Polyelektrolyten

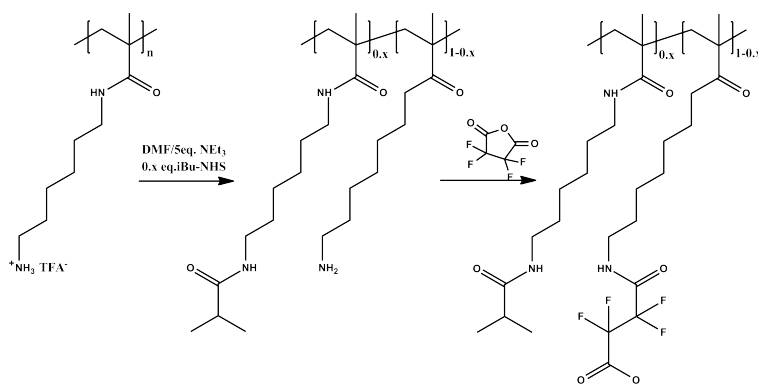


Abbildung 4.6: Synthese des anionischen Polyelektrolyten mit Tetrafluorsuccinsäureanhydrid ausgehend von Poly-N'-methacrylamid-N-Ammoniumtriflat-1,6-diaminohexan

Während des letzten Reaktionsschritts treten verschiedene Probleme auf, auf die im Folgenden eingegangen wird.

- Die Reaktion läuft nicht oder nur zu sehr geringem Umsatz ab. Da Tetrafluorsuccinsäureanhydrid aufgrund der Fluorgruppen sehr reaktiv ist, reichen bereits geringe Mengen Fremdnucleophilen aus, um mit dem Anhydrid zu reagieren. Da die Reaktion in DMF durchgeführt wird (Polymer nur in Wasser oder DMF löslich), reichen bereits leichte Verunreinigungen des DMF aus. Die entstehende Säure kann aber nicht ohne weiteres mit dem Amin des Polymers reagieren und eine Funktionalisierung findet nicht statt.
- Gelegentlich tritt eine plötzliche Gelierung kurz nach Zugabe des Anhydrid auf. Das entstandene Gel lässt sich auch durch Zugabe von Salz nicht auflösen und der Reaktionsansatz wird verworfen.
- Da es teilweise zur Gelierung kommt, wird die Amidierung in 0.1M LiBr/DMF Lösung durchgeführt. Da während der Reaktion zusätzlich Triethylamin verwendet wird, können zwei verschiedene Gegenionen zum Carboxylat vorliegen. Damit aber ein definiertes Gegenion vorliegt, muss nach beendeter Reaktion ein Ionenaustausch durchgeführt werden.
- Nach erfolgreicher Reaktion wird das Polymer unter anderem mittels ^{19}F -NMR untersucht, um die Anwesenheit der Fluorgruppen nachzuweisen. Dies ist zwar möglich, führt aber mit unterschiedlichen Versuchsansätzen zu widersprüchlichen

Ergebnissen. Eine eindeutige Charakterisierung und damit Reproduzierbarkeit ist nicht möglich.

Da die Synthese des Polyelektrolyten über das Polyamin nur schlecht funktioniert und eine Reproduzierbarkeit nicht gegeben ist, wird im folgenden eine Alternative vorgestellt, die deutlich bessere Ergebnisse erzielt.

4.1.1 Synthese von Poly-N-methacryl-hexansäuremethylester

Im Folgenden wird die Synthese eines Polymers vorgestellt, welche einen Teil der im vorherigen Kapitel besprochenen Probleme teilweise umgeht oder vermeidet. Anstatt die Carboxylatfunktion nachträglich einzuführen, wird ein Derivat des Methacrylsäuremethylesters verwendet. Um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu gewährleisten, wird 6-Amino-1-hexansäuremethylester als Ausgangsverbindung verwendet. Durch die Umsetzung mit Methacrylsäure-NHS-ester gelangt man direkt zum gewünschten Monomer. Dieses Monomer lässt sich analog zum Vorherigen, mittels RAFT-Polymerisation polymerisieren. Durch die Polymerisation in Substanz ist es möglich, hohe Molmassen zu erzielen. Verschiedene Polymerisationsansätze haben dabei gezeigt, dass die Ausbeute meist sehr schlecht (5-10%) ausfällt. Ursachen hierfür sind im verwendeten RAFT-Reagens und der Reinheit der Einzelkomponenten zu suchen.

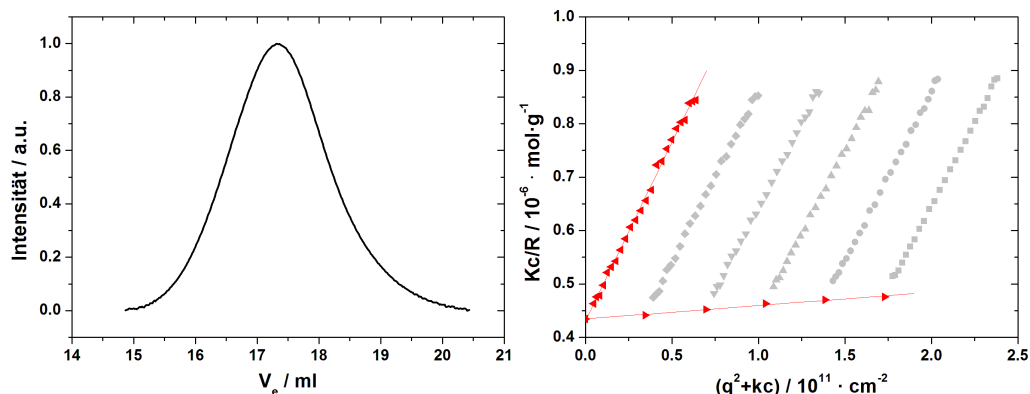


Abbildung 4.7: Charakterisierung von Poly-1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester (PCM7) **links:** GPC (RI), PDI 2.16 **rechts:** Zimm-Plot in MeOH, 5mmol LiBr, $k=8000 \frac{L}{\mu m \cdot g}$, $c_1=0.22g/l$, $c_2=0.17g/l$, $c_3=0.13g/l$, $c_4=0.09g/l$, $c_5=0.04g/l$, $M_w = 2.3 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$, $R_g=66.4nm$, $R_h = 39.6nm$, $A_2 = 1 \cdot 10^{-7} \frac{mol \cdot L}{g^2}$, $\frac{dn}{dc} = 0.179 \frac{ml}{g}$

Um die Eigenschaften des Polyelektrolyts bei einer gewissen Molmasse zu untersuchen, wird eine größere Menge Polymer hergestellt. Somit ist gewährleistet, dass sämtliche Änderungen in der Molmasse oder Topologie nur durch inter- und intrapartikuläre Wechselwirkungen bzw. äußere Einflüsse (Variation der Salz- oder Polymerkonzentration) hervorgerufen werden. Abbildung 4.7 zeigt das GPC-Eluogramm und den Zimmplot für das methylgeschützte Polycarboxylat. Wie gewünscht, besitzt die Probe eine hohe Molmasse von $2.4 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$. Nachteilig ist allerdings die breite Verteilung von 2.16, wie in der GPC zu sehen ist und am ρ -Verhältnis von 1.68 verdeutlicht wird.

Durch Abspaltung des Methylesters mit Lithiumhydroxid in einem Methanol/Wassergemisch^[79,81] bei Raumtemperatur wird direkt ein Polycarboxylat mit Lithium als Gegenion unter sehr milden Bedingungen generiert. Da diese Reaktion zudem quantitativ abläuft, lässt sich der Ladungsgrad durch ein entsprechendes Verhältnis aus Lithiumhydroxid zu Wiederholungseinheiten leicht einstellen. Die Bestimmung der Molmasse und Radien (Abbildung 4.8) nach dem Entschützen zeigt, dass es zu keiner Fragmentierung des Polymers kommt. Die Polydispersität sollte sich somit nicht ändern.

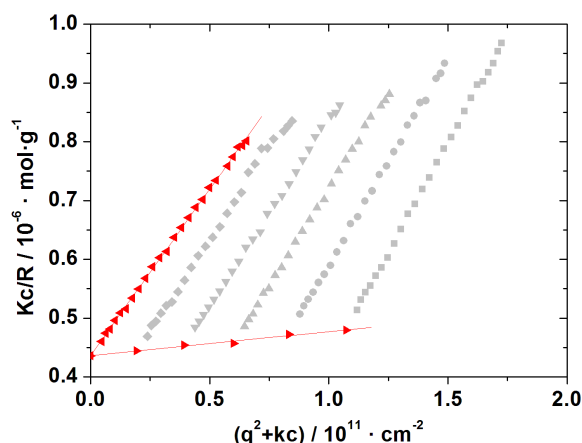


Abbildung 4.8: Charakterisierung nach dem Entschützen von Poly-1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester (PC7Li20): Zimm-Plot in MeOH, 50mmol LiBr, $k=8000 \frac{\text{L}}{\mu\text{m} \cdot \text{g}}$, $c_1=0.13\text{g/l}$, $c_2=0.1\text{g/l}$, $c_3=0.075\text{g/l}$, $c_4=0.05\text{g/l}$, $c_5=0.024\text{g/l}$, $M_w = 2.4 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $R_g=62.5\text{nm}$, $R_h = 41.5\text{nm}$, $A_2 = 1.55 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol} \cdot \text{L}}{\text{g}^2}$, $\frac{dn}{dc} = 0.175 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$

Wie bereits erwähnt, lässt sich das Entschützen des Methylesters quantitativ unter milden Bedingungen durchführen. Um dies zu zeigen, wird ein Protonen-Spektrum

4 Ergebnisse und Diskussion

des geschützten Polymers mit den Spektren einer zu 50% und einer zu 100% entschützten Probe verglichen. Zur Quantifizierung lassen sich drei Signale verwenden (Abbildung 4.9). Das Signal bei 3.62ppm entspricht der Methylgruppe des Esters. Bei 3.04ppm sieht man ein Signal für die Methylenprotonen in direkter Nachbarschaft zur Amidbindung. Das dritte Signal (2.31ppm) entspricht der Methylengruppe neben dem Methylcarboxylat. Entschützt man die Carboxylgruppe, so nimmt die Signalintensität bei 3.62ppm und 2.31ppm ab bzw. wird Null bei vollständigem Umsatz. Zusätzlich entsteht ein neues Signal bei 2.12ppm, welches zur Methylengruppe neben dem Li-Carboxylat gehört. Das Signal bei 3.04ppm bleibt hingegen konstant und ermöglicht eine quantitative Integration. Durch das Vergleichen der Signalintensitäten bzw. -integrale untereinander, ist eine Quantifizierung des Ladungsgrad möglich und liegt bei der verwendeten Probe bei 20%.

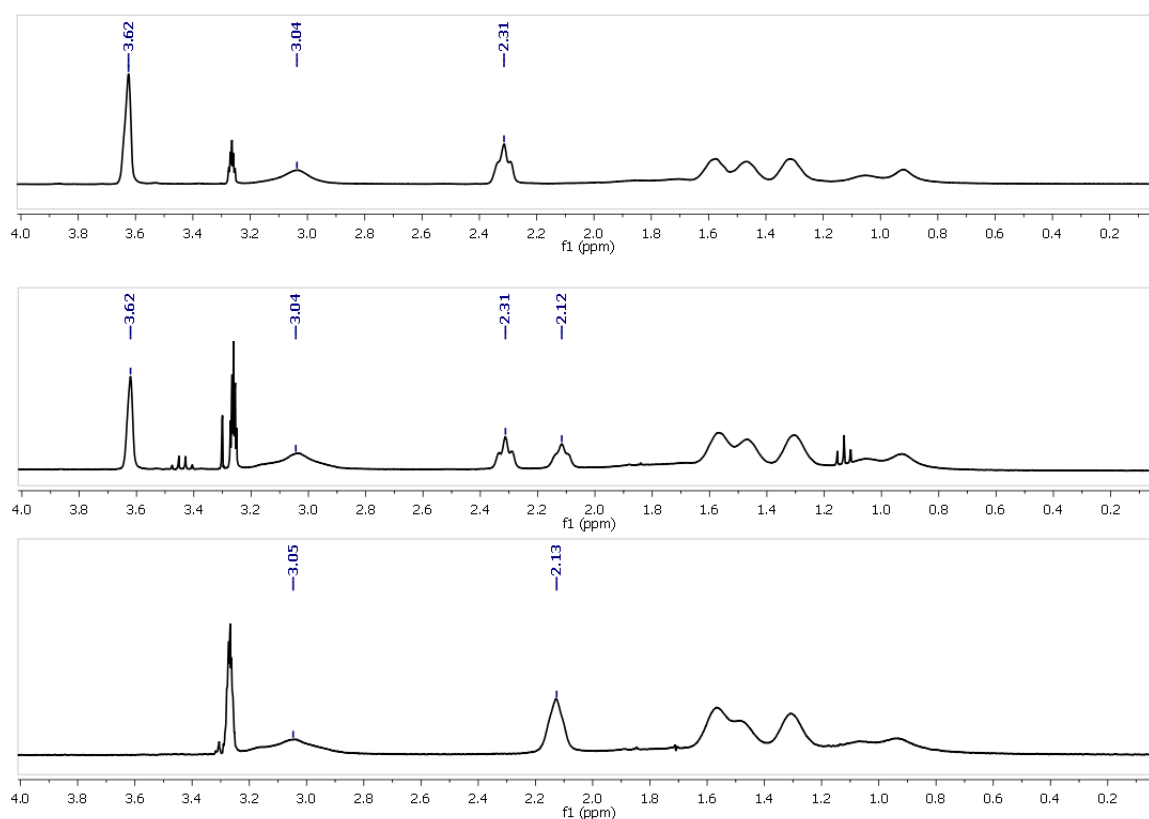


Abbildung 4.9: ^1H -NMR des vollständig geschützten Polymers (oben), zu 50% entschützt (Mitte) und des zu 100% entschützten Polymers (unten)

Neben der Quantifizierung mit ^1H -NMR lässt sich zusätzlich die Anwesenheit der Lithiumionen mit NMR-Spektroskopie nachweisen. Lithium besitzt zwei Nuclei (^6Li , ^7Li),

die sich für die NMR Spektroskopie eignen. Abbildung 4.10 zeigt ein ^7Li -NMR Spektrum nach durchgeführter Reaktion und Aufreinigung mittels Dialyse. Das Spektrum zeigt ein einzelnes Signal bei -0.41ppm , was auf freie Lithium Kationen in Lösung hinweist.

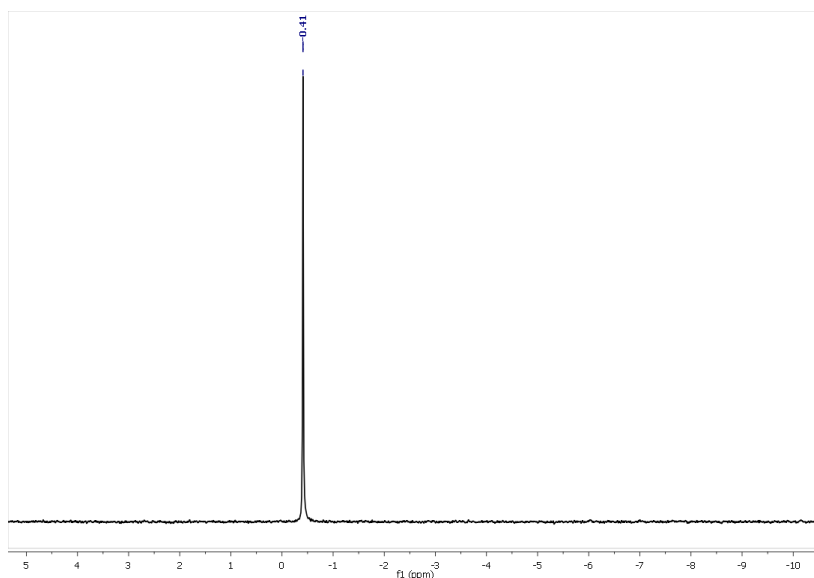


Abbildung 4.10: ^7Li -NMR nach erfolgreicher Umsetzung mit Lithiumhydroxid in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$. Signal bei -0.41ppm .

Austausch der Gegenionen

Um den möglichen Einfluss der Gegenionen zu untersuchen, ist es nötig, gezielt Ionen einzuführen bzw. auszutauschen. Ausgehend vom Methylester ist die Darstellung von Lithiumcarboxylat, wie gezeigt, leicht umsetzbar. Andere Gegenionen, wie z.B. Tetraalkylammonium, dagegen lassen sich nicht durch die Verwendung des entsprechenden Hydroxids einführen. Andere Gegenionen müssen daher über einen Umweg eingeführt werden. Zuerst wird der Methylester klassisch mit Lithiumhydroxid bis zum gewünschten Ladungsgrad entschützt. Danach dialysiert man die Polymerlösung in Methanol gegen eine Salzlösung des gewünschten Gegenions; hier beispielsweise Tetra-butylammoniumbromid. Um das überschüssige Salz zu entfernen, wird zum Schluss gegen reines Lösungsmittel dialysiert. Der Austausch lässt sich anschließend mit NMR-Spektroskopie nachweisen.

4 Ergebnisse und Diskussion

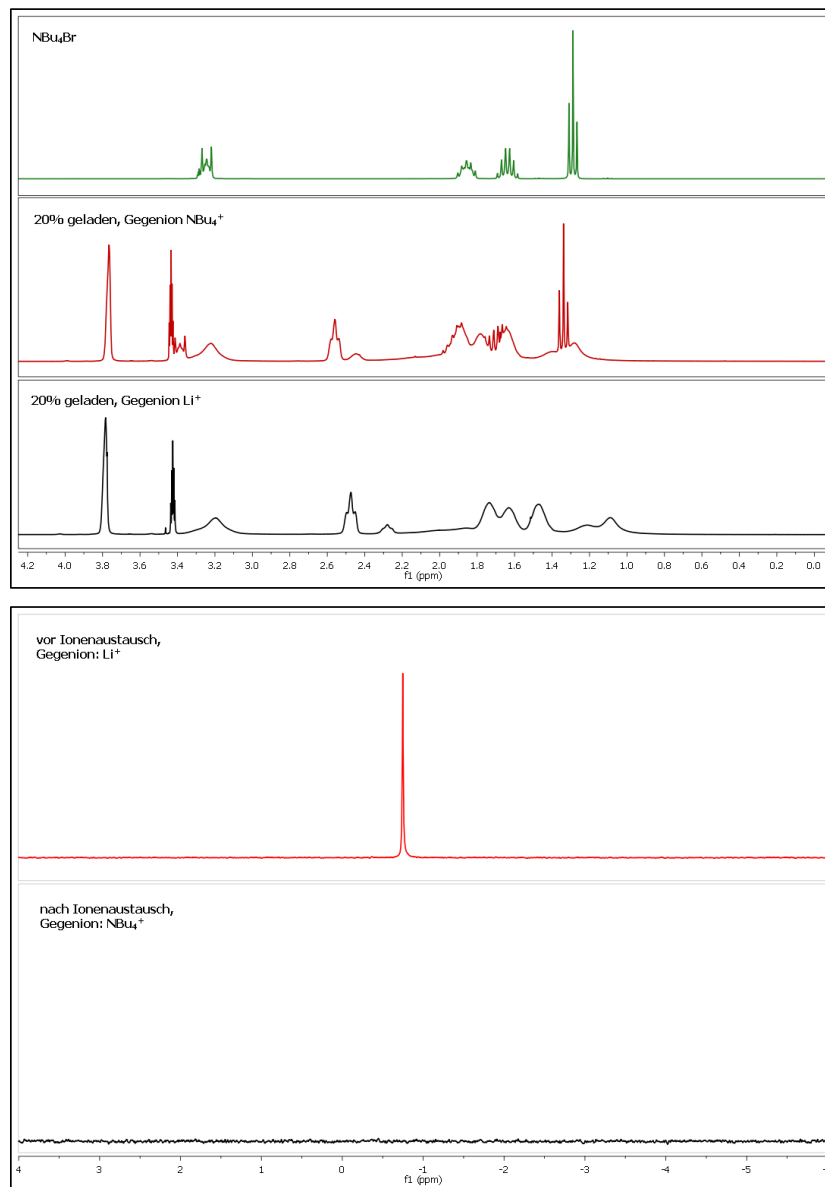


Abbildung 4.11: **oben:** ^1H Spektren von NBu₄Br (grün), nach dem Dialysieren mit NBu₄Br (rot) und nach dem Entschützen mit LiOH (schwarz) **unten:** ^7Li -NMR vor (schwarz) und nach dem Ionenaustausch (rot)

Fluoreszenzmarkierung

Um den Polyelektrolyten mit der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie zu vermessen ist eine markierung mit einem entsprechenden Fluoreszenzfarbstoff nötig. Hierfür wurde der Farbstoff Atto488 der Firma Atto-Tec verwendet. Der Farbstoff wurde mit einer reaktiven Aminofunktion erworben und über eine Amidierung der vorhandenen Methyl ester an das Polymer gebunden.

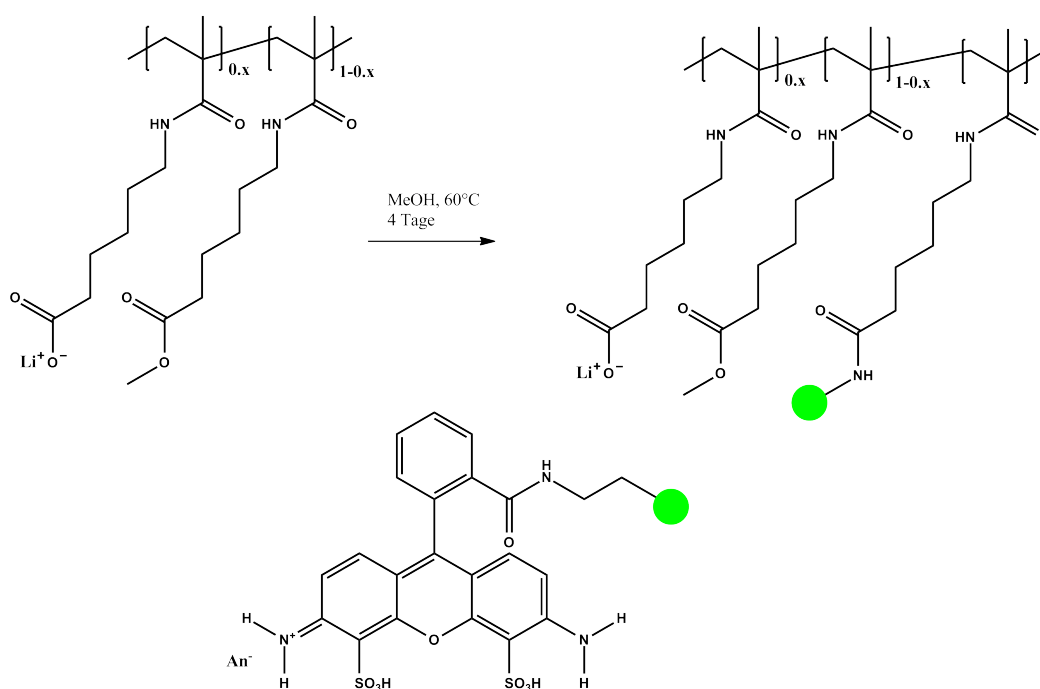


Abbildung 4.12: Reaktionsschema der Fluoreszenzmarkierung von PC7-Li20 mit dem Farbstoff Atto488.

Nach beendeter Reaktionszeit wurde versucht, den verbleibenden Farbstoff über Dialyse zu entfernen, was jedoch nicht vollständig gelang. Dies muss in sämtlichen FCS Messungen berücksichtigt werden, indem ein Zweikomponentenfit zum Anfitten der Daten verwendet wird, wobei die Korrelationszeit τ für den Farbstoff festgehalten wird. Diese wird vor jeder Messreihe an einer reinen Farbstoff-Lösung neu bestimmt und liegt bei $\tau \simeq 17\text{ms}$ in Methanol.

Zusammenfassung

Abschließend werden die charakteristischen Daten der verschiedenen Polymere in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Da die Synthese eines Polyelektrolyten auf Basis der aminofunktionellen Polymere nicht erfolgreich war, werden sie in der folgenden Tabelle nicht weiter erwähnt.

Von besonderem Interesse ist die Probe *PC7Li20*, da mit ihr sämtliche in der Arbeit diskutierten Messungen durchgeführt wurden. Die Abweichungen in den Molmassen lassen sich auf Einwaagefehler und Messungenauigkeit zurückführen und liegen im Fehlerbereich der verwendeten Methode.

Tabelle 4.1: Probenbezeichnung und allgemeine Größen (M:Methylester, Gegenionen= Li^+ , $\text{NBu}_4 \equiv$ Tetrabutylammonium)

Probe	$M_w/$ $10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	P_w	$R_g/$ nm	$R_h/$ nm	PDI	Ladungsgrad in %
PCM7	2.3	10780	66.4	39.6	2.16	0
PC7Li20	2.4	11340	62.5	41.5		20
PCM8	1.64	7690	60.2	33.1	2.18	0
PC8NBu ₄ 20	2.27	8760	66.7	38.9		20

4.2 Untersuchungen bei variierender Polymerkonzentration

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung, sowie die Ergebnisse der FCS (Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie) für die Polymermassenkonzentrationen $c_{P,m} = 5\text{mg/L}, 50\text{mg/L}$ und 500mg/L in Abhängigkeit der zugesetzten Salzkonzentration diskutiert und miteinander verglichen. Dabei wird vor allem auf die Abhängigkeit der apparenten Molmasse, des Trägheitsradius und des hydrodynamischen Radius aus DLS und FCS Experimenten vom Salzgehalt eingegangen.

Die gezeigten Molmassen und Trägheitsradien sind über statische Lichtstreuung (SLS) aus dem Achsenabschnitt (M_w) und der Anfangssteigung (R_g) in $\frac{Kc}{R}(q^2)$ bestimmt.

Radien bzw. Diffusionskoeffizienten (D_c), die über dynamische Lichtstreuung gemessen wurden, erhält man aus den entsprechenden Korrelationsfunktionen durch Fitten der Daten mit mehrkomponentigen Exponentialfunktionen der Form:

$$g(\tau) = a + \sum b_i * \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_i}\right) = a + \sum b_i * \exp(-q^2 D_i \tau) \quad (4.1)$$

und

$$\bar{D} = \frac{\sum b_i D_i}{\sum b_i} \quad (4.2)$$

Hierfür wird ein, in der Arbeitsgruppe entwickeltes, Programm (HDRC) verwendet. Die Diffusionskoeffizienten werden winkelabhängig aufgetragen und gegen $q^2 = 0$ extrapoliert. Sämtliche Lichtstreuexperimente wurde an der nicht mit Farbstoff markierten Probe *PC7-Li20* durchgeführt.

Die über FCS bestimmten hydrodynamischen Radien werden durch Fitten der gemessenen Korrelationsfunktionen mit einem hyperbolischen Fit (Fit-Programm Zen Light Edition der Firma Carl Zeiss) ermittelt. Aus dem Fit erhält man die Korrelationszeit τ_D , welche sich in einen Diffusionskoeffizienten (D_s) umrechnen lässt (vgl. Gleichung 3.40), aus dem nach der Stokes-Einstein Gleichung der hydrodynamische Radius R_h bestimmt werden kann.

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)^{-1} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{S^2\tau_D}\right)^{-1/2} \quad (4.3)$$

Für die FCS Untersuchungen wurde eine mit einem Fluoreszenzfarbstoff (Atto488) markierte Probe verwendet. Die Konzentration $c_{P,m} = 5\text{mg/L}$ wurde ausschließlich mit der markierten Probe vermessen. Dabei befindet sich im Mittel ein markiertes Objekt im konfokalen Volumen. Für die Konzentrationen $c_{P,m} = 50\text{mg/l}$ und 500mg/L wurde markierte Probe mit nichtmarkierter Probe gemischt, sodass sich im Mittel ein markiertes Objekt im konfokalen Volumen befindet.

Reaktionsbedingt befindet sich neben der markierten Probe in jeder Messung auch freier Farbstoff wieder, der nicht restlos entfernt werden konnte. Daher wird vor jeder Messreihe die Korrelationszeit des reinen Farbstoffs in MeOH neu bestimmt ($\tau \simeq 17\text{ms}$). Zum Fitten der Daten ist somit mindestens ein Zweikomponentenfit notwendig, in dem die Korrelationszeit für den freien Farbstoff festgehalten wird. Der prozentuale Anteil des freien Farbstoffs in den Einzelmessungen liegt bei $\sim 25\%$

Konzentrationsbereich

Der verwendete Polyelektrolyt wurde in einem Polymerkonzentrationsbereich zwischen $c_{p,m} = 5\text{mg/L}$ und 500mg/L untersucht. Die zugesetzte Salzkonzentration c_S variiert dabei zwischen 0.1M und salzfreier Lösung (0M), was einem κ^{-1} -Bereich von ungefähr 0.6nm für die höchste und 190nm für die niedrigste Salzkonzentration entspricht. Sämtliche Polymerkonzentrationen liegen unterhalb c^* (Gleichung 3.22), welche für salzfreie Lösungen bei ungefähr 700mg/L (nach Gl. 3.22 berechnet) liegt. Folglich kann von verdünnten Lösungen ausgegangen werden.

Tabelle 4.2: Übersicht über die analysierten Polymerkonzentrationen. Die Konzentration der chemischen Ladungen berechnet sich aus der Monomerkonzentration und dem Grad der chemisch eingeführten Ladungen (20%). \bar{d} gibt den mittleren Teilchenabstand, der aus M_n berechnet wurde, für die jeweiligen Konzentrationen wieder.

$c_{P,m}/\frac{\text{g}}{\text{L}}$	$c_P/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$c_{\text{chem.Ladung}}/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	\bar{d}/nm
0.005	$2.35 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	740
0.05	$2.35 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	340
0.5	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	160

4.2.1 Ergebnisse der statischen Lichtstreuung

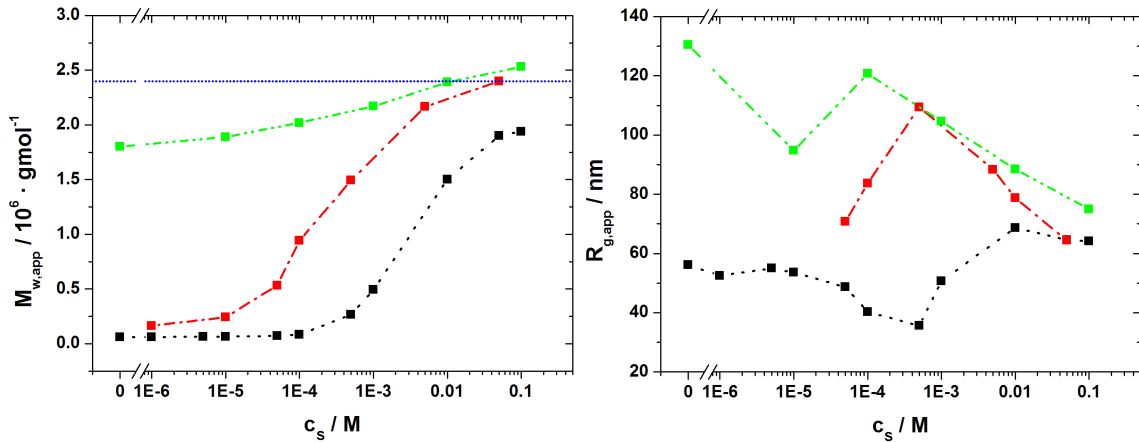


Abbildung 4.13: Vergleich der apparenten Molmassen und Trägheitsradien in Abhängigkeit der Salzkonzentration c_s für verschiedene Polymerkonzentrationen: $c_P = 5 \text{ mg/L}$ (grün), 50 mg/L (rot), 500 mg/L (schwarz). Die blaue Linie markiert die aus dem Zimm-Plot erhaltene Molmasse.

Abbildung 4.13 zeigt die gemessenen apparenten Molmassen und Trägheitsradien für die verschiedenen Polymerkonzentrationen in Abhängigkeit der Fremdsalzkonzentration.

Für die niedrigste Polymerkonzentration $c_{P,m} = 5 \text{ mg/L}$ (Abbildung 4.13, grün) ist der mittlere Teilchenabstand \bar{d} größer als der Debye-Radius κ^{-1} , weshalb intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar sein sollten. Folglich sollte die apparente Molmasse der tatsächlichen Molmasse entsprechen über den gesamten Salzkonzentrationsbereich entsprechen. Die Abweichungen, die im Verlauf für $M_{w,app}$ für $c_{P,m} = 5 \text{ mg/L}$ auftreten, sind daher nicht erklärbar. Hier lässt sich nur vermuten, dass es zu Konzentrationsverlusten während der Probenpräparation durch Filtration der Lösung gekommen ist. Die dadurch geringere Konzentration führt zu einer geringeren Intensität, was zu einer scheinbar geringeren Molmasse führt.

Der Anstieg in $R_g(c_s)$ lässt sich durch eine Knäulexpansion aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen innerhalb des Knäuls mit abnehmender Salzkonzentration erklären.

Die Ergebnisse der Konzentration $c_{P,m} = 50 \text{ mg/L}$ (rote Kurve) zeigen bereits einen deutlich anderen Verlauf gegen c_s . $M(c_s)$ beschreibt für diese Konzentration einen

sigmoidalen Verlauf und die apparente Molmasse wird mit abnehmender Salzkonzentration deutlich kleiner. Hier ist der mittlere Abstand \bar{d} zwischen den einzelnen Teilchen bereits in der Größenordnung von κ^{-1} und es treten intermolekulare Wechselwirkungen auf. Diese werden durch den intermolekularen Strukturfaktor $S(q)$ beschrieben. Da $I(q) \sim P(q)S(q)$ ist und $S(q)$ im Falle intermolekularer Wechselwirkungen Werte kleiner Eins annimmt, wird eine geringere Intensität gemessen, was zu geringeren apparenten Molmassen führt. Da die intermolekularen Wechselwirkungen mit abnehmender Salzkonzentration größer werden, gewinnt der Strukturfaktor an Einfluss und die Intensitäten bzw. Molmassen nehmen mit der Salzkonzentration, wie dargestellt, ab. Der Trägheitsradius zeigt analog zur kleinsten Polymerkonzentration einen Anstieg mit abnehmender Salzkonzentration bis $c_S \simeq 5 \cdot 10^{-4} M$ aufgrund zunehmender intramolekularer Coulombabstoßungen. Für kleinere Salzkonzentrationen ($5 \cdot 10^{-5} M \leq c_S \leq 5 \cdot 10^{-4} M$) wird ein Maximum in $R_g(c_S)$ überschritten und es sind kleinere apparente Trägheitsradien zu beobachten. Dies lässt sich durch den Einfluss des Strukturfaktors auf R_g erklären, welcher im Fall intermolekularer Wechselwirkungen durch Gleichung 4.4 beschrieben werden kann.

$$R_{g,app} = \left(R_g^2 - \frac{\xi_g^2}{2} \left[1 - \frac{M_{app}}{M} \right] \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

ξ_g stellt einen Abstand in der Größenordnung dar, der für andere Partikel aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen ausgeschlossen ist ($\xi_g^3 \approx$ Ausschlussvolumen). Mit zunehmendem Einfluss des Strukturfaktors wird der zweite Term in Gleichung 4.4 größer als der erste, was zu scheinbar kleineren Trägheitsradien führt^[58]. Für Salzkonzentrationen $c_S < 5 \cdot 10^{-5} M$ zeigt $\frac{Kc}{R}(q^2)$ eine negative Anfangssteigung, was eine Bestimmung des Trägheitsradius nicht möglich macht, da negative Werte für R_g physikalisch nicht sinnvoll sind.

Die höchste Polymerkonzentration $c_{P,m} = 500 mg/L$ zeigt in $M_{w,app}(c_S)$ und $R_g(c_S)$ ähnliche Verläufe, wie sie für $c_{P,m} = 50 mg/L$ bereits beschrieben sind. Hier sind die mittleren Teilchenabstände noch geringer und intermolekularen Wechselwirkungen dementsprechend stärker ausgeprägt. Dies ist zum einen im früheren Abfall in $M_{w,app}$ mit abnehmender Salzkonzentration zu erkennen, zum anderen ist ein Maximum in $R_g(c_S)$ bereits für Salzkonzentrationen $\leq 10^{-2} M$ überschritten. Der nachträgliche Anstieg des Trägheitsradius, der zwischen salzfreier Lösung und $c_S = 10^{-4} M$ zu beobachten ist, lässt sich nicht erklären und ist möglicherweise auf experimentelle Feh-

ler zurückzuführen. Die entsprechenden q -Abhängigkeiten von Kc/R sind im Anhang wiederzufinden. Der Unterschied in der Molmasse für die höchste Salzkonzentration lässt sich auf den Einfluss von A_2 auf die Molmasse zurückführen.

Strukturpeak für $c_{P,m} = 50\text{mg/L}$

Im Folgenden wird auf die q^2 -Abhängigkeit der inversen, reduzierten Streuintensität bei der mittleren Polymerkonzentration für geringe Salzkonzentrationen eingegangen. Diese zeigt für die Salzkonzentrationen $c_S = 10^{-5}\text{M}$ und $c_S = 10^{-6}\text{M}$ eine negative Anfangssteigung in Kc/R (Abbildung 4.14). Dieses Verhalten ist für verdünnte Polyelektrolytlösung bekannt^[6,82,83] und wird auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt, die durch den Strukturfaktor $S(q)$ beschrieben werden^[25]. Erhöht man die Salzkonzentration, führt dies zu einer Verminderung der Peakhöhe und für ausreichend hohe Salzkonzentrationen verschwindet das Minimum in Kc/R völlig.

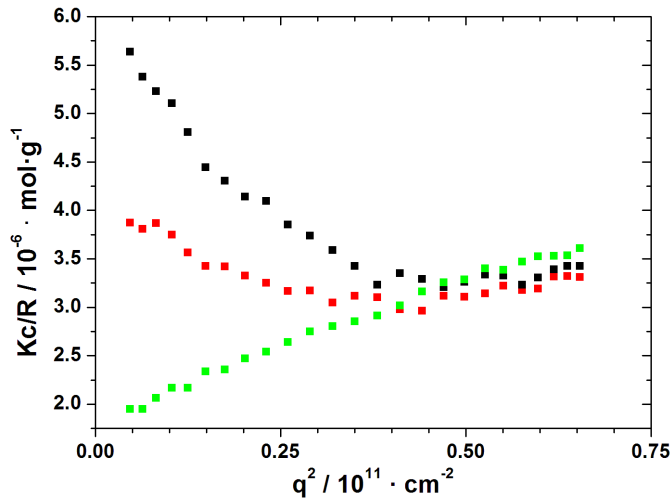


Abbildung 4.14: $Kc/R(q^2)$ für $c_P = 50\text{mg/L}$ und $c_S = 10^{-6}\text{M}$ (schwarz), 10^{-5}M (rot) und $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (grün).

Tabelle 4.3 fasst die Positionen der Minima in Kc/R für die unterschiedlichen Salzkonzentrationen und die daraus nach Gleichung 4.5 berechneten mittleren Teilchenabständen zusammen. Im vorliegenden Fall ist eine Verschiebung des Minimums zu kleineren q -Werten mit zunehmender Salzkonzentration zu beobachten, wie es auch für andere Systeme beobachtet werden kann^[61,60]. Die so bestimmten Teilchenabstände liegen geringfügig unter dem Teilchenabstand \bar{d} der für diese Konzentration aus dem Zahlenmittel der Molmasse M_n berechnet wurde (siehe Tabelle 4.2).

$$d_{exp} = \frac{2\pi}{q} \quad (4.5)$$

Tabelle 4.3: Theoretische und experimentell bestimmte Abstände nach den Gleichungen für d_{exp} und d_{calc} .

c_S/M	q_{min}/cm^{-1}	d_{exp} / nm
10^{-6}	$2.23 \cdot 10^5$	282
10^{-5}	$2.05 \cdot 10^5$	305

Der Ursprung eines Minimums ist in einem Korrelationsloch anstelle eines Bragg-Peaks im Sinne eines Gittermodells zu suchen, da ein sehr breiter Peak mit nur einem Minimum zu beobachten ist. Im Falle eines Bragg-Szenarios sollte ein deutlich ausgeprägter Peak mit mindestens einem Peak zweiter Ordnung sichtbar sein (vgl. Kapitel 3.3.3), wobei dies auch vom zugänglichen q -Bereich abhängt.

4.2.2 Vergleich und Diskussion hydrodynamischer Radien aus DLS und FCS

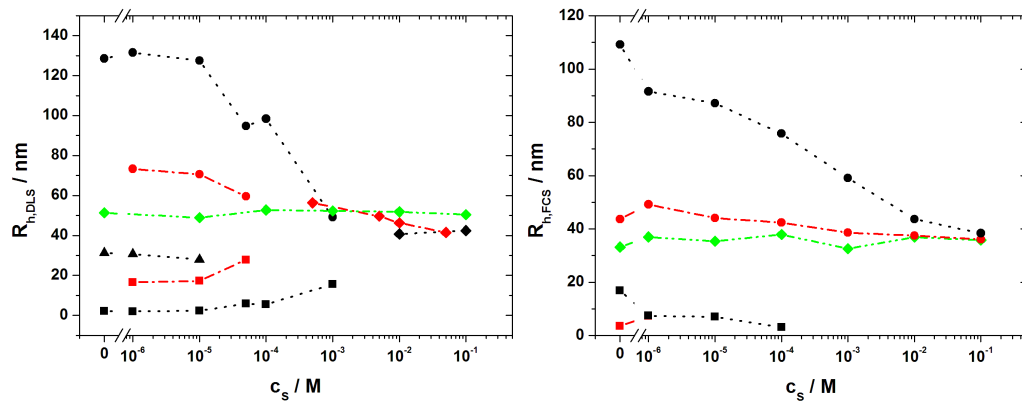


Abbildung 4.15: Vergleich der über DLS (links) und FCS (rechts) gemessenen hydrodynamischen Radien in Abhängigkeit der Salzkonzentration c_S für die Polymerkonzentrationen: $c_{P,m} = 5mg/L$ (grün), $50mg/L$ (rot), $500mg/L$ (schwarz)

In diesem Kapitel werden die hydrodynamischen Radien, die über dynamische Lichtstreuung (DLS) und Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) bestimmt wurden miteinander verglichen.

4.2 Untersuchungen bei variierender Polymerkonzentration

Die hydrodynamischen Radien der kleinsten Polymerkonzentration ($c_{P,m} = 5\text{mg/L}$, grüne Kurve) zeigen in beiden Methoden keine erkennbare Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Zu erwarten wäre eine Zunahme von R_h mit abnehmender Salzkonzentration aufgrund intramolekularer Coulombabstoßungen. Zudem fällt auf, dass der über DLS bestimmte R_h für $c_S = 10^{-1}\text{M}$ um ungefähr 10nm größer ist, als für die Polymerkonzentrationen $c_{P,m} = 50\text{mg/L}$ und $c_{P,m} = 500\text{mg/L}$ bei gleicher Salzkonzentration. Letzteres lässt sich auf die Polymerkonzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zurückführen, die durch Gleichung 4.6 mit k_d als Virialkoeffizient der Diffusion, gegeben ist^[84]. Die über FCS bestimmten Radien hingegen zeigen diese Abweichung nicht. Die gezeigten Ergebnisse für $c_{P,m} = 5\text{mg/L}$ sind somit nicht erklärbar.

$$D_{app} = D_0(1 + k_d c_P + \dots) \quad (4.6)$$

Die höheren Polymerkonzentrationen ($c_{P,m} = 50\text{mg/L}$ (rot) und 500mg/L (schwarz)) zeigen, analog zu den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung, auch hier im Vergleich zu $c_{P,m} = 5\text{mg/L}$ ein deutlich anderes Bild. Im Bereich hoher Salzkonzentrationen sind für beide Polymerkonzentrationen in der DLS vergleichbare hydrodynamische Radien zu beobachten. Mit abnehmender Salzkonzentration expandiert das Knäuel, was zu einem Anstieg in R_h führt.

Wird die Salzkonzentration weiter reduziert, kommt es gemäß der *coupled-mode*-Theorie zu einer Aufspaltung in $R_h(c_S)$ in einen *fast* und einen *slow mode*, wobei dieser Prozess für die höhere Polymerkonzentration aufgrund geringerer effektiver Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen bereits ab $c_S \simeq 10^{-3}\text{M}$ einsetzt. Im Gegensatz dazu zeigt die mittlere Polymerkonzentration die Aufspaltung in die zwei Moden bei ungefähr einer um eine Dekade erniedrigten Salzkonzentration. Für $c_{P,m} = 500\text{mg/L}$ erreicht der *fast mode* ein unteres Plateau von $\sim 2\text{nm}$ erreicht, wie es auch für andere Polyelektrolyte beobachtet wird^[85,86].

Neben der Aufspaltung in *fast* und *slow mode* zeigt die höchste Polymerkonzentration (schwarz) in der dynamischen Lichtstreuung eine weitere dritte Mode für Salzkonzentrationen $\leq 10^{-5}\text{M}$. Abbildung 4.16 zeigt die Korrelationsfunktionen bei zwei verschiedenen Salzkonzentrationen (10^{-4}M und 10^{-6}M) jeweils im Vergleich mit der Korrelationsfunktion für $c_S = 10^{-1}\text{M}$, für die keine elektrostatischen Wechselwirkungen zu erwarten sind. Man erkennt einen deutlichen Unterschied in beiden Funktionen. Für $c_S = 10^{-4}\text{M}$ lässt sich deutlich eine bimodale Verteilung festmachen, was die Aufspaltung in *fast* und *slow mode* verdeutlicht. Im Gegensatz dazu ist links die Korrela-

tionsfunktion für $c_S = 10^{-6}M$ dargestellt. Zusätzlich zu *fast* und *slow mode* tritt eine dritte Mode zwischen den beiden Prozessen auf, über die in der Literatur jedoch wenig bekannt ist. Sedláč describes einen solchen „medium mode“ oder auch „interaction mode“ für Polyelektrolytmischungen zweier Molmassen. Binäre Polyelektrolytlösungen mit breiter Molmassenverteilung können als Multikomponentenmischung betrachtet werden und somit auch einen „medium mode“ zeigen^[87]. Das von S. Saha vermessene Polyvinylpyridin, welches eine enge Molmassenverteilung (PDI=1.1) besitzt, zeigt keinen oder nur sehr schwach ausgeprägten „medium mode“. Somit wäre die Breite der gegebenen Molmassenverteilung als Ursache für die dritte Mode durchaus denkbar.

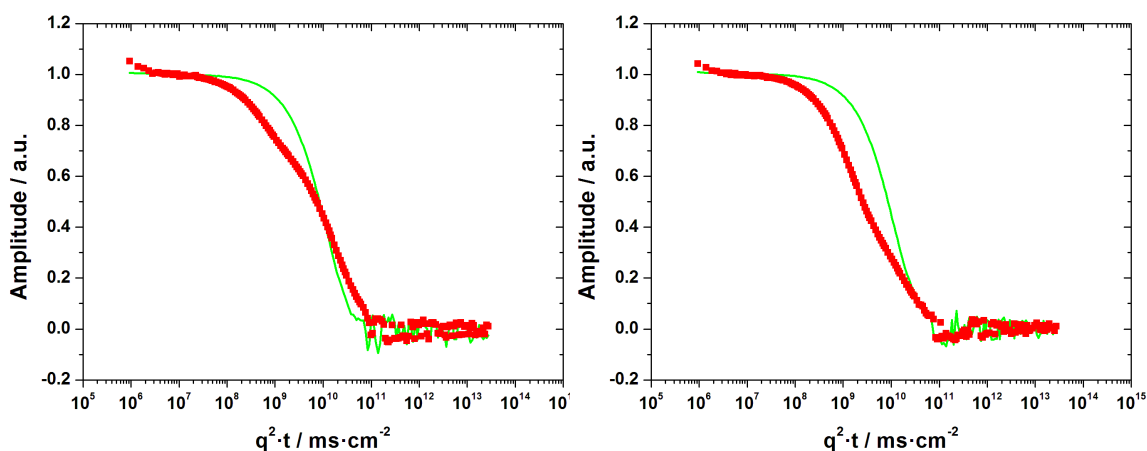


Abbildung 4.16: **Links:** Korrelationsfunktionen für $c_P = 500mg/L$ und $c_S = 10^{-6}M$ (rot) bzw. $10^{-1}M$ (grün) **Rechts:** Korrelationsfunktionen für $c_P = 0.5g/L$ und $c_S = 10^{-4}M$ (rot) bzw. $10^{-1}M$ (grün)

Darüber hinaus weichen auch die über FCS bestimmten hydrodynamischen Radien (Abbildung 4.15, rechts) für die Konzentrationen $c_{P,m} = 50mg/L$ (rot) und $500mg/L$ (schwarz) in ihrer Salzabhängigkeit von der kleinsten Konzentration ab und liefern nur für die höchste Salzkonzentration eine Übereinstimmung der hydrodynamischen Radien. Mit abnehmender Salzkonzentration zeigen beide Konzentrationen ein Anstieg in R_h , was sich auf eine Knäulexpansion aufgrund intramolekularer Coulombwechselwirkungen zurückführen lässt. Für die höchste Polymerkonzentrationen ist die effektive Abschirmung der Ladungen bei gleicher Salzkonzentration geringer als für $c_{P,m} = 50mg/L$. Demzufolge expandiert das Knäul stärker und es werden im Vergleich größere Radien beobachtet.

4.2 Untersuchungen bei variierender Polymerkonzentration

Ab $c_S = 10^{-4} M$ für $c_{P,m} = 500 mg/L$ und $c_S = 10^{-6} M$ für $c_{P,m} = 50 mg/L$ wird der Fit der gemessenen Korrelationsfunktionen ungenau und man benötigt eine zusätzliche dritte Komponente, die neben dem freien Farbstoff und der Partikeldiffusion einen weiteren diffusiven Prozess beschreibt (Abbildung 4.17, rote bzw. schwarze Quadrate). Der Ursprung hierfür ist in der Literatur weitestgehend ungeklärt. Zettl und Ballauf weisen diesen zweiten Prozess einem kooperativen Diffusionskoeffizienten zu, welcher jedoch an ungeladenem linearem Polystyrol für hohe Konzentrationen gemessen wurde^[88].

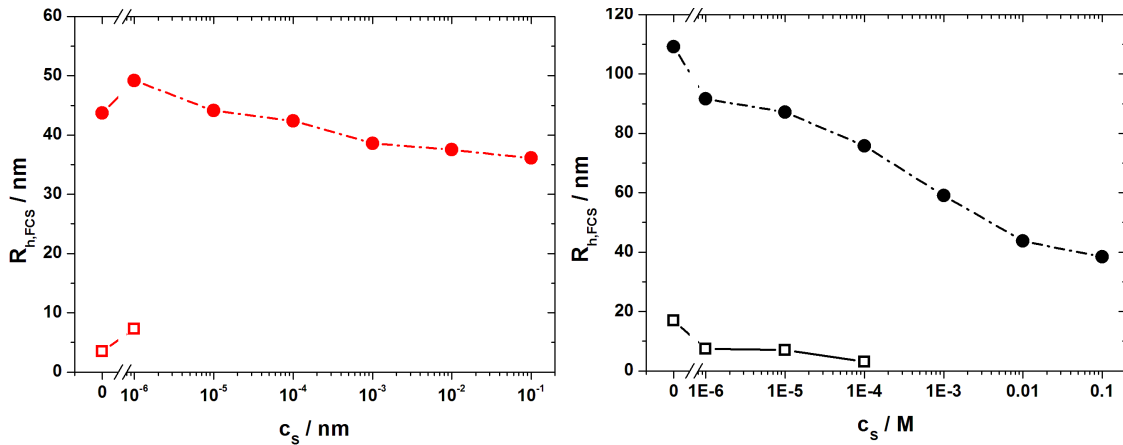


Abbildung 4.17: Über FCS bestimmte hydrodynamische Radien für $c_{P,m} = 50 mg/L$ (rot) und $c_{P,m} = 500 mg/L$ (schwarz). Die Quadrate sind die Stokes-Einstein Radien des zusätzlichen diffusiven Prozesses.

4.3 Einfluss von $\frac{\partial\pi}{\partial c}$ auf D_c, D_s

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Abhängigkeit der hydrodynamischen Radien aus FCS und DLS Experimenten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration gezeigt. Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten, aus denen die Radien über Stokes-Einstein bestimmt wurden, unterscheiden sich grundlegend und können in zwei Arten von Diffusion unterteilt werden: Selbstdiffusion D_s (FCS) und kooperative Diffusion D_c (DLS).

Der apparente Diffusionskoeffizient lässt sich durch die verallgemeinerte Stokes-Einstein Beziehung ausdrücken^[84,56]:

$$D_{app} = \frac{M}{N_A f_P} (1 - \nu_P c_P) \frac{\partial\pi}{\partial c_P} \quad (4.7)$$

mit ν_P : partielles spezifisches Volumen des Polymers
 f_P : Reibungskoeffizient

Im Fall schwacher interpartikuläre Wechselwirkungen müssen π und f_P in Abhängigkeit von der Polyionenkonzentration c_P betrachtet werden. Für $(\partial\pi/\partial c_P)$ und f_P gilt dann:

$$\frac{\partial\pi}{\partial c_P} = 1 + 2A_2 M c_P \quad \text{und} \quad f_P = f_{P,0} = 1 + k_f c_P \quad (4.8)$$

mit $f_{P,0}$: Reibungskoeffizient für unendliche Verdünnung
 k_f : Reibungsexpansionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient aus Gleichung 4.7 kann demnach auch definiert werden als:

$$\begin{aligned} D_{app} &= \frac{k_B T}{f_P} (1 - \nu_P) (1 + 2A_2 M c_P + \dots) \\ &= \frac{k_B T}{f_P} (1 + [2A_2 M - k_f - \nu_P] c_P + \dots) \\ &= D_s (1 + k_D c_P + \dots) \end{aligned} \quad (4.9)$$

wobei $k_D = [2A_2 - k_f - \nu_P]$ als Virialkoeffizient der Diffusion bezeichnet werden kann. Kommt es zu starken elektrostatischen Wechselwirkungen, wie es für geringe Ionenstärken (niedrige Salzkonzentration) der Fall ist, so ist der Einfluss von $(\partial\pi/\partial c_P)$

größer als der von f_P und $(1 - \nu_P)$ und der apparente Diffusionskoeffizient lässt sich auch ausdrücken als^[89]:

$$D_{app} \approx D_s M \frac{\partial\pi/\partial c}{RT} = D_s \left(\frac{M}{M_{app}} \right) \quad (4.10)$$

bzw.

$$\frac{R_{FCS}}{R_{DLS}} = \frac{M_w}{M_{w,app}} \quad (4.11)$$

Auf diese Weise lässt sich, durch Bestimmung der Radien und der Molmassen für verschiedene Salzkonzentrationen c_S , der Einfluss der osmotischen Kompressibilität $\frac{\partial\pi}{\partial c}$ auf das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Salz- und Polymerkonzentration untersuchen.

Um die Verhältnisse vergleichbar zu machen, werden $\frac{M}{M_{app}}$ und $\frac{R_{FCS}}{R_{DLS}}$ jeweils für die höchste Salzkonzentration auf Eins normiert.

Polymerkonzentration 5mg/L

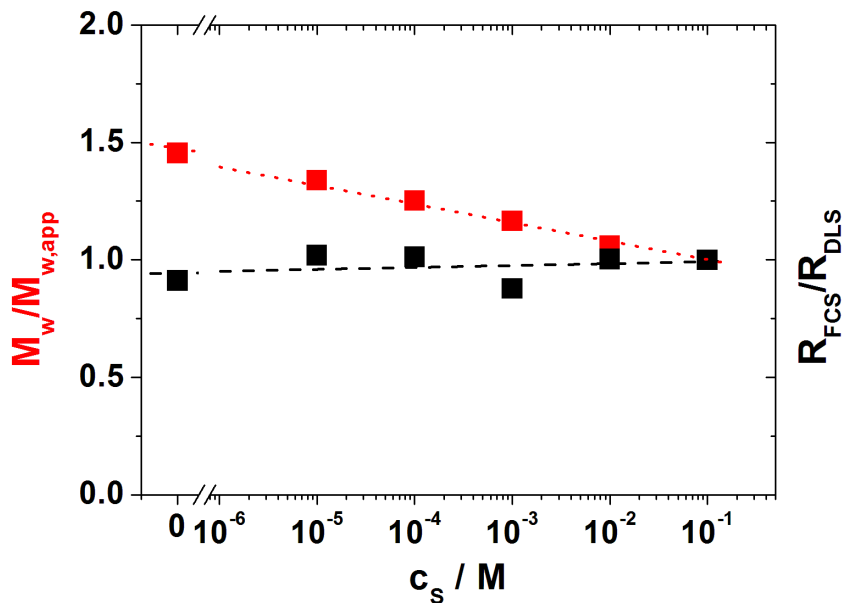


Abbildung 4.18: Salzabhängigkeit des Molmassen- und Radienverhältnis für $c_P = 5mg/L$.

Für die niedrigste Polymerkonzentration findet man weder in der DLS noch FCS

anomalies Verhalten in der Salzabhängigkeit der Radien. Somit kann das Radienverhältnis direkt mit dem Molmassenverhältnis verglichen werden (Abbildung 4.18).

Es ist deutlich zu erkennen, dass M/M_{app} im Vergleich zu R_{FCS}/R_{DLS} eine Steigung zu niedrigen Salzkonzentrationen aufweist. Die apparente Molmasse zeigt einen Salzabhängigkeit und wird mit abnehmender Salzkonzentration kleiner, während die hydrodynamischen Radien annähernd konstant bleiben, wodurch dieser Verlauf resultiert, aber nicht erklärbar ist. Macht man Konzentrationsverluste für den Verlauf von $M_{app}(c_S)$ für $c_P = 5\text{mg/L}$ (Abbildung 4.13) verantwortlich, so führt die daraus resultierende apparente Molmasse zu dem hier gezeigt Verlauf und ist als experimenteller Fehler zu bewerten.

Tabelle 4.4: Radien- und Molmassenverhältnisse für $c_{p,m} = 5\text{mg/L}$ in Abhängigkeit der zugesetzten Fremdsalzkonzentration

c_S	$\frac{M_w}{M_{w,app}}$	$\frac{R_{FCS}}{R_{DLS}}$
$1 \cdot 10^{-1}$	1	1
$1 \cdot 10^{-2}$	1.06	1
$1 \cdot 10^{-3}$	1.17	0.88
$1 \cdot 10^{-4}$	1.25	1.01
$1 \cdot 10^{-5}$	1.34	1.02
0	1.45	0.91

Polymerkonzentration 50mg/L

Für die Polymerkonzentration $c_P = 50\text{mg/L}$ setzt, wie im vorangestellten Kapitel gezeigt, in der Salzabhängigkeit des hydrodynamischen Radius aus DLS Experimenten bereits eine Aufspaltung in *fast* und *slow mode* ein. Für die Betrachtung von Gleichung 4.11 bedeutet dies, dass man die Radien getrennt ins Verhältnis setzen muss. Gleichzeitig muss die apparente Molmasse entsprechend Gleichung 4.12 korrigiert werden (siehe auch Kapitel 4.5.1). Die Amplituden A_{fast} und A_{slow} werden aus den entsprechenden DLS Messungen erhalten.

$$M_{fast} = A_{fast} \cdot M_{app} \quad \text{und} \quad M_{slow} = A_{slow} \cdot M_{app} \quad (4.12)$$

Abbildung 4.19 zeigt die Radien- und Molmassenverhältnisse separat für *fast* und *slow mode* in Abhängigkeit der Salzkonzentration c_S . Hier wird deutlich, dass Gleichung 4.11 nur bis $c_S \approx 10^{-4}M$ Gültigkeit besitzt. Für kleinere Salzkonzentrationen

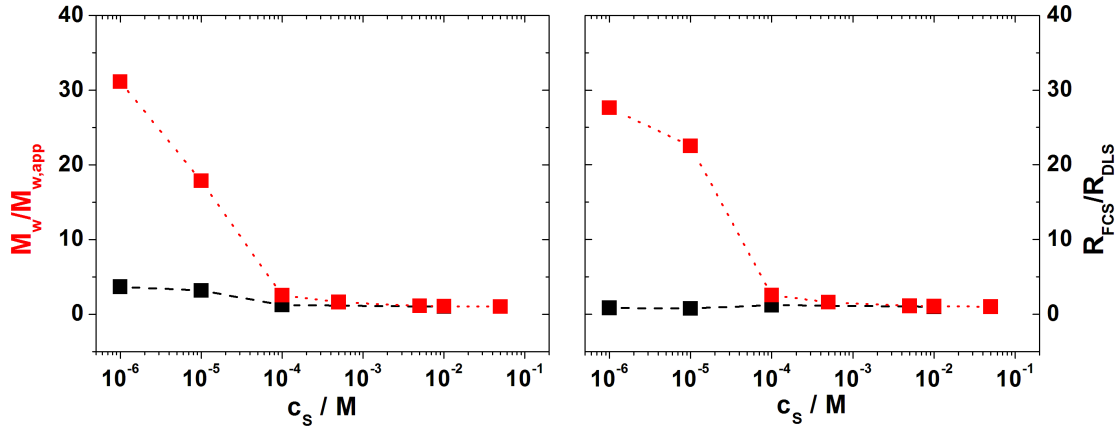


Abbildung 4.19: Salzabhängigkeit des Molmassen- und Radienverhältnis für $c_P = 50\text{mg/L}$, Links: *fast mode*, Rechts: *slow mode*

gibt es deutliche Abweichungen zwischen den Verhältnissen, womit der Zusammenhang zwischen $\frac{\partial\pi}{\partial c}$ und den Diffusionskoeffizienten nicht mehr gegeben ist.

Tabelle 4.5: Radien- und Molmassenverhältnisse für $c_{p,m} = 50\text{mg/L}$ in Abhängigkeit der zugesetzten Fremdsalzkonzentration

c_S/M	$\frac{M_w}{M_{w,app}}$		$\frac{R_{FCS}}{R_{DLS}}$	
	<i>fast</i>	<i>slow</i>	<i>fast</i>	<i>slow</i>
$5 \cdot 10^{-2}$	1	1	-	-
$1 \cdot 10^{-2}$	1.05	1.05	1	1
$5 \cdot 10^{-3}$	1.11	1.11	-	-
$5 \cdot 10^{-4}$	1.61	1.61	-	-
$1 \cdot 10^{-4}$	2.55	2.55	1.22	1.22
$1 \cdot 10^{-5}$	17.84	22.54	3.17	0.77
$1 \cdot 10^{-6}$	31.13	27.62	3.66	0.83

Polymerkonzentration 500mg/L

Für die höchste Polymerkonzentration, $c_P = 500\text{mg/L}$, verhält es sich ähnlich wie bei $c_P = 50\text{mg/L}$. Da hier zusätzlich die dritte Mode für $c_S \leq 10^{-5}M$ in Erscheinung tritt, muss auch diese bei der Berechnung der Radien- und Molmassenverhältnisse

berücksichtigt werden. Somit ergeben sich drei Plots, jeweils für *fast*, *middle* und *slow mode* (Abbildung 4.20).

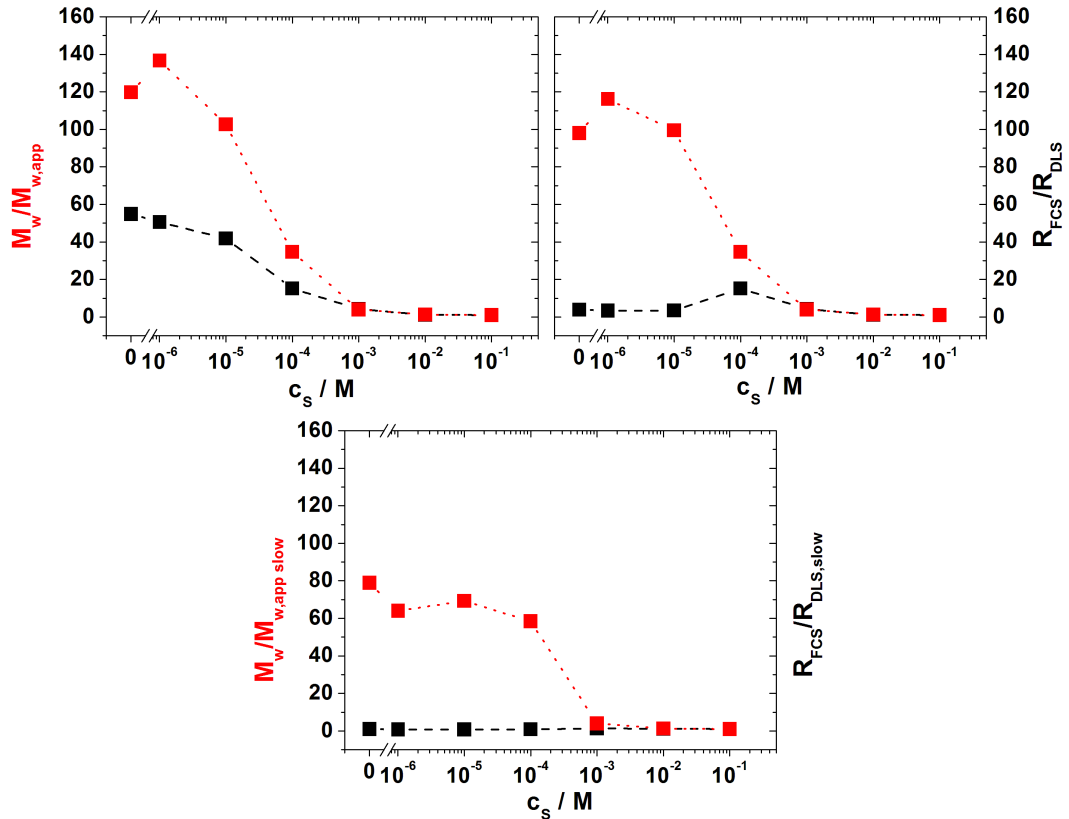


Abbildung 4.20: Salzabhängigkeit des Molmassen- und Radienverhältnis für $c_P = 500 \text{ mg/L}$. Links: *fast mode*, Rechts: *middle mode*, Unten: *slow mode*.

Hier zeigt sich ein ähnliches Bild, wie für $c_P = 50 \text{ mg/L}$, mit dem Unterschied, dass Abweichungen zwischen den Verhältnissen bereits ab $c_s = 10^{-3} M$ auftreten.

Betrachtet man die Verhältnisse für den *fast mode* für die Polymerkonzentrationen $c_P = 50 \text{ mg/L}$ und 500 mg/L , so findet sich ein vergleichbarer Verlauf in M_w / M_{app} und R_{FCS} / R_{DLS} gegen c_s . Beide zeigen eine positive Steigung mit abnehmender Salzkonzentration. Die Abhängigkeiten des *middle* und *slow modes* hingegen zeigen keine sichtbaren Zusammenhänge in ihrer Salzabhängigkeit. Zusätzlich ist ein Trend in der Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der *fast mode*-Betrachtung zu erkennen, der sich in den Absolutwerten für M_w / M_{app} und R_{FCS} / R_{DLS} bemerkbar macht.

Tabelle 4.6: Radien- und Molmassenverhältnisse für $c_{p,m} = 500 \text{ mg/L}$ in Abhängigkeit der zugesetzten Fremdsalzkonzentration

c_S/M	$\frac{M_w}{M_{w,app}}$			$\frac{R_{FCS}}{R_{DLS}}$		
	<i>fast</i>	<i>medium</i>	<i>slow</i>	<i>fast</i>	<i>medium</i>	<i>slow</i>
$1 \cdot 10^{-1}$	1	1	1	1	1	1
$1 \cdot 10^{-2}$	1.3	1.3	1.3	1.18	1.18	1.18
$1 \cdot 10^{-3}$	3.9	3.9		4.18	4.18	1.33
$1 \cdot 10^{-4}$	34.6	34.6	58.4	15.22	15.22	0.85
$1 \cdot 10^{-5}$	102.7	99.5	69.3	41.86	3.45	0.76
$1 \cdot 10^{-6}$	136.6	116.2	64	50.57	3.31	0.77
0	119.8	98	78.9	54.81	3.86	0.94

Unter Verwendung der drei experimentellen Größen $M_{w,app}, R_{h,FCS}, R_{h,DLS}$ sowie Gleichung 4.11 ist eine Möglichkeit dargestellt, anomales Verhalten in der Salzabhängigkeit von Polyelektrolytlösungen zu erkennen. Diese setzt gleichzeitig mit der Aufspaltung des hydrodynamischen Radius aus DLS Experimenten in *fast* und *slow mode* ein und zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von Polymer- und Salzkonzentration, wobei die Abweichungen mit zunehmender Polymerkonzentration und abnehmender Salzkonzentration größer werden. Dieses Verhalten verdeutlicht den damit verbundenen zunehmenden Einfluss interpartikulärer Wechselwirkungen.

4.4 Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität

Die elektrophoretische Mobilität μ ist eine substanzspezifische Größe und gibt die Wanderungsgeschwindigkeit von ionischen Verbindungen im elektrischen Feld wieder. Eine wichtige Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist die Kapillarelektrophorese (CE). Sie kommt häufig dann zur Anwendung, wenn es um die Auftrennung ionischer Substanzen geht, die sich aufgrund verschiedener Wechselwirkungen mit der stationären Phase der üblichen chromatografischen Methoden (HPLC, GPC) nur schlecht untersuchen lassen^[90].

Bei der Methode wird eine Kapillare aus Glas oder Teflon verwendet, an die eine Spannung angelegt wird und in der sich ein Puffer (Phosphat oder Borat) oder eine Elektrolytlösung (NaCl,...) befindet. Als Detektor dient meist ein UV/Vis Detektor. Es gibt jedoch auch Leitfähigkeitsdetektoren, die kontaktfrei arbeiten^[91].

In der Kapillarelektrophorese berechnet sich die Mobilität aus der Länge der Kapillare L_{ges} , der effektiven Länge L_{eff} (Abstand Anode - Detektor), der angelegten Spannung U und den Migrationszeiten des elektroosmotischen Fluss (EOF) t_{EOF} bzw. der Probe t_{mig} .

$$\mu = \frac{L_{eff} \cdot L_{ges}}{U} \left(\frac{1}{t_{mig}} - \frac{1}{t_{EOF}} \right) \quad (4.13)$$

Mithilfe der CE lassen sich nicht nur wässrige Proben analysieren. In den letzten Jahren wird vermehrt auch der Einfluss von organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Acetonitril oder DMSO auf die Trennleistung untersucht^[92]. Ebenso untersucht man die Mobilitäten von Ionen in rein organischen Lösungen, wobei meist Puffer aus organischen Säuren und deren Salzen in Methanol Verwendung finden^[93].

Der in der Arbeit verwendete Polyelektrolyt soll hinsichtlich seiner elektrophoretischen Mobilität in Abhängigkeit von der Ionenstärke einer Elektrolytlösung (BGE = background electrolyte) untersucht werden. Anstelle eines Puffersystems, denkbar wäre ein Acetat-Puffer, wird als BGE nur Lithiumacetat-Lösung verwendet. Hierdurch wird der Einfluss des BGE nur auf die Ionenstärke reduziert und zusätzliche Effekte, die durch einen Puffer auftreten könnten, können ausgeschlossen werden.

Sämtliche CE-Messungen wurden in reinem Methanol mit entsprechender Salzkonzentration bei 30kV durchgeführt. Die Kapillarlänge varriert dabei, je nach BGE

Konzentration, zwischen 35 und 40cm. Die Polymerkonzentration beträgt 500mg/L und jeder Probe wird Toluol als interner Standard zur Identifizierung des EOF zuge-
setzt. Um eine gute Statistik zu erhalten, wird jede Probe dreimal vermessen und der
Mittelwert der Mobilitäten gebildet.

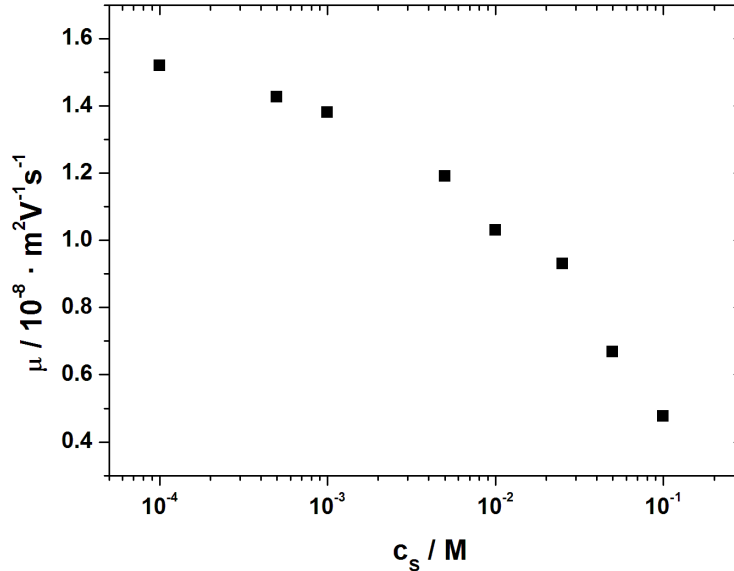


Abbildung 4.21: elektrophoretische Mobilität von PC7Li20 bei verschiedenen Lithium-
acetat-Konzentrationen. $c_{P,m} = 500\text{mg/L}$, $L_{eff} = 35 - 40\text{cm}$,
 $U=30\text{kV}$, UV-Detektion bei 200nm

Abbildung 4.21 zeigt die Ergebnisse der CE-Messungen bei konstanter Polymer-
konzentration in Abhängigkeit der BGE-Konzentration. Man erkennt in der logarith-
mischen Auftragung einen konstanten Anstieg der Mobilität mit abnehmender Salz-
konzentration, wobei anzunehmen ist, dass sich μ einem Plateau nähert. Leider sind
Messungen in Methanol nur bis zu einer Salzkonzentration von 10^{-4}M möglich. Bei
niedrigeren Konzentrationen findet keine Eluation der Probe statt. Ähnliches Ver-
halten wurde auch für andere Systeme beobachtet. So konnte Hoagland et al. einen
linearen Anstieg der Mobilität mit abnehmender Salzkonzentration im gleichen Kon-
zentrationsbereich für PSS in wässriger NaCl-Lösung zeigen^[47].

4.4.1 ζ -Potential und elektrophoretische Mobilität

Eine andere Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist das ζ -
Potential, welches ein Oberflächenpotential darstellt und besonders in der Nanopartikel-
forschung von Bedeutung ist^[94]. Das ζ -Potential lässt sich leicht mit kommerziell er-

häftlichen Geräten (z.B. Malvern Zetasizer Nano Serie), die alle auf dem Prinzip der elektrophoretischen Lichtstreuung (ELS) basieren, bestimmen. Hierfür wird im Gerät ein Laserstrahl in einen Referenz- und einen Anregungsstrahl aufgespalten. Letzterer durchquert die zu vermessende Probe, an welcher ein elektrisches Feld \vec{E} anliegt, um eine Bewegung der Nanopartikel zu induzieren. Aufgrund der Bewegung der Teilchen im Feld kommt es zu einer Phasenverschiebung des gestreuten Lichts.

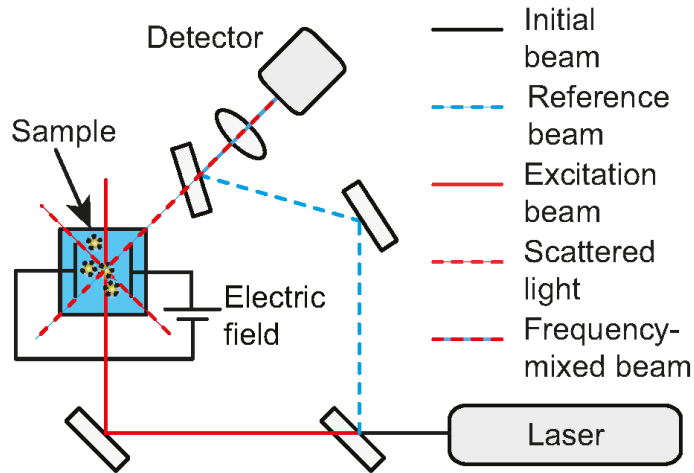


Abbildung 4.22: allgemeines Messprinzip eines Zetasizers^[95]

Durch Rekombination des Streulichts mit dem Referenzstrahl, lässt sich die Phasenverschiebung messen und daraus die Driftgeschwindigkeit \vec{v} des Teilchen ermitteln^[95]. Dabei gilt:

$$\vec{v} = \mu \cdot \vec{E} \quad (4.14)$$

Somit erhält man direkt die elektrophoretische Mobilität eines Teilches in freier Lösung. Das eigentliche ζ -Potential lässt sich über zwei Ansätze (Hückel und Smoluchowski) aus der elektrophoretische Mobilität ableiten. Die Henry-Gleichung $f_H(\kappa a)$ vereint beide Ansätze in einem allgemeinen Ausdruck und nimmt Werte zwischen $f_H(\kappa a) = 1$ (Hückel, $\kappa a \ll 1$) und $f_H(\kappa a) = \frac{3}{2}$ (Smoluchowski, $\kappa a \gg 1$) an^[94].

$$\mu = \frac{2}{3} \epsilon \epsilon_0 \eta^{-1} \zeta f_H(\kappa a) \quad (4.15)$$

mit μ : elektrophoretische Mobilität
 ϵ, ϵ_0 : Permittivität im Medium bzw. im Vakuum
 η : Viskosität
 ζ : zeta-Potential

Die in Abbildung 4.23 gezeigten Mobilitäten sind an einem Zetasizer Nano der Firma Malvern am Institut für Biophysik der Universität Mainz gemessen. Um eine Vergleichbarkeit zu den Messungen der CE zu gewährleisten, wird mit gleicher Polymerkonzentration ($c_{P,m} = 500\text{mg/L}$) gemessen. Jedoch ist es mit dem Zetasizer möglich, auch bei niedrigeren Salzkonzentrationen als mit der Kapillarelektrophorese ($10^{-4} < c_S < 10^{-1}$) zu messen.

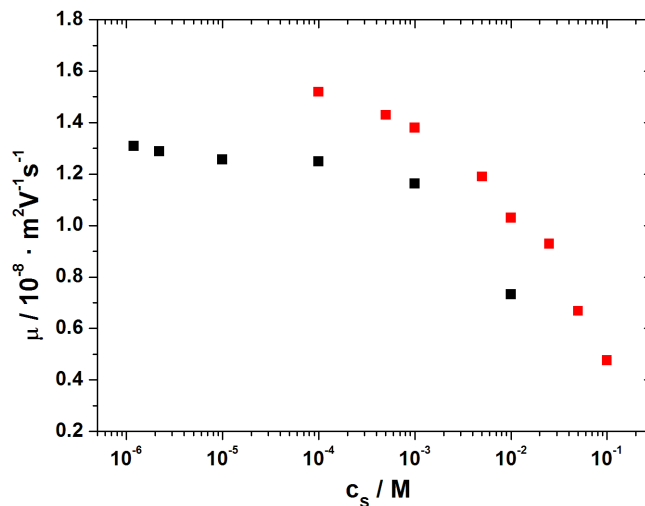


Abbildung 4.23: **Schwarz:** Elektrophoretische Mobilität von PC7Li20 bei verschiedenen Lithiumacetat-Konzentrationen ($10^{-6} < c_S < 10^{-2}$) bestimmt durch Zeta-Potentialmessungen. Die Polymerkonzentration beträgt analog zur CE ($c_{P,m} = 500\text{mg/L}$); **Rot:** zum Vergleich mit CE bestimmte Mobilitäten

Vergleicht man die Messungen miteinander, so erkennt man einen ähnlichen Trend im Verlauf $\mu(c_S)$. Mit abnehmender Salzkonzentration nimmt die Mobilität der Probe zu, wobei die Messungen mit dem Zetasizer verdeutlichen, dass ein Plateau und somit, wie für die CE vermutet, eine Grenzmobilität erreicht wird. In beiden Fällen lässt sich die ansteigende Mobilität durch einen zunehmenden Dissoziationsgrad des Polymers bzw. der Li-Carboxylatgruppen mit abnehmender Salzkonzentration (Ionenstärke) er-

klären. Das Polymer weist somit bei niedrigeren Salzkonzentrationen eine höhere Ladung auf, was zu einer gesteigerten Teilchenmobilität im elektrischen Feld führt. Die niedrigeren Mobilitäten, welche mit dem Zetasizer gemessen werden, lassen sich durch eine Feldabhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität erklären. So konnten Guo et al. zeigen, dass μ_{el} mit zunehmender Feldstärke zunimmt^[96].

Beim Vergleich der Feldstärke im Zetasizer ($\approx 30V/cm$) mit den Feldstärken der CE ($750V/cm - 860V/cm$), wird deutlich, dass letztere deutlich höher liegen und somit auch eine erhöhte Mobilität zu erwarten ist. Eine andere Möglichkeit, die von Hoagland et al. beschrieben wird, ist die erhöhte Mobilität durch Joule-Heating bei relativ hohen Feldstärken. Dadurch würde die Viskosität des Puffers herabgesetzt werden, was eine höhere Mobilität zur Folge hätte^[97].

4.4.2 Konzentrationsabhängigkeit von μ_{el}

Zusätzlich zur Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität von der Ionenstärke wurde die Polymerkonzentrationsabhängigkeit von μ_{el} untersucht. Um den kompletten Salzbereich ($10^{-6}M \leq c_s \leq 10^{-2}M$) zu untersuchen, wurde die Mobilität zu diesem Zweck nur mit Hilfe des Zetasizers untersucht.

Die Messungen ergeben einen linearen Zusammenhang zwischen der elektroph. Mobilität und c_P und zeigen alle einen ähnlichen Verlauf der Messdaten gegen die BGE-Konzentration.

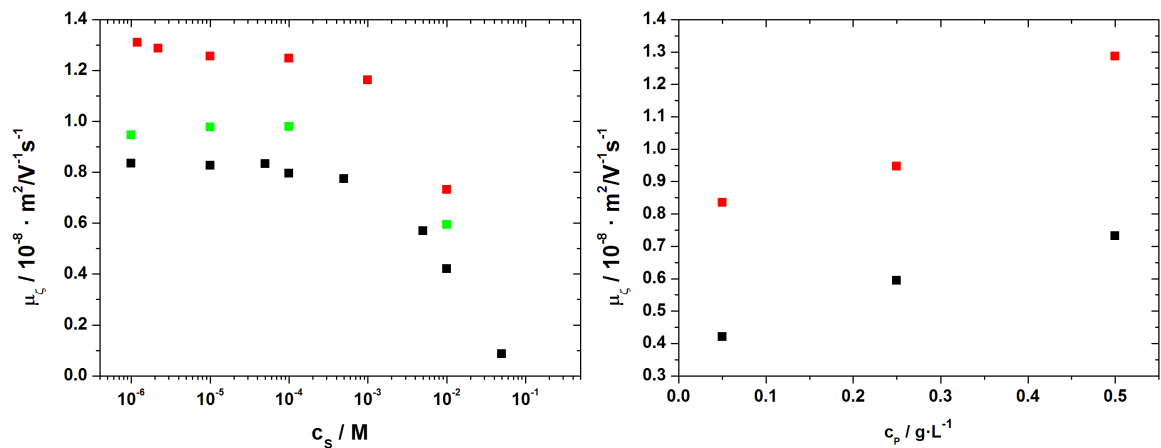


Abbildung 4.24: **Links:** elektrophoretische Mobilität mit dem Zetasizer Nano (Malvern) für $c_{P,m} = 50mg/L$ (schwarz), $250mg/L$ (grün) und $500mg/L$ (rot) bestimmt. **Rechts:** Konzentrationsabhängigkeit für $c_s = 10^{-2}M$ (schwarz) und $10^{-6}M$ (rot).

4.4 Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch sphärische Kolloide in wässriger Suspension. Die Mobilität steigt mit zunehmender Teilchendichte und abnehmender Salzkonzentration. Jedoch wird berichtet, dass für sehr kleine Salzkonzentrationen ($c_S \leq 10^{-4} M$) die Abhängigkeit deutlich abnimmt^[98]. Dies kann allerdings für das vorliegende Polymer nicht bestätigt werden.

4.5 Bestimmung der effektiven Ladung

Die Ladungsdichte (α , Q oder z) hat einen sehr großen Einfluss auf das physikochemische Verhalten und die Anwendung von geladenen Polymeren. Die effektive Zahl der ionischen Gruppen kann jedoch deutlich niedriger ausfallen, als die chemische Struktur der Polyelektrolyte vorgibt^[99,100,35,85]. An dieser Stelle werden vier Theorien vorgestellt, welche die effektive Zahl der Ladungen bzw. die Ladungsdichte auf Basis unterschiedlicher experimenteller Größen bestimmen.

4.5.1 Bestimmung nach Prins-Hermans

Prins und Hermans lieferten 1955 eine Theorie zur Beschreibung von Streueigenschaften geladener Kolloide in idealer Lösungen^[59]. Unter der Annahme einer konstanten Ladung auf der Polymerkette, lässt sich diese Theorie auch auf Polyelektrolytlösungen bei geringer Fremdsalzkonzentration anwenden. Die Theorie liefert eine Abhängigkeit der osmotischen Kompressibilität bzw. der scheinbaren, apparenten molaren Masse in Form des Polymerisationsgrades N vom Ladungsgrad α des Polyelektrolyten.

$$\frac{\partial\left(\frac{\pi}{K_B T}\right)}{\partial c_P} = \frac{1}{N_{app}} = \frac{1}{N} + \frac{\alpha}{1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}} \quad (4.16)$$

- mit $N = \frac{M_w}{M_0}$: Polymerisationsgrad; M_0 : Molmasse der Wiederholungseinheit
 K_B : Boltzmann-Konstante
 T : Temperatur
 $\frac{\partial\pi}{\partial c}$: osmotische Kompressibilität
 c_S/c_P : Salz- bzw. Polymerkonzentration
 α : Ladungsgrad des Makroions

Anhand Gleichung 4.16 lässt sich durch Bestimmung der apparenten Molmasse (Extrapolation von q gegen Null) bei verschiedenen Salz- und Polymerkonzentrationen der Ladungsgrad α bestimmen. Der Streubeitrag des sogenannten *slow modes*, der insbesondere bei geringer Fremdsalzkonzentration beobachtet wird, verursacht dabei mit seiner zusätzlichen Streuintensität erhebliche Probleme. Die ausgeprägte Winkelabhängigkeit dieses Beitrags bedingt in der Extrapolation gegen Streuwinkel Null erheblich zu große Werte der apparenten Molmasse. Um aber Einzelkettenverhalten diskutieren zu können, muss die Messung entsprechend korrigiert und der Anteil des

slow modes an der Molmasse berücksichtigt werden^[85,25].

Polyelektrolytlösungen, die in der dynamischen Lichtstreuung einen *slow mode* zeigen, lassen sich als multimodales System beschreiben, für das die Gesamtintensität eine Summe aus den Beiträgen jeder einzelnen Komponente ist. Die Beiträge zur Streuintensität lassen sich aus den Amplituden der einzelnen Moden der Amplitudenkorrelationsfunktion $g(\tau)$ bestimmen.

$$g(\tau) = \sum A_i * \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_i}\right) \quad (4.17)$$

Saha^[85] konnte zeigen, dass sich die korrekte, apparente Molmasse ($M_{app,korr.}$), aus der sich der apparente Polymerisationsgrad N_{app} ergibt, nach:

$$M_{app,korr.} = M_{app} \cdot A_1 \quad (4.18)$$

berechnen lässt, wobei A_1 die Amplitude des *fast mode* bezeichnet^[85,25].

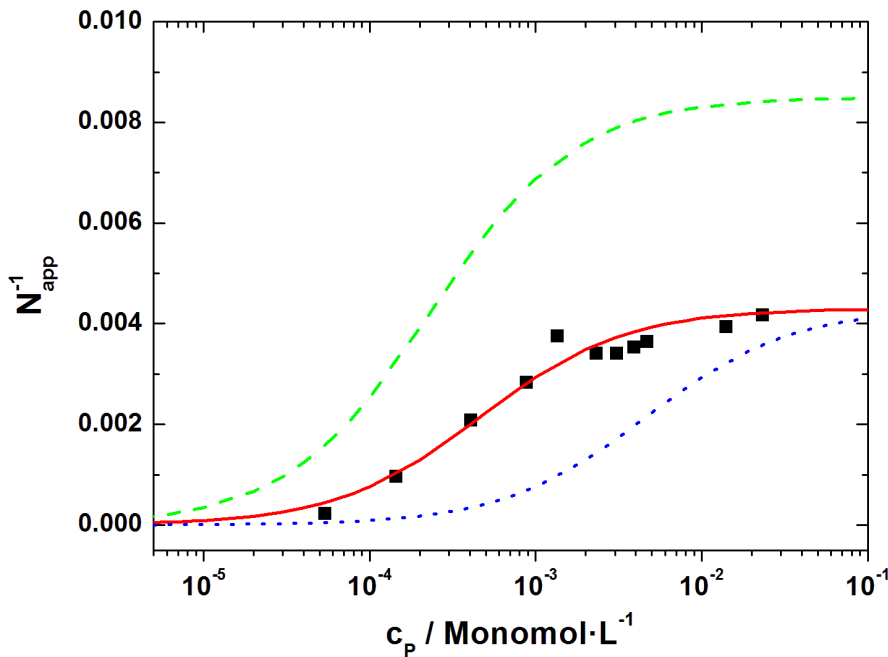


Abbildung 4.25: Prins-Hermans Auftragung des reziproken Polymerisationsgrades für verschiedene Ladungsgrade α und Fremdsalzkonzentrationen c_S als Funktion der Polymerkonzentration c_P . Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Daten für salzfreie Polymerlösungen ($10\text{mg/L} \leq c_{P,m} \leq 300\text{mg/L}$) dar. Rot: Fit der Daten mit $\alpha = 0.0043$ und $c_S = 1.2 \cdot 10^{-6}M$. Grün: $\alpha = 0.0085$, $c_S = 1.2 \cdot 10^{-6}M$; Blau: $\alpha = 0.0043$, $c_S = 10^{-5}M$

Abbildung 4.25 zeigt die gemessenen, inversen Polymerisationsgrade gegen die Polymerkonzentration in salzfreier Lösung. Die Prins-Hermans Gleichung liefert für die Daten $\alpha = 0.0043$ und $c_S = 1.2 \cdot 10^{-6} M$. Da ohne Zusatz von Salz gemessen wurde, stellt c_S gleichzeitig die Hintergrundionenstärke $c_{S,0}$ des Lösungsmittels dar und wird für sämtliche salzfreien Messungen als konstant angenommen. Auffallend ist der sigmoidale Verlauf mit oberen und unteren Grenzwerten für N_{app} . Die zusätzlichen Kurven dienen der Veranschaulichungen und zeigen die Abhängigkeit der Funktion von α und c_S . Eine Zunahme von α führt global immer zur Abnahme von N_{app} und damit zur Zunahme der Amplitude der sigmoidalen Funktion (grüne Kurve). Die Variation der Salzkonzentration führt zu einer Verschiebung entlang der x-Achse, wobei die Ordinate des Wendepunkts erhalten bleibt (blaue Kurve).

Durch die Kenntnis der Hintergrundionenstärke ist es möglich, salzfreie und salzabhängige Messungen in einem Plot (4.26) darzustellen. Um zusätzlich den Einfluss der *slow mode* Korrektur zu berücksichtigen, sind neben den direkt gemessenen auch die korrigierten Polymerisationsgrade eingezeichnet.

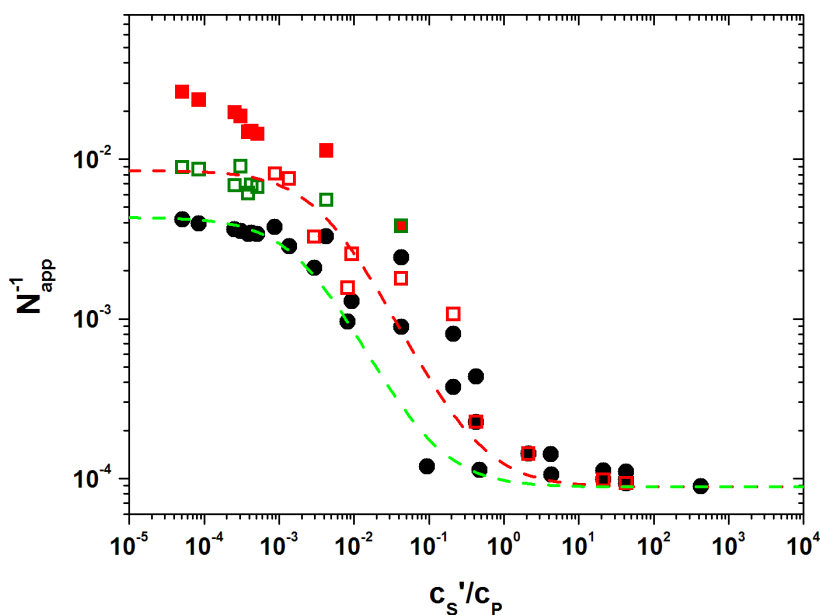


Abbildung 4.26: Prins-Hermans Auftragung für unkorrigierte (schwarz) und bzgl. des *slow mode* Beitrags korrigierte (rot/grün) N_{app} für alle Polymerkonzentrationen. Für Polymerkonzentrationen $c'_s/c_P \leq 10^{-2}$ tritt eine zusätzliche dritte Mode auf. Die roten Quadrate symbolisieren die *slow mode* Korrektur nur mit A_{fast} . **Grün:** A_{fast} und A_{mid} sind zusammengefasst. Die zu den Messdaten dazugehörigen Fits liefern: $\alpha = 0.0043$ (schwarz) und $\alpha_{korr} = 0.0084$ (rot).

Abbildung 4.26 zeigt die Ergebnisse der Prins-Hermans Gleichung für die gemessenen Daten aller Polymerkonzentrationen. Betrachtet man ausschließlich nicht korrigierte Daten (schwarz), so beschreibt der Fit die experimentellen Daten unterhalb $\frac{c'_S}{c_P} = 10^{-2}$ erstaunlich gut auf die gemessenen Werte und ergibt eine effektive Ladung von $\alpha = 0.0043$.

Für Werte $\frac{c'_S}{c_P} \leq 0.2$ wird in DLS Messungen jedoch ein zweiter Mode (*slow mode*) beobachtet, der wie oben beschrieben die Intensität in SLS Messungen erhöht und somit eine zu große apparente Molmasse verursacht. Entsprechend Gleichung 4.18 muss die Molmasse und damit auch der Polymerisationsgrad korrigiert werden.

Die korrigierten Werte sind in Abbildung 4.26 in rot (leere Quadrate) dargestellt. Auffällig ist dabei, dass der Fit nur bis $\frac{c'_S}{c_P} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ die Daten befriedigend beschreiben kann. Unterhalb dieser Grenzen tritt zusätzlich, zu *fast* und *slow mode*, ein dritter Mode auf. Wird die Molmasse mit der gleichen Begründung, wie für den *slow mode* beschrieben, mit dessen Amplitudenbeitrag A_2 korrigiert, so führt dies zu deutlich kleineren apparenten Molmassen (rote, gefüllte Quadrate), die sich durch den Fit nicht mehr beschreiben lassen. Fasst man den *fast mode* und die mittlere Mode, deren Ursprung nicht geklärt ist, zusammen, erhält man die grün dargestellten Werte und der Fit kann die Daten wieder ausreichend gut beschreiben. Unter dieser Voraussetzung erhält man $\alpha = 0.0084$.

An Abbildung 4.26 wird deutlich, dass die Prins-Herman Gleichung nur bedingt zur Bestimmung der effektiven Ladung anwendbar ist. Vor allem im Übergangsbereich ($0.01 \leq \frac{c'_S}{c_P} \leq 0.2$) beschreibt die Theorie die gemessenen Daten sehr schlecht. In den anderen Bereichen ist die Anwendbarkeit der Gleichung zwar deutlich besser, jedoch ist fragwürdig, ob die Gleichung auf Bereiche mit hoher elektrostatischer Wechselwirkung anwendbar ist. Die *slow mode* Korrektur ist hierzu ein erstes Mittel. Man erkennt jedoch, dass mit dem Auftreten einer dritten Mode, dass die gesamte Theorie gänzlich versagt.

Die Prins-Hermans Theorie geht von einer idealen Verteilung aus und vernachlässigt strukturelle Moleküleigenschaften und Wechselwirkungen innerhalb der Polymerkette^[25]. Muthukumar liefert eine Theorie zur Beschreibung von verdünnten Polyelektrolytlösungen in der Lichtstreuung, in der er interpartikuläre Wechselwirkungen und den Einfluss der Ladung berücksichtigt^[101]. Nach seiner Theorie ergibt sich die reduzierte Streuintensität wie folgt:

$$\left(\frac{K c_{P,m}}{R_0}\right)^0 = \frac{1}{N_{app}^{(0)}} = \frac{1}{N} \left[1 + \frac{x q_0 \alpha' N}{1 + \frac{(1+x)\tilde{c}_S}{q_0 \alpha' \tilde{c}}} \right] \quad (4.19)$$

mit N : Polymerisationsgrad
 q_0 : Anteil chemischer Ladungen
 α' : Ionisierungsgrad
 $\tilde{c}_S = c_s l_0^3$: dimensionslose Salzkonzentration; l_0 ist die Monomerlänge entlang der Hau
 $\tilde{c} = c_{P,m} l_0^3$: dimensionslose Polymerkonzentration

Der Parameter x berücksichtigt hier die Änderung des Ionisierungsgrades mit der Salzkonzentration und ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} x &= 1 + q_0 \tilde{c} \left(\frac{\partial \alpha'}{\partial \tilde{c}_S} \right) \\ &= 1 + q_0 \tilde{c} \left[\frac{(-1 + s)}{2q_0 \tilde{c}} - \frac{2K_i}{s(\tilde{c}_S + K_i)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

mit

$$s = \sqrt{1 + \frac{4q_0 \tilde{c} K_i}{(\tilde{c}_S + K_i)^2}} \quad (4.21)$$

Wird α' als konstant betrachtet wird $x = 1$ und man erhält die Prins-Hermans Gleichung (Gl. 4.16). K_i ist ein phänomenologischer Parameter und gibt das Ionisierungsgleichgewicht wieder^[25]. Die Grenzwerte von Gleichung 4.19 für den salzfreien Fall und für unendliche Verdünnung sind wie folgt gegeben:

$$\frac{1}{N_{app}^0} = \frac{1}{N} + \frac{q_0}{\sqrt{1 + \frac{4q_0 \tilde{c}}{K_i}}} \quad \tilde{c} = 0 \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{N_{app}^0} = \frac{1}{N} [(1 + q_0 N) + 0(\tilde{c})] \quad \tilde{c}_S = 0 \quad \tilde{c} \rightarrow 0 \quad (4.23)$$

Der Versuch die hier gezeigten Daten (Abbildung 4.26) mit Gleichung 4.19 anzufitten, liefert schlechtere Ergebnisse als die Prins-Hermans Gleichung, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Abbildung 4.26 mit Gleichung 4.19 ist im Anhang wiederzufinden.

4.5.2 Coupled mode-Theorie

Entsprechend der *coupled mode*-Theorie^[102] können fluktuierende elektrische Felder der Polyionen respektive der Gegenionen die Dynamik beider reversibel beeinflussen. Der Diffusionskoeffizient des Polymers bei $q=0$ ist demnach gegeben durch Gleichung 4.24, wobei gilt, dass der zugesetzte Elektrolyt das gleiche Gegenion wie das Polymer besitzt und aus monovalenten Ionen zusammengesetzt ist.

$$D(q = 0) = \frac{1}{2}[D_P(1 - \Omega) + D_S(1 + \Omega)] \quad (4.24)$$

mit

$$\Omega = \frac{D_P \alpha N - D_S \left[1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}\right]}{D_P \alpha N + D_S \left[1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}\right]} \quad (4.25)$$

- mit D_S : Diffusionskoeffizient der Gegenionen
 D_P : Diffusionskoeffizient des Polyions im Minimum
 N : Polymerisationsgrad
 c_S/c_P : Salz- bzw. Polymerkonzentration
 α : Ladungsgrad des Makroions

D_S ist der Diffusionskoeffizient der Gegenionen und wurde experimentell an einer 1M LiBr-Lösung in Methanol bestimmt und beträgt $9.61 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. D_P ist der entsprechende Wert des Polyions. Für sehr hohe Salzkonzentrationen ($\frac{c_S}{c_P} \geq 2$) werden sämtliche elektrostatischen Wechselwirkungen der Polyionen abgeschirmt und man beobachtet eine Änderung der Konformation mit abnehmender Ionenstärke. In diesem Bereich ist die *coupled mode* Theorie nicht anwendbar^[85]. Für D_P wird daher der Wert im Minimum für $\frac{c_S}{c_P} \approx 2$ gewählt. N ist der Polymerisationsgrad, welcher für das Polymer aus dem Zimm-Plot erhalten wird und α entspricht dem Anteil dissoziierter Gruppen und wird als Fitparameter frei gelassen.

Setzt man Gleichung 4.25 in 4.24 ein, so erhält man einen Ausdruck, der eine Aussage über die effektive Ladung aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten ermöglicht.

$$D(q = 0) = \frac{D_P D_S \left[1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P} + \alpha N\right]}{D_P \alpha N + D_S \left[1 + \frac{2c_S}{\alpha c_P}\right]} \quad (4.26)$$

Abbildung 4.27 zeigt die gemessenen Diffusionskoeffizienten für den *fast mode* (D_f) für salzfreie (variierende Polymerkonzentration) und salzabhängige Messungen für die

4 Ergebnisse und Diskussion

Polymerkonzentration $c_{P,m} = 50\text{mg/L}$ gegen $\frac{c_{S'}}{c_P}$ dargestellt.

Um salzfreie und salzabhängige Messungen miteinander vergleichen zu können, muss für die salzfreien Messungen eine Hintergrundionenstärke angenommen werden, welche nach Prins-Hermans (4.5.1) bestimmt wurde. Die Gesamtionenstärke $c_{S'}$ setzt sich dann aus der zugesetzten Salzkonzentration c_S und der angenommenen Ionenstärke des reinen Lösungsmittels $c_{S,0} \approx 1.2 \cdot 10^{-6} M$ zusammen.

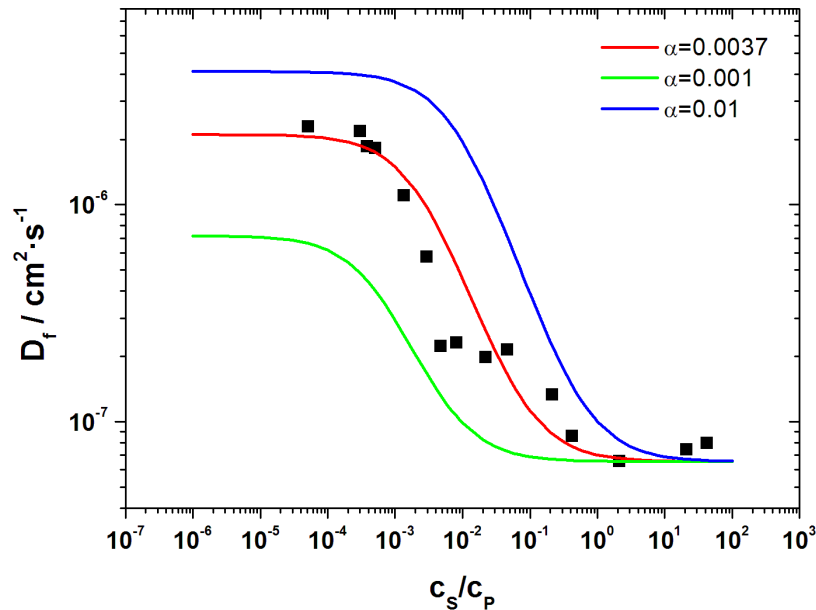


Abbildung 4.27: Anwendung von Gleichung 4.26 auf die experimentellen Daten mit $\alpha = 0.0037$ (rote Kurve). Um den Einfluss von α zu veranschaulichen sind zusätzliche, theoretische Kurven für $\alpha = 0.01$ (blau) und $\alpha = 0.001$ (grün) dargestellt.

Um die Abhängigkeit der Funktion von α zu zeigen, wurde in Abbildung 4.27 zusätzlich zum Fit (rot) zwei weitere Funktionen mit $\alpha = 0.01$ und 0.001 eingezeichnet. Der Fit liefert $\alpha = 0.0037$ und liegt somit unter den, über die Prins-Hermans Theorie erhaltenen Werten.

Vergleichbar zur Prins-Hermans Theorie beschreibt der Fit die Daten nur unzureichend genau. Vor allem im Bereich $10^{-3} \leq \frac{c_S}{c_P} \leq 10^{-1}$ werden die experimentellen Daten nicht durch Gleichung 4.26 beschrieben. Gründe hierfür sind zum einen in der Qualität der Daten, aber auch der Theorie selbst zu suchen, welche auch für $\frac{c_S}{c_P} \geq 10^{-1}$ die gemessenen Diffusionskoeffizienten nicht beschreiben kann. Hier zeigt der Polyelektrolyt eine Konformationsänderung, die in der Theorie nicht berücksichtigt wird.

4.5.3 Bestimmung nach Muthukumar

Zusätzlich zur Theorie von Prins-Herman und der „coupled mode“-Theorie liefert Muthukumar einen Ansatz zur Berechnung der effektiven Ladung Q_{eff} eines Polyelektrolyten unter der Verwendung der elektrophoretischen Mobilität μ und dem Trägheitsradius R_g in Abhängigkeit von der reziproken Debye-Länge κ bzw. der zugesetzten Salzkonzentration^[55].

$$\mu = \frac{Q_{eff}}{6\pi\eta_0 R_g} \mathcal{M}(\kappa R_g) \quad (4.27)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}} \quad (4.28)$$

F ist die Faraday-Konstante, I die Ionenstärke der Lösung, ϵ die Permittivität des Lösungsmittels bzw. vom Vakuum, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Der Einfluss der sich mit der Salzkonzentration ändernden Form und Größe des Polyelektrolyten wird als Korrekturfaktor $\mathcal{M}(\kappa R_g)$ berücksichtigt.

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(\kappa R_g) &\equiv \frac{R_g}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} \left\langle \frac{e^{-x R_{ij}}}{R_{ij}} \right\rangle \\ &= \frac{2R_g}{\pi N} \int_0^\infty \frac{k^2}{k^2 + x^2} S(k R_g) dk \end{aligned} \quad (4.29)$$

mit N : Zahl der Segmente
 R_g : Trägheitsradius
 $S(k R_g)$: Strukturfaktor

Als Strukturfaktor verwendet Muthukumar eine Näherung, die den Exponenten ν der Molmassenabhängigkeit vom Trägheitsradius ($R_g \sim M^\nu$) mit einbezieht.

$$S(k R_g) \sim \frac{N}{\left(1 + \frac{2\nu}{3} k^2 R_g^2\right)^{\frac{1}{2\nu}}} \quad (4.30)$$

Setzt man die Näherung für den $S(k R_g)$ in den Ausdruck 4.29 ein, so erhält man folgende Gleichung für $\mathcal{M}(\kappa R_g)$:

$$\mathcal{M}(\kappa R_g) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{3}{2\nu}\right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{t^2}{(t^2 + \frac{2\nu}{3}\kappa^2 R_g^2)} \frac{1}{(1+t^2)^{1/2\nu}} dt \quad (4.31)$$

Unter Kenntnis von κ , R_g und ν lässt sich dieses Integral mithilfe von Programmen wie *Mathematica* numerisch lösen.

Abbildung 4.28 zeigt $\mathcal{M}(\kappa R_g)$ in Abhängigkeit von κR_g und ν . Man erkennt die deutliche Abhängigkeit der Funktion vom Skalenexponenten ν , welcher selbst stark von der zugesetzten Salzkonzentration abhängt. Der Exponent kann Werte zwischen 0.5 (ideales Gauss-Knäuel) und 1 (starres Stäbchen) annehmen. Für eine ungeladene Gaußkette in einem guten Lösungsmittel beträgt $\nu = 0.588 - 0.6$.

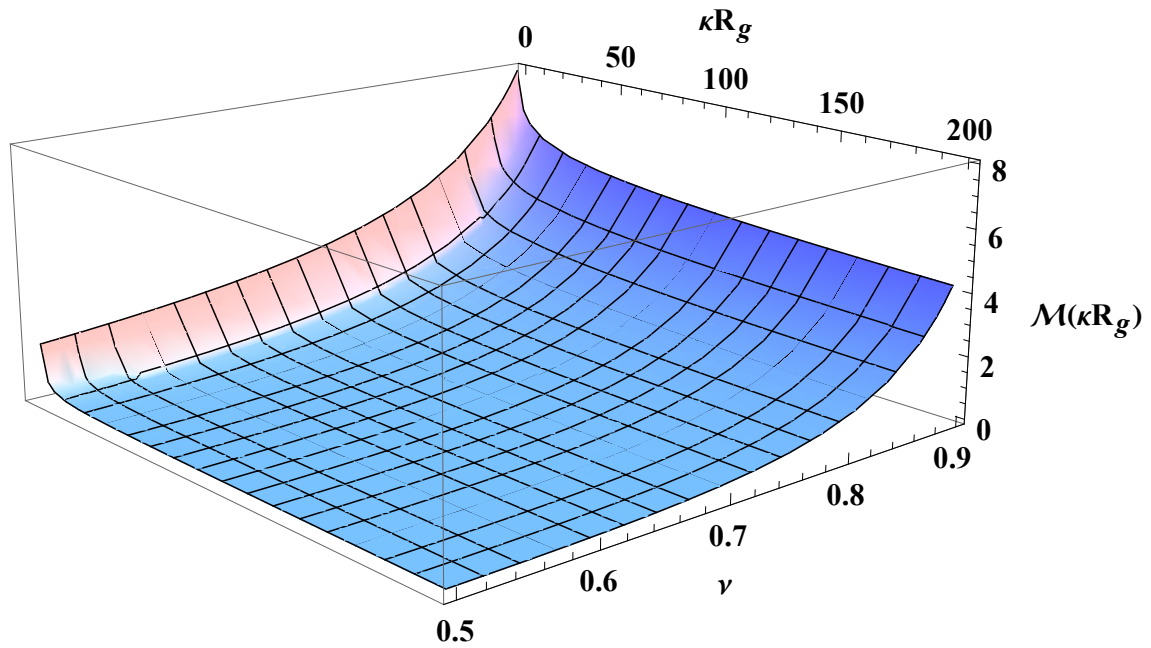


Abbildung 4.28: $\mathcal{M}(\kappa R_g)$ für $0 \leq \kappa R_g \leq 200$ und $0.5 \leq \nu \leq 0.9$

Tabelle 4.7: Grenzwerte der Funktion $\mathcal{M}(\kappa R_g)$ für $\kappa R_g = 0$ für verschiedene Exponenten ν . Mit *Mathematica* 9.0 bestimmt.

ν	$\mathcal{M}(\kappa R_g = 0)$
0.5	1.7321
0.6	2.1171
0.7	2.7623
0.8	4.0573
0.9	7.9516

Für Polyelektrolyte werden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration auch Werte deutlich über 0.6 gemessen. Beispielsweise hat M. Beer für $c_S = 0.001M$ bereits Exponenten von 0.73 an mit Benzylbromid quaternisiertem Polyvinylpyridin gemessen^[43]. Für den in dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolyten sind somit Werte im Bereich von 0.6-0.8 als realistisch zu betrachten. Tabelle 4.7 zeigt die Grenzwerte der Funktion für $\kappa R_g = 0$ im Bereich $0.5 \leq \nu \leq 0.9$.

Um die effektive Ladung über Gleichung 4.27 zu berechnen, müssen die elektrophoretischen Mobilitäten (Kapitel 4.4) und die Trägheitsradien (Kapitel 4.2) bestimmt werden. Da Muthukumars Berechnung für unendlich verdünnte Konzentrationen gültig ist, wurde die Berechnung für $c_{P,m} = 50mg/L$ durchgeführt. Für diese Konzentration konnten die elektrophoretischen Mobilitäten mittels ELS und die Trägheitsradien bis $c_S = 5 \cdot 10^{-4}M$ bestimmt werden. Für kleinere Salzkonzentrationen ist das Maximum in $R_g(c_S)$ durch den Einfluss intermolekularer, elektrostatischer Wechselwirkungen („Struktur“) überschritten und es werden zu kleine Trägheitsradien gemessen, wodurch die Berechnung der effektiven Ladung dann falsche Werte liefert.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der benötigten Daten zur Berechnung von Q_{eff} nach Gleichung 4.27. Die rot unterlegten Werte markieren die Messungen mit verfälschten Trägheitsradien.

c_S/M	κ / nm^{-1}	R_g / nm	κR_g	$\mu_\zeta / \frac{m^2}{Vs}$	$\mathcal{M}(\kappa R_g)$		
					$\nu = 0.6$	$\nu = 0.7$	$\nu = 0.8$
$5 \cdot 10^{-2}$	1.151	64.4	74.1	$8.58 \cdot 10^{-10}$	0.140	0.436	1.319
$1 \cdot 10^{-2}$	0.515	78.7	40.5	$8.58 \cdot 10^{-9}$	0.208	0.564	1.533
$5 \cdot 10^{-3}$	0.364	88.3	32.1	$8.58 \cdot 10^{-9}$	0.242	0.622	1.623
$5 \cdot 10^{-4}$	0.115	109.4	12.6	$8.58 \cdot 10^{-9}$	0.439	0.919	2.043
$1 \cdot 10^{-4}$	0.051	83.6	4.3	$8.58 \cdot 10^{-9}$	0.813	1.390	2.618
$5 \cdot 10^{-5}$	0.036	70.8	2.6	$8.58 \cdot 10^{-9}$	1.041	1.649	2.907

Stellt man Gleichung 4.27 entsprechend um, erhält man einen Ausdruck zur Bestimmung der effektiven Ladung in Abhängigkeit der Salzkonzentration (in Form von κ) und von ν .

$$Q_{eff} = \frac{6\pi\eta R_g}{\mathcal{M}(\kappa R_g)} \mu \quad (4.32)$$

Tabelle 4.9: effektive Ladung in % bezogen auf 2270 chemische Ladungen

c_S/M	$Q_{eff}/\%$		
	$\nu = 0.6$	$\nu = 0.7$	$\nu = 0.8$
$5 \cdot 10^{-2}$	1.2	0.4	0.1
$1 \cdot 10^{-2}$	4.8	1.8	0.7
$5 \cdot 10^{-3}$	6.3	2.4	0.9
$5 \cdot 10^{-4}$	5.9	2.8	1.3
$1 \cdot 10^{-4}$	2.5	1.5	0.8
$5 \cdot 10^{-5}$	1.7	1.1	0.6

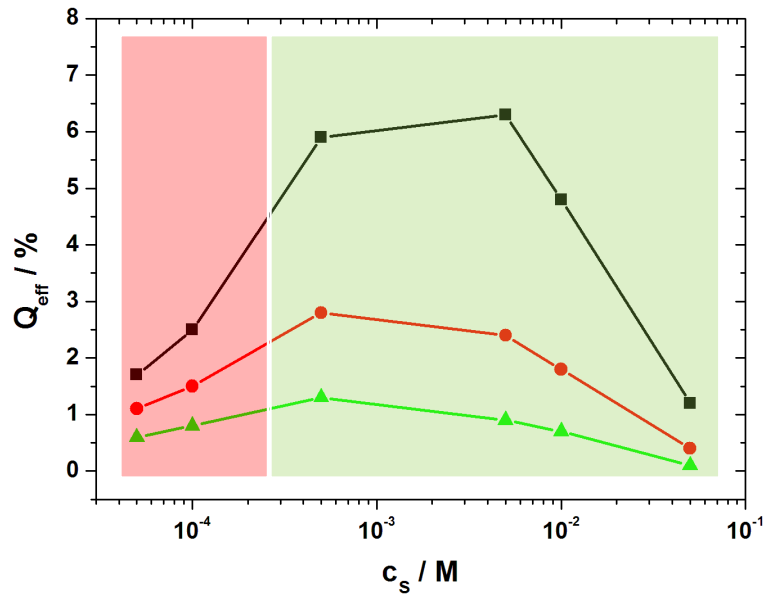


Abbildung 4.29: Auftragung der effektiven Ladung für $c_{P,m} = 50mg/L$ gegen die Salzkonzentration für $\nu = 0.6$ (schwarz), 0.7 (rot) und 0.8 (grün). Grün markiert den Bereich, in dem der Trägheitsradius mit abnehmender Salzkonzentration ansteigt. Der rote Bereich markiert anomales Verhalten in $R_q(c_S)$.

Abbildung 4.29 zeigt deutlich die Abhängigkeit von Q_{eff} von: (1) der zugesetzten Salzkonzentration und (2) dem Exponenten ν . Hier wird auch ersichtlich, dass die Kenntnis von ν unbedingt erforderlich ist, andernfalls ist eine exakte Bestimmung von Q nicht möglich.

Für hohe Salzbereiche ist für ν der Wert für ein Knäuel im guten Lösungsmittel ($\nu = 0.6$) anzunehmen. Bereits für Salzkonzentrationen ab $0.01M$ werden jedoch auch

Werte bis 0.7 gemessen, wodurch die schwarze Kurve beginnend bei 0.05M in die rote Kurve für 0.01M Salz übergehen würde. Dies entspricht einem Anstieg der Ladung von 1.2% auf 1.8%. Für 0.001M wurden von Michael Beer^[43] Werte bis 0.73 gemessen. Dies würde für Q Werte unterhalb der roten Kurve bedeuten ($\sim 2\%$). Für niedrigere Salzkonzentration wird ν weiter zunehmen und man würde die grüne Kurve verwenden, was zu Q -Werten unterhalb 2% führen würde. Im Gesamten würde Q_{eff} somit ein Maximum durchlaufen und sich zwischen einem und 2.5% befinden. Damit die Gesamtladung mit abnehmender Salzkonzentration weiter zunimmt, müsste der Trägheitsradius in dem Maße zunehmen, dass der Beitrag von $\mathcal{M}(\kappa R_g)$ kompensiert würde.

4.5.4 Berechnung der Ladungsdichtung unter Verwendung der Nernst-Einstein Beziehung.

Ein ähnlicher Ansatz, wie der von Muthukumar, ist die Verwendung der Nernst-Einstein Beziehung zur Berechnung der effektiven Ladung eines Polyelektrolyten. Diese Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der elektrophoretischen Mobilität wird in der Literatur oft herangezogen^[100,103,104].

Die elektrophoretische Mobilität eines Polyelektrolyten im elektrischen Feld ist definiert durch:

$$\mu = \frac{Q}{f} \quad (4.33)$$

- mit μ : elektrophoretische Mobilität
 Q : Gesamtladung
 f : Reibungskoeffizient

Der Reibungskoeffizienten f steht nach Einstein mit dem Diffusionskoeffizienten über Gleichung 4.34 in Beziehung.

$$f = \frac{k_B T}{D} \quad (4.34)$$

Kombiniert man Gleichung 4.33 und 4.34, so erhält man einen Ausdruck, der die elektrophoretische Mobilität mit dem Diffusionskoeffizienten in Verbindung bringt.

$$\mu = \frac{D \cdot Q}{k_B T} = \frac{D \cdot z e_0}{k_B T} \quad (4.35)$$

Wendet man Gleichung 4.35 auf den in der Arbeit diskutierten Polyelektrolyten an und verwendet den aus der FCS bestimmten Diffusionskoeffizienten, so erhält man den in Abbildung 4.30 gezeigten Verlauf.

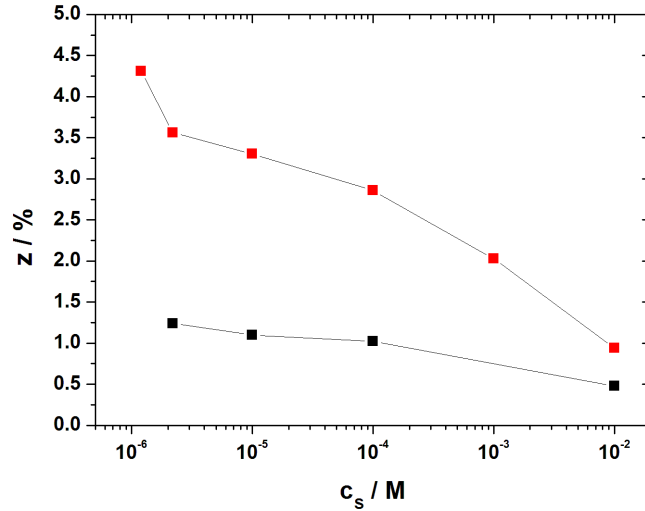


Abbildung 4.30: Über Gleichung 4.35 bestimmte Ladung für $c_{P,m} = 50 \text{ mg/L}$ (schwarz) und 500 mg/L (rot).

Auch hier erhält man eine Salzkonzentrationsabhängigkeit der effektiven Ladung mit dem Unterschied, dass z bzw. Q mit abnehmender Salzkonzentration konstant zunehmen. Für identische Polymerkonzentration ($c_{P,m} = 50 \text{ mg/L}$) liefern Muthukumars Theorie und die Nernst-Einstein Beziehung Werte ähnlicher Größenordnung, wobei die Muthukumars geringfügig größer ausfallen.

Im Gegensatz zu Muthukumars Theorie, in der die Teilchenform durch den Exponenten ν berücksichtigt wird, ist die Nernst-Einstein Beziehung in dieser Form nur für kugelförmige Kolloide gültig^[25]. Für flexible Polyelektrolyte hingegen führt die Gleichung zu fehlerhaften Werten, da sie den Zusammenhang zwischen der Kettenkonformation und der Wechselwirkung des Polyions mit der Gegenionenwolke nicht berücksichtigt^[25,55,103].

4.5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden vier Theorien vorgestellt, die eine Berechnung der effektiven Ladung eines Polyelektrolyten ermöglichen. Die Theorie lassen sich dabei in zwei Gruppen unterteilen:

1. Eine konstante Ladung über sämtliche Polymer- und Salzkonzentrationen (Prins-Hermans, *coupled Mode*-Theorie).
2. Die effektive Ladung zeigt eine Abhängigkeit von der Polymer- und der Salzkonzentration (Nernst-Einstein, Muthukumar). Die Nernst-Einstein Gleichung ist jedoch nur für harte Kugeln gültig, wohingegen Muthukumars Theorie die salzabhängige Struktur des Polyelektrolyten berücksichtigt.

Tabelle 4.10 fasst die Ergebnisse aus diesem Kapitel zusammen. Auffällig ist, dass die konzentrationsunabhängigen Methoden geringere effektive Ladungen vorhersagen und dabei noch unter den Werten liegen, die Muthukumars Theorie und die Nernst-Einstein Beziehung für hohe Salzkonzentrationen vorhersagen.

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der in diesem Kapitel berechneten Werte für die effektive Ladung.

	effektive Ladung in %	Abhängigkeit
Prins-Hermans	0.43 - 0.84	unabhängig von c_S und c_P
coupled-mode Theorie	0.37	unabhängig von c_S und c_P
Muthukumar	1.2 - 2	c_S, c_P und ν
Nernst-Einstein Beziehung	0.5 - 4.5	c_S und c_P

Die Nernst-Einstein Beziehung liefert einen zu erwartenden Verlauf für die effektive Ladung in Abhängigkeit der Salzkonzentration. Da diese Gleichung jedoch nur für kugelförmige Kolloide gilt, sind die berechneten Werte für Polymere unberechtigt. Muthukumars Theorie, welche eine Ausführung der Nernst-Einstein Beziehung auf allgemeine Teilchengometrien liefert (Gleichung 4.36-), müsste im Vergleich der vier Theorien, die genauesten Werte liefern.

Aus Gleichung 4.35 folgt, unter Verwendung von Gleichung 4.36, Muthukumars Gleichung zur Berechnung der effektiven Ladung.

$$D(0) = \frac{kT}{6\pi\eta R_g} \quad \text{und} \quad \mu \sim Q \cdot \mathcal{M}(\kappa R_g) \quad (4.36)$$

Vorraussetzung für eine exakte Bestimmung ist jedoch die Kenntnis des Exponenten ν aus dem Zusammenhang zwischen Molmasse und Trägheitsradius.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der erfolgreichen Synthese eines in organischen Lösungsmitteln (Alkoholen) löslichen Polyelektrolyten, dessen Ladungsdichte über eine polymeranaloge Verseifung eines Methylesters mit Lithiumhydroxid einstellbar ist. Folglich erhält man Lithiumcarboxylate als anionische Gruppen. Es konnte gezeigt werden, dass diese Reaktion quantitativ unter milden Bedingungen abläuft, was eine hohe Kontrolle über die Zahl chemischer Ladungen mit sich bringt. Für die anschließenden Untersuchungen am Polyelektrolyten wurde eine chemische Ladungsdichte von 20% eingestellt, was über NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Für nachfolgenden FCS Experimente wurde der Polyelektrolyt zudem erfolgreich mit dem Fluoreszenzfarbstoff Atto488 über eine polymeranaloge Amidierung markiert. Mit dem vorliegenden System ist somit neben Polystyrolsulfonat ein weiterer anionischer Polyelektrolyt zugänglich, der im Gegensatz zu PSS auch mit höherer Ladungsdichte in organischen Lösungsmitteln untersucht werden kann.

Nach erfolgreicher Synthese wurde der anionische Polyelektrolyt zum einen auf strukturelle Änderungen gegenüber der Polymer- und Fremdsalzkonzentration und zum anderen auf seine elektrophoretische Mobilität hin untersucht. Salzabhängige Konformationsänderungen in Lösung wurden mit Streumethoden (SLS, DLS) und Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) untersucht. Dabei wurden im Vergleich zu anderen Polyelektrolyten (NaPSS, quaternisiertes Polyvinylpyridin, usw.) keine wesentlichen Abweichungen im Verhalten festgestellt, was auch nicht zu erwarten war. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse mit zunehmender Polymerkonzentration Abweichungen vom regulären Verhalten. Dies ist in erster Linie auf interpartikuläre Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch den Strukturfaktor $S(q)$ beschrieben werden können. Abweichend zur Literatur, in der nur *fast* und *slow mode* beschrieben sind, konnte für das vorliegende System eine dritte Mode, die in der dynamischen Lichtstreuung für die hohe Polymerkonzentration ($c_P = 0.5\text{g/L}$) auftritt, detektiert werden. Diese tritt für Salzkonzentrationen $\leq 10^{-5}\text{M}$ auf und ist in der Literatur bisher wenig untersucht. Ihr Ursprung wird in der hohen Polydispersität vermutet und konnte

auch in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Auch die FCS beobachtet einen zusätzlichen diffusiven Prozess für niedrige Salzkonzentrationen, wobei dieser auch für die mittlere Polymerkonzentration ($c_{P,m}$), jedoch erst ab $c_S \leq 10^{-6}M$ wiederzufinden ist. In der Literatur wird vermutet, dass dieser dem *fast mode* der dynamischen Lichtstreuung entspricht. Die gemessenen Werte können dies nicht bestätigen.

Neben der Bestimmung apparenter Radien in Abhängigkeit der Fremdsalzkonzentration konnte auch die elektrophoretische Mobilität in Methanol mit zwei unterschiedlichen Methoden (CE, ELS), die vergleichbare Ergebnisse lieferten, bestimmt werden. Mittels Kapillarelektrophorese war die Mobilität jedoch nur bis zu einem Leitsalzgehalt von $10^{-4}M$ zugänglich und es hat sich ein Plateau zu niedrigen Salzkonzentrationen angedeutet. Dass es sich hier tatsächlich um eine Grenzmobilität handelt, konnte mit elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS) erfolgreich nachgewiesen werden, da diese auch Leitsalzkonzentrationen unterhalb $10^{-4}M$ zulässt. Ferner wurde mit ELS gezeigt, dass die elektrophoretische Mobilität auch eine Polymerkonzentrationsabhängigkeit besitzt, was auf eine effektivere Abschirmung der Ladung für niedrigere Polymerkonzentrationen hindeutet.

Aus den erhaltenen Daten konnte auf der Grundlage vier verschiedener Theorien (siehe Tabelle 5.1) die effektive Ladung des Polyelektrolyten in Methanol bestimmt werden. Dabei wurde deutlich, dass der Dissoziationsgrad für alle Berechnungen weit unter dem theoretisch möglichen Wert liegt, was Ergebnisse auch Ergebnisse für andere Polyelektrolyte bestätigen.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der bestimmten effektiven Ladung

	abhängige Variable	effektive Ladung in %
Prins-Hermans	Polymerisationsgrad N	0.43 - 0.84
coupled-mode Theorie	Diffusionskoeffizient D_f	0.37
Muthukumar	μ, R_g, ν	1.2 - 2
Nernst-Einstein Beziehung	μ, R_h	0.5 - 4.5

Zwei der vier Theorien gehen von einer von der Salz- und Polymerkonzentration unabhängigen effektiven Ladungsdichte aus und verwenden hierzu nur eine physikalische Größe. Im Gegensatz dazu berücksichtigt die Nernst-Einstein Beziehung und Muthukumars Gleichung die Ionenstärke der Lösung. Erste ist jedoch nur auf kugelförmige Teilchen anwendbar, was die an dem knäulartigen Systemen bestimmten Werte nur kritisch, als höchste mögliche Grenzwerte überhaupt, annehmen lässt. Hier konnte ein

Dissoziationsgrad von bis zu 4.5% berechnet werden, was auch den höchsten Wert im Vergleich zu den anderen Theorien darstellt. Muthukumars Gleichung berücksichtigt zusätzlich zur Größe (R_g) und Mobilität des Teilchens die Form, indem er den Skaleneponenten ν der Molmassen-Radien Beziehung mit einfließen lässt. Folglich ist seine Gleichung am ehesten auf einen knäulartigen Polyelektrolyten, dessen Form sich mit dem Salzgehalt ändert, anwendbar. Wie gezeigt werden konnte, ist die Kenntnis des Exponenten ν jedoch zwingend erforderlich, da sonst auch hier keine exakte Aussage über die Ladungsdichte möglich ist.

Letzteres gehört zu den Aufgaben, die in zukünftigen Untersuchungen am vorliegenden System notwendig sind. Der Exponent lässt sich zum einen durch Röntgenstreuung bestimmen und zum anderen über die Synthese verschiedener Molmassen und anschließender Bestimmung der Trägheitsradien. Generell muss die Synthese in Bezug auf die Polydispersität, die in der vorliegenden Arbeit sehr hoch ausgefallen ist ($PDI \sim 2.2$), verbessert werden, um anschließend zu überprüfen, ob die dritte Mode darin ihren Ursprung hat. Zusätzlich ist Muthukumars Gleichung auch auf andere Polyelektrolyten (PSS, quaternisiertes PVP, DNA,...) anzuwenden, um eine allgemeine Gültigkeit zu bestätigen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien

Sämtlichen verwendeten Chemikalien wurden von der Firma Sigma-Aldrich in verfügbarer Reinheit bezogen.

Das für die Messungen verwendete Methanol wurde von der Firma Merck in Uvasolqualität bezogen und mit Molsieb (3Å) von Sigma-Adlrich für eine Woche getrocknet. Um staubfreies Lösungsmittel zu erhalten, wurde das Methanol unter Argon-Atmosphäre destilliert und anschließend direkt in die Glove-Box überführt und unter Argon aufbewahrt. Das Molsieb wird vor der Verwendung im Vakuum bei 150°C ausgeheizt.

Die verwendeten Amicon Ultra Zentrifugenfilter wurden von Merck Millipore bezogen.

6.2 Synthese

S-Benzyl-S'-(2-hydroxyethyl)-trithiocarbonat

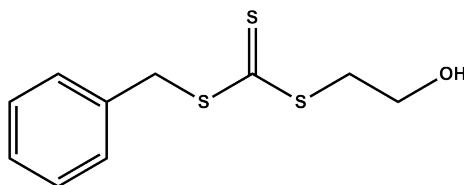


Abbildung 6.1: S-Benzyl-S'-(2-hydroxyethyl)-trithiocarbonat - CTA01

5.46g K_3PO_4 werden gemörsert und in 60ml Aceton suspendiert. Zu der Suspension werden 1.8ml Mercaptoethanol und nach 15 Minuten 4.6ml Schwefelkohlenstoff zugegeben. Nach weiteren 20 Minuten gibt man 3ml Benzylbromid hinzu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit je 40ml Aceton gewaschen. Die Lösung wird vollständig eingengt und in

100ml Chloroform gelöst. Man schüttelt dreimal mit je 50ml Wasser aus und trocknet die organische Phase über $NaHSO_4$ und entfernt das Lösungsmittel vollständig. Das verbleibende Öl wird über Flash-Chromatografie (Hexan/Ethylacetat, 80:20) aufgereinigt. Ausbeute: 3.9g (0.0158mol, 62% der Theorie)^[105]

1H – NMR($CDCl_3$, TMS) :1.79 (s; 1H); 3.62 (t; 2H); 3.9 (t; 2H); 4.63 (s; 2H), 7.31 (m; 5H)

Mono-N-Boc-1,6-Hexamethyldiamin

283g (2.4mol, 7.5eq.) 1,6-Hexamethyldiamin in 2.5l Dioxan werden in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer vorgelegt. Man löst 70.9g (0.32mol, 1eq.) Pyrokohlensäuredi-tert-butylester (Boc_2O) in 800ml Dioxan und tropft langsam unter starkem Rühren über 3 Tage zu. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und die Dioxanlösung eingengt. Anschließend gibt man die Lösung in 3l Wasser, wobei erneut Feststoff entsteht. Dieser wird entfernt und die Lösung drei mal mit 2l Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mindestens einmal mit Wasser gegengeschüttelt und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Dichlormethan wird vollständig entfernt und der ölige Rückstand im Hochvakuum desilliert ($S_P = 95^\circ C, 1 \cdot 10^{-2} mbar$). Ausbeute: 43g (0.2mol; 62% der Theorie)

1H – NMR($CDCl_3$, TMS) :1.30 (m, 8H); 1.38 (s, 9H); 1.91 (s, 3H); 3.05 (q, 2H); 3.22(q, 2H); 4.6 (s, 1H); 6.06 (s, 1H)

N-Boc-N'-methacrylamid-1,6-diaminohexan - Monomer 1

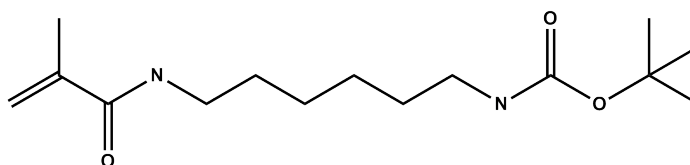


Abbildung 6.2: N-Boc-N'-methacrylamid-1,6-diaminohexan

20g (0.092mol, 1eq.) Mono-N-Boc-1,6-Hexamethyldiamin und 15.4ml frisch destilliertes Triethylamin werden in 170ml abs. Dichlormethan gelöst. Unter Kühlung ($\approx -5^\circ C$) tropft man 10.3ml (0.11mol, 1.15eq.) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid in 70ml abs. Dichlormethan zu. Nach beendeter Zugabe entfernt man das

Eisbad und rührt über Nacht. Der entstandene Feststoff wird entfernt und die verbleibende Lösung drei mal mit 150ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockne eingengt.

Die Aufreinigung erfolgt über Flash-Chromatografie: Cyclohexan/Ethylacetat (40:60), $R_f \approx 0,4$, anfärben mit $KMnO_4$, zusätzlich 5cm basisches Al_2O_3 Ausbeute: 22.5g (0.8mol; 86% der Theorie), Schmelzpunkt: $67^\circ C$ ^[77]

1H – NMR($CDCl_3$, TMS) :1.30 (m, 8H); 1.38 (s, 9H); 1.91 (s, 3H); 3.05 (q, 2H); 3.22 (q, 2H); 4.6 (s, 1H); 5.25 (s, 1H); 5.63 (s, 1H); 6.06 (s, 1H)

Isobuttersäure-N-hydroxysuccinimid-ester

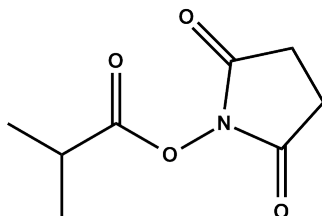


Abbildung 6.3: iso-Buttersäure-N-hydroxysuccinimid-ester

10.8g (0.094mol, 1eq.) N-Hydroxysuccinimid werden in 40ml Dichlormethan vorgelegt und auf $\approx -15^\circ C$ gekühlt. Anschließend tropft man 10g (0.094mol, 1eq.) Isobuttersäurechlorid und 9.5g (0.094mol, 1eq.) Triethylamin in jeweils 30ml Dichlormethan gelöst hinzu. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 3 Stunden. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank stehen, wobei Triethylammoniumchlorid ausfällt. Das Salz wird abfiltriert und die Lösung wird zweimal mit 80ml Wasser, einmal mit 80ml 50%iger $NaHCO_3$ -Lösung und erneut einmal mit 80ml Wasser ausgeschüttelt. Man trocknet die Lösung über $MgSO_4$ und entfernt das Lösungsmittel vollständig. Der verbliebene Feststoff wird in 70ml Ethanol gelöst und bei $\approx -20^\circ C$ auskristallisiert. Das farblose Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 9g (0,049mol; 52% der Theorie)^[106]

1H – NMR($CDCl_3$, TMS) :1.30 (d, 6H); 2.8 (d, 4H); 2.86 (m, 1H)

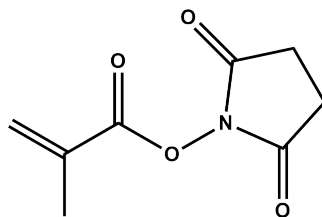


Abbildung 6.4: Methacrylsäure-N-hydroxysuccinimid-ester

Methacrylsäure-N-hydroxysuccinimid-ester

56.4g N-Hydroxysuccinimid werden in 190ml Dichlormethan gelöst und mit einer Eis/Kochsalzmischung gekühlt. Zu der Lösung werden gleichzeitig Triethylamin (48.4g frisch destilliert in 150ml Dichlormethan) und Methacrylsäurechlorid (50.8g frisch destilliert in 150ml Dichlormethan) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Feststoff wird entfernt und die Lösung drei mal mit je 200ml Wasser ausgeschüttelt. Die Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und vollständig eingeeignet. Der verbliebene Feststoff wird in 80ml frischem Dichlormethan gelöst und bei $-20^\circ C$ auskristallisiert. Die Kristalle abfiltrieren und den Vorgang wiederholen. Ausbeute: 34.2g (40% der Theorie)

1H – NMR($CDCl_3$, TMS) :2.06 (s, 3H); 2.87 (s, 4H); 5.89 (s, 1H); 6.42 (s,1H)

N-Methacrylamid-hexansäuremethylester - Monomer 2

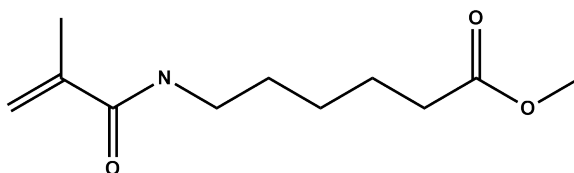


Abbildung 6.5: N-Methacryamid-hexansäuremethylester

24.65g (0.135mol) 6-Amino-hexansäuremethylester-hydrochlorid und 37.3g (0.2mol, 1.5eq.) werden in 600ml Dichlormethan gelöst und auf $-10^\circ C$ herabgekühlt. Man tropft langsam 830ml einer gesättigten $NaHCO_3$ -Lösung hinzu. Nach vollständiger Zugabe lässt man bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Man trennt die zwei Phasen und wäscht die organische Phase mehrmals mit 400ml Wasser. Anschließend trocknet man die Lösung über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel vollständig.

Die Aufreinigung erfolgt über Flash-Chromatografie: Cyclohexan/Ethylacetat (40:60), $R_f \approx 0,4$, anfärben mit $KMnO_4$, zusätzlich 5cm basisches Al_2O_3 Ausbeute: (0.125mol; 92% der Theorie)

$^1H - NMR(CDCl_3, TMS)$:1.32 (m, 2H); 1.48 (m, 2H); 1.6 (m, 2H); 1.9 (s, 3H); 2.27 (t, 2H); 3.25 (m, 2H); 3.61 (s; 3H) 5.2 5(s, 1H); 5.62 (s, 1H); 5.97 (s, 1H)

Aufreinigung von AIBN

In 20ml Methanol gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren AIBN solange in kleinen Portionen zu, bis sich zusätzliches AIBN nicht mehr löst. Den unlöslichen Teil filtriert man ab und stellt die Lösung anschließend über Nacht bei $-20^\circ C$ kalt. Das auskristallisierte AIBN wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Aufreinigung von Anisol

Anisol wird bei $90^\circ C$ unter Wasserstrahlvakuum (ungefähr 20mbar) destilliert und unter Argon bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Polymerisation von Monomer 1 \rightarrow

Poly-N-Boc-N'-methacrylamid-1,6-diaminohexan (PAMC6)

Es werden 9.93g (0.035mol, 500eq.) N-Boc-N'-methacrylamid-1,6-diaminohexan, 17.1mg (0.07mmol, 1eq.) S-Benzyl-S'-(2-hydroxyethyl)-trithiocarbonat in 0.1ml Anisol und 2.3mg (0.014mmol, 0.2eq.) AIBN in 0.1ml Anisol in einen sehr gut gereinigten Schlenkkolben mit Rührfisch gegeben. Anschließend evakuiert man für mindestens 10 Minuten und flutet anschließend mit Argon. Diesen Vorgang wiederholt man mindestens zweimal. Anschließend wird bei $90^\circ C$ für 30 Minuten polymerisiert. Hierbei kann es zur vollständigen Erstarrung des Gemisches kommen. Nach beendeter Reaktionszeit wird in flüssigem Stickstoff abgekühlt und der Feststoff in 50ml THF gelöst. Das Polymer wird aus dem 10fachen Überschuss Diethylether gefällt und getrocknet. Man löst das Polymer erneut in 50ml THF und fällt wieder in einem 10fachen Überschuss Diethylether; der Vorgang wird ein weiteres mal wiederholt und anschließend wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.6g (36% bezogen auf Monomereinwaage)

Polymerisation von Monomer 2 →

Poly-1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester (PCM)

Man verfährt analog zur Polymerisation von Monomer 1 mit dem Unterschied, dass bei 60 ° C für 60 Minuten polymerisiert wird. Ausbeute: 5%

Entschützen von PAMC6

1g Polymer wird in 10ml Dichlormethan gelöst. Man kühlt die Lösung auf $-5^{\circ}C$ herab und gibt tropfenweise 10ml Trifluoressigsäure hinzu. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Polymer ausfällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Ausbeute: quantitativ

Umsetzen von PAMC6-NH₂·TFA mit Isobuttersäure-NHS

97.6mg Poly1-NHS₂·TFA und 136µl werden in 4ml DMF 12h gelöst. Zusätzlich löst man 48.5mg Isobuttersäure-NHS in 1ml DMF und gibt die Lösung im Ganzen zur Polymerlösung und lässt über Nacht rühren. Der Fortschritt der Reaktion kann mittels DC überprüft werden. Das Polymer wird anschließend mehrmals aus kalten Diethylether gefällt und getrocknet.

Umsetzen von PAMC6-Isobutylat mit Tetrafluorsuccinsäureanhydrid

Das mit dem Isobutyl-NHS-Ester amidierte Polymer wird in abs. DMF mit 0.1M LiBr gelöst. Zu der Lösung wird äquimolar zu den verbleibenden Aminofunktionen Triethylamin und Tetrafluorsuccinsäureanhydrid, jeweils in DMF, gegeben. Man lässt 1h bei Raumtemperatur rühren und gibt nochmals die gleichen Mengen hinzu und rührt über Nacht. Anschließend fällt man das Polymer mehrmals aus Diethylether aus und trocknet im Vakuum.

Entschützen von

Poly-1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester

1g Poly2 wird in 40ml Methanol/Wasser (7:1) über Nacht gelöst. Ausserdem werden 0.2 Äquivalente in 8ml Methanol/Wasser (7:1) mit Ultraschall suspendiert. Die

Suspension wird möglich vollständig zu der Polymerlösung gegeben. Man lässt die Lösung bei Raumtemperatur rühren, bis sie vollständig klar erscheint (ungefähr 5 Tage). Über die Äquivalente Lithiumhydroxid wird der Ladungsgrad des Polyelektrolyten eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die Polymerlösung über Dialyse in Methanol mit Spectra/Por Dialysemembranen (MWCO 1000) aufgereinigt und entsalzt. Die Methanollösung wird zum Schluss eingengt und aus Wasser gefriergetrocknet.

Fluoreszenzmarkierung

10mg PC7Li-20 wurden in 5ml Methanol gelöst. Zu der Polymerlösung wird Atto488-NH₂, in 1ml Methanol suspendiert, zugegeben. Die Lösung wird für 4 Tage auf 65°C erhitzt. Man lässt die Lösung abkühlen und entfernt überschüssigen Farbstoff mit Amicon Zentrifugenfiltern.

6.3 Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR Messungen werden an einem Bruker 300 Ultra Shield bei 293K durchgeführt. Die Messzeit beträgt 7 Minuten. Als Lösungsmittel werden CDCl_3 und CD_3OD verwendet.

GPC

Die in dieser Arbeit gezeigten GPC-Chromatogramme sind in DMF mit 1g/l LiBr bei einer Temperatur von 333 K gemessen. Als Säulenmaterial wird vernetztes Polystyrol (Styragel HMW 6E und HMW 7, Waters) verwendet. Die Flussrate ist bei allen Messungen konstant bei einem Wert von 1ml/min. Zur Signaldetektion wird ein RI-Detektor der Firma Waters (2414) eingesetzt. Als Pumpe wird das Modell L-7110 der Firma Hitachi verwendet. Ebenfalls von der Firma Waters ist der verwendete Degaser (Modell AF). Zu Kalibrierung werden engverteilte Polystyrolstandards der Firma PSS, Mainz verwendet.

$\delta n/\delta c$ -Messungen

Für die Bestimmung des Brechungsindexinkrements wird ein in der Gruppe entwickeltes Gerät verwendet, welches nach dem interferometrischen Prinzip bei einer Wellenlänge von 632.8 nm arbeitet. Vermessen werden mindestens fünf Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

Lichtstreuung

Alle statischen Lichtstremessungen (SLS) werden an einer Anlage durchgeführt, die aus einem Helium-Neon-Laser (JDS Uniphase 1145p-3083, $\lambda = 632.8\text{nm}$, Leistung 25mW) und einer ALV/High QEAPD Avalanche-Photodioden Detektionseinheit besteht. Für die dynamischen Messungen (DLS) wird eine Apparatur, die aus einem HeNe Laser ($\lambda = 632.8\text{nm}$, 25mW output power), einem ALV-CGS 8F SLS/ DLS 5022F Goniometer, der mit acht gleichzeitig funktionierenden ALV 7004 Korrelatoren ausgestattet ist und acht QEAPD Avalanche Photodioden Detektoren besitzt, verwendet. Die Lösungen werden im Winkelbereich von 30° bis 150° in 5° Schritten (SLS) und 17° Schritten (ALV-CGS-8F) (DLS) vermessen.

Für alle Messungen werden Küvetten aus Quarzglas der Firma Hellma, Mühlheim, mit einem Durchmesser von 20mm und einem Volumen von 14ml verwendet. Vor Verwendung werden die Küvetten mit „Piranha“-Lösung (H_2SO_4/H_2O_2 , 75/25-Vol%) und destilliertem Wasser gereinigt. Anschließend werden die Küvetten mit destilliertem Aceton staubfrei gespült und danach in einer staubfreien Flow-Box mit der Öffnung nach unten getrocknet.

Probenvorbereitung

Sämtliche Proben für die salzabhängigen Lichtstreu-Experimente wurde in einer Glove-Box der Firma MBraun unter Argon Atmosphäre präpariert. Um die entsprechenden Konzentrationen einzustellen, wurden verschiedene Salz- und Polymerkonzentrationen hergestellt und in der Küvette im gewünschten Verhältnis gemischt. Es wurden 13mm GHP-Filter mit einer Porengröße von 450nm verwendet, um sämtliche Lösungen staubfrei zu filtrieren.

Kapillarelektrophorese

Die Analysen mittels Kapillarelektrophorese werden an einer Apparatur der Firma Agilent Technologies (7100 Capillary) durchgeführt. Die Detektion des Signals erfolgt mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 200nm. Als Kapillaren kommen kommerzielle Glaskapillaren der Firma Optronis (Durchmesser $50\mu m$) zum Einsatz. Es wird, wenn nicht anders erwähnt, bei einer Spannung von 30kV und mit Lithiumacetat in Methanol als Elektrolytlösung gemessen.

ζ -Potential

ζ -Potentiale werden an einem Malvern Instruments „Zetasizer Nano ZS“ unter Verwendung der „Zetasizer Software“ gemessen. Als Küvetten werden die von Malvern vertriebenen Einmalküvetten aus Polystyrol (Typ „DTS1060“) verwendet. Die Probe wird von einem Helium-Neon-Laser (Wellenlänge $\lambda = 633nm$) bestrahlt, und der Zetasizer bestimmt dann mittels elektrophoretischer Lichtstreuung die elektrophoretische Mobilität bei einem Messwinkel von 17° .

Fluoreszenzkorrelationspektroskopie

Die Experimente werden von [REDACTED] am MPI für Polymerforschung in Mainz an einem kommerziell erhältlichen Gerät (Zeiss) durchgeführt, bestehend aus dem Modul ConfoCor 2 und einem inversen Mikroskop Axiovert 200 mit einem Zeiss Apochromat 40x/1.2W Wasserimmersionsobjectiv. Die Anregung findet mit der 488nm Linie eines Argon Laser statt. Die Fluoreszenz wird mittels Langpass LP505 gefiltert, bevor sie von einer Avalanche Photodiode, welche das Zählen von Einzelphotonen ermöglicht, detektiert wird. Als Probenzelle wird eine 8-Kammer Zelle mit Deckglas der Firma Laboratory-Tek, Nalge Nunc International verwendet. Jede Lösung wird mit einer Serie von 10 Messungen à 30 Sekunden vermessen. Der Fokus befindet sich $10\mu\text{m}$ über dem Boden der Messzelle. Als Standard wird AlexaFluor488 in Wasser verwendet.

Vor jeder Messreihe wird zuerst reiner Farbstoff (Atto488 in Methanol) vermessen. Somit kann freier Farbstoff, der sich in der Polymerlösung befindet in die Korrelationsfunktion eingerechnet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Kühn, *Polykation-DNA-Komplexe: Eigenschaften und Anwendung in der Gentransfektion*. PhD thesis, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2010.
- [2] A. DOBRYNIN *Progress in Polymer Science*, vol. 30, no. 11, p. 1049, 2005.
- [3] M. Schonhoff *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, no. 8, p. 86, 2003.
- [4] S. Lankalapalli *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 71, no. 5, p. 481, 2009.
- [5] J. Kötz *Prog. Polym. Sci.*, no. 26, p. 1199, 2001.
- [6] Förster *Polymer*, vol. 1990, no. 31, p. 781.
- [7] *Physical chemistry of polyelectrolytes*, vol. 99 of *Surfactant science series*. New York and NY: Dekker, 2001.
- [8] J. Lyons *J. Am. Chem. Soc.*, no. 87, p. 1670, 1965.
- [9] S. Rice, *Polyelectrolyte Solutions*. New York: Academic Press Inc., 1961.
- [10] R. Nyquist *Macromolecules*, no. 32, p. 3481, 1999.
- [11] J. Joanny *Polymer*, no. 21, p. 274, 1980.
- [12] R. Kumar *Macromolecules*, no. 42, p. 1370, 2009.
- [13] M. Barbosa *Europhys. Lett.*, no. 52, p. 80, 2000.
- [14] H. Schiessel *Macromolecules*, no. 32, p. 6673, 1999.
- [15] A. DOBRYNIN *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, no. 13, p. 376, 2008.
- [16] R. Fuoss *Proc. Natl. Acad. Sci.*, no. 37, p. 579, 1951.
- [17] D. Antypov *Macromolecules*, no. 40, p. 731, 2007.

- [18] T. Okubo *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 91, no. 10, p. 1064, 1987.
- [19] A. Chatterji *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 49, p. 494102, 2010.
- [20] U. Böhme *Chemical Physics Letters*, vol. 435, no. 4-6, pp. 342–345, 2007.
- [21] S. Li *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 55, no. 3, pp. 603–607, 2011.
- [22] M. Menon *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 22, pp. 5714–5717, 2000.
- [23] N. Anik *Macromolecules*, vol. 42, no. 7, pp. 2767–2774, 2009.
- [24] U. Böhme *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 222, no. 1-3, p. 35, 2003.
- [25] S. Saha *Macromolecules*, vol. 46, no. 20, pp. 8296–8303, 2013.
- [26] D. Hoagland, *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wiley, 2004.
- [27] N. Imai *J. Chem. Phys.*, no. 30, p. 1115, 1959.
- [28] G. S. Manning *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, p. 924, 1969.
- [29] F. Oosawa, *Polyelectrolytes*. M. Dekker, 1971.
- [30] A. Deshkovski *Phys. Rev. Lett.*, no. 86, p. 2341, 2001.
- [31] G. S. Manning *J. Chem. Phys.*, no. 51, p. 3249, 1969.
- [32] G. S. Manning *J. Chem. Phys.*, no. 51, p. 934, 1969.
- [33] F. Oosawa *Biopolymers*, no. 6, p. 1633, 1968.
- [34] P. Loh, *The collapse of linear polyelectrolyte chains in a poor solvent*. PhD thesis, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2008.
- [35] A. Popov, *Assessing Polyelectrolyte Effective Charge*. PhD thesis, 2007.
- [36] B. Jayaram *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, no. 25, p. 367, 1996.
- [37] S. Liu *J. Chem. Phys.*, no. 116, p. 9975, 2002.

- [38] S. Liu *J. Chem. Phys.*, no. 119, p. 1813, 2003.
- [39] M. Fixman *J. Chem. Phys.*, no. 70, p. 4995, 1979.
- [40] M. LeBret *Biopolymers*, no. 23, p. 287, 1984.
- [41] D. Stigter *J. Chem. Phys.*, 1978.
- [42] D. Stigter *Biophys. J.*, no. 69, p. 380, 1995.
- [43] M. Beer, *Konformation von Polyelektrolyten in verdünnter Lösung*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 1996.
- [44] S. Förster in *Adv. Polym. Sci.*, vol. 120, p. 53.
- [45] M. Sedlak *J. Chem. Phys.*, no. 105, p. 10123, 1996.
- [46] M. Muthukumar *J. Chem. Phys.*, no. 127, p. 244908, 2007.
- [47] D. Hoagland *Macromolecules*, no. 32, p. 6180, 1999.
- [48] S. Dukhin in *Electrokinetic Phenomena*, vol. 7, p. 356.
- [49] D. Henry *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, no. 133, p. 106, 1931.
- [50] G. S. Manning *J. Chem. Phys.*, no. 85, p. 1506, 1981.
- [51] R. Cleland *Macromolecules*, no. 24, p. 4391, 1991.
- [52] J. Hermans *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, no. 18, p. 527, 1955.
- [53] T. Takahashi *The Journal of Physical Chemistry*, no. 74, p. 1280, 1970.
- [54] N. Imai *Israel J. Chem.*, no. 11, p. 223, 1973.
- [55] M. Muthukumar *J. Chem. Phys.*, no. 107, p. 2619, 1997.
- [56] I. Teraoka, *Polymer Solutions*. John Wiley & Sons, 2002.
- [57] J. S. Higgins and H. Benoît, *Polymers and neutron scattering*. Oxford science publications, Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [58] J. Bodycomb *Macromolecules*, no. 27, p. 7369, 1994.

- [59] W. Prins and J. Herman *The Journal of Physical Chemistry*, no. 59, p. 576, 1955.
- [60] E. Maier *Macromolecules*, no. 25, p. 1125, 1992.
- [61] N. Ise *J. Chem. Phys.*, no. 81, p. 3294, 1984.
- [62] M. Dymitrowska *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 4659, 1998.
- [63] P. N. Pusey *J Phys A*, no. 8, p. 1433, 1975.
- [64] B. J. Ackerson *J. Chem. Phys.*, no. 64, p. 242, 1976.
- [65] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics*. Mineola and NY: Dover Publications, dover ed ed., 2000.
- [66] K. S. Schmitz, *An introduction to dynamic light scattering by macromolecules*. Boston: Academic Press, 1990.
- [67] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy [Elektronische Ressource]*. Boston and MA: Springer US, third edition ed., MA : Springer US, 2006.
- [68] C. Culbertson, "Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices," *Talanta*, vol. 56, no. 2, pp. 365–373, 2002.
- [69] T. Cosgrove *Polymer*, no. 24, p. 5151, 1983.
- [70] C. Le Bon *The Journal of Physical Chemistry*, no. 103, p. 10294, 1999.
- [71] T. Kanematsu *Polymer J.*, no. 37, p. 65, 2005.
- [72] M. Adam *Macromolecules*, no. 10, p. 1229, 1977.
- [73] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*. Weinheim: VCH, 1962.
- [74] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces (4th Edition)*. New York: Wiley & Son, 1982.
- [75] Chemgapedia.
- [76] K.H. Priestersbach, *Kapillarelektrophorese zur Analyse von komplexen Polyelektrolyten*. PhD thesis, TU Darmstadt, Darmstadt, 2006.

- [77] M. Sahl, *Synthese und Charakterisierung von zylindrischen Polymerbürsten mit Polypeptidseitenketten*. PhD thesis, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, 2011.
- [78] G. Moad *Australian Journal of Chemistry*, vol. 62, no. 11, p. 1402, 2009.
- [79] T. W. Greene and Wuts, Peter G. M., *Protective groups in organic synthesis*. New York: Wiley, 3. ed ed., 1999.
- [80] G. T. Hermanson, *Bioconjugate techniques*. Amsterdam: Elsevier Acad. Press, 2. ed ed., 2008.
- [81] E. Corey *Tetrahedron Letters*, vol. 18, no. 40, pp. 3529–3532, 1977.
- [82] Drifford *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 22, pp. 5368–5375, 1984.
- [83] J. Cotton *J. Phys. Lett*, no. 37, pp. L–75, 1976.
- [84] H. Yamakawa, *Modern theory of polymer solutions*. Harper's chemistry series, New York: Harper & Row, 1971.
- [85] S. Saha, *Determination of effective charge of flexible Polyelectrolytes by Light Scattering*. PhD thesis, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, 2012.
- [86] M. Sedlak *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 1, p. 817, 1992.
- [87] M. Sedlak *Langmuir*, no. 15, pp. 4045–4051, 1999.
- [88] U. Zettl *Macromolecules*, vol. 42, no. 24, pp. 9537–9547, 2009.
- [89] P. N. Pusey, *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Boston and MA: Springer US, 1985.
- [90] H. Engelhardt, W. Beck, J. Kohr, and T. Schmitt *Angewandte Chemie*, vol. 105, no. 5, pp. 659–680, 1993.
- [91] P. Kuban *ELECTROPHORESIS*, no. 1, pp. 35–42, 2004.
- [92] Y. J. Lee, W. E. Price, and M. M. Sheil *The Analyst*, vol. 120, no. 11, p. 2689, 1995.
- [93] S. P. Porras, M.-L. Riekkola, and E. Kenndler *ELECTROPHORESIS*, vol. 22, no. 17, pp. 3798–3804, 2001.

- [94] T. Doane *Accounts of Chemical Research*, vol. 45, no. 3, pp. 317–326, 2012.
- [95] Particle Sizing Systems, “Nicomp 380 zls user manual,” 2006.
- [96] X. Guo, G. F. Kirton, and P. L. Dubin *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 42, pp. 20815–20822, 2006.
- [97] Starkweather, M. E. *Macromolecules*, vol. 33, p. 1245, 2000.
- [98] H. Reiber *Journal of Colloid and Interface Science*, no. 309, pp. 215–322, 2007.
- [99] H. Cottet *Electrophoresis*, vol. 21, no. 17, pp. 3529–3540, 2000.
- [100] U. Scheler *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 222, no. 1-3, p. 35, 2003.
- [101] M. Muthukumar, “Counterion adsorption theory of dilute polyelectrolyte solutions: Apparent molecular weight, second virial coefficient, and intermolecular structure factor,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 3, p. 034902, 2012.
- [102] P. Tivant *Biopolymers*, vol. 22, no. 2, pp. 643–662, 1983.
- [103] D. Hoagland *Electrophoresis*, vol. 17, no. 6, p. 1151, 1996.
- [104] E. Stellwagen *Biochemistry*, vol. 42, no. 40, p. 11745, 2003.
- [105] A. d. Freitas *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 214, no. 20, p. 2336, 2013.
- [106] J. Castro-Pichel *Arch. Pharm.*, no. 322, p. 11, 1989.

Abkürzungsverzeichnis

MeOH	Methanol
DNA	Desoxiribonucleinsäure
l	Abstand zwischen zwei Monomeren entlang der Hauptkette
b	Abstand zwischen zwei Ladungen
l_B	Bjerrumlänge
e	Elementarladung
ϵ	Permittivität
k	Boltzmannkonstante
T	Temperatur
N_A	Avogadrozahl
l	Ionenstärke
ξ	Manning-Parameter
z	Valenz
A_2/A_3	zweiter/dritter Virialkoeffizient
Π	osmotischer Druck
c_p	Polymerkonzentration in mol/L
$c_{p,m}$	Polymermassenkonzentration in g/L
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
R	Gaskonstante
μ	elektrophoretische Mobilität
E	elektrisches Feld
v	Geschwindigkeit
F_e	Coulombkraft
F_h	Reibungskraft
F_c	Kraft auf die Gegenionen
F_R	durch Relaxation bedingt Kraft
η	Viskosität
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
H_0	Magnetfeld
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität
K	Kontrastfaktor
λ	Wellenlänge
$\langle R_g^2 \rangle_z$	z-Mittel des Trägheitsradienquadrat
$d\pi/dc$	osmotische Kompressibilität
V_e	Elutionsvolumen
$R(\theta)$	Rayleigh-Verhältnis
q	Streuvektor
dn/dc	Brechungsindexinkrement
N	Teilchenzahl
$P(q)$	Partikelformfaktor
$S(q)$	Strukturfaktor
$g_1(q, \tau)$	Amplitudenkorrelationsfunktion
$g_2(q, \tau)$	Intensitätskorrelationsfunktion
τ	Korrelationszeit
R_g	Trägheitsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
D	Diffusionskoeffizient
D_c	kooperativer Diffusionskoeffizient

D_s	Selbstdiffusionskoeffizient
L_{eff}	Kapillarlänge bis zum Detektor
L_{ges}	Gesamtlänge der Kapillare
t_{mig}	Migrationszeit
t_{EOF}	Migrationszeit des EOF
EOF	Elektroosmotischer Fluss
U	Spannung
CE	Kapillarelektrophorese
FCS	Fluoreszenzkorrelationspektroskopie
DLS	dynamische Lichtstreuung
SLS	statische Lichtstreuung
ζ	Zetapotential
S	Achsenverhältnis des ellipsoiden Detektionsvolumens in der FCS
z, Q, α	effektiver Ionisierungsgrad / Ladungsgrad
H_2SO_4	Schwefelsäure
CH_3COOH	Essigsäure
PAMC6	Poly-N-Boc-N'-methacrylamid-1,6-diamonohexan
CTA	chain transfer agent
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer
PDI	Polydispersität
GPC	Gelpermeationschromatographie
LiBr	Lithiumbromid
NHS	N-Hydroxysuccinimid
DMF	Dimethylformamid
ppm	parts per million
RI	Refractive Index
PCM	Poly-1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester
PC7-Li2O	Poly-(1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester)-stat-(1-N-methacrylhexansäurelithiumcarboxylat)
PC8-NBu2O	Poly-(1-N-methacrylamid-6-hexansäuremethylester)-stat-(1-N-methacrylhexansäuretetrabutylammoniumcarboxylat)
c^*	Überlappkonzentration
LiOAc	Lithiumacetat
$g(r)$	radiale Verteilungsfunktion
φ	Volumenbruch
κ^{-1}	Debye-Länge, Abschirmlänge
A_n	Amplitude der Autokorrelationsfunktion für Komponente n
M_{app}	apparente Molmasse
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
BGE	Backgroundelectrolyte
PSS	Polystyrolsulfonat
ELS	elektrophoretische Lichtstreuung
F	Faradaykonstante
f	Reibungskoeffizient

Anhang

Polymerkonzentration: 5mg/L

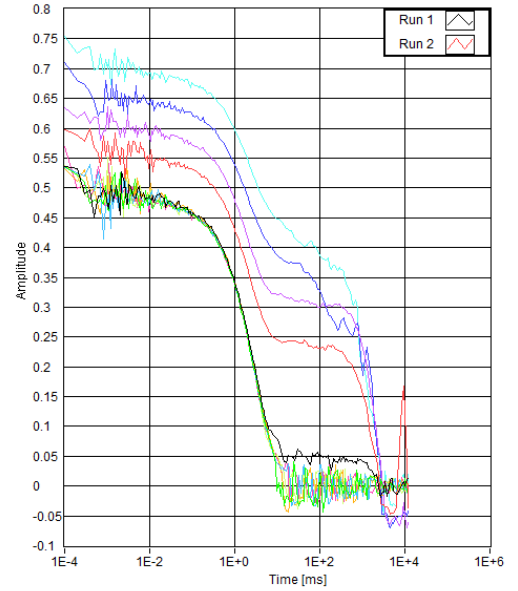
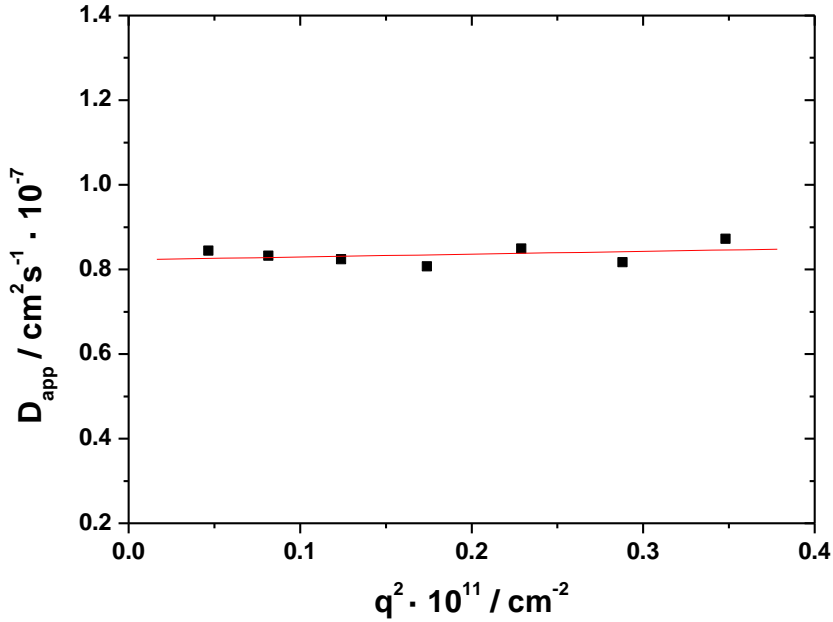


Abbildung 1: $c_p=5\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}1\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

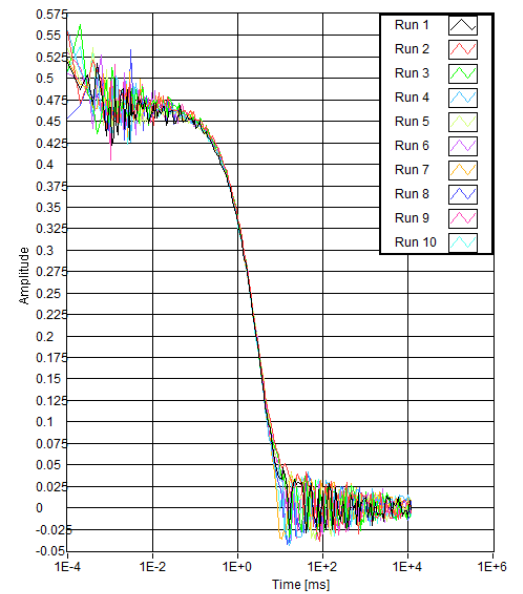
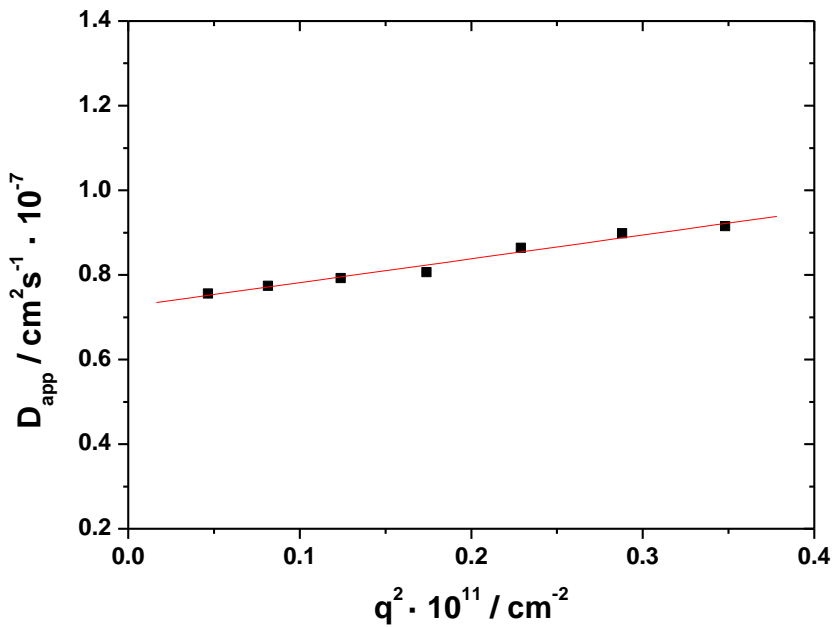


Abbildung 2 $c_p=5\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}2\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

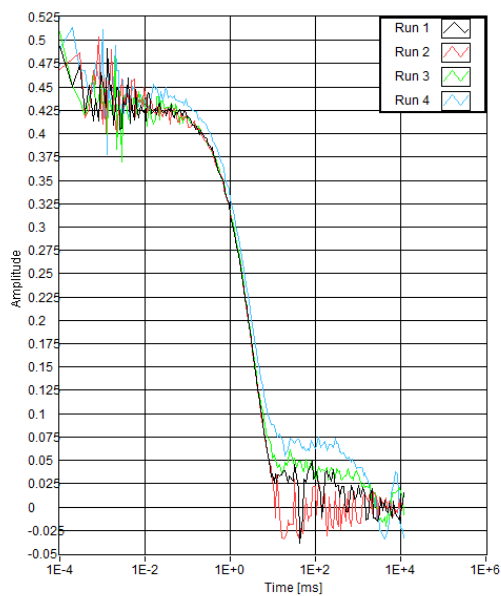
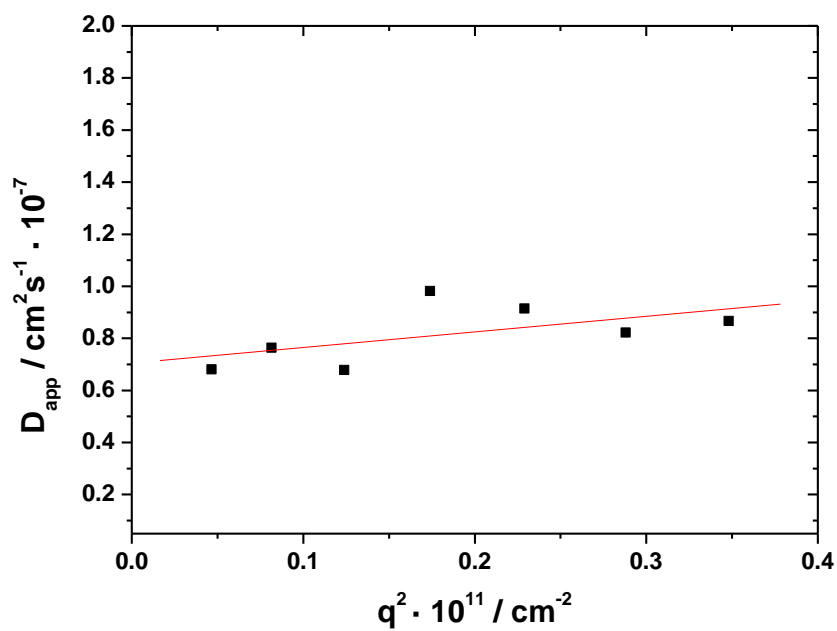


Abbildung 3 $c_p=5\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}3\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

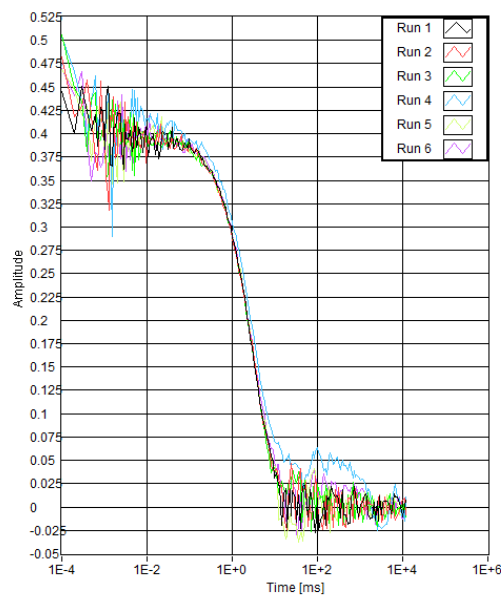
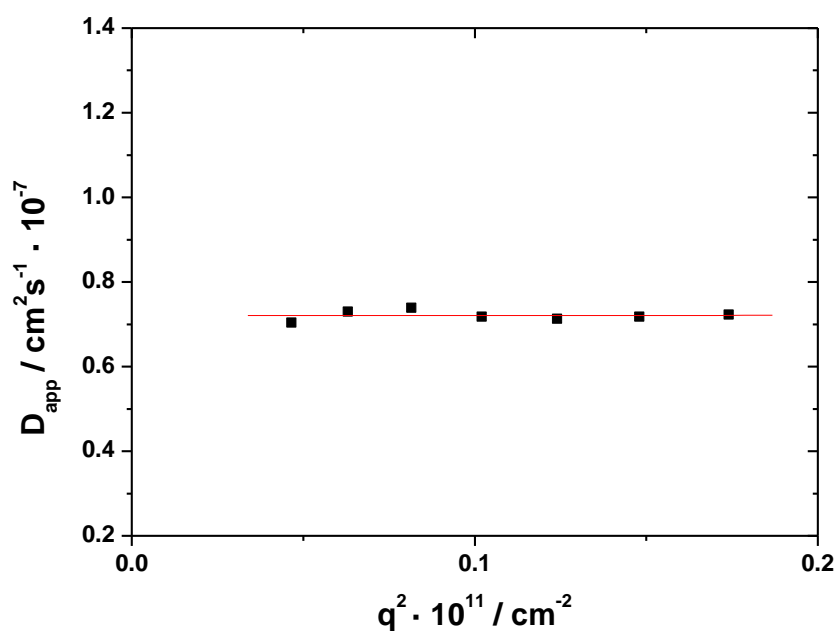


Abbildung 4 $c_p=5\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}4\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

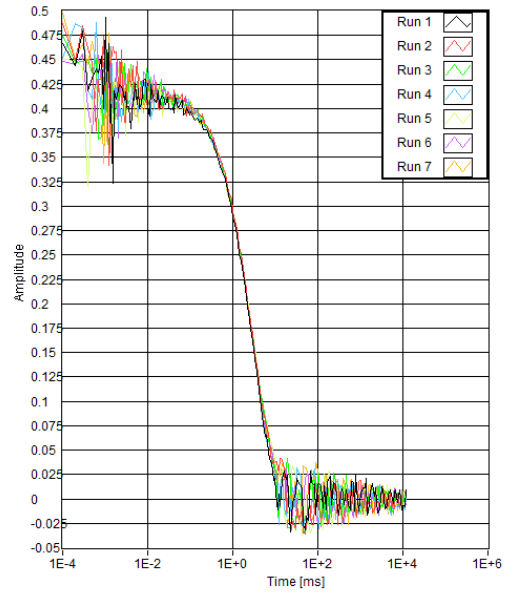
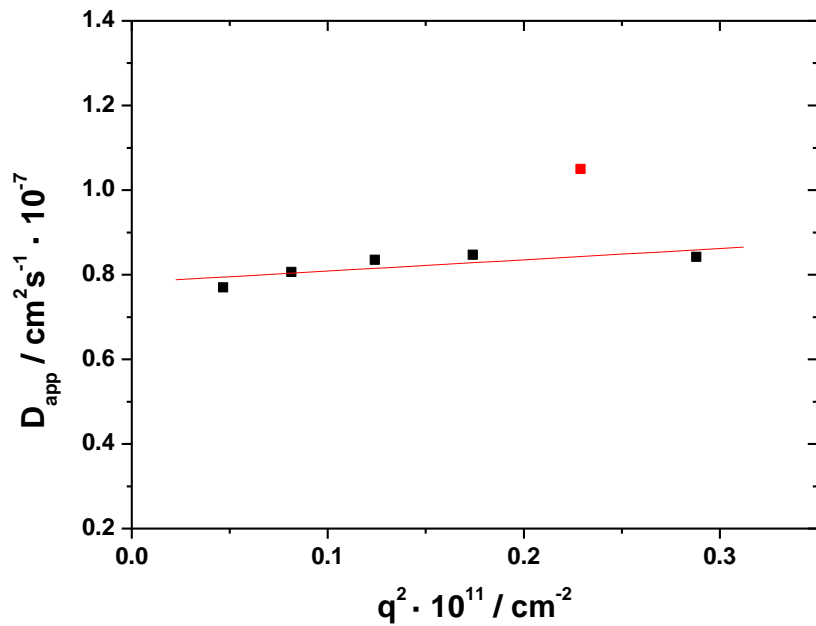


Abbildung 5 : $c_p=5\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}5\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

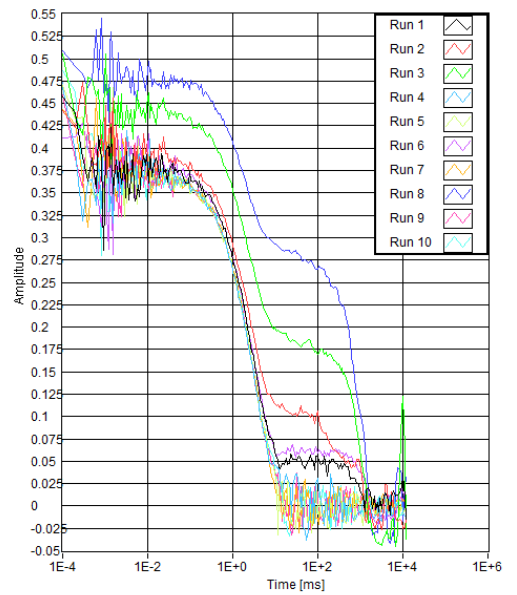
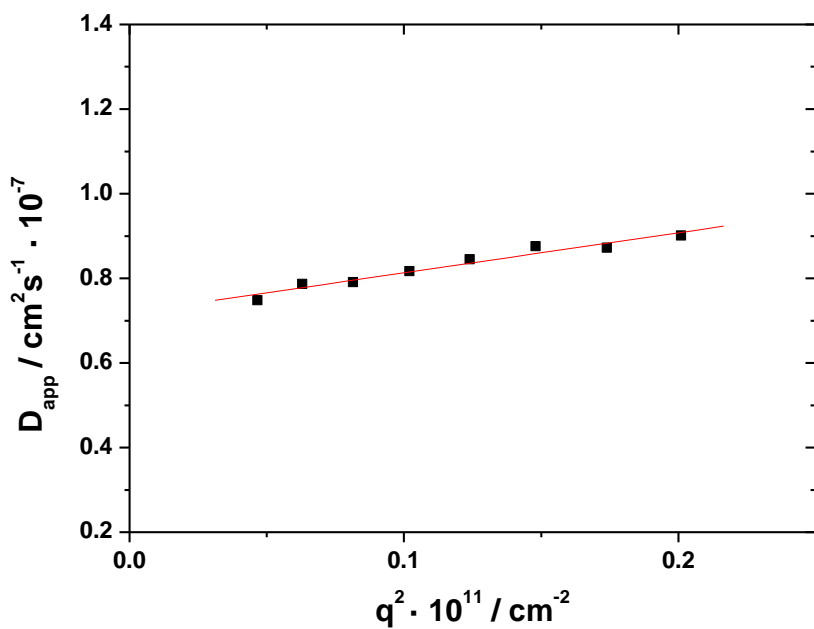


Abbildung 6 : $c_p=5\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}6\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

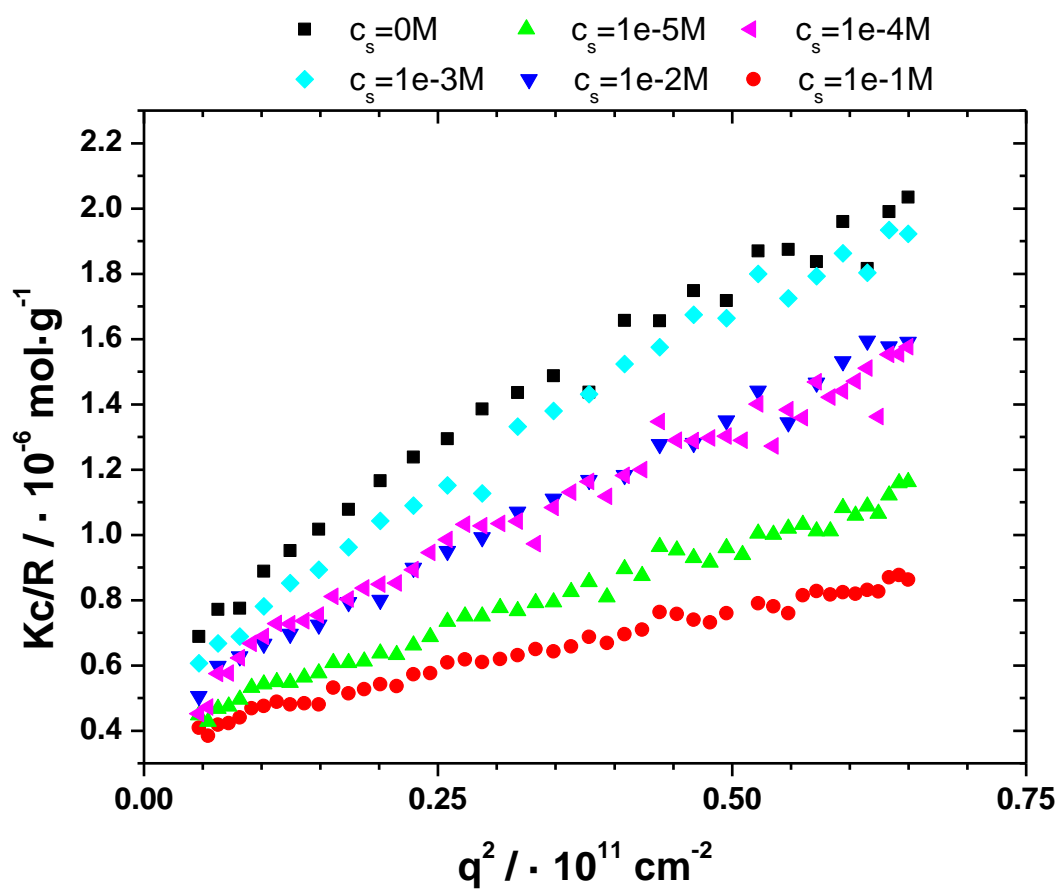


Abbildung 7 inverse Streuintensität für $c_p=5\text{mg/l}$ für verschiedene Salzkonzentrationen

Polymerkonzentration: 50mg/L

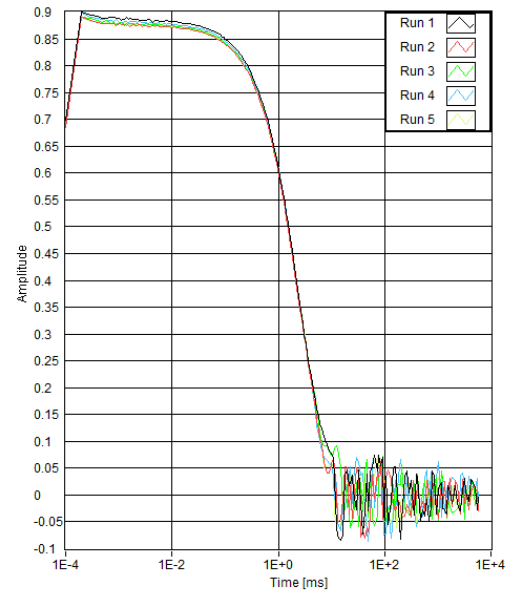
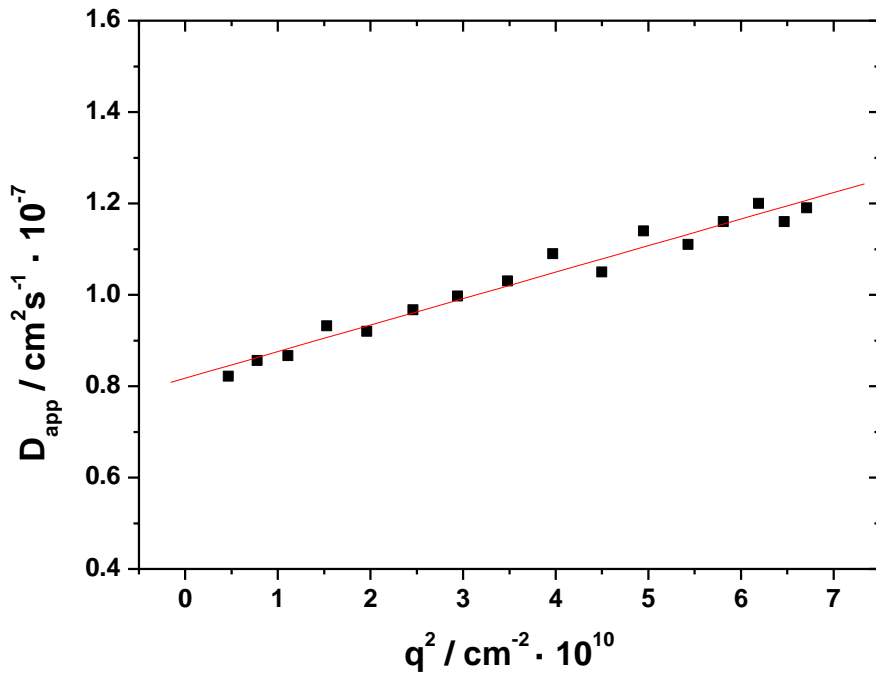


Abbildung 8 $c_p=50\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}2\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

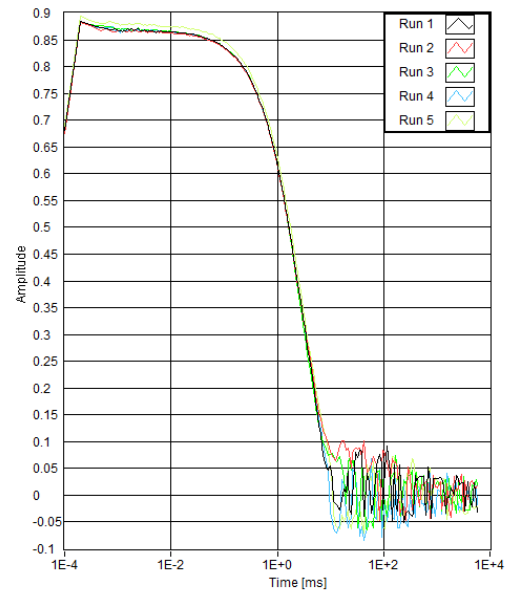
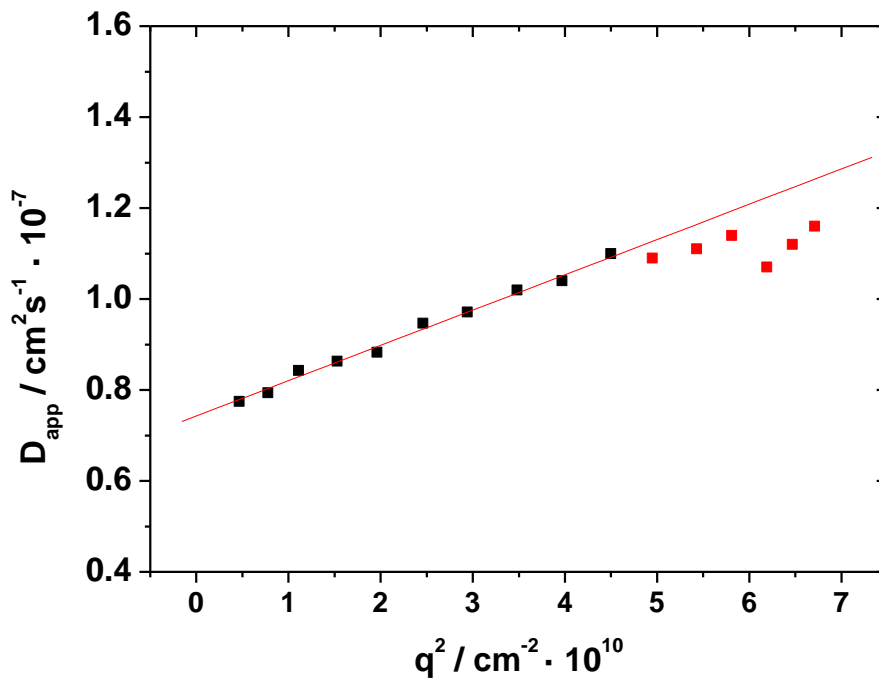


Abbildung 9 $c_p=50\text{mg/L}$, $c_s=5\text{e-}3\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

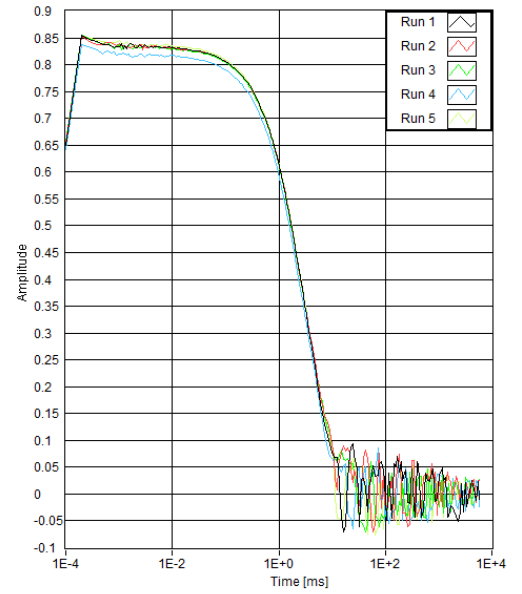
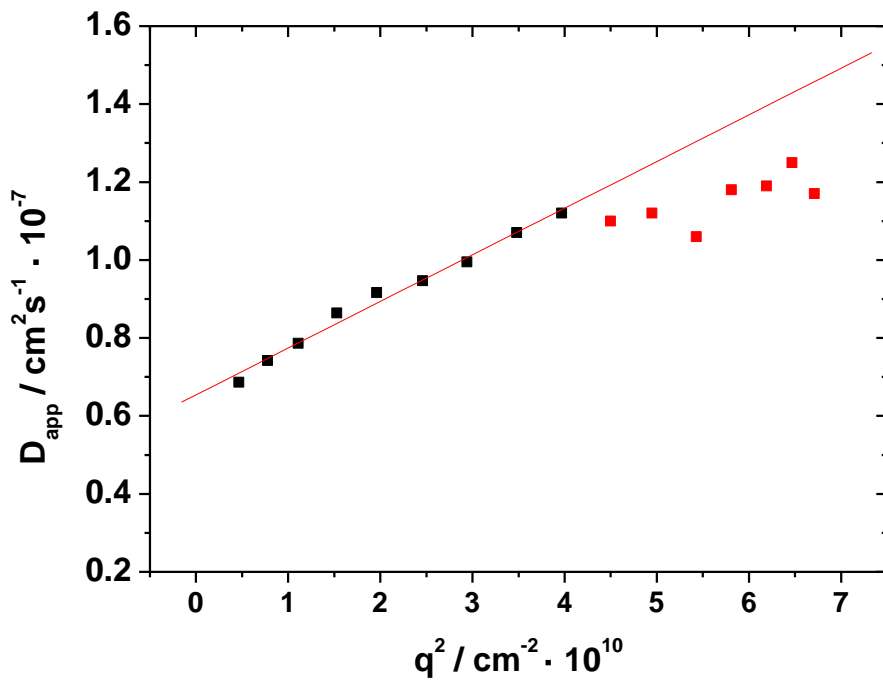


Abbildung 10 $c_p=50\text{mg/L}$, $c_s=5e-4\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

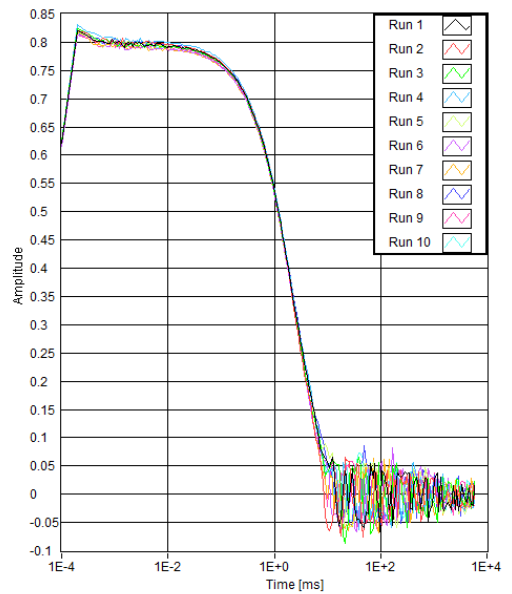
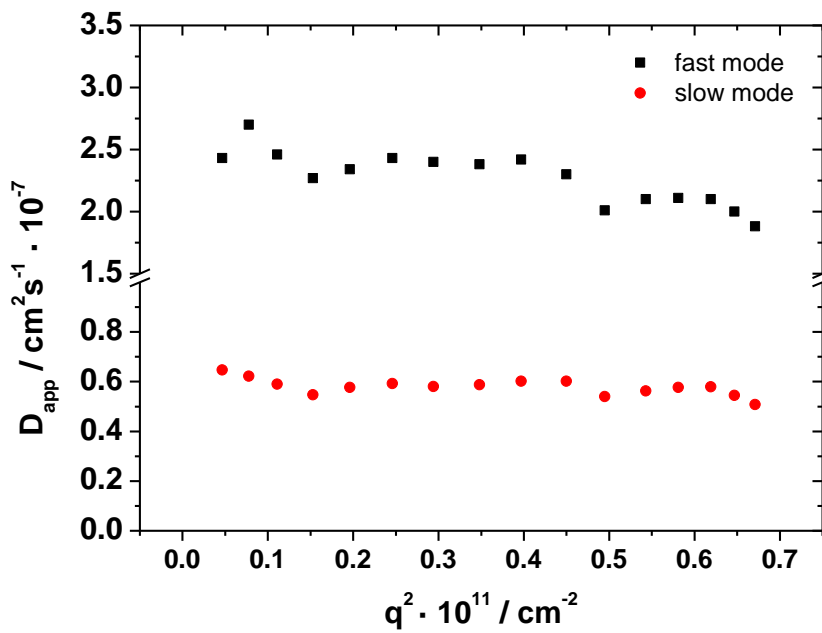


Abbildung 11 $c_p=50\text{mg/L}$, $c_s=5e-5\text{M}$, links: $D(q^2)$ für fast und slow mode, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

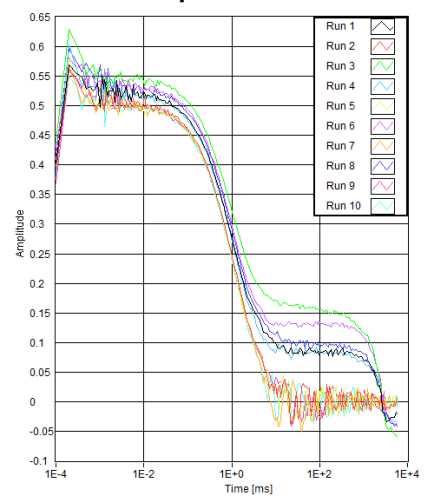
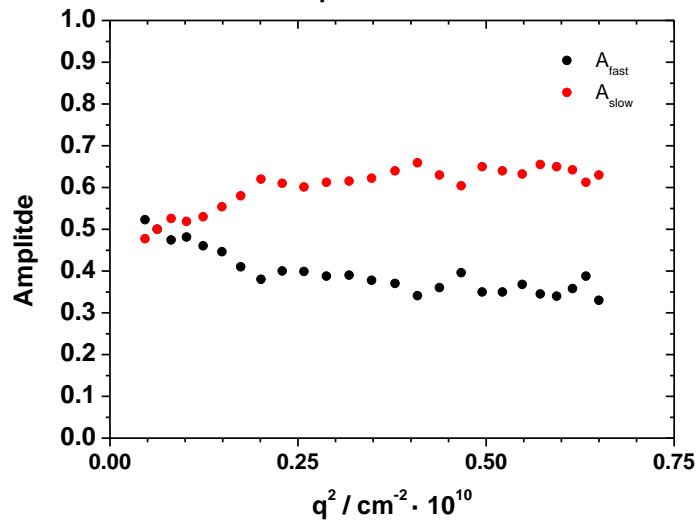
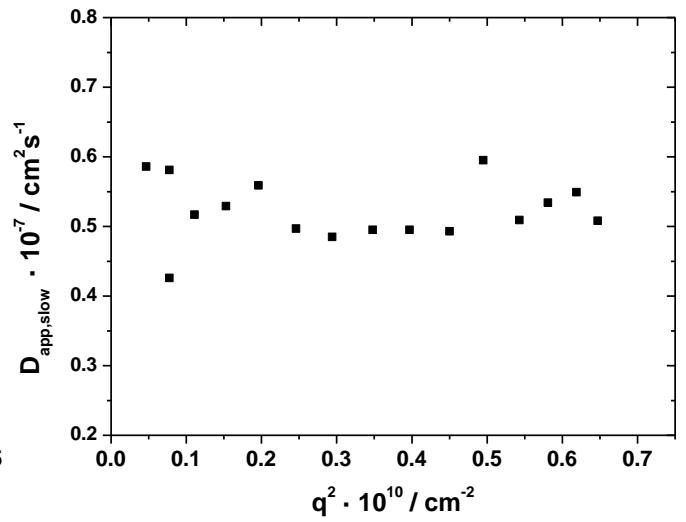
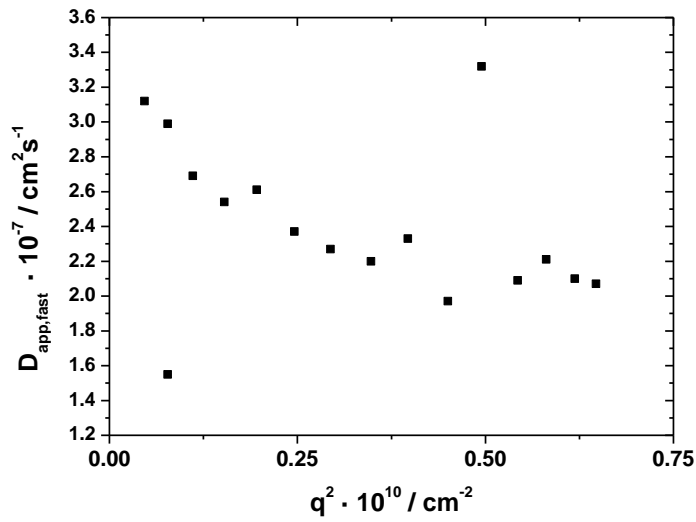


Abbildung 12 $c_p=50\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}5\text{M}$, oben: $D(q^2)$ für fast (links) und slow mode (rechts),
 unten: Amplituden gegen q^2 (links) und Korrelationsfunktion bei 30° (rechts)

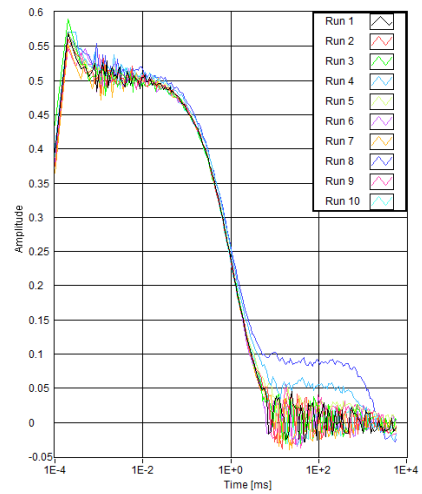
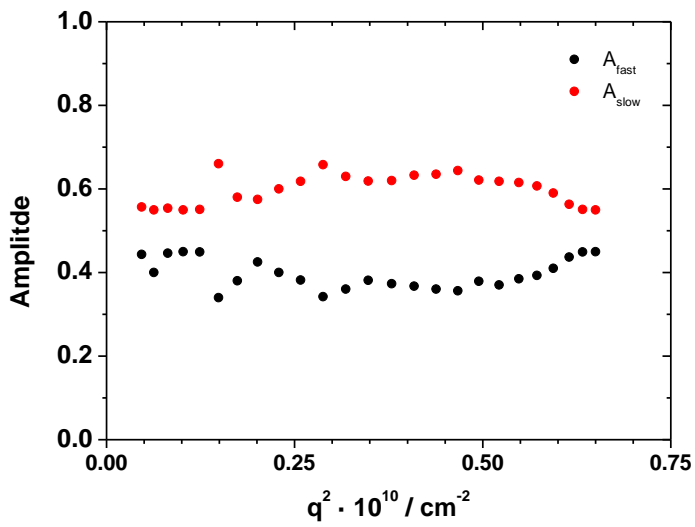
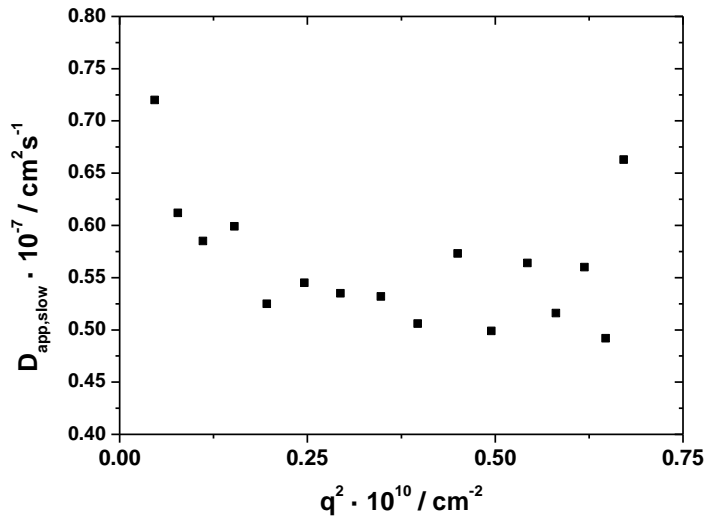
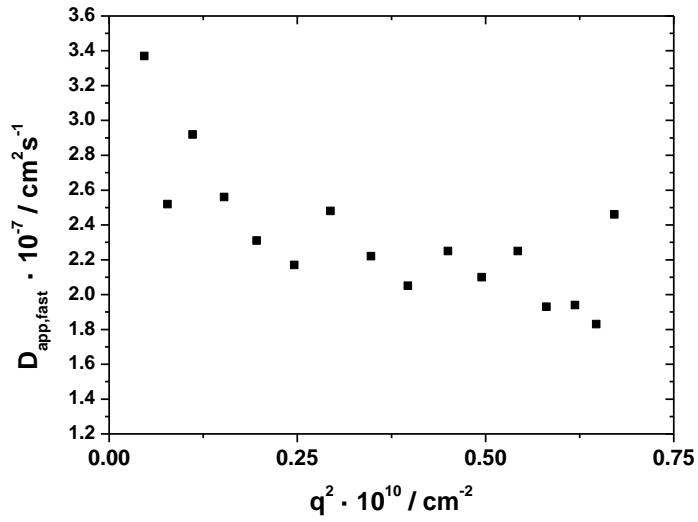


Abbildung 13 $c_p=50\text{mg/L}$, $c_s=1e-6\text{M}$, oben: $D(q^2)$ für fast (links) und slow mode (rechts), unten: Amplituden gegen q^2 (links) und Korrelationsfunktion bei 30° (rechts)

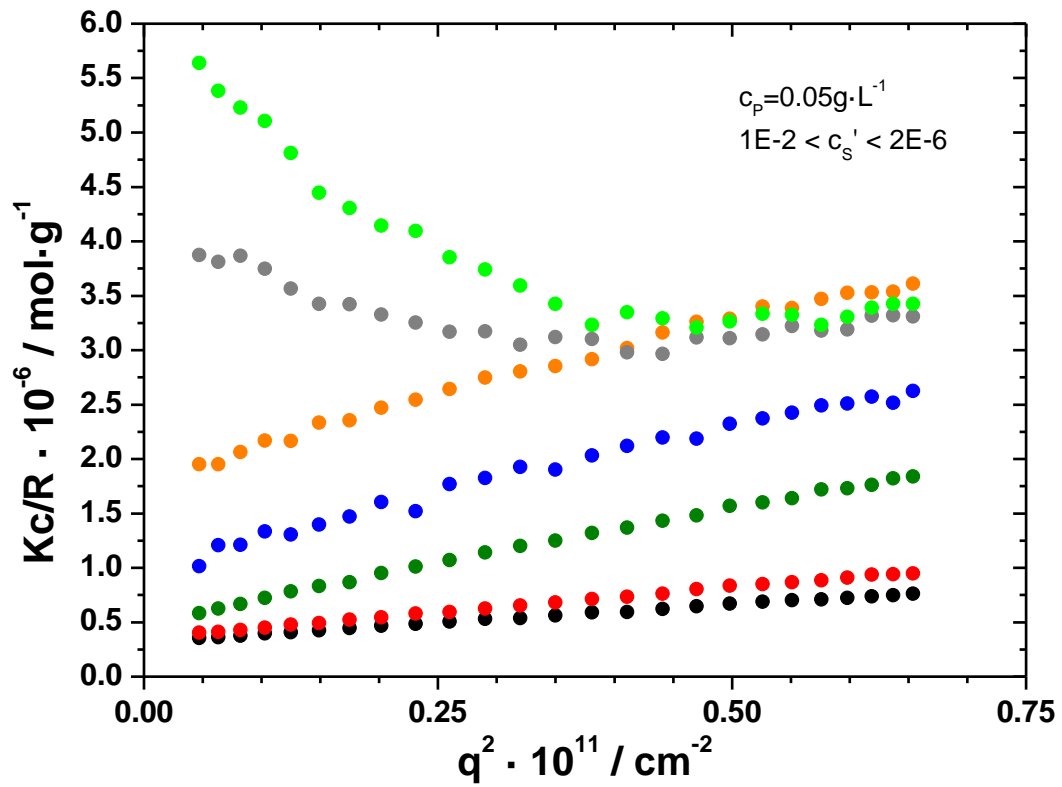


Abbildung 14 inverse Streuintensität für $c_p = 50 \text{ mg/L}$

Polymerkonzentration: 500mg/L

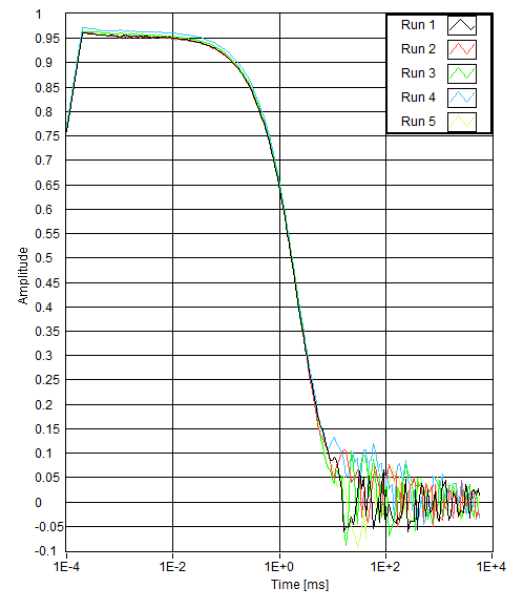
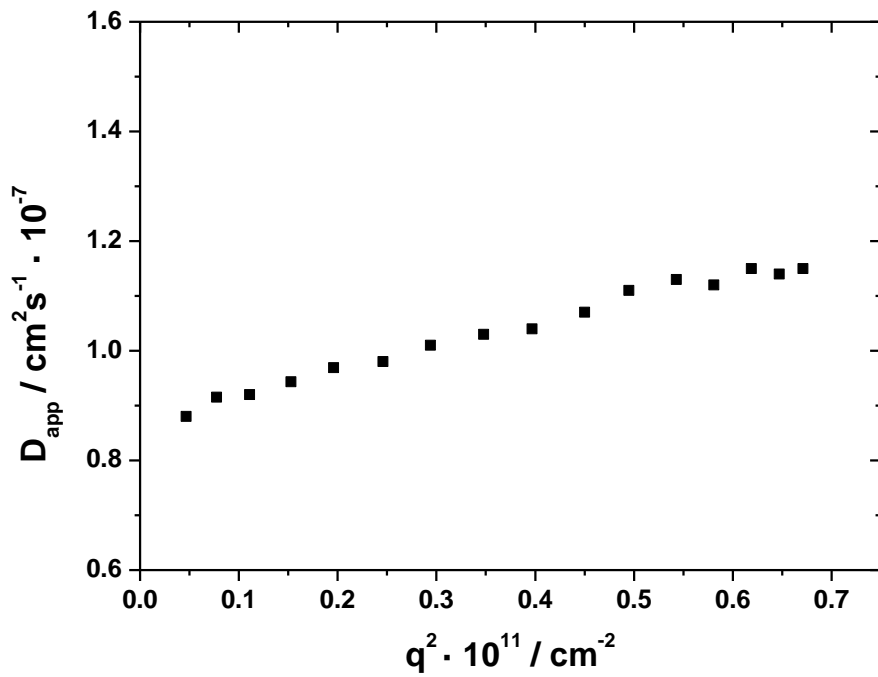


Abbildung 15 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}1\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

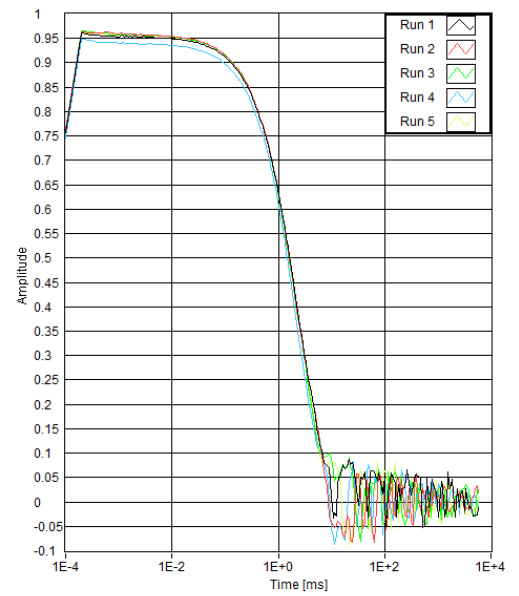
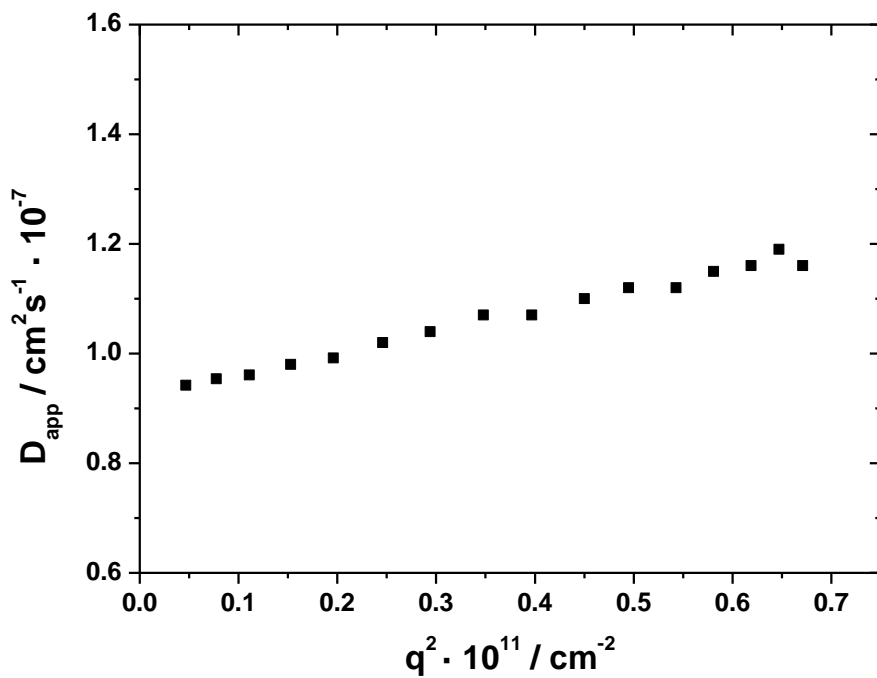


Abbildung 16 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=5\text{e-}2\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

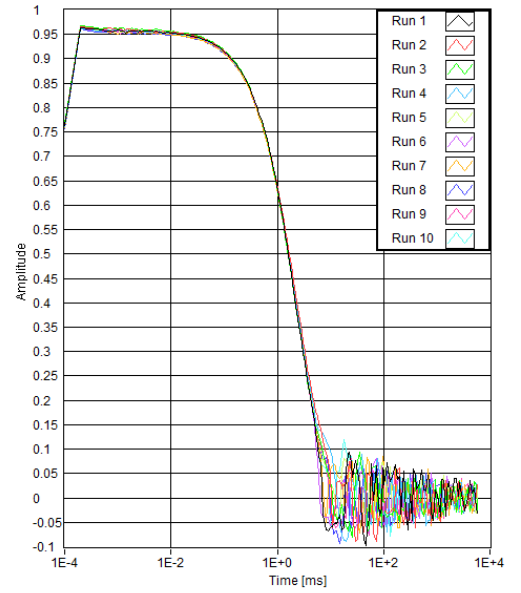
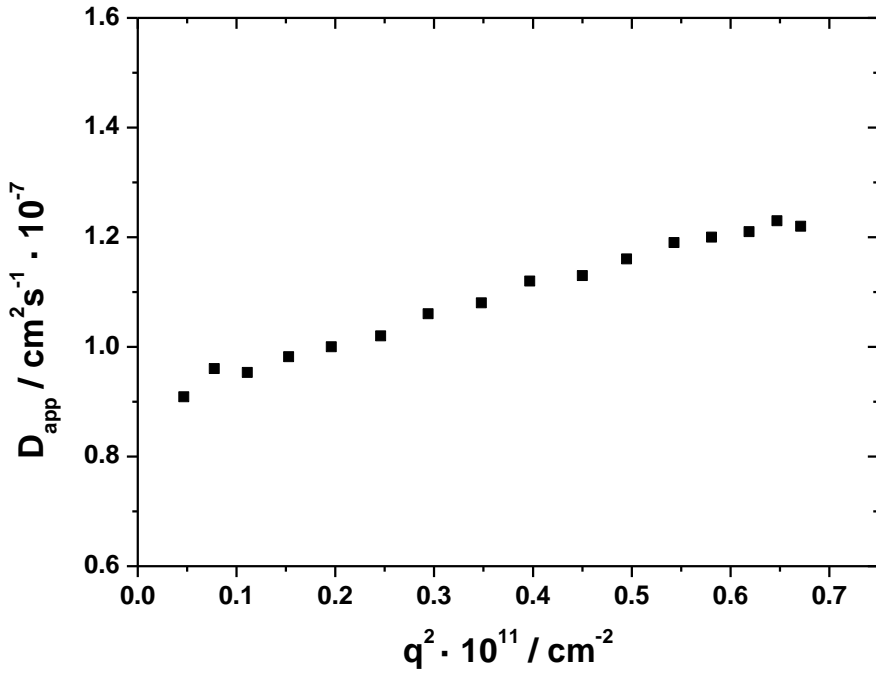


Abbildung 17 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=1e-2\text{M}$, links: $D(q^2)$, rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

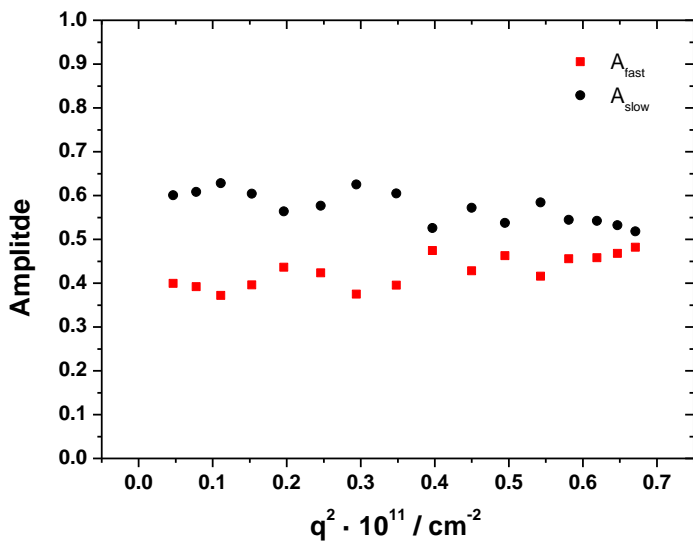
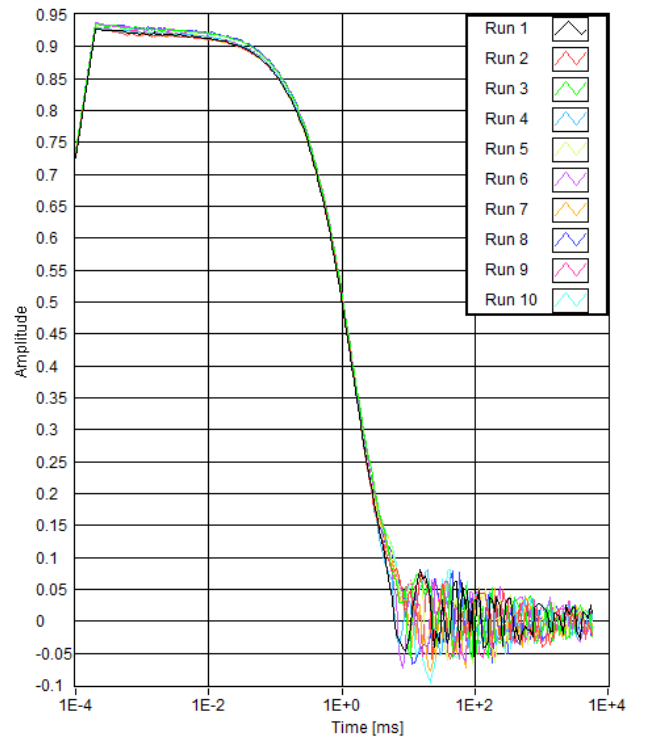
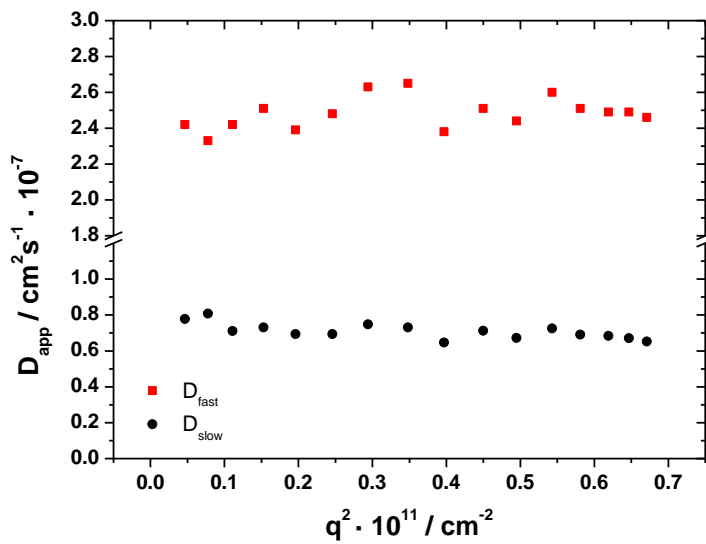


Abbildung 18 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=1e-3\text{M}$, links oben: $D(q^2)$ für fast und slow mode, links unten:

Amplituden von fast und slow mode rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

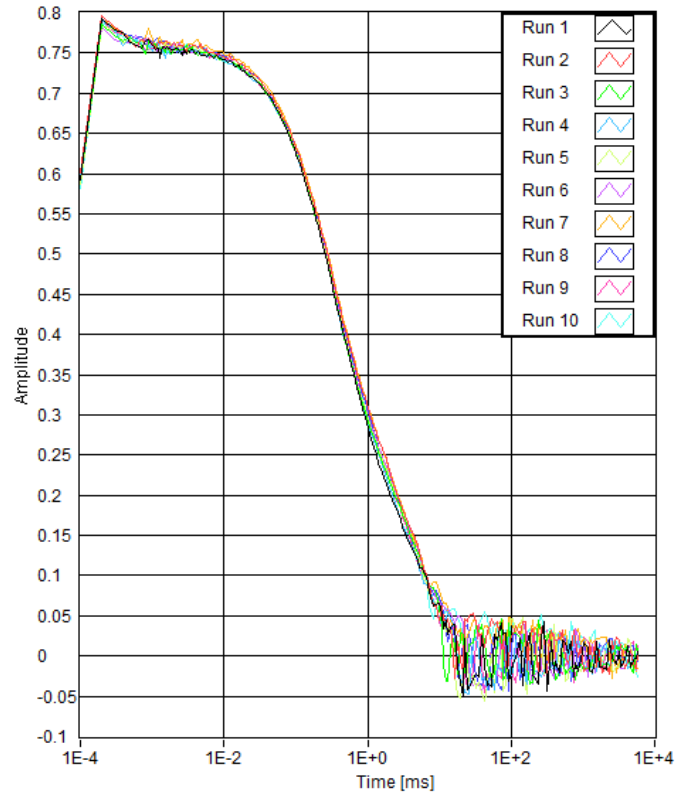
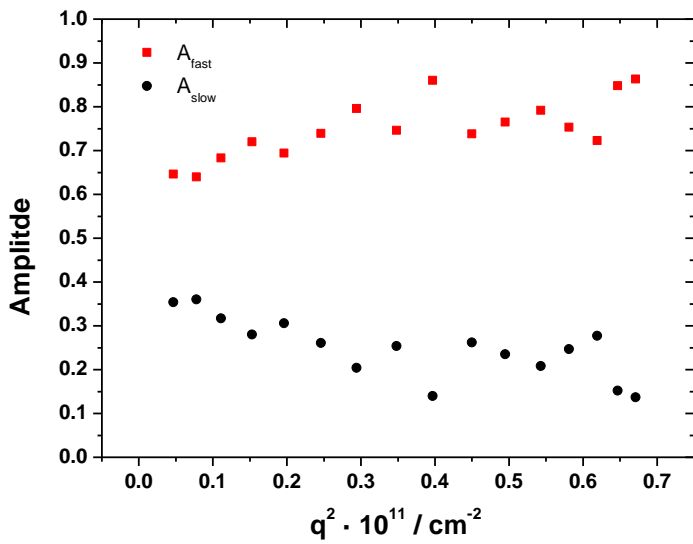
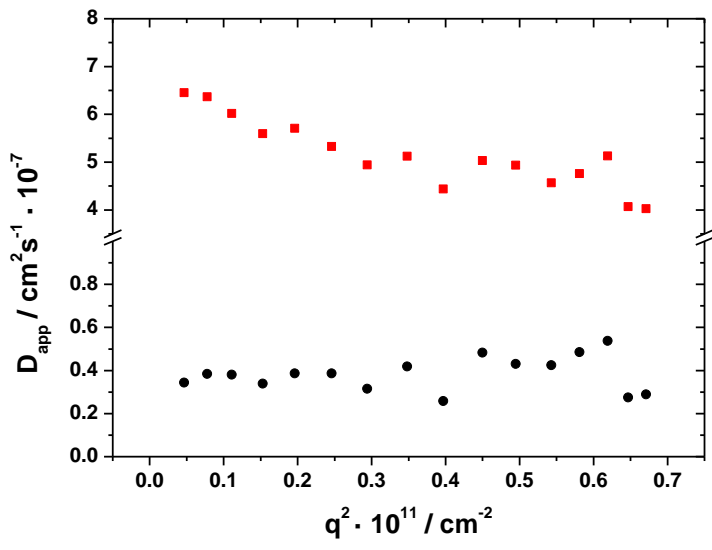


Abbildung 19 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}4\text{M}$, links oben: $D(q^2)$ für fast und slow mode, links unten:

Amplituden von fast und slow mode rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

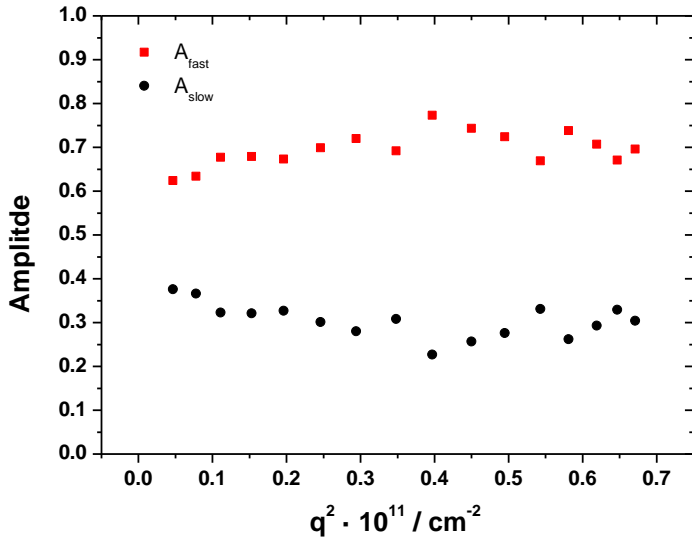
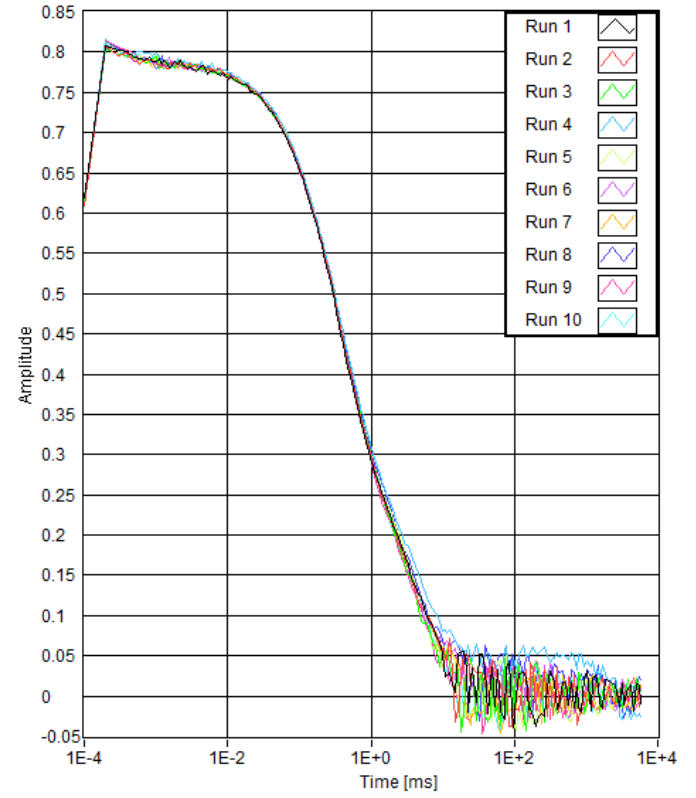
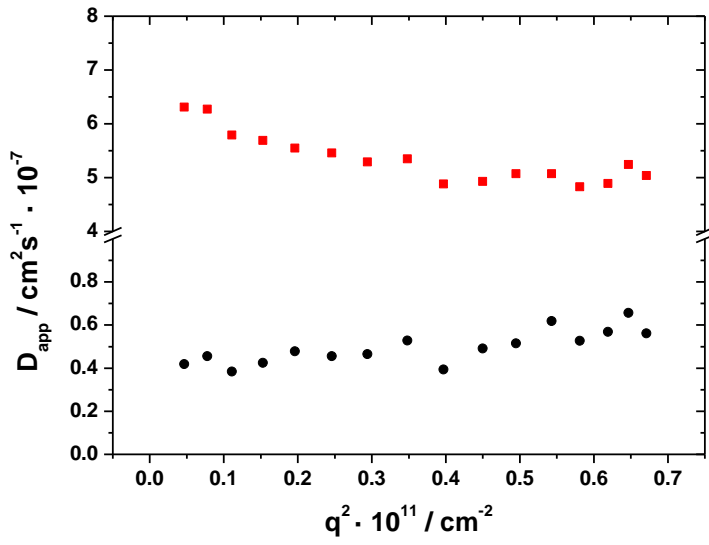


Abbildung 20 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=5\text{e-}5\text{M}$, links oben: $D(q^2)$ für fast und slow mode, links unten:

Amplituden von fast und slow mode rechts: Korrelationsfunktion bei 30°

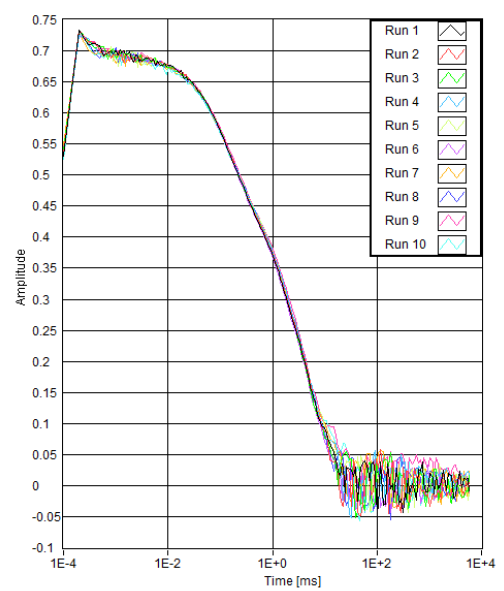
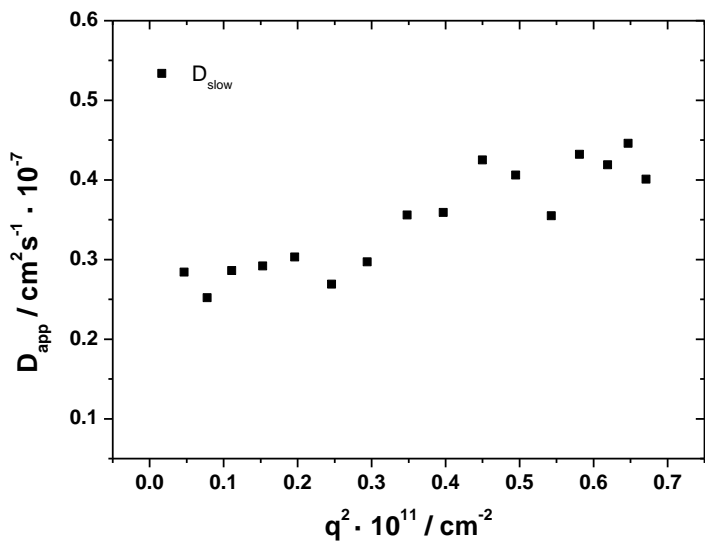
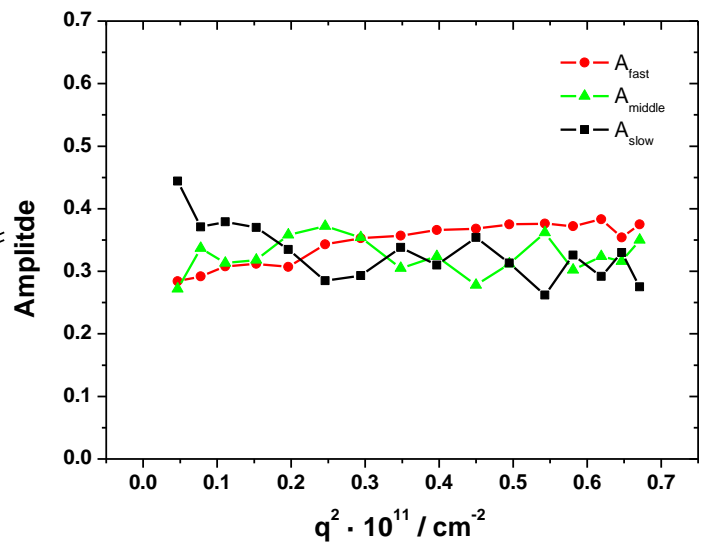
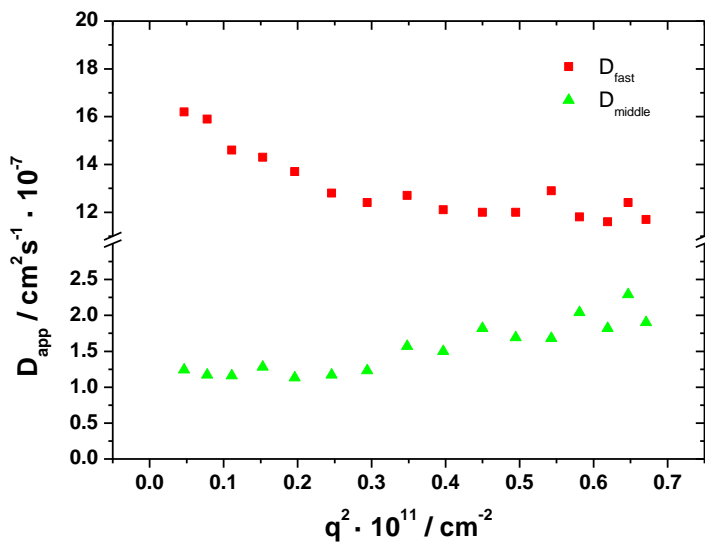


Abbildung 21 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}5\text{M}$, links oben: $D(q^2)$ für fast und middle mode, links unten: $D(q^2)$ für slow mode
rechts oben: Amplituden der drei Moden, rechts unten: Korrelationsfunktion bei 30°

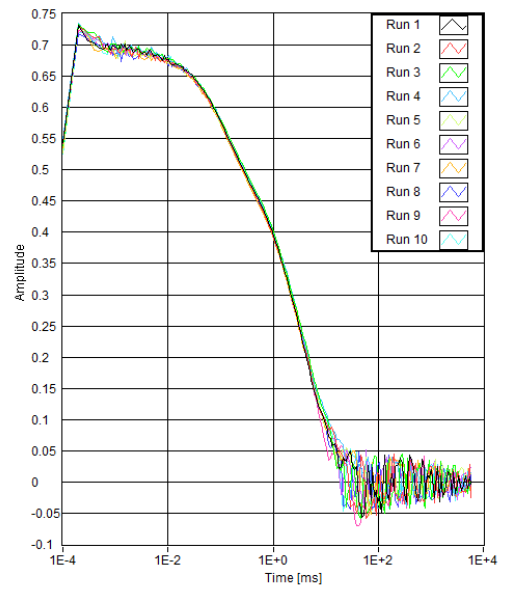
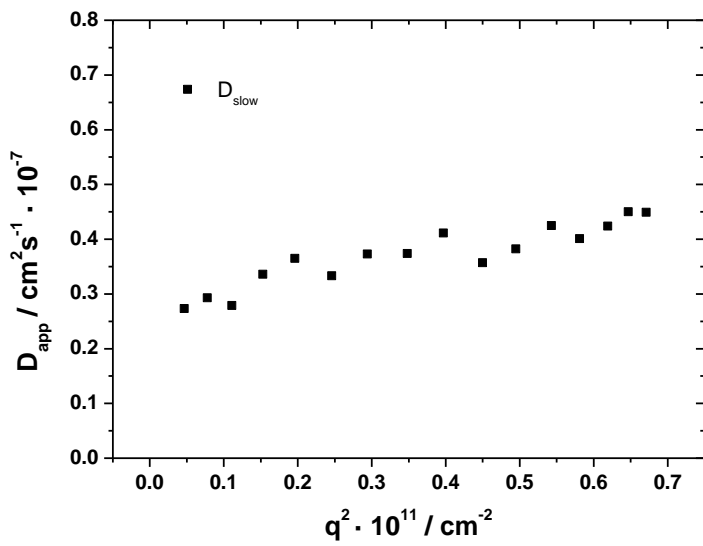
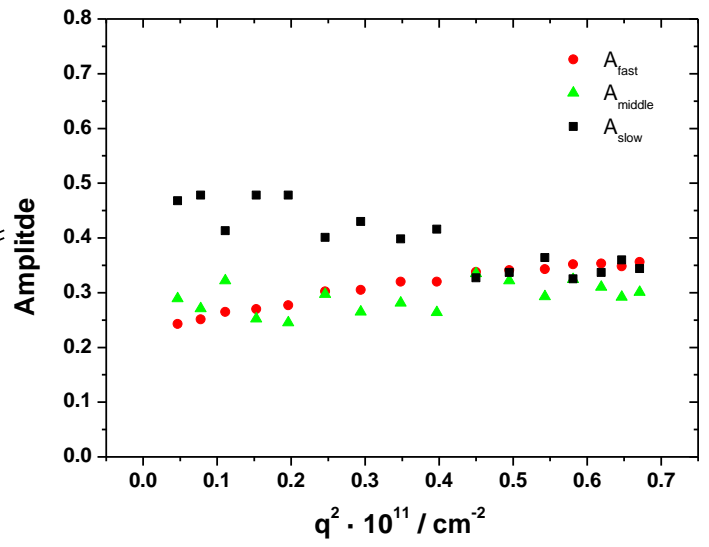
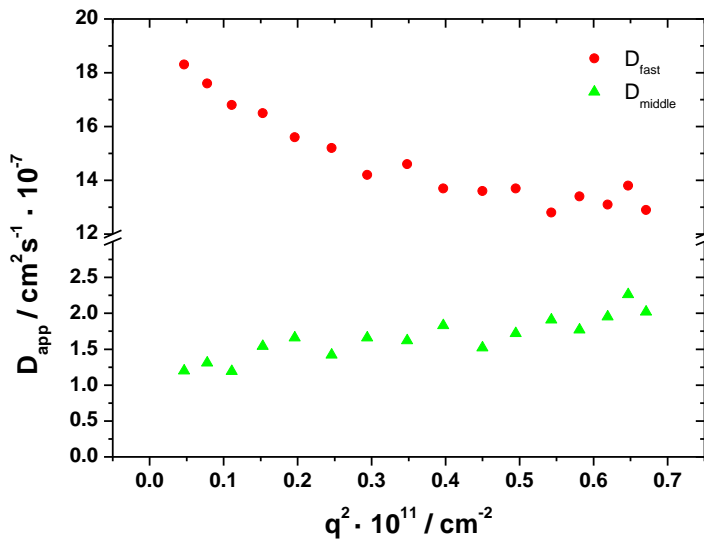


Abbildung 22 $c_p=500\text{mg/L}$, $c_s=1\text{e-}6\text{M}$, links oben: $D(q^2)$ für fast und middle mode, links unten: $D(q^2)$ für slow mode
rechts oben: Amplituden der drei Moden, rechts unten: Korrelationsfunktion bei 30°

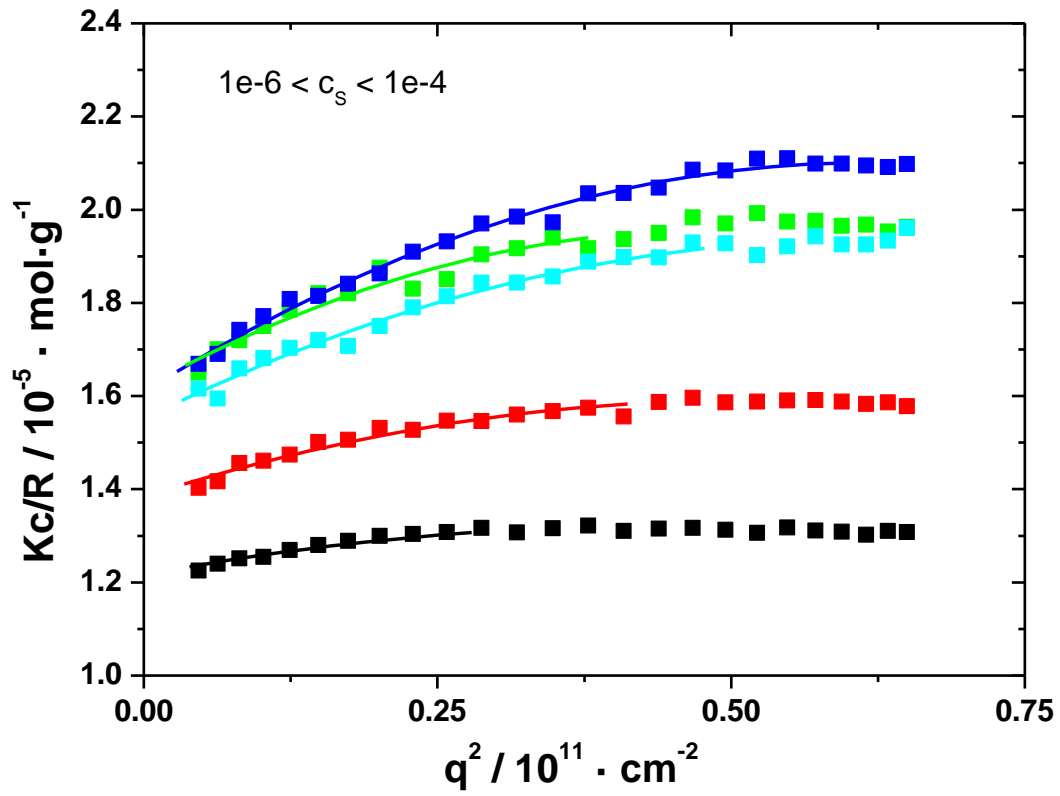


Abbildung 23 inverse Streuintensität für $c_p=500\text{mg/L}$

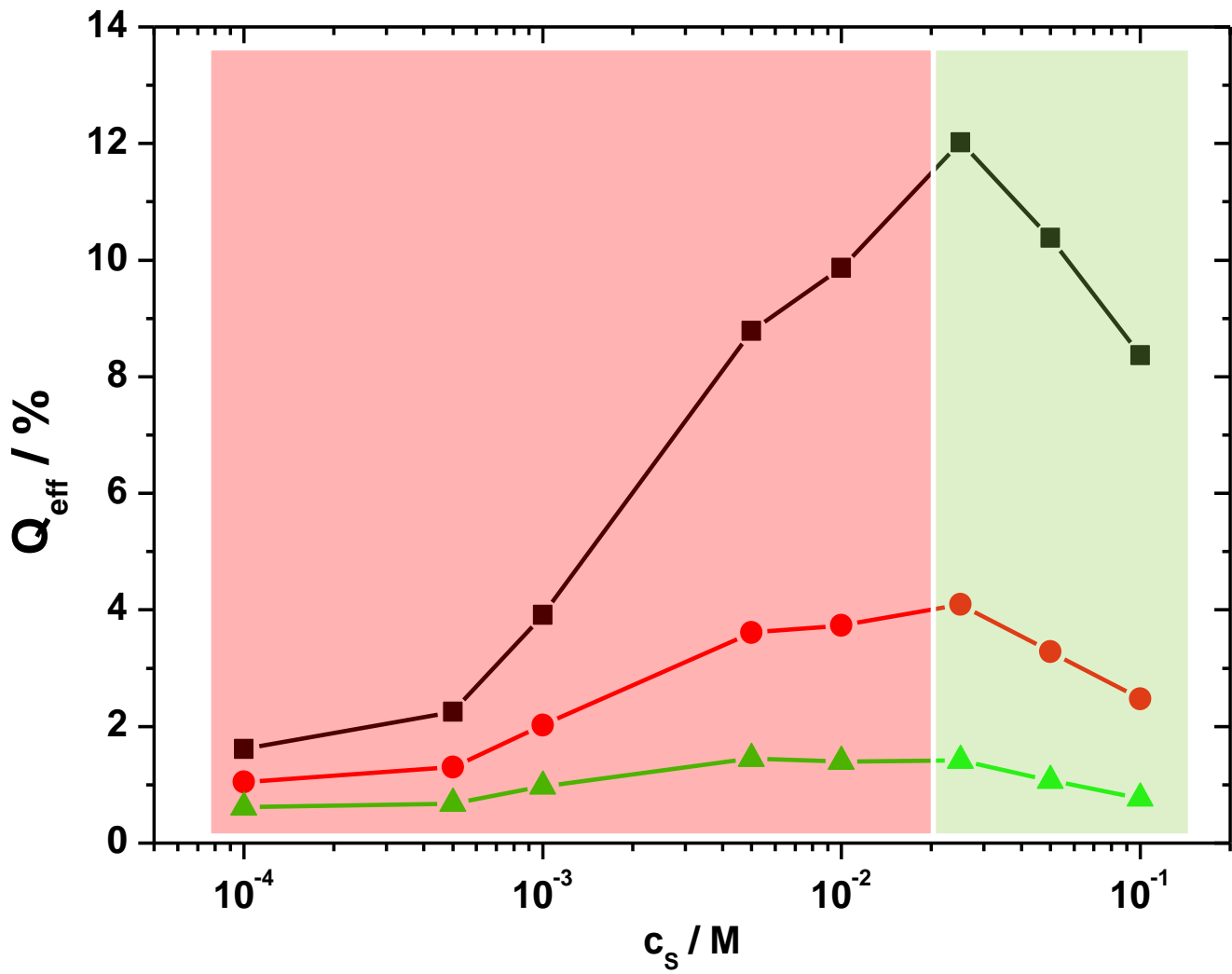


Abbildung 24 Bestimmung der effektiven Ladung nach Muthukumar. Der rote Bereich markiert Datenpunkte, für die ein zu geringer Trägheitsradius gemessen wurde.

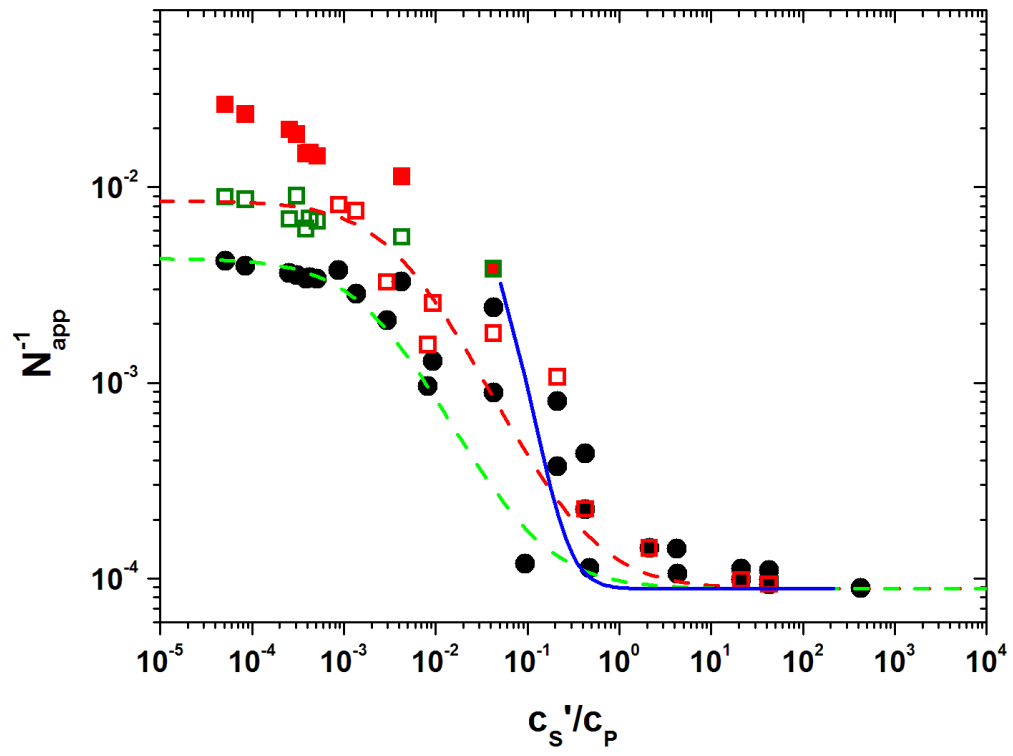


Abbildung 25 Prins-Hermans Plot mit Muthukumars Gleichung (blau).