

Strukturelle Charakterisierung von Polymer-beschichteten SiO₂-Nanopartikeln in Lösung mittels Kleinwinkel-Streuung

von

Mathias Meyer

Diplomarbeit in Physik

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen

September 2009

angefertigt im

Forschungszentrum Jülich
Institut für Festkörperforschung

bei

Professor Thomas Brückel

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Aachen, den 30.09.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Kleinwinkelstreuung	4
2.1	Streutheorie	4
2.2	Formfaktoren	9
2.2.1	Kugel-Formfaktor	9
2.2.2	Kern-Schale-Formfaktor	10
2.2.3	Kern-Schale-Schale-Formfaktor	12
2.2.4	Dichteprofile	13
2.2.5	Polydispersität	15
2.2.6	Kettenfluktuationsstreuung	17
2.2.7	Guinier-Näherung	18
2.3	Strukturfaktoren	19
2.3.1	Virialkoeffizienten	19
2.3.2	Strukturfaktor nach Percus und Yevick	19
2.3.3	Intra-Cluster-Korrelationen	21
2.3.4	Polydispersität	22
3	Experimente	24
3.1	Kleinwinkelstreuung	24
3.1.1	Instrumente	24
3.1.1.1	KWS-2 am FRM-II	24
3.1.1.2	NANOSTAR	25
3.1.2	Behandlung der Rohdaten	27
3.1.2.1	Absoluteichung	29
3.1.2.2	Einfluss der instrumentellen Auflösung	33
3.1.3	Kontrastvariation	35
3.2	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	38
3.3	Proben	39
3.3.1	SiO ₂ -Nanopartikel	39
3.3.2	Herstellung der Polymer-Beschichtung	40
3.3.2.1	Beschichtung durch „grafting from“	40
3.3.2.2	Beschichtung durch „grafting to“	41
3.3.3	Probenpräparation	43

4	Ergebnisse und Diskussion	44
4.1	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	44
4.1.1	TEM von NBAC-St	44
4.1.2	TEM von PB-15k-St	46
4.1.3	TEM von PB-105k-St	48
4.2	Röntgen-Kleinwinkelstreuung	49
4.2.1	Tol-St	50
4.3	Neutronen-Kleinwinkelstreuung	52
4.3.1	SiO ₂ -Partikel	52
4.3.1.1	Kontrastvariation	52
4.3.1.2	Modell-Rechnungen	57
4.3.2	Polybutadien-beschichtete SiO ₂ -Partikel	64
4.3.2.1	Qualitative Betrachtungen	64
4.3.2.2	Modell-Rechnungen	68
4.3.3	Polystyrol-beschichtete SiO ₂ -Partikel	74
4.3.3.1	Qualitative Betrachtungen	74
4.3.3.2	Modell-Rechnungen	76
5	Schlussfolgerung und Ausblick	80
A	Probencharakterisierung	83
A.1	Dichtemessung	84
A.2	Polymer-Charakterisierung	86
A.3	Elementaranalyse	87
	Danksagung	93

1 Einführung

Kolloide Füllstoffe in Polymeren haben eine große Bedeutung in der heutigen Welt und werden für viele verschiedene Zwecke eingesetzt, da durch sie eine Beeinflussung der Polymereigenschaften möglich ist. Am bekanntesten ist die Verwendung von mikrometergroßen (10^{-3} - 10^{-6} m) Ruß- oder Silicapartikeln (SiO_2) zur Verstärkung von Reifen. Diese Verstärkungseffekte der klassischen Komposite sind über Jahrzehnte hinweg auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene strukturell und mechanisch untersucht worden und mittlerweile relativ gut verstanden [30].

Neue Synthesemethoden erlauben nun eine Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich (10^{-6} – 10^{-9} m), die bereits in Produkte Einzug finden. Sie unterscheiden sich jedoch von den klassischen Kompositen, die zwar aus nanoskaligen Subpartikeln aufgebaut sind, aber zu Mikrometer großen Aggregaten agglomeriert sind, die ihre Eigenschaften bestimmen. Durch die enorme Vergrößerung der Oberfläche sollten ebenso die Polymereigenschaften auf drastische Weise verändert werden können. Die in Experimenten gefundenen Eigenschaften widersprechen jedoch den Zusammenhängen, wie sie in Mikrokompositen auftreten. So fanden Tuteja et al. [29] eine unerwartet starke Viskositätssenkung in Polystyrol durch die Zugabe von Nanopartikeln, die nicht der Stokes-Einstein-Relation folgt, welche eine Erhöhung der Viskosität, sowie des Elastizitätsmoduls vorhersagt. Die Ursache für die Unterschiede zwischen den konventionellen und den Nanopartikel gefüllten Kompositen, wie auch der Ursprung der den Nanokompositen zugrunde liegenden Eigenschaften konnten bisher nur unzureichend geklärt werden.

Im Rahmen des EU-geförderten Projektes *NanoModel* sollen polymerbeschichtete Nanopartikel mit einer Zweiwege-Strategie untersucht werden. Durch die Synergie von Simulation und Messung eines Modellsystems soll ein Modell entwickelt werden, mit dem die mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften, ebenso wie die Fließeigenschaften von Nanokompositen berechnet und modelliert werden können. Die Polymerschicht vermittelt dabei eine Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrix, die bei Mikrokompositen nur durch eine adsorptive Wechselwirkung oder eine künstlich generierte Anbindung (z.B. durch Aufbringen von Molekülen mit einer vernetzbaren Schwefel-Schwefel-Endgruppe auf die Partikel) zustande kommen können. In dem Projekt sind internationale Partner aus Industrie (u.a. *BASF SE*, *Robert Bosch GmbH*) und Forschung (u.a. *Forschungszentrum Jülich GmbH*, *National Technical University of Athens*) vertreten. Als

Modellsystem werden u.a. industriell hergestellte SiO_2 -Partikel von *Nissan Chemical Industries, LTD.* (Nissan) verwendet, die mit Polystyrol beschichtet und in einer Polystyrolmatrix dispergiert werden. Die Beeinflussung der Eigenschaften dieses speziellen Polymers ist aufgrund seiner weiten Verbreitung in der Industrie von besonderem Interesse, insbesondere die von Bansal et al. [2] beschriebene Änderung der Glastemperatur T_g von Polystyrol durch Zugabe von Nanopartikeln in Abhängigkeit von der molekularen Masse des Polymers hat großes Aufsehen erregt. Federführend bei der Herstellung und Charakterisierung der polymerbeschichteten Nanopartikel ist dabei das Institut für Neutronenstreuung des FZ Jülich. Die parallele Synthese und Charakterisierung ist eine sehr wichtige Kombination und wird in der Fachwelt geschätzt, da sie es erlaubt durch Feedback und gezielte Planung von Chemikern und Physikern ein Modellsystem zu erstellen, das in seinen Eigenschaften wie Schichtdicke, Ketten- oder Streulängendichte der Polymerhülle auf die speziellen Anforderungen der verschiedenen Untersuchungstechniken abgestimmt oder auf die Synthesebedingungen optimiert ist.

Die vorliegende Arbeit ist Teil dieses Projektes und soll durch die strukturelle Untersuchung des Modellsystems im Lösungsmittel den Grundstein legen für eine weitere Untersuchung der mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften der Nanopartikel in der Polymerschmelze, sowie der Konformation der Polymerketten auf den Partikeln und in der Schmelze im Komposit. Zusätzlich zum Polystyrol werden in dieser Arbeit auch mit Polybutadien modifizierte Nanopartikel untersucht. Zur Charakterisierung wird in erster Linie die Neutronenkleinwinkelstreuung verwendet, die durch ihre einzigartige Eigenschaft, gezielt einzelne Bereiche der Partikel durch Kontrastvariation sichtbar zu machen, hierfür besonders geeignet ist. Ergänzend wird auch Röntgen-Kleinwinkelstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt.

Die vom Hersteller gemachten Angaben zu den Partikeln sind nur unvollständig und zudem auch sehr ungenau, auch auf direkte Anfragen wurden zumeist keine Details zugänglich gemacht. Dies ist in soweit verständlich, als dass der Produzent sein kommerzielles Produkt vor der Konkurrenz schützen will. Gleiches gilt auch für das Herstellungsverfahren, so dass auch hierüber nur Vermutungen ange stellt werden können. All dies erschwert zunächst eine mikroskopische/molekulare Charakterisierung der gelieferten Partikel, weswegen zuerst die physikalischen, sowie chemischen Eigenschaften bestimmt werden müssen. Als Beispiel seien hier die Dichte und die Oberflächenmodifizierung des Produzenten genannt. Dieses Wissen ist sowohl für die Auswertung und Interpretation der in dieser Arbeit durchgeführten Streuexperimente, als auch für die Entwicklung und Herstellung der mit Polymer oberflächenmodifizierten Nanopartikel, die parallel am Institut durchgeführt wurde, von essenzieller Bedeutung. Im Besonderen ist eine vollständige Charakterisierung der Nanopartikel unabdingbar für eine eingehende strukturelle Untersuchung der Polymerhülle, um Einflüsse der Polymere von denen

der SiO₂-Partikel unterscheiden zu können. Einige unerwünschte oder unerwartete Eigenschaften zeigten sich erst im Laufe der Arbeit, so dass einige zu Beginn nach bestem Wissen und Gewissen gemachten Annahmen schlicht falsch oder nur unzureichend sind. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung von in Toluol dispergierten Nissan-Partikeln („Tol-St“), die sich für die Beschichtung mit Polymeren als ungeeignet erwiesen, zuvor aber mit der Charakterisierung und Untersuchung der Teilchen begonnen wurde. Zudem zeigte sich, dass die Struktur der ausgewählten Nanopartikel komplexer ist, als es zunächst vermutet wurde, was eine passende mikroskopische Beschreibung erschwerte. Dies zeigt sich auch in bereits veröffentlichten Publikation, wie z.B. von Suzuki et al. [27] oder Oberdisse et al. [19], in denen die Streuung dieser oder ähnlicher Nissan-Partikel quantitativ nur unzureichend erklärt erscheint.

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit wird eine diffuse Polymerhülle angenommen und als solche alle Polymerketten im Ganzen mit verschiedenen möglichen Dichteprofilen modelliert werden. Anpassung und Vergleich dieser Dichteprofile geben dann z.B. Aufschluss über die Streckung und Quellung der aufgetragenen Polymere im Lösungsmittel. Diese Arbeit liefert die nötigen Informationen um eine gezielte Studie der Polymerkonformation in der Schale in Lösung, sowie wie in der Schmelze anzugehen.

2 Kleinwinkelstreuung

2.1 Streutheorie

Die Kleinwinkelstreuung ist eine bewährte wie auch vielseitige Methode zur Untersuchung von Strukturen auf mikroskopischen bis mesoskopischen Längenskalen (10^{-10} - 10^{-6} m). Sie kann mit Licht, Neutronen oder Röntgenstrahlung durchgeführt werden, wobei die Neutronenkleinwinkelstreuung (englisch: Small-Angle-Neutron-Scattering - SANS) auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften hervorzuheben ist. Dabei werden Neutronen mit Wellenlängen zwischen 2 \AA - 20 \AA verwendet und geben Aufschluss über die räumliche Struktur der Streuer im Bereich zwischen 1 \AA und 1000 \AA .

Die starke Wechselwirkung ist Grundlage der Neutronenkleinwinkelstreuung und sorgt für eine hohe Durchdringung der Probe, wobei eine Schädigung nicht vorhanden oder nur gering ist. Ebenso ist der große Unterschied der Streuquerschnitte mit Neutronen von Wasserstoff H und Deuterium D ein weiterer Vorteil, da durch moderne chemische Methoden ein Austausch dieser möglich ist. Das führt dazu, dass Bereiche von speziellem Interesse „markiert“ und somit genauer untersucht werden können.

Generell wird bei einem Streuexperiment der differentielle Streuquerschnitt gemessen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Anzahl der in den Raumwinkel } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen pro Zeit}}{\text{Anzahl der einfallenden Teilchen pro Zeit und Fläche}} \quad (2.1)$$

Auf die einfallende Teilchenstromdichte j_{ein} und die gestreute ausfallende Teilchenstromdichte j_{aus} bezogen, erhält man folgenden Ausdruck für den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{j_{\text{aus}} r^2 d\Omega}{j_{\text{ein}} d\Omega} \quad (2.2)$$

Eine schematische Darstellung eines solchen Streuprozesses ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Ein einfallendes Neutron mit der Wellenlänge λ und dem Wellenvektor $|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$ streut an einem ortsfesten Streuer. Es wird unter dem Streuwinkel θ in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut. Unter der Annahme elastischer Streuung gilt

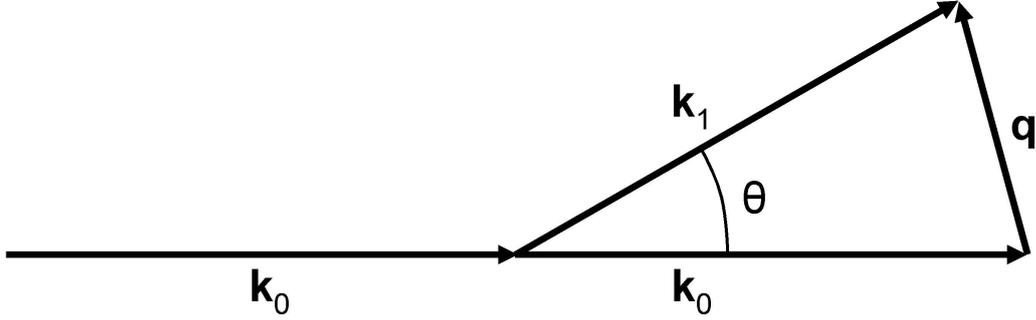


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines elastischen Streuprozesses.

dann $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|$. Der differentielle Streuquerschnitt wird als Funktion des Streuvektors $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ gemessen und es folgt:

$$q = |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.3)$$

Die Quantenmechanik ist die physikalische Grundlage dieses Streuprozesses. Dabei werden die einfallenden Neutronen als stationäre, ebene Welle beschrieben, was unter der Annahme, der Abstand r von der Probe ist groß genug, gültig ist. Die Gesamtwellenfunktion des Systems ergibt sich in dieser Näherung zu:

$$\Psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \Psi_{ein}(\mathbf{r}) + \Psi_{streu}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

$$\propto \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) + f(\Omega) \frac{\exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} \quad (2.5)$$

mit der Amplitude $f(\Omega)$ der gestreuten Welle. Die Stromdichten j_{ein} und j_{aus} werden aus den Wellenfunktionen $\Psi_{ein}(\mathbf{r})$ und $\Psi_{streu}(\mathbf{r})$ berechnet über:

$$\mathbf{j} = [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] \frac{\hbar}{2im_n} \quad (2.6)$$

Damit ergibt sich nun der differentielle Streuquerschnitt zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (2.7)$$

Die streuende Probe lässt sich durch ein Streupotential $V(\mathbf{r})$ beschreiben und für das Gesamtsystem gilt dann die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Dabei ist (2.5) eine Lösung der Schrödingergleichung (2.8) für $r \rightarrow \infty$ und man erhält durch einsetzen für die Streuamplitude $f(\Omega)$:

$$f(\Omega) = -\frac{m_n}{2\pi\hbar} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}') \quad (2.9)$$

Mit der einfachen Wellenfunktion $\Psi = \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})$, welche die Iteration nullten Grades einer Green'schen Funktion darstellt, lässt sich eine Lösung für $\Psi(\mathbf{r})$ finden:

$$f(\Omega) = -\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) \quad (2.10)$$

Dies ist die *1. Bornsche Näherung* [4] und ist gültig, wenn das Wechselwirkungspotential $V(\mathbf{r})$ schwach ist. Dieses lässt sich durch das phänomenologische Fermi-Pseudopotential [11][26] beschreiben:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_{i=1}^{N_S} b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

Die *Streulänge* b ist für Neutronen eine charakteristische Größe des Atomkerns, welche experimentell bestimmt wird, aber zumindest qualitativ mit Hilfe des Schalenmodells des Atomkerns berechenbar ist. In der Röntgenstreuung ist b mit der Anzahl der Elektronen eines Atoms und dem Thompson-Radius der Elektronen r_e verknüpft. N_S ist hierbei die Anzahl Streuer. Für den differentiellen Streuquerschnitt erhält man mit (2.7), (2.10) und (2.11):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \left\langle \left| \sum_i^{N_S} \sum_j^{N_S} b_i b_j \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \sum_i^{N_S} b_i \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right\rangle \quad (2.12)$$

(2.12) wurde dabei über alle möglichen Orientierungen der Streuer relativ zum Streuvektor \mathbf{q} gemittelt und berücksichtigt, dass sie sich frei bewegen. Damit ist dann der Streuquerschnitt nur noch vom Absolutwert von $|\mathbf{q}|$ abhängig. Die Streulänge b_i des i -ten Atom ist auch abhängig von den möglichen Spinzuständen seines Atomkerns, bzw. der Elektronenhülle, welche statistisch verteilt sind. Unter der Voraussetzung, dass die Streulängen von der Position \mathbf{r} unabhängig sind, lassen diese sich zerlegen in einen Mittelwert $\langle b_i \rangle$ und eine Abweichung δb_i . Der differentielle Streuquerschnitt kann dann in zwei Terme aufgespalten werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \left\langle \left| \sum_i^{N_S} \langle b_i \rangle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right\rangle + \sum_i^{N_S} (\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2) \quad (2.13)$$

$$= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right)_{\text{kohärent}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inkohärent}} \quad (2.14)$$

Dabei enthält nur der erste, kohärente Term in (2.13) und (2.14) Informationen über die Anordnung der Streuzentren. Der inkohärente Term ist \mathbf{q} unabhängig und liefert einen homogenen Untergrund. Im Folgenden wird nur noch der kohärente Anteil als differentieller Streuquerschnitt bezeichnet. Eine vom Probenvolumen V_S unabhängige Messgröße wird über den *makroskopischen differentiellen Streuquerschnitt* definiert:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_S} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \quad (2.15)$$

Das zu untersuchende System macht die Einführung von Relativkoordinaten $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_{ij}$ sinnvoll. Der Vektor \mathbf{R}_i bezeichnet die Position eines Partikels i und \mathbf{r}_{ij} den Ort des j -ten Streuzentrums innerhalb dieses Partikels. Damit wird das System in N_Z Zellen zerlegt, welche je ein Partikel mit N_i Streuzentren enthalten:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_S} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_Z} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) \sum_{j=1}^{N_i} b_{ij} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle \quad (2.16)$$

Nur die Summe über N_i enthält Informationen über die innere Struktur eines Partikels und wird als Streuamplitude $A_i(\mathbf{q})$ bezeichnet:

$$A_i(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^{N_i} b_{ij} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (2.17)$$

Einsetzen von (2.17) in (2.16) ergibt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_S} \left\langle \sum_{i=1}^{N_Z} \sum_{i'=1}^{N_Z} A_i^*(\mathbf{q}) A_{i'}(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'})) \right\rangle \quad (2.18)$$

Unter der Annahme, dass die Teilchen isotrop und monodispers sind, kann die Mittelung über alle Teilchenorientierungen einzeln für beide Summen ausgeführt werden und man erhält:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{N_Z}{V_S} \langle |A(\mathbf{q})|^2 \rangle + |\langle A(\mathbf{q}) \rangle|^2 \left\langle \sum_{i=1}^{N_Z} \sum_{i'=1}^{N_Z} \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'})) \right\rangle \quad (2.19)$$

Durch die Einführung des *Strukturfaktors* $S(q)$

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N_Z} \frac{|\langle A(\mathbf{q}) \rangle|^2}{\langle |A(\mathbf{q})|^2 \rangle} \left\langle \sum_{i=1}^{N_Z} \sum_{i'=1}^{N_Z} \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'})) \right\rangle \quad (2.20)$$

und des *Formfaktors* $P(q)$

$$P(q) = \langle |A(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (2.21)$$

kann der makroskopische differentielle Streuquerschnitt nun als Produkt dieser beiden Terme geschrieben werden:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{N_Z}{V_S} P(q) S(q) \quad (2.22)$$

Der Formfaktor $P(q)$ enthält die Informationen über die innere Struktur und die Größe *eines* Partikels, während der Strukturfaktor $S(q)$ die Korrelationen *zwischen* den Partikeln beschreibt, also die Wechselwirkung untereinander.

Im Folgenden werden nun theoretische Modelle vorgestellt, mit denen sich ein mögliches $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$ berechnen lässt, welches dann mit den experimentell gefundenen Werten verglichen werden kann.

2.2 Formfaktoren

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Bestimmung des in (2.21) definierten Formfaktors $P(q)$, da er die nötigen Informationen über die Struktur der zu untersuchenden Partikel enthält.

Die dem Formfaktor $P(q)$ zugrunde liegende Streuamplitude $A(\mathbf{q})$ ist die diskrete Fouriertransformation der räumlichen Verteilung der Streuzentren. Da sich mit der Kleinwinkelstreuung in der Regel atomare Strukturen ($\approx 1 \text{ \AA}$) nicht auflösen lassen, kann die Verteilung der Streuzentren als kontinuierlich angesehen werden. Ihre Streulängen b_i werden dann zu einer mittleren Streulängendichte ρ_j , normiert auf das Volumen eines „neuen“ j -ten Streuzentrums, aufsummiert:

$$\rho_j = \frac{\sum_i b_{ij}}{V_j} \quad (2.23)$$

Diese „neuen“ Streuzentren können Moleküle, einzelne Monomereinheiten oder auch ganze Partikel sein. Damit lässt sich die diskrete Fouriertransformation in (2.17) durch eine kontinuierliche Fouriertransformation über das Zellenvolumen V_Z ersetzen und man erhält für $A(\mathbf{q})$:

$$A(\mathbf{q}) = \int_{V_Z} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Durch Einführung der *Streulängendichtedifferenz* $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ erhält man:

$$A(\mathbf{q}) = \int_{V_Z} d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + \rho_0 \int_{V_Z} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.25)$$

$$= \int_{V_Z} d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + \rho_0 \delta(\mathbf{q}) \quad (2.26)$$

wobei ρ_0 die Streulängendichte des Lösungsmittels ist. Der zweite Term liefert durch die Delta-Distribution $\delta(q)$ nur einen konstanten Beitrag bei $\mathbf{q} = 0$. Es ergibt sich dann für die Streuamplitude:

$$A(\mathbf{q}) = \int_{V_P} d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.27)$$

welche also die Fouriertransformierte der Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho(\mathbf{r})$ innerhalb eines Partikels mit dem Volumen V_P ist.

2.2.1 Kugel-Formfaktor

Im Falle eines radialsymmetrischen Partikels mit dem Radius R können Kugelkoordinaten zur Berechnung von $A(\mathbf{q})$ verwendet werden. Da hier $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \Delta\rho(r)$

gilt, ist die Streuung unabhängig von der Orientierung des Partikels. Mit Kugelkoordinaten wird Gleichung (2.27) zu:

$$A(q) = \int_0^R dr r^2 \int_{-1}^1 d \cos \vartheta \exp(-iqr \cos \vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (2.28)$$

$$= 2\pi \int_0^R dr r^2 \int_{-1}^1 d \cos \vartheta (\cos(qr \cos \vartheta) - i \sin(qr \cos \vartheta)) \quad (2.29)$$

Durch die $\cos \vartheta$ -Integration wird der Sinus-Term zu Null und man erhält:

$$A(q) = 4\pi \int_0^R dr \Delta\rho(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} \quad (2.30)$$

Es ist allgemein üblich $\Delta\rho(r)$ als Produkt eines konstanten Faktors $\Delta\rho$ und einer r -abhängigen Funktion $\eta(r)$ zu schreiben. Damit erhält man:

$$A(q) = \Delta\rho V_P A_0(q) \quad (2.31)$$

mit

$$A_0(q) = \frac{4\pi \int_0^R dr \eta(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr}}{4\pi \int_0^R dr \eta(r) r^2} \quad (2.32)$$

$A_0(q)$ ist normiert, so dass $A_0(q=0) = 1$. Für eine homogene Kugel gilt $\eta(r) = 1$ ($r \leq R$) und die normierte Streuamplitude ist dann:

$$A_0(q) = 3 \frac{(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \quad (2.33)$$

Der Verlauf von $A_0^2(q)$ ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

2.2.2 Kern-Schale-Formfaktor

Das einfachste Modell für die Beschreibung eines Polymer-beschichteten Nanopartikels ist ein sphärischer Kern mit einer streng getrennten Schale, die beide eine homogene Streulängendichte ρ_c und ρ_{sh} haben ($\eta_{c,sh}(r) = 1$). Die Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho(r)$ wird dann zu:

$$\Delta\rho(r) = \begin{cases} \Delta\rho_c = (\rho_c - \rho_0) & 0 \leq r \leq R_c \\ \Delta\rho_{sh} = (\rho_{sh} - \rho_0) & R_c < r \leq R_{sh} \\ 0 & r > R_{sh} \end{cases} \quad (2.34)$$

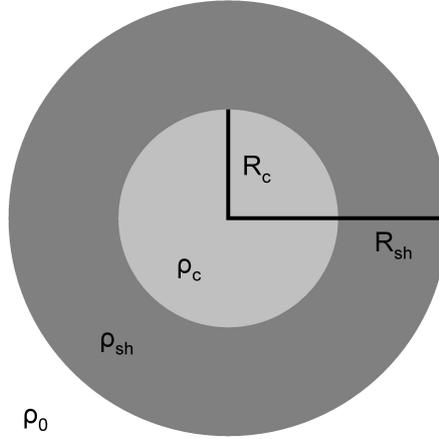


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Kern-Schale-Modells.

Eingesetzt in (2.31) ergibt sich für die Streuamplitude des Kern-Schale-Systems:

$$A(q) = \Delta\rho_c V_c A_{0,c}(q) + \Delta\rho_{sh} V_{sh} A_{0,sh}(q) \quad (2.35)$$

mit der normierten Streuamplitude des Kernes $A_{0,c}(q)$:

$$A_{0,c}(q) = \frac{4\pi \int_0^{R_c} dr r^2 \frac{\sin qr}{qr}}{4\pi \int_0^{R_c} dr r^2} \quad (2.36)$$

$$= 3 \frac{(\sin qR_c - qR_c \cos qR_c)}{(qR_c)^3} \quad (2.37)$$

und der Schale $A_{0,sh}(q)$:

$$A_{0,sh}(q) = \frac{4\pi \int_{R_c}^{R_{sh}} dr r^2 \frac{\sin qr}{qr}}{4\pi \int_{R_c}^{R_{sh}} dr r^2} \quad (2.38)$$

$$= 3 \frac{(\sin qR_{sh} - qR_{sh} \cos qR_{sh}) - (\sin qR_c - qR_c \cos qR_c)}{q^3 (R_{sh} - R_c)^3} \quad (2.39)$$

Wie man leicht sieht, ist die normierte Streuamplitude eines Kernes (Gleichung (2.37)) und einer Kugel (Gleichung (2.33)) identisch. In Abbildung 2.3 sind $A_{0,c}^2(q)$ und $A_{0,sh}^2(q)$ für einen Kern mit Radius $R_c = 75 \text{ \AA}$ und einem Schalenradius von $R_{sh} = 175 \text{ \AA}$ zu sehen.

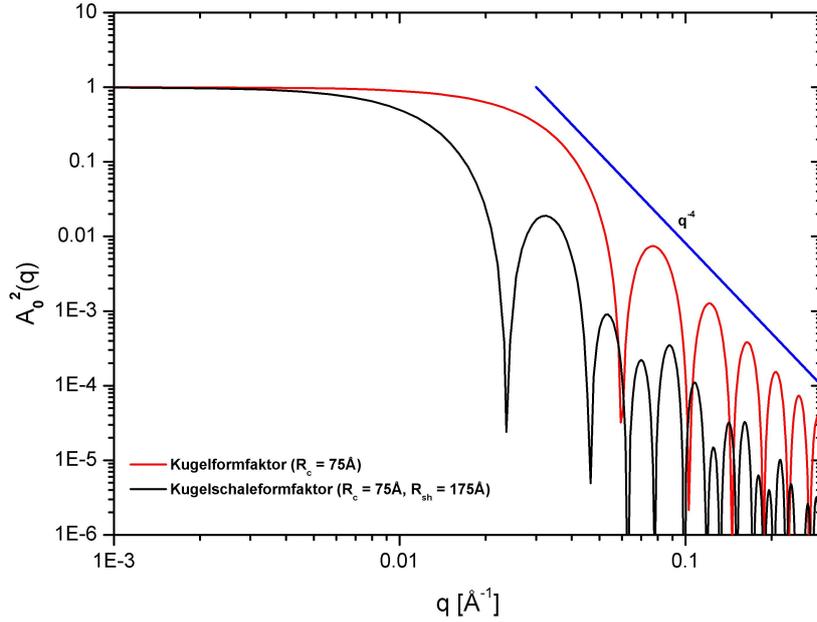


Abbildung 2.3: Die quadrierte normierte Streuamplitude einer Kugel und einer Kugelschale.

2.2.3 Kern-Schale-Schale-Formfaktor

Analog zum vorherigen Kapitel lässt sich leicht der Formfaktor für ein Kern-Schale-Schale-Modell definieren.

$$\Delta\rho(r) = \begin{cases} \Delta\rho_c = (\rho_c - \rho_0) & 0 \leq r \leq R_c \\ \Delta\rho_{sh} = (\rho_{sh} - \rho_0) & R_c < r \leq R_{sh} \\ \Delta\rho_{sh2} = (\rho_{sh2} - \rho_0) & R_{sh} < r \leq R_{sh2} \\ 0 & r > R_{sh} \end{cases} \quad (2.40)$$

Mit (2.40) folgt aus (2.31) und (2.32) dann:

$$A(q) = \Delta\rho_c V_c A_{0,c}(q) + \Delta\rho_{sh} V_{sh} A_{0,sh}(q) + \Delta\rho_{sh2} V_{sh2} A_{0,sh2}(q) \quad (2.41)$$

mit den normierten Streuamplituden:

$$A_{0,c}(q) = 3 \frac{(\sin qR_c - qR_c \cos qR_c)}{(qR_c)^3} \quad (2.42)$$

$$A_{0,sh}(q) = 3 \frac{(\sin qR_{sh} - qR_{sh} \cos qR_{sh}) - (\sin qR_c - qR_c \cos qR_c)}{q^3(R_{sh} - R_c)^3} \quad (2.43)$$

$$A_{0,sh2}(q) = 3 \frac{(\sin qR_{sh2} - qR_{sh2} \cos qR_{sh2}) - (\sin qR_{sh} - qR_{sh} \cos qR_{sh})}{q^3(R_{sh2} - R_{sh})^3} \quad (2.44)$$

2.2.4 Dichteprofile

Das in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Modell stellt eine Idealisierung dar. Zunächst einmal scheint die Annahme, dass die Dichte eines Partikels an der Grenzfläche scharf abfällt, unphysikalisch. Um dies zu korrigieren, kann man das ursprüngliche Kastenprofil, das für $\eta(r)$ nur 0 oder 1 als mögliche Werte liefert, mit einer Gaußfunktion falten:

$$\eta(r) \sim \int_0^\infty dr' \Theta(r' - R) \exp\left(\frac{-(r - r')^2}{2\alpha_g^2}\right) \quad (2.45)$$

Die Berechnung von $A_0(q)$ ist in diesem speziellen Fall besonders einfach. Nach dem Fourier-Faltungssatz ist die Faltung zweier Funktionen einfach das Produkt ihrer Fouriertransformierten. Zudem ist die Fouriertransformation der Gaußfunktion wieder eine Gaußfunktion. Die Streuamplitude ist dann also die „ideale“ Streuamplitude $A_{0,ideal}(q)$ multipliziert mit einer Fouriertransformierten Gaußfunktion:

$$A_0(q) = A_{0,ideal}(q) \exp\left(-\frac{\alpha_g^2 q^2}{4}\right) \quad (2.46)$$

Für $\alpha_g = 0$ gilt wieder der Idealfall $A_0(q) = A_{0,ideal}(q)$ (Abb. 2.4). Die Gaußfunktion in (2.46) stellt eine Verschmierung des Dichteprofiles um den Radius R des Teilchens dar.

Für die Beschreibung der Polymerhülle werden in dieser Arbeit zusätzlich noch andere Dichteprofile verwendet und mit den Streudaten verglichen. Dabei kann man sich eine unendliche Anzahl an möglichen Profildfunktionen vorstellen, die mehr oder weniger sinnvoll sind. Deshalb werden hier nur einige der gebräuchlichsten verwendet [23]. Eine analytische Auswertung der Integrale in Gleichung (2.32) ist für die meisten von ihnen nicht mehr möglich, weswegen an dieser Stelle nur die einzelnen Dichteprofile als solche kurz vorgestellt werden. Die Berechnung der normierten Streuamplitude muss numerisch erfolgen.

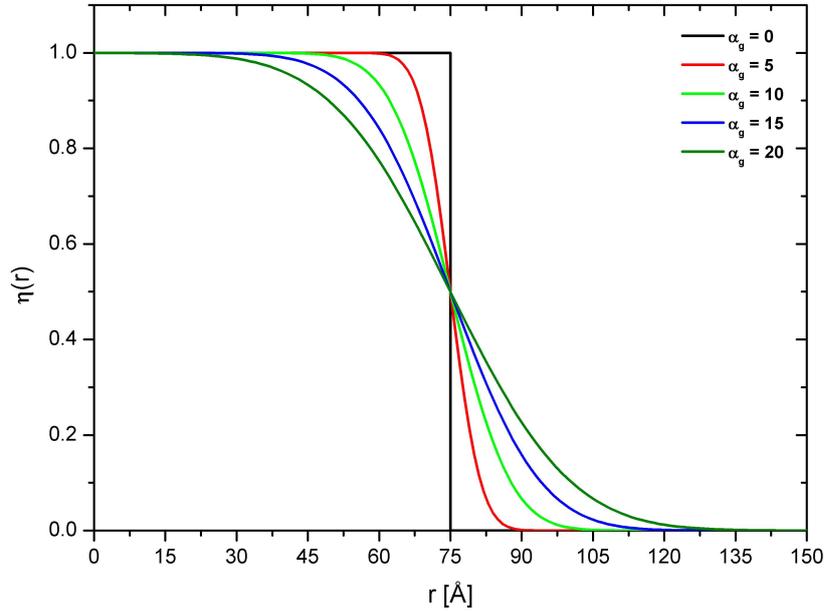


Abbildung 2.4: Verlauf von $\eta(r)$ als Faltung einer Kasten- mit einer Gaußfunktion für verschiedene Werte von α_g ($R = 75 \text{ \AA}$)

Linearer Abfall Eines der einfachsten Dichteprofile ist der lineare Abfall der Dichte. Allerdings ist dies eines der unwahrscheinlichsten Profile und wurde nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen:

$$\eta_{sh}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_c \\ \frac{R_c}{(R_{sh}-R_c)} - \frac{r}{(R_{sh}-R_c)} + 1 & R_c < r \leq R_{sh} \\ 0 & r > R_{sh} \end{cases} \quad (2.47)$$

Exponentieller Abfall Die Dichte fällt exponentiell ab, wobei die Exponentialfunktion durch den Exponenten β gestreckt wird:

$$\eta_{sh}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_c \\ \exp\left(-\frac{(r-R_c)^\beta}{2\alpha_g^2}\right) & r > R_c \end{cases} \quad (2.48)$$

Für $\beta = 2$ ist dies eine Gauß-Funktion.

Hyperbolischer Abfall Die Dichte fällt hyperbolisch ab, wobei eine Fermi-Funktion als Abschneidefunktion fungiert:

$$\eta_{sh}(r) \propto \begin{cases} 0 & r \leq R_c \\ \frac{r^{-\beta}}{1 + \exp\left(\frac{r - R_{sh}}{\alpha_h}\right)} & r > R_c \end{cases} \quad (2.49)$$

Durch die Fermi-Funktion wird die endliche Länge der Polymerketten und der nicht unendlich scharfe Übergang zum Lösungsmittel berücksichtigt.

In Abbildung 2.5 sind die oben aufgeführten Dichteprofile zum Vergleich aufgetragen.

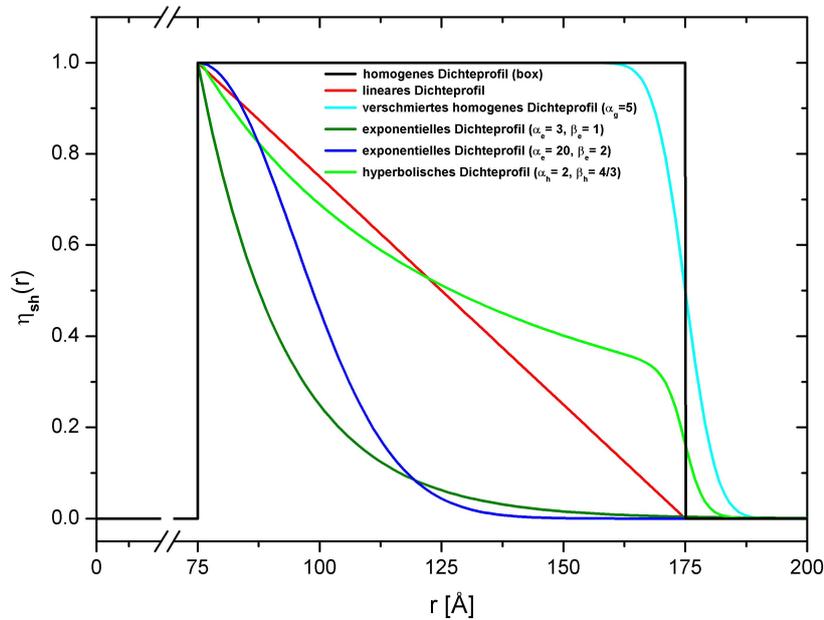


Abbildung 2.5: Vergleich der verwendeten Dichteprofile $\eta_{sh}(r)$
($R_c = 75 \text{ \AA}$, $R_{sh} = 175 \text{ \AA}$)

2.2.5 Polydispersität

Sind die Partikel des Systems nicht monodispers, sondern haben verschiedene Größen, so muss der Formfaktor über eine Verteilungsfunktion $f(r)$ gemittelt werden:

$$\langle |A(q)|^2 \rangle = \int dr |A(q, r)|^2 f(r) \quad (2.50)$$

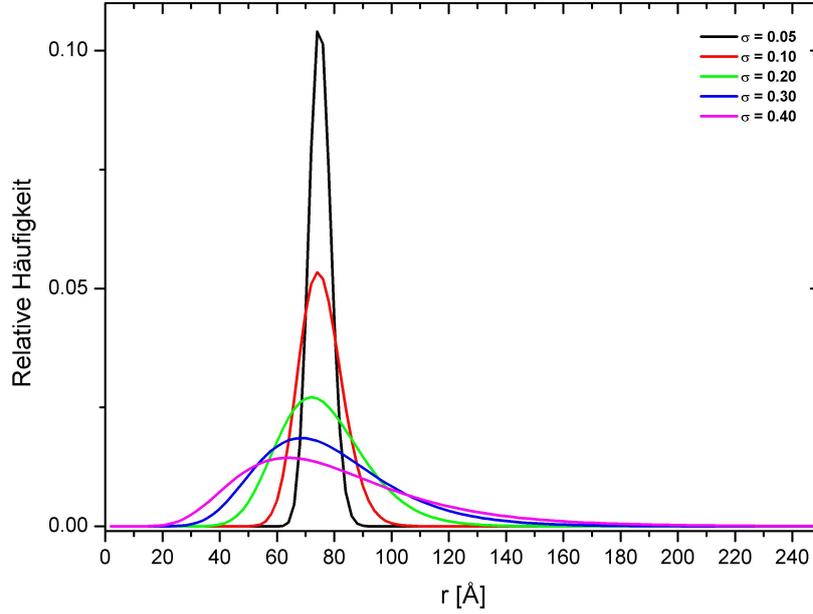


Abbildung 2.6: Dichtefunktion der Lognormal-Verteilung für verschiedene Werte von σ ($R_{av} = 75$ Å)

In dieser Arbeit wird für die Größenverteilung der SiO_2 -Partikel eine Lognormal-Verteilung angenommen. Sie ist für $r > 0$ definiert durch:

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma r} \exp\left(-\frac{(\ln(r/R_{av}))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.51)$$

Dabei ist R_{av} nicht der Erwartungswert, sondern der Median der Verteilung (im Gegensatz zur Normal-Verteilung). Der Erwartungswert $\langle R \rangle$ berechnet sich zu:

$$\langle R \rangle = R_{av} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (2.52)$$

die Varianz der Verteilung ist gegeben durch:

$$var(r) = R_{av}^2 (\exp(2\sigma^2) - \exp(\sigma^2)). \quad (2.53)$$

Für die Berechnung z.B. des mittleren Volumens müssen die korrekten Momente verwendet werden, das N-te Moment ist definiert als:

$$\langle R^N \rangle = R_{av}^N \exp\left(\frac{N^2\sigma^2}{2}\right) \quad (2.54)$$

Daraus folgen die in dieser Arbeit verwendeten Momente:

$$\langle R^2 \rangle = R_{av}^2 \exp(2\sigma^2) \quad (2.55)$$

$$\langle R^3 \rangle = R_{av}^3 \exp\left(\frac{9}{2}\sigma^2\right) \quad (2.56)$$

$$\langle R^5 \rangle = R_{av}^5 \exp\left(\frac{25}{2}\sigma^2\right) \quad (2.57)$$

2.2.6 Kettenfluktuationstreuung

In den vorherigen Kapiteln wurde die Streuung der Polymerschale mit einem homogenen Streulängendichteprofil betrachtet. Die innere Struktur der einzelnen Polymerketten blieb dabei außen vor. Nach dem Bild von de Gennes [14] zeigt das Streubild die kurzreichweitigen Korrelationen zwischen den einzelnen Kettensegmenten (*Blobs*). Da diese lokal beschränkt sind, treten sie bei kleinen Längenskalen, also bei großen q auf. Dozier et al. [9] haben mit der Dichtekorrelationsfunktion:

$$g(r) \sim r^{1/\nu-3} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (2.58)$$

den Streuquerschnitt $\frac{d\Sigma}{d\Omega_{blob}}(q)$ berechnet. Dabei bestimmt ξ die Größe eines Blobs. ν ist gleich dem Flory-Exponenten $\sim 3/5$ für gequollene Polymerketten. Man erhält für die *Blob-Streuung*:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)\right)_{blob} = (\rho_P - \rho_0)^2 \int_0^\infty dr g(r) 4\pi r^2 \frac{\sin qr}{qr} \quad (2.59)$$

$$= (\rho_P - \rho_0)^2 \frac{4\pi\beta \sin(\mu \arctan q\xi)}{q\xi(1+q^2\xi^2)^{(\mu/2)}} \Gamma(\mu) \quad (2.60)$$

mit $\mu = 1/(\nu - 1)$, der Gammafunktion Γ und einem Vorfaktor β , der zum Blob-Volumen proportional sein sollte.

Um zusätzlich zu berücksichtigen, dass die Blobgröße mit dem Abstand vom Zentrum wächst, fanden Marques et al. [18] für $\frac{d\Sigma}{d\Omega_{blob}}(q)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \right)_{blob} &= (\rho_P - \rho_0)^2 \gamma \left(\frac{\xi}{b} \right)^{1/3} 3\sqrt{\frac{5}{3}} \\ &\cdot \int_{R_c/R_{sh}}^1 dy y^{7/3} \frac{\sin\left(\frac{2}{3} \arctan \sqrt{\frac{27}{20}} q \xi y\right)}{\left((q \xi y)^3 + \sqrt{\frac{27}{20}} (q \xi y)^5 \right)^{1/3}} \end{aligned} \quad (2.61)$$

mit der Kuhlänge b und einem Vorfaktor γ . ξ ist hierbei als charakteristische Größe der äußersten Blobs definiert. Im Folgenden wird nur der Ausdruck (2.61) verwendet. Da, wie bereits erwähnt, die Blob-Streuung nur lokale kurzreichweitige Korrelationen berücksichtigt ist keine Wechselwirkung mit der gemittelten Kern-Schale-Streuung zu erwarten. Aus diesem Grund kann ihr Streubeitrag einfach zu Gleichung (2.22) addiert werden und man erhält den modifizierten makroskopischen differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{N_Z}{V_S} P(q) S(q) + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \right)_{blob} \quad (2.62)$$

2.2.7 Guinier-Näherung

Eine modellunabhängige Möglichkeit der Auswertung bildet die Näherung von Guinier. Guinier [15] hat gezeigt, dass im sogenannten Guinier-Bereich ($qR_g < 1$) gilt:

$$I(q) \propto \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \approx I_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (2.63)$$

mit dem Gyrationradius R_g . Für eine monodisperse Kugel mit Radius R gilt $R_g^2 = (3/5) R^2$. Trägt man für ein Teilchen den natürlichen Logarithmus der Streuintensität I gegen q^2 im Guinier-Bereich auf, so kann man mit einer einfachen linearen Anpassung leicht R_g bestimmen:

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \quad (2.64)$$

Der Vorteil ist, dass die Intensität I_0 und der Gyrationradius entkoppelt sind und deshalb R_g unabhängig von der Absoluteichung bestimmt werden kann (siehe auch Kap. 3.1.2.1). Sind die Größen der Teilchen verteilt, so findet man einen mittleres $\langle R_g^2 \rangle$. Für die verwendete Lognormal-Verteilung von R erhält man mit den Momenten aus Gleichung (2.57):

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{3 \langle R^5 \rangle}{5 \langle R^3 \rangle} = \frac{3 R_{av}^5}{5 R_{av}^3} \exp(8\sigma^2) \quad (2.65)$$

2.3 Strukturfaktoren

In Kapitel 2.1 wurde in Gleichung (2.20) der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ definiert. Er enthält die Informationen über die räumliche Anordnung der Partikel und deren Wechselwirkung. Im Limit einer unendlichen Verdünnung kann man $S(\mathbf{q}) \approx 1$ setzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb versucht, mittels hinreichend geringer Teilchenkonzentrationen ϕ Effekte durch Inter-Partikel-Korrelationen zu vermeiden.

2.3.1 Virialkoeffizienten

In verdünnten Lösungen, unterhalb der Überlappkonzentration ϕ^* , werden nach Zimm [33] Paarwechselwirkungen und Wechselwirkungen höherer Ordnung durch die Einführung der entsprechenden Virialkoeffizienten A repräsentiert. Sie bilden gewissermaßen eine Störung des Gesamtsystems. Man erhält dann:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \approx \left(\frac{\phi(1-\phi)}{\frac{V_p}{P(q)} + 2A_2\phi} \right) \quad (2.66)$$

Die Entwicklung wurde hier nach dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 abgebrochen. Ist A_2 negativ, so ist die Vorwärtsstreuung bei kleinen q größer und die Wechselwirkung zwischen den Streuern anziehend. Für ein positives A_2 liegt demnach eine abstoßende Wechselwirkung vor und die Streuung ist bei kleinen q geringer.

2.3.2 Strukturfaktor nach Percus und Yevick

Bei höheren Konzentrationen gilt die Näherung aus Kapitel 2.3.1 nicht mehr, weshalb ein anderer Ansatz gefunden werden muss.

Generell kann der Strukturfaktor mit einer radialen Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ verknüpft werden, welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Zentrum eines Teilchens im Abstand r vom Zentrum eines anderen Teilchens befindet, welches im Ursprung des Koordinatensystems liegt:

$$S(q) = 1 + \frac{N_Z}{V_Z} \int_{V_Z} d\mathbf{r} (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.67)$$

$g(r)$ hängt dabei von der Art der Wechselwirkung und dessen Potential ab. Ein solches Potential ist das Harte-Kugel-Potential nach Percus-Yevick [24] mit dem Harte-Kugeln-Radius R_{HS} :

$$g(r) = \begin{cases} 1 & r \leq 2R_{HS} \\ 0 & r > 2R_{HS} \end{cases} \quad (2.68)$$

Damit erhält man für den Strukturfaktor $S(q)$:

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\phi_{HS}G(q)} \quad (2.69)$$

mit

$$\phi_{HS} = \phi \frac{4\pi R_{HS}^3}{3V_P} \quad ; \quad x = 2R_{HS}q \quad (2.70)$$

und

$$\begin{aligned} G(q) = & \lambda_1 \left[\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right] \\ & + \lambda_2 \left[\frac{x^2 \cos x - 2x \sin x - 2 \cos x + 2}{x^4} \right] \\ & + \lambda_3 \left[\frac{x^4 \cos x - 4x^3 \sin x - 12x^2 \cos x + 24x \sin x + 24 \cos x - 24}{x^6} \right], \end{aligned} \quad (2.71)$$

wobei

$$\lambda_1 = \frac{(1 + 2\phi_{HS})^2}{(1 - \phi_{HS})^4} \quad (2.72)$$

$$\lambda_2 = 6\phi_{HS} \frac{(1 + \phi_{HS}/2)^2}{(1 - \phi_{HS})^4} \quad (2.73)$$

$$\lambda_3 = \phi_{HS} \frac{(1 + \phi_{HS}/2)^2}{2(1 - \phi_{HS})^4} \quad (2.74)$$

R_{HS} kann als ein effektiver Wechselwirkungsradius angesehen werden, wobei $2R_{HS}$ der minimale Abstand ist, den zwei Teilchen haben können. In Abb. 2.7 ist solch ein Harte-Kugel-Strukturfaktor aufgetragen.

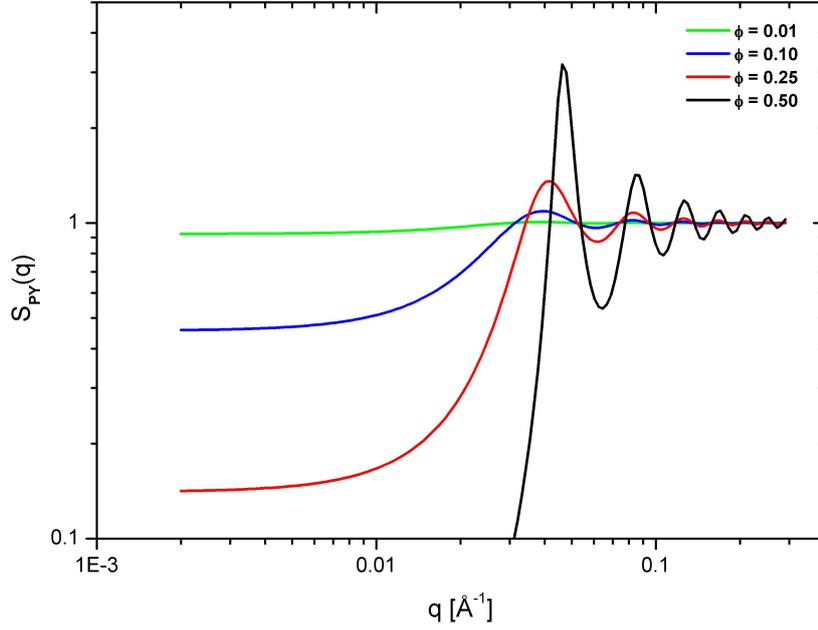


Abbildung 2.7: Strukturfaktor nach Percus und Yevick für verschiedene ϕ ($R_{HS} = 75 \text{ \AA}$).

2.3.3 Intra-Cluster-Korrelationen

Ein weitere Art der Korrelation zwischen Partikeln liegt vor, wenn mehrere Partikel aggregieren und Cluster bilden. Dann kann der Strukturfaktor als Produkt zweier Faktoren geschrieben werden:

$$S(q) = S_{inter}(q) \cdot S_{intra}(q) \quad (2.75)$$

Dabei ist S_{inter} die Korrelation zwischen Clustern, welche wieder durch das Percus-Yevick-Modell oder mit den Virialkoeffizienten beschrieben werden können. Die Korrelationen zwischen den Partikeln im Cluster wird durch $S_{intra}(q)$ ausgedrückt. Im Limit der unendlichen Verdünnung gilt weiterhin $S_{inter}(q) \approx 1$, i.A. ist aber $S_{intra}(q) \neq 1$, wenn Partikel dazu tendieren Aggregate zu bilden. Für ein Partikel, dass aus n identischen sphärischen Untereinheiten besteht, hat Debye [8] 1915 einen Ausdruck geliefert:

$$S_{intra}(q) = \frac{1}{n^2} \sum_i^n \sum_j^n \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle \quad (2.76)$$

Ursprünglich war Gleichung (2.76) gedacht, um die Streuung von Makromolekülen zu beschreiben, Schweins und Huber [25] haben sie verwendet, um die Streuung einer Polymerkette zu beschreiben. Die Doppelsumme in (2.76) haben

Burchard und Kjiwara [6] gelöst und erhielten:

$$S_{intra}(q) = \frac{2}{n^2} \left[\frac{n}{1 - \sin(qd)/(qd)} - \frac{n}{2} - \frac{1 - (\sin(qd)/(qd))^n}{(1 - \sin(qd)/(qd))^2} \cdot \frac{\sin(qd)}{qd} \right] \quad (2.77)$$

d ist hierbei der Abstand vom Zentrum eines Partikels zum Zentrum des benachbarten Partikels, für zwei Kugeln gilt deshalb $d = 2R$. In Abbildung 2.8 ist der Intra-Cluster-Strukturfaktor zwischen n Kugeln mit dem Radius $R = 75 \text{ \AA}$ berechnet. Man kann gut erkennen, dass für $q \rightarrow 0$ der Strukturfaktor gegen n geht: $S(q \rightarrow 0) \rightarrow n$.

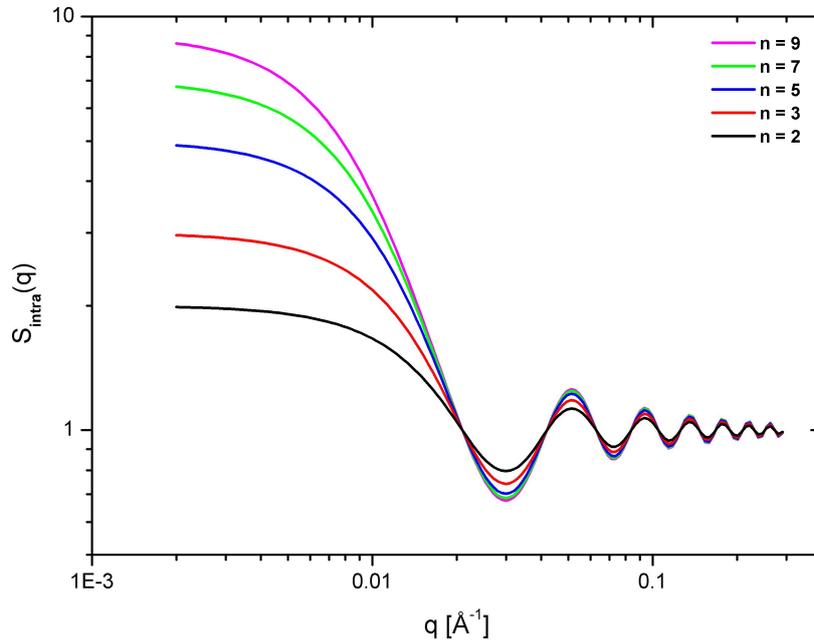


Abbildung 2.8: Intra-Cluster-Strukturfaktor nach Schweins und Huber [25] für verschiedene n ($d = 2 \cdot 75 \text{ \AA}$).

2.3.4 Polydispersität

Bei der Berechnung von $S(q)$ wurde bisher angenommen, dass die Teilchen kugelförmig und monodispers sind. Dies gilt i.A. nicht. Es gibt viele Arbeiten, die sich mit diesem Problem beschäftigen (z.B. Vrij et al. [31]). Für Streuer mit einer geringen Anisotropie kann man annehmen, dass die Wechselwirkungen unabhängig von der Orientierung sind und gegeben sind durch deren mittlere Größe. Dies führt zur „*decoupling approximation*“ von Kotlarchyk et al. [16]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{N_Z}{V_S} \langle A(q)^2 \rangle [1 + \beta(q)(S_{av}(q) - 1)] \quad (2.78)$$

mit

$$\beta(q) = \frac{\langle A(q) \rangle^2}{\langle A(q)^2 \rangle}. \quad (2.79)$$

$S_{av}(q)$ ist der Strukturfaktor berechnet mit der mittleren Partikelgröße $\langle R \rangle$, $\langle A(q)^2 \rangle$ ist Gleichung (2.50) entnommen.

Für große Polydispersitäten hat Pedersen [21] gezeigt, dass die sogenannte „*local monodisperse approximation*“ zu besseren Ergebnissen führt als die Näherung von Kotlarchyk. Dabei wird angenommen, dass ein Partikel einer bestimmten Größe immer umgeben ist von Partikeln gleicher Größe. Dies führt zu:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{N_Z}{V_S} \langle A(q)^2 S(q) \rangle \quad (2.80)$$

$$= \frac{N_Z}{V_S} \int dR A(q, R)^2 S(q, R) f(R) \quad (2.81)$$

In Abbildung 2.9 sieht man den Einfluss der Polydispersität, beschrieben durch eine Lognormalverteilung, auf den Intra-Cluster-Strukturfaktor in der „*local monodisperse*“-Näherung.

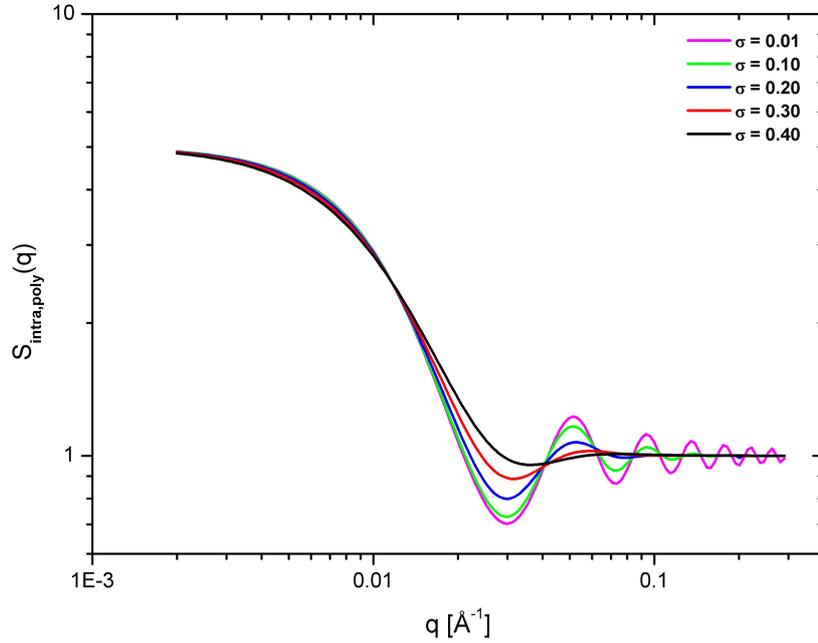


Abbildung 2.9: Einfluss der Polydispersität σ auf den Intra-Cluster-Strukturfaktor ($d = 150 \text{ \AA}$, $n=5$).

3 Experimente

3.1 Kleinwinkelstreuung

3.1.1 Instrumente

3.1.1.1 KWS-2 am FRM-II

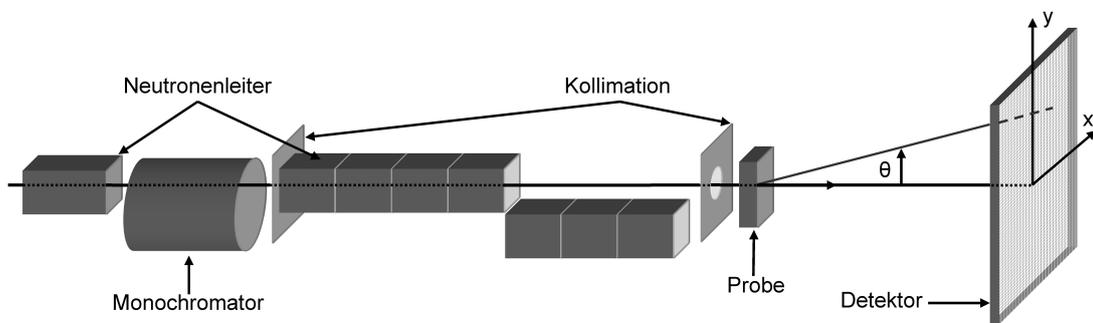


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Neutronen-Kleinwinkelstreu-Experimentes

Die Kleinwinkelstreuexperimente mit Neutronen wurden an der KWS-2-Maschine durchgeführt, die am Forschungsreaktor FRM-2 (20 MW thermische Nennleistung) der Technischen Universität München in Garching b. München steht.

Der prinzipielle Aufbau solch einer Apparatur ist im wesentlichen stets der gleiche (Abbildung 3.1). Nach der Moderation der heißen Neutronen, die durch Kernspaltung entstanden sind, durch D_2O , werden die nun thermischen Neutronen zu kalten Neutronen mittels flüssigen Deuterium modifiziert, bevor sie durch einen Neutronenleiter zum Experiment geführt werden. Die breite Verteilung des „weißen“ Neutronenstrahls (Maxwell-verteilte Neutronen) wird durch einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor (Monochromator) verringert. An der KWS-2 ist die Wellenlängenverteilung $\Delta\lambda/\lambda$ nach dem Monochromator etwa 20%. Hinter dem Selektor befindet sich der Monitor 2, der den Neutronenfluss misst, und zur Normierung der Intensitäten verwendet wird (siehe Kap. 3.1.2.1).

Der Neutronenstrahl geht dann zur Kollimationsstrecke (2 m – 20 m), deren Länge durch einfahrbare Neutronenleiter mit einer Länge von jeweils 1 m variiert wer-

den kann. Mit zwei Blenden, eine jeweils am Anfang (Kollimationsblende) und am Ende (Probenblende) der Kollimationsstrecke, wird die Strahldivergenz minimiert, durch die Ausflösungseffekte auftreten. Die Berücksichtigung solcher und ähnlicher Faktoren bei der Auswertung wird in Kapitel 3.1.2.2 behandelt.

Die gestreuten Neutronen werden mit einem 60 cm x 60 cm großen Detektor in einer evakuierten Röhre gemessen. Zum Ausgleich der Gravitationswirkung auf die Neutronen kann der Detektor vertikal verfahren werden und wird vor dem ungestreuten Primärstrahl durch einen Strahlfänger („beamstop“) geschützt. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit war die KWS-2 noch nicht vollständig ausgebaut, weshalb der Detektor nur zwischen 1.4 m und 8 m verfahren werden konnte. Der Detektor besteht aus mehreren ${}^6\text{Li}$ -Szintillatoren, die die Neutronen absorbieren und über einen Kernzerfallsprozess pro eingestrahltm Neutron ein γ -Photonen abgeben:



Die γ -Photonen mit einer Energie von 4.79 MeV werden dann von 8x8 Photomultipliern detektiert. Aus deren Signalen errechnet sich ein Datenfeld mit 128x128 Kanälen. Die Totzeit des Detektors betrug zu Beginn der Arbeit 8.6 μs , durch den Einsatz von schneller Elektronik ließ sich diese später auf 1.2 μs reduzieren.

Da keine Messungen bei Detektorabständen > 8 m gemacht werden konnten, wurden neben der Hauptwellenlänge von 4.5 Å auch Neutronen mit 7 Å, 12 Å und 19 Å verwendet, um q -Werte unterhalb von 0.006 Å $^{-1}$ zu erreichen. Allerdings war durch den geringeren Fluss, insbesondere bei den 19 Å-Messungen, das „signal-to-noise“-Verhältnis sehr schlecht, was zumeist zu einer Unbrauchbarkeit dieser Daten führte. Dies ist aber zum Teil auch der zumeist geringen Streuung der verwendeten Proben geschuldet. Der angestrebte Informationsgewinn durch die zusätzlichen Messungen war deshalb nur bei den stark streuenden polymerbeschichteten Partikeln in deuteriertem Toluol (Tol-d) gegeben.

Gemessen wurden die Proben in *Hellma*[®] Präzisionsküvetten (404.000-QX) aus Quarzglas *SUPRASIL*[®] 300 mit einer Schichtdicke von 1 mm.

3.1.1.2 NANOSTAR

Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS) wurden an einer *NANOSTAR* der Firma *Bruker AXS* am Institut für Festkörperforschung, FZ Jülich, durchgeführt. Als Röntgenquelle dient eine rotierende Kupfer-Anode, die bei 40 kV und 40 mA betrieben wird. Diese liefert Cu $K\alpha$ Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.540$ Å, welche im Gegensatz zur SANS als monochromatisch gelten kann. Der Aufbau ist dem der KWS-2 sehr ähnlich. Der Röntgenstrahl wird nach der Fokussierung mit zwei gekrümmten Göbelspiegeln auf einer Strecke von 1.442m durch



Abbildung 3.2: NANOSTAR der Firma Bruker AXS (Bild entnommen aus [5]).

drei Lochblenden kollimiert, trifft auf die Probe und wird schließlich von einem 2D-Detektor gesammelt. Der Hi-Star Detektor ist mit Xenon-Gas gefüllt und besteht aus einem 1000×1000 Drahtgitter. Die Strahlgröße am Probenort beträgt $500 \mu\text{m}$. Es bestand die Möglichkeit, die NANOSTAR umzubauen und die Detektorentfernung zwischen 0.20 m und 1.05 m zu variieren, was allerdings mit einem großen Zeitaufwand einherging.

Durch den längsten Detektorabstand und die Beamstopgröße von 2 mm ergibt sich als kleinster theoretischer q -Wert $\sim 0.006 \text{ \AA}$, der aber durch eine nicht zu behebbende Schräglage des Beamstops nicht erreicht werden konnte. Dies führte zu einem effektiv nutzbaren q -Bereich von $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.20 \text{ \AA}^{-1}$.

Die Probenlösungen wurden in Mark-Röhrchen der Firma *Hilgenberg GmbH* durchgeführt, wobei es zwei Ausführungen aus unterschiedlichem Glas gab. Zu einen Kapillaren aus *Lindemann Glas* und zu anderen aus Quarzglas. Beide haben laut Hersteller eine Länge von 80 mm , einen Außendurchmesser von 1.50 mm und eine Wandstärke von 0.01 mm . Bei einer ersten Überprüfung des Außendurchmessers wurde festgestellt, dass dieser von Röhrchen zu Röhrchen stark voneinander abweichen kann, die Werte schwankten dabei zwischen 0.8 mm und 2 mm . Mit einer einfachen Lochplatine mit geeichten Lochgrößen wurden daher nach der Messung für jede Kapillare der Außendurchmesser auf $\pm 0.1 \text{ mm}$ genau bestimmt. Da die Streuexperimente im Vakuum ausgeführt wurden, mussten die Probenröhrchen stets abgeschmolzen werden. Der Schmelzpunkt des Lindemann Glases liegt bei $585 \text{ }^\circ\text{C}$, die des Quarzglases bei $1730 \text{ }^\circ\text{C}$, weshalb erstere Kapillaren mit einem einfachen Feuerzeug abgeschmolzen werden können, für zweitere aber ein Spezialbrenner, z.B. ein Acetylen-Sauerstoff-Brenner, benötigt wird. Aus diesem Grund wurden zunächst nur die Mark-Röhrchen aus dem Lindemann Glas verwendet.

3.1.2 Behandlung der Rohdaten

Die Intensität in einem typischen Streuexperiment, wie z.B. der Kleinwinkelstreuung mit Röntgenstrahlung oder Neutronen, ist ein direktes Maß für den zuvor definierten makroskopischen differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$. Sie wird winkelabhängig auf einem 2-dimensionalen Detektor gemessen. Diese q -abhängige Intensität einer beliebigen Probe enthält kohärente sowie inkohärente Streubeiträge der Probe selber, aber auch Beiträge der Probenzelle und vom Untergrund. Zusätzlich hängt sie von einigen apparativen und Probenspezifischen Größen ab. Um die gewünschte, q -abhängige kohärente Streuung der Probe zu isolieren, müssen die zusätzlichen Streubeiträge dementsprechend abgezogen und korrigiert werden.

Die Intensität, die bei einem bestimmten q in ein Raumwinkelement $d\Omega$, d.h. auf ein Detektorelement gestreut wird, ist generell:

$$I_{Probe}(\mathbf{q}) \sim I_0 \epsilon \Delta\Omega F_{Probe} d_{Probe} T_{Probe+Zelle} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right)_{Probe+Zelle} \quad (3.2)$$

F_{Probe} , d_{Probe} und $T_{Probe+Zelle}$ bezeichnen hier jeweils den Strahlquerschnitt, die Dicke und die Transmission der gesamten Probe, I_0 den auf die Probe fallenden Fluss. Die Dicke der Probe wird durch die Schichtdicke (Lichtweite) der Probenzelle definiert, die Intensität ist somit vom Streuvolumen bestimmt. Das Raumwinkelement $\Delta\Omega$ ist verbunden mit der Fläche eines Detektorpixels $A = dx dy$ und dem Abstand l zwischen Probe und Detektor:

$$\Delta\Omega = \frac{A}{l^2} = \frac{dx dy}{l^2} \quad (3.3)$$

Die Empfindlichkeit jedes Pixels ist durch ϵ gegeben. Um $I_{Probe}(\mathbf{q})$ aus $I_{Probe+Zelle}(\mathbf{q})$ zu extrahieren, muss die Zelle, gewichtet mit der Transmission der „nackten“ Probe T_{Probe} , und der integrale Untergrund abgezogen werden:

$$I_{Probe}(\mathbf{q}) = (I_{Probe+Zelle}(\mathbf{q}) - I_{Untergrund}) - T_{Probe}(I_{Zelle}(\mathbf{q}) - I_{Untergrund}) \quad (3.4)$$

Dafür wird zusätzlich eine Messung der Leerzelle, sowie des Untergrundes durchgeführt. Die Untergrundintensität $I_{Untergrund}$ wird auch Dunkelstrom genannt und ist das Signal, welches externe Streustrahlung und elektronisches Rauschen umfasst. In der Neutronenstreuung erhält man den Dunkelstrom durch Blockieren des Strahls mit Cadmium (Cd) oder Borcarbid (B_4C) bei identischem Detektorabstand. Bei Cadmium werden aber harte γ -Teilchen erzeugt, weswegen Borcarbid bevorzugt wird.

Die Transmission der Probe ist nicht direkt zugänglich, da nur die Transmission der Probe mit der Zelle $T_{Probe+Zelle}$ und der Leerzelle T_{Zelle} selber gemessen werden können. T_{Probe} ist aber leicht aus den beiden Transmissionen in der üblichen

Näherung, die das Vertauschen der Absorbanten erlaubt, berechenbar:

$$T_{Probe} = \frac{T_{Probe+Zelle}}{T_{Zelle}} \quad (3.5)$$

Der nicht-gestreute Strahl bei $q \cong 0$ wird mittels eines stark-unempfindlichen Neutronenzahlmonitors, der im Strahlfänger (beamstop) eingebaut ist, in-situ gemessen.

Die letzten Unbekannte in Gleichung (3.2) sind die Detektorempfindlichkeit ϵ und der einfallende Fluss I_0 , welche durch eine Absoluteichung bestimmt werden. Dazu wird die Streuung einer bekannten Probe gemessen (siehe auch Kapitel 3.1.2.1), ihre Intensität $I_c(\mathbf{q})$ wird analog geschrieben als:

$$I_c(\mathbf{q}) = I_0 \epsilon \Delta\Omega_c F_c d_c T_c \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right)_c \quad (3.6)$$

Damit erhält man den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right)_{Probe} &= \left(\frac{T_c}{T_{Probe} \cdot T_{Zelle}} \frac{F_c}{F_{Probe}} \frac{d_c}{d_{Probe}} \frac{l_{Probe}^2}{l_c^2} \frac{(d\Sigma/d\Omega(\mathbf{q}))_c}{I_c(\mathbf{q})} \right) \cdot \\ &\left(I_{Probe+Zelle}(\mathbf{q}) - I_{Untergrund} \right) - \frac{T_{Probe+Zelle}}{T_{Zelle}} \left(I_{Zelle}(\mathbf{q}) - I_{Untergrund} \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Zuvor müssen aber alle gemessenen Intensitäten $I_{x,exp}$ noch normiert und auf die *Totzeit* korrigiert werden. Für die Normierung von I_x gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man normiert sie auf die Messzeit t (was bei den SAXS-Messungen gemacht wurde) oder sie wird auf einen anderen Faktor, der von der Zeit abhängig ist, geeicht. Letzteres ist das übliche Verfahren an der KWS-2, dort eicht man auf den Monitor2, der einen zum Neutronenfluss proportionalen Faktor hinter dem Monochromator misst. Auf diese Weise können Schwankungen im Fluss des Reaktors kompensiert werden. Die Korrektur der Totzeit geschieht durch eine empirische Formel. Die normierten Intensitäten ergeben sich dann zu:

$$I_x = \frac{I_{x,exp} \cdot C_N}{1 - \tau f_0} \quad (3.8)$$

mit der Totzeit τ , der mittleren Detektorzählrate f_0 und dem Normierungsfaktor C_N :

$$C_N = \frac{1}{t} \quad \text{bzw.} \quad C_N = \frac{1}{\text{Monitor2}} \quad (3.9)$$

Durch die Totzeit wird der Fehler korrigiert, der durch nicht-lineare Beschränkungen der Detektorelektronik bei hohen Zählraten entsteht. $d\Sigma/d\Omega(\mathbf{q})$ der Probe

enthält nun nur noch die kohärenten und inkohärenten Beiträge der Teilchen und des Lösungsmittels. Für den kohärenten differentiellen Streuquerschnitt der Teilchen müssen die anderen Beiträge subtrahiert werden:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q})\right)_{\text{Teilchen,coh}} &= \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q})\right)_{\text{Probe}} - \phi \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Teilchen,inc}} \\ &- (1 - \phi) \left(\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q})\right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inc}} \right)_{\text{Lösungsmittel}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

ϕ ist der Volumenanteil der Teilchen. Der inkohärente differentielle Streuquerschnitt lässt sich mit den inkohärenten Streulängen $b_{i,inc}$ errechnen:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inc}} = \frac{\sum_i \sigma_{i,inc}}{4\pi V} \quad (3.11)$$

mit

$$\sigma_{i,inc} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (3.12)$$

V ist dabei das Volumen, über das die Summe in (3.11) läuft. Die Subtraction der inkohärenten Streubeiträge ist nur bei den Messungen mit Neutronen nötig, die Röntgen-Kleinwinkelstreuung misst nur den kohärenten Beitrag. Die experimentell gemessenen inkohärenten differentiellen Streuquerschnitte können aber um den Faktor ≈ 2 größer sein. In Tabelle 3.1 stehen die berechneten $d\Sigma/d\Omega_{inc,theo}$ für die verwendeten Polymere, Lösungsmittel und SiO_2 -Partikel.

3.1.2.1 Absoluteichung

Um die Intensität mit dem makroskopischen differentiellen Streuquerschnitt zu verknüpfen muss, wie in Kapitel 3.1.2 erwähnt, eine Absoluteichung durchgeführt werden. Erst dadurch können alle enthaltenen quantitativen Informationen ausgewertet werden. Zudem ermöglicht sie einen Vergleich von Streukurven, die mit verschiedenen Streutechniken über verschiedene q -Bereiche aufgenommen wurden.

Um eine solche Eichung durchzuführen wird ein Standard gemessen, dessen differentieller Streuquerschnitt bekannt ist. Dazu eignet sich im Besonderen ein flacher Streuer, dies ist aber nicht zwingend.

Absoluteichung an der KWS-2 (SANS)

An der KWS-2 wird die Absoluteichung und die Detektorempfindlichkeit mit Hilfe eines *sekundären Standards* bestimmt. Als flacher Streuer wird Plexiglas

Materialien	$d\Sigma/d\Omega_{inc,theo}$ [cm^{-1}]
NBAc-h	0.35049
EAc-d	0.00806
Tol-h	0.28856
Tol-d	0.00741
MeOH	0.37983
MeOD	0.28631
tBuOH	0.40219
tBuOD	0.36322
PB	0.43095
PS	0.29843
NBAc-St	0.06757

Tabelle 3.1: Theoretische inkohärente Streuquerschnitte der verwendeten Materialien

verwendet. Im Gegensatz zu anderen größeren Einrichtungen, wie z.B. am ILL in Grenoble, wird an der KWS-2 die Detektorempfindlichkeit nicht am Anfang eines Reaktorzykluses, sondern bei jeder Messungreihe mit dem sekundären Standard gemessen. Die Empfindlichkeitsmessung wird durch I_c berücksichtigt, wobei üblicherweise I_c durch $\langle I_c \rangle \cdot \epsilon'$ ersetzt wird. Mit ϵ' wird eine *neue* Empfindlichkeit (Sensitivity) definiert. Idealerweise wird das Signal des flachen Streuers auf seinen Mittelwert normiert und damit die Detektorempfindlichkeit pro Pixel bestimmt:

$$\epsilon'_{ij} = \frac{I_{ij}}{\langle I_c \rangle} \quad (3.13)$$

Das kombinieren der Sensitivity-Messung ϵ' mit der Kalibrierungsmessung $\langle I_c \rangle$ spart Zeit und korrigiert jegliche Schwankung der Detektorelektronik, die größer als die zugeordnete Strahlzeit ist.

Den Standard nennt man sekundär, weil er selber über einen primären Standard geeicht wird. Dafür wird meist das Element Vanadium verwendet, welches fast nur inkohärent streut ($\sigma_{coh} = 0.018$ barn, $\sigma_{inc} = 5.08$ barn). Da diese Streuung aber nur sehr schwach ist, zusätzlich das Vanadium Wasserstoff absorbiert und oxidische Schichten bildet, ist eine direkte Absoluteichung nicht praktikabel. Deshalb wird auf einen sekundären Standard zurückgegriffen, der eine bessere Streuung aufweist und stabiler ist.

Zur Auswertung der SANS-Daten wurde das Programm *DAN* verwendet, welches unter Angabe der notwendigen Parameter die oben aufgeführten Korrekturen durchführt.

Absoluteichung an der Nanostar

Im Gegensatz zur Absoluteichung an größeren Instituten ist die Absoluteichung bei semistationären (SAXS-)Instrumenten i.A. nicht im gleichen Maße üblich. Die Gründe hierfür sind vielfältig, z.B. die schwache Sensitivität der Detektoren oder praktische Erwägungen (siehe auch [10]).

Ein flachstreuender Standard hat den Vorteil, dass eine gute Statistik erzielt wird, da ein Mittelwert über den ganzen q -Bereich gebildet werden kann. Außerdem kann die flache Streuung eine Information über die Güte der Detektorkorrektur liefern. H_2O wäre in diesem Falle eine perfekte Sonde, aber im Gegensatz zur Neutronenstreuung ist die Intensität bei Röntgenstrahlung sehr gering.

Deshalb haben wir einen anderen sekundären Standard gesucht, der stark streut, sehr genau ist, einfach zu handhaben und vorallem stabil ist.

Einen solchen haben wir in dem Thermoplast *FEP1400A* der Firma Dupont gefunden. FEP steht für Per-Fluoro-Ethylen-Propylen (Abb. 3.3), ein Copolymer aus fluoriertem Propylen und Ethylen mit einem Molekulargewicht von $M = 10000 - 100000$ kg/mol. Das Verhältnis von Tetra-Fluoro-Ethylen zu Hexa-Fluoro-Propylen ist in etwa 90 : 10. In FEP bilden sich sphärische Mikrosepara-

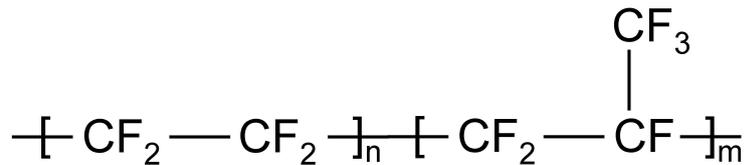


Abbildung 3.3: Strukturformel für ein Per-Fluoro-Ethylen-Propylen Copolymer

tionen mit einer mittleren Größe von $\langle R_g \rangle \approx (86 \pm 2) \text{ \AA}$ (aus SANS Messungen). Die radial gemittelte Streukurve (Abb. 3.4) ist bestimmt von einem Formfaktor, welcher mit q^{-4} abfällt, mit einem scharfen Strukturpeak.

Die Idee hinter der Verwendung eines nicht-flachen Streuers ist es, die Intensität des Peaks mit dem differentiellen Streuquerschnitt zu verknüpfen. Dafür wurde das FEP1400A am ESRF (**E**uropean **S**ynchrotron **R**adiation **F**acility, Grenoble) gemessen und absolut geeicht:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{peak}^{ESRF} = (0.6657 \pm 0.0002) \text{ cm}^{-1} \quad (3.14)$$

mit einer Transmission von $T(1.54 \text{ \AA}) = 0.382$ und einer Probendicke von $d_{FEP} = 0.35 \text{ mm}$.

Da die radiale Mittelung des Streubildes intern im Programm von *Bruker* gemacht wird und der zugrunde liegende Algorithmus nicht zugänglich ist, sind wir

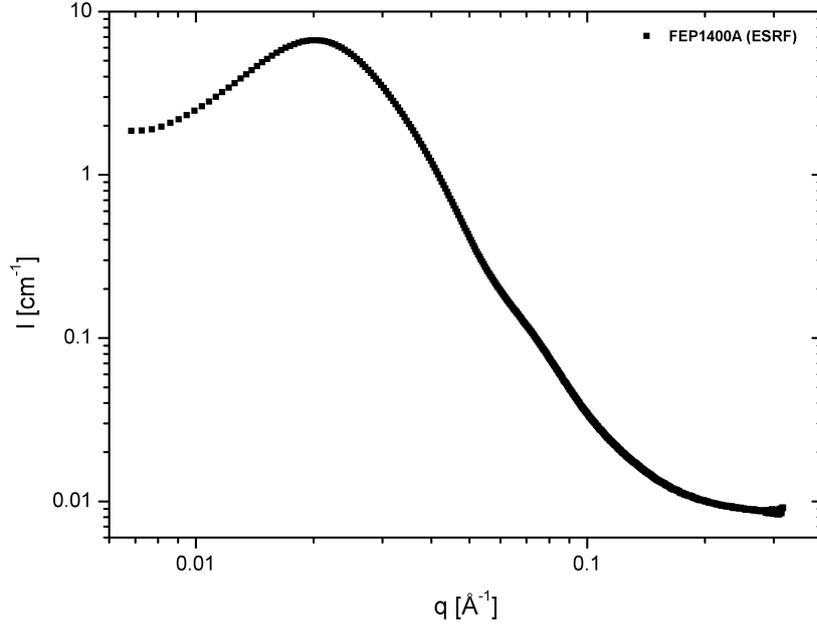


Abbildung 3.4: Streukurve von FEP1400A gemessen am ESRF

dazu übergegangen, statt der Peakhöhe I_{peak} , die integrierte Intensität I_{sum} unter der radial gemittelten Streukurve zu verwenden, welche proportional zu einander sind. Dadurch soll die Statistik verbessert und der Fehler auf die Peakhöhe minimiert werden. I_{sum} ist dabei nicht mehr als die Summe aller registrierten Ereignisse auf dem Detektor, normiert auf die Messzeit.

I_{peak} und I_{sum} wurde an der Nanostar für verschiedene Spannungs- und Strommeinstellungen gemessen und gegeneinander aufgetragen. Man erhält den linearen Zusammenhang:

$$I_{peak} = -(0.00563 \pm 0.00044) + (0.00177 \pm 0.000012) \cdot I_{sum} \quad (3.15)$$

Man hat dann mit (3.14) und (3.15) die für die Absoluteichung (3.7) notwendigen Werte gefunden:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_c = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{peak}^{ESRF} = 0.6657 \text{ cm}^{-1} \quad (3.16)$$

und

$$I_c = I_{peak} = -0.00563 + 0.00177 \cdot I_{sum} \quad (3.17)$$

Testmessungen mit einem ähnlichen Produkt, FEP500A, ergaben:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{peak}^{Nanostar} = 0.00249 \text{ cm}^{-1} \quad (3.18)$$

gegenüber

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{peak}^{ESRF} = 0.00243 \text{ cm}^{-1} \quad (3.19)$$

Die Abweichung durch die verwendete Eichung beträgt letztlich 2.4%.

3.1.2.2 Einfluss der instrumentellen Auflösung

Die endliche Auflösung der verwendeten Instrumente führt dazu, dass die q -Werte in den gemessenen Streukurven „verschmiert“ sind. Verursacht wird dieser Effekt u.a. durch die endliche Größe der Detektorpixel, die endliche Strahldivergenz und die $\Delta\lambda/\lambda$ -Unschärfe. In der Neutronenstreuung trägt besonders die breite Wellenlängen-Verteilung der Neutronen zur Verschmierung bei.

Diese Effekte müssen berücksichtigt werden, wenn die experimentell ermittelten Daten mit theoretischen Modellen verglichen werden sollen. Dies wird durch eine Auflösungsfunktion $R(q, q_0)$ getan, mit der der Modellstreuquerschnitt gefaltet werden muss:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q_0) = \int_0^\infty dq R(q, q_0) \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q) \quad (3.20)$$

$R(q, q_0)$ bestimmt die Verteilung der q -Werte um einen Mittelwert q_0 . Pedersen et al. [3, 22, 20] folgend kann die Auflösungsfunktion durch eine normierte Gauß-Funktion angenähert werden. Drei Hauptbeiträge müssen dafür betrachtet werden:

- Aus der **Wellenlängenunschärfe** resultiert der Fehler:

$$\sigma_\lambda = \frac{q_0}{2\sqrt{2 \ln 2}} \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \quad (3.21)$$

- Der Fehler durch die endliche **Detektorauflösung** wird durch den Abstand l der Probe zum Detektor und durch die Größe eines Detektorpixels A bestimmt:

$$\sigma_D = \frac{k_0}{2\sqrt{2 \ln 2}} \frac{A}{l} \quad (3.22)$$

Der Wellenvektor k_0 ist gegeben durch $k_0 = 2\pi/\lambda_0$.

- Der dritte Beitrag zum Gesamtfehler wird durch **Kollimationseffekte** verursacht:

$$\sigma_C = \frac{k_0}{2\sqrt{2\ln 2}} \Delta\Theta \quad (3.23)$$

$\Delta\Theta$ ist definiert durch die Radien r und R der Proben-, bzw. Kollimationsblende, deren Abständen zum Detektor, l und L , und den dadurch gegebenen Winkeln α_1 und α_2 .

$$\Delta\Theta = \begin{cases} \frac{2R}{L} - \frac{r^2}{2R} \frac{(l+L)^2}{l^2L} & , \alpha_1 \leq \alpha_2 \\ 2r \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{L} \right) - \frac{r^2}{2R} \frac{l}{L(l+L)} & , \alpha_1 > \alpha_2 \end{cases} \quad (3.24)$$

Eine schematische Darstellung der geometrischen Situation ist in Abbildung 3.5 gegeben.

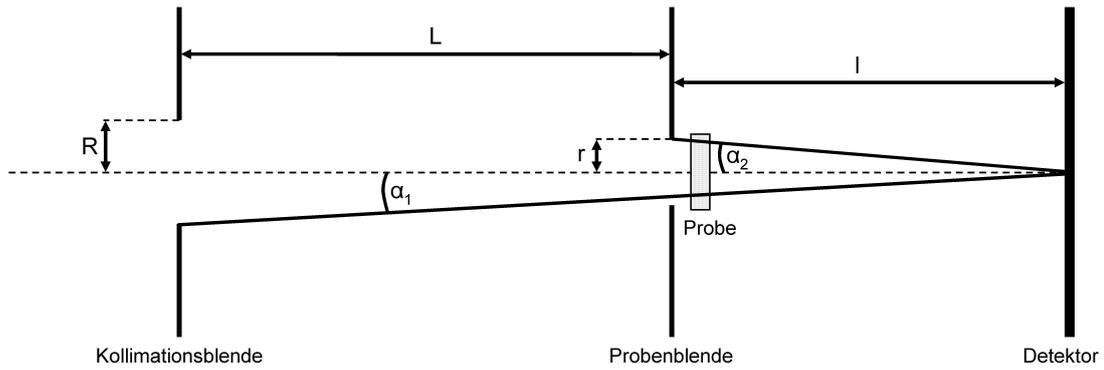


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer typischen Konfiguration eines SANS-Instruments

Für die Auflösungsfunktion $R(q, q_0)$ ergibt sich:

$$R(q, q_0) = \frac{1}{\sigma_q \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2\sigma_q^2}\right) \quad (3.25)$$

mit dem Gesamtfehler:

$$\sigma_q^2 = \sigma_\lambda^2 + \sigma_D^2 + \sigma_C^2 \quad (3.26)$$

$$= \frac{1}{8\ln 2} \left[q_0^2 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^2 + k_0^2 (\Delta\Theta)^2 + k_0^2 \left(\frac{D}{l} \right)^2 \right] \quad (3.27)$$

3.1.3 Kontrastvariation

Wie in Kapitel 2.1 kurz erwähnt, so bietet die Neutronenstreuung einen einzigartigen Vorteil: Die Streulänge eines Atoms ist von seinem Kern abhängig und kann von Isotop zu Isotop stark unterschiedlich sein (im Gegensatz zur Röntgenstreuung, wo die Streulänge von der Anzahl Elektronen in der Hülle abhängt, welche konstant für Isotope ist). Wasserstoff und sein Isotop Deuterium sind hierbei besonders hervorzuheben. Zum einen ist der Unterschied der Streulängen besonders groß, Wasserstoff hat eine negative kohärente Streulänge von $b_{coh} = -3.7409 \cdot 10^{-13}$ cm, während die von Deuterium positiv ist: $b_{coh} = 6.6746 \cdot 10^{-13}$ cm. Zum anderen ist Deuterium ein stabiles Isotop, welches durch spezielle chemische Verfahren gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Auf diese Weise kann die Streulängendichte eines Moleküls gezielt manipuliert werden, ohne dass die chemischen Eigenschaften verändert werden. In der Röntgenstreuung, zum Beispiel, ist dies nicht möglich, da die Streulänge eines Atomes von der Anzahl Elektronen in seiner Hülle abhängt, welche für zwei Isotope eines Elementes konstant ist.

Durch die Mischung von deuterierten (d) und protonierten Lösungsmitteln (h) ist möglich, die mittlere Streulängendichte des Lösungsmittelgemisches $\rho_0 = \rho_{h/d}$ so zu variieren, dass der Kontrast $\Delta\rho$ aus Gleichung 2.27 gleich Null wird:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_{h/d} \quad (3.28)$$

wobei $\rho_{h/d}$ die Summe der Streulängendichten der Lösungsmittelkomponenten, gewichtet mit ihren Volumenanteilen ϕ , ist:

$$\rho_{h/d} = \phi_h \rho_h + \phi_d \rho_d \quad (3.29)$$

In einem 2 Phasensystem, wie z.B. die unmodifizierten SiO_2 -Partikel in Lösungsmittel, bedeutet dies, dass keine kohärente Streuung der Partikel zu sehen ist. In einem 3-Phasensystem, wie die polymerbeschichteten Partikel in Lösung, kann die Streulängendichte des Lösungsmittelgemisches unterschiedliche Bereiche maskieren („matchen“): Ist die Streulängendichte gleich der des Kernes ($\rho_{h/d} = \rho_c$), so ist im Streuexperiment nur die Streuung der Schale zu sehen. Umgekehrt, wenn $\rho_{h/d}$ gleich der Streulängendichte der Schale ρ_{sh} ist, ist nur die Streuung des Kernes sichtbar. Das folgt umgehend aus Gleichung 2.35 in Kapitel 2.2.2. Ist die Streulängendichte der Lösung verschieden von ρ_c und ρ_{sh} , so spricht man vom Vollkontrast, durch die Quadrierung von $A(q)$ treten dann Kreuzterme zwischen dem Kern-Formfaktor und dem Formfaktor der Schale auf.

Neben der Berechnung der Streulängendichte gibt es auch die Möglichkeit diese experimentell zu messen, was besonders dann sinnvoll ist, wenn die genaue Struktur und chemische Zusammensetzung eines Streuers nicht bekannt ist, wie

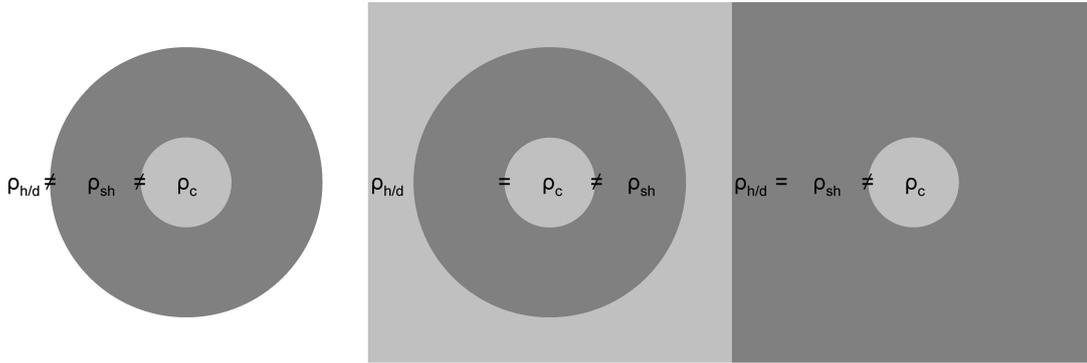


Abbildung 3.6: Prinzip des Kontrastmatching: Voll-Kontrast, Schalen-Kontrast, Kern-Kontrast.

es z.B. bei den verwendeten SiO_2 -Partikeln der Fall ist. Dafür muss eine Kontrastreihe angesetzt werden: Die Partikel werden in geringer Konzentration in Lösungsmittelgemischen mit verschiedenen Verhältnissen von ϕ_h zu ϕ_d mit Neutronenkleinwinkelstreuung gemessen. Bei $q = 0$ gilt für die Streuintensität I :

$$I(q = 0) = \phi V \Delta\rho^2 = \phi V (\rho_p - \rho_{h/d})^2 \quad (3.30)$$

Man trägt die durch Interpolation abgelesenen Werte von I_0 , normiert auf den Volumenanteil ϕ , gegen die bekannte Streulängendichte $\rho_{h/d}$ auf und passt an die Messpunkte eine Parabelfunktion $y = a + b \cdot x + c \cdot x^2$ an. Die gesuchte Streulängendichte ρ_p ist der x-Wert im Minimum der Parabel:

$$\rho_p = -\frac{b}{2c} \quad (3.31)$$

Die Ergebnisse für die Auswertung der Kontrastreihe mit den NBAC-St-Partikeln werden in Kapitel 4.3 behandelt. Die Berechnung der kohärenten Streulängendichten erfolgt gemäß:

$$\rho = \sum_i \frac{b_i}{V_i} = \sum_i \frac{b_i}{M_i} \varrho N_A \quad (3.32)$$

In Tabelle 3.2 und 3.3 stehen die Streulängendichten der verwendeten Lösungsmittel und Polymere, sowie die zu deren Berechnung nötigen Größen.

Element	Molare Masse M [g/mol]	Streulänge b [10^{-13}cm]
C	12.0107	6.6484
H	1.00794	-3.7409
D	2.0141	6.6746
O	15.9994	5.8054
Si	28.0855	4.15071

Tabelle 3.2: Streulängen und molare Massen von ausgewählten Elementen

Material	Summenformel	Dichte	Streulängendichte
		ϱ [g/cm ³]	ρ [10^{10}cm^{-2}]
Tol-h	C_7H_8	0.864	0.93807
Tol-d	C_7D_8	0.943	5.6646
NBAc-h	$C_6O_2H_{12}$	0.882	0.30227
EAc-d	$C_4O_2H_8$	0.984	5.6452
MEK-h	C_4OH_8	0.810	0.16722
MeOH	CH_3OH	0.791	-0.37312
MeOD	CH_3OD	0.813	1.1712
t-BuOH	C_4H_9OH	0.775	-0.31546
t-BuOD	C_4H_9OD	0.786	0.34057
Polystyrol	C_8H_8	1.05	1.4122
Polybutadien	C_4H_6	0.895	0.41335

Tabelle 3.3: Summenformeln, Dichten und Streulängendichten der verwendeten Materialien

3.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Mit einem *Transmissions-Elektronen-Mikroskop* (TEM) können, im Gegensatz zu Streuversuchen, SiO_2 -Partikel im realen Raum abgebildet werden. Dieses Abbildungsverfahren wurde verwendet, um einen ersten Eindruck von den Partikeln zu gewinnen und erste Abschätzungen zur Größe und Polydispersität zu machen.

Untersucht wurden zum einen die unmodifizierten NBAc-St-Partikel, zum anderen zwei polymerbeschichtete Partikel mit unterschiedlichen Kettenlängen: Probe EHI.179 (PB-15k) und Probe EHII.2 (PB-105k). Dafür wurden drei etwa 0.8%ige Lösungen angesetzt. Die oberflächenmodifizierten Partikel wurden in Tol-h gelöst, während die NBAc-St-Lösung mit NBAc-h verdünnt wurde. Die Lösung wurden auf jeweils auf ein Gitter gegeben, welches aus Kohlenstoff beschichtetem Kupfer besteht, und dann im Hochvakuum getrocknet.

Die Messungen erfolgten mit einem *Philips CM 200* TEM mit einer Betriebsspannung von 200 kV (Abb. 3.7).



Abbildung 3.7: Philips CM 200 TEM

3.3 Proben

3.3.1 SiO₂-Nanopartikel

Die verwendeten Silica-Nanopartikel sind von *Nissan Chemical Industries, LTD.* unter dem Markennamen *ORGANOSILICASOL*TM kommerziell erhältlich. Unter dem Oberbegriff *ORGANOSILICASOL*TM gibt es mehrere Varianten dieser Partikel in unterschiedlichen Größen und in verschiedenen Lösungsmitteln. Im Hinblick auf das Ziel des NanoModel-Projektes kam nur die kleinste erhältliche Partikelgröße in Frage, während die Wahl des Lösungsmittel von den Polymerisationsmethoden abhing, mit denen die Partikel später beschichtet werden sollten. Deshalb wurden drei verschiedene Partikelarten mit den Typenbezeichnungen *Tol-St*, *MEK-St* und *NBac-St* ausgewählt. Der erste Teil der Namen bezeichnet dabei das Lösungsmittel, in dem die Partikel dispergiert sind. Tol steht dabei für Toluol, MEK für Methylethylketon und NBac für N-Butylacetat. In dieser Arbeit wurden diese Namen übernommen, wobei „St“ generell auf die SiO₂-Partikel deuten soll: NBac-St sind dann die vom Hersteller gelieferten, nicht weiter modifizierten, Partikel, während z.B. Tol-PB15k-St die Nanopartikel modifiziert mit Polybutadien (PB) mit einem Molekulargewicht von 15000 g/mol in Toluol bezeichnen. Dabei muss Toluol nicht zwangsläufig das gleiche Lösungsmittel sein, in dem die St-Partikel ursprünglich dispergiert waren.

Laut Hersteller sind die St-Partikel sphärisch und haben einen Durchmesser von 100 – 150 Å. In Tabelle 3.4 sind weitere Herstellerangaben zu den einzelnen Nanopartikellösungen aufgeführt.

ORGANO-SILICASOL TM	Partikel-durchmesser [Å]	SiO₂-Gehalt [Gew.-%]	spez. Dichte (bzgl. Wasser)
Tol-St	100 – 150	40 – 41	–
MEK-St	100 – 150	30 – 31	0.98 – 1.02
NBac-St	100 – 150	30 – 31	0.98 – 1.02

Tabelle 3.4: Herstellerangaben zu den Nanopartikeln in den jeweiligen Lösungen

Die Überprüfung der Dichte zeigte eine gute Übereinstimmung (Kapitel A.1). Die Angabe des SiO₂-Gehaltes ist auf Grund der organischen Modifizierung der Partikel nicht sinnvoll, weshalb Messungen zur Bestimmung des Massenanteils der Partikel im Lösungsmittel durchgeführt wurden (Tabelle 3.5). Im Folgenden wurden generell keine Herstellerangaben für quantitative Auswertungen verwendet, sondern nur mit Werten gerechnet, die zuvor selbst bestimmt wurden.

Auf der Oberfläche der Partikel befinden sich \sim fünf OH-Gruppen pro nm², wobei vom Hersteller davon etwa 20% modifiziert worden sind, um die Partikel in

NBAc-St	MEK-St	Tol-St
30.69 Gew.%	29.67 Gew.%	49.996 Gew.%

Tabelle 3.5: Massenanteile der Nanopartikel in den jeweiligen Lösungsmitteln

organischen Lösungsmittel dispergieren zu können. NBAc-St und MEK-St sind mit SiMe_3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) modifiziert, während Tol-St ein nicht näher spezifiziertes organisches Molekül auf der Oberfläche hat, welches von Nissan als eine Art „Regenschirm“ beschrieben wird. Diese Angaben des Herstellers wurden u.a. mit Si-29-NMR Messungen verifiziert. Im Folgenden werden die nur vom Hersteller modifizierten Partikel als „unmodifiziert“, also nicht weiter modifiziert, bezeichnet.

Ursprünglich war Tol-St wegen dem für das Funktionalisieren mit Polymeren idealen Lösungsmittel Toluol ausgesucht worden. Die unterschiedliche Oberflächenmodifizierung der Tol-St-Partikel führt allerdings dazu, dass die Oberfläche nicht mehr für eine Beschichtung mit Polymeren zugänglich ist, was sich bei den ersten Versuchen zeigte. Eine genauere Untersuchung von Tol-St war deshalb für diese Arbeit nicht mehr nötig, im späteren Verlauf wird allerdings der Vollständigkeit wegen noch einmal kurz auf diese eingegangen.

Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Partikelarten NBAc-St und MEK-St lassen sich stets auf das Lösungsmittel zurückführen, weshalb im Folgenden davon ausgegangen wird, dass die Nanopartikel beider Dispersionen identisch sind.

3.3.2 Herstellung der Polymer-Beschichtung

Zur Herstellung der Polymer-Beschichtung gibt es grundlegend verschiedene Techniken. An dieser Stelle sollen die beiden Verfahren mit ihren Ansätzen kurz vorgestellt werden und ihre Vor- und Nachteile erörtert werden.

3.3.2.1 Beschichtung durch „grafting from“

Das Grundprinzip des „grafting from“ ist das Wachsen der Polymerketten vom SiO_2 -Partikel weg. Dies geschieht z.B. mit der kontrolliert radikalischen Polymerisation. Dazu sind mehrere Schritte notwendig:

1. Als erstes wird ein Initiator auf die Oberfläche der Partikel gebracht. Dies sind Moleküle mit einer Endgruppe, von der aus die Polymerisation gestartet (initiiert) werden kann. Für die kontrolliert radikalische Polymerisation via ATRP (atom transfer radical polymerization) wird dabei ein Halogenrest verwendet. Für das Aufbringen des Initiators auf die Oberfläche der

SiO_2 -Partikel ist der Initiator mit einer Chlorsilan-Endgruppe ($SiMe_2Cl$) versehen, die zu einer kovalenten Bindung führt.

2. Im zweiten Schritt wird das Monomer zu den Oberflächen-modifizierten Partikeln gegeben und die Polymerisation gestartet.
3. Die Steuerung der Polymerkettenlänge erfolgt über die Zeit, die der Polymerisation gegeben wird.
4. In einem vierten und letzten Schritt wird die Polymerisation mit einem „end-capping“ Reagenz terminiert, welches zu inaktiven Kettenenden führt. Die quantitative Umsetzung aller Kettenenden ist aber nicht immer problemlos zu erreichen.

In Abbildung 3.8 sind die verschiedenen Schritte zur Herstellung der Polymer-Beschichtung schematisch dargestellt.

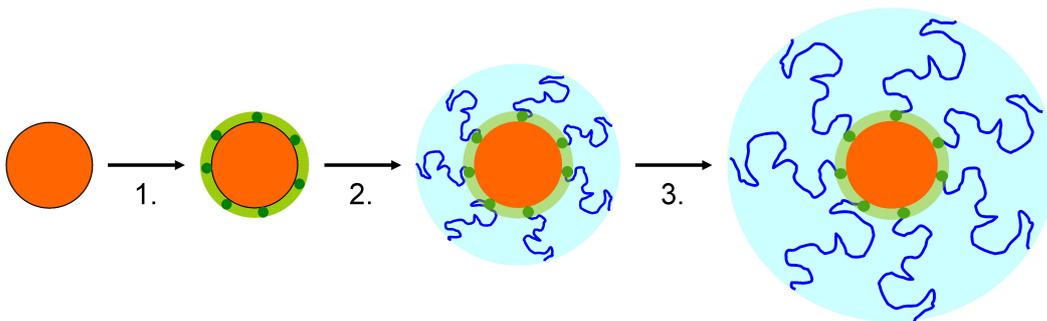


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der kontrolliert radikalischen Polymerisation

Die kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken lassen sich nur für eine begrenzte Auswahl an Monomeren durchführen, wie z.B. Styrol oder Methylmethacrylat, welche ein hohes *Entanglement-Molekulargewicht* haben. Sie erlaubt aber z.B. für Polystyrol (PS) eine gute Kontrolle der Polymerisation für Molekulargewichte unterhalb von $M_n < 100$ kg/mol. Dies schlägt sich in einer relativ niedrigen Polydispersität der Kettenlängen nieder: Es lassen sich ein M_w/M_n von ≈ 1.09 erreichen. Falls das „end-capping“ im 4. Schritt nicht vollständig ist, können die Partikel beim Erhitzen, z.B. in einer Polymerschmelze, miteinander vernetzen („*cross-linking*“).

3.3.2.2 Beschichtung durch „grafting to“

Ein völlig anderer Ansatz zur Herstellung der Polymer-Beschichtung wird ausgehend von der anionischen Polymerisation verfolgt. Hierbei werden erst Polymer-

ketten durch anionische Polymerisation erzeugt und anschließend auf die Partikeloberfläche gebracht (Abb. 3.9).

1. Dazu wird ähnlich wie in Kapitel 3.3.2.1 zunächst die Oberfläche der SiO_2 -Partikel mit einer *Linker-Gruppe* versehen, wobei auch hier ein Teil der verbliebenen OH-Gruppen funktionalisiert wird. Die Linker, z.B. Me_2SiCl_2 , unterscheiden sich aber vom Initiator der kontrolliert radikalischen Polymerisation, da von ihnen nicht die Polymerisation gestartet werden soll, sondern sie nur als Verbindungsglied zwischen Polymerkette und dem Partikel dienen.
2. Nun werden Polymerketten anionisch polymerisiert und abschließend dann zu den modifizierten Nanopartikeln gegeben.
3. Durch die anionische Polymerisation hat jede Polymerkette noch eine aktive Endgruppe, die mit einer Linker-Gruppe auf der Oberfläche der Partikel reagieren kann.

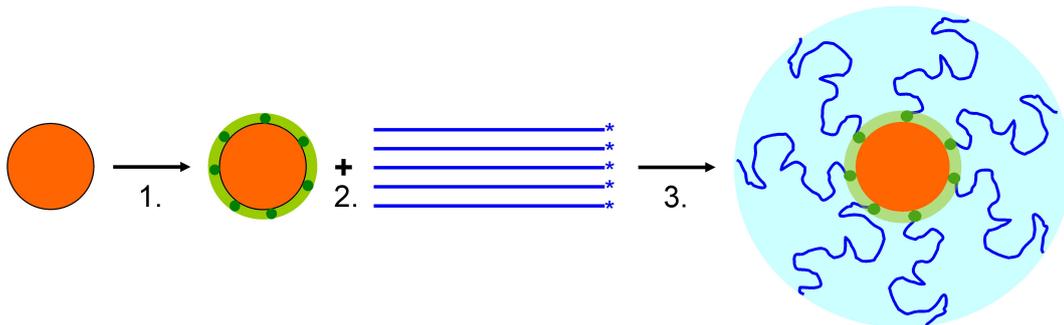


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der anionischen Polymerisation

Im Gegensatz zur Beschichtung von Partikeln mittels der kontrolliert radikalischen Polymerisation lassen sich auch Polymere mit niedrigem Entanglement-Molekulargewicht, z.B. Polybutadien (PB), auf die Oberfläche aufbringen. Ein weiterer Vorteil ist eine noch geringere Polydispersität $M_w/M_n \approx 1.02$ bei gleichzeitig höheren möglichen Molekulargewichten von $M_n > 500 \text{ kg/mol}$. Zudem sind die Enden der Polymerketten nicht reaktiv.

Allerdings ist das gesamte Herstellungsverfahren deutlich komplexer und auch zeitaufwändiger als das im vorherigen Kapitel 3.3.2.1 beschriebene.

Bei der Abwägung der Vor- und Nachteile beider Techniken müssen die Anforderungen des erforderlichen Systems berücksichtigt werden. So kann durchaus eine

Vernetzung der Polymerketten zwischen Partikeln ein erwünschter Effekt sein, was jedoch in dieser Arbeit nicht der Fall ist.

Ein weiterer Vorteil der anionischen Polymerisation ist die Herstellung von sehr genau definierten Block-Copolymeren, ein Ergebnis, was mit anderen Polymerisationsverfahren nicht erzielt werden kann. In dieser Arbeit konnte davon noch kein Gebrauch gemacht werden, allerdings ergeben sich dadurch Möglichkeiten, die Kettenkonformation einer Polymerkette exakter zu bestimmen.

3.3.3 Probenpräparation

Die Herstellung der Probenlösungen für die Messungen war im Prinzip stets die gleiche. Zunächst wurde die theoretische Zusammensetzung der gewünschten Lösung berechnet, anschließend sind die theoretischen Lösungsmittel- und Partikelmengen auf einer Analysenwaage möglichst genau eingewogen worden. Dabei lagen die unmodifizierten SiO_2 -Partikel, wie in Kapitel 3.3.1 erwähnt, dispergiert in verschiedenen Lösungsmitteln vor, während die polymerbeschichteten Partikel getrocknet waren.

Der Volumenanteil an Partikeln in den Lösungen sollte dabei so gewählt sein, dass Konzentrationseffekte (Kap. 2.3) in der Streuung zu vernachlässigen sind, aber dennoch möglichst stark streuen. Deshalb wurde eine Partikelkonzentration von 1% gewählt. Da zunächst die genauen Dichten der modifizierten und unmodifizierten Partikel nicht bekannt waren, wurden Massenprozent verwendet und die Einwaagen dann später in Volumenprozent umgerechnet. Im Folgenden sind alle Prozentangaben in Massenprozent, Volumenprozent werden extra gekennzeichnet. Im Anhang A.1 finden sich die dazu notwendigen Werte.

Die für die Einwaagen verwendete Waage war eine *RC210S* der Firma *Sartorius*, ihr Fehler liegt unter 1 mg. Der Fehler auf den Volumenanteil der Partikel und der Lösungsmittelgemische ist deshalb vor allem bestimmt durch:

- den Fehler auf die Dichten der Partikel und Lösungsmittel,
- den Fehler auf den Massenanteil der Partikel in der Ausgangslösung,
- eventuelle Verdunstung von leicht flüchtigen Lösungsmittelanteilen,
- und die Fehler der GPC, SLS und Elementaranalyse (siehe Anhang).

Zudem können die polymerbeschichteten Partikel einen Anteil freien Polymers von bis zu 3% enthalten. Eine Abschätzung des Volumenanteilfehlers auf 5% scheint deshalb sinnvoll.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Eine quantitative Auswertung der TEM-Aufnahmen kann nur unter Vorbehalt geschehen, da die Möglichkeit besteht, dass durch die Energie des Elektronenstrahls das SiO_2 der Partikel umkristallisiert und somit die Größe der Teilchen verändert wird [13][1]. Die hier gewonnenen Daten dienen lediglich als Anhaltspunkte bei der Auswertung der Streuexperimente.

4.1.1 TEM von NBAC-St

Die getrockneten NBAC-St Partikel zeigen unter dem Transmissions-Elektronen-Mikroskop eine Tendenz zu größeren Clustern, wobei nur wenige freie Teilchen zwischen den geclusterten Objekten vorliegen (Abb. 4.1). Diese Cluster sind stabil und die Partikel lassen sich, wenn sie einmal getrocknet sind, nicht wieder in einem Lösungsmittel dispergieren. Die Aggregation der Teilchen muss aber nicht zwangsläufig bedeuten, dass die Partikel auch in Lösung als Cluster vorliegen. Die Teilchen als solche können augenscheinlich als näherungsweise kugelförmig angesehen werden.

In Gebieten mit freien Teilchen kann eine quantitative Auswertung der Teilchengrößen vorgenommen werden, dazu wurden die Gebiete von Interesse herangezogen (Abb. 4.2) und als *.tif-Bild gespeichert. Auf diesen Bildern wurde die Vermessung der Teilchenradien durchgeführt. Auf den ersten Blick lässt sich direkt erkennen, dass die Größen der Teilchen breit verteilt sind. Die statistische Auswertung der Radien bestätigt dies, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Ausgewertet wurden 500 Partikel. Eine Anpassung einer Lognormal-Verteilung liefert einen Radius von $R_{av} = (73.01 \pm 1.27) \text{ \AA}$ mit der Verteilung $\sigma = (0.34 \pm 0.02)$.

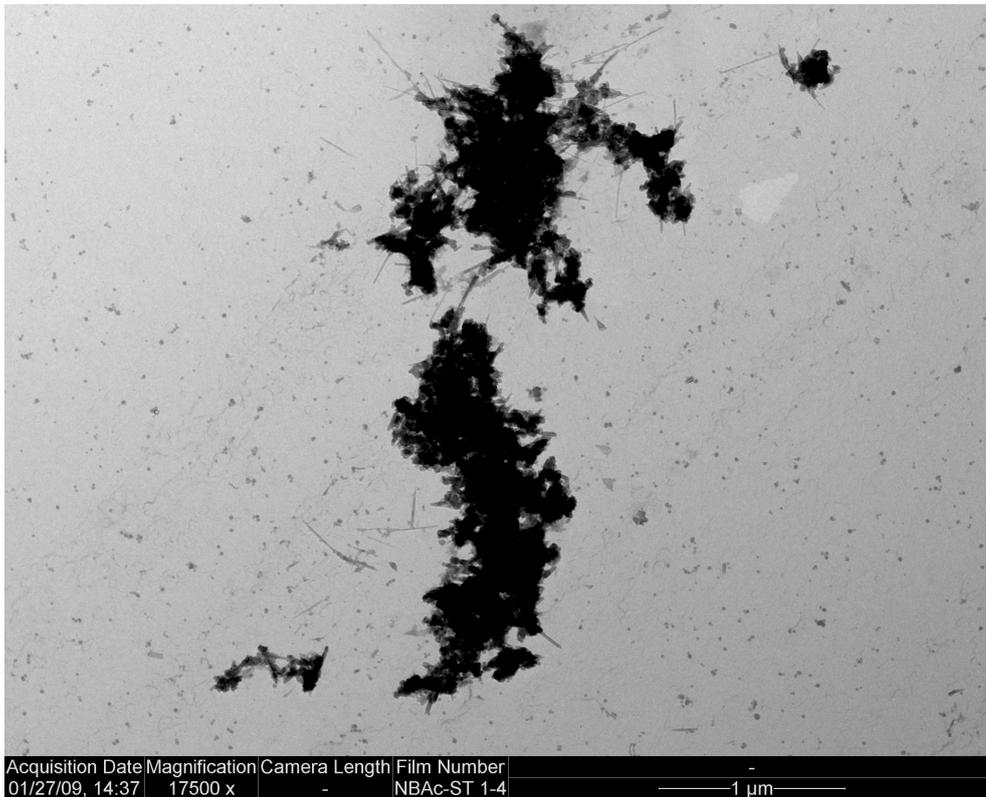


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme der getrockneten NBAc-St Partikel: Übersicht mit Clustern und freien SiO₂-Partikeln.

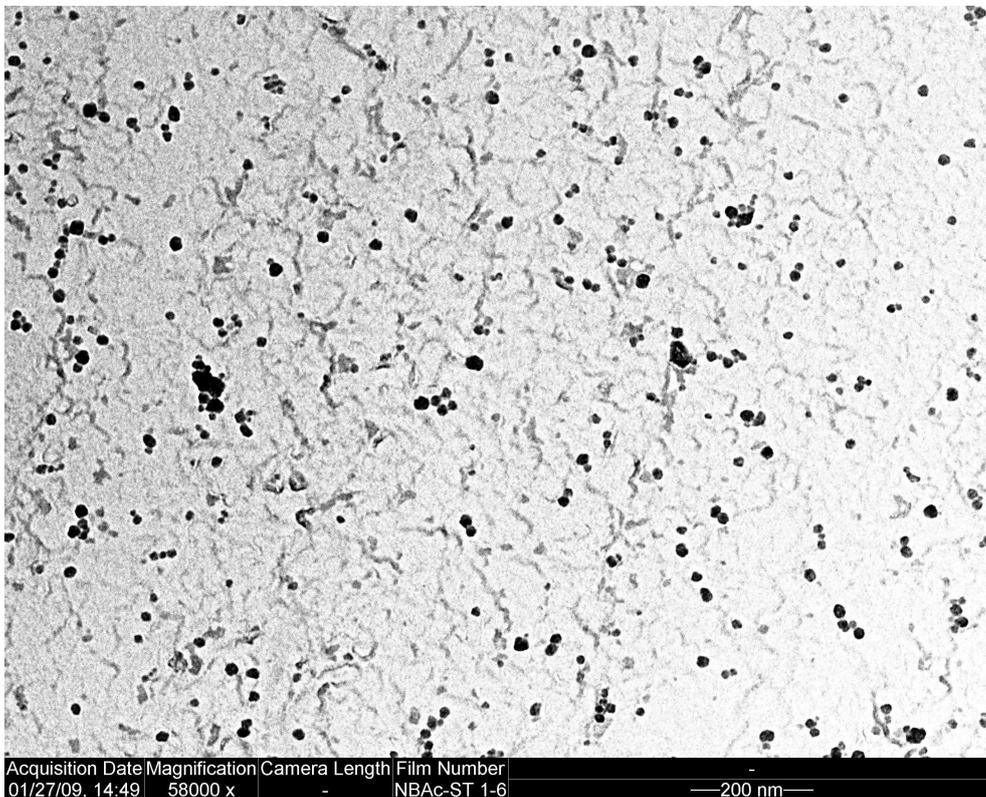


Abbildung 4.2: Vergrößerung eines Gebietes mit freien SiO₂-Partikeln.

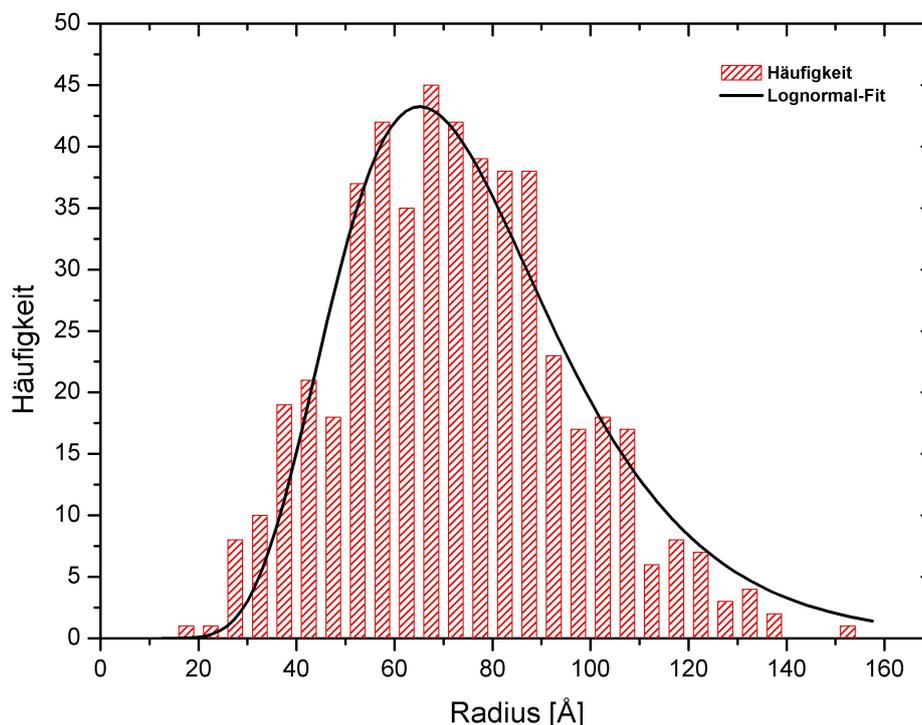
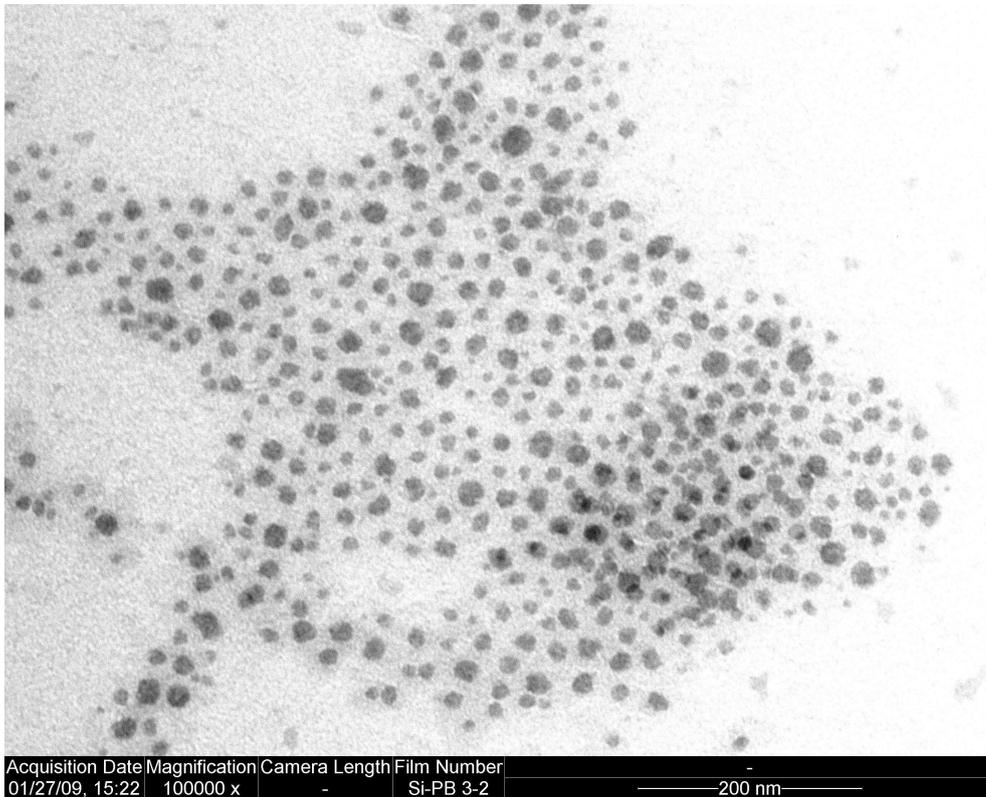
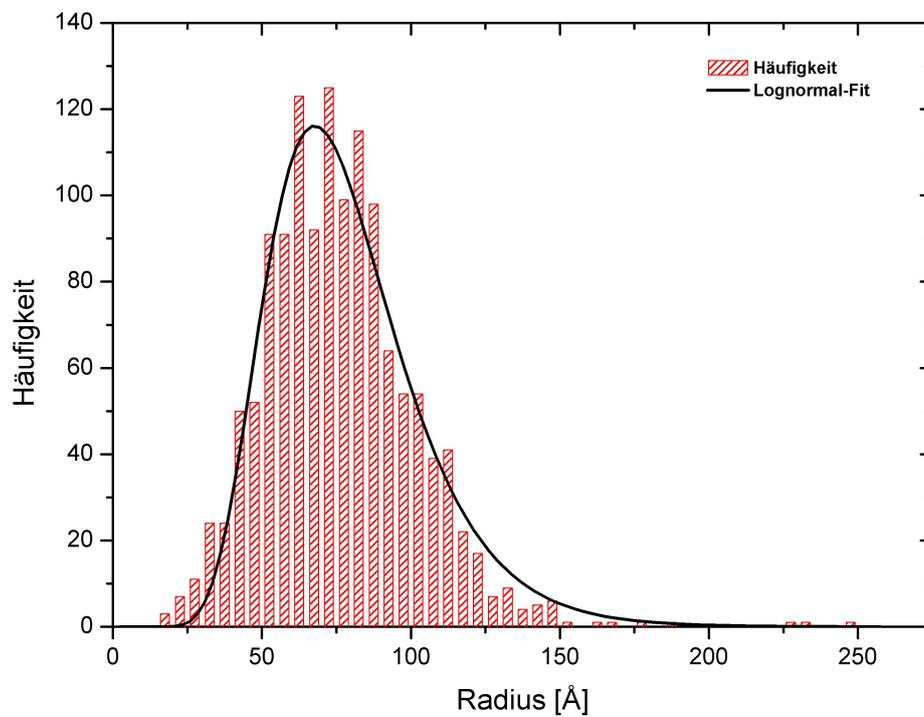


Abbildung 4.3: Häufigkeit der gemessenen Partikelradien, angepasst mit einer Lognormal-Verteilung mit $R_{av} = 73.01 \text{ \AA}$ und $\sigma = 0.34$.

4.1.2 TEM von PB-15k-St

Die geringe Elektronendichte der Polymerketten, mit denen die SiO_2 -Partikel beschichtet sind, haben unter dem TEM nur wenig Kontrast gegenüber der relativ hohen Elektronendichte der SiO_2 -Partikel. Deshalb lässt sich die Polymerhülle auf den TEM-Aufnahmen auch nur erahnen, während der feste SiO_2 -Kern gut zu sehen ist (Abb. 4.4). Im Unterschied zwischen den unmodifizierten Partikeln in Kapitel 4.1.1 und den beschichteten in Abbildung 4.4 sind die Kerne nicht geclustert und zeigen auch keine Tendenz dazu. Daraus kann geschlossen werden, dass die Beschichtung scheinbar nicht um Cluster, sondern um einzelne Partikel geschieht. Als weiteres lässt sich schließen, dass die unmodifizierten Partikel in Lösung keine festen Aggregate bilden, sondern dass zumindest durch die Oberflächenmodifizierung (Kap. 3.3.2) die Cluster aufgebrochen werden können.

Die quantitative Vermessung der SiO_2 -Kerne ist aus diesen Aufnahmen leichter, da die Kerne durch die Polymerhülle klarer von einander abgegrenzt sind. Zudem ist die Anzahl auswertbarer Partikel größer durch das Fehlen von größeren Aggregaten. Dadurch beruht die Statistik hier auf 1335 Partikeln. Mit der Lognormal-Verteilung erhält man einen Kernradius von $R_{av} = (75.03 \pm 0.80) \text{ \AA}$ und eine Polydispersität von $\sigma = (0.32 \pm 0.01)$ (Abb. 4.5).

Abbildung 4.4: TEM-Aufnahme von SiO₂-Partikeln, beschichtet mit PB15k.Abbildung 4.5: Häufigkeit der gemessenen SiO₂-Partikelradien, angepasst mit einer Lognormal-Verteilung mit $R_{av} = 75.03 \text{ \AA}$ und $\sigma = 0.32$.

4.1.3 TEM von PB-105k-St

Die TEM-Aufnahmen der mit PB-105k-Ketten beschichteten Teilchen sind ähnlich zu denen der PB-15k-St-Partikel (Abb. 4.6). Auffällig ist der größere Abstand zwischen den einzelnen Partikeln, was eine dickere Schale impliziert. Die Dicke der Polymerhülle ist somit abhängig vom Molekulargewicht, respektive von der Länge der aufgetragenen Polymerketten. Beim Vergleich der Bilder muss allerdings darauf geachtet werden, dass die Bilder verschiedene Vergrößerungen zeigen.

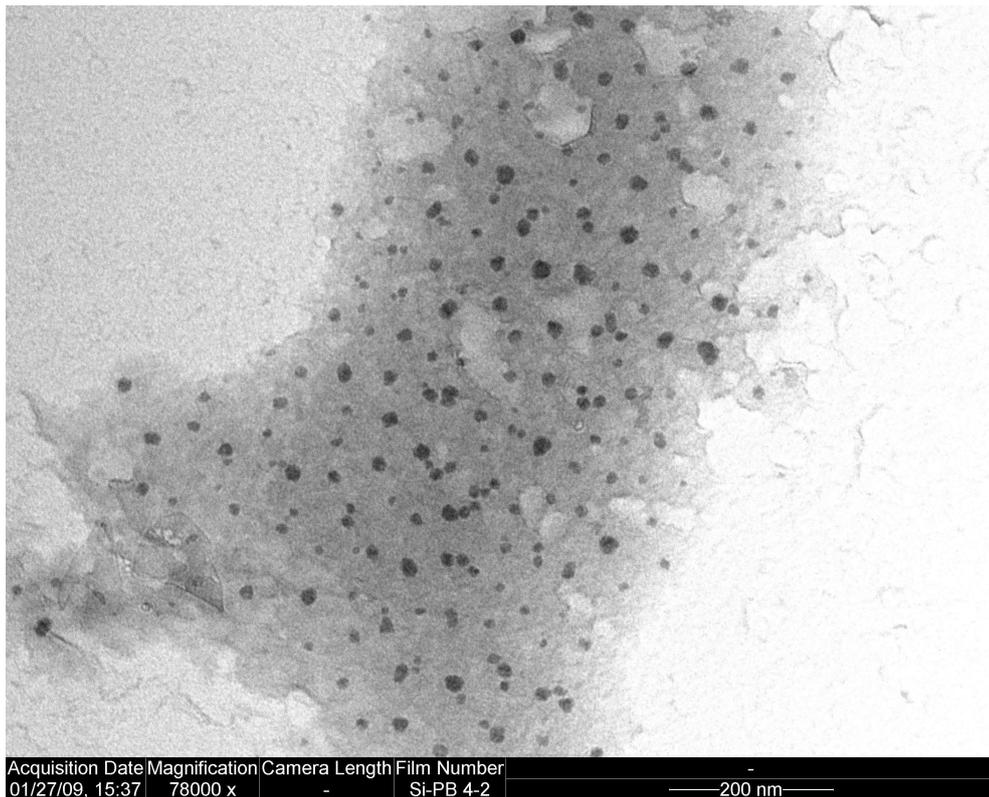


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahme von SiO_2 -Partikeln, beschichtet mit PB105k.

4.2 Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Die Möglichkeit von hausinternen Messungen an einer Röntgen-Kleinwinkelstreuanlage ist ideal für erste Untersuchungen der unmodifizierten St-Partikel und sollte erste Ergebnisse liefern, um die Messzeiten an der KWS-2 in München optimal nutzen zu können und die dort gewonnenen Ergebnisse zu verifizieren. Eine Charakterisierung der Polymerhülle der oberflächenmodifizierten Partikel ist aber nicht möglich, da der Unterschied zwischen der Streulängendichte der Polymerketten und des Lösungsmittels zu gering ist.

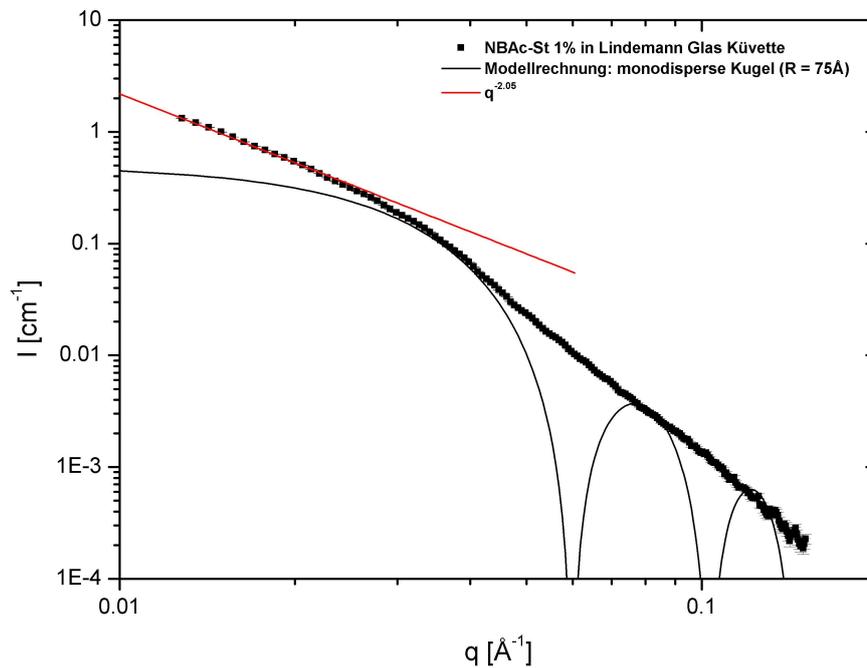


Abbildung 4.7: Streukurve einer 1%-igen NBAc-St-Lösung im Vergleich zu einer Modellrechnung monodisperser kugelförmiger Teilchen ($R = 75 \text{ \AA}$).

Die Streukurve für eine 1%-ige NBAc-St-Lösung, gemessen in einer Lindemann Glas Kapillare, ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Zum Vergleich ist die Modellrechnung für ein monodisperses sphärisches Partikel mit $R = 75 \text{ \AA}$ aufgetragen. Die Oszillationen bei größeren q sind durch die Polydispersität nicht mehr sichtbar, die Abweichung bei kleinen q ist damit jedoch nicht erklärbar. Ein solcher linearer Anstieg mit $q^{-2.05}$ lässt auf größere, fraktale Aggregate aus Partikeln mit einer fraktalen Dimension von 2.05 schließen [28]. Bei SANS-Messungen kann aber ein solch stringenter Anstieg nicht gefunden werden. Ebenso zeigen die TEM-Aufnahmen, dass zumindest nach der Oberflächenmodifizierung keine Cluster von mehreren Teilchen vorliegen. Aus diesem Grunde wurde zunächst die quantitative Analyse der Streukurven, die mit Röntgenstrahlung gemessen wurden, zurückgestellt.

Spätere Testmessungen mit NBaC-St in verschiedenen Küvettenmaterialien, Lindemann Glas und Quarz, sind in Abbildung 4.8 zu sehen und zeigen, dass die Streuung durch das Küvettenmaterial beeinflusst wird. Eine mögliche Erklärung wäre eine Wechselwirkung der Wand mit den OH-Gruppen auf der Oberfläche der SiO_2 -Partikel, welche eine Aggregation der Teilchen induziert.

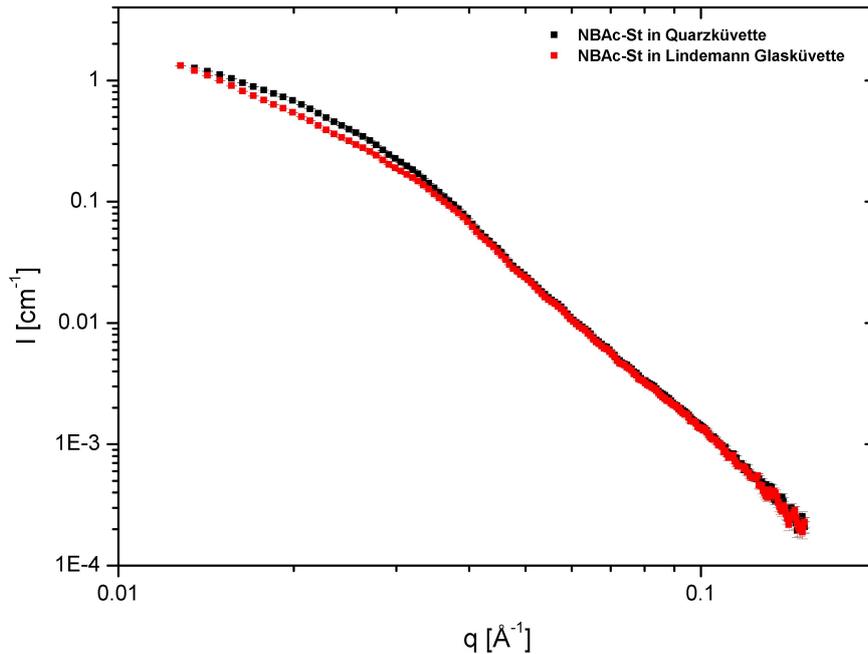


Abbildung 4.8: Vergleich der Streukurven der selben Probe in Küvetten aus unterschiedlichem Material gemessen.

4.2.1 Tol-St

Unabhängig von der Problematik der Aggregation in den Lindemann Glaskapillaren zeigte sich bei einer Konzentrationsreihe mit Tol-St ein von der generellen Form der Streukurven unabhängiger Effekt. Eine Konzentrationsreihe besteht aus Lösungen unterschiedlicher Konzentration, wobei eine Lösung immer aus der Probe mit der nächsthöheren Konzentration hergestellt wurde. Diese eignet sich besonders, um festzustellen, ab welchem Volumenanteil der Partikel der Interpartikel-Strukturfaktor ≈ 1 gesetzt werden kann.

Die Intensitäten der absolut geeichten Streukurven wurden auf den Volumenanteil ϕ normiert. Danach sollten die Streukurven alle aufeinander liegen und man kann bei kleinen q die Abweichungen durch $S_{inter}(q)$ sehen. In Abbildung 4.9 sieht man, dass dies nicht der Fall ist. Die Abweichung der Kurven zeigen keine Tendenz.

Eine Wiederholung der Herstellung und Messung brachte ein ähnliches Ergebnis, welches aber zu den Kurven in Abbildung 4.9 völlig unkorreliert war.

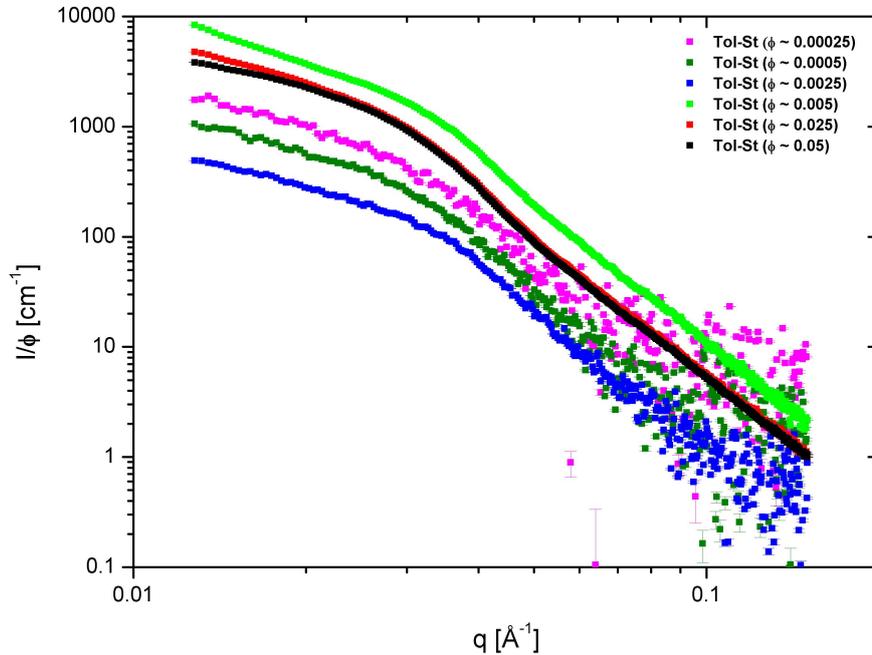


Abbildung 4.9: Konzentrationsreihe von Tol-St, normiert auf die theoretisch berechneten Volumenanteile ϕ in Lindemann Glas-Kapillaren.

Nach mehreren Versuchen zeigte sich, dass nach jedem Herstellungsschritt die Lösungen zunächst für eine längere Zeit (mehr als 3 Stunden) gerührt werden mussten, um eine vollständige und homogene Dispersion der Tol-St-Partikel in der Lösung zu erhalten. Deshalb waren die Partikelkonzentrationen davon abhängig, wo in der Probe der Teil für die Verdünnung abgenommen wurde. Zudem tendieren Verdünnungen der Tol-St-Stammlösung dazu, dass sich am Boden die Teilchen absetzen, ohne dabei richtig auszufallen und bilden eine Art 2. Phase. Ein solches Verhalten zeigt weder NBac-St, noch MEK-St und kann auf die unterschiedliche Oberflächenmodifizierung zurückgeführt werden (Kapitel 3.3.1).

4.3 Neutronen-Kleinwinkelstreuung

Im folgenden Kapitel werden die Streukurven ausgewertet, die mittels Kleinwinkelstreuung mit Neutronen an der KWS-2 gemessen wurden. Zunächst werden die SiO₂-Partikel untersucht, die noch keine Polymerbeschichtung haben. Die gewonnenen Informationen bilden dann den Grundstein für die Charakterisierung der Polymerhülle der beschichteten Partikel.

4.3.1 SiO₂-Partikel

Für die Charakterisierung der unmodifizierten Nanopartikel ist die Auswertung der Kontrastreihe bei gleicher Partikelkonzentration von besonderer Bedeutung. Da I_0 für die Kontrastvariation durch Guinier-Anpassungen bestimmt wird, ist die Bestimmung der Streulängendichte der NBAC-St-Partikel sowohl modellunabhängig, als auch von der Absoluteichung unabhängig. Danach folgen Modellrechnungen zur mikroskopischen Beschreibung der unmodifizierten und mit Initiator modifizierten Partikel.

4.3.1.1 Kontrastvariation

Abbildung 4.10 zeigt die Streukurven der Kontrastreihe von NBAC-St in verschiedenen Lösungsmittelgemischen von EAc-d und NBAC-h. Trotz der Korrektur auf den inkohärenten Untergrund ist bei großen q ein flacher abfallender, kohärenter Streubeitrag zu sehen. Dieser wächst zunächst mit dem Anteil am deuterierten EAc ϕ_d , erreicht ein Maximum bei einem Mischungsverhältnis von $\sim 50:50$ und sinkt wieder ab. Im rein protoniertem Lösungsmittel ist ein solcher Beitrag nicht sichtbar. Aus diesem Grund muss dieser als die kohärente Streuung zwischen den Lösungsmittelkomponenten identifiziert werden. Der Gyrationradius beider Lösungsmittelmoleküle ist ähnlich klein, aus MD-Rechnungen erhält man $R_g = 2.4 \text{ \AA}$ für EAc und $R_g = 2.6 \text{ \AA}$ für NBAC, deshalb kann ihr Streubeitrag näherungsweise mit einer Guinierfunktion beschrieben werden:

$$I_{h/d}(q) = (1 - \phi_p) \left[\phi_d(1 - \phi_d)(\rho_d - \rho_h)^2 V_{h/d} \exp\left(-\frac{1}{3}q^2 R_{g,h/d}^2\right) \right] \quad (4.1)$$

Unter der Annahme, dass der Beitrag der Nanopartikel bei großen q ($> 0.18 \text{ \AA}^{-1}$) sehr gering ist, wurde die obige Funktion bzgl. des Molekylvolumens $V_{h/d}$ und des Gyrationradius $R_{g,h/d}$ angepasst und von den Daten abgezogen (Abb. 4.16). Die Streudaten in Abbildung 4.10 zeigen bei kleinen q -Werten keinen Einfluss eines Inter-Partikel-Strukturfaktors, was auf Grund der geringen Teilchenkonzentration von $\sim 1\%$ auch nicht zu erwarten ist. Deshalb wird im Folgenden $S_{inter}(q) = 1$ gesetzt.

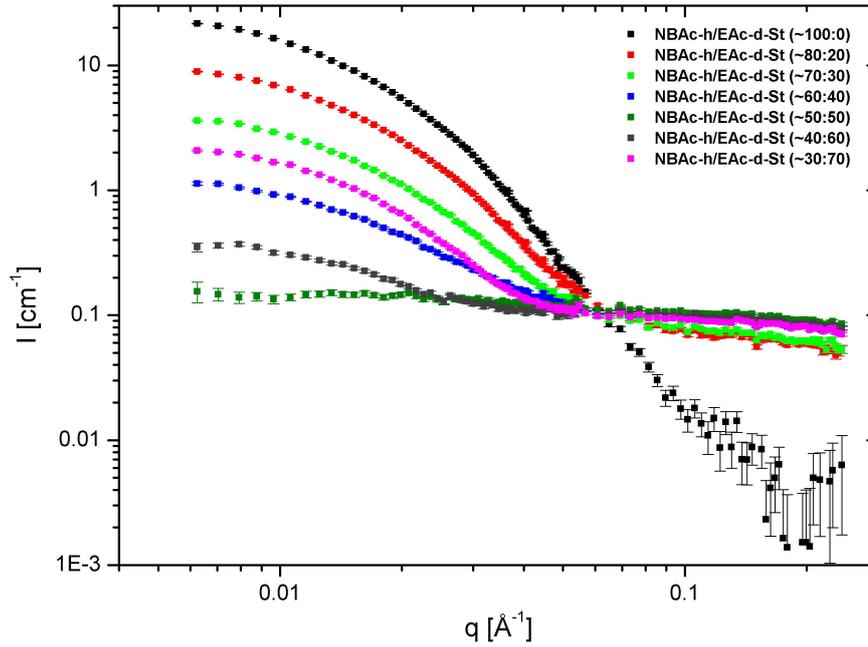


Abbildung 4.10: Streukurven der Kontrastreihe nach Abzug des inkohärenten Untergrundes von EAC-d und NBAC-h: Die Proben mit Lösungsmittelgemischen zeigen bei großen q einen zusätzlichen Streubeitrag.

Eine Abschätzung für den Gültigkeitsbereich der Guinier-Näherung ist gegeben durch: $qR_g \lesssim 1.5$. Mit den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen findet man dann $q^2 \lesssim 0.00059$ für die St-Partikel. In Abbildung 4.11 sieht man, dass in diesem Bereich die Streukurven nicht linear sind, sondern nur in partiellen Abschnitten, was durch die Polydispersität der Streuer verursacht wird. Um I_0 und R_g nach dem in Kapitel 2.2.7 beschriebenen Verfahren zu bestimmen, wurden fünf Unterbereiche ausgewählt und jeweils die Werte durch lineare Regression bestimmt. Durch die geringe Intensität der Probe mit dem 50:50-Lösungsmittelgemisch und der damit verbundenen schlechten Statistik war eine Auswertung nicht immer möglich und wurde sonst in den Fehlern mit berücksichtigt. Die Auftragung der so erhaltenen Werte für I_0 , normiert auf die Volumenanteile der Partikel ϕ , gegen die berechneten Streulängendichten des Lösungsmittelgemisches ist in Abbildung 4.12 zu sehen.

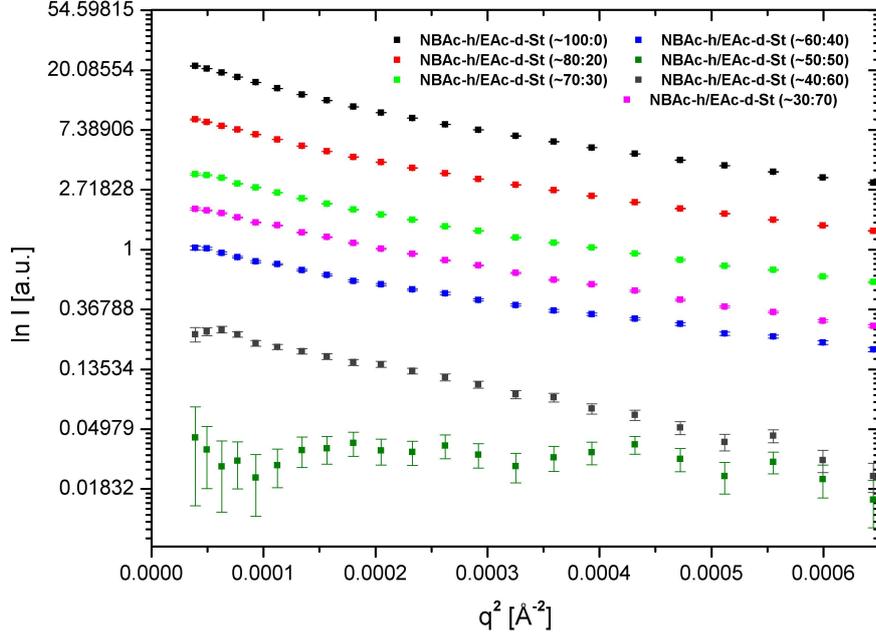


Abbildung 4.11: Auftragung von $\ln I$ der Matchreihe gegen q^2 ($q^2 \lesssim 0.0006 \text{ \AA}^{-2}$).

Aus den Parametern der Parabelfits (Tab. 4.1) kann dann auf zwei verschiedene Arten die mittlere Streulängendichte ρ_p des Partikels bestimmt werden. Aus geometrischer Sicht ist der Wendepunkt einer Parabel $y = A + Bx + Cx^2$ erreicht, wenn ihre Steigung (1. Ableitung) zu Null wird:

$$\frac{dy}{dx} = B + 2Cx = 0 \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{B}{2C} = \rho_p \quad (4.2)$$

Die zweite folgt aus dem Vergleich der Parabelgleichung mit I_0 :

$$|x| = |\rho_p| = \sqrt{\frac{A}{C}} \quad (4.3)$$

q^2 -Bereich [\AA^{-2}]	A [cm^{-1}]	B [$10^{-7}cm$]	C [$10^{-18}cm^3$]
0.00005 : 0.0001	6551.0 ± 84.7	-4.1712 ± 0.0595	6.6329 ± 0.1082
0.0001 : 0.0002	6259.8 ± 30.7	-3.9966 ± 0.0225	6.3666 ± 0.0399
0.0002 : 0.0004	4840.0 ± 44.2	-3.1019 ± 0.0283	4.9700 ± 0.0459
0.0004 : 0.0006	3611.1 ± 42.7	-2.3025 ± 0.0358	3.6975 ± 0.0731
0.0002 : 0.0006	4533.0 ± 44.7	-2.9071 ± 0.0283	4.6623 ± 0.0451

Tabelle 4.1: Parameter der Parabel-Anpassungen.

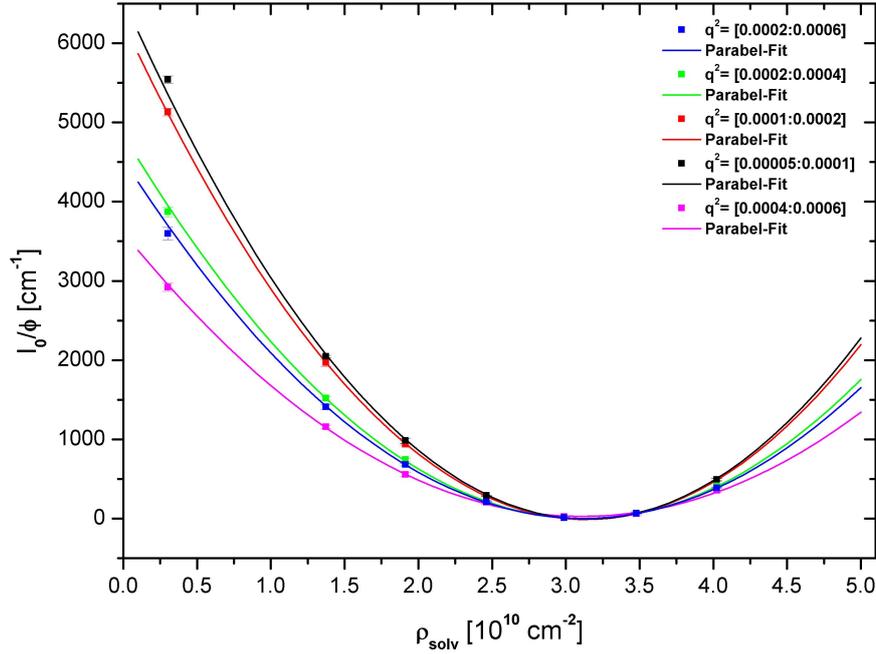


Abbildung 4.12: Auftragung der Streulängendichte ρ_{solv} des Lösungsmittelgemisches gegen I_0/ϕ , bestimmt durch Guinier-Anpassungen.

C ist dabei direkt proportional zum **Partikelvolumen** V_p . Mit Gleichung (4.3) und (4.2) errechnen sich die in Tabelle 4.2 gegebenen Streulängendichten ρ_p . Eine gewichtete Mittelung dieser Werte führt zu der im Folgenden verwendeten Streulängendichte der St-Partikel: $\rho_p = (3.13 \pm 0.01) 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Aus der Dichte der NBAC-St-Partikel (Kap. A.1) und seiner Summenformel aus der Elementaranalyse (Kap. A.3) kann eine theoretische Streulängendichte berechnet werden und mit der experimentell bestimmten verglichen werden: $\rho_{p,theo} = (3.11 \pm 0.04) 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Beide stimmen im Rahmen der Fehler gut überein.

q^2 -Bereich [\AA^{-2}]	$\rho_p = \frac{B}{2C}$ [cm^{-2}]	$\rho_p = \sqrt{\frac{A}{C}}$ [cm^{-2}]
0.00005 : 0.0001	3.14 ± 0.07	3.14 ± 0.03
0.0001 : 0.0002	3.13 ± 0.03	3.13 ± 0.01
0.0002 : 0.0004	3.12 ± 0.04	3.12 ± 0.02
0.0004 : 0.0006	3.12 ± 0.08	3.12 ± 0.04
0.0002 : 0.0006	3.12 ± 0.04	3.12 ± 0.02

Tabelle 4.2: Streulängendichte ρ_p der SiO_2 -Partikel, berechnet aus den Werten in Tabelle 4.1.

Die neben I_0 bestimmten R_g 's weisen eine Besonderheit auf. In Tabelle 4.3 sind beispielsweise für einen q -Bereich die Gyrationradien eingetragen. Für kompakte, kugelförmige Partikel wäre ein konstantes R_g bei allen $\Delta\rho = (\rho_p - \rho_0)$ zu erwarten. Mit den Werten für den Radius $R_{av} = 75.03 \text{ \AA}$ und die Polydispersität $\sigma = 0.32$ aus der TEM-Analyse und Gleichung (2.65) kann R_g zu $R_g = 87.54 \text{ \AA}$ berechnet werden.

$\Delta\rho [\text{cm}^{-2}]$	$R_g [\text{\AA}]$	$\Delta R_g [\text{\AA}]$
$2.83 \cdot 10^{10}$	92.6	0.9
$1.76 \cdot 10^{10}$	90.4	1.0
$1.22 \cdot 10^{10}$	89.4	1.1
$0.67 \cdot 10^{10}$	86.2	1.1
$0.14 \cdot 10^{10}$	46.6	11.2
$-0.35 \cdot 10^{10}$	105.4	1.9
$-0.89 \cdot 10^{10}$	96.2	0.7

Tabelle 4.3: Durch Guinierfits bei $0.0002 \leq q^2 < 0.0006$ bestimmte R_g der Matchreihe.

Wie man leicht sieht, ist R_g nicht wie zunächst erwartet konstant. Eine Messungengenauigkeit auf Grund der schlechten Statistik bei kleinen Kontrasten kann auf Grund speziellen Systematik ausgeschlossen werden. Markovic et al. [17] haben für Partikel, welche aus einem Kern und einer Schale mit unterschiedlichen Streulängendichten ρ_c und ρ_{sh} besteht, gezeigt, dass R_g^2 mit steigendem $1/\Delta\rho$ linear abfällt. In Abbildung 4.13 kann man gut sehen, dass die R_g aus Tabelle 4.3 ein solches Verhalten zeigen. Die unmodifizierten St-Partikel scheinen also bereits eine Kern-Schale-Struktur aufzuweisen.

Die Auswertung der Kontrastreihe ist von diesem Ergebnis unabhängig, lediglich die Bedeutung von ρ_p ändert sich. Die Streulängendichte wird zu einer mittleren Streulängendichte, die sich aus der Summe von ρ_c und ρ_{sh} , gewichtet mit ihren Volumenanteilen ergibt:

$$\rho_p = \frac{V_c \rho_c + V_{sh} \rho_{sh}}{V_p} \quad (4.4)$$

$V_p = V_c + V_{sh}$ ist dabei das Gesamtpartikelvolumen.

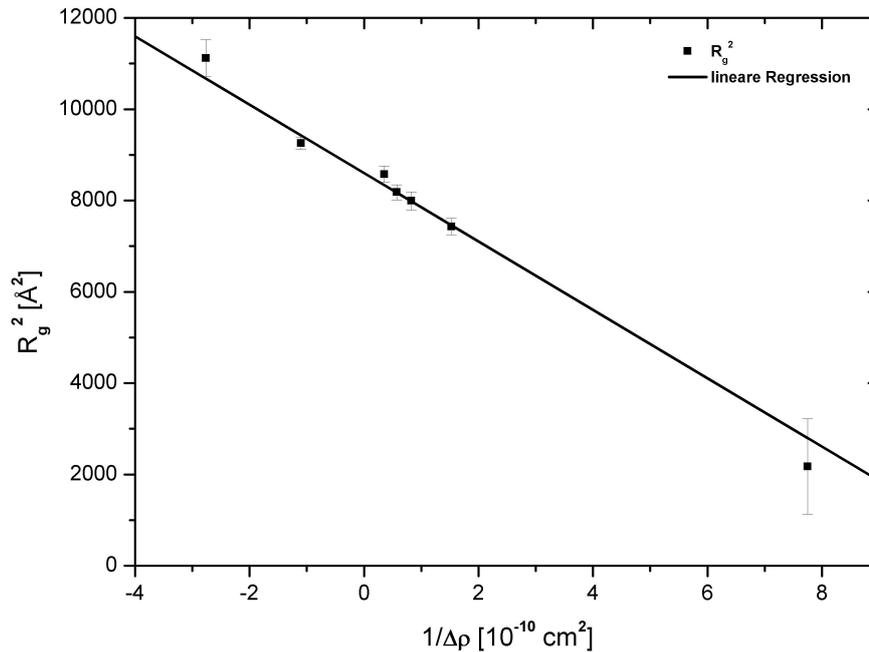


Abbildung 4.13: Auftragung von R_g^2 gegen $1/\Delta\rho$ nach Markovic et al. [17].

4.3.1.2 Modell-Rechnungen

Neben der modellunabhängigen Auswertung der Kontrastreihe bietet sie auch bei Modellrechnungen Vorteile, sie zeigt das Streuverhalten der St-Partikel bei verschiedenen Kontrastverhältnissen. Eine mikroskopische Beschreibung der Partikel muss deshalb nicht nur zu einer Streukurve passen, sondern zu allen der Kontrastreihe. Deshalb wurden die Streudaten simultan gefittet, um eine optimale Anpassung der Modelle an die Daten zu erreichen.

Die Problematik ist es ein passendes Modell zu finden, weshalb man zunächst vom einfachsten ausgeht und dieses dann weiterentwickelt. Ausgehend von der Streuung monodisperser Kugeln, ist die aus den TEM-Bildern bekannte Polydispersität deshalb eine erste Modifikation. Die Streulängendichte der Partikel wurde als bekannt angenommen und konstant gehalten ($\rho_p = (3.13 \pm 0.01) 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, siehe Kap. 4.3.1.1). Anpassung, auf diesem Modell beruhend, brachten aber keine guten Übereinstimmungen mit den Streudaten. Die variierten Werte für R_{av} 95 Å und σ 0.4 sind im Vergleich zu den TEM-Analysen viel zu groß, außerdem weicht das Modell bei größeren q von den Daten ab.

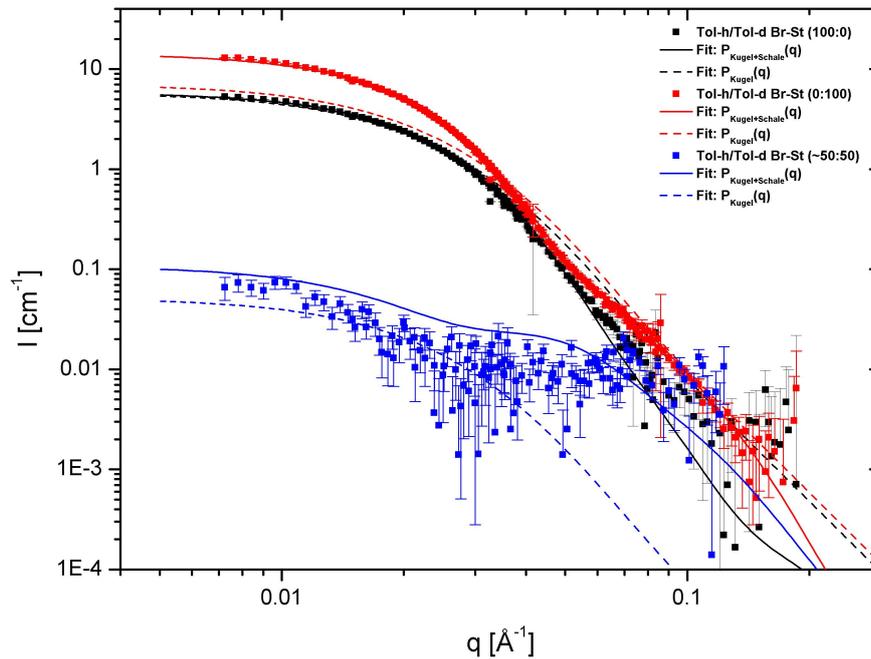


Abbildung 4.14: Fits von Streukurven der SiO_2 -Partikel, oberflächenmodifiziert mit einem Polymerisationsinitiator, in verschiedenen Tol-h/Tol-d-Gemischen.

Die Annahme eines inhomogenen Teilchens, wie z.B. einer Kern-Schale-Struktur der St-Partikel, wird durch die Betrachtung der Gyrationradien im vorherigen Kapitel 4.3.1.1 unterstützt. Suzuki et al. [27] verwenden einen ähnlichen Ansatz. Um die Polydispersität mit einzubeziehen, wird die Näherung gemacht, dass nur der Kern-Radius polydispers ist und die Schale eine konstante Dicke t besitzt. Damit wird R_{sh} in Gleichung (2.39) durch $R_c + t$ ersetzt.

Dieses Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Streuung von St-Partikeln, die mit einem Initiator für die Polymerbeschichtung vor-funktionalisiert wurde (Kap. 3.3.2). Der Initiator ist in diesem Fall ein größeres organisches Molekül mit einer Br-Endgruppe ($\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{Cl}$). Die Anpassungen sowohl für das Kern-Schale-Modell, als auch für eine einfache polydisperse Kugel sind in Abbildung 4.14 zusehen, die Partikel wurden in drei verschiedenen Kontrastverhältnissen gemessen. Gut zu erkennen ist, dass das Kugelmodell keinen guten Fit für alle drei Lösungsmittelgemische liefern kann. Die Fit-Parameter stehen in Tabelle 4.4.

In Abbildung 4.15 ist zum Vergleich eine Streukurve der Kontrastreihe zusammen mit einer der Br-St-Streukurven aufgetragen. Die Lösungsmittelgemische beider Proben haben etwa die gleiche Streulängendichte $\rho_{h/d}$. Unter der Annahme, dass die Initiator-moleküle auf der Partikeloberfläche nur wenig Einfluss auf die Größe,

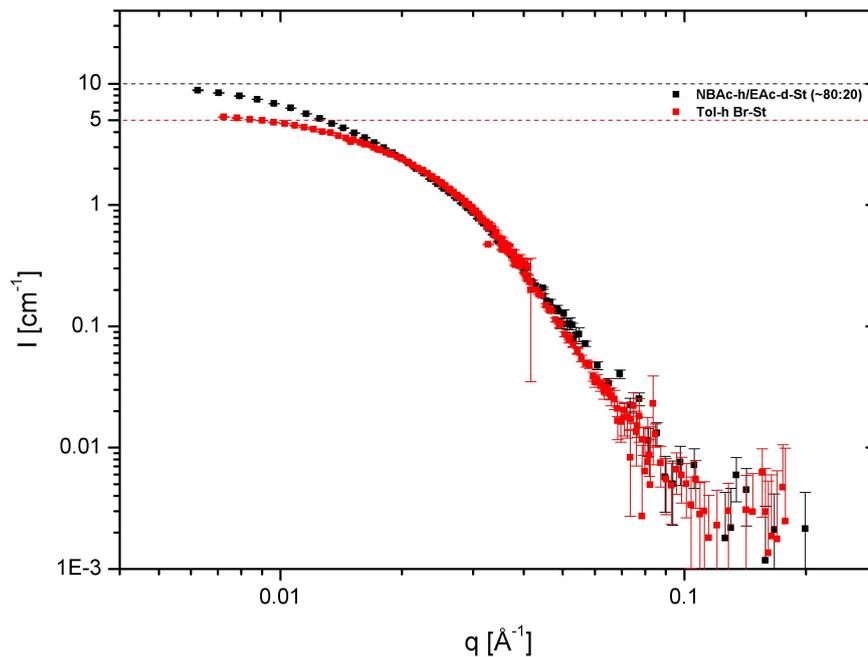


Abbildung 4.15: Vergleich der Streukurven von unmodifizierten und Initiator-modifizierten St-Partikeln. Die Streulängendichten beider Lösungsmittelgemische ist etwa gleich ($\rho_{h/d} \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

bzw. die Schalendicke der Partikel und die Streulängendichte ihrer Schale haben, sollten beide Streukurven relativ gut übereinander liegen. Im Bereich zwischen $q = 0.2 \text{ [\AA}^{-1}]$ und $q = 0.02 \text{ [\AA}^{-1}]$ ist dies gegeben, bei kleineren q -Werten steigt die Streuung der NBAc-h/EAc-d-St Probe etwa um das doppelte der Br-St-Probe. Allein durch die Oberflächenfunktionalisierung lässt sich dieses Verhalten nicht erklären.

Mit der Oberflächenmodifizierung geht allerdings eine besondere Eigenschaftsänderung einher: Werden die St-Partikel getrocknet, so können diese nicht wieder in einer Lösung dispergiert werden, wurden aber die Partikel vorher funktionalisiert, sei es mit einer Polymerhülle oder nur mit den Linker/Initiator-Molekülen, dann können diese nach der Trocknung wieder gelöst werden. Zieht man dies mit in Betracht, so kann man zu dem Schluss kommen, dass eine kurzreichweitige, attraktive Wechselwirkung zwischen den unmodifizierten Partikeln besteht. Die Partikel können dann in der Lösung kleine Aggregate bilden, wobei die Herstellermodifizierung verhindert, dass die Partikel sich zu nahe kommen und feste Bindungen untereinander aufbauen. Durch die zusätzliche Modifizierung mit dem Initiator wird diese Wechselwirkung dann vollständig abgeschirmt.

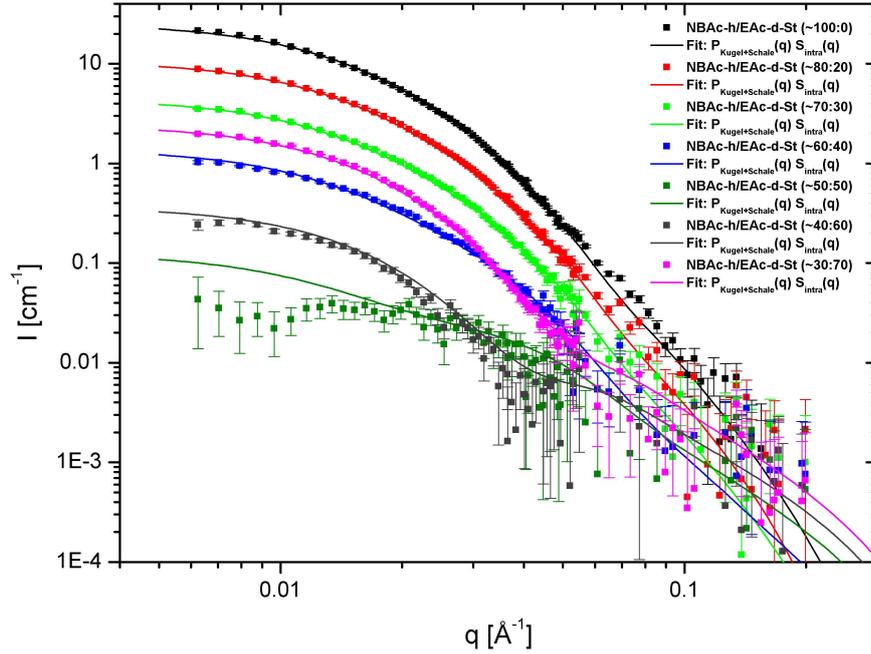


Abbildung 4.16: Fits eines Kugel-Schale-Formfaktors mit einem Intra-Cluster-Strukturfaktor an den Streudaten der Kontrastreihe.

In der Streuung würden sich diese kleinen Aggregate durch eine erhöhte Intensität bei kleinen q -Werten ausdrücken, was auch beobachtet wird (Abb. 4.15). Beschrieben können diese Aggregate durch einen Intra-Cluster-Strukturfaktor (Kap. 2.3.3). Zusammen mit dem Kern-Schale-Modell können nur die Streudaten der Kontrastreihe beschrieben werden. Um den Einfluss der Polydispersität im Rahmen der „local monodisperse“-Näherung in $S_{intra}(q)$ mit zuberücksichtigen, muss in Gleichung (2.77) der Abstand zweier Partikel durch $d = \delta \cdot (R_c + t)$ ersetzt werden. Die Anpassungen der NBAC-h/EAC-d-St-Lösungen sind in Abbildung 4.16 zusehen. In Abbildung 4.17 darunter ist noch einmal zusätzlich eine Anpassung nach dem Kugelmodell, modifiziert mit dem $S_{intra}(q)$, aufgetragen. Man kann gut erkennen, dass dieses eine nur unzureichende Beschreibung im Bereich $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ liefert, während das Kern-Schale-Modell alle charakteristischen Aspekte der Streukurven aufzeigt. Die Abweichung der untersten Streukurve in Abbildung sind wohl der schlechten Statistik durch die geringe Streuintensität nahe des Matchpunktes geschuldet. Die Parameter der Anpassungen sind ebenfalls in Tabelle 4.4 eingetragen.

Vergleicht man die Werte der Anpassungen der Kontrastreihe mit denen der Br-St-Lösung, so fällt generell eine gute Übereinstimmung auf. Die größere und diffusere Schale der Br-St-Partikel ist durch die Oberflächenmodifizierung zu erklären, ebenso der Unterschied der Streulängendichten.

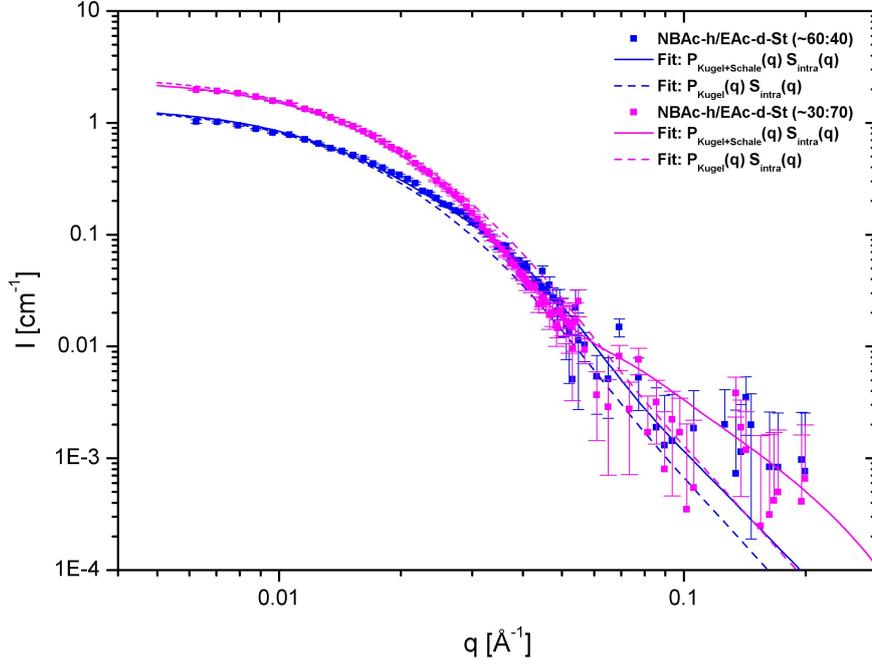


Abbildung 4.17: Vergleich zwischen den Fits eines Kugel- und eines Kugel-Schale-Formfaktors am Beispiel zweier Streukurven mit unterschiedlichen Kontrastverhältnissen.

Der Erwartungswert des Kernradius beträgt $\langle R \rangle = R_{av} \exp(\sigma^2/2) = (72.2 \pm 1.90) \text{ \AA}$ für die unmodifizierten St-Partikel, damit ergibt sich ein Partikelgesamtradius von $\langle R \rangle + t = (84.5 \pm 1.92) \text{ \AA}$.

Parameter	NBAC-h/EAC-d St		Tol-h/Tol-d Br-St	
	Kugel	Kern-Schale	Kugel	Kern-Schale
$R_{c,av} [\text{Å}]$	67.4 ± 1.7	68.7 ± 1.7	67.4^*	68.6 ± 1.7
$t [\text{Å}]$	—	12.3 ± 0.3	—	19.9 ± 0.5
σ	0.394 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.394^*	0.321 ± 0.080
$\rho_c [10^{10} \text{cm}^{-2}]$	3.13^*	3.56 ± 0.09	3.42 ± 0.10	3.54 ± 0.09
$\rho_{sh} [10^{10} \text{cm}^{-2}]$	—	2.33 ± 0.06	—	1.92 ± 0.05
α_g	—	0.923 ± 0.023	—	15.1 ± 0.4
n	2.82 ± 0.07	2.29 ± 0.06	—	—
δ	1.51 ± 0.04	1.86 ± 0.05	—	—

Tabelle 4.4: Fit-Parameter, mit * gekennzeichnete Werte wurden festgehalten.

Der ebenfalls angepasste Abstand zweier Partikel $\delta(R_c + t)$ ist kleiner als der Durchmesser zweier Partikel, was zunächst nicht physikalisch sinnvoll erscheint. Dieser Fehler ist wohl durch die „local monodisperse“-Näherung bedingt, weshalb δ als ein Mittelwert angesehen werden muss. Ebenso sind im Mittel $n = 2.29$ Partikel aggregiert. Dies ist auch in Abbildung 4.15 erkennbar, wo die Intensität der unmodifizierten Partikel etwa gegen das doppelte der Streuintensität der Br-St-Partikel geht.

Die fast perfekte Übereinstimmung von σ mit dem Wert aus der Analyse der TEM-Bilder scheint auffällig, beschreibt aber wegen R_{av} eine verschiedene Verteilung. In Abbildung sind beide Verteilungen zum Vergleich gegeneinander aufgetragen, ebenso die Verteilung des Gesamtradius $R + t$.

Aus den Fit-Parametern (Tab. 4.4) lässt sich auch die mittlere Streulängendichte ρ_p berechnen. Zunächst müssen das Kern- und das Schalenvolumen berechnet werden mit den in Kapitel 2.2.5 definierten Momenten (2.57):

$$V_c = \frac{4\pi}{3} \langle R_c \rangle^3 = \mathbf{2.15 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} V_{sh} &= \frac{4\pi}{3} (\langle R_c \rangle + t)^3 - V_c = \frac{4\pi}{3} (3\langle R_c \rangle^2 t + 3\langle R_c \rangle t^2 + t^3) \\ &= \mathbf{1.04 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Mit Gleichung 4.4 erhält man dann $\rho_p = \mathbf{3.15 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}}$, was im Rahmen der Fehler gut mit $\rho_p = \mathbf{3.13 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}}$ aus Kapitel 4.3.1.1 übereinstimmt.

Ebenso lässt sich das Gesamtpartikelvolumen $V_p = V_c + V_{sh} = 3.19 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ mit den Parabelparametern C aus Tabelle 4.1 vergleichen. Der Unterschied zu den Werten von C aus Tabelle 4.1 ist durch den Intra-Cluster-Strukturfaktor zu erklären. Für $q \rightarrow 0$ gilt $S_{intra}(q) \rightarrow n$, C muss also noch durch n geteilt werden. Dies liefert für den kleinsten q -Bereich $C/n = 2.90 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$. Die nicht perfekte Übereinstimmung lässt sich dadurch erklären, dass q noch zu groß ist und die Näherung nicht gilt.

Unter der Annahme, dass der Kern im inneren nur aus SiO_2 besteht, lässt sich die angepasste Streulängendichte des Kernes mit der von SiO_2 vergleichen. Für diese ist $\rho_{\text{SiO}_2} = \varrho \cdot 1.58 \cdot 10^{10} \text{ cm/g}$, wobei die Dichte laut Literatur einen Wert zwischen 2.19 g/cm^3 (amorphes SiO_2) und 2.66 g/cm^3 (Quarz) annehmen kann [32]. Die Dichte des Kernes würde dann 2.25 g/cm^3 betragen, welche nahe an dem Wert von amorphem SiO_2 liegt. In Abbildung 4.19 ist der Verlauf der Streulängendichte der St-Partikel in Abhängigkeit von r mit dem inneren Kern und der Schale zu sehen.

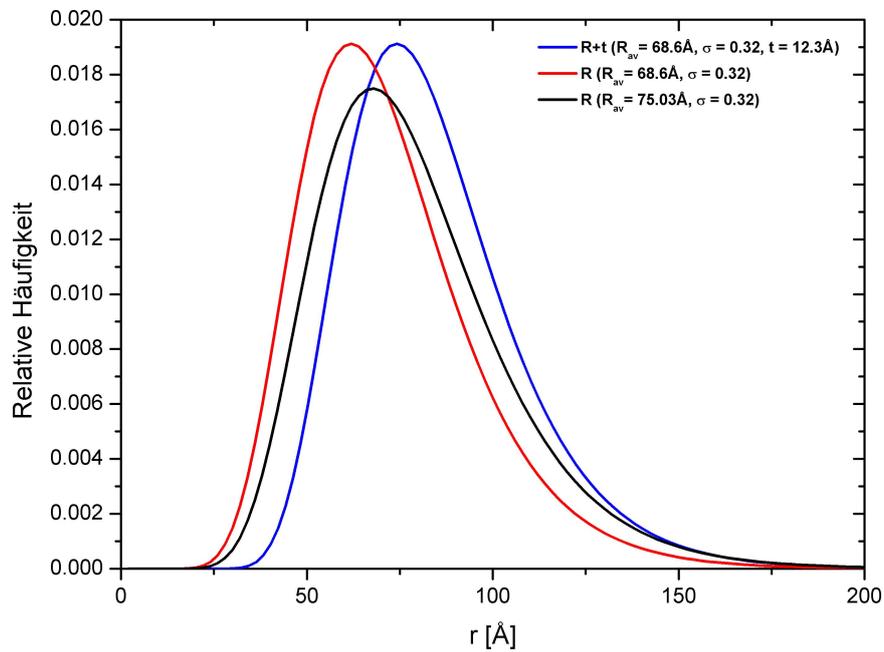


Abbildung 4.18: Vergleich der Verteilungen aus TEM (schwarze Kurve) und Neutronen-Kleinwinkelstreuung.

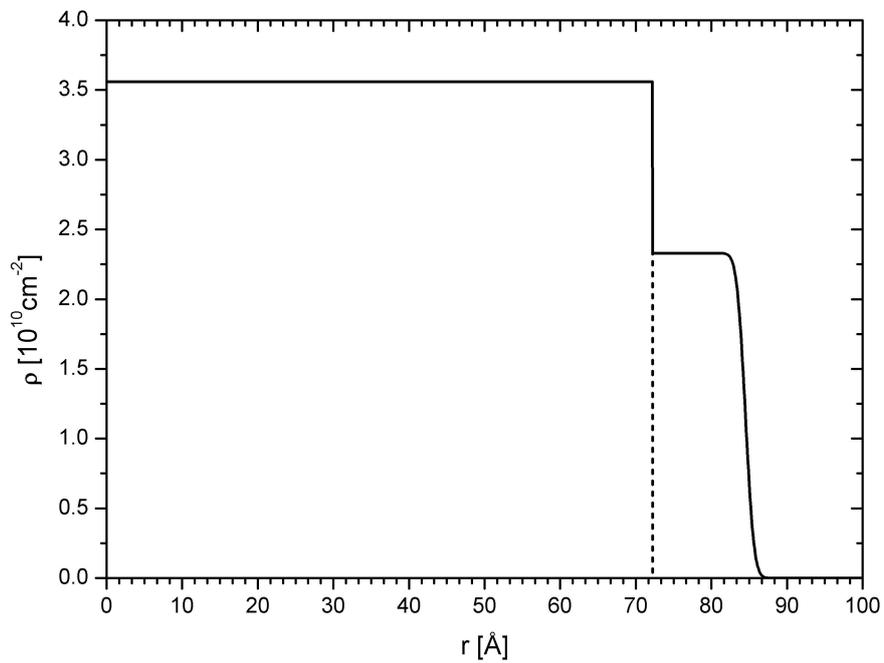


Abbildung 4.19: Verlauf der Streulängendichte $\rho(r)$ der St-Partikel.

4.3.2 Polybutadien-beschichtete SiO₂-Partikel

In diesem Kapitel werden die mit Neutronen gemessenen Streudaten der Polybutadien beschichteten St-Partikel ausgewertet. Die Streukurven wurden alle im Vollkontrast aufgenommen, d.h. die Partikel wurden in deuteriertem Toluol gemessen. Außerdem wurden wieder Teilchenkonzentrationen von 1 Gew.-% verwendet, so dass zunächst davon ausgegangen werden kann, dass $S_{inter}(q) \approx 1$ gilt.

4.3.2.1 Qualitative Betrachtungen

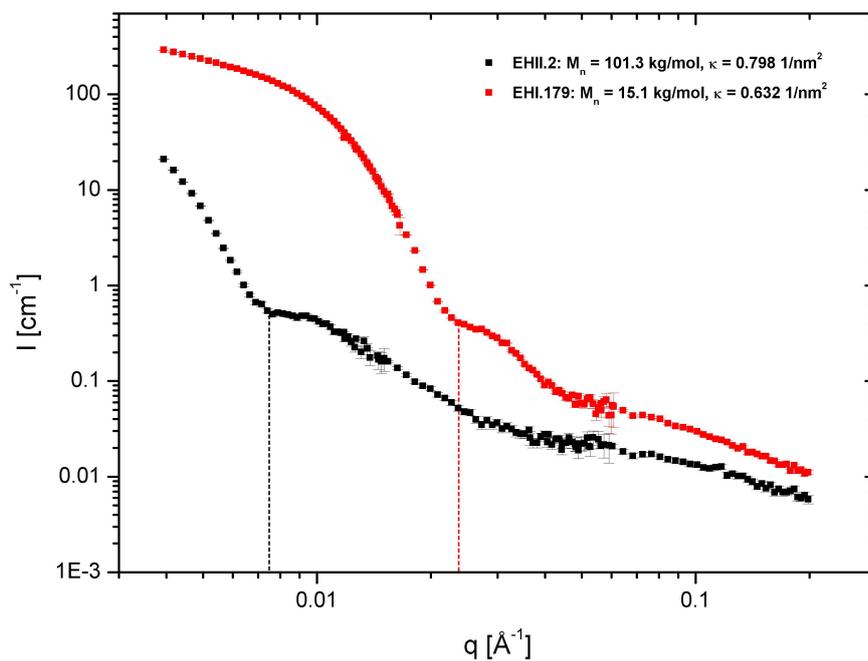


Abbildung 4.20: Vergleich der Streukurven von SiO₂-Partikeln, beschichtet mit verschieden langen Polybutadienkettens ($M_n = 101.3$ kg/mol, bzw. $M_n = 15.1$ kg/mol) in deuteriertem Toluol.

Ein erstes Maß für eine Größenabschätzung, zumindest für eine relative, ist durch die Lage der Streukurve in der Log-Log-Auftragung der Streuintensität I gegen q geben. Im Vergleich sind die Streukurven größerer Teilchen zu kleineren q -Werten hin verschoben. Eine solche relative Verschiebung ist am leichtesten durch die Lageveränderung eines Minimums zu beobachten, allerdings ist die exakte Bestimmung durch Polydispersität und Auflösungseffekte schwierig. Im einfachsten Fall einer homogenen Kugel gilt für die Lage des 1. Minimums $qR \approx 4.49$. Dies stellt natürlich für die vorliegenden mehrphasigen Partikel eine sehr grobe Näherung dar, gibt allerdings eine erste Idee von der ungefähren Größe. Durch die große Polydispersität der unmodifizierten SiO₂-Partikel sind alle Minima ausgewaschen

(siehe Kapitel 4.3), so dass eine solche Abschätzung nicht möglich ist. Erst durch die Polymerhülle nimmt die relative Polydispersität des Gesamtpartikels ab und zumindest das erste Minima wird sichtbar (Abb. 4.20).

In Abbildung 4.20 sind die Streukurven von zwei Proben mit Polybutadien beschichteten St-Partikeln zum Vergleich aufgetragen. Die Polymerketten auf den St-Partikeln unterscheiden sich dabei in ihrem Molekulargewicht M_n (schwarz: $M_n = 101.3$ kg/mol, rot: $M_n = 15.1$ kg/mol), welches logischerweise auch ein Maß für die Anzahl Monomereinheiten N pro Kette und somit auch ihrer Länge ist. Die abgelesenen Minima und die daraus berechneten Radien unter der Annahme einer kompakten, homogenen Kugel sind in Tabelle 4.5 eingetragen. Zusätzlich zum ersten Minimum ist auch gut der Einfluss der Blob-Streuung bei großen q zu sehen ($q > 0.08 \text{ \AA}^{-1}$).

Jeder einzeln betrachtet sind die berechneten fiktiven Radien in Tabelle 4.5 wenig aussagekräftig. Relativ zueinander gesehen zeigen sie jedoch, dass zum einen die Gesamtpartikelgröße von der Länge der aufgetragenen Polybutadienkette abhängt. Zum anderen hängt die Größe aber auch leicht von der Anzahl der Ketten pro Partikel, der Besetzungsdichte κ , ab. Letzteres zeigt, dass die Ketten auf dem Partikel in gestreckter Form vorliegen müssen und dass die Streckung abhängig von deren Anzahl ist. Eine andere Möglichkeit zur Größenabschätzung liefert der Gyrationradius R_g , der durch eine Guinieranpassung bestimmt wird. Die gefundenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.5 eingetragen. Diese zeigen eine ähnliche Größe der Gesamtpartikel wie die aus der Position des 1. Minimum bestimmten Partikelradien.

Um einen Eindruck davon zu gewinnen, wie viel Platz überhaupt eine Polymerkette auf der Oberfläche hat, kann man die Dicke der Polymerschale $t_{polymer}$ unter

	EHII.2	EHI.179	EHII.11	EHII.14	EHII.28
M_n [kg/mol]	101.3	15.1	12.8	12.8	12.8
κ [1/nm ²]	0.798	0.632	0.546	0.946	0.999
q [\AA^{-1}]	0.0074	0.0236	0.0263	0.0236	0.0226
R [\AA]	607	190	171	190	199
I_0 [cm ⁻¹]	150 ± 2	312 ± 3	148 ± 5	393 ± 15	569 ± 17
R_g [\AA]	619 ± 2	205 ± 2	148 ± 7	212.8 ± 12	222 ± 4

Tabelle 4.5: Position des 1. Minimums und daraus berechnetes R unter der Annahme homogener sphärischer Teilchen und die aus Guinierfits bestimmten jeweiligen R_g und I_0 .

der Annahme, dass kein Lösungsmittel eindringt, berechnen. Mit dem Partikelvolumen, dem Kern- und Schalenradius des St-Partikels aus Kapitel 4.3.1.2 und dem Volumen der Polymerketten aus Tabelle A.6 kann die Gleichung:

$$V_p + V_{polymer} = \frac{4\pi}{3}(\langle R_c \rangle + t + t_{polymer})^3 \quad (4.7)$$

für $t_{polymer}$ gelöst werden. Aus der einzigen reellen Lösung erhält man für die PB101.3k-St-Partikel eine Schichtdicke von $t_{polymer} = 244.4 \text{ \AA}$, für die PB15.1k-St-Partikel $t_{polymer} = 89.8 \text{ \AA}$. Diese bilden eine untere Abschätzung für die Dicke und müssen mit den Werten aus den Modellrechnungen verglichen werden.

Eine weitere Abschätzung für die Schichtdicke kann durch R_g der freien Polymerkette in Lösung angegeben werden. Nach Fetters et al. [12] ist der Gyrationradius einer freien Polybutadienkette im guten Lösungsmittel (z.B. Cyclohexan oder Toluol) gegeben durch die empirische Formel:

$$R_g = 0.129 \cdot M_n^{0.609} \quad (4.8)$$

Für die beiden Polybutadiene in Abbildung 4.20 erhält man $R_g = 45.2 \text{ \AA}$ und $R_g = 144.2 \text{ \AA}$. Würden die Polymerketten genug Platz zur Verfügung haben um als quasi-freies „Polymerknäuel“ auf der Oberfläche der Nanopartikel vorzuliegen, dann ergäben sich in etwa Schichtdicken von $2R_g = 288.2 \text{ \AA}$ (für $M_n = 101.3 \text{ kg/mol}$) und $2R_g = 90.4 \text{ \AA}$ (für $M_n = 15.2 \text{ kg/mol}$).

Neben dem Einfluss der Kettenlänge kann auch die Abhängigkeit der Gesamtpartikelgröße, bzw. der Polymerhüllendicke von der Anzahl Polymerketten auf den SiO_2 -Teilchen untersucht werden. Abbildung 4.21 zeigt Streudaten, die Partikeln zugeordnet sind, deren Polymerketten das gleiche Molekulargewicht haben ($M_n = 12.8 \text{ kg/mol}$), aber eine unterschiedliche Anzahl Ketten pro Partikel haben. Ein Maß hierfür ist die Besetzungsdichte κ auf der Partikeloberfläche (siehe Anhang A.2 und A.3). Die Radien aus der Abschätzung der Lage des 1. Minimas sind ebenfalls in Tabelle 4.5 eingetragen, zum besseren Vergleich ist auch das jeweilige M_n und κ mit angegeben.

Die Intensitäten in Abbildung 4.21 sind bereits auf den jeweiligen Volumenanteil ϕ der modifizierten Partikel normiert. Die Lageverschiebung des ersten Minimas zu kleineren q zeigen deutlich, dass mit steigender Anzahl Ketten die Polymerhülle größer wird. Mit den mittleren SiO_2 -Partikelvolumina aus Gleichung (4.6), deren Streulängendichten und dem mittleren Polymervolumen $V_{polymer}$ pro Partikel kann die zu erwartende Intensität bei $q = 0$ berechnet werden:

$$\frac{I_0}{\phi} = \frac{(V_c(\rho_c - \rho_0) + V_{sh}(\rho_{sh} - \rho_0) + V_{polymer}(\rho_{polymer} - \rho_0))^2}{(V_c + V_{sh} + V_{polymer})} \quad (4.9)$$

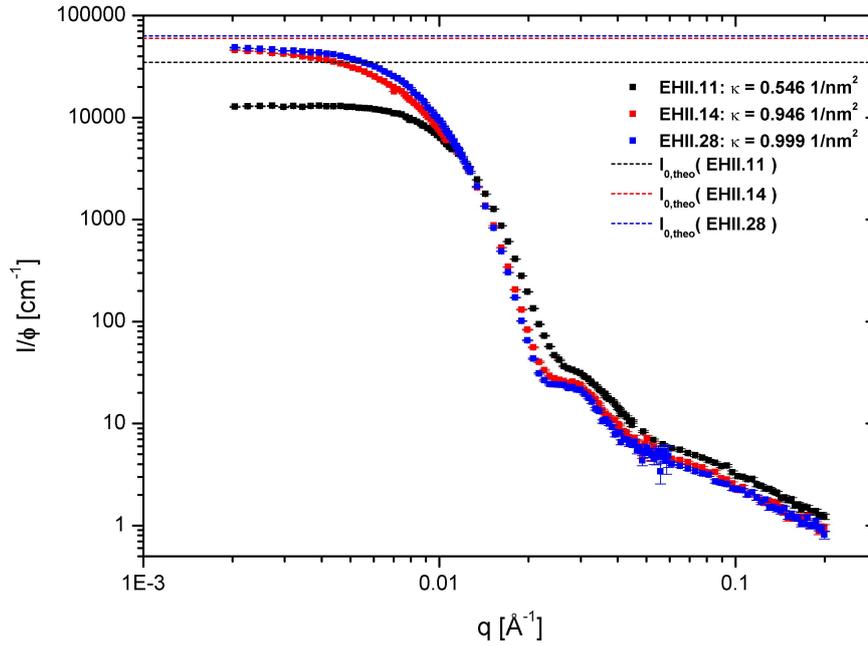


Abbildung 4.21: Vergleich der Streukurven von SiO_2 -Partikeln in Tol-d, beschichtet mit den gleichen Polybutadienketten ($M_n = 12.8 \text{ kg/mol}$), aber unterschiedlicher Besetzungsdichte κ .

Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.21 zeigen die erwarteten Werte. Die um den Faktor 2 zu niedrige Intensität der schwarzen Kurve könnte eventuell durch einen Strukturfaktor $S_{inter}(q)$ erklärt werden, man kann sogar leicht erahnen, dass sie bei den kleinsten q leicht nach unten geht. Nicht zu erklären ist aber, warum die kleineren Partikel, deren Volumenanteil in Lösung zudem leicht geringer ist, größeren Inter-Partikel-Korrelationen unterworfen sind.

Die Kettenfluktuations-Streuung bei $q > 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt ebenso ein nicht nachzuvollziehendes Verhalten. Die Intensität dieser Streuung ist proportional zum Polymervolumen $V_{polymer}$ und zum Kontrast der Ketten zum Lösungsmittel $(\rho_{polymer} - \rho_0)^2$. Letzteres ist für alle drei Proben gleich, lediglich das Polymervolumen pro Partikel ist unterschiedlich. Deshalb wäre es zu erwarten, dass die Blobstreuung die größte Intensität bei der blauen Kurve hat und die schwarze mit den kleinsten Polymeranteil die niedrigste Intensität zeigt. Beobachtbar ist jedoch genau der gegenteilige Effekt. Ein möglicher verbliebener Anteil freier Polybutadienketten von $\lesssim 3\%$, wie in Kapitel 3.3.3 erwähnt, kann diesen Einfluss aus Intensitätsgründen nicht erklären.

4.3.2.2 Modell-Rechnungen

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, ist die Sichtbarkeit des 1. Minimums auf eine insgesamt gesunkene Polydispersität zurückzuführen. Damit geht einher, dass die Polydispersität der Polymerhülle gering sein muss, weshalb bei den Modellrechnungen, wie in Kapitel 4.3.1.2, angenommen wird, dass nur der innere Kern der SiO₂-Partikel größenverteilt ist. Verwendet wird ein Kern-Schale-Schale-Modell (Kap. 2.2.3) mit verschiedenen Dichteprofilen. Zur Berücksichtigung der Polydispersität wird R_{sh2} in Gleichung 2.44 ersetzt durch $R_{sh2} = R_c + t + t_{polymer}$. Diese Annahme ist auch verträglich mit der geringen Polydispersität M_w/M_n der Polybutadienkettens. Außerdem werden im Folgenden die Parameter für das St-Partikel als bekannt angenommen und bei den Modellanpassungen festgehalten.

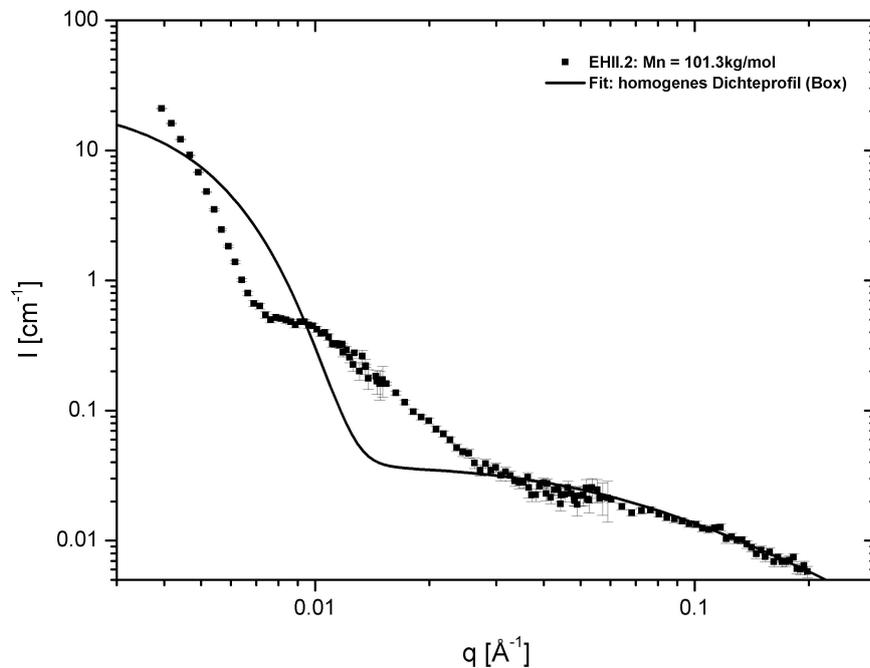


Abbildung 4.22: Fit mit einem homogenen Dichteprofil an den Streudaten der PB101.3k-St-Partikeln in deuteriertem Toluol.

Eine quantitative Analyse der Partikel, beschichtet mit den hochmolekularen Polybutadienkettens (EHI.2), ist schwierig, da der q -Bereich, in dem gemessen wurde, zu klein ist. Deshalb fehlt der Guinier-Bereich bei kleinsten q , der für die Anpassungen wichtige Informationen zur Vorwärtsstreuung liefert. In Abbildung 4.22 wurde eine Anpassung mit einem homogenen Dichteprofil (Box-Profil) versucht. Die Modellrechnung zeigt dabei weder eine quantitative Übereinstimmung, noch zeichnet sie qualitativ den Verlauf der Streukurve nach. Die bestimmte Dicke von $t_{polymer} = 3377.3 \text{ \AA}$ scheint zudem nur wenig sinnvoll, dies wäre etwa die hal-

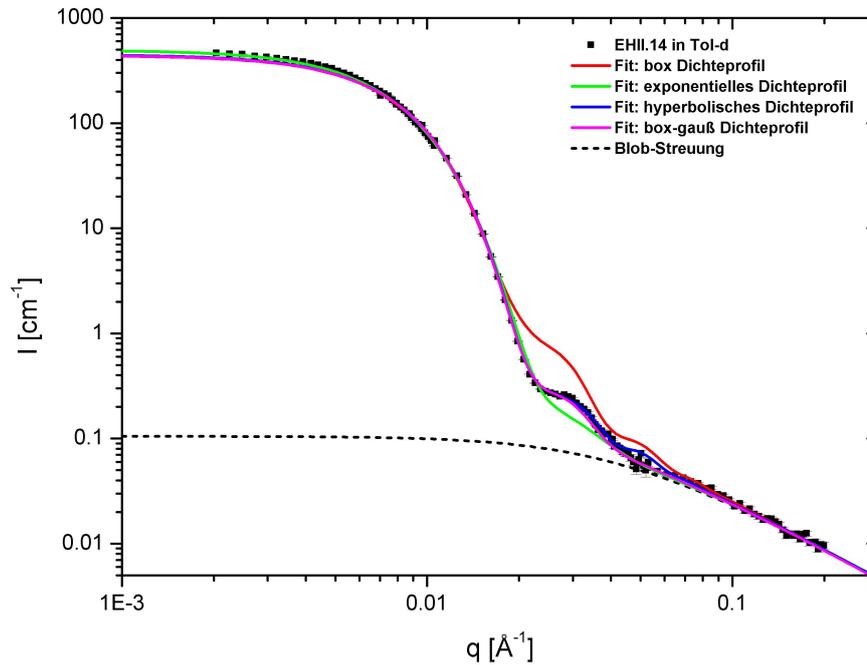


Abbildung 4.23: Modellanspassungen mit verschiedenen Dichteprofilen der Polybutadienschale an den EHI.14-Partikeln.

be Konturlänge der Polymerketten, also deren maximaler End-to-End-Abstand. Nur bei großen q ist die Anpassung der dort dominierenden Kettenfluktuationsstreuung gelungen, man erhält für die Blobgröße $\xi = (20.2 \pm 0.6) \text{ \AA}$. Durch Verwendung von einem der in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Dichteprofile konnte keine signifikante Verbesserung erzielt werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Profilbeschreibung der Polymerhülle bei so langen Ketten nicht mehr durch eine einzige Funktion geschehen kann, sondern dass die Polymerschale selber noch einmal unterteilt und diese Bereiche einzeln modelliert werden müssen. Um aber eine endgültige Aussage darüber treffen zu können, muss erst die Streuung dieser Partikel bei kleineren q gemessen werden.

Abbildung 4.23 zeigt Modellanspassungen mit den vier verschiedenen Dichteprofilen aus Kapitel 2.2.4 am Beispiel der Streudaten von EHI.14 in Tol-d (PB12.8k-St). Das fünfte, die lineare Dichteabnahme, zeigte, wie erwartet, eine schlechte Übereinstimmung und wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Fits sind in Tabelle 4.6 eingetragen, zusammen mit den Ergebnissen der Anpassungen für die beiden anderen Partikel EHI.11 (Abb. 4.24) und EHI.28 (Abb. 4.25), die sich alle drei nur durch ihre Besetzungsdichte κ unterscheiden. Bei diesen Modellrechnungen wurde der Volumenanteil ϕ der Partikel und der Anteil Lösungsmittel χ , der in die Polymerschicht eindringt, mit angepasst. Dies ist nötig, da im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, dass die Daten nicht die erwarteten

tete Vorwärtsstreuung aufweisen. Eine Einbeziehung eines möglichen Struktur-faktors oder eine andere Modifizierung des Kern-Schale-Schale-Modells wird an dieser Stelle zurückgestellt, um zunächst den Einfluss des Dichteprofiles der Polymerhülle zu eruieren. Dies ist möglich, weil die Streukurven in drei Bereiche unterteilt werden können, die von unterschiedlichen Einflüssen in der Streu-funktion dominiert werden und die Form der Streukurve lokal bestimmen: Bei $q > 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ wird die Streuung von den Kettenfluktuationen beherrscht, zwischen ($q > 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) und ($q < 0.07 \text{ \AA}^{-1}$) dominiert der Formfaktor und darunter ($q < 0.008 \text{ \AA}^{-1}$) wird dieser durch einen unbekanntem Strukturfaktor moduliert.

Parameter	EHII.11	EHII.14	EHII.28
$\kappa [1/\text{nm}^2]$	0.546	0.946	0.999
Box-Profil			
ϕ	0.017 ± 0.005	0.026 ± 0.007	0.034 ± 0.009
$t_{\text{polymer}} [\text{\AA}]$	174.5 ± 0.3	256.4 ± 0.2	280.2 ± 0.2
χ	0.770 ± 0.021	0.793 ± 0.028	0.815 ± 0.02
Box-Gauß-Profil			
ϕ	0.011 ± 0.001	0.019 ± 0.002	0.019 ± 0.001
$t_{\text{polymer}} [\text{\AA}]$	168.5 ± 1.4	232.8 ± 1.4	246.0 ± 0.9
α_g	40.64 ± 2.81	83.95 ± 0.49	108.7 ± 0.4
χ	0.681 ± 0.025	0.734 ± 0.016	0.704 ± 0.092
Exponentielles Profil			
ϕ	0.006 ± 0.001	0.009 ± 0.003	0.008 ± 0.002
$t_{\text{polymer}} [\text{\AA}]$	216.6 ± 36.6	349.5 ± 15.1	332.6 ± 14.0
α_e	24.11 ± 9.54	19.12 ± 3.22	15.34 ± 2.36
β_e	1.499 ± 0.144	1.330 ± 0.057	1.231 ± 0.052
χ	0.661 ± 0.085	0.731 ± 0.056	0.620 ± 0.092
Hyperbolisches Profil			
ϕ	0.007 ± 0.004	0.012 ± 0.004	0.008 ± 0.002
$t_{\text{polymer}} [\text{\AA}]$	199.2 ± 6.4	297.8 ± 0.1	312.1 ± 0.1
α_h	3.873 ± 3.076	1.538 ± 1.524	2.283 ± 2.409
β_h	1.227 ± 0.222	1.315 ± 0.025	1.113 ± 0.025
χ	0.668 ± 0.084	0.739 ± 0.039	0.649 ± 0.060

Tabelle 4.6: Vergleich der Fit-Parameter-Vergleich der polybutadienbeschichteten Partikel mit unterschiedlichen Besetzungsdichten κ und gleicher Kettenlänge ($M_n = 12.8 \text{ kg/mol}$) für verschiedene Dichteprofile.

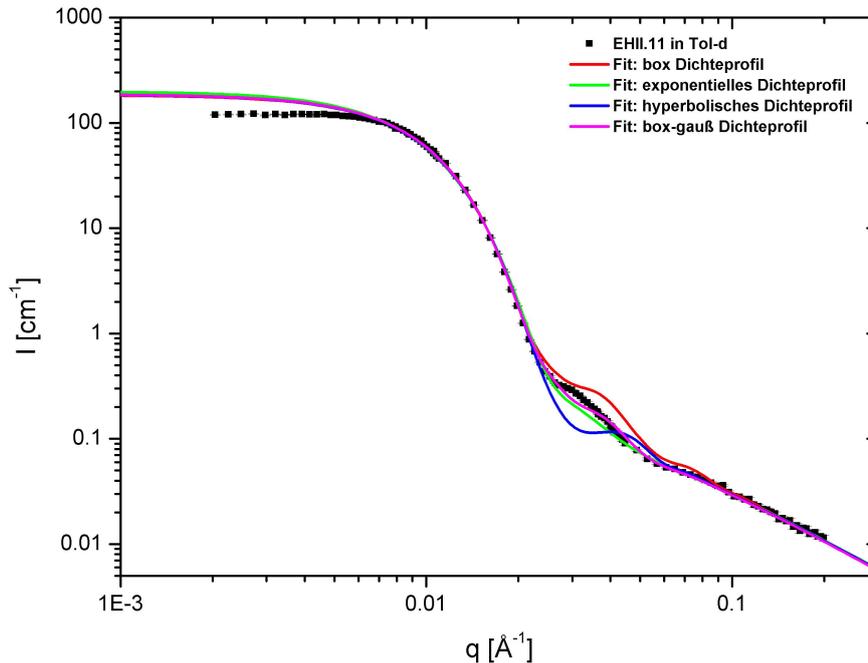


Abbildung 4.24: Modellrechnungen mit verschiedenen Dichteprofilen für EHI.11.

Wie bereits erwähnt, wird die Streuung bei großen q wieder durch die Blob-Streuung dominiert und mit dem Ausdruck (2.61) nach Marques et al. [18] beschrieben. Ein separater Fit der Funktion in diesem Bereich fand für alle drei Streukurven (Abb. 4.23, 4.24 und 4.25) eine ähnliche Blobgröße mit $\xi = (30 \pm 1) \text{ \AA}$. Die Werte für die Blob-Streuung wurden während der Modellrechnungen konstant gehalten, da sonst die Anzahl freier Parameter zu groß wurde. In Abbildung 4.23 ist dieser additive Streubeitrag als gepunktete Linie eingezeichnet.

Wie erwartet werden bei den kleinsten q die Streukurven, insbesondere die beschichteten Partikel mit dem kleinsten κ (EHI.11, Abb. 4.24), aus den bereits genannten Gründen schlecht modelliert.

Der Einfluss der Dichteprofile wird bei diesen Kettenlängen nur im mittleren q -Bereich sichtbar. Die Modellrechnung mit einem **homogenen Dichteprofil** (Box-Profil) der Polymerschale zeigt hier die größten Abweichungen von den Daten im Vergleich zu den anderen. Allerdings ist bereits der qualitative Verlauf der Streukurven sehr ähnlich, das erste Minimum und seine Position wird gut vorhergesagt.

Das **mit einer Gauß-Funktion modifizierte Box-Profil** (Box-Gauß-Profil) hat für alle drei Partikel die beste Übereinstimmung mit dem Intensitätsverlauf. α_g , welches die Breite der „Versmierung“ wird mit wachsender Schichtdicke größer, was einleuchten mag, die gefundenen Werte sind jedoch sehr groß.

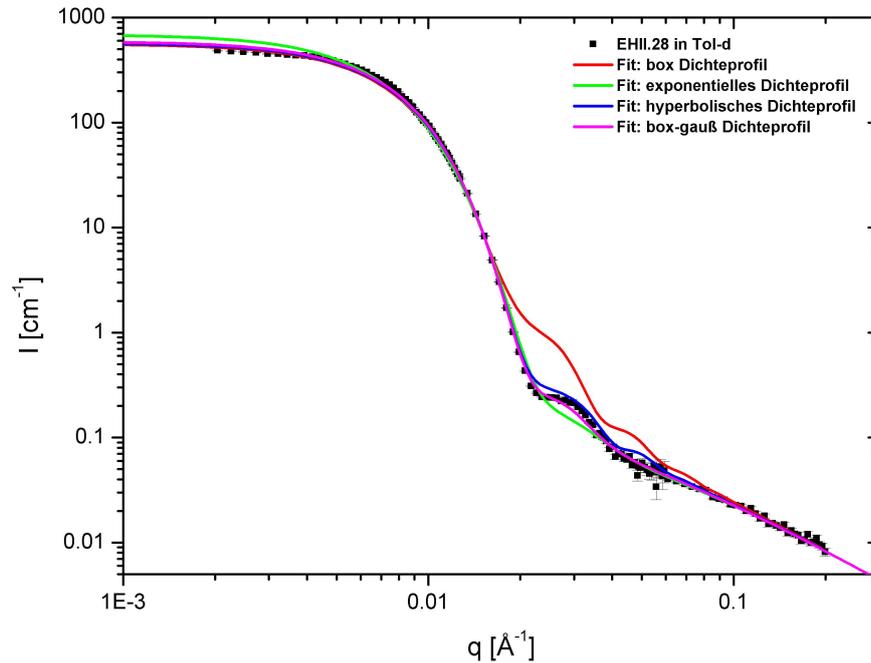


Abbildung 4.25: Modellrechnungen mit verschiedenen Dichteprofilen für EHI.28.

Der emulierte **exponentielle Dichteverlauf** in der Polybutadienschale stellt von den hier verwendeten Profilen das schlechtest mögliche dar (mit Ausnahme des linearen Dichteprofiles). Die relative Abweichung von den Datenpunkten ist zwar gering, der berechnete Verlauf weist aber keines der charakteristischen Merkmale der Streukurven im mittleren q -Bereich auf. Der Blick auf die gefundenen Werte in Tabelle 4.6 zeigt auch, dass die Fehler insbesondere auf $t_{polymer}$ im Vergleich zu den anderen sehr groß sind.

Mit Ausnahme der EHI.11-Teilchen zeigt das **hyperbolische Profil** wie das Box-Gauß-Profil eine gute Übereinstimmung mit den Datenpunkten. Der Fehler auf α_h ist von der Größenordnung des Wertes selber, was aber nur bedeutet, dass die modellierte Streukurve nur wenig abhängig von dieser Variablen ist, die lediglich die endliche Polymerkettenlänge berücksichtigt. Die schlechte Abbildung der EHI.11-Kurve kann zudem durch den gerade bei dieser Probe großen Einfluss eines Strukturfaktors erklärt werden.

Generell ist festzuhalten, dass alle Anpassungen die gleich Tendenz für $t_{polymer}$ zeigen: **Die Dicke der Polybutadienschale wird mit steigendem κ größer.** Ebenso kann die Streuung des Gesamtpartikels im mittleren q -Bereich entweder durch die Verwendung eines Box-Gauß- oder eines hyperbolischen Dichteprofiles für die Polymerschale sehr gut beschrieben werden. Der Steuflängendichteverlauf der Polybutadienschale beider Dichteprofile ist am Beispiel von EHI.14 in Ab-

bildung 4.26 zum Vergleich aufgetragen.

Für eine abschließende Analyse der Zusammenhänge zwischen der Kettenanzahl auf der Nanopartikeloberfläche und der Schalendicke muss jedoch zuerst eine Modellfunktion gefunden werden, die eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Streudaten bei allen q -Werten aufzeigt. Ein solcher Input kann z.B. durch die Simulationen der Partner des NanoModel-Projektes kommen.

Gleiches gilt für die Untersuchung des Einflusses der Polybutadienkettlänge auf die Größe der Gesamtpartikel. Zudem fehlen an dieser Stelle noch Messungen an polymerbeschichteten Partikeln mit mittleren Kettenlängen und verschiedenen Besetzungsdichten.

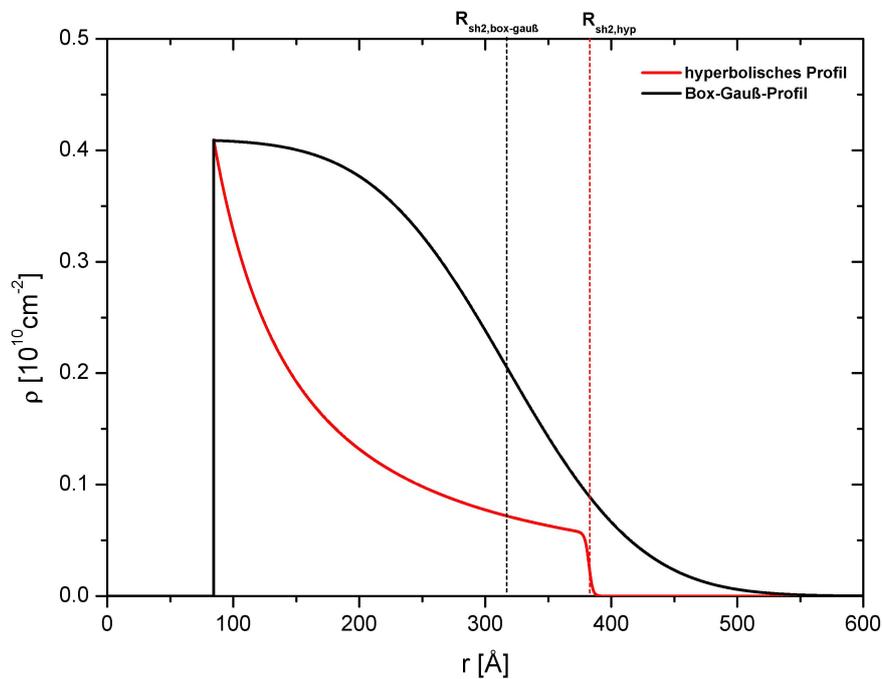


Abbildung 4.26: Radiale Abhängigkeit der Streulängendichte der Polybutadienschale von EHII.14 für das Box-Gauß- (schwarz) und das hyperbolische Profil (rot).

4.3.3 Polystyrol-beschichtete SiO₂-Partikel

Im folgenden Kapitel sollen die Streukurven der mit Polystyrol beschichteten St-Partikel ausgewertet werden, die ebenfalls alle als 1 Gew.-%ige Lösung in deuteriertem Toluol gemessen wurden.

4.3.3.1 Qualitative Betrachtungen

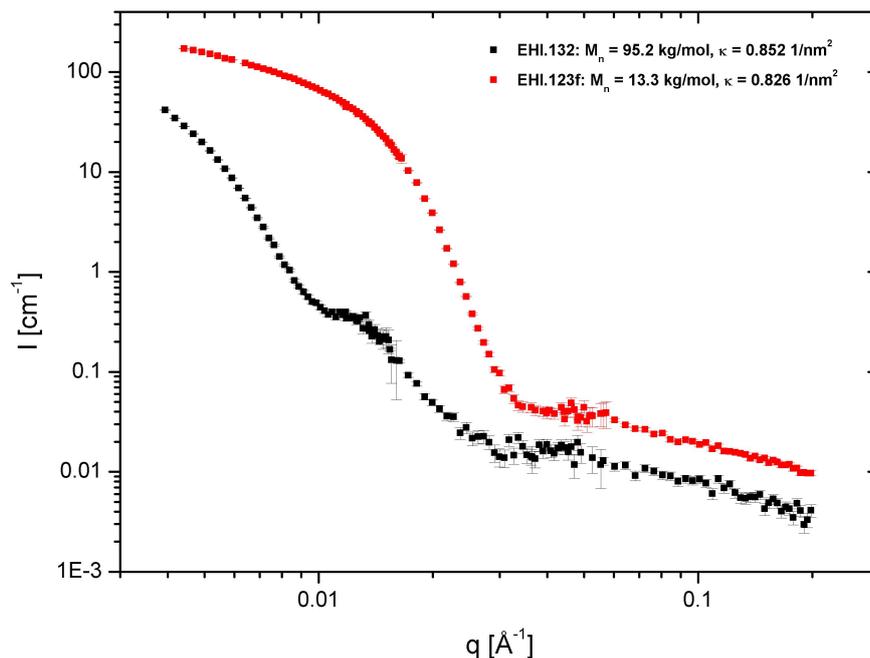


Abbildung 4.27: Vergleich der Streukurven von SiO₂-Partikeln, beschichtet mit Polystyrolketten unterschiedlicher Länge ($M_n = 95.2$ kg/mol, bzw. $M_n = 13.3$ kg/mol) und ähnlicher Besetzungsdichte κ .

Im Gegensatz zu den polybutadienbeschichteten Partikeln weist nur die Probe mit den größten Polystyrolketten ($M_n = 95.2$ kg/mol) ein gut sichtbares erstes Minimum (Abb. 4.27) auf, bei den anderen PS-St-Teilchen ist dieses Minimum nur zu erahnen. Deshalb wird die Gesamtpartikelgröße über den Gyrationradius aus einer Guinieranpassung abgeschätzt, die Werte dieser Fits stehen in Tabelle 4.7 zusammen mit der jeweiligen Besetzungsdichte auf der Oberfläche und dem Molekulargewicht der grafted Polystyrolketten.

Wie schon bei den polybutadienbeschichteten Partikeln ist in Tabelle 4.7 eine Änderung der Gesamtpartikelgröße sowohl von der Kettenlänge, als auch von der Besetzungsdichte κ zu beobachten. Ein Vergleich der R_g beider Partikelarten ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da dieser u.a. von der Streulängendichte der

	EHI.132	EHI.123f	EHII.42	EHII.47
M_n [kg/mol]	95.2	13.3	9.7	9.7
κ [1/nm ²]	0.826	0.852	0.469	0.667
I_0 [cm ⁻¹]	129 ± 1	167 ± 9	84 ± 1	108 ± 1
R_g [Å]	481 ± 1	165 ± 4	139 ± 1	145 ± 1

Tabelle 4.7: Die jeweiligen R_g und I_0 , bestimmt durch Guinierfits.

Polymerschicht abhängt, die aber für Polybutadien und Polystyrol unterschiedlich ist.

Eine untere Abschätzung der Polymerschalendicke kann wieder durch die Annahme von ungequollenen Polystyrolketten auf der Partikeloberfläche mit Gleichung 4.9 berechnet werden. Für die PS95.2k-Partikel ergibt sich beispielsweise $t_{polymer} = 225.2 \text{ \AA}$, für die EHI.123f-Teilchen ist $t_{polymer} = 90.3 \text{ \AA}$.

Unter der Annahme von „quasi-freien“ Polystyrolketten auf der Partikeloberfläche kann, analog zu Kapitel 4.3.2.1, ebenfalls eine Schalendicke bestimmt werden. Allerdings gilt für Polystyrol in Toluol ein anderer empirischer Zusammenhang, der aber ebenfalls von Fetters et al. [12] in der gleichen Veröffentlichung angegeben wird:

$$R_g = 0.120 \cdot M_n^{0.595} \quad (4.10)$$

Für die beiden Partikel EHI.132 und EHI.123f erhält man $t_{polymer} \approx 2R_g = 220.0 \text{ \AA}$ mit $M_n = 95.2 \text{ kg/mol}$ und $t_{polymer} \approx 2R_g = 64.2 \text{ \AA}$ mit $M_n = 13.3 \text{ kg/mol}$.

Abbildung 4.28 zeigt die Streuintensitäten zweier Proben mit St-Partikeln, die jeweils mit Polystyrol mit einem Molekulargewicht von $M_n = 9.7 \text{ kg/mol}$ modifiziert wurden, variiert wurde nur κ . Die Intensitäten sind wieder normiert auf den berechneten Volumenanteil der Teilchen im Lösungsmittel. Diese Kurven zeigen ein ähnliches Streuverhalten wie die PB-St-Partikel in Abbildung 4.21. Die gestrichelten Linien zeigen die aus den Einwaagen berechnete Vorwärtsstreuung, die leicht größer als die der experimentellen Streukurven ist. Wie auch bei den polybutadienbeschichteten Partikeln könnte der Einfluss eines Struktur factors sich verantwortlich zeichnen für diese Abweichungen bei den kleinsten q .

In Abbildung 4.28 fällt ebenso auf, dass, trotz des geringeren Polymervolumenanteils der EHII.42-Partikel gegenüber den EHII.47-Partikeln, die Kettenfluktuationsstreuung leicht höher ist. Dies scheint insofern konsistent mit dem beschriebenen Streuverhalten der PB-St-Partikel in Kapitel 4.3.2.1.

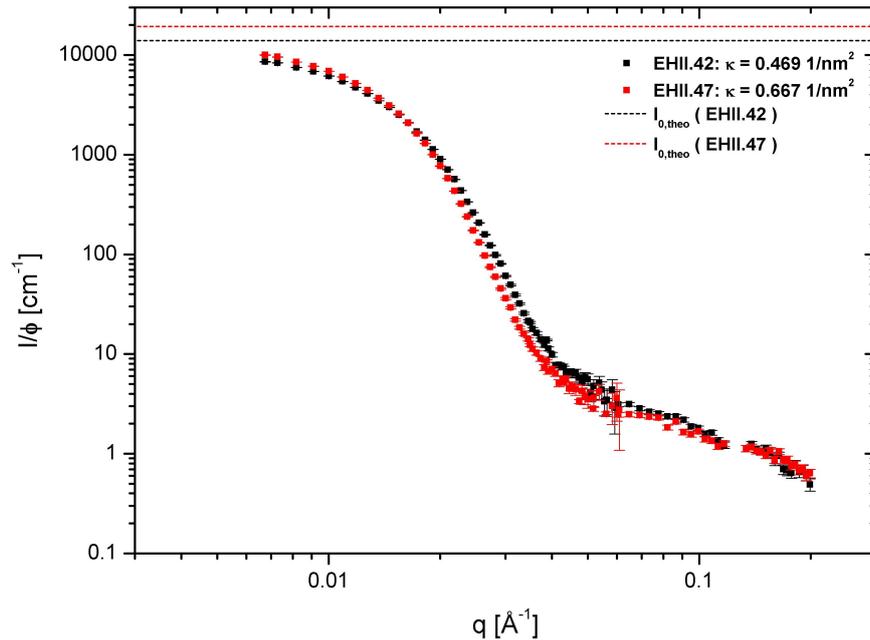


Abbildung 4.28: Vergleich der Streukurven von SiO_2 -Partikeln, beschichtet mit den gleichen Polystyrolketten ($M_n = 9.7 \text{ kg/mol}$), aber unterschiedlichem κ .

4.3.3.2 Modell-Rechnungen

Die Annahmen für die Modellrechnungen der PS-St-Partikel sind analog zu den bereits in Kapitel 4.3.2.2 beschriebenen. Die Polymerhülle wird mit vier verschiedenen Dichteprofilen berechnet und an die Streudaten angepasst, als Grundfunktion wird wieder das Kern-Schale-Schale-Modell aus Kapitel 2.2.3 verwendet. Diese emulierten Streukurven werden hier miteinander verglichen, um ein Modell für die Beschreibung der Polystyrolschale zu finden. Bei den Berechnungen wird wieder angenommen, dass die Schaledicke t_{polymer} monodispers ist und die Größenverteilung der Gesamtpartikel nur durch den polydispersen inneren Kern der SiO_2 -Partikel hervorgerufen wird. Die Sichtbarkeit des ersten Minimas stellt für diese Annahme keine zwingende Notwendigkeit dar, so kann das Fehlen dieser auch durch den geringeren Kontrast der Polystyrolketten gegenüber dem Primärpartikel und dem Lösungsmittel Tol-d bedingt sein. Zudem ist die Polydispersität M_w/M_n der Polystyrolketten im Vergleich zu den Polybutadienketten nicht oder nur geringfügig größer, so dass es zunächst keinen ersichtlichen Grund gibt, warum diese Annahme nicht gelten sollte. Zudem würde das Minimum genau in den Überlappbereich der beiden Datensätze (für die Detektorabstände 2 m und 8 m), was eine Zusammenführung beider Streukurven erschwert.

Eine Modellanpassung der EHI.132-Partikel (Abb. 4.27) mit den hochmolekularen Ketten ist, wie auch bei den PB-beschichteten EHI.2-Teilchen, nicht möglich.

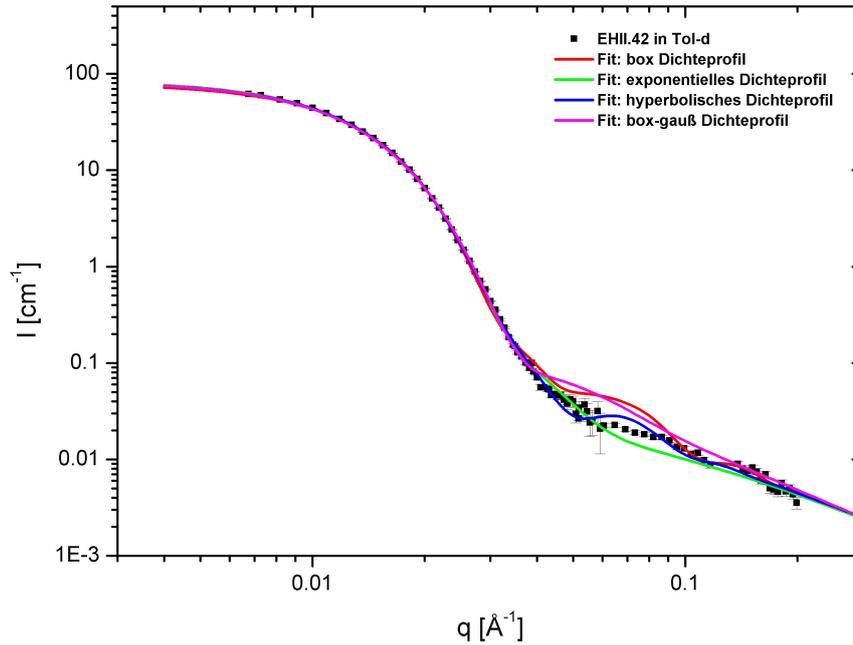


Abbildung 4.29: Modellanpassungen mit vier verschiedenen Dichteprofilen der Polystyrolschale an den EIII.42-Partikeln in deuteriertem Toluol.

Abbildung 4.29 und 4.30 zeigen die Streukurven der schon im vorherigen Kapitel qualitativ diskutierten Partikel, die beide mit den gleichen Polystyrolketten ($M_n = 9.7 \text{ kg/mol}$) modifiziert wurden und sich lediglich in der Besetzungsdichte κ unterscheiden. Am Beispiel dieser beiden Messungen wird die Struktur, bzw. der Dichteverlauf der Polymerhülle untersucht. Neben den gemessenen Streudaten sind deshalb auch die besten Ergebnisse der Modellanpassungen mit den vier verschiedenen Dichteprofilen zu sehen. Auf die Verwendung des fünften, linearen Dichteprofiles wird auf Grund von sehr schlechten Übereinstimmungen mit den Messdaten an dieser Stelle verzichtet. Die angepassten Werte sind in Tabelle 4.8 zum direkten Vergleich aufgetragen.

Bei $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ lässt sich das Streuverhalten gut mit der Kettenfluktuationsstreuung nach Marques et al. [18] beschreiben. Die gefundenen Werte für die Blobgröße ξ sind kleiner als bei den polybutadienbeschichteten Partikeln, es ergibt sich durch Anpassung der Streufunktion bei großen q $\xi = (12.3 \pm 0.9) \text{ \AA}$ für EIII.42 und $\xi = (12.1 \pm 1.0) \text{ \AA}$ für EIII.47. Durch den geringeren Kontrast und der damit verbundenen geringeren Intensität der Polystyrolketten in Tol-d ist die Statistik in diesem q -Bereich im Vergleich zu den Streukurven in Kapitel 4.3.2.2 schlechter. Zudem ist ein gut zu sehen, dass hier der Einfluss des Formfaktors auf den Intensitätsverlauf noch nicht vernachlässigbar ist.

Bei den Modellrechnungen wurde, wie bei den PB-St-Partikeln, ein möglicher Strukturfaktor vernachlässigt, da dessen Einfluss auf den für die Dichteprofile interessanten, mittleren q -Bereich gering ist. Stattdessen wurde wieder der Volumenanteil ϕ der Teilchen in Lösung und der Volumenanteil χ des Lösungsmittels in der Polystyrolschale mit variiert. Die Güte der einzelnen Anpassungen wird im Folgenden nun diskutiert.

Die Modellierung einer Polystyrolschale mit **homogener Dichte** (rote Kurve) zeigt keine gute Übereinstimmung mit den Streukurven in den Abbildung 4.29 und 4.30. Durch das Fehlen des ersten Minimums, bzw. durch die Überlagerung mit der Blobstreuung kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, ob zumindest der qualitative Verlauf der Streukurve nachempfunden wird.

Besonders bei den EHII.24-Partikeln (Abb. 4.29) zeigt ein Modell mit einem **Box-Gauß-Profil** keine gute Anpassung, aber auch bei den anderen Streukurven ist die Übereinstimmung nicht sehr groß. Dies ist zunächst überraschend, zeigten sich doch bei den PB-beschichteten Partikeln sehr gute Übereinstimmungen mit dieser Modellbeschreibung.

Parameter	EHII.42	EHII.47	EHII.42	EHII.47
	Box-Profil		Box-Gauß-Profil	
κ [1/nm ²]	0.469	0.667	0.469	0.667
ϕ	0.014 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.025 ± 0.002	0.012 ± 0.001
$t_{polymer}$ [Å]	92.19 ± 0.46	105.9 ± 0.1	93.46 ± 0.41	91.07 ± 0.48
α_g	–	–	51.77 ± 1.05	66.34 ± 0.93
χ	0.663 ± 0.001	0.672 ± 0.012	0.765 ± 0.001	0.519 ± 0.007
	Exponentielles Profil		Hyperbolisches Profil	
ϕ	0.014 ± 0.004	0.012 ± 0.001	0.011 ± 0.001	0.014 ± 0.001
$t_{polymer}$ [Å]	101.0 ± 15.7	103.6 ± 5.16	114.5 ± 0.1	119.4 ± 0.1
α	16.31 ± 2.268	32.78 ± 7.04	1.425 ± 1.128	4.595 ± 1.046
β	1.515 ± 0.058	1.748 ± 0.087	2.066 ± 0.014	1.180 ± 0.025
χ	0.667 ± 0.094	0.593 ± 0.042	0.655 ± 0.005	0.670 ± 0.006

Tabelle 4.8: Vergleich der Fit-Parameter der polystyrolbeschichteten Partikel mit unterschiedlichen Besetzungsdichten κ und gleicher Kettenlänge ($M_n = 9.7$ kg/mol) für verschiedene Dichteprofile.

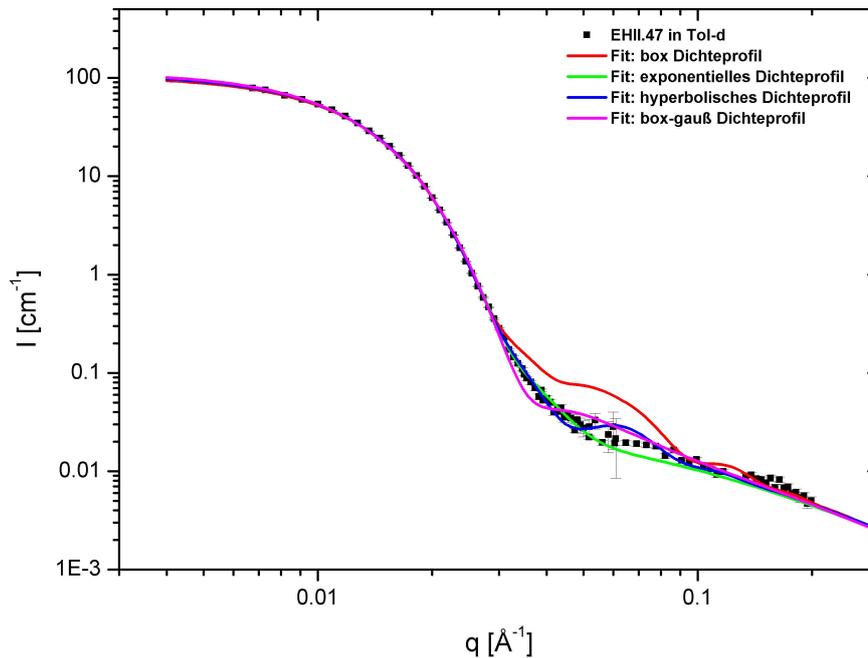


Abbildung 4.30: Modellrechnungen mit verschiedenen Dichteprofilen für EHI.47.

Ob ein **exponentielles Dichteprofil** einen qualitativ passenden Intensitätsverlauf aufweist ist schwer zu sehen, allerdings sind die Fehler auf die angepasste Schalendicke $t_{polymer}$ in Tabelle 4.8 relativ groß, so dass nicht von einer adäquaten Beschreibung der Streukurve auszugehen ist.

Die größten Übereinstimmungen mit den gemessenen Streukurven in den Abbildungen 4.29 und 4.30 zeigen die Modellanpassungen mit dem **hyperbolischen Dichteprofil**, und das sowohl in qualitativer, als auch in quantitativer Hinsicht.

Festzuhalten ist an dieser Stelle, dass die durch Modellrechnungen emulierten Kurven bei keinem der verwendeten Dichteprofile eine perfekte Übereinstimmung mit den Streudaten zeigen. Erschwert wird eine Auswertung allerdings durch die wenigen charakteristischen Konturen der Streukurven.

Desweiteren zeigen, mit Ausnahme des Box-Gauß-Profiles, alle Modellanpassungen die Tendenz, dass die Dicke der Polystyrolschicht mit steigender Besetzungsdichte κ anwächst. Weitere Messungen von oberflächenmodifizierten Partikeln mit unterschiedlicher Besetzungsdichte und Polymerkettenlänge sind aber unumgänglich, um den Einfluss dieser beiden Faktoren genauer zu untersuchen. Ebenso müssen mögliche Interpartikelkorrelationen ausgeschlossen oder quantifiziert werden, um eine befriedigende Beschreibung des Streuverhaltens zu erreichen.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur von Polymer-beschichteten SiO_2 -Partikeln in Lösung untersucht, wozu in erster Linie Neutronen-Kleinwinkelstreuung, aber auch Röntgen-Kleinwinkelstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie erfolgreich eingesetzt wurde. Hauptziel war es den Grundstein für eine weitergehende Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in der Schmelze und ihren Einfluss auf die Eigenschaften des Nanokomposites zu legen. Außerdem sollte die Größe der Partikel in Abhängigkeit von der Anzahl Polymerketten und der Kettenlänge untersucht werden.

Hierzu wurden zunächst die kommerziell erhältlichen Nanopartikel der Firma Nissan Chemical Industries, LTD. (Nissan) auf deren strukturelle Eigenschaften und Streuverhalten hin untersucht. Es zeigte sich, dass diese SiO_2 -Partikel einen komplizierteren Aufbau haben, als dies zunächst angenommen wurde. Die in der Literatur gängige Beschreibung als einfache sphärische Teilchen mit einer homogenen Streulängendichte konnte nicht bestätigt werden. Stattdessen weisen sie einen kompakten inneren Kern aus amorphem SiO_2 und eine äußere dünnere Schale auf, welche durch den Hersteller oberflächenmodifiziert ist. Dichtemessungen in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlich großen Lösungsmittelmolekülen deuten darauf hin, dass diese Schale nanoporös ist. Eine Verifizierung dieser Annahme mittels Heliumpyknometrie ist geplant.

Die Nanopartikel (St) werden von Nissan in verschiedenen Lösungsmitteln dispergiert angeboten, verwendet wurden in dieser Arbeit drei Partikel-Lösungen: St-Nanopartikel in Toluol (Tol-St), in N-Butylacetat (NBAC-St) und in Methyl-Ethyl-Keton (MEK-St). Dabei unterscheidet sich Tol-St von den anderen beiden Partikelsorten stark in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ausgelöst wird dies durch eine unterschiedliche Modifizierung an der Oberfläche, die Tol-St unzugänglich für eine Polymerbeschichtung macht. Aus diesen Gründen wurden die Tol-St Partikel nicht weiter verwendet. Die beiden Partikelarten NBAC-St und MEK-St sind laut Hersteller bis auf das Lösungsmittel als identisch anzusehen, die Streudaten bestätigen dies.

Neben dem Kern-Schale-Aufbau der Nanopartikel wurde eine Tendenz zur Bildung von kleinen Agglomeraten in Lösung beobachtet, welche durch Intra-Cluster-Korrelationen bei den Modellrechnungen zur Streuung mit einbezogen werden musste. Diese Cluster sind aber bei den untersuchten Partikelkonzentrationen

von einem Gewichtsprozent nur klein, Anpassungen zeigen eine Beteiligung von im Mittel 2.29 Partikeln. Die zugrundeliegende Wechselwirkung zwischen den St-Teilchen wird durch die nach der Herstellermodifizierung verbliebenen O-H-Gruppen auf der Oberfläche verursacht, wobei die Modifizierung mit SiMe_3 eine permanente Bindung und somit im Endeffekt ein Ausfallen verhindert. Diese attraktive Wechselwirkung ist auch die mögliche Erklärung für ein verändertes Streuverhalten bei SAXS-Messungen in Abhängigkeit vom verwendeten Küvettenmaterial.

Aus der Kontrastvariation von NBAC-St konnte in hervorragender Übereinstimmung mit Dichtemessungen und Elementaranalysen die über das gesamte SiO_2 -Partikel gemittelte Streulängendichte bestimmt werden. Ebenso deckt sich diese im Rahmen der mit der mittleren Streulängendichte, die aus den Modellrechnungen folgt. Die im Rahmen der Analyse der Kontrastreihe ebenfalls bestimmten Gyrationradien bestätigen eine Kern-Schale-Struktur der Partikel. Zudem konnte die Partikelgröße und dessen relativ große Verteilung aus Modellanpassungen bestimmt werden.

Insbesondere konnte eine mikroskopische und quantitative Beschreibung der Partikelstreuung gefunden werden, die sich durch eine sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Streukurven auszeichnet. Dies war die Voraussetzung für die weitere Charakterisierung der Polymer-beschichteten Nanopartikel, die während dieser Arbeit parallel entwickelt und hergestellt wurden.

Durch die Transmissionselektronenmikroskopie konnte neben der Verifizierung der Primärpartikelgrößen auch gezeigt werden, dass nicht größere Aggregate, sondern einzelne SiO_2 -Partikel mit Polymerketten beschichtet wurden.

In ersten Modellrechnungen zur Streuung der mit Polystyrol oder Polybutadien modifizierten Teilchen wurde durch den Vergleich mehrerer Modelle, denen verschiedene Profilkfunktionen zum Streulängendichteverlauf der Polymerhülle zu Grunde lagen, ein hyperbolisches Dichteprofil als wahrscheinlichster Verlauf identifiziert. Die durch Anpassungen gefundenen Parameter, insbesondere die Potenz, mit der die Streulängendichte radial abfällt, stimmt in erster Näherung mit den theoretischen Vorhersagen für Sternpolymere überein. Dies ist detaillierter und physikalisch sinnvoller als die Annahme einer Gaußstatistik der Schalenketten im guten Lösungsmittel [23], wie sie von Chevigny et al. [7] erst kürzlich veröffentlicht wurde.

Die während dieser Arbeit gemessenen und ausgewerteten polymermodifizierten Nanopartikel bilden nur eine kleine Stichprobe aus einem Parameterraum, der durch die Primärpartikelgröße, die Anzahl Ketten auf der Oberfläche, die Art und die Kettenlänge des Polymers aufgespannt wird. Für eine wohlbegründete

Aussage über die Abhängigkeit der Polymerschalendicke und dessen Dichteverlauf von diesen Variablen müssen weitere systematische Messungen folgen.

Neben der Neutronenstreuung können und werden auch andere Untersuchungsmethoden wie dynamische und statische Lichtstreuung bei der Untersuchung des Modellsystems parallel zu dieser Arbeit eingesetzt, um eine vollständige Charakterisierung zu gewährleisten. Zusätzlich sind für die Charakterisierung der polymerbeschichteten Teilchen in der Schmelze dynamisch-mechanische Messungen notwendig. Ein Zwischenschritt zum Nanokomposit bietet außerdem die Untersuchung der oberflächenmodifizierten SiO_2 -Partikel im Theta-Lösungsmittel.

Die neu entwickelte Methode der Partikelbeschichtung durch das Aufbringen von anionisch hergestellten Polymerketten wird es erlauben, wohldefinierte Blockcopolymere oder Mischungen aus volldeuterten und vollprotonierten Polymerketten als Polymerschicht einzusetzen. Damit kann zum ersten Mal direkt die Konformation einzelner Ketten in der Hülle mittels Neutronenstreuung untersucht werden, eine Modellierung aller Ketten als diffuse Schicht ist dann nicht mehr notwendig. Insbesondere der Einfluss der beschichteten Partikel als Füllstoff in einer Polymerschmelze auf die Kettenkonformation von Schalen-, wie auch Matrixpolymeren kann dann beobachtet werden und könnte zu einem neuen Verständnis der Nanokomposite führen.

A Probencharakterisierung

A.1 Dichtemessung

Zur Charakterisierung der Partikel wurden die Dichten der Partikel mit Hilfe eines digitalen *Biegeschwingers* bestimmt. Der Biegeschwinger misst die Dichte einer Lösung, woraus dann die Dichte der Partikel ausgerechnet werden kann. Im Gerät wird dazu ein U-Rohr, gefüllt mit der zu vermessenden Lösung, zu einer ungedämpften Schwingung mit geringer Amplitude angeregt. Die Eigenfrequenz des Rohres ist von der Masse der Lösung anhängig, wobei das Probenvolumen genau definiert ist. Die Dichte ist dann direkt proportional zur Masse. Die Periode der Schwingung τ lässt sich sehr genau messen und man erhält den direkten Zusammenhang:

$$\rho = a \cdot \tau^2 - b \quad (\text{A.1})$$

Die Gerätekonstanten a und b werden mit Kalibrierungsmessungen an Lösungen mit bekannten Dichten bestimmt. Verwendet wurde das *Densimeter DMA 5000* der Firma *Anton Paar GmbH*.

Für die Dichtebestimmung der Partikel wurden jeweils Lösungen mit unterschiedlichen Teilchenkonzentrationen gemessen und das Inverse der Dichte der Lösung $1/\rho_{lsg}$ gegen den Massenanteil der Partikel m_p/m_{lsg} aufgetragen. Durch eine lineare Anpassung erhält man ρ_p aus der Steigung:

$$\frac{1}{\rho_{lsg}} = \frac{m_p}{m_{lsg}} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_{solv}} \right) + \frac{1}{\rho_{solv}} \quad (\text{A.2})$$

Die Messwerte und ihre linearen Fits sind in Abbildung A.1 zu sehen, die zugehörigen Ergebnisse stehen in Tabelle A.1.

Partikel	ρ [g/cm ³]
MEK-St	2.3699 ± 0.024
NBAc-St	2.1888 ± 0.022
Tol-St	2.0243 ± 0.020
EHI.123 (PS-13k-St)	1.2694 ± 0.013

Tabelle A.1: Ergebnisse der Dichtemessungen

Auffällig sind die unterschiedlichen Dichten der MEK-St, NBAc-St und Tol-St Partikel. Für Tol-St ließe sich dieser Unterschied durch die andere chemische Zusammensetzung (siehe Kapitel A.3) der Partikel selber erklären. Für NBAc-St und MEK-St ist dies aber nicht möglich.

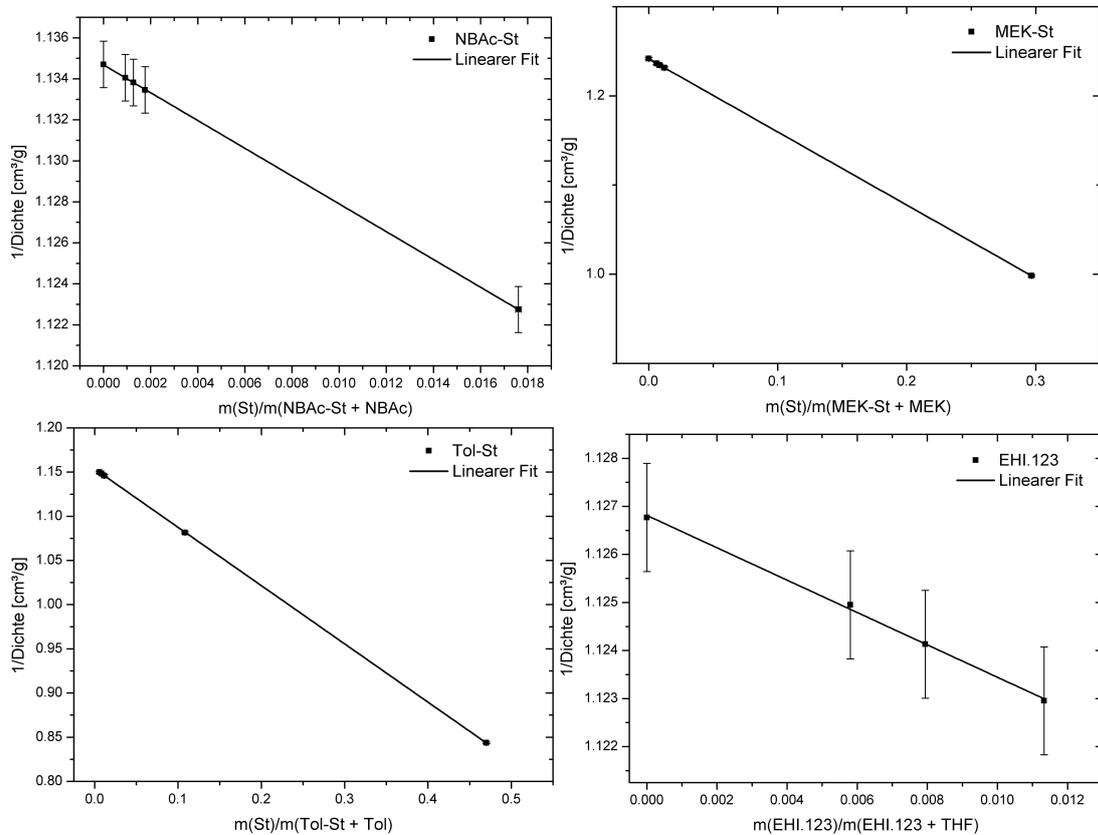


Abbildung A.1: Lineare Anpassung zur Bestimmung der Dichte von
a: MEK-St. b: NBAc-St. c: Tol-St. d: EHI.123.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung ist der Unterschied der Lösungsmittel im Zusammenhang mit der Messmethode: Mit dem Biegeschwinger wird die scheinbare Dichte der Partikel gemessen. Jeder Hohlraum der Partikel, der nicht dem Lösungsmittel zugänglich ist, wird in die Dichte der Partikel einbezogen. Sind die Moleküle eines Lösungsmittels also größer als die eines anderen Lösungsmittels, so werden in porösen Materialien je nach Porengröße mit dem Biegeschwinger unterschiedliche Dichten gemessen. Der Dichteunterschied der Partikel in unterschiedlichen Lösungsmitteln deutet damit zumindest auf eine poröse Oberfläche der Partikel hin. Als Maß für die Größe der Lösungsmittelmoleküle kann der Gyrationradius R_g angenommen werden. Aus MD-Simulationen berechnen sich die Werte in Tabelle A.2. Die zwei Werte für R_g bei NBAc sind durch die beiden möglichen Konformationen des Moleküls bedingt, die aber energetisch gleichwertig sind.

NBAc	MEK	EAc	Tol
2.635 Å / 3.020 Å	2.078 Å	2.374 Å	2.326 Å

Tabelle A.2: R_g der Lösungsmittelmoleküle aus MD-Simulationen.

A.2 Polymer-Charakterisierung

Für die Charakterisierung der verwendeten Polymerketten wurde das Gewichtsmittel M_w der molaren Polymermasse $M = N \cdot M_0$ mittels **Statischer Lichtstreuung** (SLS) gemessen. Ebenso wurde mit **Gel-Permeations-Chromatographie** (GPC) die Verteilung M_w/M_n ermittelt. N ist dabei der Polymerisationsgrad, M_0 die Molmasse des Monomers und M_n das Zahlenmittel von M . Für M_n und M_w gilt:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{A.3})$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (\text{A.4})$$

Der Wert M_w/M_n ist als die Polydispersität einer Polymerprobe. Bei der GPC werden die Polymerketten in Lösung mittels Diffusion durch Trennsäulen, gefüllt mit porösen und vernetzten Gelpartikeln, nach ihrer Größe aufgetrennt und detektiert. Die SLS verknüpft die Streuung einer Polymerkette bei kleinen Konzentrationen mit M_w . Tabelle A.3 beinhaltet die Messwerte der verwendeten Polymere. Diese können mit einer Genauigkeit von $\sim 5\%$ ermittelt werden.

Bezeichnung	Polymer	M_w [kg/mol]	M_w/M_n	M_n [kg/mol]
EHI.123f	PS	14.6	1.09	13.3
EHI.132	PS	100.6	1.06	95.2
EHII.42	PS	9.9	1.02	9.7
EHII.47	PS	9.9	1.02	9.7
EHI.179	PB	15.3	1.01	15.1
EHII.2	PB	105.3	1.04	101.3
EHII.11	PB	12.9	1.01	12.8
EHII.14	PB	12.9	1.01	12.8
EHII.28	PB	12.9	1.01	12.8

Tabelle A.3: Ergebnisse der GPC und SLS Messungen.

A.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der Partikel wurden von der *Zentralabteilung für chemische Analysen* (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Für den quantitativen Nachweis von Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) wurden 2 mg der getrockneten Partikel in einem CHNS Analysator (System LECO) verbrannt. Die Analysensignale wurden durch IR-Absorption der Verbrennungsgase CO_2 und H_2O gemessen. Der Nachweis von Sauerstoff (O) wurde mittels Heißextraktion im Heliumgas mit anschließender IR-Spektroskopie durchgeführt (Angaben der ZCH).

In Tabelle A.4 und A.5 sind die Ergebnisse für die Elementaranalysen von NBAC-St und Tol-St eingetragen. Da nur C, H und O gemessen wurden, wird der verbliebene Masseanteil dem Silizium (Si) zugeordnet (Fehlerangabe durch ZCH). Daraus erhält man für die NBAC-St-Partikel die Summenformel $\mathbf{SiO}_{1.941}\mathbf{C}_{0.116}\mathbf{H}_{0.477}$, für Tol-St $\mathbf{SiO}_{1.741}\mathbf{C}_{0.401}\mathbf{H}_{0.732}$.

Der höhere Kohlenstoff und Wasserstoffanteil in Tol-St ist auf die vom Hersteller nicht näher spezifizierte Oberflächenmodifizierung mit größeren organischen Molekülen zurückzuführen, während die NBAC-St nur mit $SiMe_3$ modifiziert sind.

Element	Gewichtsanteil $\Phi_{x,p}$	$\Phi_m = \Phi/M_x$ [mol/g]	$\Phi_{m,x}/\Phi_{m,Si}$
C	0.0228 ± 0.0002	0.001898 ± 0.000017	0.116 ± 0.002
H	0.00788 ± 0.00039	0.007818 ± 0.000387	0.477 ± 0.024
O	0.509 ± 0.005	0.031814 ± 0.000313	1.941 ± 0.029
Si (Rest)	0.46032 ± 0.00502	0.016390 ± 0.000179	1

Tabelle A.4: Ergebnisse der Elementaranalyse für NBAC-St.

Element	Gewichtsanteil $\Phi_{x,p}$	$\Phi_m = \Phi/M_x$ [mol/g]	$\Phi_{m,x}/\Phi_{m,Si}$
C	0.0783 ± 0.0008	0.006519 ± 0.000067	0.401 ± 0.007
H	0.012 ± 0.0004	0.011905 ± 0.000397	0.732 ± 0.026
O	0.453 ± 0.0060	0.028314 ± 0.000375	1.741 ± 0.033
Si (Rest)	0.4567 ± 0.0061	0.016261 ± 0.000216	1

Tabelle A.5: Ergebnisse der Elementaranalyse für Tol-St.

Bei der Elementaranalyse der polymerbeschichteten Partikel wurde der Kohlenstoffanteil bestimmt, um daraus die Anzahl Ketten pro Partikel und die Besetzungsdichte der Partikel zu bestimmen. Dazu muss zunächst der Gewichtsanteil der Polymerketten berechnet werden, man kann zeigen:

$$\Phi_{polymer} = \frac{\Phi_{C,p} - \Phi_C}{\Phi_{C,p} - \Phi_{C,polymer}} \quad (\text{A.5})$$

Dabei wurde $\Phi_{C,p} = 0.0228$ aus Tabelle A.4 und der Gewichtsanteil von C im Polymer $\Phi_{C,polymer}$ verwendet. Für reine SiO₂-Nanopartikel ohne Kohlenstoffanteil $\Phi_{C,p}$ folgt der leicht verständliche Zusammenhang:

$$\Phi_{polymer} = \frac{\Phi_C}{\Phi_{C,polymer}} \quad (\text{A.6})$$

Für Polybutadien ist $\Phi_{C,polymer} = 0.888$, für Polystyrol gilt $\Phi_{C,polymer} = 0.923$. Mit M_n der Polymere aus A.2 können nun die Anzahl Ketten N_k pro Partikel und die Besetzungsdichte κ ausgerechnet werden, nach einer längeren Rechnung erhält man:

$$N_k = \frac{\Phi_{polymer} N_A}{M_n} \cdot \frac{V_p \rho_p}{(1 - \Phi_{polymer})} \quad (\text{A.7})$$

$$\kappa = \frac{N_k}{4\pi(\langle R_c \rangle + t)^2} \quad (\text{A.8})$$

Mit der Partikeldichte $\rho = 2.1888 \text{ g/cm}^3$ und dem Partikelvolumen $V_p = 4\pi/3 \cdot (\langle R_c \rangle + t)^3$ aus Kapitel 4.3.1.2.

Partikel	Polymer	Φ_C	$\Phi_{polymer}$	N_k	$\kappa [1/\text{nm}^2]$	$V_{polymer} [\text{cm}^3]$
EHI.123f	PS	0.674	0.723	824.63	0.852	$1.734 \cdot 10^{-17}$
EHI.132	PS	0.876	0.948	799.68	0.826	$12.04 \cdot 10^{-17}$
EHI.42	PS	0.484	0.512	454.20	0.469	$0.697 \cdot 10^{-17}$
EHI.47	PS	0.562	0.599	645.76	0.667	$0.991 \cdot 10^{-17}$
EHI.179	PB	0.618	0.688	612.24	0.632	$1.715 \cdot 10^{-17}$
EHI.2	PB	0.844	0.949	772.65	0.798	$14.52 \cdot 10^{-17}$
EHI.11	PB	0.557	0.617	528.77	0.546	$1.256 \cdot 10^{-17}$
EHI.14	PB	0.660	0.736	915.65	0.946	$2.174 \cdot 10^{-17}$
EHI.28	PB	0.669	0.747	966.74	0.999	$2.296 \cdot 10^{-17}$

Tabelle A.6: Gewichtsanteil von Kohlenstoff C der oberflächenmodifizierten Partikel und die daraus errechneten Werte für die Anzahl Ketten pro Partikel, die Besetzungsdichte auf der Oberfläche und das Polymervolumen pro Partikel.

Das Volumen der Polymerketten pro Partikel aus Tabelle A.6 ergibt sich durch:

$$V_{polymer} = \frac{N_k M_n}{\varrho_{polymer} N_A} \quad (\text{A.9})$$

Eine Fehlerabschätzung der berechneten Werte in Tabelle A.6 ist schwierig, allerdings kann die Dichte des modifizierten Partikels berechnet und mit denen aus der Dichtemessung verglichen werden:

$$\varrho = \frac{V_{polymer}}{V_{polymer} + V_p} \varrho_{polymer} + \frac{V_p}{V_{polymer} + V_p} \varrho_p \quad (\text{A.10})$$

Für EHI.123f ist die Dichte aus Tabelle A.1 $\varrho = 1.27 \text{ g/cm}^3$, aus Gleichung (A.10) folgt $\varrho = 1.23 \text{ g/cm}^3$. Die Abweichung von gemessenen Dichte beträgt also $\sim 3\%$, was eine Abschätzung auf den Fehler liefert.

Literaturverzeichnis

- [1] ABEL, T.: *Strukturuntersuchungen von Silica mit der Transmissionselektronenmikroskopie*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2003.
- [2] BANSAL, A., H. C. YANG, C. Z. LI, R. C. BENICEWICZ, S. K. KUMAR und L. S. SCHADLER: *Controlling the thermomechanical properties of polymer nanocomposites by tailoring the polymer-particle interface*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 44(20):2944–2950, Okt. 2006.
- [3] BARKER, J. G. und J. S. PEDERSEN: *Instrumental Smearing Effects In Radially Symmetrical Small-Angle Neutron-Scattering By Numerical And Analytical Methods*. Journal Of Applied Crystallography, 28:105–114, Apr. 1995.
- [4] BOHM, D.: *Quantum Theory*. Prentice Hall, NY, 1989.
- [5] BRUKERAXS: <http://www.bruker-axs.com/nanostar.html>, September 2009.
- [6] BURCHARD, W. und K. KAJIWARA: *Statistics Of Stiff Chain Molecules .1. Particle Scattering Factor*. Proceedings Of The Royal Society Of London Series A-Mathematical And Physical Sciences, 316(1525):185–&, 1970.
- [7] CHLOÉ CHEVIGNY, DIDIER GIGMES, D. B. J. J. und F. BOUÉ: *Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (NMP): synthesis and SANS analysis with the contrast variation method*. Soft Matter, 5:3741 – 3753, 2009.
- [8] DEBYE, P.: *X-ray dispersal*. Annalen Der Physik, 46(6):809–823, März 1915.
- [9] DOZIER, W. D., J. S. HUANG und L. J. FETTERS: *Colloidal Nature Of Star Polymer Dilute And Semidilute Solutions*. Macromolecules, 24(10):2810–2814, Mai 1991.
- [10] DREISS, C. A., K. S. JACK und A. P. PARKER: *On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods*. Journal Of Applied Crystallography, 39:32–38, Feb. 2006.
- [11] FERMI, E.: *Nuclear Physics, 1st Edition*. Chicago Univ. Press, Chicago, 1950.

- [12] FETTERS, L. J., N. HADJICHRISTIDIS, J. S. LINDNER und J. W. MAYS: *Molecular-Weight Dependence Of Hydrodynamic And Thermodynamic Properties For Well-Defined Linear-Polymers In Solution*. Journal Of Physical And Chemical Reference Data, 23(4):619–640, Juli 1994.
- [13] FRANK, J.: *Electron tomography: three-dimensional imaging with the transmission*. Plenum Press, New York, 1992.
- [14] GENNES, P.-G. DE: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
- [15] GUINIER, A. und G. FOURNET: *Small Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley, New York, 1955.
- [16] KOTLARCHYK, M., S. H. CHEN, J. S. HUANG und M. W. KIM: *Structure Of Dense Sodium Di-2-Ethylsulfosuccinate D₂O Decane Microemulsions*. Physical Review Letters, 53(9):941–944, 1984.
- [17] MARKOVIC, I., R. H. OTTEWILL, D. J. CEBULA, I. FIELD und J. F. MARSH: *Small-Angle Neutron-Scattering Studies On Non-Aqueous Dispersions Of Calcium-Carbonate .1. The Guinier Approach*. Colloid And Polymer Science, 262(8):648–656, 1984.
- [18] MARQUES, C. M., D. IZZO, T. CHARITAT und E. MENDES: *Scattering from solutions of star polymers*. European Physical Journal B, 3(3):353–358, Juni 1998.
- [19] OBERDISSE, J., A. EL HARRAK, G. CARROT, J. JESTIN und F. BOUE: *Structure and rheological properties of soft-hard nanocomposites: influence of aggregation and interfacial modification*. Polymer, 46(17):6695–6705, Aug. 2005.
- [20] PEDERSEN, J. S.: *Resolution Effects And Analysis Of Small-Angle Neutron-Scattering Data*. Journal De Physique Iv, 3(C8):491–498, Dez. 1993.
- [21] PEDERSEN, J. S.: *Determination Of Size Distributions From Small-Angle Scattering Data For Systems With Effective Hard-Sphere Interactions*. Journal Of Applied Crystallography, 27:595–608, Aug. 1994.
- [22] PEDERSEN, J. S., D. POSSELT und K. MORTENSEN: *Analytical Treatment Of The Resolution Function For Small-Angle Scattering*. Journal Of Applied Crystallography, 23:321–333, Aug. 1990.
- [23] PEDERSEN, J. S., C. SVANEBOG, K. ALMDAL, I. W. HAMLEY und R. N. YOUNG: *A small-angle neutron and X-ray contrast variation scattering study of the structure of block copolymer micelles: Corona shape and excluded volume interactions*. Macromolecules, 36(2):416–433, Jan. 2003.

-
- [24] PERCUS, J. K. und G. J. YEVICK: *Analysis Of Classical Statistical Mechanics By Means Of Collective Coordinates*. Physical Review, 110(1):1–13, 1958.
- [25] SCHWEINS, R. und K. HUBER: *Particle scattering factor of pearl necklace chains*. Macromolecular Symposia, 211:25–42, Apr. 2004.
- [26] SQUIRES, G. L.: *Introduction to Thermal Neutron Scattering*. Dover Publications, NY, 1978.
- [27] SUZUKI, T., H. ENDO und M. SHIBAYAMA: *Analysis of surface structure and hydrogen/deuterium exchange of colloidal silica suspension by contrast-variation small-angle neutron scattering*. Langmuir, 24(9):4537–4543, Mai 2008.
- [28] TEIXEIRA, J.: *Small-Angle Scattering By Fractal Systems*. Journal Of Applied Crystallography, 21:781–785, Dez. 1988.
- [29] TUTEJA, A., M. E. MACKAY, S. NARAYANAN, S. ASOKAN und M. S. WONG: *Breakdown of the continuum Stokes-Einstein relation for nanoparticle diffusion*. Nano Letters, 7(5):1276–1281, Mai 2007.
- [30] VILGIS, T. A., G. HEINRICH und M. KLÜPPEL: *Reinforcement of polymer nano-composites : theory, experiments and applications*. Cambridge Univ. Press, 2009.
- [31] VRIJ, A.: *Mixtures Of Hard-Spheres In The Percus-Yevick Approximation - Light-Scattering At Finite Angles*. Journal Of Chemical Physics, 71(8):3267–3270, 1979.
- [32] WIBERG, N.: *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 101. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [33] ZIMM, B. H.: *Application Of The Methods Of Molecular Distribution To Solutions Of Large Molecules*. Journal Of Chemical Physics, 14(3):164–179, 1946.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dieter Richter und Herrn Prof. Dr. Thomas Brückel für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit am Institut für Festkörperforschung am Forschungszentrum Jülich anfertigen zu können.

Herrn Prof. Dr. Dieter Richter danke zudem dafür, dass er sich immer Zeit bei Problemen und Fragen genommen hat, auch wenn er diese eigentlich gerade nicht hatte.

Herrn Prof. Dr. Thomas Brückel möchte dafür danken, dass er die Erstkorrektur dieser Arbeit übernommen hat und mir damit ermöglicht hat, mein Diplom an der RWTH Aachen abzuschließen. Für die dadurch entstandenen Unannehmlichkeiten möchte ich mich vielmals entschuldigen.

Herrn Dr. Wim Pyckhout-Hintzen möchte ich ganz herzlich für seine sehr gute Betreuung dieser Arbeit bedanken, für seine immer offene Tür bei Problemen und Fragen jeglicher Art. Ebenso danke ich ihm für seine immer hilfreichen Erklärungen, nützlichen Tipps und fachlichen Diskussionen auf einer Ebene, außerdem für die Korrektur dieser Arbeit.

Herrn Dr. Eike Hübner möchte ich zunächst für seine sorgfältige Synthese meiner polymerbeschichteten Partikel danken. Ebenso danke ich ihm für die vielen fachlichen Diskussionen und für seine Erklärungen bei chemischen Fachfragen, die auch ein Physiker verstehen konnte.

Herrn Dr. Jörg Stellbrink danke ich vor allem dafür, dass er mich bei meinen ersten Schritten in der Neutronenstreuung mit nach München begleitet, mir alles erklärt und geholfen hat. Auch für seine immer hilfreichen Tipps bei der Auswertung bedanke ich mich.

Herrn Dr. Aurel Radulescu möchte für seine Unterstützung bei allen Messungen an „seiner“ KWS-2 danken, besonders für die Messungen, die er immer hilfsbereit übernommen hat, wenn nicht die Möglichkeit bestand, selber nach München zu fahren.

Frau Marlies Hintzen danke ich für die GPC- und SLS-Messungen der Polymere.

Herrn Klaus Nusser danke für seine Hilfe mit Messungen in München, den Erfahrungsaustausch und die Diskussionen über „unsere“ Nanopartikel.

I wish to thank Gopinath Shanmugavadivelu for the preparation of the TEM images and the image of the TEM.

I am grateful to Dr. Fabrizio Locelso for his advice and his wisdom with my first steps in the world of science.

Bei allen Kollegen und Freunden aus der „Neutronenstreuung“ und dem „JCNS“ möchte ich mich ganz herzlich für ihre Hilfe und Unterstützung in einer lockeren und freundlichen Arbeitsatmosphäre bedanken - sie mögen mir verzeihen, dass ich sie hier nicht im einzelnen namentlich aufführe, ich würde ja doch jemanden vergessen.

Bei meinen Freunden und Kommilitonen bedanke ich mich für die Unterstützung während all dieser Jahre, für die gute Gesellschaft auf einem langen Weg. An dieser Stelle seien im Besonderen Thomas Stauten, Gunnar Petersen, Manuel Nurcis, Andreas Hinzmann, Ferdinand Maiwald, Laura Strathmann, Hanno Friedrich, Bastian Mölders, Anne Lobecke, Michael Adolph, Sonja Heiderich, Eric Heder, Viviane Lorley, Peter Schiffer, Artur Glavic, Carina Borsbach, Christoph Borsbach, Stefan Bollmann, Sophie Straube, Jan Theegarten, Christian Blömers, Joost de Groot und vor allem Esther Pfuhl genannt.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Großeltern und vor allem bei meinen Eltern bedanken, die mich in jeder erdenklichen Weise unterstützen und immer an mich geglaubt haben. Danke!