ETH zürich

ETH Library

Structure and flexibility of polymer-like micelles

Doctoral Thesis

Author(s):
Jerke, Götz

Publication date:
1997

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-001809482

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 12168

Structure and Flexibility of Polymer-like Micelles

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

GÖTZ JERKE

Dipl. Phys.

born September 14, 1964

Citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Schurtenberger, examiner

Prof. Dr. L. J. Magid, co-examiner

Prof. Dr. H. C. Öttinger, co-examiner

Zürich 1997

Summary

The characterization of polymer-like micelles based on static scattering experiments is the subject of this investigation. Water-in-oil microemulsions of lecithin and small amounts of water (H_2O or D_2O) in deuterated cyclohexane or isooctane as well as aqueous micellar solutions of the nonionic surfactant $C_{16}E_6$ in D_2O were chosen as model systems. Method of choice for the characterization of the samples was small-angle neutron scattering. Combined with static light scattering experiments structural properties on length scales of the order of three decades were resolved. The relevant information on structural properties is contained in the static structure factor $S(q, c)$. In this study the structure factor was determined experimentally as a function of the magnitude of the scattering vector q for a series of concentrations c. On large length scales the scattering data allows for a determination of the apparent molar mass and the static correlation length, whereas on intermediate length scales the scattering data contains information on the local stiffness of the chain, and on an even shorter length scale the cross-section profile is probed.

After a brief introduction the second chapter deals with a thorough analysis of the local structure of polymer-like reverse micelles. The data evaluation is done on an absolute scale and the techniques used for an analysis of the high-q part of the data were indirect Fourier transformation and a nonlinear deconvolution procedure. The cross-section profile obtained in this two step approach is consistent with a previously postulated model of a flexible cylindrical chain with a well defined water channel and a surfactant shell. The growth of the cross-section diameter with an increasing water-to-lecithin ratio as well as the penetration of the organic solvent in the outer cylindrical shell consisting of the hydrocarbon chains of lecithin are clearly visible. Additional insight in the radial extension of the water channel is based on contrast variation experiments where H_2O was exchanged with D_2O.

The third chapter contains a thorough discussion of the static structure factor on all length scales as a function of concentration of the polymer-like reverse micelles. The data evaluation of the scattering curves and the determination of

relevant physical properties such as persistence and contour length rely on a non-linear fitting procedure based on parametrized single chain scattering functions which were determined in a recently conducted Monte Carlo simulation study of semi-flexible chains. The influence of excluded volume effects and polydispersity are explicitly taken into account. Based on previous investigations, where the concentration dependence of the apparent molar mass was successfully described as a combined effect of micellar growth and intermicellar interactions. The analysis of the structure factor showed that even on intermediate length scales interaction effects play a dominant role. This effect became visible in the concentration dependence of the apparent persistence length. The influence of interaction effects on the static structure factor was successfully calculated within a modified random phase approximation.

A first attempt to deal with the static structure factor of charged polymer-like micelles, so-called "equilibrium polyelectrolytes", can be found in the fourth chapter. This investigation mainly focused on a determination of the persistence length of $C_{16}E_6$ in D_2O as a function of concentration for charged and uncharged samples. The additon of 6 wt % of an ionic surfactant with the same chain length ($C_{16}SO_3Na$) results in a significant increase of the persistence length, which is of the same order of magnitude as predicted from typical polyelectrolyte models.

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Charakterisierung von polymerähnlichen Mizellen mit Hilfe von statischen Streuexperimenten. Gegenstand der Untersuchungen waren Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, die aus Lecithin und kleinen Mengen von Wasser (H_2O oder D_2O) in deuteriertem Cyclohexan oder Isooctan bestehen, sowie wässrige mizellare Lösungen des nichtionischen Tensids $C_{16}E_6$ in D_2O. Methode der Wahl zur Untersuchung der Proben war die Kleinwinkel-Neutronenstreuung. In Verbindung mit statischen Lichtstreuexperimenten liessen sich strukturelle Eigenschaften auf einer Längenskala von etwa drei Dekaden auflösen. Die gebündelte Information über diese Eigenschaften ist im statischen Strukturfaktor $S(q, c)$ enthalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Strukturfaktor in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors q und der Konzentration c experimentell bestimmt. Auf grossen Längenskalen lässt sich aus den Streudaten das scheinbare Molekulargewicht und die statische Korrelationslänge entnehmen, auf einer intermediären Längenskala zeigt sich die lokale Steifigkeit der Kette, auf einer noch kleineren Längenskala wird schliesslich das Querschnittsprofil sichtbar.

Nach einer kurzen Einleitung findet sich im zweiten Kapitel eine detaillierte Untersuchung der lokalen Struktur von polymerähnlichen Umkehrmizellen. Die Auswertung der Neutronenstreudaten auf absoluter Skala im Bereich hoher q-Werte erfolgte mit Hilfe der indirekten Fourier-Transformation und nichtlinearer Entfaltungstechniken. Das auf diese Weise in zwei Schritten berechnete Querschnittsprofil stimmt mit dem bereits früher postulierten Modell einer flexiblen zylinderförmigen Kette sehr gut überein. Nach dessen Vorhersage soll das Innere des Zylinders aus einem Wasserkanal bestehen, der von einer Tensidschicht gegen das organische Lösungsmittel abgegrenzt ist. Das Anschwellen des Zylinderdurchmessers bei einem grösseren Verhältnis von Wasser zu Lecithin liess sich ebenso aus den experimentellen Daten ablesen wie das Eindringen des organischen Lösungsmittels in die äussere, von Kohlenwasserstoffketten des Lecithins gebildete Zylinderschale. Einen zusätzlichen Einblick in die radiale Abmessung des Wasserkanals erlaubten Streuexperimente an Proben mit einem ausgeprägtem Schalenkontrast, bei denen

H_2O durch D_2O ersetzt wurde.

Über diese detaillierte Untersuchung der lokalen Struktur hinaus enthält das dritte Kapitel eine umfassende Diskussion des statischen Strukturfaktors auf allen Längenskalen in Abhängigkeit von der Konzentration der polymerähnlichen Umkehrmizellen. Die Auswertung der experimentell gemessenen Streukurven und die Bestimmung physikalisch relevanter Grössen wie Persistenz- und Konturlänge beruhen auf einem nichtlinearen Regressionsverfahren, das auf parametrisierte Einzelketten-Streufunktionen zurückgreift, die in einer kürzlich durchgeführten "Monte Carlo Simulation" von halbflexiblen Polymerketten berechnet wurden. Der Effekt des ausgeschlossenen Volumens ist explizit berücksichtigt, gleiches gilt für die Polydispersität. Anknüpfend an frühere Arbeiten, in denen die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molekulargewichtes quantitativ auf einen Wachstums- und einen Wechselwirkungseffekt zurückgeführt wurde, zeigte sich bei der Auswertung des gemessenen Strukturfaktors, dass selbst auf intermediären Längenskalen Wechselwirkungseffekte zwischen den polymerähnlichen Mizellen wirksam bleiben. Konkret äusserte sich dieser Effekt in einer Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Persistenzlänge. Der Einfluss von Wechselwirkungseffekten auf den statischen Strukturfaktor wurde im Rahmen einer modifizierten "Random Phase Approximation" erfolgreich behandelt.

Ein erster Ausblick zur Behandlung des Strukturfaktors von geladenen polymerähnlichen Mizellen, sogenannten "Gleichgewichts-Polyelektrolyten", findet sich im vierten Kapitel. Schwerpunkt dieser Untersuchung ist die Bestimmung der Persistenzlänge von $C_{16}E_6$ in D_2O mit und ohne Zugabe von Ladung als Funktion der Tensidkonzentration. Die Zugabe von 6 Gewichtsprozent eines geladenen Tensids gleicher Kettenlänge ($C_{16}SO_3Na$) führte zu einer signifikanten Zunahme der Persistenzlänge, deren Grössenordnung sich im Rahmen der Vorhersagen gängiger Polyelektrolyt-Modelle bewegt.