

**Einfluß der internen Architektur von
Polymernetzwerken
auf Struktur und Dynamik
konzentrierter Kolloid-Dispersionen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Thorsten Scherer

geboren in Hamburg

Mainz 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Meier

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2001

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Allgemeine Eigenschaften von Kolloidsuspensionen	5
2.2. Wechselwirkungen	9
2.2.1. Ladungsstabilisierung	12
2.2.2. Sterische Stabilisierung	13
2.2.3. „Harte“ und „weiche Kugeln“	15
2.2.4. Der Effekt des freien Polymers	16
2.3. Phasenverhalten	17
2.3.1. Phasenverhalten monodisperser „harter Kugel“-Systeme	19
2.3.2. Phasenverhalten polydisperser „harter Kugel“-Systeme	21
2.3.3. Phasenverhalten von Kolloid-Polymer-Mischungen	24
2.3.4. Phasenverhalten kolloidaler „weicher Kugel“-Systeme	26
2.4. Struktur	29
2.4.1. Innere Struktur	29
2.4.2. Nahordnung	31
2.5. Dynamik	34
2.5.1. Allgemeine Grundlagen zur Dynamik in Kolloidsuspensionen	34
2.5.2. Hydrodynamische Faktoren	37
2.5.3. Modenkopplungstheorie	40
2.6. Allgemeine Grundlagen zur Streutheorie	43
2.7. Statische Lichtstreuung und Kleinwinkelneutronenstreuung	47
2.7.1. Streuvermögen und Streukontrast	47
2.7.2. Rayleigh-Gans-Debye-Theorie	52
2.7.3. Teilchenformfaktor und statischer Strukturfaktor	56
2.8. Dynamische Lichtstreuung	60
2.8.1. Dynamische Lichtstreuung in ergodischen Proben	61
2.8.2. Dynamische Lichtstreuung in nicht-ergodischen Proben	65

3. Experimenteller Versuchsaufbau und Datenauswertung	69
3.1. Aufbau der Kleinwinkelneutronenstreuapparatur	69
3.2. Datenauswertung der Kleinwinkelneutronenstreuexperimente	73
3.2.1. Datenkorrektur	73
3.2.2. Datenanalyse mittels indirekter Fourier-Transformation	77
3.2.3. Datenanalyse mittels Entfaltung	80
3.3. Aufbau der Lichtstreuapparatur	83
3.4. Datenauswertung der Lichtstreuexperimente	86
4. Synthese und Charakterisierung der Polymernetzwerk-Kolloide	89
4.1. Untersuchtes System	89
4.2. Darstellung	93
4.2.1. Mechanismus der Emulsionspolymerisation	94
4.2.2. Synthese	97
4.2.3. Ergebnisse erster polymeranalytischer Untersuchungen	100
4.2.4. Modifizierte Aufarbeitung der Polymernetzwerk-Kolloide und Präparation konzentrierter Proben im organischen Lösungsmittel	101
4.3. Teilchencharakterisierung	102
4.3.1. Bestimmung der Emulsionsradien und der Radienpolydispersitäten	102
4.3.2. Statische Lichtstreuung in Emulsion und Miestreuung	111
4.3.3. Statische Lichtstreuung der gequollenen Teilchen im guten Lösungsmittel	114
4.3.4. Dynamische Lichtstreuung der gequollenen Teilchen im guten Lösungsmittel	119
4.3.5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	123
5. Interne Architektur von Polymernetzwerk-Kolloiden	127
5.1. Motivation der Kleinwinkelneutronenstreu-Experimente	127
5.2. Kontrastvariationsexperimente	128
5.3. Experimentelle Bestimmung der Streuintensitäten der Vernetzer	133
5.4. Theoretische Beschreibung der experimentell bestimmten Streuintensitäten der Vernetzer	137
5.5. Verteilungsdichte des Vernetzers innerhalb der Polymernetzwerk-Kolloide	141
5.5.1. Berechnung der Paarverteilungsfunktion mittels indirekter Fourier-Transformation	141

5.5.2.	Berechnung der radialen Dichtefunktion durch Entfaltung	145
5.6.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	146
6.	Struktur konzentrierter Polymernetzwerk-Dispersionen	149
6.1.	Phasenverhalten	150
6.1.1.	Phasenverhalten von Polymernetzwerk-Kolloiden mit freiem Polymer	152
6.1.2.	Phasenverhalten von Polymernetzwerk-Kolloiden ohne freies Polymer	165
6.2.	Statischer Strukturfaktor	170
6.2.1.	Statischer Strukturfaktor von Polymernetzwerk-Kolloiden mit freiem Polymer	175
6.2.2.	Der Einfluß des Teilchenradius und des freien Polymers	181
6.3.	Kristallstrukturen	185
6.4.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	192
7.	Dynamik konzentrierter Polymernetzwerk-Dispersionen	199
7.1.	Hydrodynamische Faktoren	199
7.2.	Kollektivdynamik	204
7.3.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	212
8.	Zusammenfassung und Ausblick	215
9.	Literaturverzeichnis	221
Anhang A	Verwendete Abkürzungen und Symbole	231
Anhang B	Verwendete Substanzen und physikalische Konstanten	237
Anhang C	Dokumentation im Rahmen der Dissertation zur Anwendung gekommener synthetisierter PS-Mikronetzwerke	240
Anhang D	Probenpräparation	242
Anhang E	Einwaagen sämtlicher mittels DLS, SLS, Phasenverhalten und SANS untersuchter Proben	244
Anhang F	Bestimmung der Temperatur-Abhängigkeit der Brechungsindizes von Kolloiddispersionen	249
Anhang G	Programme zur Auswertung der aus der Kleinwinkelneutronenstreuung	251

	gewonnenen Rohdaten am ILL	
Anhang H	Erster Ansatz zur theoretischen Berechnung von Streuintensitäten	257
Anhang I	Kinetik der Phasenseparation 1:72 und 1:100 vernetzter PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer	263
Anhang J	Anleitung zur Justage der Lichtstreuapparatur	264
Anhang K	Eingesetzte kommerzielle Software	275

1. Einleitung

Unter einem kolloidal dispersen System versteht man ganz allgemein ein aus zwei oder mehreren Phasen bestehendes System, bei dem die eine (disperse) Phase in der anderen (dem Dispersionsmittel) fein verteilt ist [Hol85, Eve92]. Beispiele kolloidal disperser Systeme finden sich im heutigen Leben reichhaltig: Eine große Zahl von Industrieprodukten wie z.B. Farbe, Lack, Klebstoff und Schmiermittel sind aus dem alltäglichen Gebrauch nicht mehr wegzudenken. Sie bestehen genauso wie Blut und eine Reihe weiterer biologischer Systeme aus in einem Lösungsmittel fein verteilten Teilchen. Solche kolloidale Suspensionen, in denen sich der Begriff Kolloid (zurückgehend auf T. Graham [Gra61]) auf die besagten kleinen Teilchen bezieht, sind nur eine kleine Auswahl aus der Vielzahl an praktischen Beispielen von Anwendungen.

Gemäß IUPAC-Definition [IUP72] sind Kolloide in einem Größenbereich zwischen 1 nm und 1 μm anzusiedeln. Auf der einen Seite sind sie damit beträchtlich größer als Atome und Lösungsmittel-Moleküle, so daß das Lösungsmittel als strukturlos aufgefaßt werden kann. Auf der anderen Seite sind Kolloide klein genug, um die 1828 erstmals von Brown beobachtete [Bro28] und nach ihm benannte Molekularbewegung aufzuweisen. Diese Brownsche Bewegung wurde später zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts von Einstein [Ein05, Ein06] auf die Stöße der Kolloid-Teilchen mit den Lösungsmittel-Molekülen zurückgeführt. Analog zu atomaren Fluiden läßt sich das Wechselwirkungspotential eines Kolloidsystems als Summe effektiver Paarpotentiale beschreiben. Daher läßt sich das thermodynamische Verhalten kolloidaler Dispersionen auf das von Atomen mit äquivalentem Wechselwirkungspotential abbilden. Diese Kolloid-Atom-Analogie, auf welche zuerst Onsager hingewiesen hatte [Ons33] und welche Pusey 1975 durch Experimente an hochverdünnten, geladenen Polymerkugeln bestätigen konnte [Pus75, BrP75], ist ein anderer Grund für das heutige breite Interesse an der Kolloidwissenschaft [Pus90, Soo91]. Als Modellsystem für Fragestellungen der Grundlagenforschung erlaubt die Untersuchung kolloidaler Dispersionen einen tieferen Einblick in die Natur atomarer Systeme.

Zwei wichtige Entwicklungen innerhalb des vergangenen halben Jahrhunderts ließen das Interesse an der experimentellen Untersuchung von Kolloiden weiter wachsen. Zum einen ermöglichte die 1960 aufkommende Lasertechnik neue, gerade für kolloidale Größenordnungen geeignete, physikalische Untersuchungsmethoden, aus denen schließlich die statische und die dynamische Lichtstreuung hervorgegangen sind [Cum74, Ber76, Cum77, Pec85, Scm90, Brn93]. Beide Methoden verbesserten den Zugang zu einem tieferen Verständnis der Struktur und Dynamik von Kolloiden. Zum anderen eröffneten die inzwischen verbesserten Möglichkei-

ten zur Synthese wohldefinierter Polymerteilchen neue Möglichkeiten zur Erforschung der Natur kolloidaler Systeme [Har47, Can92, Ant92].

Kolloide sind typischerweise um drei Dekaden größer als Atome oder Moleküle. Die Tatsache, daß die charakteristischen Bewegungszeiten eines Kolloidteilchens (die Dauer einer vollen Rotation oder das Versetzen um einen Teilchendurchmesser) direkt mit der dritten Potenz der Teilchengröße verknüpft sind [Hor94], macht Kolloid-Suspensionen über optische Untersuchungsmethoden wie Lichtstreuung und Mikroskopie experimentell bequemer zugänglich als atomare Systeme [Rob88]. Denn kolloidale Strukturen haben genau dieselben charakteristischen Bewegungszeiten, die man aus dem Alltag kennt und auch für technische Prozesse nutzen kann: Zeiten im Bereich zwischen Mikrosekunden und Minuten. Wegen der durch die Längen- und Zeitskalenverschiebung bedingten Verlangsamung dynamischer Vorgänge in Kolloid-Dispersionen lassen sich außerdem Prozesse wie Kristallisation [PvM86, Bal90, Pau90, vMe91b] oder der Übergang in eine glasartig, amorphe Struktur [PvM87a, Pus90, vMe93] auf einfache Art und Weise untersuchen; Prozesse also, die in atomaren Systemen schwer experimentell faßbar sind.

Gerade die Beobachtung eines Glasübergangs bot der Forschung neue Möglichkeiten. Denn durch die Entwicklung schnellerer Abkühlverfahren, die es gestatteten, Metalle glasartig einzufrieren [Gie71, Gün81] und durch die in Computersimulationen realisierte Glasbildung eines so unwahrscheinlichen Kandidaten wie flüssiges Argon [Rah76, Ang81] konnte mittlerweile bewiesen werden, daß es sich beim Glaszustand um keine Materialeigenschaft, sondern um eine universelle Zustandsform der Materie handelt [Bah96]. Eine Untersuchung der Phänomene am Glasübergang ist in realen atomaren Systemen jedoch aufgrund zu schneller Kristallisation nicht möglich. Diese und weitere physikalische Phänomene lassen sich jedoch an Kolloiden als Modell für atomare Fluide besonders vorteilhaft studieren.

Ein weiterer Vorteil von Kolloiden ist, daß sich über die gezielte Modifikation der Teilchenoberflächen die Teilchenwechselwirkungen in Form und Reichweite über große Bereiche variieren lassen. Es ist dabei gelungen, Kolloide mit so kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen herzustellen, daß sie in sehr guter Näherung ein Verhalten zeigen, wie man es aus Computersimulationen für „harte Kugeln“ - den Archetyp einer einfachen Flüssigkeit - kennt. Untersuchungen von van Meegen et al. [vMe94] an „harte Kugel“-analogen Polymethylmethacrylat-Kolloiden haben gezeigt, daß die Dynamik solcher Kolloide bei hoher Packungsdichte einfriert und dabei ein Kolloidglas bildet. Dabei zeigten über sogenannte Dichteautokorrelationsfunktionen experimentell bestimmbare Fluktuationen der Teilchendichte, welche die kollektive Bewegung der Teilchen beschreiben, am Glasübergang ein dem molekularer Fluide qualitativ analoges Verhalten.

Die in unserem Arbeitskreis untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide [Ant88, Ant91] gehören zur Klasse der sogenannten Mikrogele. Polymernetzwerke sind in einem organischen Lösungsmittel durch Vernetzung der Polymerketten im Inneren der Teilchen formstabil und bilden stabile Kolloiddispersionen. Im Gegensatz zu den klassischen Kolloidsystemen, deren Wechselwirkungspotentiale bekannt sind (geladene Polystyrolteilchen - Yukawa-Potential, Polymethylmethacrylat-Teilchen - „harte Kugel“-Potential), ist über die Potentialform von Mikrogele wenig bekannt. Aufgrund ihrer Architektur und ihrem Aufquellen in einem guten Lösungsmittel ist es naheliegend, ihre Wechselwirkungen - abhängig von der Vernetzungsdichte - als hart bis weich repulsiv variierbar anzusehen. Im Grenzfall hoch vernetzter Teilchen wird für das interpartikuläre Wechselwirkungspotential ein „harte Kugel“-Verhalten erwartet. Dies konnte durch experimentelle Ergebnisse der eigenen Arbeitsgruppe weitestgehend bestätigt werden [Ren96, Kir96]. Für den Grenzfall niedrig vernetzter Teilchen dagegen sollten „weiche“ Kolloide zugänglich sein, die ein längerreichweitiges, schwach repulsives Potential modellieren [ReS96, Stö96].

Niedrig vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide mit einem im organischen Lösungsmittel gequollenen Radius unter 100 nm sind in unserer Arbeitsgruppe bereits Gegenstand intensiver Untersuchungen mit den Methoden der dynamischen Lichtstreuung und der Kleinwinkel-Neutronenstreuung gewesen. Dabei wurden hinsichtlich der Glasübergangsdynamik und der statischen Struktur signifikante Abweichungen vom Verhalten „harter Kugeln“ beobachtet [Frz95, Stö96]. Zum einen kam es bezüglich der Höhe des ersten Strukturfaktormaximums ab einem bestimmten Volumenbruch zu keinem weiteren Anstieg mehr, sondern - im Gegenteil - zu einem Abfall [Stö96]. Zum anderen zeigten sich in der Kollektivdynamik im Vergleich zu den von van Megen et al. untersuchten „harte Kugel“-Kolloiden zwei Hauptunterschiede: Bei Konzentrationen weit oberhalb des den Glasübergang definierenden kritischen Volumenbruchs konnte entgegen den Vorhersagen kein Einfrieren der Dynamik festgestellt werden, während unterhalb des kritischen Volumenbruchs eine Verzögerung des Käfigeffekts festgestellt wurde, was sich in einem stärker gestreckten Kurvenverlauf der Korrelationsfunktion der Dichtefluktuationen niederschlug [Frz95]. Für diese Phänomene wurden zwei mögliche Erklärungen diskutiert [BaS97]:

- Die Deformierbarkeit der Kolloide ab einem bestimmten Volumenbruch führt zu einem Verlust struktureller Ordnung und zu einem Ausbruch der Kolloide aus dem Käfig ihrer nächsten Nachbarn.
- Oberflächeneffekte (Verhakung der losen Kettenenden auf der Kugeloberfläche) bewirken aufgrund zusätzlicher „Reibung“ eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit und damit den beobachteten gestreckten Kurvenverlauf der Korrelationsfunktion.

Beide Effekte stehen im Zusammenhang mit den Auswirkungen der Vernetzungsdichte auf das Wechselwirkungspotential und damit auf die Struktur und Dynamik der Teilchen. Wegen den bei einem niedrigen Vernetzungsgrad vorhandenen längeren losen Kettenenden auf der Kugeloberfläche können Kolloide auf einer größeren Längenskala miteinander wechselwirken, wodurch ein weich repulsives Wechselwirkungspotential resultiert. Eine wichtige Rolle in diesen Überlegungen spielt auch der Teilchenradius: Eine Zunahme der Kolloidgröße hat ein abnehmendes Verhältnis zwischen der Länge der losen Kettenenden auf der Teilchenoberfläche und dem Gesamtradius der Teilchen zur Folge. Es ist davon auszugehen, daß dadurch Oberflächeneffekte im Vergleich zu kleineren Polymernetzwerken reduziert werden und das Wechselwirkungspotential kurzreichweitiger, d.h. härter repulsiv wird.

In dieser Arbeit sollte daher ausgehend von diesen Überlegungen untersucht werden, in wie weit die Abweichungen niedrig vernetzter Polymernetzwerke vom Verhalten „harter Kugeln“ von ihrer Größe im organischen Lösungsmittel und ihrem Vernetzungsgrad abhängen. Im Detail sollten dazu folgende Fragen geklärt werden:

- Lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Mikrogel-Kolloiden über ein repulsives Potential der Form $U(r) = 1/r^n$ beschreiben und hängt die „Weichheit“ der repulsiven Wechselwirkungen, d.h. der Potentialexponent n , von der Vernetzungsdichte der Teilchen ab?
- Spielt das Verhältnis der Länge der losen Kettenenden auf der Oberfläche zum Gesamtradius der Teilchen für die Wechselwirkungen eine Rolle, d.h. ist das Wechselwirkungspotential größenabhängig?
- Behalten Mikrogel-Dispersionen auch bei hohen Konzentrationen ihren Kolloidcharakter bei oder gibt es einen - von der Vernetzungsdichte abhängigen - Übergang zum Verhalten makroskopischer Polymergele, der sich durch eine permanente Deformation und Interpenetration der Teilchen, d.h. ein Verschwinden der Teilchengrenzflächen äußert?

Um diese Fragen zu klären, sollten in der vorliegenden Arbeit mit Lichtstreuungsmethoden Dispersionseigenschaften, in denen sich Unterschiede im Wechselwirkungspotential widerspiegeln - wie Phasenverhalten, Nahordnung und Dynamik - in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte systematisch untersucht werden. Parallel dazu sollte mit Hilfe der Neutronenstreuung über den inneren Aufbau der Teilchen, speziell die für das Verständnis der Teilchenwechselwirkungen wichtige radiale Verteilung der Vernetzungspunkte, Aufschluß gewonnen werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Allgemeine Eigenschaften von Kolloidsuspensionen

Bei kolloidalen Dispersionen handelt es sich um eine Zustandsform der Materie, die zwischen der makroskopischen Volumenphase reiner Substanzen und molekular-dispersen Systemen von Lösungen (homogene Mischungen chemischer Stoffe) liegt. Als sogenannte kolloidale Suspensionen bezeichnet man kleine feste Teilchen, die in einem flüssigen Lösungsmittel dispergiert sind. Der Grad ihrer Feinverteilung ist jedoch geringer, als dies bei einfachen molekularen Lösungen der Fall ist. Kolloidale Suspensionen haben besondere Eigenschaften und sind von großer praktischer Bedeutung. Die Eigenschaften der in der Praxis aus Kunststoff-Suspensionen hergestellten Materialien werden wesentlich von den Eigenschaften der Kolloid-Teilchen wie Größe, Form und Breite der Größenverteilung bestimmt. Dabei bezeichnet man disperse Systeme, deren Teilchen (annähernd) gleich groß sind, als monodispers, Systeme mit unterschiedlich großen Teilchen als polydispers. Die zu Beginn von Kapitel 1 aufgezählten Beispiele kolloidaler Systeme können als einfache Kolloide bezeichnet werden: Zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel kann bei ihnen klar unterschieden werden. Bei Netzwerk-Kolloiden dagegen ist eine klare Unterscheidung der beiden Phasen nicht mehr eindeutig möglich. Poröse Festkörper, in welchen feste Netzwerke und Gasphasen sich gegenseitig durchdringen, Zweiphasengläser (Opalgläser) und viele Gele, in denen die Netzwerke von Lösungsmittelmolekülen durchdrungen werden, sind Beispiele dafür [Eve92].

Wegen der Größenordnung der kolloidalen Strukturen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen groß. Ein großer Teil der Atome oder Moleküle eines Kolloidteilchens ist deshalb räumlich im Bereich der Grenzflächen Teilchen/ Lösungsmittel angesiedelt. Diese Moleküle weisen andere Eigenschaften bezüglich ihrer Energie und molekularen Anordnung auf als Moleküle, die innerhalb der Volumenphase liegen. Sie befinden sich in einem Zustand erhöhter Energie, da bei ihnen nicht aus allen Richtungen gleiche Anziehungskräfte wirken wie bei einem Molekül innerhalb einer festen oder flüssigen Phase (s. Abb 2.1) [Hor94]. Das bedeutet, daß bei der Berechnung thermodynamischer Größen ein erheblicher, häufig sogar überwiegender Beitrag von den Molekülen im Grenzflächenbereich berücksichtigt werden muß. Aus diesem Grund ist die Oberflächenchemie von großer Bedeutung für die Kolloidchemie. Kolloidale Eigenschaften können bei Teilchengrößen unter $1\ \mu\text{m}$ eine Rolle spielen.

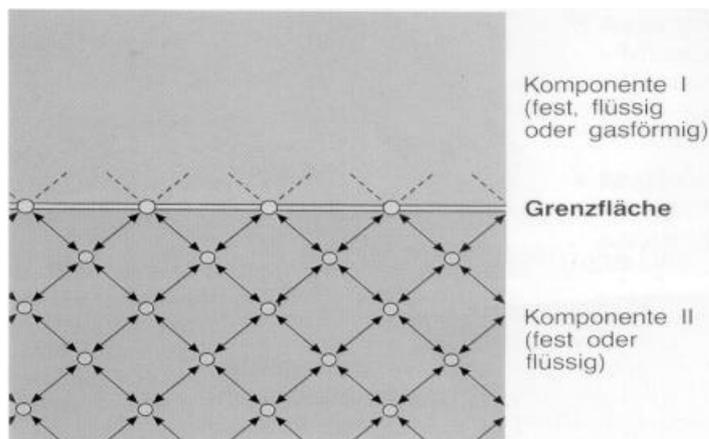
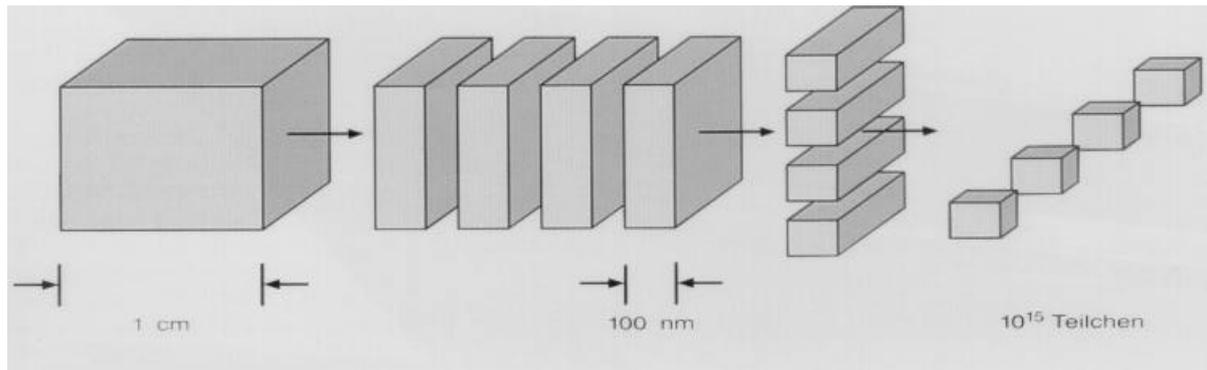


Abb. 2.1,

oben: Veranschaulichung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen von Kolloiden. Beim Zerschneiden eines Würfels mit der Kantenlänge 1 cm in 10^{15} Teilchen mit der Kantenlänge 100 nm wächst die Oberfläche um das 10^5 -fache an;

unten: Atome (oder Moleküle) in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Da sie nicht vollständig von ihrer gleichen Umgebung umgeben sind, befinden sie sich in einem Zustand erhöhter Energie [Hor94].

Grundsätzlich stellt eine kolloidale Suspension einen Zustand höherer freier Enthalpie (bzw. Gibbs-Funktion G [Atk90]) dar als das entsprechende Material in reiner Volumenphase. Die freie Enthalpie nimmt daher ab, sobald sich Kolloidteilchen einander nähern und sich berühren, was schließlich zur irreversiblen Aggregation führt. Deshalb bestehen zwischen Kolloiden in den meisten Fällen anziehende Wechselwirkungen. Eine Umwandlung in einen Zustand geringerer freier Enthalpie wird daher spontan eintreten, wenn nicht eine entsprechend große Energiebarriere die Aggregation und damit die Zerstörung des kolloidalen Zustands verhindert. Ist eine solche Barriere vorhanden, so nennt man diesen Zustand kolloidal stabil. Daher ist die Herstellung und Stabilität von kolloidalen Systemen eng mit den Faktoren verknüpft, welche die Barrieren der freien Enthalpie so weit erhöhen, daß sie den Zusammenbruch des kolloidalen Zustands verhindern. Kolloidale Dispersionen können durch Induzierung einer abstoßenden Kraft zwischen den Oberflächen der Kolloidteilchen stabilisiert werden. Dies gelingt durch Modifizierung der Lösungsmittelgüte oder der Oberflächen der Kolloide selbst (s. Kap. 2.2.1 und 2.2.2).

Die Wechselwirkungen zweier Kolloidteilchen untereinander können durch ein effektives Wechselwirkungspotential beschrieben werden. Daraus lassen sich mit Hilfe von statistisch-mechanischen Flüssigkeits- oder Festkörpertheorien Vorhersagen machen zu Eigenschaften kolloidaler Dispersionen wie der Zustandsgleichung, dem Phasenverhalten oder dem die Nah-

ordnung der Teilchen beschreibenden statischen Strukturfaktor. Im thermodynamischen Sinn kann man eine Suspension identischer Kolloide als Ensemble von „Super-Atomen“ mit entsprechendem Wechselwirkungspotential betrachten. Bei der als „coarse graining“ bezeichneten Betrachtungsweise wird das dispergierende Medium, im Falle einer Suspension also das Lösungsmittel, als strukturloses Kontinuum angesehen, welches durch makroskopische Eigenschaften wie Viskosität und Dichte definiert wird [Pus90]. Moderne Flüssigkeitstheorien [Han86] zeigen, wie innerhalb dieses Rahmens ein Wechselwirkungspotential und in vielen Fällen auch ein effektives Paarpotential für Kolloidteilchen berechnet werden kann. Aufgrund zahlreicher Analogien zwischen Kolloidsuspensionen und Atomen - besonders im Hinblick auf strukturelle Eigenschaften - lassen sich auf diese Weise wichtige Erkenntnisse über das Verhalten atomarer Systeme gewinnen. Da durch die Art und Weise der Kolloidpräparation die Wechselwirkungen zwischen den Kolloidteilchen variiert werden können, sind ihre Dispersionen als Modellsysteme für wissenschaftliche Fragestellungen bezüglich atomarer Flüssigkeiten von großem Interesse. Darüber hinaus werden aufgrund der gegenüber Atomen drei Dekaden größeren Teilchengröße von Kolloiden wegen

$$D \propto 1/R, \quad (2-1)$$

mit D : Diffusionskoeffizient eines Kolloidteilchens,
 R : Teilchenradius

und

$$\tau_R \propto R^2/D \Rightarrow \tau_R \propto R^3, \quad (2-2)$$

mit τ_R : Strukturrelaxationszeit (die Zeit, die ein Teilchen im Mittel braucht, um eine Strecke der Größe seines Radius diffusiv zurückzulegen ($\gg 10^{-3}$ Sek.))

die Diffusion und Relaxation betreffenden charakteristischen Längen- und Zeitskalen gegenüber atomaren Systemen um drei bzw. neun Dekaden verschoben [PvM87b, vMe93, BaS94]. Weil die Strukturrelaxationszeit bei kolloidalen Systemen im Vergleich zu atomaren Systemen sehr groß ist, kehren metastabile Zustände bei Kolloiden sehr viel langsamer in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Dies erlaubt das Studium ihrer Struktur und Dynamik mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten. Die Wellenlänge, bei der Streuexperimente durchgeführt werden, sollte immer in etwa in der Größenordnung der zu detektierenden Objekte oder Strukturen liegen. Mit Hilfe der Neutronenstreuung können sowohl atomare und molekulare Systeme als auch Kolloide studiert werden, wobei man allerdings Strukturen auf unterschiedlichen relativen Längenskalen untersucht; d.h. während man im Fall von molekularen Flüssigkeiten neben der Molekülstruktur auch die relativen Teilchenpositionen mit der Neutronenstreuung untersuchen kann, erfaßt man bei Kolloiden ($R \geq 20$ nm) in der Regel nur die innere Struktur. Bei allen Streumethoden ist notwendige Bedingung ein ausreichender Kontrast zwischen den zu unter-

suchenden Objekten und dem umgebenden Medium. Bei der Neutronenstreuung wird der Kontrast durch unterschiedliche Streukräfte der beteiligten Atomkerne erzielt, bei der Lichtstreuung über Brechungsindexunterschiede von Kolloid und Medium (s. Kap. 2.7.1).

In ihrem dynamischen Verhalten unterscheiden sich jedoch Kolloid-Suspensionen fundamental von atomaren Flüssigkeiten. Thermische Fluktuationen des umgebenden Mediums führen zur sogenannten Brownschen Bewegung der Kolloidteilchen, zurückzuführen auf die Lösungsmittelstöße des Dispersionsmittels. Ihre Bewegung ist oberhalb einer charakteristischen Zeitskala, der sogenannten Brownschen Relaxationszeit τ_B (s. Kap. 2.5.1), nicht mehr ballistisch, sondern diffusiv. Außerdem sind Kolloide - im Gegensatz zu Atomen eines Elements, die bezüglich ihrer Größe (trotz unterschiedlicher Isotope, welche sich in ihrer Masse unterscheiden) als monodispers anzusehen sind - in der Regel polydispers. Die Polydispersität σ ist definiert als Quotient aus der Standardabweichung der Teilchenradienverteilung und dem mittleren Radius [Pus90]:

$$s = \frac{\sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}}{\langle R \rangle}. \quad (2-3)$$

Das Ausmaß der Polydispersität beeinflusst eine Reihe von Eigenschaften wie z.B. das Phasenverhalten (s. Kap. 2.3.2).

Üblicherweise wird zur Probenpräparation kolloidaler Suspensionen für experimentelle Untersuchungen der Volumenbruch Φ als Konzentrationsvariable verwendet. Er ist definiert als der Quotient aus dem Volumen, das alle Kolloidteilchen zusammengenommen einnehmen und dem Gesamtvolumen. Für monodisperse Suspensionen kugelförmiger Kolloidteilchen gilt folgende Gleichung [Pus90]:

$$\Phi = (4/3)\pi R^3 \rho_N, \quad (2-4)$$

mit ρ_N : Teilchenanzahldichte.

Für polydisperse Suspensionen muß das mittlere Teilchenvolumen eingesetzt werden, und man erhält [Pus90]:

$$\Phi = (4/3)\pi \langle R^3 \rangle \rho_N = (4/3)\pi \langle R \rangle^3 \rho_N (1 + 3\sigma^2). \quad (2-5)$$

2.2. Wechselwirkungen

Eine grundlegende Eigenschaft einer Kolloiddispersion betrifft die Frage ihrer Stabilität. Stabilität heißt in diesem Zusammenhang, unter welchen Bedingungen der disperse, metastabile Zustand erhalten bleibt und unter welchen Bedingungen es zur (auch als Koagulation bezeichneten) irreversiblen Aggregation der Kolloide kommt. Zur Bestimmung des Wechselwirkungspotentials eines Kolloidsystems bedient man sich der Analogie zwischen atomaren Flüssigkeiten und Kolloidsuspensionen. Unter Ausnutzung der Tatsache, daß die thermodynamischen Eigenschaften einer Ansammlung von Kolloiden formal dieselben sind wie die einer Ansammlung von Atomen mit identischem Wechselwirkungspotential, erhält man für die potentielle Energie einer Suspension identischer Kolloidteilchen eine Funktion, die von den Ortskoordinaten \vec{r}_j aller Teilchen abhängt [vMe84]. Sie kann näherungsweise als Summe aller effektiven Paarpotentiale V eines N -Teilchen Systems dargestellt werden:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N V(|\vec{r}_j - \vec{r}_k|) . \quad (2-6)$$

Bei Gleichung (2-6) handelt es sich um eine allgemeine Näherung, welche nicht nur für Kolloide, sondern auch für atomare Systeme gilt. Sie macht die Annahme, daß kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen einem Teilchen j mit einem Teilchen k nicht von der Anwesenheit anderer Teilchen beeinflusst werden [Pus90]. Tatsächlich vorhandene Mehrteilcheneffekte sind implizit in den Potentialparametern enthalten. Im Unterschied zu atomaren Systemen werden bei den Kolloiden wegen der „coarse grained“-Betrachtungsweise nur die Kolloidteilchen berücksichtigt: Mittelt man über die Positionen der Moleküle des Dispersionsmediums, so erhält man ein Potential der „mittleren Kraft“, welches der potentiellen Energie eines Teilchens in einer atomaren Flüssigkeit formal äquivalent ist [Pus90, Bah96].

Eine Methode zur Berechnung der potentiellen Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Kolloidteilchen geht von der Annahme aus, daß jedes Atom des einen Teilchens Wechselwirkungen mit jedem Atom des anderen Teilchens hat, wobei die Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen dem bekannten Lennard Jones-Potential (s. Abb. 2.2) entsprechen. Außerdem wird angenommen, daß die gesamte freie Wechselwirkungsenergie der beiden Kolloidteilchen durch die Summe der Beiträge aller in Frage kommender Lennard Jones-Wechselwirkungen der Kolloidatome gegeben ist. Das daraus resultierende Potential für Kolloidteilchen hat gegenüber dem Lennard Jones-Potential atomarer Systeme (s. Abb. 2.2) eine qualitativ ähnliche Form. Ebenso wie für atomare Systeme mit dem Kernabstand (bzw. dem Abstand ihrer Mas-

senschwerpunkte) r zwischen zwei Atomen lässt sich auch für kugelförmige Teilchen mit dem Radius R und einem Schwerpunktsabstand r ihrer beiden Kugelmitten das effektive Paarpotential $V(r)$ durch einen anziehenden (attraktiven) und einen abstoßenden (repulsiven) Anteil ausdrücken. Da die Abstoßungsenergie eine sehr geringe Reichweite hat, sind für die im folgenden Abschnitt zunächst beschriebene Bornsche Wechselwirkung nur die Oberflächenmoleküle von Bedeutung, die restlichen Moleküle können vernachlässigt werden [Eve92].

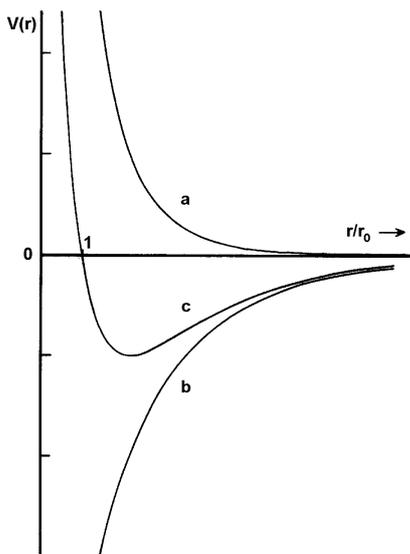


Abb.2.2:

Die allgemeine Form (c) des effektiven Paarpotentials zwischen zwei Atomen als Funktion ihres Kern- bzw. Schwerpunktsabstandes r (r_0 : Abstand beim Nulldurchgang des Potentials).

Bei großen Abständen überwiegt die Anziehung (b), bei kleinen die Abstoßung (a) [Eve92].

Bornsche Wechselwirkung

Die Bornsche Wechselwirkung liefert einen stark abstoßenden, repulsiven Beitrag zum effektiven Paarpotential. Sie tritt dann in Erscheinung, wenn sich zwei Teilchen so nahekommen, daß die Elektronenwolken ihrer am weitesten außen gelegenen Atome überlappen können. Die daraus resultierende starke Abstoßung läßt sich mit dem quantenchemischen Verbot einer Überlappung von Elektronenwolken verschiedener Atome erklären. Genaue Angaben zum Potential lassen sich aber nur durch sehr aufwendige und komplizierte Molekülstrukturberechnungen machen [Atk90]. In vielen Fällen hilft aber bereits eine sehr vereinfachende Darstellung der potentiellen Energie weiter, bei der Einzelheiten vernachlässigt werden und der allgemeine Kurvenverlauf durch wenige veränderliche Parameter festgelegt wird. Eine mögliche Näherung ist das „harte Kugel“-Potential [Atk90]. Dabei wird angenommen, das Potential steige abrupt ins Unendliche an, wenn der Schwerpunktsabstand r zwischen den Teilchen auf ihren Durchmesser $r = 2R$ sinkt:

$$V_{\text{„harte Kugel“}} = \infty, \text{ für } r < 2R, \quad (2-7)$$

$$V_{\text{„harte Kugel“}} = 0, \text{ für } r > 2R.$$

Van der Waals-Wechselwirkung

Bei Wechselwirkung nicht stabilisierter Kolloide ist die rein anziehende, attraktive, relativ kurzreichweitige van der Waals-Kraft zwischen zwei Teilchen maßgeblich. Diese resultiert aus fluktuierenden elektromagnetischen Feldern, die ihre Ursache in der Polarisierbarkeit der Teilchen haben. Summierung über alle möglichen Paare von Atomen führt zu folgendem Ausdruck für die van der Waals-Wechselwirkung V_A zwischen zwei Kolloidteilchen [Pus90]:

$$V_A(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right], \quad (2-8)$$

r: Abstand der beiden Zentren der wechselwirkenden Kolloidteilchen.

Die mit A bezeichnete Hamaker-Konstante ist durch Materialeigenschaften der Kolloide relativ zum umgebenden Medium bestimmt, vor allem durch den Unterschied der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit. In der als Brechungsindexanpassung bezeichneten Situation ist der Brechungsindex der Kolloide (und damit auch die Elektronenpolarisierbarkeit) identisch mit demjenigen des umgebenden Mediums. In diesem Fall ist der Wert der Hamaker-Konstante sehr klein, womit auch die van der Waals-Anziehungskräfte vernachlässigbar klein werden. Im Grenzfall großer Abstände zwischen zwei Kolloidteilchen erhält man ganz analog zu Atomen ein r^{-6} -Verhalten:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_A(r) = -\frac{16}{9} A(R/r)^6. \quad (2-9)$$

Im Grenzfall eines kleinen Abstandes zwischen den Teilchen gilt für das Potential:

$$\lim_{r \rightarrow 2R} V_A(r) = -\frac{A}{12} \frac{R}{(r-2R)}. \quad (2-10)$$

Die van der Waals-Wechselwirkung verursacht bei kolloidalen Systemen ein tiefes Minimum in ihrem effektiven Paarpotential für $r \approx 2R$, welches den Wert für die thermische Energie $k_B T$ (k_B : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur) um ein Mehrfaches übertreffen kann. Dies führt unweigerlich zur irreversiblen Aggregation der Kolloide: Die Teilchen sind nicht mehr in der Lage, allein mit Hilfe der vom dispergierenden Medium vermittelten thermischen Energie dieses Minimum wieder zu verlassen. Zur Vermeidung der Aggregation muß eine Potentialbarriere im Paarpotential $V(r)$ erzeugt werden, deren Höhe mehrere $k_B T$ beträgt. Je nach Art der Stabilisierung kann diese Potentialbarriere eine kurze oder lange Reichweite besitzen. Zu den beiden gebräuchlichsten Methoden gehören die Ladungsstabilisierung und die sterische Stabilisierung.

2.2.1. Ladungsstabilisierung

Geladene Kolloidteilchen (in der Praxis werden bevorzugt Polystyrole (PS) verwendet) besitzen an ihrer Oberfläche ionisierbare Gruppen, welche in einer polaren Flüssigkeit wie z.B. Wasser zumindest teilweise dissoziieren und sogenannte „Makroionen“ mit großer Elementarladung bilden. Zusammen mit den Gegenionen und (gegebenfalls) Elektrolytionen des Suspensionsmediums bilden sich elektrische Ladungsdoppelschichten um die Kolloide herum. Wenn sich zwei „Makroionen“ einander annähern, führt dies unweigerlich zu einer Überlappung ihrer Doppelschichten und, daraus folgend, zu einer stark repulsiven Kraft, welche die Teilchen gegenüber Aggregation stabilisiert.

In einer ersten detaillierten Behandlung der elektrischen Doppelschicht [Ver48] werden die kleinen Ionen in der Suspension als Punktladungen betrachtet, deren Brownsche Bewegung schnell genug geschieht, so daß sie innerhalb des Potentialfeldes der „Makroionen“ eine räumliche Gleichgewichts-Verteilung annehmen. Die effektive Wechselwirkungsenergie eines isolierten Paares geladener „Makroionen“ in einem Elektrolytbad wird durch die DLVO- (Deryaguin/Landau/Verwey/Overbeek-) Theorie [Ver48, Ove87] beschrieben. In ihrem einfachsten (genäherten) Fall hat sie die Form eines abgeschirmten Coulomb- oder Yukawa-Potentials V_C [Pus90]:

$$V_C(r) = \infty, \quad \text{für } r < 2R, \quad (2-11)$$

$$V_C(r) = (q_e^2 / \epsilon r) \exp(-\kappa_e r), \quad \text{für } r > 2R,$$

mit q_e : effektive Ladung des Makroions,
 κ_e : effektiver Abschirmungsparameter,
 ϵ : Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit.

Für abgeschirmte repulsive Wechselwirkungen in der Gegenwart eines zugefügten Elektrolyts gilt für q_e und κ_e :

$$q_e = \frac{q_0}{1 + \kappa_e R} \exp(\kappa_e R) \quad \text{bzw.} \quad (2-12)$$

$$\kappa_e^2 = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \sum_j \rho_{N_j} q_j^2, \quad (2-13)$$

mit q_0 : nicht-abgeschirmte Ladung des Makroions,
 ρ_{N_j} : Teilchenanzahldichte der Gegenionen,
 q_j : Ladung der Gegenionen.

Die Gleichungen (2-12) und (2-13) gelten exakt für verdünnte Lösungen, in denen die Teilchen weit genug voneinander getrennt sind. Konzentrierte Suspensionen führen wegen Fehler in der Linearisierungsnäherung zu signifikanten Abweichungen von $V_C(r)$.

Der Gesamtverlauf eines Paarpotentials geladener Kolloide ergibt sich als Summe aus Bornscher Abstoßung V_{Born} , van der Waals-Anziehung V_A und abgeschirmter Coulomb-Abstoßung V_C und ist in Abbildung 2.3 für verschiedene Elektrolytkonzentrationen gezeigt. Für $r \approx 2R$ dominieren die attraktiven Wechselwirkungen, woraus ein tiefes, primäres Minimum im Potential resultiert. Außer im Fall kleiner „Makroionen“-Ladung oder großen Abschirmungsparameters dominiert die Coulomb-Abstoßung bei $r > 2R$ und sorgt für das Maximum im Kurvenverlauf von $V(r)$. Zu beachten ist in Abbildung 2.3 besonders die Abhängigkeit der Ladungsdoppelschichtabstoßung von der Ionenstärke des Mediums: Die Kurven können bei geringen Ionenstärken (geringe Elektrolytkonzentration) eine hohe Abstoßungsbarriere, bei mittleren Ionenstärken ein sogenanntes sekundäres Minimum und bei hohen Ionenstärken eine vernachlässigbar kleine oder überhaupt keine Barriere aufweisen [Eve92].

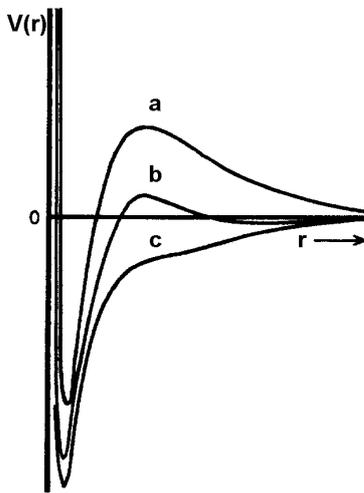


Abb. 2.3:

Typischer Kurvenverlauf des gesamten effektiven Paarpotentials für elektrostatisch stabilisierte Kolloide. Die Kurven a, b und c beziehen sich auf zunehmende Elektrolytkonzentration [Eve92]. Beim rechten kleinen Minimum der Kurve b kommt es zur reversiblen Ausflockung der Kolloidteilchen, beim linken, tiefen Minimum aller drei Kurven zur irreversiblen Koagulation.

2.2.2. Sterische Stabilisierung

Sterische Stabilisierung wird erreicht durch chemisch-kovalente oder physikalisch-adsorptive Bedeckung der Kolloidteilchen mit einer Oberflächenschicht von Polymeren. Eine solche kompakte Schicht verhindert wegen der damit verbundenen Kompression der Oberflächenpolymere die Annäherung zweier Teilchenzentren auf Abstände unterhalb von $2(R+\Delta)$, wobei Δ die Dicke der Polymerschicht ist [Eve92]. Die daraus resultierende stark repulsive Kraft verursacht die sterische Stabilisierung [Pus90]. Die Reichweite des abstoßenden Potentials wird durch die Dicke der Polymerschicht bestimmt, und die Teilchen können im Grenzfall $\Delta \ll R$ ($\Delta/R = 0.05$) als „harte Kugeln“ betrachtet werden [Eve92]. Durch Anpassung der Brechungsindizes von

Kolloiden und Lösungsmittel und damit verbundener Verringerung der van der Waals-Wechselwirkungen (s.o.) kann das effektive Paarpotential sterisch stabilisierter Kolloide ebenso dem „harter Kugeln“ angenähert werden (s. Kap. 2.2.3, Abb. 2.5). Wegen der Reichhaltigkeit an für diesen Zweck geeigneten Polymeren ist es nicht möglich, die sterische Stabilisierung mit derselben Generalität theoretisch zu verallgemeinern wie bei der Ladungsstabilisierung. Einige Ansätze theoretischer Näherungen finden sich in der Literatur [Fle82, Nap83, dGe87].

Bei einer hinreichend großen Dicke der Polymerschicht können sich die Polymerketten (begünstigt durch eine abnehmende Oberflächenbelegungsichte) nach außen in das Dispersionsmedium hineinstrecken, und zwar in einem Ausmaß, das von der Natur der Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel abhängt. Diese Wechselwirkung kann abhängig von der Temperatur und der Lösungsmittel-Güte des Dispersionsmittels für das Polymer repulsiv oder attraktiv sein [Pus90]. Bei der Theta-Temperatur bzw. in einem Theta-Lösungsmittel [Vol88] finden keine Wechselwirkungen statt. Bei anderen Temperaturen sind die Wechselwirkungen repulsiv in einem guten Lösungsmittel bzw. attraktiv in einem schlechten Lösungsmittel je nach Bevorzugung bzw. Benachteiligung von Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. (Das Dispersionsmittel ist meist ein schlechtes Lösungsmittel für die Polymerketten im Kolloidkern, um ein Zerfallen in einzelne, gelöste Polymerknäuel zu vermeiden [Bah96]). Je chemisch ähnlicher dabei die Polymersegmente dem Lösungsmittel sind, um so offener ist die Anordnung der Polymerketten [Eve92]. Bei Annäherung zweier Kolloidteilchen werden sich die Polymerketten dann durchdringen. Dies hat zur Konsequenz, daß eine erhöhte Konzentration der Polymersegmente zu einer zahlenmäßigen Verringerung der möglichen Konformationen führt, was sich wiederum wegen einer Abnahme der Entropie energetisch ungünstig auswirkt. Man erkennt in Abbildung 2.4, daß eine Abnahme der Reichweite der Abstoßungskräfte erreicht wird, indem man die Lösungsmittelgüte des Suspensionsmediums ändert (z.B. durch Zugabe eines für das Polymer schlechten Lösungsmittels oder durch Variation der Temperatur).

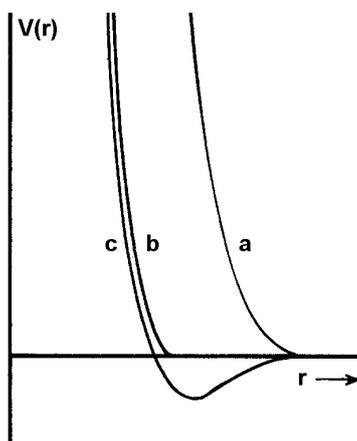


Abb. 2.4:

Beitrag einer polymeren Oberflächenschicht zum effektiven Paarwechselwirkungspotential für sterisch stabilisierte Kolloide bei Vorhandensein eines „guten“ Lösungsmittels (a), eines Lösungsmittels am Theta-Punkt (Theta-Temperatur bzw. Theta-Lösungsmittel, b) und eines „schlechten“ Lösungsmittels (c) [Eve92].

Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten und dem Lösungsmittel geschwächt.

2.2.3. „Harte“ und „weiche Kugeln“

Die Stärke und die Reichweite des repulsiven Wechselwirkungspotentials ladungs- oder sterisch stabilisierter Kolloide kann über viele experimentelle Parameter, von denen die herkömmlichsten die Überschüßionenkonzentration und die Dicke der stabilisierenden Polymerschicht sind, leicht kontrolliert werden. Ladungsstabilisierte Kolloide können durch Ernie-drigung der Elektrolytkonzentration und damit verbundener Verringerung des Debyeschen Abschirmparameters κ langreichweitige Wechselwirkungen über zwei oder drei Teilchenzwischenräume hinweg erhalten. Ihr effektives Paarpotential nimmt in diesem Fall, ausgehend vom Potential für „nearly hard spheres“ bei starker Abschirmung, nach und nach die Form sogenannter „weicher Kugeln“ („soft spheres“) an. Der Kurvenverlauf für die verschiedenen Varianten des effektiven Paarpotentials findet sich in Abbildung 2.5.

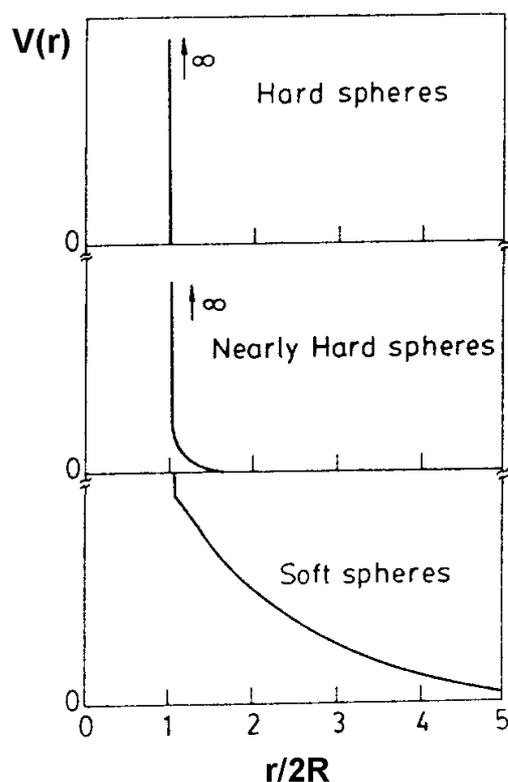


Abb. 2.5:

Kurze Skizzierung der verschiedenen Typen des Paarwechselwirkungspotentials $V(r)$ (von oben nach unten): „hard spheres“ (wie in der Theorie bei Billiardbällen), „nearly hard spheres“ (wie bei geladenen Kolloiden bei hoher Elektrolytkonzentration oder sterisch stabilisierten Kolloiden mit einer dünnen Polymeroberfächenschicht) und „soft spheres“ (wie bei geladenen Kolloiden bei niedriger Elektrolytkonzentration) [Soo91].

2.2.4. Der Effekt des freien Polymers

Hinzufügung von freien (d.h. sich im Dispersionsmedium verteilenden, nicht auf der Kolloidoberfläche adsorbierenden) gauß'schen Knäueln von Polymerketten zu einer Suspension kugelförmiger Kolloidteilchen kann eine effektive Anziehung zwischen den Teilchen verursachen [Pus90]. Ein einfaches und nützliches Modell für den grundsätzlichen Mechanismus dieses Systems wurde von Asakura und Oosawa vorgeschlagen [Asa58] und später unabhängig voneinander von Vrij entwickelt [Vri76]. Unter der Voraussetzung, daß das Lösungsmittel Theta-Bedingungen genügt, wird für die Polymerketten hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen folgendes angenommen: Gegenüber den kugelförmigen Kolloiden verhalten sie sich wie „harte Kugeln“ mit dem Radius Δ , während sie untereinander als wechselwirkungsfreie, sich gegenseitig durchdringende Knäuel betrachtet werden können. Die Polymerlösung übt insgesamt auf ein isoliertes Kolloid einen isotropen osmotischen Druck Π_{Pol} aus. Nähern sich zwei Kolloidteilchen so an, daß ihr Schwerpunktsabstand kleiner als $2(R+\Delta)$ wird, so sind Polymere von einem wohldefinierten Volumen zwischen den Teilchen (dem sogenannten Ausschlußvolumen) ausgeschlossen. Es kommt zu einem osmotischen Ungleichgewicht, weil die Kolloide nun einen größeren osmotischen Druck von außen erfahren. Dieses Ungleichgewicht des osmotischen Druckes verursacht eine die Kolloide zusammentreibende Kraft, die sogenannte „depletion“-Kraft. Das effektive Paarpotential der Wechselwirkung von „harten Kugeln“ in der Gegenwart von freien Polymeren $V_{\text{depl}}(r)$ (das sogenannte „depletion“ Potential) ist in Abbildung 2.6 graphisch dargestellt.

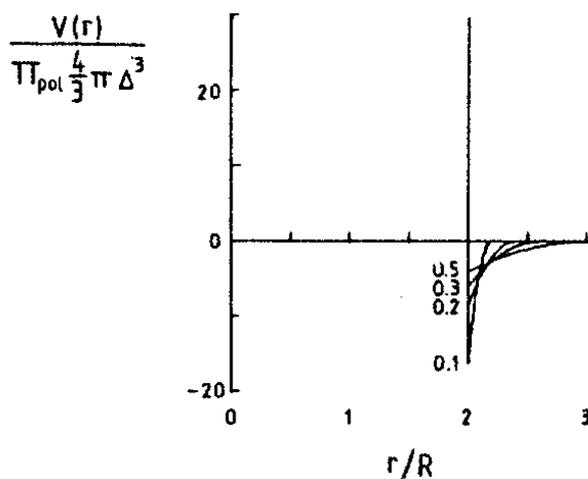


Abb. 2.6:
„Depletion“-Potential für „harte Kugel“-Kolloide in der Gegenwart von freiem Polymer. Die einzelnen Kurven bezeichnen das Verhältnis von Polymerradius zu Kolloidteilchenradius. Für $D/R = 1$ verhalten sich alle Polymere wie kolloidale „harte Kugeln“, und der Kurvenverlauf geht direkt in das „harte Kugel“-Potential (s. Abb. 2.4 und 2.5) über [Pus90].

Das „depletion“-Potential wird dabei durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$V_{\text{depl}}(r) = \infty, \text{ für } r < 2R; \quad (2-14)$$

$$V_{depl}(r) = -\frac{4p}{3} \Pi_{Pol} (R + \Delta)^3 \left\{ 1 - \frac{3r}{4(R + \Delta)} + \frac{1}{16} \left[\frac{r}{R + \Delta} \right]^3 \right\}, \text{ für } 2R \leq r \leq 2(R + \Delta);$$

$$V_{depl}(r) = 0, \text{ für } r > 2(R + \Delta).$$

Die Stärke des „depletion“-Potentials aus Gleichung (2-14) läßt sich über die Konzentration der Polymerketten als Parameter variieren [Pus90], die Reichweite über den „harte Kugel“-Radius Δ . Bei niedrigen Polymerkonzentrationen kann der „harte Kugel“-Radius der Polymerketten als Gyrationradius R_G eines isolierten Polymerknäuels abgeschätzt und Π_{Pol} über eine Virialentwicklung berechnet werden. Für höhere Konzentrationen, bei denen es zu Überlappungen der Polymerketten kommt, wurde vorgeschlagen, Δ mit der Korrelationslänge ξ des Polymersegments (vergl. Kap. 2.4.1 und 5.4) zu verknüpfen [Joa79]. Für diesen Konzentrationsbereich können die Flory-Huggins Theorie [Flo53] oder andere Näherungen [dGe79, Mut82] zur Berechnung von Π_{Pol} herangezogen werden.

2.3. Phasenverhalten

Aufgrund der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Ähnlichkeiten im Paarpotential zeigen kolloidale und atomare Systeme ein vergleichbares Phasenverhalten. Unterschiede ergeben sich in der teilweise starken Abhängigkeit des kolloidalen Paarpotentials von Bedingungen wie Temperatur, Konzentration und anderen Suspensionseigenschaften (z.B. Brechungsindizes von Kolloiden und Lösungsmittel). Für den idealen Fall eines konstanten, vom Volumenbruch unabhängigen Paarpotentials kann ein Phasendiagramm für Kolloide in Form eines Π - Φ - (osmotischer Druck-Volumenbruch-) Diagramms angegeben werden (s. Abb. 2.7). Dieses Phasendiagramm ist dem p-d- (Druck-Dichte-) Diagramm für atomare Systeme vergleichbar.

Den kritischen Punkt eines Vielteilchensystems beobachtet man bei einer Temperatur T_c , bei der die thermische Energie $k_B T$ der Teilchen etwa gleich der Anziehungsenergie zwischen ihnen ist. Die meisten Untersuchungen zum Phasenverhalten von Kolloidsystemen wurden allerdings im überkritischen Bereich oberhalb der in Abbildung 2.7 mit $T > T_c$ bezeichneten Isothermen durchgeführt. Dies hängt damit zusammen, daß die experimentell untersuchten ladungs- oder sterisch stabilisierten „harte“ und „weiche Kugel“-Systeme (s. Kap. 2.2.3) ein rein repulsives Potential aufweisen. Anderenfalls würden die wegen des großen Volumens der Kolloidteil-

chen starken attraktiven van der Waals-Kräfte zur irreversiblen Koagulation der Kolloide führen. Für eine kolloidale Suspension, deren Potential in erster Näherung als „harte Kugel“-Potential beschrieben werden kann, erhält man bei Erhöhung des Volumenbruches einen fluid-fest Phasenübergang, der dem bei der Kompression von überkritischen atomaren Fluiden auftretenden Phasenübergang entspricht (vergl. Isotherme für $T > T_c$ in Abb. 2.7; in atomaren Flüssigkeiten ist das Zweiphasengebiet fest-fluid oberhalb dieser kritischen Isotherme nur bei sehr hohen Drücken von etwa 50 kbar erreichbar). Ein subkritisches Phasenverhalten, wie es normalen atomaren Flüssigkeiten entspricht (vergl. Isotherme für $T < T_c$ in Abb. 2.7), ist für eine kolloidale Suspension realisierbar, indem man durch Hinzugabe von freien nicht-adsorbierenden Polymerketten zusätzliche attraktive „depletion“-Wechselwirkungen einschaltet (s. Kap. 2.2.4 und 2.3.3; die Zugabe von freiem Polymer wirkt also in Abb. 2.7 praktisch wie eine Erniedrigung der Temperatur). Auf diese Weise kann sogar eine Drei-Phasen-Koexistenz von Kolloid-„Gas“, Kolloid-„Flüssigkeit“ und Kolloid-„Kristall“ wie am Tripelpunkt T_p erreicht werden. Subkritisches Verhalten einer kolloidalen Suspension mit näherungsweise „harte Kugel“-Verhalten ist allerdings nur durch ein genau eingestelltes Gleichgewicht von attraktiven und repulsiven Potentialanteilen zugänglich. Ein etwas zu groß gewähltes attraktives Potential führt sofort zu einer irreversiblen Aggregation der Kolloide, während zu geringe Anziehungskräfte wiederum überkritisches Verhalten zur Folge hätte [Pus90].

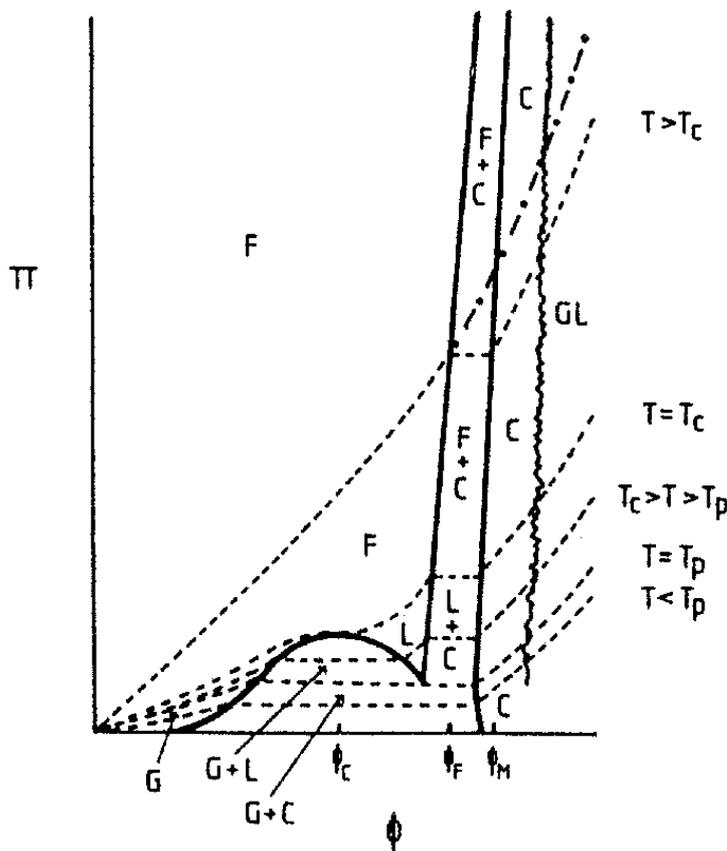


Abb. 2.7:
 Osmotischer Druck (π) - Volumenbruch (ϕ)-Projektion des Phasendiagramms für eine Ansammlung wechselwirkender Kolloidkugeln [Pus90]. Die durchgezogenen Linien markieren Phasengrenzen, gestrichelte Linien Isothermen und die strichgepunktete Linie ist die Isotherme eines metastabilen Fluids. Die gewellte Linie deutet den Kolloid-Glasübergang bei F_G (s. Kap. 2.3.1) an. Bei der Temperatur T wird unterschieden zwischen T_c : kritische Temperatur und T_p : Tripelpunkttemperatur, bei den Volumenbrüchen F zwischen F_c : kritischer Volumenbruch, F_F : Volumenbruch am Gefrierpunkt, F_M : Volumenbruch am Schmelzpunkt. Die Bezeichnungen der Phasen sind G : gasförmige Phase, L : flüssige Phase, F : fluide Phase, C : kristalline Phase, GL : Glasphase.

Wegen der im Vergleich zu Atomen größeren Ausdehnung von Kolloiden und der daraus resultierenden kleineren Teilchenanzahldichte sind die Kräfte innerhalb von kolloidalen Festkörpern schwach und die Strukturrelaxationszeiten kolloidaler Systeme groß. Deshalb können mit ihnen langlebige Nichtgleichgewichtszustände präpariert werden. Die strichgepunktete Linie in Abbildung 2.7 zeigt einen solchen metastabilen, fluiden Zustand an, der durch bloßes Scherschmelzen von Kolloidkristallen erreicht werden kann. Die gewellte Linie deutet den Kolloid-Glasübergang bei Φ_G an (s. Kap. 2.3.1).

2.3.1. Phasenverhalten monodisperser „harter Kugel“-Systeme

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens kolloidaler Systeme werden gewöhnlich Proben verschiedener Konzentrationen präpariert. Unter der Voraussetzung einer hinreichend kleinen Polydispersität der Kolloide kann dann für Konzentrationen im Bereich zwischen Φ_F („freezing“) und Φ_M („melting“) eine Auftrennung der Phasen in koexistierende fluide und kristalline Bereiche beobachtet werden.

Pusey und van Megen [PvM86, PvM87b] haben das Phasenverhalten von Proben kolloidaler, sterisch mit 12-Hydroxystearinsäure stabilisierter Poly-Methylmethacrylat-(PMMA-) Latices, die in einer Mischung aus Dekalin und Kohlenstoffdisulfid dispergiert waren, experimentell bestimmt. Für die Wechselwirkungen der Kolloide ihrer PMMA-Suspensionen nahmen sie ein Potential nahe dem „harter Kugeln“ an. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

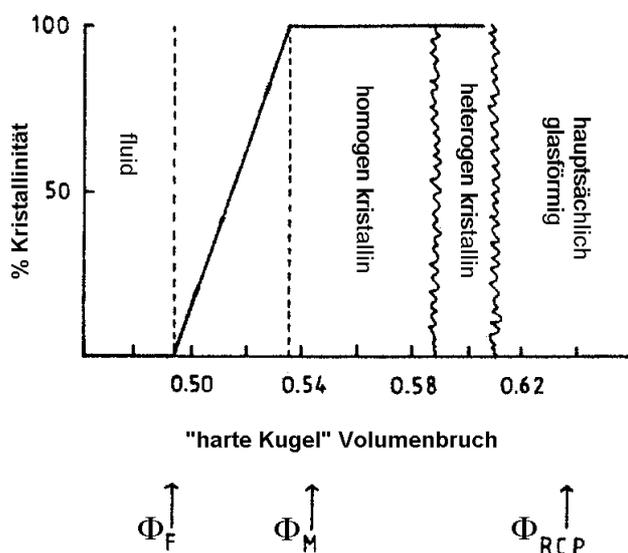


Abb. 2.8:
Phasendiagramm für kolloidale sterisch stabilisierte PMMA-Teilchen mit näherungsweise „harte Kugel“-Potential. Φ_F , Φ_M und Φ_{RCP} markieren den jeweiligen Volumenbruch für den Gefrierpunkt, den Schmelzpunkt und die ungeordnete Dichtestpackung („random-close packing“) des Systems [Pus90].

Man erkennt in Abbildung 2.8 zwischen den Volumenbrüchen Φ_F und Φ_M einen Koexistenzbereich von fluider und kristalliner Phase. Der Volumenanteil der kristallinen Phase am Gesamtvolumen ist als diagonal durchgezogene Linie zwischen Φ_F und Φ_M dargestellt. Ab dem Volumenbruch Φ_M liegen mit kleinen homogen-nukleierten Kristalliten vollständig gefüllte Proben vor, während zwischen den in der Abbildung als homogen kristallin und hauptsächlich glasförmig bezeichneten Phasen ein Bereich auftritt, bei dem große irreguläre Kristallite in den Proben zu beobachten sind, zurückzuführen auf heterogene Nukleation am Meniskus und der Zellwand der Proben. Die experimentell untersuchten PMMA-Teilchen haben die Eigenschaft, in dem ihnen gegenüber guten Lösungsmittel aus Dekalin und Kohlenstoffdisulfid leicht aufzuquellen. Eine nicht zu klärende Unsicherheit bezüglich des Ausmaßes der Quellung macht die Bestimmung des üblicherweise für experimentelle Untersuchungen verwendeten Volumenbruches Φ als Konzentrationsvariable gemäß Gleichung (2-4) problematisch. Andererseits lagen zu diesem Zeitpunkt theoretische Untersuchungen zur Bestimmung charakteristischer Punkte von Zustandsänderungen im Phasendiagramm für „harte Kugeln“ bereits vor. Hoover und Ree kamen als Ergebnis von Computersimulationen ausgehend von Monte-Carlo-Betrachtungen auf die Werte $\Phi_F = 0.494$ und $\Phi_M = 0.545$ [Hoo68]. Woodcock's Simulationen auf der Grundlage thermodynamischer und dynamischer Eigenschaften ergaben für den Volumenbruch am Glasübergang $\Phi_G = 0.58$ und für die dichteste Kugelpackung den Wert $\Phi_{max} = 0.64$ [Woo76]. Pusey und van Megen definierten die Volumenbrüche ihrer Suspensionen durch Skalierung des Phasenverhaltens ihrer PMMA-Teilchen auf das aus den Simulationen erhaltene Phasendiagramm „harter Kugeln“. Dazu bestimmten sie bei den Proben mit koexistierenden fluiden und kristallinen Bereichen den Volumenanteil der kristallinen Phase am Gesamtvolumen, extrapolierten ihre ermittelten Werte für die Volumenanteile auf 0%ige Kristallinität (diagonal von links unten nach rechts oben durchgezogenen Linie in Abb. 2.8) und identifizierten den Gewichtsbruch beginnender Kristallisation mit dem effektiven „harte Kugel“-Volumenbruch $\Phi_F = 0.494$. Dabei beobachteten sie für Φ_M einen Wert von 0.535 [PvM86, PvM87b], für Φ_G einen Wert von etwa 0.6 [vMe91a]. Der Unterschied zum erwarteten „harte Kugel“-Wert von 0.545 für Φ_M ist wahrscheinlich nicht größer als die experimentelle Unsicherheit bei der Bestimmung der fest-flüssig Phasengrenzen, zumal die Phasengrenzen sich auch mit der Zeit wegen Sedimentationseffekten ändern [Pus90]. Die insgesamt nur geringen Unterschiede zwischen simulierten und experimentell beobachteten Ergebnissen führten Pusey und van Megen hauptsächlich auf einen schwach „weichen“ oder attraktiven Anteil im Paarpotential und auf die Polydispersität der PMMA-Teilchen ($\sigma = 0.04 - 0.05$) zurück [Pus90]. Kugeln unterschiedlicher Größe lassen sich dichter packen, wodurch es zu größeren Volumenbrüchen für z.B. den Glasübergang kommen könnte. Der Wert des Glasüberganges Φ_G als Funktion der Polydispersität ist beim

Kenntnisstand der vorliegenden Dissertation bis heute noch nicht Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Dagegen berichteten Schärfl und Sillescu (als Ergebnis numerischer Simulationen) von einem polydispersitätsbedingtem Anwachsen des Wertes für Φ_{RCP} (s. Kap. 2.3.2) und führten dies auf eine Abnahme des freien Volumens bei Fraktionierung kleinerer Kugeln zwischen den Gitterplätzen der größeren Teilchen zurück [ScS94].

Die Kristallisation eines gering polydispersen Kolloidsystems so deutlich unter der Dichtestpackung beruht auf einem Entropieeffekt. Unterhalb von Φ_F dominiert die Konfigurationsentropie, und der fluide Zustand ist daher entropisch am günstigsten. Oberhalb von Φ_F dominiert jedoch die freie Volumenentropie. In einer ungeordneten Phase haben die Kolloidteilchen zwar mehr Anordnungsmöglichkeiten, jedem einzelnen Kolloid steht jedoch weniger Bewegungsraum zur Verfügung. Der geringe Verlust an Konfigurationsentropie, der mit der regelmäßigen Anordnung der Kolloide verbunden ist, wird durch die erhöhten Bewegungsmöglichkeiten an ihren Gitterplätzen und dem damit verbundenen Gewinn an freier Volumenentropie überkompensiert. Deshalb ist der kristalline Zustand entropisch am günstigsten. Zu erwähnen ist auch noch, daß die Kolloidkristallisation nicht auf langreichweitigen Wechselwirkungen beruht. Deshalb können ihre Kristallite bereits durch Anlegen einer kleinen Scherspannung geschmolzen werden.

2.3.2. Phasenverhalten polydisperser „harter Kugel“-Systeme

Der Einfluß der Teilchengrößenpolydispersität auf den fluid-fest Phasenübergang ist bereits Thema einiger theoretischer Berechnungen, Computersimulationen und experimenteller Untersuchungen gewesen. Ein generelles Ergebnis all dieser im folgenden kurz skizzierten Untersuchungen ist die Existenz einer oberen Grenze der Polydispersität, die sogenannte „terminale“ Polydispersität [Bol96], oberhalb derer keine Kristallisation mehr stattfindet. Pusey schlug ein einfaches Kriterium für die „terminale“ Polydispersität vor. Er argumentierte, daß Kristallisation unterdrückt wird, sobald ein signifikanter Anteil der Teilchen im Kristallgitter einen größeren Durchmesser hat als der freie Raum zwischen den Gitterplätzen der Teilchen eines monodispersen „Referenz“-Systems bei Φ_M . Seine im wesentlichen qualitativen Überlegungen führten zur Abschätzung eines kritischen Polydispersitätsgrads von $\sigma_c \sim 0.11$ [Pus87]. Berechnungen unter Anwendung der Dichtefunktional-Theorie ergaben für die „terminale“ Polydispersität Werte von $\sigma_c < 0.065$ [BaH86] bzw. $\sigma_c \sim 0.045$ [McR88], Ergebnisse von MD („molecular dynamics“)-Simulationen $\sigma_c \sim 0.11$ [Dic78, Dic81, Dic85]. Experimentelle Untersuchungen von Bartlett und Pusey an PMMA-Teilchen ergaben bei einer Polydispersität von $\sigma_c \sim 0.075$

[Pus90] langsame Kristallisationszeiten im Koexistenzbereich und - in Übereinstimmung mit [BaH86] - oberhalb von Φ_M ein Ausbleiben von Kristallisation. Bei einer Polydispersität von $\sigma_c \sim 0.12$ konnte überhaupt keine Kristallisation mehr beobachtet werden.

Bolhuis und Kofke bestimmten den fluid fest-Koexistenzbereich des Phasendiagrammes in Abbildung 2.8 für ein System polydisperser „harter Kugeln“ als Funktion der Polydispersität [Bol96]. Der Ansatz von Bolhuis und Kofke besteht darin, eine Monte Carlo-Simulation durchzuführen, bei der die Polydispersität durch Fluktuation der Größe der beteiligten Teilchen eingestellt wird. Ein Ergebnis ihrer Berechnungen ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

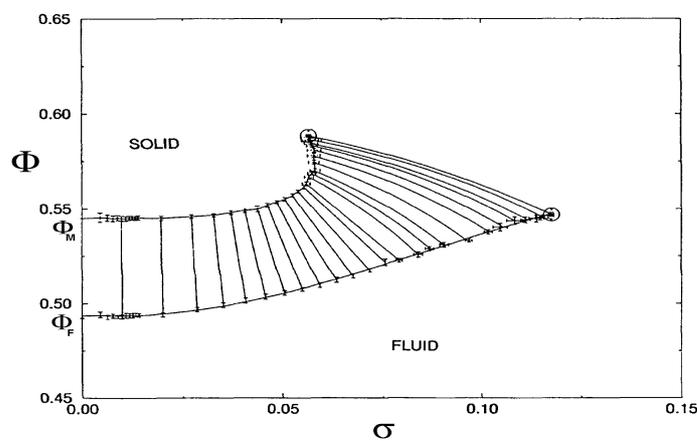


Abb. 2.9:
Phasendiagramm eines polydispersen „harte Kugel“-Systems. Aufgetragen ist der Volumenbruch F gegen die Polydispersität s . Koexistierende Phasen sind über gerade Verbindungslinien (angefangen bei $F_F = 0.494$ und $F_M = 0.545$ (links) bis $F_F = 0.547$ und $F_M = 0.588$ (rechts) miteinander verbunden. Die eingezeichneten Kreise bezeichnen die Endpunkte des Koexistenzbereiches, die sogenannte „terminale“ Polydispersität [Bol96].

Als wichtigste Beobachtung ist festzuhalten, daß es bei Phasenseparation in fluide und kristalline Bereiche innerhalb der kolloidalen Probe gleichzeitig zu einer partiellen Fraktionierung der Dispersion kommt: Für Proben im Koexistenzbereich verteilen sich dabei die Polydispersitäten entlang den eingezeichneten geraden Verbindungslinien zwischen Φ_F und Φ_M in fluider und fester Phase. Bei $\sigma = 0$ erhält man das bekannte Szenario für monodisperse „harte Kugeln“ (s. Kap. 2.3.1, Abb. 2.8). Bei einer Gesamtpolydispersität der Probe von z.B. $\sigma = 0.075$ und einem Volumenbruch von $\Phi = 0.55$ erhält man für die kristalline Phase eine Polydispersität von $\sigma = 0.057$, für die fluide Phase von $\sigma \sim 0.09$. Man erkennt ebenfalls, daß für Gesamtpolydispersitäten oberhalb von $\sigma = 0.057$ 100%ige Kristallinität der Dispersion gar nicht mehr erreicht werden kann: Thermodynamische Stabilität der festen Phase ist nur für σ -Werte unterhalb von 0.057 gewährleistet, während sich in der koexistierenden fluiden Phase bis zu einem σ -Wert von 0.118 noch Kristalle bilden können. Die Volumenbrüche bei den „terminalen“ Polydispersitäten der fluiden und festen Phase haben die Werte $\Phi_F = 0.547$ bzw. $\Phi_M = 0.588$. D.h. mit zunehmender Gesamtpolydispersität der Dispersion verschieben sich die Phasenübergänge zu höheren Volumenbrüchen hin. Dies ist eine Konsequenz aus Gleichung (2-5) in Kapitel 2.1, welche besagt, daß polydisperse Dispersionen bei gleicher Teilchenanzahldichte höhere Vo-

lumenbrüche aufweisen als monodisperse Dispersionen. Oberhalb der in Abbildung 2.9 eingezeichneten geraden Verbindungslinie zwischen $\Phi = 0.588/\sigma = 0.057$ und $\Phi = 0.547/\sigma = 0.118$ wird Kristallisation ganz unterdrückt. Außerdem erkannten Bolhuis und Kofke, daß die fluide Phase einen Überschuß an Teilchen kleinerer Radien, die feste Phase einen Überschuß an Teilchen größerer Radien der polydispersen Kolloide beherbergt.

Bereits Pusey spekulierte in seinen Überlegungen (s.o.), daß sogar Kolloidsuspensionen großer Polydispersität noch kristallisieren können, indem sie mehrere kristalline Phasen mit unterschiedlicher Radienpolydispersität ausbilden [Pus87]. Dabei nimmt mit zunehmender Polydispersität der Dispersion die Zahl der unterschiedlichen Kristallphasen zu. Das kann nur geschehen, wenn die Erniedrigung der freien Energie durch Entfernung der Teilchen aus der Flüssigkeit und Platzierung im Kristallverbund groß genug ist, um den Entropieverlust durch Fraktionierung zu kompensieren. Unterschiedliche Radienverteilungen in fluider und kristalliner Phase konnten schon von Bolhuis und Kofke in ihren Simulationen festgestellt werden (s. Abb. 2.9) [Bol96]. Bartlett et al. berechneten die Beschaffenheit eines fluid fest-Phasenübergangs in einem polydispersen Gemisch „harter Kugeln“, indem sie die freien Energien der entsprechenden fluiden und festen Phasen miteinander verglichen und so ein Stabilitätsdiagramm für unterschiedliche Polydispersitäten erstellten [Bal98]. Als Ergebnis ihrer Berechnungen konnten sie zeigen, daß die Stabilität der kristallinen Phasen mit steigender Polydispersität abnimmt. Bei einer Gesamtpolydispersität der Dispersion von $\sigma = 0.084$ ist die fluide Phase stabiler als die feste, weil die Mischungsentropie der fluiden Phase im Gegensatz zur Entropie polydisperser Kristalle mit zunehmender Polydispersität steigt. Die jeweils stabilste Anzahl an Phasen für alle Volumenbrüche ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Man erkennt, daß mit steigender Polydispersität die Anzahl der kristallinen Phasen zunimmt. Eine experimentelle Beobachtung fraktionierter Kristallisation setzt aber voraus, daß die Bewegung einzelner Kolloide über die Längenskalen eines Kristallits möglich ist. Für monodisperse „harte Kugeln“ wird jedoch ein Einfrieren der Dynamik bei $\Phi_G = 0.58$ vorausgesagt [Woo76]. Mit Hilfe der Untersuchungen von Schärfl und Sillescu [ScS94] (s. Kap. 2.3.1) konnten dagegen zunehmend höhere Werte für Φ_G bei steigender Polydispersität mit Hilfe einer einfachen Beziehung zwischen Φ_{RCP} und Φ_G ($\Phi_G(\sigma) \approx (0.58/0.64)\Phi_{RCP}(\sigma)$) quantitativ grob abgeschätzt werden [Bal98]. Bartlett et al. kamen dabei für Polydispersitäten zwischen ca. $0.8 < \sigma < 0.11$ auf Werte für Φ_G zwischen ca. 0.6 und 0.61. Wie in Abbildung 2.10 (links) zu sehen, sollte unter der Voraussetzung, daß ein Glasübergang auf diese Weise abgeschätzt werden kann, fraktionierte Kristallisation tatsächlich auch für Volumenbrüche unterhalb Φ_G experimentell beobachtbar sein; allerdings nur für einen engen Polydispersitätsbereich von ca. $0.8 < \sigma < 0.1$.

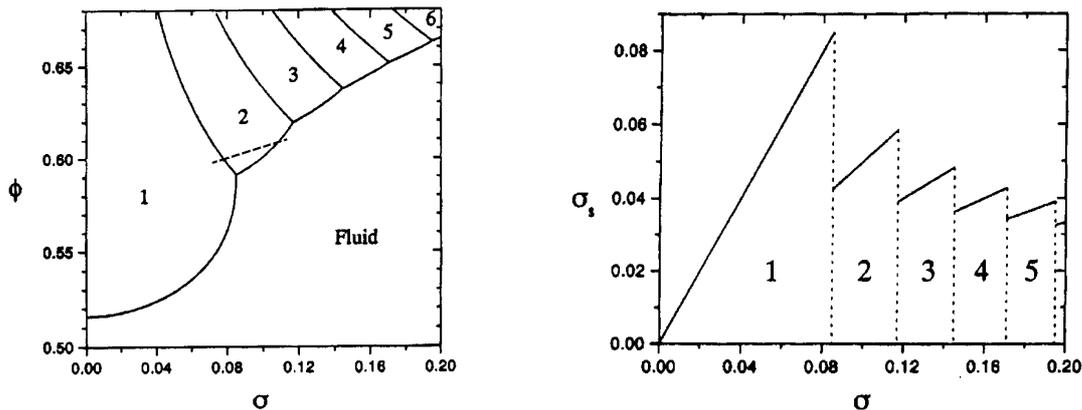


Abb. 2.10,

links: Stabilitätsdiagramm eines polydispersen „harte Kugel“-Gemisches. Kristalline Regionen sind mit der Anzahl ihrer koexistierenden kristallinen Phasen beschriftet. In jedem Bereich des Volumenbruchs \mathbf{F} und der Polydispersität \mathbf{s} ist die Anzahl der kristallinen Phasen mit der jeweils niedrigsten freien Energie angezeigt. Die eingezeichnete gestrichelte Linie skizziert qualitativ den gemäß [ScS94] und [Bal98] abgeschätzten Glasübergang \mathbf{F}_G in Abhängigkeit von \mathbf{s} ;

rechts: Die Polydispersität \mathbf{s}_s der an der fluid-fest-Grenze gebildeten fraktionierten kristallinen Phasen als Funktion der fluiden Polydispersität \mathbf{s} [Bal98].

2.3.3. Phasenverhalten von Kolloid-Polymer-Mischungen

Das Auftreten einer Phasenseparation in Kolloidsuspensionen durch Zugabe von nicht-adsorbierendem Polymer ist ein Phänomen von grundlegendem Interesse (s. Kap. 2.2.4). Erste theoretische Erklärungen reichen bereits einige Jahrzehnte zurück [Asa54, Vri76]. Bei diesem Phänomen bewirkt der durch Zugabe freier Polymere auf die Kolloidteilchen ausgeübte osmotische Druck eine effektive Anziehungskraft (eine sogenannte „depletion“-Kraft) zwischen den Kolloiden, welche das Phasenverhalten im Vergleich zu einer reinen „harte Kugel“-Dispersion signifikant modifiziert (vergl. Abb. 2.8). Zur Vorhersage des Phasenverhaltens für Polymer-Kolloid-Mischungen findet sich in den meisten Arbeiten eine Näherung in Form einer bloßen Addition des „depletion“-Potentials zum gesamten Wechselwirkungspotential zweier Teilchen, wobei der Effekt des zugefügten Polymers über eine Störungstheorie berücksichtigt wird [Gas83, Vin88]. In früheren Arbeiten zum „depletion“-Effekt wurden die Polymerkonzentrationen in den koexistierenden Phasen noch als identisch angenommen. Dagegen zeigt - ausgehend von einfachen statistisch mechanischen Modellen [San89, Lek90] - eine neuere theoretische Darstellung von Lekkerkerker et al. [Lek92] die Möglichkeit, daß die Polymerkonzentrationen in den koexistierenden Phasen unterschiedlich sein können. Typische nach dieser Methode berechnete Phasendiagramme sind für die Radienverhältnisse $\xi = 0.1$ bzw. 0.4 in Abbildung 2.11 gezeigt. Der als das Verhältnis von Gyrationradius R_G der Polymerketten zu Kolloidradius R_{Kol} .

loid definierte Schlüsselparameter ξ hat direkten Einfluß auf die Form des Phasendiagramms (je größer der Polymerradius desto größer auch die Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen, s. Kap. 2.2.4, Abb. 2.6). Für $\xi < 0.32$ bewirkt die Zugabe von linearem nicht-adsorbierendem Polymer lediglich eine starke Verbreiterung des Koexistenzbereichs von fluider und kristalliner Phase (s. Abb. 2.11, links). Für $\xi > 0.32$ erscheint ab einer bestimmten Konzentration an linearem Polymer ein kritischer Punkt (CP) sowie eine Tripellinie (TP), wodurch eine unmittelbare Analogie zum Phasenverhalten einfacher atomarer Stoffe mit attraktiven Wechselwirkungen (z.B. das durch das Lennard-Jones Potential beschreibbare Argon) resultiert [Gas83, Vin88, Pus90] (s. Abb. 2.11, rechts und Abb. 2.7). Ohne zugefügtes Polymer erhält man die bekannten via Computersimulation bestimmten „harte Kugel“-Phasenübergänge bei $\Phi_F = 0.494$ bzw. $\Phi_M = 0.545$ (s. Kap. 2.3.1).

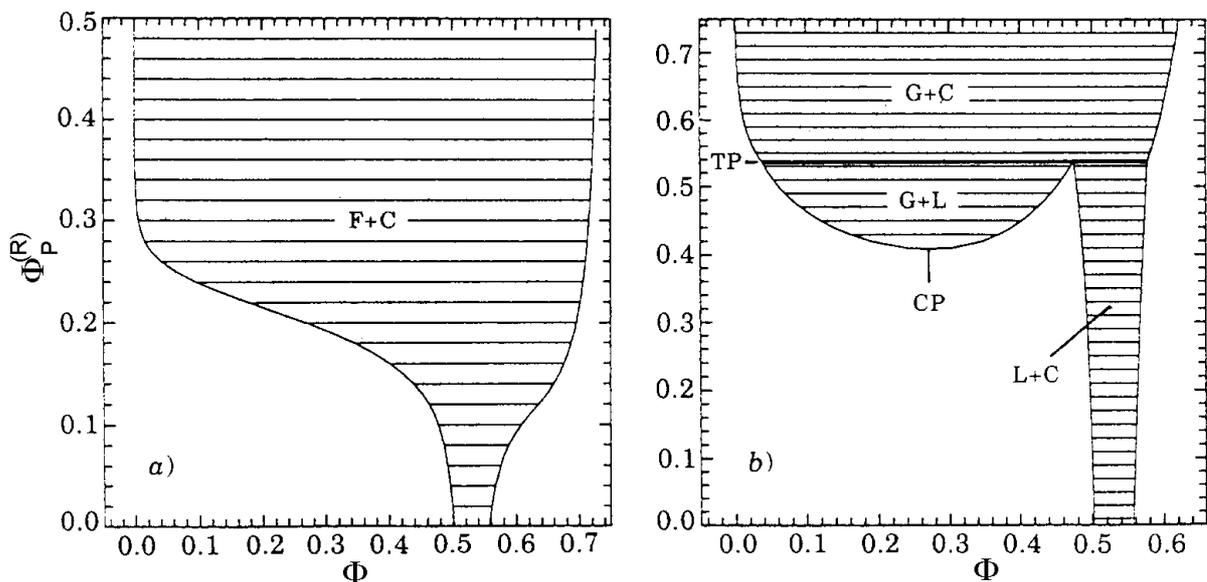


Abb. 2.11:

Phasendiagramm eines Kolloid-Polymer-Gemisches [Lek92]. Aufgetragen sind die dimensionslose Polymer-Reservoir-Konzentration $\Phi_p^{(R)}$ gegen den Kolloid Volumenbruch Φ für $\mathbf{x} = R_G/R_{\text{Kolloid}} = 0.1$ (links) und $\mathbf{x} = 0.4$ (rechts). Durchgezogene Linien zeigen Zweiphasengebiete, deren Zusammensetzungen als kolloidal fluid (F), kolloidal gasförmig (G), kolloidal flüssig (L) und kolloidal kristallin (C) bezeichnet sind. In der rechten Abbildung ebenfalls gezeigt sind der kritische Punkt (CP) und die Tripellinie (TP) (fette Linie).

2.3.4. Phasenverhalten kolloidaler „weicher Kugel“-Systeme

Die Dispersion von vernetzten Kolloidteilchen in einem „guten“ Lösungsmittel führt zu einer Quellung der Kolloide. Die daraus resultierenden sogenannten Mikrogele stellen ein alternatives System zur Untersuchung kolloidaler Dispersionen im Gleichgewicht dar. Abhängig vom Grad der Vernetzung und der Quellung wird von Mikrogele ein Wechselwirkungs-Verhalten zwischen dem von Polymerlösungen und dem von kolloidalen „harte Kugel“-Suspensionen erwartet [Wol89, Eva90, Rod92, BaS97, Sen99]. Ihr Vorteil gegenüber den bei bereits geringen Konzentrationen sichtbar trüben Proben von z.B. geladenen Polystyrol-Dispersionen ist, daß sie gegenüber dem umgebenden Lösungsmittel nahezu brechungsindex- und dichteangepaßt sind. Für Teilchen, deren Vernetzung hinreichend groß und homogen ist, so daß sie ihre Kugelförmigkeit und enge Radienverteilung auch im gequollenen Zustand beibehalten, kann ihr Wechselwirkungspotential als isotrop und „weich“-repulsiv bezeichnet werden. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 für sterische Stabilisierung diskutiert, kommt es bei offener Anordnung der losen Polymerketten an der Kugeloberfläche und hinreichender Länge dieser „dangling ends“ zu einer Vergrößerung der Reichweite des repulsiven Wechselwirkungspotentials (s. Kap. 2.2.3, Abb. 2.5, unten). Verglichen mit den „weichen Kugeln“ geladener Kolloide, deren Wechselwirkungen sich über einige Teilchendurchmesser hinweg erstrecken können, sind bei den Mikrogele jedoch Teilchenwechselwirkungen auf die jeweils nächsten Nachbarn beschränkt. Abhängig von der Vernetzungsdichte kann eine mögliche Kompression [Wol89] oder gegenseitige Interpenetration der Mikrogele hinsichtlich des bisher diskutierten Potentials „weicher Kugeln“ (s. Kap. 2.2.3) zu einem zusätzlich abgeschwächten Verlauf des repulsiven Potentials bei zunehmender Annäherung der Teilchen führen.

Computersimulationen des Phasenverhaltens von Teilchen mit „weich“-repulsivem Wechselwirkungspotential ergaben gegenüber dem Phasendiagramm „harter Kugeln“ (s. Kap. 2.3.1) große Unterschiede. Hansen und Hoover et al. simulierten, indem sie das Wechselwirkungspotential als $V(r) \approx 1/r^n$ modellierten und dabei den Exponenten n variierten, ein Phasenverhalten „weicher Kugeln“ [Hoo70, Hoo71, Han73]. Das dynamische Verhalten ihrer simulierten Teilchen wurde dabei durch einen einfachen skalierten γ -Parameter dargestellt (mit $\gamma = (N\sigma^3/V)(\epsilon/k_B T)^{3/n}$, wobei hier σ für den Kerndurchmesser und ϵ für die Wechselwirkungsenergie steht). Um zu einem direkten Vergleich zwischen experimentellen und Simulations-Ergebnissen zu kommen, brachten Paulin et al. ihren experimentell gemäß Gleichung (2-15) (s.u.) bestimmten, effektiven Volumenbruch Φ^* über den Ausdruck $\Phi^* = (\pi\gamma/6)(k_B T/\epsilon)^{3/n}$ mit dem γ -Parameter in Beziehung [Pau96]. Abbildung 2.12 zeigt den von ihnen gefundenen Zusammenhang zwi-

schen $1/n$ und dem reskalierten, effektiven Volumenbruch beim Gefrierpunkt Φ_F^* bzw. der normierten Breite des Koexistenzbereiches $\Delta\rho = (\Phi_M^* - \Phi_F^*)/\Phi_F^*$ [Pau96].

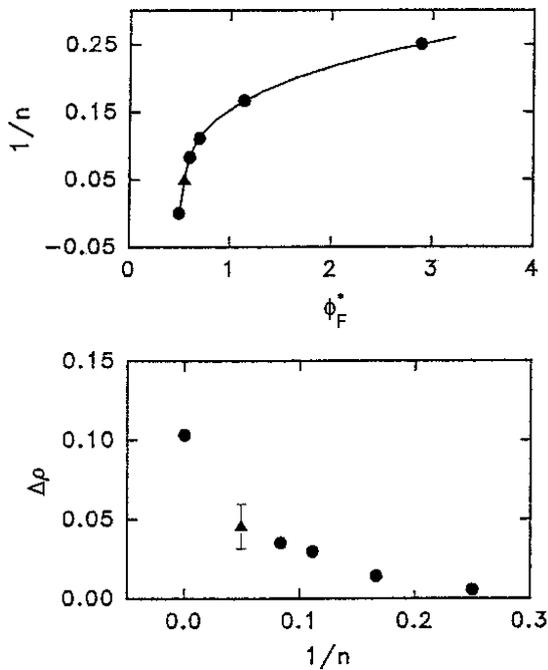


Abb. 2.12: Auftragung von $1/n$ gegen den reskalierten, effektiven Volumenbruch (s. Glg. 2-15) beim Gefrierpunkt (oben) bzw. gegen die auf Φ_F^* normierte Breite des Koexistenzbereiches $\Delta\rho$ (unten), wie sie für Simulationen von Suspensionen, die über ein repulsives Potential vom Typ $1/r^n$ miteinander wechselwirken, erhalten worden ist. Kreise: Ergebnisse aus den Simulationen [Hoo70, Hoo71, Han73]. Dreiecke: Ergebnisse aus den Untersuchungen von Paulin und Ackerson [Pau96]. Die durchgezogene Linie in der obigen Abbildung entspricht einem Polynom-Fit.

Mit den Ergebnissen der Computersimulationen von Agraval und Kofke [Agr95] zusätzlich zu den Arbeiten von Hansen und Hoover et al. konnte die in Abbildung 2.13 gezeigte Beziehung zwischen $1/n$ und Φ_F^* erhalten werden [Sen99].

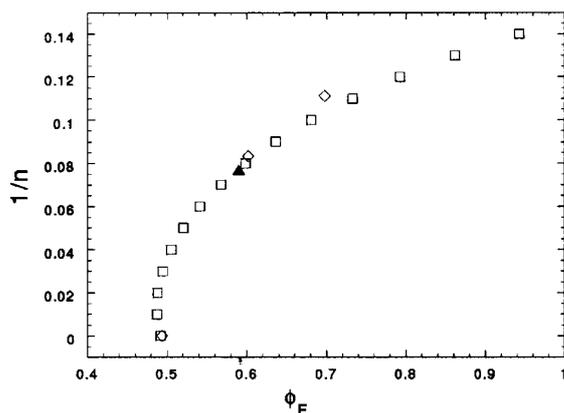


Abb. 2.13: Auftragung von $1/n$ gegen den reskalierten, effektiven Volumenbruch beim Gefrierpunkt, erhalten für Dispersionen „weicher Kugeln“ mit einem Potential vom Typ $1/r^n$. Quadrate: Simulationsergebnisse von Agraval und Kofke [Agr95]. Rauten: Simulationsergebnisse von Hoover et al. [Hoo70, Hoo71, Han73]. Dreiecke: Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen von Senff et al. [Sen99].

Als grundsätzliche Tendenz ergibt sich in beiden Abbildungen eine Verschiebung des insgesamt enger werdenden Koexistenzbereiches (s. Abb. 2.12, unten) zu höheren Volumenbrüchen hin. Im Unterschied zur Abbildung 2.12 konnte für Exponenten zwischen $0 < 1/n < 0.04$ (entspricht $30 < n < \infty$) in Abbildung 2.13 mit Hilfe der zusätzlich berechneten Datenpunkte für Φ_F^* ein Verhalten prognostiziert werden, welches einer Verschiebung des Gefrierpunktes zu kleineren Volumenbrüchen hin entspricht. Diese Verschiebung konnte mit den wenigen Datenpunk-

ten von Hansen und Hoover et al. in diesem Bereich nicht aufgelöst werden (s. Abb. 2.12). Ein solches Verhalten ist allerdings mit Vorsicht zu genießen, denn es ist intuitiv nicht einzusehen, warum Teilchen mit einem kleineren Exponenten im $1/r^n$ -Potential „härter“ als „harte Kugeln“ sein sollten.

Experimentell wurde eine Phasenseparation von Mikrogelen erstmals an vernetzten gequollenen PMMA-Teilchen in Benzol beobachtet [Kos74]. Paulin et al. untersuchten Dispersionen in Benzylalkohol gequollener, 1:10 vernetzter PMMA-Teilchen (mit Tetraethylglykol-Dimethacrylat als Vernetzer) als Funktion der Konzentration [Pau96]. Wegen der auf die Quellung der Teilchen zurückzuführenden Problematik, den Volumenbruch direkt über die Einwaagen der einzelnen Komponenten zu berechnen, verwendeten sie - im Unterschied zur thermodynamischen Φ -Skalierung von Pusey und van Megen (s. Kap. 2.3.1) - stattdessen einen (auf Einsteins Formel für die reduzierte Viskosität verdünnter Systeme zurückgeführten) effektiven dynamischen Volumenbruch

$$\Phi^* = \frac{[\eta]c}{2.5}, \quad (2-15)$$

mit $[\eta]$: intrinsische Viskosität (bestimmt aus einer Viskositätsmessung einer Suspension im Grenzfall verschwindender Teilchenkonzentration),
 c : Teilchenkonzentration in [g/ml].

Auftretende Diskrepanzen zwischen beiden Methoden zur Bestimmung des Volumenbruches sind bereits Gegenstand kontroverser Debatten gewesen [dSc96, Seg96] und konnten bis zum aktuellen Kenntnisstand der vorliegenden Dissertation noch nicht geklärt werden. An dieser Stelle soll lediglich darauf hingewiesen werden, daß die „thermodynamische“ Definition des Volumenbruches über das Phasenverhalten bislang zu in sich konsistenten Ergebnissen von Nahordnung und Kolloiddynamik am Glasübergang geführt hat.

Die von Paulin et al. durchgeführte Bestimmung der Phasengrenzen ihrer Kolloiddispersionsproben unterschiedlicher Konzentrationen ist in Abbildung 2.14 gezeigt.

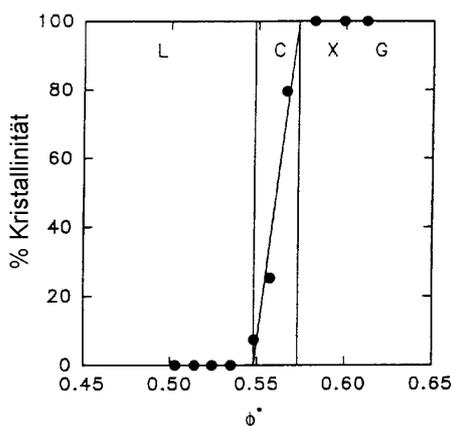


Abb. 2.14:
 Gleichgewichtsphasendiagramm für eine Mikrogel-Dispersion 1:10 vernetzter PMMA-Teilchen (R_H (LM) = 324 nm; R_H (Emulsion) = 150 nm, $S = 10.1$). L, C, X und G bezeichnen die Bereiche flüssiger, koexistenter, vollständig kristallisierter und glasartiger Phase.

Zu erkennen ist eine Bestätigung der Ergebnisse aus den Computersimulationen in Abbildung 2.12: Im Gegensatz zum „harte Kugel“-Phasendiagramm (s. Kap. 2.3.1, Abb. 2.8) ist der Koexistenzbereich zu höheren Volumenbrüchen hin verschoben und insgesamt enger geworden. Für Φ_F^* und Φ_M^* beobachteten Paulin et al. Werte von 0.548 bzw. 0.566. Außerdem erhielten sie mit Hilfe der Zusammenhänge in Abbildung 2.12 für ihre untersuchten PMMA-Teilchen hinsichtlich des $1/r^n$ -Potentials einen Exponenten von $n \sim 20$.

In neueren Untersuchungen konnten Senff et al. diese Tendenz für vernetzte Poly(N-isopropylacryl-)amide (PNIPA, mit N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS) als Vernetzer) experimentell bestätigen [Sen99]: Senff et al. detektierten bei ihren untersuchten Proben einen insgesamt noch engeren fluid-kristallinen Koexistenzbereich: Kristallisation wurde ab einem effektiven Volumenbruch von $\Phi_F^* = 0.58$ beobachtet, der Schmelzpunkt lag bei $\Phi_M^* = 0.59$. Wegen der auf die Quellung der Teilchen zurückzuführenden Unsicherheit bei der exakten Bestimmung der Volumenbrüche wurde auch in diesen Untersuchungen stattdessen ein effektiver Volumenbruch Φ^* berechnet, wobei hier die relative Viskosität η_{rel} in verdünnten Lösungen mit Hilfe einer analytischen Beziehung zwischen Φ^* und η_{rel} der Form [Bra95, Bat97]

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5\Phi^* + 5.9(\Phi^*)^2 \quad (2-16)$$

angepaßt wurde.

Vergleiche des experimentell von Senff et al. bestimmten Gefrierpunkts ihrer PNIPAM-Teilchen mit dem „weicher Kugeln“ aus Computer-Simulationen ergaben ein repulsives Wechselwirkungspotential der Ordnung $1/r^{12}$ (s. Abb. 2.13).

2.4. Struktur

2.4.1. Innere Struktur

Bei den am häufigsten untersuchten Modellsystemen kolloidaler Kugeln, denen man in der Literatur begegnet, handelt es sich um ladungsstabilisierte PS-Teilchen [Van70, Goo73], ladungs- oder sterisch stabilisierte Silizium-Teilchen [Ile73, Ile79, vHe81] und sterisch stabilisierten PMMA-Teilchen [Bar75, Ant86, PvM86, PvM87b]. In den letzten Jahren haben auch zunehmend vernetzte Mikrogele, bestehend aus PMMA- [Pau96], Poly-tertiär-Butylacrylat- [Kir96,

Kas96, Kir99], PS- [Stö95, Kas96, ReS96] und PNIPA-Ketten [Din98], an Bedeutung gewonnen. Während eine Kugelförmigkeit all dieser Teilchen durch Elektronenmikroskopieaufnahmen belegt werden konnte, können Angaben zur inneren Struktur nur über Röntgen- (SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) als Untersuchungsmethoden gewonnen werden (Lichtstreuung nur bei geeigneter Teilchengröße). Die hierbei interessierende Größe ist die radiale Dichtefunktion $\rho(r)$, welche die radiale Variation der Anzahldichte der Polymersegmente beschreibt (s. Kap. 2.7.2). Sie ist in der folgenden Abbildung in Abhängigkeit vom Radius exemplarisch für drei einfache radialsymmetrische Strukturen schematisch dargestellt.

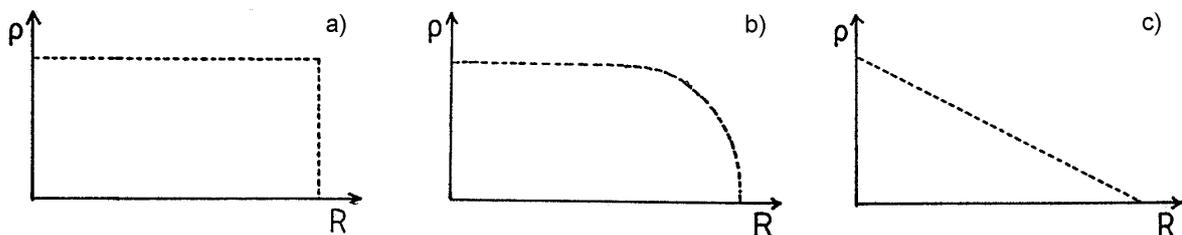


Abb. 2.15:

Drei einfache Fälle der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$, ausgehend von einer homogenen Kugel (a) zu einer dreiecksförmigen Dichteverteilung (c) [Ant90].

Für klassische Kolloide wird im Falle einer homogenen Kugel eine rechteckige Verteilung der Dichte wie in Abbildung 2.15 (a) allgemein akzeptiert. Für Mikrogele dagegen wird ihre innere Architektur durch den Quellprozess im guten Lösungsmittel (s. Kap. 2.3.4) von der Verteilung des Vernetzers abhängig. Diese ist eventuell vom Syntheseverfahren abhängig und a priori völlig unbekannt. Deshalb können über die radiale Dichtefunktion $\rho(r)$ der Polymersegmente von Mikrogelelen zunächst nur Vermutungen gemacht werden. Als mögliche Grenzfälle einer abnehmenden Anzahldichte der Polymersegmente in Richtung Kugeloberfläche lassen sich die in Abbildung 2.15 (b) und (c) skizzierten Dichteverteilungen diskutieren: b) wird durch Subtraktion einer Exponentialfunktion mit einer entsprechenden Korrelationslänge der Fluktuation der Streuzentrendichte ξ (vergl. Kap. 2.2.4 und 5.4) beschrieben, c) durch eine dreiecksförmige Dichteverteilung. Beide Grenzfälle sind auf eine abnehmende Verteilungsdichte des Vernetzers in Richtung Kugeloberfläche zurückzuführen. In den Abbildungen b) und c) muß in Frage gestellt werden, ob der hydrodynamische Radius R_H (s. Kap. 2.8.1, Glg. 2-84) tatsächlich den Außenabmessungen der Kugel entspricht [Ant90].

Die radiale Verteilungsfunktion $\rho(r)$ hat großen Einfluß auf das Wechselwirkungspotential der Kolloide. Vergleicht man die „dangling ends“ von Mikrogelelen (s. Kap. 2.3.4) mit den endständig auf einer Kolloidoberfläche verankerten Polymeren bei sterischer Stabilisierung (s. Kap. 2.2.2), so hängt die Konformation der isolierten Ketten auf der Kugeloberfläche von ihrer Belegungs-

dichte ab [Rus91]. In Abbildung 2.16 sind zwei Grenzfälle kurz skizziert. Bei niedrigen Oberflächendichten können sich die isolierten Ketten knäuelartig in das Lösungsmittel ausbreiten (linke Abb.). Bei einer zunehmenden Belegungsdichte ist ab einem gewissen Punkt eine Überlappung der einzelnen Knäuel möglich. Sowohl unter Theta-Bedingungen als auch in einem guten Lösungsmittel (s. Kap. 2.2.2) führt eine daraus resultierende Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten zu einer Reduzierung ihres zur Verfügung stehenden freien Volumens. Dies hat zur Konsequenz, daß sich die Ketten von der Oberfläche hinweg in das Lösungsmittel ausbreiten werden (rechte Abb.). Die Belegungsdichte der „dangling ends“ hat auf diese Weise Auswirkungen auf die Dicke der Polymerschicht und bestimmt dadurch wiederum die Reichweite des Wechselwirkungspotentials (s. Kap. 2.2).

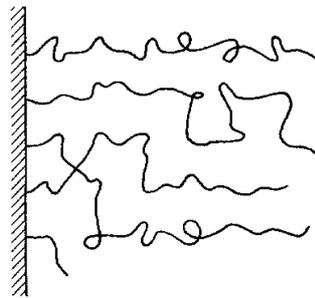
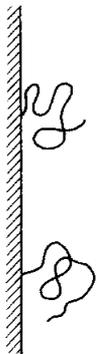


Abb. 2.16:

Skizziert sind die Konformationen, welche an einer Wand endständig verankerte Ketten in einem „guten Lösungsmittel“ einnehmen können bei (links) niedriger und (rechts) erhöhter Belegungsdichte der Ketten auf der Oberfläche [Rus91].

2.4.2. Nahordnung

Die Struktur einer kolloidalen Dispersion ist bedingt durch die Anordnung der einzelnen Kolloidteilchen. Dabei ist im zeitlichen Mittel die Korrelation zwischen den nächsten Nachbarn am größten und nimmt mit zunehmenden Abstand ab. Die Struktur wird im Ortsraum durch die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, in welcher die gesamte Information über die Nahordnung enthalten ist, beschrieben (zum Prinzip einer Korrelationsfunktion s. Kap. 2.5.1). Sie ist das zentrale Bindeglied zwischen Beugungsexperimenten und Computersimulationen einerseits und thermodynamischen Daten andererseits [Bah87]. Die $g(r)$ -Funktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Nachbarpartikel im Abstand r von einem Aufpunktteilchen und muß für kleine Abstände ($r \rightarrow 0$) wegen des endlichen Volumens der Teilchen gleich null sein. Für große Abstände ($r \rightarrow \infty$) nimmt sie den Mittelwert eins an, weil die Struktur in großer Entfernung von einem Aufpunktteilchen verschwindet und jeder Abstand gleich wahrscheinlich wird.

Den Maxima dieser Funktion lassen sich die wahrscheinlichsten Teilchenabstände entnehmen, die Fläche eines „peaks“ ist der Koordinationszahl proportional (s. Abb. 2.17).

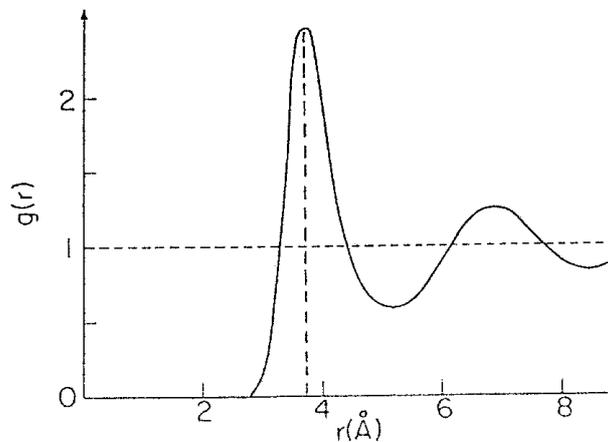


Abb. 2.17:
Typischer Verlauf einer radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ [Bah87].

Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion kann der in einem Streuprozeß zugängliche statische Strukturfaktor $S(q)$ (s. Kap. 2.7.3) als entsprechende Größe im reziproken Raum berechnet werden:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho_N \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (2-17)$$

mit $\rho_N = \text{Teilchenanzahldichte}$.

Der statische Strukturfaktor kann mit theoretischen Rechnungen verglichen werden, da moderne Flüssigkeitstheorien über sogenannte Integralgleichungen einen Zusammenhang zwischen der Paarkorrelationsfunktion und dem effektiven Wechselwirkungspotential $V(r)$ (das von der Oberfläche der Kolloide festgelegt wird) liefern [Han86]:

$$g(r) \underset{\Phi \rightarrow 0}{\propto} \exp(-V(r)/k_B T). \quad (2-18)$$

Bei Kenntnis von $V(r)$ ist es möglich, eine Berechnung der Paarkorrelationsfunktion durchzuführen. Umgekehrt ist es durch den Vergleich mit gerechneten $g(r)$ -Funktionen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Potentiale auch möglich, aus einem experimentellen Strukturfaktor auf das effektive Paarpotential zu schließen.

Anschauliche Darstellungen über die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion mit Hilfe der Ornstein-Zernike-Integralgleichung und über die Lösung der Integralgleichung mit Hilfe einer auf Percus und Yevick (PY) zurückgehenden Näherung finden sich in der Literatur [Han86, Bah87, Sal93, Stö96]. Letzlich kann die sich mit der PY-Näherung ergebende Integralgleichung

im allgemeinen nur numerisch gelöst werden. Für den Spezialfall eines „harte Kugel“-Wechselwirkungspotentials lassen sich analytische Lösungen sowohl für monodisperse als auch für polydisperse Systeme berechnen.

Das Ergebnis der Berechnungen nach der PY-Näherung ist in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt. Abbildung 2.18 zeigt den berechneten statischen Strukturfaktor einer monodispersen Suspension mit dem Potential „harter Kugeln“ als Funktion des Volumenbruchs, während Abbildung 2.19 den Einfluß der Polydispersität auf die Linienform des mittleren, „gemessenen“ Strukturfaktors $S^M(q)$ (s. Kap. 2.7.3, Glg. 2-80) exemplarisch bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0.3$ darstellt [Stö96].

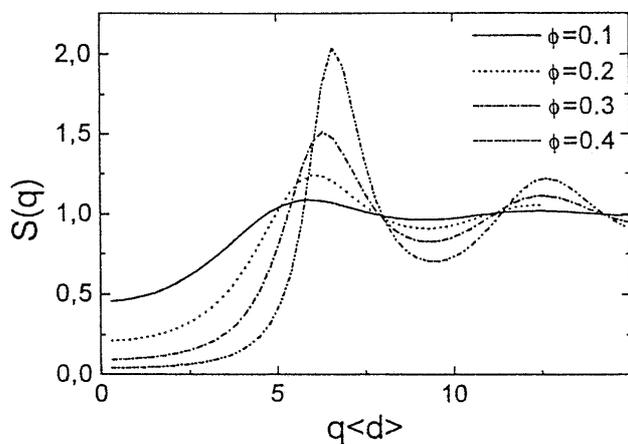


Abb.2.18:

Nach der PY-Näherung berechneter statischer Strukturfaktor $S(q)$ für eine monodisperse Kolloidsuspension mit „harte-Kugel“-Wechselwirkung in Abhängigkeit vom Volumenbruch Φ [Stö96]. $\langle d \rangle$ bezeichnet den mittleren Teilchendurchmesser.

Zu beobachten ist in beiden Abbildungen ein sowohl für monodisperse, als auch für polydisperse Suspensionen charakteristisches Ansteigen des Strukturfaktormaximums und eine Verschiebung mit steigendem Volumenbruch zu größeren q -Werten.

Weiterhin kann in Abbildung 2.19 beobachtet werden, daß die strukturellen Merkmale mit steigender Polydispersität „verschmieren“: Die Höhe des Maximums verringert sich zusammen mit der Tiefe des nachfolgenden Minimums und verschiebt sich bei gleichem Volumenbruch zu kleineren q -Werten hin.

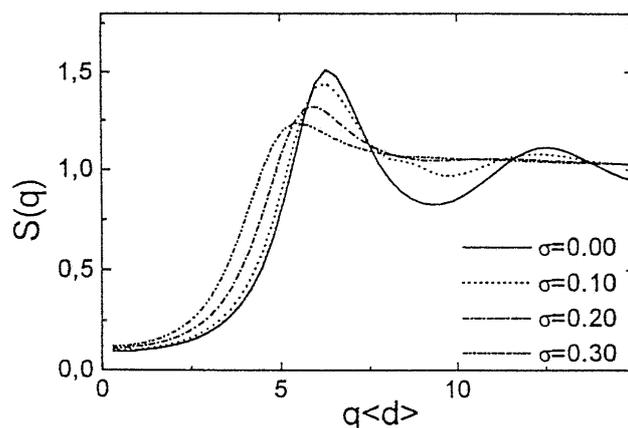


Abb. 2.19:

Nach der PY-Näherung berechneter statischer Strukturfaktor $S(q)$ bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0.3$ für verschiedene Polydispersitäten σ . Angenommen wurde eine Gauß-Verteilung der Partikelgrößen [Stö96].

2.5. Dynamik

2.5.1. Allgemeine Grundlagen zur Dynamik in Kolloidsuspensionen

Während bei formal identischem Wechselwirkungspotential kolloidale Suspensionen analoge thermodynamische Eigenschaften (Zustandsgleichung, Phasenverhalten, Struktur) aufweisen wie entsprechende atomare Fluide, sind ihre dynamischen Eigenschaften fundamental unterschiedlich [Pus90]. Die Dynamik von Kolloidsuspensionen wird zusätzlich zur direkten Wechselwirkung mit anderen Kolloid-Teilchen auf der Zeitskala τ_R ($\approx 10^{-3}$ Sek., s. Glg. 2-2) durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen auf der Zeitskala $t \ll \tau_B$ und durch hydrodynamische Wechselwirkungen auf der Zeitskala τ_H (s. Kap. 2.5.2) beeinflusst.

Für den Grenzfall idealer Verdünnung und bei genügend kurzer Reichweite des effektiven Paarpotentials können sowohl direkte als auch hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Es wird nur die Wechselwirkung des Kolloids mit dem umgebenden Medium berücksichtigt. Das Phänomen der völlig regellosen, nach dem schottischen Botaniker R. Brown benannten Zitterbewegung von Kolloiden in einem Dispersionsmittel wurde bereits von A. Einstein und M. von Smoluchowski als statistische Schwankungserscheinung gedeutet: Demnach kommt es zur sogenannten Brownschen Bewegung durch Zusammenstöße der Kolloide mit den sehr viel kleineren Lösungsmittelmolekülen des Dispersionsmediums, die in ständiger, unregelmäßiger Wärmebewegung sind. Eine exakte und vollständige Beschreibung der Bewegung eines Kolloids führt zu einer Gleichung, welche den Newtonschen Gesetzen bei Atomen entspricht. Diese ist jedoch wegen der Unkenntnis bezüglich der Bewegung jedes einzelnen Lösungsmittelmoleküls analytisch nicht lösbar. P. Langevin nahm an, daß auf der Zeitskala der Bewegung der Kolloide die Dynamik der einzelnen Lösungsmittelmoleküle nicht mehr aufgelöst wird („coarse graining“, s. Kap. 2.1). Durch Mittelung über die Flüssigkeitsfreiheitsgrade gelangte er so zu einer vereinfachten Bewegungsgleichung für Kolloide, in der das Lösungsmittel nur noch als Reibungs- und stochastische Kraft $F_r(t)$ eingeht [Rus91]:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + f \frac{dx}{dt} = F_r(t), \quad (2-19)$$

mit m : Masse eines Kolloidteilchens,
 x : Ort des Kolloidteilchens,
 f : Reibungskoeffizient.

Zum einen wirken die Lösungsmittelstöße des Dispersionsmittels mit dem Kolloidteilchen wie eine schnelle, auf einer Zeitskala von 10^{-14} Sek. fluktuierende Zufallskraft $F_r(t)$ (der index “r“

steht hier für "random", s. Abb. 2.20). Zum anderen erzeugt die Bewegung der Kolloidkugel im Medium eine zu seiner Geschwindigkeit proportionale Reibungskraft, deren Proportionalität im Stokes'schen Reibungskoeffizienten f ausgedrückt wird:

$$f = 6\pi\eta_0 R_H, \quad (2-20)$$

mit η_0 : Nullscherviskosität des Mediums,
 R_H : Hydrodynamischer Radius.

Die Impuls und Ortskoordinaten des Kolloids in Gleichung (2-19) sind somit als stochastische Variable zu betrachten.

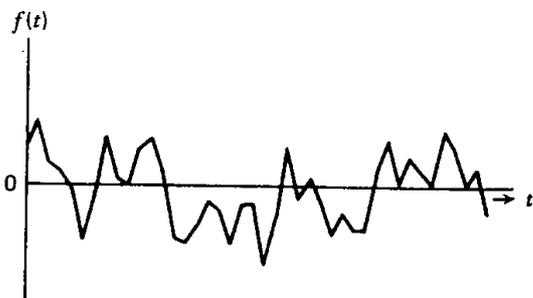


Abb. 2.20:
 Schematische, eindimensionale Darstellung einer fluktuierenden Zufallskraft $F_r(t)$. Nach hinreichend langer Zeitdauer t sollte die Zufallskraft einen durchschnittlichen Mittelwert von Null annehmen [Ber80].

Die von Einstein und Smoluchowski als Schwankungserscheinungen gedeuteten Kolloidbewegungen werden durch sogenannte Zeitkorrelationsfunktionen charakterisiert. Um diese Größe anschaulich zu verstehen, betrachtet man innerhalb einer Kolloiddispersion ein Ensemble von identischen N -Teilchen-Systemen. Bei einem Ensemble handelt es sich um ein aus dem gesamten Dispersionsvolumen beliebig herausgegriffenes Subvolumen, welches noch genügend Kolloidteilchen enthält, um die Dynamik der Gesamtdispersion zu repräsentieren. Zum Zeitpunkt t_0 führt man an allen Systemen des Ensembles eine Messung der dynamischen Variablen $A(r_0^N, p_0^N)$ durch, wobei mit $r^N = r_1, \dots, r_N$ die Ortskoordinaten und mit $p^N = p_1, \dots, p_N$ die Impulskoordinaten aller N Teilchen bezeichnet werden. Zu einem späteren Zeitpunkt $t > t_0$ macht man an allen Systemen des Ensembles eine Messung einer anderen dynamischen Variablen $B(r^N, p^N, t)$. Bildet man das Ensemblemittel $\langle \dots \rangle$ des Produktes $A(t_0)B(t)$, so erhält man eine Zeitkorrelationsfunktion $C_{AB}(t)$, welche die gesamte Information über die Dynamik der N -Teilchen-Systeme enthält [Han86]

$$C_{AB}(t) = \langle A(r_0^N, p_0^N), B(r^N, p^N, t) \rangle \quad (2-21)$$

und je nach Wahl der Observablen A und B auch experimentell zugänglich ist. Anschaulich spiegelt die Zeitkorrelationsfunktion $C_{AB}(t)$ die Wahrscheinlichkeit wieder, zum Zeitpunkt t_0 bei

einer Messung einen bestimmten Wert der dynamischen Variablen A zu erhalten und bei einer Messung zu einem späteren Zeitpunkt t einen bestimmten Wert für die dynamische Variable B. Die N-Teilchen-Systeme in Gleichung (2-21) werden auf einer Zeitskala betrachtet, bei der sich das Dispersionsmedium in einem thermischen Gleichgewicht befindet: Die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle hat bereits stattgefunden, so daß man zur Beschreibung der Dynamik nur noch die Orts- und Impulskoordinaten der Kolloidteilchen betrachten muß.

Sind die beiden dynamischen Variablen A und B identisch und setzt man als Variable die Geschwindigkeit v ein, kommt man zum Spezialfall der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion. Diese wird bestimmt durch Produktbildung der Geschwindigkeiten zu den Zeiten 0 und t für eine Anzahl von Systemen und Mittelung über die Produkte. Für frei bewegliche Kolloidteilchen wird sie durch Integration der Langevin-Gleichung (2-19) berechnet [Pus90]:

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} \exp(-t/\tau_B). \quad (2-22)$$

Die Korrelation hat für $t \rightarrow 0$ ihren maximalen Wert, nimmt mit zunehmendem Zeitabstand ab und verschwindet für $t \rightarrow \infty$. Die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion ist ein Kriterium dafür, ob die Bewegung eines Kolloidteilchens unter dem Einfluß der thermischen Fluktuationen des Mediums als zufällig angesehen werden darf und in welcher Weise die Geschwindigkeit eines Teilchens zum Zeitpunkt t von seiner Geschwindigkeit zum Zeitpunkt 0 abhängt. Ein Maß für das Abklingen dieser Korrelation ist die Brownsche Relaxationszeit $\tau_B = m/f$. Erst für Zeiten $t \gg \tau_B \approx 10^{-9}$ Sek., wenn die Korrelation der Geschwindigkeiten hinreichend abgeklungen ist, kann von zufälliger, ungerichteter, rein diffusiver Brownscher Bewegung gesprochen werden. Diese Zeitskala $\tau_B \ll t \ll \tau_R$ bezeichnet man als diffuse Zeitskala oder Smoluchowski-Zeitskala τ_D [Dho96]. Betrachtet man die Dynamik eines Kolloids auf der Zeitskala τ_D , so kann wegen der abgeklungenen Korrelation der Teilchengeschwindigkeiten über die Impulskoordinaten p^N aller N Kolloidteilchen gemittelt werden. Gleichung (2-21) vereinfacht sich dadurch zu

$$C_{AB}(t) = \langle A(\mathbf{r}_0^N), B(\mathbf{r}^N, t) \rangle. \quad (2-23)$$

Die entscheidende Größe zur Untersuchung der Dynamik von Kolloiddispersionen ist die Dichteautokorrelationsfunktion. Ihr zugrunde liegen die statistischen Schwankungen der Teilchenanzahldichte ρ_N in den einzelnen Volumenelementen einer Kolloiddispersion, die durch die Brownsche Bewegung der Kolloide örtlich hervorgerufen werden. Die dynamische Lichtstreuung macht sich die aus den lokalen Dichteschwankungen resultierenden Streuintensitäten zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten der Kolloide zu nutze (s. Kap. 2.8). Die zeitabhängige

Dichteautokorrelationsfunktion beschreibt die Korrelation zwischen Anzahldichten an zwei Punkten, welche durch den Abstand r voneinander getrennt sind, zu unterschiedlichen Zeiten t . Sie wird als die sogenannte van Hove-Funktion bezeichnet:

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \int \rho_N(\vec{r}', t_0) \rho_N(r - \vec{r}', t) dr', \quad (2-24)$$

wobei die lokale Teilchenanzahldichte $\rho_N(r)$ an einem Punkt r definiert ist als

$$\rho_N(r, t) = \sum_{i=1}^N \delta(r(t) - r_i(t)), \quad (2-25)$$

mit δ : Diracsche Deltafunktion.

Die Fourierkomponente der lokalen Teilchenanzahldichte im reziproken q -Raum ist

$$\rho_N(q, t) = \int \exp(-iqr) \rho(r, t) dr = \sum_{i=1}^N \exp(iqr_i(t)). \quad (2-26)$$

Die van Hove-Funktion im Ortsraum $G(r, t)$ ist mit der korrespondierenden Dichteautokorrelationsfunktion $F(q, t)$ im reziproken q -Raum über eine Fouriertransformation verknüpft:

$$F(q, t) = \int G(r, t) \exp(-iqr) dr. \quad (2-27)$$

Betrachtet man lediglich die statische, zeitunabhängige lokale Teilchenanzahldichte $\rho_N(r)$, so ist die Autokorrelationsfunktion seiner Fourierkomponente $\rho_N(q)$ definiert als der statische Strukturfaktor (vergl. Kap. 2.4.2, Glg. 2-17):

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle \rho_N(q) \rho_N(-q) \rangle. \quad (2-28)$$

2.5.2. Hydrodynamische Faktoren

Außer durch direkte Wechselwirkungen der Teilchen untereinander kommt es auch über hydrodynamische Wechselwirkungen zur gegenseitigen Beeinflussung der Kolloidteilchen: Die Bewegung eines Kolloids verursacht eine propagierende Störung im Geschwindigkeitsfeld der

Lösungsmittelmoleküle in Form einer Scherwelle, wodurch über die Lösungsmittelmoleküle eine Kraft auf andere Teilchen ausgeübt und so deren Bewegung beeinflusst wird. Das führt in hoch konzentrierten, stark wechselwirkenden Kolloidsuspensionen zu einer Verlangsamung der Dynamik in Form einer effektiven Reibung, welche letztlich eine Abbremsung der Teilchen bewirkt (s. Abb. 2.21).

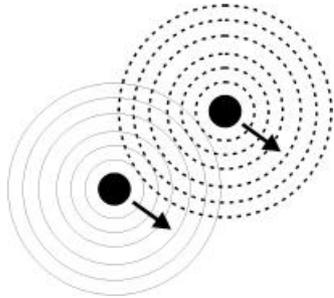


Abb. 2.21:
Veranschaulichung des Prinzips hydrodynamischer Wechselwirkungen: Die Bewegung eines Kolloids verursacht eine Einwirkung auf die Bewegung anderer Kolloidteilchen, welche durch das Geschwindigkeitsfeld der Lösungsmittelmoleküle übertragen wird.

Das Auftreten einer hydrodynamischen Wechselwirkung kann in Form einer verallgemeinerten Reibungskraft \vec{F}_i^H auf ein Teilchen i unter der Voraussetzung, daß sich ein Teilchen j mit der Geschwindigkeit \vec{v}_j bewegt, dargestellt werden:

$$\vec{F}_i^H = - \sum_{j=1}^N \zeta_{ij}(\vec{r}^N) \vec{v}_j, \tag{2-29}$$

Die Zeitskala der hydrodynamischen Wechselwirkung τ_H ist gegeben durch die Zeit, in der die Scherwelle die Distanz zwischen zwei Kolloiden zurücklegt. Sie liegt für mäßig konzentrierte Suspensionen in derselben Größenordnung wie τ_B . Durch die Kopplung der Bewegung aller Kolloidteilchen über hydrodynamische Wechselwirkungen werden ihre Diffusionskoeffizienten abhängig von der momentanen Teilchenkonfiguration, die Teilchenbeweglichkeit wird richtungsabhängig. Für ein System von direkt wechselwirkenden Teilchen wird dies durch den apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{app}(q)$ beschrieben [Pus90]:

$$D_{app}(q) = \frac{H(q)}{S(q)} D_0. \tag{2-30}$$

Der hydrodynamische Faktor $H(q)$, der die hydrodynamischen Wechselwirkungen beinhaltet, ist gegeben durch:

$$H(q) = \frac{1}{ND_0} \sum_{i,j}^N \langle D_{ij}(\vec{r}^N) \exp\{iq(r_i - r_j)\} \rangle, \tag{2-31}$$

$D_{app}(q)$ läßt sich mit Hilfe des ersten Kumulanten $\kappa_1(q)$ (s. Kap. 4.3.1, Glg. 4-4) aus der Kurzzeitentwicklung der Dichteautokorrelationsfunktion $F(q,\tau)$ (s. Kap. 2.5.1, Glg. 2-27 und Kap. 2.8.1, Glg. 2-90) berechnen [Pus90]:

$$\kappa_1(q) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{S(q)} \frac{\delta F(q, \tau)}{\delta \tau} = -D_{\text{app}}(q)q^2. \quad (2-32)$$

Nach den Ausführungen in Kapitel 2.5.1 bedeuten kurze Zeiten in Suspensionen kolloidaler Teilchen Zeitbereiche von $\tau_B \ll \tau \ll \tau_R$. Bei Kenntnis von $S(q)$ und D_0 läßt sich durch Messung des apparenten Diffusionskoeffizienten $H(q)$ experimentell gemäß Gleichung (2-30) bestimmen und mit theoretisch berechneten Werten vergleichen. Für geringe Teilchenkonzentrationen ($\Phi < 0.1$) wurden die hydrodynamischen Faktoren mittels hydrodynamischer Kopplung zweier Kolloidteilchen als Ausgangspunkt von Cichocki und Felderhof berechnet [Cic88]. Mit zunehmend höheren Konzentrationen nimmt die Bedeutung hydrodynamischer Kopplungen höherer Ordnung (Mehrteilchenwechselwirkungen) zu. Die hydrodynamische Wechselwirkung beeinflusst bereits ab Volumenbrüchen von $\Phi \approx 0.01$ die Kolloiddynamik und darf deshalb in den allermeisten Fällen nicht mehr vernachlässigt werden. Bis zu einem Volumenbruch von $\Phi \approx 0.45$ sind die hydrodynamischen Faktoren von Beenaker und Mazur auf der Basis von Mehrteilchenkopplungen für monodisperse „harte Kugeln“ berechnet worden [Bee83, Bee84]. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 2.22 dargestellt.

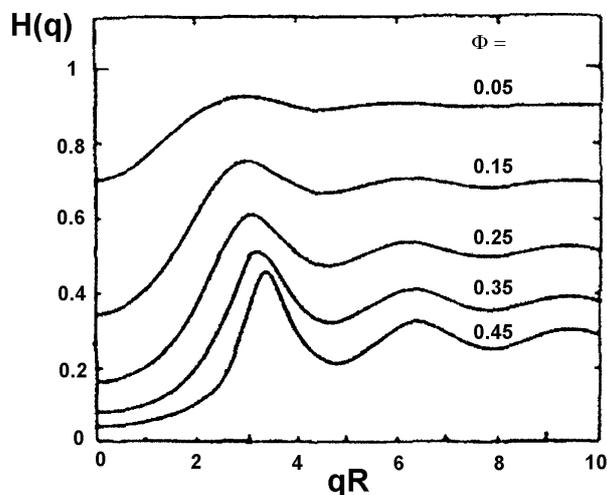


Abb. 2.22:

Die hydrodynamischen Faktoren $H(q)$ in Abhängigkeit vom normierten Streuvektor qR nach Berechnungen von Beenaker und Mazur für die Volumenbrüche 0.05 bis 0.45 für monodisperse „harte Kugeln“ [Bee83, Bee84].

Man erkennt, daß die hydrodynamischen Faktoren für alle Volumenbrüche kleiner als eins sind und einen qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf zeigen wie die in Kapitel 2.4.2, Abbildung 2.18 dargestellten statischen Strukturfaktoren. Für $q \rightarrow 0$ heben sich der Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung und der des statischen Strukturfaktors gegenseitig auf, so daß für ein System mit „harte Kugel“-Wechselwirkung der kollektive Diffusionskoeffizient nahezu unabhängig vom Volumenbruch wird.

2.5.3. Modenkopplungstheorie

Im Langzeitbereich für Zeiten $\tau > \tau_R$ ändert sich die Teilchenkonfiguration deutlich im Vergleich zum Ausgangszustand. Sobald die Teilchenkonzentration den Glasübergang überschreitet, sollte keine Teilchenbewegung mehr stattfinden, die Dynamik der Kolloidsuspension ist „eingefroren“. Die ursprünglich für atomare Fluide von Mori und Zwanzig entwickelte Methode der Projektionsoperatoren lässt sich auf Grund der gezeigten Analogie von kolloidalen Dispersionen zu atomaren Flüssigkeiten [Luc63, Pus75, BrP75] auch auf kolloidale Systeme anwenden [Hes83]. Man gelangt über diese Methode zu einer Memorygleichung. Ein Ansatz zu ihrer Berechnung ist das aus der Theorie einfacher Flüssigkeiten stammende Konzept der sogenannten Modenkopplungstheorie (MKT), bei der es sich um eine theoretische Idealisierung des Glaszustands als universelle Zustandsform der Materie handelt [Bah96]. Auf eine detaillierte Herleitung und Erörterung der theoretischen Berechnungen, die schließlich zur Aufstellung der MKT führten, wird in der vorliegenden Dissertation wegen der Komplexität dieses Themas verzichtet. Umfassende Beschreibungen der MKT bzw. knappe Darstellungen, die sich schwerpunktmäßig mit den notwendigen Aspekten für die Interpretation von DLS-Ergebnissen beschäftigen, finden sich in der Literatur [Göt91, Göt92, vMe94, Göt95, Bah96]. An dieser Stelle soll in Anlehnung an [Bah96] lediglich ein kurzer Überblick über die im Hinblick auf die vorliegende Arbeit wichtigsten Ergebnisse und Vorhersagen gegeben werden.

Die MKT stellt einen Ansatz dar zur Beschreibung der Volumenbruchabhängigkeit der Dynamik in der Nähe des Glasübergangs. Sie identifiziert die für die Glasbildung verantwortlichen Prozesse und sagt Phänomene auf im Vergleich zu sonstigen Dynamikuntersuchungen von Kolloidsuspensionen bisher kaum untersuchten Zeit- und Längenskalen vorher, die experimentell überprüft werden können. Vor allem macht sie präzise Vorhersagen über den Kurvenverlauf der normierten Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ (auch als normierte intermediäre Streufunktion bezeichnet, vergl. Kap. 2.8.1, Glg. 2-89 und 2-90). Da die MKT keinerlei hydrodynamische Kopplungen berücksichtigt, existierten numerische Lösungen für „harte Kugeln“ mit einer detaillierten Analyse der Dichteautokorrelationsfunktion zunächst nur in der Nähe des Glasübergangs. Inzwischen konnten die numerischen Lösungen durch PY-Näherungen für $S(q)$ auch in den metastabilen fluiden Bereich hinein ausgedehnt werden.

Die wichtigsten Voraussagen der MKT betreffen die Änderung der Korrelationsfunktion mit zunehmender Dichte: Bei geringen Konzentrationen fallen die Kurven noch monoexponentiell ab, um dann bei höheren Dichten in einen Zweistufenzerfall überzugehen. Ab einem kritischen Volumenbruch Φ_c am Glasübergang fallen die Kurven nicht mehr auf null, sondern auf einen

endlichen Plateauwert ab. Der zeitabhängige Verlauf der Dichteautokorrelationsfunktion ist in Abbildung 2.23 dargestellt.

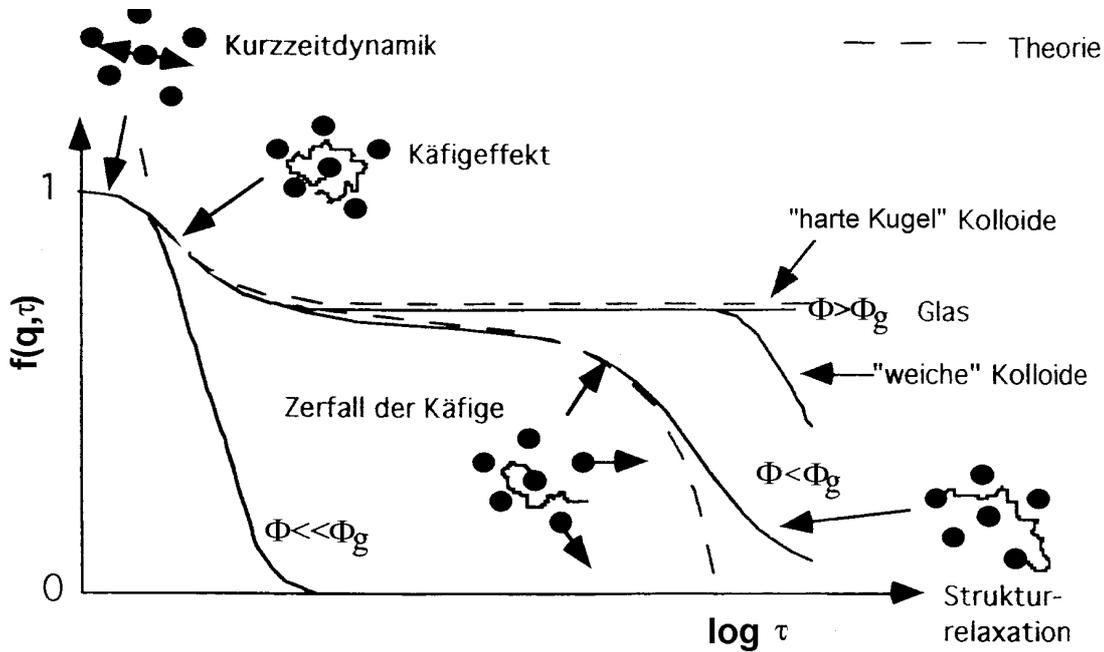


Abb. 2.23: Modellierung des Glasübergangs von atomaren und molekularen Flüssigkeiten durch das Studium der Dynamik von kolloidalen Mikronetzwerken. Die gestrichelten Kurven entsprechen den aus der MKT abgeleiteten Theoriekurven. Die durchgezogenen Kurven entsprechen Schemazeichnungen für den Fall „weicher“ Kolloide.

Speziell für den Zweistufenzerfall der Dichteautokorrelationsfunktion erlaubt die MKT eine konkrete Beschreibung des Kurvenverlaufs, wobei sie über den exponentiellen Abfall der Kurzzeitdynamik hinaus (Kurzzeitdynamik auf der Zeitskala t_0 wird von der MKT nicht betrachtet) die Existenz zweier langsamer Prozesse, der sogenannten β - bzw. α -Relaxation, voraussagt. Beide Prozesse werden durch ihre jeweiligen Relaxationszeiten τ_β bzw. τ_α charakterisiert.

Der schnellere der beiden Relaxationsprozesse, der β -Prozeß, beschreibt für den Zeitbereich $t_0 \ll \tau \ll \tau_\alpha$ eine Bewegung innerhalb eines Käfigs von nächsten Nachbarn und wird durch folgendes Skalengesetz beschrieben:

$$f(q, \tau) = f^c(q) + |\sigma|^{1/2} h(q) g_\pm(\tau / \tau_\beta), \tag{2-33}$$

mit $f(q)$: Nichtergodizitätsparameter (bestimmt die Plateauhöhe der Dichteautokorrelationsfunktion bei F_c),

$s = c_F (F - F_c) / F_c$: Separationsparameter,

c_F = kritischer Parameter,

$h(q)$: kritischer Amplitudenfaktor,

$g_\pm(t)$: universelle Masterfunktion (wobei \pm die Vorzeichen von s angeben).

Der langsamere α -Prozeß ist mit der Langzeitdynamik unterhalb vom Glasübergang verknüpft, welche das Ausbrechen der Kolloide aus den Käfigen nächster Nachbarn beschreibt. Er gilt für Zeiten $\tau \gg \tau_\alpha$, und wird durch folgendes Skalengesetz beschrieben:

$$f(q, \tau) = f_c(q)G(q, \tau / \tau_\alpha), \quad (2-34)$$

mit $G(q, t)$: Skalenfunktion.

Die Zeitskala, auf der sich die β -Relaxation abspielt, wird als mesoskopisch bezeichnet. Gleichung (2-33) ist nur in einem Zeitbereich oberhalb der als mikroskopisch bezeichneten Zeitskala t_0 und unterhalb der als makroskopisch bezeichneten Zeitskala t_α der α -Relaxation gültig. Die q -Abhängigkeit wird durch den Nichtergodizitätsparameter $f(q)$ und den Amplitudenfaktor $h(q)$ beschrieben, die Zeitabhängigkeit durch die Skalenfunktion $g_\pm(t)$. Die Skalenfunktion kann in Form von zwei Potenzreihen mit den kritischen Exponenten a und b angegeben werden [Göt90]. In einem Zeitfenster oberhalb von t_0 und unterhalb von τ_β gilt:

$$g_\pm(t) = t^{-a} \pm A_1 t^a + A_2 t^{3a} \pm A_3 t^{5a} + \dots \quad (2-35)$$

In unterkühlten Flüssigkeiten findet man für die Langzeitdynamik auf der Zeitskala τ_β eine weitere Potenzreihenentwicklung mit einem weiteren kritischen Exponenten b :

$$g_-(t) = -B_1 t^b + (B_2 / B_1) t^{-b} + \dots \quad (2-36)$$

Im Glas erhält man für das Langzeitverhalten der β -Skalenfunktion eine Konstante:

$$g_+(t) = \frac{1}{\sqrt{1-\lambda}}, \quad (2-37)$$

wobei der sogenannte Exponentenparameter λ über

$$\lambda = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} \quad (2-38)$$

die kritischen Exponenten a und b definiert.

Da die Kurzzeitentwicklung (Glg. 2-35) und die Langzeitentwicklungen (Glg. 2-36 und 2-37) in einem Zeitbereich bei τ_β innerhalb von 1-2% übereinstimmen [Göt90] und die Entwicklungskoeffizienten A_i und B_i ebenfalls aus λ berechenbar sind, ist die gesamte Form der β -Skalenfunktion $g_\pm(t)$ durch einen einzigen Zahlenwert λ bestimmt. Für ein „harte Kugel“-System findet man für λ einen Wert von 0.766 [Fuc95].

Experimentelle Überprüfung der Vorhersagen

W. van Megen untersuchte die Kollektivdynamik an hochkonzentrierten Proben von PMMA-Teilchen. Dabei konnte er weitestgehende Übereinstimmung seiner experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen der MKT feststellen: Der Kurvenverlauf seiner experimentell bestimmten Dichteautokorrelationsfunktionen entsprach dem der theoretischen Vorhersagen (s. Abb. 2.23), d.h. seine PMMA-Kolloide verhielten sich am Glasübergang tatsächlich wie „harte Kugeln“.

Im Gegensatz dazu weisen in unserem Arbeitskreis von F. Renth und V. Frenz durchgeführte Langzeitmessungen an 1:50 vernetzten Polystyrolen große Diskrepanzen zu den Theoriewerten auf [BaS93, BaS94, Frz95, Ren96]. Diese Diskrepanzen sind in Abbildung 2.23 als Kurven für „weiche Kolloide“ mit eingezeichnet. Zum einen konnte für Volumenbrüche oberhalb des kritischen, den Glasübergang determinierenden Volumenbruchs Φ_c kein Einfrieren der Dynamik beobachtet werden. Stattdessen fiel die Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ vom Plateau auf den Wert 0 ab. Zum anderen ergibt sich für Volumenbrüche unterhalb Φ_c eine zusätzliche Verzögerung des Käfigeffekts, d.h. anschaulich gesprochen benötigten die Teilchen länger, um aus dem Käfig nächster Nachbarn zu entkommen. Dies äußert sich in einer zusätzlichen Streckung der Dichteautokorrelationsfunktion und steht eventuell im Zusammenhang mit einem unterschiedlichen Wert des Exponentenparameters λ aus Gleichung (2-38). Van Megen erhielt durch Anpassung seiner experimentellen Ergebnisse an die Modenkopplungsfits für λ einen Wert von 0.758. In unserem Arbeitskreis wurde mit derselben Auswertungsmethode λ zu 0.88 bestimmt.

2.6. Allgemeine Grundlagen zur Streutheorie

Kolloidale Suspensionen können mit Hilfe von Streumethoden untersucht werden. Die klassischen Methoden der Lichtstreuung wurden in den letzten Jahrzehnten durch neue Techniken der Laser-Lichtstreuung und der Neutronenstreuung ergänzt, die immer mehr an Bedeutung gewonnen haben. Der allgemeine apparative Versuchsaufbau ist in beiden Fällen identisch: Eine einfallende Welle wird von einer Probe, bestehend aus kolloidalen Teilchen in einem Suspensionsmedium, in einem Winkel ϑ gestreut und von einem geeigneten Detektor gemessen, der sich in einem Abstand r vom Streuobjekt befindetet (s. Abb. 2.24).

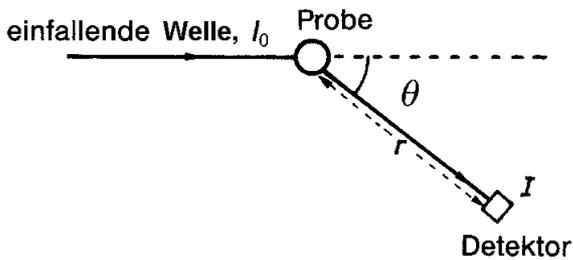


Abb. 2.24:

Grundprinzip der apparativen Anordnung zur Untersuchung eines Streuexperimentes. Es wird die Intensität I (s. Glg. 2-41) der in einem Winkel θ gestreuten Lichtwelle in einem Abstand r vom Streuobjekt mit einem Detektor gemessen.

Nach der klassischen Theorie des Elektromagnetismus kann Strahlung als eine Wellenbewegung beschrieben werden, bei der sich ein periodisches elektrisches Feld und im rechten Winkel dazu ein entsprechendes periodisches magnetisches Feld mit Lichtgeschwindigkeit im Raum ausbreitet. Die Amplitude des elektrischen Feldes ist gegeben durch

$$E = E_0 \exp(i\vec{k}_0 \vec{r}) \exp(-i\omega t), \quad (2-39)$$

mit E_0 : max. Amplitude der elektrischen Feldstärke des eingestrahnten Feldes,
 \vec{k}_0 : Ausbreitungsrichtung (Wellenvektor),
 \vec{r} : Abstand des Detektors zur Probe,
 ω : Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi n$.

Lichtstrahlung steht in Wechselwirkung mit Materie durch die Wirkungen des elektrischen Feldvektors auf die Elektronenhüllen der Moleküle. Trifft eine solche Welle auf einen Punktstreuer, so induziert sie in diesem einen oszillierenden Dipol, der seinerseits ein elektromagnetisches Feld erzeugt und im Falle der elastischen Streuung Licht der gleichen Frequenz wie die einfallende Strahlung aussendet.

Bei der Neutronenstreuung werden die elektrisch neutralen Neutronen von den Atomkernen selbst gestreut. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus verhalten sich die subatomaren Teilchen eines Neutronenstrahles bezüglich ihrer Ausbreitung wie eine Welle. So werden bei der Streuung von Neutronen an Materie analoge Streumuster wie bei der Streuung von Licht- bzw. Röntgenstrahlen erzeugt [Eve92]. Aus der Differenz der Wellenvektoren des einfallenden (\vec{k}_0) und gestreuten Strahls (\vec{k}) ergibt sich die in Abbildung 2.25 skizzierte Definition des Streuvektors \vec{q} .

Im Falle elastischer Streuung ($|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda = |\vec{k}|$) ist der Betrag des Streuvektors \vec{q} über

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (2-40)$$

mit n : Brechungsindex, im Falle der Neutronenstreuung = 1,
 λ : Wellenlänge,

mit dem Streuwinkel ϑ verknüpft. Durch Einführung des Streuvektors \vec{q} ergibt sich die Unabhängigkeit der Streuintensität $I(\vec{q})$ von der Wellenlänge der Strahlung.

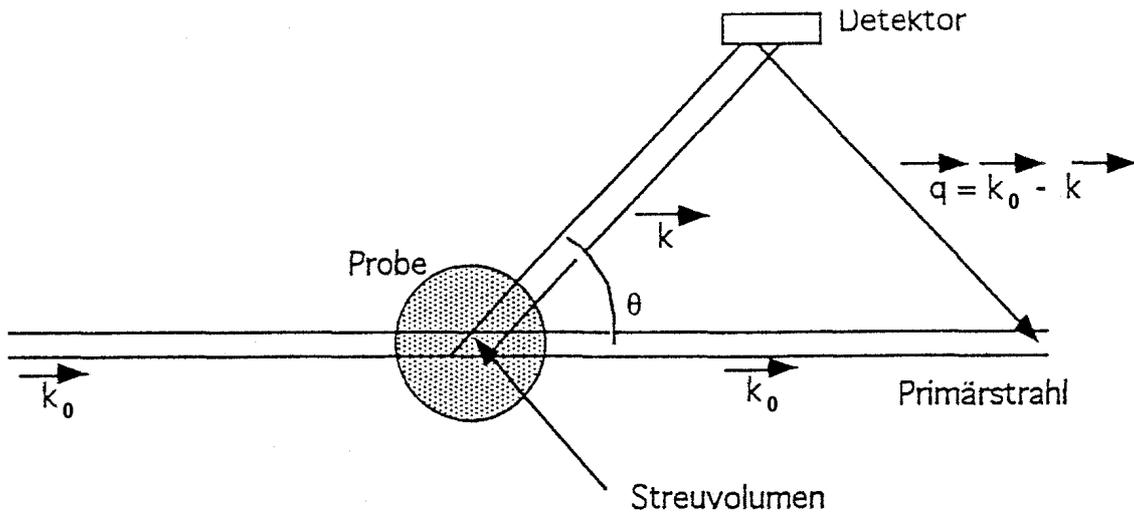


Abb. 2.25:
Definition des Streuvektors \vec{q} [Frz95].

Die am Detektor gemessene Strahlungsintensität I ist das Betragsquadrat der Amplitude des gestreuten elektrischen Feldes E_s

$$I(\vec{q}, t) = |\vec{E}_s(\vec{q}, t)|^2 = \left| \frac{E_0 b}{r} \exp[i\{\vec{q}\vec{r} - \omega t\}] \right|^2 \quad (2-41)$$

in Abhängigkeit vom Ort \vec{r} des Detektors (Punktstreuer = Koordinatenursprung) und des Streuvermögens b der Teilchen in der Probe. Im Vergleich zu Gleichung (2-39) enthält die rechte Seite von Gleichung (2-41) in Form von (b/r) einen zusätzlichen Term: Er repräsentiert die Wechselwirkung zwischen Welle und Materie, wobei $1/r$ den Eigenschaften der vom Punktstreuer ausgehenden Kugelwelle gemäß dem Huygenschen Prinzip Rechnung trägt.

Die Überlagerung von Streustrahlung verschiedener Punktstreuer führt zur Interferenz. Wählt man, wie in Abbildung 2.26 skizziert, einen beliebigen Bezugspunkt P in der Probe im Abstand \vec{r} vom Punkt Q und betrachtet den Strahl durch diesen Punkt P als Referenzstrahl, so ergibt sich die Wegdifferenz Δ des Strahls durch den Punkt Q zum Referenzstrahl aus

$$\Delta = \overline{AQ} - \overline{PB} = \frac{\vec{k}_0 \vec{r}}{|\vec{k}_0|} - \frac{\vec{k} \vec{r}}{|\vec{k}|} = \frac{(\vec{k}_0 - \vec{k}) \vec{r}}{|\vec{k}_0|} = \frac{\vec{q} \vec{r}}{|\vec{k}_0|}, \quad (2-42)$$

mit $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$: elastische Streuung.

Die Phasendifferenz φ (s. Abb. 2.26) wird beschrieben durch

$$\varphi = \frac{\Delta 2\pi}{\lambda} = \Delta |k_0| = \vec{q}\vec{r}. \quad (2-43)$$

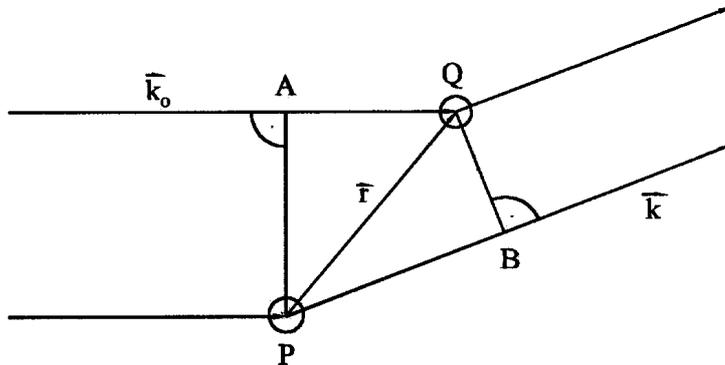


Abb. 2.26:
Streuung an zwei Streuzentren. Die beiden resultierenden Sekundärwellen haben einen Gangunterschied $D = AQ - PB$, welcher zu einer Phasendifferenz j der beiden Streuwellen führt.

Die detektierte interferierende Streustrahlung von zwei Streuzentren

$$E_s(\vec{q}, t) = \frac{E_0 b}{r} \exp[i\{\vec{q}\vec{r} - \omega t\}] (1 + \exp[i\{\vec{q}\vec{r}\}]) \quad (2-44)$$

läßt sich, wenn man $1 = \exp[i\vec{q}(\vec{r} = 0)]$ einsetzt, auf N Streuzentren verallgemeinern:

$$E_s(\vec{q}, t) = \frac{E_0}{r} \exp[i\{\vec{q}\vec{r} - \omega t\}] \sum_i^N b_i \exp[i\vec{q}\vec{r}_i(t)], \quad (2-45)$$

mit $\vec{r}_i(t)$: Position des Streuzentrums i zur Zeit t .

Dabei trägt der gegenüber Gleichung (2-41) neu hinzugekommene dritte Faktor auf der rechten Seite der Gleichung den Interferenzen der Streuzentren Rechnung.

Im folgenden wird nur die sogenannte elastische Streuung betrachtet, bei der sich durch den Streuprozess die Energie der Strahlung nicht ändert, sondern lediglich eine Richtungsänderung des Impulses erfolgt. Streustrahlen können kohärent oder inkohärent sein. Kohärente Streustrahlen können wegen fester Phasenbeziehung zur einfallenden Strahlung miteinander interferieren, bei der inkohärenten Streuung liegt keine feste Phasenbeziehung vor. Der Anteil inkohärenter Streuung bei der Lichtstreuung ist sehr klein und kann dort deshalb vernachlässigt werden. Dagegen ist der Anteil inkohärenter Streuung an der Intensität in der Neutronenstreuung nicht unerheblich und muß bei der Auswertung mit berücksichtigt werden (s. Kapitel 3.1 und 3.2.1).

2.7. Statische Lichtstreuung und Kleinwinkelneutronenstreuung

2.7.1. Streuvermögen und Streukontrast

Streuvermögen

Von jedem anregbaren Zentrum (elektrischer Dipol bei sichtbarem Licht, Atomkerne bei Neutronen) wird eine Streustrahlung mit einem Streuvermögen b (auch als Streukraft oder Streustärke bezeichnet) bestimmter Stärke ausgesendet.

Im Falle der Lichtstreuung findet eine Wechselwirkung des Lichtes über die Polarisierbarkeit α einer streuenden Substanz statt [Cot91]:

$$b(\vartheta, \lambda, \alpha) = f(\vartheta) \alpha \bar{k}_0^2. \quad (2-46)$$

Bei Gleichung (2-46) handelt es sich um eine komplizierte Funktion der Wellenlänge λ ($k_0 = 2\pi/\lambda$), der Ortskoordinaten der Elektronen, mit denen eine Wechselwirkung stattfindet [Gla91] und der Polarisation des einfallenden und gestreuten Strahles, welche auf der rechten Seite der Gleichung die Abhängigkeit $f(\vartheta)$ von b als Funktion des Streuwinkels einführt ($f(0) = 1$). Die mittlere Polarisierbarkeit α der Substanz kann mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen für den Fall isotroper Streuer der Konzentration N/V als Funktion des Brechungsindex ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{V}{N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (2-47)$$

mit N/V : Zahl der Teilchen pro Volumen.

Mit $n_D = 1.334$ und $\lambda = 596$ nm kann z.B. für Wasser ein Wert von $b = 0.0165 \cdot 10^{-12}$ cm errechnet werden [Gla91].

Bei Neutronen ist das Streuvermögen eine Funktion der Atomart. Die Streukraft der Atome wird in der Neutronenstreuung als Streulänge bezeichnet. Ihr Wert ist nicht explizit berechenbar, hat keinen systematischen Verlauf mit der Ordnungszahl (Streulängen können auch negativ sein) und muß experimentell bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Dissertation benötigten Streulängen sind in Anhang B tabelliert. Von besonderer Bedeutung ist dabei der große Unterschied zwischen Wasserstoff ($b = -0.374 \cdot 10^{-12}$ cm) und Deuterium ($b = 0.667 \cdot 10^{-12}$ cm). Dazu kommt noch ein sehr hoher inkohärenter Anteil beim Wasserstoff. Die Streukraft eines Moleküls erhält man einfach durch Summation der Streukräfte der einzelnen Atome:

$$\sum b_i = mb_m + nb_n + \dots, \quad (2-48)$$

mit b_i : Streukraft des i -ten Atoms.

Im Gegensatz zur Lichtstreuung ist bei der Neutronenstreuung die Streukraft winkelunabhängig (isotrop), weil die Neutronen nicht mit den Elektronen sondern mit den gegenüber der Neutronenwellenlänge wesentlich kleineren Atomkernen wechselwirken.

Streudichte

Geht man von der Streukraft eines Atoms zu der Streukraft eines Moleküls bzw. (bei der Untersuchung von Kolloiden) einer Monomereinheit über, ist es sinnvoll, den Begriff der lokalen Streudichte ρ_{lok} einzuführen (vergl. Kap. 2.5.1, Glg. 2-25 und 2-26). (Die Begriffe Streulänge und Streudichte werden oft mißverständlich in der Literatur verwendet. Ein Überblick über die gebräuchlichsten Definitionen findet sich in [Hig94].) In der Neutronenkleinwinkelstreuung wird von der lokalen Streulängendichte $\rho_n(r)$ ausgegangen, die für ein Kolloidsegment (bzw. einem Molekül) folgendermaßen definiert ist:

$$\rho_n(r) = \frac{N_A \sum_{i=1}^m b_i}{V_m}, \quad (2-49)$$

mit $N_A = 6.022E23 \text{ mol}^{-1}$: Avogadrosche Zahl,
 $V_m = M_r/d$: molares Volumen,
 M_r : Molekulargewicht,
 d : Dichte.

Geht man von einer kontinuierlichen Verteilung der Streuzentren innerhalb eines Teilchens mit dem Volumen V aus (was für Makromoleküle und Kolloide zweckmäßig ist), kommt man unter der Voraussetzung eines kugelsymmetrischen Streulängendichteprofiles innerhalb des Teilchens zur volumengemittelten Streulängendichte ρ_v [Din93]:

$$\rho_v = V^{-1} 4\pi \int_0^R \rho_n(r) r^2 dr. \quad (2-50)$$

Die analoge Größe für die Streudichte ist in der Lichtstreuung der Brechungsindex $n(r)$. Um den volumengemittelten Brechungsindex n_v eines Teilchens zu erhalten, muß man in Gleichung (2-50) lediglich $\rho_n(r)$ gegen $n(r)$ austauschen.

$$n_v = V^{-1} 4\pi \int_0^R n_n(r) r^2 dr. \quad (2-51)$$

Streukontrast

Im folgenden wird die Streuung an Streuzentren eines kolloidalen Teilchens innerhalb eines Dispersionsmittels betrachtet. Wesentlich dabei ist, daß diese Streuzentren also nicht im Vakuum existieren, sondern in einer homogenen Umgebung nahezu konstanten Streuvermögens [Gla91]. Es muß daher auch das Streuvermögen des Dispersionsmittels mit berücksichtigt werden. Zum Streusignal eines Atoms trägt also letztlich nur die Differenzstreu kraft $\Delta b(r)$ zwischen der Streukraft eines Atoms $b_i(r)$ und der Streukraft des Lösungsmittels b_s als Dispersionsmedium bei:

$$\Delta b(r) = b_i(r) - b_s. \quad (2-52)$$

Beim Übergang von der Streukraft b zur Streudichte ρ gelten dieselben Überlegungen: Zur Streuung eines Kolloidsegments trägt nur die lokale Differenzstreudichte $\Delta\rho_{\text{lokal}}(r)$ bei, welche sich aus der Differenz der lokalen Streudichte innerhalb des kolloidalen Teilchens $\rho_{\text{lokal}}(r)$ und der Streudichte des Lösungsmittels ρ_s zusammensetzt:

$$\Delta\rho_{\text{lokal}}(r) = \rho_{\text{lokal}}(r) - \rho_s. \quad (2-53)$$

Die Differenzstreu kraft bzw. -Streudichte ist in der Literatur als Kontrast definiert [Hig94]. Aufgrund der Tatsache, daß Kolloide sehr groß gegenüber den Molekülen der Dispersion sind, kann in Gleichung (2-53) das Dispersionsmittel als kontinuierlicher Untergrund und sein Streuvermögen als konstant gegenüber der Ortskoordinate r angesehen werden. Setzt man für die lokale Streudichte im Falle der Lichtstreuung den lokalen Brechungsindex $n(r)$ und im Falle der Neutronenstreuung die lokale Streulängendichte ρ_n ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta n(r) &= n(r) - n_s \\ \Delta\rho_n(r) &= \rho_n(r) - \rho_s \end{aligned} \quad (2-54)$$

wobei zu beachten ist, daß in obiger Gleichung wie auch im weiteren Verlauf der vorliegenden Dissertation speziell mit ρ_s nur noch die Streulängendichte des Lösungsmittels und mit ρ_n die Streulängendichte eines Monomers bzw. eines Kolloidsegments bezeichnet wird.

Kontrastvariator

Die Änderung der Differenzstreckkraft wird als Kontrastvariation (auch Kontrastanpassung genannt) bezeichnet. Dazu hat man bei der Lichtstreuung kaum Möglichkeiten. Man kann z.B. durch Zugabe eines weiteren Stoffes den Brechungsindex des Lösungsmittels ändern. Der Variation sind aber enge Grenzen gesetzt [Gla91]. Ganz anders dagegen die Neutronenstreuung. Die Streulängendichten verschiedener Atome unterscheiden sich stark voneinander. Insbesondere sind diejenigen von Wasserstoff und Deuterium sehr verschieden (s.o.), so daß Streukontraste in weiten Bereichen variiert werden können. Der große Unterschied in den Streulängendichten von protonierten und deuterierten Molekülen ist in Abbildung 2.27 am Beispiel von Toluol und Cyclohexan als Lösungsmittel sowie Styrol als Monomerbaustein skizziert. Man erkennt, daß die Streulängendichten von protoniertem Styrol H in unmittelbarer Umgebung der Streulängendichten der protonierten Lösungsmittel Cyclohexan H und Toluol H liegen. Um die Streulängendichten von protoniertem Styrol denen des umgebenden Dispersionsmedium anzupassen und so den Kontrast zum Verschwinden zu bringen, muß also lediglich ein Lösungsmittelgemisch aus dem jeweiligen protonierten und deuterierten Lösungsmittel hergestellt werden. Das Mischungsverhältnis muß dabei so gewählt werden, daß die aus den beiden Lösungsmittelkomponenten resultierende Streulängendichte genau dem des protonierten Styrols H entspricht. Der Kontrast, für den in diesem Fall

$$\rho_n(r) = \rho_s \Rightarrow \Delta\rho_n(r) = \rho_n(r) - \rho_s = 0 \quad (2-55)$$

gilt, wird in der Literatur als „zero average contrast“ (ZAC-Punkt) bezeichnet. Die gleichen Überlegungen gelten auch für den Fall des deuterierten Styrols. Man erkennt in Abbildung 2.27 auch, daß ein Austausch des Monomers am ZAC-Punkt durch die jeweilige gegenteilige isotope Form zu einer dramatischen Erhöhung des Streukontrastes führt.

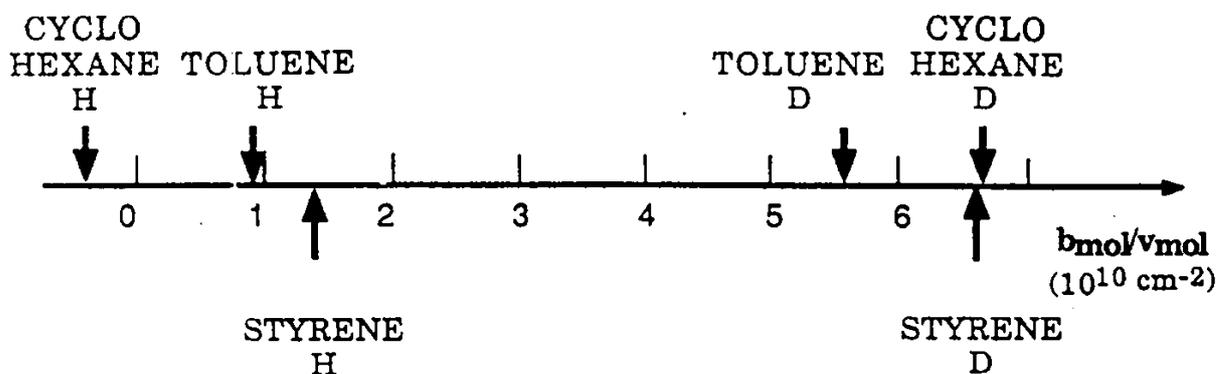


Abb. 2.27:

Veranschaulichung des Prinzips der Kontrastvariation am Beispiel von protonierten und deuterierten Lösungsmittel- bzw. Monomer-Molekülen unterschiedlicher Streulängendichten r_n [Wil91].

Das Prinzip der Kontrastvariation kann zur Untersuchung von zusammengesetzten Teilchen genutzt werden [Eve92]. Bei einem Kolloid, welches sich aus zwei Kohlenwasserstoff-Monomerbausteinen i und j mit den Streulängendichten $\rho_{n,i}$ und $\rho_{n,j}$ aufbaut, kann das eine Monomer i durch Auswahl eines entsprechenden isotopen Lösungsmittelgemisches „unsichtbar“ gemacht werden, so daß gilt: $\rho_s = \rho_{n,i}$. Die Streukurve des anderen Monomers j erhält man dann durch Isotopensubstitution von Wasserstoff durch Deuterium (oder umgekehrt). In Abbildung 2.28 wird dies bildlich durch unterschiedlich „gefärbte“ Kugeln am Beispiel der Monomere aus Abbildung 2.27 dargestellt: Es ist nur der Streukontrast der schwarzen Kugeln (deuteriertes Styrol D) meßbar, während die weißen Kugeln (protoniertes Styrol H) sich nicht von dem Untergrund (Lösungsmittelgemisch aus protoniertem und deuteriertem Dispersionsmittel) abheben.

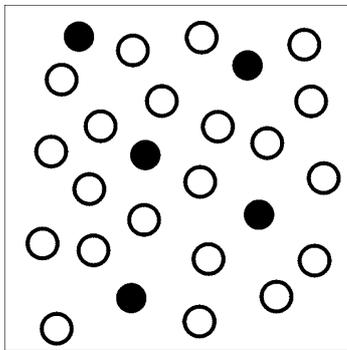


Abb. 2.28:

Kontrastanpassung von schwarzen (deuterierten) und weißen (protonierten) Kugeln in einem Untergrund (Gemisch aus protoniertem und deuteriertem Dispersionsmittel).

Die Bestimmung des ZAC-Punktes gelingt allerdings nur experimentell, weil die zur Berechnung der volumengemittelten Streulängendichte ρ_v benötigte Dichte d eines Kolloids (s. Glg. 2-49 und 2-50) von dessen 3-dimensionaler Struktur abhängt und damit nur abgeschätzt werden kann. Für die gemessenen auf den Streuwinkel $\vartheta = 0$ extrapolierten Streuintensitäten (s. Glg. 2-41) $I(0)$ gilt folgender Zusammenhang mit den Streulängendichten des Teilchens und des Lösungsmittels [Wil91]:

$$I(0) = [V(\rho_v - \rho_s)]^2 \quad (2-56)$$

mit V : Teilchenvolumen.

Eine Auftragung von $I(0)^{1/2}$ gegen ρ_s sollte unter der Voraussetzung, daß alle beobachteten Teilchen identisch in ihrer Größe sind, einen linearen Zusammenhang ergeben. Aus dem ZAC-Punkt, für den $I(0) = 0$ gilt, erhält man dann ρ_v (s. Abb. 2.29, a).

Für den Fall einer polydispersen Größenverteilung der untersuchten Kolloide kann kein Lösungsmittel-Gemisch gefunden werden, welches die Streulängendichte der „unsichtbar“ zu machenden Komponente an die des Dispersionsmediums anpaßt [Wil91] (s. Abb. 2.29, b).

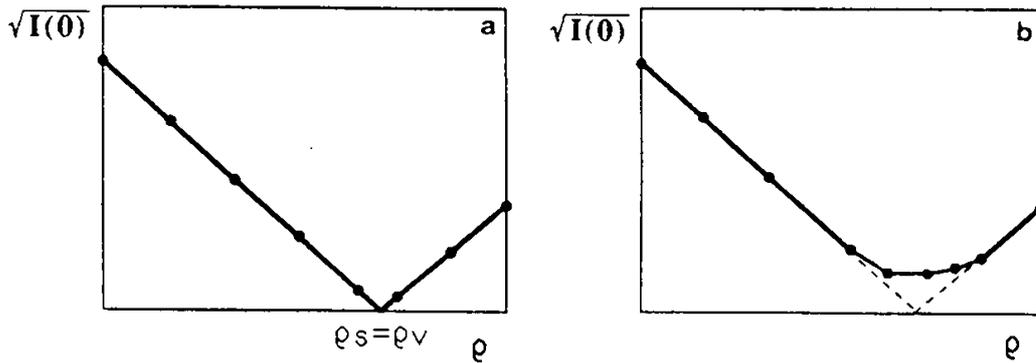


Abb. 2.29:
 Auftragung von $I(q@0)^{1/2}$ gegen r_s zur Ermittlung des Streukontrastes am „zero average contrast“ für r_v . Nur für streng monodisperse Kolloide (d.h. identische Teilchen) ergibt sich ein linearer Zusammenhang und der ZAC-Punkt liegt bei $r_s = r_v$ (Abb. links). Für polydisperse Teilchen gestaltet sich die Ermittlung des ZAC-Punktes schwieriger, weil in diesem Fall die Intensitäten niemals bei Null liegen (Abb. rechts) [Wil91].

2.7.2. Rayleigh-Gans-Debye-Theorie

Die Rayleigh-Gans-Debye- (RGD-) Theorie der Streuung ist nichts anderes als die konsequente Anwendung der kohärenten Interferenz in der Streuung. Sie beschreibt die Röntgen- (SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) ebenso wie die elastische statische Lichtstreuung (SLS) kleiner Teilchen (Gla91).

Aus Gleichung (2-45) geht hervor, daß die Phase der Streuwelle von der relativen Orientierung der Vektoren \vec{q} und \vec{r} zueinander abhängt, d.h. die Orientierung der Streuzentren ist für die Strahlung von großer Bedeutung. Der Raum der Vektoren \vec{r} wird in der Literatur als Ortsraum bezeichnet, der Raum der Vektoren \vec{q} als reziproker Raum. Die beiden Räume sind durch die Phase $\vec{q} \cdot \vec{r}$ miteinander verbunden. Allgemein ergibt sich die Streuamplitude $E_s(\vec{q})$ eines Kolloids in einer Dispersion aus der Interferenz aller Streuwellen mit dem Phasenfaktor $\exp(-i\vec{q}\vec{r})$. (Im Unterschied zu Gleichung (2-45) wird nur noch das Streuvermögen der Teilchen und der Interferenzterm der Streuzentren betrachtet, weil spätestens nach der komplexen Quadrierung gemäß Gleichung (2-41) der Term, der die Wellenausbreitung beschreibt, wegfällt.) Die Verknüpfung zwischen der winkelabhängigen Streuamplitude und dem räumlichen Streuvermögen wird - innerhalb der RGD-Näherung (s.u.) - mathematisch durch eine Fouriertransformation beschrieben [Gla91]:

$$E_s(\vec{q}) = \int_v \Delta b(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}, \tag{2-57}$$

wobei über das Volumen des Kolloids integriert wird. In Gleichung (2-57) wird jetzt - im Unterschied zu Gleichung (2-45) - auch in Rechnung gestellt, daß aufgrund der Ausführungen in Kapitel 2.7.1 anstelle des Streuvermögens b die Differenzstreu kraft Δb gemäß Gleichung (2-52) einzusetzen ist.

In der SANS ist die Streukraftdifferenz Δb eines Atoms direkt mit der Differenzstreulängendichte $\Delta\rho_n(r)$ (Zahl der Streuzentren (und damit der Wellen) pro Volumeneinheit) verknüpft:

$$E_s(\vec{q}) = \int_v \Delta\rho_n(r) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dr . \quad (2-58)$$

In diesem Fall ist die Streuamplitude die Fouriertransformierte der Differenzstreulängendichte des Objekts. Für die SLS muß anstelle von $\Delta\rho_n(r)$ der Brechungsindexunterschied $\Delta n(r)$ eingesetzt werden:

$$E_s(\vec{q}) = \int_v \Delta n(r) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dr . \quad (2-59)$$

Für die folgenden Betrachtungen dieses Kapitels soll der Ausdruck für die Differenzstredichte $\Delta\rho(r)$ ohne Differenzsymbol verwendet werden (d.h. $\Delta\rho(r) = \rho(r)$) und für $\rho(r)$ der allgemeiner gebräuchliche Begriff radiale Dichtefunktion verwendet werden.

Für die Streuintensität als Betragsquadrat der Streuamplitude (s. Glg. 2-41) gilt:

$$I(\vec{q}) = E^*(\vec{q})E(\vec{q}) = \int_v \tilde{\rho}^2(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dr , \quad (2-60)$$

wobei $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ das Faltungsquadrat der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ ist (die Quadrierung einer Funktion F im Ortsraum entspricht einer Selbstfaltung $f*f$ im reziproken Raum; wird jedoch im Ortsraum der Betragsquadrat einer Funktion F im Komplexen gebildet, so erhält man im reziproken Raum das Faltungsquadrat \tilde{f}^2):

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \int \rho(r_1)\rho(r_1 + r)dr_1 = \rho(r) * \rho(-r) . \quad (2-61)$$

Durch Rücktransformation vom reziproken Raum der Streuvektoren q in den Ortsraum der Vektoren \vec{r} kann das Faltungsquadrat aus der Streuintensität berechnet werden:

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = (1/2\pi)^3 \int I(\vec{q}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) dq . \quad (2-62)$$

Die RGD-Theorie macht folgende Vereinfachungen:

- Das System hat keine Vorzugsrichtung, d.h. die Streuzentren haben im Mittel keine Orientierung.
- Es finden zwischen den räumlich ausreichend voneinander getrennten Streuzentren (Annahme einer stark verdünnten Dispersion) keine Wechselwirkungen statt.

Die erste Bedingung bedeutet eine räumliche Mittelung über alle Orientierungen des Vektors \vec{r} . Das Faltungsquadrat der radialen Dichtefunktion $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ ist dadurch nur noch eine Funktion des Betrages von r , die Streuintensität $I(\vec{q})$ eine Funktion des Betrages von q . Im folgenden wird deshalb \vec{q} als q bzw. \vec{r} als r bezeichnet. Der räumlich gemittelte Phasenfaktor kann gemäß [Hig94] durch

$$\langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \rangle = \frac{\sin qr}{qr} \quad (2-63)$$

ersetzt werden. Für die Streuintensität $I(q)$ aus Gleichung (2-60) ergibt sich damit:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \tilde{\rho}^2(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (2-64)$$

Die mit der zweiten RGD-Bedingung verbundene Folge, daß die radiale Dichtefunktion für große r -Werte den konstanten Mittelwert $\bar{\rho}$ annimmt, führt zur Einführung der räumlich gemittelten Korrelationsfunktion $\gamma(r)$:

$$\gamma(r) = \tilde{\rho}^2(r) - V\bar{\rho}^2, \quad (2-65)$$

wobei die Untergrundstreuung $V\bar{\rho}^2$ auf Grund des großen Gesamtvolumens V bei extrem kleinen Winkeln, d.h. innerhalb des Primärstrahles liegt und daher einer Kleinwinkelmessung nicht zugänglich ist. Die für $r = 0$ auf den Wert 1 normierte $\gamma(r)$ -Funktion ist die Wahrscheinlichkeit, ausgehend von einem Punkt innerhalb eines Teilchens, im Abstand r wieder auf einen Punkt innerhalb desselben Teilchens zu treffen.

Der Übergang von der Wahrscheinlichkeit zur Zahl der Abstände, gegeben durch das Volumen der Kugelschale mit dem Radius R und der Dicke dR multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit

$$4\pi\gamma(r)r^2 dr = 4\pi\rho(r)dr \quad (2-66)$$

führt schließlich zur Definition der Paarverteilungs- (Abstands-) Funktion:

$$p(r) = \gamma(r)r^2. \quad (2-67)$$

Die Paarverteilungs-Funktion kann folgendermaßen gedeutet werden: Man unterteilt ein Teilchen homogener Streudichteverteilung und einer maximalen Größe D_{\max} in viele kleine identische Volumenelemente (s. Abb. 2.30). $p(r)$ gibt an, wieviele Volumenelemente mit Abstand zwischen r und $r+dr$ existieren. Für $r = 0$ existiert kein weiteres Volumenelement, daher ist $p(0) = 0$. Mit steigendem r ist die Zahl der benachbarten Volumenelemente proportional zur Oberfläche einer Kugel. Außerhalb eines Teilchens gibt es keine Volumenelemente, so daß $p(r)$ für ($r > D_{\max}$) wieder den Wert Null annimmt [Bru95]. Durch die Möglichkeit negativer Differenzstreu-dichten können auch negativ gewichtete Paare auftreten und zwar immer dann, wenn beide Volumenelemente unterschiedliche Vorzeichen dieser Differenzstreu-dichte besitzen [Gla91].

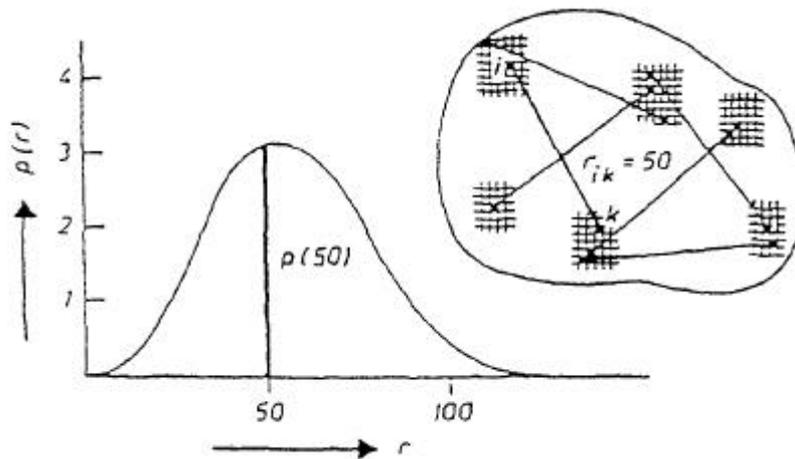


Abb. 2.30: Anschauliche Definition der Paarverteilungsfunktion $p(r)$.

Die Abstandsfunktion $p(r)$ ist die Fouriertransformierte der Streuintensität und umgekehrt:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \Leftrightarrow \text{FT} \Rightarrow p(r) = (1/2\pi^2) \int_0^{\infty} I(q) qr \sin(qr) dr. \quad (2-68)$$

Unter dem Streuproblem versteht man die Fragestellung, wie ein Teilchen bekannter Größe, Form und innerer Struktur streut, d.h. welche Auswirkungen seine charakteristischen Eigenschaften auf die Form seiner $p(r)$ -Funktion und seiner Streukurve $I(q)$ hat. Das inverse Streuproblem behandelt dagegen umgekehrt das Problem der Erkennung der Strukturdaten eines unbekanntes Teilchens aus seinen Streudaten (s. Kap. 3.2.2). Da es keine direkte und eindeutige Lösung dieses Problems gibt (anschaulich betrachtet: Es ist (von Ausnahmefällen abgesehen) noch nicht möglich, einen Computer ein Teilchen unbekannter Form strukturiert zu lassen, indem Streudaten in ein Programm hineingesteckt werden), muß zuerst das direkte Streuproblem für verschiedene Strukturen gelöst werden, um dann aus diesen Erfahrungen Strategien für die Lösung des inversen Streuproblems zu erarbeiten. Dabei hat sich gezeigt, daß die

$p(r)$ -Funktion für die Lösung des inversen Streuproblems wichtiger ist als die Streukurve, aus der sie (nicht trivial) berechnet wird (s. Kap. 3.2.2) [Gla91].

2.7.3. Teilchenformfaktor und statischer Strukturfaktor

Die folgenden Ausführungen zur Herleitung des Teilchenformfaktors $P(q)$ und des statischen Strukturfaktors $S(q)$ werden für den Fall der Lichtstreuung dargelegt. Für den Fall der Neutronenstrahlung gilt es einfach, in den jeweiligen Gleichungen den Brechungsindex $n(r)$ gegen die Streulängendichte $\rho_n(r)$ auszutauschen.

Gemäß Kapitel 2.7.2, Gleichung (2-57 bis 2-59) ergibt sich die Streuamplitude $E_s(q)$ eines Kolloids in einer Dispersion aus der Interferenz aller Streuwellen mit dem Phasenfaktor $\exp(-i\vec{q}\vec{r})$. Die Streuamplitude $E_N(q)$ für eine Dispersion aus N Kolloiden erhält man aus der Summierung der Einzelbeiträge [Pus90]:

$$E_N(q) = \sum_{i=1}^N E_s(q) \exp(iqr). \quad (2-69)$$

Setzt man in Gleichung (2-69) für $E_s(q)$ Gleichung (2-59) ein, so erhält man:

$$E_N(\vec{q}) = \int_V (\Delta n(r) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dr \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_i). \quad (2-70)$$

Die Streuintensität $I(q)$ ist gemäß Gleichung (2-41) gegeben als:

$$I(\vec{q}) = I_0 \left| \int_V (\Delta n(r) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dr \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q}[\vec{r}_i - \vec{r}_j]) \right|^2, \quad (2-71)$$

Die Definition des Integrals auf der rechten Seite von Gleichung (2-71) als das Differenzstreuvermögen $\Delta b_i(\vec{q})$ eines Teilchens i

$$\Delta b_i(\vec{q}) = \int_V (\Delta n_i(r) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dr \quad (2-72)$$

führt zur formalen Übereinstimmung von $\Delta b_i(\vec{q})$ mit der Streuamplitude $E_s(\vec{q})$ eines Teilchens i (vergl. Glg. 2-59). Die q -Abhängigkeit des Streuvermögens ergibt sich aus dem Umstand, daß

Kolloide ab einer gewissen Größe, die der Wellenlänge des Lichts ungefähr entspricht, aufgrund ihrer komplexen Struktur nicht mehr als Punktstreuer beschrieben werden können. Neben der Interferenz der Streustrahlung, die von Streuzentren (den Atomen) unterschiedlicher Kolloide ausgeht, muß daher auch die Interferenz der Streuwellen berücksichtigt werden, die von unterschiedlichen Streuzentren innerhalb des gleichen Makromoleküls stammen. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Streuzentren innerhalb des Kolloidvolumens und einer isotropen Verteilung der Kolloide im Suspensionsmedium kann über alle Orientierungen von q gemittelt werden. Zusammen mit Gleichung (2-72) ergibt sich die ensemblegemittelte Streuintensität $\langle I(q) \rangle$ aus Gleichung (2-71) als [Pus90]

$$\langle I(q) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \Delta b_i(q) \Delta b_j(q) \exp\{iq[r_i - r_j]\} \rangle, \quad (2-73)$$

mit $\langle \dots \rangle$: *Ensemblemittel*.

Im folgenden Schritt zerlegt man unter der Annahme einer separaten Mittelung von Streuamplituden und Schwerpunktskoordinaten der Kolloide das unter einem bestimmten Streuvektor gestreute Licht mittels eines Produktansatzes in intra- und inter-Teilchen-Anteile:

$$\langle \Delta b_i(q) \Delta b_j(q) \exp\{iq[r_i - r_j]\} \rangle = \langle \Delta b_i(q) \Delta b_j(q) \rangle \langle \exp\{iq[r_i - r_j]\} \rangle. \quad (2-74)$$

Der Separationsschritt setzt voraus, daß Größe, Gestalt und innere Struktur nicht mit der Nahordnung der Teilchen korreliert sind. Dies gilt streng genommen nur für monodisperse Teilchen und für gering polydisperse Teilchen nur näherungsweise. Eine weitere Annahme, daß alle Teilchen im System den gleichen Radius und dieselbe Streukraft besitzen:

$$\begin{aligned} \Delta b_i(q) &= \Delta b_j(q) = \Delta b(q) \Rightarrow \\ \langle I(q) \rangle &= N \Delta b(q)^2 (1/N) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{iq[r_i - r_j]\} \rangle, \quad (2-75) \\ \langle I(q) \rangle &= N \Delta b(0)^2 P(q) S(q) \end{aligned}$$

führt den sogenannten Kugelformfaktor $P(q)$

$$P(q) = \left(\frac{\Delta b(q)}{\Delta b(0)} \right)^2 \quad (2-76)$$

und den statischen Strukturfaktor $S(q)$

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{iq[r_i - r_j]\} \rangle \quad (2-77)$$

ein. Der auf die Einheitsstreuung normierte Formfaktor $P(q)$ kann im Fall einer homogenen Kugel analytisch berechnet werden. Aus Gleichung (2-72) ergibt sich für eine Kugel mit dem Radius R :

$$\Delta b(q) = \frac{4\pi\Delta n}{q^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)). \quad (2-78)$$

Mit $\Delta b(0) = (4/3)\pi R^3 \Delta n$ folgt aus Gleichung (2-76):

$$P(q) = \frac{9}{(qR)^6} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2. \quad (2-79)$$

Gleichung (2-79) gilt nur, wenn die Teilchen klein gegenüber λ sind und $\Delta n(r)$ gemäß Gleichung (2-54) ebenfalls sehr gering ist (RGD-Näherung). Für den in der Realität vorliegenden Fall eines polydispersen kolloidalen Systems sind die Streuvermögen der einzelnen Kolloidteilchen nicht identisch, so daß die Faktorisierung der Streuintensität in Gleichung (2-75) streng genommen nicht mehr gültig ist. Der statische Strukturfaktor $S(q)$ aus Gleichung (2-77) geht in einen „gemessenen“ mittleren statischen Strukturfaktor $S^M(q)$ über

$$S^M(q) = \frac{1}{N \overline{b^2(q)}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle b_i(q) b_j(q) \exp\{iq[\vec{r}_i - \vec{r}_j]\} \rangle, \quad (2-80)$$

$$\text{mit } \overline{b^2(q)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i^2(q) = \text{gemitteltes Quadrat des Streuvermögens}$$

und anstelle von $P(q)$ wird ein über die Radienverteilungen der Kolloide gemittelter Kugelformfaktor $\overline{P}(q)$ definiert, der sich aus der Summe der einzelnen Formfaktoren für den Radius R_i eines Kolloids i zusammensetzt [Pus90]. Als statistisches Modell zur theoretischen Behandlung wird für die Radienverteilungen $G(R)$ in der Regel eine Gammaverteilung benutzt. Diese ist im Grenzfall kleiner Polydispersitäten identisch mit der Gaussverteilung [Hey97]. Im Zusammenhang mit polydispersen Suspensionen ist meist von einer Schulzverteilung die Rede [PvM84]. Diese ist allerdings identisch mit der Gammaverteilung, nur meist mit Fakultäten statt mit der Gammafunktion formuliert. Ist die monodisperse Streuintensität, also die Intensität eines Teilchens mit einem Radius R gegeben als $I_{\text{mono}}(q, R)$, so ergibt sich die polydisperse Streuintensität $I_{\text{poly}}(q, \langle R \rangle, \sigma)$ eines Systems mit der Größenverteilung $G(R, \langle R \rangle, \sigma)$ als Integral

$$I_{\text{poly}}(q, \langle R \rangle, \sigma) = \int_0^{\infty} I_{\text{mono}}(q, R) G(R, \langle R \rangle, \sigma) dR . \quad (2-81)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt für den einfachsten Fall eines polydispersen Formfaktors, dem von homogenen Kugeln, folgende Gleichung [Hey97]:

$$I(q)q^6 \propto \left(1 - \frac{\cos(2q'a)}{A}\right) - 2qa \frac{\sin[(1+s^2)2q'a]}{A^{1+s^2}} + q^2 a^2 (1+s^2) \left(1 + \frac{\cos[(1+2s^2)2q'a]}{A^{1+2s^2}}\right)$$

mit den Abkürzungen $q' = \frac{\arctan(2qa s^2)}{2R s^2}$ und $A = (1 + 4q^2 a^2 s^4)^{\frac{1}{2s^2}}$. (2-82)

Abbildung 2.31 veranschaulicht das Ergebnis für typische Polydispersitäten. Die Radienpolydispersität σ der Teilchen ergibt sich aus der Division der Standardabweichung der Radienverteilung mit dem Mittelwert der Radienverteilung (s. Kap. 2.1, Glg. 2-3).

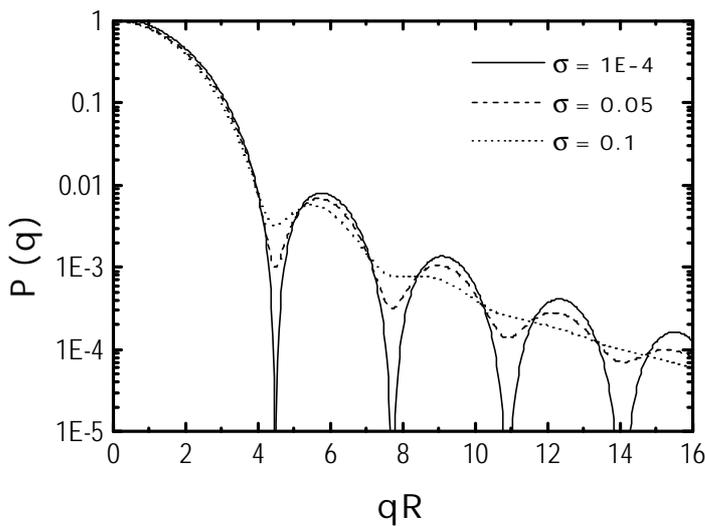


Abb. 2.31: Kugelformfaktoren für Kolloide, deren Radien eine Gammaverteilung besitzen, mit unterschiedlichen Polydispersitäten s . Die graphische Darstellung von Streukurven erfolgt fast immer in semi-logarithmischer Auftragung, da diese Funktionen über mehrere Zehnerpotenzen abfallen.

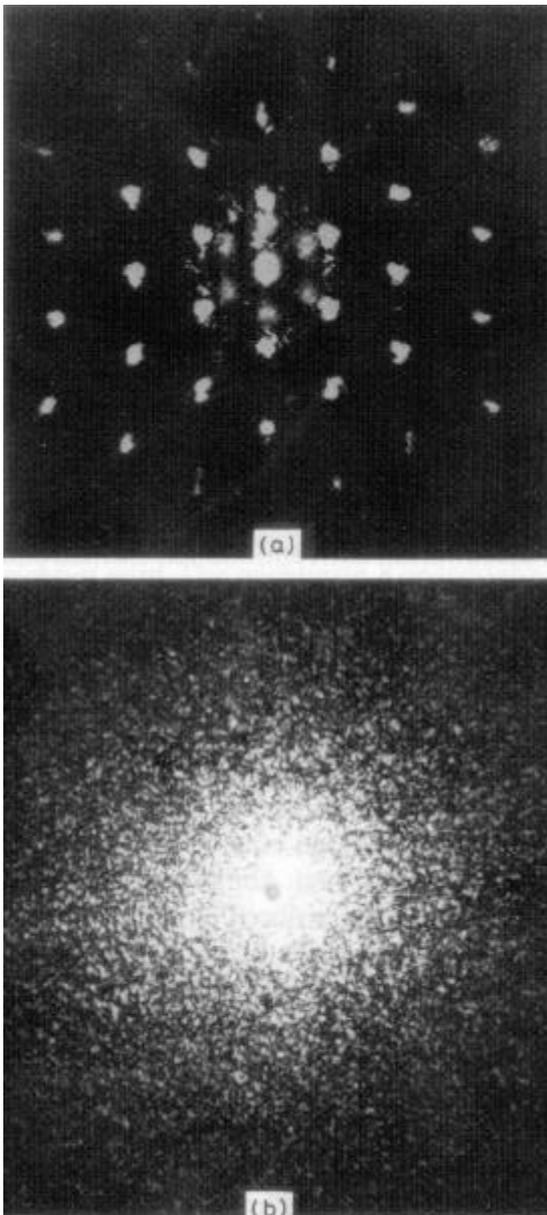
Aus der Lage der Minima kann für monodisperse Kugeln der Radius R der Teilchen berechnet werden, da für die ersten Minima gilt:

$$R = \frac{4,493}{q_{\text{min},1}} = \frac{7,725}{q_{\text{min},2}} = \frac{10,904}{q_{\text{min},3}} = \frac{14,066}{q_{\text{min},4}} . \quad (2-83)$$

Man erkennt in Abbildung 2.31 außerdem, daß mit zunehmender Radienpolydispersität sich der Verlauf des Formfaktors gravierend ändert. Die Minima „verschmieren“ nach und nach und die Modulationen sind für $\sigma = 0.1$ nach dem dritten Maximum fast völlig verschwunden.

2.8. Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung DLS bedient sich eines Lasers als Lichtquelle, um den Monochromatismus und die Kohärenz der einfallenden Strahlung zu gewährleisten. Detektiert man von Kolloidteilchen ausgehende Streuintensitäten, so beobachtet man als Folge der Interferenz der gestreuten Lichtwellen ein Beugungsmuster heller Lichtflecken (Abb. 2.32). Bei jedem Fleck (engl. „speckle“) handelt es sich um die Fouriertransformierte des Streuvolumens (s. Kap. 2.6, Abb. 2.25). Ein „speckle“ entspricht einer Kohärenzfläche, d.h. der Fläche, auf der die auftretenden, von unterschiedlichen Streuzentren ausgehenden Streuwellen noch in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen und damit interferenzfähig sind. Eine Ansammlung von



„speckles“ spiegelt die Struktur einer Dispersion wieder. Weil Intensitäten im Mittel gemessen werden (s. Glg. 2-73), bleibt auch die Struktur einer Dispersion und damit die Anordnung der „speckles“ im Mittel erhalten. In Abbildung 2.32 werden zwei Fälle betrachtet: a) beschreibt das symmetrische Beugungsmuster, wie es sich bei der Detektion einer hochgeordneten Struktur stationärer Teilchen ergibt. In b) dagegen erkennt man das unsymmetrische Fleckenmuster einer ungeordneten Teilchenschicht. Befinden sich die detektierten Teilchen dabei in ständiger Bewegung, wie dies bei kolloidalen Suspensionen der Fall ist, ändern sich auch die Intensitäten der Lichtflecken ständig, so daß ein dynamisches Fleckenmuster (engl. „speckle pattern“) entsteht.

*Abb. 2.32.a und 2.32.b:
Interferenzmuster beim Durchleuchten einer dünner Polymerlatexschicht auf einem Deckglas mit einem Laserstrahl. Abb. 2.32.a. (oben) zeigt eine hochgeordnete Schicht bei stationären Positionen der Streuzentren, Abb. 2.32.b (unten) eine ungeordnete Schicht mit einem Fleckenmuster („speckle pattern“), das bei sich ständig bewegenden Teilchen zu einem flimmernden Intensitätsfluktuationmuster führt [Eve92].*

Was man also beobachtet, ist eine permanente Fluktuation der Streulichtintensität in Form von ständigen Helligkeitsschwankungen innerhalb der „speckles“. Die Streulichtintensität zu einem bestimmten Zeitpunkt macht eine Aussage über die momentane Anordnung der Teilchenkonfiguration. Das Intensitätsfluktuationsmuster ergibt sich aus der konstruktiven und destruktiven Interferenz der Streuwellen in Folge der zufälligen Verteilung der Streuzentren im Streuvolumen.

Im Gegensatz zur SLS und SANS, bei denen die über einen Meßzeitraum zeitgemittelte Streustrahlintensität unter einem definierten Streuwinkel beobachtet wird, nutzt die dynamische Lichtstreuung (DLS) gerade diese auf Dichte- und Konzentrationsschwankungen im beleuchteten Volumen einer Kolloidsuspension bedingte zeitliche Entwicklung der Fluktuation seiner Streustrahlintensität zur Teilchencharakterisierung aus. Während die Gleichgewichtskonfiguration (Struktur) einer Suspension kolloidaler Teilchen aufgrund der Analogie zu atomaren Systemen durch Theorien der statistischen Mechanik für Flüssigkeiten beschrieben werden kann und im wesentlichen durch die Paarwechselwirkung bestimmt ist, stellt sich die Situation zur Beschreibung der Dynamik etwas anders dar.

2.8.1. Dynamische Lichtstreuung in ergodischen Proben

Zu Beginn der 60er Jahre wurde die Laserlichtstreuung zur Messung von Diffusionsprozessen an Kolloiden von R. Pecora erfolgreich eingesetzt [Ber76]. Zunächst geschah die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_0 durch Analyse der Frequenzverbreiterung der Rayleigh-Linie im Leistungsspektrum, der sogenannten spektralen Dichte. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erlaubt bei Kenntnis der Viskosität η des Dispersionsmediums mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (2-84)$$

die Berechnung des hydrodynamischen Radius R_H . Durch den heutigen Bau moderner Hardware-Korrelatoren, die es ermöglichen, zeitliche Korrelationen in den Fluktuationen der Lichtintensität zu bestimmen, wird die Natur der Helligkeitsschwankungen direkt analysiert. Dazu werden, wie in Abbildung 2.33 demonstriert, die Streustrahlintensitäten $I(q)$ zu den Zeitpunkten t und $t + \tau$ miteinander korreliert.

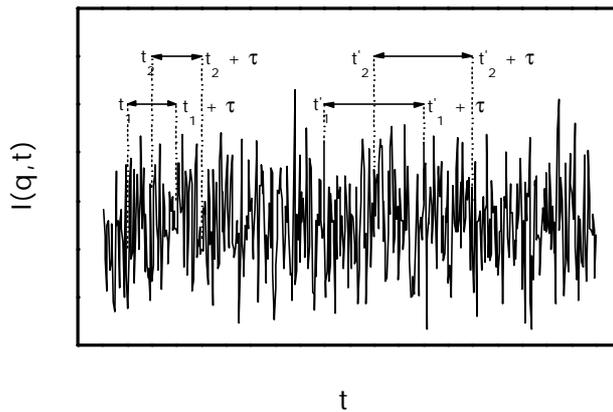


Abb. 2.33:
Prinzip der Intensitätsautokorrelationsfunktion. Es werden die Produkte $I(q, t_i)I(q, t_i + \tau)$ für verschiedene Aufpunkte t_i gebildet, über alle Aufpunkte gemittelt, und anschließend das Verfahren für unterschiedliche τ 's wiederholt.

Die zeitgemittelte Korrelation zwischen dem momentanen Wert der Intensität zu einer Zeit t und einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$ ist definiert als Intensitätsautokorrelationsfunktion:

$$G_T^{(2)}(q, \tau) = \langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(q, t)I(q, t + \tau) dt. \quad (2-85)$$

Sie ist die Fouriertransformierte der spektralen Dichte [Ber76]. Das in Gleichung (2-85) auftauchende Symbol T steht dabei für die Meßdauer eines Experiments nach einem beliebigen Startzeitpunkt t_0 . Normierung auf die aus der SLS bekannten zeitgemittelte Streustrahlintensität $\langle I(q) \rangle_T$ führt zur normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_T^{(2)}$:

$$g_T^{(2)}(q, \tau) = \frac{G_T^{(2)}(q, \tau)}{\langle I(q) \rangle_T^2}, \quad (2-86)$$

$$\text{mit } \langle I(q) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} I(q, t) dt. \quad (2-87)$$

Hardware-Korrelatoren (s. Kapitel 3.4) berechnen für Gleichung (2-86) im Idealfall unendlich verdünnter Suspensionen eine einfache, von 2 auf 1 abklingende Exponentialfunktion (s. Abb. 2.34). Der Anfangswert der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_T^{(2)}(q, 0)$ wird als „intercept“ bezeichnet. Er ist abhängig von der Anzahl unabhängiger Kohärenzflächen A_{koh} über die durch die Detektionsfläche gleichzeitig gemittelt wird [Kir96]:

$$A_{\text{koh}} = (\lambda^2 r^2) / A_{\text{str}}, \quad (2-88)$$

mit r : Abstand des Streuobjekts zum Detektor,

A_{str} : Überlappungsfläche zwischen Streustrahl und Primärstrahl, Projektion des Streuvolumens auf die Detektorebene (s. Kap. 2.6, Abb. 2.25).

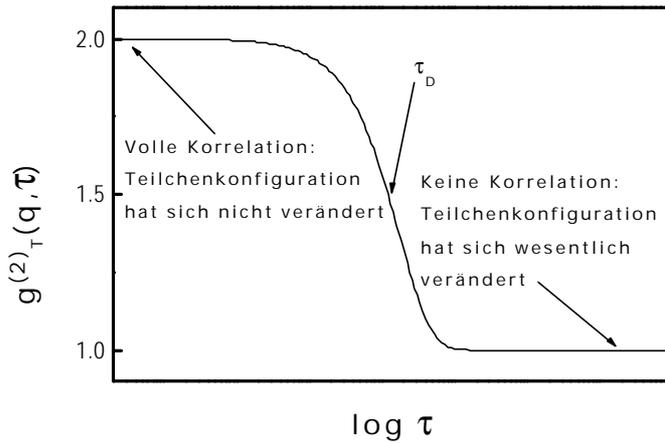


Abb. 2.34:

Normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion für den Fall einer idealverdünnten Suspension. Eingezeichnet sind die Grenzwerte für vollständiger Korrelation, keiner Korrelation und die Abklingkonstante τ_D als Maß für die Dynamik der Teilchenbewegung.

Jeder momentane Intensitätswert spiegelt eine momentane Teilchenkonfiguration wieder. Bei kleinen Zeitintervallen τ werden die Teilchenkonfigurationen zur Zeit t und $t + \tau$ sehr ähnlich sein und damit auch die Intensitätswerte. Eine Mittelung über alle Aufpunkte t_i wird einen großen Wert für $g_T^{(2)}$ liefern, die Intensitäten sind in diesem Fall korreliert.

Die gemessene Intensitätsautokorrelationsfunktion läßt sich mit der Annahme, daß das elektrische Feld der Streustrahlung einer Gaußstatistik unterliegt, über die Siegert-Relation mit der sogenannten normierten Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ (vergl. Kap. 2.5.3) verknüpfen [Ber76, Pec85]:

$$g_T^{(2)}(q, \tau) = g_E^{(2)}(q, \tau) = 1 + c[f(q, \tau)]^2, \tag{2-89}$$

mit c : experimentelle Apparatekonstante.

Dabei bedeutet der Index E ein Ensemblemittel. Proben, bei denen das gemessene Zeitmittel der Intensitätsautokorrelationsfunktion gleich dem Ensemblemittel ist, werden als ergodisch bezeichnet. In ergodischen Proben sind alle Meßwerte für $\langle I(q) \rangle_T$ an unterschiedlichen Probenorten identisch. Nur unter diesen Voraussetzungen läßt sich die gemessene Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_T^{(2)}$ über die Siegert-Relation mit der Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ verknüpfen [Ber76].

Die normierte Dichteautokorrelationsfunktion stellt die zentrale Größe zur Charakterisierung dynamischer Prozesse in Kolloidsuspensionen dar. Eine theoretische Behandlung durch die statistische Thermodynamik irreversibler Prozesse ergibt für $f(q, \tau)$ (vergl Kap. 2.5.1, Glg. 2-27):

$$f(q, \tau) = \frac{F(q, \tau)}{S(q)} = \frac{1}{NS(q)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{-iqr_i(0) - r_j(\tau)\} \rangle_E, \tag{2-90}$$

mit $F(q, t)$: Dichteautokorrelationsfunktion, dynamischer Strukturfaktor.

Für polydisperse Proben geht $f(q, \tau)$ aufgrund des unterschiedlichen Streuvermögens der einzelnen Kolloidteilchen in die „gemessene“ normierte Dichteautokorrelationsfunktion $f^M(q, \tau)$ mit den Größen S^M (s. Glg. 2-80) und $F^M(q, \tau)$ über:

$$F^M(q, \tau) = \frac{1}{N b^2(q)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle b_i(q) b_j(q) \exp\{i\vec{q}[\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0)]\} \rangle_E. \quad (2-91)$$

Der Begriff normierte Dichteautokorrelationsfunktion soll im folgenden ohne das begleitende Wort „normiert“ verwendet werden. Für verdünnte Systeme ist $f(q, \tau)$ mit dem Stokes Einstein-Diffusionskoeffizienten D_0 in folgender Weise verknüpft [Pus90]:

$$f(q, \tau) = \exp\{-D_0 q^2 \tau\} \quad (2-92)$$

und liefert über den Limes τ gegen null

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d}{dt} \ln f(q, \tau) = -D_0 q^2 \quad (2-93)$$

zusammen mit Gleichung (2-84) einen direkten Zugang zum Teilchenradius R_H .

Bei Vorliegen einer Radienverteilung $G(R)$ erhält man eine Verteilung im Diffusionskoeffizienten um einen Mittelwert. Infolgedessen zeigt die „gemessene“ Dichteautokorrelationsfunktion $f^M(q, \tau)$ einen nichtexponentiellen Verlauf, der als Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen aufgefaßt werden kann. Für verdünnte Systeme gilt dann:

$$f(q, \tau) = \int_0^{\infty} G(D_0) \exp(-q^2 D_0 \tau) dD_0. \quad (2-94)$$

Bei $G(D_0)$ handelt es sich um die Verteilungsfunktion des Diffusionskoeffizienten D_0 . Sie ist auf eins normiert:

$$\int_0^{\infty} G(D_0) dD_0 = 1. \quad (2-95)$$

Für die Verteilungsfunktion $G(D_0)$ wird in der Regel eine Gamma- bzw. Schulzverteilung benutzt, welche für kleine Polydispersitäten mit einer Gaussverteilung identisch ist (s. Kap. 2.7.3).

2.8.2. Dynamische Lichtstreuung in nicht-ergodischen Proben

Für kolloidale Fluide, deren Konzentrationen sich dem Glasübergang annähern (s. Kap. 2.3.1), ändert sich auf großen Zeitskalen $t \gg \tau_D$ (s. Kap. 2.5.1) die räumliche Konfiguration der Kolloide signifikant. Diese Zeitskala bezeichnet man als Strukturrelaxationszeit τ_R (vergl. Kap. 2.1, Glg. 2-2). Bereits bei Konzentrationen $\Phi < \Phi_g \approx 0.58$ verhindert (abhängig von der Art des effektiven Paarpotentials) die Anwesenheit der benachbarten Teilchen die weitere diffusive Bewegung. Diesen Effekt bezeichnet man als „Käfigeffekt“, weil man ihn sich anschaulich so vorstellen kann, daß die Nachbarteilchen einen „Käfig“ um das betrachtete Teilchen herum bilden und damit die Diffusion über längere Distanzen verhindern. Man unterscheidet prinzipiell zwischen der Selbstdiffusion und der kollektiven Dynamik, wobei letztgenannte die simultane Bewegung mehrerer Kolloidteilchen betrachtet.

Spätestens in hochkonzentrierten nicht-ergodischen Proben sind die Meßwerte für $\langle I(q) \rangle_T$ an unterschiedlichen Probenorten nicht mehr identisch. Von der Dynamik her eingefrorene Bereiche der Probe liefern eine konstante, nicht-fluktuierende Komponente zum Streusignal, was zu einer Abhängigkeit der Meßwerte vom Probenort führt. Dies äußert sich in einer unsymmetrischen Verteilung der Streulichtintensitäten um ihren Ensemble-Mittelwert [Frz95]: Wie in Abbildung 2.35 anschaulich dargestellt ist, erkennt man neben Fluktuationen, deren Korrelationszeit mit den charakteristischen Zeiten für ergodische Proben zu vergleichen sind, auch Langzeitfluktuationen mit starken Intensitätsschwankungen.

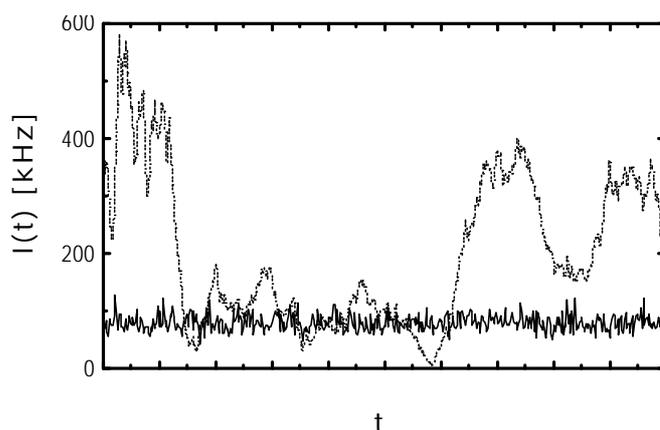


Abb. 2.35:

Auftragung der Streulichtintensität $I(t)$ als Funktion der Zeit, exemplarisch dargestellt für eine ergodische (durch-gezogene Linie, $F = 0.247$) und eine nicht-ergodische (gestrichelte Linie, $F = 0.7$) Probe.

In nicht-ergodischen Proben stimmen Zeit- und Ensemblemittel der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion nicht mehr überein:

$$g_T^{(2)}(q, \tau) \neq g_E^{(2)}(q, \tau). \quad (2-96)$$

Nichtergodizität macht sich in einer Reduktion und einer Streuung der Werte des Intercepts $g_T^{(2)}(q,0)$ bemerkbar. Dabei kann aus dem Anfangswert der Korrelationsfunktion direkt auf das Verhältnis der dynamischen und statischen „speckles“ (s. Kap. 2.8) im Streuvolumen geschlossen werden [Frz95]. Dies ist in Abbildung 2.36 exemplarisch für eine Probe im Glasbereich dargestellt.

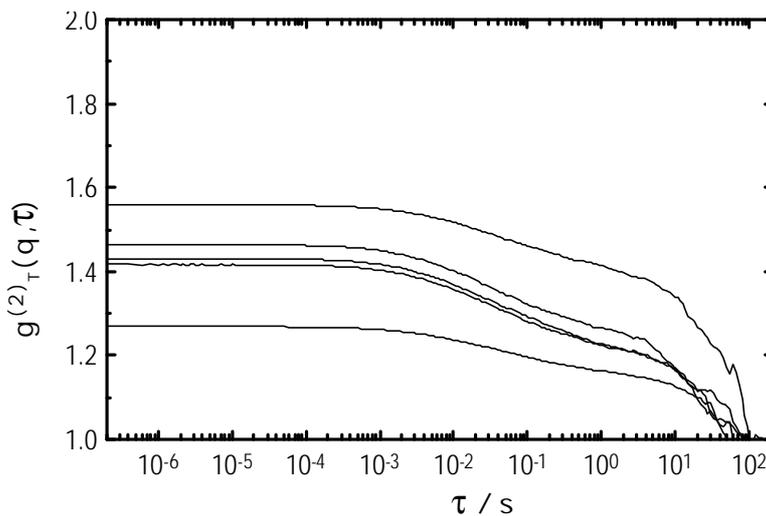


Abb. 2.36: Auftragung der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_T^{(2)}$ als Funktion der Zeit, dargestellt exemplarisch für Wiederholungsmessungen einer Probe ($F = 0.622$) an unterschiedlichen Probeorten.

In diesem Fall ist es nicht mehr möglich, die Dichteautokorrelationsfunktion $f(q,\tau)$ durch Anwendung der Siegert-Relation (2-89) zu berechnen. Um $f(q,\tau)$ auch für hoch konzentrierte, nicht-ergodische Proben aus Messungen der zeitgemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion ermitteln zu können, müssen deshalb andere Wege beschritten werden. Letzlich ist die ensembledemittelte normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_E^{(2)}(q, \tau)$ diejenige Größe, die man bestimmen will, weil nur sie theoretisch berechenbar ist. Um dem Problem der Nichtidentität von Zeit- und Ensemblemittel in Gleichung (2-96) zu begegnen, gibt es zwei Möglichkeiten:

„brute force“-Methode

Man kann das Ensemblemittel $g_E^{(2)}(q, \tau)$ direkt bestimmen, indem man für verschiedene Proben volumina die unnormierte zeitgemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion (s. Glg. 2-85) und die zeitgemittelte Intensität (s. Glg. 2-87) mißt und die ensembledemittelte normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion über die Mittelung der m unabhängigen Messungen berechnet [vMe94]:

$$g_{E(m)}^{(2)}(q, \tau) = \frac{m \sum_{j=1}^m \langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle_T^{(j)}}{\left[\sum_{j=1}^m \langle I(q) \rangle_T^{(j)} \right]^2}, \tag{2-97}$$

mit m : Anzahl der Messungen.

Die Dichteautokorrelationsfunktion wird dann mit Hilfe der Siegert-Relation (Glg. 2-89) berechnet. Für $m \rightarrow \infty$ gilt

$$g_{E(m)}^{(2)}(q, \tau) = g_E^{(2)}(q, \tau) \quad (2-98)$$

und die Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ kann über Gleichung (2-89) berechnet werden. Praktisch werden zur Ermittlung von $f(q, \tau)$ so viele Einzelmessungen durchgeführt, bis weitere Summierungen in Gleichung (2-97) keine Änderung im Kurvenverlauf mehr bewirken. Die Zahl der Einzelmessungen hängt dabei stark von der Position des detektierten Streuwinkels q relativ zu q_{\max} ab. Van Megen und Underwood [vMe94] stellten fest, daß unterhalb des Glasübergangs für $q \neq q_{\max}$ Messungen von ca. 50 und für $q \approx q_{\max}$ Messungen von mehr als 900 unabhängigen räumlichen Fourierkomponenten notwendig sind, um ein hinreichend gutes Ensemblemittel zu erhalten. Somit kann die „brute force“-Methode sehr zeitaufwendig werden.

Joosten-/ Pusey-/ van Megen-Verfahren

Bei einem auf Joosten, Pusey und van Megen (JPvM) zurückgehenden Verfahren [PvM89b, Joo90, vMe91] wird die Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ für eine strikt nicht-ergodische Glasphase aus einer einzigen Messung der zeitgemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion nach folgender Formel berechnet:

$$f(q, \tau) = 1 + \frac{\langle I(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_E} \left\{ \sqrt{[g_T^{(2)}(q, \tau) - g_T^{(2)}(q, 0) + 1]} - 1 \right\}. \quad (2-99)$$

Die ensemblegemittelten Streulichtintensitäten $\langle I(q) \rangle_E$ erhält man durch eine Anzahl von Messungen an verschiedenen Probenorten. Das JPvM-Verfahren basiert auf einem Bewegungsmodell für Kolloide, bei dem durch die Reduktion des freien Volumens die Kolloide nur noch eine lokale Bewegung in dem „Käfig“ ihrer nächsten Nachbarn ausführen können. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt also voraus, daß die Dichtefluktuationen das ganze Experiment über eingefroren bleiben; anders ausgedrückt, daß die Kolloide während der gesamten Dauer des Experimentes im Käfig ihrer nächsten Nachbarn gefangen bleiben [BaS96].

Prinzipiell könnte zur Bestimmung von $f(q, \tau)$ nach dem JPvM-Verfahren die Meßzeit der Einzelmessung so weit verlängert werden, wie zum Erfassen einer repräsentativen Auswahl unterschiedlich starker Anteile nicht-fluktuierender Streulichtintensitäten an unterschiedlichen Probenorten notwendig ist. Als Voraussetzung dafür darf während der Meßzeit keine makroskopische Änderung im System stattfinden. Das bedeutet im speziellen, daß eine eventuell auftretende Kristallisation entweder ganz unterdrückt sein oder außerordentlich langsam geschehen muß [PvM87a]. Anderenfalls kommt es bei untersuchten kolloidalen Dispersionen hinreichend

kleiner Radienpolydispersität zu einer Überlagerung der Dynamik von Kolloidteilchen durch Kristallisationseffekte. In diesem Fall kann die ensembledemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion nur mit Hilfe der „brute force“-Methode ermittelt werden [vMe94]: Für jede Probe muß eine Anzahl von m Messungen gemäß Gleichung (2-97) durchgeführt werden, wobei nach jeder Messung die Probe schergeschmolzen werden muß. Die Gesamtmeßzeit T einer Einzelmessung richtet sich dabei nach der Kristallisationszeit T_k der Probe, durch welche sie limitiert wird.

3. Experimenteller Versuchsaufbau und Datenauswertung

3.1. Aufbau der Kleinwinkelneutronenstreuapparatur

Die Messungen der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) wurden an den Instrumenten D11 und D22 am Hochflußreaktor des Institutes Laue - Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt.

Die beiden verwendeten Apparaturen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

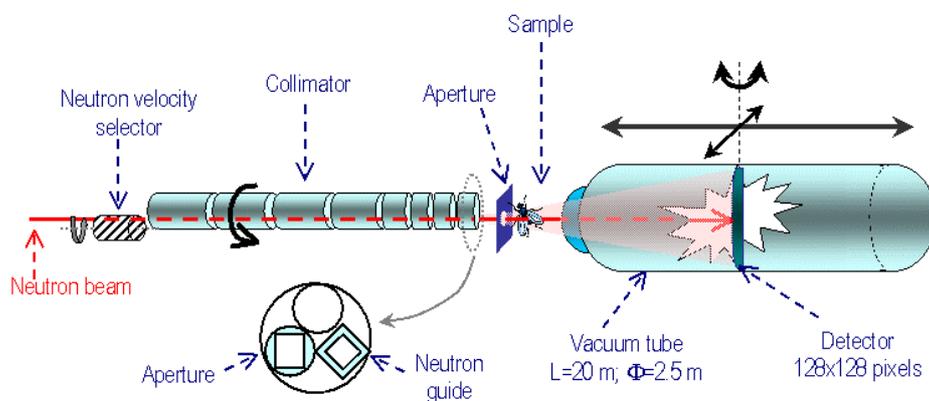
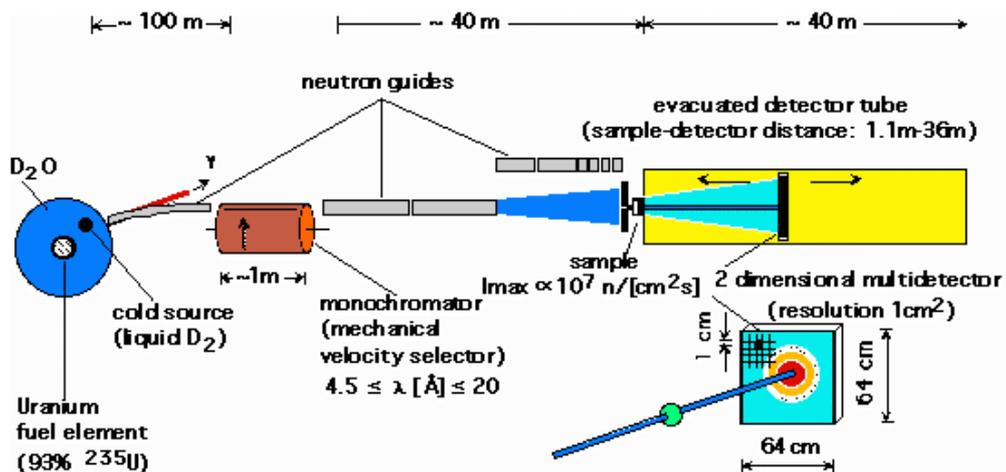


Abb. 3.1:

Die SANS-Instrumente D11 (oben) und D22 (unten) des ILL in Grenoble (Frankreich).

Zu erkennen sind von links nach rechts die einzelnen Bestandteile unterschiedlicher Bauweise aber prinzipiell gleicher Funktionalität der beiden Apparaturen: Die Neutronenquelle (source), der Monochromator (velocity selector) die Kollimatoren (neutron guides), die Probenräume (sample) und die Multidetektoren [SmS74, Ibe76, Lin92].

Die von der Funktionsweise her gleichen Bestandteile der beiden Apparaturen sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Allgemeine Grundlagen zur Neutronenstreuung

Die Wellenlänge eines Neutrons ist mit den in der Röntgenstreuung (SAXS) vorkommenden Wellenlängen vergleichbar [Atk90]. Beide Methoden sind deshalb geeignet, Längenskalen zu detektieren, in denen Aussagen über die innere Struktur von Kolloidteilchen gemacht werden können. Im Unterschied zur Röntgen- und Lichtstreuung kommt es bei der Neutronenstreuung jedoch nicht zu einer Wechselwirkung zwischen der einfallenden Strahlung und den Elektronen eines Atoms, sondern die Neutronen werden am Atomkern gestreut. Da der Neutronenfluß pro cm^2 mit dem Quadrat des Abstands zur Quelle abnimmt und als Folge ihrer Erzeugung und Abbremsung Neutronen unterschiedlicher Wellenlänge entstehen, ist die Erzeugung eines monochromatischen und dennoch genügend intensiven Neutronenstrahles apparativ sehr aufwendig.

Allgemeiner experimenteller Aufbau

Eine Kleinwinkelstreuapparatur (SANS und SAXS) setzt sich grundsätzlich aus denselben Bestandteilen wie die einer Lichtstreuapparatur zusammen: Sie besteht aus einer Quelle, dem Probenraum und dem senkrecht zur Papierebene verlaufenden Detektor (s. Abb. 3.2).

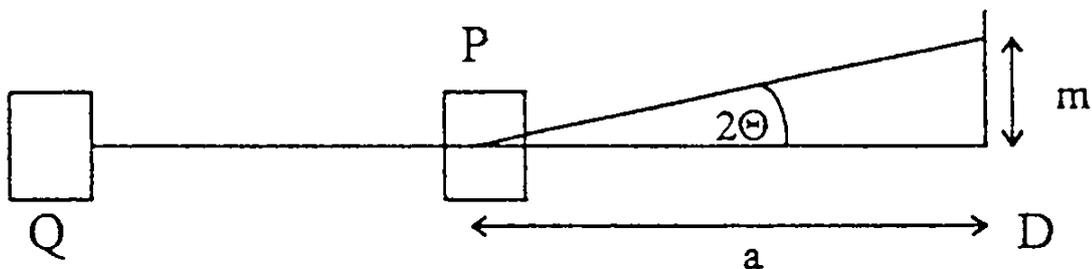


Abb. 3.2:

Schema einer Kleinwinkelstreuapparatur mit $Q = \text{Quelle}$, $P = \text{Probe}$, $D = \text{Detektor}$, $a = \text{Abstand Probe - Detektor}$ und $m = \text{Höhe des Detektors}$ [Stö96].

Im Unterschied zur Lichtstreuung wird jedoch ein Flächendetektor in Vorwärtsstreurichtung verwendet. Solche Detektoren finden sich in der Lichtstreuung nur selten. Die Auslenkung des gestreuten Strahles aus der Primärstrahlebene wird in der Kleinwinkelstreuung als Höhe m bezeichnet [Stö96]. Der Abstand a zwischen Probe und Detektor und die Höhe m der vom Neutron getroffenen Detektorzelle definieren den Streuwinkel ϑ :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{m}{a}. \quad (3-1)$$

Die rechte Seite von Gleichung (3-1) gilt näherungsweise für kleine Streuwinkel. Im Unterschied zur Lichtstreuung wird bei der (SANS) die Quelle zusätzlich durch einen eingebauten Monochromator und einen Kollimator modifiziert.

Monochromator

Am ILL wird ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor zur Monochromatisierung des Neutronenstrahls verwendet. Er besteht aus einer rotierenden Trommel mit helikalen Öffnungen (s. Abb. 3.3) Weil sich der Selektor mit einer festen Rotationsgeschwindigkeit dreht, können nur Neutronen einer bestimmten Wellenlänge und Geschwindigkeit die helikalen Öffnungen passieren.

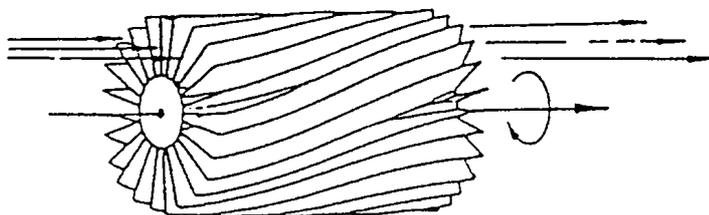


Abb. 3.3:
Schema eines mechanischen Geschwindigkeitsselektors mit helikalen Öffnungen [Stö96].

Die Abweichung zu absoluter Monochromatizität liegt (für das Instrument D11) allerdings immer noch bei ca. 9%. Eine Verschmierung der λ -Werte hat wegen des Zusammenhangs in Gleichung (3-1) eine Unsicherheit bezüglich der Definition des Streuvektors q zur Folge.

Kollimator

In einem winkelabhängigen Streuexperiment müssen Änderungen des Streuvektors q mit hoher Präzision gemessen werden können. Sogenannte Kollimatoren definieren den Neutronenstrahl durch Bestimmung seines scheinbaren Ursprungs, indem sie die Größe und Winkel der Divergenz des einfallenden (und manchmal gestreuten) Neutronenstrahls limitieren [Hig94]. Die Funktion eines Kollimators ist in Abbildung 3.4 beschrieben.

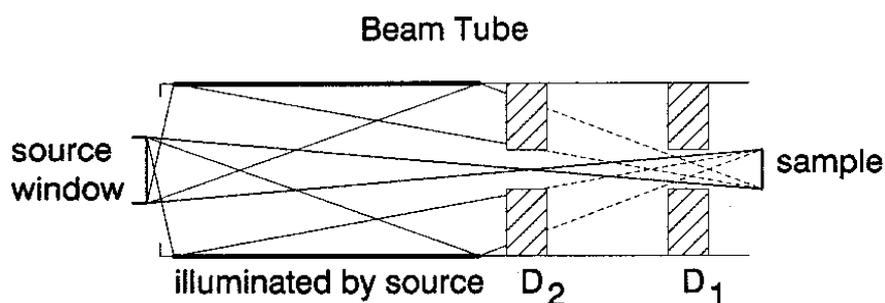


Abb. 3.4:
Funktion eines Kollimators. D_1 definiert die Winkeldivergenz des Neutronenstrahls an der Probe, D_2 schirmt die Probe von der vagabundierenden Streuung innerhalb der Strahlröhre ab [Hig94].

Am ILL werden zur Kollimation verschiedene bewegliche Neutronenleiter in den Strahl eingeführt, wodurch verschiedene Kollimationsabstände erreicht werden können. Das Ende eines jeden Neutronenleiters bestimmt die scheinbare Neutronenquelle. Indem der Abstand vom Ende jedes Neutronenleiters zur Probe so gewählt wird, daß er dem Abstand der Probe zum Detektor entspricht, wird eine symmetrische Anordnung erreicht. In Abbildung 3.5 sind die unterschiedlich einstellbaren Kollimationsabstände am Beispiel des Instruments D11 zusammengefaßt.

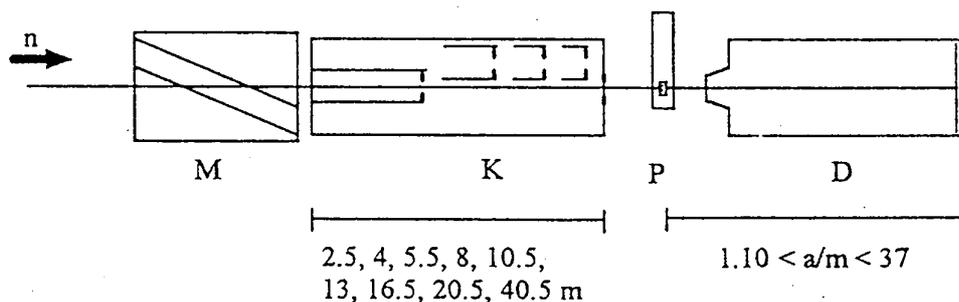


Abb. 3.5:

Der Monochromator *M*, die beweglichen Neutronenleiter und die daraus realisierbaren Kollimationsabstände des Instruments D11 am ILL. Im Abstand *a* hinter der Probe *P* befindet sich der zweidimensionale Detektor *D* [Stö96].

Probenraum und Detektor

Zwischen der Kollimation und dem Detektor befindet sich die Probenkammer. Sie besteht aus einem Küvettenwechsler mit insgesamt 15 Probenpositionen. Ein Schrittmotor fährt zu vorher einprogrammierten Zeitpunkten die entsprechende Probe in den Neutronenstrahl hinein und ermöglicht so eine Automatisierung der Experimente. Die Probe befindet sich in einer Quarzglasküvette der Hellma GmbH & Co. (Mühlheim, Art.-Nr.: 850225, Katalog-Nr.: 404-QS). Der Detektor besteht aus einer mit Helium-Gas gefüllten Röhre. Die aus der Reaktion der einfallenden Neutronen mit Helium entstehenden geladenen Teilchen werden in einem Proportionalzähler mit Zähldrähten nachgewiesen. Als Primärstrahlfänger wird ein Cadmiumblech in die Mitte des Detektors gesetzt, um eine Schädigung des Detektors durch den transmittierten Strahl zu vermeiden. Der Primärstrahlfänger kann bei Transmissionsmessungen und vorab abgeschwächter Strahlung jederzeit herausgefahren werden.

Unterschiede der verwendeten Instrumente D11 und D22

Am Instrument D11 wurden vier Detektorabstände verwendet: 1.1 m, 5 m, 20 m bei einer Wellenlänge von 6 Å und 36.6 m bei 12 Å. Damit wurde ein q -Bereich von $0.0074 < q [\text{nm}^{-1}] < 3.2951$ erhalten. Der verwendete q -Bereich am Instrument D22 war $0.0303 < q [\text{nm}^{-1}] < 3.4023$ bei Detektorabständen von 2 m, 8 m und 17.6 m und einer Wellenlänge von 6 Å. Am Instrument D11 wird also durch den großen einstellbaren Detektorabstand der für makromolekulare Aus-

wertungen interessante Guinier-Bereich experimentell zugänglich. Der Vorteil von D22 liegt in dem um den Faktor 3.5 höheren Neutronenfluß, weshalb gerade im strukturell wichtigen hohen q-Bereich noch ausreichende Intensitäten erzielt werden können. Tatsächlich hat sich jedoch herausgestellt, daß durch die am D22 experimentell beobachtete, wesentlich höhere Untergrundstreuung dieser Vorteil gegenüber D11 fast schon wieder nivelliert wird. Eine Zusammenstellung der Unterschiede zwischen den Instrumenten findet sich in Tabelle 3.1.

Tab. 3.1: Parameter der verwendeten SANS-Instrumente.

Instrument	D11	D22
Wellenlänge λ	$4.5 < \lambda/\text{\AA} < 40$	$4.5 < \lambda/\text{\AA} < 40$
$\Delta\lambda/\lambda$	9%	9%
Detektorabstand	1.1 - 36.7 m	1.35 - 18 m
zugänglicher q-Bereich	$0.0005 \text{\AA}^{-1} - 0.3 \text{\AA}^{-1}$	$0.003 \text{\AA}^{-1} - 1.5 \text{\AA}^{-1}$
Kollimation	2.5, 4, 5.5, 8, 10.5, 13, 16.5, 20.5 oder 40.5 m	1.4, 2, 2.8, 4, 5.6, 8, 11.2, 14.4, 17.6 m
Detektorfläche	$64 * 64 \text{ cm}^2$	$128 * 128 \text{ cm}^2$
Pixelgröße	$10 * 10 \text{ mm}^2$	$7.5 * 7.5 \text{ mm}^2$
Neutronenfluß	$3.2 \cdot 10^7$ Teilchen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (max.) bei 6\AA und 2.5 m Kollimation	$1.2 \cdot 10^8$ Teilchen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (max.) bei 6\AA und 2.5 m Kollimation

3.2. Datenauswertung der Kleinwinkelneutronenstreuexperimente

3.2.1. Datenkorrektur

Die Auswertung von SANS-Daten ist ungleich aufwendiger als die Auswertung von SLS-Daten, weil bei SANS-Experimenten vor allem die Transmission der Proben berücksichtigt werden muß und außerdem der Anteil an Untergrundstreuung erheblich größer ist.

Die Korrektur der aus SANS-Messungen experimentell gemessenen Streuintensitäten $I_{\text{xp}}(q)$ erfolgte mit einer Standardauswertungssoftware des ILL. Eine ausführliche Beschreibung der

einzelnen Eingabeschritte dieser Software findet sich in Anhang G. Nomenklatur und Beschreibung der folgenden Korrekturschritte sind weitestgehend an der Vorläuferarbeit (bezüglich der SANS) dieser Arbeitsgruppe [Stö96] angelehnt:

- Für die radiale Mittelung der Daten des zweidimensionalen Detektors wurde das Programm RNILS der Standardauswertungssoftware des ILL verwendet. Eine radiale Mittelung ist dadurch gerechtfertigt, daß die Streuung einer isotropen Probe in allen Raumrichtungen identisch ist.
- Der elektronische Untergrund des Detektors wurde am D11 und D22 durch die Messung des Signals von Cadmium als stark absorbierendem Medium bestimmt und von der Streuintensität aller Proben abgezogen.
- Korrektur auf Streuung der Küvettenglaswand unter Berücksichtigung der Transmission einer gefüllten Küvette (Probe) T_P und einer leeren Küvette (Probenhalter) T_{PH} . Diese Besonderheit der Datenkorrektur von SANS-Messungen soll etwas näher erläutert werden. Die Transmission ist als der Teil des Primärstrahls definiert, der eine Probe ohne Streuung oder Absorption passiert und wird aus dem Verhältnis der Primärstrahlintensitäten der Probe bzw. des Probenhalters zur Primärstrahlintensität des leeren Strahls berechnet. Ziel der Korrektur auf die Streuung der leeren Küvette ist ausschließlich, die vom Küvettenmaterial selbst herführende Streuintensität der Küvettenglaswand abzuziehen. Weil der Anteil des passierenen Primärstrahles einer leeren Küvette immer größer ist als der einer gefüllten Küvette, streut folglich die Glaswand einer leeren Küvette in Vorwärtsrichtung immer stärker als die Glaswand einer gefüllten Küvette. Ohne Transmissionswichtung würde also immer zuviel Streuung von der gemessenen Streuintensität der Probe abgezogen werden. Daher wird die Transmission aus der Messung des abgeschwächten Primärstrahls in einem kleinen Fenster in der Mitte des Detektors mit und ohne Probe bzw. Probenhalter bestimmt.

Insgesamt erhält man die auf die Streuintensität des elektronischen Untergrundes $I_{cd}(q)$ und die (ebenfalls bezüglich des elektronischen Untergrundes korrigierte und mit dem Verhältnis der Transmissionen gewichtete) Streuintensität der leeren Küvette $I_{PH}(q)$ korrigierte Streuintensität $I_P(q)$:

$$I_P(q) = [I_{exp}(q) - I_{Cd}(q)] - \frac{T_P}{T_{PH}} [I_{PH}(q) - I_{Cd}(q)]. \quad (3-2)$$

- Normierung der korrigierten Streuintensitäten der Proben mit endlicher Dicke d auf die einer unendlich dünnen. Dies geschieht, indem $I_P(q)$ durch die Transmission der Probe T_P sowie deren Dicke d_P dividiert wird. Zusätzlich muß die so erhaltene Streuintensität auf die Intensität der einfallenden Neutronen I_0 , die Detektorempfindlichkeit ϵ , die Fläche A des Strahls

und den Einfallswinkel des Detektors Ω_0 korrigiert werden, da für die reduzierte Streuintensität $I_{\text{red}}(q)$ gilt [Hig94]:

$$I_{\text{red}}(q) = I_p(q) / (I_0 \Omega_0 \varepsilon A d_p T_p). \quad (3-3)$$

Die Werte für b , A und Ω_0 sind für eine Serie von Messungen konstant, so daß sie durch Normierung der Streuintensität auf einen Standard leicht gekürzt werden können. Die Korrektur auf die Detektoreffektivität ε erfordert allerdings einen inkohärenten Streuer (keine Winkelabhängigkeit der Streuung) als Standard. Diese Bedingung wird von Wasser erfüllt; es streut im detektierten q -Bereich völlig inkohärent. Die Streuintensität des Wasser $I_{\text{H}_2\text{O}}$ muß vorab in gleicher Weise wie die Streuintensität der Probe auf den elektronischen Untergrund, seine Transmission, die Streuung der Leerküvette sowie dessen Dicke korrigiert werden.

- Um absolute Streuintensitäten zu erhalten, werden die Streuintensitäten des Wassers durch seinen λ -abhängigen differentiellen Wirkungsquerschnitt $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{imm}}$ dividiert.

Sämtliche Schritte der SANS-Datenkorrektur zur Ermittlung der normierten, absoluten, reduzierten Intensität $I_{\text{red}}(q)$ (korrekt: absoluter differentieller Streuquerschnitt der Lösung) sind in folgender Gleichung zusammengefaßt:

$$I_{\text{red}}(q) = \frac{(I_p - I_{\text{Cd}}) - \frac{T_p}{T_{\text{PH}}}(I_{\text{PH}} - I_{\text{Cd}}) / (T_p d_p)}{(I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{Cd}}) - \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{PH}}}(I_{\text{PH}} - I_{\text{Cd}}) / (d\Sigma/d\Omega)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{imm}} T_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3-4)$$

Bei der reduzierten Streuintensität $I_{\text{red}}(q)$ handelt es sich um eine Größe mit der Dimension $[\text{cm}^{-1}]$. Um die kohärente Streuintensität $I(q)$ (korrekt: absoluter differentieller Streuquerschnitt des Gelösten) zu erhalten, müssen von $I_{\text{red}}(q)$ zusätzlich noch die Streuung des reinen Lösungsmittels $I_{\text{LM}}(q)$ und danach der verbleibende inkohärente Untergrund B , der darüberhinaus alle zusätzlichen apparativen Untergrundeffekte erfaßt, abgezogen werden:

$$I(q) = [I_{\text{red}}(q) - (1 - \Phi)I_{\text{LM}}(q)] - B. \quad (3-5)$$

Über die Natur und Herkunft der inkohärenten Streuung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Cot91, Stö96]. Der Term $(1 - \Phi)$ in Gleichung (3-5) trägt in Rechnung, daß nicht mehr unerhebliche Konzentrationen der zu detektierenden Teilchen für die Lösungsmittelkorrektur eine Wichtung mit dem entsprechenden Volumenbruch Φ der eingewogenen Kolloide zur Konsequenz haben [LinmM].

Zur Bestimmung des inkohärenten Untergrunds B kann das Porod-Gesetz zur Hilfe genommen werden. Für einen kugelförmigen Streuer mit einer scharfen, spezifischen Oberfläche O_S ist die Streuintensität für große q -Werte proportional zu q^4 . Es gilt gemäß [dKr88, Hig94, Bru95]:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I_{red}(q) - I_{LM}(q)]q^4 = O_S + Bq^4. \quad (3-6)$$

Der Untergrund B lässt sich daher in einer Auftragung von $I(q)q^4$ gegen q^4 für den gesamten q -Bereich bestimmen. In Abbildung 3.6 ist die Ermittlung des Untergrunds B exemplarisch an einer Probe 1:10 vernetzter PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit deuteriertem Vernetzer gezeigt.

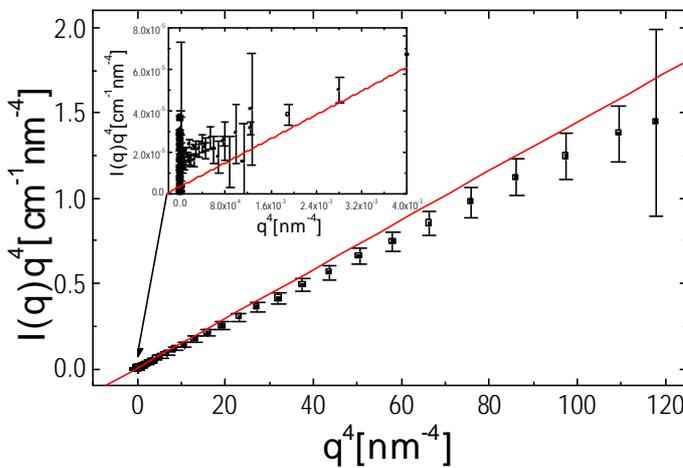


Abb. 3.6: Porod-Auswertung einer deuterierten 1:10 vernetzten Probe in einem Lösungsmittel-Gemisch aus protonierten und deuterierten Toluol ($x_D = 0.1024$). Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Ergebnis einer über den gesamten q -Bereich durchgeführten, linearen Regression, in der die Fehlerbalken jeder einzelnen Datenpunkte als Wichtung der Form $1/\text{Fehler}^2$ eingehen. Der „inset“ zeigt ausschnittsweise den vorderen q -Bereich.

Abbildung 3.7 vereinigt noch einmal die letzten Schritte der Datenkorrektur zur Ermittlung der kohärenten Streuintensität $I(q)$: Die Subtraktion der reduzierten Streuintensität des reinen Lösungsmittels $I_{LM}(q)$ und des inkohärenten Untergrundes von der reduzierten Streuintensität des Kolloids $I_{red}(q)$.

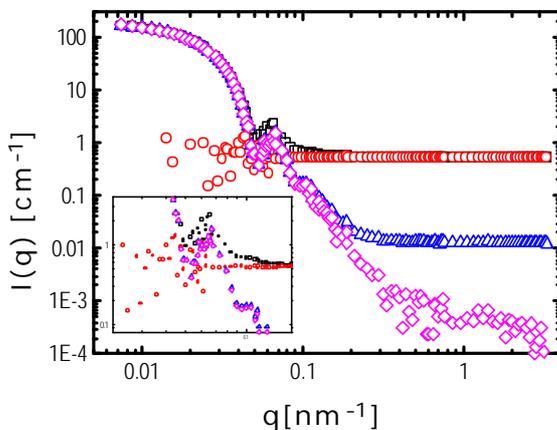
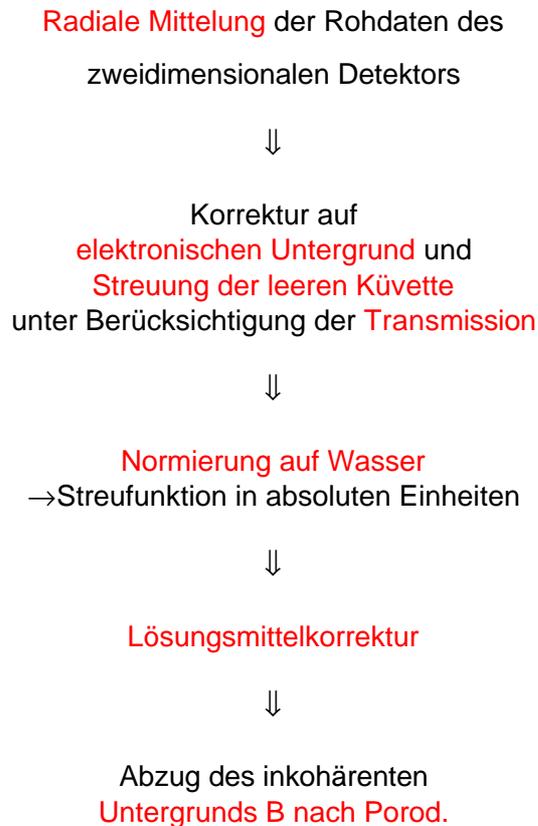


Abb. 3.7: Auswertung einer deuterierten 1:10 vernetzten Probe in einem Lösungsmittel-Gemisch aus protoniertem und deuteriertem Toluol ($x_D = 0.1024$). Quadrate: Die auf Wasser normierten, reduzierten Streuintensitäten der PS-Mikronetzwerk-Kolloide $I_{red}(q)$; Kreise: Die auf Wasser normierten, reduzierten Streuintensitäten des Lösungsmittels $I_{LM}(q)$; Dreiecke: Die reduzierte Streuintensität des Kolloids $I_{red}(q)$ nach Abzug des Lösungsmittels; Rauten: Die kohärente Streuintensität $I(q)$ der Kolloide nach Abzug des Lösungsmittels und des Porod-Untergrundes. Der Inset zeigt den vergrößerten q -Bereich des ersten Formfaktorminimums.

Im folgenden Schema sind noch einmal alle Schritte der Datenkorrektur von aus SANS-Messungen erhaltener Rohdaten zusammengefaßt:



3.2.2. Datenanalyse mittels indirekter Fourier-Transformation

In diesem Kapitel wird die Berechnung der Paarverteilungsfunktion $p(r)$ aus den gemessenen Streuintensitäten $I(q)$ beschrieben als Voraussetzung für die nachfolgende Ermittlung der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ in Kapitel 3.2.3. Der mathematische Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 2.7.2 beschrieben (s. Glg. 2-68). Die Berechnung von $p(r)$ erfolgte mit Hilfe des von O. Glatter geschriebenen und von R. May für die SGI-Rechenmaschinen am ILL in Grenoble adaptierten Programmes ITP. Detaillierte und zusammenfassende Beschreibungen dieses Programmes finden sich bereits in anderer Literatur [Gla80, Gla91]. An diese Literatur lehnt sich auch die vorliegende Dissertation an, wenn im folgenden versucht werden soll, kurz auf das hinter dem Programm ITP stehende Prinzip und die wesentlichen Programmschritte einzugehen.

Das Programm ITP verwendet ein Verfahren, welches als „indirekte Fourier-Transformation“ (IFT) bezeichnet wird; indirekt deshalb, weil anstatt vom reziproken q -Raum der experimentell

bestimmten Streuintensitäten in den Ortsraum genau andersherum transformiert wird [Gla91]: Um $p(r)$ direkt aus $I(q)$ zu berechnen, müßte versucht werden, für die in Abbildung 3.8 anschaulich dargestellten Transformationen T Inverse bzw. Näherungen zu den inversen Transformationen zu suchen. Für dieses mathematische Problem gibt es (noch) keine direkte und eindeutige Lösung (s. Kap. 2.7.2), weil oszillierende Funktionswerte schwerer zu erkennen sind als einfache Funktionswerte wie im Falle der Paarverteilungsfunktion [Gla91] (s. Abb. 3.8). Stattdessen wird versucht, in einem iterativen Verfahren eine approximierte Streukurve $I_a(q)$ aus einer vorgegebenen $p(r)$ -Funktion heraus zu ermitteln und aus der Güte der approximateden Intensitäten $I_a(q)$ bezüglich den tatsächlich gemessenen Intensitäten $I(q)$ wiederum Rückschlüsse auf die zu berechnende Paarverteilungsfunktion zu ziehen.

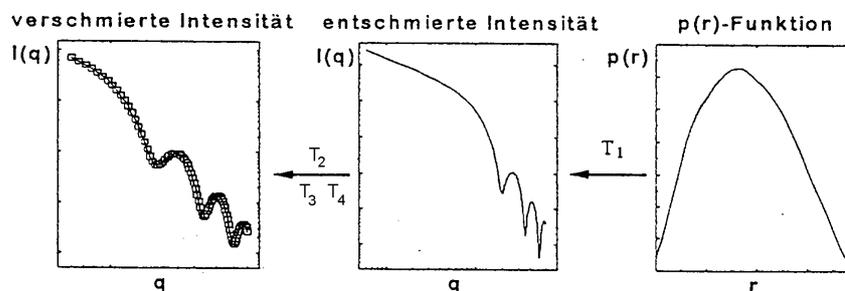


Abb. 3.8:

Prinzip einer IFT zur Berechnung der Paarverteilungsfunktion $p(r)$ aus gemessenen Streuintensitäten $I(q)$ [Gla91]. Die Verschmierung der Intensitäten ist zurückzuführen auf die Geräteverbreiterung und die Wellenlängenverschmierung.

Dazu verwendet man eine Linearkombination von Basisfunktionen zur Beschreibung von $p(r)$ und $I_{\text{exp}}(q)$. Eine Transformation ist dann linear, wenn sie auf eine Summe angewendet dasselbe Resultat liefert, wie bei der Anwendung auf jeden einzelnen Summanden mit nachfolgender Summierung. Durch die Linearität der Transformation können Entwicklungskoeffizienten durch Anpassung an die experimentelle Streuintensität ermittelt werden. Eine Voraussetzung für dieses Verfahren ist die räumliche Begrenzung der $p(r)$ -Funktion. Dies ist für verdünnte Systeme erfüllt, da für sie der Strukturfaktor gleich 1 ist. Im einzelnen werden folgende Programmschritte durchgeführt:

- Zuerst wird die $p(r)$ -Funktion durch eine lineare Kombination kubischer B-Splines $\phi_i(r)$ (glockenförmige Kurven, die als Faltung einer Stufenfunktion definiert sind [Gla77]) approximiert. Man erhält für die approximierte Paarverteilungsfunktion $p_a(r)$:

$$p_a(r) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(r) \quad \text{für } 0 \leq r \leq D_{\text{max}}, \quad (3-7)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten c_i und Zahl der Splines N noch unbekannt sind.

- Dann wird die zugehörigen Streukurve $I_a(q)$ durch FT unter Berücksichtigung der Geräteverbreiterung (soweit vorhanden zurückzuführen auf das instrumentelle Auflösungsvermögen) und der Wellenlängenverschmierung (s. Kap. 3.1) berechnet. Die Wellenlängenverschmierung ist mittels der Faltung T_2 , das Längen- bzw. Breitenprofil der Geräteverbreiterung mittels den Faltungen T_3 bzw. T_4 mit dem Streusignal verbunden[Gla91]:

$$I_a(q) = \sum_{i=1}^N c_i T_4 T_3 T_2 T_1 \phi_i(r). \quad (3-8)$$

- Nun erfolgt eine Anpassung von $I_a(q)$ an $I_{\text{exp}}(q)$ durch Berechnung von c_i mit Hilfe der Summe der kleinsten Fehlerquadrate L , wobei für L gilt:

$$L = \sum_{k=1}^M \frac{[I_{\text{exp}}(q_k) - I_a(q_k)]^2}{\sigma^2(q_k)}, \quad (3-9)$$

mit M : Zahl der experimentellen Punkte,
 σ : Standardabweichung.

Die auf diese Weise ermittelten Lösungen für $p_a(r)$ oszillieren noch stark um die reale $p(r)$ -Funktion. Diese Oszillationen sind physikalisch irrelevant und entstehen durch den statistischen Fehler der experimentellen Daten. Betrachtet man die Lösungen der Entwicklungskoeffizienten c_i , so geht das Instabilitätsproblem mit der Erhöhung der Norm einher, für die gilt: $N_c = \sum c_i^2$. Letzlich werden die Oszillationen durch die sehr große Differenz der Amplituden zwischen zwei Nachbarsplines $\phi_i(r)$ verursacht [Stö96]. Ohne eine zusätzliche Nebenbedingung ist es nicht möglich, eine physikalisch sinnvolle Lösung für die Abstandsfunktion zu finden [Gla88].

- Eine Möglichkeit der Stabilisierung ist die Minimierung der 1. Ableitung der Norm N_c nach dem Index i [Gla77]:

$$N'_c = \sum_{i=1}^{N-1} (c_{i+1} - c_i)^2 \quad (3-10)$$

- Es wird in dem Programm ITP eine weitere Stabilitätsbedingung eingeführt, die N'_c mit dem sogenannten Lagrange Faktor λ an L (s. Glg. 3-9) koppelt und minimiert [Gla77]:

$$(L + \lambda N'_c) = \text{Minimum} . \quad (3-11)$$

λ gibt an, wie stark die Stabilisierungsbedingung berücksichtigt wird. Mit steigendem Lagrange Multiplikator werden aufgrund der zunehmenden Stabilisierung (N'_c) die Oszillationen abnehmen, ohne daß die Güte der Approximation verschlechtert wird. Für $\lambda \rightarrow \infty$ ge-

schiebt die Stabilisierung nur noch auf Kosten der Approximationsgüte. λ_{opt} stellt also ein Gleichgewicht zwischen der Güte der Approximation und der Stabilisierung her.

- Die Bestimmung von λ_{opt} erfolgt über einen Stabilitätsplots (s. Abb. 3.9, Auftragung von λ gegen σ und N_c). λ_{opt} liegt an der Stelle, an der $N_c'' = 0$ gilt und σ noch klein ist.

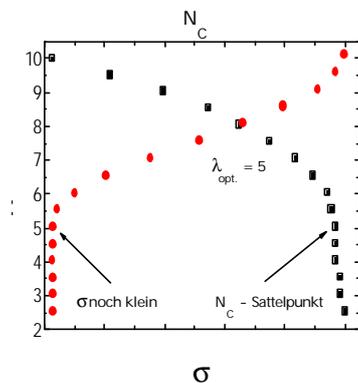


Abb. 3.9:

Auftragung von I gegen die Standardabweichung s (Kreise) und der Norm N_c (Quadrate) zur Ermittlung des optimalen Lagrange Faktors I_{opt} .

I_{opt} liegt an der Stelle, an der N_c einen Sattelpunkt hat ($N_c' = \text{Min.}$, $N_c'' = 0$) und s noch klein ist.

Das ITP-Programm von O. Glatter besteht aus zwei Teilen. In dem ersten eigentlichen Programm ITP geschieht die Erstellung eines Stabilitätsplots gemäß Abbildung 3.9. Dabei werden folgende, wichtige Parameter in einem Eingabe-File IN.ITP vorgegeben:

- Die maximale Dimension des Teilchens D_{max} , die durch den kleinsten q -Wert der gemessenen Streukurve ($D_{\text{max}} \leq \pi/q_{\text{min}}$) begrenzt wird. Für eine Kugel mit dem Radius R ist D_{max} gerade ihr Durchmesser.
- Die Zahl der B-Splines N , für die gilt: $10 < N < 40$ (Standardwert: 20).
- Der Wertebereich von λ und $\Delta\lambda$.

Nach der Wahl des optimalen Lagrange Multiplikators λ_{opt} aus dem Stabilitätsplot werden in dem zweiten Programm ITO die verschmierte Intensität, die entschmierte Intensität und die $p(r)$ -Funktion aus den Entwicklungskoeffizienten q berechnet, wobei der optimale Lagrange Multiplikator λ_{opt} aus einem File IN.ITO eingelesen wird.

3.2.3. Datenanalyse mittels Entfaltung

Die eigentliche Berechnung der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ erfolgt mit Hilfe des ebenfalls von O. Glatter geschriebenen und von R. May für die SGI-Rechenmaschinen am ILL in Grenoble adaptierten Programmes DECON. Auf das dahinter stehende Prinzip und die wesentlichen

Programmabfolgen soll auch hier kurz eingegangen werden. Wie schon in Kapitel 3.2.2 lehnt sich auch hier die Darstellung wieder an den Ausführungen O. Glatters an [Gla80, Gla91].

Da aufgrund der Kugelsymmetrie keine Information durch radiale Mittelung verloren geht, kann im Prinzip aus der eindimensionalen Streukurve $I(q)$ die eindimensionale radiale Dichtefunktion berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen der Streuintensität und der Abstandsfunktion ist in Kapitel 2.7.2, Gleichung (2-68) gegeben. Im Falle kugelsymmetrischer Teilchen gilt ein ähnlicher Zusammenhang auch für die Streuamplitude und der radialen Dichtefunktion gemäß Kapitel 2.7.2, Gleichung (2-58):

$$E_s(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \Leftrightarrow \text{FT} \Rightarrow \rho(r) = (1/2)\pi^2 \int_0^{\infty} E_s(q) q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq. \quad (3-12)$$

Die Rückrechnung der Streuintensität $I(q)$ zur radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ gestaltet sich schwierig, weil der einfacher erscheinende Weg über die Streuamplituden $E_s(q)$ gemäß Kapitel 2.6, Gleichung (2-41) zum sogenannten Phasenproblem führt, d.h. der Bestimmung des richtigen Vorzeichens beim Wurzelziehen aus den Intensitäten. Dafür gibt es keine allgemeine Lösung. Stattdessen macht man sich den Zusammenhang zwischen $I(q)$ und dem Faltungsquadrat der radialen Dichtefunktion gemäß den Gleichungen (2-60) und (2-62) in Kapitel 2.7.2 zunutze und bedient sich eines Verfahrens zur Inversion der Operation des Faltungsquadrates gemäß Kapitel 2.7.2, Gleichung (2-61) oder - anders ausgedrückt - einer Entfaltung („deconvolution“) von $\tilde{\rho}^2$.

Im Prinzip beginnt man den Rechenansatz zur Lösung des Problems ähnlich wie bei der IFT-Methode im Ortsraum. Man macht zunächst einen Reihenansatz für die radiale Dichtefunktion in der gewohnten Form und erhält so die genäherte radiale Dichtefunktion $\bar{\rho}(r)$ (vergl. Kap. 3.2.2, Glg. 3-7):

$$\bar{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(r), \quad (3-13)$$

wobei die Funktionen $\varphi_i(r)$ diesmal einfache Stufenfunktionen sind.

Die Näherung für die Dichtefunktion in Gleichung (3-13) entspricht einer genäherten Paarverteilungsfunktion $\bar{\rho}(r)$ der Form:

$$\bar{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N v_{ii}(r) c_i^2 + 2 \sum_{i>k}^N v_{ik}(r) c_i c_k. \quad (3-14)$$

Die exakt berechenbaren Überlappungsintegrale $v_{ii}(r)$ (zur näheren Erläuterung sei hier auf die Literaturvorlage [Gla91] verwiesen) beschreiben die Überlappung der i -ten mit der k -ten Stufe, wobei eine Stufe (Schale) um den Betrag r verschoben wurde.

Weil das Gleichungssystem (3-14) nicht direkt lösbar ist, bedient man sich auch hier der Linearisierung. Dabei werden zuerst Startwerte $c_i^{(0)}$ gewählt und zwar in der Form, daß alle c_i gleich groß sind und ihr Wert so festgelegt wird, daß das Integral über $\bar{p}(r)$ gleich dem Integral über die vorgegebene Funktion $p(r)$ ist. Anschließend berechnet DECON für die so gewählten Koeffizienten die Paarverteilungsfunktion $\bar{p}^{(0)}(r)$ und damit die Differenzfunktion

$$\Delta p(r) = p(r) - \bar{p}^{(0)}(r). \quad (3-15)$$

Danach wird $c_i^{(0)}$ durch Hinzufügen von Korrekturtermen Δc_i so verändert, daß die Differenzfunktion $\Delta p(r)$ gegen Null geht. Dazu muß folgende Gleichung gelöst werden:

$$\Delta p(r) = \sum_{i=1}^N v_{ii}(r)[(c_i + \Delta c_i)^2 - c_i^2] + 2 \sum_{i>k}^N v_{ik}(r)[(c_i + \Delta c_i)(c_k + \Delta c_k) - c_i c_k]. \quad (3-16)$$

Zur Lösung dieser Gleichung muß linearisiert werden. Nach Eliminierung aller Glieder zweiter Ordnung erhält man:

$$2 \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N c_i v_{ik}(r_j) \Delta c_k = \Delta p(r_j), \quad (3-17)$$

mit $j = 1, 2, 3, \dots, M$ und $M > N$.

Diese Gleichungen können in der Form

$$A_{jk} \Delta c_k = \Delta p_j \quad \text{oder} \quad A \Delta c^{(0)} = \Delta p^{(0)}, \quad (3-18)$$

$$\text{mit } A_{jk} = 2 \sum_{i=1}^N c_i v_{ik}(r_j)$$

geschrieben werden. Die Lösung des Gleichungssystems (3-18) erfolgt auch hier mit Hilfe der Summe der kleinsten Fehlerquadrate unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Funktion $p(r)$. Daraus ergeben sich die Korrekturen Δc und mit ihnen die verbesserten Koeffizienten:

$$c_i^{(1)} = c_i^{(0)} + \Delta c_i. \quad (3-19)$$

In einem iterativen Verfahren wird die ganze Prozedur ab Gleichung (3-15) bzw. (3-17) für immer neuere Korrekturen wiederholt. Die Stabilisierung dieser instabilen Gleichungen erfolgt genau wie bei ITP mit Hilfe eines Lagrange-Multiplikators λ , nur daß hier bei jeder Wahl des Stabilitätsparameters ein iteratives Verfahren zur Berechnung der Lösungskoeffizienten angewendet werden muß.

3.3. Aufbau der Lichtstreuapparatur

Auf den folgenden Seiten soll der Versuchsaufbau zur praktischen Durchführung der Lichtstreuexperimente an hochverdünnten Proben von Polymermikronetzwerken zur Teilchencharakterisierung und an konzentrierten Kolloidsuspensionen zur Untersuchung ihrer Struktur und Dynamik näher beschrieben werden.

Als Lichtquelle wird zur Charakterisierung der Polymermikronetzwerke ein Argonionenlaser (Ar-Laser) „Innova 90-2“ der Firma Coherent, zur Messung ihrer Struktur und Dynamik mittels SLS und DLS ein Helium-Neon-Laser (HeNe-Laser) Modell 1344P der Firma Uniphase verwendet. Der Ar-Laser ist mit einem beheizbaren Etalon ausgerüstet und wird bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ in der TEM_{00} -Mode betrieben. Dadurch wird sichergestellt, daß die Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt einem Gauss'schen Profil entspricht [Heu91]. Seine Leistung (max. 700 mW) ist über ein Netzteil variabel einstellbar. Die dabei auftretende enorme Wärmeentwicklung erfordert eine Kühlung mit Wasser (Wasserfluß: 8.5 l/min bei 30° Höchsttemperatur, Wasserdruck: mindestens 1.76 kg/cm², maximal 3.52. kg/cm²). Der luftgekühlte ebenfalls in der TEM_{00} -Mode betriebene HeNe-Laser emittiert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ eine Leistung von 17 mW.

Bei der verwendeten Lichtstreuanlage handelt es sich um eine Standardapparatur der Firma ALV GmbH (ALV/ DLS/ SLS-5000 System: „Compact Goniometer System“). Ein Gesamtschema ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Alle Komponenten der Apparatur befinden sich auf einem aktiv schwingungsgedämpften Tisch (Firma Mikroplan) in einem klimatisierten Meßlabor. Die Grundplatte des Tisches und alle weiteren elektrischen Komponenten sind gegen elektrostatische Aufladung geerdet.

Zur Überprüfung der Primärstrahlintensität auf Fluktuationen wird ein Teil des Primärstrahls über einen Strahlteiler ausgekoppelt, auf eine lichtempfindliche Diode geleitet und dort detek-

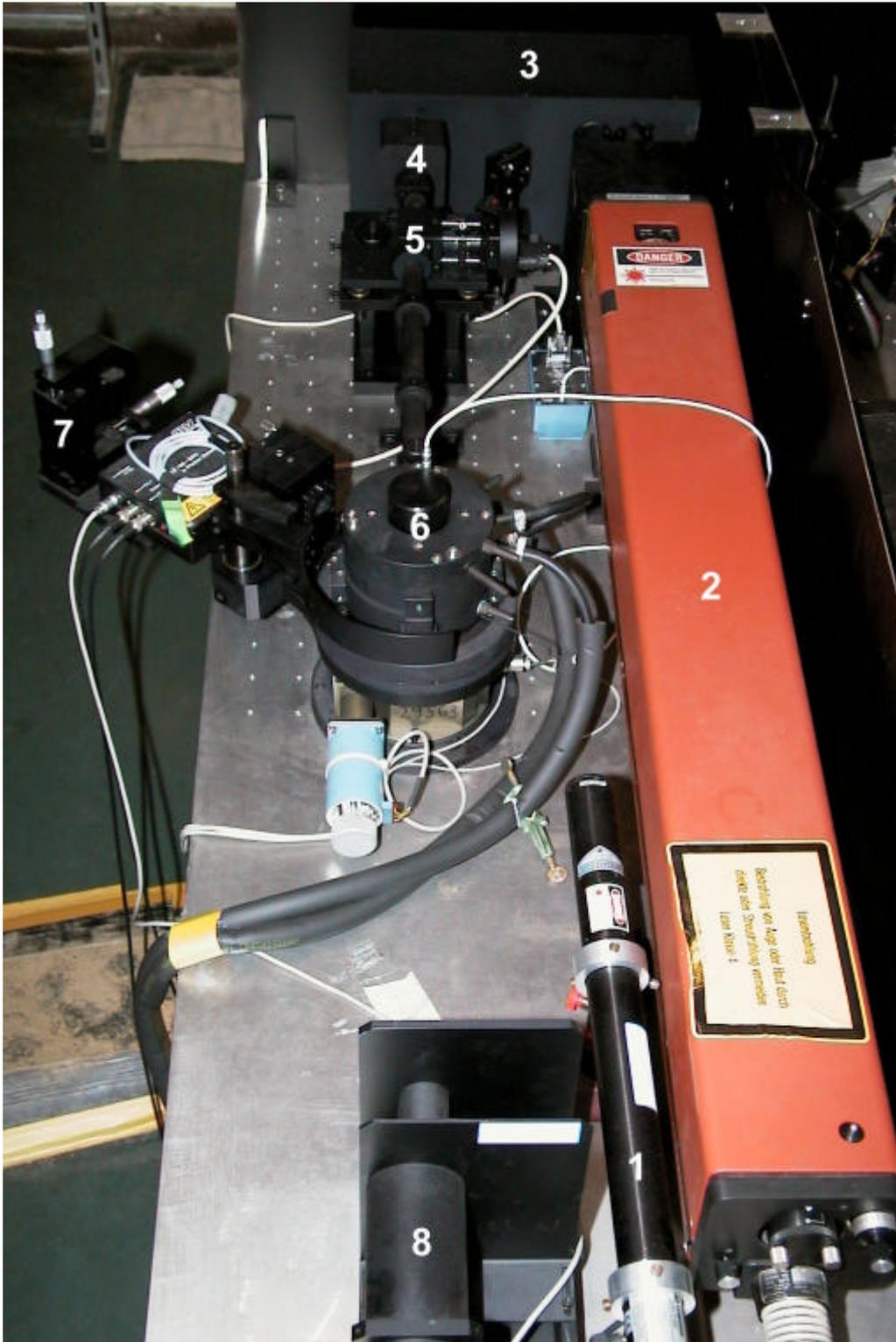


Abb. 3.10:

Apparativer Aufbau der Lichtstreuanlage. Komponenten: (1) HeNe-Laser der Firma Uniphase, (2) Ar-Laser der Firma Coherent, (3) Spiegelkasten, (4) Laserstrahloptimierungseinheit, (5) Monitor-Dioden-Einheit, (6) Drehtisch mit Goniometertopf (enthält Probenkopf und „indexmatch“-Bad), (7) Goniometerarm, enthält (von links nach rechts): Justier-Doppelnadel-System, Photomultiplier, mono-mode Lichtleitfaser, Einkoppeleinheit, (8) Projektionsoptik zur Justage des Laserstrahls.

tiert (Abb. 3.10, (5)). Eine Einteilung dieser Monitordiode in vier Sektoren ermöglicht die Kontrolle sowohl der Primärstrahlintensität als auch der Strahlage während der gesamten Meßzeit. Der Goniometertopf (Abb. 3.10, (6)) enthält ein „indexmatch“-Bad mit planparallel geschliffenen Ein- und Austrittsfenstern, in dem sich zentrisch die Probe in einer Quarzglasküvette der Hellma GmbH & Co. (Mühlheim, Art.-Nr.: 370003, Katalog-Nr.: 540.110-QS) befindet. Als Standardbadflüssigkeit wird Toluol eingesetzt. Die Verwendung eines „indexmatch“-Bades verringert den Effekt der Oberflächenkrümmung an den Grenzflächen Quarzglas/ Luft, was wiederum einhergeht mit einer Verminderung der Strahldivergenz, die ansonsten auf Grund der Brechungsindexunterschiede von Probe/Quarzglas immer auftritt. Die damit verbundene Reduzierung der Vorwärts- und Rückstreuungseffekte der Küvette macht einen größeren Winkelbereich von 30° bis 150° vor allem in statischen Lichtstreuexperimenten nutzbar. Anderenfalls wären ohne Verwendung eines „indexmatch“-Bades lediglich Winkelbereiche zwischen 50° und 100° für die DLS zugänglich [Kir96]. Als Probenhalterung kann bei der SLS und DLS konzentrierter Proben ein in der eigenen Werkstatt des Instituts hergestellter drehbarer Probenaufsatz verwendet werden. Ein angeschlossener Wechselstrommotor mit Getriebe sorgt für Umlaufgeschwindigkeiten von 1 Umdrehung/Min. und gewährleistet dadurch die Detektion ensemblegemittelter Streuintensitäten $\langle I(q) \rangle_E$ (vergl. Kap. 2.8.2). Die Temperierung des Bades geschieht über einen Thermostaten der Firma Haake DC3/ K20 und erlaubt Messungen in einem Temperaturbereich von 250 bis 353 K mit einer Temperatur-Konstanz von ± 0.2 K. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 293.15 ± 0.5 K durchgeführt.

Das von der Küvette ausgehende Streulicht wird über ein optisches Monomodefaser-Detektionssystem als Einkoppeleinheit (Abb. 3.10, (7), O/Z Kollimator vom Typ Mod. ODS-125) in ein für $\lambda = 488$ nm polarisationserhaltendes Lichtleitfaser-Kabel eingekoppelt. Dabei wird das in die Glasfaser eingespeiste Laserlicht an den Wänden total reflektiert, und es treten an den Oberflächen nur sehr geringe Verluste auf. Zur Herabsetzung der Pulsverbreiterung durch spektrale Laufzeitdifferenzen werden Monomodefasern verwendet. 10 oder auch 100 solcher dünnen Glasfasern werden zu Kabeln zusammengefaßt. Detailliertere Beschreibungen bezüglich des Vorteils der Faserdetektion gegenüber einem Standard-Aufbau mit zwei Lochblenden zur Definition des q -Vektors werden in der Literatur diskutiert [Ric93, Kir94, Kir96] und sollen hier deshalb nicht wiederholt werden.

Der O/Z Kollimator ist durch eine x/y- sowie Transjustageeinheit bezüglich Schwenkung und Verkipfung zur Streuebene räumlich positionierbar. Die gesamte Detektionseinheit befindet sich auf einem Goniometerarm, der sich über eine automatische Winkelsteuerung im Bereich von -5° bis 180° mit einer Winkelauflösung des Schrittmotors von $1/100^\circ$ bewegen läßt. Am Ende der Glasfaser wird das Streulicht optoelektronisch detektiert und in ein elektrisches Sig-

nal umgewandelt. Dazu gelangt es über die Monomodefaser in einen Photomultiplier (Typ ALV/SO - SIPD), der über ein Hochspannungsnetzteil mit einer Spannung von 1500 V betrieben wird. Die vom Photomultiplier abgegebene Pulszahl ist proportional zur Zählrate der detektierten Streuintensitäten. Sie wird über einen Preamplifier / Diskriminator und ECL-TTL Pulswandler umgewandelt und mittels eines Multiple-Tau-Hardware-Korrelators Typ ALV 5000E ausgewertet.

Als Besonderheit ist im Hardware-Korrelator ein Pseudo-Korrelation-Setup ALV/ SO-SIPD eingebaut. Es enthält einen Strahlteilerwürfel, welcher ein eingekoppeltes Lichtsignal in zwei gleiche Strahlen identischer Intensität und temporärer Autokorrelation teilt und dient der Eliminierung sogenannter Nachpulse. Bei den Nachpulsen handelt es sich um bei der Verwendung eines einzelnen Photomultipliers gerade bei niedrigen Zählraten und kurzen Korrelationszeiten auftretende photomultiplier-spezifische elektrische Impulse, die zu einer Verfälschung der Korrelationsfunktion führen und die mit der von einer Probe detektierten Streustrahlung nicht im Zusammenhang stehen. Für eine genauere Erläuterung des Prinzips der Pseudo-Kreuzkorrelation sei auch hier auf die Literatur verwiesen [ALV96, Sce97].

3.4. Datenauswertung der Lichtstreuexperimente

Voraussetzung zur Durchführung der DLS ist eine Hochgeschwindigkeits-Datenverarbeitung auf Hardware-Basis durch einen Korrelator. Die Funktionsweise eines Korrelators basiert auf den in der Literatur [Ber76] dargestellten Zusammenhang zwischen Fluktuationen und Zeitkorrelationsfunktionen (s. Kap. 2.8.1, Glg. 2-85):

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(q, t)I(q, t + \tau) dt . \quad (3-20)$$

Dabei ist T die Meßdauer des Experiments. Ein in der DLS für ergodische Proben gemessenes Intensitäts-Fluktuationmuster äußert sich in einer zeitabhängigen Schwankung der in diskreten Abständen von Δt gemessenen Streulichtintensitäten um ihren zeitlichen Mittelwert $\langle I \rangle_T$, wie in Abbildung 3.11 dargestellt. Durch die Zeitkorrelationsfunktion wird das Maß für die Selbstähnlichkeit eines Zustandes zur Zeit t mit einem Zustand zum Zeitpunkt $t+\tau$ ausgedrückt.

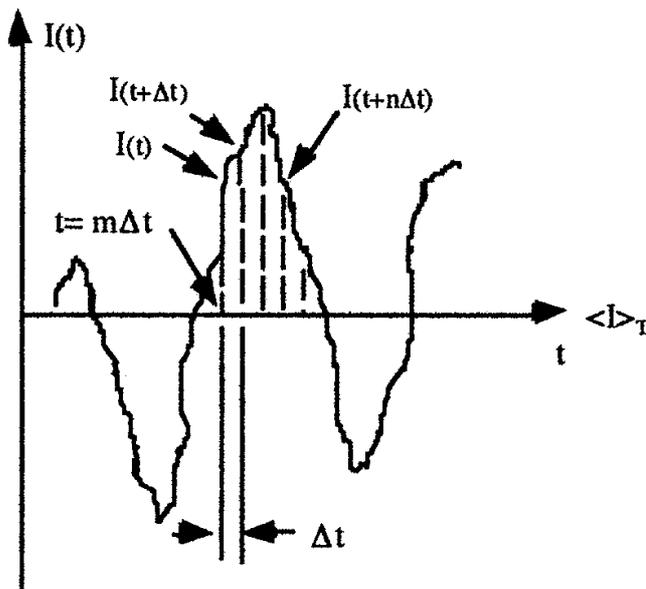


Abb. 3.11:
Darstellung der zeitabhängigen Schwankung der in diskreten Abständen von Δt gemessenen Streulichtintensitäten um ihren zeitlichen Mittelwert $\langle \dots \rangle_T$ über die gesamte Meßzeit T [Ber76].

Zur praktischen Berechnung der unnormierten Intensitätsautokorrelationsfunktion muß der Computer eine Diskretisierung des Integrals durchführen, wodurch dieses in eine berechenbare Summe der Form

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j I_{j+n}, \quad (3-21)$$

mit $t: j\Delta t$: momentaner Zeitpunkt,
 $t: n\Delta t$: Verzögerungszeit, welche zu einen späterer Zeitpunkt $j\Delta t + n\Delta t$ führt,
 $T: N\Delta t$: Gesamtmeßzeit, mit
 N : Anzahl der Intervalle

übergeht. Der Korrelator arbeitet dabei mit einem festen Schema von Korrelationszeiten, die in logarithmischer Anordnung einen Zeitbereich von $200 \cdot 10^{-9}$ Sek. bis zu einigen Stunden abdecken: Zunächst werden die TTL-Pulse (s. Kap. 3.3), die der Anzahl an detektierten Photonen proportional sind, in einem Zeitintervall T (unterteilt in „sample“-Zeiten Δt) gezählt. Dann wird die Messung zu einem späteren Zeitpunkt $t + \tau = j\Delta t + n\Delta t$ wiederholt. Anschließend wird diese Messung mit dem vorherigen Ergebnis für $t = j\Delta t$ multipliziert und über all diese Produkte summiert. Die letzten beiden Schritte werden für j verschiedene Kanäle (korrespondierend zu den verschiedenen Verzögerungszeiten τ) parallel ausgeführt. Eine Normierung auf die zeitgemittelte Streustrahlintensität führt zur Bildung der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau)$ (s. Kap. 2.8.1, Glg. 2-86) Die detaillierte Funktionsweise eines Hardware-Korrelators und die in ihm durchgeführten Berechnungen werden in den Arbeiten von Klaus Schätzel ausführlich diskutiert [Scä81, Scä86, Scä90, Scä93].

Unterschiede der Datenkorrektur zwischen SANS und SLS

Bei der SLS wird auf eine ähnlich aufwendige Aufarbeitung der Rohdaten, wie dies bei der SANS geschieht, weitestgehend verzichtet. So werden z.B. Transmissionsmessungen nicht durchgeführt. Dies hängt zu einen damit zusammen, daß bei der Lichtstreuung meistens zylindrische Küvetten als Probenhalter verwendet werden, Transmissionsmessungen jedoch zur Gewährleistung eines rechtwinkligen Auftreffens der einfallenden Welle sinnvoll nur in Rechteck-Küvetten durchgeführt werden können. (Außerdem ist die mit zylindrischen Küvetten verbundene Oberflächenkrümmung der Glaswand bei der Auswertung von Transmissionsmessungen mathematisch schwieriger zu handhaben.) Zum anderen kommt es wegen der Verwendung eines mit Toluol gefüllten „indexmatch“-Bades, in welches sich die Küvette mit der Probe befindet, zu einer Brechungsindexanpassung des Probenhalters ($n_D = 1.46322$) mit dem umgebenden Mediums ($n_D = 1.497$), welches die einfallende Lichtwelle vor Eintritt in die Küvette passieren muß (s. Kap. 3.3). Die Streuung an der Küvettenglaswand kann deshalb vernachlässigt werden. Untergrundstreuung kommt in der SLS natürlich genauso vor wie in der SANS, kann aber wegen den gegenüber der SANS ungleich stärker streuenden Proben als vernachlässigbar klein angesehen werden. Dagegen kann die Mehrfachstreuung in Abhängigkeit von dem Brechungsindexunterschied des untersuchten kolloidalen Systems zum Lösungsmittel bei der SLS bereits bei geringen Teilchenkonzentrationen zu großen Beeinträchtigungen der Meßergebnisse führen (s. Kapitel 4.3.1). Lediglich der Abzug der Lösungsmittel-Intensitäten erweist sich gerade für Teilchen, deren Brechungsindex denen des Lösungsmittel angepaßt ist, als unabdingbar. Die Auswirkung von Lösungsmittel-Effekten auf die Teilchencharakterisierung via SLS wird in Kapitel 4.3.3 eingehend beschrieben. Durch Abzug der Streulichtintensitäten des Lösungsmittels können auch gleichzeitig Untergrundeffekte, soweit überhaupt signifikant detektierbar, eliminiert werden.

Die Normierung der Ergebnisse der SLS auf absolute Intensitäten, wie es teilweise in der Literatur geschieht [Jer97], ist für die Forschungsziele der vorliegenden Dissertation irrelevant, weshalb darauf verzichtet wird.

4. Synthese und Charakterisierung der Polymermikronetzwerk-Kolloide

4.1. Untersuchtes System

Bei dem in der vorliegenden Dissertation untersuchten System handelt es sich um kugelförmige Polystyrol- (PS-) Mikronetzwerk-Kolloide. Im Unterschied zu herkömmlichen Polymerlatex-Teilchen, in denen das Polymer in Form separater Einzelketten vorliegt, sind die Polymerketten in den Mikronetzwerken miteinander verbunden. Erzeugt wird diese Struktur dadurch, daß man einen bifunktionellen Vernetzer in Form von Di-iso-propenylbenzol (DIPB) als Comonomer verwendet. Unter der Vernetzungsdichte (VD, auch als Vernetzungsgrad bezeichnet) versteht man die reziproke mittlere Anzahl von Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten. Eine Vernetzungsdichte von 1:10 bedeutet also, daß sich zwischen zwei Vernetzungspunkten im Mittel zehn Monomereinheiten befinden (s. Abb. 4.1). Für die Konzeption der Synthesen (s. Kap. 4.2.2) ist dabei zu beachten, daß jedes bifunktionelle Vernetzungsmolekül zwei reaktive Zentren zur Verfügung hat, so daß man, um z.B. einen Vernetzungsgrad von 1:10 zu erzielen, die beiden Comonomeren in einem molaren Verhältnis von 1:20 einsetzen muß.

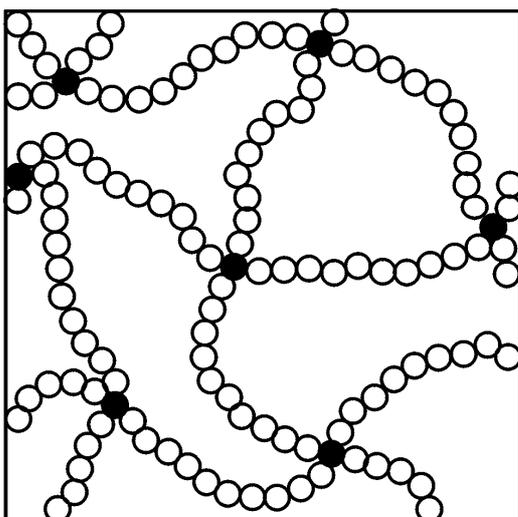


Abb. 4.1:
Veranschaulichung der Vernetzungsdichte. Dargestellt ist ein Vernetzungsgrad von 1:10, d.h. es befinden sich im Mittel zehn Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten.

Für Polymermikronetzwerk-Kolloide wird ein intermediäres Verhalten zwischen dem konventioneller sterisch stabilisierter Kolloid-Dispersionen und dem makroskopischer Gele (s. Abb. 4.2) angenommen [Bah98]. Gibt man sie in ein gutes Lösungsmittel (LM), so nehmen die Polymer-

kugeln dieses unter Quellung auf. Genau genommen liegt also keine Dispersion, sondern eine Lösung kugelförmiger Polystyrolmikronetzwerke vor. Unter dem Quellungsgrad S („swelling ratio“) versteht man das Verhältnis aus dem Teilchenvolumen in gelöstem, gequollenem Zustand und seinem Volumen in ungelöstem Zustand wie z.B. in wässriger Suspension. Er ist über folgender Gleichung definiert:

$$S = \frac{V_{\text{gelöst}}}{V_{\text{ungelöst}}} = \left(\frac{R_{\text{LM}}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^3. \quad (4-1)$$

Aufgrund der internen kovalenten Vernetzung bleibt die kugelförmige Gestalt der Teilchen und damit ihr kolloidaler Charakter erhalten.

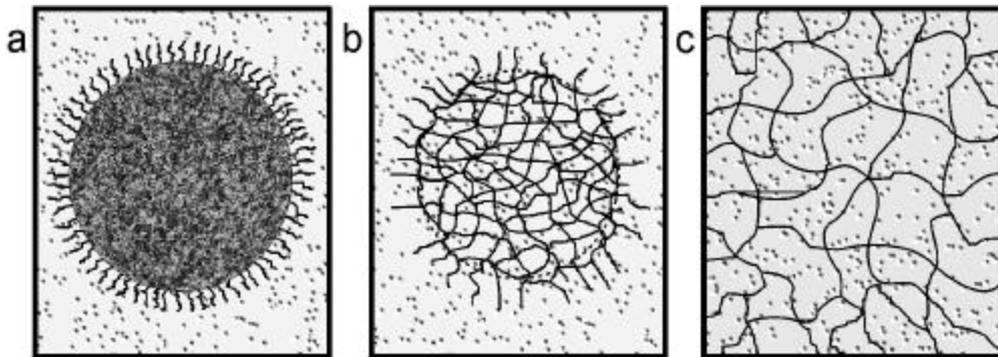


Abb. 4.2:

Für ein gequollenes, kugelförmiges Polymernetzwerk-Kolloid (b) wird intermediäres Verhalten zwischen dem konventioneller sterisch stabilisierter Kolloide (a) und dem makroskopischer Polymer-Gele (c) erwartet.

Die Stabilisierung in organischem Lösungsmittel ist der von sterisch stabilisierten Kolloiden sehr ähnlich. Die gegenseitige Durchdringung von Polymerketten verschiedener Kolloidteilchen ist aus entropischen Gründen energetisch ungünstig, weil die Polymersegment-Lösungsmittel-Wechselwirkung bevorzugt ist. Die Besonderheit von Polymernetzwerk-Kolloiden gegenüber konventionellen Kolloiden ist zum einen, daß zur Vermeidung von Aggregation keine spezielle Stabilisierung (wie z.B. bei Polystyrol-latexes in Wasser) erforderlich ist, zum anderen, daß unterschiedliche Vernetzungsdichten gezielt eingestellt werden können (s. Abb. 4.3).

Änderungen in der Vernetzungsdichte haben Auswirkungen auf die Kompressibilität, die Oberflächenstruktur und - damit zusammenhängend - auch auf das Wechselwirkungspotential der Teilchen [Frz95, Ren96, Stö96, Bah96]. Auf welche Weise die Vernetzungsdichte das Wechselwirkungspotential beeinflusst, ist im Detail noch nicht bekannt.

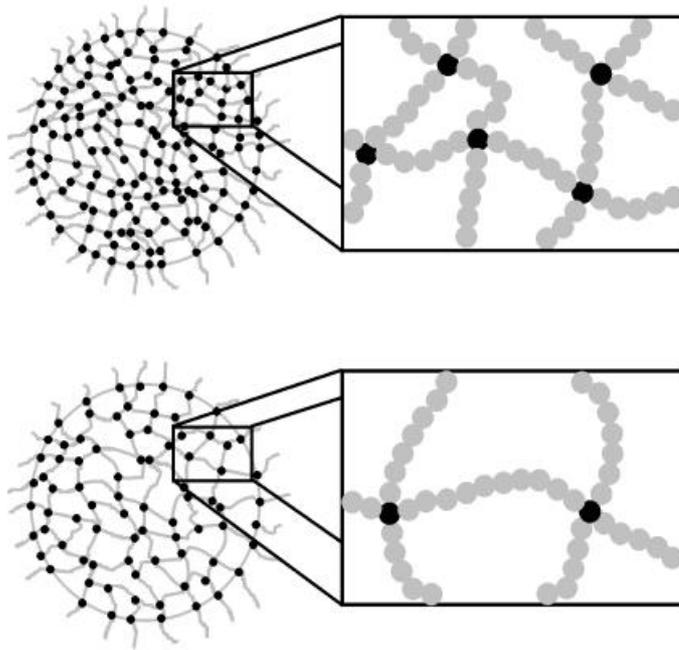


Abb. 4.3:
Auswirkung der mittleren Anzahl an Vernetzungspunkten auf die Vernetzungsdichte von Polymernetzwerk-Kolloiden am Beispiel 1:5 (oben) und 1:10 (unten) vernetzter Teilchen.

Es ist jedoch zu vermuten, daß mit zunehmender Vernetzungsdichte die Volumenquellung und damit die Kompressibilität der Teilchen reduziert wird. Gleichzeitig geht auch die Länge der losen Kettenenden („dangling ends“) an der Kugeloberfläche (s. Kap. 2.3.4) (bei zunehmender Belegungsdichte) zurück, welche dieselbe Rolle spielen wie die chemisch auf die Oberflächen aufgepfropften Polymere sterisch stabilisierter Kolloide. Im Grenzfall hoch vernetzter Polymernetzwerke wird selbst bei hohen Kolloidkonzentrationen ein Wechselwirkungspotential „harter Kugeln“ erwartet, wie dies für sterisch stabilisierte Kolloide (z.B. PMMA-Teilchen in Dekalin und Kohlenstoffdisulfid [PvM86, PvM87b]) typisch ist [Kir96, Bah96].

Mit abnehmender Vernetzungsdichte wird die Oberflächenbedeckung der Teilchen mit losen Kettenenden ebenfalls reduziert, gleichzeitig aber auch die Länge der „dangling ends“ zunehmen. Um zu einer ersten Abschätzung der Oberflächenbedeckung der unterschiedlich vernetzten Polymernetzwerke zu kommen, wird von einer homogenen Verteilung der Vernetzungspunkte innerhalb der Teilchen ausgegangen. Für die Länge der PS-Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzern (z.B. für 1:10 vernetzte Teilchen 10 Monomereinheiten) wird unter der Voraussetzung, daß die Monomerketten als statistische Knäuel vorliegen, der entsprechende Gyrationradius R_G angesetzt. Für R_G wird in Anlehnung an [Vol88] näherungsweise die Formel $0.238 \text{ nm} \cdot (n_{\text{Monomer}})^{1/2}$ angewendet (vergl. Glg. 4-2), wobei der Zahlenwert 0.238 nm sich aus der Länge einer Monomereinheit im guten Lösungsmittel ergibt [Brl75] und n_{Monomer} für die VD-abhängige Anzahl der PS-Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten steht. Die Ergebnisse für die Belegungsdichte der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche (Anzahl der Ketten $n_{\text{Ketten}} / \text{nm}^2$) und dem daraus resultierenden Abstand zwischen zwei losen Kettenen-

den sind für die in der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Vernetzungsdichten in Tabelle 4.1 eingetragen. Mit aufgenommen sind die Zahlenwerte für die Kettenlänge L_{Kette} der „dangling ends“, wie sie sich für eine gestreckte Konformation (vergl. Kap. 2.4.1, Abb. 2.16) ergeben würden und der Gyrationradius der „dangling ends“ unter der Annahme eines statistischen Knäuels. Zur Ermittlung von L_{Kette} wurde lediglich der Zahlenwert für die Länge einer Monomereinheit im guten Lösungsmittel (0.238 nm) mit der Anzahl an Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten multipliziert.

Tab. 4.1:

VD	1:10	1:50	1:72	1:100
L_{Kette} der dangling ends [nm]	2.38	11.9	17.1	23.8
R_G der dangling ends [nm]	0.75	1.68	2.02	2.38
Belegungsdichte $[n_{Ketten}/nm^2]$	1.33	0.59	0.5	0.42
Kettenabstand [nm]	1.5	3.36	4.02	4.76

Zusammenfassung der Ergebnisse für die Kettenlänge L_{Kette} , den Gyrationradius R_G , die Belegungsdichte und den Kettenabstand der „dangling ends“ auf der Kolloidoberfläche der untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Vernetzungsdichten. Für die Vernetzungspunkte innerhalb der Polymernetzwerke wurde dabei eine homogene Verteilung vorausgesetzt. Die Berechnung der Belegungsdichte und des Kettenabstandes geschah unter der Annahme eines Gyrationradius R_G für die PS-Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten.

Man erkennt in Tabelle 4.1, daß eine abnehmende Vernetzungsdichte die „dangling ends“ wegen ihres zunehmenden Platzbedarfs nicht unbedingt zu einer zunehmend gestreckteren Konformation zwingt. Tatsächlich können die losen Kettenenden auf der Kugeloberfläche für alle in Tabelle 4.1 angegebenen Vernetzungsgrade theoretisch immer noch als statistische Knäuel angeordnet vorliegen.

Eine abnehmende Oberflächenbedeckung der Teilchen bei gleichzeitig ansteigender Länge der „dangling ends“ hat zur Folge, daß sich die Teilchen einerseits auf der Längenskala des Paarwechselwirkungspotentials eher berühren können, andererseits Interpenetrationen und Deformationen nicht auszuschließen sind. Als Ergebnis all dieser Oberflächeneffekte wird deshalb ein längerreichweitiges und „weicher“ repulsives Potential erwartet (s. Abb. 4.4). Während für den Grenzfall hoch vernetzter Polymernetzwerke bei einem Vernetzungsgrad von 1:10 noch „harte Kugel“-Verhalten nachgewiesen werden konnte [Ren96, Kir96, Piep], ist die erforderliche Vernetzungsdichte für das im entgegengesetzten Grenzfall erwartete „weiche“ Verhalten noch unbekannt. Ebenfalls noch nicht geklärt ist, ab welchen Konzentrationen niedrig vernetzter Polymernetzwerk-Kolloide die Individualität der einzelnen Kolloide verloren geht und sich die Eigenschaften konzentrierter Mikrogel-Dispersionen denen makroskopischer Polymergele annähern.

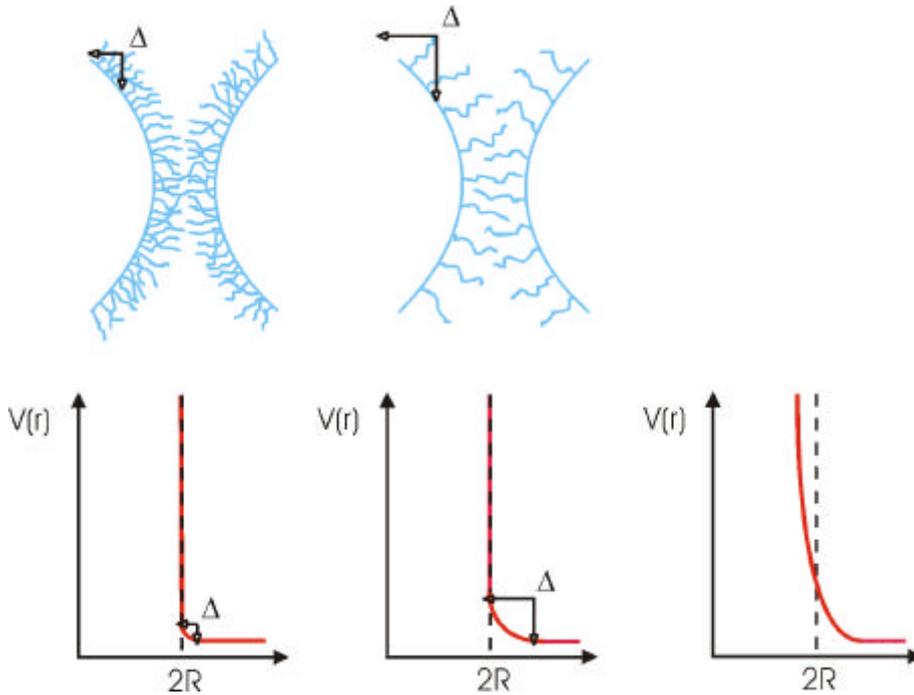


Abb. 4.4:

Auswirkung der vernetzungsdichte-abhängigen Oberflächenbelegung der Polymernetzwerke mit losen Kettenenden und ihre Folge für das Paarwechselwirkungspotential. Mit D ist die Kettenlänge der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche bezeichnet. Die linke und mittlere Abbildung skizzieren die Zunahme der Reichweite des repulsiven Potentials bei zunehmenden D . In der rechten Abbildung wird zusätzlich eine mögliche Interpenetration der Teilchen dargestellt.

Präparative Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Polystyrolmikronetzwerk-Kolloiden unterschiedlicher Vernetzungsdichten zur Untersuchung des Einflusses des Vernetzungsgrades auf das Paarwechselwirkungspotential zwischen zwei Kolloidteilchen und zur Untersuchung ihrer inneren Struktur. Desweiteren sollten von ein und demselben Vernetzungsdichten Polymernetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Teilchengröße synthetisiert werden, um den Einfluß des Verhältnisses zwischen Länge loser Kettenenden auf der Kugeloberfläche und des Gesamtradius der Teilchen (Δ/R) auf das Kolloid-Wechselwirkungspotential zu studieren (s. Kap. 1).

4.2. Darstellung

Zunächst wird in diesem Kapitel auf Grundlagen des hier angewendeten Syntheseverfahrens der Emulsionspolymerisation eingegangen. Es erlaubt in unserer Arbeitsgruppe die Herstellung von Latex-Teilchen in einem Größenbereich von 60 nm bis 1 μ m mit einer extrem geringen Teil-

chengrößenpolydispersität. Ausführliche Erörterungen zu diesem Thema finden sich in anderen Arbeiten [Ant90, Möl94, Kir94, Gil95, Kir96]. Die Emulsionspolymerisation gehört zusammen mit weiteren bekannten Polymerisationstechniken wie die Dispersions-, Fällungs- und Suspensionspolymerisation [Vol88, Ash88] zu dem sogenannten heterogenen Polymerisationsverfahren, bei dem Edukte (Monomer, Starter, Hilfsreagenzien) und Produkte (Polymer) dispergiert vorliegen.

4.2.1. Mechanismus der Emulsionspolymerisation

Bei der klassischen Emulsionspolymerisation bedient man sich der Amphiphilie von Seifen, welche aus einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette und einer polaren Gruppe als hydrophiles Ende bestehen und zu Beginn der Polymerisation als Mizellen in Wasser vorliegen. Darin werden dann die Monomere in Form von Emulsionströpfchen dispergiert. Im nächsten Schritt wird zumeist ein im Monomer unlösliches, in der wässrigen Phase jedoch leicht lösliches Peroxodisulfat als freie Radikal-Anionen SO_4^- bildender Starter beigefügt. Die radikalische Polymerisation findet daher in der wässrigen Phase statt, wobei die Tröpfchen des Monomers als Vorrat dienen [Eve92]. Sie beginnt mit der Bildung eines Oligomerradikals aus einem in wässriger Phase relativ löslichen Monomer und einem Sulfation des zerfallenen Starters als Endgruppe. Sofern keine sofortige Abbruchreaktion durch zwei rekombinierende Radikale stattfindet, erreicht die Polymerisation durch nachfolgendes Kettenwachstum einen Grad, bei dem das Produkt selbst oberflächenaktiv wird. Das Oligomer tritt entweder in eine vorab existierende Mizelle ein oder es bildet durch Aggregation mit Seifen in wässriger Phase selbst Mizellen aus. Weil innerhalb einer Mizelle die Konzentration an Monomer größer ist als in wässriger Phase, wächst das Oligoradikal ziemlich rasch zu einem jungen, bereits eine lange Polymerkette enthaltene Latex-Teilchen an (s. Abb. 4.5). In diesem Stadium ist die Größenverteilung der Latices aufgrund gleichzeitig vorliegender früh- bzw. spätgestarteter Teilchen breit. Ab einem bestimmten Zeitpunkt liegt jedoch eine hinreichend große Anzahl an Teilchen hinreichender Größe vor, so daß neu produzierte Radikale in wässriger Phase eher in bereits vorhandene Teilchen eintreten, als neue zu nukleieren; die bereits gebildeten Latices können durch Wachstum der Radikale innerhalb der Teilchen mit vorhandenen Monomeren [Gil95] oder auch durch direkte Reaktion zwischen freien Oberflächenradikalen und gelösten Monomeren weiter wachsen [Eve92]. Dabei sorgt fortdauernde Monomerwanderung von Monomertröpfchen zu den Mizellen für ständigen Nachschub.

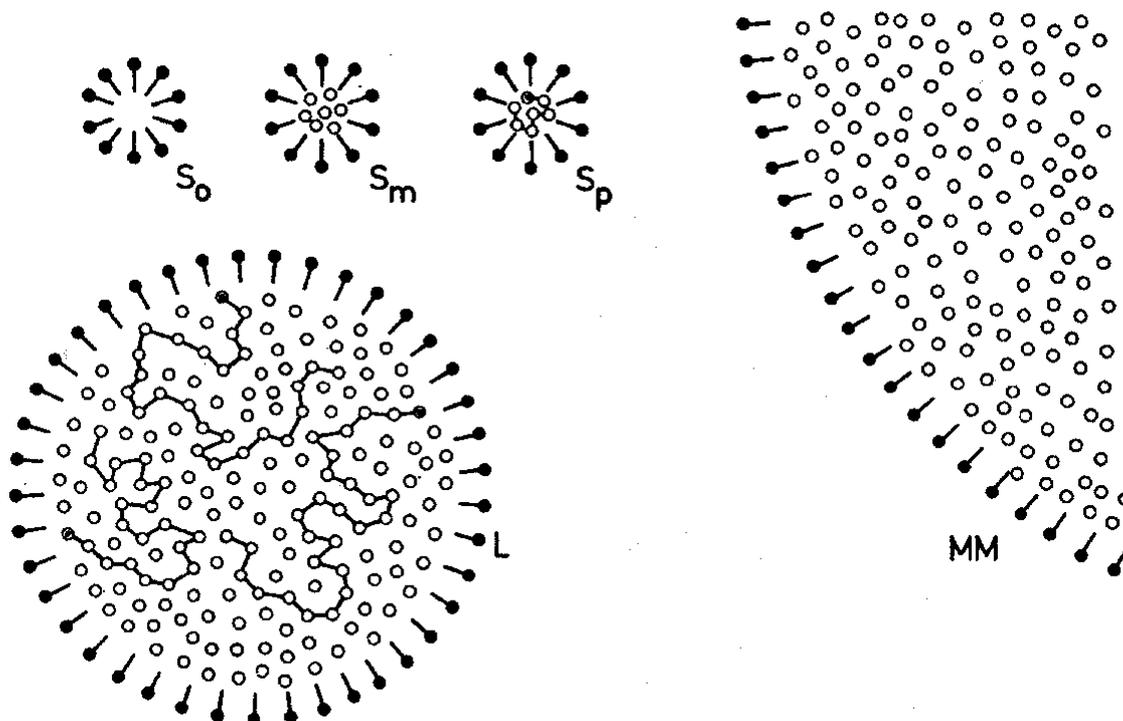


Abb. 4.5:

Schema der klassischen Emulsionspolymerisation. Dargestellt sind leere Seifenmizellen (S_0), monomergefüllte Seifenmizellen (S_m), Seifenmizellen mit wachsenden Polymerketten (S_p), Monomertropfchen (MM) und Latexteilchen (L) mit Monomeren und wachsenden Polymerketten. Das Polymerisationssystem enthält im Wasser gelöst noch einige Monomermoleküle sowie den Initiator [Eli96].

Falls aus der wässrigen Phase ein oberflächenaktives Radikal mit hinreichend hohem Polymerisationsgrad sich in die Mizelle hineinbewegt, kann es zu einer extrem schnellen Kettenabbruchreaktion mit einem bereits vorhandenen Radikal innerhalb des Partikels kommen. Als Ergebnis können die Latex-Teilchen eine große Anzahl unvernetzter Polymerketten enthalten. Am Ende, wenn alle Monomertropfen aufgebraucht sind und die Mizellen über mehr als eine Wachstumskette verfügen, kommt es zur endgültigen Rekombination dieser letzten verbleibenden Radikale [Gil95]. Die so entstandenen Polymerteilchen enthalten noch die polaren Gruppen des dissoziierten Starters und der adsorbierten, leicht entfernbaren Seife an der Kugeloberfläche [Ban87, Soo91] (s. Abb. 4.6). Bei der sogenannten seifenfreien Emulsionspolymerisation erfolgt eine Selbstmizellierung durch ladungs- (Sulfationen-) tragende Oligomere, welche Seifenwirkung haben.

Welche der beiden Reaktionsführungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation benutzt wird, hängt von der gewünschten Größe der zu synthetisierenden Polymernetzwerk-Kolloide ab. Die seifenfreie Emulsionspolymerisation eignet sich eher für Kolloide mit einem Radius von $R > 120$ nm zur späteren Charakterisierung und Untersuchung mit den Methoden der Lichtstreuung. Die klassische Emulsionspolymerisation wird für kleinere Kolloide mit einem Radius von $R < 100$ nm verwendet, welche sich damit für Untersuchungen mittels Kleinwinkelneutro-

nenstreuung besonders gut eignen. Die genaue Größe der klassisch hergestellten Teilchen wird dabei über das Flottenverhältnis gesteuert, welches als Massenverhältnis des Emulgators zum Monomer definiert ist [Bre91].

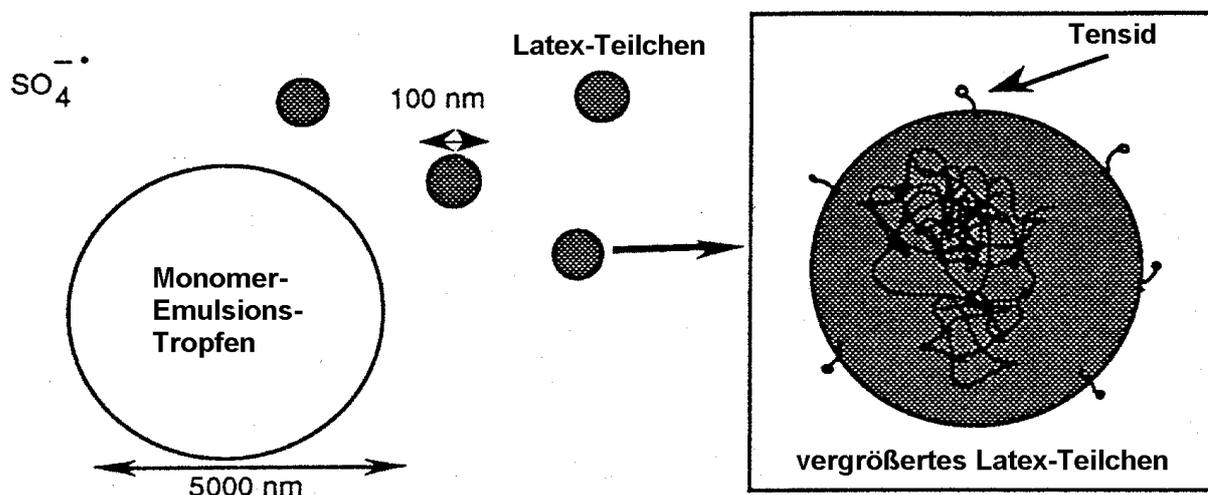


Abb. 4.6:

Das Endstadium einer Emulsionspolymerisation: Zu Beginn liegen in der Emulsion große Monomer-tropfen plus oberflächenaktiver Hilfsreagenzien und Starter vor. Nach erfolgter Polymerisation haben sich Latex-Teilchen gebildet, die aus einer großen Anzahl Polymerketten bestehen und mit der oberflächenaktiven Substanz bedeckt sind [Gil95].

Zusammenfassend kann der Verlauf der radikalischen Polymerisation von vinylanalogen Monomerbausteinen in drei Phasen gegliedert werden: Die erste Phase wird als Nukleationsmechanismus bezeichnet. In diesem Reaktionsschritt wird die Anzahl wachsender „Keime“ und somit indirekt die Endgröße und Größenverteilung der Latexteilchen determiniert. In der Literatur werden je nach Hydrophobie der zu polymerisierenden Monomere oder der Menge an eingesetztem Emulgator die mizellare Nukleation [Har47, Smi48, Har50, Van85, Son89, Cas94, Mor94] und die homogene Nukleation [HaU78, Skj86] unterschieden. Der ersten Phase schließt sich im zweiten Reaktionsabschnitt das Teilchenwachstum an. In der dritten Phase, der Abbruchreaktion, polymerisieren die übrigen Monomere in den gebildeten Latices aus.

Bei der Emulsionspolymerisation werden zwei Reaktionsvarianten unterschieden. Im sogenannten „batch“-Prozeß werden zu Beginn einer Polymerisationsreaktion alle Edukte und Hilfsstoffe vorgelegt. Dieser Reaktionstyp gestattet es, auf relativ einfache Weise Latex-Teilchen herzustellen. Dagegen wird im sogenannten „semi-batch“-Prozeß während des Reaktionsverlaufs permanent über eine gewisse Zeitspanne weiteres Monomer hinzugegeben. Der Vorteil gegenüber dem „batch“-Prozess liegt im Erreichen einer engeren Teilchengrößenverteilung und in der Steuerbarkeit des Reaktionsverlaufs [Gil95].

4.2.2. Synthese

Verwendete Substanzen

Das Monomer Styrol (Firma Aldrich) wird unter Stickstoffatmosphäre und reduziertem Druck (60°C, 40-50 mbar) drei Mal destilliert. Nicht sofort eingesetztes Monomer wird in einem Tiefkühlschrank bei einer Temperatur von -20°C verwahrt. Als bifunktionaler Vernetzer zur Bildung der Polymernetzwerk-Kolloide wird sowohl protoniertes 1,3 Di-iso-propenyl-benzol (Firma Fluka) als auch deuteriertes DIPB (Deuterierungsgrad: 95%, präpariert von H. Zimmermann, MPI für medizinische Forschung, Heidelberg) verwendet und unter den gleichen Bedingungen (65-66°C, 1-2 mbar) gereinigt und gelagert. Der Initiator (Starter) Kalium- (bzw. Natrium-) peroxydisulfat (KPS bzw. NaPS, Aldrich) und (gegebenfalls bei einem Emulgatoransatz) die Seife Natriumdodecylsulfat (NaDS) sowie der Puffer Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) werden ohne weitere Reinigungsverfahren direkt verwendet. Alle stoffspezifischen Größen sind im Anhang B aufgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer mit T-förmigem 5 cm großem Teflonrührblatt und Blasenähler wird eine entsprechende Menge Wasser vorgelegt und auf 76 bis 78°C (je nach Synthese) erwärmt. Das verwendete Wasser wurde über einen Ionentauscher (Firma Millipore) deionisiert und danach durch eine Niederdruck-Ultrafiltrations-Apparatur (Firma Berghof) mit einem Membranfilter (Firma Schleicher & Schuell, Porengröße 0.1 μm) unter Druck filtriert. Unmittelbar vor Reaktionsstart wird das vorbehandelte Wasser durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums 3 x 15 Minuten entgast. Dazu wird der Kolben leicht geschüttelt, bis keine merkliche Blasenentwicklung mehr zu beobachten ist. Der Kolben wird nach jedem Entgasungsvorgang mit Stickstoff belüftet. Danach gibt man ~ 370 ml des so vorbereiteten Wassers in das (mit dem vorbehandelten Wasser gespülte) Reaktionsgefäß, das zuvor unter Stickstoffatmosphäre gesetzt wurde. Eine millilitergenaue Abmessung der Wassermenge ist dabei nicht erforderlich. Die Wassermenge wurde in diesem Fall der Kolbengröße angepaßt, um zu gewährleisten, daß die Luftschicht innerhalb des Reaktionsgefäßes möglichst kleingehalten wird. Generell wird die gesamte Menge an Reaktionslösung so gewählt, daß zum Startbeginn der 500 ml Dreihalskolben zu 4/5 mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die aufwendige Reinigung des Wassers ist zum Fernhalten von Staubteilchen und Salzen, welche die Reaktion bzw. die Größenverteilung der Latices empfindlich stören, unerlässlich. Das Entgasen dient dem Ausschluß von Sauerstoff. Dieser kann als Radikalfänger der Polymerisation abträglich sein (s. Mechanismus der Emulsionspolymerisation). Anschließend läßt man den Kolbeninhalt für 30

Min. in einem Silikonölbad (Firma Haake KH30) temperieren, währenddessen durch das Gas-einleitungsrohr weiter Stickstoff in das Reaktionsgefäß einströmt. Die Rührgeschwindigkeit kann elektronisch überwacht werden und beträgt über die gesamte Reaktionsdauer 350 (\pm 5) Umdrehungen pro Minute. Sämtliche im Rahmen der vorliegenden Dissertation synthetisierten Teilchen wurden mittels „batch“-Prozeß als Reaktionsvariante hergestellt, d.h. die erforderliche Menge an Monomer (PS) und die dem Vernetzungsgrad entsprechende Menge an Vernetzer (DIPB) wurden direkt vorgelegt. Bei Ansätzen unter Verwendung von Seife als Emulgator wurde nur ein Teil des Monomers vorgelegt, der Rest über eine Dosierpumpe (Firma Razel/ Frankreich) dazugetropft. Man läßt diese Dispersion nun für weitere 30 Min. temporn, wobei der Stickstoffstrom so zu drosseln ist, daß kein Monomer oder Vernetzer in nennenswerten Mengen aus dem Reaktionskolben ausgetrieben wird. Dazu wird ein Blasenähler eingesetzt und der Stickstoffstrom so einreguliert, daß nur wenige Blasen pro Min. gezählt werden. 20 ml Wasser, welches den obigen Ansprüchen genügt, wird auf über 70° erwärmt und der Starter KPS bzw. NaPS zugesetzt. Da der Starter unmittelbar nach dem Einbringen in das Wasser zu zerfallen beginnt, läßt man die Lösung 1 Min. auf der Heizplatte bei ca. 70° stehen, um für jeden Reaktionsansatz die gleichen Startbedingungen zu schaffen. Man setzt danach die Starterlösung dem Reaktionsgemisch hinzu und spült mit Wasser das Becherglas sowie den Einlauftrichter nach, um eventuelle Initiatorreste in den Reaktionskolben hineinzuspülen. Im Falle eines Emulgatoransatzes werden zusätzlich Seife (NaDS) und Puffer (NaHCO₃) vorab in Wasser gelöst und dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach dem Reaktionsstart läßt man für 48 Stunden bei konstanter Temperatur polymerisieren. Dabei erfolgt die Reaktion bis zu hohen Umsätzen, da nach Reaktionsende kein Monomer mehr feststellbar ist.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wird die Emulsion über einen G4-Filter (Duran Glasfilter der Firma Schott, Porengröße 10-16 μ m) filtriert und an einem Rotationsverdampfer unter Vakuum bei einem Druck von 29 mbar und einer Temperatur von 30°C einrotiert. Das am Ende erhaltene, trockene Polystyrol wird im Massenverhältnis 1:10 in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und über Nacht quellen gelassen, bis das Polymer vollständig in Lösung gegangen ist. Eventuell muß zum besseren Lösen mit Ultraschall behandelt werden. Anschließend wird die Dispersion in Methanol gefällt. Als Faustregel gilt dabei, daß pro Milliliter Dispersion 10 x soviel Milliliter Fällungsmittel genommen wird. Gefällt wird durch manuelles Zutropfen auf einer leicht erhitzten Heizplatte zur Vervollständigung der Fällung. Der Überstand wird abdekantiert, das gefällte Polymer abgesaugt. Dabei wird 3 x hintereinander belüftet, die Absaugflasche jeweils entleert, Methanol nachgegeben und das Polymer auf diese Weise gewaschen. Beim Emulgatoransatz wird die Emulsion in Methanol eingerührt, wobei die Suspension ausflockt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die überstehende klare Lösung abdekantiert. Der Nieder-

schlag wird anschließend mit THF aufgerührt. Aufgrund von noch vorhandenen Methanol- und Seifen-Resten bilden die Polymernetzwerke hierbei keine kolloidale Lösung, sondern ergeben eine Suspension, in der geronne Feststoffe (als Ergebnis verklumpeter Kolloide) noch mit bloßem Auge sichtbar sind und sich durch Zentrifugieren wieder abtrennen lassen. Das Lösen in THF und Abzentrifugieren wird noch mehrmals wiederholt. Dabei muß die Menge an THF von Mal zu Mal verringert werden, um ein stärkeres Lösen der Mikronetzwerke zu verhindern. Danach wird noch wiederholt mit Methanol umgefällt. Mit dieser Reinigungsmethode ist es möglich, die Seife von dem Polymer zu entfernen [Eic95]. Zum Schluß wird das abgesaugte und gewaschene Produkt zunächst im Vakuumtrockenschrank getrocknet und anschließend gefriergetrocknet. Dazu wird das Polymer entweder in frisch destilliertem Dioxan oder in Benzol (p.a.) gelöst und die Lösung in flüssigen Stickstoff so eingefroren, daß die gesamte innere Kolbenoberfläche mit einem dünnen Film bedeckt ist. Durch Anlegen eines Vakuums und langsames Erwärmen des Kolbens auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel langsam entfernt. Der Vorgang ist beendet, wenn das gesamte Dioxan bzw. Benzol entzogen wurde und sich Teile des ursprünglichen Films durch Trocknung von der Wand abgelöst haben. Der angezeigte Druck des Manometers steigt dabei leicht an. Am Ende der Gefrietrocknung wird der Rundkolben mit Stickstoff belüftet, mit einer feinstdurchlöcherten Aluminium-Folie abgedeckt und sofort in einem Vakuumtrockenschrank bei 50°C so schnell wie möglich evakuiert [Sce97].

Synthetisierte Ansätze

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden mittels klassischer Emulsionspolymerisation drei Ansätze 1:10 vernetzter Polymernetzwerke-Kolloide (zwei mit deuteriertem Vernetzer (ADM 105, ADM 110), ein Ansatz mit protoniertem Vernetzer (ADM 106)) zur Untersuchung ihrer internen Struktur mittels SANS und mittels seifenfreier Emulsionspolymerisation drei Ansätze unterschiedlich vernetzter (1:50, 1:72 und 1:100) Mikronetzwerke (ADS 259, ADS 372 und ADS 415) zur Untersuchung der Auswirkungen der Vernetzungsdichte auf das Teilchenwechselwirkungspotential synthetisiert. Eine detaillierte Zusammenstellung aller gekochten Ansätze findet sich in Anhang C. Desweiteren wurden zwei Ansätze 1:50 (ADM113) bzw. 1:100 (ADM112) vernetzter Mikronetzwerke synthetisiert, um den Einfluß des Verhältnisses Δ/R zwischen Länge loser Kettenenden auf der Kugeloberfläche und Gesamtradius der Teilchen auf das Kolloid-Wechselwirkungspotential zu studieren (s. Kap. 4.1). Dabei mußte, wie schon bei den 1:10 vernetzten Mikronetzwerken, als Reaktionsführung die klassische Emulsionspolymerisation gewählt werden, weil diese allein geeignet ist, Kolloide mit einem Radius von $R < 100$ nm herzustellen (s. Kap. 4.2.1).

4.2.3. Ergebnisse erster polymeranalytischer Untersuchungen

Als Folge des in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Reaktionsmechanismus können die hergestellten Polymernetzwerk-Kolloide eine große Anzahl unvernetzter Polymer-Ketten enthalten. Um dies zu überprüfen [Eckip], wurden die als Ergebnis der Aufarbeitung in Kapitel 4.2.2 resultierenden und als Pulver vorliegenden Polymernetzwerke, welche via seifenfreier Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, mehrfach in Cyclohexan ausgekocht, zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Dabei wurde der Umstand ausgenutzt, daß die Theta-Temperatur der möglicherweise vorhandenen Polymerketten gegenüber den Polymerkugeln niedriger liegt. Die abdekantierte Lösung wurde jeweils filtriert und einrotiert. Als Ergebnis konnte bei den 1:50 vernetzten Teilchen ein Rückstand von ca. 8-9 Gew.% freier Polymerketten festgestellt werden, bei den 1:72 vernetzten ca. 14 Gew.% und bei den 1:100 vernetzten Kolloiden ca. 17 Gew.%. Die Rückstände wurden einer Gelpermeationschromatographie (GPC) unterzogen. Die GPC ist die zur Zeit wichtigste und am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren [Lec93]. Bereits in den fünfziger und sechziger Jahren entwickelt hat sie als Standardmethode der Polymer-analytik längst Einzug in alle gängigen Lehrbücher der makromolekularen Chemie gefunden [Lec93, Eli96] und wird deshalb an dieser Stelle nicht weiter beschrieben. Die Ergebnisse der prozentualen Massenbestimmungen der Rückstände und der GPC sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Tab. 4.2:

synthetisierte Ansätze	ADS 249	ADS 259	ADS 372	ADS 415	ADM 113	ADM 112
Vernetzungsgrad	1:10	1:50	1:72	1:100	1:50	1:100
Anteil freies Polymer [Gew.%]	~ 1-2	~ 8-9	~ 13.5	~ 17	~ 3.2	~ 6.8
M_N [g/mol]	~ 3000	~ 8600	~ 13000	~ 20000	~ 10000	~ 15000
M_W [g/mol]	~ 5000	~ 21000	~ 32000	~ 82000	~ 20000	~ 33000
$\sigma_u = M_W / M_N$	1.7	2.44	2.46	4.1	2	2.2
R_G [nm]	1.65	3.38	4.17	6.68	3.29	4.24

Ergebnisse der prozentualen Massenbestimmungen der in den PS-Mikronetzwerk-Kolloiden gefundenen freien Polymerketten und ihrer Analyse via GPC (M_N : Zahlenmittel der Molmasse des Makromoleküls, M_W : Massenmittel der Molmasse des Makromoleküls, R_G : Gyrationradius (Berechnung s. Glg. 4-2)).

Der Gyrationradius der Polymerketten wurde dabei mit Hilfe folgender Formel berechnet [Vol88]:

$$R_G = \sqrt{M_w / M_r(\text{Styrol})} \cdot 0.238 \text{ nm}, \quad (4-2)$$

wobei der Zahlenwert 0.238 nm sich aus der Länge einer Monomereinheit im guten Lösungsmittel ergibt [Br175].

Zusätzlich aufgeführt in dieser Tabelle sind von Dipl.-Chem. C. Pies via seifenfreier Emulsionspolymerisation synthetisierte und zur weiteren Untersuchung innerhalb dieser Dissertation zur Verfügung gestellte 1:10 vernetzte Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 249).

4.2.4. Modifizierte Aufarbeitung der Polymermikronetzwerk-Kolloide und Präparation konzentrierter Proben im organischen Lösungsmittel

Ziel einer modifizierten Aufarbeitung [Eckip] der in Kapitel 4.2.2 synthetisierten Kolloide war es, sämtliche freie Polymerketten aus den Mikronetzwerken zu entfernen. Aus dem daraus resultierenden Material sollten Proben angesetzt und untersucht werden, ob überhaupt und welchen Einfluß die freien Polymerketten in den Dispersionen nicht modifiziert aufgearbeiteter Kolloide auf deren Eigenschaften haben.

Dazu wird das aus der Gefriertrocknung erhaltene trockene Pulver in einem Zentrifugengläschen mit Cyclohexan (Theta-Lösungsmittel für PS) versetzt und bei 50°C mindestens fünf Stunden gerührt. Dabei hat sich gezeigt, daß mit 40 ml Cyclohexan ca. 2.5 g 1:10 vernetzter Polymermikronetzwerke gereinigt werden können und daß man mit weniger Cyclohexan auskommt, je höher die Mikronetzwerke vernetzt sind. Dieses hängt zum einen mit dem geringeren Anteil an freiem Polymer zum anderen mit der weniger starken Quellung höhervernetzter Teilchen zusammen. Für schwächer vernetzte Kolloide muß entsprechend mehr Cyclohexan verwendet werden (ca. 1.5 g Polymermikronetzwerke auf 40 ml Cyclohexan bei 1:100 vernetzten Teilchen). Die Lösung wird danach kurz zentrifugiert (die überstehende Lösung sollte danach klar sein) und dekantiert. Die kurzen, freien Polymerketten befinden sich danach in der abdekantierten Lösung. Dieser Reinigungsschritt wird mindestens 3 x wiederholt. Anschließend wird der Rückstand (die Polymermikronetzwerk-Komponente) in Cyclohexan aufgenommen und bis zur Trockene einrotiert, abschließend in Benzol gefriergetrocknet.

Alle in den Kapiteln 6 und 7 zur Auswertung kommenden, synthetisierten Ansätze wurden in 2-Ethyl-naphthalin (2-EtN) als isorefraktives, gutes Lösungsmittel (s. Kap. 2.2.2 und Kap. 4.1) gelöst. Der Vorteil von 2-EtN gegenüber anderen Lösungsmitteln ist, daß es bezüglich der gelösten PS-Mikronetzwerk-Kolloide einen fast identischen Brechungsindex und eine sehr ähnli-

che Dichte besitzt. Das hat den Vorteil, daß konzentrierte Proben, welche aufgrund der in den Kapiteln 6 und 7 durchgeführten Untersuchungen angesetzt werden mußten, selbst bei dichtester Kugelpackung noch nahezu durchsichtig blieben. Außerdem wird für das in Kapitel 6 untersuchte Phasenverhalten aufgrund der Dichteanpassung eine Vernachlässigung von Sedimentationseffekten erwartet, wie dies schon in anderen Arbeiten dieses Arbeitskreises vorhergesagt [Ant90] und beobachtet [Kir96] worden ist. Die Probenpräparation und die berechneten Volumenbrüche der einzelnen für die Untersuchungen in den Kapiteln 6 und 7 angesetzten Dispersionen finden sich in den Anhängen D und E. Die Berechnung der Volumenbrüche Φ geschah dabei aus den jeweils eingewogenen Massen an Polymernetzwerk-Kolloiden und 2-Ethyl-naphthalin über folgende Gleichung:

$$\Phi = \frac{\frac{x_1}{d_1} S}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{(1-x_1)}{d_2}}, \quad (4-3)$$

mit x_1 : Massenbruch Polymer,

d_1 : Dichte des Polymers (d_1) bzw. des Dispersionsmediums (d_2),

S : Volumenquellungsgrad (s. Glg. 4-1).

4.3. Teilchencharakterisierung

4.3.1. Bestimmung der Emulsionsradien und der Radienpolydispersitäten

In der eigenen Diplomarbeit [Sce97] konnte gezeigt werden, daß aus DLS erhaltene Ergebnisse für ungequollene Polymer-Mikronetzwerke zuverlässige Aussagen über den Radius in Emulsion zulassen. Voraussetzung dafür ist allerdings eine hinreichend kleine Teilchengröße, um die q -Unabhängigkeit des zu berechnenden Radius zu gewährleisten [PvM84].

Der hydrodynamische Radius R_H und die Polydispersität der Diffusionskoeffizienten σ_D können vom ALV 5000E-Hardware-Korrelator durch Kumulantenanalyse direkt berechnet werden. Dabei wird der natürliche Logarithmus der über die Siegert-Relation (s. Glg. 2-89) berechneten Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ in eine Potenzreihe entwickelt [Kop72]:

$$\ln f(q, \tau) = -\kappa_1 \tau + \frac{1}{2!} \kappa_2 \tau^2 - \frac{1}{3!} \kappa_3 \tau^3 + \dots ,$$

$$\text{mit } \kappa_n = \left[(-1)^n \frac{d^n}{dt^n} \ln f(q, \tau) \right]_{\tau \rightarrow 0} . \quad (4-4)$$

Über den ersten Kumulanten $\kappa_1 = \langle D_0 \rangle q^2$ erhält man den mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D_0 \rangle$ und damit über die Stokes-Einstein-Beziehung (Kap. 2.8.1, Glg. 2-84) direkt den mittleren hydrodynamischen Radius $\langle R_H \rangle$. Der mittels DLS gemessene, apparente, q -abhängige Diffusionskoeffizienten $D_{app}(q)$ einer hochverdünnten Suspension kugelförmiger, homogener Kolloidteilchen ist durch folgende Gleichung gegeben [PvM84]:

$$D_{app}(q) = -\frac{\kappa_1}{q^2} = \frac{\int R^6 P(q) D_0(R) G(R) dR}{I(q)} , \quad (4-5)$$

mit $G(R)$: normierte Radienverteilungsfunktion (z.B. Schulz-Verteilung [PvM84]),
 D_0 : Stokes-Einstein Diffusionskoeffizient (s. Kap. 2.8.1, Glg. 2-84),

wobei als grundlegender Zusammenhang zwischen $P(q)$ und der statischen Lichtstreuintensität einer polydispersen Probe gilt:

$$I(q) = \int R^6 P(q) G(R) dR . \quad (4-6)$$

Man erhält $D_{app}(q)$ durch Auftragung von $\ln f(q, \tau)$ versus τ und eine lineare Regression der Anfangssteigung gemäß Abbildung 4.7.

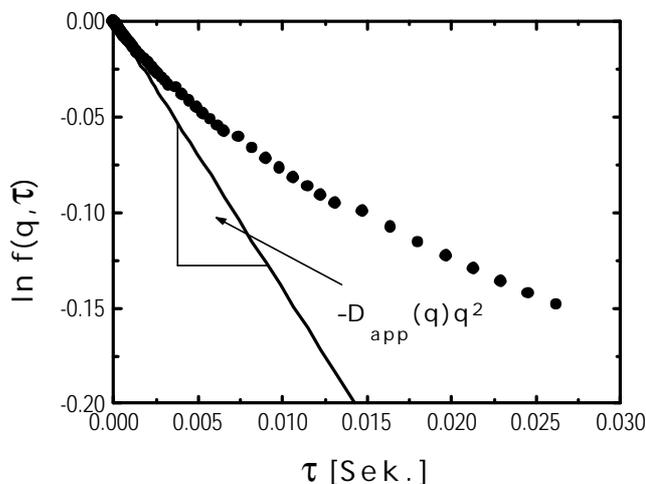


Abb. 4.7:
 Auftragung von $\ln f(q, t)$ versus t . Die eingezeichnete Regressionsgerade entspricht der Anfangssteigung des 1. Kumulanten.

Für die Wahl des Fitbereichs der linearen Regression in Abbildung 4.7 gibt es zwei sich widersprechende Kriterien. Einerseits gilt es, die Bedingung $\tau \rightarrow 0$ der Kumulanten-Analyse unbe-

dingt zu berücksichtigen, andererseits sind die ersten Kanäle (entsprechend den Verzögerungszeiten $n\Delta t$ (s. Kap. 3.4, Glg. 3-20)) des natürlichen Logarithmus der Dichteautokorrelationsfunktion generell verrauscht, und es muß für eine hinreichend gute Statistik eine genügend große Anzahl von Kanälen in die Regression eingehen. Die Anzahl der Kanäle richtet sich dabei nach dem Korrelationskoeffizienten r der linearen Regression. Dieser sollte bei einem Wert von $r \geq 0.99$ liegen. Letzendlich muß eine ausgewogene Zwischenlösung, die beiden Kriterien gerecht wird, empirisch gefunden werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß für eine hinreichend gute Statistik die Korrelationswerte von mindestens 50 Kanälen in die Regression miteingehen sollten und trotz Verrauschung auf höchstens zehn der ersten Kanäle verzichtet werden sollte. Zu beachten ist desweiteren, daß der ALV 5000E-Korrelator mit einem festen Schema von Korrelationszeiten arbeitet, die in logarithmischer Anordnung einen Zeitbereich von $2 \cdot 10^7$ Sek. bis zu einigen Stunden (je nach Dauer der Gesamtmeßzeit) abdecken. Deshalb liegen für große Kanäle die Meßwerte immer weiter auseinander, was bei einer zu großzügigen Wahl des Fitbereichs zu einer starken Beeinflussung der Ergebnisse einer Regression führen kann.

Die Quadratwurzel des zweiten Kumulanten aus Gleichung (4-4) $\kappa_2 = (\langle D_{app}^2 \rangle - \langle D_{app} \rangle^2)q^4$ ist - normiert auf κ_1 - ein direktes Maß für die Polydispersität σ_D der Diffusionskoeffizientenverteilung:

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\langle D_{app}^2 \rangle - \langle D_{app} \rangle^2}}{\langle D_{app} \rangle} = \sqrt{\frac{\kappa_2}{\kappa_1^2}} \quad (4-7)$$

Die Radienpolydispersität σ_R (s. Kap. 2.1, Glg. 2-3) läßt sich unter der Annahme einer bestimmten Verteilungsfunktion $G(D_0)$ aus σ_D berechnen. Allerdings beruht die Kumulantenanalyse auf der Auswertung nicht-exponentieller Abweichungen vom Verlauf der Intensitätsautokorrelationsfunktion (gemessen bei einem diskreten Streuwinkel). Sie ist deshalb nicht sensitiv genug, um Radienpolydispersitäten von $\sigma_R < 10\%$ zu bestimmen [PvM84]. Deshalb wird zur Bestimmung von σ_R auf die Methode der asymmetrischen Feldflußfraktionierung (AFFF) zurückgegriffen. Die AFFF ist bereits seit einigen Jahren zur Teilchencharakterisierung in Gebrauch. Eine Aufspaltung der Kolloide erfolgt hierbei durch die unterschiedliche Retentionszeit t_R unterschiedlich großer Teilchen. Bei entsprechender Eichung auf wohldefinierte Standards erlaubt die AFFF auch eine Bestimmung der Kolloidgröße. Ausführlich behandelt wird der apparative Aufbau und die Funktionsweise der AFFF in den Kapiteln 96, 97, 98 und 99. Die höheren Kumulanten $\kappa_2, \kappa_3, \dots$ (Glg. 4-4) stehen in Beziehung zur Asymmetrie oder Verzerrung der Verteilungsfunktion $G(R)$. Für eine Gauß-Verteilung sind alle Kumulanten mit einer Ordnung größer zwei gleich null.

Wahl des Suspensionsmediums

Analytische DLS-Messungen in verdünnten, wässrigen Kolloid-Suspensionen zur Teilchencharakterisierung setzen absolut saubere d.h. vor allem staubfreie Proben voraus. Während einer DLS-Messung auftretende Staubteilchen sind in der Regel um ein Vielfaches größer als die zu detektierenden Kolloidteilchen und zeichnen sich dementsprechend durch einen um ein Vielfaches überhöhten scharfen „peak“ innerhalb des Intensitätsfluktuationsmusters (s. Kap. 2.8.1, Abb. 2.33) aus. Solche Messungen sind für die Teilchencharakterisierung natürlich unbrauchbar. Als Suspensionsmittel für Emulsionsmessungen bietet sich zunächst einmal daß auch schon zur Synthese verwendete (s. Kap. 4.2.2), über einen Ionentauscher zwei Mal deionisierte, destillierte Wasser an. Zur Überprüfung seiner Sauberkeit wurde dieses Wasser hinsichtlich seiner Streustrahlung untersucht. Als Ergebnis konnten zwar geringfügige, allerdings nicht mehr zu vernachlässigende Intensitäten an Untergrundstreuung festgestellt werden. Als nächstes war via DLS die Frage zu klären, ob diese Untergrundstreuung auf das Streulicht des reinen Suspensionsmediums zurückzuführen ist oder ob eventuell Verunreinigungen eine Rolle spielen. Eine Kumulantenanalyse (gemäß Abb. 4.7) der dazugehörigen Korrelationsfunktion ergab Teilchen mit einer Größe von $R_H = 593$ nm, eine ebenfalls über den ALV 5000E-Hardware-Korrelator durchgeführte inverse Laplacetransformation (CONTIN) [Pet93] Teilchen von $R_H = 244$ nm mit breiter Radienverteilung (Standardabweichung: 0.17). Eine Filtration des destillierten, deionisierten Wassers mittels eines Einmalfilters von $0.22 \mu\text{m}$ Porendurchmesser führte bei nachfolgender DLS-Messung zwar zu einer Halbierung der detektierten Untergrundintensitäten, allerdings nicht zu einer vollkommenen Entfernung der verunreinigenden Teilchen. Kumulantenanalyse bzw. CONTIN ergaben jetzt Teilchengrößen von immerhin noch $R_H = 270$ bzw. 215 (Standardabweichung: 0.21) nm. Es wäre sicherlich interessant, genauere Angaben über die Natur der Verunreinigungen zu erfahren. Weitere Untersuchungen zur Analyse der im deionisierten, destillierten Wasser gefundenen Teilchen konnten jedoch im Zeitrahmen der vorliegenden Dissertation nicht mehr durchgeführt werden.

Um zu einer besseren Güte des Suspensionsmediums zu gelangen, wurde der Versuch unternommen, durch Verwendung von Leitungswasser die Qualität des Suspensionsmittels zu verbessern. Tatsächlich konnten in mit einem Einmalfilter von $0.22 \mu\text{m}$ Porendurchmesser filtertem Leitungswasser via DLS keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden. Die verbliebenden Zählraten waren in diesem Fall nur noch auf die Untergrundstreuung des reinen Suspensionsmittels zurückzuführen. Solange die frisch synthetisierten Polymernetzwerk-Kolloide in Emulsion lediglich durch die negativen Sulfatgruppen an ihren Teilchenoberflächen am Aggregieren gehindert werden (s. Kapitel 4.2.1), kann jedoch das im Leitungswasser vorhandene Salz zu einer Abschirmung der Oberflächenladung und damit zur Aggregation der

Teilchen führen. Um dies zu überprüfen, wurde von gemäß Kapitel 4.2.2 hergestellten Polymernetzwerk-Kolloiden (ADM 119 mit Seifen, bzw. ADS 480 seifenfrei) eine probenstandzeitabhängige Bestimmung von R_H gemäß der Kumulantenmethode (gemäß Abb. 4.7) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Pipettenspitze einer entsprechenden auspolymerisierten Emulsion einer mit filtriertem Leitungswasser gefüllten, vorab (wie in Anhang D beschrieben) gereinigten Streulichtküvette zugesetzt. Die Ergebnisse der Kumulantenanalyse sind in der Abbildung 4.8 dargestellt.

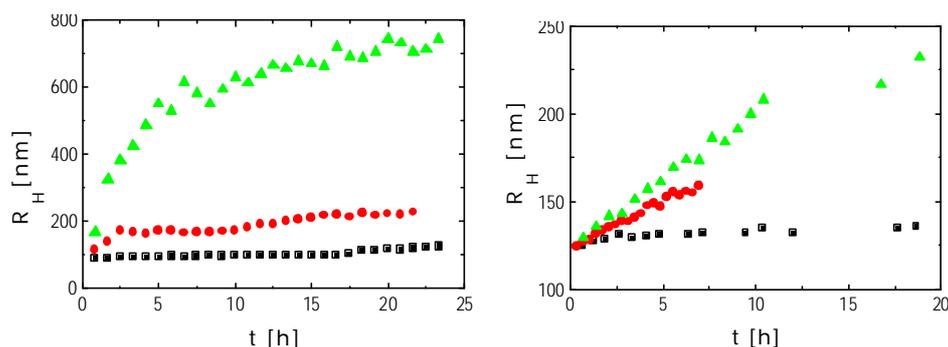


Abb. 4.8:

Aufgetragen sind die via DLS gemessenen hydrodynamischen Radien R_H gegen die Probenstandzeiten ($t = 0$: Meßbeginn der fertig präparierten Emulsionsproben). Links: Die mit Seife synthetisierten Polymernetzwerke ADM 119. Rechts: Die seifenfrei synthetisierten Polymernetzwerke ADS 480, beide in filtriertem Leitungswasser. Gemessen wurde jeweils bei $J = 60^\circ$ und $I = 632.8 \text{ nm}$ ($q = 0.01323 \text{ nm}^{-1}$). Die unterschiedlichen Symbole entsprechen unterschiedlichen Teilchenkonzentration in H_2O (Quadrate ca. $4 \cdot 10^{-4}$, Kreise ca. $2 \cdot 10^{-4}$, Dreiecke ca. $1 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ g } H_2O$).

Man erkennt in Abbildung 4.8 ein erhebliches, aggregationsbedingtes Anwachsen der Teilchengröße, wobei diese Tendenz für via klassischer Emulsionspolymerisation (mit Seife) synthetisierter Teilchen (Abb. links) deutlich stärker ausgeprägt ist. Eine Verringerung der Konzentration an Teilchen führt in beiden Abbildungen zu einem weiteren dramatischen Anstieg der Teilchengröße. Als mögliche Erklärung für diesen Effekt bieten sich die Seifenmoleküle an, welche in den Emulsionen neben den Polymernetzwerk-Kolloiden ebenfalls vorliegen: Im Falle der ADM 120 als „echte“ Seifen, im Falle der ADS 480 als freie Polymerketten mit hydrophiler Sulfatgruppe am Kettenende. Eine zunehmende Verdünnung der Emulsion hat auch eine Verringerung der Anzahldichte an stabilisierender Seife zur Folge und würde insofern eine Teilchen-Aggregation begünstigen. Der in beiden Abbildungen beobachtete lineare Verlauf der Zunahme des Teilchenradius für kleine Zeiten impliziert zwar eine Bestimmung der Kolloidgröße nicht-aggregierter Teilchen durch Extrapolation für $t \rightarrow 0$. Weil jedoch im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht mehr mit Sicherheit geklärt werden konnte, ob eine lineare Extrapolation tatsächlich die richtige Wahl der Mittel ist und wegen des damit zusätzlich in Kauf

zu nehmenden, nicht abschätzbaren Auswertungsfehlers, ist im folgenden bei den weiteren Teilchencharakterisierungen Leitungswasser als Suspensionsmedium für Emulsionen nicht weiter in Erwägung gezogen worden.

Daß aggregationsbedingte Stabilitätsprobleme von Emulsionsproben wegen der Abwesenheit von ladungsabschirmenden Salzen in destilliertem, deionisiertem Wasser nicht auftreten, beweist folgende Abbildung 4.9, in der das zuletzt beschriebene Experiment jetzt für destilliertes, deionisiertes und filtriertes Wasser für dieselben seifenfrei synthetisierten Polymernetzwerke (ADS 480) wie in Abbildung 4.8 (rechts) für die verdünnteste Teilchenkonzentration (Dreiecke) wiederholt worden ist.

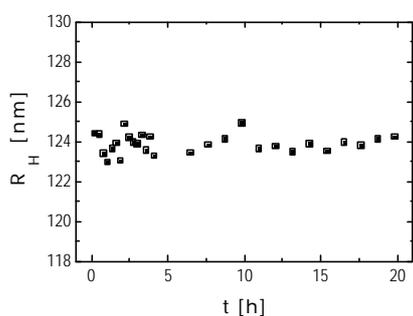


Abb. 4.9: Aufgetragen sind die via DLS gemessenen hydrodynamischen Radien R_H gegen die Probenstandzeiten ($t = 0$: Meßbeginn der fertig präparierten Emulsionsproben) für die seifenfrei synthetisierten Polymernetzwerke ADS 480 ($c \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$) in destilliertem, deionisiertem und filtriertem (Porendurchmesser $0.22 \text{ }\mu\text{m}$) Wasser. Gemessen wurde bei $J = 60^\circ$ und $I = 632.8 \text{ nm}$ ($q = 0.01323 \text{ nm}^{-1}$).

Man erkennt in Abbildung 4.9 anhand des ermittelten, bis auf die üblichen meßzeitabhängigen statistischen Schwankungen konstanten Radienwertes die Stabilität der zur Teilchencharakterisierung präparierten Probe über eine Zeitdauer von fast einem Tag.

Zu den vorab beschriebenen Verunreinigungen in deionisiertem, destilliertem Wasser bleibt festzuhalten, daß aufgrund ihrer kleinen Zahl diese wenn überhaupt dann nur bei extremer Verdünnung der zu detektierenden Emulsionsprobe zu tragen kommen sollten. Die Ermittlung des optimalen Verdünnungsgrades soll nebst der Frage, wie konzentriert eine Emulsionsprobe zur Teilchencharakterisierung überhaupt sein darf, im nächsten Abschnitt behandelt werden.

Mehrfachstreueffekte

Die Bestimmung des mittleren Teilchenradius aus den q -abhängigen Diffusionskoeffizienten beruht auf folgenden Voraussetzungen [PvM84]:

- Die Gültigkeit der Rayleigh-Gans-Debye- (RGD-) Bedingung

$$\frac{4p}{I} R \Delta n \ll 1, \tag{4-8}$$

d.h. ein kleinstmöglicher Brechungsindexunterschied Δn zwischen Kolloid und Lösungsmittel bzw. $\langle R \rangle \ll \lambda$

- höchstmögliche Verdünnung der zu vermessenen Kolloidsuspension (s. Kap. 2.7.2)
- Homogenität der kugelförmigen Teilchen (zur Gewährleistung, daß $P(q)$ gemäß Glg. 2-79 (Kap. 2.7.3) definiert ist).

Die Kugelgestalt der in unserem Arbeitskreis hergestellten Polymernetzwerke konnte bereits durch Elektronenmikroskopie-Aufnahmen in einer Reihe vorangegangener Arbeiten bestätigt werden [Kir96, Stö96, Sce97, Oth98].

Eine Nichterfüllung der ersten beiden Punkte hätte Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden untereinander und vor allen Dingen Mehrfachstreuung zur Folge. Zur Quantifizierung des Mehrfachstreueffektes bezüglich seiner Auswirkungen auf die Ermittlung von R_H wurde eine konzentrationsabhängige Meßreihe von in destilliertem, deionisiertem Wasser stabilen Proben (s.o.) der ADS 480 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10 aufgetragen.

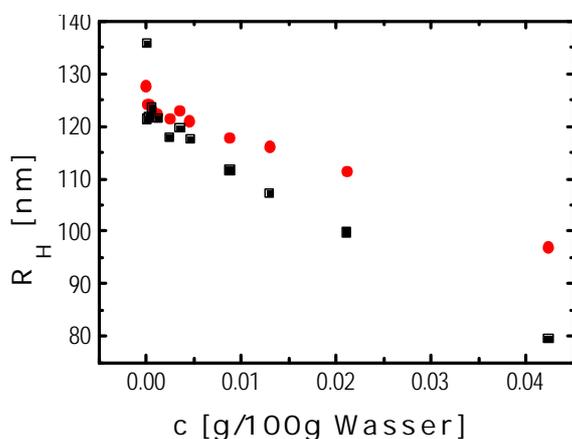


Abb. 4.10: Abhängigkeit des durch Kumulantenanalyse ermittelten hydrodynamischen Radius R_H von der Teilchenkonzentration der seifenfrei synthetisierten Polymernetzwerke ADS 480 in Emulsion. Gemessen wurde in destilliertem, deionisiertem und filtriertem Wasser bei $J = 60^\circ$ (Quadrate, $q = 0.01323 \text{ nm}^{-1}$) und $J = 80^\circ$ (Kreise, $q = 0.017 \text{ nm}^{-1}$) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8$.

Der Einfluß der Mehrfachstreuung auf den gemessenen Radius der Kolloidteilchen ist in obiger Abbildung gut zu beobachten. Man erkennt einen fast linearen Anstieg von R_H bei gleichzeitig abnehmender Teilchenkonzentration. Auffallend ist, daß der Einfluß der Mehrfachstreuung bei kleineren Streuwinkeln offensichtlich stärker ausgeprägt ist: Der lineare Anstieg der bei $\vartheta = 60^\circ$ gemessenen Radien (Quadrate) hat einen deutlich steileren Verlauf als der bei $\vartheta = 80^\circ$ (Kreise). Ab einer Teilchenkonzentration von $c < \sim 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ g/100g Wasser}$ kann ein innerhalb von statistischen Schwankungen gleich bleibender Radienwert von $R_H = 122 \pm 1 \text{ nm}$ beobachtet werden. Eine weitere Verdünnung unterhalb von $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/100g Wasser}$ hat zwei Probleme für die Teilchencharakterisierung zur Folge: Zum einen ist keine hinreichend große Streuintensität mehr garantiert, aus denen der Hardware-Korrelator noch statistisch zuverlässige Korrelationsfunktionen berechnen kann. Zum anderen würde der Streuanteil an in destilliertem, deionisiertem Wasser festgestellten Verunreinigungen (s.o.) innerhalb der Kolloidsuspension 5% überschreiten. Das angesichts der beträchtlichen Größe der verunreinigenden Teilchen ein Streu-

anteil von 5% schon ausreicht, um zu erheblichen Verzerrungen bezüglich der Ergebnisse der Radienbestimmungen der Polymernetzwerke zu führen, beweist Abbildung 4.10: Die jeweils letzten beiden für die verdünntesten Suspensionen gemessenen Radienwerte bei $\vartheta = 60^\circ$ bzw. 80° weichen erheblich von den innerhalb statistischer Schwankungen nahezu konstanten Ergebnissen vorangehender Teilchenkonzentrationen ab. Ein paar Worte noch zur Turbidität der in Abbildung 4.10 gemessenen Proben: Durchsichtig klar erscheinen dem bloßen Auge lediglich die drei verdünntesten Proben der Konzentrationsreihe. Bereits bei einer Teilchenkonzentration von $c = 7.2 \cdot 10^{-4}$ g/ 100 g Wasser war eine leichte Trübung der Suspension nicht mehr zu übersehen. Ab $c = 0.02$ g/ 100 g Wasser hatten die Proben eine intensiv milchig trübe Färbung angenommen und können nicht mehr durchblickt werden. Um zu einer mehr quantitativen Abschätzung der Turbidität zu gelangen, ist von allen Proben in Abbildung 4.10 die Transmission T (s. Kap. 3.2.1) gegenüber dem reinen Suspensionsmittel bestimmt worden, indem die ungestreuten Intensitäten des abgeschwächten Laserstrahles bei einem Winkel von $\vartheta = 0^\circ$ detektiert worden sind. Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tab. 4.3:

c [g/100g H ₂ O]	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	0.00133	0.00258
T	0.99362	0.9873	0.97752	0.95751	0.92336	0.8564
c [g/100g H ₂ O]	0.00364	0.00469	0.0089	0.01304	0.0212	0.0424
T	0.80356	0.75406	0.58317	0.45112	0.26752	0.05212

Ergebnis der Transmissionsmessungen der in Abbildung 4.10 untersuchten Proben aus den beim Winkel $J = 0^\circ$ detektierten Intensitäten des abgeschwächten Laserstrahls. Wegen der unterschiedlichen Ausmaße der Glaswände einzelner Küvetten als Probenhalter (s. Anhang D) kommt es auch zur unterschiedlichen Streuung verschiedener Küvetten. Die Transmissionsmessungen mußten deshalb in ein und derselben Küvette durchgeführt werden. Die in den Zeilen T angegebenen Werte sind einem exponentiellen Fit entnommen, der an den einzelnen Meßergebnissen bestmöglichst angepaßt wurde.

Ergebnisse der Radien- und Polydispersitätsbestimmungen

Als Ergebnis der oben beschriebenen Experimente kann festgehalten werden, daß Teilchencharakterisierungen in destilliertem, deionisiertem und filtriertem Wasser ohne Bedenken unter folgenden Bedingungen durchgeführt werden können: Die Konzentration der Kolloide muß einerseits groß genug sein, um den Untergrundstreuanteil von Verunreinigungen und des Suspensionsmediums ausreichend (erfahrungsgemäß um den Faktor hundert) zu überlagern. Andererseits muß die Konzentration aber auch wieder verdünnt genug sein, um Mehrfachstreuungseffekte ausschließen zu können. Abbildung 4.10 hat gezeigt, daß Teilchenkonzentrationen von $c \sim 2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ g/100g Wasser ausreichend sind, um beiden Anforderungen zu genügen.

Von den auf diese Weise präparierten Proben sind für die in den weiteren Kapiteln dieser Dissertation untersuchten Polymernetzwerke-Kolloide die in Tabelle 4.4 zusammengefaßten hydrodynamischen Radien R_H mittels Kumulanten-Analyse berechnet worden. Bei den Angaben in der Zeile R_H (DLS) handelt es sich um Mittelwerte aus je zehn bei drei verschiedenen Streuwinkeln durchgeführten Wiederholungsmessungen.

Tab. 4.4:

Probe	ADM 105	ADM 106	ADM 110	ADM 112	ADM 113	ADS 259	ADS 372	ADS 415
VD	1:10	1:10	1:10	1:100	1:50	1:50	1:72	1:100
R_H (DLS)	77.6 ± 1.1 nm	76 ± 0.4 nm	73.7 ± 0.6 nm	91.7 ± 0.4 nm	103.5 ± 0.4 nm	158 ± 0.9 nm	137 ± 3 nm	158 ± 1.3 nm
R_H (korr.)	-	-	-	89.6 nm	102.4nm	153.4nm	130.5nm	148.5nm
R_H (AFFF)	78.5 ± 0.2 nm	79.6 ± 0.8 nm	75.9 ± 4.2 nm	91 ± 1.5 nm	107.8 ± 0.6 nm	160 ± 4 nm	140 ± 6.9 nm	161 ± 5 nm
σ_R [%]	8.4 ± 0.3	8.2 ± 0.1	8.4 ± 0.6	8.7 ± 0.2	7.4 ± 0.1	5 ± 1.3	4.8 ± 0.4	5.1 ± 1.4

Ergebnisse der Teilchenradius- und Radienpolydispersitätsbestimmungen in Emulsion mittels DLS und AFFF. Gemessen wurde in destilliertem, deionisiertem und filtriertem Wasser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm. Bei den Angaben in der Zeile R_H (DLS) handelt es sich um Mittelwerte aus je zehn bei drei verschiedenen Streuwinkeln $\theta = 50^\circ$ ($q = 0.01118$ nm⁻¹), 60° ($q = 0.01323$ nm⁻¹) und 70° ($q = 0.01517$ nm⁻¹) durchgeführten Wiederholungsmessungen. Die mitangegebenen Fehler beziehen sich dabei auf die Standardabweichungen der Meßergebnisse. Die für die seifenfreien Ansätze in der Zeile R_H (korr.) aufgenommenen Daten beinhalten die nach Herausrechnung des jeweiligen Anteils freier Polymerketten (s. Tab. 4.2) korrigierten Werte für R_H .

Aufgrund der in Kapitel 4.2.3 gefundenen Polymerketten mußten die Ergebnisse der via DLS bestimmten hydrodynamischen Radien um den jeweiligen Prozentanteil an freiem Polymer korrigiert werden. Dieser Schritt ist für die spätere Berechnung des Volumenquellungsgrads der Teilchen gemäß Gleichung (4-1) deshalb erforderlich, weil beim Quellen im organischen Lösungsmittel die freien Polymerketten aus den Kugeln heraus in Lösung gehen und im Unterschied zur Emulsion zum Volumen der Polymernetzwerk-Kolloide nicht mehr beitragen. Die Korrektur geschah durch Subtraktion des Volumenanteils ungequollener freier Polymerketten vom Volumen der entsprechenden ungequollenen Polymernetzwerk-Kolloide gemäß folgender Gleichung:

$$R_H(\text{korr.}) = \sqrt[3]{3(V_{\text{Kol.+Pol.}} - V_{\text{Pol.}})/(4\pi)}, \quad (4-9)$$

mit $V_{\text{kol.+Pol.}}$: Teilchenvolumen des Polymernetzwerk-Kolloides + Anteil an freiem Polymer innerhalb des Kolloids in Emulsion,

$V_{\text{Pol}} = V_{\text{Kol.+Pol.}}$ (Anteil an freiem Polymer gemäß Tab. 4.2): Volumen des freien Polymers.

Die korrigierten Radienwerte R_H (korr.) sind in der Tabelle 4.4 zusätzlich angegeben. Ebenfalls aufgeführt sind die Ergebnisse aus der Teilchencharakterisierung mittels AFFF für die Radienpolydispersität und (als Ergänzung zu den DLS-Ergebnissen) die Teilchengröße.

4.3.2. Statische Lichtstreuung in Emulsion und Miestreuung

Für hinreichend große Kolloid-Teilchen erlaubt die SLS über eine Analyse der Lage des Teilchenformfaktorminimums die Bestimmung des mittleren Radius $\langle R \rangle$ (s. Kap. 2.7.3, Abb. 2.31). Wegen $q_{\min,1} R = 4.493$ (s. Glg. 2-83) sind für die kleineren Teilchen ihre Formfaktorminima zu größeren q -Werten verschoben. Da andererseits kleinere Wellenlängen des einfallenden Lichtes wegen Gleichung (2-40) (s. Kap. 2.6) eine Verschiebung des Meßfensters zu größeren q -Werten zu Folge haben, sollte es prinzipiell möglich sein, mit der über den Ar-Laser zugänglichen Wellenlänge von $\lambda = 488$ nm für Teilchen entsprechender Größe ihr erstes Formfaktorminimum noch zu detektieren, welches für den HeNe-Laser ($\lambda = 632.8$ nm) bereits außerhalb des Meßfensters liegt. Um diesen Wellenlängeneffekt des einfallenden Lichtstrahls zu verdeutlichen, wurde eine Probe, deren Radius gequollen in THF bei einem Radienwert von ca. 150 nm erwartet wurde (ADM 112), bei Wellenlängen von $\lambda = 488$ nm und $\lambda = 632.8$ nm via SLS vermessen. Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt Abbildung 4.11.

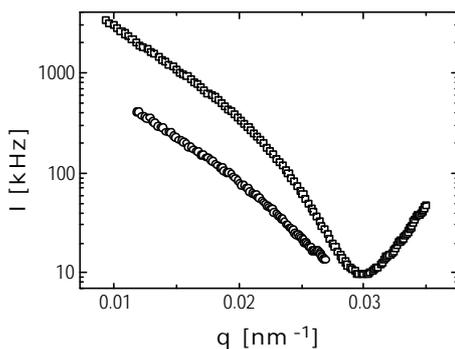


Abb. 4.11:

Ergebnis der SLS für die 1:100 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADM 112), gequollen in THF. Gemessen wurde jeweils bis zu einem Winkel von $J = 150^\circ$ bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen; Quadrate: $\lambda = 488$ nm (gemessen ab $J = 30^\circ$), Kreise: $\lambda = 632.8$ nm (gemessen ab $J = 50^\circ$). Die unterschiedlichen Streuintensitäten sind auf unterschiedliche Leistungen der verwendeten Ar- bzw. HeNe-Laser (s. Kap. 3.3) zurückzuführen.

Man erkennt in der Abbildung eindrucksvoll, daß eine Verkleinerung der Wellenlänge in diesem Fall zu einer zusätzlichen Detektion von beinahe 50 Meßwerten im hinteren q -Bereich gegenüber der größeren Wellenlänge führt. Dadurch wird erreicht, daß das Formfaktorminimum der untersuchten Probe innerhalb des Meßfensters liegt. Die unterschiedlichen Intensitäten in Abbildung 4.11 sind auf unterschiedliche Leistungen des eingestrahnten Laserlichts zurückzuführen.

Bei den im Rahmen dieser Dissertation seifenfrei synthetisierten Ansätzen erwiesen sich die ungequollenen 1:50 bzw. 1:100 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259 bzw. ADS 415) als groß genug, um unter Ausnutzung der blauen Wellenlänge des Ar-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$) eine Radien- und Polydispersitätsbestimmung in Emulsion via SLS durchzuführen. Die Bestimmung erfolgte zunächst durch Anpassung der Streudaten an einen RGD-Fit entsprechend einer homogenen, kugelförmigen Verteilung von Streuzentren [Hey97] (gemäß Kap. 2.7.3, Glg. 2-82). Die Ergebnisse der experimentellen Bestimmungen und der berechneten theoretischen Fits sind in Abbildung 4.12 gezeigt.

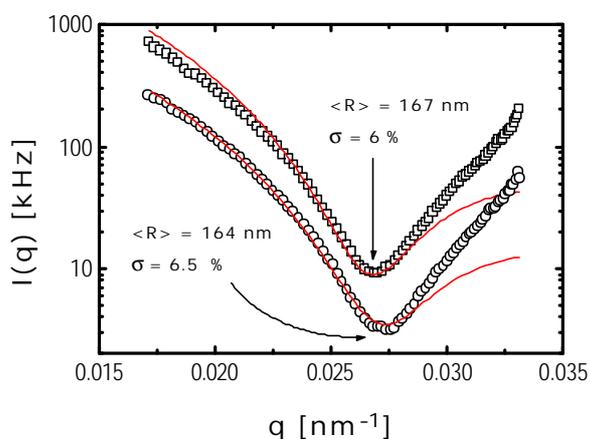


Abb. 4.12: Statische q -abhängige Streuintensität der ungequollenen 1:50 (Quadrate) bzw. 1:100 (Kreise) vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259 bzw. ADS 415) in Emulsion. Gemessen wurde jeweils in einem Winkelbereich von $J = 60^\circ - 150^\circ$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$. Die Linien entsprechen den gemäß Gleichung (2-82) berechneten Theoriekurven für die in der Abbildung angegebenen Radien- und Polydispersitätswerte.

Die Ergebnisse für die Radien aus der SLS, 167 nm für die ADS 259 bzw. 164 nm für die ADS 415, liegen deutlich oberhalb der aus der DLS ermittelten hydrodynamischen Radien. Es ist außerdem zu erkennen, daß vor allem im hinteren q -Bereich die Theoriekurven sehr schlecht mit den experimentellen Daten übereinstimmen: Man erkennt deutliche Abweichungen in Form einer zunehmenden Überhöhung der gemessenen Streuintensitäten. All diese Beobachtungen müssen unter dem Aspekt der Miestreueung diskutiert werden.

Miestreuung tritt abhängig vom Teilchenradius vor allem bei großen Kolloiden auf, wenn die RGD-Bedingung (s. Glg. 4-8) aufgrund eines zu großen Brechungsindexunterschieds Δn zwischen Kolloid und umgebenden Medium nicht mehr erfüllt ist. Dann kommt es zu nichtlinearen Wechselwirkungen zwischen dem Kolloid und der einfallenden Strahlung. Die Stärke des eingestrahnten elektrischen Felds wird dabei ortsabhängig. Dies hat zur Folge, daß Streuprozesse an der Oberfläche oder innerhalb des detektierten Teilchens unterschiedlich zum Streusignal beitragen [Ker69]. Für die aus der SLS gewonnenen Meßergebnisse hat dies zur Konsequenz, daß sich die Lage der Teilchenformfaktorminima bei gleichzeitiger Ausschmierung der Minima zu kleineren q -Werten verschieben, wodurch ein der RGD-Bedingung genügender Fit einen zu großen Radius und eine größere Polydispersität vortäuscht.

Seit ein paar Jahren schon existieren einige Programme zur Berechnung von Miekurven (MIE-TAP), welche letztlich auf den Arbeiten von W.J. Lentz [Len76] basieren. Das in der vorliegen-

den Dissertation benutzte Programm MIESCA5 aus dem Van't Hoff Laboratory der Universität Utrecht hat den Vorteil, daß es auch die Berechnung polydisperser Miekurven erlaubt. Es hat seinen Ursprung in den Arbeiten von C. Bohren und D. Huffman [Boh83]. Die Ergebnisse der Anpassung der mit Hilfe dieses Programms berechneten Theoriekurven an die Meßdaten aus der SLS sind im folgenden Graphen abgebildet.

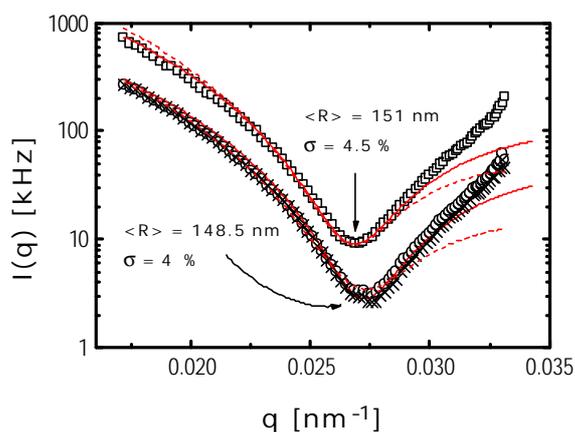


Abb. 4.13:

Statische q -abhängige Streuintensität der ungequollenen 1:50 (Quadrate) bzw. 1:100 (Kreise) vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259 bzw. ADS 415) in Emulsion. Gemessen wurde jeweils in einem Winkelbereich von $J = 30^\circ$ (dargestellt ab 60°) bis 150° bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488$ nm. Die durchgezogenen Linien entsprechen den mit Hilfe des Programms MIESCA5 berechneten, polydispersen Miestreu-Theoriekurven für entsprechende in der Abbildung mit angegebene Radien- und Polydispersitätswerte; die gestrichelten Linien gemäß Gleichung (2-82) berechneten RGD-

Theoriekurven aus Abb. 4.12. Miteingezeichnet sind die reflexionskorrigierten Daten für die ADS 415 (Kreuze).

Im Unterschied zu Abbildung 4.12 konnte mit Hilfe von in der Miestreuung verwendeten Theoriekurven der mittlere Radius und die Polydispersität - wie erwartet - zu deutlich kleineren Werten bestimmt werden, allerdings auch deutlich kleiner im Vergleich zu den via DLS bestimmten Radien-Werten (s. Tab. 4.4). Dies läßt grundsätzlich die Frage offen nach einer generellen Diskrepanz zwischen dem aus der DLS bestimmten hydrodynamischen Radius R_H und dem via SLS aus der Lage der Formfaktorminima bestimmten mittleren Radius $\langle R \rangle$. Außerdem ist zu erkennen, daß gegenüber den gemäß Gleichung (2-82) berechneten Theoriekurven (gestrichelte Linien) die mit Hilfe des Programms MIESCA5 berechneten, polydispersen Miestreukurven (durchgezogene Linien) zu einer deutlich besseren Anpassung an die experimentellen Daten führen. Mangelnde Übereinstimmungen im hinteren q -Bereich treten allerdings immer noch auf. Diese Abweichungen sind nicht allein auf Reflexionseffekte der Küvettenglaswand zurückzuführen (Rückstreuung an der Küvettenglaswand selbst führt im hinteren q -Bereich zu einer Überhöhung der Meßwerte). Zum Beweis sind für die ADS 415 (Kreise) die reflexionskorrigierten Daten (Kreuze) zusätzlich in Abbildung 4.13 mit eingetragen. Berechnet wurden die reflexionskorrigierten Daten, indem von den experimentell bestimmten Streuintensitäten lediglich die inversen Streuintensitäten, multipliziert mit einem Vorfaktor (für die reflexionskorrigierten Daten in Abb. 4.13 (Kreuze): 0.005), subtrahiert wurden [PetmM]. (Kriterien für den erlaubten Wertebereich des Vorfaktors liegen zum jetzigen Zeitpunkt in der Literatur (noch) nicht vor. Es scheint jedoch empirisch erwiesen zu sein, daß die Wahl des Vorfaktors vom Brechungsindex

des Dispersionsmediums [PetmM] abhängig ist.) Man erkennt in Abbildung 4.13, daß die reflexionskorrigierten Daten an dem Kurvenverlauf der experimentellen Streuintensitäten (auch bei Wahl anderer Vorfaktoren) grundsätzlich nichts ändern. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird auf die Diskrepanz zwischen Radienbestimmungen aus DLS- und SLS-Messungen und auf die Abweichungen der experimentellen Streuintensitäten von den Theoriekurven im hinteren q -Bereich noch einmal eingegangen.

4.3.3. Statische Lichtstreuung der gequollenen Teilchen im guten Lösungsmittel

Für die in den Kapiteln 6 und 7 durchgeführten Untersuchungen ist eine genaue Kenntnis der Volumenbrüche der angesetzten konzentrierten Proben verschiedener Vernetzungsdichten unerlässlich. Zur Berechnung der Volumenbrüche gemäß Gleichung (4-3) ist es erforderlich, neben dem hydrodynamischen Radius in Emulsion auch den gequollenen Radius in 2-EtN als gutes Lösungsmittel zu bestimmen.

Wegen der q -Abhängigkeit der durch DLS ermittelten hydrodynamischen Radien für Teilchen, deren erstes Formfaktorminimum innerhalb des detektierten Meßfensters liegt [PvM84], wurde für die seifenfrei synthetisierten ADS-Ansätze zunächst einmal eine Bestimmung des gequollenen Radius mit den Mitteln der SLS vorgenommen.

Zwei wichtige Punkte, die den fast identischen Brechungsindex zwischen den untersuchten Polymermikronetzwerken und 2-EtN betreffen, müssen allerdings vorher noch diskutiert werden. Zwar spielt wegen der Isorefraktivität des Lösungsmittels die im vorangegangenen Kapitel diskutierte Miestreuung keine Rolle mehr. Dafür birgt zum einen die Brechungsindexanpassung die Gefahr, daß gerade im für die Teilchencharakterisierung signifikanten Formfaktorminimum kein Streukontrast mehr vorhanden ist. Eine Aufkonzentration der zu vermessenden Probe bis zu dem Punkt, an dem die Streuintensitäten der Kolloide hinreichend groß sind, um sich signifikant von den Lösungsmittelintensitäten abzuheben, könnte hier abhelfen; zuvor muß aber der Einfluß der Teilchenkonzentration auf die Lage und den Kurvenverlauf ihrer Teilchenformfaktorminima untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden in Abbildung 4.14 theoretische Streuintensitäten $I(q)$ für verschiedene gering konzentrierte Proben am Beispiel von Teilchen bestimmter Größe und Polydispersität ($R = 260 \text{ nm}$, $\sigma = 7 \%$) mit Hilfe der PY-Näherung (s. Kap. 2.4.2) nach einem Programm von A. Vrij [Vri78, Vri79] berechnet und gegen den Streuvektor q aufgetragen. Man erkennt, daß - abgesehen von der allmählichen Herausbildung des ersten

statischen Strukturfaktormaximums für zunehmende Konzentrationen - selbst bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0.2$ Lage und Tiefe der Formfaktorminima noch identisch mit denen des mit eingezeichneten Kugelformfaktors $P(q)$ sind. Eine Bestimmung von $\langle R \rangle$ und σ höherkonzentrierter Proben via SLS sollte also zu keiner Beeinträchtigung der Meßergebnisse führen.

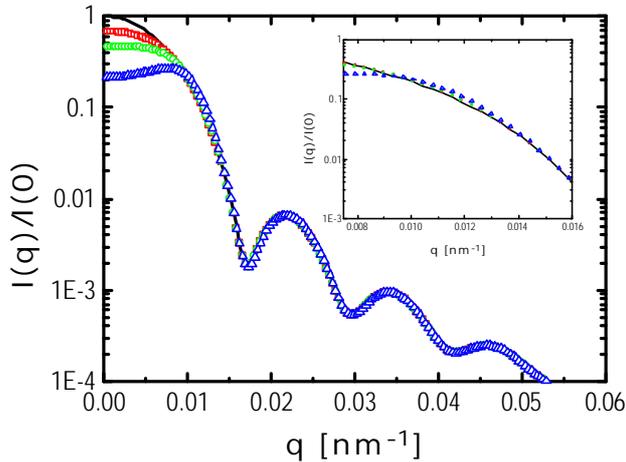


Abb. 4.14: Mit Hilfe der PY-Näherung nach einem Programm von A. Vrij berechnet Theoriekurven für höherkonzentrierte Proben ($R = 260 \text{ nm}$, $s = 7 \%$, Linie: $F = 0 = P(q)$, Quadrate: $F = 0.05$, Kreise: $F = 0.1$, Dreiecke: $F = 0.2$) zur Untersuchung der Abhängigkeit von Lage und Form der Teilchenformfaktorminima von der Teilchenkonzentration. Inset: Vergrößerte Darstellung des q -Bereiches für $q < 0.016$.

Außerdem darf - im Unterschied zur SLS in Emulsion (s. Kap. 4.3.2) - wegen der Brechungsindexanpassung gerade für die untersuchten PS-Mikronetzwerke-Kolloide geringerer Vernetzung im Formfaktorminimum die Streuung des Lösungsmittels selbst nicht mehr vernachlässigt werden und muß vor einem Fit der Meßdaten mit einem theoretischen Ausdruck abgezogen werden. Abbildung 4.15 verdeutlicht am Beispiel der 1:72 vernetzten Mikronetzwerke (ADS 372) den Lösungsmittel-Effekt.

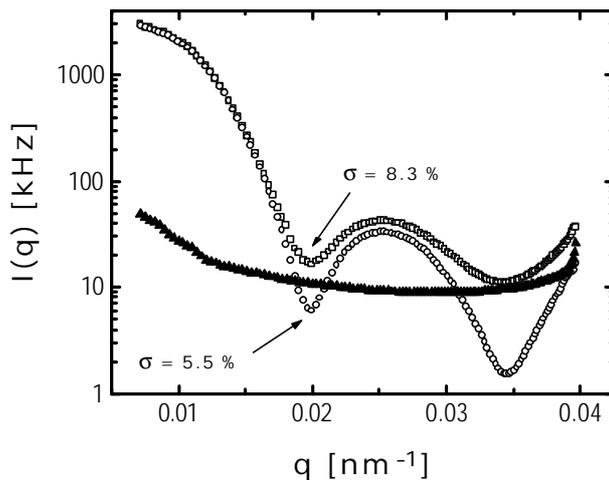


Abb. 4.15: Auswirkung der Lösungsmittel-Effekte auf die Tiefe der Formfaktorminima am Beispiel einer SLS der 1:72 vernetzten Mikronetzwerke (ADS 372) in 2-EtN, gemessen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$. Die Quadrate entsprechen den Streuintensitäten vor Abzug, die Kreise nach Abzug der Lösungsmittelintensitäten und die geschlossenen Dreiecke den Streuintensitäten des reinen Lösungsmittels 2-EtN. Die Meßkurven sind relativ zueinander normiert.

Man erkennt in der Abbildung, daß vor allem im zweiten Formfaktorminimum die Streuintensitäten von Teilchen und Lösungsmittel fast gleich groß sind, was zu einer erheblichen Ausschmierung der experimentellen Kurve und einer Überschätzung der Streuintensitäten für den Teilchenformfaktor an dieser Stelle führt. Die folgende Abbildung 4.16 zeigt die lösungsmittel-

korrigierten Ergebnisse der SLS für alle seifenfrei synthetisierten ADS-Ansätze in 2-EtN. Wegen der Erfüllung der RGD-Bedingung (s. Glg. 4-8, minimaler Brechungsindex-unterschied Δn zwischen Kolloid und Lösungsmittel \rightarrow keine Mieeffekte) wurde zur Beschreibung der experimentellen Daten wieder auf die RGD-Theoriekurve gemäß Gleichung (2-82) zurückgegriffen. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven teilweise durch Multiplikation der Intensitätswerte mit einem entsprechenden Faktor in Richtung der $I(q)$ -Achse verschoben.

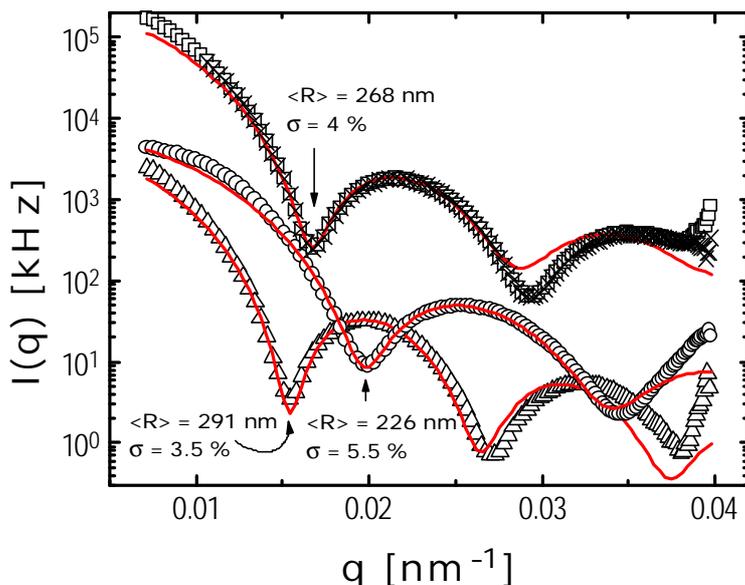


Abb. 4.16: Statische q -abhängige Streulichtintensitäten der seifenfrei synthetisierten 1:50 (ADS 259, Quadrate und Kreuze (reflexionskorrigiert), Shiftfaktor 90), 1:72 (ADS 372, Kreise, Shiftfaktor 1.5) und 1:100 vernetzten (ADS 415, Dreiecke) PS-Mikronetzwerk-Kolloide in 2-EtN. Die Linien entsprechen den gemäß Gleichung (2-82) berechneten Theoriekurven für entsprechende in der Abbildung mit angegebene Radien- und Polydispersitätswerte. Gemessen wurde bei einem J von $20^\circ - 150^\circ$ und einem λ von 488 nm.

Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der Fits mit den Streudaten teilweise bis in den Bereich des zweiten Formfaktorminimums hinein (ADS 372 und 415). Abweichungen im vorderen q -Bereich ergeben sich durch die Vorwärtsstreuung bei kleinen Winkeln. Für die Abweichungen im hinteren q -Bereich müssen verschiedene Aspekte diskutiert werden. Grundsätzlich werden bei konventionellen Streulichtexperimenten Bedingungen gesucht, in denen die Probe nur schwach streut um sicherzustellen, daß gerade Bereiche mit niedriger Intensität (also vor allem die Formfaktorminima) nicht von Mehrfachstreuung überdeckt werden. Das macht solche Proben gegen Störstreuung jeder Art (Lösungsmittel, Reflexe, Streulicht von der Küvette selbst oder dem „indexmatch“-Bad, Staub) extrem anfällig [Jer97, Urb98]. Dies ist der Grund dafür, warum in Abbildung 4.16 die größten Abweichungen von den Theoriekurven fast ausschließlich im hinteren q -Bereich auftreten: In diesem Bereich treten wegen den abfallenden Funktionen der Formfaktoren (vergl. Kap. 2.7.3, Abb. 2.31) nur noch geringe Intensitäten der streuenden Kolloide auf, während im vorderen q -Bereich hinreichend große Streuintensitäten gegenüber Störstreuung naturgemäß weniger anfällig sind. Dies erhebt die generelle Frage, bis zu welchen Streuvektoren konventioneller SLS ohne Hilfsmittel (z.B. Kreuzkorrelation zur mehrfach-

streuungsfreien Messung) überhaupt getraut werden darf. Die Abbildungen 4.13, 4.15 und 4.16 zeigen zwar, daß Lösungsmittel- und Rückstreuungseffekte von den Streuintensitäten der reinen Kolloide korrigiert werden können. Allerdings ist gerade im Falle der Lösungsmittelkorrektur die Subtraktion von ohnehin schon kleinen Streuwerten immer mit einem großen Fehler behaftet. Auffallend ist allerdings beim Vergleich der Abbildungen 4.13 und 4.16 die Art der in beiden Fällen systematischen Abweichungen von den Theoriekurven im hinteren q -Bereich. In beiden Fällen ist eine Überhöhung der experimentellen Daten im Bereich hinter dem letzten dargestellten Minimum zu erkennen. Wie im Falle der ADS 259 exemplarisch zu erkennen (mit eingezeichnete Kreuze) sind auch in Abbildung 4.16 diese Abweichungen nicht allein auf die Reflexion der Küvettenwand zurückzuführen (vergl. Abb. 4.13). Eine Reflexionskorrektur (wie in Kap. 4.3.2 beschrieben mit dem Vorfaktor 0.01) hat ebenso wie in Abbildung 4.13 keine Auswirkungen auf die Lage und Tiefe der untersuchten Formfaktorminima. Die Ursache dieser systematischen Überhöhung der experimentell bestimmten Streuintensitäten muß also mit Struktureffekten innerhalb der Polymermikronetzwerke selbst zu tun haben, auf die im weiteren Verlauf der vorliegenden Dissertation noch eingegangen wird (s. Kap. 5).

Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits dargelegt wurde, war der Hauptgrund für die Bestimmung des gequollenen Radius in 2-EtN die Berechnung der Volumenbrüche gemäß Gleichung (4-3). Eine Berechnung des Volumenquellungsgrades S mit Hilfe von Gleichung (4-1) und dem polymerketten-korrigierten, hydrodynamischen Emulsionsradius aus Tabelle 4.4 ergibt für die ADS 259 und ADS 372 Werte von $S = 5.3$ bzw. 5.2 (s. Kap. 4.3.5, Tab. 4.6). Diese Werte liegen weit unterhalb den Ergebnissen für den Quellungsgrad vergleichbarer Mikrogele in vorangegangenen Arbeiten [Pau96, Din98, Sen99]. Zur Überprüfung dieser Diskrepanz und der Fragestellung, ob eventuell Konzentrations- oder Mehrfachstreuungseffekte die über SLS ermittelten Radienwerte verfälschen können, sind in Abbildung 4.17 die statischen q -abhängigen Streulichtintensitäten der in Abbildung 4.16 untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide in THF anstatt in 2-EtN als Lösungsmittel ermittelt worden. Aufgrund des erheblichen Brechungsindexunterschiedes zu 2-EtN genügt bei THF schon eine geringe Menge an Polymer-Pulver, um vergleichbare Streusignale detektieren zu können. Deshalb sollten Teilchenwechselwirkungen untereinander ausgeschlossen werden können. Man erkennt in Abbildung 4.17 einen erheblichen Anstieg der Werte für den experimentell bestimmten mittleren Radius. Dieser Anstieg ist aber im Zusammenhang mit der in Kapitel 4.3.2 diskutierten Miestreuung zu sehen, welche eine Verschiebung der Formfaktorminima zu kleineren q -Werten hin verursacht.

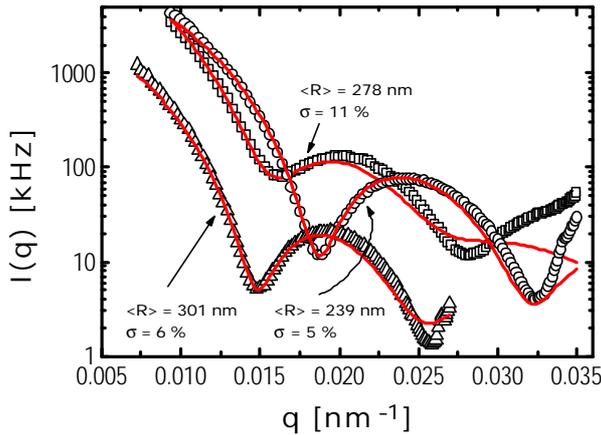


Abb. 4.17: Statische q -abhängige Streulichtintensitäten der 1:50 (ADS 259, Quadrate), 1:72 (ADS 372, Kreise) und 1:100 vernetzten (ADS 415, Dreiecke) PS-Mikronetzwerk-Kolloide in THF. Die Linien entsprechen den gemäß Gleichung (2-82) berechneten Theoriekurven für entsprechende in der Abbildung mit angegebene Radien- und Polydispersitätswerte. Gemessen wurde bei einem J von $20^\circ - 150^\circ$ und einem I von 488 nm (ADS 415: 632.8 nm).

Um diesen Punkt zu überprüfen, wurde in Abbildung 4.18 versucht, die mit Hilfe des Programms MIESCA5 berechneten, polydispersen Miestreukurven (vergl. Abb. 4.13) an die experimentellen Streudaten anzupassen.

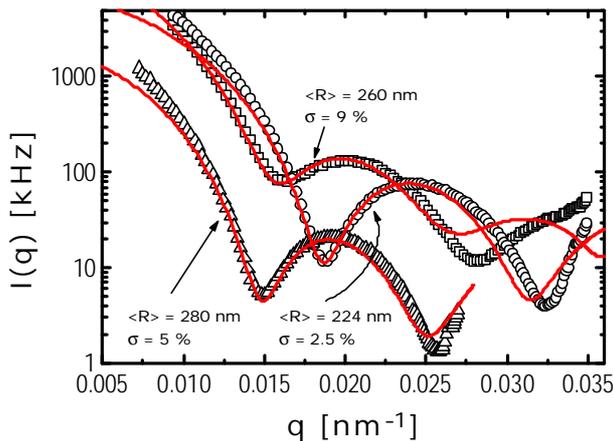


Abb. 4.18: Statische q -abhängige Streulichtintensitäten der 1:50 (ADS 259, Quadrate), 1:72 (ADS 372, Kreise) und 1:100 vernetzten (ADS 415, Dreiecke) PS-Mikronetzwerke-Kolloide in THF. Die Linien entsprechen den mit Hilfe des Programmes MIESCA5 berechneten, polydispersen Miestreu-Theoriekurven für entsprechende in der Abbildung mit angegebene Radien- und Polydispersitätswerte. Alle weiteren Angaben s. Abb. 4.17.

Wie in Abbildung 4.18 zu erkennen, führt eine Anpassung der theoretischen Miestreukurven an die gemessenen Intensitäten zu Radienwerten, die im Vergleich zu den Ergebnissen der SLS in 2-EtN (s. Abb. 4.16) sogar noch etwas kleiner sind. Die Abweichungen der Ergebnisse aus den Abbildungen 4.16 und 4.18 liegen bei lediglich 1 bis 4% und sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Auffallend ist aber bezüglich des Ausmaßes der Abweichungen ein deutlicher Trend zu größeren Teilchenradien und kleineren Vernetzungsdichten hin. Festzuhalten ist, daß unabhängig vom Dispersionsmittel mit den Mitteln der SLS generell zu kleine Werte für den gequollenen Teilchenradius der untersuchten Polymernetzwerke ermittelt werden. Diese Problematik ist wahrscheinlich meßmethodisch bedingt. Wie schon in Kapitel 4.3.2 diskutiert handelt es sich bei dem in der DLS bestimmten hydrodynamischen Radius R_H und dem mittels SLS aus der Lage der Formfaktorminima bestimmten mittleren Radius $\langle R \rangle$ offensichtlich um zwei ver-

schiedene Meßgrößen. Die Diskrepanz zwischen diesen Meßgrößen soll in Kapitel 4.3.5 noch einmal abschließend diskutiert werden. Die Radien- und Polydispersitätsergebnisse aus der SLS für die gequollenen Polymernetzwerk-Kolloide in 2-EtN und THF sind gemeinsam mit den Ergebnissen aus der DLS in Kapitel 4.3.5, Tab. 4.6 zusammengefaßt.

4.3.4. Dynamische Lichtstreuung der gequollenen Teilchen im guten Lösungsmittel

Die mittels klassischer Emulsionspolymerisation im Rahmen der vorliegenden Dissertation synthetisierten ADM-Teilchen erfüllen - gequollen in gutem Lösungsmittel - noch die Voraussetzung für die Bestimmung von R_H durch DLS: Eine hinreichend kleine Teilchengröße, um die q -Unabhängigkeit des zu ermittelnden Radius zu gewährleisten [PvM84] (s. Kap. 4.1). Die Wahl des Lösungsmittels zur Teilchencharakterisierung richtete sich nach dem Untersuchungszweck der Kolloide. Für die 1:10 vernetzten, teilweise mit deuteriertem Vernetzer hergestellten Polymernetzwerke (ADM 105, 106 und 110) erfolgte die Bestimmung von R_H deshalb in Toluol, für die 1:100 bzw. 1:50 vernetzten Mikronetzwerke (ADM 112 und 113) in 2-EtN; die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt.

Tab. 4.5:

Probe	ADM 105	ADM 106	ADM 110	ADM 112	ADM 113
LM	Toluol	Toluol	Toluol	2-EtN	2-EtN
R_H (DLS)	94 ± 1.3 nm	95 ± 0.6 nm	102 ± 4 nm	174 ± 2 nm	167 ± 2 nm
S	1.77	1.95	2.65	6.83	4.2

Ergebnisse der mittels DLS bestimmten, gequollenen Teilchenradien der via klassischer Emulsionspolymerisation synthetisierten 1:10 (ADM 105, 106 und 110), 1:50 (ADM 113) und 1:100 (ADM 112) vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide. Die ADM 105 und ADM 110 wurden mit deuteriertem Vernetzer hergestellt. Die Berechnung von S erfolgte über Gleichung (4-1).

Zur Verifizierung der aus der SLS erhaltenen Werte für den gequollenen Radius in 2-EtN ist auch für die seifenfrei hergestellten ADS-Teilchen eine Bestimmung von R_H via DLS durchgeführt worden. Bei diesen im Vergleich zu den ADM-Kolloiden wesentlich größeren Proben liegen jedoch die Teilchenformfaktoren, wie in der Abbildung 4.16 zu sehen, innerhalb des Meßfensters des detektierten ϑ -Bereichs. Wegen ihrer Polydispersität (s. Tab. 4.4) tragen ihre einzelnen Teilchenformfaktoren am gemessenen Streuvektor mit unterschiedlichen Wichtungen

zum Meßsignal bei. Aufgrund dieser Abhängigkeit sollte sich idealerweise der in Abbildung 4.19 gezeigte q - und polydispersitätsabhängige Verlauf des normierten apparenten Diffusionskoeffizienten ergeben, wie dies in der Literatur theoretisch berechnet worden ist [PvM84].

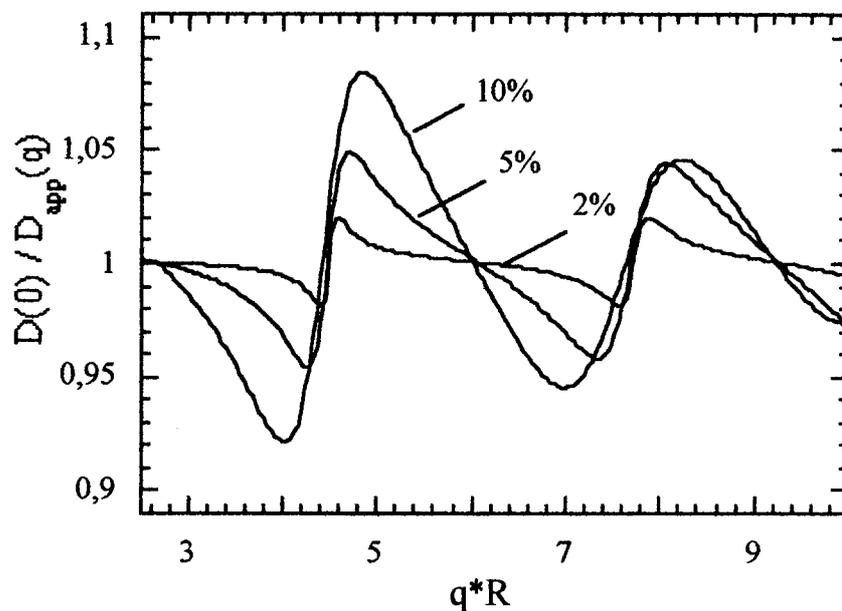


Abb. 4.19: Der nach Gleichung (4-5) berechnete, auf $D(0)$ normierte apparente Diffusionskoeffizient $D_{app}(q)$ gegen den reduzierten Streuvektor qR für verschiedene Polydispersitäten [PvM84].

Pusey und van Megen haben gezeigt, daß diese q -Abhängigkeit experimentell genau bestimmt und zur Radienermittlung genutzt werden kann [PvM84]. Aus Abbildung 4.19 geht hervor, daß sowohl an den jeweiligen Wendepunkten des q -abhängigen normierten apparenten Diffusionskoeffizienten bei $qR = 4.493$ und 7.725 , als auch für $q \rightarrow 0$ der apparente Diffusionskoeffizient D_{app} mit dem Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten D_0 identisch ist. Die Wendepunkte des q -abhängigen normierten apparenten Diffusionskoeffizienten sind wiederum identisch mit den Positionen der Teilchenformfaktorminima (s. Kap. 2.7.3, Abb. 2.31). R_H kann demnach gemäß Gleichung (2-84) durch Extrapolation von D_{app} für $qR \rightarrow 0$ oder $qR \rightarrow q_{min}R$ experimentell bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß mehrfachstreuungsfrei gemessen werden kann [PvM84]. Diese Voraussetzung ist für die in Abbildung 4.16 untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide nicht mehr erfüllt. Wegen der Brechungsindexanpassung zum Lösungsmittel können nur leicht konzentrierte Proben ($\Phi \sim 0.05$) zur Teilchencharakterisierung herangezogen werden. Anderenfalls ist keine hinreichend große Anzahl an Streuintensitäten mehr garantiert, aus denen der Hardware-Korrelator noch statistisch zuverlässige Korrelationsfunktionen berechnen kann (s. Kap. 4.3.1, Mehrfachstreuungseffekte). Die Mehrfachstreuung wirkt sich vor allem im Bereich der Formfaktorminima auf die Ergebnisse aus. Dies ist in Abbildung 4.20 am Beispiel der ADS 259 exemplarisch dargestellt. In dieser Abbildung wurden die via DLS ermittelten, q -abhängigen, apparenten Diffusionskoeffizienten auf der gleichen q -Skala wie der über

SLS gemessene Teilchenformfaktor zusammen aufgetragen. Man erkennt sehr gut die mehrfachstrebende, systematische Verfälschung der ermittelten Diffusionskoeffizienten im Bereich des Formfaktorminimums. Eine ungenügende Zahl an detektierten Streusignalen sorgte hier (trotz der Einwaage leicht konzentrierter Proben zur Teilchencharakterisierung, s.o.) zusätzlich für eine schlechte Statistik bei der Kumulatenanalyse. Eine Bestimmung von D_{app} im Bereich $q \rightarrow 0$ ist ebenso problematisch, weil hier wiederum Vorwärtsstreuung zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führt.

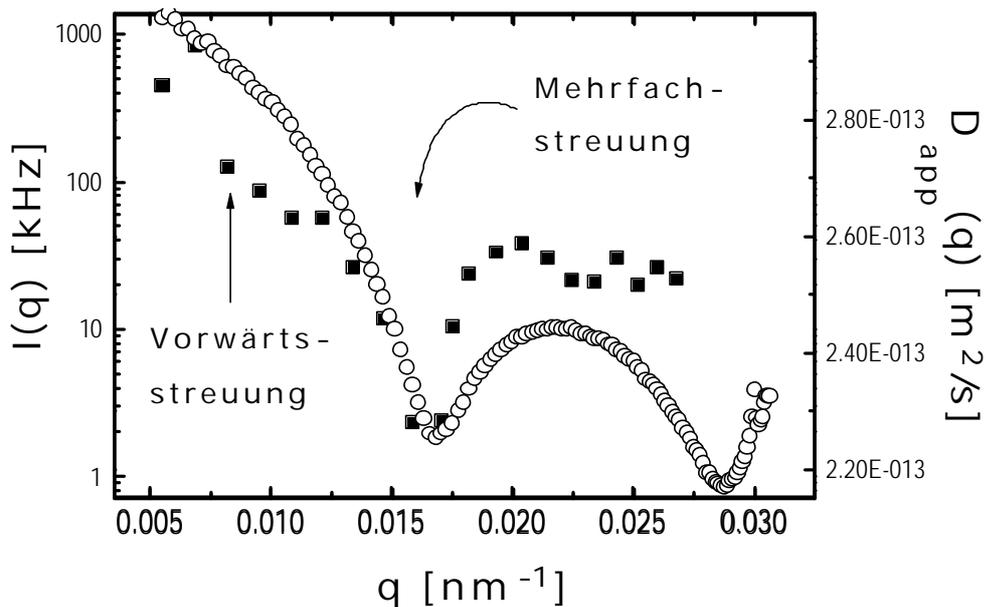


Abb. 4.20:

Auftragung des mittels SLS gemessenen Formfaktors (Kreise) der 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259, gemessen von $J = 20^\circ$ bis 150° , bei einem λ von 632.8 nm) zusammen mit den mittels DLS bestimmten apparenten Diffusionskoeffizienten (Quadrate) versus dem Streuvektor q .

Eine genaue Bestimmung des gequollenen Radius der Polymernetzwerk-Kolloide in 2-EtN mit den Mitteln der DLS ist gemäß der in Abbildung 4.19 dargestellten Methode von Pusey und van Megen [PvM84] damit nicht möglich. Immerhin können aber schon Rückschlüsse über den ungefähren Rahmen, in denen sich die einzelnen Teilchengrößen bewegen, gemacht werden. Wegen des Zusammenhangs in Kapitel 2.8.1, Gleichung (2-84) ergibt die Ermittlung der hydrodynamischen Radien der seifenfrei synthetisierten Polymernetzwerk-Kolloide ADS 259, 372 und 415 aus den q -abhängigen Diffusionskoeffizienten den in Abbildung 4.21 gezeigten ebenfalls q -abhängigen Verlauf. Unter Nichtbeachtung der jeweils vier ersten Meßpunkte (Vorwärtsstreuung) und der Radienwerte, die aus Streuwinkeln im Teilchenformfaktorminimum ermittelt wurden (mangelnde Streusignale, Mehrfachstreuung), wurden die hydrodynamischen Radien der Polymernetzwerk-Kolloide auf dieselbe Weise bestimmt, wie dies schon von Paulin et. al für ihre Mikrogele geschehen ist [Pau96]: Durch einfache Mittelung über alle ver-

bliebenen Winkel. Die Ergebnisse, $R_H = 296$ (ADS 259), 274 (ADS 372) und 316 nm (ADS 415), sind in Kapitel 4.3.5, Tabelle 4.6 noch einmal zusammengefaßt.

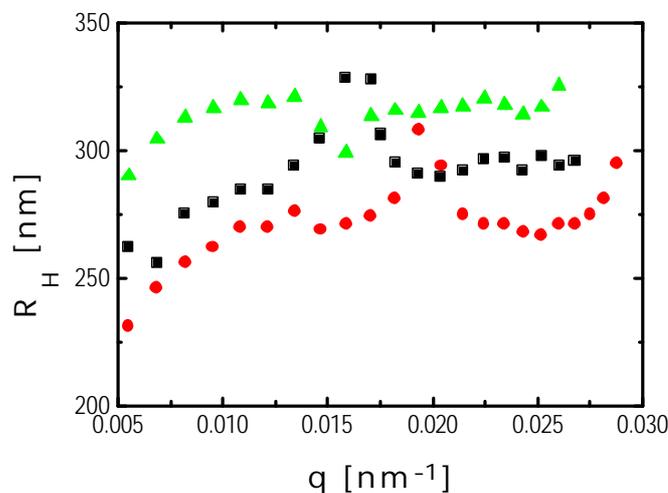


Abb. 4.21:
Die aus den apparenten Diffusionskoeffizienten über Gleichung (2-50) berechneten q -abhängigen hydrodynamischen Radien der seifenfrei synthetisierten 1:50 (ADS 259, Quadrate), 1:72 (ADS 372, Kreise) und 1:100 vernetzten (ADS 415, Dreiecke) PS-Mikronetzwerke-Kolloide in 2-EtN.

Diese Werte liegen weit oberhalb der Ergebnisse aus der SLS für den mittleren Teilchenradius $\langle R \rangle$ (s. Abb. 4.16 und 4.18). Der Unterschied ist nicht allein mit dem generellen geringfügigen Unterschied zwischen anzahlgemittelten Radius und hydrodynamischen Radius zu erklären [Seg95]:

$$\langle R \rangle = R_H / (1 + 5\sigma^2). \tag{4-10}$$

Aufgrund der mittels AFFF ermittelten recht kleinen Polydispersitäten (s. Tab. 4.3) ergäbe sich $\langle R \rangle \approx 0.988 R_H$, d.h. $\langle R \rangle$ und R_H sollten innerhalb des experimentellen Fehlers identisch sein (s. Tab. 4.6). Zu berücksichtigen ist ferner, daß - wie weiter oben schon erwähnt - wegen der Brechungsindexanpassung zum Lösungsmittel bereits leicht konzentrierte Proben zur Teilchencharakterisierung herangezogen werden mußten. Wie in Kapitel 7.1 noch näher besprochen wird, spielen in diesem Konzentrationsbereich bereits hydrodynamische Wechselwirkungen eine nicht unerhebliche Rolle. Ob überhaupt und in welchem Ausmaß eine Abbremsung der Diffusions-Bewegung und (daraus resultierend) ein zu großer hydrodynamischer Radius vorgetäuscht wird, kann an dieser Stelle noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden.

4.3.5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.6 faßt noch einmal die Ergebnisse für den mit Hilfe von SLS und DLS ermittelten gequollenen Teilchenradius aller seifenfrei synthetisierter 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzter Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259, 372 und 415) in 2-EtN und THF zusammen.

Tab. 4.6:

	<R> aus SLS in 2-EtN	<R> aus SLS in THF	R _H aus DLS in 2-EtN	<R> aus DLS in 2-EtN
Art der Bestimmung	Glg. (2-82)	MIESCA5	Glg. (2-84)	Glg. (4-10)
ADS 259 (1:50)	268 nm (S=5.3)	260 nm	296 ± 6 nm	292 nm (S=6.9)
ADS 372 (1:72)	226 nm (S=5.2)	224 nm	273 ± 5 nm	270 nm (S=8.9)
ADS 415 (1:100)	291 nm (S=7.5)	280 nm	316 ± 6 nm	312 nm (S=9.3)

Zusammenfassung der Ergebnisse der via SLS und DLS bestimmten Radien aller seifenfrei synthetisierter 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzter Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259, ADS 372 und ADS 415) in 2-EtN und THF. Der Volumenquellungsgrad S wurde zusammen mit den Daten R_H (korr.) aus Tab. 4.4 gemäß Gleichung (4-1) berechnet.

Unter Berücksichtigung aller in diesem Kapitel dargestellten experimentellen Beobachtungen ist zur Teilchencharakterisierung der synthetisierten PS-Mikronetzwerk-Kolloide folgendes festzuhalten:

- Eine zufriedenstellende Bestimmung der ungequollenen hydrodynamischen Radien R_H in Emulsion mittels Kumulantenanalyse gelingt nur bei hinreichender Verdünnung der zu untersuchenden Probe, bei der einerseits genügend Streuintensitäten noch zu einer ausreichend gute Statistik zur Berechnung der Intensitätsautokorrelationsfunktionen beitragen, andererseits Mehrfachstreuungseffekte noch nicht ins Gewicht fallen.
- Die Unterschiede der via SLS ermittelten Ergebnisse der Radienbestimmungen in 2-EtN und THF, bei der <R> durch Anpassung an RGD-Theoriekurven gemäß Gleichung (2-82) ermittelt worden ist, sind mit der Nichterfüllung der RGD-Bedingung (Glg. 4-8) und dem damit verbundenen Auftreten von Miestreuung zu erklären. Selbst eine erhöhte Teilchenkonzentration in 2-EtN zur Verbesserung der Streustatistik der zu detektierenden Kolloide hat also - wie schon in Abbildung 4.14 theoretisch vorhergesagt - keine Auswirkung auf <R>.
- Um so unverständlicher ist jedoch auf dem ersten Blick der Unterschied zwischen den mittels SLS und DLS berechneten gequollenen Radien in 2-EtN, der mit dem polydispersität-sabhängigen, geringfügigen theoretischen Unterschied zwischen R_H und <R> gemäß Gleichung (4-1) übereinstimmt.

chung (4-10) längst nicht allein zu erklären ist. Ein möglicher Hinweis zur Klärung dieses Problems ergibt sich eventuell aus der unterschiedlichen Art und Weise, mit der in beiden Methoden der Teilchenradius bestimmt wird. Während bei der SLS über Interferenzen ein Teilchenumriß praktisch direkt (sozusagen) abgefragt wird, erfolgt bei der DLS die Teilchengrößenbestimmung über die Bewegung der Kolloide im Suspensionsmedium. Nicht zu vergessen ist, daß zur Beschreibung der experimentellen Daten aus der SLS ein Modell verwendet wurde, welches einer homogenen Kugel mit konstanter radialer Segmentdichte entspricht (s. Glg. 2-82). Es erhebt sich dabei die Frage, in wie weit dieses Modell überhaupt geeignet ist, die mit abnehmender Vernetzungsdichte immer weniger dicht gesetzten losen Kettenenden („dangling ends“) und Schlaufen auf der Kugeloberfläche zu detektieren (s. Abb. 4.22), welche wiederum für die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen natürlich sehr wohl ins Gewicht fallen.

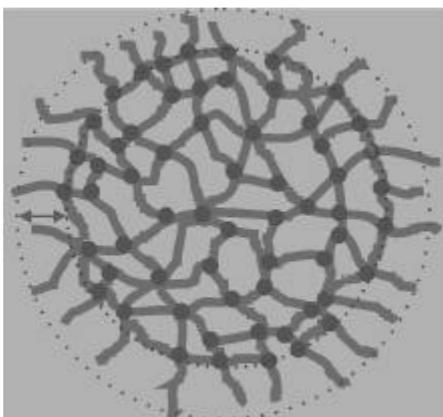


Abb. 4.22:

Versuch einer anschaulichen Erklärung des Unterschieds der ermittelten Radien zwischen SLS und DLS. Neben dem eigentlichen Kern der PS-Mikronetzwerke (innere gestrichelte Linie) gibt es noch einen Bereich, in dem die losen Kettenenden („dangling ends“) und Schlaufen auf der Kugeloberfläche in das Lösungsmittel hineinragen (äußere gestrichelte Linie). Die Belegungsdichte der „dangling ends“ nimmt mit abnehmender Vernetzungsdichte ebenfalls ab. Es bleibt zu klären, ob der auf der linken Kugelseite mit einem Doppelpfeil gekennzeichnete Bereich durch SLS von Mikrogelen in einem isorefraktiven Dispersionsmedium überhaupt detektiert werden kann.

- Falls, wie in Abbildung 4.22 veranschaulicht dargestellt, die Schwierigkeiten darin liegen, gerade in einem isorefraktiven Lösungsmittel wie 2-EtN „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche zu detektieren, müßten bei Wahl eines nichts-isorefraktiven Lösungsmittels wie THF die in das Lösungsmittel hineinragenden „dangling ends“ sich nun deutlich genug vom Brechungsindex des Dispersionsmediums unterscheiden, um eine gegenüber einer SLS in 2-EtN deutliche (über den Effekten der Miestreueung hinausgehende) Vergrößerung des detektierten Teilchenradius zu verursachen. Dies konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Tatsächlich scheinen die mittels SLS bestimmten zu kleinen Radienwerte unabhängig von der Wahl des (guten) Lösungsmittels zu sein.
- Eine Verschiebung des Teilchenformfaktorminimums zu größeren q -Werten hin ist schon in anderen Arbeiten [Phi89, Oth98] für Kern-Schale-Teilchen beobachtet worden, bei denen der Brechungsindex des Lösungsmittels ($n_D = 1.599$) dem der Schale nach und nach angepaßt wird. Falls innerhalb der PS/DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide vorallem der Brechungsindex

dex des Vernetzers DIPB ($n_D = 1.556$) zum Streukontrast beiträgt, könnte die in den SLS-Messungen gegenüber den Teilchenradienbestimmungen aus der DLS beobachtete Verschiebung der Minima zu kleineren Radienwerten ein Indiz für eine inhomogene Verteilung des Vernetzers innerhalb der Mikronetze im Sinne einer abnehmenden Dichteverteilung in Richtung Kugeloberfläche sein. Um diese Annahme zu überprüfen, legt das Modell in Abbildung 4.22 eine Kern-Schale-Analyse gemäß [Phi89] für ein Teilchen mit polydispersem Kern und monodisperser Schale (wegen der konstanten Länge der „dangling ends“) nahe.

- Eine befriedigende Abschätzung für den Quellungsgrad S ergibt sich nur aus dem Quotienten der dritten Potenzen der jeweils via DLS bestimmten hydrodynamischen Radien in gutem Lösungsmittel und Emulsion, weil hier zwei nach derselben Methode berechnete Radien miteinander verglichen werden. Hierbei dürfen aber bei einer φ -Abhängigkeit des berechneten apparenten Diffusionskoeffizienten nur die Daten gemittelt werden, die nicht durch Vorwärts- oder Mehrfachstreuung verfälscht worden sind (s. Abb. 4.21). Auffallend dabei ist, daß die dabei ermittelten Volumenquellungsgrade für die mittels klassischer Emulsionspolymerisation synthetisierten ADM-Teilchen deutlich unterhalb der Ergebnisse für die seifenfrei hergestellten ADS-Teilchen liegen.

5. Interne Architektur von Polymermikronetzwerk-Kolloiden

5.1. Motivation der Kleinwinkelneutronenstreu-Experimente

Untersuchungen der Dynamik hoch konzentrierter Polystyrol-(PS-)Mikronetzwerk-Kolloide mit einer Vernetzungsdichte von 1:50 ergaben einige Abweichungen [BaS94, Frz95] vom bekannten Verhalten „harter Kugeln“ [vMe94]. Diese Beobachtungen korrelierten mit in der eigenen Arbeitsgruppe gefundenen Besonderheiten bezüglich des statischen Strukturfaktors $S(q)$ 1:50 vernetzter Mikronetzwerke [Stö95]: Das Maximum des Strukturfaktors zeigte die Tendenz, ab dem Erreichen eines bestimmten Konzentrationsbereichs abzunehmen [Stö96] (s. Kap. 1). Um diese Phänomene zu verstehen, muß man wissen, in welcher Art und Weise die Vernetzungsdichte die interne Architektur der Kolloide und die Teilchenwechselwirkungen beeinflusst. Anomalitäten bezüglich des Verhaltens von $S(q)$ bei hohen Konzentrationen [Stö96] können durch teilweise gegenseitige Durchdringung der Mikronetzwerkkugeln oder durch spezifische attraktive Kräfte (Verstrickung zwischen den „dangling ends“ benachbarter Teilchen) auf kurzen Längenskalen verursacht werden. In beiden Fällen ist eine genaue Kenntnis der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ (auch radiale Verteilungsfunktion genannt, vergl. Kap. 2.7.2, Glg. 2-58) des Vernetzers Di-iso-propenylbenzol (DIPB) von zentralem Interesse. Zum einen kann ein gegenseitiges Durchdringen der Kugeln dann erwartet werden, wenn die Vernetzungsdichte in Richtung Kugeloberfläche signifikant reduziert wird. Zum anderen ist bekannt, daß das Wechselwirkungspotential sterisch stabilisierter Kolloide von der Oberflächenbedeckung mit endständig verankerten Polymerketten ebenso abhängig ist wie von der Länge dieser Ketten [Rus91] (s. Kap. 2.4.1). Bei den in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Polymer-Mikronetzwerken spielen die losen Kettenenden dieselbe Rolle wie die isolierten Ketten auf der Kugeloberfläche sterisch stabilisierter Kolloide. Die Kettenlänge der „dangling ends“ und ihre Oberflächenbedeckung hängt bei gegebener durchschnittlicher Vernetzungsdichte kritisch von der radialen Verteilung der Netzpunkte ab.

Die radiale Dichtefunktion $\rho(r)$ kann über Modell-Berechnungen aus der Paarverteilungsfunktion $p(r)$ (s. Kap. 2.7.2, Glg. 2-67 und Abb. 2.30) des Vernetzers in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Vernetzungsdichte der Teilchen gewonnen werden. Die $\rho(r)$ -Funktion erlaubt, die Möglichkeit von Teilcheninterpenetration zu bewerten und erzielt Informationen über die Ab-

hängigkeit des Wechselwirkungspotentials von der Vernetzungsdichte der Polymermikronetzwerke-Kolloide (vergl. Kapitel 4.1, Abb. 4.4).

Eine geeignete Methode zur Untersuchung dieser Fragestellungen ist die Kleinwinkel-Neutronen-streuung („small angle neutron scattering“, SANS). Ihr Vorteil gegenüber der Lichtstreuung ist es, über die interne Struktur von PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloiden, welche durch die Verteilung der Vernetzungspunkte innerhalb der Teilchen bedingt wird, mit Hilfe der sogenannten Kontrastvariation (s. Kap. 2.5.1) Informationen zu sammeln.

Die nachfolgenden Betrachtungen gliedern sich in folgende Abschnitte: Kapitel 5.2 befaßt sich mit Kontrastvariationsexperimenten zur Bestimmung des „zero average contrast“- (ZAC-) Punkts für die PS-Monomere der untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide. In Kapitel 5.3 wird die Streukurve des Vernetzers sowohl durch ein Extrapolationsverfahren als auch durch direkte Messung in einem Lösungsmittelgemisch exakt am ZAC-Punkt bestimmt. Für die Kontrastanpassung und die Bestimmung der Streuintensitäten der Vernetzungspunkte standen insgesamt drei Meßperioden mit Meßzeiten von je drei bis vier Tage zur Verfügung. Die experimentell bestimmte Streukurve in Kapitel 5.3 wird im nachfolgenden Kapitel 5.4 durch verschiedene Theoriekurven für homogene Kugeln versuchsweise beschrieben. Eine Datenanalyse mit Hilfe indirekter Fourier-Transformation und Entfaltung zur Ermittlung der Verteilung des reinen Vernetzers innerhalb der Polymermikronetzwerke erfolgt in Kapitel 5.5. In Kapitel 5.6 schließlich werden alle Ergebnisse zusammengefaßt und diskutiert.

5.2. Kontrastvariationsexperimente

Voraussetzungen

Das Prinzip der Kontrastvariation wird in Kapitel 2.7.1 am Beispiel eines zusammengesetzten Teilchens, bestehend aus zwei Kohlenwasserstoff-Monomerbausteinen i und j mit den Streulängendichten $\rho_{n,i}$ und $\rho_{n,j}$ ausführlich erläutert (s. Abb. 2.27 und 2.28). Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide bestehen ebenfalls aus zwei Kohlenwasserstoff-Monomerbausteinen, wobei das eine Monomer, der Vernetzer DIPB, die aus den PS-Monomeren bestehenden Polymerketten miteinander verknüpft (s. Kap. 4.1 und 4.2.2). Um die Streukurve des reinen Vernetzers zu erhalten, kann man die Streulängendichte des Lösungsmittels durch Zusammenstellung eines entsprechenden Lösungsmittelgemisches an die Streulängendichte der PS-Monomer-komponente so anpassen, daß für ihren Kontrast im Idealfall $\rho_S = \rho_{n,PS}$ gilt:

$$\Delta\rho_n(r) = \rho_{n,PS}(r) - \rho_S = 0. \quad (5-1)$$

Durch Isotopenmarkierung des DIPB (d.h. Austausch des leichten Wasserstoffs Protium (H) gegen schweren Wasserstoff Deuterium (D) oder umgekehrt), wie in Abbildung 5.1 skizziert, trägt dann zur Gesamtstreuung nur noch die Streuung des Vernetzers bei.

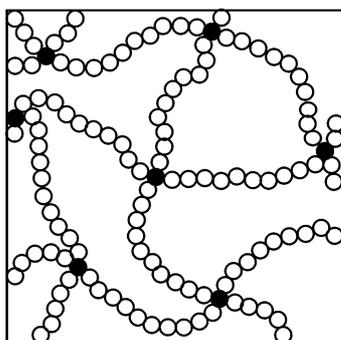


Abb. 5.1:

Veranschaulichung des Prinzips der Kontrastvariation für ein Segmentausschnitt eines 1:10 vernetzten PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloids. Dieses besteht aus zwei Monomerbausteinen, welche dieselben Atomsorten (H und C) besitzen. Eine Anpassung der Streulängendichte der PS-Monomere (offene Kreise) an die Streulängendichte des Dispersionmittels (weißer Hintergrund) ermöglicht die Messung der Streufunktion des reinen Vernetzers DIPB (ausgefüllte Kreise).

Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Kontrastvariationsexperimente stand an organischen Lösungsmitteln in protonierter und deuterierter Form Cyclohexan und Toluol zur Verfügung. Aus Abbildung 2.27 in Kapitel 2.7.1 ist sofort ersichtlich, daß bei Verwendung von Mikrogelen mit deuterierten PS-Monomeren und protoniertem DIPB ein Lösungsmittelgemisch aus Cyclohexan-D mit kleinen Mengen an Cyclohexan-H zur Kontrastanpassung gemäß Gleichung (5-1) eingesetzt werden kann. Cyclohexan hat jedoch den Nachteil, daß es leicht flüchtig und deshalb experimentell nur sehr schwierig zu handhaben ist: Eine notwendigerweise exakte Einwaage eines isotopen Lösungsmittelgemisches zur Kontrastanpassung an Styrol D ist unter diesen Umständen kaum noch möglich. Deshalb ist für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen auf das weniger flüchtige Toluol als Lösungsmittel zurückgegriffen worden. Man erkennt in Abbildung 2.27, daß bei Verwendung eines isotopen Lösungsmittelgemisches aus Toluol-H und Toluol-D eine Kontrastanpassung an Styrol-D nicht mehr möglich ist. Voraussetzung für Kontrastvariationsexperimente ist in diesem Fall die Präparation von Mikronetzwerken mit deuteriertem DIPB zur späteren Bestimmung der Streukurve des reinen Vernetzers. Ermöglicht wurde diese Präparation durch die inzwischen erfolgte Totalsynthese des Vernetzers DIPB mit Deuterium anstelle von Wasserstoffatomen durch H. Zimmermann (MPI für medizinische Forschung, Heidelberg, s. Kap. 4.2.2). Der Deuterierungsgrad des DIPB lag bei 95%.

Für die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen sind via klassischer Emulsionspolymerisation zwei Ansätze 1:10 vernetzter Mikronetzwerke (s. Kap. 4.2.2.) nahezu gleicher Größe und Polydispersität (s. Kap. 4.3.1, Tab.4.4) synthetisiert worden. Die gegenüber den weiteren

in dieser Dissertation untersuchten Mikrogele (s. Kap. 4, 6, und 7) größere Vernetzungsdichte wurde zur Verbesserung der Streustatistik gewählt. Der eine Ansatz, ADM 106, enthielt vollständig protonierte Vernetzer und sollte dazu benutzt werden, den ZAC-Punkt in einem Lösungsmittel-Gemisch aus protonierten und deuterierten Toluol zu bestimmen. Die Messung einer Suspension der PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide ADM 105 mit deuterierten Vernetzern in demselben Lösungsmittel-Gemisch sollte dann die Streufunktion des reinen Vernetzers ergeben.

Theoretische Berechnung des ZAC-Punkts eines Kolloidsegments

Der ZAC-Punkt für ein PS-DIPB-Kolloidsegment in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol-H8 und Toluol-D8 kann prinzipiell theoretisch exakt ermittelt werden. Eine Zusammenstellung der berechneten Streulängendichten ρ_n aller dafür in Betracht zu ziehenden Lösungsmittelmoleküle, Monomere und Kolloidsegmente findet sich in Anhang B. Sind die relevanten Streulängendichten erst einmal bekannt, genügt bereits ein Blick in Abbildung 2.27, um abzuschätzen, daß offensichtlich ein Mengenverhältnis zwischen protonierten und deuterierten Toluol von zehn zu eins vonnöten ist, um zu einer Kontrastanpassung bezüglich des Styrol-H8 zu gelangen. Die dabei und im folgenden interessierende Größe ist der Molenbruch x_D des deuterierten Toluols, welcher definiert ist als:

$$x_D = \frac{(m_D / M_D)}{(m_D / M_D) + (m_H / M_H)}, \quad (5-2)$$

mit m_D : eingewogene Masse Toluol-D8,
 m_H : eingewogene Masse Toluol-H8,
 M_D : Molekulargewicht Toluol-D8,
 M_H : Molekulargewicht Toluol-H8.

Wegen der Additivität des Molenbruchs ($x = x_D + x_H$) läßt sich der Kontrast eines vollständig protonierten Polymernetzwerksegments ρ_{H14} , bestehend aus zehn Styrol und einer DIPB-Monomereinheit gemäß Gleichung (2-55) (in Kap. 2.7.1) in folgender Form schreiben:

$$\rho_{H14} = x_D (\rho_n(\text{Toluol} - \text{D8})) + (1 - x_D) (\rho_n(\text{Toluol} - \text{H8})), \quad (5-3)$$

woraus nach wenigen Umformungen x_D direkt aus Gleichung (5-3) für x_D folgt:

$$x_D = \frac{\rho_{H14} - \rho_n(\text{Toluol} - \text{H8})}{\rho_n(\text{Toluol} - \text{D8}) - \rho_n(\text{Toluol} - \text{H8})} = 0.0944. \quad (5-4)$$

Das Ergebnis von Gleichung (5-4) gibt eine erste Vorahnung, in welchem Molenbruchbereich man sich zu bewegen hat, um den zu einer Kontrastanpassung zwischen dem Lösungsmittel-

gemisch und dem vollständig protonierten Mikronetzwerk-Kolloid zu kommen. Tatsächlich kann der ZAC-Punktes, wie bereits in Kapitel 2.7.1 beschrieben, nur experimentell bestimmt werden, weil das dazu benötigte partielle molare Volumen (in Abhängigkeit von der Dichte eines gesamten Kolloid-Teilchens) ebenfalls nur experimentell gemessen werden kann.

Experimentelle Bestimmung des ZAC-Punktes eines vollständig protonierten PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloids

In einem ersten Experiment am D22 wurde der Teilchenformfaktor vollständig protonierter PS-DIPB-Mikronetzwerke für acht verschiedene Lösungsmittel-Zusammensetzungen in der Nähe des erwarteten ZAC-Punktes gemessen.

Für die Einwaagen der entsprechenden acht Lösungsmittel-Gemische um den erwarteten ZAC-Punkt (s. Glg. 5-4) wurden als Meßgrößen die Molekulargewichte M_D bzw. M_H , die Moleküldichten d_D bzw. d_H und die Volumina V (in [ml] bzw. [cm^3]) benötigt, welche in folgender Weise miteinander zusammenhängen:

$$m_D = d_D V - \frac{d_D}{d_H} m_H, \text{ mit} \quad (5-5)$$

$$m_H = V \left[\left(\frac{1}{1-x_D} - 1 \right) \frac{M_D}{M_H d_D} + \frac{1}{d_H} \right]^{-1},$$

mit d_D : Dichte Toluol-D8,
 d_H : Dichte Toluol-H8.

Die Einwaagen aller acht Lösungsmittelgemische sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Tab. 5.1:

x_D	0,01019	0,06	0,06992	0,07993	0,11	0,11997	0,13003	0,29984
Toluol-H8 [g]	20.599	48.908	48.385	47.86	46.307	45.785	45.264	14.571
Toluol-D8 [g]	0.2307	3.3944	3.9554	4.5211	6.2235	6.7869	7.3566	6.7848

Einwaage der Lösungsmittel-Gemische aus protonierten und deuterierten Toluol zur Bestimmung des ZAC-Punktes.

Zur weiteren Verbesserung der Streustatistik wurden nicht unerhebliche Mengen (ca. 0.09 g, s. Anhang E) der zu maskierenden, vollständig protonierten 1:10 vernetzten PS-DIPB-Teilchen eingewogen und den jeweiligen Lösungsmittel-Gemischen aus Tabelle 5.1. zugesetzt. Mit Hilfe der DLS-Ergebnisse für den ungequollenen bzw. gequollenen Teilchenradius (s. Kap. 4.3.1, Tabelle 4.4 und Kap. 4.3.4, Tab. 4.5) konnte für die in Lösungsmittel gequollenen Mikrogele

gemäß Kapitel 4.1, Gleichung (4-3) ein Volumenbruch von $\Phi \approx 0.012$ berechnet werden. Dies hat für die Berechnung der (noch nicht porodkorrigierten) kohärenten Streuintensität $I(q)$ eine Wichtung der Lösungsmittelkorrektur mit dem entsprechenden Volumenbruch der eingewogenen Polymernetzwerk-Kolloide gemäß Kapitel 3.2.1, Gleichung (3-5) zur Konsequenz.

Die Rohdaten sämtlicher vermessener Dispersionen wurden entsprechend Kapitel 3.2.1 (s. Abb. 3.6, 3.7 und Schema) mit Hilfe einer Standardauswertungssoftware des ILL (s. Anhang G) zur Ermittlung der kohärenten Streuintensität $I(q)$ der Kolloide ausgewertet. Allerdings konnte zur Ermittlung des ZAC-Punkts gemäß Kapitel 2.7.1, Abbildung 2.29 $I(0)$ nicht direkt bestimmt werden, weil der dazu erforderliche Guinier-Bereich $qR_G \leq 1$ außerhalb des experimentellen Meßfensters lag. Stattdessen wurde $I(0)$ durch einen Fit der Streufunktion mit einem theoretischen Ausdruck für den Teilchenformfaktor $P(q)$ polydisperser, homogener Kugeln gemäß Kapitel 2.7.3, Gleichung (2-82) und Extrapolation von $P(q)$ für $q \rightarrow 0$ ermittelt. Ein exemplarischer Fit ist in Abbildung 5.2 für einen Molenbruch von $x_D = 0.3$ an deuteriertem Toluol gezeigt. Im nachhinein wäre es für die Bestimmung des ZAC-Punkts gemäß Abbildung 5.3 sogar ausreichend gewesen, die Intensitätswerte für den jeweils ersten detektierbaren Streuwinkel aufzutragen. Um einen Eindruck für die mit zunehmenden Streuvektor immer schlechter werdende Statistik zu bekommen, sind in der Abbildung 5.2 die Fehlerbalken mit eingezeichnet.

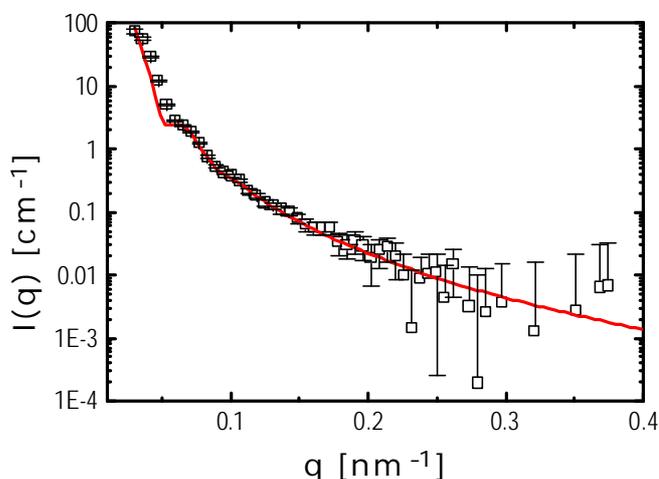


Abb. 5.2:
Am D22 bei einer Detektorposition von $d = 17.6$ m gemessene Streuintensitäten $I(q)$ (Symbole) einer Probe 1:10 vernetzter PS-DIPB-Mikronetzwerke in einem Gemisch aus deuterierten und protonierten Toluol (Molenbruch Toluol-D8: $x_D = 0.3$). Die Linie stellt den Fit mit einem theoretischen Ausdrucks für den Teilchenformfaktor polydisperser, homogener Kugeln gemäß Kapitel 2.7.3, Gleichung (2-82) dar.

Bei einer Auftragung von $I(0)^{1/2}$ gegen ρ_S gemäß Kapitel 2.7.1, Abbildung 2.29 war zu beachten, daß identische Einwaagen an Kolloiden nicht gewährleistet waren. Deshalb mußten die extrapolierten Quadratwurzeln der Intensitäten mit der jeweiligen Teilchenkonzentration gewichtet werden, d.h. es wurde $(I(q \rightarrow 0)/c)^{1/2}$ gegen x_D aufgetragen.

Wie in Abbildung 5.3 dargestellt konnte als Ergebnis dieser modifizierten Auftragung für die ZAC-Bedingung ein Molenbruch an deuteriertem Toluol von $x_D = 0.1024$ gefunden werden.

Überraschenderweise konnte der ZAC-Punkt direkt durch zwei lineare Regressionen, wie in Abbildung 2.29 für streng monodisperse Teilchen theoretisch beschrieben, ermittelt werden. Offensichtlich ist die Polydispersität der 1:10 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide ADM 106 (s. Kap. 4.3.1, Tab. 4.4) noch so hinreichend klein, daß eine nachteilige Auswirkung bei der experimentellen Bestimmung des ZAC-Punktes in der Form wie in Kap. 2.7.1, Abb. 2.29, rechts dargestellt nicht stattfindet.

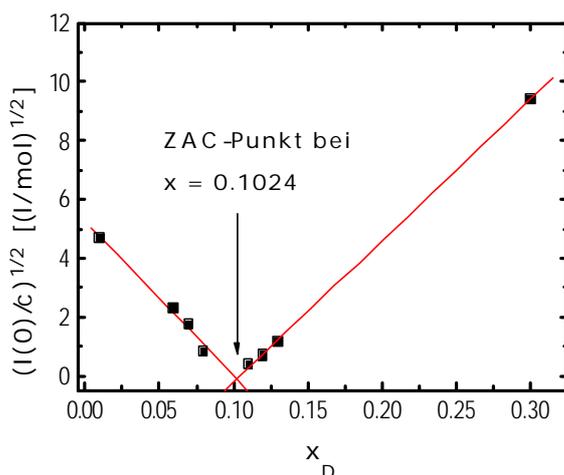


Abb. 5.3: Ermittlung der Lösungsmittel-Zusammensetzung am „zero average contrast“- (ZAC-) Punkt für vollständig protonierte PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide in einem Gemisch aus protoniertem und deuteriertem Toluol.

5.3. Experimentelle Bestimmung der Streuintensitäten der Vernetzer

Nach Bestimmung des ZAC-Punkts vollständig protonierter PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide ergaben sich für den weiteren Fortgang des Gesamtexperiments zwei Strategien: Zum einen bestand die Möglichkeit, Mikrogele mit deuteriertem Vernetzer in denselben Lösungsmittel-Zusammensetzungen wie die protonierten Mikronetzwerke zu vermessen und die Streukurve des reinen Vernetzers durch Extrapolation auf den ZAC-Punkt zu bestimmen. Zum anderen konnte man eine Suspension von Teilchen mit deuteriertem Vernetzer für ein Lösungsmittel-Gemisch mit $x_D = 0.1024$ exakt einwiegen und die Streukurve für den Vernetzer direkt bestimmen. Im weiteren Verlauf des Gesamtexperimentes sind beide Strategien verfolgt worden.

Bereits im ersten Experiment am Instrument D22, bei dem durch Kontrastvariation der ZAC-Punkt vollständig protonierter PS-DIPB-Mikronetzwerke bestimmt wurde, konnte die zur Verfügung stehende Restmeßzeit dazu genutzt werden, insgesamt sechs Streukurven von Mikronetzwerk-Kolloiden mit deuteriertem Vernetzer für x_D in der Umgebung des gemäß Abbildung 5.3. bestimmten ZAC-Punkts zu ermitteln. (Die genauen Einwaagen von Polymer und Lösungsmittel und Molenbrüche der Lösungsmittel-Gemische sind in Anhang G, Tab. 8 aufgelistet.) Die verbliebene Restmeßzeit genügte allerdings nicht mehr, um Streukurven ausreichender Statistik zu messen.

In einem Folgeexperiment, ebenfalls am D22, wurden aus den bereits vorhandenen Lösungsmittel-Gemischen die Anzahl der zu vermessenden Proben unterschiedlicher Molenbrüche x_D , aus denen die auf x_D^{ZAC} extrapolierte Streukurve ermittelt werden sollte, zugunsten einer verbesserten Statistik reduziert. Es wurden anstatt sechs nur noch vier Proben unterschiedlicher Lösungsmittel-Gemische vermessen: Zwei links ($x_D = 0.08$ und 0.09) und zwei rechts ($x_D = 0.11$ und 0.12) vom experimentell bestimmten ZAC-Punkt (s. Abb. 5.4).

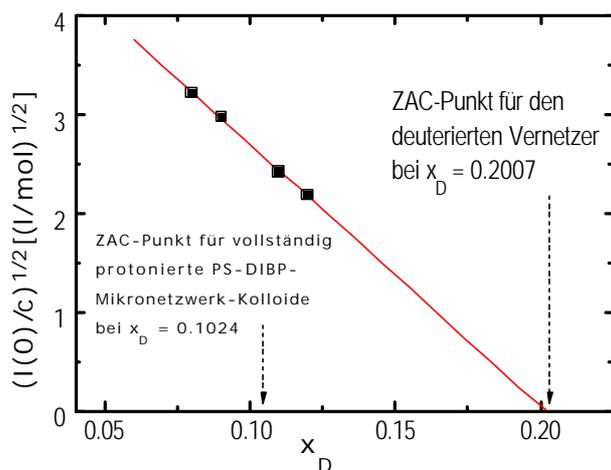


Abb. 5.4:
Ermittlung der Lösungsmittel-Zusammensetzung am „zero average contrast“- (ZAC-) Punkt für PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide mit deuteriertem Vernetzer in einem Gemisch aus protoniertem und deuteriertem Toluol.

Man erkennt in Abbildung 5.4, daß im Unterschied zu Abbildung 5.3 die Meßergebnisse des deuterierten Vernetzers für $(I(0)/c)^{1/2}$ alle auf einer Geraden liegen. Dies hängt damit zusammen, daß mit einer Änderung des Deuterierungsgrades des Vernetzers sich auch die Streulängendichte eines Kolloidsegments ρ_{D14} gegenüber der Streulängendichte eines vollständig protonierten Segments ρ_{H14} ändert. Der ZAC-Punkt der PS-DIPB-Polymermikronetzwerk-Kolloide mit deuteriertem Vernetzer ist deshalb mit dem ZAC-Punkt für vollständig protonierte Mikronetzwerke nicht mehr identisch. Der ZAC-Punkt eines deuterierten Kolloidsegments ergibt sich für die vermessenden Proben durch eine einzelne lineare Regression und ist in Abbildung 5.4 mit eingezeichnet.

Gleichzeitig zur Extrapolationsmethode konnte für den in Abbildung 5.3 ermittelten ZAC-Punkt ein Lösungsmittel-Gemisch bis auf die vierte Nachkommastelle genau eingewogen und eine weitere Dispersion präpariert werden (Probe dmp). Desweiteren ist die Fragestellung untersucht worden, in wie weit apparative Änderungen bei der Durchführung der Synthese der Polymermikronetzwerk-Kolloide, in diesem speziellen Fall ein Austausch des runden Reaktors gegen einen zylindrischen (s. Kap. 4.2.2), die Verteilung des Vernetzers innerhalb der Teilchen beeinflussen können. Zu diesem Zweck ist vor Versuchsbeginn ein weiterer Ansatz - ADM 110 - synthetisiert und im Folgeexperiment am D22 direkt am ZAC-Punkt mit vermessen worden (Probe dnrmp, Einwaagen von Polymer und Lösungsmittel und Molenbrüche der Lösungsmittel-Gemische: s. Anhang E). Zum Erreichen eines großen q -Bereichs von 0.036 nm^{-1} bis 3.4 nm^{-1} für die Detektion der Teilchenformfaktorminima waren Messungen an zwei verschiedenen Messanordnungen ($d = 17.6 \text{ m} / \lambda = 6 \text{ \AA}$; $d = 2 \text{ m} / \lambda = 6 \text{ \AA}$, s. Kap. 3.1) notwendig.

Die korrigierten Streuintensitäten bei den vier verschiedenen Kontrasten sowie die durch lineare Regression aus den Kontrasten erhaltene gegen x_D^{ZAC} extrapolierte Streukurve für den Vernetzer ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

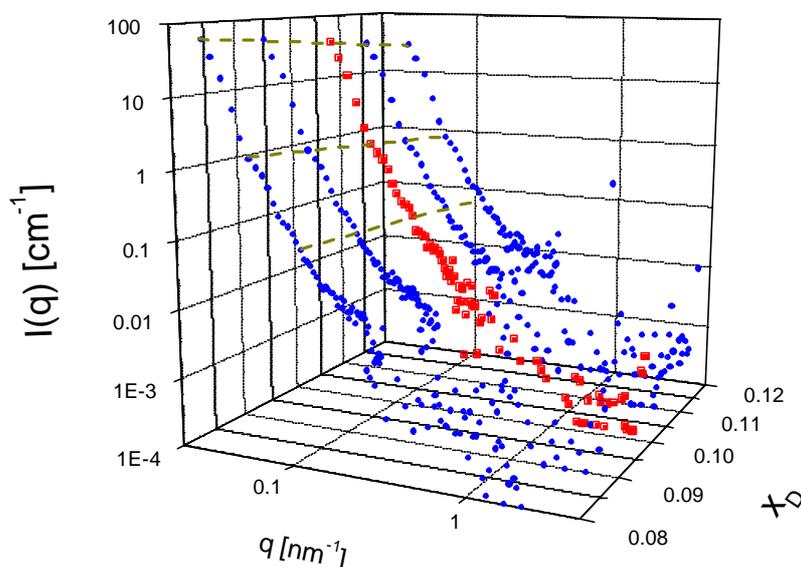


Abb. 5.5:
Streuintensitäten $I(q)$ einer Probe 1:10 vernetzter PS-DIPB-Mikronetzwerke mit vollständig deuteriertem Vernetzer in vier verschiedenen Lösungsmittel-Gemischen aus deuterierten und protonierten Toluol (Kreise) und die via lineare Regression (gestrichelte Linien) resultierende gegen x_D^{ZAC} extrapolierte Streukurve (Quadrate).

Ein direkter Vergleich zwischen der gegen x_D^{ZAC} extrapolierten Streukurve und den direkt am ZAC-Punkt gemessenen Streuintensitäten für die Proben dmp und dnrmp ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Man erkennt innerhalb der statistischen Schwankungen einen prinzipiell ähnlichen Verlauf aller drei Streukurven. In allen beiden Abbildungen lassen sich die Positionen von stark verschmierten Teilchenformfaktorminima (in Abb. 5.6 durch die mit eingezeichneten Pfeile angedeutet) erahnen. Offensichtliche strukturelle Unterschiede sind nicht erkennbar. Diese Beobachtungen lassen zunächst einmal zwei Schlüsse zu. Zum einen scheint eine apparative Än-

derung bei der Durchführung der Synthese der Polymermikronetzwerk-Kolloide keinen Einfluß auf die Verteilung der Vernetzungspunkte innerhalb der Kugeln zu haben. Zum anderen scheinen sich Ungenauigkeiten bei der Einwaage zur Realisierung einer exakten Lösungsmittel-Zusammensetzung für x_D^{ZAC} soweit in Grenzen zu halten, daß man bei der direkten Bestimmung der Streukurve für den Vernetzer DIPB mit dieser Methode zum selben Ergebnis kommen kann, wie bei der Extrapolationsmethode.

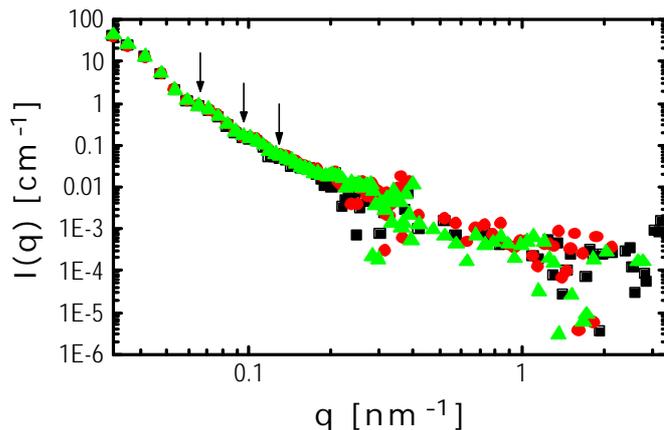


Abb. 5.6:

Kohärente Streuintensitäten $I(q)$ der direkt am ZAC-Punkt gemessenen Proben *dmp* (Quadrate) und *dnrmp* (Kreise) sowie die gemäß Abbildung 5.5 auf den ZAC-Punkt extrapolierten Streuintensitäten (Dreiecke). Die Fehlerbalken sind der besseren Übersicht wegen weggelassen worden, bewegen sich aber in derselben Größenordnung, wie in Abbildung 5.2 repräsentativ gezeigt. Die eingezeichneten Pfeile deuten die Positionen der Formfaktorminima an.

Allerdings sind die vergleichenden Streukurven der kohärenten Intensitäten in Abbildung 5.6 mit Vorsicht zu genießen. Aufgrund der schlechten Streustatistik im hinteren q -Bereich sind die Meßwerte dort - wie in Abbildung 5.2 repräsentativ zu sehen - mit einem so großen Fehler behaftet, daß innerhalb dieser Fehlerbalken keine Aussagen über eventuell strukturelle Unterschiede getroffen werden können. Ebenfalls zu erkennen ist, daß wegen der limitierten Detektorauflösung noch nicht einmal die ersten Formfaktorminima im vorderen q -Bereich hinreichend genau aufgelöst werden konnten. Wegen der unerwartet hohen Untergrund-Streuung ist die erreichte statistische Genauigkeit gerade im wichtigen großen q -Bereich nicht hinreichend gut genug, um eine einigermaßen zuverlässige Dateninterpretation zu erlauben.

Um eine bessere Streustatistik zu erreichen und den außerhalb des Meßbereichs am Instrument D22 liegenden Guinier-Bereich (0.0074 nm^{-1} - 0.036 nm^{-1}) abzudecken (für die spätere Auswertung zur Bestimmung der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ der Vernetzungspunkte war es erforderlich, auch diesen Bereich zu detektieren) erfolgte das dritte, abschließende Experiment statt am D22 am Instrument D11. Weil es sich inzwischen gezeigt hatte, daß eine exakte Einwaage einer Kolloidprobe mit deuteriertem Vernetzer in einem Lösungsmittelgemisch am experimentell bestimmten ZAC-Punktes auch praktisch möglich ist (s.o.), wurde diesmal von Anfang an die Strategie verfolgt, die gesamte vorhandene Meßzeit auf eine einzige direkt am ZAC-Punkt gemessene Probe *dmp* zu verwenden, anstatt die Gesamtmeßzeit auf die Aufnahme

mehrerer Streukurven zu vermeiden. Dies hätte nämlich wiederum eine für die spätere Auswertung unerwünschte zu schlechte Statistik der Meßdaten zur Folge gehabt.

Zur Abdeckung eines möglichst großen Meßbereiches ist am D11 die Probe dmp an vier verschiedenen Detektorpositionen für $d = 36.6$ m, 20 m, 5 m und 1.1 m gemessen worden. Dadurch wurde letztlich ein Gesamtmeßbereich von 0.0074 nm^{-1} - 3.3 nm^{-1} abgefragt. Die gemäß den Gleichungen (3-4) bis (3-6) in Kapitel 3.2.1 aus den experimentellen Rohdaten berechneten und korrigierten kohärenten Streuintensitäten $I(q)$ des Vernetzers (die graphische Ermittlung des inkohärenten Untergrunds gemäß Abbildung 3.6 ergab einen Wert von $B = 0.0127$) sind in Abbildung 5.7 gezeigt.

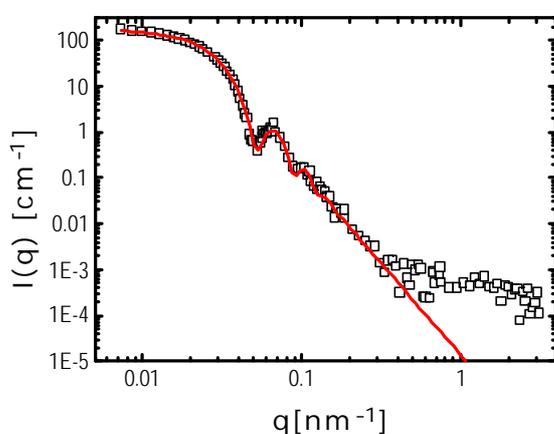


Abb. 5.7:

An vier verschiedenen Detektorpositionen ($d = 36.6$ m, 20 m, 5 m und 1.1 m) am D11 gemessene kohärente Streuintensitäten $I(q)$ für eine Probe (dmp) 1:10 vernetzter PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide mit deuteriertem Vernetzer in einem Lösungsmittel-Gemisch aus deuteriertem und protoniertem Toluol. Die Linie entspricht einem bestmöglichen Fit gemäß Gleichung (2-82) ($R = 85 \text{ nm}$, $s = 0.08$) für eine homogene, kugelförmige Verteilung von Streuzentren.

Man erkennt in Abbildung 5.7 gegenüber den Streukurven aus Abbildung 5.5 und 5.6 eine erheblich bessere Auflösung der Formfaktorminima im vorderen q -Bereich und eine stark verbesserte Streustatistik für den hinteren q -Bereich der experimentell bestimmten Streuintensitäten.

5.4. Theoretische Beschreibung der experimentell bestimmten Streuintensitäten der Vernetzer

In Abbildung 5.7 ist versucht worden, die ermittelten Streuintensitäten für den deuterierten Vernetzer mit einem RGD-Fit gemäß Gleichung (2-82), der einer homogenen, kugelförmigen Verteilung von Streuzentren entspricht, anzupassen. Man erkennt in der Abbildung, daß ein RGD-Fit tatsächlich die experimentellen Daten bis zu einem Streuvektor von $q \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ sehr gut beschreibt. Die Angleichung dieses Fits an die Meßdaten ergibt einen Radius der Polymernetzwerk-

netzwerke von $R = 85$ nm. Dieser Wert weicht deutlich von dem via DLS ermittelten Wert für den gequollenen Radius von $R = 94$ nm ab (s. Kap. 4.3.4, Tab. 4.5). Ähnliche Beobachtungen sind in der vorliegenden Dissertation auch schon bei der Radienbestimmung von PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloiden gemacht worden, die mittels seifenfreier Emulsionspolymerisation synthetisiert worden sind: Auch dort wurden bei der Teilchencharakterisierung mittels SLS gegenüber der DLS permanent kleinere Radienwerte erhalten (s. Kap. 4.3.5, Tab. 4.6). In Anbetracht der noch relativ geringen Radienpolydispersität der mittels SANS untersuchten Teilchen (s. Kap. 4.3.1, Tab. 4.4) ist auch hier die Abweichung der Radienwerte nicht allein mit dem Unterschied zwischen anzahlgemitteltem Radius $\langle R \rangle$ und hydrodynamischen Radius gemäß [Seg95] zu erklären. Mit Gleichung (4-10) aus Kapitel 4.3.4 erhält man für $\sigma = 0.08$ einen mittleren Radius von $\langle R \rangle = 0.969 R_H = 91$ nm, d.h. der Unterschied zum Ergebnis aus dem RGD-Fit beträgt noch immer fast 7%. Man erkennt in Abbildung 5.7 außerdem, daß für große q -Werte die gemessenen Intensitäten signifikant vom Fit für den Kugelformfaktor abweichen. Möglicherweise zeigen sich hier die bereits in Kapitel 5.1 diskutierten Abweichungen von einer homogenen Verteilung des Vernetzers.

Abweichungen gemessener Intensitäten von einem Kugelformfaktor für große q -Werte sind schon in der Literatur festgestellt worden. Ballauff et al. [Din98] untersuchten Kern-Schale-Teilchen, bestehend aus einem Kern aus PS-Latexkugeln und einer Schale aus Poly (N-isopropylacrylamid-) (PNIPA-) Ketten, welche chemisch an der PS-Oberfläche gebunden waren (s. Kap. 2.4.1), mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS). Als Ergebnis ihrer Untersuchungen stellten sie für die detektierten Streuintensitäten ähnliche Abweichungen gegenüber einem theoretischen Kugelformfaktor fest wie im Falle der Polymermikronetzwerke in Abbildung 5.7 [Din98]. Ballauff et al. interpretierten ihre Ergebnisse dahingehend, daß sich die gemessene Streuintensität $I(q)$ einer Suspension nichtwechselwirkender Mikronetzwerke aus drei voneinander unabhängigen Anteilen zusammensetzt:

$$I(q) = I_{CS}(q) + I_{NW}(q) + I_{PS}(q), \quad (5-6)$$

wobei $I_{CS}(q)$ auf eine homogene Kern-Schale-Struktur der Teilchen zurückzuführen ist, $I_{PS}(q)$ kleine (aber nicht vernachlässigbare) Beiträge von Dichtefluktuationen des PS-Kerns enthält und $I_{NW}(q)$ statistischen Inhomogenitäten $I_n(q)$ und thermischen Dichtefluktuationen $I_{flukt}(q)$ der Schale Rechnung trägt. Durch eine empirische Zerlegung von $I_{NW}(q)$, wie sie bei früher erfolgten Analysen von Netzwerken durch SANS benutzt wurde [Hor91, Shi92, Gei93] und einer Beschreibung von $I_{flukt}(q)$ durch eine Lorenz-Funktion, erhielten sie für $I_{NW}(q)$ folgenden Ausdruck:

$$I_{NW}(q) = I_{in}(q) + I_{flukt}(q) = I_{in}(0) \exp[-R_g^2 q^2] + \frac{I_{flukt}(0)}{(1 + \xi^2 q^2)}, \quad (5-7)$$

mit ξ : Korrelationslänge der thermischen Fluktuationen,
 $I_{in}(0)$ und $I_{flukt}(0)$: Einstellbare Parameter.

Eine Diskussion der Zerlegung von $I(q)$ ergab, daß $I_{CS}(q)$ und $I_{flukt}(q)$ die beiden alleinigen führenden Terme in Gleichung (5-6) sind. $I_{PS}(q)$ wird aus der Streuung der Kern-Latices erhalten und von der gemessenen Intensität $I(q)$ subtrahiert. $I_{CS}(q)$ und $I_{NW}(q)$ tragen in verschiedenen q -Bereichen zur Gesamtintensität bei, weil infolge des Porod-Gesetzes bei hinreichend großen Streuwinkeln $I_{CS}(q)$ mit q^{-4} abnimmt, $I_{flukt}(q)$ hingegen mit q^{-2} . Die $I_{PS}(q)$ -korrigierten Gesamtintensitäten $I(q)$ können daher für einen q -Bereich bis ca. 0.2 nm^{-1} allein durch $I_{CS}(q)$ beschrieben werden, während $I_{NW}(q)$ führender Term bei größeren Streuwinkeln ist. $I_{NW}(q)$ erhält man, indem einfach $I_{CS}(q)$ von den $I_{PS}(q)$ -korrigierten Gesamtintensitäten $I(q)$ subtrahiert wird. Eine Auftragung der reziproken Intensitäten $I_{NW}(q)$ gegen q^2 ergibt einen linearen Zusammenhang mit Ausnahme von Abweichungen bei kleinen Streuwinkeln, welche auf die statistischen Inhomogenitäten $I_n(q)$ zurückzuführen sind. Dies führte Ballauff et al. zur Annahme, daß von den beiden Termen in Gleichung (5-7) lediglich $I_{flukt}(q)$ nennenswert zur Streuintensität des zugänglichen q -Bereichs beiträgt. Deshalb werden die gemessenen $I_{PS}(q)$ -korrigierten Gesamtintensitäten $I(q)$ in erster Näherung sehr gut durch eine Addition von $I_{CS}(q)$ und $I_{flukt}(q)$ beschrieben (s. Abb. 5.8):

$$I(q) - I_{PS}(q) = I_{CS}(q) + I_{flukt}(q). \quad (5-8)$$

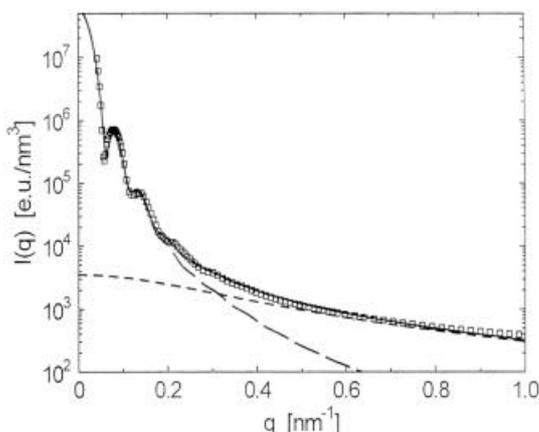


Abb. 5.8:
 Vergleich von $I_{CS}(q)$ (langgestrichelte Linie) und $I_{flukt}(q)$ (kurzgestrichelte Linie) mit den Streuintensitäten $I(q) - I_{PS}(q)$ von PS-PNIPA-Kern-Schale-Teilchen (Symbole). Die durchgezogene Linie entspricht $I_{CS}(q) + I_{flukt}(q)$ [Din98].

In Abbildung 5.9 ist untersucht worden, ob eine Beschreibung der experimentell bestimmten Streuintensitäten für die PS-DIPB-Mikronetzwerke in Abbildung 5.7 in ähnlicher Weise möglich ist, wie dies für die PS/ PNIPA-Kern-Schale-Teilchen in Abbildung 5.8 geschehen ist. Zu die-

sem Zweck ist versucht worden, den hinteren Teil der Streukurve aus Abbildung 5.7 mittels einer Lorenz-Funktion gemäß des letzten Termes in Gleichung (5-7) zu beschreiben. Eine theoretische Beschreibung der experimentellen Meßdaten setzt sich dann zusammen aus einer Addition der Lorenz-Funktion mit dem RGD-Kugelformfaktor homogener Teilchen.

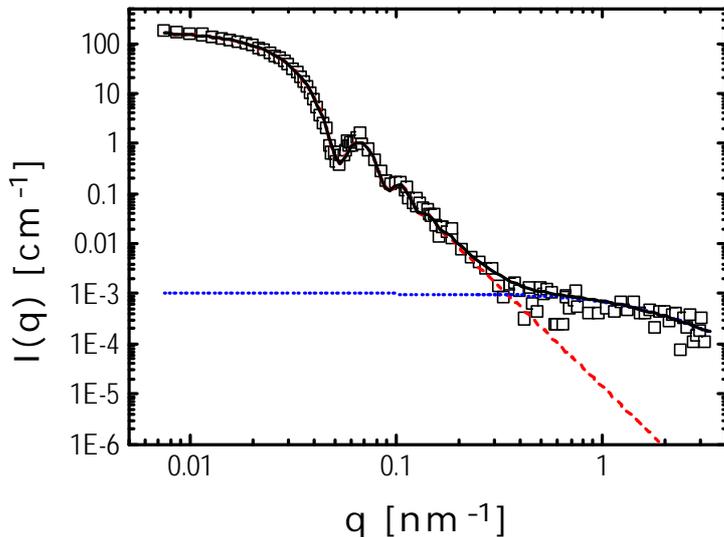


Abb. 5.9:

Theoretische Beschreibung der experimentell bestimmten Streuintensitäten 1:10 vernetzter PS-DIPB-Mikronnetzwerk-Kolloide mit deuteriertem Vernetzer (Symbole). Die langgestrichelte Linie entspricht einem bestmöglichen Fit $I_{cs}(q)$ gemäß Gleichung (2-82) (Angaben s. Abb. 5.7) für eine homogene, kugelförmige Verteilung, die gestrichelte Linie der Lorenz-Funktion für $I_{fluk}(q)$ aus Gleichung (5-7) ($I_{fluk}(0) = 0,001$, $x = 0,7$ nm). Die durchgezogene Linie entspricht $I_{cs}(q) + I_{fluk}(q)$.

Die Ergebnisse beider Abbildungen 5.8 und 5.9 stimmen qualitativ sehr gut miteinander überein. Die Berücksichtigung thermischer Dichtefluktuationen ρ_{fluk} führt im Zusammenhang mit einer angenommenen homogenen, kugelförmigen Verteilung der Streuzentren tatsächlich zu einer guten Beschreibung der experimentell bestimmten Streudaten der deuterierten Vernetzer in 1:10 vernetzten PS-DIPB-Mikronnetzwerk-Kolloiden über den gesamten q -Bereich. Offen bleibt nur noch die Frage, warum eine bestmögliche Angleichung des RGD-Fits gemäß Gleichung (2-82) an die Meßdaten (s. Abb. 5.7) einen deutlich anderen Radienwert (85 nm) ergibt, als die Teilchencharakterisierung via DLS (94 nm, s. Kap. 4.3.4, Tab. 4.5). Möglicherweise spielen dabei Inhomogenitäten bezüglich der Verteilung des Vernetzers DIPB in den Randbezirken der Mikronetzwerk-Kugeln eine Rolle.

Um dieser Frage weiter nachzugehen, soll im Kapitel 5.5 für die am ZAC-Punkt am Instrument D11 gemessenen Probe dmp in einer weiteren Datenanalyse die Paarverteilungsfunktion $p(r)$ mit Hilfe von indirekter Fouriertransformation aus den Streudaten extrahiert und nachfolgend die radiale Verteilungsfunktion der Vernetzer $\rho(r)$ mittels Entfaltung berechnet werden.

5.5. Verteilungsdichte des Vernetzers innerhalb der Polymernetzwerk-Kolloide

In diesem Kapitel erfolgt eine Datenanalyse der in Kapitel 5.3 experimentell bestimmten Streuintensitäten des Vernetzers DIPB mit Hilfe indirekter Fourier-Transformation und Entfaltung zur Ermittlung der Verteilung der Vernetzungspunkte innerhalb der Polymernetzwerke. Die Berechnung der Paarverteilungsfunktion $p(r)$ und der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ erfolgte mit Hilfe der von O. Glatter geschriebenen und von R. May für die SGI-Rechenmaschinen am ILL in Grenoble adaptierten Programme ITP und DECON. Auf die dahinter stehenden Prinzipien und die wesentlichen Programmschritte von ITP und DECON wurde bereits in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 eingegangen.

5.5.1. Berechnung der Paarverteilungsfunktion mittels indirekter Fourier-Transformation

Das von O. Glatter geschriebene Programm ITP berechnet aus den experimentell ermittelten kohärenten Intensitäten $I(q)$ die angepaßte verschmierte Intensität, die entschmierte Intensität und daraus wiederum die Abstandsfunktion $p(r)$ (vergl. Kap. 3.2.2, Abb. 3.8). In Abbildung 5.10 ist die experimentell bestimmte kohärente Streuintensität $I(q)$ (Quadrate) der Probe dmp aus Abbildung 5.7, gemessen an einer Detektorposition (20 m), zusammen mit den aus ihr mittels ITO berechneten angepaßten (Sterne) und entschmierten (durchgezogene Linie) Intensitäten gezeigt.

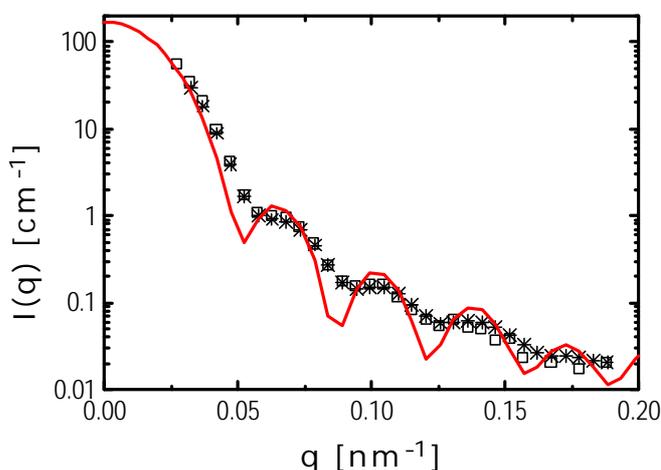


Abb. 5.10:

Die experimentell bestimmten, kohärenten Intensitäten der 1:10 vernetzten Probe dmp mit deuteriertem Vernetzer (Quadrate) zusammen mit den entsprechenden mittels ITP nach O. Glatter berechneten angepaßten (Sterne) und entschmierten (durchgezogene Linie) Streukurven.

Man erkennt in Abbildung 5.10 vor allem für einen Streubereich $q < 0.15$ eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und berechneten angepaßten Intensitäten. Die letztlich aus den berechneten entschmierten Intensitäten resultierende $p(r)$ -Funktion ist in Abbildung 5.11 zusammen mit den dazugehörigen Fehlerbalken dargestellt.

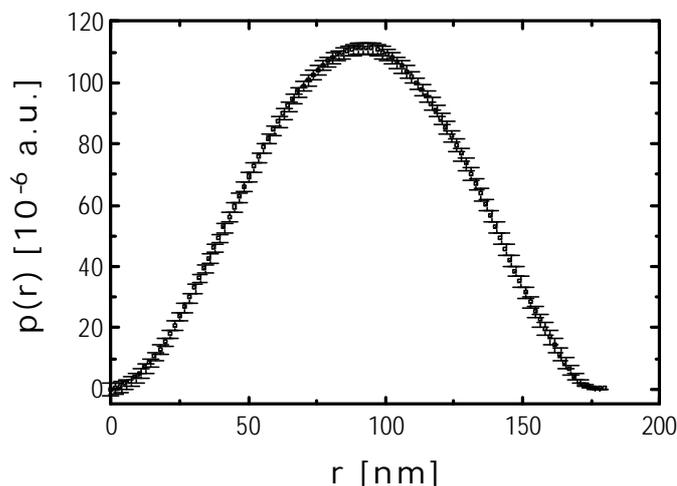


Abb. 5.11:
Die experimentelle Paarverteilungsfunktion $p(r)$ der 1:10 vernetzten Probe dmp mit deuteriertem Vernetzer, berechnet mit Hilfe des Programms ITP von O. Glatter.

Dabei hat sich gezeigt, daß der Verlauf der $p(r)$ -Kurve für die letzten Datenpunkte im hinteren r -Bereich empfindlich auf die Wahl des Parameters D_{\max} im Eingabe-File IN.ITP (s. Kap. 3.2.2) reagiert.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die bei einer einzigen Detektorposition gemessenen Streuintensitäten bereits sämtliche Strukturinformationen der detektierten Teilchen beinhalten. Falls dies nicht der Fall ist, muß die gesamte in Abbildung 5.7 dargestellte Streukurve zur Bestimmung der Abstandsfunktion $p(r)$ und der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ herangezogen werden. Ein nicht unerhebliches Problem ergibt sich dabei aus dem Umstand, daß für die spätere Datenanalyse via ITP aus allen vier Detektorpositionen zusammengesetzte experimentelle Streukurven verwendet werden mußten. Das Zusammensetzen der Streuintensitäten der einzelnen Detektorpositionen geschah dabei mittels des auf den SGI-Rechnern am ILL in Grenoble zugänglichen Programmes „adapt“. ITP kann aber ver- und entschmierte Streuintensitäten nur mit den Parametern für die Wellenlängen-, Schlitzlänge- und Schlitzbreiten-Verschmierungen für jeweils eine Detektorposition berechnen und berücksichtigt damit nicht den Umstand, daß diese Parameter sich von Detektor- zu Detektorposition ändern.

Um sicher zugehen, daß vor der Berechnung der Paarverteilungskorrelationsfunktion $p(r)$ nicht mit falschen Verschmierungsparametern gearbeitet worden ist, sind deshalb in Abbildung 5.12 die bereits vorab entschmierten Streuintensitäten zu einer den ganzen detektierten q -Bereich umfassenden Gesamtkurve zusammengesetzt und, in derselben Weise wie in anderer Literatur bereits vorgegangen [Stö96], nach der Entschmierung der Meßwerte der verblei-

bende Untergrund durch eine Porod-Auftagung der Daten bestimmt und von den entschmierten Streuintensitäten der Probe *dmp* abgezogen worden.

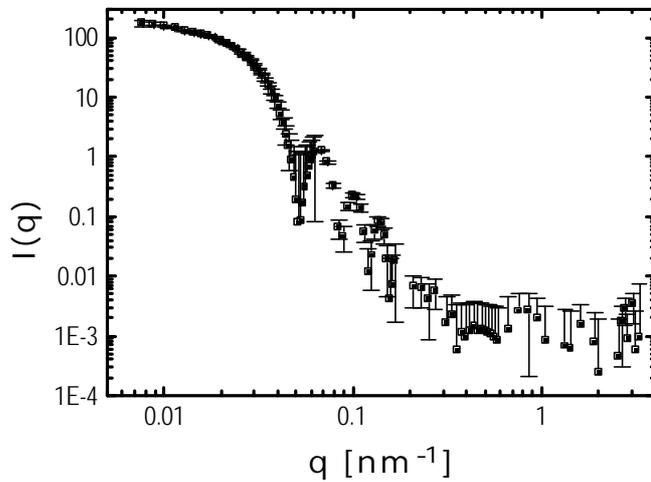


Abb. 5.12:

Die mittels ITP berechneten entschmierten und gemäß Kapitel 3.2.1, Gleichung (3-6) porod-korrigierten Streuintensitäten der 1:10 vernetzten Probe *dmp* mit deuteriertem Vernetzer.

Ein Problem ergibt sich dabei aus dem schlechten Signal/ Rausch-Verhältnis für Streuvektoren $q > 0.1$ und der prinzipiell großen Fehlerhaftigkeit der bei den kleinsten Detektorpositionen $d = 5$ m bzw. 1.1 m gemessenen Streuintensitäten. Zur Verdeutlichung dieser Problematik sind in Abbildung 5.12 die Fehlerbalken der Streuwerte mit eingezeichnet. Deshalb wurde in einer weiteren Datenauswertung von einem Abzug des konstanten, inkohärenten Untergrunds nach Porod gemäß Kapitel 3.2.1, Gleichung (3-6) zunächst verzichtet, um das Signal/ Rausch-Verhältnis und - damit verbunden - der Qualität der mittels ITP berechneten entschmierten Intensitäten zu verbessern. Die daraus resultierenden Kurven für die berechneten angepaßten und verschmierten Intensitäten sind zusammen mit den experimentell bestimmten kohärenten Streuintensitäten $I(q)$ der Probe *dmp* (s. Abb. 5.7) ohne Porod-Korrektur in Abbildung 5.13 dargestellt.

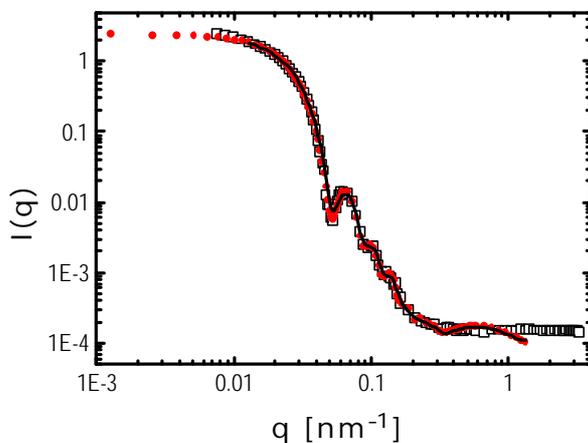


Abb. 5.13:

Die verschmierte Intensität der 1:10 vernetzten Probe *dmp* mit deuteriertem Vernetzer (Quadrate, normiert aufgetragen) zusammen mit den entsprechenden mittels ITP nach O. Glatter berechneten angepaßten (Linie) und entschmierten (Kreise) Streukurven.

Eine vergleichende Gegenüberstellung aller aus den berechneten entschmierten Intensitäten in den Abbildungen 5.10, 5.12 und 5.13 resultierenden $p(r)$ -Funktionen findet sich in Abbildung 5.14.

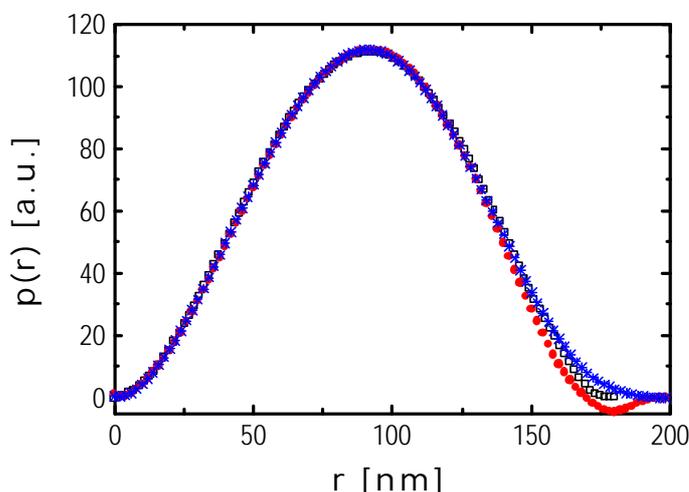


Abb. 5.14:
Die experimentelle Paarverteilungsfunktion $p(r)$ der 1:10 vernetzten Probe dmp mit deuteriertem Vernetzer, berechnet aus porod-korrigierten, entschmierten Intensitäten einer ($d = 20$ m) Detektorposition (Quadrate) bzw. vorabentschmierten Intensitäten aller Detektorpositionen mit (Kreise) und ohne (Sterne) porod-Korrektur mittels des Programmes ITP von O. Glatter. Die einzelnen $p(r)$ wurden zum besseren Vergleich aufeinander normiert.

Man erkennt im direkten Vergleich der mittels ITP berechneten Paarverteilungsfunktionen $p(r)$ in Abbildung 5.14 eine prinzipielle Übereinstimmung aller Kurven hinsichtlich ihrer Symmetrie. Unterschiede sind vor allem im hinteren r -Bereich erkennbar. Hier stimmen die $p(r)$ -Funktionen aus den porod-korrigierten, entschmierten Intensitäten einer (20 m) Detektorposition (Quadrate) und der vorabentschmierten Intensitäten ohne Porod-Korrektur (Sterne) noch recht gut überein. Die geringen Unterschiede für $r > \text{ca. } 160$ nm sind lediglich auf unterschiedlich gewählte D_{max} -Parameter im Eingabe-File des ITP-Programms (s. Kap. 3.2.2) zurückzuführen. Das bedeutet, daß (bis auf geringe Unsicherheiten bei großen r -Werten) Streuintensitäten, die bei einer einzigen Detektorposition gemessen wurden, tatsächlich bereits sämtliche Strukturinformationen der untersuchten Teilchen beinhalten. Dagegen ergeben sich für die porod-korrigierten Intensitäten aller vier Detektorpositionen (Kreise) physikalisch unsinnige $p(r)$ -Werte kleiner null. Eine mögliche Erklärung könnte das bereits angesprochene, wesentlich schlechtere Signal-/Rauschverhältnisses der porod-korrigierten Streuintensitäten aller Detektorpositionen gerade im hinteren q -Bereich sein. Da dieser q -Bereich bei einer Detektorposition von 20 m gar nicht detektiert wird (vergl. Abb. 5.10), wirkt sich dort eine Porod-Korrektur auch noch nicht negativ auf das Signal-/Rauschverhältnis aus. In wie weit sich die gezeigten Unterschiede in $p(r)$ auf die daraus berechneten radialen Dichtefunktionen $\rho(r)$ auswirken, soll im nächsten Abschnitt geklärt werden.

5.5.2. Berechnung der radialen Dichtefunktion durch Entfaltung

Die mit Hilfe des Programmes DECON berechneten radialen Dichtefunktionen für die Paarverteilungsfunktionen aus Abbildung 5.14 sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

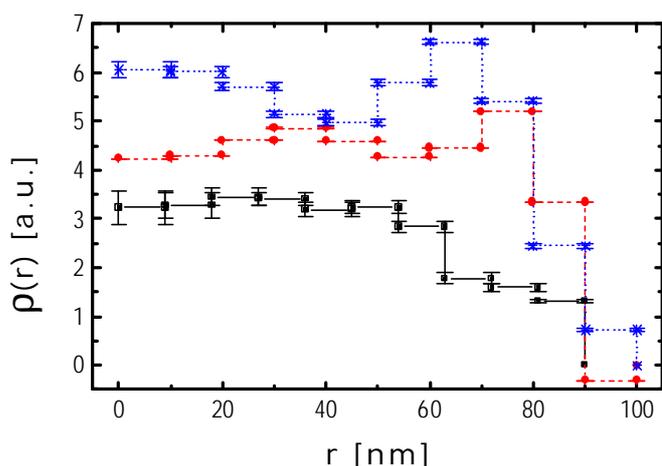


Abb. 5.15:

Die experimentelle radiale Dichtefunktion $\rho(r)$ der 1:10 vernetzten Probe dmp mit deuteriertem Vernetzer, berechnet aus den $p(r)$ -Funktionen aus Abbildung 5.14 (die durchgezogene Linie entspricht den Quadraten, die gestrichelte Linie den Kreisen und die gepunktete Linie den Sternen) mit dem Programm Decon von O. Glatter für ein und denselben Lagrange-Multiplikator λ . Die $\rho(r)$ -Funktionen sind zum besseren Vergleich normiert dargestellt.

Aufgrund der schlechten Auflösung, die das Programm DECON bezüglich des Stufenprofils der radialen Dichtefunktion liefert, können nur qualitative Aussagen über die Dichteverteilung der Vernetzungspunkte innerhalb der untersuchten Polymernetzwerk-Kugeln gemacht werden. Folgende Rückschlüsse können aus dieser Abbildung trotzdem eindeutig gezogen werden. Zum einen liegt selbst innerhalb eines Kugelkernradius von ca. 60 - 70 nm keine vollkommen homogene Verteilung der Vernetzer innerhalb der Kugeln vor. Zum anderen ist für alle Kurven für große r -Werte eine signifikante Reduzierung der Stufenfunktionen zu kleineren $\rho(r)$ -Werten hin erkennbar. Mit anderen Worten: Eine Verminderung der Dichteverteilung der Vernetzer innerhalb der PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide in Richtung Kugeloberfläche kann tatsächlich experimentell nachgewiesen werden. Erwähnenswert ist, daß die $\rho(r)$ -Kurve, die letztlich aus der SANS-Messung bei einer einzigen Detektorposition gewonnen wurde (durchgezogene Linie) in sich weniger Schwankungen aufweist, als die anderen beiden Kurven. Es scheint so, daß eine Berücksichtigung aller Datenpunkte der experimentell bestimmten Streukurve aus Abbildung 5.7 eine Verschlechterung der Qualität sowohl der $p(r)$ -Funktion, als auch $\rho(r)$ -Funktion zur Folge hat. In wie weit die schlechte Streustatistik der Intensitäten aus Abbildung 5.7 im hinteren q -Bereich tatsächlich für die Schwankungen im Stufenprofil der radialen Dichtefunktionen aus Abbildung 5.15 verantwortlich sind, kann zum jetzigen Kenntnisstand nur spekuliert werden.

Ein Wort muß noch zur Wahl der richtigen Stabilitätsparameter λ verloren werden. Man erkennt in Abbildung 5.16 für die aus den Daten für die verschmierten Intensitäten berechneten radia-

len Dichtefunktionen, wie das Stufenprofil der radialen Dichtefunktion $\rho(r)$ von der Wahl des λ -Parameters im Programm DECON (s. Kap. 3.2.3) beeinflusst wird. Daß eine Überhöhung von λ in ähnlicher Weise zu einer zunehmenden Stabilisierung der Kurve auf Kosten der Approximationsgüte führt, wie dies bereits im Kapitel 3.2.2 für das Programm ITP beschrieben wurde, wird in dieser Abbildung deutlich sichtbar: Es zeigt sich, wie wichtig es ist, die λ -Werte nicht zu groß zu wählen.

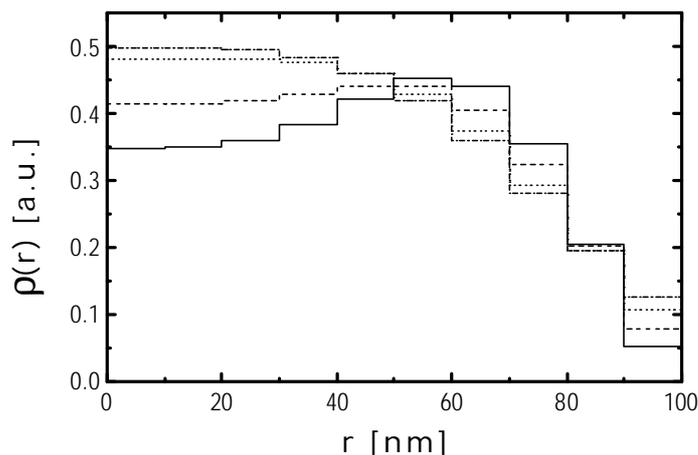


Abb. 5.16:
Die experimentelle radiale Dichtefunktion $\rho(r)$ der 1:10 vernetzten Probe dmp mit deuteriertem Vernetzer, mit Hilfe des Programmes Decon von O. Glatter berechnet aus den Daten für die verschmierten Intensitäten, für verschiedene Lagrange-Multiplikatoren λ . (li-niert: 3.5, gestrichelt: 4, gepunktet: 4.5, strichgepunktet: 5).

5.6. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Streuintensitäten des Vernetzers DIPB von 1:10 vernetzten, mittels klassischer Emulsionspolymerisation synthetisierten Polymermikronetzwerk-Kolloiden mit Hilfe der SANS experimentell bestimmt worden (s. Abb. 5.7). Bei der Beschreibung des Kurvenverlaufs der Streuintensitäten mit Hilfe eines theoretischen Ausdrucks für homoge, polydisperse Kugeln ragten zwei Beobachtungen besonders heraus: Zum einen war die Streukurve der Vernetzungspunkte gegenüber den Ergebnissen aus der DLS zur Bestimmung des gequollenen Radius in Toluol (s. Kap. 4.3.4, Tab. 4.5) zu größeren q -Werten und damit kleineren Radienwerten hin verschoben. Zum anderen kam es im hinteren q -Bereich zu signifikanten Abweichungen der Meßergebnisse gegenüber dem Kugelformfaktor in Form einer permanenten Erhöhung der experimentellen Meßdaten. Für den letzteren Punkt konnten in der Literatur ähnliche Beobachtungen gefunden werden (s. Abb. 5.8). Es zeigte sich, daß die Abweichungen vom Kugelformfaktor im hinteren q -Bereich vollständig mit einer Lorenz-Funktion, stellvertretend für

thermische Dichtefluktuationen innerhalb des Netzwerks, beschrieben werden können (s. Abb. 5.9), soweit die schlechte Streustatistik der SANS-Meßdaten bei großen q -Werten eine theoretische Beschreibung überhaupt zuläßt. Offensichtlich hat in diesem Fall, was die statistische Güte der Meßdaten betrifft, die SAXS gegenüber der SANS eindeutige Vorteile.

Die Ergebnisse in Abbildung 5.9 könnten den Betrachter zur Aussage verleiten, daß die experimentellen Daten durch das Modell homogene Kugel + thermische Fluktuationen vollständig beschrieben werden. Tatsächlich darf aber nicht vergessen werden, daß dabei eine Diskrepanz zwischen dem via SANS bzw. DLS ermittelten Teilchenradius auftritt, die auf den generellen Unterschied zwischen anzahlgemittelten Radius $\langle R \rangle$ und hydrodynamischen Radius R_H allein nicht zurückzuführen ist. Eine Diskrepanz zwischen den Werten für $\langle R \rangle$ und R_H ist völlig unabhängig von den Messungen der SANS bereits in Kapitel 4.3 für seifenfrei synthetisierte Polymermikronetzwerk-Kolloide als Ergebnis von SLS-Messungen, d.h. bei einer völlig unterschiedlichen Meßmethode, festgestellt worden. Tabelle 5.2 faßt noch einmal die bisherigen Ergebnisse bezüglich der Radienbestimmungen für die 1:10 vernetzten PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide mit deuteriertem Vernetzer (ADM 105) zusammen.

Tab. 5.2:

Meßmethode	DLS	AFFF	DLS	SANS
Dispersionsmedium	Wasser	Wasser	Toluol	Toluol
R_H bzw. $\langle R \rangle$ [nm]	77.6	78.5	94	85

Zusammenfassung der mittels DLS, AFFF und SANS ermittelten Radien der 1:10 vernetzten PS-DIPB-Mikronetzwerk-Kolloide (ADM 105) in Emulsion und gequollen in Toluol als gutem Lösungsmittel.

Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz bietet die Vermutung, eine inhomogene Verteilung des Vernetzers innerhalb der Mikronetzwerke im Sinne einer abnehmenden Verteilungsdichte in Richtung Kugeloberfläche anzunehmen. Zur Überprüfung dieser These ist es naheliegend, ausgehend von bestimmten $\rho(r)$ -Verteilungsfunktionen über eine Fouriertransformation gemäß Kapitel 2.7.2, Gleichung (2-68) Streukurven theoretisch zu berechnen. Dadurch hätte man die Möglichkeit, einen ersten Überblick zu erhalten, wie signifikant sich unterschiedliche Verteilungsfunktionen überhaupt auf die Formen der Streukurven auswirken. Ein erster Ansatz zur Lösung dieses Berechnungsproblems ist in Anhang H geschehen. Ungeachtet der nicht zu übersehenden Schwächen des dabei verwendeten Modells deuten erste Ergebnisse darauf hin, daß zugrundegelegte nicht-homogene Verteilungsfunktionen eventuell eine Verschiebung der Kugelformfaktorminima zu größeren q -Werten zur Folge haben.

Eine inhomogene Verteilung der Vernetzungspunkte konnte letztlich durch eine Datenanalyse der detektierten Streuintensitäten mittels indirekter Fourier-Transformation und Entfaltung (s. Abb. 5.15) tatsächlich nachgewiesen werden. Zwar führten unterschiedliche Datenauswertungen zu quantitativen Abweichungen der Ergebnisse für die Paarverteilungsfunktion $p(r)$ und die radiale Dichtefunktion $\rho(r)$; je nachdem, ob auf die aus vier Detektorpositionen zusammengesetzten experimentellen Streukurven oder auf die Streuintensitäten einer einzigen Detektorposition zurückgegriffen worden ist. Auch führte die Berücksichtigung von Streudaten schlechter Statistik zu zusätzlichen Schwankungen innerhalb der Ergebnisse für $p(r)$ und $\rho(r)$. Qualitativ stimmen jedoch alle Ergebnisse darin überein, daß die letztendlich ermittelte radiale Dichtefunktion des Vernetzers nicht dem Bild einer homogenen Verteilung innerhalb der Polymermikronetzwerk-Teilchen entspricht, sondern dem einer Abnahme der DIPB-Verteilungsdichte in Richtung Kolloidoberfläche.

Spätestens an dieser Stelle muß man sich wohl von dem Bild einer klar definierten Kugeloberfläche der Polymermikronetzwerk-Kolloide (vergl. Kap. 4.1, Abb. 4.4) verabschieden. Tatsächlich hat man es wohl eher mit Polymersegmenten zu tun, die in Form von „dangling ends“, Schlaufen oder verzweigten Ketten eine Art Korona ($R \approx 20$ nm) um den gleichmäßig vernetzten Teilchenkern ($R \approx 80$ nm) bilden. Diese Korona bestimmt aufgrund ihrer reduzierten Segmentdichte eine partielle Interpenetration der Teilchen und damit die Reichweite und „Weichheit“ des repulsiven Potentials. Eine Abnahme der Verteilungsdichte der Vernetzungspunkte hat eine Abnahme der Belegungsdichte mit „dangling ends“, Schlaufen oder verzweigten Ketten auf der Teilchenoberfläche zur Folge. Als Ergebnis einer Berechnung der Oberflächenbelegung mit losen Kettenenden in Kapitel 4.1 (s. Tab. 4.1) konnte eine knäuelartige Anordnung der „dangling ends“ nicht ausgeschlossen werden. Bei einer weiteren Abnahme der Belegungsdichte wären nun noch breitere, sogenannte „mushroom“-Anordnungen (vergl. Kap. 6.4, Abb. 6.32) möglich, welche einer längerreichweitigen Berührung bis hin zur gegenseitigen Durchdringung der Polymerketten auf der Teilchenoberfläche entgegenwirken würden. Dies wiederum hätte für die Wechselwirkungen der Polymermikronetze zur Folge, daß sie in ihrem Verhalten eher zu einem kurzreichweitigen, repulsiven Potential in Richtung „harte Kugeln“ tendieren sollten.

6. Struktur konzentrierter Polymermikronetzwerk-Dispersionen

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide gehören zur Klasse der sogenannten Mikrogele. Mikrogel-Teilchen stellen neben sterisch- und ladungsstabilisierten Polymer-Latices eine dritte Klasse von Materialien dar, welche als Modell-Systeme für „weiche Kugeln“ genutzt werden können und eine wichtige Rolle in technischen Anwendungen spielen. Sie bestehen aus vernetzten Makromolekülen kolloidalen Größe, welche in Lösung aufquellen [Sen99]. Das Teilchenwechselwirkungspotential hängt stark von der Vernetzungsdichte ab, und die Mikrogele weisen ein Verhalten zwischen dem einer Polymer-Lösung und dem „harter Kugeln“ auf [Wol89, Eva90, Rod92, BaS97]. Ab einer bestimmten Vernetzung und Quellung beginnen Mikrogele in ihrem Verhalten Sternpolymeren mit großer Armzahl oder Blockcopolymer-Mizellen zu ähneln [Roo94, Bui97, Lik98].

Mikrogele hinreichend kleiner Polydispersität können dabei in konzentrierten Lösungen kolloidale Kristalle und kolloidale Glasphasen bilden. Die Kristall- und Glasbildung geschieht jedoch bei höheren effektiven Volumenbrüchen als bei „harte Kugel“-Suspensionen [Sen99]. Schon vor Beginn der vorliegenden Dissertation konnten in dieser Arbeitsgruppe die Syntheseparameter zur Darstellung von Polymermikronetzwerk-Kolloiden soweit optimiert werden, daß die Herstellung von Teilchen mit einer extrem geringen Größenverteilung möglich war: Die Radienpolydispersität (s. Kap. 4.3.1, Tab. 4.4) lag dabei weit unterhalb der theoretisch gefundenen Werte für die kritische Polydispersität (als Maß für eine Unterdrückung der Kristallisation, s. Kap. 2.3.2). Das Studium des Phasenverhaltens von PS-Mikronetzwerken unterschiedlicher Vernetzungsdichten eröffnet nun die Möglichkeit, das interpartikuläre Wechselwirkungspotential in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad weit genauer zu analysieren, als dies durch Messungen des statischen Strukturfaktors möglich ist [Kir96].

Die Bestimmung des statischen Strukturfaktors $S(q)$, der durch die Anordnung von Teilchen in einer Lösung bestimmt wird, ermöglicht es ebenfalls, Informationen über intermolekulare Wechselwirkungen zu erhalten, da moderne Flüssigkeitstheorien einen Zusammenhang zwischen der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ und dem effektiven Wechselwirkungspotential liefern (s. Kap. 2.4.2). Ergebnisse experimenteller Untersuchungen via statischer Lichtstreuung (SLS) können mit analytischen Ausdrücken für die Struktur einer Ansammlung „harter Kugeln“ verglichen werden, welche durch Percus/Yevick- (PY-) Näherung im Zusammenhang mit der Ornstein-Zernike Integralgleichung erhalten und in der Literatur bereits mehrmals zitiert worden

sind (s. Kap. 2.4.2). Außerdem können bei der Untersuchung kristallisierender Proben durch Detektion von Bragg-Reflexen - ebenfalls mit Hilfe der SLS - Hinweise auf strukturelle Eigenschaften der Kolloidkristalle gewonnen und diese mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden.

6.1. Phasenverhalten

Das Phasenverhalten monodisperser „harter Kugel“-Systeme ist schon lange bekannt (s. Kap. 2.3.1). Während als Ergebnis theoretischer Berechnungen und experimenteller Untersuchungen ein Koexistenzbereich zwischen $\Phi_F = 0.494$ und $\Phi_M = 0.545$ festgestellt werden konnte, ergaben Untersuchungen an Mikrogelen als Modellsysteme für sogenannte „weiche Kugeln“ demgegenüber ein sehr unterschiedliches Phasenverhalten (s. Kap. 2.3.4).

In der Literatur wird das Phasenverhalten sterisch stabilisierter PMMA-Kolloide in einem Gemisch aus Decalin/Tetralin beschrieben [PvM86, Pau90, Pus90]. Aufgrund der höheren Dichte der PMMA-Teilchen gegenüber dem Dispersionsmedium findet eine Sedimentation der Kolloide statt. Es kommt dabei zur Ausbildung von insgesamt vier Phasen, deren zeitliche Entwicklung in Abbildung 6.1 (oben) dargestellt ist: Ganz oben im Probengefäß bildet sich eine Phase reines Dispersionsmittel (A), darunter eine fluide (B) und eine polykristalline Phase (C) und im untersten Bereich der Probe schließlich eine kristalline Sedimentphase höherer Dichte (D). Im Verlauf der Beobachtungszeit wachsen die Phase des Dispersionsmittels und die kristallinen Phasen auf Kosten der fluiden Phase an, bis nach ca. 30 Tagen die fluide Phase B gänzlich verschwunden ist. Sämtliche Kolloide sind dann aus der fluiden Phase in die kristallinen Phasen C und D hineinsedimentiert. Ab diesem Zeitpunkt ist in Abbildung 6.1 (oben) eine abfallende Phasengrenze zwischen dem reinen Dispersionsmittel als einzig verbliebender nicht-kristalliner Phase und den beiden kristallinen Phasen C und D zu beobachten. Nach ca. 45 Tagen schließlich ist auch die polykristalline Phase C auf Kosten eines weiteren Anwachsens der Dispersionsmittel-Phase A in die kristalline Sedimentphase höherer Dichte D aufgegangen. Der dominierende Effekt bei der Phasenseparation sterisch stabilisierter PMMA-Teilchen ist also die Kolloid-Sedimentation, die letztlich zu einer vollständigen Auftrennung in eine kristalline Sedimentphase und einer Phase des reinen Dispersionsmediums führt. Die Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner (C) zu fluider Phase (B) kann aus diesem Grund nur aus der Extrapolation der Phasengrenzen B/C für t gegen Null erfolgen.

Vor wenigen Jahren konnte erstmals Kristallisation in konzentrierten Dispersionen aus 1:10 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloiden beobachtet werden [Kir96]. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen sterisch stabilisierten PMMA-Kolloiden [PvM86, Pau90, Pus90] konnte S. Kirsch bei seinen untersuchten PS-Teilchen keinerlei Kolloid-Sedimentations-effekte beobachten: Einige Zeit nach dem Scherschmelzen erhielt man eine homogene Phase, bestehend aus nukleierten Kristallisationskeimen umgeben von einer fluiden Phase. Nach einer Äquilibrierungszeit bildeten sich phasenseparierte Bereiche rein fluiden und kristalliner Zusammensetzung aus (entspricht in Abb. 6.1 (oben) den Phasen B und C). Die Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung der Phasengrenzen der 1:10 vernetzten PS-Mikrogele sind in Abbildung 6.1 (unten) gezeigt.

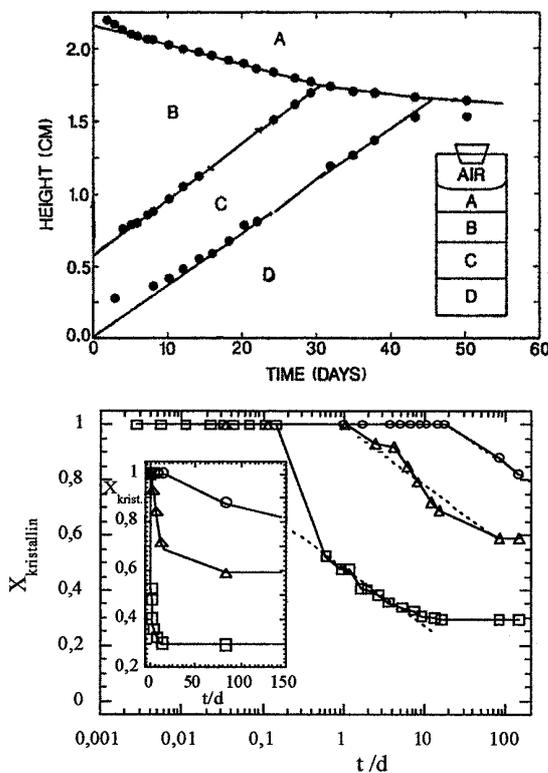


Abb. 6.1, (oben): Darstellung der Kinetik der Phasenseparation für sterisch stabilisierte PMMA-Latices. Aufgetragen ist eine Unterteilung der Gesamthöhe der Probe (2.25 cm) in die einzelnen Phasen gegen die Beobachtungszeit „time“ (in Tagen). Aufgrund der schnellen Sedimentation der Kolloidteilchen werden neben der fluiden und kristallinen Phasen noch weitere Phasen ausgebildet. Nach ca. 30 Tagen stellt sich die Phasenseparation in der Form dar wie in der eingebetteten Abbildung rechts unten gezeigt (A: Reines Dispersionsmittel, B: Fluide Phase, C: Polykristalline Phase, D: Kristalline Sedimentphase höherer Dichte [Pau90]); (unten): Darstellung der Kinetik der Phasenseparation von fluider und kristalliner Phase für 1:10 vernetzte PS-Mikronetzwerk-Kolloide in 2-EtN für drei unterschiedliche Volumenbrüche: $F = 0.506$ (Quadrat), $F = 0.515$ (Dreiecke), $F = 0.529$ (Kreise). Aufgetragen ist der Volumenanteil X der kristallinen Phase gegen die Äquilibrierungszeit t (in Tagen) sowohl auf einfacher logarithmischer, als auch (in der eingebetteten Grafik) auf linearer Skala [Kir96].

In der Arbeit von S. Kirsch wird die Phasenseparation allein auf die Sedimentation der Mikrokristallite zurückgeführt, die auf dem relativen Dichteunterschied zwischen der kristallinen und fluiden Phase beruht ($d_{\text{Kristall}} > d_{\text{Fluid}}$). Zu erkennen in Abbildung 6.1 (unten) ist, daß mit zunehmendem Volumenbruch (in der Abb. von unten nach oben) die Zeitdauer zum Erreichen des Phasengleichgewichtes wegen der Abnahme des relativen Dichteunterschiedes (durch eine im Vergleich zu niedrigeren Volumenbrüchen höhere Kolloidkonzentration in der fluiden Phase) zunimmt.

6.1.1. Phasenverhalten von Polymermikronetzwerk-Kolloiden mit freiem Polymer

Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Vernetzungsdichte mit und ohne freiem Polymer (vergl. Kap. 4.2.2 und 4.2.4) wurde zur Untersuchung des Phasenverhaltens eine jeweils genügend große Anzahl an Proben im Koexistenzbereich angesetzt.

Im Verlauf dieses Kapitels werden zunächst die kristallisierenden Proben der 1:50 vernetzten, nicht modifiziert aufgearbeiteten PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) exemplarisch für alle weiteren, freies Polymer enthaltenden Mikrogele unterschiedlicher Vernetzungsdichten untersucht. Die Proben wurden in 2 ml Probenfläschchen (s. Anhang D) eingewogen. Die Gesamthöhe der eingewogenen Dispersionen innerhalb der Probenfläschchen bewegte sich in einem Bereich von ca. 1.5 cm. Eine Angabe der Bezeichnungen derjenigen Proben der ADS 259, welche zur Detektion des Phasenverhaltens angesetzt worden sind, findet sich in Tabelle 6.1. Die aufgeführten Volumenbrüche sind das Ergebnis des untersuchten Phasenverhaltens und aus Gründen der Übersichtlichkeit bereits an dieser Stelle mit aufgeführt.

Tab. 6.1:

Probenbezeichnung	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Volumenbruch Φ	0.495	0.505	0.517	0.528	0.539	0.548	0.555

Angabe der Bezeichnungen und Volumenbrüche der zur Detektion des Phasenverhaltens angesetzten Proben 1:50 vernetzter Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) mit freiem Polymer.

Alle weiteren Einwaagen der untersuchten Mikrogele sämtlicher Vernetzungsdichten finden sich detailliert aufgelistet in Anhang E. Abbildung 6.2 zeigt am Beispiel einer Digitalphotographie (nähere Erläuterungen dazu s.u.) der ADS 259, wie sich einige Monate nach dem letzten Scherschmelzen das Phasengleichgewicht innerhalb der Proben dem Betrachter darstellt. In diesem konkreten Fall wurde die Digitalphotographie-Aufnahme nach 147 Tagen Äquilibrierungszeit gemacht. Gut zu erkennen ist das Anwachsen des Anteils der kristallinen Phase mit zunehmenden Volumenbruch der Proben von links nach rechts. Die Kristallisation der Proben setzte bereits einige Stunden nach Beendigung des Scherschmelzens ein. Die Proben der drei höchsten Volumenbrüche (C5 bis C7) waren bereits innerhalb der ersten 24 Stunden vollständig durchkristallisiert. Bei den Proben C2 bis C4 waren spätestens nach Beendigung des zweiten Tages Mikrokristallite innerhalb des ganzen Probenraumes verteilt deutlich sichtbar. Diese Kristallite hatten sich schon nach einigen Tagen soweit abgesetzt, daß eine Bestimmung der Phasengrenzen mit bloßem Auge möglich war.

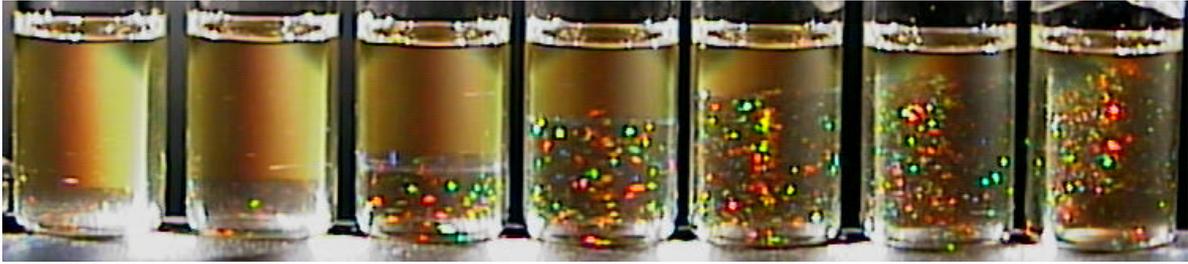


Abb. 6.2:

Phasengrenzen kristallisierender Proben der 1:50 vernetzten Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) mit freiem Polymer (von links nach rechts: Probe C1 ($F = 0.495$), C2 (0.505), C3 (0.517), C4 (0.528), C5 (0.539), C6 (0.548), C7 (0.555)) im Koexistenzbereich nach einer Äquilibrierungszeit von 147 Tagen, aufgenommen via Digitalphotographie.

Dabei konnte eine Abhängigkeit zwischen der Vernetzungsdichte und der Sedimentationsgeschwindigkeit der Mikrokristallite beobachtet werden. Das Absetzen der Mikrokristallite geschah bei den 1:100 vernetzten ADS 415 (bildlich nicht dokumentiert) deutlich langsamer als bei den 1:50 vernetzten ADS 259. Es zeigte sich allgemein, daß - wie in Abbildung 6.3 dokumentiert - mit zunehmenden Volumenbruch die Kristallitgröße abnimmt.

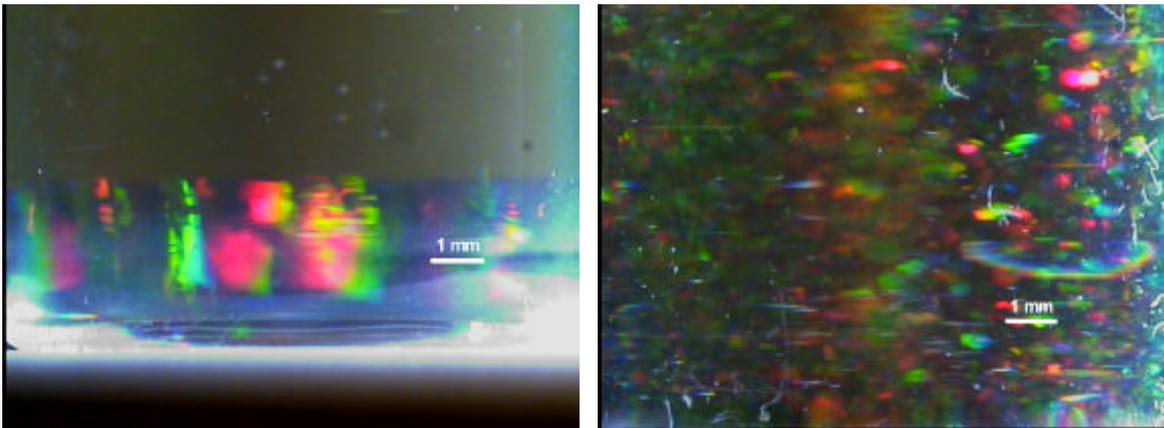


Abb. 6.3:

Vergleich der Kristallgrößen der Proben C1 (links, $F = 0.495$) und C7 (rechts $F = 0.555$) aus Abbildung 6.2, aufgenommen via Digitalphotographie bei 4-facher Vergrößerung.

Dies ist damit zu erklären, daß mit steigenden Volumenbrüchen die thermodynamische Triebkraft zur Kristallisation zunimmt, was eine größere Nukleationsrate und eine größere Anzahl von gebildeten Kristallisationskeimen zur Folge hat [Kir96]. Das diffusionskontrollierte Wachstum der Kristallitkeime auf Kosten bestehender Kristallstrukturen führt aufgrund der verlangsamten Diffusion der einzelnen Kolloide bei höheren Volumenbrüchen zu einer verzögerten Umordnung der Mikrokristallite zu größeren Kristallstrukturen. Es zeigte sich außerdem, daß die Dispersionen in Richtung Phasengrenze innerhalb der Küvette zunehmend heterogener unter Abnahme der Kristallitgröße kristallisierten. Bei Proben höheren Volumenbruchs konnten

schließlich kurz unterhalb der Phasengrenze Mikrokristallite nur noch schwer mit bloßem Auge ausgemacht werden.

Die Kinetik der Phasenseparation der 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide ist in Abbildung 6.4 wiederum exemplarisch für alle weiteren Vernetzungsdichten dargestellt (die entsprechenden Abbildungen für die 1:72 und 1:100 vernetzten ADS 372 und ADS 415 finden sich in Anhang I).

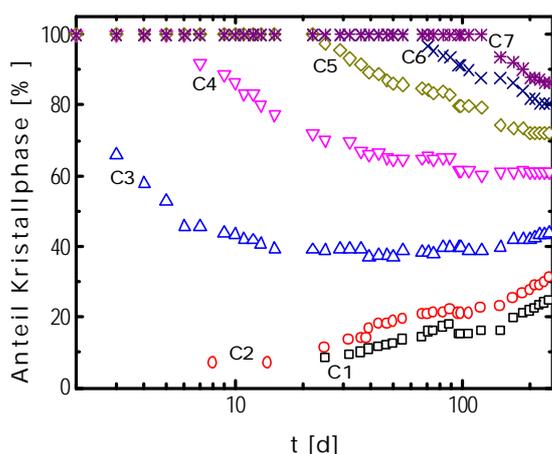


Abb. 6.4:

Darstellung der Kinetik der Phasenseparation von fluider und kristalliner Phase für 1:50 vernetzte PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) in 2-EtN unterschiedlicher Konzentrationen mit freiem Polymer. Bei den einzelnen Symbolen handelt es sich um folgende Volumenbrüche: $F = 0.495$ (C1, Quadrate), 0.505 (C2, Kreise), 0.517 (C3, „up“-Dreiecke), 0.528 (C4, „down“-Dreiecke), 0.539 (C5, Rauten), 0.548 (C6, Kreuze), 0.555 (C7, Sterne). Aufgetragen ist der Volumenanteil x der kristallinen Phase gegen die Äquilibrierungszeit t (in Tagen) auf einfacher logarithmischer Skala.

Die Meßwerte wurden anhand digitaler Photographien der Proben zu unterschiedlichen Äquilibrierungszeiten bestimmt. Dazu wurden die Proben mittels einer zweiarmigen Kaltlichtquelle (Typ KL 1500 LCD, Firma Leica) ausgeleuchtet, in einem variablen Maßstab abphotographiert und die bereits digitalisierten Bilder unter Verwendung einer Bildverarbeitungssoftware (s. Anhang K) ausgewertet. Der in der Abbildung 6.4 angegebene Anteil an kristalliner Phase kann so theoretisch mit einer hohen Genauigkeit über das (Pixel-) Verhältnis der Höhe der kristallinen Phase zur Gesamthöhe der Kolloiddispersion bestimmt werden. Tatsächlich konnte jedoch aufgrund der Tatsache, daß teilweise Mikrokristallite in die fluide Phase hineinragten, die Phasengrenze nicht immer eindeutig bestimmt werden. Ein weiteres Problem ergab sich bei der Bestimmung der Gesamthöhe der Kolloiddispersion, weil der Meniskus der fluiden Phase innerhalb der Probe leicht nach unten gewölbt war. Der daraus resultierende Fehlerbalken für jeden der in Abbildung 6.4 gezeigten Datenpunkte lag aber immer noch innerhalb der verwendeten Symbolgröße. Vergleicht man die Ergebnisse in Abbildung 6.4 mit denen der 1:10 vernetzten Mikronetze aus Abbildung 6.1 (unten), kann man ein übereinstimmendes Verhalten aller Proben (C4 - C7) feststellen, für die $\Phi \geq 0.539$ gilt: Eine Phasenseparation bis zum Erreichen eines Phasengleichgewichts, welches teilweise (für die höchsten Volumenbrüche) noch außerhalb des Beobachtungszeitraums liegt. Für die Proben C1 (Quadrate) und C2 (Kreise) dagegen ist ein ähnliches Verhalten feststellbar, wie dies für sterisch stabilisierte PMMA-Teilchen in Abbildung 6.1 (oben) beobachtet wurde: Ein permanentes Ansteigen der Phasengrenzen, dessen Ende offensichtlich auch nach Abbruch der Beobachtungszeit noch nicht erreicht worden ist. (Dabei ist zu beachten, daß in Abb. 6.1 (oben) absolute Phasenhöhen aufge-

tragen sind, in Abb. 6.4 jedoch relative Phasenhöhen. Dies hat aber prinzipiell auf den Verlauf der aufgetragenen Phasengrenzen relativ zueinander keinen Einfluß.) Die Probe C3 („up“-Dreiecke) wiederum scheint eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Verhaltensweisen einzunehmen: Bis zu einem Zeitraum von ca. 50 Tagen ist eine den Beobachtungen von S. Kirsch analoge Abnahme der Phasengrenze zu erkennen, anschließend ein Ansteigen, wie dies für die PMMA-Teilchen festgestellt worden ist.

Das in Abbildung 6.4 beobachtete Ansteigen der Phasengrenzen für die kleineren Volumenbrüche kann nur durch die Sedimentation der Kolloide selbst erklärt werden. Für die Probe C1 wurden bis zu einem Zeitpunkt von ca. 25 Tagen keine Mikrokristallite innerhalb der Probe beobachtet. Folglich konnte auch keine Phasenseparation von Mikrokristalliten stattfinden, wie dies von S. Kirsch für seine untersuchten Mikronetzwerke gefolgert worden ist. Erst danach traten in unmittelbarer Bodennähe Kristallite auf, welche im Vergleich zu den Mikrokristalliten höherer Volumenbrüche ungleich größer waren (vergl. Abb. 6.3). Die Sedimentation der Kolloide erfolgt für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymernetzwerke offensichtlich erheblich langsamer als für die PMMA-Teilchen in Abbildung 6.1 (oben). Zum einen konnte in Abbildung 6.4 für die C1 und C2 innerhalb des Beobachtungszeitraums kein Erreichen eines Phasengleichgewichts beobachtet werden, zum anderen für keine der untersuchten Proben C1 bis C7 eine Aufspaltung der Dispersion in mehr als zwei Phasen. Falls mit Kolloid-Sedimentationseffekten bei der Untersuchung des Phasenverhaltens von Mikrogelen wirklich zu rechnen ist, erhebt sich die Frage, warum ein Ansteigen der Phasengrenzen für 1:10 vernetzte Mikronetzwerke nicht beobachtet wurde. Dies hängt möglicherweise mit dem Konzentrationsbereich der von S. Kirsch angesetzten Proben zusammen. Eventuell hätte die Detektion kleinerer Volumenbrüche ein ähnliches Verhalten ergeben, wie dies für die Proben C1 und C2 der 1:50 vernetzten Mikrogele gefunden wurde. Es könnte auch sein, daß die Kolloide der in Abbildung 6.1 (unten) gezeigten 1:10 vernetzten Mikronetzwerke wegen ihres kleineren Teilchenradius (s. Kap. 6.2.1, Abb. 6.21) langsamer sedimentieren als die in Abbildung 6.4 gezeigten, wesentlich größeren Mikronetzwerke (s. Tab. 6.1) und demnach die Beobachtungszeit nicht lange genug gewählt worden ist. Eine Sedimentation der Kolloide tritt natürlich nicht nur bei kleineren Volumenbrüchen auf. Generell wird die Sedimentationsgeschwindigkeit $v_s(0) = v_s(\Phi = 0)$ einer isolierten Kugel mit dem Radius R in einer unendlich verdünnten Dispersion in folgender Weise berechnet [Pau90]:

$$v_s(0) = \frac{2gR^2(d_{\text{Kugel}} - d_{\text{LM}})}{9\eta}, \quad (6-1)$$

mit g : Erdbeschleunigung (9.8 m/s^2),
 η : Viskosität des Lösungsmittels.

Für den Fall einer konzentrierten Dispersion setzt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit $v_s(\Phi)$ aus $v_s(0)$ und einem Zusatzterm zusammen, welcher den Effekt der mit steigendem Volumenbruch zunehmenden Wechselwirkung der Teilchen berücksichtigt [Dho96]:

$$v_s(\Phi) = v_s(0)(1 - \Phi)^6. \quad (6-2)$$

Kolloidsedimentation erfolgt also auch bei höheren Volumenbrüchen, allerdings bei einer verringerten Sedimentationsgeschwindigkeit der Kolloide. Dies ist damit verbunden, daß die Sedimentationsrichtung eines Teilchens infolge des Stokes'schen Strömungsfelds der umgebenden Kolloide seitlich abgelenkt wird [Näg96]. Das Absinken der Phasengrenzen in Abbildung 6.1 (unten) für die Proben mit $\Phi \geq 0.528$ wurde von S. Kirsch mit der Phasenseparation der Mikrokristallite erklärt. Genauso gut könnte sich aber auch eine kristalline Sedimentphase höherer Dichte (D) gemäß Abbildung 6.1 (oben) auf Kosten der Kolloidkonzentration in der daraus resultierenden, darüberstehenden Phase bilden.

Der in Abbildung 6.4 beobachtete Sedimentationseffekt - nicht nur der Mikrokristallite sondern auch der Kolloide selbst - macht eine exakte Bestimmung der Phasengrenzen zum Vergleich mit Literaturwerten (vergl. Kap.2.3.1, Abb. 2.8 für „harte Kugeln“ und Kap. 2.3.4, Abb. 2.14 für „weiche Kugeln“) problematisch. Es kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht gesagt werden, ob eine Überlagerung der Mikrokristallitsedimentation und der Kolloidsedimentation stattfindet. Prinzipiell könnte mit Hilfe der Gleichungen (6-1) und (6-2) die Kolloidsedimentation der Mikrogele für alle Volumenbrüche berechnet werden und die Phasenseparation entsprechend korrigiert werden. Dies ist jedoch für die nicht-modifiziert aufgearbeiteten Mikronetzwerke wegen dem Anteil an freiem Polymer im Dispersionsmittel nicht möglich, weil bezüglich der Größen d_{LM} und η keine genauen Angaben gemacht werden können. Um trotzdem zu einer ersten Abschätzung für $v_s(0)$ einer 1:50 vernetzten Mikronetzwerk-Kugel zu kommen, wurden für d_{LM} und η die Werte des reinen Lösungsmittels aus Anhang B genommen. Mit $R = 292$ nm (s. Kap. 4.3.5, Tab. 4.6) kommt man für $v_s(0)$ gemäß Gleichung (6-1) auf ein Ergebnis von 4.92 nm/s, das entspricht 0.43 mm/d. Für einen Volumenbruch von $\Phi = 0.5$ erhält man gemäß Gleichung (6-2) einen Wert von 6.7 $\mu\text{m/d}$. Ausgehend von dieser ersten Abschätzung wären innerhalb eines Beobachtungszeitraums von 100 Tagen Kolloidsedimentationseffekte also nicht mehr vernachlässigbar.

Ein erster Lösungsansatz zur Bestimmung der thermodynamischen Phasengrenzen in Abbildung 6.4 wurde zunächst unter der Voraussetzung gemacht, daß die Effekte der Mikrokristallit- und Kolloid-Sedimentation separierbar sind, d.h. unabhängig voneinander auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Das Absinken der Phasengrenzen für die Proben C4 bis C7 wird also zunächst allein auf die Phasenseparation der Mikrokristallite analog Abbildung 6.1 (unten)

zurückgeführt, das spätere Ansteigen für die Probe C3 („up“-Dreiecke) auf die Kolloidsedimentation, weshalb in diesem speziellen Fall für die Bestimmung der Phasengrenze nur Daten für $t < 80$ Tage berücksichtigt wurden. Der exponentielle Abfall der in Abbildung 6.4 dargestellten Phasenseparation legt die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse mit folgendem mathematischen Ausdruck nahe:

$$A \exp \left\{ -\frac{t-t_0}{\tau} \right\} + B, \quad (6-3)$$

mit A : frei einstellbarer Parameter,

t_0 : Anfangszeitpunkt der beginnenden Phasenseparation,

τ : Relaxationszeit der Phasenseparation,

B : Plateauwert der Phasengrenze beim Erreichen des Phasengleichgewichts.

Das Ergebnis der theoretischen Beschreibung der Phasenseparation 1:50 vernetzter Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) aus Abbildung 6.4 mit Hilfe der Fitformel gemäß Gleichung (6-3) ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

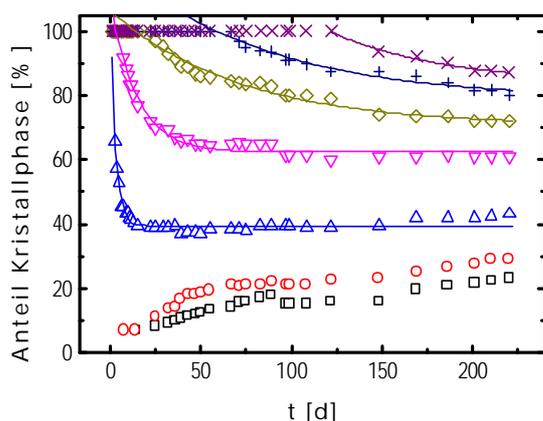


Abb. 6.5:

Bestimmung des Plateauwerts der Phasengrenzen beim Erreichen des Phasengleichgewichts. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Phasenseparation allein auf die Sedimentation der Mikrokristallite zurückzuführen ist. Die Beschreibung der experimentellen Daten aus Abbildung 6.4 erfolgt mit Hilfe einer Fitformel gemäß Gleichung (6-3).

Man erkennt, daß die Fitformel gemäß Gleichung (6-3) tatsächlich sehr gut geeignet ist, den exponentiellen Abfall der Phasenseparation der untersuchten Proben zu beschreiben. Die beiden niedrigst konzentrierten Proben in Abbildung 6.5 (Quadrate und Kreise) werden zunächst nicht weiter behandelt, weil ihr Phasenverhalten offensichtlich nicht durch die Phasenseparation der Mikrokristallite, sondern allein durch Kolloidsedimentation bestimmt wird.

Mit Hilfe von Gleichung (6-3) und Abbildung 6.5 können die thermodynamischen Phasengrenzen der untersuchten Proben 1:50 vernetzter Teilchen bestimmt werden. Der Versuch, die so erhaltenen Daten an die vorhandenen Literaturwerte für „harte Kugeln“ [Hoo68] bzw. an die experimentellen Werte für „weiche Kugeln“ [Pau96] als Vergleichswerte anzupassen, gibt die Möglichkeit, über das Phasendiagramm den Quellungsgrad der in 2-EtN gelösten Mikronetzwerke und daraus wiederum über Gleichung (4-3) in Kapitel 4.1 den Volumenbruch der einzelnen Proben zu bestimmen. Dies ist in Abbildung 6.6 geschehen.

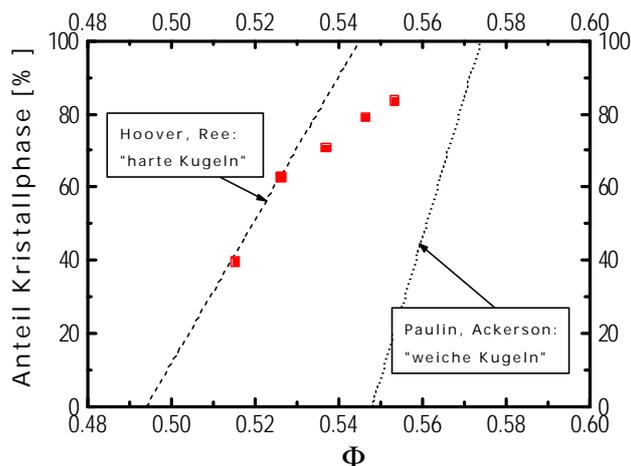


Abb. 6.6:

Darstellung des Anteils kristalliner Phase in Abhängigkeit vom Volumenbruch für 1:50 vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer (ADS 259) in 2-EtN (Quadrate), wie er mit Hilfe von Gleichung (6-3) in Abbildung 6.5 bestimmt worden ist. Die gestrichelte Linie entspricht den Theoriekurven „harter Kugeln“ (s. Kap. 2.3.1) [Hoo68], die gepunktete Linie den experimentellen Werten „weicher Kugeln“ (s. Kap. 2.3.4) [Pau96].

Man erkennt zunächst einmal, daß zwischen den experimentell bestimmten Phasengrenzen der ADS 259 kein linearer Zusammenhang besteht. Tatsächlich entsprechen die Datenpunkte eher einer Kurve mit logarithmischem Anstieg. Vorallem aber ergeben die experimentellen Werte einen Koexistenzbereich, der breiter ist als für die Theoriekurve für „harte Kugeln“. Zu beachten ist, daß der Versuch einer Anpassung der experimentell ermittelten Phasengrenzen auf die "weichen Kugeln" von Paulin/ Ackerson eine weitere Aufweitung des Koexistenzbereichs zur Folge hätte (multiplikativer Effekt des größer zu wählenden Volumenquellungsgrades gemäß Gleichung (4-3)). Da der Koexistenzbereich für „weiche Kugeln“ gemäß Kap. 2.3.4, Abbildung 2.12 aber insgesamt enger sein muß, ist es in diesem Fall nicht möglich, eine Abbildung auf „weiche Kugeln“ zu erreichen. Daß die experimentell untersuchten PS-Mikronetzwerk-Kolloide überhaupt härter als „harte Kugeln“ sein können, ist physikalisch unsinnig. Für die in Abbildung 6.6 ermittelte Aufweitung des Koexistenzbereiches der 1:50 vernetzten Mikronetzwerke muß es deshalb andere Gründe geben.

Im Theorieteil der vorliegenden Dissertation ist als Ursache für einen breiter werdenden Koexistenzbereich der Effekt des freien Polymers diskutiert worden (s. Kap. 2.3.3). Theoretische Darstellungen von Lekkerkerker et al. zeigten, daß für ein Radienverhältnis zwischen Gyrationradius der Polymerketten und Kolloidradius von $\xi < 0.32$ die Zugabe von linearem nicht-adsorbierendem Polymer eine starke Verbreiterung des Koexistenzbereiches von fluider und kristalliner Phase bewirkt [Lek92]. Allerdings ist der Anteil der in den 1:50 vernetzten Mikrogelelen gefundenen freien Polymerketten zwar nicht unerheblich, das Radienverhältnis beträgt aber nur $\xi = 0.01$ (s. Kap. 4.2.3, Tab. 4.2 und Kap. 4.3.5, Tab. 4.6) und ist damit möglicherweise zu gering, um sich auf das Phasenverhalten auszuwirken. Nicht zu vergessen ist außerdem, daß die in diesem Kapitel untersuchten 1:50, 1:72, und 1:100 vernetzten Mikronetzwerke (ADS 259, 372 und 415) eine nicht zu vernachlässigende Radienpolydispersität besitzen (s. Kap. 4.3.1, Tab. 4.4). Auch die Radienpolydispersität beeinflusst die Breite des Koexistenzbereiches (s. Kap. 2.3.2), allerdings in entgegengesetzter Weise, als dies durch Zugabe von freiem Polymer

geschieht, und es ist nicht auszuschließen, daß sich diese gegenteiligen Effekte im Falle des Phasenverhaltens der 1:50 vernetzten Mikrogele eventuell gegenseitig egalisieren.

Ein weiterer Grund für die in Abbildung 6.6 beobachtete Aufweitung des Koexistenzbereichs ist in der Art der Bestimmung der thermodynamischen Phasengrenzen zu finden. Es muß damit gerechnet werden, daß die für den ersten Lösungsansatz prognostizierte Voraussetzung, Mikrokrystallit- und Kolloidsedimentation seien separierbar, tatsächlich nur für hinreichend kleine Volumenbrüche noch zutrifft (Probe C3 und C4 in Abb. 6.4), während das Absinken der Phasengrenzen für die Proben C5 bis C7 eher im Zusammenhang mit der Kolloidsedimentation zu sehen ist. Diese Einteilung mag zunächst recht willkürlich erscheinen. Man darf jedoch nicht vergessen, daß wegen des größeren Dichteunterschieds zwischen kristalliner und fluider Phase bei kleineren Volumenbrüchen ein Gleichgewicht der Phasenseparation der Mikrokrystallite eher erreicht wird als bei größeren Volumenbrüchen (s. Abb. 6.1, unten). Bei größeren Volumenbrüchen sollte deshalb auch die Wahrscheinlichkeit größer sein, daß die Phasenseparation der Mikrokrystallite durch Kolloidsedimentation beeinflusst wird. Um dies zu überprüfen, ist von der Probe C6 aus Abbildung 6.4 nach Beendigung der Detektionszeit ($t \sim 250$ Tage) die überstehende nicht-kristalline Phase in eine Streulichtküvette überführt und einer statischen Lichtstreuung unterzogen worden. Die überstehende Phase hatte sich, wie in den Abbildungen 6.4 und 6.5 zu erkennen ist, erst nach ca. 70 Tagen aus einer 100 %ig durchkristallisierten Probe herausgebildet. Falls diese Probe wirklich noch im Koexistenzbereich liegt und das Absinken der Phasengrenze nach ca. 70 Tagen auf reine Phasenseparation der Mikrokrystallite zurückzuführen ist, müßte die Teilchenkonzentration der zur SLS überführten fluiden Phase einem Volumenbruch von $\Phi_F = 0.494$ entsprechen. Das Ergebnis des Streuexperimentes ist in Abbildung 6.7 gezeigt.

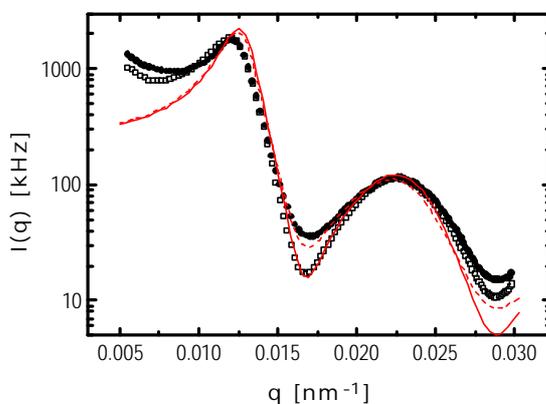


Abb. 6.7:

Statische q -abhängige Streulichtintensitäten der 1:50 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide. Quadrate: Probe im metastabilen fluiden Bereich mit einem Volumenbruch von $F = 0.458$. Kreise: Fluide Phase einer kristallinen Probe im Koexistenzbereich mit einem Volumenbruch von $F = 0.548$. Gemessen wurde unter gleichen Bedingungen bei einem J von 20° bis 150° und einem I von 632.8 nm. Die Linien entsprechen den mit Hilfe der PY-Näherung berechneten $I(q)$ für polydisperse „harte Kugeln“ unter Verwendung eines Volumenbruches von $F = 0.494$ und einer Polydispersität von $s = 0.07$ (durchgezogene Linie) bzw. 0.09 (gestrichelte Linie).

Mit eingezeichnet ist das Ergebnis einer SLS einer Probe 1:50 vernetzter Polymermikronetzwerke desselben synthetisierten Ansatzes (ADS 259) mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0.458$. Beide Proben wurden mit demselben Laser, derselben Lichtstreuapparatur und unter densel-

ben Bedingungen kurz hintereinander gemessen. Die gemessenen Streuintensitäten beider Proben in Abbildung 6.7 stimmen bezüglich der Lagen ihrer Maxima und Minima nahezu überein; mit anderen Worten: Es wurden nahezu die gleichen Volumenbrüche untersucht. Zum Vergleich sind mit Hilfe der PY-Näherung berechnete $I(q)$ -Theoriekurven nach einem Programm von A. Vrij (s. Kap. 6.2) mit eingezeichnet. Man erkennt zum einen, daß die Maxima der Theoriekurven für $\Phi = 0.494$ deutlich neben den experimentell bestimmten Maxima der Streuintensitäten liegen. Zum anderen spielen Polydispersitätseffekte, welche generell die Lage der Maxima zu kleineren q -Werten verschieben (s. Kap. 2.4.2, Abb. 2.19), in Abbildung 6.7 keine entscheidende Rolle. Eine Teilchenkonzentration von $\Phi = 0.458$ innerhalb der fluiden Phase ist für nicht-sedimentierende Kolloide einer Probe im Koexistenzbereich nicht möglich. Eine Phasenseparation der Probe C6 in den Abbildungen 6.4 und 6.5 muß deshalb auf eine Sedimentation der Kolloide zurückzuführen sein. Folglich muß sich dabei eine kristalline Sedimentphase höherer Dichte gebildet haben, wie dies schon von Paulin et al. in Abbildung 6.1 (oben) beobachtet worden ist. Zu beachten ist in Abbildung 6.7 außerdem, daß die Kolloide der in eine Streulichküvette überführten fluiden Phase erheblich polydisperser sind als die Kolloide in der nicht-kristallisierenden Probe. Diese Beobachtung steht völlig im Einklang mit den theoretischen Betrachtungen Bolhuis und Kofkes, welche für eine Phasenseparation polydisperser „harter Kugel“-Systeme in fluide und kristalline Bereiche gleichzeitig eine partielle Fraktionierung der Dispersion vorhergesagt haben (s. Kap. 2.3.2). Es kann tatsächlich beobachtet werden, daß in der Probe C6 die fluide Phase den Kolloidanteil mit der größeren Radienpolydispersität enthält.

Als Ergebnis der Detektion der fluiden Phase aus der Probe C6 via SLS kann folgendes festgehalten werden. Die in den Abbildungen 6.4 und 6.5 für die beiden höchsten Teilchenkonzentrationen (Probe C6 und C7) beobachtete Phasenseparation ist auf Kolloidsedimentation zurückzuführen und für die Phasengrenzenbestimmung deshalb irrelevant. Tatsächlich ist davon auszugehen, daß beide Proben einen Kristallanteil von 100% haben. Bei der Probe C5 handelt es sich um einen Grenzfall. Die hier nach 20 Tagen beobachtete beginnende Phasenseparation könnte tatsächlich mit der in diesem Konzentrationsbereich verzögerten Sedimentation der Mikrokristallite zusammenhängen. Man erkennt in Abbildung 6.5, daß sich zwischen $t \approx 50$ bis 90 Tage ein Gleichgewichtsplateau erahnen läßt, bevor dann die Kristallitsedimentation durch die Kolloidsedimentation überlagert wird. Da aber nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ab welchem Zeitpunkt sich die Kolloidsedimentation auf ihr Phasenverhalten auszuwirken beginnt, muß auf eine Bestimmung der Phasengrenze dieser Probe verzichtet werden. Für die Proben C3 und C4 wird davon ausgegangen, daß eine Phasenseparation durch Sedimentation der Mikrokristallite schnell genug stattfindet, so daß sich die Kolloidsedimentation nicht auf das Phasenverhalten auswirkt. Für die Probe C2 konnten (bildlich nicht dokumentiert)

schon vor dem erstmaligen Auftreten einer Phasengrenze Mikrokristallite innerhalb der Probe beobachtet werden. Eine Sedimentation der Kristallite muß deshalb stattgefunden haben. Berücksichtigt wird in diesem Fall die erstmals detektierbare Phasengrenze. Ihre zeitliche Evolution wird im Zusammenhang mit Kolloidsedimentation betrachtet und nicht weiter berücksichtigt. Die auf diese Weise ermittelten thermodynamischen Phasengrenzen für die 1:50 vernetzten ADS 259 sind im Phasendiagramm in Abbildung 6.8 aufgetragen. Man erkennt jetzt sowohl einen linearen Zusammenhang der ermittelten experimentellen Werte, als auch eine Koexistenzweite, die nicht mehr breiter ist als die für „harte Kugeln“. Mit eingezeichnet in Abbildung 6.8 sind nebst der bereits in Abbildung 6.6 dargestellten Theoriekurve für „harte Kugeln“ weitere Theoriekurven für zunehmend „weicher“ werdende Teilchen, die einem repulsiven Potential vom Typ $1/r^n$ genügen. Zu ihrer Ermittlung wurde die Abbildung 2.12 aus Kapitel 2.3.4 digitalisiert und in Abhängigkeit vom Exponenten n die entsprechende Volumenbrüche am Gefrierpunkt Φ_F und die Breiten der Koexistenzbereiche bestimmt. Dabei war zu berücksichtigen, daß die in Abbildung 2.12 dargestellten Breiten der Koexistenzbereiche auf den reskalierten, effektiven Volumenbruch beim Gefrierpunkt Φ_F^* normiert gewesen sind. Die in der obigen Abbildung eingezeichneten Zahlen zu jeder Theoriekurve entsprechen den Werten für den jeweiligen Exponenten n .

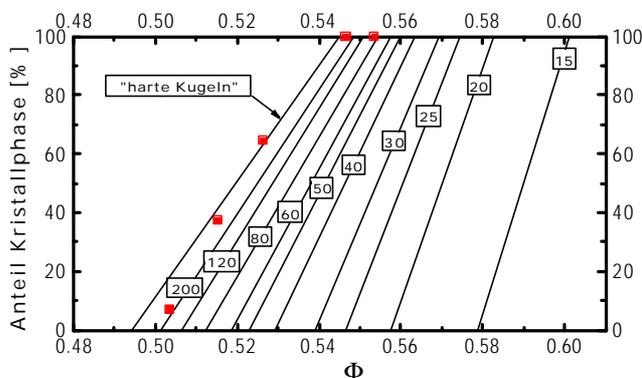


Abb. 6.8:

Darstellung des Anteils kristalliner Phase in Abhängigkeit vom Volumenbruch für 1:50 vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer in 2-EtN (ADS 259, Quadrate). Zur Bestimmung der thermodynamischen Phasengrenzen s. Text. Die eingezeichneten Theoriekurven entsprechen den repulsiven Potentialen vom Typ $1/r^n$, die angegebenen Zahlen entsprechen den Werten für den Exponenten n .

Man erkennt in Abbildung 6.8, daß die nun ermittelten Phasengrenzen für die ADS 259 offensichtlich nicht mit den theoretisch bestimmten Werten für „harte Kugeln“ beschrieben werden können. Um zu einer bestmöglichen Anpassung an eine der in der Abbildung dargestellten Theoriekurven unterschiedlicher Exponenten zu gelangen, ist als Verfahren die Summe der kleinsten Fehlerquadrate (vergl. Kap. 3.2.2, Glg. 3-9) angewendet worden. Dabei sind die experimentellen Datenpunkte nacheinander auf verschiedene „weich“ repulsive Theoriekurven in Abbildung 6.8 „geschoben“ worden. Dies geschah, indem die eingewogenen Massenbrüche der Proben (s. Anhang E) gemäß Gleichung (4-3) unter Variierung des Volumenquellungsgrades S auf unterschiedliche Volumenbruch-Skalen fixiert worden sind. Die Summe der Quadrate

aus der Differenz des experimentell bestimmten Anteils kristalliner Phase x_{exp} von den entsprechenden theoretischen Werten x_{theor} sind für die Mikrogele mit freiem Polymer aller Vernetzungsdichten (ADS 259, ADS 372 und ADS 415) in Abbildung 6.9 dargestellt.

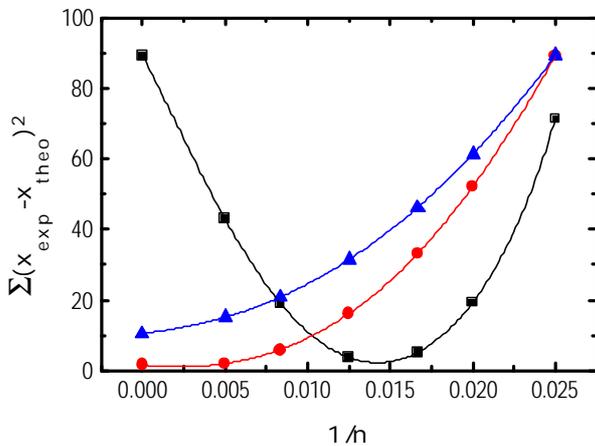


Abb. 6.9: Aufgetragen ist die Summe der kleinsten Fehlerquadrate für die Differenz des experimentell bestimmten Anteils kristalliner Phase x_{exp} von den entsprechenden theoretischen Werten x_{theor} gegen den Exponenten n eines repulsiven Paarpotentials vom Typ $1/r^n$. Die eingezeichneten Symbole entsprechen 1:50 (Quadrate), 1:72 (Kreise) und 1:100 (Dreiecke) vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer. Zur Bestimmung der einzelnen Datenpunkte s. Text. Die eingezeichneten Linien entsprechen Polynom-Fits 5. Ordnung

Die Phasengrenzen der 1:72 und 1:100 vernetzten Mikronetzwerke (ADS 372 und ADS 415, s. Anhang I) wurden dabei in derselben Weise bestimmt, wie dies für die Ergebnisse der ADS 259 in Abbildung 6.8 geschehen ist. Dabei ist anzumerken, daß die Sedimentation der Mikrokristallite der ADS 415 von allen untersuchten Vernetzungsdichten mit Abstand am langsamsten erfolgte. Selbst nach hinreichend langer Beobachtungszeit, nachdem sich deutlich detektierbare Phasengrenzen schon lange herausgebildet hatten, konnten in der darüberstehenden fluiden Phase noch immer vereinzelt Mikrokristallite beobachtet werden. Außerdem kristallisierten bei den 1:100 vernetzten Mikrogelen Proben niedriger Konzentration bevorzugt in der Nähe der Küvettenglaswand, so daß sich dem Betrachter teilweise eine konusförmige Phasengrenze darstellte. Dies alles machte eine Phasenbestimmung zusätzlich problematisch.

Der exakte Exponent n ließ sich für die Mikrogele jeder Vernetzungsdichte mit Hilfe eines Polynom-Fits (durchgezogene Linien) der Datenpunkte in Abbildung 6.9 bestimmen. Für die 1:50 vernetzten Mikronetzwerke ergibt sich dabei ein Exponent von $n = 70$, für die Mikronetzwerke höherer Vernetzungsdichten tendieren die eingezeichneten Fits zu einem Exponentenwert $n \rightarrow \infty$, d.h. zu einem „harte Kugel“-Potential. Für die in diesem Kapitel untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer resultiert daraus ein Phasendiagramm in der Form, wie dies in Abbildung 6.10 dargestellt ist.

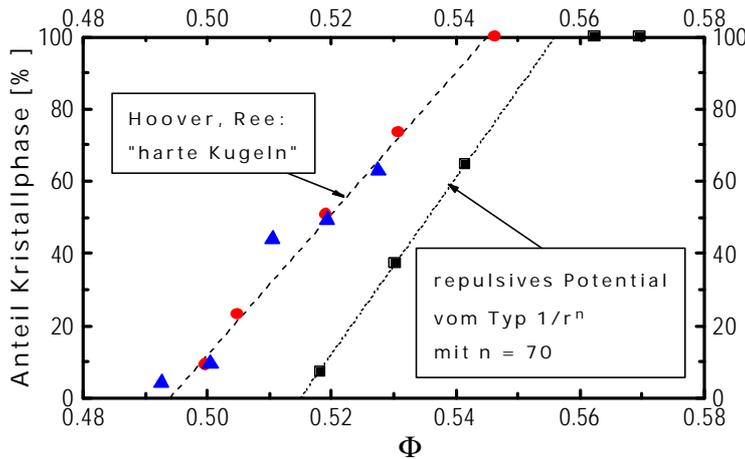


Abb. 6.10:

Darstellung des Anteils kristalliner Phase in Abhängigkeit vom Volumenbruch für 1:50 (Quadrat), 1:72 (Kreise) und 1:100 (Dreiecke) vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer in 2-EtN. Zur Bestimmung der Phasengrenzen s. Text. Die eingezeichneten Theoriekurven entsprechen den theoretischen Berechnungen für „harte Kugeln“ (gestrichelt) bzw. einem repulsiven Potential vom Typ $1/r^n$ (kurzgestrichelt) mit $n = 70$.

Die in Abbildung 6.10 dargestellten Ergebnisse verblüffen zunächst: Warum sollten die 1:72 bzw. 1:100 vernetzten Mikronetze ein „härteres“ repulsives Paarpotential besitzen als die stärker vernetzten ADS 259?

Die Ergebnisse in Abbildung 6.10 sind nur noch mit dem Effekt der „depletion“-forces zu erklären. Im Falle der 1:50 vernetzten Mikrogele wurde der ξ -Parameter als so klein angesehen, daß bezüglich der Breite des Koexistenzbereichs eine Kompensierung der entgegenwirkenden Effekte des freien Polymers und der Radienpolydispersität in Erwägung gezogen wurde (s.o.). Im folgenden Kapitel 6.1.2 wird man jedoch sehen, daß für 1:50 vernetzte Mikronetze ohne freies Polymer tatsächlich ein noch engerer Koexistenzbereich beobachtet wird ($n = 30$, s. Abb. 6.13), als für dieselben Teilchen mit freiem Polymer ($n = 70$, vergl. Abb. 6.10). „Depletion“-Effekte weiten also den Koexistenzbereich auf, während ein „weiches“ Potential diesen verengt. Für die 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer resultiert daraus eine Breite des Koexistenzbereiches, die aus einer Überlagerung beider Effekte resultiert. Für die 1:72 und 1:100 vernetzten Kolloide beträgt der ξ -Parameter zwar nur 0.015 (ADS 372) bzw. 0.02 (ADS 415) (s. Kap. 4.2.3, Tab. 4.2 und Kap. 4.3.5, Tab. 4.6) und bewegt sich damit in derselben Größenordnung wie für 1:50 vernetzte Teilchen. Dafür ist der Anteil der losen Polymerketten 1.5 bis 2 mal so groß. Wie in Abbildung 6.10 zu erkennen, ist der „depletion“-Effekt der ADS 372 und 415 gegenüber der ADS 259 sehr viel stärker, weshalb eine Verbreiterung dominiert und insgesamt ein „harte Kugel“-Verhalten vorgetäuscht wird. Eine quantitative Analyse des Effekts der freien Polymerketten auf das Phasenverhalten der Polymernetzwerk-Kolloide im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Lekkerkerker et al. [Lek92] ist bereits Thema anderer Arbeiten dieser Arbeitsgruppe [Webip, Eckip] und soll deshalb hier nicht weiter vorweggenommen werden. Man erkennt in Abbildung 6.10 außerdem, daß die Werte für die 1:100 vernetzten Mikrogele im Vergleich zu den Datenpunkten der anderen Vernetzungsdichten unverhältnismäßig stark streuen. Dies hängt damit zusammen, daß wegen der bereits angesprochenen verlangsamten Sedimentation ihrer Mikrokristallite die Bestimmung der Phasen-

grenzen der ADS 415 sich als problematisch erwiesen hat. Es ist nicht auszuschließen, daß hier für Mikronetzwerke mit freiem Polymer eine Untergrenze der Vernetzungsdichte erreicht ist, ab der eine zuverlässige Auswertung des Phasenverhaltens nicht mehr möglich ist.

Die sich widersprechenden Ergebnisse in Abbildung 6.10 lassen die Frage offen, auf welche Volumenbruchskala die Polymermikronetzwerke mit freiem Polymer für die weiteren Untersuchungen skaliert werden sollen. Um einen sinnvollen Vergleich der Ergebnisse für die untersuchten Mikronetzwerke in den nachfolgenden Kapiteln zu gewährleisten, ist es wichtig, die Mikrogele aller Vernetzungsdichten auf ein und dieselbe Weise zu skalieren. Für diese Skalierung sind zunächst die Theoriewerte des Phasenverhaltens für „harte Kugeln“ zugrunde gelegt worden. Die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, ob diese Festlegung vernünftig ist oder nicht. Die Skalierung des Phasenverhaltens der Polymermikronetzwerke mit freiem Polymer auf „harte Kugeln“ definiert gleichzeitig über den damit fixierten Quellungsgrad S die Volumenbruch-Skala. Mit Hilfe von Gleichung (4-1) kann wiederum ein in 2-EtN gequollener Teilchenradius berechnet und mit den Ergebnissen aus der Teilchencharakterisierung (s. Kap. 4.3) verglichen werden. Die über eine Anpassung an „harte Kugeln“ berechneten Volumenbrüche für jede einzelne im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchte Probe aller ADS- und ADM-Ansätze finden sich aufgelistet in Anhang E. Die über das Phasenverhalten (PV) definierten Werte für S und $\langle R \rangle$ (LM) sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle die Werte für den Quellungsgrad S aufgenommen, wie sie sich mit Hilfe von Gleichung (4-1) aus den Daten in Kapitel 4.3.5, Tabelle 4.6 ergaben.

Tab. 6.2:

Synthetisierte Ansätze	R_H (korr.) aus DLS in H_2O	R_H aus DLS in LM	S mit R (LM) aus DLS	S mit R (LM) aus PV	$\Rightarrow \langle R \rangle$ (LM) aus PV.
ADS 259 (1:50)	153.4 nm	292 nm	6.9	6.94	292.6 nm
ADS 372 (1:72)	130.5 nm	270 nm	8.86	9.37	275 nm
ADS 415 (1:100)	148.5 nm	312 nm	9.27	10.64	326.6 nm

Berechnung der Volumenquellungsgrade S für die Polymermikronetzwerke ADS 259, 372 und 415 mit freiem Polymer mit Hilfe des auf „harte Kugeln“ skalierten Phasenverhaltens und Vergleich mit den aus der Teilchencharakterisierung via DLS (Kap. 4.3.5, Tab. 4.6) ermittelten Werten.

Man erkennt in Tabelle 6.2, daß die aus der DLS gewonnenen Werte für den gequollenen Teilchenradius in 2-EtN eine gewisse Bestätigung durch die Skalierung des Phasenverhaltens der Mikrogele auf „harte Kugeln“ finden. Der Grad der Abweichungen geht systematisch einher mit dem Grad der Vernetzung. Liegen Mikrogele gequollen im guten Lösungsmittel vor, scheint bei niedrigen Vernetzungsdichten eine präzise Bestimmung vor allem großer Radienwerte nicht

mehr gewährleistet zu sein. Auf diese Problematik ist schon in anderer Literatur bei der Untersuchung von Mikrogelen aufmerksam gemacht worden [Pau96, Sen99]. Deshalb sind die im Anhang E angegebenen Volumenbrüche aller Proben auch nicht als fehlerlos zu betrachten: Tatsächlich sind die Fehlerbalken bezüglich der ermittelten Volumenbrüche relativ groß anzusetzen; proportional zum Quellungsgrad, welcher bei hinreichender Größe einen starken Unterschied im effektiven Volumenbruch zwischen Proben mit sehr ähnlicher Massenkonzentrationen verursacht [Pau96]. Weil der gequollene Radius gemäß Gleichung (4-1) mit der dritten Potenz in die Berechnung des Volumenquellungsgrades S eingeht, wirken sich bereits kleinere Unsicherheiten von nur wenigen Nanometern in erheblichem Maße auf die daraus gemäß Gleichung (4-3) berechneten Volumenbrüche aus.

6.1.2. Phasenverhalten von Polymermikronetzwerk-Kolloiden ohne freies Polymer

Die Ergebnisse in Abbildung 6.10 haben gezeigt, wie gravierend sich der Einfluß von freiem Polymer auf das Phasenverhalten der 1:72 und 1:100 vernetzten Mikrogele auswirkt. Es ist deshalb nicht mehr auszuschließen, daß der Anteil freier Polymerketten in der Dispersion auch schon das Phasenverhalten der 1:50 vernetzten Mikronetzwerke nicht unerheblich beeinflusst. Falls dies der Fall ist, muß der in Abbildung 6.9 ermittelte Exponent von $n = 70$ in Wirklichkeit noch viel niedriger angesetzt werden. Um dies zu überprüfen, sind für die gemäß Kapitel 4.2.4 modifiziert aufgearbeiteten 1:50 vernetzten Polymermikronetzwerk-Kolloide ebenfalls Proben im Koexistenzbereich zur Detektion ihres Phasenverhaltens angesetzt worden. Stellvertretend für die ADS 259 ist dabei ein Ansatz untersucht worden, der unter denselben Bedingungen synthetisiert worden ist und dessen Radius und Größenpolydispersität mit den Werten für die ADS 259 vergleichbar ist. Alle Angaben zur Synthese und die Ergebnisse der Teilchencharakterisierung in Emulsion finden sich für diesen Ansatz (ADS 462) in Anhang C, die Einwaagen der kristallisierenden Proben in Anhang E. Die Proben wurden in 4 ml Probenfläschchen (s. Anhang D) eingewogen. Die Gesamthöhe der eingewogenen Dispersionen innerhalb der Probenfläschchen bewegte sich in einem Bereich von ca. 2 cm. Eine Angabe der Bezeichnungen derjenigen Proben der ADS 462, welche zur Detektion des Phasenverhaltens angesetzt wurden, findet sich in Tabelle 6.3. Die aufgeführten Volumenbrüche sind auch hier aus Gründen der Übersichtlichkeit bereits an dieser Stelle aufgeführt. Um zu einem besseren Vergleich mit den Ergebnissen derjenigen 1:50 vernetzten Mikrogele zu kommen, deren Dispersionen freies Poly-

mer enthalten (ADS 259), erfolgte zunächst auch für den Fall der modifiziert aufgearbeiteten ADS 462 die Skalierung des später beschriebenen Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“ zur Definition der Volumenbruch-Skala.

Tab. 6.3:

Probenbezeichnung	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E7a
Volumenbruch Φ	0.466	0.473	0.476	0.479	0.486	0.491	0.495	0.5
Probenbezeichnung	E7b	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14
Volumenbruch Φ	0.503	0.506	0.512	0.516	0.521	0.529	0.535	0.544

Angabe der Bezeichnungen und Volumenbrüche derjenigen Proben der 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide ohne freies Polymer (ADS 462), welche zur Detektion des Phasenverhaltens angesetzt wurden.

Die Phasenseparationskinetik der kristallisierenden Proben der ADS 462 ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Mit eingezeichnet ist der exponentielle Fit gemäß Gleichung (6-3) zur Beschreibung der zeitlichen Evolution der Phasengrenzen für die Proben E8 bis E14 und zur Bestimmung ihres Plateauwerts beim Erreichen des Phasengleichgewichts. Die im Widerspruch zu den Beobachtungen von S. Kirsch stehenden Effekte, welche sich schon in den Abbildungen 6.4 und 6.5 andeuteten, treten bei der Untersuchung des Phasenverhaltens der ADS 462 ohne freies Polymer noch deutlicher hervor.

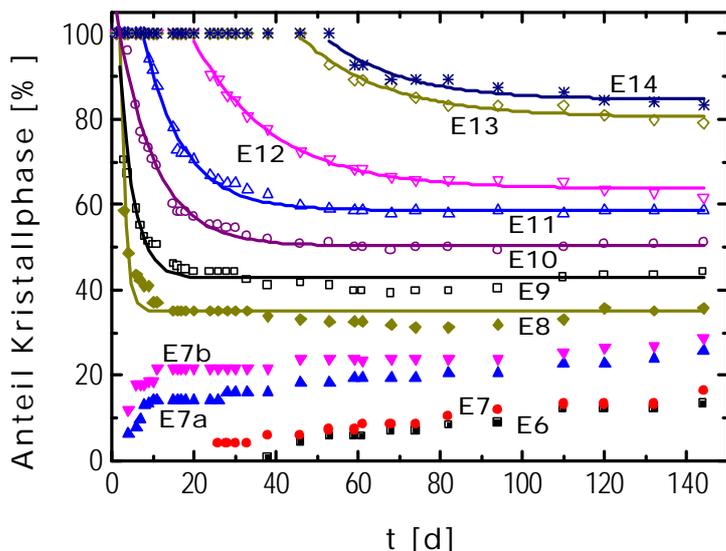


Abb. 6.11:

Darstellung der Kinetik der Phasenseparation von fluider und kristalliner Phase für 1:50 vernetzte PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer in 2-EtN (ADS 462) unterschiedlicher Konzentrationen: $F = 0.491$ (E6, geschlossene Quadrate), 0.495 (E7, geschlossene Kreise), 0.5 (E7a, geschlossene „up“-Dreiecke), 0.503 (E7b, geschlossene „down“-Dreiecke), 0.506 (E8, geschlossene Rauten), 0.512 (E9, offene Quadrate), 0.516 (E10, offene Kreise), 0.521 (E11, offene „up“-Dreiecke), 0.529 (E12, offene „down“-Dreiecke), 0.535 (E13, offene Rauten), 0.544 (E14,

Sterne). Aufgetragen ist der Volumenanteil x der kristallinen Phase gegen die Äquilibrierungszeit t (in Tagen). Die Definition der Volumenbrüche erfolgte durch Skalierung des Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“, die Beschreibung der experimentellen Daten mit Hilfe einer Fitformel gemäß Gleichung (6-3).

Ein Vorteil der ADS 462 gegenüber der ADS 259 ist, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit v_s der Kolloide jetzt quantifiziert werden kann. Im Gegenteil zu den Mikronetzwerken mit freiem Polymer sind die Größen d_{LM} und η in den Gleichungen (6-1) und (6-2) nun direkt zugänglich. In einer unendlich verdünnten Dispersion ergibt die gemäß Gleichung (6-1) berechnete Sedimentationsgeschwindigkeit eines ADS 462-Teilchens einen Wert von $v_s(0) = 3.61$ nm/s. Die dabei benötigten Werte für $d_{Kugel} - d_{LM}$ und η sind Anhang B entnommen worden. Für den gequollenen Radius wurde mit Hilfe des Ergebnisses aus der Teilchencharakterisierung (s. Anhang C) gemäß Kapitel 4.2.4, Gleichung (4-3) $R = 250$ nm berechnet. Für den Volumenquellungsgrad S wurde dabei derselbe Wert wie für die 1:50 vernetzten Kolloide mit freiem Polymer (ADS 259, s. Tab. 6.1) angenommen. Berücksichtigt man noch die Konzentrationsabhängigkeit von v_s gemäß Gleichung (6-2), kommt man für die angegebenen Volumenbrüche in Abbildung 6.11 auf ein Ergebnis für $v_s(\Phi)$ zwischen 0.032 nm/s (für $\Phi = 0.544$) und 0.063 (für $\Phi = 0.491$) nm/s. D.h. in der Probe E6 müßten sich demnach innerhalb eines Tages die Kolloide $5.4 \mu\text{m}$ in Richtung Bodennähe bewegt haben, das entspricht 0.54 mm bzw. in Abbildung 6.11 einem Anteil Kristallphase von 2.7% innerhalb von 100 Tagen. Bei einer Gesamthöhe der eingewogenen Dispersion innerhalb des Probenfläschens von ca. 2 cm (s.o.) handelt es sich also um nicht mehr zu vernachlässigende Größenordnungen. Es ist jedoch aufgrund folgender Beobachtungen naheliegend, $v_s(\Phi)$ in Wirklichkeit viel höher anzusetzen: Bei den in Abbildung 6.11 dargestellten niedrigsten Volumenbrüchen E6 und E7 (geschlossene Quadrate bzw. Kreise) handelt es sich um Proben, bei denen selbst nach ca. einer Woche Beobachtungszeit keinerlei Mikrokristallite innerhalb der fluide Phase nachzuweisen waren. Eine Sedimentation der Kristallite kann für diese Proben also ausgeschlossen werden. Doch bereits nach einer weiteren Woche konnten Mikrokristallite am Boden des Probenglases beobachtet werden, deren Größe und Anzahl sich im Laufe der Zeit so weit vermehrte, daß nach ca. drei Wochen schließlich die in Abbildung 6.11 gezeigten Phasengrenzen detektierbar waren. Dieses Verhalten wurde schon für die Mikronetzwerke mit freiem Polymer in den Abbildungen 6.4 und 6.5 im Zusammenhang mit der Sedimentation der Kolloid-Teilchen selbst gesehen. Im Falle der ADS 462 kann das Auftreten von Phasengrenzen aufgrund von Kolloidsedimentation auch für Volumenbrüche weit außerhalb des Koexistenzbereichs beobachtet werden. In Abbildung 6.12 ist für die ADS 462 zu sehen, wie sich ca. 150 Tage nach dem letzten Scherschmelzen das Phasenverhalten der Proben E1 bis E6 (s. Tab. 6.3) dem Betrachter darstellt. Es ist leicht einzusehen, daß eine schnellere Kolloidsedimentation zu einer verstärkten Verzerrung der Plateauwerte im Phasengleichgewicht führen muß, wie dies schon in Abbildung 6.6 beobachtet worden ist.

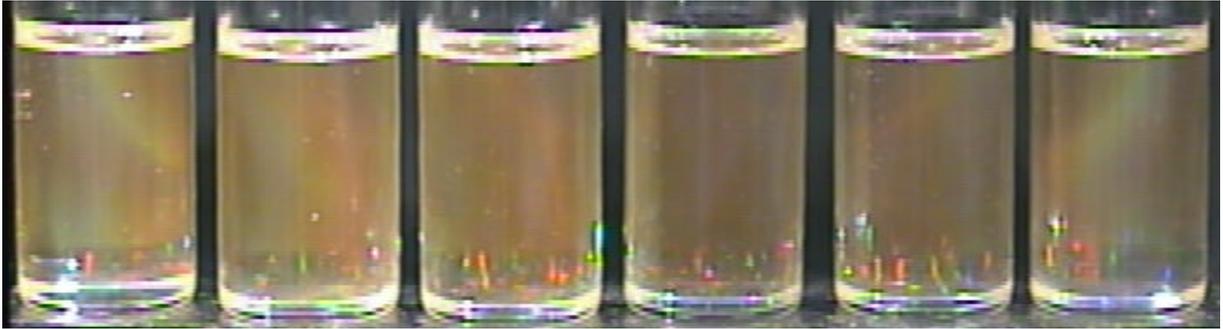


Abb. 6.12:

Phasengrenzen kristallisierender Proben der 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 462) ohne freies Polymer (von links nach rechts: Probe E1 ($F = 0.466$), E2 (0.473), E3 (0.476), E4 (0.479), E5 (0.486), E6 (0.491) außerhalb des Koexistenzbereiches nach einer Äquilibrierungszeit von ca. 150 Tagen, aufgenommen via Digitalphotographie.

In Abbildung 6.13 ist das Phasendiagramm der ADS 462 dargestellt, wie es sich aus den Plateauwerten der Phasengrenzen ergibt. Die Phasengrenzen beim Erreichen des Phasengleichgewichts wurden dabei analog zu Abbildung 6.5 mit Hilfe des in Abbildung 6.11 eingezeichneten exponentiellen Fits gemäß Gleichung (6-3) ermittelt. Die mit aufgeführten Datenpunkte der Proben E1 bis E7 wurden jeweils am Ende der Beobachtungszeit bei ca. 150 Tagen detektiert. Analog zu Abbildung 6.6 ist versucht worden, die ermittelten, extrapolierten Phasengrenzen an die Literaturwerte für „harte Kugeln“ anzupassen.

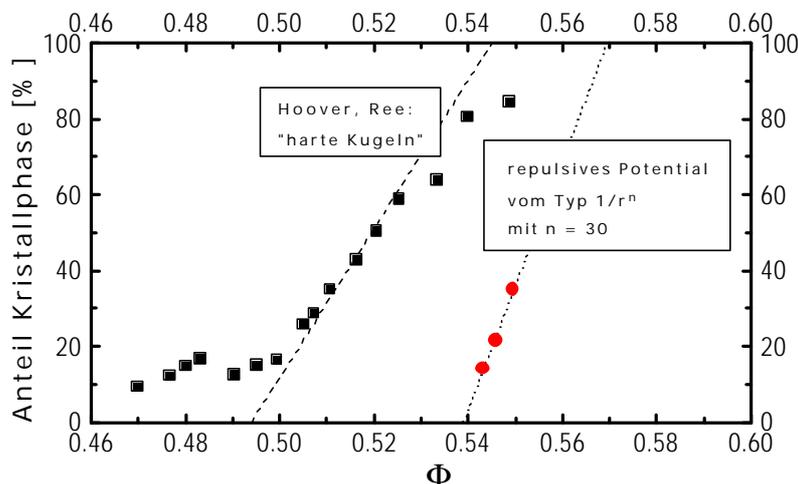


Abb. 6.13:

Darstellung des Anteils kristalliner Phase in Abhängigkeit vom Volumenbruch für 1:50 vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide ohne freies Polymer (ADS 462) in 2-EtN. Die Bestimmung der Phasengrenzen geschah für die Proben E8 bis E14 in Abbildung 6.11 durch Ermittlung des Plateauwertes am Phasengleichgewicht mit Hilfe der Fitformel gemäß Gleichung (6-3). Für alle anderen Proben in Abbildung 6.11 und 6.12 wurde die Phasengrenze am Ende der Detektionszeit nach ca. 150 Tagen abgelesen. Die eingezeichneten Theoriekurven entsprechen den theoretischen Berechnungen für „harte Kugeln“ (gestrichelt) bzw. dem repulsiven Potential vom Typ $1/r^n$ (kurzgestrichelt) mit $n = 30$.

Man erkennt in Abbildung 6.13, daß analog zu den Beobachtungen für die Mikrogele mit freiem Polymer eine Bestimmung der thermodynamischen Phasengrenzen durch Ermittlung des Plateauwertes am Phasengleichgewicht zu keine vernünftigen Ergebnisse führt. Im Falle der ADS 462 wird die Phasenseparation so nachhaltig durch die Kolloidsedimentation beeinflusst, daß

die Ergebnisse um so mehr verfälscht werden, desto länger der Beobachtungszeitraum gewählt wird. Um zu einer sinnvollen Bestimmung der Phasengrenzen zu gelangen, müssen deshalb dieselben Wege beschritten werden, wie diejenigen, welche schließlich zu den Ergebnissen für die ADS 259 in Abbildung 6.10 führten: Für die Kinetik der Phasenseparation in Abbildung 6.11 bedeutet dies, daß lediglich bei der Probe E8 die Phasengrenze direkt am Plateauwert abgelesen werden kann. Für alle anderen Proben E9 bis E14, bei denen ein Phasenplateau erst für $t > 20$ Tage erreicht wird, muß damit gerechnet werden, daß sich in diesem Zeitraum bereits die Kolloidsedimentation auf das Phasenverhalten auszuwirken beginnt. Die Proben E7a und E7b zeigten schon (bildlich nicht dokumentiert) vor dem erstmaligen Auftreten einer Phasengrenze Mikrokristallite innerhalb des Probenraumes. Diese hatten sich bei der erstmaligen Detektion einer Phasengrenze vollständig abgesetzt. Alle weiteren zeitlichen Evolutionen der erstmalig detektierbaren Phasengrenzen sowie das Phasenverhalten sämtlicher Proben E1 bis E7 wurde im Zusammenhang mit Kolloidsedimentation betrachtet und nicht weiter berücksichtigt. Die Ergebnisse der auf diese Weise ermittelten Phasengrenzen sind in Abbildung 6.13 als Kreise eingezeichnet. Die Volumenbruch-Skala und der Exponent n des repulsiven Potential $1/r^n$ wurden dabei analog Abbildung 6.9 bestimmt. Für die 1:50 vernetzten Mikronetzwerke ohne freies Polymer ergibt sich dabei ein Exponent von $n = 30$. Vergleicht man dieses Resultat mit dem Ergebnis für die Mikrogele derselben Vernetzungsdichte mit freiem Polymer (ADS 259, $n = 70$), so gelangt man zu einer Bestätigung der eingangs dieses Kapitels gemachten Vermutung: Der Anteil freier Polymerketten in der Dispersion beeinflusst auch bereits das Phasenverhalten der 1:50 vernetzten Mikronetzwerke; und zwar in einem viel erheblicheren Maße, als dies bisher angenommen worden ist. Es wäre an dieser Stelle natürlich mehr als interessant, auf dieselbe wie für die ADS 462 angewendete Weise den Exponenten des Paarpotentials der 1:72 (ADS 372) und 1:100 (ADS 415) vernetzten Mikronetzwerke ohne freies Polymer zu bestimmen. Wegen des dort gefundenen größeren Anteils freier Polymerketten sollte sich der Unterschied noch gravierender auswirken als für die 1:50 vernetzten Mikrogele. In der Abbildung 6.14 ist die Kinetik der Phasenseparation für die polymerkettenfrei aufgearbeiteten Mikrogele ADS 372 und ADS 415 dargestellt. Man erkennt, daß eine Bestimmung der thermodynamischen nicht durch Sedimentationseffekte verfälschten Phasengrenzen für die detektierten Proben nicht mehr möglich ist. Die eingewogenen Konzentrationen erwiesen sich als nicht niedrig genug, um ein Erreichen des Plateauwertes im Phasengleichgewicht noch innerhalb der ersten zwanzig Tage der Beobachtungszeit zu gewährleisten. (Zur Erinnerung sei darauf hingewiesen, daß aufgrund der geringeren Dichte der fluiden Phase eine Sedimentation der Mikrokristallite für kleinere Teilchenkonzentrationen schneller stattfindet als für größere Teilchenkonzentrationen.) Die Ermittlung des Plateauwertes zu einem späteren Zeitpunkt macht keinen Sinn mehr, weil infolge der vorangegangenen Überlegungen in diesem Zeitraum mit Sicherheit mit einer Sedimentation

Sicherheit mit einer Sedimentation der Kolloide selbst zu rechnen ist. Aus Zeitgründen mußte in der vorliegenden Dissertation darauf verzichtet werden, Proben 1:72 und 1:100 modifiziert aufgearbeiteter Polymernetzwerke geeigneter Konzentrationen anzusetzen, um den Exponenten für das repulsive Potential niedrigerer Vernetzungsdichten ermitteln zu können.

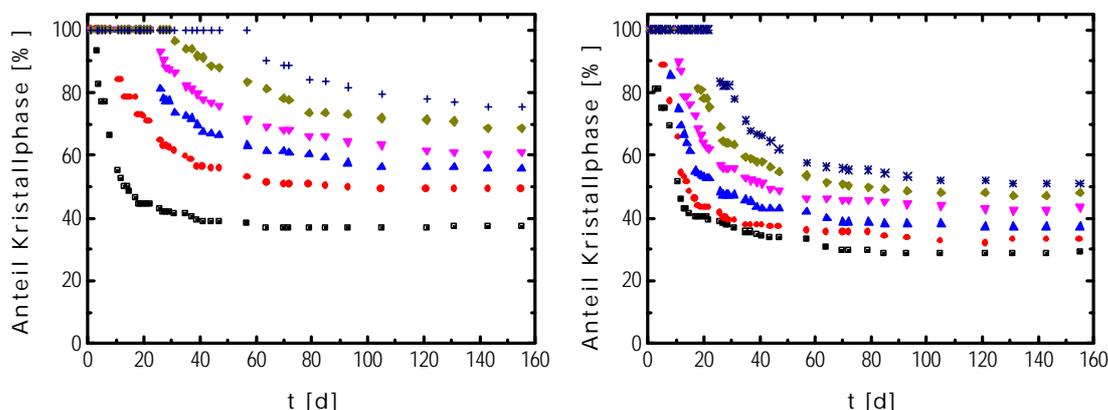


Abb. 6.14: Darstellung der Kinetik der Phasenseparation von fluider und kristalliner Phase für 1:72 (ADS 372) und 1:100 (ADS 415) vernetzte PS-Mikronetzwerk-Kolloide ohne freies Polymer in 2-EtN unterschiedlicher Konzentrationen. Aufgetragen ist der Volumenanteil x der kristallinen Phase gegen die Äquilibrierungszeit t (in Tagen). Links: $F = 0.523$ (Quadrate), 0.53 (Kreise), 0.535 („up“-Dreiecke), 0.539 („down“-Dreiecke), 0.544 (Rauten), 0.55 (Kreuze). Rechts: $F = 0.516$ (Quadrate), 0.521 (Kreise), 0.524 („up“-Dreiecke), 0.53 („down“-Dreiecke), 0.545 (Rauten), 0.539 (Kreuze). Die Volumenbrüche ergaben sich durch Skalierung des Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“.

6.2. Statischer Strukturfaktor

Mit Hilfe der vereinfachten faktorisierten Gleichung (2-75) aus Kapitel 2.7.3 gilt für die q abhängigen Streuintensitäten monodisperser Systeme

$$I(q) \propto P(q)S(q), \tag{6-4}$$

und die experimentelle Bestimmung von $S(q)$ gelingt nach [dKR88, Sal93] durch Untersuchung verdünnter und konzentrierter Kolloiddispersionen mittels SLS. Zu beachten ist dabei, daß für polydisperse Systeme anstelle von $P(q)$ und $S(q)$ der gemittelte Kugelformfaktor $\bar{P}(q)$ und der „gemessene“ mittlere statische Strukturfaktor $S^M(q)$ einzusetzen ist. Bei den nachfolgenden Untersuchungen wird die Annahme gemacht, daß die Radienverteilungen der untersuchten

Polymermikronetzwerk-Kolloide annähernd monodispers ist und Gleichung

(6-4) deshalb für die in diesem Kapitel untersuchten Systeme angewendet werden kann. Der experimentelle statische Strukturfaktor $S_{\text{exp}}(q)$ wird dann aus dem Quotienten der Intensität einer konzentrierten Probe mit der Konzentration c und der Intensität einer verdünnten Probe mit der Konzentration c_0 , gewichtet mit den Konzentrationen, ermittelt:

$$S_{\text{exp}}(q) = \frac{I(q, c)c_0}{I(q, c_0)c}, \quad (6-5)$$

mit $I(q, c)$: Streuintensität einer konzentrierten Dispersion mit der Konzentration c ,
 $I(q, c_0)$: Streuintensität einer verdünnten Dispersion mit der Konzentration c_0 .

Für die folgenden Betrachtungen dieses Kapitels sollen die Ausdrücke für den gemittelten Kugelformfaktor \bar{P} und den „gemessenen“ bzw. experimentellen mittleren statischen Strukturfaktor $S^M(q)$ bzw. $S_{\text{exp}}(q)$ ohne Zusatzsymbole oder Indices verwendet werden. Gemäß Gleichung (6-4) kann $I(q, c_0)$ mit dem Teilchenformfaktor $P(q)$ gleichgesetzt werden, wenn Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden vernachlässigt werden können und für den statischen Strukturfaktor in diesem Fall gilt: $S(q) = 1$.

Zur Korrektur der experimentellen Streudaten auf $P(q)$ gemäß Gleichung (6-5) sind zwei Vorgehensweisen denkbar. Zum einen die Korrektur mittels eines experimentell bestimmten $P(q)$, zum anderen die Korrektur mit Hilfe eines theoretischen Kugelformfaktors gemäß Kapitel 2.7.3, Gleichung (2-82). Die Ermittlung von $I(q, c_0)$ in Gleichung (6-5) durch Messung einer verdünnten Probe setzt voraus, daß sich die Form und Größe der Teilchen mit zunehmender Konzentration nicht ändert, d.h. der Formfaktor der verdünnten Probe mit dem Formfaktor der in der konzentrierten Probe vorliegenden Teilchen übereinstimmt [dKr88]. Als problematisch bei der Bestimmung von $P(q)$ erweist sich dabei die Wahl von 2-EtN als isorefraktives Lösungsmittel aufgrund der Brechungsindexanpassung und der daraus resultierenden geringen Zählraten. Andererseits muß bei der experimentellen Bestimmung von $P(q)$ auch gewährleistet sein, daß $I(q)$ keine Anteile des Strukturfaktors enthält, die zu detektierende Probe also so verdünnt ist, daß keine Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden stattfinden. Der Experimentator muß demnach eine Zwischenlösung finden. Er muß zur Bestimmung von $P(q)$ die Probe so aufkonzentrieren, daß ein hinreichend großer Streukontrast vorhanden ist, aber noch keine Teilchenwechselwirkungen untereinander auftreten. Die Untersuchungen zur Teilchencharakterisierung in Kapitel 4.3.3. haben jedoch ergeben, daß bis zu einem Volumenbruch von $\Phi = 0.1$ für $q > 0.01 \text{ nm}^{-1}$ ($qR > \text{ca. } 2.5$ für $R \sim 250 \text{ nm}$) die gemessenen Intensitäten $I(q)$ nahezu identisch mit dem dazugehörigen $P(q)$ sind. Außerdem haben frühere Arbeiten gezeigt, daß Abweichungen in $P(q)$ im kleinen q -Bereich keine signifikante Änderung des Strukturfaktors zur Folge haben [Stö96]. Nicht vergessen werden darf bei den ganzen Vorüberlegungen, daß eine Aufkon-

zentration einer $P(q)$ -Probe einen zunehmenden Mehrfachstreuungseffekt zur Folge hat. Mehrfachstreuungseffekte sollten dann allerdings erst recht bei der Detektion von Intensitäten konzentrierter Dispersionen $I(q,c)$ auftreten und sich dann bei der Ermittlung von $S_{\text{exp}}(q)$ gemäß Gleichung (6-5) insgesamt herausdividieren. Gerade wegen der angesprochenen Mehrfachstreuungseffekte ist die Verwendung eines theoretischen Kugelformfaktors gemäß Gleichung (2-82) als $P(q)$ nicht ratsam. Die Division der gemessenen Streuintensitäten einer konzentrierten Probe durch ein theoretisches $P(q)$ hätte außerdem den gravierenden Nachteil, daß in den Daten der Theoriekurve keine Meßartefakte (wie z.B. Vorwärtsstreuung) berücksichtigt werden. Dagegen sind diese Meßartefakte in experimentell bestimmten Streuintensitäten verdünnter Proben natürlich enthalten. Es ist ratsam, zur Berechnung von $S(q)$ Streukurven zu verwenden, die beide unter denselben Bedingungen bestimmt worden sind. Anderenfalls könnten nicht herausdividierte Meßartefakte das Ergebnis für $S(q)$ verfälschen.

Die im weiteren Verlauf dieses Kapitels durchgeführte experimentelle Bestimmung der statischen Strukturformfaktoren geschah deshalb gemäß Gleichung (6-5) durch Division der Intensitäten einer konzentrierten Dispersion durch die experimentellen Intensitäten einer verdünnten Dispersion (mit $\Phi < 0.1$, die genauen Konzentrationen der jeweiligen $P(q)$ -Proben der Mikronetze aller Vernetzungsdichten finden sich in Anhang E). Das Ergebnis einer solchen Bestimmung ist in Abbildung 6.15 am Beispiel einer konzentrierten Probe der ADS 259 mit freiem Polymer skizziert.

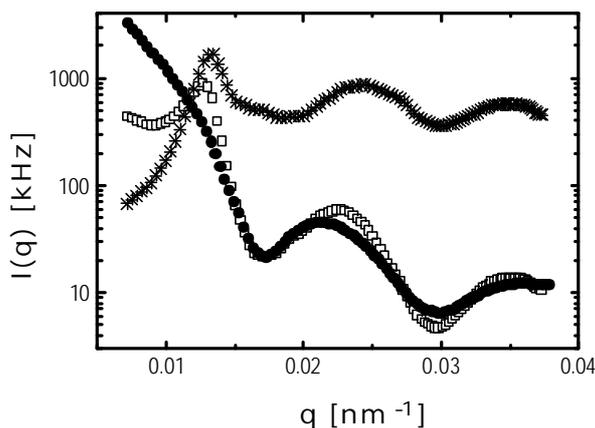


Abb. 6.15:

Statische q -abhängige Streulichtintensitäten einer konzentrierten ($C3$, $F = 0.522$) und einer verdünnten Probe ($F = 0.06$) der 1:50 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) in 2-EtN. Gemessen wurde in einem Winkelbereich von 20° - 130° und einem λ von 488 nm. Zur besseren Übersicht sind die Kurven unterschiedlich normiert dargestellt. Die Symbole entsprechen dem gemessenen $I(q, c)$ (Quadrate, Shiftfaktor 0,3), $I(q, c_0) \gg P(q)$ (Kreise) und dem durch Division der beiden Kurven ermittelten $S_{\text{exp}}(q)$ (Sterne, Shiftfaktor 150).

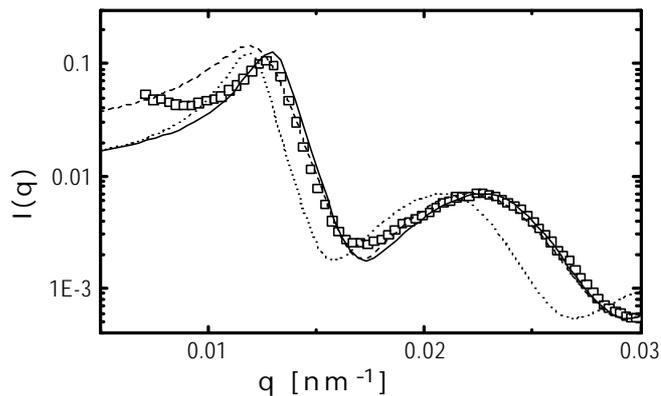
Man erkennt in Abbildung 6.15 vor allem, wie sich Mehrfachstreuungseffekte bereits ab einem Streuvektor von $q \sim 0.02 \text{ nm}^{-1}$ ($qR \sim 5$ für $R \sim 250 \text{ nm}$) auf die experimentell bestimmten Streukurven auswirken. Infolgedessen werden die Maxima und Minima höherer Ordnung der Intensitäten der verdünnten Probe verschmiert. Bereits Pusey erkannte, daß es wegen der geringen, störungsanfälligen Streuung von Teilchen im Bereich ihrer Formfaktorminima schwierig ist, zuverlässige $S(q)$ -Werte für $qR \geq 4$ zu messen und bestimmte deshalb den statischen Struktur-

faktor lediglich für einen q -Bereich bis kurz hinter dem Hauptmaximum bei $qR \approx 3.5$ [Pus90]. Für die folgenden Ausführungen dieses Kapitels beschränken sich deshalb die Untersuchungen auf einen Detektionsbereich bis zu Streuwinkeln kurz hinter dem ersten Teilchenformfaktorminimum.

Bei der Bestimmung der statischen Strukturfaktoren der 1:50 (ADS 259), 1:72 (ADS 372) und 1:100 (ADS 415) vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide erwies sich die teilweise auftretende Kristallisation der Proben als problematisch. Für Teilchenkonzentrationen in der Nähe von Φ_M war die Kristallisationszeit kleiner als die zur Detektion eines gesamten Winkelbereichs von 30° bis 150° benötigte Meßzeit (bei 60 Sek./° : ca. 2h). In diesen Fällen mußte die Gesamtmeßzeit in kleinere Meßabschnitte gestückelt werden, um innerhalb dieser Abschnitte durch wiederholtes Scherschmelzen der Proben das Auftreten der durch Kristallisation bedingten Bragg-Reflexe (s. Kapitel 6.3) zu vermeiden. Die Gesamtmeßzeit pro Meßabschnitt richtete sich dabei nach der Kristallisationszeit T_x (vergl. Kap. 7.2). Für Proben mit Konzentrationen zwischen $0.54 < \Phi < 0.6$, bei denen also die Kristallisationszeit am schnellsten war, betrug die Meßabschnitte jeweils 10 Grad und die Meßzeiten 20 Sek./° (\Rightarrow Gesamtmeßzeit pro Winkelbereich: 200 Sek.).

Vergleiche des experimentellen statischen Strukturfaktors mit Literaturwerten wurden in vorangegangenen Arbeiten dieses Arbeitskreises [Stö96, Kir96] für die bis dato in diesem Zusammenhang zitierten „harte Kugel“-Modelle gemacht. Da ein Ziel der vorliegenden Dissertation gewesen ist, Abweichungen vom „harte Kugel“-Verhalten in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und der Teilchengröße zu untersuchen, wurden die experimentellen Daten in diesem Kapitel ebenfalls mit den in den Kapiteln 2.4.2 und 2.7.3 beschriebenen, gemessenen mittleren Strukturfaktoren für ein „harte Kugel“-Modell verglichen. Die Berechnung der theoretischen Strukturfaktoren $S(q)_{\text{theor}}$ für polydisperse „harte Kugeln“ erfolgte dabei mit Hilfe der PY-Näherung zur Lösung der Ornstein-Zernike-Gleichung (s. Kap. 2.4.2) mit einem Programm (PYCALC) aus der Arbeitsgruppe von A. Vrij [Vri78, Vri79]. Alle Volumenbrüche der mittels SLS untersuchten Proben wurden mit Hilfe des auf „harte Kugeln“ skalierten Phasenverhaltens (s. Kap. 6.1.1) berechnet (vergl. Tab. 6.1). Ansonsten würde der in den folgenden Abbildungen durchgeführte Vergleich mit theoretischen „harte Kugel“-Kurven, vor allem aber der Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Vernetzungsdichten untereinander keinen Sinn machen. Das verwendete Programm PYCALC lieferte $S(q)$ nicht direkt, sondern stattdessen auf absolute Einheiten normierte Theoriekurven für $I(q,c)$ und $I(q,c_0)$. $S(q)_{\text{theor}}$ ergab sich daraus einfach durch Division gemäß Gleichung (6-5) (eine Wichtung mit den Konzentrationen entfiel in diesem Fall, weil beide Theoriekurven für $I(q)$ ja bereits absolut normiert vorlagen). Die Berechnung von konzentrationsabhängigen Streuintensitäten durch das Programm PYCALC bot die Möglichkeit, Theoriekurven bereits an experimentelle $I(q)$ s konzentrierter Proben anzupassen. Zur Berechnung der

theoretischen Streuintensitäten unterschiedlicher Volumenbrüche standen drei Parameter zur Verfügung: Der Radius und die Polydispersität sowie der Volumenbruch der Teilchen, welcher gemäß den Gleichungen (4-1) und (4-3) in Kapitel 4.1 wiederum durch den gequollenen Radius der Teilchen in Lösungsmittel festgelegt wird. Bei einer versuchten Anpassung der Theoriekurven für „harte Kugeln“ an die experimentell bestimmten Streuintensitäten konzentrierter Proben ist ein Kriterium die Lage des ersten Minimums, aus dem der geometrische Teilchenradius als einer der Parameter bestimmt werden kann. Wegen des Zusammenhangs des Teilchenradius mit dem Volumenbruch gemäß den Gleichungen (4-1) und (4-3) sollte der Volumenbruch bei Fixierung des R-Parameters automatisch determiniert sein. Tatsächlich erhob sich aber das in Abbildung 6.16 skizzierte Problem, daß das Formfaktorminimum aus der SLS der in der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer in Richtung zu große q-Werte verschoben wird (vergl. Kap. 4.3.3 und 4.3.5). Eine Berechnung der Volumenbrüche der Theoriekurven mit Hilfe des geometrischen Teilchenradius gemäß Gleichung (4-1) und (4-3) hätte demnach zu kleine Volumenbrüche zur Folge.



= 264 nm (durch-gezogene Linie).

Abb. 6.16:

Versuch einer Anpassung mit Hilfe des Programms PYCALC berechneter Streuintensitäten an experimentell bestimmte Streuintensitäten einer konzentrierten Probe (C3, $F = 0.522$) 1:50 vernetzter PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) in 2-EtN mit freiem Polymer. Für die Theoriekurven wurden folgende Parameter verwendet: $s = 0.07$, $F = 0.522$, $R = 288$ nm (gepunktete Linie); $s = 0.07$, $F = 0.433$, $R = 264$ nm (gestrichelte Linie); $s = 0.07$, $F = 0.522$, R

Man erkennt in der Abbildung 6.16 anhand der gepunkteten und gestrichelten Linien, daß es nicht möglich ist, sowohl das Strukturformfaktormaximum als auch das nachfolgende Minimum der experimentellen Daten mit ein und demselben Radiuswert aus den zur Verfügung stehenden Parametern zur Berechnung der Theoriekurven anzupassen. Nur wenn zwei verschiedene Radiuswerte gewählt werden, einer aus dem Phasenverhalten zur Definition der thermodynamischen Volumenbruch-Skala, der andere geometrische Radius zur Beschreibung des Teilchenformfaktors aus der Statik, gelingt die Anpassung der Theoriekurven an die experimentellen Daten. Die Besonderheit, daß zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Streuintensitäten zwei verschiedene Radiuswerte als Parameter verwendet werden müssen, ist nicht mit möglichen Effekten des freien Polymers innerhalb der Dispersionen der in Abbildung 6.16 untersuchten Probe zu erklären. Wie in Kapitel 6.2.2 noch zu sehen sein wird, treten dieselben

Besonderheiten auch bei den untersuchten Mikronetzwerken ohne freies Polymer auf. Es ist daher eher davon auszugehen, daß die „Weichheit“ des Potentials der Mikrogele als Ursache für die Diskrepanzen zu den Theoriekurven „harter Kugeln“ zu sehen ist. Gut zu erkennen in Abbildung 6.16 sind die Effekte der Vorwärtsstreuung für $q < 0.1$ und Mehrfachstreuung im Bereich des Formfaktorminimums. In diesen Bereichen kommt es zu einer Beeinträchtigung der experimentellen Streuintensitäten, weshalb gerade dort eine Anpassung der Theoriewerten an experimentelle Daten erschwert wird.

6.2.1. Statischer Strukturfaktor von Polymernetzwerk-Kolloiden mit freiem Polymer

Eine Division der in Abbildung 6.16 exemplarisch gezeigten, experimentellen (Quadrate) bzw. theoretischen (durchgezogene Linie) Intensitäten durch ein mittels PYCALC theoretisch berechnetes bzw. experimentell gemessenes $P(q)$ gibt die Möglichkeit, $S(q)_{\text{theor}}$ mit $S(q)_{\text{exp}}$ direkt miteinander zu vergleichen. In folgenden ist dieser Vergleich für die 1:50, 1:71 und 1:100 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer durchgeführt worden. Es war dabei nicht möglich, nach Division der Streuintensitäten für konzentrierte und verdünnte Dispersionen und Wichtung mit den entsprechenden Konzentrationen die statischen Strukturfaktoren gemäß Gleichung (6-5) absolut zu skalieren. Zum einen kann allein schon eine exakte Bestimmung der Konzentrationen nur schwer erreicht werden. Zum anderen muß man auch den unterschiedlichen Effekt der Mehrfachstreuung, der von Probe zu Probe verschieden ist, berücksichtigen. Außerdem reichen schon kleinste apparative Unterschiede bei den zu unterschiedlichen Zeiten gemessenen Streuintensitäten aus, um eine absolute Normierung von $S(q)_{\text{exp}}$ zu verfälschen. Um zu einem Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen statischen Strukturfaktoren zu kommen, mußten die experimentellen Daten deshalb mit einem Shiffaktor normiert dargestellt werden. Dabei wurde das sogenannte Hansen-Verlet-Kriterium: $S(q) = 2.85$ für $\Phi = \Phi_F$ als Skalierung der Höhe von $S(q)_{\text{exp}}$ angewendet. Der Vorteil dieses Kriteriums ist, daß es unabhängig vom Paarpotential gültig ist. Die experimentell gemäß Gleichung (6-5) ermittelten statischen Strukturfaktoren sind für die ADS 259, ADS 372 und ADS 415 mit freiem Polymer zusammen mit den dazugehörigen, gemäß Abbildung 6.16 ermittelten Theoriekurven in den Abbildungen 6.17 bis 6.19 dargestellt.

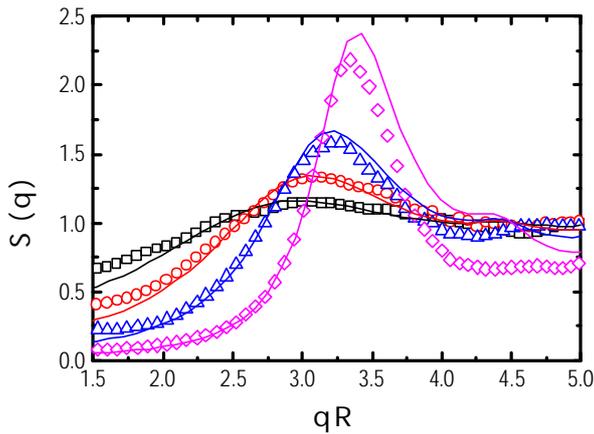


Abb. 6.17:

Die experimentellen statischen Strukturformfaktoren $S(q)$ aus der SLS für die 1:50 vernetzten Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) mit freiem Polymer (Shiftfaktor 1.25). Die Symbole kennzeichnen verschiedene Volumenbrüche: Quadrate: $F = 0.158$, Kreise: $F = 0.251$, Dreiecke: $F = 0.349$, Rauten: $F = 0.458$. Die Linien entsprechen den mit Hilfe der PY-Näherung berechneten $S(q)$ für polydisperse „harte Kugeln“ nach einem Programm von A. Vrij unter Verwendung eines „harte Kugel“-Radius von $R = 268$ nm und einer Polydispersität von $s = 0.07$.

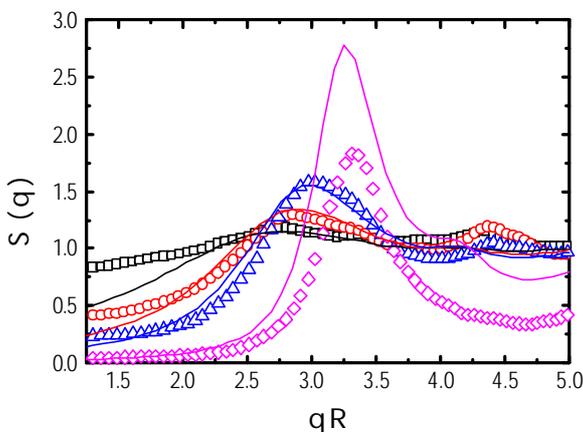


Abb. 6.18:

Die experimentellen statischen Strukturformfaktoren $S(q)$ aus der SLS für die 1:72 vernetzten Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 372) mit freiem Polymer (Shiftfaktor 0.7). Die Symbole kennzeichnen verschiedene Volumenbrüche: Quadrate: $F = 0.152$, Kreise: $F = 0.255$, Dreiecke: $F = 0.322$, Rauten: $F = 0.495$. Alle weiteren Angaben s. Abb. 6.17. Fitparameter: $R = 226$ nm, $s = 0.07$.

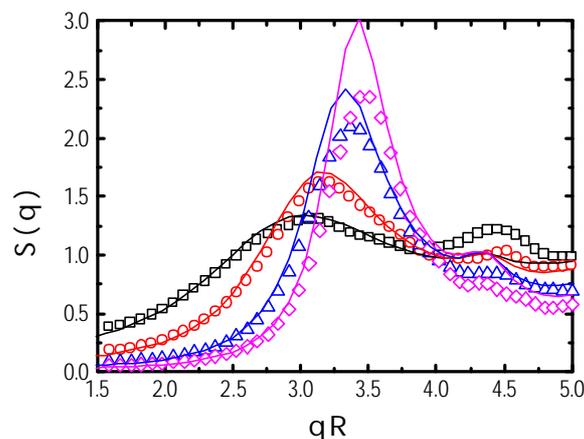


Abb. 6.19:

Die experimentellen statischen Strukturformfaktoren $S(q)$ aus der SLS für die 1:100 vernetzten Polymermikronetzwerk-Kolloide (ADS 415) mit freiem Polymer (Shiftfaktor 1.3). Die Symbole kennzeichnen verschiedene Volumenbrüche: Quadrate: $F = 0.247$, Kreise: $F = 0.352$, Dreiecke: $F = 0.451$, Rauten: $F = 0.5$. Alle weiteren Angaben s. Abb. 6.17. Fitparameter: $R = 291$ nm, $s = 0.07$.

Man erkennt in den Abbildungen eine qualitative Übereinstimmung von $S(q)_{\text{exp}}$ mit theoretisch berechneten statischen Strukturformfaktoren für ein „harte Kugel“-Modell (vergl. Kap. 2.4.2., Abb. 2.18) in der Umgebung des Strukturformfaktormaximums bis zu einem Volumenbruch von $\Phi \approx 0.35$. Quantitative Abweichungen ergeben sich vorallem im vorderen Winkelbereich für $qR < 2$ und für den q -Bereich hinter der Lage des ersten Strukturformfaktormaximums $S(q_{\text{max}})$. Die Abweichungen im vorderen q -Bereich sind apparativ durch die dort auftretende Vorwärtsstreuung zu erklären. Man erkennt, daß vor allem die Ergebnisse für kleine Volumenbrüche im vorderen qR -Bereich sehr empfindlich auf Vorwärtsstreuung reagieren (s. Abb. 6.17, $\Phi = 0.158$ (Quadrate))

und Abb. 6.18, $\Phi = 0.152$ (Quadrate)). In Abbildung 6.19 sind Abweichungen solcher Art deshalb nicht zu beobachten, weil hier nur Volumenbrüche mit $\Phi \geq 0.247$ dargestellt sind. Die Abweichungen hinter $S(q_{\max})$ (für $qR > 3.5$) sind auf die dort auftretende schwache Teilchenstreuung in der Nähe des Formfaktorminimums zurückzuführen und schon im Zusammenhang mit den Erkenntnissen Puseys [Pus90] diskutiert worden (s.o.). Auffallend ist auch, daß für große Kolloidkonzentrationen keine Übereinstimmung mehr zwischen Theorie und Experiment erreicht werden kann. Die experimentellen Ergebnisse liegen ab einem Volumenbruch von $\Phi \sim 0.45$ permanent bei zu niedrigen $S(q)$ -Werten im Vergleich zu den dazugehörigen Theoriekurven.

Um einen quantitativen Eindruck bezüglich der Lage der Maxima im Vergleich zu den theoretischen Vorhersagen zu erhalten, ist in Abbildung 6.20 die Lage der ersten Strukturfaktormaxima q_{\max} in Abhängigkeit vom Volumenbruch für alle Vernetzungsdichten zusammengefaßt. Zum Vergleich ist als durchgezogene Linie die Lage der Maxima für polydisperse „harte Kugeln“ mit $\sigma = 0.07$ mit eingezeichnet. Mit aufgeführt in der Abbildung sind die über SLS gemessenen Ergebnisse für die statischen Strukturfaktoren von 1:10 vernetzten (von C. Pies für diesen Zweck freundlicherweise zur Verfügung gestellten) Polymermikronetzwerken (ADS 249), deren Potential in vorangegangenen bzw. noch laufenden Arbeiten dieser Arbeitsgruppe als „harte Kugel“-ähnlich befunden worden ist [Kir96, Pieip].

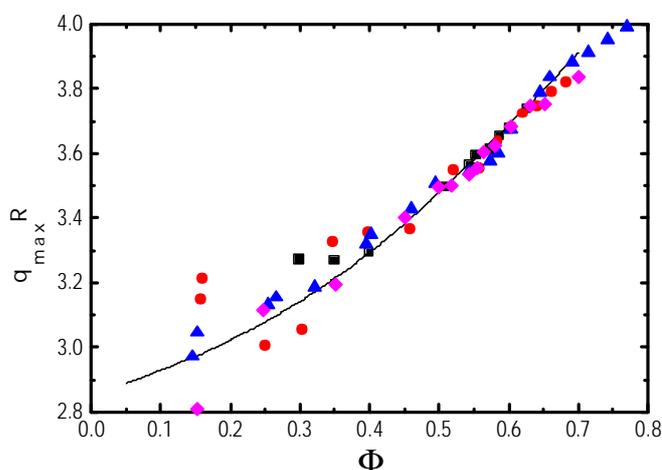


Abb. 6.20: Auftragung der Lagen des Strukturfaktormaximums in q_{\max} gegen den Volumenbruch für 1:10 (Quadrate), 1:50 (Kreise), 1:72 (Dreiecke) und 1:100 (Rauten) vernetzte Polymermikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verhalten polydisperser „harter Kugeln“ mit $\sigma = 0.07$ (aus den $S(q)$ -Fits gemäß den Abbildungen 6.17 bis 6.19). Zur optimalen Beschreibung der experimentellen Daten mit dem Strukturfaktor des „harten Kugel“-Systems mußte der Radius der Mikronetzwerke (1:10: 169 nm, 1:50: 267 nm, 1:72: 238 nm, 1:100: 291 nm) auf $q_{\max}R$ reskaliert werden.

Die Lage von q_{\max} in Abbildung 6.20 verschiebt sich mit dem Volumenbruch so, wie es für via Integralgleichungstheorie und PY-Näherung berechnete „harte Kugeln“ theoretisch erwartet wird. Die beobachtete Streuung der Werte für niedrige Volumenbrüche ($\Phi < 0.4$) ist auch hier auf apparative Effekte (Vorwärtsstreuung) zurückzuführen. Allerdings mußte zur optimalen Beschreibung der experimentellen Daten mit den Theoriekurven für „harte Kugeln“ der in $q_{\max}R$

eingehende Radius der Mikrogele entsprechend reskaliert werden. Die dabei ermittelten R -Werte stimmten mit den Ergebnissen aus der Teilchencharakterisierung via SLS in 2-EtN (s. Kap. 4.3.3, Abb. 4.16) mit Ausnahme der ADS 372 annähernd überein. Für die 1:72 vernetzten Mikronetze entspricht der in Abbildung 6.20 ermittelte Wert überraschenderweise ziemlich genau dem Ergebnis aus der Teilchencharakterisierung mittels SLS in THF (s. Kap. 4.3.3, Abb. 4.17). Die Diskrepanz zwischen aus SLS, DLS und Phasenverhalten gewonnenen Teilchenradienwerten (s. Kap. 4.3.5, Tab. 4.6 und 6.1.1, Tab. 6.2) findet sich also auch bei der Untersuchung des statischen Strukturfaktors wieder, was angesichts der Identität der Untersuchungsmethode auch nicht weiter verwundert.

Eine weitere Möglichkeit, die experimentellen Daten quantitativ mit den aus den verschiedenen Vernetzungsdichten resultierenden unterschiedlichen Wechselwirkungspotentialen zu vergleichen, ist die Auftragung der Amplitude von $S(q_{\max})$ in Abhängigkeit vom Volumenbruch. Dies ist in Abbildung 6.21 gezeigt.

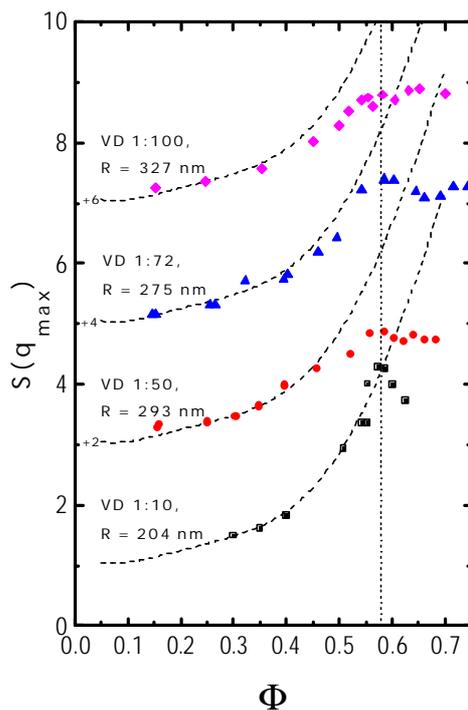


Abb. 6.21:

Auftragung der Amplitude des Strukturfaktormaximums in Abhängigkeit vom Volumenbruch für 1:10 (Quadrate), 1:50 (Kreise), 1:72 (Dreiecke) und 1:100 (Rauten) vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Verhalten polydisperser „harter Kugeln“ mit $s = 0.07$ (aus den $S(q)$ -Fits gemäß den Abbildungen 6.17 bis 6.19). Zur besseren Übersicht sind die experimentellen Daten und zugehörigen Theoriekurven der einzelnen Vernetzungsdichten zueinander um den in der Abbildung eingetragenen Summanden geschiftet worden. Mit eingezeichnet ist zur besseren Orientierung eine Hilfslinie (gepunktet) beim Volumenbruch $\Phi_G = 0.58$ für den von Woodcock per Computer-Simulation berechneten Glasübergang „harter Kugeln“ [Woo76] (s. Kap. 2.3.1). Mit angegeben sind auch die Teilchengrößen im gequollenen Zustand, wie sie über das Phasenverhalten durch Skalierung der Volumenbruchskala auf „harte Kugeln“ erhalten worden sind (s. Tab. 6.2).

Im Unterschied zu den Ergebnissen in Abbildung 6.20 sind jetzt deutliche Unterschiede im Verhalten der untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide zu dem „harter Kugeln“ erkennbar. Zunächst einmal fällt auf, daß für die niedriger vernetzten Mikrogele Volumenbrüche angesetzt werden konnten, welche schon oberhalb der dichtesten Kugelpackung bei $\Phi_{RCP} = 0.64$ liegen. Es sei daran erinnert, daß alle dargestellten Volumenbrüche durch Skalierung des Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“ ermittelt worden sind. Eine Skalierung auf ein „weicheres“ repulsives Potential hätte also die Ermittlung noch höherer Volumenbrüche zur Folge. Eine mögliche

Erklärung für dieses Verhalten wäre eine zunehmende Entquellung der Teilchen bei steigender Konzentration; d.h. die Mikronetzwerke haben bei zu hohen Volumenbrüchen nicht mehr die Möglichkeit, genügend Lösungsmittel aufzunehmen.

Im Falle der 1:10 vernetzten Teilchen folgt das Anwachsen von $S(q_{\max})$ mit zunehmender Konzentration zunächst dem Verlauf der theoretisch berechneten Kurve bis zu einem Volumenbruch von $\Phi_G \approx 0.58$ (Φ_G = Kolloid-Glasübergang aus Woodcock's Simulationen [Woo76], s. Kap. 2.3.1). Dort findet ein „Abknicken“ von $S(q_{\max})$ statt. Diese Beobachtung stellt das „harte Kugel“-Verhalten der 1:10 vernetzten Mikronetzwerke nicht grundsätzlich in Frage: Abgesehen davon, daß die PY-Näherung zur Berechnung der theoretischen statischen Strukturfaktoren für $\Phi > 0.5$ ohnehin nicht mehr streng gültig ist [Sal93], könnte das „Abknicken“ durch ein nichtergodisches Einfrieren einer Nichtgleichgewichtsstruktur am Kolloid-Glasübergang zu erklären sein. Dies wäre physikalisch sinnvoll und wird durch den beobachteten Wert für den Volumenbruch am Ort des „Abknickens“ auch ziemlich genau bestätigt. Das „Abknicken“ von $S(q_{\max})$ könnte aber auch mit einer zunehmenden Deformation der Teilchen im Zusammenhang stehen. Allerdings ist mit Deformation erst dann zu rechnen, wenn sich die Mikrogele mit zunehmender Teilchenkonzentration gegenseitig berühren können, und es ist fraglich, ob damit schon bei 58%iger Raumfüllung durch die Kolloide zu rechnen ist. Deformation ist aber auf jeden Fall für den Umstand zu diskutieren, daß es möglich war, Volumenbrüche oberhalb von Φ_{RCP} einzuwiegen, wie in Abbildung 6.21 auch tatsächlich beobachtet werden kann.

Ein „Abknicken“ von $S(q_{\max})$ im Bereich von Φ_G wird in Abbildung 6.21 auch für die niedriger vernetzten Kolloide beobachtet, allerdings in Form einer „Arretierung“. Dieser Unterschied im Verhalten bei Φ_G sollte jedoch nicht überbewertet werden. Dem aufmerksamen Beobachter wird nicht entgangen sein, daß für die 1:50 und 1:72 vernetzten Kolloide in unmittelbarer Umgebung von Φ_G zunächst ebenfalls ein „Abknicken“ von $S(q_{\max})$ geschieht, bevor sich bei der Detektion noch höherer Volumenbrüche für $S(q_{\max})$ ein Gleichgewichtswert einzustellen scheint. Wahrscheinlich sind für die ADS 249 im Konzentrationsbereich $\Phi > \Phi_G$ nicht genügend Proben untersucht worden. Was die niedriger vernetzten Polymermikrogele vom Verhalten der 1:10 vernetzten Kolloide dagegen signifikant unterscheidet, sind die deutlichen Abweichungen von den Theoriekurven ab Konzentrationen bei spätestens $\Phi \approx 0.5$. Diese Beobachtung spricht deutlich dafür, daß beim „Arretieren“ von $S(q_{\max})$ Deformationseffekte wohl keine Rolle spielen. Teilchendeformationen sollten nur bei Volumenbrüchen auftreten, bei denen ein Kontakt der Kolloide untereinander möglich ist. Dies ist bei Konzentrationen von $\Phi \approx 0.5$, ab denen die beobachteten Abweichungen auftreten, sicherlich noch nicht der Fall. Zwar würde der Vergleich mit PY-berechneten Theoriekurven größerer Polydispersität (\rightarrow kleinere $S(q_{\max})$) (s. Kap. 2.4.2, Abb. 2.19) in Abbildung 6.21 zu einer besseren Anpassung zwischen Experiment und Theorie führen. Es ist aber nicht einzusehen, warum die niedriger vernetzten Mikrogele auf

einmal polydisperser sein sollten, als die vorab erzielten Ergebnisse aus Teilchencharakterisierung ($\sigma = 5\%$, s. Kap. 4.3.1, Tab. 4.4) und Anpassung der experimentell bestimmten $S(q)$ an theoretisch berechnete Kurven (s. Abb. 6.17 bis 6.19) ergaben. Man könnte erwarten, daß der Grad der Abweichungen im Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte der untersuchten Teilchen zu sehen ist und demnach von der Weichheit ihres Potentials und dem Anteil freier Polymerketten in der Dispersion (steigend mit zunehmender Vernetzungsdichte, s. Kap. 4.2.3, Tab. 4.2) abhängt. Tatsächlich sind die größten Abweichungen für die ADS 415 zu beobachten. Hier treten bereits bei einem Volumenbruch von $\Phi \approx 0.45$ Diskrepanzen zwischen den experimentell ermittelten Daten und den Theoriewerten auf. Um so bemerkenswerter ist es aber, daß die Ergebnisse der ADS 372 (1:72) besser mit den theoretischen Daten zu vereinbaren sind, als die Ergebnisse der ADS 259 (1:50). Offensichtlich scheint der Grad der Abweichung mit der Größe der Teilchen im gequollenen Zustand (zur Verdeutlichung in Abbildung 6.21 mit angegeben) zu korrelieren. Diese Beobachtung steht im Zusammenhang mit dem Verhältnis zwischen der Länge der losen Kettenenden Δ („dangling ends“) auf der Kugeloberfläche zum Gesamtradius der Teilchen R .

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt worden ist, können Teilchen mit längeren losen Kettenenden auf der Kugel-Oberfläche auf einer größeren Längenskala miteinander wechselwirken. Das Verhältnis Δ/R sollte sich also auf das Paarpotential der Mikrogele auswirken. Die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen der Länge der „dangling ends“ zum aus dem Phasenverhalten bestimmten, gequollenen Teilchengesamtradius im organischen Lösungsmittel sind in Tabelle 6.4 für die in den Abbildungen 6.20 und 6.21 diskutierten, vier Vernetzungsdichten zusammengefaßt.

Tab. 6.4:

Synthetisierte Ansätze	ADS 249	ADS 259	ADS 372	ADS 415
Vernetzungsdichten	1:10	1:50	1:72	1:100
R_{Kolloid}	204	293	275	327
Δ/R	0.0117	0.0406	0.0623	0.0728

Verhältnisse zwischen der Länge der „dangling ends“ Δ zum gequollenen Teilchenradius R in 2-EtN (ermittelt über das Phasenverhalten durch Skalierung der Volumenbruchskala auf „harte Kugeln“) für Polymermikronetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Teilchengröße und Vernetzungsdichten.

Dabei wurde die Annahme gemacht, daß die durchschnittliche Ausdehnung eines „dangling end's“ auf der Kugeloberfläche aus der durchschnittlichen Kettenlänge L_{Kette} einer Polymerkette zwischen zwei Vernetzern berechnet werden kann [Bah98]. Auf die Kettenlänge eines

„dangling end's“ kommt man durch Multiplikation der Länge einer Monomereinheit mit der Anzahl der Monomere zwischen zwei Vernetzern (vergl. Kap. 4.1), welche wiederum durch die stöchiometrische durchschnittliche Vernetzungsdichte gegeben ist. Für die Länge einer Monomereinheit wurde der Wert 0.238 nm angesetzt ([Brl75], s. Kap. 4.2.3).

Man erkennt in Tabelle 6.3, daß das Verhältnis zwischen L_{Kette} der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche zum Gesamtradius der Teilchen offensichtlich in keinem Zusammenhang mit den in Abbildung 6.21 dargestellten Abweichungen der experimentellen $S(q_{\text{max}})$ zu den Theoriekurven steht. Im Gegensatz zum dortigen Verhalten der ADS 372 (Dreiecke) fällt das Verhältnis Δ/R für die 1:72 vernetzten Mikrogele in Tabelle 6.3 nicht aus dem Rahmen. Womöglich ist die Annahme, daß die durchschnittliche Ausdehnung eines „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche aus seiner Kettenlänge L_{Kette} berechnet werden kann, so nicht aufrechtzuerhalten. Die Berechnung der Oberflächenbelegung in Kapitel 4.1 hat gezeigt, daß für alle Vernetzungsdichten eine knäuelartige Anordnungsweise der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche, wie dies bereits in Kapitel 2.4.1 (s. Abb. 2.16) angesprochen worden ist, möglich sein sollte. Die Untersuchungen in Kapitel 5 haben darüberhinaus ergeben, daß aufgrund der abnehmenden Verteilungsdichte der Vernetzer in Richtung Kolloidoberfläche im Falle der in dieser Dissertation untersuchten Polymermikronetzwerke in Wirklichkeit von einer noch niedrigeren Belegungsdichte auszugehen ist. Dies wiederum hätte für die „dangling ends“ die Möglichkeit einer noch verbreiteteren, in der Literatur als „mushroom“ bezeichneten Anordnung zur Folge; wobei der Effekt des freien Polymers im Lösungsmittel diesbezüglich noch gar nicht abgeschätzt werden kann. Falls dies zutrifft, wären die Oberflächeneigenschaften der Polymermikronetzwerk-Kolloide tatsächlich unabhängig von der Vernetzungsdichte und der daraus resultierenden Kettenlänge der „dangling ends“.

6.2.2. Der Einfluß des Teilchenradius und des freien Polymers

In diesem Kapitel sollen zwei Effekte, der Einfluß des Teilchenradius und der freien Polymerketten innerhalb der Kolloiddispersionen auf den statischen Strukturfaktor näher untersucht werden. Dazu wurden konzentrierte Proben sowohl der via klassischer Emulsionspolymerisation synthetisierten Ansätze ADM 112 (1:100) und ADM 113 (1:50) mit freiem Polymer als auch der modifiziert aufgearbeiteten ADS 415 (1:100) (s. Kap. 4.2.4) ohne freies Polymer mittels SLS untersucht. Die experimentelle und theoretische Ermittlung der statischen Strukturfaktoren geschah in derselben Weise, wie dies für die 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Mikrogele mit freiem Polymer in Kapitel 6.2.1 geschehen ist. Wie weiter oben bereits erwähnt, trat auch bei den

polymerfreien Teilchen die Problematik auf, daß zur Anpassung der Theoriekurven an experimentelle Streuintensitäten zwei verschiedene Radienwerte gewählt werden mußten: Einer aus dem Phasenverhalten zur Definition der thermodynamischen Volumenbruch-Skala, der andere geometrische Radius zur Beschreibung des Teilchenformfaktors aus der Statik. Abbildung 6.22 zeigt exemplarisch die Abbildung 6.16 analoge Vorgehensweise zur Ermittlung der Theoriekurven.

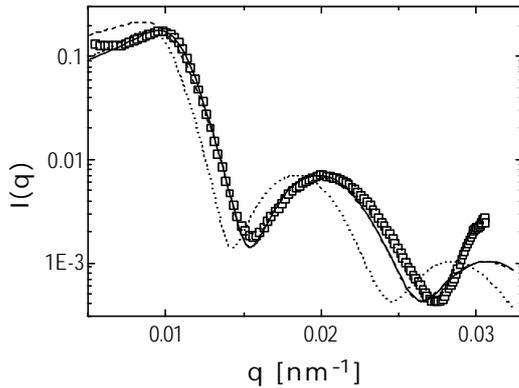


Abb. 6.22:

Versuch einer Anpassung mit Hilfe des Programms PYCALC berechneter Streuintensitäten an experimentell bestimmte Streuintensitäten einer konzentrierten Probe (S4kf, s. Anhang E) 1:100 vernetzter PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 415) in 2-EtN ohne freies Polymer. Für die Theoriekurven wurden folgende Parameter verwendet: $s = 0.06$, $F = 0.364$, $R = 324$ nm (gepunktete Linie); $s = 0.06$, $F = 0.262$, $R = 291$ nm (gestrichelte Linie); $s = 0.06$, $F = 0.364$, $R = 291$ nm (durchgezogene Linie).

Die experimentellen Ergebnisse für $S(q)$ wurden als $q_{\max}R$ bzw. $S(q_{\max})$ versus Φ in derselben Weise wie in den Abbildungen 6.20 und 6.21 aufgetragen. Dies ist in den beiden Abbildungen 6.23 und 6.24 geschehen. Die Teilchenradien und Radienpolydispersitäten der ADM 112 und 113 entnehme man Kapitel 4.3.1, Tabelle 4.4 und Kapitel 4.3.4, Tabelle 4.5. Zur Verdeutlichung des Radienunterschiedes im Vergleich zu den ADS-Ansätzen sind die Teilchenradien der ADM 112 und 113 nebst dem Verhältnis Δ/R in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Tab. 6.5:

	R_H (Emulsions) aus DLS	R (2-EtN) aus PV	S	$R_{\Delta}/R_{\text{kolloid}}$
ADM 113 (1:50)	102.4 nm	180 nm	5.43	0.0661
ADM 112 (1:100)	89.6 nm	184 nm	8.7	0.1293

Zusammenfassung der Teilchenradien in Emulsion, gequollen in Lösungsmittel, der daraus gemäß Gleichung (4-1) resultierende Quellungsgrad und das Verhältnis zwischen der Länge der „dangling ends“ D zum gequollenen Teilchengesamtradius R im organischen Lösungsmittel für die 1:50 bzw. 1:100 vernetzten Polymer-Mikronetzwerk-Kolloide ADM 113 und ADM 112 mit freiem Polymer. Die Bestimmung von R (2-EtN) erfolgte dabei aus dem Phasenverhalten (PV) der Teilchen (bildlich nicht dokumentiert).

Aufgrund des gefundenen Anteils freier Polymerketten auch in den ADM-Ansätzen (s. Kap. 4.2.3, Tab. 4.2) wurde für R_H in Tabelle 6.4 der gemäß Kapitel 4.3.1, Gleichung (4-9) korrigierte Emulsionsradiuswert eingesetzt. Der gequollene Wert für den Radius in 2-EtN ergab sich

durch Skalierung des (bildlich nicht dokumentierten) Phasenverhaltens kristallisierender Proben auf „harte Kugeln“. Dies definierte zugleich die in den Abbildungen 6.23 und 6.24 angegebenen Volumenbrüche auf absoluter thermodynamischer Skala. Anders wäre auch ein direkter Vergleich mit den auf dieselbe Weise berechneten Volumenbrüchen der seifenfrei hergestellten ADS-Teilchen nicht sinnvoll. Alle weiteren Angaben zu den in diesem Kapitel untersuchten Proben finden sich zusammengefaßt in Anhang E.

Für die 1:100 vernetzten Mikrogele ohne freies Polymer wurde zur Berechnung der Volumenbrüche derselbe Quellungsgrad angesetzt, wie bei den Proben, die freie Polymerketten enthalten (s. Anhang E). Es wurde also davon ausgegangen, daß das Quellverhalten der Mikrogele durch die Anwesenheit von freien Polymerketten in der Dispersion nicht beeinflusst wird. Zwei deutliche Unterschiede sind in Abbildung 6.23 im Vergleich zu 6.20 zu erkennen: Zum einen kann man für ADM 113 und ADM 112 (Kreise und Rauten) eine weitaus geringere Streuung der experimentellen Werte im vorderen q -Bereich beobachten, als dies für die ADS-Ansätze der Fall ist. Dies hängt mit den synthesebedingten generell geringeren Teilchengrößen der via klassischer Emulsionspolymerisation hergestellten Mikronetzwerke zusammen (s. Kap. 4.2.1). Eine geringere Teilchengröße verschiebt den statischen Strukturfaktor zu größeren Streuvektoren hin. Eine Bestimmung von $S(q_{\max})$ kann deshalb unter weitaus geringerer Störung durch Vorwärtsstreuung erfolgen.

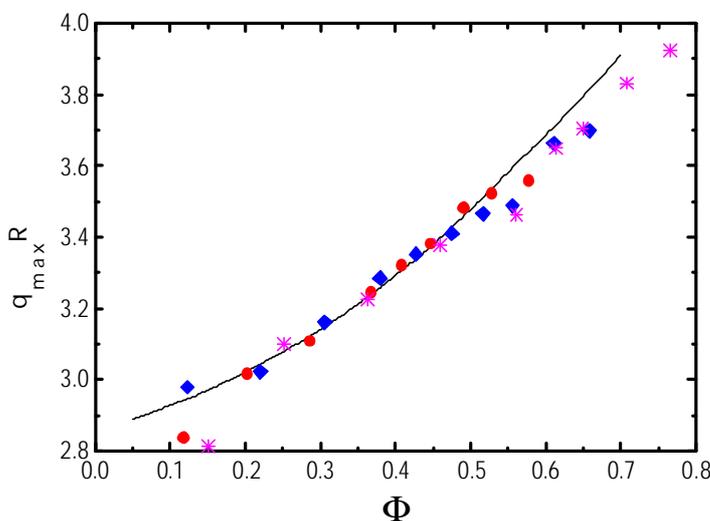


Abb. 6.23:

Auftragung der Lagen des Strukturformaximums in q_{\max} gegen den Volumenbruch für 1:50 (ADM 113, $R = 180$ nm, Kreise) und 1:100 (ADM 112, $R = 184$ nm, Rauten) vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer bzw. für 1:100 (ADS 415, $R = 327$ nm, Sterne) vernetzte Mikrogele ohne freies Polymer. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verhalten polydisperser „harter Kugeln“ mit $s = 0,07$. Zur optimalen Beschreibung der experimentellen Daten mit den Struktur Faktoren des „harte Kugel“-Systems mußte der Radius der Polymernetzwerke-Kolloide

(1:50 (ADM 113, mit freiem Polymer): 161 nm, 1:100 (ADM 112, mit Polymer): 163 nm, 1:100 (ADS 415, ohne Polymer): 291 nm) auf $q_{\max} R$ reskaliert werden.

Für das Verständnis der Natur der Polymernetzwerke wichtiger ist aber die Beobachtung, daß es bezüglich der Positionen von $S(q_{\max})$ bereits ab einem Volumenbruch von $\Phi \approx 0,5$ zu deutlichen Abweichungen im Vergleich zu den Theoriewerten für „harte Kugeln“ kommt. Im Vergleich dazu traten solche Abweichungen in Abbildung 6.20 erst bei Volumenbrüchen von $\Phi > 0,6$ auf und dort auch nur für die 1:50 bzw. 1:72 vernetzten Mikrogele. Festzustellen ist noch,

daß zur optimalen Beschreibung der Daten mit dem Strukturfaktor des Systems „harter Kugeln“ der Radius der ADM-Ansätze auch hier mit Werten angepaßt werden mußte, die deutlich unter den via DLS aus der Teilchencharakterisierung gewonnenen Daten liegen (s. Kap. 4.3.4, Tab. 4.5).

Bei der Auftragung der Amplitude von $S(q_{\max})$ gegen den Volumenbruch in Abbildung 6.24 wurden zum direkten Vergleich die Ergebnisse der entsprechenden ADS-Systeme aus Abbildung 6.21 mit eingezeichnet.

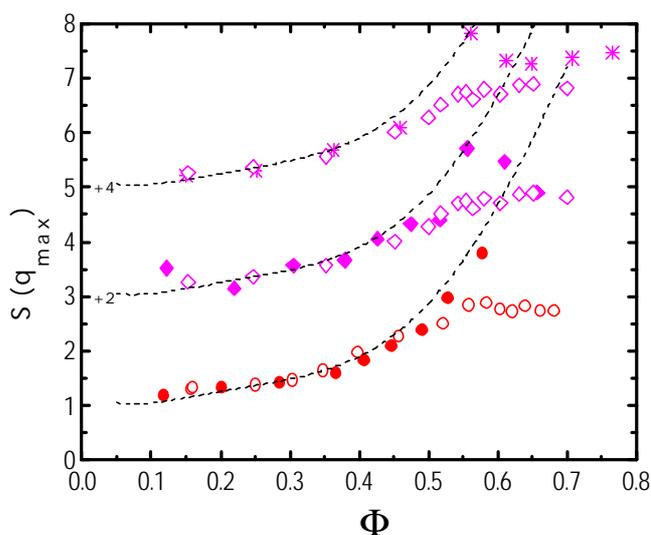


Abb. 6.24:

Auftragung der Amplitude des Strukturformmaximums in Abhängigkeit vom Volumenbruch für Polymernetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Teilchengröße mit bzw. ohne freies Polymer.

Geschlossene Kreise: ADM 113 (1:50, $R = 180$ nm) mit freiem Polymer;

geschlossene Rauten: ADM 112 (1:100, $R = 184$ nm) mit freiem Polymer;

Sterne: ADS 415 (1:100, $R = 327$ nm, ohne freies Polymer).

Zum direkten Vergleich sind die Ergebnisse für dieselben Vernetzungsdichten aus Abbildung 6.21 mit eingezeichnet:

Offene Kreise: ADS 259 (1:50, $R = 291$ nm) mit freiem Polymer; offene Rauten: ADS 415

(1:100, $R = 327$ nm) mit freiem Polymer.

Die gestrichelten Linien entsprechen dem Verhalten polydisperser „harter Kugeln“ mit $s = 0.07$. Zur besseren Übersicht wurden die experimentellen Daten und zugehörigen Theoriekurven der einzelnen Vernetzungsdichten zueinander um den in der Abbildung eingetragenen Summanden geshiftet dargestellt.

Verglichen mit den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 6.21 verhalten sich die ADM-Ansätze (geschlossene Kreise und Rauten) und die ADS 415 ohne freies Polymer (Sterne) eher wie die 1:10 bzw. 1:72 vernetzten Polymernetzwerke. Deutliche Abweichungen zu den Ergebnissen der ADS-Systeme mit freiem Polymer gleicher Vernetzungsdichten (offene Kreise und Rauten) ab einem Volumenbruch von $\Phi \sim 0.5$ sind nicht zu übersehen. Dies bestätigt die Ergebnisse aus Abbildung 6.21, daß für das Verhalten des statischen Strukturfaktors das in Tabelle 6.4 angegebene Verhältnis zwischen der Länge der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche Δ zum Gesamtradius der Teilchen R irrelevant ist. Eine Abhängigkeit der Abweichungen vom Teilchenradius, wie dies für die Ergebnisse in Abbildung 6.21 vermutet worden ist, kann in Abbildung 6.24 nicht festgestellt werden: Die ADS 415 ohne freies Polymer verhalten sich dort genauso wie die wesentlich kleineren ADM 112 und ADM 113. Es sieht eher so aus, daß die Abweichungen für $\Phi < 0.5$ ein Artefakt des freien Polymers sind und daß dieses Artefakt mit zunehmender Teilchengröße verstärkten Einfluß hat. Man darf dabei aber

nicht vergessen, daß das „harte Kugel“ ähnliche Verhalten der 1:100 vernetzten Mikrogele ohne freies Polymer in Abbildung 6.24 lediglich an einem einzigen Datenpunkt bei $\Phi \sim 0.56$ beschrieben wird. Die Datendichte in Abbildung 6.24 für die dargestellten ADM-Systeme und die ADS 415 ohne freies Polymer ist gerade in dem interessanten Φ -Bereich zwischen 0.5 und 0.6 generell sehr dünn. Hier bedarf es sicherlich noch der Untersuchung weiterer Proben zur Verifizierung der Ergebnisse, was aus Zeitgründen innerhalb der vorliegenden Dissertation nicht mehr erfolgen konnte.

6.3. Kristallstrukturen

Alle in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten kristallisierenden Proben von Polymermikronetzwerk-Kolloiden enthalten eine große Anzahl zufällig angeordneter Kristallite. Im Gegensatz zur fluiden Phase zeigen Kristallite neben der Nahordnung eine ausgeprägte Fernordnung. Die Kristallgitter innerhalb eines Kristallits können durch ein räumliches Koordinatensystem beschrieben werden, dessen kleinste Zelle die Elementarzelle ist. Die aus unterschiedlichen Gitterkonstanten und Winkeln zwischen den Basisvektoren resultierenden sieben Kristallsysteme können nebst den vierzehn Bravais-Gittern, die sich aus verschiedenen Varianten ergeben, in den meisten gängigen Lehrbüchern nachgeschlagen werden [Kit83, Atk90, Wes92].

Bis vor zehn Jahren blieb trotz der wichtigen Rolle, die „harte Kugeln“ in der Entwicklung von Flüssigkeitstheorien spielen, die Struktur „harter Kugel“-Kristalle immer noch relativ unsicher. Wegen der kurzreichweitigen, isotropen Natur des „harte Kugel“-Potentials wurde jedoch generell eine dichteste Packung akzeptiert. Viele Arbeiten nahmen dabei eine kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc: „face-centred-cubic“) an. Weil der Unterschied in freier Energie pro Teilchen zur hexagonal dichtesten Packung (hcp: „hexagonally-closed-packed“) extrem klein ist ($\pm 2 \cdot 10^{-3} k_B T$), erschien es naheliegend, eine „random stacking“- (rs-) Struktur mit einer zufälligen Stapelabfolge von fcc und hcp zu prognostizieren [Pus90].

Inzwischen konnte in vielen Arbeiten sowohl für „harte Kugeln“ [PvM89a, Seg95] als auch für „weiche“ Mikrogele [Pau96] experimentell bestätigt werden, daß kolloidale Kristallite bei Konzentrationen im Koexistenzbereich eine rs-dichtgepackte Latex-Struktur mit einem starken Bragg-Peak in unmittelbarer Umgebung des Hauptmaximums des statischen Strukturformfaktors bei $(qR)_{\text{Bragg}} \approx 3.475$ bilden. Die Ergebnisse aus der Literatur sind für sterisch stabilisierte PMMA-

Teilchen als Modellsysteme für „harte Kugeln“ und vernetzte PMMA-Teilchen als Modellsysteme für „weiche“ Kugeln“ in den Abbildungen 6.25 und 6.26 gezeigt.

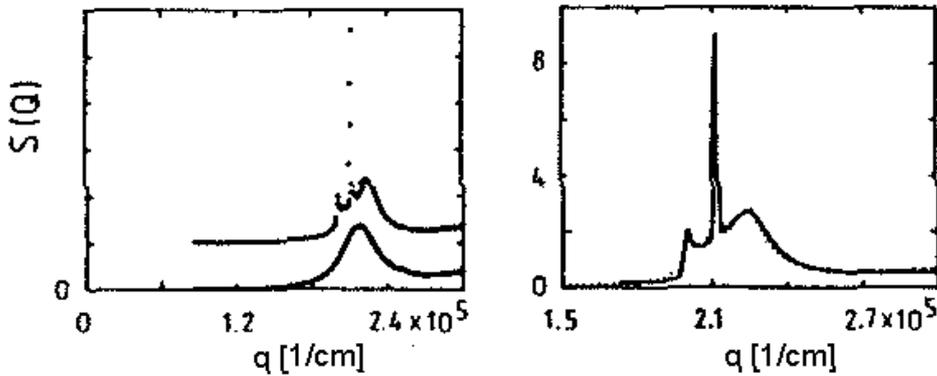


Abb. 6.25:

(links): Statische Strukturfaktoren für eine sterisch stabilisierte PMMA-Probe knapp unterhalb von F_M . Untere Kurve: Metafluide Phase, obere (geschiftete) Kurve: Polykristalline Phase;
 (rechts): Vergleich der experimentell bestimmten Daten aus der linken Abbildung mit theoretischen Werten für eine komplette rs-Stapelfolge ($a = 0.5$) [PvM89a].

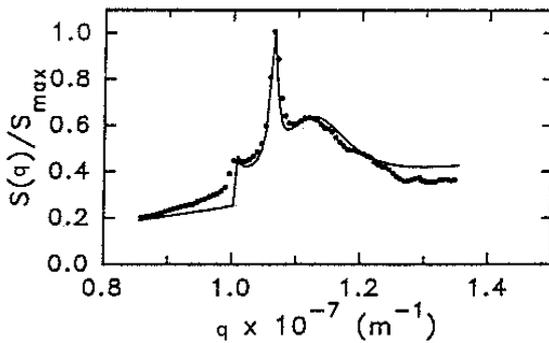
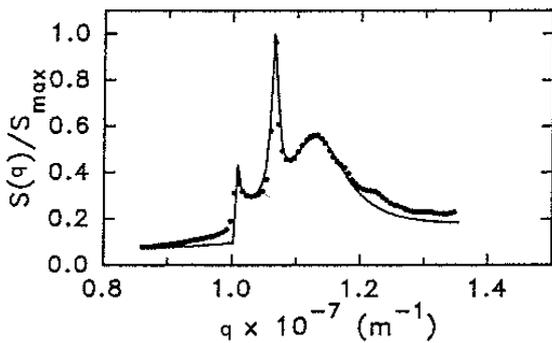


Abb. 6.26:

Berechnete statische Strukturfaktoren für aus rs-Stapelfolgen zusammengesetzte Kristallite „harter Kugeln“ verglichen mit vernetzten PMMA-Mikrogelen in (oben) koexistenten bzw. (unten) vollständig kristallisierten Bereichen des Gleichgewichtsphasendiagrammes. Punkte: Experimentelle Daten. Linien: Theoriewerte [Pau96].



Bei den untersuchten Proben in den Abbildungen 6.25 und 6.26 handelte es sich um Dispersionen in der Nähe der Konzentration des Schmelzpunkts bei Φ_M , bei der die Kristallisation sehr schnell geschieht. Am gemessenen $S(q)$ konnte eine etwas ungewöhnliche Form für eine Kristallstruktur beobachtet werden. Anstatt ausschließlicher scharfer Bragg-Reflexe trat außerdem ein breites strukturelles Band diffuser Streuung auf. Dieses implizierte einige Unordnungen im Kristall, und es schien natürlich, diese mit Stapelfehlern zu assoziieren. Demgemäß konnte der gemessene statische Strukturfaktor verglichen werden mit den berechneten für Strukturen,

welche eine zufällige Stapelabfolge von fcc und hcp gleich hoher Packungsdichte besitzen. Zur Quantifizierung der Stapelordnung wurde ein Stapelkoeffizient α eingeführt, der durch die beiden Grenzfälle $\alpha = 0$ (hcp) und $\alpha = 1$ (fcc) definiert ist [PvM89a].

Jede dicht gepackte Struktur kann in bestimmten Orientierungen so beschrieben werden, als ob sie aus Schichten oder Ebenen aufgebaut ist. Diese Schichten werden aufeinander gestapelt und bilden so eine dreidimensionale Struktur. Sogenannte Netzebenen, die durch das Braggsche Beugungsgesetz

$$n\lambda = 2d \sin\vartheta \quad (6-6)$$

mit d : Abstand der Netzebenen,
 n : Ordnung

eingeführt wurden (das Braggsche Gesetz behandelt Röntgenstrahlen so, als würden sie an einer solchen Schar von Netzebenen reflektiert), sind einzig und allein durch die Form und Größe der Elementarzelle bestimmt. Sie haben nur imaginären Charakter und bilden ein Referenzraster, auf das die Atome in der Kristallstruktur bezogen werden. Jede Netzebenenschar wird durch drei Zahlen ((hkl), die ganzzahligen, teilerfremden, reziproken Achsenabschnitte der Netzebenen) gekennzeichnet, die als Millersche Indizes bekannt sind [Wes92]. Das Verfahren zur Indizierung von Netzebenen ist in der Literatur beschrieben [Str40, Kit83]. Aus geometrischen Gründen erfolgt eine „Auswahlregel“, d.h. für einen bestimmten Gittertyp sind nur charakteristische Kristall-Reflexe möglich [Hey97]. Für die in der Literatur für Kolloid-Dispersionen gefundenen fcc- und hcp-Strukturen handelt es sich dabei um folgende Millerschen Indizes:

fcc: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), ...

die Millerschen Indizes sind alle entweder gerade oder ungerade;

hcp: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), ...

verboten sind: $h = k+3n$ und $l = 2n+1$ (mit $n = \text{ganzzahlig}$).

Für kubische Gitter ergeben sich die Positionen der verschiedenen Bragg-Reflexe im reziproken Raum aus den Indizes und den reziproken Gittervektoren [Hey97]:

$$q_{h,k,l} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (6-7)$$

mit a : Kantenlänge der kubischen Einheitszelle.

Für eine hcp-Kristallstruktur lässt sich ein analoger Zusammenhang formulieren [Hey97]:

$$q_{h,k,l} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{8}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{3}{4}l^2}. \quad (6-8)$$

Abbildung 6.27 zeigt eine Übersicht der Reflexe in dem im Streulichtexperiment zugänglichen Bereich mit den entsprechenden Gesamtintensitäten. Neben den Reflexen für fcc- und hcp-Strukturen sind die Reflexe hervorgehoben, die von der Stapelung unabhängig sind und daher auch bei zufälliger Stapelung (rs) auftreten.

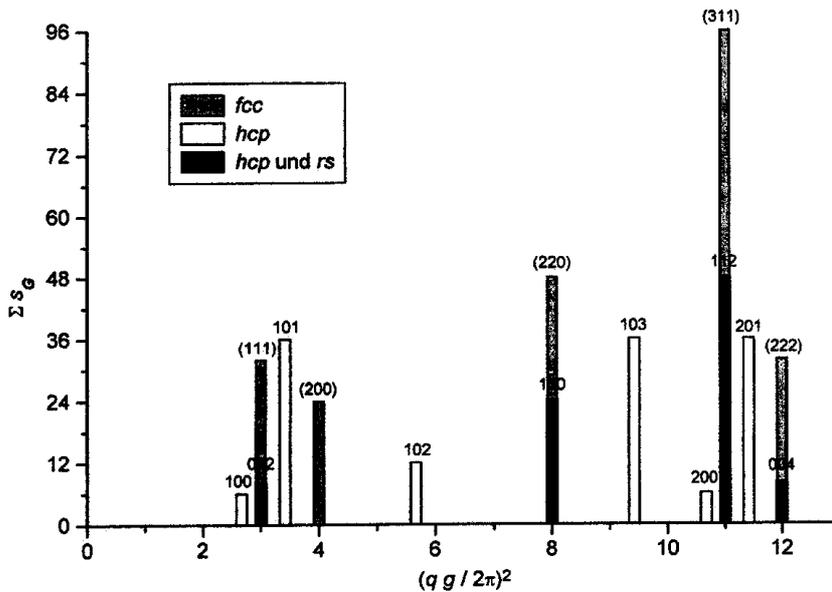


Abb. 6.27: Bragg-Reflexe der hcp-, fcc- und rs-Strukturen (ohne diffuse Streuung). Hexagonale Indizes sind ohne, kubische mit Klammern angegeben. Intensität der Reflexe: Summe der Strukturformfaktoren ΣS_G von allen äquivalenten Reflexen. Positionen der Reflexe: $(qa/2p)^2$ entspricht bei kubischen Indizes $h_c^2 + k_c^2 + l_c^2$ [Hey97].

Messung der Bragg-Reflexe

Zur Bestimmung der Kristallstruktur müssen innerhalb des Meßfensters der Lichtstreuapparatur mindestens drei Bragg-Reflexe der Probe zur Indizierung der vorliegenden Kristallstruktur vorhanden sein. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation mittels seifenfreier Emulsionspolymerisation synthetisierten Polymermikronetzwerk-Kolloide erfüllen auf Grund ihrer Größe ($R_H = 270 - 320$ nm, s. Kap. 4.3.5, Tab. 4.6) diese Voraussetzung. Ihr Kolloid-radius ist ausreichend groß für eine genügend große Anzahl an Bragg-Reflexen im Meßfenster.

Bei der herkömmlichen Debye-Scherrer-Methode zur Messung von Bragg-Reflexen wird ein monochromatischer Röntgenstrahl an eine pulverförmige Probe (deshalb auch Pulvermethode genannt) gestreut. Die Kristallite erzeugen insgesamt Beugungskegel, die man auf einem photographischen Film registriert, der auf der Innenwand der Kamera angebracht ist (s. Abb. 6.28). Im Prinzip wird dabei jeder Satz von Kristallgitter-Ebenen einen solchen Beugungskegel erzeugen, weil immer irgendwelche der zufällig orientierten Mikrokristallite gerade für eine ihrer Ebenen die Beugungsbedingung erfüllen.

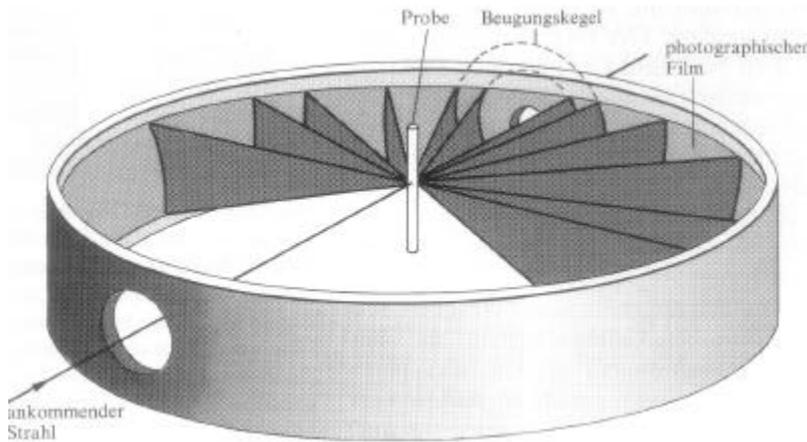


Abb. 6.28:
Herkömmliche Messung von Bragg-Reflexen nach der Debye-Scherrer- (Pulver-) Methode [Atk90].

Im Unterschied zu anderen Versuchsaufbauten, die eine Messung der Intensitätsverteilung der Debye-Scherrer-Ringe durch Flächendetektoren ermöglichen, sind bei einer konventionellen Lichtstreuapparatur nur Messungen in einer Streuebene möglich. Da, wie in Abbildung 6.29 skizziert ist, die Detektionseinheit bei der Messung unter Bragg-Bedingung nur über ein Segment des Debye-Scherrer-Ringes mittelt und der Debye-Scherrer-Ring nicht durch die Rotation der Detektionseinheit entlang des gesamten Ringes gemessen werden kann, wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation die Mittelung durch Rotation der Probe um die Zylinderachse mit einer Frequenz von ≈ 1 Umdrehung/Min. erreicht (vergl. Kap. 3.3). Gemessen wurde bei einer Winkelauflösung von $\Delta\vartheta = 1$ Grad und einer Meßdauer von 60 Sek. je Winkel.

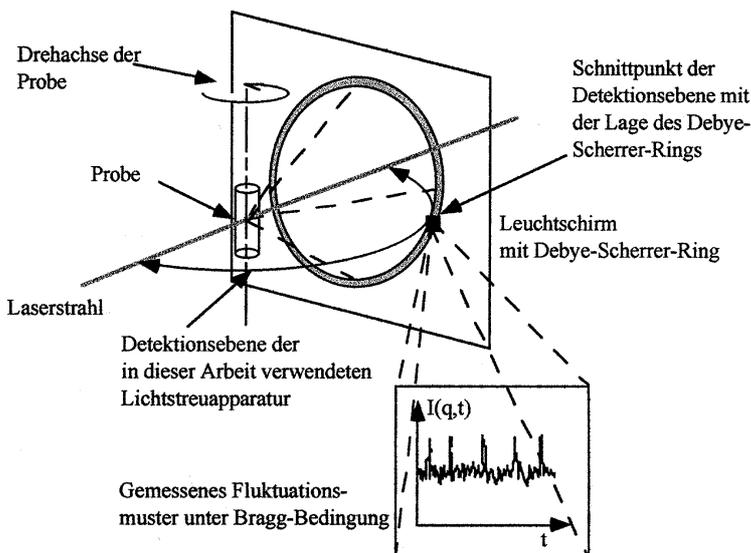


Abb. 6.29:
Schematische Abbildung des Versuchsaufbaus zur Detektion von Kristallreflexen unter Bragg-Bedingung mittels einer konventionellen Lichtstreuapparatur [Kir96].

In Abbildung 6.30 sind die auf $P(q)$ normierten (s. Kap. 4.3.3, Abb. 4.16), statischen Streulichtintensitäten von konzentrierten Dispersionen 1:50 (ADS 259), 1:72 (ADS 372) bzw. 1:100 (ADS 415) vernetzter Polymernetzwerk-Kolloide mit einem Volumenbruch kurz oberhalb von Φ_M (von oben nach unten: 0.555, 0.573, 0.559) dargestellt.

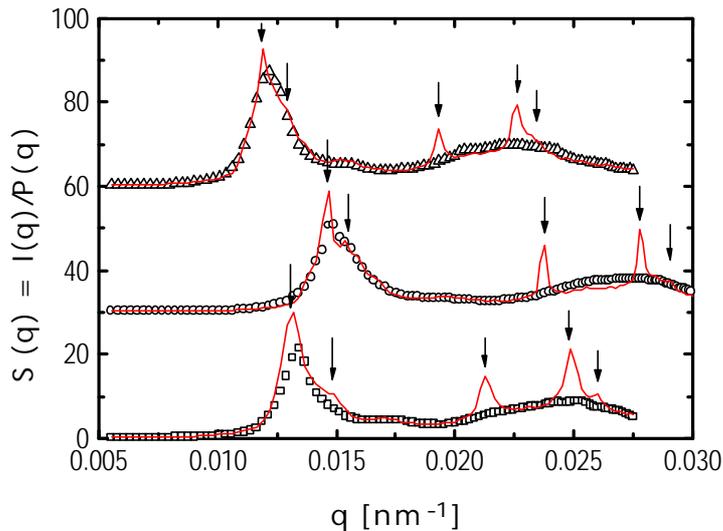


Abb. 6.30:

Auftragung der ermittelten statischen Strukturfaktoren $S(q)$ für $F \sim F_m$ der ADS 259 (Quadrate), ADS 372 (Kreise) und ADS 415 (Dreiecke) gegen den Streuvektor q . $S(q)$ ist aus dem Quotient der gemessenen $I(q)$ -Werte und den entsprechenden Kugelformfaktoren $P(q)$ aus Abbildung 4.16. berechnet worden. Die Symbole zeigen das Ergebnis für die (gestückelt gemessene, vergl. Kap. 6.2) rein fluide, metastabile Phase kurz nach dem Scherschmelzen der Proben, die durchgezogenen Linien beziehen sich auf die Messung der kristallinen Phase. Gemessen wurde bei einem Winkelabstand von 1 Grad und einer Meßdauer von 60 Sek. pro Winkel. Die Proben wurden über die ge-

samte Meßzeit mit einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung pro Minute rotiert. Die eingezeichneten Pfeile zeigen die direkt beobachteten Bragg-Reflexe an. Der Übersicht wegen wurden die Daten für die ADS 372 und ADS 415 geschiftet dargestellt.

Die Symbole zeigen den q -abhängigen Verlauf des gemessenen statischen Strukturfaktors, nachdem die jeweiligen Proben durch Schütteln auf einem Probenrad schergeschmolzen wurden, d.h. eine rein fluide Phase erzeugt worden ist. Aufgrund der in diesem Volumenbruchbereich auftretenden schnellen Nukleationsrate der Kristallisation mußte zum Erhalt der Streudaten für die metastabile fluide Phase die Meßzeit für jede einzelne Probe gestückelt werden (vergl. Kap. 6.2). Wegen der schnellen Kristallisation konnten Bragg-Reflexe bereits wenige Minuten nach Fixierung der entsprechenden Proben in der Probenhalterung gemessen werden. Die Ergebnisse der Messungen kristallisierender Proben sind in Abbildung 6.30 als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Der in allen Messungen deutlich zu erkennende (111)-Reflex der fcc-Struktur am ersten $S(q)_{\max}$ gestattet es zu überprüfen, ob eine Indizierung gemäß Gleichung (6-7) dieselbe Positionen für die weiteren fcc-Reflexe ergibt, wie sie tatsächlich auch gemessen worden sind. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 6.6 eingetragen. Man erkennt in der Tabelle, daß die für eine fcc-Kristallstruktur unter der Annahme einer Indizierung des am $S(q)_{\max}$ beobachteten Bragg-Reflexes als (111)-fcc-Reflex berechneten q -Positionen mit den gemessenen Positionen tatsächlich übereinstimmen. Deshalb ist eine Abweichung von der in der Literatur gefundenen rs-Struktur aber nicht von vornherein auszuschließen: Wie in Abbildung 6.27 zu erkennen ist, befinden sich hcp-Reflexe teilweise in enger Nachbarschaft zu fcc-Reflexen, was die Gefahr in sich birgt, von deren stärkeren Intensität überlagert zu werden. Auch fallen hcp- mit fcc-Reflexen teilweise ganz zusammen.

Tab. 6.6:

Probe	q-Positionen [nm^{-1}] der fcc-Reflexe (111), (200), (220), (311), (222)					
ADS 259	berechnet	0.01292	0.01492	0.0211	0.02474	0.02584
	gemessen	0.01292	0.01491	0.02125	0.02485	0.02601
ADS 372	berechnet	0.01442	0.01665	0.02354	0.0276	0.02883
	gemessen	0.01442	0.01683	0.02378	0.0278	0.02901
ADS 415	berechnet	0.0119	0.01374	0.01943	0.02279	0.02379
	gemessen	0.0119	0.01367	0.01933	0.02265	0.0236

Gemäß Gleichung (6-7) berechnete q-Positionen für die zu erwartenden fcc-Reflexe unter der Annahme, daß es sich bei den in Abbildung 6.29 am $S(q)_{\text{Max}}$ beobachteten Bragg-Reflexen um die jeweiligen (111)-fcc-Reflexe der einzelnen Proben handelt. Die Positionen der in Abbildung 6.29 gemessenen Bragg-Reflexe stimmen mit den berechneten Positionen überein und bestätigen die Annahme.

Um hcp-Reflexe nachzuweisen, sind die Messungen zur Bestimmung der Kristallstruktur bei einer Winkelauflösung von $\Delta\vartheta = 0.5$ Grad wiederholt worden. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung 6.31 exemplarisch an einer Messung der ADS 259 gezeigt, deren Standzeit nach Beendigung des Scherschmelzens 16.5 Tage betrug.

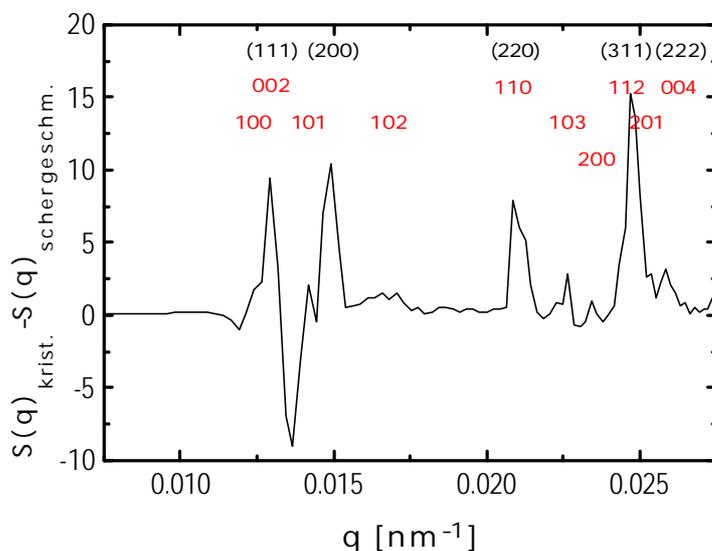


Abb. 6.31:

Ergebnisse der Bestimmung von Bragg-Reflexen via SLS für eine ADS 259-Probe, $F = 0.56$. Gemessen wurde in einem Winkelabstand von 0.5 Grad und einer Meßdauer von 60 Sek. pro Winkel. Die Proben wurden über die gesamte Meßzeit mit einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung pro Minute rotiert. Zur besseren Detektion der Bragg-Reflexe ist der statische Strukturfaktor der fluiden Phase vom $S(q)$ der kristallinen Phase subtrahiert worden. Hexagonale Indizes sind ohne, kubische mit Klammern angegeben.

Da das gemessene Intensitätsmuster prinzipiell von $S(q)$ dominiert wird, ist in Abbildung 6.31 der statische Strukturfaktor der reinen fluiden Phase, wie er direkt nach dem Scherschmelzen der Probe erhalten wurde, vom $S(q)$ der kristallinen Phase abgezogen worden. Man erkennt, daß alle in Abbildung 6.27 gezeigten Bragg-Reflexe der hcp-Struktur auch experimentell weitestgehend aufgelöst werden konnten. Der tiefe Einschnitt bei $q \sim 0.013$ ergibt sich aus der Lage des Formfaktors und der damit verbundenen Unsicherheit bei der Subtraktion von Werten mit großem Fehler. Insgesamt kann die in der Literatur für kolloidale Dispersionen „harter“ und „weicher Kugeln“ gefundene rs-Kristallstruktur aus fcc- und hcp-Gittern für die in unserem Arbeitskreis synthetisierten Polymernetzwerk-Kolloide bestätigt werden.

6.4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer kristallisieren teilweise in einer ähnlichen Weise wie die von S. Kirsch detektierten 1:10 vernetzten Teilchen [Kir96]. Eine auf die Sedimentation der Mikrokristallite zurückzuführende Phasenseparation kann ebenfalls beobachtet werden. Die am Phasengleichgewicht bestimmten Phasengrenzen lassen eine Skalierung des daraus resultierenden Koexistenzbereichs auf „harte Kugeln“ zu und definieren auf diese Weise über den Quellungsgrad die Volumenbrüche auf absoluter „thermodynamischer“ Skala. Zusätzlich zur Phasenseparation der Mikrokristallite ist aber auch ein Phasenverhalten erkennbar, wie dies bereits von Paulin et al. für „harte Kugel“-Modellsysteme beobachtet worden ist [Pau90]. Vor allem bei den Untersuchungen von Mikrogelelen ohne freies Polymer sind deutliche Anzeichen einer Kolloidsedimentation nicht zu übersehen (s. Abb. 6.12). Bei der Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit 1:50 vernetzter Kolloide gemäß den Gleichungen (6-1) und (6-2) wurde für den Dichteunterschied zwischen Kolloidkugel und Lösungsmittel vorausgesetzt, daß die in unserem Arbeitskreis untersuchten Mikrogele vom Lösungsmittel „durchspült“ werden. Genauso gut kann es sich aber auch um „nicht durchspülte“ Mikrogele handeln. Abbildung 6.32 versucht diesen Unterschied in den Eigenschaften der Mikronetzwerke zu skizzieren. Ob ein Mikrogel „durchspült“ ist oder nicht, hängt womöglich auch von der Vernetzungsdichte ab. Viskositätsmessungen der Polymermikronetzwerke in Abhängigkeit vom Volumenbruch zeigen im Vergleich zu „harten Kugel“ eine geringere Viskosität, was auf eine Durchspülbarkeit der Netzwerke hindeutet [Eckip]. Eine im Zuge einer größeren Vernetzungsdichte geringere Maschenweite der Polymermikronetzwerke sollte dagegen mit Sicherheit die Bewegung der Lösungsmittel-Moleküle durch das Mikronetzwerk-Kugel hindurch einschränken.

Handelt es sich bei den Mikronetzwerken um „nicht durchspülte“ Kugeln, so hätte dies eine erhebliche Verringerung der Dichte des Kolloids ρ_{Kolloid} und damit verbunden eine verminderte Sedimentationsrate zur Folge. Dies ist jedoch beim Phasenverhalten der untersuchten Mikronetzwerke nicht beobachtet worden. Im Gegenteil: Gerade die für die Mikrogele ohne freies Polymer festgestellte Kolloidsedimentation läßt eher auf eine Sedimentationsgeschwindigkeit der Kolloide schließen, die noch höher anzusetzen ist als die in Kapitel 6.1.2 berechnete. Die beobachtete Kolloidsedimentation beeinträchtigt die Detektion der thermodynamischen, auf reine Phasenseparation der Mikrokristallite zurückgehenden Phasengrenzen erheblich und reduziert die Anzahl auswertbarer Proben auf ein Minimum dessen, was gerade noch für die Ermittlung der Breite eines Koexistenzbereiches hinreichend ist. Für zukünftige Arbeiten erscheint es ratsam, zur Untersuchung des Phasenverhaltens ein Dispersionsmedium zu wählen,

das gegenüber den dispergierten Kolloiden brechungsindex-angepaßt ist, dessen Dichte sich jedoch hinreichend genug unterscheidet, um eine Bestimmung der thermodynamischen Phasengrenzen durch Extrapolation gemäß Paulin et al [Pau90] (s. Kap. 6.1, Abb. 6.1, oben) zu gewährleisten.

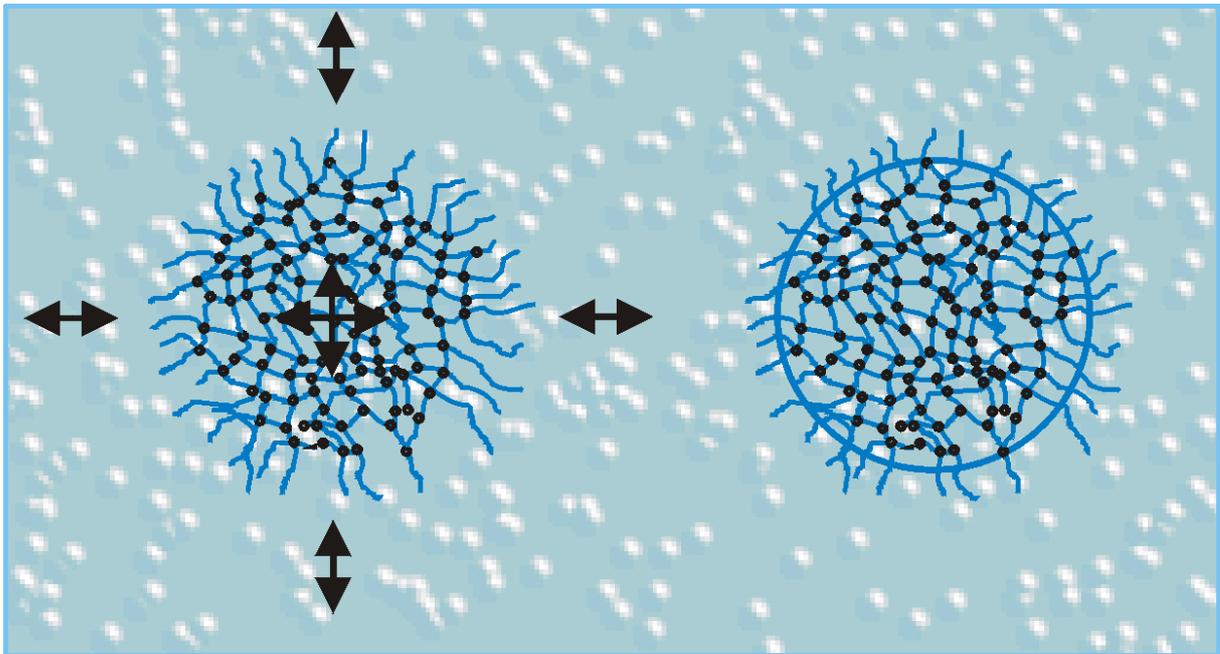


Abb. 6.32:

Skizzierung der Beziehungen der in diesem Arbeitskreis untersuchten PS-Mikronetzwerk-Kolloide zum Lösungsmittel. Links dargestellt ist der Fall einer von den Lösungsmittel-Molekülen „durchspülten“ Kugel, rechts der Fall einer „nicht-durchspülten“ Kugel, in der also die Lösungsmittel-Moleküle integrale Bestandteile des Mikrogels sind.

Mit Hilfe von der Literatur [Hoo70, Hoo71, Han73] entnommenen Computersimulationen für ein repulsives Potential vom Typ $1/r^n$ konnten für 1:50 vernetzte Mikrogele die Exponenten des Paarpotentials bestimmt werden. Die Ergebnisse für die modifiziert aufgearbeiteten Teilchen ohne freies Polymer lieferten deutliche Hinweise darauf, daß es sich bei den in dieser Arbeitsgruppe untersuchten Polymermikronetzwerken um Teilchen mit „weich“ repulsiven Potential handeln muß. Im Fall einer Vernetzungsdichte von 1:50 ist der experimentell bestimmte Exponent $n \approx 30$ noch oberhalb dessen anzusetzen, was in anderen Arbeiten für Mikrogele gefunden worden ist [Pau96, Sen99]. Die dagegen starken Abweichungen zum Ergebnis für die entsprechenden Teilchen mit freiem Polymer ($n \approx 70$) verdeutlichen den großen Einfluß der freien Polymerketten in den Dispersionen auf das Phasenverhalten. Es hat sich herausgestellt, daß aufgrund von „depletion-“ Effekten in konzentrierten Dispersionen von Polymermikronetzwerken die Weite des Koexistenzbereiches eine Verbreiterung erfährt. Im Falle der 1:72 und 1:100 vernetzten Polymermikronetzwerke ist der „depletion“-Effekt sogar so groß, daß ein „harte Kugel“-Verhalten vorgetäuscht wird. Es stellt sich die hierbei die Frage, ob noch präzisere Pha-

senuntersuchungen nicht einen noch breiteren experimentell bestimmten Koexistenzbereich als denjenigen für „harte Kugeln“ (gemäß Kap. 2.3.3, Abb. 2.11) ermitteln würden.

Eine Untersuchung des Phasenverhaltens kann zur weiteren Verifizierung der in Kapitel 4.3 ermittelten Teilchenradien beitragen. Es hat sich dabei gezeigt, daß die aus der DLS gewonnenen Werte für den gequollenen Teilchenradius in 2-EtN durch die Skalierung des Phasenverhaltens der Mikrogele auf „harte Kugeln“ quasi eine Bestätigung erfahren. Mit Hilfe des daraus gewonnenen Volumenquellungsgrads S lassen sich auch die experimentell ermittelten statischen Strukturfaktoren mittels berechneten PY-Theoriekurven für „harte Kugeln“ für Volumenbrüche bis ca. 0.45 recht gut beschreiben. Dagegen stellen die Untersuchungen des Phasenverhaltens die über SLS gemessenen $\langle R \rangle$ -Werte der gequollenen Teilchen (s. Kap. 4.3.3; Abb. 4.16) erst recht in Frage: Mit dem Radienwert aus der SLS berechnete Volumenbrüche lägen sogar noch weit unterhalb der theoretisch berechneten für kristallisierende „harte Kugeln“, was physikalisch keinen Sinn macht.

Um bei den Untersuchungen des statischen Strukturfaktors die Ergebnisse der detektierten Systeme direkt vergleichen zu können, wurden alle Volumenbrüche durch Skalierung auf das Phasenverhalten „harter Kugeln“ berechnet. Daß eine Skalierung der Volumenbrüche auf ein $1/r^n$ -Potential kleinerer Exponenten zu einer Verschiebung der gesamten in den Abbildungen 6.20 bis 6.23 dargestellten Datenpunkte nach rechts und damit verbunden zu Abweichungen gegenüber den Theoriekurven „harter Kugeln“ bei noch kleineren Volumenbrüchen führen würde, ist trivial und braucht an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. Tatsächlich scheinen sich alle untersuchten Proben, deren Volumenbrüche durch Skalierung ihres Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“ berechnet worden sind, bis zu einem bestimmten Volumenbruch kurz hinter dem Gefrierpunkt $\Phi_F = 0.494$ für „harte Kugeln“ auch wie solche zu verhalten. (Falls es bereits für $\Phi = 0.5$ Abweichungen gibt, sind diese innerhalb des experimentellen Auflösungsvermögens nicht beobachtbar.) Dies ist nicht weiter verwunderlich: Abweichungen vom Verhalten „harter Kugeln“ sollten erst in einem Konzentrationsbereich erwartet werden, in dem die einzelnen Teilchen auf Kontakt miteinander gehen. Erst in diesem Bereich sind vernetzungsgrad-abhängige Deformations- oder Interpenetrationseffekte groß genug, um beobachtbar zu werden. Festzuhalten ist für alle untersuchten Mikrogele mit freiem Polymer, daß für den Volumenbruch am von Woodcock durch Simulation ermittelten Glasübergang bei $\Phi_G = 0.58$ für „harte Kugeln“ [Woo76] eine Arretierung bzw. „Abknicken“ der Amplitude des ersten Strukturformmaximums stattfindet. Weil bei den 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Mikrogele Abweichungen vom „harte Kugel“-Verhalten schon bei kleineren Volumenbrüchen auftreten, kann Deformation als Ursache für die beobachtete Arretierung der Amplitude ausgeschlossen werden. Deshalb ist diese Arretierung eher im Zusammenhang mit einem nichtergodischen Einfrieren einer Nichtgleichgewichtsstruktur am Kolloid-Glasübergang zu sehen. Die Abweichungen

von den Theoriekurven „harter Kugeln“ bei Mikrogelen niedrigerer Vernetzungsdichten mit freiem Polymer scheinen weniger mit dem Verhältnis der Länge der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche zum Gesamtradius der Teilchen als vielmehr mit dem Teilchenradius selbst zu korrelieren: Abweichungen vom „harte Kugel“-Verhalten werden umso ausgeprägter, je größer die Kolloide sind. Dies beweisen die $S(q)$ -Ergebnisse für die im Vergleich zu den ADS-Ansätzen wesentlich kleineren ADM-Ansätze, bei denen selbst 1:100 vernetzte Teilchen in ihrem Verhalten dem von 1:10 vernetzten Polymernetzwerken ähnlich sind. Offensichtlich ist die Kettenlänge der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche für das Paarpotential der Teilchen wohl deshalb irrelevant, weil für ihre Konformation eher eine knäuelartige Anordnung als eine gestreckte Ausdehnung in das Lösungsmittel hinein zu erwarten ist. Bei in Richtung Teilchenoberfläche abnehmender Verteilungsdichte der Vernetzungspunkte sollte sogar, wie dies bereits in Kapitel 5.6 diskutiert worden ist, eine in noch weiterem Maße verbreiterte Anordnung der „dangling ends“ möglich sein, welche in der Literatur als „mushroom“-Struktur bezeichnet wird (s. Abb. 6.33).

Bei den einzigen Proben, deren statischer Strukturfaktor polymerfrei untersucht wurde (ADS 415, 1:100 vernetzt), sieht es dagegen so aus, als ob ihr Verhalten in erster Näherung mit „harte Kugeln“ zu beschreiben ist. D.h. in diesem Fall verhalten sich auch „große“ Kolloide wie „harte Kugeln“. Dies spricht dafür, daß die beobachteten Abweichungen vom „harte Kugel“-Verhalten bei einem Volumenbruch von $\Phi \sim 0.5$ ein durch das freie Polymer verursachtes Artefakt zu sein scheinen und anstatt mit der Teilchengröße eher mit dem Anteil an freiem Polymer innerhalb des Dispersionen korreliert sind. Dies erklärt auch die geringeren Abweichungen für die ADM 112 und 113. Zur Erinnerung sei erwähnt, daß bei diesen Systemen der als Ergebnis erster polymeranalytischer Untersuchungen gefundene Anteil an freiem Polymer gegenüber den ADS-Systemen gleicher Vernetzungsdichte deutlich geringer ausgefallen war (vergl. Kap. 4.2.3, Tab. 4.2).

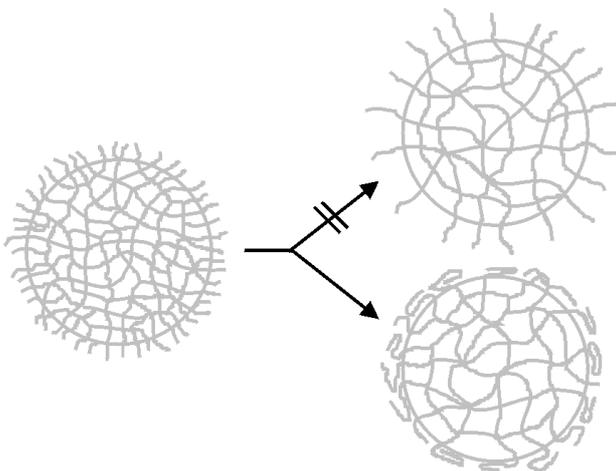


Abb. 6.33:

Skizzierung der vermuteten Konformationen der „dangling ends“ auf der Oberfläche der in der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide. Anstatt einer gestreckten Ausdehnung wird aufgrund der Ergebnisse dieses und des letzten Kapitels eher eine knäuelartige Anordnung bis hin zu einer „mushroom“-Struktur der losen Ketten-enden erwartet.

Lediglich die Ergebnisse für die 1:72 vernetzten Mikrogele mit freiem Polymer fallen dabei aus dem Rahmen. Trotz ihres hohen Anteils an freiem Polymer konnte bei ihnen ein Verhalten beobachtet werden, welches dem 1:10 vernetzter Teilchen mehr ähnelt als denen anderer untersuchter Vernetzungsdichten. Die 1:72 vernetzten Mikrogele zeigten allerdings auch schon in anderer Hinsicht Besonderheiten (keine Übereinstimmung der in Abbildung 6.20 auf $q_{\max}R$ reskalierten R-Werte mit den Ergebnissen aus der Teilchencharakterisierung mittels SLS in 2-EtN). Eventuell sind diese Besonderheiten schon auf die Art der Synthese dieser Teilchen zurückzuführen. Zur Überprüfung dieser Vermutung müßte ein neues System 1:72 vernetzter Polymermikronetzwerk-Kolloide synthetisiert und ihr statischer Strukturfaktor unter den gleichen Bedingungen gemessen werden. Dies konnte aus Zeitgründen im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht mehr durchgeführt werden. Letzlich sind vor allem für die in Kapitel 6.2.2 untersuchten Systeme noch weitere Messungen vor allem im relevanten Konzentrationsbereich zwischen $0.5 < \Phi < 0.6$ nötig, um den Einfluß von freien Polymerketten in der Dispersion auf den statischen Strukturfaktor weiter zu verifizieren. Es wäre zur Abschätzung des Polymereffekts mit Sicherheit auch sehr hilfreich, $S(q)$ für polymerfreie 1:50 und 1:72 vernetzte Mikrogele zu untersuchen. Dies konnte ebenfalls aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

Eine große Hilfe für die Interpretation der Meßdaten wäre sicherlich die Möglichkeit, die Volumenbrüche der untersuchten Proben absolut bestimmen zu können. In allen Arbeiten, in denen der Koexistenzbereich kristallisierender Mikrogele bei weitaus größeren Konzentrationen als für „harte Kugeln“ beobachtet wurde, ist ein effektiver Volumenbruch durch Messung der relativen Viskosität gemäß den Gleichungen (2-15) und (2-16) in Kapitel 2.3.4 bestimmt worden [Pau96, Sen99]. Absolute Volumenbrüche wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation nur über die DLS bestimmt: Durch Messung der ungequollenen bzw. gequollenen hydrodynamischen Radien der Polymermikronetze unterschiedlicher Vernetzungsdichten in Emulsion und organischem Lösungsmittel zur Ermittlung des Quellungsgrads über Gleichung (4-1). Ein Nachteil dieser Methode ist, daß der ermittelte gequollene Radius mit der dritten Potenz in Gleichung (4-1) eingeht und Unsicherheiten von nur einigen wenigen Nanometern deshalb schon ausreichen, einen unverhältnismäßig hohen Fehler in Φ zu produzieren. Bestimmungen des absoluten Volumenbruchs mittels DLS können deshalb nur im Zusammenhang mit anderen verifizierenden Methoden herangezogen werden. Es ist dabei bemerkenswert, daß der gequollene Radienwert der untersuchten Mikrogele, der sich aus dem auf „harte Kugeln“ skalierten Phasenverhalten ergibt, mit den Ergebnissen der Teilchencharakterisierung mittels DLS ziemlich gut übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Kristallstrukturen stimmen mit theoretischen und experimentellen Ergebnissen für „harte“ und „weiche Kugeln“ völlig überein: Es konnten Kristall-Reflexe, die auf einer „random stacking“-Struktur zurückzuführen sind, eindeutig gemessen

und indiziert werden. Hervorzuheben ist, daß im Vergleich zu älteren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe [Kir96] mit relativ konventionellen Methoden, d.h. ohne daß eine grundsätzliche Modifizierung der für SLS-Messungen verwendeten Lichtstreuapparatur erfolgen mußte, weitaus bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Dies ist mit Sicherheit zurückzuführen auf die inzwischen verbesserte Synthesetechnik, welche die Herstellung von nahezu monodisperseren PS-Mikronetzwerk-Kolloiden zuläßt. Wesentlich bei der Untersuchung von Bragg-Reflexen ist auch der Konzentrationsbereich der untersuchten Probe. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die besten Ergebnisse dabei für Proben mit einem Volumenbruch von $\Phi \approx \Phi_M$ erzielt werden.

7. Dynamik konzentrierter Polymermikronetzwerk-Dispersionen

7.1. Hydrodynamische Faktoren

Die Ergebnisse für die statischen Strukturfaktoren haben gezeigt, daß sich die untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide aller Vernetzungsdichten mit und ohne freiem Polymer bei Skalierung ihrer Volumenbrüche über das Phasenverhalten auf „harte Kugeln“ bis zu einem Volumenbruch von $\Phi \sim 0.5$ „harte Kugel“-ähnlich verhalten. Mit Hilfe von Gleichung (2-30) in Kapitel 2.5.2 können die hydrodynamischen Faktoren über den Zusammenhang

$$H(q)_{\text{exp}} = \frac{S(q)}{D_0} D_{\text{app}}(q) \quad (7-1)$$

aus den experimentellen Daten für die apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{\text{app}}(q)$ gemäß Kapitel 4.3.1, Gleichung (4-5) ermittelt und mit den theoretisch berechneten hydrodynamischen Faktoren monodisperser „harter Kugeln“ gemäß [Bee83, Bee84] verglichen werden. Die experimentelle Bestimmung von $D_{\text{app}}(q)$ gelingt dabei, wie bereits in Kapitel 4.3.1, Abb. 4.7 beschrieben, durch Messung der Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$, Auftragung von $\ln f(q, \tau)$ versus τ und lineare Regression der Anfangssteigung für τ gegen Null. Aufgrund der Brechungsindexanpassung der untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide zum Lösungsmittel 2-EtN können Mehrfachstreuungseffekte, welche selbst in kleinen Portionen eine signifikante Änderung der Anfangssteigung der Dichteautokorrelationsfunktion gerade im Bereich kleiner q -Vektoren hervorrufen [Här98], vernachlässigt werden. Für $S(q)$ wurden dieselben mit Hilfe der PY-Näherung berechneten theoretischen Strukturfaktoren für polydisperse „harte Kugeln“ verwendet, wie für die Teilchenkonzentrationen in Kapitel 6.2. Detektiert wurden im Konzentrationsbereich 0.15 bis 0.5 die gleichen Proben, welche bereits im vorherigen Kapitel mittels statischer Lichtstreuung (SLS) untersucht wurden. Zur bestmöglichen Beschreibung der experimentellen Werte mit den Theoriekurven stehen zwei Parameter zur Verfügung. Der über Gleichung (2-84) in Kapitel 2.8.1 berechenbare Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient D_0 verschiebt die experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren in ihrer Höhe, während der für den normierten Streuvektor qR ähnlich wie in [Här00] definierte effektive Radius R_{eff} die hydrodynamischen Faktoren in Richtung der x -Achse verschiebt. Die Ergebnisse der experimentell be-

stimmten $H(q)$ sind für die 1:50 (ADS 259), 1:72 (ADS 372) und 1:100 (ADS 415) vernetzten Polymer-Mikronetzwerk-Kolloide in den Abbildungen 7.1 bis 7.3 gezeigt.

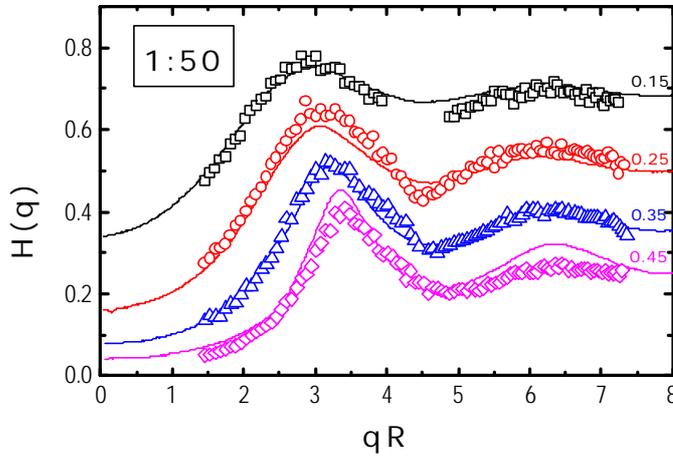


Abb. 7.1: Darstellung der gemäß Gleichung (7-1) experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren für die 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 259) mit freiem Polymer für verschiedene Volumenbrüche (Quadrate: 0.158, Kreise: 0.251, Dreiecke: 0.349, Rauten: 0.458) unter Verwendung von mit Hilfe der PY-Näherung berechneter, theoretischer Strukturfaktoren für polydisperse „harte Kugeln“. Die eingezeichneten durchgezogenen Linien repräsentieren die nach Beenakker und Mazur theoretisch berechneten hydrodynamischen Faktoren (vergl. Kap. 2.5.2).

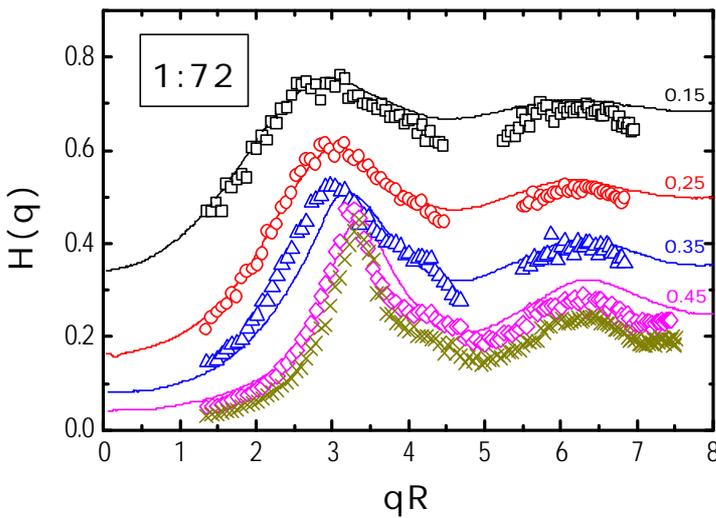


Abb. 7.2: Darstellung der gemäß Gleichung (7-1) experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren für die 1:72 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 372) mit freiem Polymer für verschiedene Volumenbrüche (Quadrate: 0.152, Kreise: 0.255, Dreiecke: 0.322, Rauten: 0.459, Kreuze: 0.495). Alle weiteren Angaben s. Abb. 7.1.

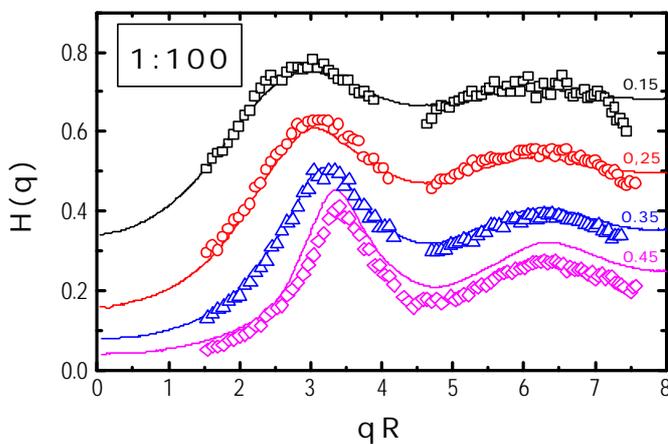


Abb. 7.3: Darstellung der gemäß Gleichung (7-1) experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren für die 1:100 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 415) mit freiem Polymer für verschiedene Volumenbrüche (Quadrate: 0.153, Kreise: 0.247, Dreiecke: 0.352, Rauten: 0.452). Alle weiteren Angaben s. Abb. 7.1.

Die hydrodynamischen Faktoren konnten im Zeitrahmen der vorliegenden Dissertation nur noch für Polymernetzwerke experimentell bestimmt werden, deren Anteil an freiem Polymer nicht durch eine modifizierte Aufarbeitung entfernt worden ist. Die eingezeichneten durchgezogenen Linien geben die nach Beenakker und Mazur theoretisch berechneten hydrodynamischen Faktoren an (s. Kap. 2.5.2). Bei der experimentellen Bestimmung von $D_{app}(q)$ ergab sich die bereits in Kapitel 4.3.4 angesprochene Problematik, daß aufgrund der Brechungsindexanpassung der detektierten Kolloide zum Lösungsmittel im Bereich der Formfaktorminima mangelnde Streusignale zu einer schlechten Statistik führten. Die aus den Streuintensitäten berechnete Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ ist in diesem Falle gerade im für die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wichtigen Bereich für τ gegen Null großen statistischen Schwankungen unterworfen, weshalb der über Gleichung (4-5) ermittelte apparente Diffusionskoeffizienten $D_{app}(q)$ mit einem großen Fehler behaftet ist. Die bei den entsprechenden q -Werten ermittelten Daten für $D_{app}(q)$ wurden deshalb in den Graphiken nicht gezeigt.

Man erkennt in den Abbildungen 7.1 bis 7.3, daß die mit Hilfe der beiden Parameter D_0 und R_{eff} angepaßten, experimentellen Ergebnisse mit den nach Beenakker und Mazur berechneten Theoriekurven qualitativ gut übereinstimmen. Selbst die in anderen Arbeiten im kleinen qR -Bereich beobachteten, auf Polydispersitätseffekte zurückgeführten Abweichungen treten hier nicht auf und die für „harte Kugeln“ gültige Bedingung: $H(q_{max}) < 1$ [Näg96] wird für alle Vernetzungsdichten bestätigt. Unterschiede ergeben sich für alle Vernetzungsgrade jeweils für die höchsten Volumenbrüche ($\Phi \geq 0.45$). Hier liegen in allen Abbildungen die Daten der experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren unterhalb den dazugehörigen Theoriekurven. Dieselben Abweichungen sind auch in anderen Arbeiten bei der Untersuchung hochgeladener Perflour-Kolloide gefunden worden [Här00]. Dort besaßen die experimentell bestimmten $H(q)$ -Funktionen der höchsten Volumenbrüche (ähnlich wie in Abbildung 7.2 für $\Phi = 0.495$ Kreuze)) eine schärfere Kontur bezüglich ihres Maximums und die theoretischen Werte wurden außer am Maximum selbst immer unterschätzt. Die aus den Parametern D_0 und R_{eff} bei bestmöglicher Anpassung erhaltenen Radienwerte sind für die untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Tabelle 7.1:

	ADS 259 (1:50)	ADS 372 (1:72)	ADS 415 (1:100)
R_H aus D_0	258 nm	223 nm	293 nm
R_{eff} aus qR	265 nm	240 nm	280 nm

Die aus den Parametern D_0 und qR aus den Abbildungen 7.1 bis 7.3 ermittelten Werte für den hydrodynamischen bzw. effektiven Radius R_H bzw. R_{eff} für die 1:50 (ADS 259), 1:72 (ADS 372) und 1:100 (ADS 415) vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer.

Die ermittelten Radien R_H bzw. R_{eff} aus Tabelle 7.1 liegen größenmäßig deutlich unter den mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Skalierung des Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“ bestimmten Radienwerten (s. Kap. 6.1.1, Tab. 6.2). Tatsächlich sind sie eher mit den Ergebnissen vergleichbar, wie sie sich aus der Teilchencharakterisierung mittels SLS ergaben (s. Kap. 4.3.3 und 4.3.5, Tab. 4.6). Hierfür gibt es zweierlei Gründe. Zum einen ist an die Multiplikation der experimentell bestimmten D_{app} -Werte mit dem theoretisch bestimmten $S(q)$ gemäß Gleichung (7-1) zu erinnern. Dabei wurden jene mit Hilfe der PY-Näherung berechneten statischen Strukturfaktoren aus Kapitel 6.2 verwendet, deren Radius (zur optimalen Beschreibung von $S_{\text{exp}}(q)$) aus der Teilchencharakterisierung über SLS entnommen worden ist. Zum anderen geht im experimentell ermittelten $D_{\text{app}}(q)$ gemäß Gleichung (4-5) der Teilchenformfaktor $P(q)$ aus der SLS mit ein. Auffallend ist, daß die aus den Parametern D_0 und qR bestimmten Werte für R_H und R_{eff} nicht übereinstimmen, was eigentlich der Fall sein sollte. Es erhebt sich hier die Frage, in wie weit die Abweichungen noch innerhalb des statistischen Fehlers bei der Bestimmung von R_H liegen oder ob die Unterschiede schon als Abweichungen von einem Verhalten „harter Kugeln“ gedeutet werden können. Um dieser Frage näher nachzugehen, ist in Abbildung 7.4 exemplarisch für die 1:100 vernetzten Mikrogele versucht worden, ob es überhaupt möglich ist, einen identischen Wert sowohl für R_H als auch für R_{eff} aus den Parametern D_0 und qR zu finden, der trotzdem zu einer ähnlich qualitativ guten Übereinstimmen der experimentellen Ergebnisse mit den nach Beenakker und Mazur berechneten Theoriekurven führt, wie dies in Abbildung 7.3 zu sehen ist.

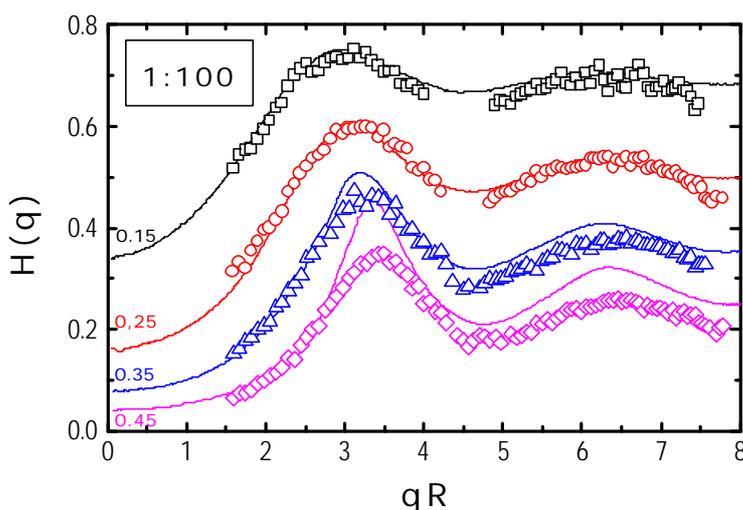


Abb. 7.4: Darstellung der gemäß Gleichung (7-1) experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren für die 1:100 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide (ADS 415) mit freiem Polymer für verschiedene Volumenbrüche (Quadrate: 0.153, Kreise: 0.247, Dreiecke: 0.352, Rauten: 0.452). Alle weiteren Angaben s. Abb. 7.1. Zur best-möglichen Anpassung der experimentellen Werte an die Theoriekurven wurde für die beiden Parameter D_0 und qR ein identischer R -Wert von 287.5 nm gewählt.

Man erkennt in Abbildung 7.4, daß vor allem für die kleineren Volumenbrüche $\Phi = 0.153$ und 0.247 immernoch eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden kann. Es ist allerdings abzusehen, daß z.B. für die 1:72 vernetzten Mikronetzwerke, für die

die prozentuale Abweichung der aus D_0 und qR bestimmten hydrodynamischen bzw. effektiven Radien (s. Tab. 7.1) am größten ist, eine ähnliche immer noch gute Übereinstimmung bei identischen Werten für R_H und R_{eff} wohl kaum erreicht werden kann. Eine Berechnung des Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten D_0 aus dem Wert für R_{eff} würde in diesem Falle - noch ausgeprägter als bei den 1:50 vernetzten Mikronetzwerken - zu kleineren Ergebnissen für D_0 führen und damit - gemäß Gleichung (7-1) - zu größeren experimentellen Werten für $H(q)$. Eine solche Überschätzung der experimentellen Daten gegenüber den Theoriekurven ist in der Literatur tatsächlich an „harte Kugel“-Modellen beobachtet worden. Abbildung 7.5 zeigt die experimentell an Silizium-„harte Kugeln“ bestimmten hydrodynamischen Funktionen für verschiedene Volumenbrüche [Här98].

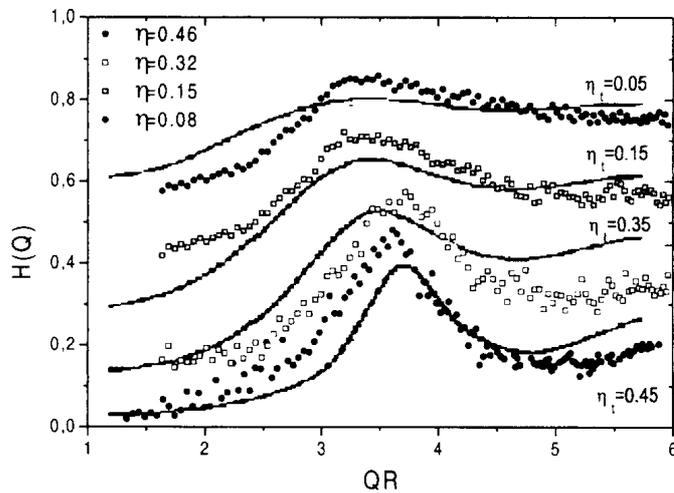


Abb. 7.5: Experimentell an Silizium-Teilchen als Modellsystem für „harte Kugeln“ bestimmte hydrodynamische Funktionen $H(q)$ für verschiedene Volumenbrüche η . Die Linien entsprechen den nach Beenakker und Mazur theoretisch berechneten hydrodynamischen Faktoren für verschiedene Volumenbrüche η , [Här98].

Andere Arbeiten wiederum bestätigen die in den Abbildungen 7.1 bis 7.3 gemachten Beobachtungen: Eine Abweichung der experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren für große Volumenbrüche bezüglich der Theoriekurven [Bee84] zu kleineren $H(q)$ -Werten hin [Seg95] (s. Abb. 7.6).

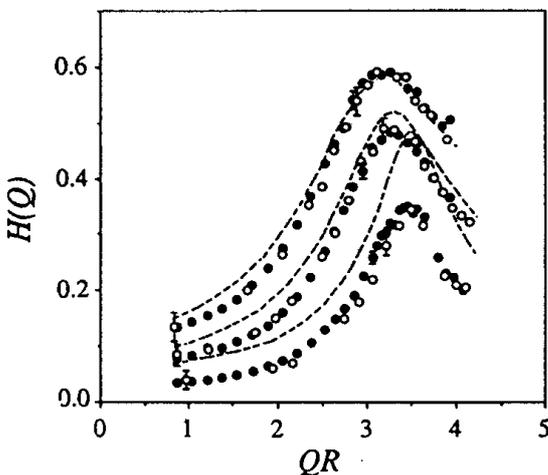


Abb. 7.6: Experimentell an PMMA-Teilchen als Modellsystem für „harte Kugeln“ bestimmte hydrodynamischen Funktionen $H(q)$ für verschiedene Volumenbrüche. Die Linien entsprechen den nach Beenakker und Mazur theoretisch berechneten hydrodynamischen Faktoren für verschiedene Volumenbrüche (von oben nach unten: $F = 0.311, 0.382$ und 0.491) [Seg95].

Dabei weisen Segre et al. auf die Wichtigkeit einer exakten experimentellen Bestimmung des Teilchenradius hin: Da die Form des statischen Strukturfaktors $S(q)$ in der Regel vor allem bei hohen Volumenbrüchen scharfe „peaks“ enthält, können die daraus abgeleiteten Daten für $H(q)$ signifikanten Änderungen unterworfen sein, sobald sich der Wert für den Teilchenradius auch nur um wenige Prozent ändert [Seg95]. Segre et al. begegneten diesem Problem, indem sie die Theoriekurven durch Computer-Simulation berechneten. Eine Kenntnis des Teilchenradius innerhalb von 0.5% gewährleistete ihnen letztlich eine exzellente Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis.

Unabhängig von den Unstimmigkeiten bezüglich der aus den beiden Parametern D_0 und qR bestimmten Radien werden aus den Abbildungen 7.1 bis 7.3 folgende Effekte deutlich: Zum einen erkennt man in Abbildung 7.2, daß der Einfluß hydrodynamischer Faktoren mit steigendem Volumenbruch weiter zunimmt. Das bedeutet, daß die kollektive Dynamik konzentrierter Kolloiddispersionen durch die hydrodynamische Kopplung noch stärker verlangsamt wird. Zum anderen nimmt der relative Unterschied von $H(q)$ zwischen den dargestellten Volumenbrüchen mit steigender Teilchenkonzentration ab. Die Abbildungen lassen vermuten, daß $H(q)$ einen Grenzwert zustrebt. Für das im folgenden Kapitel 7.2 behandelte Einfrieren der Kolloiddynamik im Bereich des Glasübergangs (s. Kap. 2.5.3) bedeutet dies anschaulich, daß mit steigendem Volumenbruch nicht die hydrodynamische Kopplung sondern eine direkte Wechselwirkung der Kolloide dafür verantwortlich ist.

7.2. Kollektivdynamik

Die Ergebnisse für $S(q)$ in Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 zeigten, daß bei einem Volumenbruch von $\Phi \sim 0.58$ „Arretierungs“-Effekte auftreten, die mit einem nichtergodischen Einfrieren einer Nichtgleichgewichtsstruktur am Kolloid-Glasübergang erklärt wurden. Es stellt sich die Frage, wie sich diese Effekte auf die Dynamik der 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Mikrogele am Glasübergang auswirken könnten. Es ist nicht auszuschließen, daß die untersuchten Polymermikronetzwerk-Kolloide deformieren oder ihre (im Kapitel 5.6 beschriebenen) Koronen sich gegenseitig durchdringen, sobald sie ab einer bestimmten Teilchenkonzentration in unmittelbarem Kontakt miteinander geraten. Da dies einen Übergang von einem System mit Kolloidcharakter zu einem mit Polymernetzwerk-Charakter bedeutet, würde man eine deutliche Änderung der Dynamik bei eben dieser Konzentration erwarten. Dieser Übergang könnte im Zusammenhang

stehen mit der Länge der unvernetzten Polymerketten („dangling ends“) auf der Teilchenoberfläche relativ zum Gesamtradius [Bah97]. So wurden bereits in vorangegangenen Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe bei wesentlich kleineren Teilchen deutliche, bereits in Kapitel 1 angesprochene Oberflächeneffekte gefunden [Fre95, Stö96]. Solche Effekte sollten bei den im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten wesentlich größeren Teilchen wegen der bedeutend geringeren relativen Länge ihrer „dangling ends“ zum Kolloidradius weniger ausgeprägt sein.

Im folgenden Abschnitt sollen mit Hilfe der Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ experimentelle Kriterien für einen Kolloid-Glasübergang erarbeitet und der kritische Volumenbruch des Glasübergangs festgelegt werden. Computer-Simulationen auf der Grundlage thermodynamischer und dynamischer Eigenschaften ergaben für den Volumenbruch am Glasübergang einen Wert von $\Phi_G = 0.58$ [Woo76] (s. Kap. 2.3.1). Vergleiche mit experimentell gefundenen Werten können zu einer weiteren Verifizierung der Mikrogel-Volumenbrüche führen, welche durch Skalierung auf das Phasenverhalten „harter Kugeln“ ermittelt wurden. Die Art und Weise der experimentellen Bestimmung von $f(q, \tau)$ ist korreliert mit den Konzentrationen der zu untersuchenden Dispersionen und hängt von folgenden Faktoren ab: Die Kristallisationszeit T_x der Kolloide, die damit verküpfte Gesamtmeßzeit T und die Strukturrelaxationszeit τ_R der Kolloide. Man unterscheidet drei Konzentrationsbereiche [vMe94]:

- Für Volumenbrüche $\Phi < \Phi_M$ gilt $T \gg \tau_R$. In diesem Fall überschreitet die Dauer der Gesamtmeßzeit die Zeitskala der langsamsten Strukturrelaxation signifikant. Wegen der Ergodizität der Probe ist $g^{(2)}_T(q, \tau) = g^{(2)}_E(q, \tau)$ gültig und $f(q, \tau)$ kann mit Hilfe der Siegert-Relation gemäß Kapitel 2.8.1, Gleichung (2-89) direkt berechnet werden.
- Für Volumenbrüche $\Phi_M < \Phi < \Phi_G$ gilt $T \approx \tau_R$. Die Dauer der Gesamtmeßzeit ist vergleichbar mit der langsamsten Strukturrelaxation. Für die in der vorliegenden Dissertation untersuchten Teilchen ist außerdem die Gesamtmeßzeit T wegen der Kristallisation der Polymernetzwerk-Kolloide auf $T < T_x$ limitiert (vergl. Kap. 2.8.2). Aus der Nicht-Ergodizität der Probe resultiert Gleichung (2-96). $g^{(2)}_E(q, \tau)$ muß mit Hilfe der „brute force“-Methode gemäß Gleichung (2-97) berechnet werden, bevor zur Bestimmung von $f(q, \tau)$ die Siegert-Relation gemäß Gleichung (2-89) angewendet werden kann.
- Für Volumenbrüche $\Phi > \Phi_G$ gilt $T \ll \tau_R$. In Teilen der Probe ist die Dynamik der Kolloide innerhalb der Gesamtmeßzeit eingefroren. Gemäß dem Joosten-/ Pusey-/ van Megen-Verfahren (s. Kap. 2.8.2) kann in diesem Fall $f(q, \tau)$ aus einer Einzelmessung der zeitgemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}_T(q, \tau)$ und der ensembledemittelten Intensität $\langle I(q) \rangle_E$ mit Hilfe von Gleichung (2-99) berechnet werden.

In den Abbildungen 7.7 bis 7.9 sind die experimentell bestimmten Dichteautokorrelationsfunktionen $f(q, \tau)$ in Abhängigkeit von denselben bereits in Kapitel 6.2 untersuchten Volumenbrüchen

für die 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Polymermikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer aufgetragen.

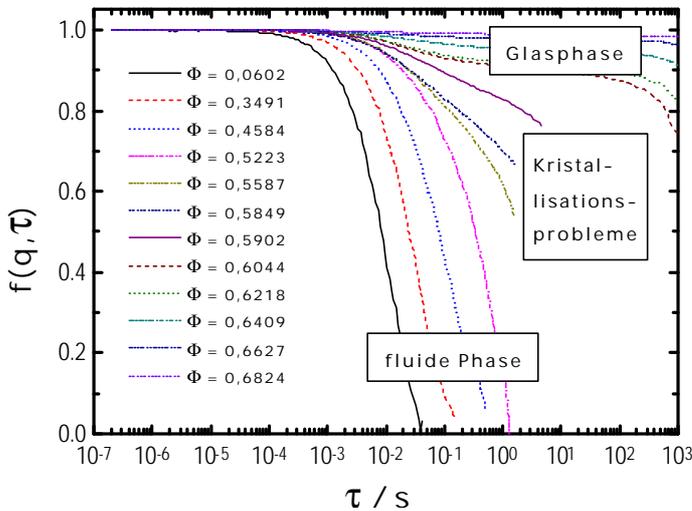


Abb. 7.7: Ergebnisse der Kollektivdynamik für die 1:50 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 259) mit freiem Polymer, gemessen am $S(q_{max})$. Die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der dargestellten F -abhängigen Dichteautokorrelationsfunktionen $f(q, t)$ werden im Text näher beschrieben. Die Volumenbrüche der untersuchten Proben sind in der Abbildung mit angegeben. Gemessen wurde bei $q = 0.01119$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm.

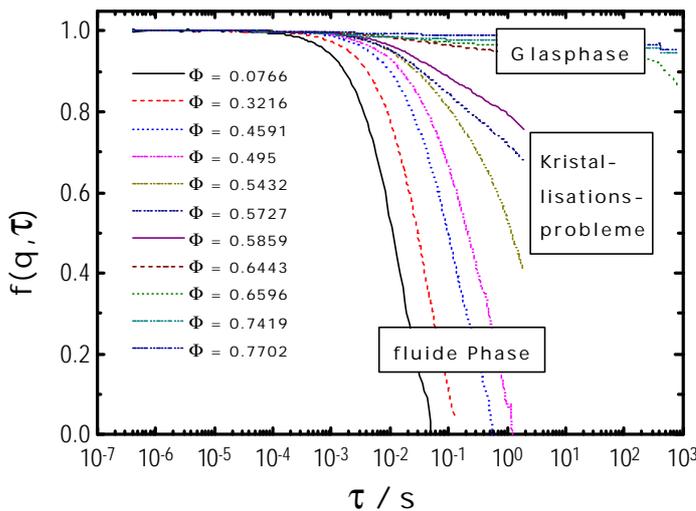


Abb. 7.8: Ergebnisse der Kollektivdynamik für die 1:72 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 372) mit freiem Polymer, gemessen am $S(q_{max})$. Alle weiteren Angaben s. Abb. 7.7. Gemessen wurde bei $q = 0.01262$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm.

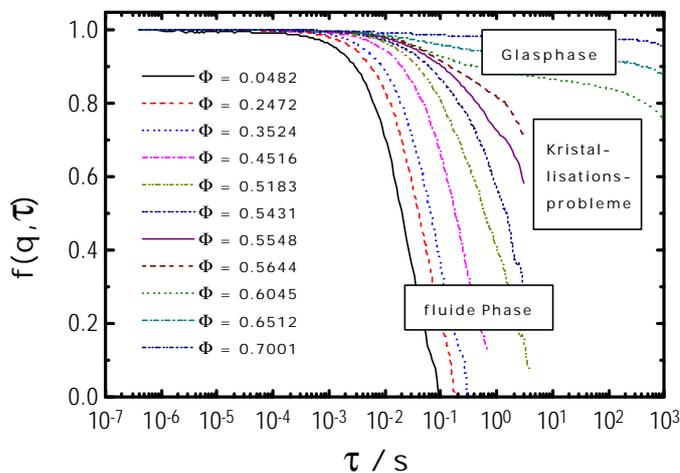


Abb. 7.9: Ergebnisse der Kollektivdynamik für die 1:100 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 415) mit freiem Polymer, gemessen am $S(q_{max})$. Alle weiteren Angaben s. Abb. 7.7. Gemessen wurde bei $q = 0.01012$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm.

Wegen der q -Abhängigkeit der Plateauhöhen der Dichteautokorrelationsfunktionen [Göt92, Fuc95] erfolgte die DLS für jede Probe jeweils bei ein und demselben Streuwinkel eines Systems. Gut zu erkennen in allen drei Abbildungen sind in Bezug auf die Eigenschaften von $f(q, \tau)$ die drei bereits angesprochenen unterschiedlichen Konzentrationsbereiche. In dem als „fluide Phase“ bezeichneten Bereich besaßen die Proben noch ergodisches Verhalten und $f(q, \tau)$ konnte durch einfache Anwendung der Siegert-Relation direkt ermittelt werden. Aufgrund von Kristallisationseffekten der untersuchten Polymernetzwerke gelang die Berechnung der Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ im mit „Kristallisationsprobleme“ bezeichneten Bereich nur mit Hilfe der „brute force“-Methode. Zu erkennen ist, daß die von der Kristallisationszeit T_k abhängige, verkürzte Meßzeit das detektierbare Zeitintervall von $f(q, \tau)$ erheblich limitiert. Für den mit „Glasphase“ bezeichneten Konzentrationsbereich wurde $f(q, \tau)$ nach dem Joosten-/ Pusey-/ van Megen-Verfahren berechnet. Kristallisation ist in diesem Bereich zwar durchaus noch möglich und wurde über längeren Zeitraum auch noch beobachtet. Jedoch ist die Kristallisationszeit gegenüber der maximalen Gesamtmeßzeit noch hinreichend langsam genug, um Kristallisationseffekte während der Meßzeit ausschließen zu können. Tabelle 7.1 faßt noch einmal die Gesamtmeßzeiten T und die Art und Weise der Bestimmung von $f(q, \tau)$ für alle in den Abbildungen 7.7 bis 7.9 untersuchten Proben zusammen.

Tab. 7.1:

Φ -Bereich	Gesamtmeßzeit T	Bestimmung von $f(q, \tau)$
0.0482 - 0.5223	1000 Sek.	Gleichung (2-89)
0.5431 - 0.5859	ADS 259: 150 Sek. ADS 372: 180 Sek. ADS 415: 300 Sek.	Gleichung (2-89) und (2-97)
0.6044 - 0.7702	$5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ Sek.	Gleichung (2-99)

Zusammenfassung der Gesamtmeßzeiten T und der Art und Weise der Bestimmung von $f(q, \tau)$ für alle in den Abbildungen 7.7 bis 7.9 untersuchten Proben.

Die in Tabelle 7.1 für $0.5431 < \Phi < 0.5859$ angegebenen Gesamtmeßzeiten T richten sich nach den Kristallisationszeiten T_k der einzelnen Proben. Für $T > T_x$ kommt es zu einer in Abbildung 7.10 skizzierten Beeinflussung des Verlaufs der Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}_T$ durch Kristallisationseffekte. Der Verlauf der $g^{(2)}_T$ -Funktion ist zurückzuführen auf die Dynamik der Teilchen innerhalb eines Mikrokristallits. Zwar streuen die Intercept-Werte (die Anfangswerte der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion, s. Kap. 2.8.1), wie dies für nicht-ergodische Proben zu erwarten ist (vergl. Kap. 2.8.2, Abb. 2.36). Der Kurvenverlauf zeigt jedoch ergodi-

schες Verhalten, d.h. es kommt zu keiner Ausbildung eines Plateaus. Weil lediglich die Bewegung der Teilchen auf ihren Gitterplätzen detektiert wird, verkürzt sich gegenüber nicht-ergodischen Proben der Korrelationsverlust der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion und findet bereits im Kurzzeitbereich der Mikrodynamik statt.

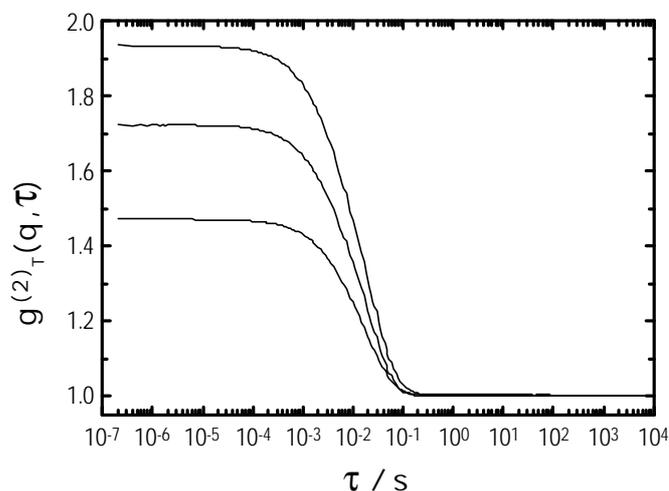


Abb. 7.10:
Normierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g^{(2)}_T$ als Ergebnis mehrerer Wiederholungsmessungen bei ein und derselben Gesamtmeßzeit von 60000 Sek. Detektiert wurde die kristalline Phase einer Probe 1:10 venezter PS-Mikronetzwerk-Kolloide (ADS 249, $F = 0.538$, gemessen bei $q = 0.0206$) im Koexistenzbereich.

Man erkennt in den Abbildungen 7.7 bis 7.9 ab einem Volumenbruch von $\Phi \approx 0.545$, also in der Umgebung des aus Computersimulationen für „harte Kugeln“ ermittelten Schmelzpunkts [Hoo68], eine signifikante Änderung des Verlaufs der experimentell bestimmten Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$: Die Kurven fallen nicht mehr länger monoexponentiell ab, sondern gehen in einen Zweistufenzerfall über. Ab $\Phi \approx 0.6$ fallen bei allen untersuchten Systemen die $f(q, \tau)$ -Funktionen nicht mehr auf null, sondern auf einen endlichen Plateau-Wert ab. Dies kann als Indiz für einen Glasübergang herangezogen werden kann. Der durch Computersimulationen für den Glasübergang bei „harten Kugeln“ berechnete Wert von $\Phi = 0.58$ [Woo76] fällt also genau zwischen den beiden beobachteten Werten.

Eine Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von Φ_G der über ihr Phasenverhalten auf „harte Kugeln“ skalierten Polymernetzwerke ist in den Abbildungen nicht zu erkennen. Dies hängt sicherlich auch damit zusammen, daß gerade im interessanten Konzentrationsbereich notwendige längere Meßzeiten durch Kristallisationseffekte verhindert werden. Für die davon betroffenen Proben sind deshalb Angaben zur Höhe und Länge des sich herausbildenden Plateaus mit Vorsicht zu genießen. Es erhebt sich dabei grundsätzlich ein Statistik-Problem, bis zu welchem Zeitpunkt innerhalb der Gesamtmeßzeit eine hinreichend große Anzahl detektierter „speckles“ vorliegt, um die Ergebnisse für $f(q, \tau)$ genügend abzusichern. Theoretisch dürften die Dichteautokorrelationsfunktionen für die in den Abbildungen 7.7. bis 7.9. dargestellten Proben mit den höchsten Volumenbrüchen im Glaszustand von ihrem Plateau nicht mehr abfallen. Das dies tatsächlich zu langen Meßzeiten nicht beobachtet wird, hängt mit der Langzeitstabilität des ex-

perimentellen Aufbaus zusammen. Diese liegt für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendeten Lichtstreuapparaturen (s. Kap. 3.3) bei ca. 10^3 Sek.

In vorangegangenen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe geschah die Beschreibung der Linienform der Dichteautokorrelationsfunktionen $f(q, \tau)$ für Volumenbrüche in der Umgebung von Φ_G mit Hilfe von Fits der Modenkopplungstheorie [BaS93, BaS94, Bah95, Frz95, BaS97]. Aufgrund der Kristallisationsprobleme im Glasübergangsbereich ist für die Datensätze der 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide diese Art der Auswertung leider nicht möglich. Zur Bestimmung des Volumenbruchs am Glasübergang Φ_G kann als weiteres Kriterium die Streuung des „intercepts“ beim Übergang zu nichtergodischen Proben herangezogen werden (s. Kap. 2.8.2, Abb. 2.36). In vorangegangenen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe ist die Verbreiterung der Verteilung der „intercept“-Werte bei Wiederholungsmessungen als Indiz eines Kolloid-Glasübergangs herangezogen worden [Frz95]. In der folgenden Abbildung 7.11 wurden deshalb am jeweiligen $S(q_{max})$ ca. 50 (für $\Phi > 0.5$) Wiederholungsmessungen durchgeführt und die jeweils kleinsten experimentell bestimmten Werte $g^{(2)}_T(q, 0)_{min}$ der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen für die 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Mikrogele mit freiem Polymer volumenbruchabhängig dargestellt. Die schon in den Abbildungen 7.7 bis 7.9 gemachten Beobachtungen, daß eine Vernetzungsgradabhängigkeit von Φ_G der über ihr Phasenverhalten auf „harte Kugeln“ skalierten Polymernetzwerke nicht zu erkennen ist, wird in Abbildung 7.11 eindrucksvoll bestätigt.

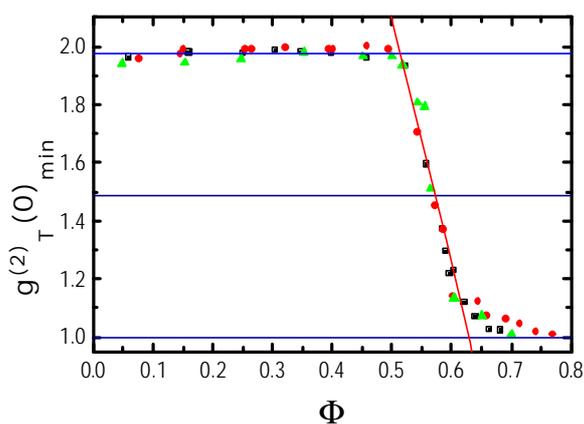


Abb. 7.11: Volumenbruchabhängige Auftragung der am jeweiligen $S(q_{max})$ gemessenen, minimalen Anfangswerte $g^{(2)}_T(q, 0)$ (Intercept) der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen für die 1:50 (Quadrate), 1:72 (Kreise) und 1:100 (Dreiecke) vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer. Die eingezeichneten Hilfslinien veranschaulichen die Methode der linearen Regression zur Ermittlung von Φ_G .

Kleinere Abweichungen sind auf rein statistische Schwankungen, wie sie sich bei der Einwaage der Proben oder bei der Skalierung des Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“ ergeben, zurückzuführen. Für die Ermittlung von Φ_G aus dem Wendepunkt der Interpolationskurve [Frz95, BaS96] ergeben sich anhand des Kurvenverlaufs in Abbildung 7.11 zwei Möglichkeiten: Zum einen durch bestmöglichstes Anfitten der Datenpunkte mit einem Polynom entsprechender Ordnung und Bestimmung des Wendepunkts, zum anderen durch lineare Regression der abfal-

lenden Steigung, wie dies anhand der Hilfslinien in der Abbildung veranschaulicht wurde. Für die bestmögliche Anpassung an ein Polynom 6. Ordnung wird in Abbildung 7.11 für die Datenpunkte aller Vernetzungsdichten zusammen ein Φ_G von ca. 0.56 ermittelt, für die lineare Regression ein Φ_G von ca. 0.57. Diese beiden Werte liegen leicht unterhalb des aus Computersimulationen für Φ_G berechneten Wertes [Woo76].

Falls anstatt der jeweils kleinsten experimentell bestimmten Werte $g^{(2)}_T(q,0)_{\min}$ die gemittelten Anfangswerte $\langle g^{(2)}_T(q,0) \rangle$ der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen gegen den Volumenbruch aufgetragen werden, kommt man, wie in Abbildung 7.12 durchgeführt, zu einem gegenüber Abbildung 7.11 breiteren Übergangsbereich.

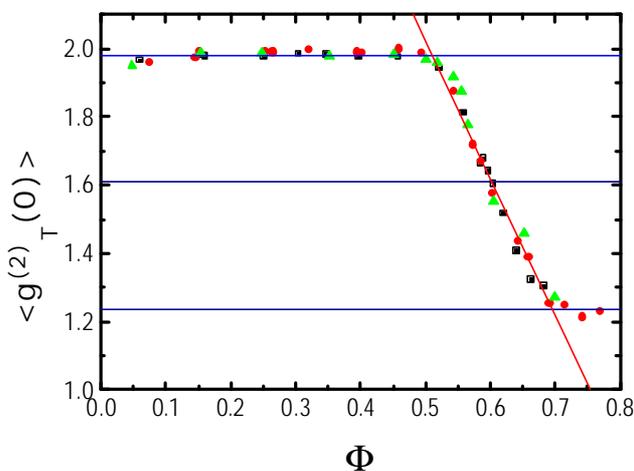


Abb. 7.12:

Volumenbruchabhängige Auftragung der am jeweiligen $S(q_{\max})$ gemessenen, gemittelten Anfangswerte $\langle g^{(2)}_T(q,0) \rangle$ der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen für die 1:50 (Quadrate), 1:72 (Kreise) und 1:100 (Dreiecke) vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide mit fre-em Polymer. Für die ergodischen Proben ($g^{(2)}_T(q,0) \sim 1.95$) wurden zur Mittelung mindestens 5, für die nicht-ergodischen Proben mindestens 20 Messungen herangezogen. Alle weiteren Angaben s. Abb. 7.11.

Für die Ermittlung von Φ_G wurden wiederum die beiden für Abbildung 7.11 benutzten Möglichkeiten verwendet. Für die bestmögliche Anpassung an ein Polynom 6. Ordnung wird in Abbildung 7.12 für die Datenpunkte aller Vernetzungsdichte zusammen ein Φ_G von ca. 0.605 ermittelt, für die lineare Regression ein Φ_G von ca. 0.6. Diese beiden Werte liegen diesmal leicht oberhalb des per Computersimulationen für Φ_G berechneten Wertes [Woo76]. Dies hängt mit Sicherheit mit der gegenüber Abbildung 7.11 geänderten Art der Auftragung zusammen: Anstatt den Wert der jeweils größten Abweichung vom „intercept“ für ergodische Proben bei der Auftragung zu verwenden, wurde hier über die gesamte Anzahl an Wiederholungsmessungen gemittelt. Dies ist insofern gerechtfertigt, weil die daraus resultierenden Ergebnisse statistisch einigermaßen abgesichert sind, während den Ergebnissen in Abbildung 7.11 eine gewisse Willkür anhaftet. Nimmt man die experimentell bestimmten Werte für den Glasübergang aus beiden Abbildungen 7.11 und 7.12 zusammen, so erhält man demnach aus dem daraus gemittelten Volumenbruch für Φ_G einen Wert, der sich ziemlich genau mit den theoretischen berechneten Glasübergang bei $\Phi_G = 0.58$ deckt.

Wie schon am Ende von Kapitel 6.2 soll auch an dieser Stelle noch untersucht werden, wie sich bei allen bisher untersuchten Proben der Anteil an freiem Polymer in den Dispersionen auf die Ergebnisse der Kollektivdynamik auswirkt. Zu diesem Zweck wurden die gemäß Kap. 4.2.4 polymerkettenfrei aufgearbeiteten 1:100 vernetzten ADS 415 mittels DLS untersucht und die experimentellen Ergebnisse der konzentrationsabhängig bestimmten Dichteautokorrelationsfunktionen $f(q, \tau)$ in entsprechender Weise wie in den Abbildungen 7.7 bis 7.9 in der folgenden Graphik aufgetragen. Die Volumenbrüche für die modifiziert aufgearbeiteten ADS 415 wurden dabei mit demselben Quellungsgrad wie für die entsprechenden Proben mit Anteil an freiem Polymer berechnet (s. Anhang E).

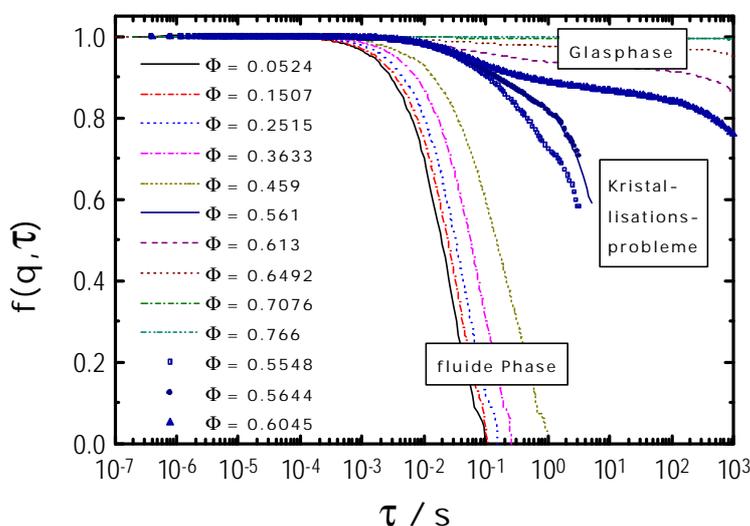


Abb. 7.13: Ergebnisse der Kollektivdynamik für die 1:100 vernetzten PS-Mikronetzwerk-Kolloide ohne freies Polymer (ADS 415). Die Volumenbrüche der untersuchten Proben sind in der Abbildung mit angegeben. Mit aufgetragen sind die Ergebnisse 1:100 vernetzter Kolloide mit freiem Polymer für die Volumenbrüche $\Phi = 0.5548$ (Quadrate), 0.5644 (Kreise) und 0.5809 (Dreiecke). Gemessen wurde bei $q = 0.01012$.

Da aus Zeitgründen (abgesehen von der Probe mit $\Phi = 0.561$) keine weiteren Proben mehr für Volumenbrüche im Konzentrationsbereich $0.459 < \Phi < 0.613$ angesetzt werden konnten, sind für diesen Bereich Ergebnisse desselben 1:100 vernetzten Ansatzes ADS 415 mit freiem Polymer (vergl. Abb. 7.9) mit aufgetragen. Auf diese Weise erkennt man, daß sich die Ergebnisse der Dichteautokorrelationsfunktionen $f(q, \tau)$ für die 1:100 vernetzten Mikrogele ohne freies Polymer problemlos in das bereits in Graphik 7.9 gezeigte Bild für die entsprechenden Proben mit Anteil an freiem Polymer einfügen lassen. Die Kurven für die fast identischen Volumenbrüche (Abweichungen lediglich in der dritten Nachkommastelle!) kommen nahezu zur Deckung.

7.3. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Das im vorangegangenen sechsten Kapitel erprobte Konzept, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide zunächst wie „harte Kugeln“ zu behandeln und dementsprechend auch die Volumenbrüche durch Skalierung ihres Phasenverhaltens auf „harte Kugeln“ zu determinieren, bewährt sich auch bei Untersuchung der hydrodynamischen Faktoren und der Kollektivdynamik.

So konnten für die experimentell bestimmten hydrodynamischen Faktoren qualitativ bemerkenswert gute Übereinstimmungen mit Theoriekurven erzielt werden, welche von Beenakker und Mazur auf der Basis von Mehrteilchenkopplungen für monodisperse „harte Kugeln“ berechnet wurden; teilweise sogar bessere Übereinstimmungen als in der Literatur für experimentelle „harte Kugel“-Systeme. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß bei allen auf Hydrodynamik untersuchten Proben ein nicht unerheblicher Anteil gelöster Polymerketten innerhalb der Dispersionen vorlag. Es kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht gesagt werden, ob ein „harte Kugel“-Verhalten der hydrodynamischen Faktoren durch den Effekt des freien Polymers vorgetäuscht wird. Generell erhebt sich die Frage, in wie weit die Theoriekurven von Beenakker und Mazur überhaupt für die Beschreibung experimenteller Daten geeignet sind. Härtl et al. haben gezeigt, daß die von Beenakker und Mazur theoretisch berechneten hydrodynamischen Faktoren für ein monodisperses „harte Kugel“-System bei der Beschreibung experimentell bestimmter Werte für $H(q)$ selbst bei Definition eines effektiven Teilchenradius R_{eff} teilweise versagen [Här00]. Segre et al. dagegen kamen mit einer Berechnung von Theoriekurven durch Computer-Simulation zu einer deutlich besseren Anpassung ihrer experimentellen Daten [Seg95].

Auch bei der Kollektivdynamik führte die Volumenbruchbestimmung mittels Skalierung des Phasenverhaltens an „harte Kugeln“ zu einer annähernd guten Übereinstimmung des auf unterschiedliche Weise bestimmten Glasübergangs Φ_G mit dem per Simulation berechneten Wert von $\Phi_G = 0.58$. Zum einen bildete sich bei der konzentrationsabhängigen Bestimmung der Dichteautokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ in einem Volumenbruchbereich in der Umgebung von $\Phi \approx 0.58$ ein Plateau aus, zum anderen deckte sich der simulierte Wert für Φ_G auch ziemlich genau mit den Ergebnissen aus der Analyse des „intercepts“. Signifikante Abweichungen vom Verhalten „harter Kugeln“ hinsichtlich der Langzeitdynamik, wie dies für wesentliche kleinere Teilchen in unserer Arbeitsgruppe beobachtet worden ist [Frz95] (s. Kap. 1), konnten nicht festgestellt werden. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß die Kristallisation der untersuchten Polymernetzwerk-Kolloide die Meßergebnisse für langzeitdetektierte Dichteautokorrelationsfunktionen gerade im Volumenbruchbereich $0.543 < \Phi < 0.586$ (also gerade im Glasübergangsbereich) stark beeinträchtigt. Es bleibt deshalb die Frage offen, in wie weit in diesem

Konzentrationsbereich Abweichungen von einem „harte Kugel“-Verhalten überhaupt detektierbar sind.

Zur Erinnerung sei noch einmal erwähnt, daß bei den in der vorliegenden Dissertation untersuchten Mikrogelen auch die Unterschiede im statischen Strukturfaktor gegenüber „harten Kugeln“ längst nicht so dramatisch ausfielen wie in vorangegangenen Arbeiten bei wesentlich kleineren untersuchten Teilchen [Stö96] (s. Kap. 6.2). Auf den ersten Blick könnte man diese Abweichungen auf das Verhältnis der Länge der „dangling ends“ Δ zum Teilchengesamtradius R_{kolloid} zurückführen. Bei den untersuchten Systemen in den vorangegangenen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe handelte es sich um ca. 25 nm [Stö96] bzw. 100 nm große [Frz96], 1:50 vernetzte Teilchen. Geht man zur Berechnung des Verhältnisses zwischen der Länge der „dangling ends“ Δ zum gequollenen Teilchengesamtradius R_{kolloid} im organischen Lösungsmittel in derselben Weise vor, wie dies bereits in Kapitel 6.2.1 geschehen ist, so kommt man für die unterschiedlich diskutierten Teilchengrößen zu folgenden, in Tabelle 7.2 zusammengefaßten Ergebnissen.

Tab. 7.2:

Synthetisierte Ansätze	ADM 59 [Stö96]	BE5 [Frz95]	ADS 259	ADS 372	ADS 415
R_{kolloid} [nm]	25 nm	98 nm	293	275	327
$\Delta/R_{\text{kolloid}}$	0.476	0.121	0.0406	0.0623	0.0728

Verhältnisse zwischen der Länge der „dangling ends“ D zum gequollenen Teilchengesamtradius R_{kolloid} im organischen Lösungsmittel für 1:50 (ADM 59, BE5, ADS 259), 1:72 (ADS 372) und 1:100 (ADS 415) vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide unterschiedlicher Teilchengröße.

Man erkennt, daß der relative Anteil der aus „dangling ends“ bestehenden Oberflächenschicht (welche in Kap. 5.6 als Korona bezeichnet worden ist) zum Kolloidgesamtradius bei 1:50 vernetzten Kolloiden schon bei einem Radius von ca. 100 nm [Frz95] auf 12% im Vergleich zu den fast 50% der 25 nm großen Teilchen [Stö96] abnimmt. Dagegen haben die in der vorliegenden Arbeit untersuchten 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloide gegenüber den Teilchen aus [Frz95] bzw. [Stö96] ein um den Faktor ca. drei bzw. zehn kleineres Verhältnis $\Delta/R_{\text{kolloid}}$. Da dies jedoch rein intuitiv an einer Deformierbarkeit der Mikronetze nichts ändern sollte, spricht vieles dafür, daß die Abweichungen der in den früheren Arbeiten untersuchten Teilchen von den hier vorliegenden Ergebnissen hauptsächlich auf Oberflächeneffekte zurückzuführen sind. Diese hängen wesentlich mit der partiellen Durchdringbarkeit der Teilchen zusammen. Andererseits sind die Ergebnisse der Kollektivedynamik der in diesem Kapitel untersuchten Teilchen verschiedener Vernetzungsgrade nahezu identisch (s. Abb. 7.7 bis 7.9 und vor allem 7.11, 7.12). Unterschiede, die auf dem Verhältnis $\Delta/R_{\text{kolloid}}$ und damit verbundenen Oberflä-

cheneffekten zurückzuführen wären, konnten also nicht festgestellt werden. Es ist möglich, daß sich die Ausdehnung der Koronaschicht der Polymernetzwerke zum Gesamtradius der Teilchen erst ab einem bestimmten Verhältnis (eventuell bei $\Delta/R_{\text{kolloid}} > 0.1$) beginnt, auf Oberflächeneffekte auszuwirken. Identisch sind auch die Ergebnisse der Kollektivdynamik für 1:100 vernetzte Mikrogele mit und ohne freies Polymer (s. Abb. 7.13). Man hätte erwarten können, daß der Anteil an freien Polymerketten in der Dispersion zu einer Erhöhung der Lösungsmittelviskosität und damit zu einer Verlangsamung der Dynamik der Teilchen führt (gerade für die ADS 415 war der gefundene Anteil an freiem Polymer am größten, s. Kap. 4.2.3, Tab. 4.2). Es scheint so, als ob bei den Untersuchungen in diesem Kapitel das freie Polymer keinen Einfluß auf die Langzeitdynamik der untersuchten Teilchen hat.

Insgesamt ergeben die Dynamikuntersuchungen der Polymernetzwerk-Kolloide folgendes Bild: Es kann kein Glasübergang bei einem exakten Volumenbruch Φ_G festgestellt werden sondern tatsächlich ein breiter Konzentrationsbereich homogener und heterogener Kristallisation, der erst nach und nach in eine glasförmige Phase übergeht. Ein schlagartiger Phasenübergang in den Glaszustand, wie es durch den über Computer-Simulationen exakt berechneten Wert bei $\Phi_G = 0.58$ suggeriert wird, liegt im Fall der Netzwerke nicht vor. Unter diesem Aspekt erscheint eine experimentelle Bestimmung eines Glasübergangs Φ_G über eine Interpolationsmethode, wie dies in den Abbildungen 7.11 und 7.12 durchgeführt worden ist, mehr oder weniger willkürlich, kann man doch den Begriff „Übergang“ selbst schon als eine Art Übergangsbereich deuten. Stattdessen findet man schon vor dem eigentlichen Glasübergang innerhalb der untersuchten Proben einzelne glasartige Domäne, die die dynamischen Eigenschaften der Proben maßgeblich beeinflussen; schon lange bevor die Kolloid-Dispersionen 100%ig im Glaszustand vorliegen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt der vorliegenden Dissertation waren die Ergebnisse vorangegangener Arbeiten [Frz95, Stö96], in denen bei 1:50 vernetzten Polymernetzwerk-Kolloiden signifikante Abweichungen vom Verhalten „harter Kugeln“ beobachtet worden sind. Diese Abweichungen traten bei der Untersuchung der Glasübergangsdynamik und des statischen Strukturfaktors auf. Als mögliche Ursache wurde unter anderem ein „weich“ repulsives Wechselwirkungspotential diskutiert, dessen „Weichheit“ und Reichweite von der Vernetzungsdichte im Inneren der Mikrogel-Teilchen abhängt. Detaillierte Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen mittlerer Vernetzungsdichte, Verteilung der Vernetzungspunkte und genauer Potentialform der Teilchen fehlten jedoch. Ziel dieser Arbeit war daher, die Struktur und die Dynamik gequollener Mikronetzwerke als Funktion der Vernetzungsdichte, der Teilchengröße und des Volumenbruchs zu untersuchen, um zu einem besseren Verständnis des Wechselwirkungspotentials von Mikronetzwerk-Kolloiden zu kommen. Dazu wurden die innere Architektur, das Phasenverhalten, der statische Strukturfaktor, die hydrodynamischen Faktoren sowie die Kollektivdynamik von 1:10, 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Polymer-Mikronetzwerk-Kolloiden bis in den Bereich hochkonzentrierter Dispersionen mit den Mitteln der Kleinwinkelneutronenstreuung, der Digitalphotographie und der statischen bzw. dynamischen Lichtstreuung studiert.

Als Voraussetzung dieser Untersuchungen war eine genaue Teilchencharakterisierung mittels Lichtstremethoden und asymmetrischer Feldflußfraktionierung unabdingbar. Die dabei bestimmten, geringen Radienpolydispersitätswerte, zurückzuführen auf eine inzwischen weiter verbesserte und verfeinerte Synthesetechnik, boten die Möglichkeit, Kristallisationseffekte der Mikronetzwerke in einer innerhalb dieser Arbeitsgruppe bisher noch nicht möglich gewesenen systematischen Art und Weise zu untersuchen. Bei der Teilchencharakterisierung trat das Problem auf, daß die aus der statischen und der dynamischen Lichtstreuung ermittelten gequollenen Teilchenradien eines Systems nicht übereinstimmten. Als Ursache dieser Diskrepanz wurde eine inhomogene Verteilungsdichte der Vernetzungspunkte innerhalb der Mikronetzwerk-Kolloide vermutet. Letzlich konnte nur im Zusammenhang mit dem Phasenverhalten der Kolloide, im speziellen anhand der Weite des Koexistenzbereichs kristallisierender Proben im Zweiphasengebiet, eine zuverlässige Aussage über den gequollenen Teilchenradius im organischen Lösungsmittel getroffen werden. Dies war notwendige Voraussetzung für die Bestimmung der Volumenbrüche hinsichtlich der Untersuchungen des statischen Strukturfaktors, der hydrodynamischen Faktoren und der Kollektivdynamik.

Eine abnehmende Verteilungsdichte der Vernetzer innerhalb 1:10 vernetzter Polystyrol-/Di-isopropenylbenzol-Mikronetzwerke in Richtung der Kugeloberfläche konnte mit den Mitteln der Kleinwinkel-Neutronenstreuung bestätigt werden. Nicht nur deckten sich die Untersuchungen der experimentell bestimmten Teilchenformfaktoren mit den Beobachtungen aus der statischen Lichtstreuung. Auch konnte aus den detektierten Streuintensitäten mit Hilfe von Computerprogrammen direkt die radiale Dichteverteilung $\rho(r)$ der Vernetzungspunkte abgeleitet werden. Der Verlauf von $\rho(r)$ ließ erkennen, daß der innere Aufbau der untersuchten 1:10 vernetzten Mikronetzwerk-Kolloide hinsichtlich der Vernetzungsdichte als Kern-Schale-Struktur aufgefaßt werden kann: Um einen gleichmäßig vernetzten Teilchenkern mit ca. 80 nm Radius existiert eine ca. 20 nm dicke Korona, innerhalb derer die Vernetzungsdichte zur Teilchengrenze linear abnimmt. Von großem Interesse wäre eine weitergehende Untersuchung der Netzpunktverteilung von 1:50 vernetzten Teilchen. Die Ergebnisse könnten mit Resultaten bezüglich des Wechselwirkungspotentials, welche aus Untersuchungen des Verhaltens konzentrierter Dispersionen abgeleitet werden konnten, verglichen werden. Dies konnte aber aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

Im Rahmen erster polymeranalytischer Untersuchungen der frisch synthetisierten Polymermikronetzwerk-Kolloide zeigte sich, daß ein nicht unerheblicher Anteil des Polymermaterials der Teilchen sich beim Dispergieren im guten Lösungsmittel aus den Mikrogelen herauslöst. Die Größenverteilung legte nahe, daß es sich um freie Polymere handelt. Der Anteil des freien Polymers nahm dabei mit Teilchengröße und abnehmender Vernetzungsdichte der Kolloide zu. Das freie Polymer innerhalb der Dispersionen spielte vor allem beim Phasenverhalten der untersuchten Teilchen eine große Rolle und verursachte eine auch theoretisch für Kolloidsysteme in Polymerlösungen vorhergesagte Aufweitung des fluid-kristall-Koexistenzbereichs [Lek92]. Diese Aufweitung kompensierte offensichtlich die mit abnehmender Vernetzungsdichte zu erwartende Verengung des Koexistenzbereichs. Als Resultat wurde eine von der Vernetzungsdichte unabhängige Breite des Koexistenzbereichs vorgetäuscht, welche sich innerhalb des experimentellen Fehlers nicht wesentlich von den Verhältnissen bei „harte Kugel“-Kolloiden unterschied. Hingegen konnte für polymerfreie Dispersionen von 1:50 vernetzten Kolloiden eine relativ zum „harte Kugel“-System deutlich reduzierte Breite des Koexistenzbereichs nachgewiesen werden. Mit Hilfe von Simulationen aus der Literatur [Hoo70, Hoo71, Han73] für ein repulsives Potential vom Typ $1/r^n$ konnten daraus für 1:50 vernetzte Mikrogele der Exponent n des Paarpotentials bestimmt werden. Für die Kolloide ohne freies Polymer konnte für den Exponenten ein Wert von $n = 30$ ermittelt werden (gegenüber $n = 70$ für Kolloide mit freiem Polymer). Ähnliche Untersuchungen konnten an niedriger vernetzten Mikrogelen bis jetzt noch nicht durchgeführt werden.

Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung eines nahezu dichteangepaßten Lösungsmittels Probleme bei der präzisen Bestimmung der thermodynamischen Phasengrenzen auftraten, die in dieser Arbeit auf eine zeitliche Überlagerung der für die Ausbildung der Phasengrenze notwendigen Sedimentation der Mikrokristallite von der Sedimentation einzelner Kolloidteilchen zurückgeführt wurde. Für zukünftige Arbeiten zur Bestimmung des Koexistenzbereichs fluidkristallin sollte daher versucht werden, auf ein Lösungsmittel mit größerem Dichteunterschied zum Polymermaterial zurückzugreifen. Es wäre zu untersuchen, ob auf diese Weise eine Zeitskalenseparation von Kolloid- und Kristallitsedimentation erreicht werden kann, wie sie in analogen Arbeiten an konventionellen Kolloiden [Pau90] diskutiert wird. Der Koexistenzbereich kristallisierender Proben könnte dann ähnlich wie bei Paulin et al. aus der Extrapolation der fluiden und polykristallinen Phase für t gegen Null bestimmt werden [Pau90]. In diesem Zusammenhang wäre auch zu prüfen, in wie weit nicht durch Verwendung eines weniger an die Kolloide brechungsindexangepaßten Lösungsmittels die Detektion der Phasengrenzen verbessert werden kann, um Ungenauigkeiten bei ihrer Bestimmung weiter zu minimieren.

Eine abnehmende Vernetzungsdichte sollte auch eine Längenzunahme der von der Teilchenoberfläche ins Lösungsmittel ragenden Polymersegmente bewirken. Diese Polymersegmente, die in Form freier Kettenenden („dangling ends“), Schlaufen oder verzweigter Ketten vorliegen können, erlauben aufgrund der reduzierten Segmentdichte eine partielle Interpenetration der Außenbezirke der Teilchen und bestimmen damit die Reichweite und die „Weichheit“ des repulsiven Potentials. Die Dicke dieser als Corona bezeichneten Zone linear abnehmender Vernetzungsdichte spielt somit für Mikrogele dieselbe Rolle wie die Länge der zur sterischen Stabilisierung konventioneller Kolloide aufgepfropften Polymerketten. Im Gegensatz zu aufgepfropften Polymeren, bei denen die Kettenlänge bei konstanter Belegungsdichte variiert werden kann, nimmt bei Mikrogel-Kolloiden die Belegungsdichte mit Verringerung der Vernetzungsdichte ebenfalls ab. Da somit Konformationsänderungen der Oberflächenpolymere (von gestreckten Ketten bis hin zu als „mushroom“-Struktur bezeichneten, verbreiterten knäuelartigen Konformationen) möglich werden, ist ein systematischer Zusammenhang zwischen Vernetzungsdichte und Reichweite der repulsiven Wechselwirkungen a priori nicht vorhersagbar und muß durch Untersuchung der Dispersionseigenschaften empirisch hergestellt werden.

In früheren Arbeiten dieser Gruppe [Stö96] wurden Abweichungen zwischen experimentell bestimmten statischen Strukturparametern und theoretischen Vorhersagen für „harte Kugeln“ gefunden und mit dem Verhältnis zwischen der Länge der „dangling ends“ und dem Teilchenradius in Beziehung gesetzt. Da diese Arbeiten an sehr kleinen Kolloidteilchen ($R \approx 20$ nm) durchgeführt worden waren, sollten diese Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen mit Untersuchungen an wesentlich größeren Teilchen kritisch hinterfragt werden. Dazu wurden

statische Strukturfaktoren verschiedener Vernetzungsdichten gemessen und mit theoretisch berechneten statischen Strukturfaktoren für „harte Kugeln“ verglichen. Dagegen ist solange nichts einzuwenden, solange Konzentrationsbereiche untersucht werden, bei denen die Teilchen noch nicht auf Kontakt stehen und insofern noch keine Deformations- oder andere Effekte auftreten sollten, die im Zusammenhang mit einem Verhalten „weicher Kugeln“ zu deuten wären. Da die Existenz herauslösbarer Polymerketten erst gegen Ende dieser Arbeit entdeckt wurde, fand der Großteil der Untersuchungen an Dispersionen mit freiem Polymer statt. Erste Ergebnisse für 1:100 vernetzte Mikrogele ohne freies Polymer ergaben ein analoges „harte Kugel“-ähnliches Verhalten, wie dies auch für 1:10 vernetzte Teilchen beobachtet werden konnte. Es bedarf aber noch weiterer Messungen, um die bisher noch teilweise lückenhaften Ergebnisse für polymerfreie Dispersionen zu verifizieren und abzurunden. Bei den untersuchten 1:50, 1:72 und 1:100 vernetzten Mikronetzwerken mit freiem Polymer traten dagegen bei einem Volumenbruch von $\Phi \sim 0.5$ Abweichungen von den Theoriekurven „harter Kugeln“ auf. Diese Abweichungen schienen weniger mit dem Verhältnis der Länge der „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche zum Gesamtradius der Teilchen als vielmehr mit dem Anteil an freiem Polymer zu korrelieren. Offensichtlich ist wegen der bereits angesprochenen knäuelartigen Anordnung der „dangling ends“ auf der Teilchenoberfläche ihre Kettenlänge für das Paarpotential der Teilchen wohl irrelevant. Die Ergebnisse für die Mikrogele ohne freies Polymer stehen im Widerspruch zu den Vorstellungen aus vorangegangenen Arbeiten, in denen wesentlich kleinere Polymernetzwerke untersucht worden sind [Frz95, Stö96]. Möglicherweise machen sich Oberflächeneffekte erst ab einem bestimmten Verhältnis zwischen der Kettenlänge der „dangling ends“ und dem Gesamtradius bemerkbar; einem Verhältnis, welches für die untersuchten Teilchen der vorliegenden Dissertation eventuell noch nicht erreicht wurde. Deutliche Anzeichen für eine Abweichung vom „harte Kugel“-Verhalten der untersuchten Mikronetzwerke ergaben sich aus den Einwaagen der konzentrierten Proben selbst. Dabei konnten teilweise einwandfrei äquilibrierte Dispersionen mit einem Volumenbruch oberhalb der dichtesten amorphen Kugelpackung ($\Phi_{RCP} = 0.64$) hinaus angesetzt werden. Derartig große Konzentrationen sind nur im Zusammenhang mit einem Verhalten, wie dies für makroskopische Polymergele bekannt ist, und mit unvollständiger Quellung zu erklären.

In Ergänzung der Arbeiten zum statischen Strukturfaktor wurde auch der Einfluß der Vernetzungsdichte auf Kristallstrukturen und dynamische Eigenschaften der Dispersionen (hydrodynamische Faktoren, Kollektivdynamik) untersucht. Es zeigte sich, daß alle Beobachtungen nahezu unabhängig von der Vernetzungsdichte waren. Auch gab es keine Hinweise darauf, daß in den untersuchten Proben vorhandenes freie Polymer einen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse hatte. Die Kristallstrukturen entsprachen den für „harte“ und „weiche“ Kugeln

beschriebenen [PvM89a, Seg95, Pau96] „random stacking“-Strukturen von fcc- und hcp-Gitterebenen. Bei der Kollektivdynamik fügten sich die Proben ohne freies Polymer nahtlos in die Ergebnisse für Dispersionen mit freiem Polymer ein. Der Glasübergangsvolumenbruch war - unabhängig vom Vernetzungsgrad und vom Vorhandensein von freiem Polymer - nahe beim bekannten Wert von $\Phi_G = 0.58$ für „harte Kugeln“ [Woo76]. Dies ist natürlich auch eine Konsequenz der Skalierung der Volumenbruchskala auf das „harte Kugel“-System. Die Tatsache, daß eine solche Skalierung überhaupt möglich ist, läßt sich zumindest für die polymerfreien 1:50 vernetzten Mikrogele, für die der Potentialexponent $n = 30$ bestimmt werden konnte, qualitativ verstehen: Offensichtlich wirkt sich der Unterschied im Exponenten zwischen $n = 30$ und $n = \infty$ im physikalischen Verhalten der Dispersionen - auch im Glasübergangsbereich - so geringfügig aus, daß er vernachlässigbar wird, wenn man die Volumenbruchskala über das Phasenverhalten auf „harte Kugeln“ abbildet. Die Unabhängigkeit der Hydro- und Kollektivdynamik von der Vernetzungsdichte ist als weiteres Indiz dafür zu werten, daß die „dangling ends“ auf der Kugeloberfläche der untersuchten Teilchen hinsichtlich ihres Wechselwirkungspotentials keine Rolle spielen. Allerdings bleibt das endgültige Fazit weiteren Nachfolgearbeiten vorbehalten, in denen hydrodynamische Faktoren und Kollektivdynamik an Mikrogeldispersionen ohne freies Polymer in Abhängigkeit von den Vernetzungsdichten systematisch untersucht werden sollten. Erst dann wird endgültig zu klären sein, bis zu welchem Vernetzungsgrad sich schwächer als 1:50 vernetzte Polymernetzwerk-Kolloide völlig auf „harte Kugeln“ abbilden lassen und in wie weit der Potentialexponent systematisch mit der Vernetzungsdichte variiert werden kann.

9. Literaturverzeichnis

- Agr95 R. Agraval, D.A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 23 (1995)
- Ald98 Katalog Handbuch Feinchemikalien der Firma Sigma-Aldrich, Deisenhofen (1998)
- ALV96 User-Manual, „ALV/ DLS /SLS-5000 Adjustment and User Manual“, Firma ALV GmbH, Langen (1996)
- Ang81 C.A. Angell, J.H.R. Clarke, L.V. Woodcock, *Adv. Chem. Phys.*, **48**, 397 (1981)
- Ant86 I. Antl, J.W. Goodwin, R.D. Hill, R.H. Ottewill, S.M. Owens, S. Papworth, J.A. Waters, *Colloids and Surfaces*, **17**, 67 (1986)
- Ant88 M. Antonietti, *Angew. Chemie*, **100(12)**, 1813 (1988)
- Ant90 M. Antonietti, Habilitationsschrift, Mainz (1990)
- Ant91 M. Antonietti, W. Bremser, D. Mutschenborn, C. Rosenauer, B. Schupp, M. Schmidt, *Macromol.*, **24**, 6636 (1991)
- Ant92 M. Antonietti, S. Lohmann, C. van Niel, *Macromolecules*, **25**, 1139 (1992)
- Asa54 S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954)
- Asa58 S. Asakura, F. Oosawa, *J. Polymer. Sci.*, **33**, 183 (1958)
- Ash88 R. Ashady, *Coll. Polym. Sci.*, **270**, 717 (1988)
- Atk90 P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- BaH86 J.L. Barrat, J.P. Hansen, *J. Phys. (Paris)* **47**, 1547 (1986)
- Bah87 E. Bartsch, Dissertation, Mainz (1987)
- Bah95 E. Bartsch, *J. Non-Cryst. Solids*, **192-193**, 384, (1995)
E. Bartsch, in „Relaxation Kinetics in Supercooled Liquids - Mode Coupling Theory and its Experimental Tests“, edited by S. Yip, *Transp. Theory and Statist. Phys.*, **24**, 1125 (1995)
- Bah96 E. Bartsch, Habilitationsschrift, Mainz (1996)
- Bah98 E. Bartsch, S. Kirsch, P. Lindner, T. Scherer, S. Stölken, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1597 (1998)
- Bal90 P. Bartlett, R.H. Ottewill, P.N. Pusey, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1299 (1990)
- Bal98 P. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10970 (1998)
- Ban87 L.B. Bangs, „Uniform Latex Particles“, Seradyn Inc., Indianapolis (1987)
- Bar75 K.E.J. Barrett (ed.) „Dispersion Polymerization in Organic Media“, Wiley, London (1975)

- BaS93 E. Bartsch, V.Frenz, J. Baschnagel, W. Schärftl, H. Sillescu, *Physica A*, **201**, 363 (1993)
- BaS94 E. Bartsch, V. Frenz, H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, 88, (1994)
- BaS96 E. Bartsch, V. Frenz, S. Kirsch, W. Schärftl, H. Sillescu, *J. Chem. Phys.*, **104(4)**, 1758 (1996)
- BaS97 E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Schärftl, H. Sillescu, *J. Chem. Phys.*, **106**, 3743 (1997)
- Bat97 G.K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, **83**, 97 (1997)
- Bax68 R.J. Baxter, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2770 (1968)
- Bec95 A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 600 (1995)
- Bee83 C.W. Beenaker, P. Mazur, *Physica Letters*, **A98**, 22, (1983)
- Bee84 C.W. Beenaker, P. Mazur, *Physica A*, **126**, 349, (1984)
- Ber76 B.J. Berne, R. Pecora, „Dynamic Light Scattering“, Wiley, New York (1976)
- Ber80 R. S. Berry, S.A. Rice, J. Ross, „Physical Chemistry“, Wiley, New York (1980)
- Boh83 C.F. Bohren, D.R. Huffman, „Absorption and Scattering of Light by Small Particles“, Wiley, New York (1983)
- Bol96 P.G. Bolhuis, D.A. Kofke, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 9627 (1996)
P.G. Bolhuis, D.A. Kofke, *Phys. Review E*, **54**, 634 (1996)
- Bra95 J.F. Brady, M. Vicic, *J. Rheol.*, **39**, 545 (1995)
- Bre91 W. Bremser, Dissertation, Mainz (1991)
- Brl75 J. Brandrup, E.H. Immergut (Eds.), „Polymer Handbook“, 2nd, Wiley, New York (1975)
- Brn93 W. Brown, „Dynamic Light Scattering“, Oxford Science Publications (1993)
- Bro28 R. Brown, *Phil. Mag.*, **4**, 161 (1828)
R. Brown, *Ann. Phys.*, **14**, 294 (1828)
- BrP75 J.C. Brown, P.N. Pusey, J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, *J. Phys.*, **A8**, 664 (1975)
- Bru95 H. Brumberger (ed.), „Modern Aspect in Small - Angle Scattering“, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 451, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995)
- Bui97 J. Buitenhuis, S. Förster, *J. Chem. Phys.*, **107**, 262 (1997)
- Can92 F. Candau in „Polymerization in Organized Media“, edited by C.M. Paleaos, Gordon and Breach Science Publ., Philadelphia (1992)
- Cas94 B.S. Casey, B.R. Morrison, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D.H. Napper, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **32**, 605 (1994)
- Cic88 B. Cichocki, B.U. Felderhof, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1049 (1988)

- Coh81 User-Manual, Innova 90 Series Ion Laser der Firma Coherent, chapter 6: Optics and Alignment, Palo Alto (1981)
- Cot91 J.P. Cotton in „Neutron, X-Ray and Light Scattering - Introduction to an Investigate Tool für Colloidal and Polymer Systems“, edited by P. Linder and Th. Zemb, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991)
- Cum74 H.Z. Cummins, E.R. Pike (eds.), „Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy“, Plenum, New York (1974)
- Cum77 H.Z. Cummins, E.R. Pike (eds.), „Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry“, Plenum, New York (1977)
- Deu71 J.M. Deutch, I. Oppenheim, J. Chem. Phys., **54**, 3547 (1971)
- dGe79 P.G. de Gennes, „Scaling Concepts in Polymer Physics“, Cornell University Press, Ithaca (1979)
- dGe87 P.G. de Gennes, Adv. Coll. Interface Sci., **27**, 189 (1987)
- Dho96 J.K.G. Dhont, „An Introduction to Dynamics of Colloids“, Elsevier, Amsterdam (1996)
- Dic78 E. Dickinson, Faraday Discuss. R. Soc. Chem., **65**, 127 (1978)
- Dic81 E. Dickinson, R. Parker, M. Lal, Chem. Phys. Lett., **79**, 578 (1981)
- Dic85 E. Dickinson, R. Parker, J. Phys. Lett. (Paris), **46**, L-229 (1985)
- Din93 N. Dingenouts, M. Ballauff, Acta Polymer., **44**, 178 (1993)
- Din98 N. Dingenouts, C. Norhausen, M. Ballauff, Macromolecules, **31**, 8912 (1998)
N. Dingenouts, C. Norhausen, M. Ballauff, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **102**, 1594 (1998)
- dKr88 C.G. de Kruif, W.F. Briels, R.P. May, A. Vrij, Langmuir, **4**, 668 (1988)
- dSc96 I.M. de Schepper, E.G.D. Cohen, R. Verberg, Phys. Rev. Lett., **77**, 584 (1996)
- Eckip T. Eckert, Dissertation in progress
- Edw44 D.A. Edwards, C.F. Bonilla, Ind. Eng. Chem., **36**, 1038 (1944)
- Eic95 A. Eich, Diplomarbeit, Mainz (1995)
- Ein05 A. Einstein, Ann. der Physik, **17**, 549 (1905)
- Ein06 A. Einstein, Ann. der Physik, **19**, 371 (1906)
- Eli96 H.-G. Elias, Polymere, „Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen“, Hüthig & Wepf, Zug/ Heidelberg/ Oxford (1996)
- Eva90 I.D. Evans, A. Lips, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**, 3413 (1990)
- Eve92 D.H. Everett, „Grundzüge der Kolloidwissenschaft“, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1992)
- Fle82 G.J. Fleer, J.M.H.M. Scheutjens, Adv. Coll. Interface Sci. **16**, 341 (1982)

- Flo53 P.J. Flory, „Principles of Polymer Chemistry“, Cornell University Press, Ithaca (1953)
- Flu98 (Bio-) Chemika-, Analytika-Katalog der Firma Fluka Chemie AG (Sigma-Aldrich), Deisenhofen (1997)
- Fre88 G.H. Fredrickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **39**, 142 (1988)
- Frz95 V. Frenz, Dissertation, Mainz (1995)
- Fuc95 M. Fuchs in „Relaxation kinetics in supercooled Liquids - mode coupling theory and its experimental tests“, edited by S. Yip, *Transp. Theory Stat. Phys.*, **24**, 855 (1995)
- Gas83 A.P. Gast, C.K. Hall, W.B. Russel, *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 251 (1983)
- Gei93 E. Geissler, F. Horkay, A.-M. Hecht, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 645 (1993)
- Gho98 R.E. Ghosh, S.U. Egehaaf, A.R. Rennie, „A Computing Guide for Small-Angle Scattering Experiments“, ILL (1998)
- Gie71 B.C. Giessen, C.N.J. Wagner in „Liquid metals. Chemistry and physics“, edited by S.Z. Beer, Marcel Dekker, New York (1971)
- Gil95 R.G. Gilbert, „Emulsion Polymerization“, Academic Press, London (1995)
- Gla77 O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 415 (1977)
- Gla80 O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **13**, 7 (1980)
- Gla88 O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 886 (1988)
- Gla91 O. Glatter, „Skriptum zur Vorlesung Streumethoden“, Graz (1991/92)
- Göt90 W. Götze, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 8485 (1990)
- Göt91 W. Götze in „Liquids, „Freezing and the Glass Transition“, edited by J.P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin, Amsterdam (1991)
- Göt92 W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241 (1992)
- Göt95 W. Götze, L. Sjögren in „Relaxation kinetics in supercooled liquids - mode coupling theory and its experimental tests“, edited by S. Yip, *Trans. Theory Stat. Phys.*, **24**, 801 (1995)
- Goo73 J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho, R.H. Ottewill, *Br. Polymer J.*, **5**, 347 (1973)
- Gra61 T. Graham, *Phil. Trans.*, **151**, 183 (1861)
- Gün81 H.J. Güntherodt, H. Beck (eds.), „Glasy metals I.“, *Topics in App.*, Vol. 46, Springer, Berlin (1981)
- Här98 W. Härtl, Ch. Beck, R. Hempelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 1693 (1998)
- Här00 W. Härtl, J. Wagner, Ch. Beck, F. Gierschner, R. Hempelmann, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, A287 (2000)

- Han73 J.P. Hansen, D. Schiff, *Mol. Phys.*, **25**, 1281 (1973)
- Han86 J.P. Hansen, I.R. McDonald, „Theorie of Simple Liquids“, 2nd, Academic Press, New York (1986)
- Har47 W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1950)
- Har50 W.D. Harkins, *J. Polym. Sci.*, **5**, 217 (1947)
- HaU78 F.K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1953 (1978)
- HCP79 Robert C. Weast (ed.), „Handbook of Chemistry and Physics“, 59th Edition, CRC Press, Boca Raton 1979
- Hes83 W. Hess, R. Klein, *Adv. Phys.*, **32**, 173 (1983)
- Heu91 G. Heuberger, Diplomarbeit, Mainz (1991)
- Hey97 A. Heymann, Dissertation, Kiel (1997)
- Hig94 J.S. Higgins, H. Benoit, „Polymers and Neutron Scattering“, Clarendon Press, Oxford (1994)
- Hol85 A.F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin/ New York (1985)
- Hoo68 W.G. Hoover, F.H. Ree, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3609 (1968)
- Hoo70 W.G. Hoover, et al., *J. Chem. Phys.*, **52**, 4931 (1970)
- Hoo71 W.G. Hoover, S.G. Gray, K.W. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1128 (1971)
- Hor91 F. Horkay, A.-M. Hecht, S. Mallam, E. Geissler, A.R. Rennie, *Macromolecules*, **24**, 2896 (1991)
- Hor94 D. Horn in „Kolloide - Vorstoß in die Nanowelt“, Reihe Topics in Chemistry, hrsg. von der BASF, Ludwigshafen (1994)
- Ibe74 K. Ibel, *J. Appl. Cryst.*, **9**, 296 (1976)
- Ile73 R.K. Iler in „Surface and Colloid Science Vol. 6“, edited by E. Matijevic, Wiley, New York (1973)
- Ile79 R.K. Iler „The Chemistry of Silica“, Wiley, New York (1979)
- IUP72 IUPAC Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units (Appendix II. Part I, D.H. Everett (ed.)), Butterworth & Co. Ltd., London (1972)
- Jäc86 J. Jäckle, *Rep. Prog. Phys.* **49**, 171 (1986)
- Jan86 J.W. Jansen, C.G. de Kruif, A. Vrij, *J. Coll. Interface Sci.*, **114**, 471 (1986a), 481 (1986b)
- Jer97 G. Jerke, J.S. Pedersen, S.U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, *Physical Review E* **56**, 5772 (1997)
- Joa79 J.F. Joanny, *J. Coll. Interface Sci.*, **71**, 622 (1979)

- J.F. Joanny, L. Liebler, P.G. de Gennes, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **17**, 1073 (1979)
- Joo90 J.G.H. Joosten, E.T.F. Gelade, P.N. Pusey, Phys. Rev. A, **42(4)**, 2161 (1990)
- Kas96 A. Kasper, S. Kirsch, F. Renth, E. Bartsch, H. Sillescu, Prog. Colloid. Polym. Sci., **100**, 151 (1996)
- Ker69 M. Kerker, „The scattering of light and other electromagnetic radiation“, Academic Press, New York (1969)
- Kir94 S. Kirsch, Diplomarbeit, Mainz (1994)
- Kir96 S. Kirsch, Dissertation, Mainz (1996)
- Kir99 S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, K. Landfester, H.W. Spiess, W. Mächtle, Macromolecules, **32**, 4508 (1999)
- Kit83 C. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, 6. Auflage, Oldenbourg Verlag GmbH, München (1983)
- Kop72 D.E. Koppel, J. of Chem. Phys., **57(11)**, 4814 (1972)
- Kos74 A. Kose, S. Hachisu, J. Colloid Interface Sci., **46**, 460 (1974)
- Lec93 M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- Lek90 H.N.W. Lekkerkerker, Colloid Surf., **51**, 419 (1990)
- Lek92 H.N.W. Lekkerkerker, W.C.-K. Poon, P.N. Pusey, A. Stroobants, P.B. Warren, Europhys. Lett., **20** (6), 559 (1992)
- Len76 W.J. Lentz, Appl. Optics, **15 (3)** (1976)
- Lik98 C.N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, J. Allgaier, D. Richter, Phys. Rev. Lett., **80**, 4450 (1998)
- Lin92 P. Lindner, R.P. May, P.A. Timmins, Physica B, **180 & 181**, 967 (1992)
- LinmM P. Lindner, mündliche Mitteilung
- Luc63 W. Luck, M. Klier, H. Wesselau, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **67**, 75 (1963)
- McR88 R. McRae, A.D.J. Haymet, J. Chem. Phys., **88**, 1114 (1988)
- Möl94 S. Möller, Dissertation, Mainz (1994)
- Mor94 B.R. Morrison, B.S. Casey, I. Lacik, G.L. Leslie, D.F. Snagster, R.G. Gilbert, D. H. Napper, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **32**, 631 (1994)
- Mut82 M. Muthukumar, S.F. Edwards, J. Chem. Phys., **76**, 2720 (1982)
- Näg96 G. Nägele, Physics Reports, **272 (5-6)**, 215 (1996)
- Nap83 D.H. Napper, „Polymeric Stabilization of Colloidal Particles“, Academic, London (1983)
- Ons33 L. Onsager, Chem. Rev., **13**, 73 (1933)

- Oth98 J. Othegraven, Diplomarbeit, Mainz (1998)
- Ove87 J.T.G. Overbeek, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4406 (1987)
- Pau90 S.E. Paulin, B.J. Ackerson, *Phys Rev. Lett.*, **64** (22), 2663 (1990)
- Pau96 S.E. Paulin, B.J. Ackerson, M.S. Wolfe, *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 251 (1996)
- Pec85 R. Pecora (ed.), „Dynamic Light Scattering“, Plenum, NewYork (1985)
- Pet93 R. Peters, „ALV Non-Lin, An algorithm for Non-Linear constrained regularization“, ALV-Laservertriebsgesellschaft, Langen (1993)
- R. Peters, „DLS/ SLS - 5000 System, Laser Light Scattering Spectrometer/ Goniometer“, ALV-Laservertriebsgesellschaft, Langen (1993)
- PetmM R. Peters, mündliche Mitteilung
- Pieip C. Pies, Dissertation in progress
- Phi89 A.P. Philipse, C. Smits, A. Vrij, *J. Coll. Int. Sci.*, **129**, 335 (1989)
- Pus75 P.N. Pusey, *J. Phys.*, **A8**, 1433 (1975)
- Pus87 P.N. Pusey, *J. Phys. (Paris)*, **48**, 709 (1987)
- Pus90 P.N. Pusey in „Liquid, Freezing and the Glas Transition“, Les Houches Session LI, edited by D. Levesque, J.P. Hansen and J. Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam (1990)
- PvM84 P.N. Pusey, W. van Megen, *J. Chem. Phys.*, **80(8)**, 3513 (1984)
- PvM86 P.N. Pusey, W. van Megen, *Nature*, **320**, 340, (1986)
- PvM87a P.N. Pusey, W. an Megen, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2083 (1987)
- PvM87b P.N. Pusey, W. an Megen in „Physics of Complex and Supermolecular Fluids“, edited by S.A. Safran, N.A. Clark, Wiley, New York (1987)
- PvM89a P.N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B.J. Ackerson, J.G. Rarity, S.M. Underwood, *Phys. Rev. Let.*, **63 (5)**, 2753 (1989)
- PvM89b P.N. Pusey, W. van Megen, *Physika A*, **157**, 705 (1989)
- Rah76 A. Rahmann, M.J. Mandell. J.P. McTague, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1564 (1976)
- Ren96 F. Renth, Dissertation, Mainz (1996)
- ReS96 F. Renth, E. Bartsch, A. Kasper, S. Kirsch, S. Stölken, H. Sillescu, W. Köhler, R. Schäfer, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, **100**, 127-131 (1996)
- Ric93 J. Ricka, Habilitationsschrift, Bern (1993)
- Ric94 R. Richert, A. Blumen (eds.), „Disorder effects on relaxational processes. Glasses, polymers, proteins“, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- Rob88 M.O. Robbins, K. Kremer, G.S. Crest, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3286 (1988)
- Rod92 B.E. Rodriguez, E.W. Kaler, M.S. Wolfe, *Langmuir*, **8**, 2382 (1992)
- Roo94 J. Roovers, *Macromolecules*, **27**, 5359 (1994)

- Rus91 W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, „Colloidal Dispersions“, Cambridge University Press, Cambridge (1991)
- Sal93 P. Salgi, R. Rajagopalan, Adv. Colloid Interf. Sci., **43**, 169 (1993)
- San89 M.M. Santore, W.B. Russel, R.K. Prud'homme, Macromolecules, **22**, 1317 (1989)
- Scä81 K. Schätzel, E.O. Du-Bois, Infrared Phys., **32**, 409 (1981)
- Scä86 K. Schätzel, Appl. Phys. B., **41**, 95, (1986)
- Scä90 K. Schätzel, Quantum Optics, **2**, 287 (1990)
- Scä93 K. Schätzel, Applied Optics, **32(21)**, 3380 (1993)
K. Schätzel, „Single Photon Correlation Techniques“, in W. Brown (ed.), Dynamic Light Scattering, Clarendon Press, Oxford (1993)
- Sce97 T. Scherer, Diplomarbeit, Mainz (1997)
- Scm90 Kenneth S. Schmitz, „An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules“, Academic Press (1990)
- ScS94 W. Schärfl, H. Sillescu, J. Stat. Phys., **77**, 1007 (1994)
- Scu90 W. Schupp, Dissertation, Mainz (1990)
- Seg95 P.N. Segrè, O.P. Behrend, P.N. Pusey, Phys. Rev. E, **52 (5)**, 5070 (1995)
- Seg96 P.N. Segrè, S.P. Meeker, P.N. Pusey, W.C.K. Poon, Phys. Rev. Lett., **77**, 585 (1996)
- Sen99 H. Senff, W. Richtering, J. Chem. Phys., **111 (4)**, 1705 (1999)
- Shi92 M. Shibayama, T. Tanaka, C. Han, J. Chem. Phys., **97**, 6829 (1992)
- Skj86 A.T. Skjeltrop, J. Ugelstad, T. Ellingsen, J. of Coll. & Int. Sci., **113(2)**, 577 (1986)
- Smi48 V.W. Smith, R.H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592 (1948)
- SmS74 W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel, J. Appl. Cryst., **7**, 96 (1974)
- Son89 Z. Song, G.W. Poehlein, J. of Coll. & Int. Sci., **128(2)**, 501 (1989)
- Soo91 A.K. Sood in „Advances in Research and Applications“, Vol 45 of Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic, Boston (1991)
- Spi00 R. Spill, Dissertation, Bayreuth (2000)
- Stö95 S. Stölken, E. Bartsch, H. Sillescu, P. Lindner, Prog. Colloid. Polym. Sci., **98**, 155 (1995)
- Stö96 S. Stölken, Dissertation, Mainz (1996)
- Str40 M. Straumanis, A. Ievins, „Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode“, Springer Verlag, Berlin (1940)
- Tan96 C. Tank, „Trennung und Charakterisierung komplexer Polymere und Kolloide durch Feld-Fluß-Fraktionierung“, Cuvillier Verlag, Göttingen (1996)
- Urb98 C. Urban, P. Schurtenberger, J. Coll. Interface Sci., **207**, 150 (1998)

- Van70 J.W. Vanderhoff, H.J. van den Hul, R.J.M. Tausk, J.T.G. Overbeek in „Clean Surfaces: Their Preparation and Characterisation for Interfacial Studies“, edited by G. Goldfinger, Dekker, New York (1970)
- Van85 J.W. Vanderhoff, J. Polym. Sci. Polym. Symp., **72**, 161 (1985)
- Ver48 E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam (1948)
- vHe81 A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, J. Coll. Interface Sci., **81**, 354 (1981)
- Vin88 B.J. Vincent, J. Edwards, S. Emmett, R. Croot, Colloid Surf., **31**, 267 (1988)
- vMe84 W. van Megen, I. Snook, Adv. Coll. Interface Sci., **21**, 119 (1984)
- vMe91 W. van Megen, S.M. Underwood, P.N. Pusey, Phys. Rev. Lett., **67**, 1586 (1991)
- vMe91a W. van Megen, P.N. Pusey, Phys. Rev. A, **43**, 5429 (1991)
- vMe91b W. van Megen, S.M. Underwood, P.N. Pusey, J. Chem. Soc. Faraday Trans, **87**, 395 (1991)
- vMe93 W. van Megen, S.M. Underwood, Phys. Rev. E, **47(1)**, 248 (1993)
- vMe94 W. van Megen, S.M. Underwood, Phys. Rev. E, **49(5)**, 4206 (1994)
- Vol88 B. Vollmert, „Grundriss der makromolekularen Chemie“, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe (1988)
- Vri76 A. Vrij, Pure and Applied Chem., **48**, 471 (1976)
- Vri78 A. Vrij, J. Chem. Phys., **69**, 1742 (1978)
- Vri79 A. Vrij, J. Chem. Phys., **71**, 3267 (1979)
- Webip I. Weber, Dissertation in progress
- Wes92 A.R. West, „Grundlagen der Festkörperchemie,“ VCH-Verlag, Weinheim (1992)
- Wil91 C.E. Williams in „Neutron, X-Ray and Light Scattering - Introduction to an Investigate Tool für Colloidal and Polymer Systems“ , edited by P. Linder and Th. Zemb, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991)
- Wol89 M.S. Wolfe, C. Scopazzi, J. Colloid Interface Sci., **133**, 265 (1989)
- Woo76 L.V. Woodcock, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2., **72**, 1667 (1976)

Anhang A

Verwendete Abkürzungen und Symbole

a	Kantenlänge einer kubischen Einheitszelle
A	Hamaker-Konstante Fläche
A_{koh}	Kohärenzfläche
A_{str}	Projektion des Streuvolumens auf die Detektorebene
AFFF	asymmetrische Feldflußfraktionierung
Ar	Argon
b	Streuvermögen, Streukraft, Streulänge
b_i	Streuvermögen eines Atoms i
b_s	Streuvermögen des Lösungsmittels
BIS	N,N'-Methylenbisacrylamid
b.p.	„boiling point“, Siedepunkt
c	Teilchenkonzentration experimentelle Apparatekonstante
$C_{AB}(t)$	Zeitkorrelationsfunktion
cm	Centimeter
cP	Centipoise
d	Dichte Teilchendurchmesser
D	Diffusionskoeffizient Deuterium
D_0	Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient
D_{app}	apparenter Diffusionskoeffizient
DIPB	Di-iso-propenylbenzol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
E	Amplitude des elektrischen Feldes Ensemblemittel
E_0	max. Amplitude des elektrischen Feldes
E_s	Amplitude des gestreuten elektrischen Feldes
f	Stokes'scher Reibungskoeffizient

$f(q,t)$	(normierte) Dichteautokorrelationsfunktion
$f^c(q)$	Nichtergodizitätsparameter
F_j^H	verallgemeinerte Reibungskraft
$F(q,t)$	Dichteautokorrelationsfunktion, dynamischer Strukturfaktor
$F_r(t)$	fluktuierende Zufallskraft
fcc	„face-centred-cubic“
f.p.	„flame point“, Flammpunkt
FT	Fouriertransformation
g	Gramm Erdbeschleunigung
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion
$g^{(2)}_E(q,\tau)$	ensemblegemittelte, normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion
$g^{(2)}_T(q,\tau)$	zeitgemittelte, normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion
$g_{\pm}(\tau)$	universelle Masterfunktion
$G(D)$	Verteilungsfunktion der Diffusionskoeffizienten
$G(R)$	Verteilungsfunktion der Teilchenradien
$G^{(2)}_T(q,\tau)$	zeitgemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion
$G(q,\tau)$	Skalenfunktion
$G(r,t)$	van Hove-Dichteautokorrelationsfunktion
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Protium
$h(q)$	kritischer Amplitudenfaktor
$h(r)$	totale Korrelationsfunktion
$H(q)$	hydrodynamischer Faktor
hcp	„hexagonally-closed-packed“
HeNe	Helium-Neon
$I(q)$	Streuintensität
$I_p(q)$	korrigierte Streuintensität
$I_{red}(q)$	reduzierte Streuintensität (absoluter differentieller Streuquerschnitt)
IFT	indirekte Fouriertransformation
JPvM	Joosten/Pusey/van Megen
k_B	Boltzmann Konstante
\vec{k}	Wellenvektor
kbar	Kilobar
kg	Kilogramm
kHz	Kilohertz

K	Kelvin
Kol	Kolloid
KPS	Kaliumperoxodisulfat
l	Liter
LM	Lösungsmittel
m	Masse
	Meter
	Anzahl von Messungen
M_N	Zahlenmittel der Molmasse eines Makromoleküls
M_r	molare Masse, Molmasse, Molekulargewicht
M_w	Massenmittel der Molmasse eines Makromoleküls
MD	„molecular dynamics“
Min.	Minuten
MKT	Modenkopplungstheorie
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mW	Milliwatt
n	Brechungsindex
	Exponent des repulsiven Potentials vom Typ $1/r^n$
n_v	volumengemittelter Brechungsindex
$n(r)$	lokaler Brechungsindex
N	Teilchenanzahl
N_A	Avogadrosche Zahl
NaDS	Natriumdodecylsulfat
NaHCO_3	Natriumhydrogencarbonat
NaPS	Natriumperoxodisulfat
nm	Nanometer
O_s	spezifische Oberfläche
p	Druck
	Impuls
p^N	Impulskoordinaten von N-Teilchen
$p(r)$	Paarverteilungs- (Abstands-) Funktion
$P(q)$	Kugelformfaktor
p.a.	„pure analysis“, zur Analyse
PMMA	Poly-Methylmethacrylat
PNIPAM	Poly-(N-isopropylacryl-)amid

Pol	Polymer
PS	Polystyrol
PY	Percus/Yevick
q	Streuvektor
q _e	effektive Ladung eines Makroions
q ₀	nicht-abgeschirmte Ladung eines Makroions
r	Schwerpunktsabstand
\vec{r}	Orts- (Abstands-) Vektor
r ₀	Teilchenabstand beim Nulldurchgang eines Potentials
R	Teilchenradius
R _G	Gyrationsradius
R _H	hydrodynamischer Radius
R _{kolloid}	Kolloidradius
RCP	„random-close packing“
RGD	Rayleigh/Gans/Debye
S	„swelling ration“, Volumenquellungsgrad
S(q)	statischer Strukturfaktor
S ^M (q)	gemessener, mittlerer statischer Strukturfaktor
SANS	„small angle neutron scattering“, Kleinwinkel-Neutronenstreuung
SAXS	„small angle x-ray scattering“, Kleinwinkel-Röntgenstreuung
Sek., s	Sekunden
SLS	statische Lichtstreuung
t	Zeit
t ₀	Startzeitpunkt, Zeitpunkt Null
T	Gesamtmeßzeit, Zeitmittel
	Transmission
	Transformation, Faltung
T/°C	Temperatur in Grad Celsius
T _c	kritische Temperatur
T _p	Tripelpunkt-Temperatur
T _P	Transmission einer Probe
T _{PH}	Transmission eines Probenhalters
T _x	Kristallisationszeit
THF	Tetrahydrofuran
U(r)	Wechselwirkungspotential, potentielle Energie
v	Geschwindigkeit

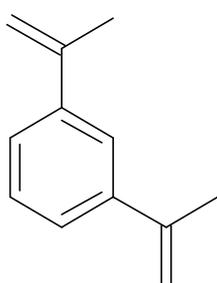
v_s	Sedimentationsgeschwindigkeit
V	Volumen
$V(r)$	effektives Paarpotential
$V_A(r)$	Van der Waals-Wechselwirkung
$V_C(r)$	Coulomb-Wechselwirkung, Yukawa-Potential
$V_{\text{depl}}(r)$	„depletion“-Potential
V_m	molares Volumen
VD	Vernetzungsdichte, Vernetzungsgrad
x	Molenbruch
	Ort eines Teilchens
ZAC	„zero average contrast“
2-EtN	2-Ethylnaphtalin
α	Polarisierbarkeit
$\gamma(r)$	räumlich gemittelte Korrelationsfunktion
δ	Diracsche Deltafunktion
Δ	Dicke einer Polymerschicht
	Polymerradius, Länge der „dangling ends“
	Wegdifferenz, Gangunterschied eines gestreuten Strahls
Δb	Differenzstreuvermögen, Differenzstreckkraft
Δn	Differenzbrechungsindex
$\Delta \rho$	Breite des Koexistenzbereichs
$\Delta \rho_{\text{lok}}$	lokale Differenzstredichte
$\Delta \rho_n$	Differenzstrelängendichte
ε	Dielektrizitätskonstante
	Detektorempfindlichkeit
η	Viskosität
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
η_0	Nullscherviskosität
η_{rel}	relative Viskosität
ϑ	Winkel
κ_1	1. Kumulant
κ_2	2. Kumulant
κ_n	n-ter Kumulant
λ	Wellenlänge
	Exponentenparameter
	Lagrange Multiplikator

μm	Mikrometer
ξ	Korrelationslänge, Streuzentrendichte Radienverhältnis R_G/R_{Kolloid}
ω	Kreisfrequenz
Π	osmotischer Druck
Π_{Pol}	isotroper osmotischer Druck einer Polymerlösung
ρ	Streudichte
$\rho(r)$	radiale Dichtefunktion
ρ_e	lokale Elektronendichte
ρ_{lok}	lokale Streudichte
ρ_n	Streulängendichte
ρ_N	lokale Teilchenanzahldichte
ρ_s	Streulängendichte des Lösungsmittels
ρ_v	volumengemittelte Streulängendichte
σ	Polydispersität Separationsparameter
σ_c	terminale Polydispersität
σ_c	terminale Polydispersität
τ	Korrelationszeit
τ_α	Relaxationszeit des α -Prozesses
τ_β	Relaxationszeit des β -Prozesses
τ_B	Brownsche Relaxationszeit
τ_D	diffuse Zeitskala, Smoluchowski-Zeitskala
τ_H	Zeitskala der hydrodynamischen Wechselwirkung
τ_R	Strukturrelaxationszeit
φ	Phasendifferenz
$\varphi_i(r)$	kubische B-Splines
Φ	Volumenbruch
Φ^*	effektiver Volumenbruch
Φ_c	kritischer Volumenbruch
$\Phi^{(R)}_P$	Polymer-Reservoir-Konzentration
Φ_G	Volumenbruch am Glasübergang
Φ_F	Volumenbruch am Gefrierpunkt
Φ_M	Volumenbruch am Schmelzpunkt
Φ_{RCP}	Volumenbruch der ungeordnet dichtesten Packung

Anhang B

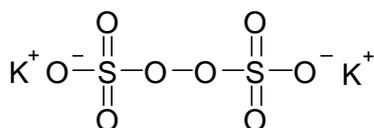
Verwendete Substanzen und physikalische Konstanten

Physikalische Größen der verwendeten Chemikalien [Ald98, Flu98]



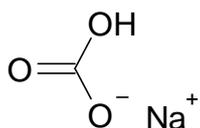
Di-iso-Propenylbenzol

M_r [g/Mol]	158.25
b.p.[°C]	241
d [kg/l]	0.923
n_D^{20}	1.556



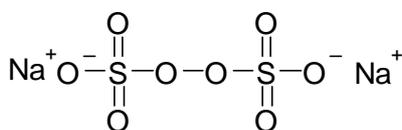
Kaliumperoxodisulfat

M_r [g/Mol]	270.33
---------------	--------



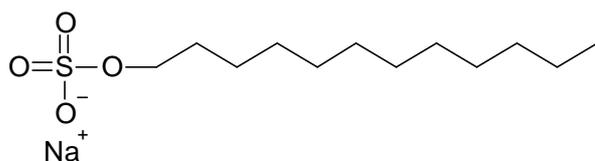
Natriumhydrogencarbonat

M_r [g/Mol]	84.01
---------------	-------



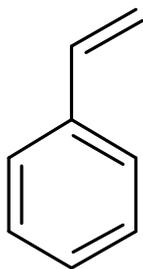
Natriumperoxodisulfat

M_r [g/Mol]	238.09
---------------	--------

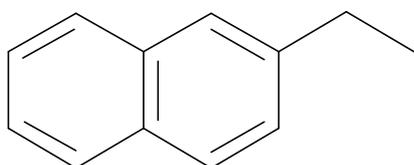


Natriumdodecylsulfat

M_r [g/Mol]	288.38
---------------	--------

Styrol

M_r [g/Mol]	104.15
b.p. [°C]	145.2
d [kg/l]	0.909
n_D^{20}	1.547
n_D^{20} (Poly)	1.59 - 1.60
η [cP] bei 20°C	0.781 [EDW44]

2-Ethyl-naphthalin

M_r [g/Mol]	156
b.p. [°C]	251-252
f.p. [°C]	104
d [kg/l]	0.992
n_D^{20}	1.599
η [cP] bei 20°C	2.87

Dichte von Polymernetzwerk-Kolloiden [Eckip]

d (1:10): 1.072 [kg/l]; d (1:50): 1.068 [kg/l]; d (1:72): 1.065 [kg/l]; d (1:10): 1.062 [kg/l]

Physikalische Konstanten sonstiger verwendeter Lösungsmittel [Ald98, HCP79]

	b.p. [°C]	f.p. [°C]	d [g/ml]	n_D^{20}	η [cP] bei 20°C
Cyclohexan	80.7	-18	0.779	1.426	1.02 (17°C)
THF	66	-20	0.887	1.407	0.47
Toluol	110.6	+4	0.865	1.496	0.59
Wasser	100		0.99823 (20°C)	1.332	1.002

Berechnung der Streulängen und Streulängendichten der in der SANS verwendeten Substanzen

Streulängen der im Rahmen der SANS-Messungen dieser Dissertation relevanten Atome [Hig94]

Atom	b [10^{-12}] cm]
H	-0.374
D	+0.667
C	+0.665

Streulängendichten der mittels SANS vermessenen Lösungsmittel und PS-Monomere

	Elemente	Anzahl	A_r	M_r	Σb_i [10^{-12} cm]	d [g/ml]	ρ_n [10^{10} cm $^{-2}$]
Toluol-H8	1H	8	1	92	1.663	0.867	0.943
	12C	7	12				
Toluol-D8	2H	8	2	100	9.991	0.943	5.674
	12C	7	12				
Styrol-H8	1H	8	1	104	2.328	0.906	1.221
	12C	8	12				
PS-(H8) _n	1H	n*8	1	n*104	n*2.328	1.05	1.415
	12C	n*8	12				
DIPB-H14	1H	14	1	158	2.744	0.923	0.965
	12C	12	12				
DIPB-D14	2H	14	2	172	17.318	1.0373	6.29
	12C	12	12				
PS 1:10 (DIPB-H14)	1H	174	1	2238	49.304	(1.044)	(1.385)
	12C	172	12				
PS 1:10 (DIPB-D14)	2H	174	2	2412	230.438	(1.0494)	(6.32)
	12C	172	12				

Verwendete Formeln:

Summe der Streulängen $\Sigma b_i = mb_m + nb_n + \dots$,

Streulängendichte $\rho_n = \frac{N_A \Sigma b_i}{V_m}$

mit dem molaren Volumen $V_m = \frac{M_r}{d}$.

Anhang C

Dokumentation im Rahmen der Dissertation zur Anwendung gekommener, synthetisierter PS-Mikronetzwerke

Seifenfrei hergestellte Polymermikronetzwerk-Kolloide

ADS 259: DIPB-Polystyrol (1:50 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 76°C Badtemperatur (neues Bad)

Ansatz: 9 g Styrol (0.0865 Mol)

0.137 g DIPB (0.000867 Mol)

90 mg NaPS

ADS 372: DIPB-Polystyrol (1:80 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 78°C Badtemperatur (neues Bad)

Ansatz: 9.38 g Styrol (0.0902 Mol)

0.099 g DIPB (0.000627 Mol)

90 mg KPS

ADS 415: DIPB-Polystyrol (1:100 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 78°C Badtemperatur (neues Bad)

Ansatz: 9.39 g Styrol (0.0903 Mol)

0.071g DIPB (0.000449 Mol)

90 mg KPS

ADS 462: DIPB-Polystyrol (1:50 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 78°C Badtemperatur (neues Bad)

Ansatz: 18.6 g Styrol (0.1786 Mol)

0.28g DIPB (0.001769 Mol)

180 mg KPS

Ergebnisse der Bestimmung des Emulsionsradius und der Radienpolydispersität:

R_H : 132 nm (gemessen via DLS), σ : 5% (gemessen via AFFF).

Mit Seife hergestellte Polymernetzwerk-Kolloide**ADM 105:** deuteriertes DIPB-Polystyrol (1:10 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 72°C Badtemperatur (altes Bad)

Ansatz: 5 g Styrol (0.0481 Mol)

0.414 g DIPB d₁₄ (Deuterierungsgrad: 95%, 0.00241 Mol)

100 mg KPS

70 mg NaHCO₃

0.176 g NaDS

ADM 106: DIPB-Polystyrol (1:10 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 72°C Badtemperatur (altes Bad)

Ansatz: 5 g Styrol (0.0481 Mol)

0.38 g DIPB (0.002405 Mol)

100 mg KPS

70 mg NaHCO₃

0.1748 g NaDS

ADM 110: deuteriertes DIPB-Polystyrol (1:10 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 72°C Badtemperatur (altes Bad)

Ansatz: 3.744 g Styrol (0.036 Mol)

0.31 g DIPB d₁₄ (Deuterierungsgrad: 95%, 0.0018 Mol)

74.88 mg KPS

52.42 mg NaCO₃

0.1318 g NaDS

ADM 112: DIPB-Polystyrol (1:100 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 72°C Badtemperatur (neues Bad)

Ansatz: 9.39 g Styrol (0.0903 Mol)

0.071 g DIPB (0.000449 Mol)

100 mg KPS

70 mg NaHCO₃

0.189 g NaDS

ADM 113: DIPB-Polystyrol (1:50 vernetzt)

„Batch“-Prozeß bei 72°C Badtemperatur (neues Bad)

Ansatz: 14.01 g Styrol (0.1347 Mol)

0.21 g DIPB (0.001329 Mol)

100 mg KPS

70 mg NaHCO₃, 0.189 g NaDS

Anhang D

Probenpräparation

Für die Polymeranalytik wurden die hochverdünnten Lösungen durch einen lösungsmittelbeständigen Einmalfilter (Firma Millipore, Graurand, 5 μm Porendurchmesser) filtriert.

Zur Kollektivdynamik und Messung des statischen Strukturfaktors konzentrierter Lösungen wurden die für die unterschiedlichen Volumenbrüche notwendigen Mengen an Polymernetzwerk-Kolloiden in zylindrische (Schichtdicke: 10 mm) Streulichtküvetten 540.110-QS aus Quarzglas Suprasil der Firma Hellma GmbH & Co. (Mühlheim) eingewogen und die entsprechende Menge durch einen lösungsmittelbeständigen Einmalfilter (Firma Millipore, Blaurand, 0.1 μm Porendurchmesser) filtriertes 2-EtN als Lösungsmittel zugesetzt. Fabrikneue Küvetten wurden vorher in vom Arbeitskreis Wolf freundlicherweise zur Verfügung gestellte Acetonbrunnen staubfrei gespült, gebrauchte Küvetten vorher durch mehrmaliges Verdünnen mit THF und danach mit Wasser entleert, mit Spülmittel unter Leitungswasser gespült, in einem Essigsäurebad entkalkt, mit destilliertem Wasser die Säurereste entfernt und schließlich die makromolekularen Restverunreinigungen durch Ausglühen in einem Muffelofen bei über 600°C beseitigt.

Für die Kleinwinkelneutronenstreuung wurden rechteckige (Schichtdicke 1mm) Streulichtküvetten 404-QS aus Quarzglas Suprasil, verschlossen durch PTFE-Stopfen mit zusätzlichen Dichtungsring aus Viton der Firma Hellma GmbH & Co. (Mühlheim) in Sonderanfertigung verwendet. Die Einwaage der Lösungsmittel für die unterschiedlichen Gemische und für die Suspensionen geschah auch hier, indem die entsprechende Menge durch einen lösungsmittelbeständigen Einmalfilter (Firma Millipore, Blaurand, 0.1 μm Porendurchmesser) zugesetzt worden ist. Gereint wurden diese Küvetten durch mehrmaliges Ausspülen mit Toluol und THF.

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens kristallisierender Proben im Koexistenzbereich wurden die für die unterschiedlichen Volumenbrüche notwendigen Mengen an Polymernetzwerk-Kolloiden in zylindrische 2 ml bzw. 4 ml Probenfläschchen (Höhe: 32 mm bzw. 45 mm, Durchmesser: 11.5 mm bzw. 14.75 mm) mit Schraubdeckel und Septum aus Borosilikatglas der Firma Carl Roth GmbH & Co. (Karlsruhe) eingewogen.

Zur Homogenisierung der konzentrierten Proben wurden diese auf einen Reagenzglasrührer der Firma neoLab Migge Laborbedarf (Heidelberg) gespannt. Der Volumenbruch der untersuchten Proben kann unter der Voraussetzung einer Dichteanpassung zwischen Kolloiden und organischem Lösungsmittel in erster Näherung nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Phi = \frac{m_{PS} S}{m_{PS} + m_{LM}},$$

mit m_{PS} : Masse Polystyrol,
 m_{LM} : Masse Lösungsmittel.

Für eine quantitative Berechnung des Volumenbruchs müssen die unterschiedlichen Dichten des Polymers und des Lösungsmittels berücksichtigt werden:

$$\Phi = \frac{\frac{x_1}{d_1} S}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{(1-x_1)}{d_2}},$$

mit x_1 : Massenbruch Polymer,
 d_i : Dichte des Polymers (d_1) bzw. des Dispersionsmediums (d_2),
 S : Volumenquellungsgrad.

Der Volumenquellungsgrad S („swelling ratio“) ergibt sich aus dem Verhältnis der Teilchen-
 lumina in gelöstem, gequollenem und ungelöstem, ungequollenem Zustand und kann aus dem
 Quotienten der gequollenen bzw. ungequollenen Teilchenradien berechnet werden:

$$S = \frac{V_{\text{gelöst}}}{V_{\text{ungelöst}}} = \left(\frac{R_{LM}}{R_{H_2O}} \right)^3.$$

Anhang E

Einwaagen sämtlicher mittels DLS, SLS, Phasenverhalten und SANS untersuchter Proben

Die in Spalte „Datum“ angegebenen Daten beziehen sich auf das Datum der Einwaage. „ m_{PS} korr.“ wurde mit Hilfe der Gleichung (4-9) in Kapitel 4.3.1 berechnet. Alle Volumenbrüche Φ wurden mit Hilfe des auf „harte Kugeln“ skalierten Phasenverhaltens (s. Kap. 6.1.1 und 6.1.2) gemäß den Gleichungen (4-1) in Kapitel 4.1 und (4-3) in Kapitel 4.2.4 berechnet.

Eingewogene konzentrierte Proben zur Untersuchung via SLS und DLS

ADS 249 (1:10 vernetzt, von C. Pies zur Verfügung gestellt)

Probe	m_{PS} [g]	m_{LM} [g]	Φ (S = 2.07)
G0Av2	0.2376	1.4014	0.3
G0Av1	0.2376	1.1674	0.35
G0A	0.2376	0.9947	0.4
G1	0.3222	0.9993	0.505
G2A4	0.1968	0.5598	0.538
G1C	0.3604	1.0008	0.548
G1D	0.3645	1.0117	0.548
G1E	0.3646	1.0001	0.553
G2A1	0.3783	1.0006	0.568
G2A	0.3907	1.0018	0.581
G3	0.406	1.0109	0.593
G4v1	0.4406	1.0355	0.618

ADM 112 (1:100 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m_{PS} [g]	m_{PS} korr. [g]	m_{LM} [g]	Φ (S = 8.7)
M1	22.09.99	0.0062	0.00578	1.0029	0.047
M2	22.09.99	0.0165	0.01538	0.9998	0.123
M3	22.09.99	0.03	0.02796	1.0007	0.221
M4	22.09.99	0.0419	0.03905	0.9999	0.306
M5	22.09.99	0.0526	0.04902	1.0016	0.38
M6	22.09.99	0.0594	0.05536	1.0004	0.428
M7	22.09.99	0.0664	0.06188	1.0009	0.475
M8	22.09.99	0.0726	0.06766	1.0003	0.517
M9	22.09.99	0.0787	0.07335	1.0039	0.556
M10	22.09.99	0.0871	0.08118	1.0057	0.61
M11	22.09.99	0.0942	0.08779	1.0043	0.657

ADM 113 (1:50 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 5.43)
V1	29.09.99	0.0084	0.0081	1.0003	0.041
V2	29.09.99	0.0252	0.0244	1.0025	0.12
V3	29.09.99	0.0436	0.0422	1.0001	0.205
V4	29.09.99	0.0626	0.0606	1	0.289
V5	29.09.99	0.0817	0.0791	1.0005	0.371
V6	29.09.99	0.0915	0.0886	1.0013	0.412
V7	29.09.99	0.1016	0.0983	1.0071	0.452
V8	29.09.99	0.1119	0.1083	1.0019	0.496
V9	29.09.99	0.1209	0.1170	0.9991	0.533
V10	29.09.99	0.1338	0.1295	1.0006	0.583

ADS 415 (1:100 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 10.42)
S1	17.09.99	0,006	0.00498	1,0003	0.048
S2	17.09.99	0,0192	0.015936	0,9998	0.153
S3	17.09.99	0,0313	0.025979	0,9987	0.247
S4	17.09.99	0,0452	0.037516	1,001	0.352
S5	17.09.99	0,0587	0.048721	1,0045	0.452
S6	17.09.99	0,0651	0.054033	1,0013	0.5
S6a	12.11.99	0,0676	0.056108	1,0012	0.518
S6b	12.11.99	0,0709	0.058847	0,9997	0.543
S7	17.09.99	0,0724	0.060092	0,9981	0.555
S7a	12.11.99	0,0738	0.061254	0,9992	0.564
S7b	15.05.00	0,0763	0.063329	1.0019	0.581
S8	17.09.99	0,0796	0.066068	1,002	0.605
S8a	15.05.00	0,0833	0.069139	1.0007	0.632
S9	17.09.99	0,0862	0.071546	1,0026	0.651
S10	17.09.99	0,0931	0.077273	1,0021	0.7

ADS 259 (1:50 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 6.94)
259/EtN	15.10.98	0.0103	0.0094	0,9996	0.06
C0c	27.06.99	0.0275	0.0252	1,003	0.158
Cob	21.06.99	0.028	0.0256	1,0033	0.161
Coa	05.05.99	0.0443	0.0405	1,0015	0.251
C1	15.10.98	0.0542	0.0496	1,0026	0.305
C1a	15.06.99	0.0625	0.0572	1,0029	0.349
C2	15.10.98	0.0714	0.0653	0,996	0.399
C2a	05.05.99	0.0834	0.0763	1,0023	0.458
C3	15.10.98	0.0953	0.0872	0,9953	0.522
C4	15.10.98	0.1031	0.0943	1,0009	0.559
C5	15.10.98	0.1086	0.0994	1,0029	0.585
C5a	11.10.99	0.1093	0.1000	0,9994	0.59
C5b	11.10.99	0.1107	0.1013	0,999	0.597
C6	15.10.98	0.1124	0.1028	1,0014	0.604
C7	15.10.98	0.1155	0.1057	0,9975	0.622
C8	15.10.98	0.1196	0.1094	0,999	0.641
C9	15.10.98	0.1243	0.1137	1,0007	0.662
C10	15.10.98	0.1288	0.1179	1,0038	0.682

ADS 372 (1:72 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 9.37)
BP	19.02.99	0,0206	0.0178	2,0127	0.077
B0c	27.06.99	0,0199	0.0172	1,0113	0.146
B0a	21.06.99	0,0204	0.0176	0,9997	0.152
B0	09.06.99	0,0347	0.0300	1,0013	0.255
B0b	27.06.99	0,0362	0.0313	1,0008	0.265
B3a	19.11.98	0,0443	0.0383	1,0043	0.322
B3c	27.06.99	0,0546	0.0472	1,0005	0.395
B3b	09.06.99	0,0557	0.0482	1,001	0.402
B1	02.04.98	0,077	0.0666	1,2042	0.459
B2	02.04.98	0,0849	0.0734	1,2264	0.495
B1a	08.09.98	0,0763	0.0660	0,9989	0.543
B1b	09.06.99	0,0824	0.0713	1,0199	0.573
B1c	15.06.99	0,0826	0.0714	0,9978	0.586
B2a	08.09.98	0,0854	0.0739	1,0002	0.603
B4a	19.11.98	0,0876	0.0758	0,9977	0.619
B8	02.04.98	0,1202	0.1040	1,3115	0.644
B3	02.04.98	0,0941	0.0814	1,0012	0.66
B7	02.04.98	0,1385	0.1198	1,4	0.692
B4	02.04.98	0,1026	0.0887	1,0005	0.715
B6	02.04.98	0,1288	0.1114	1,2068	0.742
B5	02.04.98	0,1114	0.0964	1,0022	0.77

ADS 415 (1:100 vernetzt, ohne freies Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 10.42)
Skf1	05.12.00	0.0055	1.016	0.052
Skf2	05.12.00	0.0158	1.0059	0.151
Skf3	05.12.00	0.0266	1.0046	0.252
Skf4	05.12.00	0.0387	1.0006	0.363
Skf5	05.12.00	0.0493	0.9993	0.459
Skf6	05.12.00	0.061	1.0013	0.561
Skf7	05.12.00	0.0674	1.0073	0.613
Skf8	05.12.00	0.0715	1.0052	0.649
Skf9	05.12.00	0.0785	1.0064	0.708
Skf10	05.12.00	0.0854	1.0054	0.766

Eingewogene konzentrierte Proben zur Untersuchung des Phasenverhaltens

ADS 259 (1:50 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 6.94)
C1	06.05.99	0.0905	0.08281	1.0006	0.495
C2	06.05.99	0.0922	0.08436	0.9992	0.505
C3	06.05.99	0.0946	0.08656	0.9999	0.517
C4	06.05.99	0.0969	0.08866	1.001	0.528
C5	06.05.99	0.0989	0.09049	0.999	0.539
C6	06.05.99	0.1009	0.09232	1.0002	0.548
C7	06.05.99	0.1019	0.09324	0.9962	0.555

ADS 372 (PS 1:72 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 9.37)
B1	14.02.99	0.1399	0.12101	1.9996	0.5
B2	14.02.99	0.1414	0.12231	1.9993	0.505
B3	14.02.99	0.1459	0.1262	2.0026	0.52
B4	14.02.99	0.1494	0.12923	2.0021	0.531
B5	14.02.99	0.1525	0.13191	2.0085	0.54
B6	14.02.99	0.1542	0.13338	2.004	0.547

ADS 415 (PS 1:100 vernetzt, mit freiem Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{PS} korr. [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 10.42)
S7a	04.09.00	0.0736	0.06109	1.1328	0.499
S6	17.09.99	0.0651	0.05403	1.0013	0.5
S8a	04.09.00	0.0833	0.06914	1.2599	0.508
S6a	12.11.00	0.0676	0.05611	1.0012	0.518
S7b	04.09.00	0.0763	0.06333	1.1096	0.527
S8	04.09.00	0.0796	0.06607	1.1385	0.536
S6b	12.11.99	0.0709	0.05885	0.9997	0.543

ADS 462 (1:50 vernetzt, ohne freies Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 6.83)
E1	18.07.00	0.1576	1.9991	0.466
E2	18.07.00	0.1603	2.0019	0.473
E3	18.07.00	0.1613	1.9994	0.476
E4	18.07.00	0.1633	2.0105	0.479
E5	18.07.00	0.165	1.9992	0.486
E6	18.07.00	0.1666	1.9974	0.491
E7	18.07.00	0.1683	1.9994	0.495
E7a	02.08.00	0.1702	1.9983	0.5
E7b	06.11.00	0.1711	1.9988	0.503
E8	18.07.00	0.1723	1.9982	0.506
E9	02.08.00	0.1746	2.0005	0.512
E10	02.08.00	0.176	1.9991	0.516
E11	02.08.00	0.1778	1.9997	0.521
E12	06.11.00	0.1807	1.9993	0.529
E13	06.11.00	0.1831	1.9989	0.535
E14	06.11.00	0.1865	2.0005	0.544

ADS 372 (1:72 vernetzt, ohne freies Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 9.37)
Bkf1	15.08.00	0.1441	2.2694	0.523
Bkf2	15.08.00	0.1458	2.2643	0.53
Bkf3	15.08.00	0.148	2.2758	0.535
Bkf4	15.08.00	0.1502	2.2922	0.539
Bkf5	15.08.00	0.152	2.2959	0.544
Bkf6	15.08.00	0.154	2.3009	0.55

ADS 415 (1:100 vernetzt, ohne freies Polymer)

Probe	Datum	m _{PS} [g]	m _{LM} [g]	Φ (S = 10.42)
Skf1	04.07.00	0.1303	2.3364	0.516
Skf2	04.07.00	0.1325	2.3526	0.52
Skf3	04.07.00	0.1359	2.3964	0.524
Skf4	04.07.00	0.1383	2.4097	0.53
Skf6	04.07.00	0.1409	2.4326	0.535
Skf6	04.07.00	0.1443	2.4698	0.539

Eingewogene verdünnte Proben zur Untersuchung via SANS

ADM 105 (Proben d1-10 und dmp) und ADM 110 (Probe dnrm) (PS 1:10 vernetzt)

Probe	Einwaage	LM	Dichte LM	x (d8)	Einwaage	Probe	Φ
	Toluol h8	Toluol d8	[g/cm ³]		PS [g]	LM [g]	
(1997)							
d10	20,5993	0,2307	0,86784	0,0102	0,0587	8,5182	0,012
d1	48,9084	3,3944	0,87193	0,06	0,091	13,3979	0,0119
d3	47,8602	4,5211	0,87356	0,0799	0,0898	13,3978	0,0118
d5	46,8256	5,6537	0,87519	0,0999	0,0914	13,5023	0,0119
d6	46,3072	6,2235	0,876	0,11	0,0899	13,7481	0,0115
d9	14,5707	6,7848	0,89115	0,2998	0,0631	8,9364	0,0126
(1998)							
d3	11,9656	1,1312	0,87356	0,08	0,0906	9,0033	0,0176
d3	11,8383	1,2723	0,87438	0,09	0,0912	9,0078	0,0178
dmp	23,3463	2,8952	0,87539	0,1023	0,0906	9,0038	0,0177
dnrm	23,3463	2,8952	0,87539	0,1023	0,0912	9,0007	0,0201
d6	11,5725	1,5551	0,876	0,1099	0,0902	9,0042	0,0176
d7	11,4459	1,6964	0,87681	0,1198	0,0911	9,007	0,0178

Anhang F

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von Kolloiddispersionen

Die Messungen zur Bestimmung der Brechungsindizes von Kolloiddispersionen als Funktion der Temperatur T (n_D/dT) wurden mit Hilfe einer vom Arbeitskreis W. Köhler (Max Planck Institut für Polymerforschung/ Mainz) entwickelten und freundlicherweise zur Verfügung gestellten Apparatur durchgeführt.

Bei der Apparatur handelt es sich um ein Raster-Michelson-Interferometer, welches in Eigenkonstruktion zur Bestimmung von Konzentrations- und Temperatur-Abhängigkeiten des Brechungsindex von Flüssigkeiten im Arbeitskreis selbst gebaut worden ist. Als Lichtquelle dient ein kommerzieller HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, als Probengefäß eine individuell hergestellte, verschlossene „silica“-Küvette mit einem Probenvolumen von $10 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ (Firma Hellma). Die Intensität der beiden miteinander interferierenden Laserstrahlen wird mit einer Photo-Diode gemessen. Instrumentelle Kontrolle, Datenerwerb und Auswertung geschieht mit einem direkt angeschlossenen PC. Zur Minimierung thermischer Effekte wird eine symmetrische Anordnung gewählt. Eine Skizze des Aufbaus der Apparatur findet sich in Abbildung F-1.

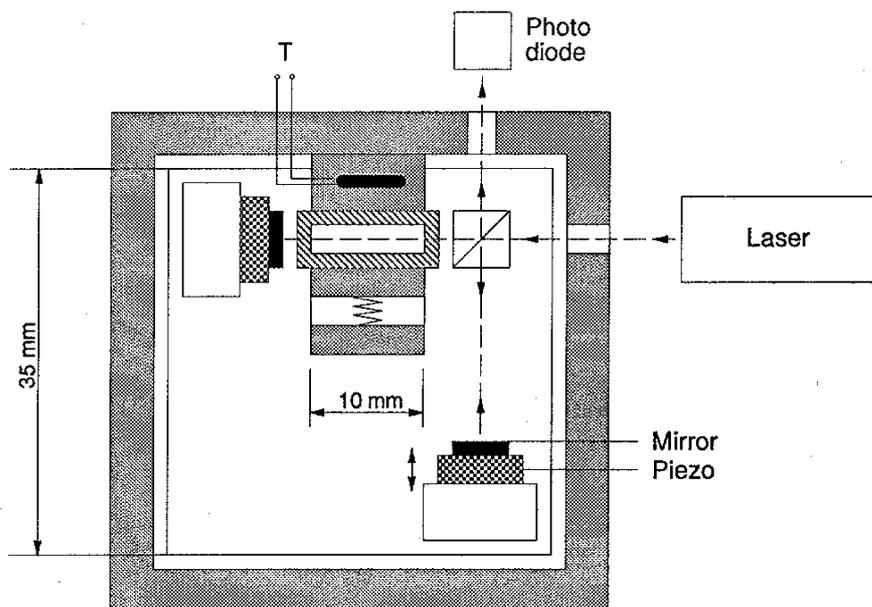


Abb. F-1:

Skizze des im Arbeitskreis W. Köhler konstruierten Raster-Michelson-Interferometers, ausgestattet mit einer Küvette, zur Bestimmung von dn/dT [Bec95].

Das Interferometer zeichnet sich durch Unempfindlichkeit gegenüber Intensitätsschwankungen der Lichtquelle aus, weil lediglich Informationen bezüglich der Phase und nicht der Amplitude des Interferenzmusters in die Auswertung eingehen. Außerdem ist wegen der Tatsache, daß der gemessene Brechungsindex nur von der Wellenlänge des einstrahlenden Laserlichts und der Probendicke abhängt, keine Kalibrierung erforderlich. Eine detaillierte Beschreibung zum Aufbau und zur Anwendung der Apparatur findet sich in der Literatur [Bec95, Spi00].

Als Probenmaterial wurden mäßig konzentrierte Dispersionen ($\Phi \approx 0.45$) 1:10 bzw. 1:50 vernetzter Polymernetzwerk-Kolloide in 2-EtN verwendet.

Ergebnisse:

	PS, 1:10 vernetzt	PS, 1:50 vernetzt
T [°C]	n_D^{20}	n_D^{20}
10	1,60743	1,60572
11	1,60697	1,60525
12	1,60652	1,60478
13	1,60607	1,60431
14	1,60562	1,60385
15	1,60516	1,60338
16	1,60471	1,60291
17	1,60426	1,60244
18	1,6038	1,60197
19	1,60335	1,6015
20	1,6029	1,60103
21	1,60245	1,60056
22	1,602	1,60009
23	1,60154	1,59963
24	1,60109	1,59916
25	1,60064	1,59869
26	1,60019	1,59822
27	1,59974	1,59775
28	1,59929	1,59728
29	1,59884	1,59682
30	1,59839	1,59635

$$\Rightarrow dn/dT (\text{PS 1:10}) = (-455.4 \pm 0.17 \text{ T } ^\circ\text{C}) * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\Rightarrow dn/dT (\text{PS 1:50}) = (-470.3 \pm 0.08 \text{ T } ^\circ\text{C}) * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Anhang G

Programme zur Auswertung der aus der Kleinwinkelneutronenstreuung gewonnenen Rohdaten am ILL

[Gho98]

Programm windet

Dieses Programm ermöglicht die bloße Ansicht und Prüfung experimenteller Rohdaten, indem es diese entweder von Diskette oder vom benutzten Instrument selbst einliest und Zelle für Zelle innerhalb eines zweidimensionalen Meßfensters auflistet. Für die Auswertung ist „windet“ relevant zur Bestimmung der Gesamtmeßsignale der Transmissionsmessungen und zur Festlegung des Mittelpunkts des Primärstrahls x_0 , y_0 für jede Detektorposition. Der Mittelpunkt des Primärstrahls wird für die später folgende radiale Mittelung der Daten gebraucht.

Eingabeschritte:

- „windet“
- 2 mal „return“
- Eingabe der „run number“ der entsprechenden Transmissionsmessung
- „return“: windet zeigt graphisch ein Meßfenster nach eingestellter Wahl der Meßzellen an
- „-1“: options (geht im Programmablauf einen Schritt zurück)
- „3“: for personal choice (legt die Maske fest; damit soll sichergestellt werden, daß wirklich nur ungestreute Primärstrahlen in Frage kommen)
- Eingabe der x_1 -, x_2 -, y_1 -, y_2 -Werte
- Eingabe der letzten „run number“: Das Meßfenster erscheint den veränderten Eingaben entsprechend modifiziert. Die Maße des Meßfensters, die x_0 -/ y_0 -Werte und die „counts in window“ sind nun zu übernehmen und für alle Transmissionsmessungen desselben Detektorabstands und derselben Wellenlänge beizubehalten
- es können durch Eingabe weiterer „run numbers“ weitere Dateien bearbeitet werden
- „return“ beendet automatisch das Programm.

Programm rmask

Dieses Programm dient dazu, den Bereich des „beam stops“ (Primärstrahlfänger, s. Kap. 3.1) und die Ränder der jeweiligen Detektoren (D22: Spalte 0 und 96; D11: Spalte 0 und 64) zu maskieren, d.h. es werden für die jeweiligen „empty cell“-Messungen sämtlicher Detektorpositionen eine zentrale Maske und - bei Bedarf - auch zentrale Linien oder ganze „spots“ defekter

Meßzellen festgelegt, die bei den nachfolgenden Auswertungen nach „rnils“ und „spolly“ auszuschließen sind. Der Benutzer kann individuell zu entsorgende Zellen oder auch ganze Spalten, Reihen oder Rechtecke selbst festlegen. Vorab werden die Meßfenster der entsprechenden „empty cell“-Messungen (keine Transmissionsmessungen!) mit Hilfe von „windet“ betrachtet und die zu maskierenden „beamstop“-Zellen großzügig bestimmt.

Eingabeschritte:

- „rmask“
- „0“ (64 x 64 Detektorfläche, D11) oder „1“ (96 x 96 Detektorfläche, D22)
- „R“ („rectangles eliminated“)
- Eingabe der x_{\min} x_{\max} y_{\min} y_{\max} -Werte des zu eliminierenden „beamstops“
- „F“ (Speichern der kreierten Maske unter einem Titel- und „file“-Namen)
- „I“ (Laden der zuvor kreierten „rmask“-Datei)
- „T“ (Anzeigen der zuvor kreierten „rmask“-Datei)
- „E“ verläßt das Programm.

Programm rnils

Dieses Programm sorgt für die radiale Mittelung aller Meßdaten mit Ausnahme der Transmissionsmessungen. Es produziert eine radiale Verteilungsfunktion $I(q)$ vom gesamten oder einem Teil des Multidetektorspektrums. Unter Benutzung der unter „windet“ definierten Mittelpunkte des Primärstrahls unterschiedlicher Detektorpositionen werden die Meßzellen einem spezifischen q -Wert zugeordnet und danach für jeden Zellsatz der Reihe nach der aktuelle q -Wert berechnet.

Eingabeschritte:

- „rnils“
- Modifizierung der Parameter
- „2“ (x_0 -Wert)
- „3“ (y_0 -Wert)
- „5“ (sample - detector - distance [m])
- „7“ (collimation [m])
- „-1“ (Kontrollansicht)
- Delete cell listed in mask file: „Y“
- Eingabe des Dateinamens des entsprechenden „mask files“ für die entsprechende Detektorpositionen (Groß-, Kleinschreibung beachten!)
- 2 mal „return“
- Eingabe der radial zu mittelnden Datei derselben Detektorposition (bei einer „multi run“-Folge genügt Eingabe von „first run“ „last run“)

- Bei weiteren radial zu mittelnden Dateien wird das Programm mit „Y“ fortgeführt, anderenfalls mit „N“ abgebrochen
- bei „Y“ erscheint im Display „change Grouping Parameters“. Falls dies (bei nachfolgendem Anruf von Dateien anderer Detektorpositionen) zutrifft, wird mit „Y“ geantwortet, anderenfalls mit „return“ das Programm fortgesetzt
- Bei „N“ wird „rnls“ automatisch beendet.

Programm spolly

Dieses Programm korrigiert die Probenspektren $I(q)$ durch Kombination verschiedener Spektren oder Datensätze ähnlicher Spektren und verarbeitet das Ergebnis in eine umgruppierte Datei. „spolly“ faßt alle Schritte der Rohdatenkorrektur gemäß Kapitel 3.2.1, Gleichung (3-4) zusammen und reduziert die vorab radial gemittelten Daten zur reduzierten Streuintensität $I_{red}(q)$. Voraussetzung ist die vorab durchgeführte Ermittlung sämtlicher Korrekturwerte in einer eventuell beim local contact vorliegenden, vorkonfigurierten Excel-Datei.

Eingabeschritte:

- „spolly“. Es erscheint im Display von nun an nach jedem Schritt ein Aufruf, der mit einer entsprechenden „Eingabe“ zu beantworten ist.
- printer file: „2“
- new divider, prescale factor: „1000“
- cadmium/ electronic background: „return“
- vanadium sample runs: „run number“ der H₂O-Messung der entsprechend zu bearbeitenden Konfiguration
- für den Fall, daß keine multi run H₂O-Messung vorliegt: „return“
- vanadium background runs: „run number“ der empty cell der entsprechenden Konfiguration
- background correction factor for Vanadium Absorption (Totzeitkorrektur): „A1'-Wert“ aus dem entsprechenden Excel-File (s.o.)
- Total cross-section of Vanadium (Totzeitkorrektur): „A3'-Wert“ aus dem entsprechenden Excel-File
- sample-background runs: „run number“ der empty cell
- sample run: Eingabe aller „run numbers“ derselben Konfiguration sowohl der Lösungen als auch der reinen Lösungsmittel
- bei Beendigung einer Konfiguration: „return“
- background correction factor for sample absorption (Totzeitkorrektur): „A2'-Wert“ aus dem entsprechenden Excel-File
- sample total cross-section (Totzeitkorrektur): „A4'-Wert“ aus dem entsprechenden Excel-File

- bei Beendigung eines Durchlaufs wird die Extension der letzte Datei einer Konfiguration automatisch um eine Nummer auf .001 hochgezählt.

Ein zweiter Durchlauf (nicht obligatorisch) ermöglicht den direkten Abzug des Lösungsmittels von den Lösungen

- „spolly“
- printer file: „2“
- new divider, prescale factor: „1“
- cadmium/ electronic background: „return“
- vanadium sample: „return“
- sample background runs: Eingabe der „run number“ der Lösungsmittel-Datei (Extension .001)
- bei Beendigung: „return“
- sample run numbers: Eingabe der „run number“ der Lösungs-Datei (Extension .001)
- bei Beendigung: „return“
- background correction factor for sample absorption: Eingabe des vorab berechneten Wertes „ $1 - \Phi$ “ der entsprechenden Lösung
- sample total cross-section: Eingabe von „1“
- bei Beendigung eines Durchlaufs mit „return“ wird die Extension der letzte Datei einer Konfiguration automatisch um eine weitere Zahl auf .002 hochgezählt.

Programm pdh

pdh ist Otto Glatters „primary data handling“ Programm. Es wurde von Roland May für die Nutzung an SGI Geräten am ILL adaptiert.

Vorbereitende Schritte: Drucker und x-Terminal setzen

- *setenv PRINTER lj2_2002e*
- *xterm -ls -sl 2000&*
- ctrl + mittlere Maustaste \Rightarrow *Enable Reverse Video* (zum Erreichen einer besseren Druckqualität)
- *pdh* (Groß-, Kleinschreibung beachten!)

Programmablauf:

- *Take the files of last session? [n]* \Rightarrow bei *return*: Keine Übernahme der files der letzten Sitzung
- *Loading files*

Automatic file numbering? [n] \Rightarrow alle Dateien des entsprechenden Verzeichnisses, von dem aus pdh gestartet worden ist, werden automatisch aufgelistet

- *How many files do you want to load?* ⇒ Eingabe der Anzahl der zu ladenden Dateien
- *File-name# 1 to load (with extension)?* ⇒ Eingabe des Dateinamens der zu ladenden Datei
- *File-name# 2 to load (with extension)?* ⇒ usw. (Kopieren von Dateinamen über Markieren und Klick an die entsprechende Stelle mit mittlerer Maustaste)
- *1 ... Load or unload files*
- *2 ... set grafics environment*
- *3 ... Plot curves*
- *4 ... Residuum plot*
- *5 ... Print curves*
- *6 ... Normalize curves*
- *7 ... Average curves*
- *8 ... Subtract curves*
- *9 ... Funnel curves*
- *10 ... Overlap curves*
- *11 ... Extrapolate concentration*
- *12 ... Guinier's extrapolation*
- *13 ... Porod's extrapolation*
- *14 ... Invariant*
- *15 ... Transform coordinates*
- *16 ... Divide/ multiply curves*
- *17 ... Edit file*
- *18 ... Visit system*
- *19 ... change directory*
- *20 ... print X window*
- *21 ... Exit*

Your choice? [1-20]

Beispiel: ⇒ 3 (Plot curves, 21 würde Programm sofort beenden)

- *How many curves (1 ... 5)* ⇒ Eingabe der Anzahl der zu plottenden Kurven: Alle unter loading files geladenen Dateien werden automatisch aufgelistet (Beispiel: 4)
- *Your first input-file? [1-4]* ⇒ Eingabe der Nummern der input-files
- *1 ... (g (intens.) ® h*
- *2 ... (g (intens.) ® h*h*
- *3 ... pair distrib. ® radius*
- *4 ... size distrib. ® radius*
- *5 ... rho ® radius*
- *6 ... g1 ® time*
- *7 ... size distrib. ® lg (radius)*
- *8 ... distrib. ® lg (diffus. coeff.)*
- *9 ... arcsinh (intens. + factor) ® h*
- *10 ... lg (i*h) ® h*
- *11 ... lg (i*h*h) ® h*
- *12 ... spezial wishes*
- *13 ... Exit*

Your axis? [1-12] ⇒ Eingabe der gewünschten Achsen

- (Beispiel) *File g020128.006.POR contains 101 point.*
First point? [1]
Last point? [101] (return bestätigt immer die entsprechende Computerausgabe)
- *Symbol spacing (0,1,2 ...)? [0]* ⇒ (falls Symbol gewünscht) 1
- *Line between points? [n]*
- *Error band? [y]*
- *Error band spacing (multiple of a)? [1]*
- *Autoscaling? [y]*
- *Plot on terminal? [y]* ⇒ die entsprechende Kurve wird automatisch in einem tektronix- (Tek-) Fenster geplottet.
Um zum x - Terminal zurückzukommen:
- *ctrl + mittlere Maustaste* ⇒ *Switch to VT Mode* ⇒ im x -Terminal wird ein gelbes Kästchen gesetzt
- Anklicken mit linker Maustaste und *return* drücken
- ** create plot-file? [n]*
- ** Again? [n]* ⇒ Rückkehr zur choice
Es besteht nun die Möglichkeit, durch Eingabe von 20 über den vorab definierten Drucker den plot auszudrucken
- *> print Xwindow? [n]* ⇒ y und mit dem + Symbol in das geöffnete Tek-Fenster hineinklicken ⇒ der entsprechende plot wird ausgedruckt.

Anhang H

Erster Ansatz zur theoretischen Berechnung von Streuintensitäten

In Kapitel 5 wurden beim Versuch, experimentell mittels SANS bestimmte Streuintensitäten 1:10 vernetzter Polymermikronetzwerke mit einem RGD-Fit für homogene Kugeln zu beschreiben, Diskrepanzen gegenüber dem via DLS bestimmten Teilchenradius festgestellt. Als Ursache dieser Diskrepanzen wurden Inhomogenitäten bezüglich der Verteilung der Vernetzungspunkte innerhalb der Teilchen diskutiert. Zur Verifizierung dieser These ist es sinnvoll, aus bestimmten Verteilungsmodellen heraus Streuintensitäten theoretisch zu berechnen um zu überprüfen, wie signifikant sich überhaupt Abweichungen von einer homogenen Verteilung von Streuzentren im Kurvenverlauf der dazu gehörigen Streukurven äußern.

- Der im Kapitel 2.7.2 in den Gleichungen (2-68) dargelegte mathematische Zusammenhang zwischen der Streuintensität und der Paarverteilungs- (Abstands-) Funktion $p(r)$ birgt die Möglichkeit in sich, verschiedene Modellfunktionen für die Verteilung des Vernetzers innerhalb einer Kugel zugrunde zu legen, daraus die Abstandsfunktion numerisch zu generieren und schließlich über Fouriertransformation die dazu gehörigen Streuintensitäten zu berechnen. Für die theoretischen Berechnungen in diesem Kapitel sind neben der linear verlaufenden homogenen Verteilungsfunktion fünf weitere mögliche Modellfunktionen der radialen Dichtefunktion zugrunde gelegt worden und in Abbildung H-1 grob skizziert.

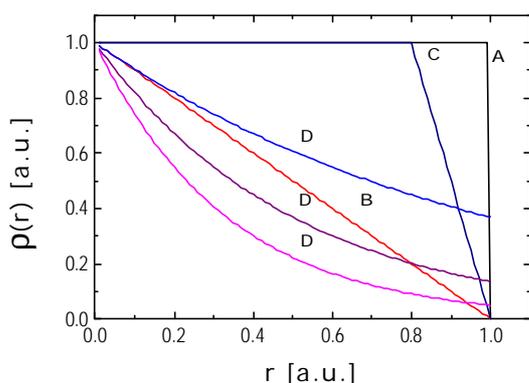


Abb. H-1:

Skizzierung verschiedener $\rho(r)$ -Modellfunktionen einer Kugel mit dem Radius $R = 1$ ([a.u.]) zur späteren Berechnung dazugehöriger Streuintensitäten.

A: Homogene Verteilung der Streuzentren, B: Dreiecksförmige Dichteverteilung, C: Kombination aus homogener und dreiecksförmiger Verteilung, D: Exponentielle Dichteverteilung (von oben nach unten: $\exp(-r)$, $\exp(-2r)$, $\exp(-3r)$).

Die Berechnung der theoretischen Streukurven wurde in Microcal Origin als eingesetzte kommerzielle Software mit Hilfe vorab programmierter Makros in folgenden Schritten durchgeführt:

- Zunächst wurden Punkte mit zufälligen Raumkoordinaten $-1 < x, y, z < +1$ generiert. Dies entspricht einer homogenen Verteilung von Streuzentren innerhalb eines Würfels mit der

Kantenlänge 2 ([a.u.]). Die Anzahl der erzeugten Punkte korreliert dabei mit den gewünschten statistischen Güten der in späteren Schritten zu berechnenden Verteilungsfunktionen. Für den Würfelmittelpunkt wurde dabei die Koordinate $(x, y, z) = 0$ angenommen. Dies erleichtert die Berechnung beim im nächsten Schritt vollzogenen Übergang zur Kugel. Für alle zufällig erzeugten Punkte wurde ihr Abstand r zum Würfelmittelpunkt bestimmt.

- Alle Punkte mit $r > 1$ wurden gelöscht. Dadurch wurde eine zufällige quasi homogene Verteilung von Punkten innerhalb einer Kugel mit dem Radius $R = 1$ gewährleistet.
- Durch Aufruf eines Makros erfolgte die Berechnung der Abstände r aller Punkte untereinander. Als Ergebnis wurde zu einer vordefinierten Schrittweite Δr die Abstandsfunktion $p(r)$ (s. Kap. 2.7.2, Abb. 2.30) kreiert, indem die Anzahl der vorhandenen Punktabstände in einem Intervall zwischen $N\Delta r$ und $(N+1)\Delta r$ ermittelt wurde. Die Abstandsfunktion gibt also an, wie häufig ein bestimmter Abstand $N\Delta r$ zwischen zwei Punkten für alle Streuzentren innerhalb der Kugel vorkommt.
- Weil der Kugelradius vorab mit $R = 1$ festgelegt worden ist, beträgt der maximal mögliche Abstand zweier Punkte $r = 2R$. Um bei der nachfolgenden FFT („fast“ Fourier Transformation, s. nächster Schritt) die Auflösung für kleine Streuvektoren zu verbessern, wurde der Datensatz für $r > 2R$ mit Nullen aufgefüllt.
- Microcal Origin bietet die Möglichkeit, die gewünschten Streuintensitäten direkt aus der im vorherigen Schritt berechneten Abstandsfunktion $p(r)$ mittels FFT zu bestimmen.
- Zur Berücksichtigung der weiteren in Abbildung H-1 skizzierten, von einer homogenen Verteilung der Streuzentren innerhalb einer Kugel abweichenden Funktionen muß vor Berechnung der Abstände r aller Punkte untereinander die Punktdichte in Richtung Kugeloberfläche reduziert werden (vergl. Kap. 2.4.1, Abb. 2.15). Die Anzahl der zu diesem Zweck zu eliminierenden Punkte richtet sich dabei nach der Größe der Abweichung der entsprechenden Verteilungsfunktion zum konstanten Wert $p(r) = 1$ einer homogenen Verteilung: Für die in Abbildung H-1 dargestellten, nicht-homogenen Verteilungsfunktionen müssen für die exponentielle Verteilung der Form $\exp(-3r)$ mit zunehmenden r die meisten Punkte eliminiert werden, für die Kombination aus homogener und dreiecksförmiger Verteilung die wenigsten. Dazu wurden die dargestellten Verteilungsfunktionen mit zufällig generierten Zahlen rnd mit Werten von $0 < rnd < 1$ verglichen und als Wahrscheinlichkeit für die Punkte interpretiert, daß sie als Streuzentren belassen bzw. für den Fall $rnd > p(r)$ eliminiert werden.

Die oben beschriebenen Schritte sind für die in Abbildung H-1 skizzierten Modellverteilungen für bis zu 10^5 Punkte innerhalb einer Kugel durchgeführt worden. Auf diese Weise erhielt man stellvertretend für die Streuzentren Punktdichten, welche den jeweiligen Verteilungsfunktionen entsprachen. Ermittelt man für die generierten Streuzentren verschiedener Verteilungsfunktionen die Zahl der Häufigkeit dN ihrer jeweiligen Abstände r zum Kugelmittelpunkt und wichtet

diese mit $1/r^2$ (den Kugelschalen Rechnung tragend) so erhält man bei einer Auftragung gegen r gemäß Abbildung H-2 eine anschauliche Vorstellung über die statistische Güte der zufällig generierten Modellverteilungen.

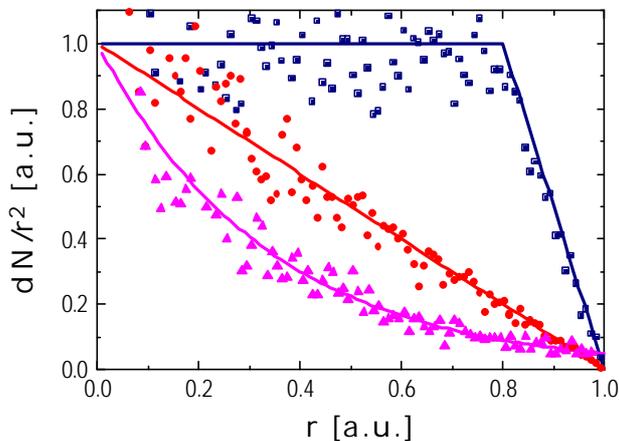


Abb. H-2:

Aufgetragen ist die mit $1/r^2$ gewichtete Häufigkeitsverteilung der Punktabstände r zum Kugelmittelpunkt exemplarisch für eine Kombination aus homogener und dreiecksförmiger Verteilung (Quadrate), dreiecksförmiger Verteilung (Kreise) und exponentieller Dichteverteilung der Form $\exp(-3r)$ (Dreiecke). Mitaufgetragen sind die dazugehörigen Modellfunktionen aus Abbildung H-1 (durchgezogene Linien).

Trotz der Tatsache, daß die entsprechenden Kurvenverläufe aus Abbildung H-1 im wesentlichen nachvollzogen werden konnten, sind starke statistische Schwankungen vor allem für kleine Abstände r nicht wegzudiskutieren. An dieser Stelle wird eine Schwäche des verwendeten Modells zur Berechnung theoretischer Streukurven deutlich: Bei einer experimentellen Messung gehen die Streudaten von ca. 10^{19} Teilchen ein, d.h es wird über 10^{19} verrauschte Verteilungen von der Art, wie sie in Abbildung H-2 dargestellt sind, gemittelt. Deshalb erhält man beim Experiment nur glatte Verteilungsfunktionen. Um eine Glättung der Funktionen in Abbildung H-2 zu erreichen, müßte die Anzahl der zufallsverteilten Punkte innerhalb einer Kugel um mehrere Größenordnungen weit über 10^5 Streuzentren hinaus erhöht werden. Dies ist mit den Mitteln von Microcal Origin als Software nicht mehr zu bewältigen. Aufgrund der nachfolgenden Ergebnisse für die Berechnung der Abstandsfunktionen $p(r)$ (s. Abb. H-3) erhebt sich allerdings grundsätzlich die Frage, inwieweit eine Glättung der Verteilungskurven an dieser Stelle überhaupt notwendig ist.

Die Berechnung der Abstandsfunktionen aus den Häufigkeitsverteilungen gemäß Abbildung H-2 hat eine gewaltige Steigerung des Rechenaufwands zur Folge, was Microcal Origin innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens nicht mehr leistet. Deshalb wurde hierfür ein C-Programm benutzt, welches in der Lage ist, innerhalb kürzester Zeit die in Abbildung H-3 dargestellten Abstandsfunktionen zu ermitteln.

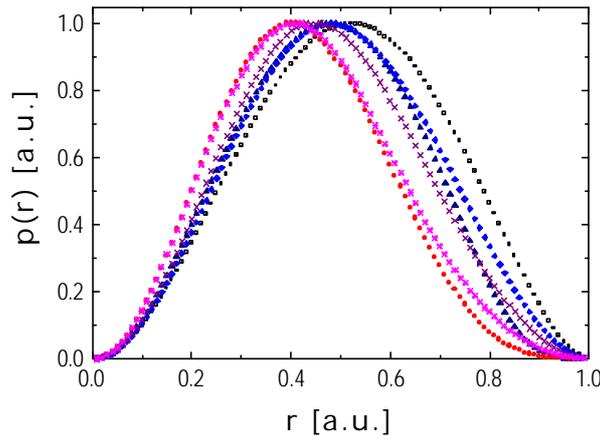


Abb. H-3:

Durch fortlaufende Summierung für fünf verschiedene Verteilungen von Punkten innerhalb einer Kugel berechnete, normierte Abstandsfunktionen $p(r)$. Quadrate: Homogene Verteilung der Streuzentren, Kreise: Dreiecksförmige Dichteverteilung, Dreiecke: Kombination aus homogener und dreiecksförmiger Verteilung, Rauten, Kreuze und Sterne: Exponentielle Dichteverteilung (von oben nach unten: $\exp(-r)$, $\exp(-2r)$, $\exp(-3r)$).

Die in dieser Abbildung zu erkennende Ebenmäßigkeit der Kurven für alle angenommenen Verteilungsfunktionen beweist, daß die Statistik der in Abbildung H-2 gezeigten Häufigkeiten der Abstände tatsächlich völlig ausreichend ist. Man erkennt in Abbildung H-3 vor allem eine deutliche Verzerrung der Spiegelsymmetrie aller von einer homogenen Verteilung abweichenden Abstandsfunktionen. Dies hat starke Abweichungen gegenüber dem Kurvenverlauf der Abstandsfunktion für eine homogene Verteilung der Streuzentren im Bereich großer r -Werte zur Folge. Die Größe der Abweichungen hängt dabei von den zugrundeliegenden Modellverteilungen aus den Abbildungen H-1 und H-2 ab. Sie ist für Verteilungsfunktionen, deren Punktdichte in Richtung Kugeloberfläche mit zunehmenden Abstand r zum Kugelmittelpunkt stärker reduziert wurde (s. Abb. H-3, dreiecksförmige Dichteverteilung, exponentielle Dichteverteilung der Form $\exp(-2r)$ und $\exp(-3r)$), größer als für Verteilungsfunktionen, bei denen die Reduzierung in geringerem Maße erfolgte (Kombination aus homogener und dreiecksförmiger Verteilung, exponentielle Dichteverteilung der Form $\exp(-r)$).

Die aus den Paarverteilungsfunktionen $p(r)$ via FFT von Microcal Origin 3.73 berechneten Streukurven sind der besseren Übersicht wegen auf die beiden folgenden Abbildungen H-4 und H-5 verteilt dargestellt. (Die FFT in Origin nimmt an, daß es sich bei den unabhängigen Variablen (x -Datensatz) um die Zeit und bei den abhängigen Variablen (y -Datensatz) um eine Art Amplitude handelt. Deshalb wird die x -Achse bei der FFT in Einheiten Hertz skaliert, und das Programm Origin liefert als Ergebnis der Fouriertransformation „amplitudes“ aufgetragen gegen die „frequency“. Da in diesem Fall jedoch Streukurven berechnet wurden, muß die x -Achse deshalb neu beschriftet werden.)

Mit eingezeichnet in Abbildung H-4 ist der RGD-Fit für eine homogene, kugelförmige Verteilung von Streuzentren gemäß Kapitel 2.7.3, Gleichung (2-82) für nahezu monodisperse Teilchen (gepunktete Linie).

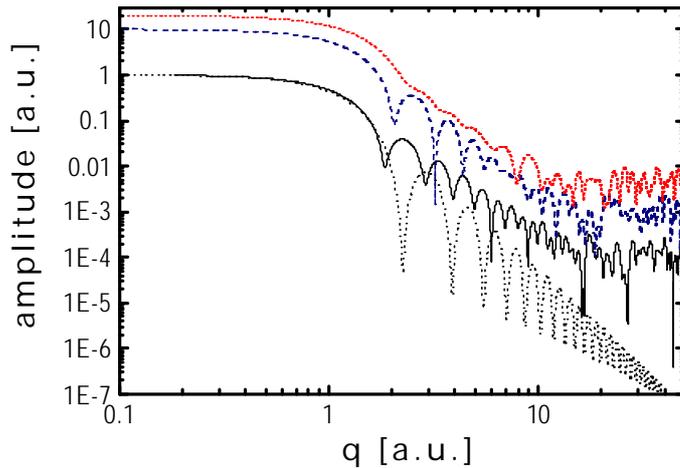


Abb. H-4:

Aus den Abstandsfunktionen $p(r)$ via FFT berechnete Streuintensitäten. Durchgezogene Linie: Homogene Verteilung, gestrichelte Linie: Kombination aus homogener und dreiecksförmiger Verteilung, kurzgestrichelte Linie: Dreiecksförmige Dichteverteilung. Zur besseren Übersicht sind die beiden oberen Kurven geshiftet dargestellt. Als gepunktete Linie mit eingezeichnet ist der RGD-Fit für eine homogene, kugelförmige Verteilung von Streuzentren gemäß Gleichung (2-82).

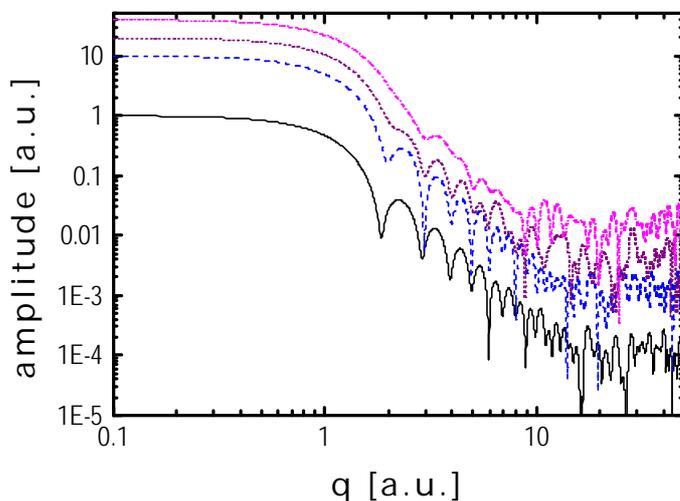


Abb. H-5:

Aus den Abstandsfunktionen $p(r)$ via FFT berechnete Streuintensitäten. Durchgezogene Linie: Homogene Verteilung, gestrichelte, kurzgestrichelte und strichgepunktete Linie: Exponentielle Dichteverteilungen der Form $\exp(-r)$, $\exp(-2r)$ und $\exp(-3r)$. Zur besseren Übersicht sind die drei oberen Kurven geshiftet dargestellt.

Ein Vergleich des RGD-Fits mit der Theoriekurve, welche aus einer homogenen Modellverteilung durch FFT berechnet wurde (durchgezogene Linie), weist die Grenzen des in diesem Kapitel angewendeten Verfahrens auf: Die Amplituden der FFT-Streukurven sind gegenüber der Streukurve des RGD-Fits generell erhöht. Vor allem aber liegen ihre Minimas enger beieinander. Insgesamt kann also die in diesem Anhang berechnete Theoriekurve für Streuintensitäten für homogen verteilte Streuzentren innerhalb einer Kugel den theoretischen Ausdruck aus Kapitel 2.7.3, Gleichung (2-82) nicht reproduzieren. Ob der Fehler des Verfahrens darin liegt, daß die in diesem Anhang durchgeführte theoretische Berechnung von Streuintensitäten nur für jeweils eine einzige Kugel geschieht, oder ob der Origin-Algorithmus zur Berechnung der Amplituden via FFT die Phasenverschiebung verursacht, kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht gesagt werden.

Betrachtet man die in den Abbildungen H-4 und H-5 theoretisch ermittelten Streukurven unabhängig vom RGD-Fit, so zeigt sich, daß mit der vorabgewählten Statistik eine Auflösung des abfallenden Kugelformfaktors der via FFT berechneten Streukurven bis zu einem q -Wert zwi-

schen 10 und 11 möglich ist. Alle darüberhinaus gehenden Datenpunkte müssen als Artefakte betrachtet werden. Eine gegenüber dem Kugelformfaktor signifikante Überhöhung der Streuwerte im hinteren Teil der Kurve gemäß Kapitel 5.3, Abbildung 5.7 für den Fall derjenigen Streukurven, die einer homogenen Verteilung der Streuzentren innerhalb einer Kugel nicht entsprechen, kann innerhalb des Auflösungsvermögens nicht festgestellt werden. Eine Verbesserung der Statistik könnte erreicht werden, indem zum einen die Anzahl der zufallsverteilten Punkte innerhalb einer Kugel erhöht, zum anderen die Schrittweite Δr weiter verkleinert wird. Immerhin können mit Hilfe des in diesem Kapitel verwendeten Verfahrens schon deutlich Unterschiede zwischen den berechneten, aus verschiedenen Modellverteilungen generierten Streukurven festgestellt werden. Zu beobachten ist für alle Streukurven, die aus nicht-homogenen Verteilungsfunktionen heraus resultieren, eine signifikante Verschiebung der Positionen ihrer Formfaktorminima zu größeren q -Werten hin, was im Ortsraum kleineren Radien entspricht. Die experimentelle Beobachtung in Kapitel 5.3, Abbildung 5.7, eine Verschiebung der Minima der untersuchten 1:10 vernetzten Polymernetzwerke zu größeren q -Werten, findet also in den Abbildungen H-4 und H-5 ihre theoretische Entsprechung.

Anhang I

Kinetik der Phasenseparation 1:72 und 1:100 vernetzter PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer

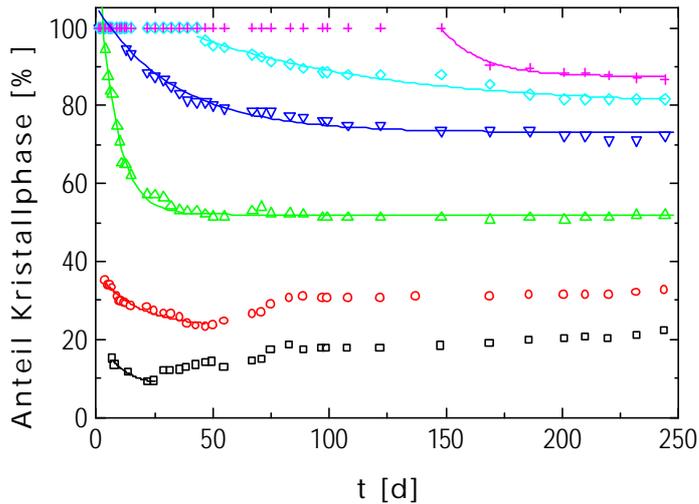


Abb. I.1:

Darstellung der Kinetik der Phasenseparation von fluider und kristalliner Phase für 1:72 vernetzte PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer in 2-EtN (ADS 372) unterschiedlicher Konzentrationen: $F = 0.5$ (Quadrate), 0.505 (Kreise), 0.519 („up“-Dreiecke), 0.531 („down“-Dreiecke), 0.54 (Rauten), 0.547 (Kreuze). Aufgetragen ist der Volumenanteil x der kristallinen Phase gegen die Äquilibrierungszeit t (in Tagen).

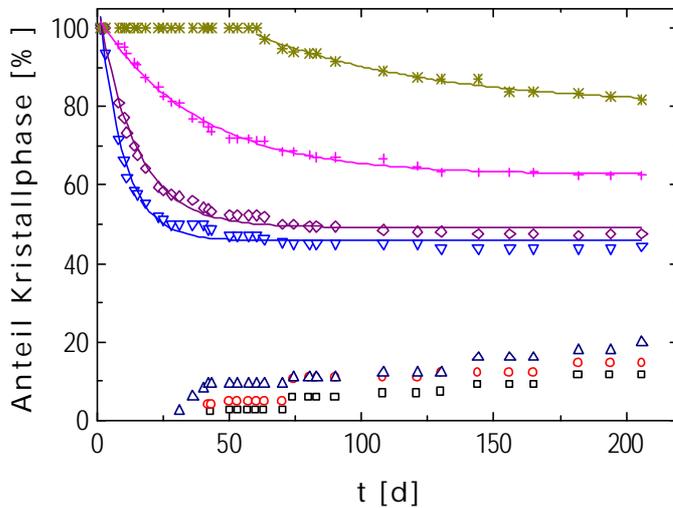


Abb. I.2:

Darstellung der Kinetik der Phasenseparation von fluider und kristalliner Phase für 1:100 vernetzte PS-Mikronetzwerk-Kolloide mit freiem Polymer in 2-EtN (ADS 415) unterschiedlicher Konzentrationen: $F = 0.499$ (Quadrate), 0.5 (Kreise), 0.508 („up“-Dreiecke), 0.518 („down“-Dreiecke), 0.527 (Rauten), 0.536 (Kreuze), 0.543 (Sterne). Aufgetragen ist der Volumenanteil x der kristallinen Phase gegen die Äquilibrierungszeit t (in Tagen).

Anhang J

Anleitung zur Justage der Lichtstreuapparatur

Vorbemerkungen

In der folgenden Anleitung werden lediglich die essentiell notwendigen Punkte angesprochen, um prinzipiell jeden Laien ohne jegliche Vorkenntnisse in die Lage zu versetzen, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendete Lichtstreuanlage selbständig zu justieren. Ausführliche Beschreibungen zur Justage der Lichtstreuapparatur finden sich in der Literatur [ALV96, Sce97]. Als Ausgangszustand wird deshalb eine völlig dejustierte Lichtstreuanlage angenommen. Prinzipiell braucht eine einmal von Grund auf justierte Lichtstreuanlage mit dem Argonionen-(Ar-)Lasers als Lichtquelle in Folge von Temperaturschwankungen nur noch geringfügig nachjustiert werden.

Justage des Lasers

Bei Verwendung des Ar-Lasers als Lichtquelle gliedert sich eine vollständige Justage der Lichtstreuapparatur in zwei Teile: Für den Fall, daß z.B. nach Wartungsarbeiten am Laser selbst (Reinigung der Brewster-Fenster, etc.) kein Licht mehr emittiert wird, müssen die beiden Spiegel im Lasergehäuse selbst präzise zueinander ausgerichtet werden, damit die Aussendung eines Lichtstrahls maximaler Leistung überhaupt erreicht wird. (Eine detaillierte Anleitung zur Justage des Ar-Lasersystems ist bereits in anderer Literatur geschehen [Coh81, Sce97] und soll hier deshalb nicht wiederholt werden.) Im zweiten Teil der Justage gilt es dann, den emittierten Laserstrahl bezüglich des Drehtisches des Goniometers exakt auszurichten.

Der Ar-Laser ist gegenüber Auswirkungen von Temperaturschwankungen (bedingt durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Materialeigenschaften seiner optischen Komponenten) extrem anfällig, was eine ständige Richtungsänderung seines emittierten Laserstrahls zur Folge hat. Diesen Änderungen gilt es, durch wiederholte Justage des Goniometersystems Rechnung zu tragen. Bei Verwendung des HeNe-Lasers als Lichtquelle treten all die Probleme nicht auf: Eine Justage des Lasersystems selbst ist nicht erforderlich, und eine einmal justierte Lichtstreuanlage erweist sich - solange keine schweren Eingriffe äußerer Gewalt vorliegen - über Monate hinaus stabil.

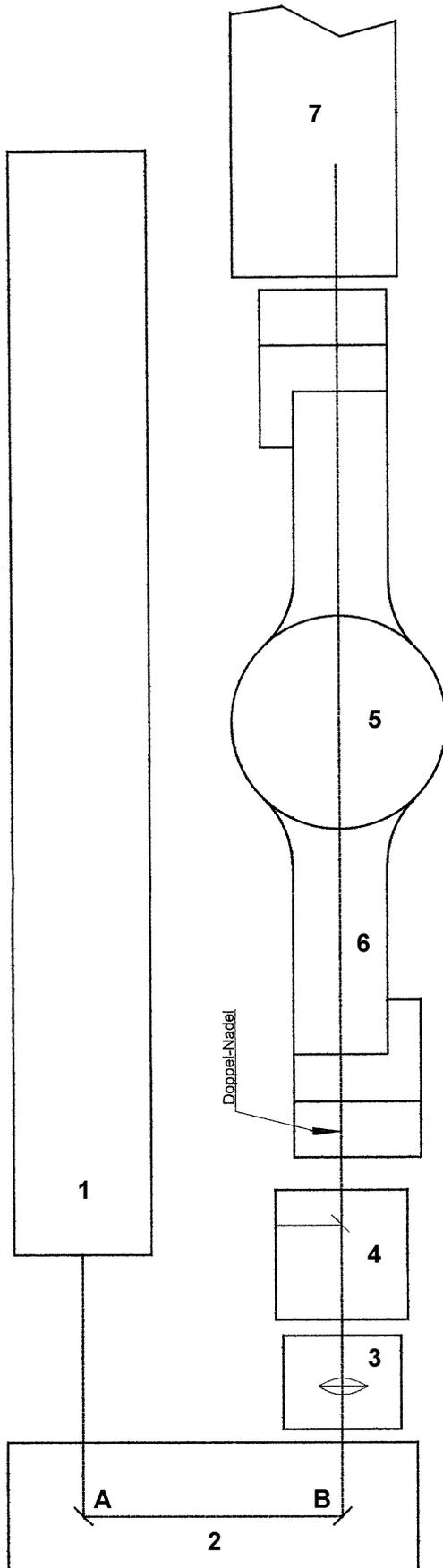


Abb. J-1:

Schema des Standardaufbaus zur Messung der statischen und dynamischen Lichtstreuung.

Folgende Bestandteile der Apparatur sind im Schaubild zu erkennen:

- (1) Lichtquelle,
- (2) Spiegelkasten mit Umlenkspiegel A und B,
- (3) Laserstrahloptimierungseinheit (mit Linse),
- (4) Monitor-Dioden-Einheit,
- (5) Drehtisch mit Goniometertopf (enthält Probenkopf mit „indexmatch“-Bad),
- (6) Goniometerarm mit Justierdoppelnadel,
- (7) Projektionsoptikeinheit zur Justage des Laserstrahls.

Vorbemerkungen

Vor Beginn jeder Justage aller Art blendet man den Laserstrahl aus, schaltet den Photomultiplier aus, löst die Glasfaserbefestigung an der Detektionseinheit, nimmt das Glasfaserkabel heraus und verdeckt den Eingang des Glasfaserkabels. Es ist zu beachten, daß der Eingang zum Photomultiplier unter allen Umständen vor Lichteinwirkung geschützt werden muß! Danach werden die sich auf der 0°- und 180°-Position befindenden Strahlausblender entfernt und die beiden Magnet-Stopklötze am Drehtisch gelöst. Dadurch wird erreicht, daß der Goniometerarm auf die 0°- bzw. 180° Lage gefahren werden kann.

Justage des Goniometertopfes und des „indexmatch“-Bads

Vor der Justage des Laserstrahls werden die Probenhalterung des Goniometertopfes (Zellgehäuses) und das „indexmatch“-Bad bezüglich des Drehtisches ausgerichtet. (Tatsächlich sollte die Reihenfolge beliebig sein.) Dabei empfiehlt es sich, in der ALV-Software ein computergesteuertes Zentrierprogramm („alignexe“, im Verzeichnis c:\LSE) aufzurufen.

Die Küvettenhalterung wird so eingesetzt, daß der eingeritzte Schlitz nach hinten (also vom Betrachter weg) zeigt, die Kalibrierscheibe (Abb. J-2) eingesetzt und festgezogen. Die Meßfühlerhalterung A (Abb. J-2) wird an der Säule am Ende des Goniometerarmes so befestigt, daß die Fühler der beiden Meßuhren leicht oben am äußeren Rand und seitlich der Kalibrierscheibe anliegen. Eine Umdrehung (360°) der Zeiger innerhalb einer Meßuhr entspricht einer Verschiebung von 1mm.

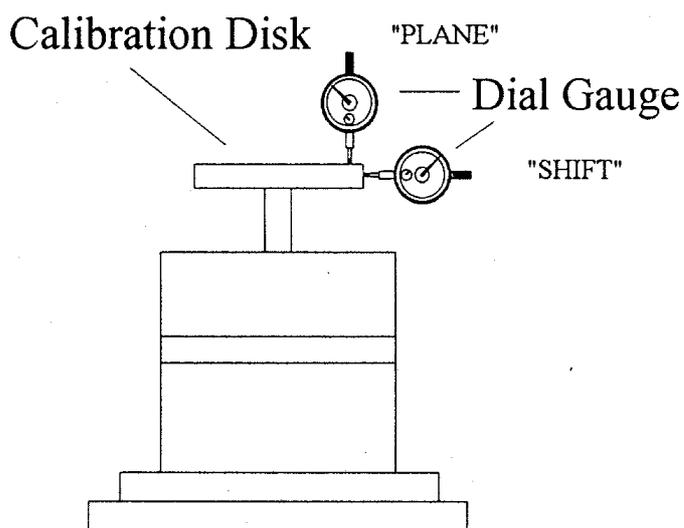


Abb. J-2:
Kalibrierscheibe und Meßuhren der Meßfühlerhalterung A zur Zentrierung des Goniometertopfs.

Die Bestimmung der horizontalen Abweichung in z-Richtung („plane“) geschieht über der oberen Meßuhr (senkrechter Fühler) den Programmanweisungen folgend. Als „lower and upper

angle limit“ gibt man in den Computer „0,180“ ein. Korrigiert wird die vertikale Abweichung des Zellgehäuses über je ein Tripletts der senkrecht auf dem Drehtisch angebrachten Justierschrauben, wobei die beiden äußeren Schrauben aufgedreht werden und mit der mittleren Schraube gekontert wird (Abb. J-3).

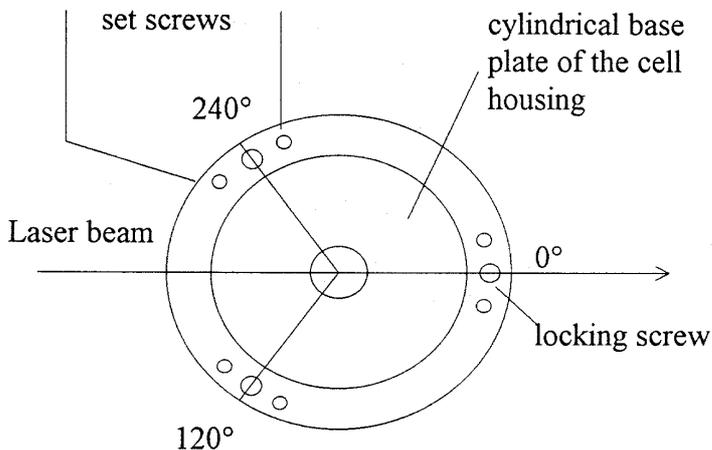


Abb. J-3:

Korrektur der Abweichung des Zellgehäuses in z-Richtung („plane“). Gezeigt werden die drei Triplets an Stellschrauben zur vertikalen Justage der Probenhalterung des Goniometertopfes.

Die Bestimmung der Abweichung in x/y-Richtung („shift“) erfolgt über der seitlichen Meßuhr (waagerechter Fühler), den Programmanweisungen folgend. Auch hierbei geschieht die Korrektur durch gleichzeitige und möglichst gegensinnige Drehung je zweier Paare gegenüberliegender, seitlich am Drehtisch angebrachter Stellschrauben nach dem Prinzip des Konterns und Gegenkonterns (Abb. J-4). Man läßt das Programm so lange durchlaufen, bis keine winkelabhängigen Abweichungen mehr auftreten.

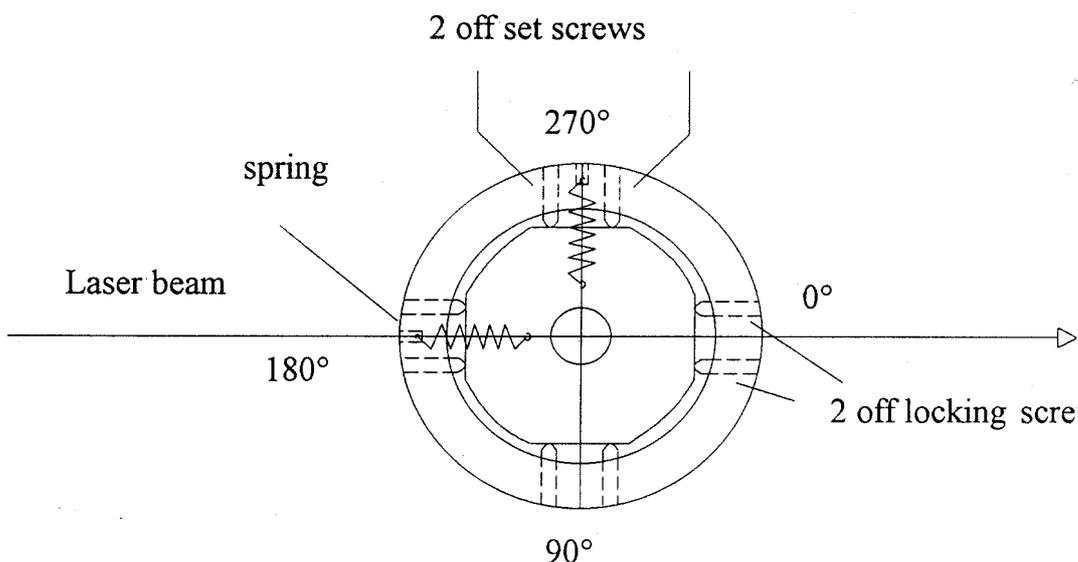


Abb. J-4:

Korrektur der Abweichung des Zellgehäuses in x/ y-Richtung („shift“).

Gezeigt werden die vier Paare Stellschrauben zur horizontalen Justage der Probenhalterung des Goniometertopfes.

Zur Zentrierung des „indexmatch“-Bad muß zuerst der Goniometertopf abmontiert werden. Dies erfolgt durch Herausnahme der vier Befestigungsschrauben, Einsetzen der Führungsstifte und Lösen und Herausnahme der drei Fixierstifte durch Drehen im Uhrzeigersinn (s. Abb J-5). Dann wird der Topfdeckel vorsichtig nach oben abgehoben, abgetropft und unter Beachtung der Wasserschlauchanschlüsse des Kühlsystems nach hinten kopfüber auf sauberes Papier gelegt. Man löst nun die unterhalb der Schlaucholive gelegene, rechtswindige Fixierschraube der Badhalterung und nimmt anschließend das Bad vorsichtig heraus.

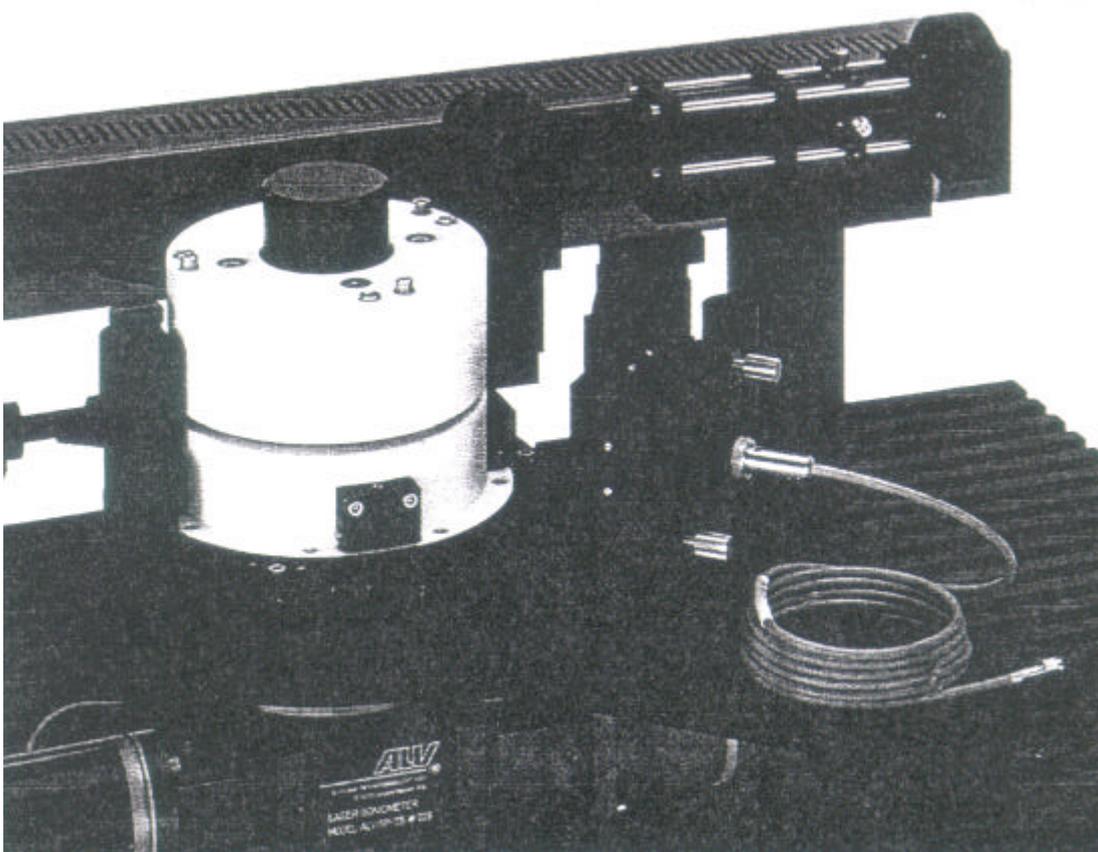


Abb. J-5:

Aufsicht auf das Kompakt-Goniometersystem. Rechts ist der Goniometerarm mit der Detektionseinheit abgebildet, auf der linken Seite befindet sich der Goniometertopf, unterhalb des Goniometertopfes der Drehtisch. Auf der Oberseite des Goniometertopfes sind die drei Fixierstifte und die vier Befestigungsschrauben zu erkennen, an der Vordergrund des Goniometertopfes ein Stellkästchen zur Justage des „indexmatch“-Bads [Pet93].

Man setzt das Bad so in das Zellgehäuse ein, daß die Beschriftung „ALV-Logo“ nach vorne (zum Betrachter hin) zeigt und fixiert durch Drehen des Bades den Rückreflex des Eintrittsfensters in die Öffnung der nächsten Irisblende (hinter der Diodenhalterung) hinein. Das Bad wird nun durch Anziehen der Fixierschraube arretiert. Man montiert die Meßfühlerhalterung B an der Befestigungssäule des Goniometerarmes derartig, daß die Fühler der Meßuhren an Oberkante und oberen Innenseite des „indexmatch“-Bads leicht anliegen (Abb. J-6).

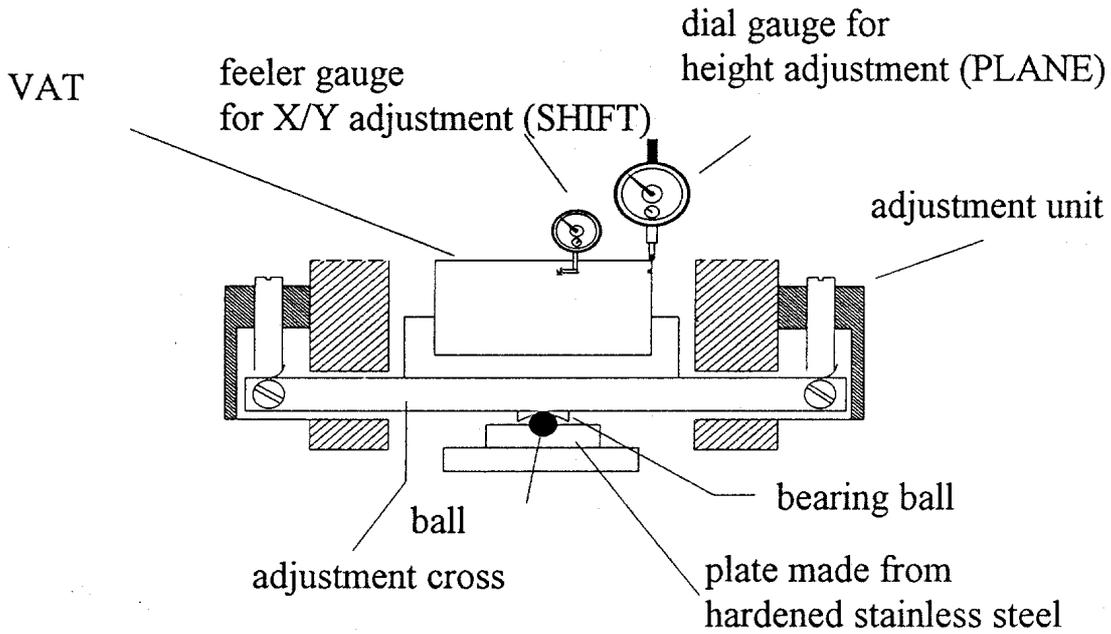


Abb. J-6:
Positionierung der Meßuhren der Meßfühlerhalterung B zur Justage des „indexmatch“-Bads.

Zur Justage des „indexmatch“-Bads wird dasselbe Zentrierprogramm wie bei der Justage der Probenhalterung verwendet.

Zur vertikalen Korrektur hinsichtlich Abweichungen der z-Achse dienen die senkrecht angebrachten Justier-Schrauben an den Stellkästchen (Abb. J-5), wobei (wie schon beschrieben)

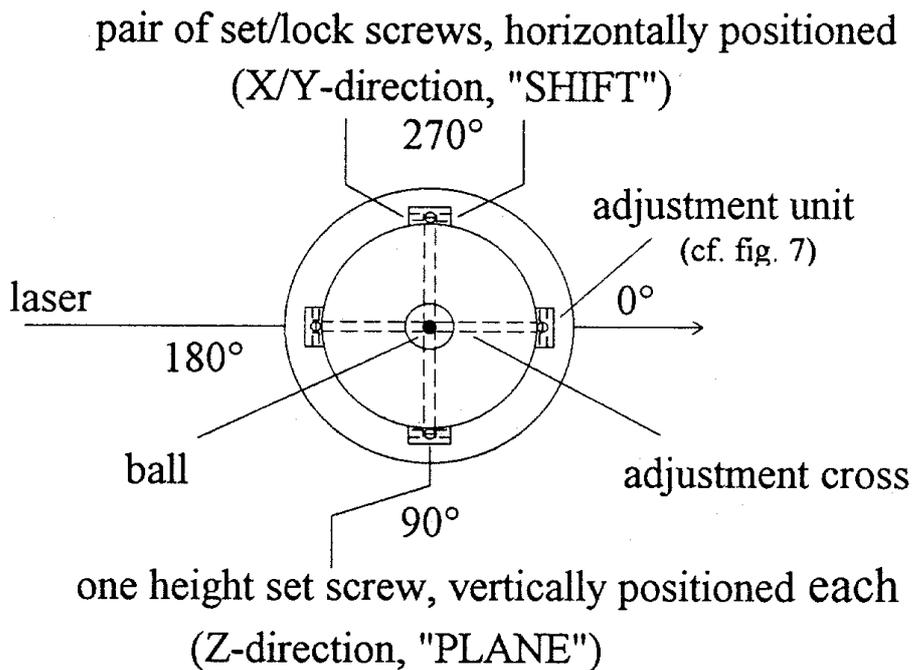


Abb. J-7:
Stellkästchen mit Justierschraubenpaaren zur Justage des „indexmatch“-Bads.

gegenüberliegende Paare gleichzeitig gegensinnig gedreht werden müssen. Zur horizontalen Korrektur von Abweichungen in der x/y-Ebene verfügt jedes Stellkästchen über ein seitlich angebrachtes, waagerechtes Schlitzschraubenpaar, das wie die senkrechten Paare nach Anweisung des Justageprogramms eingestellt wird (Abb. J-7).

Ist die Justage von Probenhalterung und Bad einmal erfolgt, sollte - sofern keine groben mechanischen Störungen auftreten - die Zentrierung von Goniometertopf und „indexmatch“-Bads über einen längeren Zeitraum hinweg nicht mehr korrigiert werden brauchen.

Justage des Laserstrahles

Vor Beginn der Justage des Laserstrahles ist dieser notwendigerweise wieder in die Apparatur einzublenden. Aus diesem Grund sollten von nun an die üblichen beim Umgang mit Lasersystemen vorgeschriebenen Sicherheitsbestimmungen wie das Ablegen reflektierender (metallischer) Gegenstände bzw. deren Entfernung aus dem Bereich der Lichtstreuanlage streng eingehalten werden. Zusätzlich wird nun die Druckluft aus dem schwingungsgedämpften optischen Tisch zu entfernen.

Bezugspunkt für die Justage des Laserstrahles ist die Rotationsachse bzw. Rotationsebene des Goniometerdrehtisches. Alle relevanten Komponenten, Zellgehäuse mit Küvettenhalterung (Goniometertopf) und „indexmatch“-Bad sind hinsichtlich dieser Referenz zu justieren. Am Ende einer vollständigen Justage muß der Laserstrahl parallel zur Drehebene die Rotationsachse des Drehtisches symmetrisch passieren. Ist dies erreicht, kann der Eintritt bzw. Austritt des Laserstrahls durch die Probe als 0°- bzw. 180°-Position festgesetzt werden.

Zunächst wird das „indexmatch“-Bad wieder aus der Apparatur, dann die Laserstrahloptimierungseinheit (Abb. J-1, (3)) aus dem Strahlengang herausgenommen.

Grobjustage

Bei völliger Dejustage der Laserapparatur muß zunächst durch Verschiebung der Umlenkspiegel (Abb. J-1 (2)), eventuell sogar durch Höhenverschiebung des Lasers selbst erreicht werden, daß der Laserstrahl mittig durch die Goniometeröffnungen hindurchgeht. Hauptkriterium zur Grobjustage sind die sich in der Lichtstreuapparatur befindlichen insgesamt vier Irisblenden: Vor dem Umlenkspiegel A, hinter dem Umlenkspiegel B, sowie vor bzw. hinter der Monitor-Diodeneinheit (s. Abb. J-1 (4)). Die Irisblenden werden auf kleinstmögliche Durchlaßöffnung eingestellt. Der Laserstrahl sollte durch jede Blende mittig hindurchgehen.

Die Höhenverstellung des Ar-Lasers geschieht über Befestigungsschrauben, die sich direkt unterhalb des Lasergehäuses befinden. Dabei werden die vorderen und hinteren Schraubenpaare jeweils um die gleiche Umdrehungszahl verstellt.

Im Normalfall braucht die Position des Umlenkspiegels A nicht verändert zu werden.

Justage der horizontalen und vertikalen Laserstrahleinstellung

Als unerläßliche Hilfsmittel werden gebraucht: Die Laserstrahlmittenadel, die Laserstrahlhöhenadel und die am Ende des Goniometerarms montierte Justierdoppelnadel (Abb. J-1 (6)). Zunächst wird der Goniometerarm auf 90° gefahren, die Aufweitungslinse der Projektionsapparatur (Abb. J-1 (7), über rechten vorderen Ziehhebel) aus dem Strahlengang gefahren. Hinter der Projektionsapparatur wird ein Target (Zielscheibe) aufgebaut und so plaziert, daß der Laserstrahl das Fadenkreuz mittig trifft. Die Projektionslinse wird in den Strahlengang zurückgefahren und über einen horizontalen bzw. vertikalen Drehknopf (auf der Oberseite der Linse) so justiert, daß der nun aufgeweitete Strahl konzentrisch mit den am Fadenkreuz befindlichen Hilfsringen übereinstimmt. Der Rückreflex der Linse (erkennbar als Interferenzringe) muß konzentrisch mit der Rundung der 180° -Laserstrahlaustrittsöffnung des Goniometerdetektionsschlitzes übereinstimmen. Sollte dies nicht der Fall sein, wird über Drehknöpfe, die sich hinter der Verschiebeeinheit der Projektionslinse befinden, nachreguliert.

Die vertikale Laserstrahleinstellung geschieht dann wie folgt:

Zunächst wird die Probenhalterung entnommen und in den Goniometertopf die Höhennadel gesetzt. Es wird durch Verkippen des Umlenkspiegels A dafür gesorgt, daß der Laserstrahl die Höhennadel exakt mittig trifft. Man kontrolliert dies mit Hilfe des Interferenzmuster am Schirm. Die Nullstellen 1. und höherer Ordnung müssen zueinander symmetrisch im Fadenkreuz liegen. Dann wird der Goniometerarm auf 0° gefahren, die horizontale Nadel der Justierdoppelnadel (Einstellung über vertikale Mikrometerschraube) in den Strahl gedreht, bis das Interferenzmuster am Schirm wiederum zentriert ist. Der entsprechende Wert wird ablesen. Daraufhin fährt man den Goniometerarm auf 180° und dreht die horizontale Nadel in den Strahlengang hinein, bis das Beugungsbild auf dem Target wieder zentriert ist. Bei justiertem Laser darf sich der jetzt abgelesene Wert von dem der 0° -Stellung nicht unterscheiden. Bei dejustiertem Laser muß der Mittelwert der beiden abgelesenen Werte ermittelt und unter Verwendung der vertikalen Mikrometerschraube beim Justierdoppelnadelsystem entsprechend eingestellt werden. Der Laserstrahl ist nun durch gleichzeitiges Kippen der Umlenkspiegels A und B (Abb. J-8, Drehung der linken oberen Schraube) so zu korrigieren, daß er am Ende sowohl die Höhennadel im Goniometertopf als auch die horizontale Nadel des Justierdoppelnadelsystems am Ende des Goniometerarms mittig trifft (immer wieder Kontrolle über Beugungsmuster am „target“). Der Umlenkspiegel A verschiebt die horizontale Ebene des Laserstrahles als Ganzes in z-Richtung, Umlenkspiegel B sorgt für eine Verkipfung.

Je nach erwünschter Güte der Justage kann die Prozedur solange wiederholt werden, bis es beim Ablesen der Werte in 0° und 180° -Stellung zu keiner Abweichung mehr kommt. Nach jeder erfolgter Verkipfung der Umlenkspiegel A und B muß die Projektionslinse wieder aus den

Strahlengang gefahren und das Target entsprechend verschoben werden, bis der Laserstrahl das Zielfadenkreuz wieder mittig trifft.

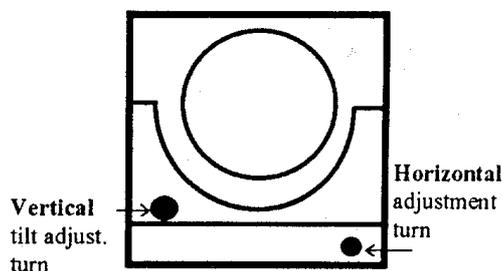


Abb. J-8:

Umlenkspiegel B.

Die untere rechte Justierschraube dreht den Laserstrahl in horizontaler Richtung, die obere linke Justierschraube kippt den Laserstrahl in vertikaler Richtung.

Die horizontale Laserstrahleinstellung erfolgt analog über die Mittennadel und die vertikale Nadel des Justierdoppelnadelsystems (Einstellung über horizontale Mikrometerschraube, Korrektur (Verschiebung) des Umlenkspiegels durch Drehen an rechten unteren Schraube).

Dies setzt allerdings voraus, daß die vom Computer angezeigten 0° und 180° -Stellungen des Goniometerarms auch der Wirklichkeit entsprechen, was jedoch als Folge natürlicher Verschleißerscheinungen der Lichtstreuanlage ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr gewährleistet werden kann. Eine wiederholte Justage-Prozedur bis zur Identität der abgelesene Werte bei 0° und 180° , wie dies bei der vertikalen Laserstrahleinstellung erfolgt ist, wäre in diesem Fall ein hoffnungsloses Unterfangen.

In diesem Fall ist es völlig ausreichend, den Laserstrahl mit Hilfe des Doppelnadelsystems in 180° -Position auf die Mittennadel einzujustieren. Durch Überlagerung der Diffraktionsmuster beider Nadeln können eventuell Abweichungen und Unsymmetrien des Beugungsbilds der Mittennadel besser beobachtet und korrigiert werden. Danach ist mit Hilfe einer Leerküvette zu kontrollieren, ob ein senkrechter Einfall des Laserstrahls durch die Küvettenglaswand gewährleistet ist. Eine in den Strahlengang eingeführte Küvette muß bei optimaler Justierung ein symmetrisches Beugungsmuster auf dem Target ergeben.

Dann wird der Laserstrahlleistung so weit wie nur irgend möglich gedrosselt, das Glasfaserkabel vom Photomultiplier abmontiert (die Öffnung des Photomultipliers ist dabei unbedingt mit einer Schutzkappe zu verschließen (!)), der Goniometerarm auf 0° gefahren und die einzelnen Segmente der Detektionseinheit (s. Abb. J-5) durch Verstellen und Gegenkontern der entsprechenden an der Halterung angebrachten Regulierschrauben so justiert, daß der Laserstrahl die Öffnung symmetrisch und mittig passiert. Das Glasfaserkabel wird befestigt und über Justierung der Regulierschrauben an der Halterung auf maximale Durchlässigkeit gebracht. Dadurch ist die 0° -Stellung als Position maximaler Intensität definiert, und die Justage des Laserstrahles kann als abgeschlossen betrachtet werden.

Installierung der Laserstrahloptimierungseinheit

Die Optimierungslinse kann nun wieder zwischen Spiegelkasten und Monitor-Dioden-Einheit eingesetzt und auf Mitten- und Höhennadel (mit nachfolgendem „Cross-check“) durch Verstellen seitlich und oberhalb der Optimierungseinheit befindlicher geeigneter Schrauben einjustiert werden.

Die Optimierungseinheit ist dann exakt justiert, wenn der Rückreflex ihrer fokussierenden Linse (Abb. J-1 (3)) genau in die Austrittsöffnung des Lasers zurückfällt. Praktisch sollte dies aber wegen negativer Auswirkungen auf die Haltbarkeit der Laserröhre vermieden werden. Es liegt also letztendlich im Ermessen des Experimentators, ob er bereit ist, für eine optimale Justage des Laserstrahles erhöhte Verschleißerscheinungen am Laser selbst in Kauf zu nehmen.

Das „indexmatch“-Bad, insbesondere die Ein- bzw. Austrittsfenster des Laserstrahles, ist vor dem endgültigen Einbau mit Linsenputztüchern zu reinigen. Dabei ist zu beachten, daß mit einer fettfreien Oberfläche des Linsenputztuches nur einmal über eine Glasfläche zu ziehen ist. Auf gar keinen Fall soll auf dem Glas gerieben werden! Wie schon bei der Justage des „indexmatch“-Bades beschrieben wird dieses so in das Zellgehäuse eingesetzt, daß durch Drehen des Bades der Rückreflex des Eintrittsfensters exakt in die Öffnung der nächsten Irisblende (hinter der Diodenhalterung) hineingelenkt wird.

Die Innenseite des abgenommenen Goniometertopfes wird gründlich mit Aceton gereinigt und trocknen gelassen. Der Deckel des Goniometertopfes wird über die Führungsstifte aufgesetzt und fixiert. Das „indexmatch“-Bad wird mit Toluol (über große Spritze mit Filter kleinstmöglicher Porengröße) staubfrei soweit befüllt, daß sich zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Unterseite des Deckels noch eine Luftblase bilden kann. Der Laserstrahl muß auf jeden Fall deutlich sichtbar unterhalb des Flüssigkeitsspiegels durch das Lösungsmittel hindurchgehen.

Justage der Monitor-Photodioden-Einheit

Man startet das ALV-Messprogramm „dio“ und justiert die im Monitor erscheinenden vier Säulen (stellvertretend für die vier Sektoren) über die horizontal und vertikal an der Dioden-Einheit (Abb. H-1, (4)) angebrachten Drehschrauben, bis diese auf gleicher Höhe zum Liegen kommen. Eventuell muß das Strahlteilerprisma leicht verstellt oder die Photodiode gedreht werden, um ein Abgleichen der vier Sektoren überhaupt erst zu ermöglichen. Dies wiederum zieht eventuell eine Korrektur des Laserstrahls nach sich.

Überprüfung der Laserjustage

Die gemessene $\sin(\vartheta)$ -Abhängigkeit der statischen Streulichtintensität einer mit Toluol gefüllten zylindrischen Küvette führt unter geringem Aufwand zu einer genauen Aussagekraft über die Güte einer Justage unter idealen optischen Bedingungen, da die Brechungsindizes aller beteiligten Lösungsmittel (im „indexmatch“-Bad und in der Probe) von demselben Wert sind. Die winkelabhängige gemessene absolute Intensität des gestreuten Lichtes multipliziert mit $\sin(\vartheta)$ ergibt die für die Größe des winkelabhängigen entsprechenden Streuvolumens korrigierten Intensitäten. Als Voraussetzung müssen das Toluol der Standardprobe und des „indexmatch“-Bades absolut staubfrei sein. Gemessen wird in einem Winkelbereich von 30° bis 150° bei einer Winkelauflösung von 5° . Die Meßzeit hängt ab von der Streuintensität der beleuchteten Probe und der Laserleistung des eingestrahlen Lichts und/ oder seiner Abschwächung. Eine Richtlinie für hinreichende statistische Genauigkeit ist eine Gesamtzahl detektierter umgewandelter photoelektrischer Impulse von mindestens 10^5 pro Winkel. Die Meßzeit pro Winkel ist einfach eine Funktion der Zählrate.

Im Falle korrekter Justage aller mechanischen und optischen Einheiten des Goniometer-Systems sollten die Werte der $\sin(\vartheta)$ -Messung vom mittleren Wert aller gemessener Winkel nicht mehr als $\pm 2\%$ abweichen. Einzelne Ausreißer können auf Rückreflexe (Verunreinigungen) der Glaswand des Indexmatchingbades oder auf einzelne Staubteilchen innerhalb des Bades zurückgeführt werden. Eine Normierung über den Mittelwert der mit $\sin(\vartheta)$ multiplizierten mittleren Streulichtintensität pro Winkel ergibt im Idealfall eine auf eins liegende, parallel zur x Achse verlaufende Gerade. Die $\sin(\vartheta)$ -Messung ist geeignet, einen Winkelbereich von 20° - 150° mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ zu definieren (s. Abb. J-9).

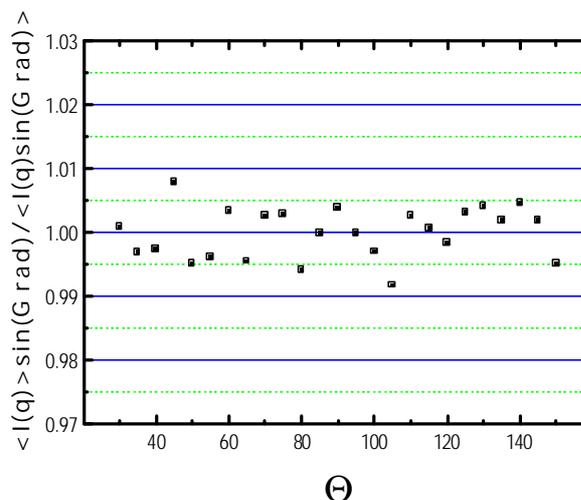


Abb. J-9:

Normierung über den Mittelwert der mit $\sin(\vartheta)$ multiplizierten mittleren Streulichtintensität pro Winkel für den Fall eines justierten Lasers

Anhang K

Eingesetzte kommerzielle Software

ALV5000.EXE (MS-DOS)	Berechnung apparenter Diffusionskoeffizienten aus gemessenen normierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen via Kumulantenanalyse
CorelDraw 8.0-Grafik	Erstellung von Zeichnungen
Corel PHOTO-PAINT 8	Bearbeitung von eingescannten Tif-Bildern und via IDS erfaßten Bitmap-Bildern
Digitize 1.38	Digitalisierung von Vergleichsdaten aus der Literatur
HP DeskScan Ila	Einscannen von Abbildungen
IDS	„Image data system“; Bilderfassung von Phasen und Strukturen kristallisierender Proben
Isis Draw 2.2	Zeichnung chemischer Strukturformeln
Microsoft Excel 95	Tabellenkalkulationen und kleinere Berechnungen
Microsoft Word 95	Textverarbeitung inklusive Formelsatz, Tabellen und einfachen Zeichnungen
Microcal Origin 3.73	Bearbeitung von Rohdaten, Erstellung von Wmp-Grafiken aus Datenmaterial, Kurvenanpassungen

Soweit keine anderslautenden Angaben gemacht wurden, wurde die genannte Software unter den Betriebssystemen MS Windows NT 4.0 eingesetzt.