

Optische Experimente zu Verfestigungs- und Schmelzprozessen auf kolloidaler Skala

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Sabrina Juretzka (geb. Heidt)

geb. in Frankfurt am Main

Mainz, 2020

Berichterstatter:

Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 04.09.2020

Eidstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich gemäß § 10 Abs. 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007:

Ich habe die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit selbst angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel (Literatur, Apparaturen, Material) in der Arbeit angegeben.

Ich habe oder hatte die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht.

Ich hatte weder die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit noch Teile davon bei einer anderen Fakultät bzw. einem anderen Fachbereich als Dissertation eingereicht.

Ort, Datum, Unterschrift von Sabrina Juretzka

Diese Arbeit ist meinen Eltern gewidmet.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit ladungsstabilisierten kolloidalen Suspensionen, deren Phasenverhalten und deren Phasenübergangskinetik. Der konstruktiv-apparative Schwerpunkt der Arbeit liegt im Aufbau einer Kombinationslichtstreuanlage (SED: Statik, Elastizität, Dynamik), sowie deren Charakterisierung mit einer breiten Palette geeigneter Suspensionen. Hinzu kommen in Folge meines Forschungsaufenthalts in Japan weitere optische und präparative Methoden für ergänzende Untersuchungen einiger spezieller Fragestellungen. Die Auswahl der Kolloidsysteme erfolgte im Hinblick auf zwei aktuelle Themen der Kolloidphysik: Phasenverhalten und Phasenumwandlungskinetik. Sämtliche hier untersuchten Systeme sind sphärische Latexpartikel in wässriger Suspension, die im Vergleich zu bisher untersuchten Systemen eine deutlich geringere Oberflächenladung aufweisen.

Speziell mit der SED wird nachgewiesen, dass ein schwach geladenes System nahe der Fluid-Kristall-Phasengrenze anstatt zu kristallisieren ein temporäres Glas mit bcc-artiger Nahordnung ausbildet. Gläser aus geladenen Latexkugeln sind bislang nur bei sehr hohen Partikelkonzentrationen bekannt. Die hier beobachtete niedrig konzentrierte Glasphase ist sowohl durch ihre theoretisch nicht erwartete Lage im Phasendiagramm als auch durch ihre starke Kristallisationstendenz bemerkenswert. Bei den niedrigsten Partikelkonzentrationen konnten einige Proben über mehrere Tage stabilisiert werden, bevor Kristallisation einsetzte.

Nach der klassischen Keimbildungstheorie steigt die Nukleationsrate exponentiell mit der Konzentration an. Diese wird an einem weiteren Kolloidsystem mittels Mikroskopie, statischer Lichtstreuung und Reflexionsspektroskopie über einen großen Konzentrationsbereich bestimmt. Die Messergebnisse zeigen, dass die Nukleationsrate bei hohen Partikelkonzentrationen konzentrationsunabhängig wird.

Für das Kristallwachstum erwartet die klassische Theorie mit zunehmender Partikelkonzentration einen steilen Anstieg, gefolgt von einem Plateau. Die aus der Bragg-Mikroskopie bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit an einer weiteren, schwach geladenen Suspension weist jedoch keine nennenswerte Konzentrationsabhängigkeit auf und ist um eine Größenordnung langsamer als erwartet.

Insgesamt kann gezeigt werden, dass eine verminderte Ladung großen Einfluss auf das Phasendiagramm und das Verfestigungsverhalten nimmt. Im Gegensatz zur Kristallisation ist das Schmelzen von kolloidalen Kristallen erst wenig untersucht. Deshalb sind in dieser Arbeit einige erste Untersuchungen zum Schmelzverhalten vorgestellt. Die tensidstabilisierten thermosensitiven Systeme zeigen Schmelzen erst außerhalb des mit der SED erfassbaren Messbereichs. Jedoch kann an einem der bereits erwähnten Latexsysteme erstmals ein Schmelzen durch freie dreidimensional Expansion eines in Reinstwasser eingebrachten Kristalls beobachtet werden.

Abstract

The present work deals with the phase behavior and the phase transition kinetics of charge-stabilized colloidal suspensions. One of the central objectives of this thesis was the construction of a combination light scattering experiment (SED: static, elastic, dynamic) and verification of applicability by testing a wide range of suitable suspensions. In addition, other optical and preparative methods were applied for supplementary investigations during my research stay in Japan. The choice of colloidal systems is based on two currently discussed topics in colloidal physics: phase behavior and phase transition kinetics. All of the colloidal systems examined here are composed of spherical latex particles in aqueous suspension. Compared to previously examined systems, however, they have a significantly lower surface charge.

With the SED in particular, it is demonstrated that a weakly charged system near the fluid-crystal phase boundary forms a temporary glass with a bcc-like short-range order instead of crystallizing. Glasses made of charged latex balls are only known for very high particle concentrations. The low concentration glass observed here is remarkable for both the theoretically unexpected point in the phase diagram and for the strong tendency to crystallize. At the lowest particle concentrations, some samples could be stabilized for several days before crystallization started.

According to classical nucleation theory, the nucleation rate increases exponentially with particle concentration, which was studied on a different colloidal suspension over a large concentration range utilizing microscopy, static light scattering and reflection spectroscopy. The experimental results show that the nucleation rate becomes concentration independent at high particle concentrations.

For crystal growth, classical theory expects a steep increase with increasing concentration followed by a plateau. However, the growth rate determined by Bragg microscopy of another weakly charged suspension shows no significant concentration dependency and is an order of magnitude slower than expected.

Overall, it is shown that a reduced charge has a great influence on the phase diagram and the solidification behavior. In contrast to crystallization, melting of colloidal crystals has only been little investigated. Consequently, this work is supplemented with some initial studies on melting. The surfactant-stabilized thermosensitive systems could not be characterized by the SED, since the melting occurs outside the measuring range of the device. However, melting of one of the already mentioned latex systems could be observed for the first time by analyzing the free three-dimensional expansion of a crystal introduced into ultrapure water.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	VII
Abstract	IX
Abkürzungen.....	XV
Symbole.....	XVI
1 Einleitung	19
2 Grundlagen	23
2.1 Wechselwirkung und Phasenverhalten	23
<i>Geladene Kolloide</i>	<i>24</i>
<i>Thermosensitive Kolloide</i>	<i>31</i>
2.2 Phasenübergänge.....	35
<i>Kristallisation</i>	<i>36</i>
<i>Schmelzen.....</i>	<i>41</i>
<i>Glasübergang.....</i>	<i>43</i>
3 Partikelsysteme und Charakterisierung	45
3.1 Probenpräparation	45
<i>Stammsuspensionen</i>	<i>45</i>
<i>Präparation in Supelco®-Probengläschen und Quarzzellen</i>	<i>46</i>
<i>Pumpkreisläufe</i>	<i>47</i>
<i>Präparation thermosensitiver Systeme</i>	<i>49</i>
3.2 Geladene Kolloide	49
<i>Konduktometrie.....</i>	<i>51</i>
<i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>	<i>54</i>
<i>Phasendiagramm</i>	<i>57</i>
3.3 Thermosensitive Kolloidsysteme	58

	<i>Charakterisierung des Tensids</i>	<i>60</i>
	<i>Charakterisierung des thermosensitiven Systems PnBAPS80+SOS</i>	<i>61</i>
4	Versuchsaufbauten und Messtheorie	64
4.1	Lichtstreuungstheorie	64
	<i>Streuung an einem Partikel.....</i>	<i>64</i>
	<i>Streuung an Partikeln mit einer Ordnung</i>	<i>68</i>
	<i>Zeitabhängige Streuung an Partikeln</i>	<i>75</i>
4.2	Statische Reflexionsspektroskopie.....	78
4.3	Röntgenkleinwinkelstreuung	80
4.4	Kombinationslichtstreuungsanlage.....	83
4.4.1	Statische Lichtstreuung	86
	<i>Experimenteller Aufbau</i>	<i>86</i>
	<i>Intensitäts-Apparatefunktion</i>	<i>87</i>
	<i>Diffraktogramme.....</i>	<i>89</i>
	<i>Einfluss von Polarisationsfiltern</i>	<i>90</i>
	<i>Einfluss der Probenrotation.....</i>	<i>90</i>
	<i>Laserwechsel.....</i>	<i>91</i>
	<i>Halbwertsbreiten-Apparatefunktion</i>	<i>92</i>
4.4.2	Elastizitätsmessung	98
4.4.3	Dynamische Lichtstreuung.....	106
4.5	Bragg-Mikroskopie und Bragg-Fotografie	109
4.6	Thermostatisierungen.....	110
5	Resultate.....	113
5.1	Kristallisationskinetik einer Standardlatex mit verbesserter Präzision.....	114
	<i>Kristallitgrößenbestimmung</i>	<i>116</i>

	<i>Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen</i>	124
	<i>Nukleationsrate</i>	127
	<i>Grenzflächenenergie zwischen Kristall und metastabiler Schmelze</i>	130
	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i>	134
5.2	Unerwartete Bildung eines amorphen Festkörpers bei kleinen Dichten.....	136
	<i>Struktur</i>	136
	<i>Dynamik</i>	138
	<i>Elastizität</i>	139
	<i>Größenpolydispersität</i>	141
	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i>	143
5.3	Weitere Anomalien für Standardsysteme mit Durchmessern um 120 nm.....	146
	<i>Kristallisationsverhalten</i>	146
	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i>	149
5.4	Versuche zum Schmelzen	151
5.4.1	Thermosensitive Systeme im Vergleich zur Versalzung geladener Kolloide	151
	<i>Phasendiagramme und Schmelzversuche (PS5043B+SOS)</i>	152
	<i>Adsorptionsverhalten und Lichtstreuung (PnBAPS80+SOS)</i>	155
	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i>	156
5.4.2	Schmelzen unter freier Ausdehnung	157
6	Ausblick	160
6.1	Thermosensitive Systeme	160
6.2	Schmelzen unter freier Ausdehnung	163
6.3	Thermodynamik von Partikel mit Durchmessern um 120 nm.....	163
A.	Anhang	165
A.1.	Messmethodik	165

<i>Herleitung der Scherrer-Formel für Streuvektoren.....</i>	<i>165</i>
<i>Brechungsindexverhalten der Indexmatchingflüssigkeit von Cargille</i>	<i>165</i>
<i>Berechnung der Halbwertsbreiten-Apparatefunktion</i>	<i>166</i>
<i>Aufbau der verwendeten Bragg-Mikroskopie</i>	<i>167</i>
<i>Kühlkörper im Indexmatchingbad</i>	<i>167</i>
<i>Aufbau der Inversmikroskopie in Japan</i>	<i>168</i>
A.2. Weitere Messergebnisse.....	169
<i>Ionentauscherkapazität und dessen temperaturabhängiges Verhalten</i>	<i>169</i>
<i>Kristallitgrößen-Bestimmung über die Reflexionsspektroskopie.....</i>	<i>170</i>
Abbildungsverzeichnis	171
Tabellenverzeichnis	183
Literaturverzeichnis	185
Danksagung.....	195

Abkürzungen

bcc	Kubisch innenzentriert (engl.: <i>body centered cubic</i>)
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: <i>critical micelle concentration</i>)
CNT	Klassische Keimbildungstheorie (engl.: <i>classical nucleation theory</i>)
DDM	Differentielle-Dynamische-Mikroskopie
DH	Debye-Hückel
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
fcc	Kubisch flächenzentriert (engl.: <i>face centered cubic</i>)
FEP	Perfluorethylenpropylen
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: <i>full width at half maximum</i>)
HK	Harte Kugel
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MDA	Modifizierte DH-Näherung (engl.: <i>modified Debye-Hückel approximation</i>)
MF	Meijer-Frenkel
OS ⁻	Octadecylsulfat-Anion
PID	Proportional, integral und differentiell wirkend
PMMA	Polymethylmethacrylat
PnBAPS	Poly (n-butylacrylamid-co-styrol)
PSD	Positionsempfindlicher Detektor (engl.: <i>position sensitive detector</i>)
RDG	Rayleigh-Debye-Gans
RKG	Robbins-Kremer-Grest
SAXS	Kleinwinkel Röntgenstreuung (engl.: <i>small angle X-ray scattering</i>)
SED	Kombinationslichtstreuanlage zur Messung von Statik, Elastizität und Dynamik
SLS	Statische Lichtstreuung
SOS	Natriumoctadecylsulfat (engl.: <i>sodium octadecyl sulfate</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TRS	Torsionsresonanzspektroskopie
UAc	Uranylacetat
vdW	Van der Waals

Symbole

a	Radius der Partikel
a_h	Hydrodynamischer Radius der Partikel
A	Fläche unter dem Graphen
$A(q), A_{int}(q)$	Apparatefunktion bzw. Intensitäts-Apparatefunktion
$A_{FWHM}(q)$	Halbwertsbreiten-Apparatefunktion
α	Verhältnis von Radius zu Höhe eines Zylinders R/H
b	Abstand zwischen Spalt und Beobachtungsebene
$b(q)$	Streuvermögen eines Partikels
$B(q)$	Additiver Untergrund bei einer Lichtstreuungsmessung
B_n, B_{II}	Skalierungsfaktor zur Berechnung des chemischen Potentials (n : Näherung über die Partikelanzahldichte; II : Näherung über die Energiedichte)
c_i	Konzentration der Ionenspezies i in mol/L
c_s	Salzkonzentration in mol/L
d_{hkl}	Netzebenenabstand
d_{NN}	Nächster Nachbarabstand
D	Abstand des Streuvolumens zum Detektor
D_0	Diffusionskonstante
D_L	Langzeitselbstdiffusion
e	Elementarladung
E_0	Amplitude der elektrischen Feldstärke
$E(\vec{q}, t), E_i, E_s$	Elektrische Feldstärke einer elektromagnetischen Welle (i : einfallende Welle; s : gestreute Welle)
$\delta\vec{\epsilon}(\vec{q}, t)$	Fluktuationstensor der dielektrischen Konstante
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Relative Permittivität
η, η^{20}	Viskosität, Viskosität bei 20 °C
F	Faktor im kinetischen Vorfaktor J_0
$FWHM$	Halbwertsbreite (engl.: <i>full width at half maximum</i>)
$\Psi(r)$	Debye-Hückel-Potential
g	Gitterkonstante
$g^{(1)}, g^{(2)}$	Normierte Autokorrelationsfunktionen der Feldstärke (1) und der Intensität (2)
γ	Grenzflächenenergie zwischen neuer Phase (z.B. Kristall) und metastabiler Phase (z.B. Schmelze)
G	Schermodul
$G^{(1)}, G^{(2)}$	Autokorrelationsfunktionen der Feldstärke (1) und der Intensität (2)

G_E	Freie Gibbs Enthalpie
$\Delta G_E, \Delta G_E^*$	Änderung der freien Enthalpie, die Energiebarriere
ΔG_V	Volumenterm der Änderung der freien Enthalpie
Δg_V	Differenz der freien Enthalpie pro Volumeneinheit zwischen der neuen und ursprünglichen Phase
ΔG_S	Oberflächenterm der Änderung der freien Enthalpie
H	Höhe eines Zylinders
$H_s(\vec{r}, t)$	Selbstdiffusions-Term der van Hove-Funktion
(h, k, l)	Miller-Indizes
i	Imaginäre Zahl
$I(q), I_{mess}(q), I_{real}(q)$	Streuintensität
j	Resonanzmodus in radialer Ebene
J	Nukleationsrate
J_0	Kinetischer Vorfaktor
k, k_i, k_s	Wellenvektor (i : einfallende Welle; s : gestreute Welle)
k_B	Boltzmann Konstante
K	Scherrer-Konstante
K_z	Koordinationszahl
l	Auslenkung
L	Mittlere Kristallitgröße
λ	Wellenlänge
m	Resonanzmodus entlang der Zylinderachse
μ	Reibungskoeffizient
$\mu_i, \mu_+, \mu_-, \mu_p$	Mobilität (i : Komponente i , $+$: Kation, $-$: Anion, p : Partikel)
μ_j	j -te Nullstelle der Besselfunktion erster Ordnung
$\Delta\mu, \Delta\mu_n, \Delta\mu_{II}$	Chemisches Potential (n : Näherung über die Partikelanzahldichte; II : Näherung über die Energiedichte)
n, n_D^{20}, n_{med}	Brechungsindex, Brechungsindex bei 20 °C und bei der Wellenlänge der Natrium D-Linie, Brechungsindex des Dispersionsmediums
n_B	Ordnung des Bragg-Winkels
n_{i0}	Anzahldichte Gegenionensorte i
n_p, n_p^f	Partikelanzahldichte, Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt
N	Partikelanzahl
N_A	Avogadro-Konstante
N_F	Fresnel-Zahl
ω_0	Normierungsfaktor bei konstantem Zylindervolumen
ω_{jm}	Kreisfrequenz für Resonanzmodus (j, m)
$\tilde{\omega}_{jn}$	Normierte Kreisfrequenz

p_i, p_s	Einheitsvektor in Richtung der Polarisation
$P(q)$	Partikelformfaktor
PI	Größenpolydispersitätsindex
Π, Π^f	Energiedichte, Energiedichte bei Gefrierpunkt
$\vec{q}$	Streuvektor
q_0	Streuvektor bei Beugungsmaximum
r	Abstand, Ort, Keimradius
R	Radius des Zylinders
ρ	Durchschnittliche Dichte der Suspension
s	Summe der Quadrate der Miller-Indizes
Δs	Spaltöffnung
$S(q)$	Strukturfaktor
σ	Standardabweichung
t, t_0	Zeit, Anfangszeit
Δt	Zeitintervall
T	Temperatur
τ	Korrelationszeit
θ	Streuwinkel, Messwinkel
$U(r), U(d_{NN})$	Wechselwirkungspotential zwischen zwei Partikeln im Abstand r oder im nächsten Nachbarabstand d_{NN}
v, v_{110}, v_{inf}	Wachstumsgeschwindigkeit (<i>110</i> : Wachstum in der kristallographischen [110]-Richtung; <i>inf</i> : Grenzgeschwindigkeit)
V	Volumen
w	Frequenz
χ	Leitfähigkeit
z	Längsachse in einem Zylinder
Z	Anzahl an dissoziierten Oberflächengruppen
Z_i, Z_G, Z_χ	Ladungszahl der Komponente i , Schermodul-Ladungszahl, Leitfähigkeits-Ladungszahl

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Physik und Chemie Weicher Materie mit dem Fokus auf partikuläre kolloidale Suspensionen, deren Phasenverhalten und deren Phasenübergangskinetik. Zentral für diese Arbeit ist der Aufbau einer neuen Version eines Kombinations-Lichtstreuexperiments und dessen Charakterisierung mit einer breiten Palette geeigneter Suspensionen, wobei im Zuge dessen einige aktuelle Fragestellungen der Kolloidphysik angegangen werden. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch weitere Methoden für spezielle Fragestellungen, wobei einige Methoden während eines mehrmonatigen Forschungsaufenthalts in Nagoya wurden. Die gesamte Forschungsarbeit wurde im Rahmen der Exzellenz-Graduiertenschule MAINZ (DFG/GSC 266) durchgeführt.

Suspensionen Brownscher Partikel, die elektrostatisch über ein abgeschirmtes Coulomb-Potential miteinander wechselwirken, sind ein viel untersuchtes Modellsystem für die große Vielfalt an globularen Kolloiden. Sie werden in der industriellen Anwendung, in der Biologie und in der Medizin angetroffen. Alltagsbeispiele reichen dabei von Milch und Blut über Lacke und Farben bis zu Bohrschmiermitteln und mizellaren Lösungen. Damit sind Kolloide sowohl unter chemischen als auch unter physikalischen Gesichtspunkten von außerordentlicher Bedeutung. Aufgrund der spezifischen Längen- und Zeitskalen (typische Größen und Abstände im Bereich von 10 nm bis 1 μ m, typische Zeitskalen im Bereich von Millisekunden bis zu Stunden) erfolgen physikalische Untersuchungen meistens optisch mit verschiedenen Streumethoden und Mikroskopieverfahren. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln können flexibel variiert werden, wobei der Volumengehalt der Suspension, die Chemie der kolloidalen Stabilisierung sowie die über die Synthese steuerbare Größe und Form die wichtigsten Einflussfaktoren sind.

Bei den physikalischen Untersuchungen an solchen kolloidalen Suspensionen stehen traditionell zwei Aspekte im Vordergrund: zum einen der Modellcharakter dieser stark korrelierten Systeme als Strukturbildner, sowie das damit verbundene Interesse an den zugehörigen Phasenübergängen und deren Kinetik [1–3], zum anderen aber auch ihr Charakter als Modelle für die statistische Mechanik von Fluiden [4]. Dabei können die Eigenschaften und die Struktur-Eigenschaftskorrelationen in Systemen, die im Gleichgewicht stehen, heute als bereits weitgehend verstanden gelten [5–8]. In jüngster Zeit wurde dieses Verständnis durch Untersuchungen fernab des Gleichgewichts [9] in externen Feldern [10,11] und im Bereich aktiver Teilchen [12] erweitert. Auch im Bereich der Phasenübergänge und der Phasenübergangskinetik gibt es noch immer wichtige, ungelöste Fragen.

So sind kolloidale Systeme von ihrer Synthese her immer in geringem Umfang polydispers. Anders als früher angenommen, stellt diese Größenuneinheitlichkeit jedoch nicht nur einen Störeffekt zweiter Ordnung dar, sondern nimmt signifikant Einfluss auf das Phasenverhalten und die Verfestigungskinetik [13–21]. Auch wird die Größenvpolydispersität oft mit der Glasbildung in Verbindung gebracht [22], einem weiteren, noch immer offenen Problemfeld. In der Tat gibt es zum Glaszustand und Glasübergang viele wichtige, ungelöste Fragen. Weshalb sich in den letzten Jahren kolloidale Suspensionen als wichtige Systeme etabliert haben, anhand derer die Glasbildung modellhaft studiert werden kann [23–27].

Die meisten dieser Arbeiten wurden an sogenannten Harten Kugeln durchgeführt. Der Vorteil harter Kugeln ist, dass es zu experimentellen Ergebnissen auch umfangreiche Literatur mit theoretischen und numerischen Arbeiten gibt, wodurch ein direkter Vergleich der Ergebnisse möglich ist. Dabei zeigt sich, dass durch geschickte Durchführung hochpräziser Experimente durchaus zwischen verschiedenen Modellen der Glasbildung unterschieden werden kann [28]. Harte Kugeln zeigen bei ca. 49 % Raumerfüllung einen Übergang in die kristalline Phase [29], ihr Glasübergang liegt bei ca. 58–59 % Raumerfüllung [30–32] in guter Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen. Harte Kugeln wechselwirken lediglich über ihren gegenseitigen Volumenausschluss und Phasenübergänge in diesen Systemen sind rein entropisch getrieben.

Ein weiterführendes Verständnis erfordert jedoch auch Experimente an Systemen mit weiteren Stellparametern. Hier bieten sich als nächstkomplexeres System geladene Kugeln an. Während die Symmetrie der Wechselwirkung erhalten bleibt, kann die Stärke und Reichweite der Repulsion über einen weiten Bereich zwischen den theoretischen Grenzfällen der Harten Kugeln und der des einkomponentigen Plasmas variabel eingestellt werden. Eine Herausforderung stellt dabei die präzise Kontrolle der experimentellen Randbedingungen dar, wozu in unserer Arbeitsgruppe aber langjährige Erfahrungen vorlagen [33]. Die Standardparameter dabei sind die Partikelkonzentration bzw. Partikelanzahldichte, n_p , die Salzkonzentration, c_s , sowie die effektive Partikelladung, (eZ_i) . Die meisten der hier vorgestellten Untersuchungen werden dabei die Anzahldichte der Partikel variieren und die Parameter Salzgehalt und effektive Ladung konstant halten. An derartigen Systemen habe ich in dieser Arbeit zum einen den Einfluss der Polydispersität auf die Kristallisation studiert, wobei hier durch Methodenkombination Raumerfüllungen zwischen 0,18 % und 3 % abgedeckt wurden (Kapitel 5.1). Zum anderen konnte ich aber auch an weiteren Standardsystemen die (unerwartete) Ausbildung eines Glaszustands bei sehr geringer Raumerfüllung (ca. 0,1 %) (Kapitel 5.2) und verschiedene Anomalien in der Kristallisationskinetik studieren (Kapitel 5.3).

Die vorgenannten Experimente wurden dabei isotherm geführt, da das Suspensionsmedium Wasser ein ideales Wärmebad darstellt. Kürzlich wurde von der japanischen Gruppe um J. Yamanaka an der Nagoya City University als weiterer Parameter eine Kontrolle des Phasenverhaltens durch die Temperatur vorgeschlagen. Dabei greift die Temperatur indirekt entweder über das Dissoziationsgleichgewicht der ladungstragenden Oberflächengruppen oder über die Löslichkeit der verwendeten Salze in die elektrostatische Repulsion ein. Bisher gelang es zu zeigen, dass derartig thermosensitive geladene Kolloide tatsächlich bei Temperaturerhöhung schmelzen [34,35]. Eine systematische Aufklärung der beteiligten Schmelzmechanismen stand aber noch aus. Auch dieses System, das ich bei meinem Forschungsaufenthalt in Japan kennenlernen durfte, habe ich dann in Mainz näher betrachtet und auf seine Eignung für die hier vorhandenen Untersuchungsmethoden hin untersucht (Kapitel 5.4.1). Außerdem wurden erste Versuche an einem alternativen Modellsystem für das Schmelzen gemacht. Das Schmelzen von atomaren Festkörpern erfolgt von deren äußerer oder innerer Oberfläche her, da Wärmetransport und atomare Auslenkung hier stets gekoppelt sind [36]. Die Möglichkeit eines Schmelzens „von Innen“ wurde dabei meist als theoretisches Phänomen ohne experimentelle Relevanz betrachtet [37]. Da kolloidale Suspensionen im Prinzip aber auch über Ausdehnung, also die Verringerung der Raumerfüllung bzw. die Vergrößerung des inter-kolloidalen Abstands, schmelzen können [38,39], wurden in dieser Arbeit erstmals stabile kolloidale Kristalle aus Standardpartikeln in Reinstwasser eingebracht und ihre freie Expansion beobachtet (Kapitel 5.4.2).

In der Arbeitsgruppe lagen bereits umfängliche Erfahrungen mit geladenen Standardkolloiden vor. Diese wurden mit statischer Lichtstreuung (SLS) und dynamischer Lichtstreuung (DLS), mit Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) sowie mit verschiedenen Mikroskopiemethoden untersucht. Erstes Ziel meiner Arbeit war, auf den bisherigen Arbeiten aufbauend eine Kombinationslichtstreuungsanlage zu realisieren, mit der an derselben Probe die Struktur, die diffusive Dynamik und die Kristallelastizität und damit die effektive Ladung untersucht werden kann, ohne dass die fragilen Proben zwischen verschiedenen Aufbauten hin und her transportiert werden müssen. In der Arbeitsgruppe gab es zwar bereits eine Anlage dieser Art, sie wäre aber für die hier avisierten Präzisionsuntersuchungen nicht gut geeignet gewesen und verfügte auch über keine geeignete Kontrolle der Proben temperatur. Im Kapitel 4.4 beschreibe ich daher ausführlich das neu realisierte Experiment, das wie sein Vorgänger [40] auf einem Doppelarmgoniometer mit gegenläufiger Strahlenführung für DLS und SLS beruht. Nunmehr wurde jedoch eine faseroptische Beleuchtung realisiert und eine genaue Thermostatisierung in das Probenbad integriert. Des Weiteren wurden verschiedene Messprotokolle so optimiert, dass beispielsweise die Nachweisgrenze bei Elastizitätsmessungen um eine Größenordnung gesenkt werden konnte.

Die Konstruktion und die ausführlichen Tests dieser Anlage bilden somit den instrumentellen Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Auswahl der Testexperimente zu ihrer Charakterisierung erfolgte in Ansicht einiger wichtiger offener Fragen der Physik kolloidaler Suspensionen. Daneben wurden aber auch die Bragg-Mikroskopie und die Reflexionsspektroskopie verwendet, mit denen sich die Lichtstreuerggebnisse sinnvoll ergänzen ließen und ein vergleichsweise großer Datensatz erzeugt werden konnte. Mit diesen Experimenten konnte ich unter anderem zeigen, dass - anders als bei vorausgehenden Arbeiten an vergleichbaren Suspensionen - eine Parametrisierung mit der klassischen Keimbildungstheorie an den Daten der Standardsuspension „PnBAPS80“ zu unerwarteten Abweichungen bezüglich der Nukleationsrate und der reduzierten Grenzflächenenergie führt.

Bei der auffällig langsam kristallisierenden Suspension „PnBAPS122“ mit einer ausgesprochen niedrigen Größenpolydispersität kam ebenso die Kombinationslichtstreuanlage zum Einsatz. Hier konnte ich zeigen, dass aufgrund von Abweichungen von dem erwarteten Wilson-Frenkel-Verlauf in der Kristallwachstumsgeschwindigkeit eine Auswertung im Sinne der klassischen Keimbildungstheorie zu keinem mit anderen Suspensionen vergleichbaren Wert in der extrapolierten Gleichgewichts-Grenzflächenenergie führt und es noch ein fehlendes theoretisches Verständnis für solche Phänomene gibt.

Üblicherweise werden Gläser bei hohen Partikelanzahldichten erwartet. Weshalb es besonders bemerkenswert ist, dass ein amorpher und hoch fragiler Festkörper bei sehr niedrigen Partikelanzahldichten existiert. Dies konnte bei der Suspension „PnBAPS118“ mit der Kombinationslichtstreuanlage nachgewiesen werden. Um die Ursache dieses außergewöhnlichen Phänomens zu untersuchen, habe ich mit Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie und weiteren Methoden die Größenpolydispersität untersucht.

Zum Thema Schmelzen mit thermosensitiven Kolloidsystemen konnte ich Kriterien ausarbeiten, die Voraussetzung für das Induzieren des Schmelzübergangs sind. Dafür kamen unter anderem Lichtmikroskopie sowie Konduktometrie zum Einsatz. Aus den Experimenten konnte ich schlussfolgern, dass thermosensitive Kolloidsystemen für Untersuchungen mit der Lichtstreuung nicht geeignet sind. Da dies jedoch die zum Einsatz kommende Expertise sein sollte, habe ich nach Alternativen zum Thema Schmelzen gesucht und sie bei expandierenden und schmelzenden Suspensionstropfen in Reinstwasser gefunden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für Systeme geladener Kolloide gelegt. Es wird insbesondere auf die Wechselwirkung zwischen Kolloiden und die damit eng verbundene Phasenbildung sowie auf die Phasenübergänge Schmelzen, Kristallisation und Glasbildung eingegangen.

Eine kolloidale Dispersion ist ein heterogenes Stoffgemisch aus einer dispersen Phase in etwa der Größenordnung von 1 nm bis 1 μ m und dem Dispersionsmedium. Per Definition können jeweils beide Phasen in jedem der Aggregatzustände: gasförmig, flüssig oder fest vorliegen. Die einzige Ausnahme ist dabei das Gas-Gas-Gemisch, da zwei Gase keine Dispersion formen können. [41] In dieser Arbeit werden ausschließlich kolloidale Suspensionen verwendet, deren disperse Phase sphärische Polymerpartikel der gleichen Zusammensetzung und mit Oberflächenladungen sind. Das Dispersionsmedium ist bei allen kolloidalen Suspensionen Wasser.

2.1 Wechselwirkung und Phasenverhalten

Suspensionen geladener Kolloide weisen unterschiedliche, sich überlagernde Wechselwirkungen auf. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen Kolloiden abhängig vom Abstand und der Stärke der wirkenden Kraft. Die kurzreichweitigste Wechselwirkung ist die Bornsche Repulsion, die eine starke Abstoßung von einzelnen Atomen bei einer Überlappung ihrer Elektronenhüllen ist. Die ebenfalls auf atomarer bzw. molekularer Ebene auftretende attraktive van-der-Waals-Wechselwirkung ist eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Vorhandene Dipole können in polarisierbarer Materie weitere Dipole induzieren oder es entstehen spontan Dipole durch Elektronendichte-Fluktuationen. All diese Dipole und induzierten Dipole wirken attraktiv auf einander. Die van-der-Waals-Wechselwirkung ist im Vergleich zur kovalenten Bindung oder ionischen Bindung eine schwache Wechselwirkung. Die Kombination der Bornschen Repulsion und der van-der-Waals-Wechselwirkung wird durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben. Das Lennard-Jones-Potential weist ein energetisches Minimum auf, das in kolloidalen Systemen zu einer Agglomeration der Kolloide führen würde, wenn es keine Stabilisierung der Kolloide durch sterische oder elektrostatische Abstoßung gäbe. Die in dieser Arbeit verwendeten Kolloide sind durch ihre Oberflächenladungen elektrostatisch stabilisiert.

Geladene Kolloide

Geladene Kolloide zeichnen sich insbesondere durch ihre langreichweitige Coulomb-Repulsion aus. Im Wasser befindliche Ionen, sowie von der Oberfläche dissoziierte Gegenionen schirmen Oberflächenladung der Kolloide ab, wodurch die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung geschwächt wird. Bei einer hohen Ionenkonzentration werden die Oberflächenladungen abgeschirmt und die Kolloide können sich soweit nähern, dass es zur van-der-Waals-Wechselwirkung und dadurch zur Agglomeration kommt. Um das zu vermeiden, muss die Ionenkonzentration ladungsstabilisierter kolloidaler Suspension niedrig gehalten werden (z. B. durch Ionentauscher). In **Abbildung 1** sind zwei negativ geladene Kolloide dargestellt, die umgeben von positiven und negativen Ionen sind und deren jeweils graduell mit dem Abstand abnehmende Coulomb-Kräfte durch blaue Bereiche dargestellt sind.

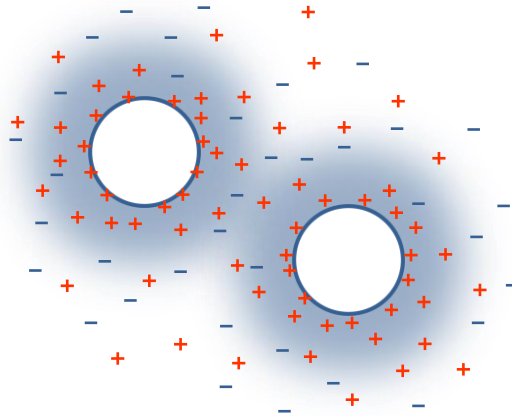


Abbildung 1 Schema von zwei miteinander wechselwirkende, negativ-geladene Kolloide in Wasser. Es befinden sich sowohl positive (+) als auch negative (-) Ionen im Wasser. Die mit dem Abstand abnehmende Coulomb-Kraft ist blau dargestellt.

Die Ladungsverteilung an einer stark geladenen Oberfläche in Wasser kann durch die Stern-Doppelschicht nach dem Physiker Otto Stern beschrieben werden. [42] Unmittelbar an geladenen Oberfläche halten sich der Oberflächenladung entgegengesetzt-geladene Ionen auf. Diese Schicht wird Helmholtz-Schicht bezeichnet. Daran schließt sich die diffuse Gouy-Chapman-Schicht an, in der alle Ionen frei diffundieren können. Die Konzentration der freien Ionen mit zur Oberfläche entgegengesetzten Ladungen nimmt mit dem Abstand r ab. Im Unendlichen ist die Konzentration negativer und positiver Ionen ausgeglichen und das Kolloid neutral. Zwischen der Helmholtz-Schicht und der diffusen Schicht befindet sich die *slip plane* (engl., Scher-Schicht), die nicht nur die anhaftenden Ionen, sondern auch an einem geladenen Kolloid anhaftenden Wassermoleküle umschließt. [43] Bewegt sich das Kolloid im Wasser, so bewegen sich die Ionen und Wassermoleküle bis zur *slip plane* mit. Genau an der *slip plane* kommt es während der Bewegung des Kolloids zur Abscherung aller freibeweglichen Wassermoleküle. In dem

Sinne wird auch zwischen dem Partikelradius a und dem hydrodynamischen Partikelradius a_h unterschieden. Der hydrodynamische Partikelradius beschreibt zusätzlich zum Radius des Partikels auch die Dicke der sich mitbewegenden Wasserschicht.

Das Potential eines endlich ausgedehnten Kolloids mit Oberflächenladungen, die durch Ionen in der Umgebung abgeschirmt werden, kann mit dem Debye-Hückel(DH)-Potential, wie in Formel (2.1) beschrieben werden. Die genaue Herleitung wurde bereits vielfach in der Literatur beschrieben. [44,45]

$$\psi(r) = \frac{eZ_{DH}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (2.1),$$

mit e der Elementarladung, Z_{DH} der Oberflächenladungszahl, ϵ_0 der elektrischen Feldkonstante, ϵ_r der relativen Permittivität des Dispersionsmediums, κ der inversen Abschirmlänge, r dem Abstand zur Partikeloberfläche und a dem Partikelradius. Das DH-Potential setzt sich aus drei Termen zusammen: dem Coulomb-Potential ($eZ_{DH}/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r$), das eine $1/r$ -Abhängigkeit hat, dem Abschirmungsterm ($\exp(-\kappa r)$), der die Abschirmung der Oberflächenladungen durch Ladungen in der Umgebung beschreibt und der Volumenausschlusssterm ($\exp(\kappa a)/(1 + \kappa a)$), der die Ladungen auf einer Kugeloberfläche beschreibt. Ein in der Literatur häufig angewendetes Potential ist das Yukawa-Potential, das im Vergleich zum DH-Potential keinen Volumenausschlusssterm besitzt und von punktförmigen Ladungen ausgeht. [46] Das DH-Potential ist die genäherte Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung und nur gültig für elektrostatische Wechselwirkungsenergien ψ die viel kleiner sind als die thermische Energie $k_B T$. Für die meisten Fälle ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt. Die Gültigkeit kann jedoch über die Bedingung hinaus mit dem Poisson-Boltzmann-Cell-Modell erweitert werden. Insbesondere nahe der Partikeloberfläche benötigt es einer Anpassung, da die Beschreibung des Potentials besonders dort durch die Adsorption von Gegenionen, wie sie durch die Stern-Doppelschicht beschrieben wird, beeinflusst ist. Bei dem Poisson-Boltzmann-Cell-Modell wird eine kleinere effektive Ladungszahl und eine effektive inverse Abschirmlänge eingesetzt, da die Partikelladung aufgrund der adsorbierten Gegenionen einer Ladungsrenormierung bedarf. [47,48] Die effektive Ladungszahl wird experimentell am besten durch die Leitfähigkeits-Ladungszahl Z_χ beschrieben. [49] Die effektive inverse Abschirmlänge lässt sich aus der modifizierte DH-Näherung (MDA, engl.: *modified Debye-Hückel approximation*) herleiten. [50]

Die inverse Abschirmlänge für das DH-Potential ($\Psi \ll k_B T$) und die inverse Abschirmlänge nach der auf dem Poisson-Boltzmann-Cell-Modell aufbauenden, modifizierten DH-Näherung ist wie folgt definiert:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_i 2n_{i0} Z_i^2} \xrightarrow{\text{MDA}} \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} (c_s 2000 N_A + n_p Z_{DH})} \quad (2.2),$$

mit n_{i0} der Teilchenzahldichte der Teilchensorte i , Z_i der Ladungszahl der Teilchensorte i , c_s der Salzkonzentration der zusätzlichen Salzionen in mol/L, N_A der Avogadrozahl und n_p der Partikelanzahldichte der Kolloide.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Kolloiden ergibt sich somit zu:

$$U(r) = \frac{e^2 Z_{DH}^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \left(\frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right)^2 \quad (2.3).$$

Die zu Beginn dieses Kapitels erwähnte van-der-Waal-Kraft wird nicht von dem DH-Potential berücksichtigt. Die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)-Theorie dagegen beschreibt den Potentialverlauf stark geladener Kolloide unter Berücksichtigung des van-der-Waals-Potentials und des repulsiven DH-Potentials. [51] Für die Zwecke dieser Arbeit ist die Beschreibung der Wechselwirkung geladener Kolloide allein über das DH-Potential ausreichend. Das liegt daran, dass die gegenseitige Abstoßung der Kolloide auf Distanzen stattfindet bei der die van-der-Waals-Kraft nicht wirkt, weil eine hinreichende Deionisierung aller Systeme gewährleistet wird.

Experimentell einstellbare Parameter des DH-Potentials sind die Partikelgröße und die Anzahl der dissoziierbaren Oberflächengruppen, die primär durch die Partikelsynthese festgelegt werden, und die Partikelanzahldichte und Ionenkonzentration, die während eines Experiments variiert werden können. Die Systeme sind nahezu temperaturunempfindlich, da der Temperatureinfluss auf den inversen Abschirmparameter ($\Psi(r) \sim \sqrt{T}$) durch die Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ausgeglichen wird. Dies gilt bei dem hier eingesetzten Dispersionsmedium Wasser auch nur solange sich nicht dem Phasenübergang zu fest oder zu fluid genähert wird.

Abhängig von der Wechselwirkungsstärke entstehen in Suspensionen geladener Kolloide fluide, kristalline, glasartige Phasen und Koexistenzen der Phasen. Typischerweise werden diese Phasen für eine Partikelsorte in Phasendiagrammen für variable Partikelanzahldichte und Salzkonzentration dargestellt. In **Abbildung 2** ist ein Beispiel für ein solches Phasendiagramm gegeben.

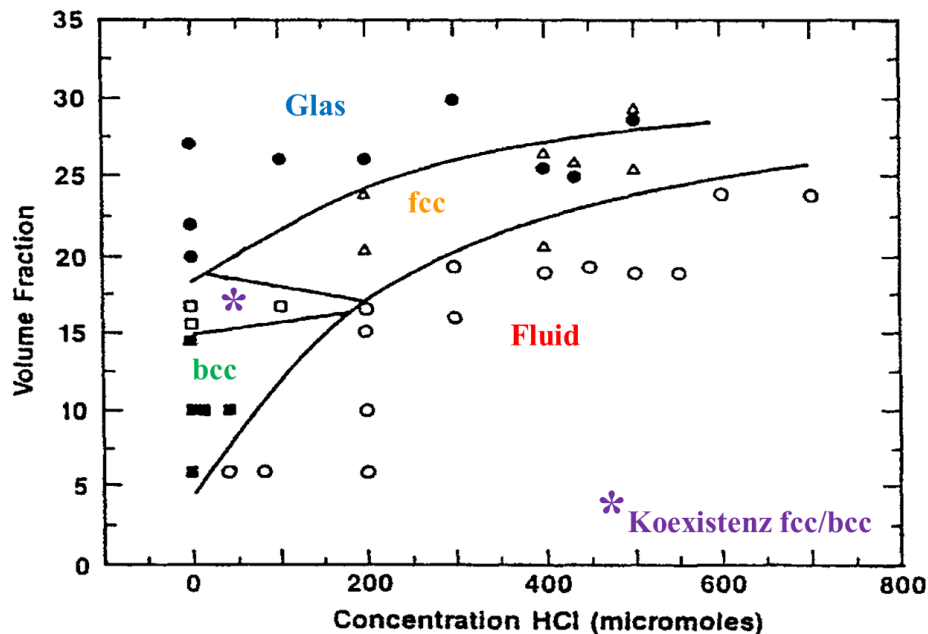


Abbildung 2 Phasendiagramm für geladene Polystyrol-Partikel mit einem Radius von $a = 45,5$ nm.

(Entnommen aus [52]) Aufgetragen ist der Volumenanteil der Partikel in der Suspension (die entsprechende Partikelanzahldichte lässt sich bestimmen mit $n_p = \text{Volumenanteil} / (4/3 \cdot \pi \cdot a^3)$) über der zugegebenen Salzsäure-Konzentration in μmol . Es wurden verschiedene Phasen mit einer Kleinwinkel-Röntgenstreuung festgestellt und mit unterschiedlichen Symbolen dargestellt. Für ein einfacheres Verständnis wurden hier die Phasenbezeichnungen eingetragen.

Ein ähnliches Phasendiagramm wie in **Abbildung 2** wird ebenfalls in Kapitel 3.2 „Geladene Kolloide“ in **Abbildung 16** dargestellt. Diese Art der Phasendiagramme ist jeweils spezifisch für genau diese Partikelsorte und lässt sich nicht mit Phasendiagrammen anderer Partikelsorten, deren Partikelgröße und Oberflächenladung anders sind, vergleichen.

Mittels molekulardynamischer Simulationen bestimmten M. O. Robbins, K. Kremer und G. S. Grest (RKG) universelle Phasenübergänge für Partikel mit Yukawa-Potentialen. [53] Einer der zwei aus den Simulationen hervorgegangenen Phasenübergänge ist der Schmelz-Phasenübergang von der kristallinen, kubisch innenzentrierten Phase (bcc, engl.: *body centered cubic*) zur fluiden Phase. Der zweite Phasenübergang ist ein fest-fest-Phasenübergang von der kristallinen, kubisch flächenzentrierten Phase (fcc, engl.: *face centered cubic*) zur kristallinen bcc-Phase. Die RKG-Phasenübergänge sind universell für alle Partikelsorten, da sie für die effektive Temperatur $k_B T / U(d_{NN})$ in Abhängigkeit von

dem reduzierten Abschirmparameter κd_{NN} definiert sind. Dabei sind alle Parameter wie Oberflächenladung, Partikelgröße, Temperatur und relative Permittivität des Lösungsmittels berücksichtigt. Ein Vergleich von unterschiedlichen Partikelsorten ist mit der RKG-Darstellung möglich. Dafür wird für konstante Salzkonzentration (üblicherweise vollentsalzt) und variabler Partikelanzahldichte die effektive Temperatur in Abhängigkeit des reduzierten Abschirmparameters bestimmt und als Zustandslinie mit den RKG-Phasenübergängen dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die RKG-Phasenübergänge unter der Annahme von absolut monodispersen Partikeln, d.h. Partikel einer Größe, bestimmt sind. Reale Partikelsysteme besitzen jedoch immer eine Partikelgrößenverteilung, was Abweichungen von experimentell bestimmten Phasengrenzen zu den Simulationen erklärt.

Exemplarisch sind in **Abbildung 3** Zustandslinien von verschiedenen Partikelsorten aus der Literatur in RKG-Phasendiagrammen dargestellt. [54] Neben dem RKG-Schmelzphasenübergang von bcc zu fluid (--) und dem RKG-Phasenübergang von bcc zu fcc (---), ist als Vergleich auch der Schmelzphasenübergang von bcc zu fluid nach Meijer und Frenkel (MF) (····) eingezeichnet.

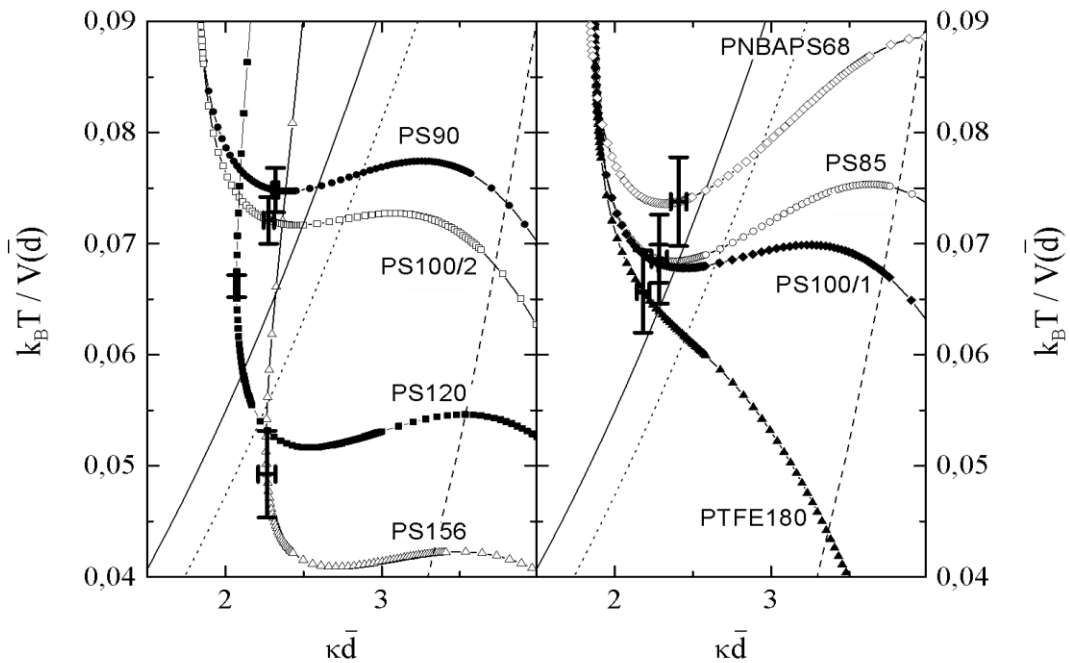


Abbildung 3 Robbins-Kremer-Grest(RKG)-Phasendiagramme aus der Literatur [54]: Aufgetragen ist die effektive Temperatur (hier: $k_B T / V(\bar{d})$) über dem reduzierten Abschirmparameter (hier: $\kappa \bar{d}$) für hochgeladene Partikelsysteme (PNBAPS68, PS85, PS90, PS100/1, PS100/2, PS120, PS156) und ein schwach-geladenes Partikelsystem (PTFE180). Für die Berechnung wurde jeweils die Schermodul-Ladungszahl verwendet. Mit den nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie (····).

Die Zustandslinien zeichnen liegende „S“-Linie nach. Bei kleinen κd_{NN} (in **Abbildung 3**: $\kappa \bar{d}$) ist die Steigung negativ. Mit zunehmendem κd_{NN} steigt auch die Partikelanzahldichte und es kommt zu einem Minimum gefolgt von einem Maximum der effektiven Temperatur oder einem Sattelpunkt. Hochgeladene Partikelsorten weisen ausgeprägte Maxima (z.B. PS85) während niedrig-geladene Partikelsorten einen stetigen Abfall aufweisen (z.B. PTFE180). In **Tabelle 1** sind sowohl die Partikelgrößen als auch die Partikelladungen der dargestellten Partikelsorten gelistet. Die experimentell ermittelten Schmelzphasenübergänge sind mit Fehlerbalken eingezeichnet und befinden sich im Vergleich zur RKG-Phasengrenze oft zur fluiden Phase verschoben. Für die Berechnung der Zustandslinie wurde die Schermodulladungszahl verwendet.

Tabelle 1 Partikelsorten aus **Abbildung 3** mit den Partikeldurchmesser $2a$, der jeweiligen Schermodul-Ladungszahl Z_G und der Ladung pro Oberfläche $Z_G/4\pi a^2$. [54]

Partikelsorte	$2a$ [nm]	Z_G	$Z_G/4\pi a^2$ [1/nm ²]
PNBAPS68	68	450±16	0,0310
PS85	85	530±32	0,0233
PS90	90	504±35	0,0198
PS100/1	100	527±30	0,0168
PS100/2	100	530±38	0,0169
PS120	120	685±10	0,0151
PS156	156	945±70	0,0124
PTFE180	180	520±50	0,0051

In **Abbildung 4a-c)** sind simulierte RKG-Phasendiagramme dargestellt, um die Einflüsse der verschiedenen Parameter wie Partikelgröße, Salzkonzentration und Oberflächenladung auf die Zustandslinie zu demonstrieren.

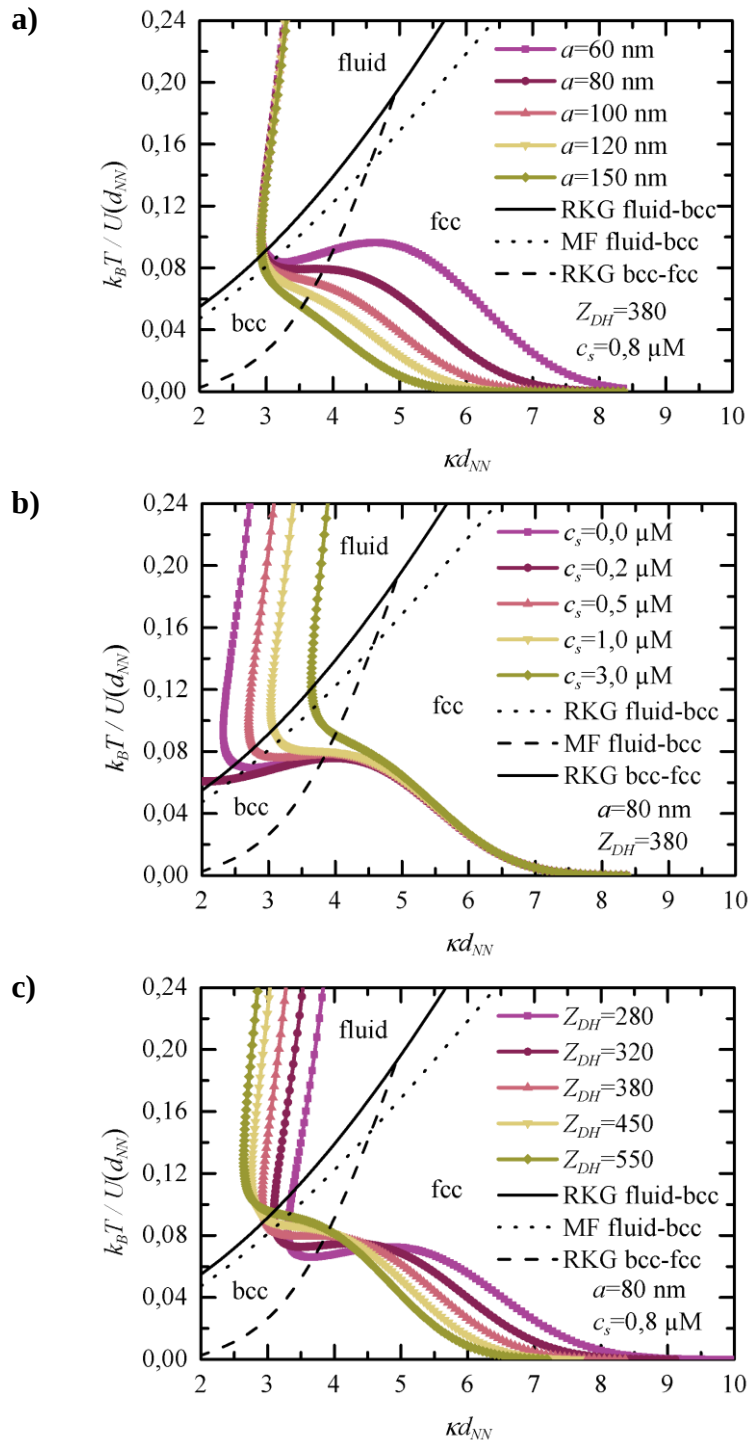


Abbildung 4 Simulierte Robbins-Kremer-Grest(RKG)-Phasendiagramme zur Demonstration des Einflusses **a)** des Partikelradius a , **b)** der Salzkonzentration c_s und **c)** der Debye-Hückel-Ladungszahl Z_{DH} bei ansonst konstant gehaltenen Parametern. Mit den nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meyer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie (···).

Wird der Partikelradius a bei gleichbleibender Ladungszahl und gleichbleibendem Salzgehalt variiert, bleibt die Zustandslinie im fluiden Bereich unverändert und verändert sich nur in der Ausprägung des Maximums (**Abbildung 4a**). So steigt das Maximum mit kleiner werdendem Radius in der effektiven Temperatur und verschiebt sich zu höheren reduzierten Abschirmparametern. Das bedeutet, dass ein Übergang von bcc zu fcc bei kleiner werdenden Partikeln zu höheren Partikelanzahldichten rutscht.

Wird nur der Salzgehalt c_s im Medium verändert (**Abbildung 4b**), so verändert sich die Zustandslinie nur bei kleinen reduzierten Abschirmparametern und bleibt bei großen Abschirmparametern unverändert. So kommt es mit abnehmendem Salzgehalt schon bei kleineren Abschirmparametern bzw. Partikelanzahldichten zum Phasenübergang von fluid zu bcc.

Vergrößert man nur die Ladungszahl Z_{DH} der Partikel wie in **Abbildung 4c**) so kommt es zur Verschiebung der kompletten Zustandslinie zu kleineren reduzierten Abschirmparametern und großen effektiven Temperaturen. Gleichzeitig verändert sich die Steigung zwischen Minimum und Maximum von einer positiven zu einer negativen Steigung.

Es sei an diesem Punkt angemerkt, dass von den drei Parametern a , c_s , und Z_{DH} nur der Salzgehalt während eines Experiments beeinflusst werden kann. Sowohl die Partikelgröße als auch die Ladung der Partikel sind durch die Synthese festgelegt.

Thermosensitive Kolloide

Kolloidale Suspensionen weisen ein Phasenverhalten auf, das nahezu unabhängig von der Temperatur ist, wie bereits für geladene Kolloide bei der Beschreibung des Debye-Hückel-Potentials erwähnt. Es benötigt besondere Techniken, um Temperaturabhängigkeiten zu induzieren. Der große Vorteil einer Temperaturabhängigkeit ist, dass ohne mechanisches Eingreifen Phasenübergänge provoziert werden können, was den Phasenübergang selbst beobachtbar machen würde.

Es gibt verschiedene Ansätze temperaturabhängige Phasen in kolloidalen Suspensionen herbeizuführen. Eine Möglichkeit ist es, Kolloide aus thermoresponsiven Polymeren wie zum Beispiel Poly-n-Isopropylacrylamid herzustellen. Diese Polymere weisen eine temperaturabhängige Löslichkeit in Wasser auf, wodurch Kolloide aus diesem Polymer temperaturabhängig quellen und schrumpfen können. [55–57] Diese Systeme wurden als Harte-Kugel-Modellsysteme untersucht. Durch das Quellen verändert sich das Wechselwirkungspotential stark, weil die Partikel weicher werden. Diese Art der Temperaturabhängigkeit birgt aufgrund des nicht linearen und auch inhomogenen

Übergangs von geschrumpft zu gequollen eine schwer zu beschreibende Wechselwirkung der Kolloide.

Ein neuer und noch wenig untersuchter Ansatz wurde von J. Yamanaka erstmals vorgeschlagen und macht sich die temperaturabhängige Löslichkeit von Tensiden zu Nutze. [34,35] Durch Zugabe von Tensiden in einer Konzentration unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC, engl.: *critical micelle concentration*) zeigen geladene Kolloide reversible Phasenübergänge allein durch die Temperaturveränderung.

In **Abbildung 5** ist schematisch dargestellt wie die kristalline oder die fluide Phase in einem thermosensitiven System gebildet wird. Die Temperaturabhängigkeit des gesamten Systems entsteht durch die Temperaturabhängigkeit des zugegebenen Tensids.

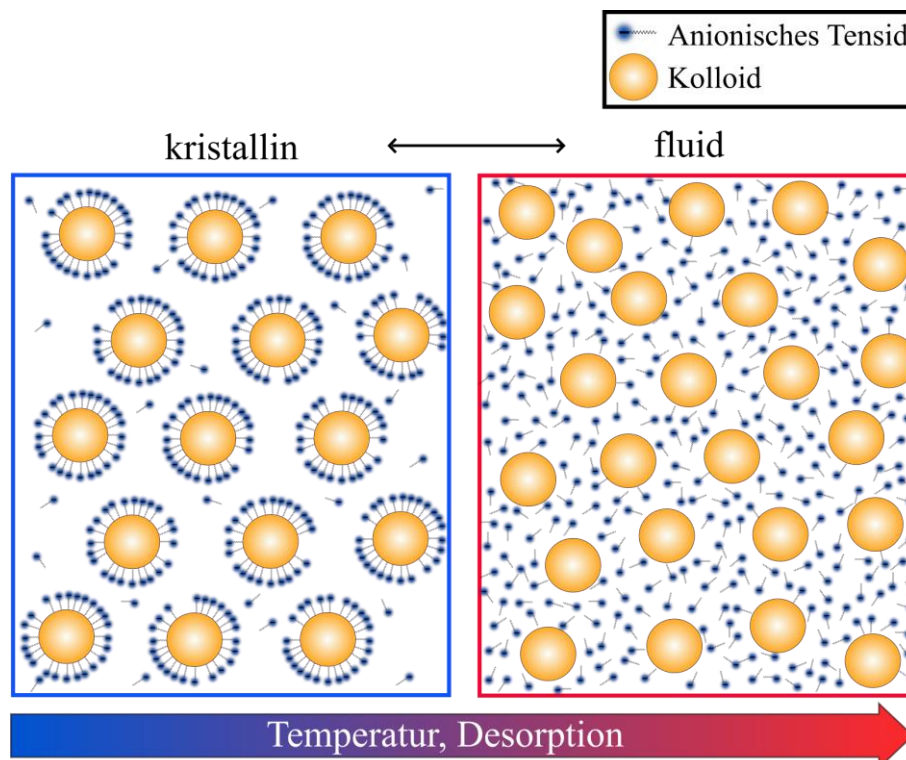


Abbildung 5 Schematische Darstellung eines thermosensitiven kolloidalen Systems in Wasser durch die Zugabe von Tensid. Zeichnung nach dem Vorbild von [35]. Bei niedriger Temperatur (links) ist die Löslichkeit des dissoziierten anionischen Tensids niedrig und es kommt zur Adsorption an (Partikel-)Oberflächen. Bei Erhöhung der Temperatur (rechts) ist die Löslichkeit des Tensids gesteigert, sodass es von der Partikeloberfläche desorbiert. Sowohl Oberflächenladungen der Partikel selbst als auch im Wasser befindliche Ionen sind in der Skizze nicht berücksichtigt.

Bei einem kolloidalen System aus geladenen Polymerpartikeln in Wasser unter Zugabe von ionischem Tensid (hier: anionisch), kann das Wechselwirkungspotential zwischen den Partikeln durch die Temperatur variiert werden. Grundsätzlich wird dabei die Löslichkeit des Tensids, das in einer Konzentration unterhalb der CMC vorliegt, über die Temperatur

des Systems variiert. Bei niedrigen Temperaturen kommt es zur Adsorption des Tensids an Oberflächen, wobei die Partikeloberfläche eine viel höhere Oberfläche bietet als die Gefäßwand.¹ Bei Erhöhung der Temperatur ist die Löslichkeit des Tensids gesteigert und es liegt gelöst im Dispersionsmedium vor.

Es sind zwei von J. Yamanaka *et. al* vorgeschlagen Effekte, die die Wechselwirkung zwischen den Partikeln beeinflussen. Als dominierender Effekt bezeichnet wurde die Veränderung des Salzgehaltes im Dispersionsmedium durch das dissoziierte ionische Tensid. Der sich veränderte Salzgehalt führt zu einer niedrigen Abschirmung der Potentiale bei niedrigen Temperaturen und zu einer hohen Abschirmung bei erhöhten Temperaturen. Der zweite, parallel eintretende Effekt ist der der Ladungsveränderung. Bei niedrigen Temperaturen kommt es zu einer zusätzlichen Aufladung der Partikel durch das ionische adsorbierte Tensid und bei erhöhten Temperaturen zu einer Abnahme auf mindestens die Eigenladung der Partikel. Beide Effekte führen zu einer verstärkten Wechselwirkung bei niedrigen Temperaturen und zu einer geschwächten Wechselwirkung bei erhöhten Temperaturen. Wird ein System ausgewählt, bei dem die Phasengrenze genau in dem umsetzbaren Temperaturfenster liegt, kann zwischen den Phasen fest bei niedrigen Temperaturen und fluid bei hohen Temperaturen hin und her geschaltet werden.

¹ Bei einem zylindrischen Gefäß mit 2 ml Volumen, 10 mm Durchmesser und 25 mm Höhe beträgt die Oberfläche 5,5 cm². Die gesamte Partikeloberfläche der darin befindlichen Suspension mit einer Partikelanzahldichte von 1 µm⁻³ und einem Partikelradius von 50 nm beträgt 628 cm². Somit ist für dieses Beispiel die gesamte Partikeloberfläche um mehr als ein 100-faches größer als die Gefäßoberfläche.

In **Abbildung 6** sind Messergebnisse von thermosensitiven Systemen mit Tensid aus der Literatur dargestellt. [35] Es ist anhand von Mikroskopiebildern in **(a)** und Reflexionsspektroskopie-Messungen in **(b)** gezeigt, wie zwischen kristallinem Zustand bei 5 °C und fluiden Zustand bei 40 °C gewechselt werden kann. Außerdem sind in **(c)** Phasengrenzen zwischen festem und fluidem Zustand für kolloidale Suspensionen unter der Zugabe von NaCl oder diversen Natriumalkylsulfat-Tensiden dargestellt.

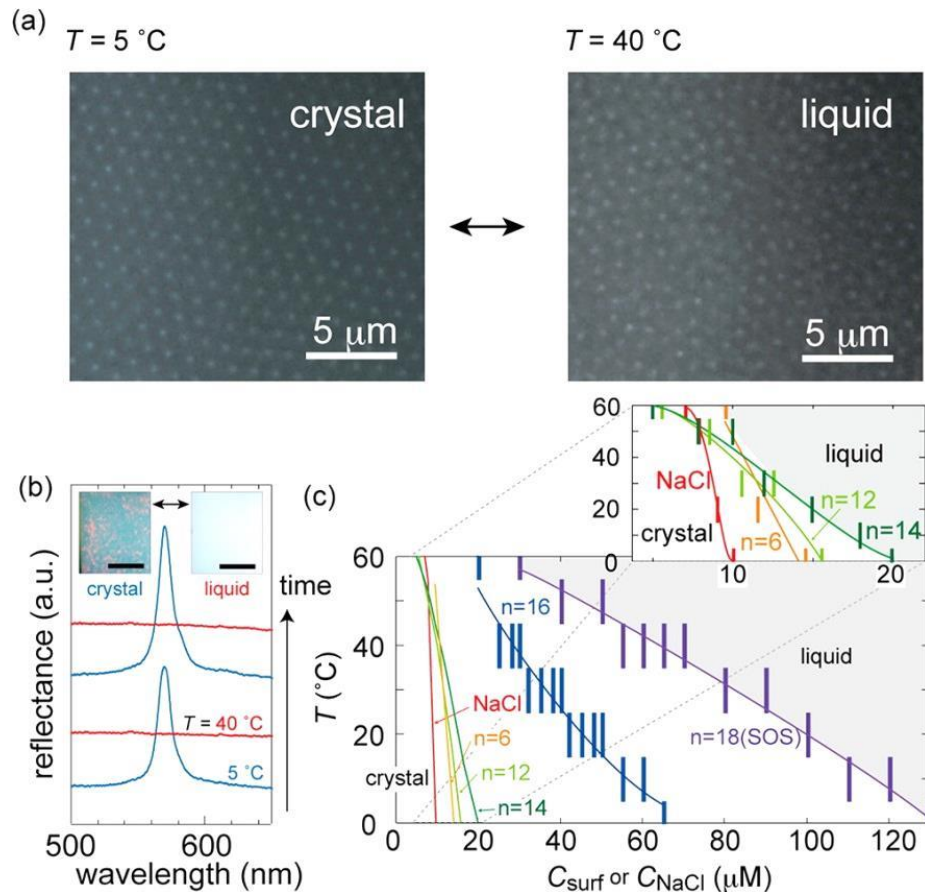


Abbildung 6 Untersuchungen von Polystyrol-Partikel in Wasser unter Zugabe von Tensid. Entnommen aus [35]. **(a)** Optische Mikroskopiebilder von 430 nm großen Partikeln mit dem Tensid Natrium-octadecylsulfat. Bei 5 °C liegt ein kristalliner Zustand (links) und bei 40 °C ein fluider Zustand (rechts) vor. **(b)** Reflexionsspektren von 124 nm großen Partikeln mit Natriumoctadecylsulfat. Reversibel ist ein bcc-Braggreflex bei 5 °C zu sehen. **(c)** Kristallisationsphasenübergänge in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Konzentrationen an Tensid (C_{surf}) oder Natriumchlorid (C_{NaCl}). Die Phasenübergänge sind farblich differenziert für Natriumalkylsulfat-Tenside mit unterschiedlich langen Alkyl-Ketten ($n = 6 - 18$) und für NaCl dargestellt.

Natriumoctadecylsulfat ist der Phasenübergang für $n = 18$.

Für die Mikroskopiebilder wurden Polystyrol-Partikel in Wasser mit einem hydrodynamischen Radius von 215 nm und 4 $\mu\text{mol/L}$ des Tensids Natriumoctadecylsulfat (SOS, engl.: *sodium octadecyl sulfate*) verwendet. Aus dem kristallinen Mikroskopiebild lässt sich eine Partikelanzahldichte von etwa $1,3\text{ }\mu\text{m}^{-3}$ unter der Annahme bestimmen, dass die (110)-Kristallebene einer bcc-Kristallstruktur zu sehen ist. Für die

Reflexionsspektroskopie-Messungen wurden hingegen Polystyrol-Partikel mit einem hydrodynamischen Radius von 62 nm und 100 $\mu\text{mol/L}$ SOS verwendet. Aus dem dargestellten (220)-Braggreflex bei 560 nm lässt sich eine Partikelanzahldichte von $4,7 \mu\text{m}^{-3}$ bestimmen. Für die Phasendiagramm-Untersuchungen wurden Polystyrol-Partikel in Wasser mit einem hydrodynamischen Radius von 66 nm verwendet. Anhand der fest-fluid-Phasenübergänge für die unterschiedlichen Zugaben zeigt sich, dass für die längste getestete Kettenlänge von $n = 18$ - was dem SOS-Tensid entspricht - der flachste Phasenübergang erzeugt werden kann. Ein flacher Phasenübergang ist insofern vorteilhaft, da dadurch größere Temperatur- oder Konzentrationsveränderungen für eine Änderung im System benötigt. Somit kann mehr Kontrolle über den Vorgang gewonnen werden.

2.2 Phasenübergänge

Ein zentrales Thema dieser Arbeit ist der Phasenübergang. An dieser Stelle soll die Begrifflichkeit geklärt und der Bezug zu kolloidalen Systemen hergestellt werden. Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC, engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiert eine einzelne Phase als dann vorliegend, wenn alle Teile dieses materiellen Systems identische chemische Zusammensetzung, identische messbare Eigenschaften und einen identischen physikalischen Zustand haben. Der Phasenübergang ist definiert als eine spontane Umwandlung der einen Phase in eine andere aufgrund von externen Faktoren, wie beispielsweise Temperatur, Druck, Aktivität einer Komponente oder magnetische oder elektrische Felder. Als Phasenübergang lassen sich viele verschiedene Typen identifizieren, dazu zählen [58,59]:

- strukturelle Phasenübergänge im Festkörper,
- Phasenübergänge aufgrund einer Änderung des Aggregatzustandes (z.B. von einem festen Zustand zu entweder einem flüssigen oder gasförmigen Zustand, oder andersherum),
- Phasenübergänge aufgrund einer Änderung der Zusammensetzung,
- metallurgische Phasenübergänge,
- Phasenübergänge aufgrund einer Änderung der elektronischen Struktur eines Kristalls,
- Phasenübergänge aufgrund Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften oder der Ordnung des Systems.

Des Weiteren wird zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung nach der Ehrenfest-Klassifikation unterschieden. [60] Ein Phasenübergang erster Ordnung liegt dann vor wenn eine thermodynamische Größe wie die Gibbs Enthalpie oder das chemische Potential in der ersten Ableitung nach der Temperatur und dem Druck eine

Unstetigkeit am Phasenübergang aufweist. Zu den Phasenübergängen erster Ordnung zählen die Kristallisation und auch das Schmelzen. Ein Phasenübergang zweiter Ordnung liegt vor, wenn erst die zweite Ableitung eine Unstetigkeit aufweist. Das ist der Fall bei der Glasbildung.

Kolloidale Systeme sind heterogene Systeme, die sich als hilfreiche Modellsysteme zur Untersuchung von Phasenübergängen erweisen. Die Vorteile gegenüber atomaren Systemen sind vor allem die langsamere Dynamik, Partikelabstände im Bereich des sichtbaren Lichts, die über das Dispersionsmedium ableitbare latente Wärme und die Veränderbarkeit des Wechselwirkungspotentials geladener Partikel.

In einem kolloidalen System wird von fluider Phase gesprochen, wenn die Partikel durch das Dispersionsmedium frei diffundieren können. Während der Kristallisation positionieren sich die Partikel in eine kristalline, feste Struktur. Fortan wird von einem Festkörper gesprochen. Während des Schmelzens lösen sich die Partikel aus ihren Gitterplätzen und die periodische Struktur wird aufgelöst. Eine Glasphase in kolloidalen Systemen ist eine amorphe Struktur, bei der die einzelnen Partikel eine feste Position haben und sich nicht mehr frei bewegen können. Die beschriebenen Phasen werden im Rahmen der Untersuchungen zu Phasenverhalten und Phasenübergängen als einphasig betrachtet. Bei geladenen Partikel sei außerdem anzumerken, dass selbst in einer Festkörperstruktur wie einem Kristall oder Glas die Partikel nicht auf Kontakt sitzen und Abstände bis zu einem Vielfachen ihres eigenen Durchmessers haben können.

Im Folgenden wird näher auf die Phasenübergänge Kristallisation, Schmelzen und Glasbildung eingegangen, da sich hier die Schwerpunkte dieser Arbeit befinden.

Kristallisation

Die Kristallisation ist ein Phasenübergang der genauso wie in atomaren Systemen auch in Suspensionen geladener Kolloide beobachtet werden kann. Die Ursache für die Kristallisation geladener Kolloide ist die Coulombsche Repulsion. Untersuchungen zur Kristallisation sind insofern interessant, als dass das Verständnis für mikroskopische Charakteristika wie Nukleationsrate, Kristallstruktur und mittlere Kristallitgröße dabei helfen makroskopischen Eigenschaften des Systems zu beeinflussen. Die Kristallisation beschreibt den Erstarrungsprozess eines metastabilen Fluids zu einem Festkörper mit dreidimensionaler periodischer Anordnung der Atome, Moleküle oder Kolloide. Der Kristall besitzt sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung. In den meisten Kristallisationen entsteht nicht nur ein einziger Einkristall, sondern ein Polykristall bestehend aus vielen einzelnen Kristalliten, die aneinander angrenzen und sich in ihrer Morphologie einschränken. Für polykristalline Systeme lässt sich die Kristallisation in

drei überlagernde Phasen einteilen: Die Nukleation bzw. Keimbildung, das Kristallwachstum und nach vollständiger Kristallisation die Ostwald-Reifung, bei der große Kristallite auf Kosten kleinerer Kristallite weiter wachsen. [61]

Bei der Nukleation kann zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden werden. Bei der homogenen Nukleation entstehen spontan und zufällig in Raum und Zeit verteilte Keime einer neuen Phase in der metastabilen ursprünglichen Phase. Ein Keim ist eine erste kleine Ansammlung von Atomen, Molekülen oder auch Kolloiden in Form der neuen Phase.

In **Abbildung 7** ist eine zeitliche Abfolge homogen-nukleierender und wachsender Kolloidkristalle dargestellt.

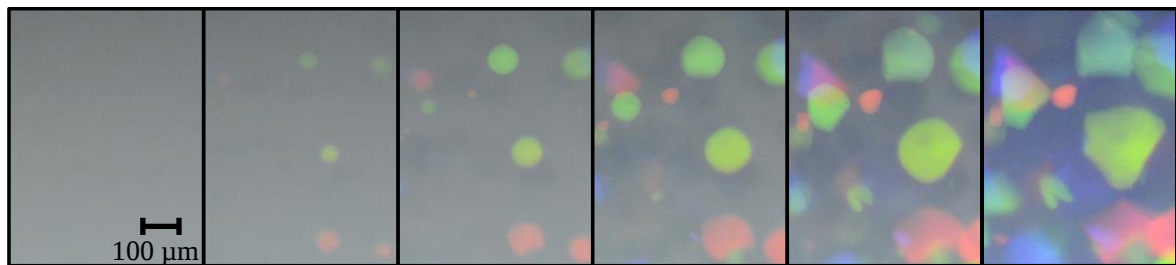


Abbildung 7 Zeitlichen Abfolge einer homogenen Kristallisation in einer Suspension geladener Kolloide (PnBAPS80, $n_p = 12 \mu\text{m}^{-3}$). Die hier dargestellten Braggmikroskopie-Bilder zeigen einen zeitlichen Ausschnitt von 15 s und zeigen sowohl die Nukleation als auch das Wachstum von kolloidalen Kristalliten.

Entstehen Keime vermehrt aufgrund von Inhomogenitäten in der Struktur oder der Zusammensetzung der metastabilen Phase, so liegt heterogene Nukleation vor. Auch jede Form von Oberfläche, wie beispielsweise die Gefäßwand, erzeugt heterogene Nukleation (Wandkristall-Nukleation). In den meisten Fällen ist heterogene Nukleation kaum auszuschließen und wird teilweise auch durch das Einbringen von Verunreinigungen gezielt angestrebt, weil es eine erhöhte Nukleationsrate und somit feinere Mikrostruktur ermöglicht.

Zur einfachen Beschreibung von homogener Nukleation dient die klassische Keimbildungstheorie (CNT, engl.: *classical nucleation theory*), die eine Parametrisierung von Messdaten und somit eine Vorhersage von Nukleationsraten ermöglicht. [62–66] Ursprünglich wurde die Theorie zur Beschreibung der Tropfenbildung in unterkühlten Gasen von Volmer und Weber im Jahr 1926 entwickelt. Im erweiterten Sinne kann die CNT auch auf die Kristallisation in unterkühlten Flüssigkeiten oder auf die Blasenbildung in überhitzten Flüssigkeiten angewandt werden.

Die Nukleation ist ein aktivierter Prozess bei dem sich Keime aus neuer Phase bilden und wieder auflösen. Erst wenn eine kritische Keimgröße erreicht ist und somit die Energiebarriere ΔG_E^* überwunden ist, ist ein Keim thermodynamisch stabil und löst sich nicht wieder auf. Die neue Phase hat eine niedrigere freie Energie pro Volumen als die ursprüngliche Phase, jedoch erhöht die Bildung der Grenzfläche die freie Energie um einen Betrag, der proportional zur Oberfläche der neuen Phase ist. In der CNT wird von einem sphärischen Keim ausgegangen, da dieser die kleinste Oberfläche im Bezug zum Volumen darstellt.

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG_E , wie in **Abbildung 8** dargestellt, ist die Summe aus dem negativen Volumenterm $-\Delta G_V$ und dem positiven Oberflächenterm ΔG_S . Die kritische Änderung der freien Enthalpie oder auch Energiebarriere ΔG_E^* ist die Energie, die für einen stabilen Keim aufgebracht werden muss:

$$\Delta G_E = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V \quad (2.4),$$

mit dem Keimradius r , der Grenzflächenenergie γ und der Differenz in der freien Enthalpie pro Volumeneinheit zwischen der neuen und ursprünglichen Phase Δg_V .

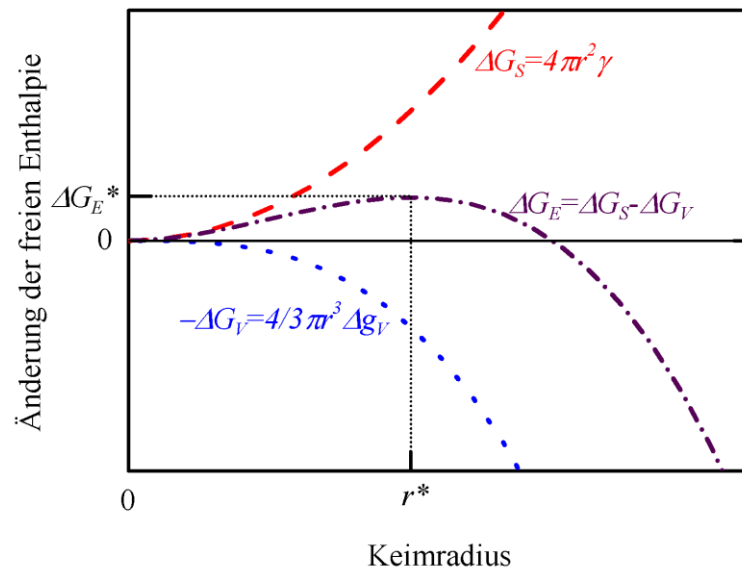


Abbildung 8 Änderung der freien Enthalpie ΔG_E in Abhängigkeit des Keimradius r für die homogene Nukleation einer neuen Phase innerhalb einer metastabilen Phase. Erst ab einem kritischen Keimradius r^* bei der die Energiebarriere ΔG_E^* überwunden ist, ist der Keim thermodynamisch stabil. ΔG_E setzt sich zusammen aus dem negativen Volumenterm $-\Delta G_V$ und dem positiven Oberflächenterm ΔG_S .

Für den kritischen Keim ergibt sich:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_V} \quad (2.5),$$

und für die Energiebarriere:

$$\Delta G_E^* = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma^{\frac{3}{2}}}{\Delta g_V} \right)^2 \quad (2.6).$$

Für Suspensionen geladener Kolloide ist Δg_V der Quotient aus dem Volumen das ein Kolloid im kristallinen Keim einnimmt $1/n_p$ und der chemischen Potentialdifferenz zwischen der fluiden und der kristallinen Phase $\Delta\mu$:

$$\Delta g_V = n_p \Delta\mu \quad (2.7).$$

Hat sich durch eine vollständige Kristallisation oder auch Teilkristallisation im Koexistenz-Bereich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, so ist die chemische Potentialdifferenz gleich Null. Die chemische Potentialdifferenz kann als treibende Kraft eines Phasenüberganges verstanden werden. Bei der Kristallisation aus dem metastabilen Fluid bzw. aus der unterkühlten Schmelze gibt der Betrag von $\Delta\mu$ die Stärke der Unterkühlung an. Es sei weiterhin angemerkt, dass die für einen stabilen Keim benötigte freie Enthalpie proportional zu $(\Delta\mu)^2$ und die Größe des kritischen Keims proportional zu $(\Delta\mu)^3$ sind. Das bedeutet, dass mit zunehmendem Eindringen in den metastabilen Bereich durch beispielsweise stärkere Unterkühlung, oder im Fall geladener kolloidaler Suspension durch höhere Partikelanzahldichten, die kritische Keimgröße und die kritische Energiebarriere kleiner werden. [64] Die latente Wärme, die bei der Kristallisation frei wird, ist in kolloidalen Systemen vernachlässigbar gering.

Die Anzahl der Keime der neuen Phase pro Volumen- und Zeiteinheit ist die Nukleationsrate J . Sie lässt sich über die Wahrscheinlichkeit der Boltzmann-Statistik und den Zusammenhang mit der Entropie herleiten:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_E^*}{k_B T}\right) = J_0 \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3}{3(n_p \Delta\mu)^2 k_B T}\right) \quad (2.8),$$

mit dem kinetischen Vorfaktor J_0 . [62] Der kinetische Vorfaktor ist in kolloidalen Systemen stark durch die Diffusion der Kolloide beeinflusst und ist proportional zu $F n_p D_L / d_{NN}^2$ mit dem dimensionslosen Faktor F (wird meistens einfach dem Wert 1 gesetzt), der Langzeit-Selbstdiffusion D_L und dem nächsten Nachbarabstand d_{NN} . Im Moment der Nukleation ist $D_L = 0,1 D_0$, wobei D_0 der Stokes-Einstein Diffusionskoeffizient ist. [20]

Mithilfe der von Avrami vorgeschlagenen und von Wette *et. al* erweiterten Formel zur Bestimmung der Nukleationsrate, kann diese für kolloidale Systeme experimentell einfach bestimmt werden. [67–70] In die Formel gehen insbesondere die über die Mikroskopie

bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit von Wandkristallen v_{110} (siehe Kapitel 5.1 „Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen“) und die über statische Lichtstreuung bestimmte mittlere Kristallitgröße L (siehe Kapitel 4.1 „Streuung an Partikeln mit einer Ordnung“) ein:

$$J = 1,158 \cdot v_{110} \left(\frac{1}{L^3} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (2.9).$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Wandkristallen in der kristallographischen [110]-Richtung lässt sich über die Wilson-Frenkel-Gleichung in Zusammenhang mit der chemischen Potentialdifferenz bringen [71,72]:

$$v_{110} = v_{inf} \left(1 - \exp \left(- \frac{\Delta\mu}{k_B T} \right) \right) \quad (2.10),$$

mit der Grenzgeschwindigkeit v_{inf} .

In kolloidalen Systemen kann die chemische Potentialdifferenz in erster Näherung nach Aastuen über die Partikelanzahldichte n_p , die Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt n_p^f und den Faktor B ermittelt werden [73]:

$$\Delta\mu_n = \frac{n_p - n_p^f}{n_p^f} \cdot B_n \quad (2.11),$$

mit $\Delta\mu_n$ und B_n in Einheiten von $k_B T$. Der zusätzliche Index „n“ soll deutlich machen, dass diese Werte über eine Näherung mit der Partikelanzahldichte bestimmt wurden. Der Gefrierpunkt in kolloidalen Systemen ist definiert als der Punkt an dem Verfestigung eintritt. Alternativ lässt sich die chemische Potentialdifferenz auch über die reduzierte Energiedichte bestimmen, wodurch nicht nur die Partikelanzahldichte sondern auch die Ladung, die Größe und der Versalzungsgrad des Dispersionsmediums einbezogen werden [20,74]:

$$\Delta\mu_{\Pi} = \frac{\Pi - \Pi^f}{\Pi^f} \cdot B_{\Pi} = \Pi^* \cdot B_{\Pi} \quad (2.12),$$

mit $\Delta\mu_{\Pi}$ und B_{Π} in Einheiten von $k_B T$ und der Energiedichte Π . Der zusätzliche Index „ Π “ soll deutlich machen, dass diese Werte über eine Näherung mit der Energiedichte bestimmt wurden.

Die Energiedichte ist definiert als:

$$\Pi = n_p \cdot K_z \cdot U(d_{NN}) \quad (2.13),$$

mit der Koordinationszahl K_z . Als erste Näherung bei einer unbekannten Kristallstruktur kann für den nächsten Nachbarabstand $d_{NN} = \sqrt[3]{n_p}$ angenommen werden.

Ein besonderer Aspekt bei der Kristallisation in kolloidalen Systemen ist der Einfluss der Größenpolydispersität. Unterschiedlich zu atomaren Systemen weisen kolloidale Suspensionen eine Größenverteilung auf, die bei zu hohen Größenpolydispersitäten zu einer Unterdrückung oder auch Einschränkung der Kristallisation führen kann. [75]

Schmelzen

Beim Schmelzen geht das System von einem festen Zustand in den fluiden Zustand. Der Schmelzprozess ist der Umkehr-Phasenübergang zur Kristallisation. Im Vergleich zur Kristallisation hat der Schmelzprozess keine allgemeine Theorie wie die klassische Keimbildungstheorie, sondern wird hauptsächlich durch die beiden konkurrierenden Kriterien von Lindemann [76] und Born [77] beschrieben. Nach dem Lindemann-Kriterium tritt Schmelzen ein sobald die Schwingungen der Partikel im Kristallgitter so stark werden, dass das Gitter auseinander bricht. Für das Schmelzen in Systemen mit Lennard-Jones-Potentialen ist dieser Punkt erreicht, sobald das Verhältnis von dem quadratischen Mittelwert der Auslenkung zu dem nächsten Nachbarabstand etwa 15 % entspricht. [78–80] An dem Lindemann-Kriterium wird kritisiert, dass es keine grundlegend physikalische Erklärung enthält und nur den festen Zustand und nicht auch den fluiden Zustand in Betracht zieht. Zudem ist Experimente zufolge der Wert von 15 % mit einer hohen Ungenauigkeit belastet. [78] Das Born-Kriterium schlägt für den Schmelzbeginn einen makroskopischen, mechanischen Ansatz über die Steifigkeit des Kristalls vor. Dabei soll Schmelzen auftreten sobald der Widerstand des Gitters gegen Scherung Null wird. Der Widerstand gegen Dehnung und Scherung wird durch das Elastizitätsmodul und das Schermodul ausgedrückt.

Phänomenologisch zeigen Experimente, dass Schmelzen bevorzugt an Oberflächen von Kristallen beginnt. [79] Dass ein Phasenübergang zum fluiden Zustand mitten im defektfreien Kristall beginnt, wurde bisher kaum experimentell in atomaren Systemen beobachtet. Simulationen konnten jedoch zeigen, dass eine Art homogen-nukleierende Schmelze in gleichmäßig überhitzten Systemen entstehen kann. [37,81] Dies ist ein kaum erforschtes und sehr interessantes Thema für die Untersuchung mit kolloidalen Suspensionen, da die gleichmäßige Überhitzung in atomaren Systemen kaum zu verwirklichen ist. [82] In kolloidalen Systemen konnte das Schmelzen von Innen, das sich in Form von Lochfraß-Schmelzen (auch: *swiss cheese melting*) zeigt, in verschiedenen

Publikationen nachgewiesen werden. [83–86] Bei Festkörpern aus geladenen Kolloiden in Wasser kann das Schmelzen durch Versalzung des Dispersionsmediums, Verdünnung der Partikelkonzentration, Scherung oder wie bei thermosensitiven System durch Temperaturerhöhung erwirkt werden. Üblicherweise wird die Wechselwirkung entweder durch Versalzung oder durch Verdünnung geschwächt um eine “Überhitzung“ nach zu stellen. In **Abbildung 9** sind Bragg-Mikroskopie-Aufnahmen sowohl vom *swiss cheese melting* (links) als auch vom Schmelzen an einer polykristallinen Oberfläche (rechts) in Suspensionen geladener Kolloide gezeigt.

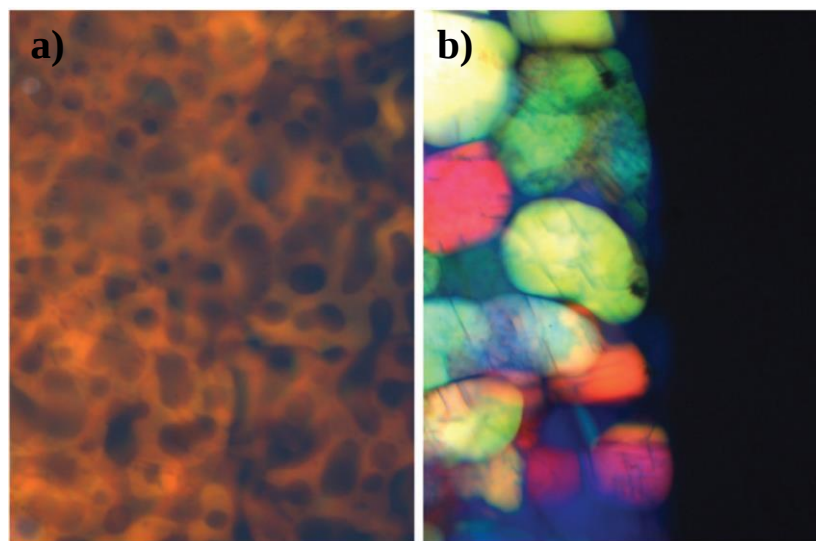


Abbildung 9 Bragg-Mikroskopie-Aufnahmen von schmelzenden Kolloidkristallen. Entnommen aus [84]. Für die Aufnahmen wurden Polymerpartikel in Wasser mit einem Partikelradius von $a = 61$ nm und einer Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 582$ verwendet und unter unterschiedlichen Randbedingungen geschmolzen. **a)** *Swiss cheese melting* durch homogene, langsame Versalzung mit CO_2 . **b)** Schmelzen im Versalzungsgradienten mit einem höheren Versalzungsgrad rechts im Bild und einem Geringeren links im Bild. Die farbigen Kristalle unterscheiden sich stark von dem fluiden schwarzen Bereich. Die Phasengrenze zwischen der polykristallinen und der fluiden Phase bewegt sich nach links.

Das Lochfraß-Schmelzen wie es in **Abbildung 9** dargestellt ist, ist experimentell aufwendiger umzusetzen als das Schmelzen an Kristalloberflächen, weil es ein gegen Luft gut abgedichtetes System benötigt in das nur sehr langsam CO_2 eindiffundiert. Erst durch eine gradientenfreie Verteilung der aus CO_2 entstehenden und dissoziierenden Kohlensäure (H_2CO_3), kann der Salzgehalt im System homogen erhöht werden.

In eutektischen Mischungen geladener Kolloidsysteme mit 80 % kleineren Partikeln und 20 % größeren Partikeln, die ein Radienverhältnis von 0,5 zu 0,65 zueinander haben, konnte ebenfalls Lochfraß-Schmelzen beobachtet werden. **Abbildung 10** zeigt das Schmelzen eines eutektischen Systems anhand von Aufnahmen mit der Bragg-Mikroskopie (**a**) und der Differentielle-Dynamische-Mikroskopie (DDM) [87,88] (**c**)

sowie der Überlagerung der beiden (c). Das Bragg-Mikroskopie-Bild zeigt hellere und dunklere kristalline Bereiche. Die hellen Bereiche der DDM-Aufnahme hingegen sind fluide Bereiche mit einer schnellen Dynamik der Partikel. Die dunklen Bereiche sind kristallin und weisen eine sehr langsame Dynamik der Partikel auf. Die Überlagerung der beiden Methoden verdeutlicht den fluiden Bereich an der Korngrenze und im Innern des Kristalls. Die Aufnahmen zeigen jeweils denselben $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Ausschnitt.

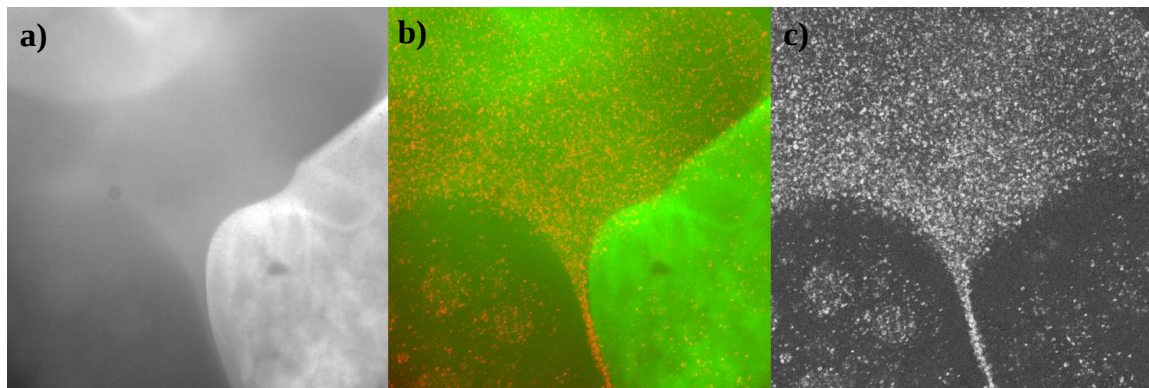


Abbildung 10 Mikroskopie-Aufnahmen von schmelzenden Kolloidkristallen in einem dichtangepassten eutektischen System. **a)** Bragg-Mikroskopie zeigt hell oder dunkel kristalline Bereiche. **c)** DDM-Aufnahme zeigt helle Bereiche schneller Diffusion sowohl in der eingeschmolzenen Korngrenze, als auch im Kristallinneren und dunkle kristalline Bereiche mit einer langsamen Diffusion. **b)** Überlagerung von struktureller Information aus der Bragg-Mikroskopie mit der dynamischen Information aus der DDM. Alle drei Aufnahmen zeigen denselben etwa $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Bereich. (Aufnahmen sind von C. Wittenberg mit freundlicher Genehmigung)

Ein Nachteil von Versalzungsexperimenten an Suspensionen geladener Kolloide und Kolloid-Mischungen ist die genau einzustellenden Experiment-Bedingungen hinsichtlich Abdichtung gegen CO_2 . Ein weiterer Nachteil ist, dass der Versalzungsprozess nicht direkt umkehrbar ist, sondern eine komplette Umwälzung auf Ionentauscher zur Deionisierung und Wiederverfestigung nötig ist. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit thermosensitiven Kolloidsysteme als vielversprechender Kandidat für Schmelzexperimente ausgewählt, da diese durch eine vergleichsweise einfache Temperaturerhöhung zum Schmelzen gebracht werden können und eine Wiederverfestigung unmittelbar durch Temperatursenkung erreicht werden kann.

Glasübergang

Der Glasübergang wird in kristallisierenden Systemen durch starke Unterkühlung der Schmelze erreicht, wobei die Schmelze von einem fluiden Zustand in einen amorphen festen Zustand übergeht ohne zu kristallisieren. [64] Häufig wird auch von einer eingefrorenen Flüssigkeit gesprochen, aufgrund der in beiden Zuständen vergleichbaren

strukturellen Anordnung der Atome, Moleküle oder Kolloide. Anders als im Kristall besitzt das Glas nur eine Nahordnung und keine Fernordnung.

In Suspensionen geladener Kolloide wird ein Glas üblicherweise durch eine hohe Partikelanzahldichte erreicht (Kapitel 2.1 „Geladene Kolloide“, **Abbildung 2**). Der Glas-Phasenübergang liegt für geladene Kolloidsysteme bei einem Volumenbruch zwischen 20 - 40 %, wobei auch die Ladung und der Versalzungsgrad des Dispersionsmediums Einfluss nehmen. [89,90] Eine weitere Möglichkeit geladenen Kolloidsystemen in einen Glaszustand zu überführen, ist durch Unterdrückung der Kristallisation mit einer breiten Partikelgrößenverteilung. [91]

Experimentell kann ein Glaszustand gegenüber einem fluiden Zustand durch zwei Kriterien unterschieden werden. Zum einen hat ein Glas strukturell gesehen bei gleicher Partikelanzahldichte wie ein Fluid auch den gleichen Strukturfaktor, jedoch einen etwas höheren ersten Maximum. [89,92] Zum anderen weist die Feldstärke-Autokorrelationsfunktion ein Plateau auf, was in fluiden Systemen nicht der Fall ist. [93,94]

3 Partikelsysteme und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden alle verwendeten kolloidalen Suspensionen - sowohl die geladenen kolloidalen Systeme als auch die thermosensitiven Systeme - vorgestellt und ihre Komponenten charakterisiert. Die dafür verwendeten Methoden, insbesondere die Konduktometrie und die Transmissionselektronenmikroskopie, werden in dem Zusammenhang beschrieben.

Eine der Herausforderungen für reproduzierbare Messungen bei geladenen Systemen im Allgemeinen und thermosensitiven Systemen im Speziellen ist eine genaue Kontrolle der Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Aus diesem Grund wird zunächst auf die Probenpräparationen der verwendeten kolloidalen Suspensionen eingegangen.

3.1 Probenpräparation

Die in den Versuchen verwendeten Proben wurden vor dem Einsatz gefiltert und entsalzt. Die Präparation einer Probe lässt sich grob in zwei Schritte einteilen: In einem ersten Schritt wird eine Stammsuspension von hoher Partikelanzahldichte hergestellt, aus der dann im zweiten Schritt Proben der gewünschten Partikelanzahldichte präpariert werden. Als Küvetten wurden je nach Bedarf entweder Supelco®-Probengläschen, einzelne Quarzküvetten oder Suspensions-Kreisläufe mit integrierten Quarzküvetten verwendet. Alle verwendeten Partikelsysteme sind in **Tabelle 2** und **Tabelle 3** aufgeführt, wobei sich die Präparation der Stammsuspensionen wie sie hier geschildert wird, nur auf die Polymerpartikel aus dem Copolymer Poly(n-butylacrylamid-co-styrol) mit dem Akronym PnBAPS bezieht. Die PnBAPS-Partikel wurden alle freundlicherweise von der BASF SE zur Verfügung gestellt. Die Partikel in wässriger Suspension wurden über eine Emulsionspolymerisation hergestellt mit einer Zusammensetzung der dispergierten Phase von 60 % Butylacrylamid, 38 % Styrol und 2 % Acrylsäure. Außerdem wurden noch zusätzlich 0,5 % Natriumpersulfat als Initiator der radikalischen Polymerisation verwendet. Die Proben PS5043B und PS#3, die noch zusätzlich in **Tabelle 3** gelistet sind, sind Polystyrol-Partikel und wurden als Stammsuspensionen von der japanischen Arbeitsgruppe von J. Yamanaka zur Verfügung gestellt.

Stammsuspensionen

Bei der Herstellung einer Stammsuspension mit PnBAPS-Partikeln muss die hochkonzentrierte Suspension des Herstellers (BASF SE) verdünnt, entsalzt und in drei bis vier Schritten gefiltert werden. Zum Ansetzen der Stammsuspension wird eine gereinigte und trockene 100 ml bzw. 250 ml Laborglasflasche aus DURAN® Borosilikatglas mit Schraubverschluss verwendet. In die Glasflasche wird etwa zwei fingerbreit Mischbett-

Ionenaustauschharz (AmberjetTM, Roth GmbH) eingefüllt und dann mit etwas deionisiertem Wasser angefeuchtet. Das Ionenaustauschharz besteht aus millimetergroßen Kügelchen und ist eine Mischung aus Kationen- und Anionen-Austauschharzen. Der Kationentauscher nimmt positive Ionen auf und gibt dafür H⁺-Ionen frei. Der Anionentauscher nimmt dagegen negative Ionen auf und setzt OH⁻-Ionen dafür frei. Die Kombination aus beiden Ionentauschern entzieht Ionen und gibt rekombinierte Wassermoleküle frei. Anschließend wird etwa im Verhältnis von 5:1 deionisiertes und mit einem Celluloseacetat-Filter (VWR International GmbH) der Porengröße von 0,2 µm gefiltertes Wasser und die hochkonzentrierte Suspension hinzugegeben.

Nach einem Tag und regelmäßigem leichten Schwenken der verschlossenen Glasflasche wird die Suspension das erste Mal gefiltert. Dafür wird eine zweite Laborglasflasche auf dieselbe Art wie die Erste gereinigt, getrocknet und mit angefeuchtetem Ionenaustauschharz befüllt. Die Suspension wird dann möglichst ohne den Ionenaustauscher mit einer Spritze mit Kanüle aus der ersten Glasflasche entnommen. Dann wird die Kanüle gegen einen 5 µm-Celluloseacetat-Filter (Minisart, Sartorius Stedim Biotech GmbH) mit neuer Kanüle getauscht und die Suspension dann langsam in die neue Glasflasche gefiltert. Die neue Glasflasche ist dabei abgedeckt mit Parafilm[®], um das Eindringen von Staub über die Luft zu verringern. Der verwendete Filter muss regelmäßig gewechselt werden, um den Partikelverlust minimal zu halten. Nach einem weiteren Tag des regelmäßigen leichten Schwenkens der Flasche, kann die komplette Filterungsprozedur mit 1,2 µm-Filtern und an einem weiteren Tag mit 0,8 µm-Filtern wiederholt werden. Bei Partikelgrößen deutlich unter 200 µm wird auch noch eine letzte Filterung mit 0,45 µm-Filtern durchgeführt.

Die Partikelanzahldichte der neuen Stammsuspension wird dann mithilfe von drei bis fünf kristallinen Testproben bei verschiedenen Konzentrationen mit der statischen Lichtstreuung ermittelt.

Präparation in Supelco[®]-Probengläschen und Quarzzellen

Bei der Probenpräparation in zylindrischen 2 ml Supelco[®]-Probengläschen oder zylindrischen Quarzzellen (Hellma GmbH & Co. KG) handelt es sich um Standpräparationen für vollentsalzte Proben. [86] Die Supelco[®]-Probengläschen bestehen aus Borosilikatglas und haben Schraubverschlüsse aus Phenoplast mit einer Polytetrafluorethylen(Teflon)-Dichtung. Die Probengläschen haben nach Herstellerangaben einen äußeren Durchmesser von 12 mm und eine Höhe von 32 mm. Die Öffnung des Probengläschens sind 4,6 mm. Da die Wandstärke etwa 1 mm beträgt, kann von einem inneren Zylinder (ohne Schraubverschluss) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 25 mm ausgegangen werden. Diese Probengläschen werden als

Beobachtungsproben zur Einschätzung der Phasengrenzen in vollentsalztem Zustand genutzt. Sie sind ebenfalls geeignet zum Einsetzen in die SED und können dadurch zur Bestimmung der Partikelanzahldichte und für einschätzende Messungen in der TRS und DLS verwendet werden. Da es sich bei den Probengläschen nicht um optische Gläser handelt, sind sie nicht für präzise Messungen in der SED geeignet. Bei präzisen Messungen empfiehlt es sich deshalb, die Quarzzellen mit hoher optischer Qualität zu verwenden. Die zylindrischen Quarzzellen sind 200 mm lang und haben einen Innendurchmesser von 8 mm mit einer Quarzwandstärke von 1 mm.

Beim Befüllen der Probengläschen und Quarzzellen wird erst etwas Ionenaustauschharz eingefüllt und dann je nach gewünschter Partikelanzahldichte die nötige Menge an Stammsuspension und destilliertem und gefiltertem Wasser zur Verdünnung hinzugefügt. Um einen definierten Zustand in der Probe zu erreichen, darf keine Luftblase in der Küvette verbleiben und die Probe muss in einem Zeitraum von etwa zwei bis vier Wochen regelmäßig geschüttelt werden, bis sich eine reproduzierbare Kristallstruktur bildet. Erst dann kann von einem vollentsalztem Zustand gesprochen werden. Die 2 ml-Probengläschen werden mit dem Schraubverschluss nach unten aufgestellt, sodass der Ionentauscher sich im Deckel sammelt. Somit befindet sich der Ionentauscher genau dort, wo die einzige Ionenquelle im System sein könnte, nämlich da wo möglicherweise Luft und somit Kohlenstoffdioxid eintreten könnte (siehe hierzu Kapitel 3.2 „Geladene Kolloide“). Für möglichst gasdichte Proben hat es sich bei den 2 ml-Probengläschen bewährt, sie mit einem überstehenden konvexen Meniskus an Probe zu befüllen, dann eine Lage Teflonband ins Gewinde zu legen und sie fest zu verschließen.

Ein Nachteil der Standpräparation ist, dass die Partikelanzahldichte wie auch der Fremdionengehalt nicht definiert variiert werden kann. Dafür eignet sich jedoch die Probenpräparation im Kreislauf.

Pumpkreisläufe

Bei der Probenpräparation im Kreislauf handelt es sich um einen selbst gebauten Pumpkreislauf, bei dem es im Gegensatz zur vollentsalzten Standpräparation möglich ist, einen kontrollierten Salzgehalt in der Suspension einzustellen. Der Kreislauf eignet sich je nach Wahl der Quarzküvette zum Einsatz in der Lichtstreuung oder in der Mikroskopie. Für Messungen in der Kombinationslichtstreuanlage (Kapitel 4.4) wird eine zylindrische Quarzküvette, wie sie bei der Standpräparation beschrieben wurde, eingesetzt. Zusätzlich kommt ein in der eigenen Institutswerkstatt hergestellter Polymethylmethacrylat(PMMA)-Küvetteninsatz und PMMA-Küvettenkopf mit Anschlussmöglichkeit an den Kreislauf hinzu (siehe hierzu [44]). Durch Bohrungen in beiden PMMA-Teilen ist das Zu- und Abführen der Suspension sichergestellt. Der Küvetteninsatz lässt unten in der

Quarzküvette ein Messvolumen mit einer Höhe von 0,8 mm frei, was insbesondere für die Torsionsresonanzspektroskopie wichtig ist, da es ein Radius-zu-Höhen-Verhältnis von $\alpha = 0,5$ erzeugt. Für Mikroskopie-Messungen wird eine flache Durchfluss-Quarzzelle (Rank Brother Ltd.) mit einem inneren Beobachtungsvolumen von 1 mm x 10 mm x 75 mm oder 5 mm x 10 mm x 75 mm verwendet. In **Abbildung 85** im Anhang A.1 ist der Kreislauf mit flacher Quarzzelle im Einsatz am Mikroskop zu sehen.

Der Kreislauf besteht aus mehreren, miteinander über Perfluorethylenpropylen(FEP)-Schläuche (Innendurchmesser 1,5 mm, Bohlender GmbH) verbundene Komponenten und wurde nach R. Biehl [33] gebaut. In **Abbildung 11** ist eine Skizze des Kreislaufes mit einer zylindrischen Quarzküvette dargestellt. Zu den Komponenten des Kreislaufes zählen eine Quarzküvette mit PMMA-Küvetteninsatz und PMMA-Küvettenkopf, eine peristaltische Pumpe (TB, Meredos GmbH) mit Tygon®-Schlauch, ein Gefäß mit einer Leitfähigkeitsmesszelle (LR 325/01, WTW) und dem daran angeschlossenen Leitfähigkeitsmessgerät (Cond 340i, WTW), das Ionentauscher-Gefäß mit Ionentauscherharz und das Reservoir-Gefäß, bei dem wahlweise Wasser, Stammsuspension oder CO₂ zugeführt werden kann. Mit dem Ventil im Deckel [33] des Reservoirs lässt sich das Ionentauscher-Gefäß in den Kreislauf integrieren, um die Suspension zu deionisieren, oder das Ionentauscher-Gefäß aus dem Kreislauf ausschließen, um einen erhöhten Salzgehalt zu erreichen.

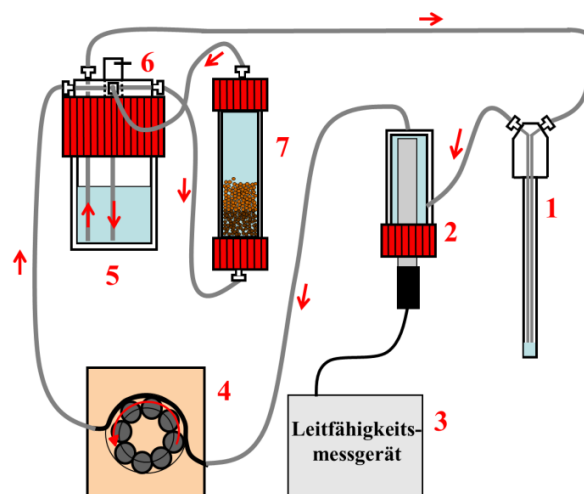


Abbildung 11 Skizze des Pumpkreislaufes. Die roten Pfeile zeigen die Flussrichtung der Suspension an. Die nummerierten Kreislaufkomponenten sind: zylindrische Quarzküvette (1), Leitfähigkeitsmesszelle (2) mit Leitfähigkeitsmessgerät (3), peristaltische Pumpe (4), Reservoir (5) mit Ventil-Deckel (6), das das Ionentauscher-Gefäß (7) in den Kreislauf ein- und ausschließen kann.

Präparation thermosensitiver Systeme

Für die Präparation thermosensitiver Systeme wurde je nach benötigter Zusammensetzung deionisierte Suspension mit einer 1 mM Natriumoctadecylsulfat(SOS)-Lösungen gemischt. Die SOS-Lösung wurde täglich frisch aus deionisiertem Wasser und SOS (CAS 1120-04-3, FUJIFILM Wako Chemicals Europe GmbH) angesetzt und bei 60 °C solange erhitzt und gerührt, bis sich das SOS gelöst hatte. SOS hat die Summenformel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SO}_4\text{Na}$ und ein Molekülgewicht von 372,54 g/mol. Die Strukturformel ist in **Abbildung 12** dargestellt.

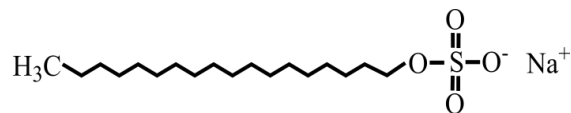


Abbildung 12 Strukturformel des Tensids Natriumoctadecylsulfat (SOS).

3.2 Geladene Kolloide

In den Versuchen mit geladenen Kolloiden wurden ausschließlich PnBAPS-Partikel verwendet, die als Stammsuspension, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, präpariert wurden. Für die Experimente ist weniger die Zusammensetzung der Kolloide als vielmehr die Größe und die Oberflächenladung aufgrund von dissoziierten Oberflächengruppen wichtig. Das gesplante Natriumpersulfat sitzt als $(-\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$ -Gruppe, über einen Sauerstoff verlinkt, an den Polymerenden. Die nach außen gerichteten Sulfat-Gruppen können zur Ladung des Kolloids beitragen, indem die Na^+ -Ionen in das umgebende Dispersionsmedium dissoziieren und eine $(-\text{SO}_3^-)$ -Oberflächengruppe zurück lassen. In einem geringeren Maße kann auch die eingesetzte Acrylsäure über die $(-\text{COOH})$ -Säuregruppen zur Oberflächenladung eines Kolloids beitragen. Dafür muss sich die in der Polymerkette eingebaute Säuregruppe an der Oberfläche des Kolloids befinden und ein basisches Dispersionsmedium vorliegen. Die Sulfat-Gruppen tragen stark zur Oberflächenladung bei, während die schwach-sauren Carboxylgruppen kaum dissoziiert vorliegen. [95,96]

Die PnBAPS-Partikel unterschiedlicher Partikelgrößen werden im weiteren Verlauf PnBAPSX mit dem vom Hersteller angegebene Partikeldurchmesser $X = [72; 80; 118; 122]$ bezeichnet. In **Tabelle 2** sind alle geladenen Partikelsorten mit ihrer jeweiligen Chargennummer, den durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten Partikeldurchmessern $2a$, den Größenpolydispersitätsindizes PI , den über Konduktometrie bestimmten Leitfähigkeits-Ladungszahlen Z_χ und den über Torsionsresonanzspektroskopie bestimmten Schermodul-Ladungszahlen Z_G gelistet. Die Größenpolydispersität konnte neben den Herstellerangaben auch über Röntgenkleinwinkelstreuung und über Kryo-

Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden und ist auch soweit vorhanden angegeben.

Tabelle 2 Übersicht über verwendete, geladene Partikelsorten.

Partikel	Chargen Nr.	2a [nm]	PI [%]	Z_χ	Z_G
PnBAPS72	GK101420001	77,8	0,104 ⁺	-	-
PnBAPS80	GK28764542	87,5	0,19 [▲] 0,08 ⁺ 0,035 [•]	513±3	365,1±2,3
PnBAPS118	GK2382 Typ1/90	107,7	0,051 [#] 0,053 ⁺ 0,05 [•]	-	379±10
PnBAPS122	ZK 2035/7348	130,3	0,03 [#] 0,019 ⁺ (SH45) 0,012 ⁺ (SH75A)	735,7±9,1	336±25

[#]Dynamische Lichtstreuung (Hersteller); [▲]Hydrodynamische Chromatographie (Hersteller);

⁺Röntgenkleinwinkelstreuung; [•]Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie; [•]Dynamische Lichtstreuung

Besonders auffällig ist das Partikelsystem PnBAPS118, das einen amorphen Festkörper bei niedrigen Partikelanzahldichten bildet (Kapitel 5.2 „Unerwartete Bildung eines amorphen Festkörpers bei kleinen Dichten“), genauso wie PnBAPS122, das Anomalien in der Kristallisationskinetik aufweist (Kapitel 5.3 „Weitere Anomalien für Standardsysteme mit Durchmessern um 120 nm“). Für die Ladungszahlen der PnBAPS122 gibt es die Vergleichswerte $Z_\chi = 743 \pm 38$ und $Z_G = 582 \pm 18$ von N. Lorenz [86], die etwa zehn Jahre zuvor ermittelt wurden. Im Rahmen der Ungenauigkeit sind die Leitfähigkeits-Ladungszahlen von hoher Übereinstimmung. Die Schermodul-Ladungszahl dagegen liegt bei den neueren Messungen 40 % niedriger.

Konduktometrie

Die Anzahl der Oberflächenladungen eines Kolloids wird durch die Ladungszahl beschrieben und kann über eine konduktometrische Messung bestimmt werden. Die Konduktometrie ist eine Methode zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Flüssigkeit.

Die gemessene Leitfähigkeit χ einer kolloidalen Suspension lässt sich durch die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Ionenspezies i beschreiben, wenn alle Beiträge additiv sind:

$$\chi = \sum_i eZ_i n_i \mu_i \quad (3.1),$$

mit der Elementarladung e , der Ladungszahl Z_i , der Anzahldichte n_i und der Mobilität μ_i . Die Ladung der in Wasser befindlichen Kolloide entsteht durch dissoziierte Oberflächengruppen. Die dissoziierten Ionen sind die Gegenionen. Nur ein Teil der Gegenionen ist frei beweglich und trägt zur messbaren Ladung und zur Wechselwirkung mit anderen Partikeln bei. Der andere Teil der Gegenionen ist kondensiert an der Partikeloberfläche und bewegt sich mit dem Partikel mit, ähnlich der Wassermoleküle bei der Beschreibung des hydrodynamischen Radius. Dabei gibt es einen ständigen Austauschprozess sowohl der freien als auch der kondensierten Gegenionen gegen andere Ionenspezies im Wasser. Unter der Annahme, dass neben den negativ geladenen Partikeln nur einwertige Ionen und Gegenionen in der Suspension vorliegen, ist die Leitfähigkeit nach D. Hessinger *et al.* folgendermaßen formuliert [49]:

$$\chi = n_p e Z_\chi (\bar{\mu}_+ + \mu_p) + c_s 1000 N_A e (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) + \chi_0 \quad (3.2),$$

mit der Partikelanzahldichte n_p , der effektiven Leitfähigkeits-Ladungszahl Z_χ , dem arithmetischen Mittel der Kationen-Mobilitäten $\bar{\mu}_+$, dem arithmetischen Mittel der Anionen-Mobilitäten $\bar{\mu}_-$, der Mobilität der Partikel μ_p , der Salzkonzentration c_s , der Avogadro-Zahl N_A und der Summe aus der Leitfähigkeit des Wassers und der Untergrund-Leitfähigkeit unbekannter kleiner Ionen χ_0 . Der erste Term beschreibt den Leitfähigkeitsbeitrag durch die Partikel und ihre positiven Gegenionen. Die Leitfähigkeits-Ladungszahl steht für die Anzahl der zur Ladung beitragenden Oberflächengruppen und gleichzeitig für die Anzahl der nicht-kondensierten freien Gegenionen. Der zweite Term beschreibt die Leitfähigkeit durch zusätzlich eingebrachte Salzionen im Wasser und der dritte Term steht für die Wasser- und Untergrund-Leitfähigkeit. Der letzte Beitrag ist stark präparationsabhängig. So ist bei vollentsalzten Systemen die Leitfähigkeit von chemisch reinem Wasser 0,055 $\mu\text{S/cm}$ bei 25 °C und es gibt keinen Untergrund-Beitrag. [49]

Der Tatsache geschuldet, dass sowohl die Gegenionen als auch Salzionen im Wasser aus unterschiedlichen Ionenspezies bestehen können, wird hier eine Mittelung über die jeweils für den Term relevanten Kationen-Mobilitäten $\overline{\mu_+}$ und der Anionen-Mobilitäten $\overline{\mu_-}$ durchgeführt:

$$\overline{\mu_{+/-}} = \frac{\sum_i \mu_i \frac{c_i 1000 N_A}{n_p}}{\sum_i \frac{c_i 1000 N_A}{n_p}} \quad (3.3),$$

mit der Konzentration c_i in mol/L und der Mobilität μ_i der jeweiligen Ionenspezies i . Häufig involvierte Kationen sind H^+ -Ionen mit einer Mobilität von $\mu_{H^+} = 36,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und Na^+ -Ionen mit $\mu_{Na^+} = 15,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Für die hier eingesetzten Probensysteme sind vor allem die Anionen-Mobilitäten des HCO_3^- -Ions mit $\mu_{HCO_3^-} = 4,61 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und des OH^- -Ions mit $\mu_{OH^-} = 15,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ relevant. Die Mobilität der Partikel wird angenähert mit $\mu_p \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. [49,97]

Die Leitfähigkeit durch eingebrachte Salzionen beschränkt sich hier vor allem auf die durch den Kontakt mit Luft oder reinem CO_2 dissoziierte HCO_3^- - und H^+ -Kohlensäure-Ionen. Ist eine Suspension in Kontakt mit CO_2 , löst sich das Gas unmittelbar im Wasser. Dort reagiert es zu einem Teil mit Wasser zu Kohlensäure (H_2CO_3), die wiederum zu HCO_3^- und H^+ dissoziieren kann. Weiterhin kann HCO_3^- zu CO_3^{2-} und H^+ dissoziieren, was jedoch unter Normalbedingungen aufgrund der niedrigen Dissoziationskonstante unwahrscheinlich ist. [98] Häufig lässt sich ein Kontakt zur Luft nicht absolut verhindern und selbst im Fall des Luftausschlusses und ständiger Deionisierung kann das gelöste neutrale Kohlenstoffdioxid-Gas Kohlensäure-Ionen generieren. Für eine realistische Einschätzung eines Systems kann eine Konzentration von $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ abgeschätzt werden. [49]

Für realistische Systeme, bei denen alle Na^+ -Gegenionen durch H^+ -Gegenionen ersetzt worden sind und das Wasser bis auf die bei der Autoprotolyse beteiligten H^+ - und OH^- -Ionen deionisiert wurde, ist keine Mittelung der Mobilitäten notwendig und Formel (3.2) reduziert sich zu [99]:

$$\chi = n_p e Z_\chi (\mu_{H^+} + \mu_p) + c_s 1000 N_A e (\mu_{H^+} + \mu_{HCO_3^-}) + \chi_0 \quad (3.4).$$

Bei hohen Partikelanzahldichten ist der Beitrag der Carbonatverunreinigung vernachlässigbar. Dann reduziert sich Formel (3.4) zu:

$$\chi = n_p e Z_\chi (\mu_{H^+} + \mu_p) + \chi_0 \quad (3.5).$$

In **Abbildung 13** sind Messergebnisse der Konduktometrie an vollentsalztem PnBAPS80 und vollentsalztem PnBAPS122 bei variablen n_p dargestellt. Aufgetragen ist die gemessene Leitfähigkeit abzüglich der Leitfähigkeit chemisch reinen Wassers über der Partikelanzahldichte. Aus der Steigung der Datenpunkte lässt sich für PnBAPS80 eine Ladungszahl pro Kolloid von $Z_\chi = 518 \pm 3$ und für PnBAPS122 eine Ladungszahl von $Z_\chi = 735,7 \pm 9,1$ bestimmen. Der von N. Lorenz [86] gemessene Wert von $Z_\chi = 743 \pm 38$ für die PnBAPS122 konnte somit im Rahmen der Abweichungen bestätigt werden. Weitere Methoden zur Bestimmung der Ladungszahl von Partikeln sind die Titration und die Torsionsresonanzspektroskopie. Letzteres ist in Kapitel 4.4.2 „Elastizitätsmessung“ beschrieben.

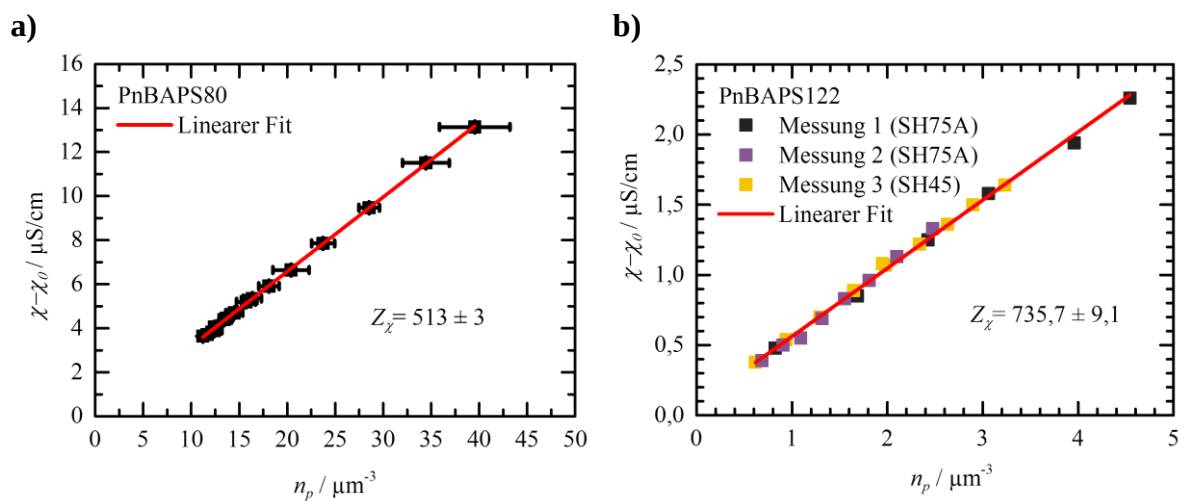


Abbildung 13 Konduktometrische Messdaten mit linearem Fit. **a)** PnBAPS80 mit einem aus dem Mischverhältnis von Wasser-zu-Suspension berechneten n_p . **b)** PnBAPS122 mit einem durch die Lichtstreuung bestimmten n_p . Die drei Messungen wurden durch drei unterschiedliche Personen durchgeführt und sowohl mit den Partikeln der Stammsuspension SH45 als auch mit SH75A.

Für die Messungen wurden die Suspensionen über einen Kreislauf (Kapitel 3.1 „Pumpkreisläufe“) so lange deionisiert bis sich für eine Partikelanzahldichte ein konstanter Wert eingestellt hatte. Eingesetzt wurde die Leitfähigkeitsmesszelle LR 325/01 (WTW) mit einer Zellenkonstante von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und einem Einsatzbereich von $0,001 \mu\text{S}/\text{cm}$ bis $200 \mu\text{S}/\text{cm}$. Über das Leitfähigkeitsmessgerät (Cond 340i, WTW) konnten die Leitfähigkeitswerte entweder direkt abgelesen werden oder mit der Software Multilabpilot automatisch aufgenommen werden.

Transmissionselektronenmikroskopie

Will man sich Kolloide mit einem Durchmesser unterhalb des Auflösungsvermögens von Lichtmikroskopen von etwa 200 nm ansehen, bietet sich die Transmissionselektronenmikroskopie als Methode an. Dabei werden Partikel auf Trägernetzchen aus Kupfer aufgebracht, mit fokussierten Elektronen bestrahlt und Beugungsbilder in Transmission aufgenommen. [100] Durch eine Auswertung von Transmissionselektronenmikroskop-Bildern (TEM-Bildern) von Kolloiden kann die Größe und die Größenpolydispersität bestimmt werden.

Alle Messungen wurden entweder an dem Transmissionselektronenmikroskop Tecnai 12 (FEI, Thermo Fischer Scientific) oder Tecnai G2 Spirit (FEI, Thermo Fischer Scientific) mit jeweils einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Ersteres befindet sich am Institut für Zoologie der Johannes Gutenberg-Universität und ist mit einer LaB6-Kathode als Elektronenemitter und einer CMOS-Kamera (4k x 4k, TVIPS GmbH) ausgestattet. Das zweite TEM steht am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität und ist mit der gleichen Kathode und einer CCD-Kamera (2k x 2k, Gatan, Inc.) ausgestattet.

Die Probenpräparation kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden. In allen Fällen wurden die Proben auf kohlenstoffbeschichteten Kupfernetzchen (S160, Plano GmbH) aufgebracht, deren Oberfläche unmittelbar vorher durch ein Sauerstoff-Plasma für 30 s bei 25 mA (K100X Glow Discharge, Quorum Technologies Ltd) aktiviert wurde. Die einfachste Probenpräparation ist das Eintrocknen, bei dem ein Tropfen einer verdünnten Suspension ($< 1 \mu\text{m}^{-3}$) auf ein TEM-Netzchen aufgetragen und dort belassen wird bis die Flüssigkeit verdampft ist. Hinsichtlich des Vorhabens, die Partikel auf ihre Größe und Größenpolydispersität auszuwerten, ist das Eintrocknen nur bei formstabilen Partikeln sinnvoll. Bei PnBAPS-Partikeln handelt es sich jedoch um weiche Polymere, die ihre Form ohne die Wasserumgebung ändern. Aus dem Grund bietet sich ein formunterstütztes Eintrocknen durch ein Kontrastmittel an, das sich am Rand eines Kolloids während des Eintrocknens sammelt und eine Verbreiterung des Partikels entgegenwirken würde. Die Methode der Negativkontrastierung (engl.: *negative staining*) wurde hier mit einer 2 %igen Uranylacetat(UAc)-Lösung durchgeführt. Dafür wurden sowohl 5 μL der verdünnten Suspension als auch 5 μL der UAc-Lösung auf dem TEM-Netzchen platziert, bevor die Flüssigkeit mit einem Filterpapier seitlich abgezogen wurde. [101]

In **Abbildung 14a)** ist eine PnBAPS118-Probe nach der Negativkontrastierung mit UAc gezeigt. Auf die weitere Auswertung dieser Messung und der Methode an sich wird in Kapitel 5.2 „Unerwartete Bildung eines amorphen Festkörpers bei kleinen Dichten“ eingegangen.

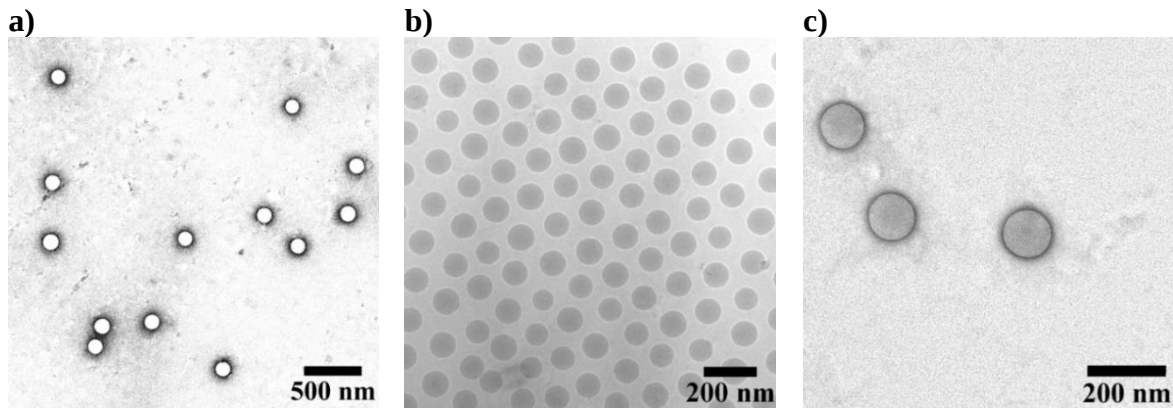


Abbildung 14 TEM-Bilder von PnBAPS118-Partikel nach **a)** einer Negativkontrastierung mit UAc, **b)** einer Vitrifizierung und **c)** einer Negativkontrastierung für 30 min mit RuO₄.

Eine andere Präparationsmethode, die aufwändiger und schwieriger ist, jedoch den Form-erhalt der Partikel garantiert, ist die Vitrifizierung. Dabei wird eine dünne Schicht einer wässrigen Probe auf einem TEM-Netzchen rapide abgekühlt und so das Wasser in ein amorphes Eis überführt. Dadurch kommt es zu keiner Volumenausdehnung des Wassers während des Gefrierens und die Partikel werden unverändert eingefroren. Diese Präparation verlangt auch im weiteren Verlauf eine Handhabung der Probe bei Temperaturen von -170 °C und eine Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie. Für die Vitrifizierung wurde das Gerät Cryoplunge CP3 (Gatan, Inc) verwendet. Im ersten Schritt wurde dabei ein TEM-Netzchen in den Cryoplunge mit gesättigter Luftfeuchtigkeit eingesetzt und 5 µL einer verdünnten Probe aufgebracht. Im nächsten Schritt wurden automatisiert Filterpapiere 1,5 s lang beidseitig an das TEM-Netzchen mit der Probe gedrückt, bevor die Probe mit einem dünnen Restfilm der Suspension in flüssiges Ethan geschossen wurde. Die vitrifizierte Probe wurde daraufhin in flüssigem Stickstoff gelagert und in einer stickstoffgekühlten TEM-Halterung vermessen. Sowohl in der zuvor gezeigten **Abbildung 14b)** als auch in **Abbildung 15a)** und **b)** sind Kryo-TEM-Bilder vitrifizierter Proben abgebildet.

Die Homogenität der Zusammensetzung von Partikeln kann mit selektiver Negativkontrastierung überprüft werden. Für die PnBAPS-Partikel mit Polymerketteneinheiten aus Styrol und n-Butylacrylamid mit unbekannter Anordnung wurde RuO₄-Dampf verwendet. Besonders reines Polystyrol lässt sich gut mit RuO₄ einfärben, jedoch auch viele andere Polymere zu unterschiedlichen Graden. [102] Für reines Poly-n-butylacrylamid liegen keine Versuche zu Negativkontrastierung vor, weshalb eine

Versuchsreihe mit unterschiedlich langen Färbzeiten mit dem Ziel durchgeführt wurde, eine Struktur der Zusammensetzung für den Fall sehen zu können, dass die beiden Komponenten unterschiedlich schnell und stark gefärbt werden. Dafür wurde 5 μL einer verdünnten Suspension auf das oberflächen-aktivierte TEM-Netzchen aufgebracht. Nach wenigen Sekunden wurde dann die Flüssigkeit seitlich mit einem Filterpapier entzogen. Anschließend wurde die Probe mit Klebeband an einem Objektträger fixiert und über eine 5 %ige RuO_4 -Lösung für unterschiedliche Zeiten gehängt. In der zuvor dargestellten **Abbildung 14c)** ist eine PnBAPS118-Probe mit einer ersten leichten Einfärbung nach einer Färbzeit von 30 min gezeigt. Alle Proben davor zeigten keine Ansätze einer Negativkontrastierung, die sich durch heller werdende Partikel im Vergleich zur dunkler werdenden direkten Umgebung zeigen würde. Es konnte in keinem der Bilder eine Phasenseparation der Polymere gefunden werden, was entweder darauf zurück zu führen ist, dass beide Polymerketteneinheiten gleich schnell und stark durch RuO_4 eingefärbt werden oder auf eine homogene Verteilung der Polymerbausteine. Neben PnBAPS118 wurden auch die PnBAPS80 und PnBAPS122 mit dem Kryo-TEM ohne Negativkontrastierung untersucht. In **Abbildung 15** sind ausgewählte Ergebnisse dieser Messungen dargestellt.

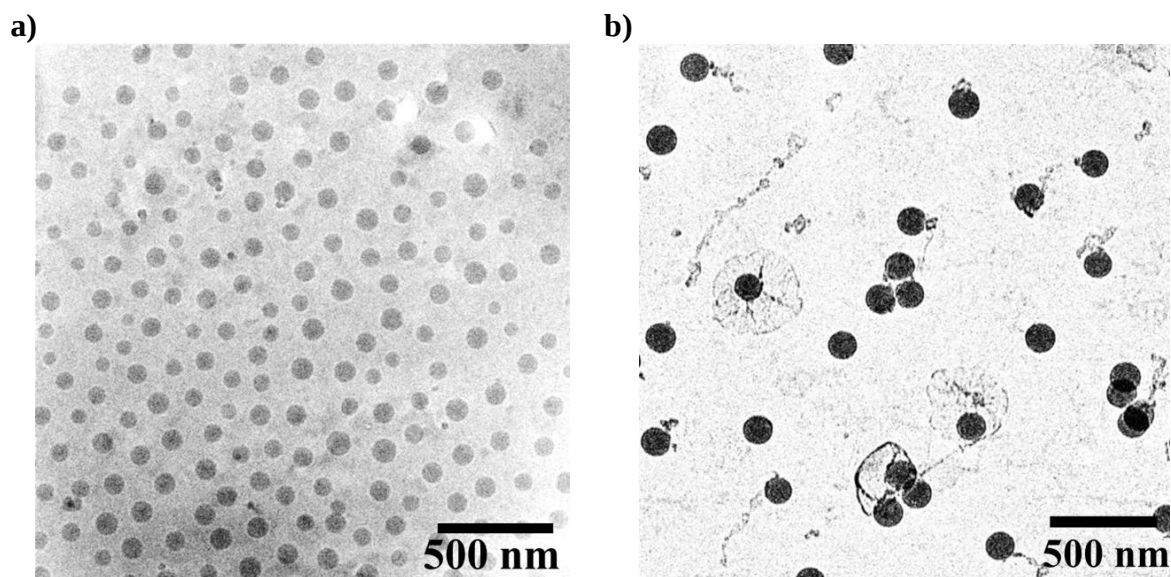


Abbildung 15 Kryo-TEM-Bilder von a) PnBAPS80 und b) PnBAPS122. Der weniger starke Kontrast im linken Bild im Vergleich zum rechten ist bedingt durch die Dicke der amorphen Eisschicht und die Fokussierung des Elektronenstrahls. Ein stark fokussierter Elektronenstrahl bringt mehr Energie pro Fläche ein, wodurch es lokal zur Überhitzung und zur Umwandlung von amorphem in kristallines Eis kommen kann, was die Flecken um einige der Partikel im rechten Bild erklärt.

Phasendiagramm

Mit einem Phasendiagramm lässt sich eine charakterisierte Partikelsorte bezüglich ihrer Phasen graphisch darstellen. Eine Möglichkeit ist die Darstellung der Phasenübergänge bei variabler Partikelanzahldichte n_p und variabler Konzentration des zusätzlichen Salzes c_s . In **Abbildung 16** sind zwei solcher Diagramme für die Partikelsorte PnBAPS122 dargestellt. Das schwarze Diagramm zeigt Messdaten von N. Lorenz aus [86] und die gelben Messdaten eine neue Messung der gleichen Partikel sieben Jahre später. Die jeweils untere durchgezogene Linie deutet die Phasengrenze zwischen kristalliner Phase und der Koexistenz von kristalliner und fluiden Phase an. Die jeweils obere Linie deutet die Phasengrenze zwischen der Koexistenz und der fluiden Phase. Die Bestimmung der Phasengrenzen erfolgte durch statische Lichtstreu-Experimente und optische Begutachtung der Probe. Für die Erstellung eines Phasendiagramms wurde die Probe im Kreislauf präpariert, sodass eine ständige Kontrolle der Ionenkonzentration möglich war.

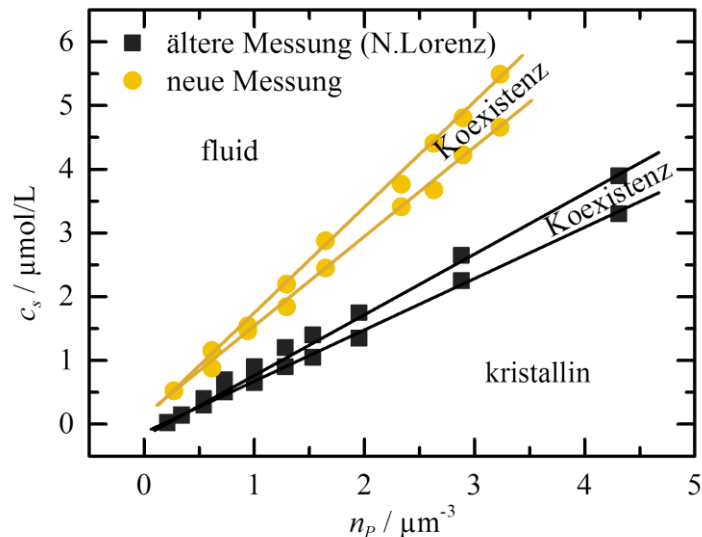


Abbildung 16 Phasendiagramm der PnBAPS122 entnommen aus [86] (schwarz) und erneute Bestimmung der Phasengrenzen sieben Jahre später (gelb). Die jeweils untere Linie zeigt den Phasenübergang von kristallin zur Koexistenz von kristallin und fluid. Die jeweils obere Linie zeigt den Phasenübergang von der Koexistenz zum Fluid. Die Bestimmung der Phasengrenzen erfolgte durch statische Lichtstreu-Experimente und optische Begutachtung der Probe. Die Probe wurde im Kreislauf mit einer ständigen Kontrolle der Leitfähigkeit präpariert.

Beide dargestellten Phasendiagramme zeigen einen etwa gleichbreiten Koexistenz-Bereich, der mit höherer n_p zunehmend breiter wird. Es gibt jedoch eine Diskrepanz der Messungen in der Lage und Steigung der Phasengrenzen. Bei der neuen Messung scheint, aufgrund der Phasengrenzen bei höheren Salzgehalten, eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Partikeln vorzuliegen. Da sich die Leitfähigkeits-Ladungszahlen mit $Z_\chi = 735,7 \pm 9,1$ der neuen Messung und $Z_\chi = 743 \pm 38$ [86] der alten Messung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidet, könnte der Unterschied durch eine

unterschiedliche Präparation erklärt werden. Beide Messungen wurden in Kreislaufpräparation jedoch mit zwei unterschiedlichen Kreisläufen gemessen. Da die Leitfähigkeit (**Abbildung 11** in Kapitel 3.1) in einer auf die Messzelle folgenden Zelle gemessen wird, könnte ein zusätzlicher Eintrag an CO_2 unmittelbar nach der Messzelle die Leitfähigkeit erhöhen, ohne dass die Probe dadurch beeinflusst würde. Dadurch würde immer eine höhere Salzkonzentration gemessen werden als tatsächlich in der Messzelle vorhanden ist, was zu einer Verschiebung des Phasendiagramms zu höheren Werten führen würde.

Neben dem oben vorgestellten $c_s(n_p)$ -Phasendiagramm bietet ein RKG-Phasendiagramm eine Darstellung unter Berücksichtigung des experimentell bestimmten Debye-Hückel-Potentials der Partikel und mit der Darstellung von theoretisch vorhergesagten Phasengrenzen. In Kapitel 2.1 „Geladene Kolloide“ ist diese Art von Darstellung im Detail beschrieben.

3.3 Thermosensitive Kolloidsysteme

Bei den Untersuchungen zu thermosensitiven Kolloidsystemen sind sowohl einige der bereits erwähnten geladenen Partikelsorten, als auch weitere Partikelsorten eingesetzt worden. Als Tensid wurde Natriumoctadecylsulfat (SOS, engl.: *sodium octadecyl sulfate*) verwendet, das sich gelöst in Wasser in ein Na^+ -Kation und ein Octadecylsulfat(OS^-)-Anion aufspaltet. Dabei handelt es sich um ein anionisches Tensid mit einer Alkylkette von achtzehn Kohlenstoffatomen und einer hydrophilen Sulfat-Kopfgruppe.

Die **Tabelle 3** gibt einen Überblick über die in thermosensitiven Systemen verwendeten Partikelsorten mit ihren jeweiligen Chargennummern, den Partikeldurchmessern $2a$, den Größenpolydispersitätsindizes PI , den Leitfähigkeits-Ladungszahlen Z_χ und den Schermodul-Ladungszahlen Z_G . Die Größenpolydispersität konnte neben den Herstellerangaben auch über Röntgenkleinwinkelstreuung und dynamische Lichtstreuung bestimmt werden und ist soweit vorhanden angegeben. Bei den PS5043B und PS#3 handelt es sich um Polystyrol-Partikel, die eigens im Labor von J. Yamanaka an der Nagoya City University in Japan hergestellt wurden.

Tabelle 3 Übersicht über verwendete Partikelsorten in thermosensitiven Systemen.

Partikel	Chargen Nr.	$2a$ [nm]	PI [%]	Z_χ	Z_G
PnBAPS80	GK 2876 4542	87,5	0,19 [#] 0,08 ⁺	513±3	365,1±2,3
PS5043B	Labor von J. Yamanaka	430	0,125 [•]	2166	-
PS#3	Labor von J. Yamanaka	103	-	-	-

[#]Dynamische Lichtstreuung (Hersteller); ⁺Röntgenkleinwinkelstreuung; [•]Dynamische Lichtstreuung

Die konduktometrischen Messungen zu den in **Tabelle 3** angegebenen Leitfähigkeits-Ladungszahl der PS5043B sind in **Abbildung 17a)** dargestellt. Aus der Steigung der linearen Anpassungsfunktion kann mit Formel (3.5) die Leitfähigkeits-Ladungszahl berechnet werden. In **Abbildung 17b)** ist ein Kryo-TEM-Bild der PS5043B illustriert.

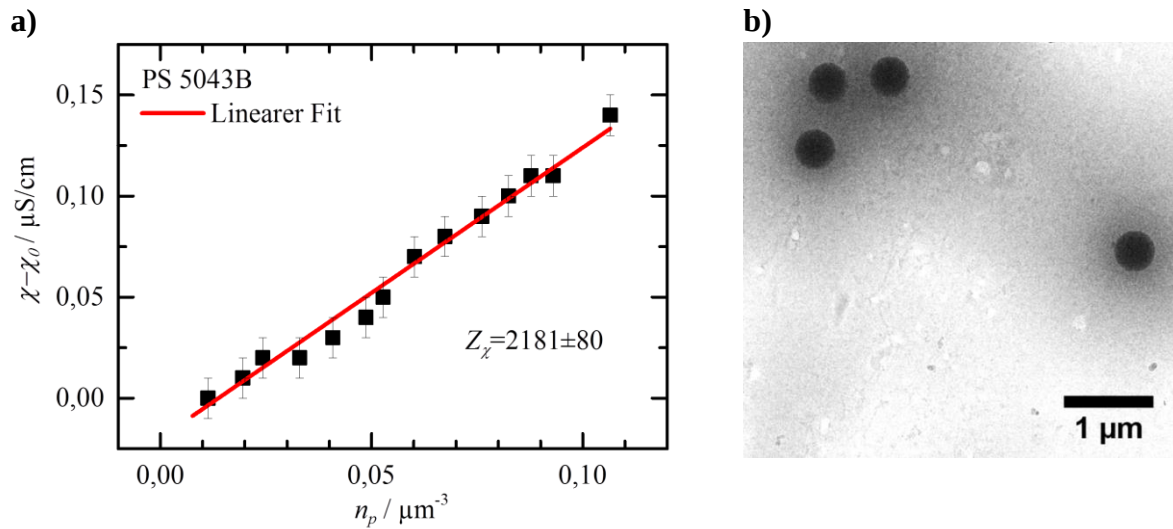


Abbildung 17a) Konduktometrische Messdaten der PS5043B mit linearem Fit. Die Partikelanzahldichte n_p ist aus dem Mischverhältnis von Wasser-zu-Suspension berechnet.

b) Kryo-TEM Bild von PS5043B.

Charakterisierung des Tensids

Neben der Charakterisierungen der Partikel für thermosensitive Systeme wurde ebenfalls das Tensid SOS untersucht. Von besonderem Interesse war hier die temperaturabhängige Löslichkeit des Tensids und die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC, engl.: *critical micelle concentration*). Die CMC ist die Konzentration, bei der eine kritische Konzentration erreicht ist und ab der das Tensid Aggregate in Form von Mizellen bildet. Bei einer Mizellbildung in Wasser sammeln sich die Alkylketten der Tenside in der Mitte der Mizelle, sodass die hydrophilen Kopfgruppen nach außen gerichtet eine Grenzfläche bilden. [103] Mit der konzentrationsabhängigen Konduktometrie des gelösten Tensids lässt sich die CMC über die Williams-Methode bestimmen. [104] Bei der Methode wird der Schnittpunkt von zwei linearen Anpassungsfunktionen als CMC definiert. In **Abbildung 18a**) sind die Leitfähigkeitsmessungen bei unterschiedlichen SOS-Konzentrationen c_{SOS} für die Temperaturen 10 °C, 25 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C dargestellt. Die nach der Williams-Methode bestimmten CMC sind für die unterschiedlichen Temperaturen in **Abbildung 18b**) aufgeführt. Mit zunehmender Temperatur wandert die CMC zu höheren Konzentrationen. An die Daten lässt sich eine Funktion der Form $\ln(y)=a+bx+c/x$ anpassen. [105]

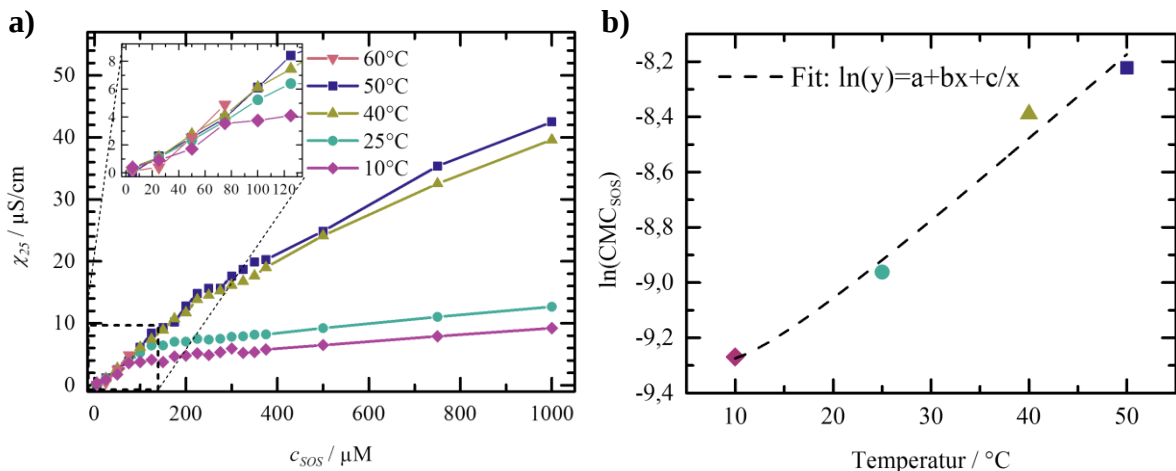


Abbildung 18a) Konzentrationsabhängige Konduktometrie an SOS-Lösungen bei 10 °C, 25 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C. Oben links in der Graphik sind die Datenpunkte bei kleinen Konzentrationen vergrößert dargestellt. Die Leitfähigkeit ist auf einen Wert bei 25 °C umgerechnet χ_{25} unter der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit um 2 %/° verändert. **b)** Temperaturabhängige CMCs für das Tensid SOS in mol/L mit polynomischer Anpassungsfunktion. Die Werte wurden jeweils aus dem Schnittpunkt von zwei linearen Anpassungsfunktionen an den Leitfähigkeitsdaten bestimmt.

Grundsätzlich empfiehlt es sich für Experimente mit thermosensitiven Systemen mit der Konzentration des Tensids unterhalb der CMC zu bleiben, um keine zusätzlichen Effekte aufgrund der geladenen Mizellen zu initiieren.

Charakterisierung des thermosensitiven Systems PnBAPS80+SOS

Für die Charakterisierung des PnBAPS80+SOS-Systems wurde zum einen eine Titration an reinem PnBAPS80 (**Abbildung 19a**) und zum anderen konzentrationsabhängige Leitfähigkeitsmessungen an SOS in Wasser und an SOS mit PnBAPS80 durchgeführt (**Abbildung 19b**). Mithilfe der Titration lässt sich die Anzahl an Oberflächengruppen, die Anzahl an dissoziierten Oberflächengruppen sowie die effektive Leitfähigkeits-Ladungszahl bestimmen. [49] Wenn die Zusammensetzung und die Präparation der Partikel bekannt sind, so lässt sich auch zwischen unterschiedlichen Oberflächengruppen unterscheiden. Bei den Leitfähigkeitsmessungen an der SOS-Lösung mit und ohne Partikel lässt sich das Adsorptionsverhalten einschätzen.

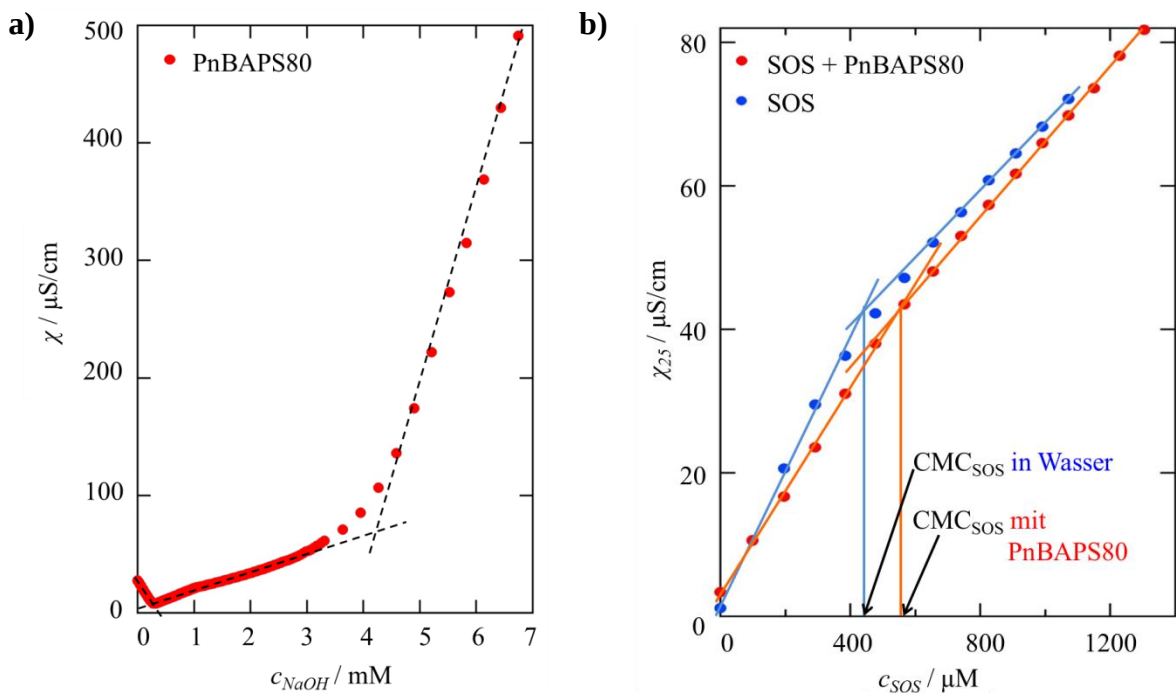


Abbildung 19a) Titrationsmessungen an PnBAPS80 mit $n_p = 72 \mu\text{m}^{-3}$ unter Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH). Die schwarzen gestrichelten Linien sind zur Verdeutlichung der Steigung.

b) Konzentrationsabhängige Konduktometrie an in Wasser gelöstem SOS und an einer PnBAPS80-Suspension mit $n_p = 3,6 \mu\text{m}^{-3}$ und mit SOS bei jeweils 60 °C. Die Leitfähigkeit χ_{25} ist auf einen Wert bei 25 °C umgerechnet unter der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit um 2 %/° verändert. (Beide Abbildungen wurden freundlicherweise von J. Yamanaka zur Verfügung gestellt.)

Aus der Titrationsmessung in **Abbildung 19a**) lässt sich ein Minimum bei 0,3 mM NaOH und danach eine deutliche Steigungsänderung bei 4 mM NaOH erkennen. Aus dem vollentsalzten Zustand werden mit zunehmender NaOH-Konzentration c_{NaOH} alle H^+ -Gegenionen durch OH^- -Ionen neutralisiert und durch Na^+ -Gegenionen ersetzt. Dadurch sinkt die mittlere Kationen-Mobilität im ersten Term der Formel (3.2) und somit auch die Leitfähigkeit der Suspension. Aus dem y-Achsenabschnitt bei 27 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lässt sich eine effektive Leitfähigkeits-Ladungszahl Z_χ von 567 ± 42 bestimmen. Aus der Steigung

$d\chi/dc_{NaOH}$ vor dem Minimum lässt sich die Anzahl an dissoziierten Oberflächengruppen Z ohne NaOH-Zugabe mit folgendem Zusammenhang ermitteln [49]:

$$Z = n_p e Z_\chi (\mu_{Na+} - \mu_{H+}) \frac{dc_{NaOH}}{d\chi} \frac{1000 \cdot N_A}{n_p} \quad (3.6).$$

Mit Formel (3.6) ergibt sich eine Anzahl der dissoziierten Oberflächengruppen ohne NaOH von 1570 ± 260 .

Das Minimum wird in der Titration als Äquivalenzpunkt bezeichnet, da dort die Anzahl der OH^- der Anzahl der H^+ entspricht. Die Leitfähigkeit fällt dort nicht absolut auf Null ab, da immer noch Leitfähigkeitsbeiträge durch Na^+ -Ionen, die Partikel selbst und H^+ - wie auch OH^- -Ionen aufgrund der Autoprotolyse von Wasser vorhanden sind. Unter der Annahme, dass nur Sulfat-Gruppen bis zum Minimum ionisiert wurden, kann aus der NaOH-Konzentration am Äquivalenzpunkt die Anzahldicke aller Sulfat-Oberflächengruppen in der Suspension bestimmt werden. Diese beträgt $0,3 \text{ mM} \cdot 1000 \cdot N_A = 1,8 \cdot 10^5 \mu\text{m}^{-3}$ mit $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Bei einer Partikelanzahldichte von $72 \mu\text{m}^{-3}$ bedeutet das eine Anzahl von 2500 ± 420 Sulfat-Gruppen pro Partikel. Von den 2500 Sulfat-Gruppen sind 1570 Gruppen dissoziiert und davon tragen nur 567 Gruppen zur Ladung der Partikel bei.

Ab dem Äquivalenzpunkt wird die Suspension basischer. Die Steigungsänderung bei 4 mM NaOH deutet darauf hin, dass zwischen dem Minimum und der Steigungsänderung schwache Säuregruppen ionisiert werden und eine OH^- -Anreicherung stattfinden kann. [106] Bei den schwachen Säuregruppen handelt es sich um die in Kapitel 3.2 „Geladene Kolloide“ erwähnten Carboxyl-Gruppen. Da die Carboxyl-Gruppen jedoch erst unter basischer Bedingung einen Beitrag zur Oberflächenladung leisten, werden sie nicht weiter berücksichtigt.

Bei thermosensitiven Systemen hat sowohl die Versalzung als auch das Aufladen der Partikel durch SOS einen Einfluss. So erwartet man, dass vor allem die Leitfähigkeit einer SOS-Lösung bei Zugabe von geladenen Kolloiden höher liegt als ohne Kolloide. Die Messdaten in **Abbildung 19b)** zeigen jedoch bei einer gleichen SOS-Konzentration eine niedrigere Leitfähigkeit durch die Zugabe von geladenen Kolloiden. Dies würde sich nur erklären lassen, wenn mehr SOS an den Partikeln adsorbiert wird und zwar in einem nicht dissoziierten Zustand, sodass der zusätzliche Leitfähigkeitsbeitrag durch die geladenen Kolloide und ihre Gegenionen überkompensiert wird. Nach der konduktometrischen Messung der PnBAPS80 in **Abbildung 13a)** liegt die Leitfähigkeit für $n_p = 3,6 \mu\text{m}^{-3}$ bei etwa $1 \mu\text{S/cm}$ und wäre somit gering genug, um diese Art von Überkompensierung zu ermöglichen.

Die Adsorption erklärt ebenso, dass mehr SOS bei Vorhandensein von Partikeln benötigt wird, um die CMC_{SOS} zu erreichen. Es lässt sich bei 60 °C eine CMC_{SOS} in reinem Wasser zu 442 μM und in einer PnBAPS80-Suspension mit $n_p = 3,6 \mu m^{-3}$ zu 558 μM bestimmen. Die Differenz der beiden CMC_{SOS} ist somit 116 μM und gibt Aufschluss über die maximale Adsorptionsmenge. Aus der Differenz ergeben sich 19405 ± 1700 maximal adsorbierte SOS-Moleküle pro Partikel bei 60 °C. Es ist zu erwarten, dass bei Verringerung der Temperatur die Löslichkeit von SOS gesenkt wird und mehr SOS adsorbiert wird. Dieser konduktometrischen Messung zufolge rekombinieren die im Wasser befindlichen dissoziierten Tenside wieder mit ihren Gegenionen, wenn sie an einer Oberfläche adsorbieren. Somit dürfte der Effekt der temperaturabhängigen Variation der Partikelwechselwirkung überwiegend aufgrund von Versalzung und eventuell auch Abschirmung von Oberflächenladung durch adsorbierte Moleküle erfolgen.

Für die Kombination von PnBAPS80 mit $n_p = 72 \mu m^{-3}$ und 35 μM SOS lässt sich wie in **Abbildung 20** zeigen, dass eine wiederholte Kristallisation bei 5 °C und ein Schmelzen bei 60 °C des Systems erreicht werden kann. Die Reflexionsspektroskopie-Daten zeigen bei der niedrigen Temperatur ein scharfes Beugungsmaximum bei 571 nm, das bei hoher Temperatur in einen breites fluides Maximum übergeht. Die vier Messungen sind für eine bessere Übersicht entlang der y-Achse zueinander verschoben.

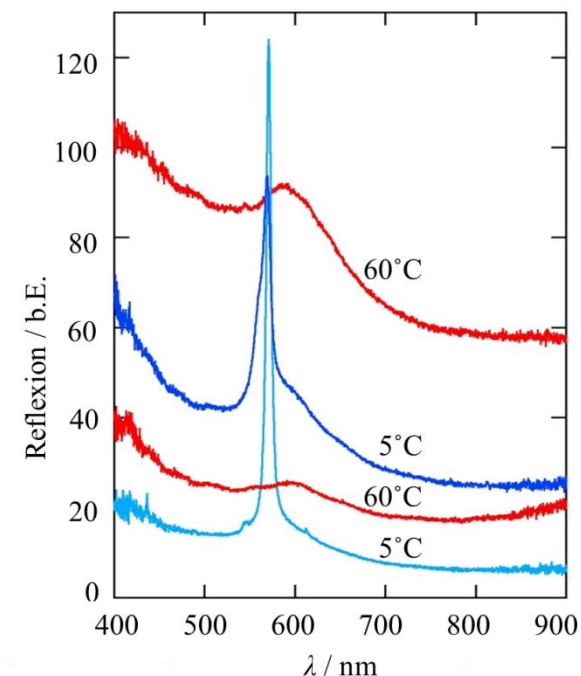


Abbildung 20 Temperaturabhängige Reflexionsspektroskopie an dem thermosensitiven System aus PnBAPS80 mit $n_p = 72 \mu m^{-3}$ und 35 μM SOS bei 5 °C und 60 °C. Das System zeigt wiederholt beim Abkühlen auf 5 °C einen scharfes Beugungsmaximum bei etwa 570 nm. (Freundlicherweise von J. Yamanaka zur Verfügung gestellt.)

4 Versuchsaufbauten und Messtheorie

In diesem Kapitel werden alle durchgeführten Experimente zur Streuung von elektromagnetischen Wellen an Kolloiden beschrieben. Dies umfasst den Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sowie teilweise die Auswertung der Messdaten. Das für die Versuche und deren Auswertung notwendige Verständnis an Lichtstreuungstheorie ist dem allen vorangestellt.

4.1 Lichtstreuungstheorie

Treffen elektromagnetische Wellen im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen ca. 390 nm und ca. 780 nm auf Kolloide, so kommt es zur Lichtstreuung. [107] Analysen des Streulichtes ermöglichen es dann, kolloidale Systeme strukturell und kinetisch zu untersuchen. Eine exakte Beschreibung der Interaktion einer elektromagnetischen Welle mit einem Partikel, das aus vielen tausend Atomen besteht, würde den Formalismus der Quantenfeldtheorie verlangen und wäre unlösbar mit den heutigen Methoden. Für sehr kleine Partikel wurde das Problem jedoch schon im Jahr 1871 von Lord Rayleigh auf einem klassischen Weg gelöst, welches in vielerlei Literatur im Detail nachgelesen werden kann. [108,41,109] Im Folgenden werden einige grundlegende Formeln beschrieben.

Streuung an einem Partikel

Für den hier beschriebenen Fall ist nur die elektrische Komponente der elektromagnetischen Welle von Bedeutung und wird beschrieben durch:

$$E_i = \vec{p}_i E_0 \exp[i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)] \quad (4.1),$$

mit dem einfallenden elektrischen Feld E_i , dem Einheitsvektor mit der Polarisationsrichtung $\vec{p}_i$, der Amplitude E_0 , der Frequenz ω , dem einfallenden Wellenvektor $\vec{k}_i$, der Zeit t und dem Ort $\vec{r}$. Der Parameter i steht hier für die imaginäre Einheit $i^2 = -1$. Kommt es zur Streuung an einem Partikel, wird von einer quasi-elastischen Streuung ausgegangen, sodass die Länge des einfallenden Wellenvektors k_i dem gestreuten Wellenvektor k_s entspricht:

$$k_i = k_s = \frac{2\pi n_{med}}{\lambda} \quad (4.2),$$

mit der Wellenlänge λ und dem Brechungsindex des Dispersionsmediums n_{med} . Dabei ist die Streuung an den Molekülen des Dispersionsmediums vernachlässigbar gering im Gegensatz zu der Streuung an den Partikeln. Der Streuvektor $\vec{q}$ wird definiert als

Differenz aus $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_s$. Innerhalb derselben Streuebene mit dem Streuwinkel θ zwischen transmittiertem Licht und gestreutem Licht ergibt sich für die Länge des Streuvektors:

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n_{med}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.3).$$

Unter der Voraussetzung, dass es sich um ein nicht-magnetisches, nicht-leitendes und nicht-absorbierendes Streumedium mit einer gemittelten dielektrischen Konstante $\varepsilon_0 = n^2$ handelt und nur vertikal polarisierte Wellen betrachtet werden, definiert sich der elektrische Anteil der gestreuten Welle E_s zu:

$$E_s = \frac{-k_s^2 E_0}{4\pi D \varepsilon_0} \exp[i(k_s D - wt)] \cdot \vec{p}_s \cdot \delta\vec{\varepsilon}(\vec{q}, t) \cdot \vec{p}_i \quad (4.4),$$

mit dem Abstand zwischen Streuvolumen und Detektor D , dem Fluktuations-Tensor der dielektrischen Konstante $\delta\vec{\varepsilon}(\vec{q}, t)$ und dem Einheitsvektor mit der Polarisationsrichtung der gestreuten Welle $\vec{p}_s$. Die drei letzteren Terme der Formel beschreiben den Anteil von in $\vec{p}_s$ -Richtung polarisiertem Licht, das ausgehend von einer Polarisationsrichtung $\vec{p}_i$ gemäß dem Fluktuations-Tensor gestreut und durch einen Polarisationsfilter selektiert gemessen wird.

Die gemessene Intensität durch einen Detektor $I(\vec{q})$ ist proportional zu $\langle E_s^*(D, 0) E_s(D, t) \rangle$, dadurch lässt sich für sphärosymmetrische Teilchen das Zeit-und-Ensemble-Mittel der kohärenten Intensität $\langle I(\vec{q}) \rangle$ ableiten [108]:

$$\langle I(\vec{q}) \rangle = I_0 b^2(\vec{q}) \sum_j^N \sum_k^N \langle \exp[i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \rangle = I_0 N b^2(0) P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (4.5),$$

mit der durch den verwendeten Streuaufbau bestimmte Intensität I_0 , die Anzahl der Partikel im Streuvolumen N , das Streuvermögen eines Partikels $b(\vec{q})$ und das Streuvermögen in Vorwärtsrichtung $b(0)$, dem Partikelformfaktor $P(\vec{q}) = b^2(\vec{q})/b^2(0)$ und dem Strukturfaktor $S(\vec{q})$.

Abhängig von dem Verhältnis des Partikelradius a zur Wellenlänge λ und dem Brechungsindexverhältnis der Partikel zum Dispersionsmedium n/n_{med} kommt es zu unterschiedlichen winkelabhängigen Streuintensitäten. Für sphärische Partikel wird prinzipiell zwischen der Rayleigh-Streuung der Rayleigh-Debye-Gans-Streuung (kurz RDG-Streuung) und der Mie-Streuung unterschieden, welche nachfolgend gegenüber gestellt werden [41]:

<u>Streuung</u>	<u>Gültigkeitsbereich</u>
Rayleigh	$\beta = 2\pi a / \lambda \ll 1$ und $\beta n / n_{med} \ll 1$
Rayleigh-Debye-Gans	$ n / n_{med} - 1 \ll 1$ und $2\beta n / n_{med} - 1 \ll 1$
Mie	$2a \sim \lambda$.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Partikel mit Radien zwischen 15 nm und 165 nm und einer Wellenlänge von 638 nm ist vor allem die RDG-Streuung relevant. Der Partikelformfaktor entspricht somit:

$$P(q) = \frac{9}{(qa)^6} (\sin(qa) - qa \cos(qa))^2 \quad (4.6).$$

In **Abbildung 21a)** und **b)** sind die Partikelformfaktoren nach Formel (4.5) für einige in dieser Arbeit relevante Partikelgrößen dargestellt. Die linke Darstellung ist relevant für die statische Lichtstreuung, deren q -Bereich für Streuwinkel zwischen 0° und 180° bei einer Wellenlänge von 638 nm beträgt. Die gleichen Partikelformfaktoren sind auch in der rechten Darstellung gezeigt, für einen erweiterten q -Bereich, wie er in der Röntgenkleinwinkelstreuung ausgemessen wird.

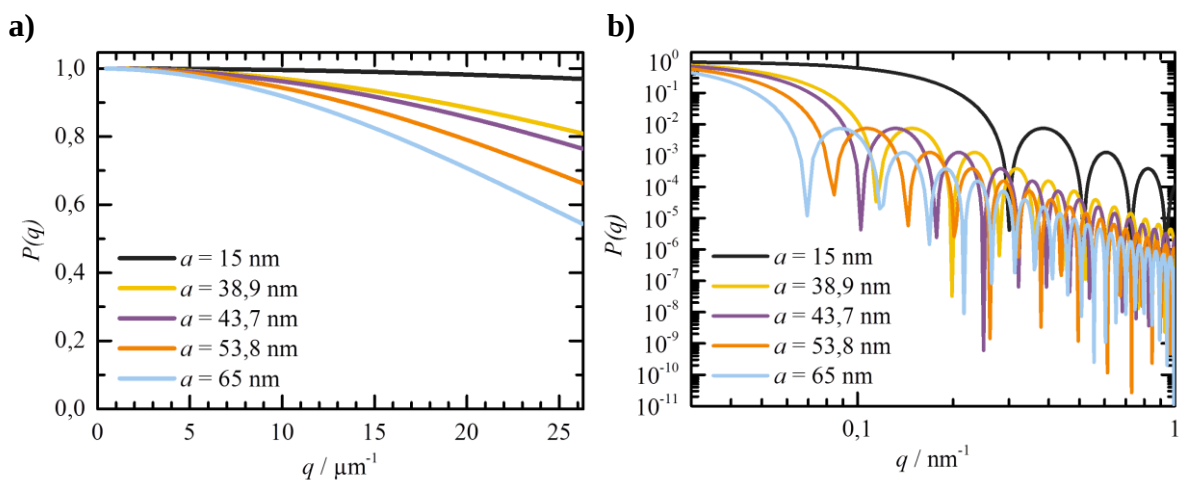


Abbildung 21 Theoretische Partikelformfaktoren nach Rayleigh-Debye-Gans für verschiedene Partikelradien. **a)** Auftragung für einen Winkelbereich von 0° bis 180° und einer Wellenlänge von 638 nm. **b)** Doppellogarithmische Auftragung über einen erweiterten q -Bereich (wie bei der Röntgenkleinwinkelstreuung).

Im realen kolloidalen System sind nicht alle Kolloide von derselben Größe. Die Größenverteilung wird über den Größenpolydispersitätsindex $PI = \sigma/a$ mit dem Erwartungswert für die Partikelradius a und der Standardabweichung der Verteilung σ bei einer Gaußverteilung ausgedrückt. Für den Partikelformfaktor bedeutet das, dass die Minima in **Abbildung 21b**) weniger definiert sind, je höher der PI ist. [110]

Der Partikelformfaktor kann mit der statischen Lichtstreuung für stark verdünnte Proben oder für stark versalzene Proben bestimmt werden. Voraussetzung ist, dass in einer Probe weder eine Nahordnung noch eine Fernordnung vorhanden ist.

Streuung an Partikeln mit einer Ordnung

Bei Lichtstreuung an kolloidalen Systemen mit einer Nahordnung oder sogar Fernordnung kommt es zu einer zusätzlichen Streukomponente aufgrund der Struktur, die durch den Strukturfaktor $S(q)$ beschrieben wird.

Im Ortsraum kann die Anordnung von Partikeln im Abstand r um ein ausgewähltes Partikel mit der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ beschrieben werden, was in **Abbildung 22** dargestellt ist. Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt die bedingte Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Partikel bei einem bestimmten Abstand zu finden, wenn ein erstes Partikel im Ursprung sitzt.

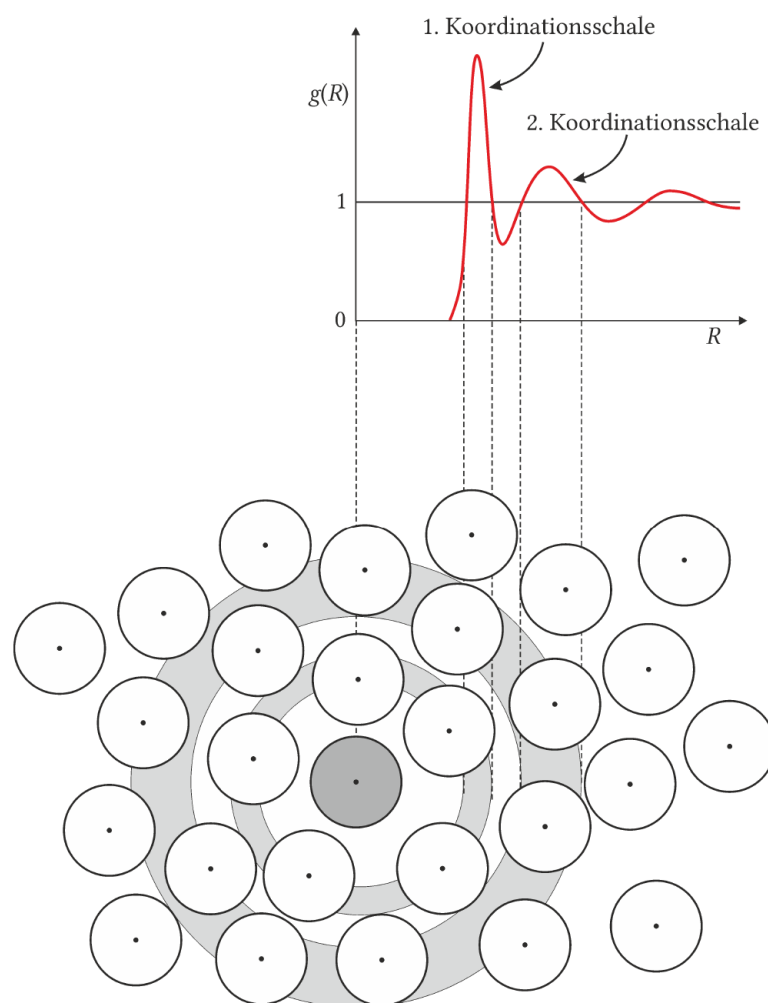


Abbildung 22 Darstellung der Partikel im Raum mit einem dunkelgrauen Partikel im Ursprung. Der rote Graph zeigt die radiale Verteilungsfunktion in Abhängigkeit des Radius (hier: R). Mit den nächsten Nachbarn in der ersten Koordinationsschale und den übernächsten Nachbarn in der zweiten Koordinationsschale. (Entnommen aus [111])

Abhängig davon, ob es eine Nahordnung gibt oder eine Nah- und eine Fernordnung, kann die radiale Verteilungsfunktion typische Formen annehmen wie in **Abbildung 23** dargestellt. Für ein kolloidales System ohne jegliche Ordnung wie in einem Gas ist $g(r) = 1$. Bei einem Fluid, das eine Nahordnung, jedoch keine Fernordnung besitzt, besitzt die radiale Verteilungsfunktion Maxima bei den ersten Koordinationsschalen, die mit zunehmendem Radius immer breiter werden bis $g(r)$ sich dem Wert 1 annähert. Für große Abstände nähert sich $g(r)$ immer dem Wert 1 an, da theoretisch bei einem Radius im Unendlichen die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Partikel anzutreffen, immer gegeben ist. Bei einem Kristall mit einer Nah- und einer Fernordnung sind mehr und stärker ausgeprägte Maxima als bei einer fluiden Struktur beobachtbar. Der Zusammenhang zwischen radialer Verteilungsfunktion und Strukturfaktor ist über eine Fouriertransformation gegeben [112]:

$$S(q) = 1 + n_p \int d\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) (g(r) - 1) \quad (4.7).$$

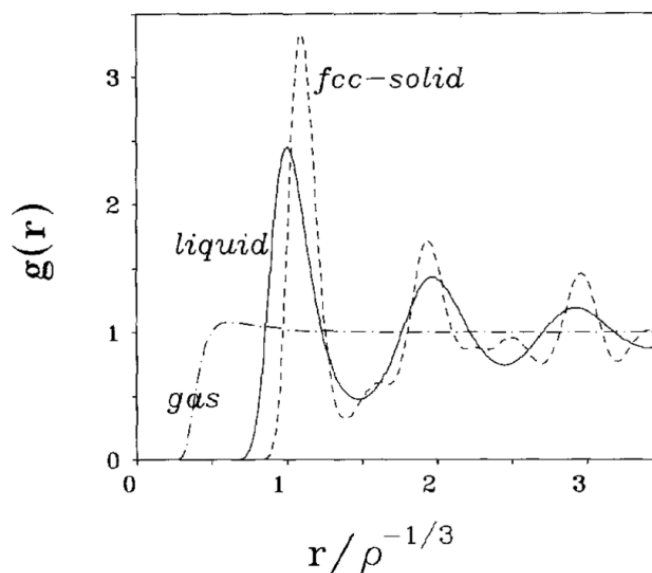


Abbildung 23 Darstellung der typischen Ausprägung der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ aufgetragen über den auf den nächsten Nachbarabstand normierten Radius r für ein Gas (---), ein dichtes Fluid (—) und einen fcc-kristallinen Festkörper (---). (Entnommen aus [113])

Verbleiben kolloidale Systeme über einen Zeitraum von Stunden bis zu Tagen unverändert in ihrer Position im Raum, dann kann von einem Festkörper gesprochen werden. Anhand der Streumuster können dann Rückschlüsse über die Anordnung und die Abstände im System geschlossen werden. Zu den typischen Methoden, mittels derer die Struktur von kolloidalen Systemen untersucht werden können, gehören die „Statische Lichtstreuung“ in Kapitel 4.4.1 und die „Statische Reflexionsspektroskopie“ in Kapitel 4.2.

Bei einer kristallinen Struktur treten definierte Beugungsmaxima aufgrund der Bragg-Bedingung auf. Die allgemeine Bragg-Bedingung gilt für Kristalle an Luft bzw. im Vakuum [107]:

$$n_B \lambda = 2d_{hkl} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.8),$$

mit dem Bragg-Winkel $\theta/2$ zwischen dem einfallendem Licht und der Netzebene, dem Netzebenenabstand d_{hkl} mit den Miller-Indizes h , k und l für die jeweilige Netzebene und der Ordnung des Bragg-Winkels n_B . Der Winkel θ ist der Streuwinkel und wird für die leichtere Handhabung als Winkel zwischen dem transmittierten und dem gebeugten Licht definiert. Er ist exakt zweimal so groß wie der Bragg-Winkel. Die Miller-Indizes geben die Lage einer Netzebene und gleichzeitig eine unendliche Parallelschar von Netzebenen mit gleichem Netzebenenabstand an. Sie sind über das kleinste ganzzahlige Vielfache der reziproken Achsenabschnitte einer Ebene im Ortsraum definiert. [114]

Typische Kristallstrukturen, die in Systemen mit geladenen Kolloiden vorkommen, sind die kubisch innenzentrierte (bcc, engl.: *body centered cubic*) und die kubisch flächenzentrierte (fcc, engl.: *face centered cubic*) Struktur. Wie die zuvor erwähnte Bragg-Bedingung besagt, tritt konstruktive Interferenz nur für bestimmte Netzebenenabstände auf, welche je nach Kristallstruktur unterschiedlich sind. So kommt es für bcc-Kristalle nur bei Netzebenen, deren Summe der Miller-Indizes gerade ist, zur Beugung. Bei fcc-Kristallen dagegen müssen alle drei Miller-Indizes entweder gerade oder ungerade sein. In **Abbildung 24** sind die Auswahlkriterien für eine einfach kubische Struktur (simple), eine bcc- und eine fcc-Struktur für Streuwinkel zwischen 0° und 180° dargestellt. [115]

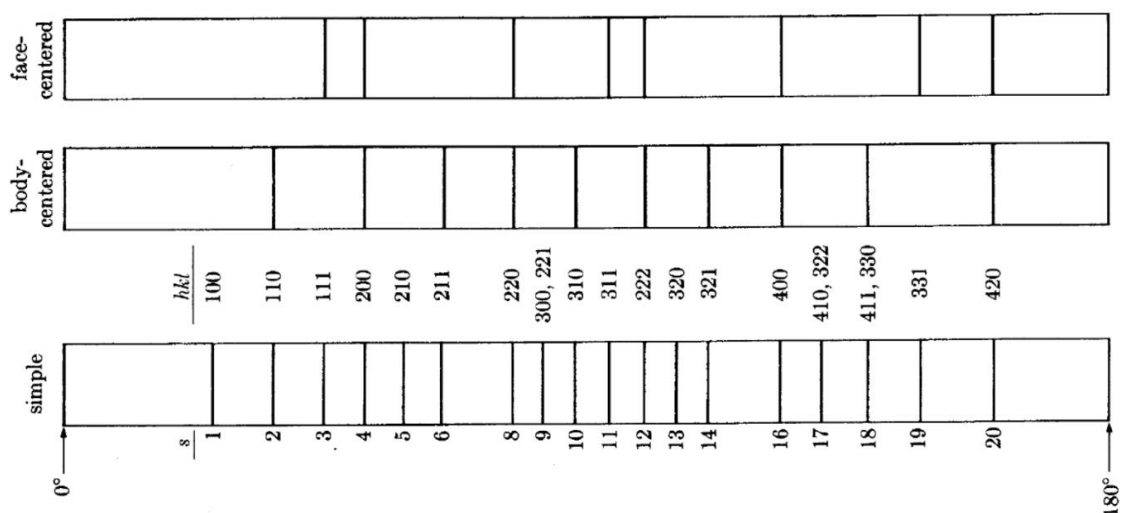


Abbildung 24 Berechnete Beugungsmuster zwischen einem Streuwinkel von 0° und 180° für ein einfach kubisches Gitter (simple), ein innenzentriertes kubisches Gitter (body-centered, bcc) und ein flächenzentriertes kubisches Gitter (face-centered, fcc). Hier ist $s = h^2 + k^2 + l^2$. (Entnommen aus [115])

In kubischen Systemen entspricht die Kantenlänge der Einheitszelle der Gitterkonstante g und hat folgenden Zusammenhang mit dem Netzebenenabstand:

$$g = d_{hkl}\sqrt{s} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.9).$$

Daraus folgt für den Streuvektor $\vec{q}$ im reziproken Raum mit $|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\text{Länge}}$:

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{g} \quad (4.10).$$

Die bcc-Einheitszelle zählt zwei und die fcc-Einheitszelle vier Gitterpunkte bzw. Kolloide pro Einheitszelle. Mit der Gitterkonstante lässt sich die Dichte der Kolloide im System bestimmen, der sogenannten Partikelanzahldichte n_p :

$$\text{bcc: } n_p = \frac{2}{g^3}, \quad \text{fcc: } n_p = \frac{4}{g^3} \quad (4.11).$$

Mit den winkelabhängigen Beugungsmaxima aus einem statischen Lichtstreuexperiment lassen sich für kristalline kolloidale Proben Informationen über die Gitterkonstante, die Partikelanzahldichte und auch die Kristallitgröße ermitteln.

Das Beugungsmuster bei einkristallinen Festkörpern sind Beugungspunkte, die mit zunehmender Kristallitanzahl zu Beugungsringen bei polykristallinen Festkörpern werden. Bei abnehmender Kristallitgröße werden sowohl Beugungspunkte als auch Beugungsringe breiter. [116] Deshalb kann die durchschnittliche Kristallitgröße mit der Breite eines Beugungsmaximums bestimmt werden. Erstmals wurde durch P. Scherrer ein Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite $FWHM$ (engl.: *full width at half maximum*) eines Beugungsmaximums und der Kristallitgröße L für fein polykristalline Proben hergestellt. [117] Unter Beachtung der veränderten Wellenlänge im Dispersionsmedium einer kolloidalen Suspension durch den Brechungsindex n_{med} ergibt sich der Zusammenhang:

$$L = \frac{K_S \lambda}{FWHM \cos \frac{\theta}{2} n_{med}} \quad (4.12),$$

mit der dimensionslosen Scherrer-Konstante K_S , die abhängig von der Kristallitform und der betrachteten Netzebene ist. Die Halbwertsbreite wird hier in Radiant eingesetzt. Bei einer Mittelung aller Kristallorientierungen ergibt sich für $\cos(\theta/2)$ der Wert 0,707.

Die Formel (4.12) lässt sich ebenfalls ausdrücken durch:

$$L = \frac{2\pi K_S}{\Delta q} \quad (4.13),$$

mit der Halbwertsbreite Δq in Einheiten des Streuvektors. Eine Herleitung für Formel (4.13) findet sich im Anhang A.1. Später wurde von M. v. Laue ein modifizierter Ansatz vorgeschlagen, bei dem das Verhältnis aus der Fläche unter dem Beugungsmaximum A zur maximalen Intensität I_{max} statt der Halbwertsbreite verwendet werden soll [118]:

$$L = \frac{K_L \lambda}{\frac{A}{I_{max}} \cos \frac{\theta}{2} n_{med}} \quad (4.14),$$

mit der Scherrer-Konstante nach Laue K_L . In **Abbildung 25** sind jeweils für eine Auswertung nach Scherrer und nach Laue die wichtigen Parameter anhand von Beugungsmaxima dargestellt.

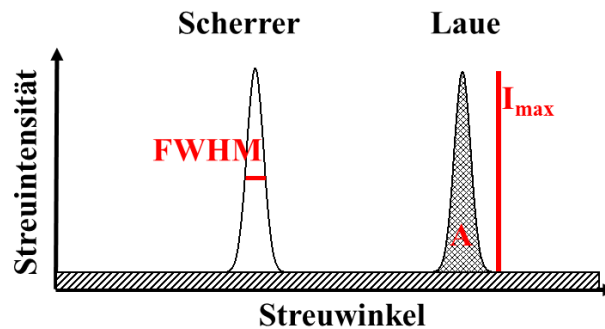


Abbildung 25 Darstellung der wichtigen Größen der Beugungsmaxima für eine Auswertung der Kristallitgröße nach Scherrer (links) und nach Laue (rechts).

Um sowohl die *FWHM*, die Fläche als auch die Maximalintensität bestimmen zu können, bietet es sich an, eine Anpassungsfunktion zu verwenden, die die Daten am besten beschreibt. Als Beispiel sind in **Abbildung 26** Messdaten der Partikelsorte PnBAPS80 mit $n_p = 28,5 \mu\text{m}^{-3}$ mit einem Voigt-, einem Lorentz- und einem Gauß-Fit angepasst worden.

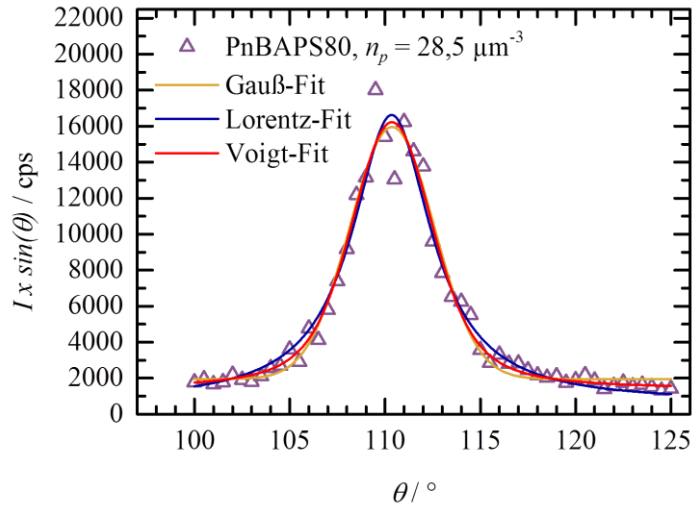


Abbildung 26 (110)-Beugungsmaximum der Probe PnBAPS80 mit $n_p = 28,5 \mu\text{m}^{-3}$ mit einem Voigt-, einem Lorentz- und einem Gauß-fit im Vergleich.

Am besten werden die Daten durch die Voigt-Anpassungsfunktion der Form:

$$y = y_0 + A \frac{2 \ln(2) w_L}{\pi^{\frac{3}{2}} \cdot w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{x - x_c}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (4.15),$$

mit der Fläche unter dem Graphen A , der Gauß-Breite w_G , der Lorentz-Breite w_L , der Position des Maximums x_c sowie des Intensitätsuntergrunds y_0 dargestellt. Dabei handelt es sich um keine physikalisch-begründete Anpassungsfunktion. Für einen idealen unendlichen Kristall wäre ein Beugungsreflex in Form einer δ -Funktion zu erwarten. Die Halbwertsbreite für die gegebene Voigt-Funktion ist definiert als $FWHM = 0,5346w_L + \sqrt{0,2166w_L^2 + w_G^2}$. Für die Bestimmung der Breite des Beugungsmaximums in Kombination mit der passenden Scherrer-Konstante gibt es auch weitere Ansätze, die auf die Steigung der Varianz des Linienprofils oder den Schnittpunkt der Varianzfunktion eingehen. Die am häufigsten verwendete Auswertung ist die nach Scherrer. Für die Scherrer-Konstante wurden seither viele unterschiedliche Werte abhängig der Kristallitform vorgeschlagen. [118–120] P. Scherrer selbst schlug für würfelförmige Kristallite den allgemeinen Wert $K_S = 2\sqrt{\ln 2/\pi} = 0,939$ vor. [117]

Die **Tabelle 4** zeigt eine Zusammenfassung der Scherrer-Konstanten nach Scherrer und nach Laue für verschiedene Kristallitformen, jedoch unter Beachtung der Netzebene von der das Beugungsmaximum stammt (hier: (110)-Netzebene).

Tabelle 4 Scherrer-Konstanten für Kristallitgrößen-Auswertung nach Scherrer und nach Laue für unterschiedliche Kristallitformen.

Scherrer-Konstanten	Kugelförmig	Kubisch	Tetraedisch	Oktaedrisch
K_S (110)	0,829	0,834	0,7762	0,8613
K_L (110)	1,0747	1,0607	0,9806	1,0377

Eine Auswertung nach Scherrer des ersten Beugungsmaximums einer polykristallinen kolloidalen Probe mit bcc Struktur ist in **Abbildung 27** dargestellt. Da anders als bei pulvermetallurgischen Proben eine kolloidale kristalline Probe keine amorphen Bereiche zwischen den einzelnen Kristalliten aufweist, bietet es sich an, für alle weiteren Berechnungen die kubische Kristallitform als einfachste Näherung anzunehmen.

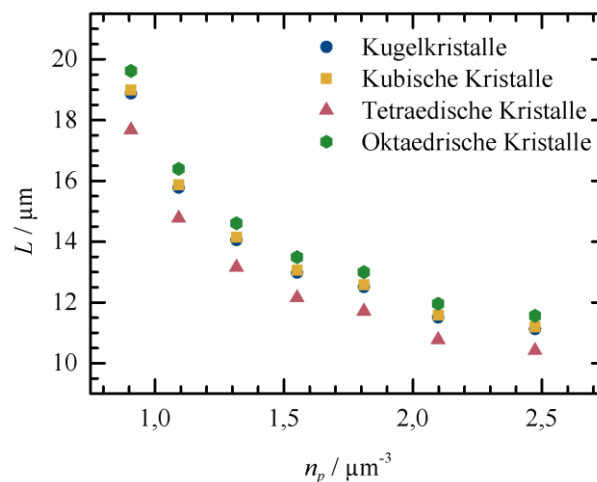


Abbildung 27 Kristallitgrößen ausgewertet nach Scherrer für verschiedene Kristallitmorphologien für verschiedene Partikelanzahldichten der Probe PnBAPS122. Für die Auswertung wurde die *FWHM* des ersten Beugungsmaximums, der (110)-Netzebene einer bcc-Struktur, herangezogen.

Bei einer vergleichenden Auswertung der Kristallitgröße nach Scherrer und nach Laue, die mathematisch gesehen die Auswertungen mit dem geringsten Aufwand sind, ergeben sich für Laue 1 - 4 % höhere Kristallitgrößen. Die Daten sind zum Vergleich in **Abbildung 28** dargestellt. Aufgrund der geringeren Abweichung bei einer Auswertung nach Laue, die innerhalb der Genauigkeit der Messung selbst liegt, scheint eine Auswertung nach Scherrer ebenso sinnvoll und wurde für alle weiteren Auswertungen in dieser Arbeit verwendet.

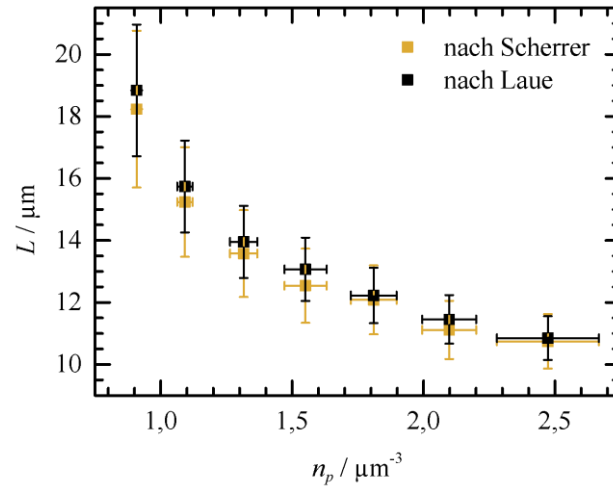


Abbildung 28 Kristallitgrößen ausgewertet nach Scherrer (gelb) und nach Laue (schwarz) für eine kubische Kristallitmorphologie bei verschiedenen Partikelanzahldichten der Probe PnBAPS122. Für die Auswertung wurde jeweils das erste Beugungsmaximum, der Reflex der (110) Netzebene einer bcc-Struktur, herangezogen.

Es sei angemerkt, dass neben der Verbreiterung eines Beugungsmaximums durch die Kristallitgröße auch weitere Faktoren wie eine apparativ bedingte Verbreiterung (Kapitel 4.4.1 „Statische Lichtstreuung“), eine unregelmäßige Dehnung der Kristallite, Verunreinigungen, Defekte oder starke Schwingungen im System zu Verbreiterungen führen können. [115,121]

Zeitabhängige Streuung an Partikeln

Wird die Lichtstreuung an Partikeln über die Zeit t beobachtet, so können Fluktuationen in der Intensität des Streusignals entdeckt werden. Die Brownschen Bewegungen der Partikel erzeugen eine Fluktuation der Dichte im Streuvolumen, die zu einer Fluktuation der Phasen des gestreuten elektrischen Feldes führt. Durch die Analyse des Streusignals kann auf die diffusiven Eigenschaften der Partikel rückgeschlossen werden. [108] Eine Methode, die diesen Zusammenhang aufgreift, ist die dynamische Lichtstreuung in Kapitel 4.4.3.

Um das fluktuierende Intensitätssignal zu analysieren, wird die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion, die auch Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung oder Intensität-Intensität-Autokorrelationsfunktion genannt wird, gebildet [108]:

$$G^{(2)}(\vec{q}, \tau) = \langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t=t_0}^{t_0+\Delta t} I(t) I(t + \tau) dt \quad (4.16),$$

mit der Korrelationszeit τ , dem Zeitintervall Δt und der Anfangszeit t_0 .

Die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion kann für ergodische Systeme über die Siegert-Relation in Formel (4.17) mit der Autokorrelationsfunktion erster Ordnung, der Feldstärken-Autokorrelationsfunktion $G^{(1)}(\vec{q}, \tau)$, verknüpft werden:

$$G^{(2)}(\vec{q}, \tau)^2 = G^{(1)}(\vec{q}, \tau)^2 + G^{(2)}(\vec{q}, 0)^2 \quad (4.17),$$

$$G^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \langle E(\vec{q}, t) E^*(\vec{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t=t_0}^{t_0 + \Delta t} E(\vec{q}, t) E^*(\vec{q}, t + \tau) dt \quad (4.18).$$

Ein ergodisches System liegt vor, wenn die zeitliche Mittelung der Zustände der Mittelung der Zustände im ganzen Ensemble entspricht.

Üblicherweise werden bei der Analyse die normierten Korrelationsfunktionen verwendet:

$$g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle E(\vec{q}, t) E^*(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle E(\vec{q}, t) E^*(\vec{q}, t) \rangle} \quad (4.19),$$

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle I(\vec{q}, t) \rangle^2} \quad (4.20).$$

Der Zusammenhang der normierten Korrelationsfunktionen für ergodische Systeme lautet:

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (4.21),$$

mit dem Kohärenzfaktor β , der bei einem idealen Lichtstreuexperiment 1 ist. [122] Für verdünnte Systeme ohne Wechselwirkung kann die Selbstdiffusion der Partikel mit dem zweiten Fickschen Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} H_s(\vec{r}, \tau) = D_0 \nabla^2 H_s(\vec{r}, \tau) \quad (4.22),$$

mit dem Selbstdiffusions-Term der van Hove-Funktion $H_s(\vec{r}, \tau)$, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ein bestimmtes Partikel an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit zu finden, wenn dasselbe Partikel zum Zeitpunkt Null an einem anderen bestimmten Ort war. Da hier nur von wechselwirkungsfreien Partikel gesprochen wird, wird hier der Distinct-Term der van Hove-Funktion vernachlässigt. [45]

Nach der räumlichen Fouriertransformation der Formel (4.22), anschließendem Lösen der Gleichung und Einsetzen von Formel (4.21), erhält man folgende Anpassungsfunktion für die Intensitäts-Autokorrelation der Messdaten:

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) - 1 = \exp(-2\vec{q}^2 D_0 \tau) \quad (4.23),$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_0 . Damit lässt sich dann über die folgende Einstein-Relation mit der Stokes-Näherung für die Reibungskonstante ein Zusammenhang mit dem hydrodynamischen Radius der Partikel a_h ableiten [108]:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_h} \quad (4.24),$$

mit der Boltzmann Konstante k_B , der Temperatur T und der Viskosität des Mediums η . Da bei realen kolloidalen Systemen eine gewissen Größenpolydispersität der Partikel vorliegt, bietet sich an, eine Kumulantenanalyse für nicht wechselwirkende Partikel durchzuführen. Dadurch kann neben dem Diffusionskoeffizienten und dem hydrodynamischen Radius der Partikel auch die Größenpolydispersität und Asymmetrie der Verteilungsfunktion genähert werden [123–125]:

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) - 1 = \beta \exp\left(-2\Gamma\tau + \kappa_2\tau^2 - \frac{\kappa_3}{3}\tau^3 + \frac{\kappa_4}{12}\tau^4 - \dots\right) \quad (4.25),$$

mit der durchschnittlichen Abklingrate $\Gamma = D_0\vec{q}^2$ der Verteilung, dem durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten D_0 , der Varianz der Verteilung κ_2 und der Asymmetrie der Verteilung κ_3 . Für eine möglichst genaue Analyse sollten die ersten vier Kumulanten oder ersten zwei Kumulanten mit einbezogen werden. [124] Aus der Varianz der Verteilung der Abklingrate lässt sich die Größenpolydispersität bestimmen:

$$PI = \frac{\sqrt{\kappa_2}}{\Gamma} \quad (4.26).$$

Dies ist jedoch nur für kleine Polydispersitäten $PI < 8 \%$ sinnvoll, da der Zusammenhang zwischen a_h und D_0 nicht linear ist. [124,126]

4.2 Statische Reflexionsspektroskopie

Bei einer Reflexionsspektroskopie wird die wellenabhängige Reflexion des Lichtes an einer Probe quantitativ gemessen. Der hier verwendete Aufbau wurde freundlicherweise von J. Yamanaka an der Nagoya City University in Japan zur Verfügung gestellt. In dem Aufbau wird die Probe mit einer Wolfram-Halogenlampe (HL-2000, Ocean Optics, Inc.) über eine Glasfaser beleuchtet. In **Abbildung 29** ist der prinzipielle Messaufbau skizziert. Der Wellenlängenbereich der Lampe deckt einen Bereich von 360 - 2400 nm ab. Durch den Einsatz einer Y-Glasfaser kann mit derselben Glasfaser für die Beleuchtung auch das reflektierte Licht zum Spektrometer (HR4000, Ocean Optics, Inc.) geleitet werden. Es handelt sich also um einen Streuwinkel von 180°. Das Spektrometer ist sensitiv für Wellenlängen von 200 nm bis 1100 nm. Der Eingangspalt am Spektrometer ist 5 µm breit und ermöglicht somit eine Auflösung von $\Delta\lambda = 0,25$ nm.

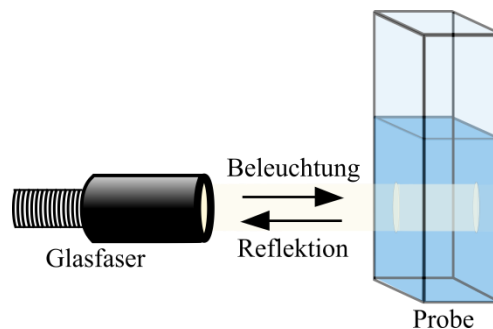


Abbildung 29 Experimenteller Aufbau einer Reflexionsspektroskopie.

Mit der kommerziellen Software OPwave (Ocean Photonics, Inc.) lassen sich die Daten auslesen. Als Referenzen werden eine Dunkelmessung und eine Hellmessung an einer reinen Wasserprobe mit einem Spiegel hinter der Probe durchgeführt. Bei der Dunkelmessung ist die Lampe aus und es wird der Einfluss der Umgebung gemessen. Dagegen ist bei der Hellmessung die Lampe an und es werden das Spektrum der Halogenlampe und die Einflüsse durch die Küvette gemessen. Für vergleichbare Messungen wurde ein konstanter Abstand zwischen Glasfaser und Küvette von wenigen mm gewählt. Für alle Messungen wurde eine Polystyrol-Küvette mit quadratischer Grundfläche verwendet. Gemessen wurde immer zwischen einer Wellenlänge von 360 nm und 800 nm. Als Probe wurde die kolloidale Suspension PnBAPS80 bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten gemessen. Exemplarisch sind in **Abbildung 30** einige wenige ausgewählte Messungen dargestellt.

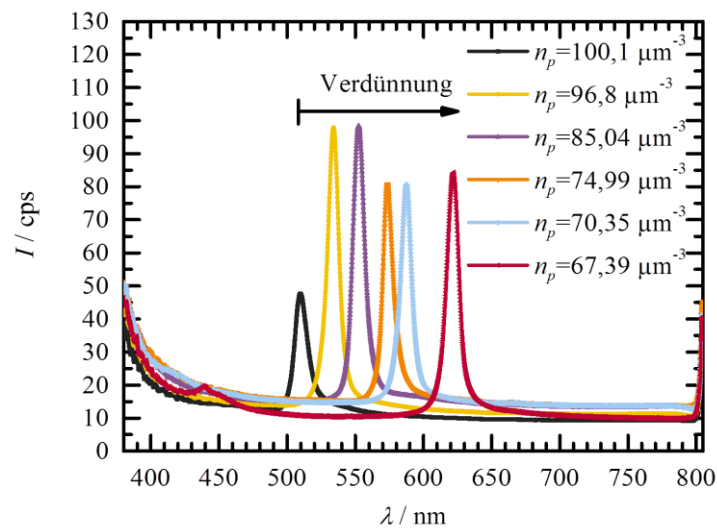


Abbildung 30 Reflexionsspektren der Probe PnBAPS80 für verschieden Partikelanzahldichten. Aufgetragen ist die Intensität in cps (engl.: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde) über der Wellenlänge λ .

Bei Reflexionsmessungen für Proben mit hoher n_p , wie sie in **Abbildung 30** dargestellt sind, wird nur das erste Beugungsmaximum beobachtet. Ausnahme in dieser Grafik ist die rote Messung, die bei 622 nm das erste Beugungsmaximum hat und ein zweites bei 440 nm. Für alle anderen Messungen verschwindet jedes weitere Beugungsmaximum im ultravioletten Wellenlängenbereich. Die hohen Intensitäten bei Wellenlängen unter 400 nm und über 800 nm sind bei allen Messungen beobachtbar und sind auf den Aufbau selbst zurückzuführen. Für Reflexionsspektren lassen sich ebenso wie für Messungen der statischen Lichtstreuung Auswertungen der Partikelanzahldichte, der Gitterkonstante sowie der Kristallitgröße der Probe durchführen (siehe hierzu Kapitel 4.1 „Lichtstreuung“).

4.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Mithilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, engl.: *small angle X-ray scattering*) lässt sich die Verteilung der Elektronendichte in einer Probe messen. Für die hier durchgeführten Experimente an kolloidalen Suspensionen heißt das, dass die tatsächliche Größe und deren Größenverteilung ermittelt werden kann. Prinzipiell wird bei SAXS eine Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt und die gestreuten Röntgenstrahlen bei kleinen Winkeln im Bereich von $0,1^\circ$ bis 10° gemessen. [127]

Die SAXS-Messungen wurden extern von R. Sreij an der Universität Bielefeld durchgeführt und ausgewertet. Für die Messungen wurde ein kommerzielles SAXS/WAXS-System (Xeuss, Xenocs) verwendet. Es ist ausgestattet mit einer 30 W Cu- K_α -Mikrokathode (GeniX3D, Xenocs) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,1541$ nm und einer niedrigen Divergenz, einem Kollimator-System mit zwei Schlitzsystemen und einem 20 Hz Hybridpixeldetektor (Pilatus 300K, DECTRIS). Die Fokusfläche an der Probe beträgt $0,6 \text{ mm}^2$ für eine hohe Auflösung. Die motorisierten Komponenten können mit der Software SPECfe (Certified Scientific Software) gesteuert werden. Die Proben wurden in Polyimid-Röhrchen (Goodfellow GmbH) mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Wanddicke von 0,025 mm gefüllt und anschließend auf einem temperaturkontrolliertem Objektisch (Linkam Scientific Instruments) bei Raumtemperatur gehalten. Der Probe-zu-Detektor-Abstand beträgt 2,77 m und wurde mit Silberbehenat kalibriert. Die absolute Kalibrierung der Streudaten wurde mit *Glassy Carbon* Typ 2 (Probe P11) durchgeführt. [128] Der Streuvektor q ist definiert wie in Formel (4.3).

Es wurden die Proben PnBAPSX mit $X = \{72; 80; 118; 122(1); 122(2)\}$ untersucht, wobei PnBAPS122(1) von der Stammsuspension „TK 06.04.09“ und PnBAPS122(2) von der Stammsuspension „SH75A“ ist. In **Abbildung 31** sind die Messdaten graphisch dargestellt.

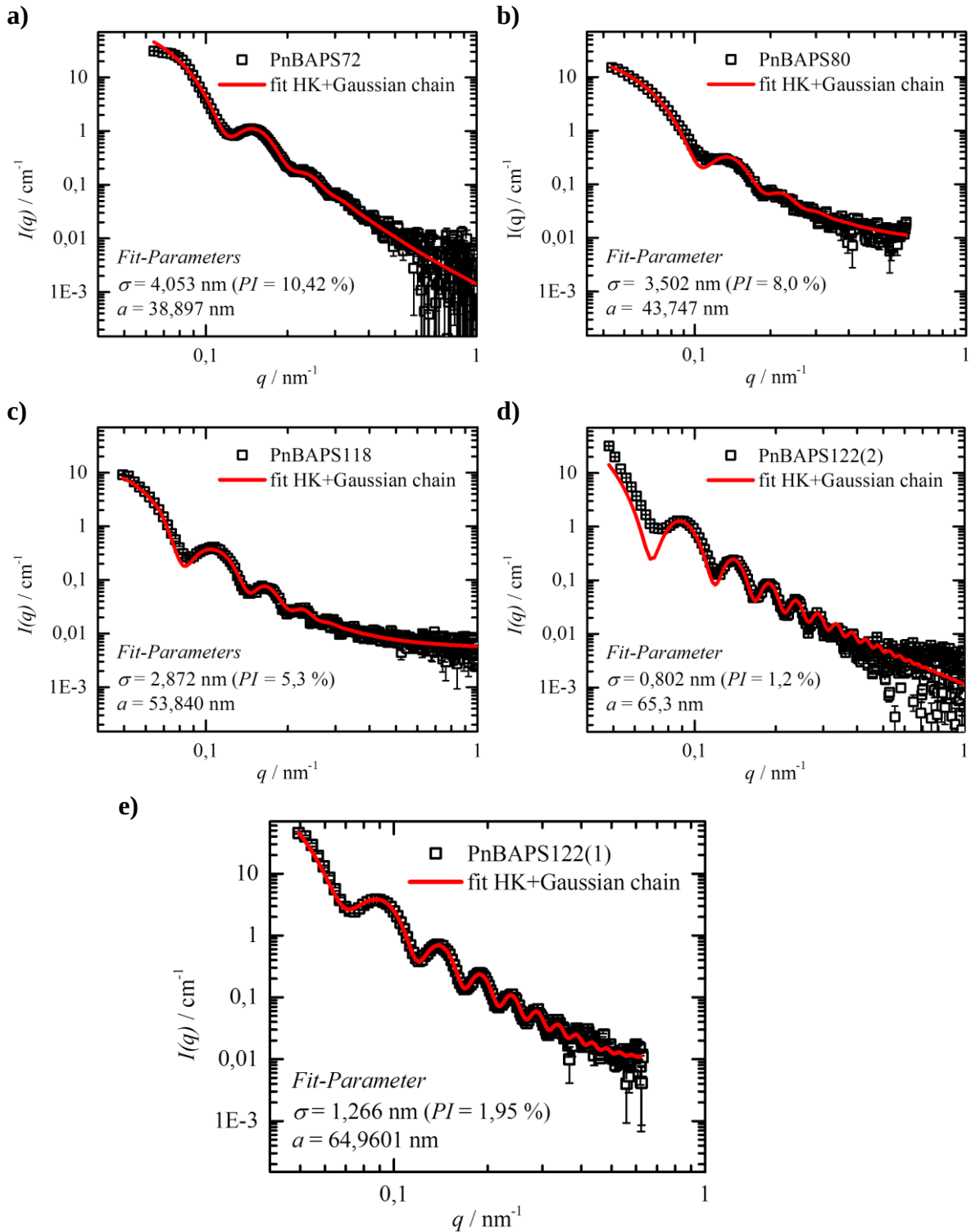


Abbildung 31 SAXS-Messdaten mit angepasster Funktion für harte Kugeln (HK) mit einer äußeren Schicht „Gaussian chain“ für die Proben **a)** PnBAPS72, **b)** PnBAPS80, **c)** PnBAPS118, **d)** PnBAPS122(2) und **e)** PnBAPS122(1).

Um die gemessenen Daten zu beschreiben, wurden verschiedenen Modellfunktionen getestet. Darunter eine Funktion für glatte, harte Kugeln (HK), fusselige Kugeln (*fuzzy sphere model*) und HK mit einer äußeren Schicht Polymer in der Anordnung frei beweglicher Ketten (*Gaussian chain model* oder *freely jointed chain model*). [129,130] Letztere Funktion war die einzige, die die Daten über den gesamten q -Bereich bis zum Untergrundrauschen hin beschreiben konnte. Im Modell der frei beweglichen Kette wird eine Polymerkette mit zueinander unkorreliert-orientierten Monomerbindungen angenommen. Dabei ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung des quadrierten Abstandes der Polymerenden Gauß verteilt, was auch den Begriff *Gaussian chain* erläutert. Das Modell ist eine einfache Beschreibung einer Polymerkette im Lösungsmittel. Dabei wird angenommen, dass die Monomereinheiten nicht miteinander wechselwirken oder es einen Volumenausschluss gibt. Es kann auch nur für ein gutes Lösungsmittel verwendet werden. [131]

Aus den Fitparametern lassen sich der Radius a der Partikel und die Standardabweichung der Größenverteilung σ sowie der Polydispersitätsindex $PI = \sigma/a$ ermitteln. Die Werte sind in **Tabelle 5** zusammengefasst.

Tabelle 5 Fitparametern zu den SAXS-Messungen

Probe	a [nm]	σ [nm]	PI [%]
PnBAPS72	38,897	4,053	10,42
PnBAPS80	43,747	3,502	8,01
PnBAPS118	53,840	2,872	5,33
PnBAPS122(1)	64,960	1,266	1,95
PnBAPS122(2)	65,3	0,802	1,23

4.4 Kombinationslichtstreuanlage

Eine SED (Statik, Elastizität und Dynamik) ist eine Kombinationslichtstreuanlage aus drei Lichtstremethoden, mit denen kolloidale Suspensionen untersucht werden können. Die Anlage vereint die Methoden der statischen Lichtstreuung (SLS), der Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) und der dynamischen Lichtstreuung (DLS).

In **Abbildung 32** ist eine schematische Abbildung der SED gezeigt. Charakteristisch für diesen Aufbau ist die zentrale Position der Probe für alle Messmethoden, sodass mit ein und derselben Probenküvette die unterschiedlichen Messungen durchgeführt werden können. Dies ist besonders von Bedeutung bei weichen kolloidalen Kristallstrukturen, die durch leichte Erschütterungen geschmolzen werden können. Weitere Merkmale für die SED sind die sich gegenüberstehenden Beleuchtungsvarianten und die radialsymmetrisch-beweglichen Goniometerarme für die Signaldetektion. Die einzelnen Messmethoden werden in den Unterkapiteln 4.4.1 „Statische Lichtstreuung“, 4.4.2 „Elastizitätsmessung“ und 4.4.3 „Dynamische Lichtstreuung“ beschrieben.

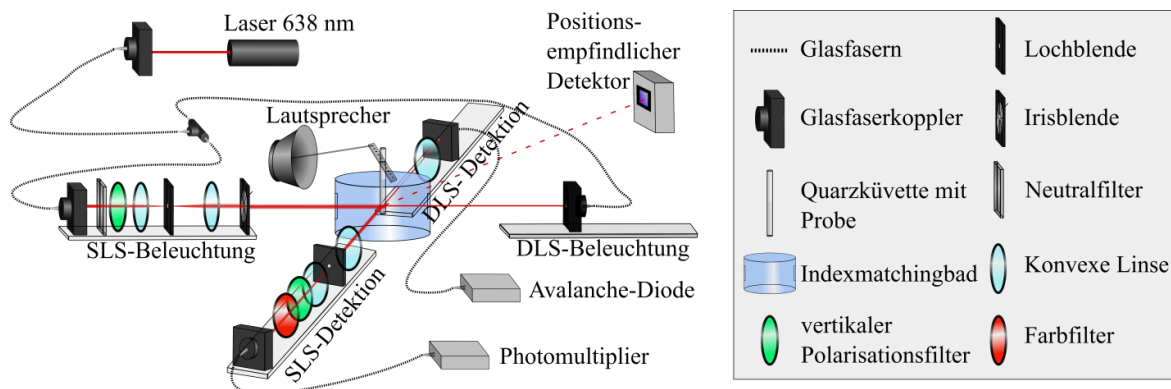


Abbildung 32 Schematischer Aufbau einer Kombinationslichtstreuanlage (SED).

In dieser Arbeit wurde eine SED nach vorhandenen Plänen [45] neu aufgebaut und modifiziert. Es wurden statt Spiegeln Glasfasern eingesetzt sowie eine Thermostatisierung des Indexmatchingbades (engl.: *index matching*, Brechungsindex-Angleichung) vorgenommen. Die polarisationserhaltenden Glasfasern (OZ optics Ltd.) sorgen dabei für eine justierärmere und stabilere Lichtleitung. Die Temperaturreglung des Indexmatchingbades ermöglicht temperaturabhängige Lichtstreuexperimente, die insbesondere für Schmelzexperimente genutzt werden können.

Die Kombinationslichtstreuanlage wurde auf einem schwingungsfreien optischen Tisch (TMC, Spindler & Hoyer) aufgebaut. Die optischen Elemente wie zum Beispiel Faserkoppler, Lochblenden, Linsen, Farbfilter und Polarisationsfilter mit den entsprechenden Halterungen (OWIS GmbH) wurden laut der Anleitung in [44,45]

durchgeführt. Im Zentrum der SED befindet sich die Probenküvette umgeben von einem Indexmatchingbad. Das Bad befindet sich fest montiert auf einem motorisierten Präzisionsdrehtisch (RV80CC, Newport) mit den zwei Goniometerarmen. Die Winkelauflösung des Präzisionsdrehtisches beträgt nach Herstellerangaben $0,001^\circ$ mit einer absoluten Genauigkeit von $0,015^\circ$. Ein zweiter Präzisionsdrehtisch (URS100PP, Newport) befindet sich oberhalb des Indexmatchingbades und ist zuständig für die Probenrotation der Probenküvette um die eigene Achse. Die maximale Geschwindigkeit nach Herstellerangaben beträgt $40^\circ/\text{s}$, in der Anwendung haben sich Geschwindigkeit bis $18^\circ/\text{s}$ bewährt. Beide Drehtische werden von einer Steuereinheit (Universal Motion Controller ESP300, Newport) kontrolliert.

Das Indexmatchingbad ist befüllt mit einer Flüssigkeit, die den Brechungsindex-Unterschied zwischen der Luft und der Probe ausgleicht und einen parallelen Beleuchtungsstrahl in der Probe ermöglichen soll. Das Indexmatchingbad besteht aus Quarzglas (Hellma GmbH & Co. KG) und hat zwei sich gegenüber liegende plane Fenster, die zur Beleuchtung dienen. Als Indexmatchingflüssigkeit eignen sich Flüssigkeiten mit einem Brechungsindex der Probenküvette. Der Brechungsindex n_D^{20} bei 20°C und der Wellenlänge der Natrium-D-Spektrallinie bei 589 nm liegt für Quarzküvetten bei 1,46 und bei Supelco[®] Probengläschen aus Borosilikatglas bei 1,473. Oft wird Silikonöl als Indexmatchingflüssigkeit eingesetzt, da es einen nahezu idealen Brechungsindex von 1,453 (Silikonöl AR 200, Sigma Aldrich GmbH) aufweist. Die Nachteile von Silikonöl sind jedoch die schwierige Handhabung beim Ein- und Ausbauen einer Probe sowie eine hohe Viskosität $\eta^{25} \sim 200\text{ mPa s}$ bei 25°C , die zu stabil schwebendem Staub und Luftbläschen führt. Aufgrund der aufgeführten Nachteile von Silikonöl als Indexmatchingflüssigkeit wurden alternative Ansätze verfolgt. Zu den verwendeten Indexmatchingflüssigkeiten gehörten Isopropanol, Wasser und schließlich die an den Brechungsindex von Quarzglas angepasste Flüssigkeit von Cargille (*fused silica matching liquid* 50350, Cargille Laboratories, Inc.).

In **Tabelle 6** sind Brechungsindizes und Viskositäten aller verwendeten Materialien im Indexmatchingbad aufgeführt.

Tabelle 6 Brechungsindizes n_D^{20} und Viskositäten η^{20} der verwendeten Materialien und des Silikonöls bei der Referenztemperatur von 20 °C und der Wellenlänge der Natrium-D-Spektrallinie bei 589 nm.

Material	n_D^{20}	η^{20} [mPa s]	Referenz
Luft	1,000	-	[107]
Borosilkatglas (Supelco®)	1,473	-	[132]
Quarzglas	1,458	-	[107]
Wasser	1,333	0,998	[107,133]
Isopropanol	1,379	2,5	[134,135]
Cargille-Flüssigkeit	1,460	15,8*	[136]
Silikonöl (AR 200)	1,453	200*	[137]

* bei 25 °C

Im Zuge der Thermostatisierung des Indexmatchingbades wurde Isopropanol durch Wasser mit einem höheren Siedepunkt ersetzt, was jedoch aufgrund des niedrigeren Brechungsindex unerwünschte Lichtreflexionen an der Glasküvette hervorgerufen hat. Als optimale Lösung zwischen Brechungsindex, Viskosität und Siedetemperatur hat sich die aus aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen bestehende Cargille-Flüssigkeit bewährt. Bei einer Wellenlänge von 589 nm und einer Temperatur von 20 °C hat die Cargille-Flüssigkeit einen Brechungsindex von 1,46 und einen Siedepunkt von > 262 °C. Die Wellenlängenabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Cargille-Flüssigkeit ist im Anhang A.1 dargestellt.

Zu Beginn wurde die SED mit einem Argon-Krypton-Ionenlaser (Innova 70C Spectrum, Coherent, Inc., USA) bei einer Wellenlänge von 647,1 nm betrieben. Später musste der Ionenlaser aufgrund eines Defektes durch einen Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 638 ± 1 nm (LS Instruments AG) ersetzt werden.

Die zeitliche Intensitätsstabilität der Laser wurde jeweils mit einem Laser Power Meter (LabMax-TO, Coherent, Inc.) mit dem Silizium Halbleiter Detektor (OP-2/LM-2, Coherent, Inc.) gemessen. Eine stabile Intensität wird bei dem Ar-Kr-Laser ab 45 min erreicht und bei dem Diodenlaser nach 30 min, wie in **Abbildung 33** gezeigt ist.

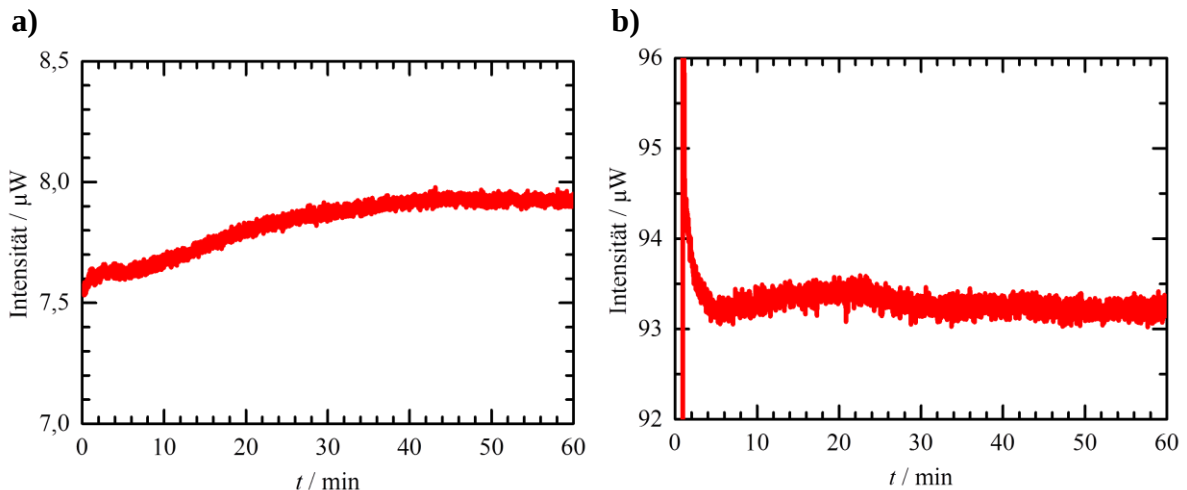


Abbildung 33 Laserintensität für die Zeit t nach dem Einschalten des **a)** Ar-Kr-Lasers und des **b)** Diodenlasers.

4.4.1 Statische Lichtstreuung

Mit der statischen Lichtstreuung lassen sich kolloidale Suspensionen hinsichtlich des Partikelformfaktors $P(q)$, des Strukturfaktors $S(q)$, der Kristallstruktur, der Gitterkonstante g , der Kristallitgröße L und der Partikelanzahldichte n_p untersuchen.

Experimenteller Aufbau

Bei einem statischen Lichtstreu-Experiment (SLS-Experiment) wird eine Probe mit einem Lichtstrahl beleuchtet und das gestreute Licht winkelabhängig gemessen. In dem hier verwendeten Aufbau, wie er in **Abbildung 34** dargestellt ist, wurde monochromatisches, kohärentes und paralleles Licht der Wellenlänge 647,1 nm und 638 nm verwendet. Das Licht wird durch polarisationserhaltende Glasfasern an einem T-Stück aufgespalten und dann auf die Beleuchtungsoptik gelenkt. Die SLS-Beleuchtung besteht aus einem austauschbaren Neutralfilter, einem vertikalen Polarisationsfilter, einer Linse-Lochblende-Linse-Abfolge (sogenannter „beam cleaner“) und einer Irisblende. Der Laserstrahl wird von der Beleuchtungsoptik auf das Indexmatchingbad mit einem planaren Eintrittsfenster gelenkt, wo es dann auf die Küvette mit der Probe trifft. Das gestreute Licht kann winkelabhängig ausgelesen werden. Dafür befindet sich die Empfangsoptik auf einem Goniometerarm, sodass sie das Streulicht zwischen 20° und 160° abfangen und über eine Glasfaser an einen Photomultiplier (H7155-21, Hamamatsu Photonics K.K.) weiterführen

kann. Der Photomultiplier deckt in seiner Zählrate 0,4 dB von 5 cps (engl.: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde) für Untergrundrauschen einer Wasserprobe bis zu 50000 cps bei Beugungsmaxima ab. Bei Zählraten oberhalb von 50000 cps korreliert das tatsächlich ankommende Streulicht nicht mehr linear mit dem gemessenen Signal.

Bei der Empfangsoptik durchläuft gestreutes Licht die Linse-Lochblende-Linse-Abfolge gefolgt von einem vertikalen Polarisationsfilter und einem Bandpassinterferenzfilter für 636 nm und wird dann in die Glasfaser eingekoppelt. Vom Photomultiplier über einen Anschlussblock (BNC-2110, National Instruments Germany GmbH) und eine Multifunktions-I/O-Karte (PCle-6320, National Instruments Germany GmbH) wird das Signal von analog in digital umgewandelt und dann über ein selbstgeschriebenes LabView-Programm am Computer ausgelesen.

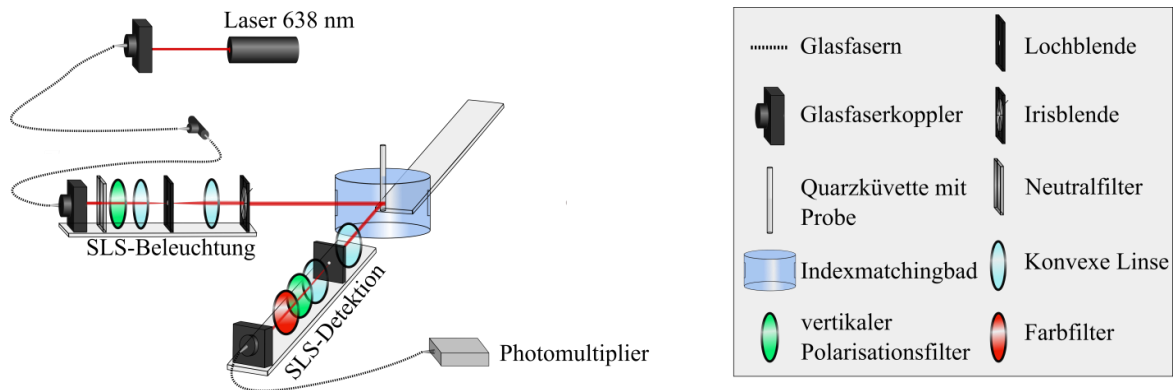


Abbildung 34 Schematischer Aufbau eines statischen Lichtstreuexperimentes.

Intensitäts-Apparatefunktion

Die gemessene streuvektorabhängige Intensität $I(q)$ lässt sich wie folgt beschreiben [45]:

$$I(q) = I_0 \frac{1}{\sin(\theta)} A_{int}(q) P(q) S(q) + B(q) \quad (4.27),$$

mit der probenspezifischen Intensität I_0 , die von der eingestrahnten Lichtintensität, dem Streuvolumen, dem Detektorabstand zur Probe, der Anzahl der streuenden Partikel und ihrem Streuvermögen abhängt, der Intensitäts-Apparatefunktion $A_{int}(q)$, die den spezifischen Einfluss des Aufbaus beschreibt, dem Partikelformfaktor $P(q)$, dem Strukturfaktor der Probe $S(q)$ und dem additiven Untergrund $B(q)$. Der Faktor $1/\sin(\theta)$ ist eine Streuvolumenkorrektur. Durch die Variation des Detektionswinkels ergeben sich unterschiedlich große Streuvolumen, die bei einem Detektionswinkel von 90° minimal sind. Durch die Korrektur wird das Streuvolumen vereinheitlicht. Aus diesem

Grund wird die gemessene Intensität in allen graphischen Darstellung direkt mit der Streuvolumenkorrektur als $Ix\sin(\theta)$ aufgetragen.

Um den SLS-Aufbau zu charakterisieren, wird die Intensitäts-Apparatefunktion bestimmt. Dazu wird die Formel (4.27) folgendermaßen umgestellt:

$$A_{int}(q)I_0 = \frac{I(q) - B(q)}{P(q)S(q)} \quad (4.28).$$

Für die Bestimmung von $A_{int}(q)$ wird eine reine Wasserprobe und eine verdünnte Probe mit kleinen Partikeln mit der SLS gemessen. Der Partikelformfaktor der kleinen Partikel sollte sich über den gemessenen q -Bereich kaum von dem Wert 1 unterscheiden. Hier wurden 30 nm Siliziumdioxid-Partikel der Firma micromod Partikeltechnologie GmbH bei einer Konzentration von $10^{18} \mu\text{m}^{-3}$ verwendet. Von der gemessenen Intensität der 30 nm-Partikel wird dann die gemessene Intensität des Wassers als additiver Untergrund abgezogen. Da in der verdünnten Probe keine Struktur vorliegt, ist $S(q) = 1$. Der Partikelformfaktor lässt sich mit Formel (4.10) theoretisch berechnen. In Kapitel 4.1 „Lichtstreuungstheorie“ sind neben verschiedenen Partikelformfaktoren auch der für die 30 nm-Partikel graphisch dargestellt.

In **Abbildung 35a)** und **b)** sind die streuvolumenkorrigierten Intensitäten für die 30 nm-Partikel (schwarz), die 30 nm-Partikel abzüglich des additiven Wasseruntergrunds (gelb) und die ermittelte Intensitäts-Apparatefunktion (violett) gezeigt. Die Messungen wurden mit Supelco® Probengläschen in der Cargille-Indexmatchingflüssigkeit und bei 647,1 nm durchgeführt.

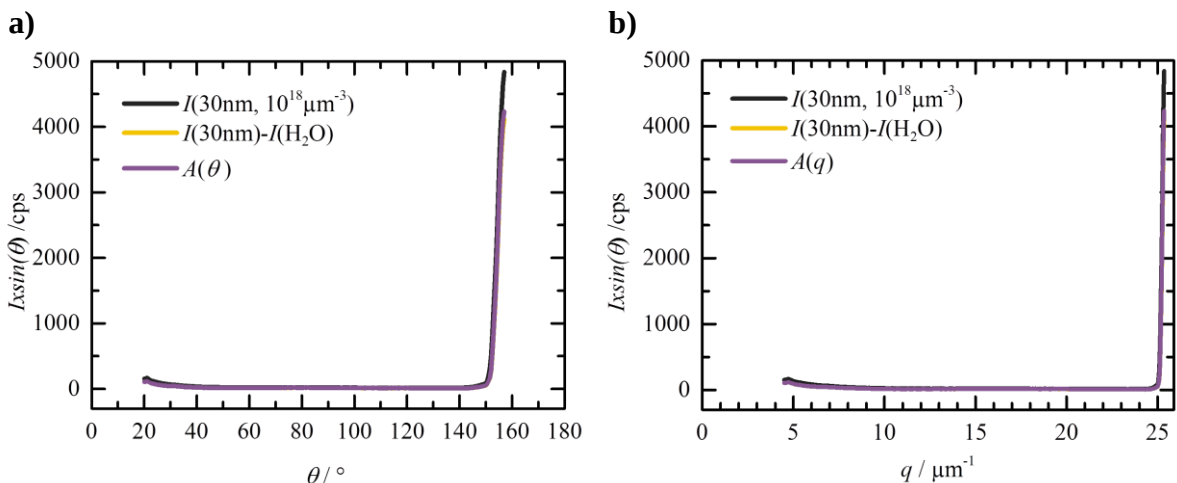


Abbildung 35 Intensitäts-Apparatefunktion über **a)** den Streuwinkel θ und **b)** den Streuvektor q . Die Intensität ist in der Einheit cps (engl.: counts per second, Zählimpulse pro Sekunde) angegeben.

Die Intensitäts-Apparatefunktion zeigt nach einem leichten Intensitätsabfall von 20° bis 40° bzw. von $5 \mu\text{m}^{-1}$ bis $10 \mu\text{m}^{-1}$ einen konstanten Wert. Ab einem Streuwinkel von 140° bzw. einem Streuvektor von $24 \mu\text{m}^{-1}$ kommt es zu einem rapiden Anstieg in der Intensität, der von der Rückreflexion an dem Indexmatchingbad kommt. Insgesamt zeigt der Aufbau der SLS nahezu über den gesamten Messbereich keinen Einfluss auf die Intensitätsverteilung.

Diffraktogramme

Werden nun kolloidale Suspensionen mit der SLS vermessen, so befinden sich diese entweder in einem gasartigen Zustand ohne jede Ordnung, einem fluiden Zustand mit einer Nahordnung, einem kristallinen Zustand mit einer Nah- und einer Fernordnung, einem Koexistenz-Zustand aus letzteren beiden Zuständen oder einem Glaszustand mit einer Nahordnung. Ein Beispiel für einen komplett ordnungsfreien Zustand ist gegeben durch die zuvor dargestellte verdünnte 30 nm-Probe in **Abbildung 35**.

Als Beispiel ist in **Abbildung 36** die streuvolumenkorrigierte Intensität für eine fluide und eine kristalline Probe in Abhängigkeit des Streuvektors gezeigt. Eine fluide bzw. eine glasartige Struktur weist ein Diffraktogramm mit einem dominanten ersten Maximum ähnlich der grünen Linie auf. Kristalline Proben dagegen haben mehrere ausgeprägte Beugungsmaxima (schwarze Linie).

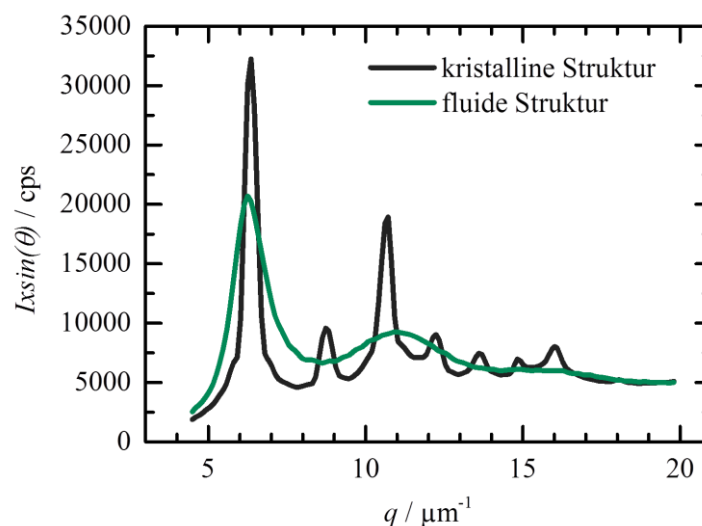


Abbildung 36 Exemplarische Darstellung der winkelkorrigierten Intensitätsverteilung in cps (engl.: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde) für eine kristalline (schwarz) und eine fluide Struktur (grün) anhand der Probe PnBAPAS122 $n_p = 0,62 \mu\text{m}^{-3}$.

Einfluss von Polarisationsfiltern

PnBAPS-Partikel sind Copolymere. Dies bedingt häufig eine optische Anisotropie aufgrund von Konzentrationsfluktuationen in der Verteilung der einzelnen Polymersorten. Bei der Streuung führt dies zu einem nicht durch Formel (4.5) beschriebenen, inkohärenten Streuanteil. Um den gewünschten kohärenten Streuanteil zu selektieren, verwendet man im Allgemeinen Polarisationsfilter in der sogenannten V/V-Geometrie. [108] Das heißt, die Probe wird mit vertikal polarisiertem Licht beleuchtet und das resultierende vertikal polarisierte Streulicht detektiert. Es stellte sich heraus, dass die Orientierung der beiden Polfilter maximal um 1° voneinander abweichen sollte. **Abbildung 37** zeigt, dass der Einsatz von vertikalen Polarisationsfiltern ein deutlich verbessertes Signal erzeugt.

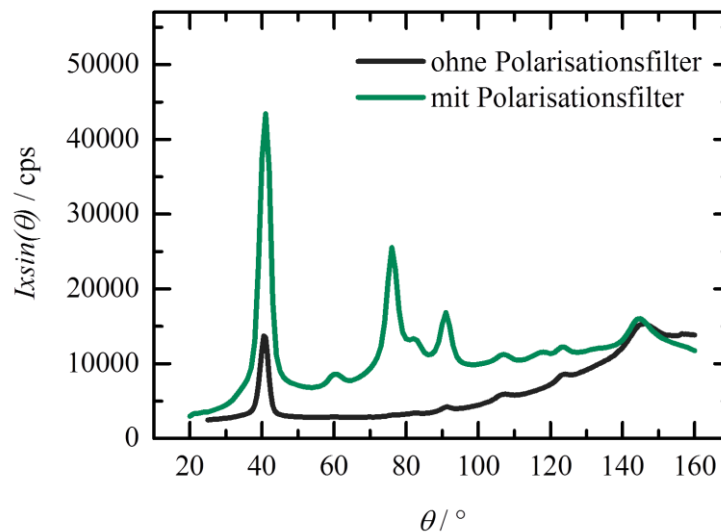


Abbildung 37 Einfluss von vertikalen Polfilter auf das Messergebnis. Hier die Probe PnBAPS122 mit $n_p = 2,3 \mu\text{m}^{-3}$. Die Intensität ist in der Einheit cps (engl.: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde) angegeben.

Einfluss der Probenrotation

Einen weiteren Einfluss auf die Qualität eines Diffraktogramms hat die Probenrotation. Eine Rotation der Probe um 360° um ihre eigene Achse während jedem Messpunkt erhöht die statistische Mittelung der Daten. Bei kleinen Partikelanzahldichten oder Proben mit hoher Ionenkonzentration liegen Kristallite im mm-Bereich, was dem Durchmesser des Beleuchtungsstrahls entspricht. Bei solchen Proben ist es absolut notwendig eine Probenrotation durchzuführen, um ein vollständiges Diffraktogramm zu gewährleisten. Bei Proben mit sehr feinen Kristalliten bilden sich Beugungskegel aus, die die Vollständigkeit gewährleisten. Trotzdem konnte mit der Messung in **Abbildung 38** an einer konzentrierten Probe der qualitative Unterschied des Beugungsmaximums mit und ohne Probenrotation festgestellt werden.

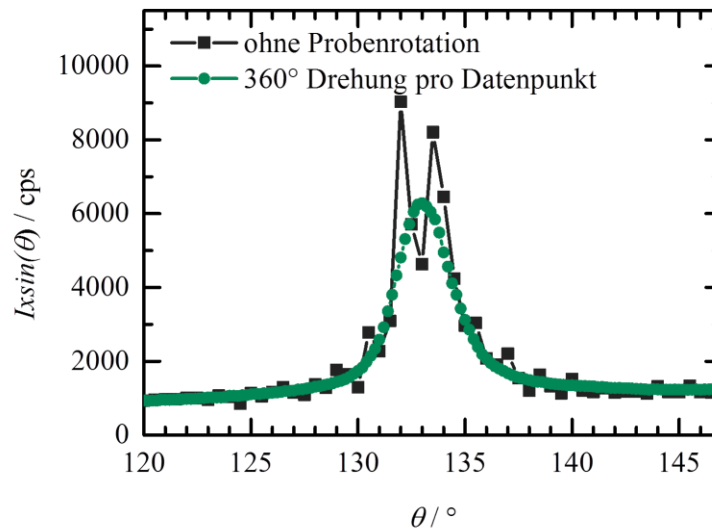


Abbildung 38 Einfluss der Probenrotation auf die Qualität des Beugungsmaximums. Hier die Probe PnBAPS80 mit $n_p = 39,8 \mu\text{m}^{-3}$, gemessen in einer Quarzküvette. Die Intensität ist in der Einheit cps (engl.: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde) angegeben.

Laserwechsel

Die winkelabhängige Lage der Beugungsmaxima ist abhängig von der verwendeten Wellenlänge und der Ausrichtung der optischen Komponenten im Aufbau. Mit einer graphischen Auftragung über den Streuvektor wird die Darstellung wellenlängenunabhängig. Zum Vergleich der Streuintensitäten stand eine bcc-kristalline Probe von PnBAPS122 mit nominellen $n_p = 2,06 \mu\text{m}^{-3}$ (aus Messung mit Ar-Kr-Laser) zur Verfügung, die allerdings im Laufe von 15 Monaten einen leichten, ca. 10 %igen, Lösungsmittelverlust durch Verdampfung erlitten hatte. In **Abbildung 39a**) sind drei Diffraktogramme dieser Probe bei voller Entsalzung (Probenpräparation in Supelco®) normiert auf die Maximalintensität des (110)-Reflexes gezeigt. Die justierte Anlage mit Diodenlaser liefert praktisch dieselben Werte für die gestreute Intensität wie die justierte Anlage mit Ar-Kr-Laser. Insbesondere stimmen sowohl die relativen Intensitäten verschiedener Beugungsmaxima als auch die Werte des Untergrundes hervorragend überein. Hingegen zeigt die noch nicht justierte Anlage eine deutliche Abweichung (violette Kurve). Die unterschiedlichen Lagen der Maxima, der mit justierter Anlage vermessenen Probe, sind auf den Lösungsmittelverlust zurückzuführen. Dies ist in **Abbildung 39b**) gezeigt. Für beide Messungen zeigt die Summe der quadrierten Miller-Indizes aufgetragen über die quadrierten q -Positionen der Beugungsmaxima einen streng linearen Zusammenhang. Aus der Steigung der linearen Fits ergeben sich Partikelanzahldichten von $n_p = 2,06 \mu\text{m}^{-3}$ für die frisch angesetzte Probe und $n_p = 2,33 \mu\text{m}^{-3}$ für dieselbe Probe nach 15 Monaten Standzeit und erneuter Deionisierung. Der Flüssigkeitsverlust lässt sich daraus zu 12 % bestimmen.

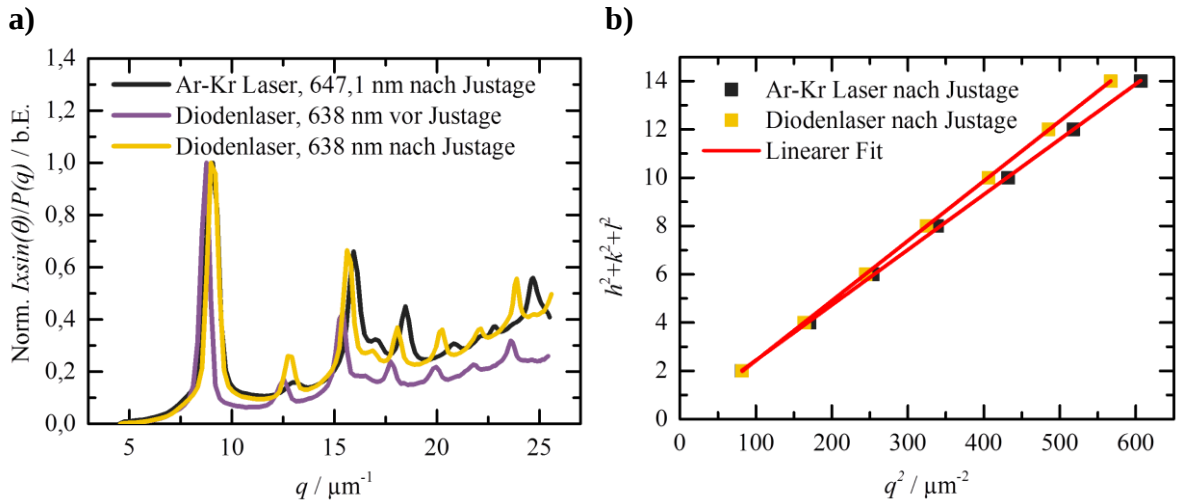


Abbildung 39 Vergleichsmessungen von der Anlage mit justiertem Ar-Kr-Laser (647,1 nm, schwarz) und mit dem neuen Diodenlaser (638 nm) vor (violett) und nach (gelb) Justage. **a)** Normierte Diffraktogramme der Probe PnBAPS122. **b)** Auftragung der Summe der quadrierten Miller-Indizes für eine bcc-Kristallstruktur über den quadrierten Streuvektoren der Beugungsmaxima. Aus dem Fit resultieren $n_p = 2,06 \mu\text{m}^{-3}$ für die frisch angesetzte Probe und $n_p = 2,33 \mu\text{m}^{-3}$ für dieselbe Probe nach 15 Monaten Standzeit und erneuter Deionisation. Dies wird durch eine geringfügige Verdampfung des Lösungsmittels erklärt.

Anhand des y-Achsenabschnittes der linearen Auftragung in **Abbildung 39b)** lässt sich bewerten wie gut die Justierungen durchgeführt wurden. Idealerweise müsste die Gerade durch den Ursprung verlaufen. Der y-Achsenabschnitt für die Einstellungen mit dem Ar-Kr-Laser liegt bei $0,154 \pm 0,049$ und bei dem Diodenlaser bei $-0,046 \pm 0,016$. Beide Werte liegen sehr nah an der Null, wobei die Einstellungen bei dem Aufbau mit dem Diodenlaser etwas besser sind.

Halbwertsbreiten-Apparatfunktion

Aus der Halbwertsbreite $FWHM$ des ersten Beugungsmaximums lässt sich die mittlere Kristallitgröße L der Probe berechnen (4.1 Lichtstreuungstheorie). Um eine Einschätzung des apparativen Einflusses auf die Breite zu bekommen, wurde eine Halbwertsbreiten-Apparatfunktion $A_{FWHM}(q)$ nach Wette bestimmt. [44]

Die Idee hinter der Messung ist, dass jedes optische Element in einem optischen Experiment eine Auswirkung auf das Signal hat. Bei der SLS können insbesondere die Küvette, das Indexmatchingbad und die eingesetzten Linsen in der Detektionsoptik die horizontale Ausdehnung des gestreuten Lichtes verändern. Um dies zu messen, wird dasselbe Beugungsmuster einmal mit allen optischen Einflüssen und einmal unverändert gemessen. Der Vergleich zwischen dem durch optische Elemente veränderten Signal $I_{mess}(q)$ und dem optisch unveränderten Signal $I_{real}(q)$ ermöglicht die Berechnung von $A_{FWHM}(q)$, das wiederum zur Korrektur der gemessenen Halbwertsbreiten verwendet

werden kann. Das Hauptinteresse liegt hierbei bei der Ermittlung der realen Halbwertsbreite $FWHM_{real}$ aus der gemessenen und korrigierten Halbwertsbreite $FWHM_{mess}$.

Als Beugungsmuster wird mithilfe eines Spaltes nach der Beleuchtungsoptik ein Fraunhofersches Beugungsmuster erzeugt. Die Fraunhofer Bedingung ist erfüllt, wenn die Spaltöffnung Δs sehr klein im Vergleich zu der Distanz b zwischen Spalt und Beobachtungsebene für eine gegebene Wellenlänge λ ist. Der Übergang von Fresnel- zur Fraunhofer-Beugung liegt bei der Fresnel-Zahl $N_F \approx 1$, für die Fraunhofer-Beugung muss der Zahlenwert kleiner 1 sein [138]:

$$N_F = \frac{(\Delta s)^2}{4b\lambda} < 1 \quad (4.29).$$

Bei einer eingestellten Spaltbreite von 0,85 mm, einer Distanz von 58,5 cm zwischen Spalt und Detektor und einer Wellenlänge von 638 nm ergibt sich $N_F = 0,48$. Das Fraunhofersche Beugungsmuster wird zunächst mit allen optischen Elementen der SLS gemessen, wobei ein Spiegel in einer mit Wasser gefüllten Quarzküvette im Indexmatchingbad das Licht um 90° zum Photomultiplier der SLS reflektiert. Somit wird aus der Küvettenmitte ein durch ein Kristallgitter erzeugtes Beugungsmaximum simuliert. Das mit dem Photomultiplier gemessene Signal $I_{mess}(q)$ ist in **Abbildung 40a)** graphisch dargestellt. Da das gebeugte Licht nach dem Spalt durch ein planes Fenster ins Indexmatchingbad gelangt, gibt es indes keine Veränderung am Licht. Die Brechung des Lichtes an der gekrümmten Küvette wurde jedoch als Korrektur bei der $FWHM$ mit einbezogen, da es sich hierbei um eine zusätzliche Aufweitung des Beugungsmusters handelt, die bei einer echten Kristallgitter-Beugung im Küvettenmittelpunkt nicht auftreten würde. Bei der Vergleichsmessung wird das Licht ohne Indexmatchingbad, Küvette oder andere optische Elemente des Aufbaus auf eine CCD-Kamera (cmos 3.0c, EHD imaging GmbH) gelenkt. Ein Querschnitt des gemessenen Signals $I_{real}(q)$ ist in **Abbildung 40b)** dargestellt.

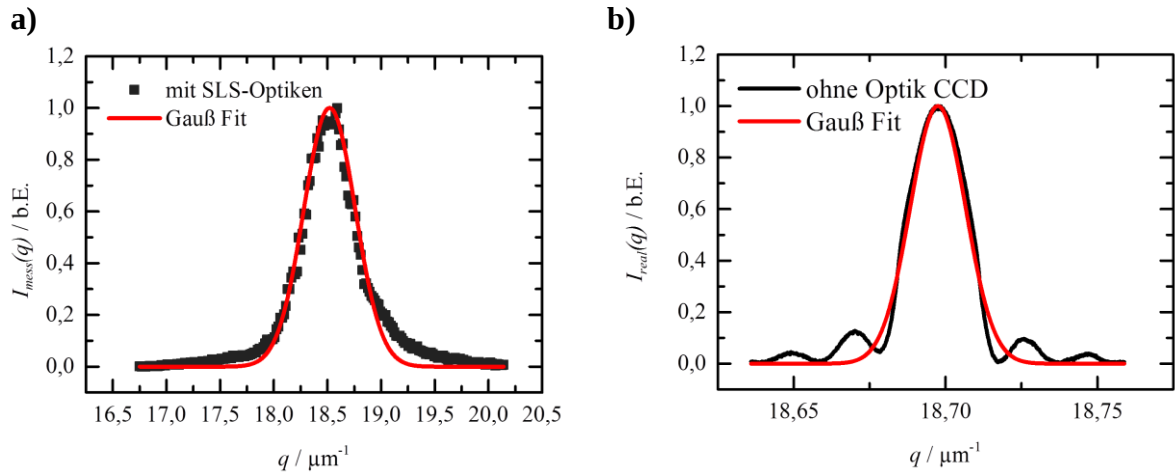


Abbildung 40 Fraunhofersches Beugungsmuster gemessen mit **a)** dem Photomultiplier der SLS (inklusive aller Empfangsoptik) und **b)** mit einer CCD-Kamera ohne weitere Optiken. Alle Fitparameter sind in Anhang A.1 tabellarisch dargestellt.

An die beiden gemessenen Signale in **Abbildung 40a)** und **b)** lässt sich jeweils eine Gaußfunktion der Form

$$I(q) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-2(q - q_0)^2}{(2\sigma)^2}\right) + I_U \quad (4.30),$$

mit der Standardabweichung $\sigma = FWHM/(2\sqrt{\ln 4})$, der Fläche unter dem Graphen $A = \text{Höhe}/(\sigma\sqrt{2\pi})$, der Position der Gaußfunktion q_0 und der Untergrundintensität I_U anpassen. In Anhang A.1 sind die Fitparameter der Gaußfunktionen tabellarisch gelistet.

Mit den gefitteten Gaußfunktionen lässt sich $A_{FWHM}(q)$ und eine Halbwertsbreiten-Korrektur berechnen. Für die Berechnung macht man sich hier das Faltungstheorem zunutze. Das Faltungstheorem besagt, dass die Faltung zweier Funktionen $f_1(q)$ und $f_2(q)$ mathematisch einer Multiplikation der Fouriertransformierten $\mathcal{F}$ dieser zwei Funktionen entspricht. [139]

$$\mathcal{F}\{f_1(q) * f_2(q)\} = \mathcal{F}\{f_1(q)\} \cdot \mathcal{F}\{f_2(q)\} \quad (4.31).$$

Die Abbildung des Beugungsmusters bei der SLS lässt sich ausdrücken als gefaltete Funktion aus der realen Abbildung, die ohne Optiken gemessen wurde, und der noch unbekannten Halbwertsbreiten-Apparatefunktion:

$$I_{mess}(q) = I_{real}(q) * A_{FWHM}(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{real}(\tilde{q}) A_{FWHM}(\tilde{q} - q) d\tilde{q} \quad (4.32).$$

Das Faltungstheorem in (4.31) angewandt ergibt:

$$\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\} = \mathcal{F}\{I_{real}(q) * A_{FWHM}(q)\} = \mathcal{F}\{I_{real}(q)\} \cdot \mathcal{F}\{A_{FWHM}(q)\} \quad (4.33).$$

Somit erhält man die Halbwertsbreiten-Apparatefunktion*:

$$A_{FWHM}(q) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\}}{\mathcal{F}\{I_{real}(q)\}} \right\} \quad (4.34).$$

*Anmerkung: In [7] wurde die Formel fehlerhaft dargestellt.

Da es sich um Gaußfunktionen bei $I_{mess}(q)$ und $I_{real}(q)$ handelt, wird die Fouriertransformation einer Gaußfunktion benötigt. Dabei beschreibt $\mathcal{F}$ die Hintransformation und $\mathcal{F}^{-1}$ die Rücktransformation (Transformationspaar). Als Gaußfunktion wird hier die Formel (4.30) mit $I_U = 0$ und aufgrund der nahezu gleichen Gaußposition $q_0 = 0$ angenommen:

$$\frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{q^2}{2\sigma^2}\right) \xLeftrightarrow{\mathcal{F}} A \exp\left(-\frac{\sigma^2\omega^2}{2}\right) \quad (4.35).$$

Die Fouriertransformation von I_{mess} und I_{real} ergibt somit:

$$\mathcal{F}\{I_{mess}\} = A_{mess} \exp\left(-\frac{\sigma_{mess}^2\omega^2}{2}\right) \quad (4.36),$$

$$\mathcal{F}\{I_{real}\} = A_{real} \exp\left(-\frac{\sigma_{real}^2\omega^2}{2}\right) \quad (4.37).$$

Hierbei sind A_{mess} , A_{real} , σ_{mess} und σ_{real} die entsprechenden Größen aus den Gaußfits. Die fouriertransformierten Funktionen sind in Anhang A.1 aufgeführt.

Nun wird eine Faltung durch Multiplikation der fouriertransformierten Funktionen wie in Formel (4.34) durchgeführt:

$$\frac{\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\}}{\mathcal{F}\{I_{real}(q)\}} = \frac{A_{mess}}{A_{real}} \exp\left(-\frac{(\sigma_{mess}^2 - \sigma_{real}^2)\omega^2}{2}\right) = \tilde{A} \exp\left(-\frac{\tilde{\sigma}^2\omega^2}{2}\right) \quad (4.38),$$

mit $\tilde{A} = A_{mess}/A_{real}$ und $\tilde{\sigma}^2 = \sigma_{mess}^2 - \sigma_{real}^2$ für Gaußfunktion der Apparatfunktion. Die inverse Fouriertransformation der Funktion ergibt die Apparatfunktion:

$$A_{FWHM}(q) = \mathcal{F}^{-1}\left\{\tilde{A} \exp\left(-\frac{\tilde{\sigma}^2\omega^2}{2}\right)\right\} = \frac{\tilde{A}}{\tilde{\sigma}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{q^2}{2\tilde{\sigma}^2}\right) \quad (4.39).$$

Somit ist $A_{FWHM}(q)$ bestimmt durch:

$$\boxed{A_{FWHM}(q) = \frac{A_{mess}}{A_{real}\sqrt{\sigma_{mess}^2 - \sigma_{real}^2}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{q^2}{2(\sigma_{mess}^2 - \sigma_{real}^2)}\right)} \quad (4.40).$$

Die aus den Messdaten berechnete $A_{FWHM}(q)$ ist in **Abbildung 41** dargestellt.

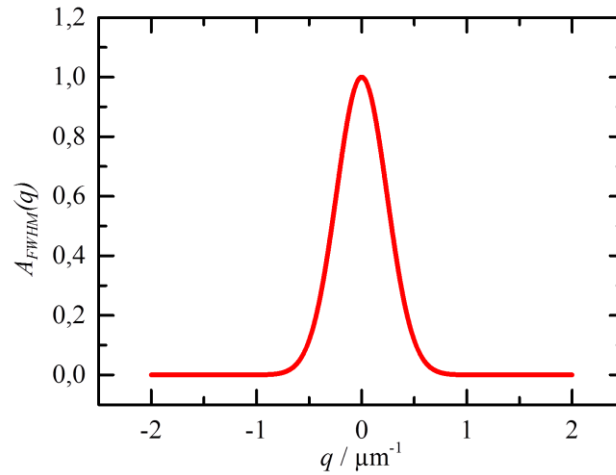


Abbildung 41 Berechnete Halbwertsbreiten-Apparatfunktion $A_{FWHM}(q)$. Alle Parameter sind in Anhang A.1 tabellarisch aufgeführt.

Die erhaltene Halbwertsbreiten-Apparatfunktion enthält die Information über die Veränderung der Breite der Beugungsmaxima bei einem statischen Lichtstreu-Experiment. Mit der Halbwertsbreite der Apparatfunktion $FWHM_A$ selbst lässt sich nun $FWHM_{real}$ für jedes gemessene $FWHM_{mess}$ bestimmen. Die Formel (4.33) lässt sich für unbekannte $I_{real}(q)$ wie folgt umformen:

$$\mathcal{F}\{I_{real}(q)\} = \frac{\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\}}{\mathcal{F}\{A_{FWHM}(q)\}} \quad (4.41).$$

Mit (4.36) und (4.38) ergibt sich

$$\mathcal{F}\{I_{real}(q)\} = \frac{A_{mess} \exp\left(-\frac{\sigma_{mess}^2 \omega^2}{2}\right)}{\tilde{A} \exp\left(-\frac{\tilde{\sigma}^2 \omega^2}{2}\right)} = \frac{A_{mess}}{\tilde{A}} \exp\left(\frac{(\tilde{\sigma}^2 - \sigma_{mess}^2) \omega^2}{2}\right) \quad (4.42).$$

Rücktransformation mit (4.35) für $I_{real}(q)$ führt zu:

$$I_{real}(q) = \frac{A_{real}}{\sigma_{real} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{q^2}{2\sigma_{real}^2}\right) = \frac{A_{mess}}{\tilde{A} \sqrt{\tilde{\sigma}^2 - \sigma_{mess}^2} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{q^2}{2(\tilde{\sigma}^2 - \sigma_{mess}^2)}\right) \quad (4.43).$$

Dadurch gilt für die Standardabweichung:

$$\sigma_{real}^2 = \tilde{\sigma}^2 - \sigma_{mess}^2 \quad (4.44).$$

Für die Gaußverteilung hängt die Halbwertsbreite mit der Standardabweichung zusammen.

$$FWHM = 2\sqrt{\ln 4} \sigma \quad (4.45).$$

So erhält man die Halbwertsbreiten-Korrekturformel unter der Berücksichtigung der tatsächlichen Werte für $FWHM_A$ (siehe **Tabelle 10** im Anhang A.1):

$$\boxed{FWHM_{real} = \sqrt{FWHM_{mess}^2 - FWHM_A^2} = \sqrt{FWHM_{mess}^2 - 0,32 \mu m^{-2}}} \quad (4.46).$$

In **Abbildung 42** ist die Korrekturformel graphisch dargestellt. Die Korrektur wird für schmalere Beugungsmaxima größer. Bei Halbwertsbreiten unter $0,6 \mu\text{m}^{-1}$ ist keine sichere Zuordnung der gemessenen Halbwertsbreiten zu den realen Halbwertsbreiten möglich.

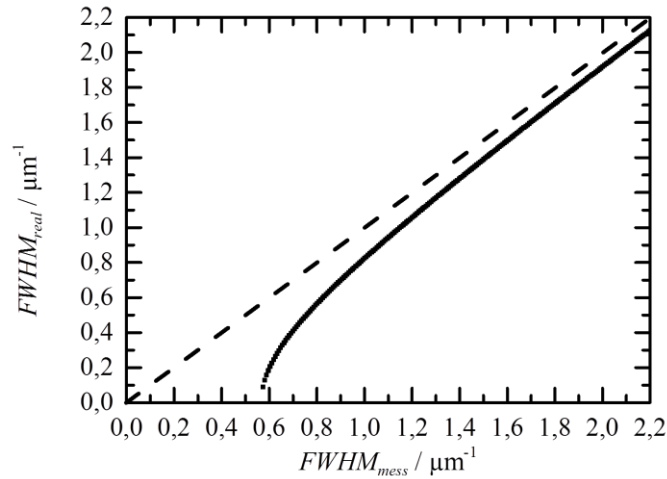


Abbildung 42 Die realen Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ für die tatsächlich gemessenen Halbwertsbreiten $FWHM_{mess}$ bei einem SLS-Experiment. Die gestrichelte Linie soll den Idealfall zeigen, bei dem die gemessene Halbwertsbreite der Realen entsprechen würde.

Um korrigierbare Beugungsmaxima mit der minimalen Halbwertsbreite ($FWHM_A$) von $0,6 \mu\text{m}^{-1}$ bzw. $2,5^\circ$ (für den SLS Aufbau mit einer wässrigen Probe und $\lambda = 638 \text{ nm}$) auflösen zu können, bieten sich zehn Messpunkte an. Somit ist eine Auflösung von $\Delta q = 0,05 \mu\text{m}^{-1}$, bzw. $\Delta\theta = 0,2^\circ$ (für den SLS-Aufbau mit einer wässrigen Probe und $\lambda = 638 \text{ nm}$) gegeben. Die mechanische Auflösung des Präzisionsdrehtisches der Goniometerarme kann jedoch eine Winkelauflösung von $0,001^\circ$ umsetzen. Der grüne Graph in **Abbildung 38** zeigt ein Beugungsmaximum, das mit einer Auflösung von $0,2^\circ$ Schrittweite gemessen wurde.

4.4.2 Elastizitätsmessung

Bei der Elastizitätsmessung oder auch Torsionsresonanzspektroskopie (TRS, engl.: *torsional resonance spectroscopy*) wird ein kolloidaler Festkörper mechanisch in eine Torsionsschwingung im niederfrequenten Bereich mit geringer Amplitude gebracht. Die frequenzabhängigen Resonanzen des Festkörpers lassen sich durch an der Probe gestreutem Licht, das ebenfalls schwingt, messen. Da das Schwingungsverhalten eines Festkörpers abhängig von dessen elastischen Eigenschaften ist, lassen sich mit der TRS das Schermodul G und die effektive Leitfähigkeits-Ladungszahl Z_G der Partikel ermitteln. Im Vergleich zum Schermodul atomarer Kristalle mit vielen GPa, besitzen kolloidale Kristalle ein etwa zehn Größenordnungen kleineres Schermodul von wenigen Pa. Dies ist auf den ebenso großen Skalenunterschied in der Dichte zurückzuführen mit einer Dichte

bei atomaren Kristallen von $\sim 10^{22}$ Atomen/cm³ und bei kolloidalen Kristallen von $\sim 10^{13}$ Kolloiden/cm³. [75,140]

Nach J. F. Joanny, P. Pieranski und F. Rothen [141–143] lässt sich ein Zusammenhang zwischen den frequenzabhängigen Resonanzen eines kolloidalen Festkörpers und dem Schermodul für definierte Randbedingungen herleiten. Die Herleitungen sind im Detail schon mehrfach niedergeschrieben worden [44,45], weshalb hier nur auf die wichtigsten Ausgangsbedingungen eingegangen wird. Die kolloidalen Festkörper, die in dieser Arbeit untersucht werden, bestehen aus geladenen Polymerpartikeln, die in Wasser dispergiert sind. Bringt man den kolloidalen Festkörper in Schwingung, so kommt es zu Scherwellen primär in Form von transversalen Wellen, bei denen Partikel und Dispersionsmittel in Phase schwingen. Aufgrund der Inkompressibilität des Dispersionsmittels entstehen hohe Stokesche Reibungskräfte bei einer Verschiebung der Partikel relativ zum Dispersionsmittel, was wiederum zu einer viskosen Überdämpfung der longitudinalen Wellen führt. [144] Demnach wird die Bewegung der Partikel durch Reibungskräfte mit dem Dispersionsmittel und elastische Kräfte durch die kolloidale Struktur um ein Partikel bestimmt:

$$n_p \mu \left(\vec{v} - \frac{\partial \vec{l}}{\partial t} \right) + G \Delta \vec{l} = 0 \quad (4.47),$$

mit der Partikelanzahldichte n_p , dem Reibungskoeffizienten eines Partikels $\mu = 6\pi\eta a$, der Geschwindigkeit des Dispersionsmittels $\vec{v}$, der Auslenkung der Partikel $\vec{l}$, der Zeit t , dem Schermodul G und der Viskosität des Dispersionsmittels η .

Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt das Dispersionsmittel:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = n_p \mu \left(\frac{\partial \vec{l}}{\partial t} - \vec{v} \right) + \eta \Delta \vec{l} \quad (4.48),$$

mit der durchschnittlichen Dichte der Suspension ρ . Durch Auflösen der Gleichung (4.48) nach $\vec{v}$ und Einsetzen in (4.47) lässt sich eine Bewegungsgleichung für den kolloidalen Festkörper aufschreiben, der die Form einer Differentialgleichung zweiter Ordnung besitzt. Die Differentialgleichung kann für die gegebene Probengeometrie eines Zylinders mit der Höhe H und dem Radius R für eine Torsion um die Zylinderlängsachse z gelöst werden. Für einen vollgefüllten Zylinder gilt weiterhin, dass an allen Rändern die kolloidale Suspension an den Wänden haftet, wodurch die Auslenkung $l(R,z) = 0$ wird. Dadurch, dass ein inkompressibles Dispersionsmittel vorliegt, treten auch keine Veränderungen an der Oberfläche auf und $(\partial l(r,H))/\partial z = 0$ mit dem Abstand zum

Zylinderzentrum $0 \leq r \leq R$. Damit lässt sich die Differentialgleichung per Separationsansatz lösen und es ergibt sich folgende Beziehung für das Schermodul bei einer Messung mit einer vollgefüllten Küvette:

$$G = \frac{\rho R^2 \omega_{jm}^2}{\mu_j^2 + \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \alpha^2} \quad (4.49),$$

mit der j -ten Nullstelle der Besselfunktion erster Ordnung μ_j , $\alpha = R/H$ und der Kreisfrequenz ω_{jm} für Kombinationen aus Resonanzmodus $m = \{0; 1; 2; 3; \dots\}$ entlang der Zylinderachse und dem radialen Resonanzmodus $j = \{1; 2; 3; 4; \dots\}$. In dem schwingenden kolloidalen Festkörper entstehen somit zwei unterscheidbare Resonanzformen, die sich überlagern. Entlang der Zylinderachse entstehen Resonanzen, die die Form einer Sinusfunktion bis zur $(1+m)$ -ten Nullstelle haben. Für den Resonanzmodus $m = 1$ bedeutet das, dass die Resonanz die Form der Sinusfunktion bis zur zweiten Nullstelle hat. Überlagert wird die Sinus-Resonanz mit der radialen Resonanz, die zwischen Zentrum des Zylinders und dem Zylindermantel entstehen. Die radialen Resonanzen haben die Form einer Besselfunktion erster Ordnung bis zur j -ten Nullstelle. Die ersten fünf Nullstellen der Besselfunktion erster Ordnung sind $\mu_1 = 3,8317$, $\mu_2 = 7,0156$, $\mu_3 = 10,1735$, $\mu_4 = 13,3237$ und $\mu_5 = 16,4706$.

Für polykristalline kolloidale Festkörper mit kubischer Kristallsymmetrie lässt sich ein Zusammenhang mit dem Wechselwirkungspotential in Gleichung (2.3) herstellen. Für bcc-Kristalle gilt:

$$G_{bcc} = f \frac{4}{9} n_p U(d_{NN}) \kappa^2 d_{NN}^2 \quad (4.50),$$

mit dem nächsten Nachbarabstand $d_{NN} = \sqrt{3}/\sqrt[3]{4n_p}$ und den Morphologiefaktor f für polykristalline Festkörper, der für homogen verteilte Dehnungszustände den Wert 0,4 und für homogen verteilte Spannungszustände im polykristallinen Gefüge den Wert 0,6 hat. [44]

Für fcc-Kristalle gilt der Zusammenhang:

$$G_{fcc} = f \frac{1}{2} n_p U(d_{NN}) (\kappa^2 d_{NN}^2 - \kappa d_{NN} - 1) \quad (4.51),$$

mit $d_{NN} = \sqrt[6]{2}/\sqrt[3]{n_p}$. Mit Formel (4.50) und (4.51) lassen sich $G(n_p)$ -Daten anpassen und die effektive Ladungszahl Z_G bestimmen. Die effektive Schermodul-Ladungszahl führt zu besseren Übereinstimmungen mit den Phasengrenzen in einem Robbins-Kremer-Grest-

Phasendiagramm als die Leitfähigkeits-Ladungszahl Z_χ . Unabhängig von der Partikelgröße ist Z_χ systematisch 1,44-fach größer als Z_G . [44]

Der Messaufbau für die Elastizitätsmessung ist ein Teil der SED und in **Abbildung 43** dargestellt.

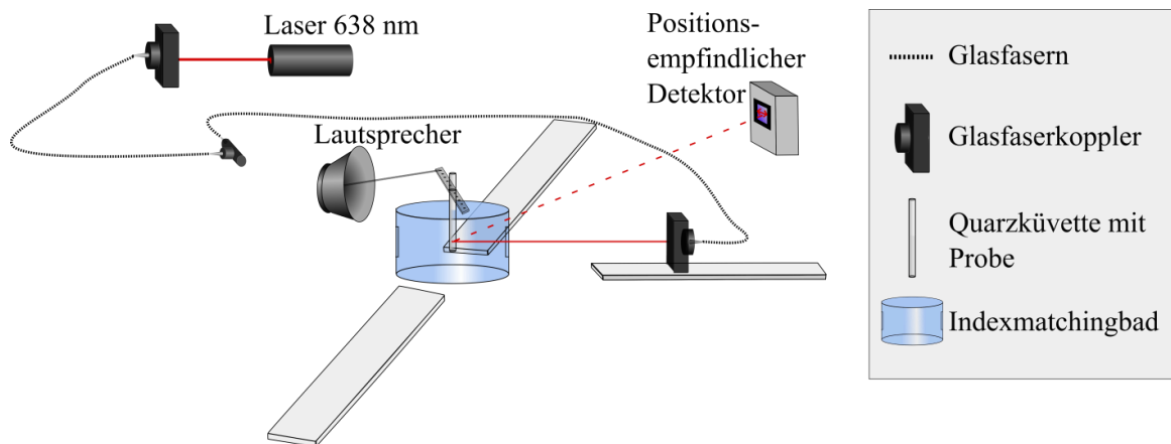


Abbildung 43 Messaufbau der Elastizitätsmessung (TRS) als Teil der SED.

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einer Küvette im Indexmatchingbad und wird über eine an der Probenhalterung befestigte Stange mit einem Lautsprecher verbunden. Der Lautsprecher ist mit einem Lock-in-Verstärker verbunden, dessen integrierter Frequenzgenerator die Anregungsfrequenz vorgibt. Die Schwingung des Lautsprechers wird über die Stange auf die Probe übertragen, die wiederum in eine sinusförmige Torsion um die eigene Achse übersetzt wird. Des Weiteren wird die Probe mit dem DLS- oder wahlweise SLS-seitigen Laser beleuchtet. Ein Positionsempfindlicher Detektor (PSD, engl.: *position sensitive detector*) wird für jede Messung so positioniert, dass das gestreute Licht in den Detektor fällt. Besonders gut funktioniert die Methode, wenn es sich bei dem gestreuten Licht um Beugungsmaxima handelt. Bei dem verwendeten PSD (Typ S1880, Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH) mit der passenden Signalverarbeitungsschaltung (C4671-01, Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH) handelt es sich um einen 12 mm x 12 mm großen Detektor, der die Position des ankommenden Lichtes in zwei Dimensionen detektieren kann. Die Spektralempfindlichkeit des PSDs liegt zwischen 320 nm und 1060 nm mit einer Positionsauflösung von 1,5 μm . Das gemessene Signal am Detektor wird zu dem Lock-in-Verstärker (Model 7230 DSP Lock-in-Amplifier, AMETEK GmbH) weitergeführt, wo es dann mit dem Referenzsignal aus dem Frequenzgenerator kreuzkorreliert wird. Mit der kommerziellen LabView-Software SR7320LV8-336v1.0 lässt sich die Datenaufnahme wie auch alle Messparameter, wie Frequenzrampe, Anregungsamplitude und Anzahl der Datenpunkte, einstellen.

In **Abbildung 44** sind beispielhafte Messdaten einer Probe graphisch dargestellt. Der schwarze Graph zeigt die Amplitude der gemessenen Schwingung in Abhängigkeit der Frequenz. Es sind drei Maxima zu erkennen, die die Resonanzen der Probe darstellen. Der blaue Graph zeigt die Phasenverschiebung zwischen dem Referenz- und dem Messsignal und dient als zweiter Indikator für eine Resonanz. So zeigt die Phase einen Wendepunkt bei einem Maximum in der Amplitude.

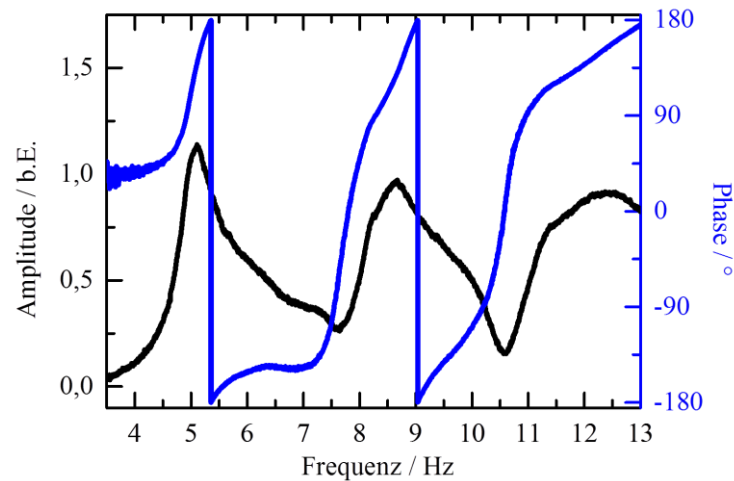


Abbildung 44 Beispielhafte Messdaten einer TRS-Messung an der SED für die Probe PnBAPS80 mit $n_p = 10,7 \mu\text{m}^{-3}$. (Entnommen aus [145])

Den Amplituden-Messdaten müssen erst die Resonanzmoden (j,m) zugeordnet werden, um dann ein Schermodul zu berechnen. Dabei gibt es ein paar schlüssige Regeln zu beachten. Zunächst können prinzipiell mit steigender Frequenz auch zunehmende Resonanzmoden zugeordnet werden. Abhängig von dem Verhältnis von Radius zu Höhe kann sich die Anordnung verändern.

In **Abbildung 45** ist eine normierte Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Zylindergeometrie dargestellt. Es zeigt sich, dass sich für $0,4 < R/H < 0,7$ eine klar separierte und eindeutige Reihenfolge von ω_{1m} , ω_{2m} , ω_{3m} und für $R/H > 2,25$ eine ebenfalls klar separierte und eindeutige Reihenfolge von ω_{j0} , ω_{j1} , ω_{j2} ergibt. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde eine Probengeometrie von $R/H = 0,5$ gewählt.

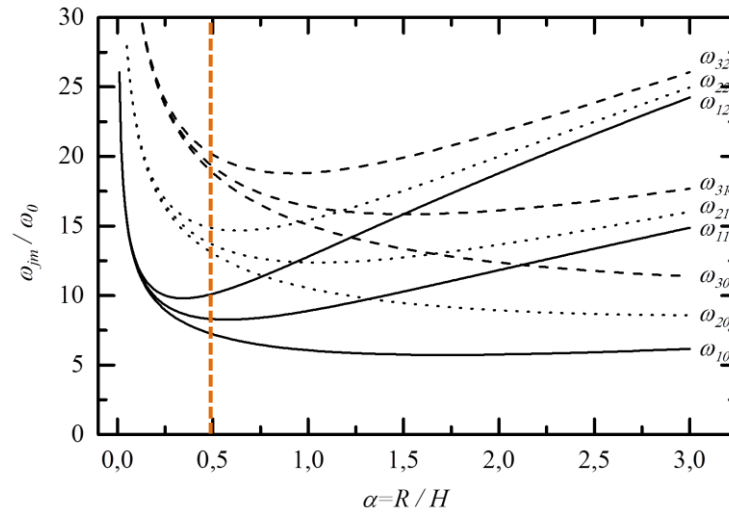


Abbildung 45 Anordnung der normierten Resonanzfrequenzen ω_{jm}/ω_0 in Abhängigkeit der Probengeometrie $\alpha = R/H$. Dabei ist $\omega_0 = (\sqrt{G/\rho})/\sqrt[3]{V}$ mit konstantem Zylindervolumen V .
(Entnommen aus [146])

Wird das Schermodul für verschiedene Partikelanzahldichten einer Partikelsorte bestimmt, so lässt sich die Schermodul-Ladungszahl als Fitparameter mit der Anpassungsfunktion in Formel (4.50) bestimmen. In **Abbildung 46a)** ist das Schermodul in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte für die Partikelsorte PnBAPS80 dargestellt. Aus der Anpassungsfunktion ergibt sich die Schermodul-Ladungszahl $Z_G = 365,1 \pm 2,3$.

Durch eine verbesserte und schnellere Resonanzanalyse nach L. Seufert wird zunächst die erste und meist deutlichste Resonanz analysiert und mit den daraus gewonnenen Information Vorhersagen für die Lagen der weiteren Resonanzen getroffen. Dadurch erreicht man eine effiziente Übereinstimmung des Schermoduls über mehrere Resonanzen, was zu einer erhöhte Präzision der Ermittlung der Schermodul-Ladungszahl führt. [145] Zur Verdeutlichung der Präzision sind in **Abbildung 46b)** die neuen Messdaten der PnBAPS80-Probe in rot - neben Literaturdaten in blau und grün - dargestellt. Die Kreise stehen für Ladungszahlen aus Schermodul-Messungen und die Quadrate für Ladungszahlen aus Konduktometrien. Die höhere Präzision der Messanalyse äußert sich durch die kleineren Abweichungsintervalle.

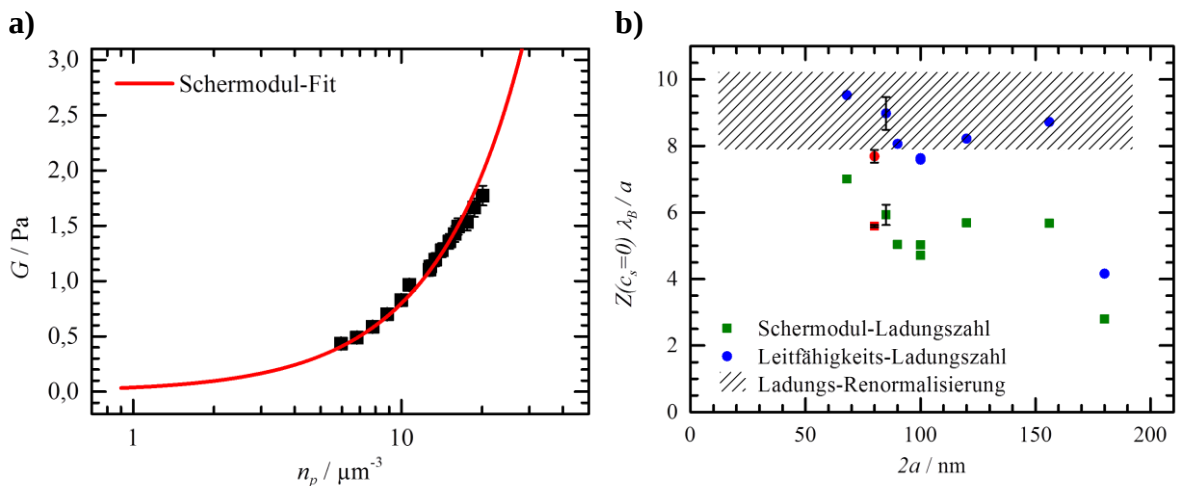


Abbildung 46a) Schermodul der Probe PnBAPS80 in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte mit bcc-Schermodulfit nach Formel (4.50) zur Bestimmung der Schermodul-Ladungszahl.

b) Ladungszahlen aus Schermodul-Messungen (Quadrate) und aus Leitfähigkeits-Messungen (Kreise). Im Vergleich: der neuen PnBAPS80-Datenpunkte (rot) zu den alten Datenpunkte (blau/grün) (rntnommen aus [147]) ist eine höhere Präzision erreicht worden, was an den kleineren Abweichungen zu erkennen ist. (Beide Abbildungen aus [145])

Des Weiteren konnten in der Messmethode neue Erkenntnisse gewonnen werden, die es ermöglichen, auch sehr weiche Festkörper mit einem geringen Schermodul zu messen. Werden weiche kolloidale Festkörper mit der TRS gemessen, so kann es dazu kommen, dass bereits zu Beginn der Messung die erste und üblicherweise stärkste Resonanzamplitude den Festkörper teilweise zerstört. Der sich direkt wieder neuformierte Festkörper weist dann eine veränderten Mikrostruktur auf, wodurch die Messung nicht

mehr konsistent ist. Infolgedessen hat sich das Messen von hohen zu niedrigen Anregungsfrequenzen bewährt. Dadurch können Messungen bis zu einem Schermodul von 0,01 Pa an weichen Proben durchgeführt werden. Dies bedeutet eine Verbesserung um einen Faktor 10 im Vergleich zu früheren Einschätzungen des messbar kleinsten Schermoduls. [140] In **Abbildung 47** sind Messungen mit einer Frequenzrampe von hohen zu niedrigen Frequenzen an der Probe PnBAPS118 durchgeführt worden. Die dargestellten Messungen zeigen in **a)** die Probe in einem Zustand eines amorphen Festkörpers und eine direkt im Anschluss gemessene durch eine Strukturstörung (rote Pfeile) neuformierte kristalline Probe in **b)**. Anhand dieser Messungen soll die gewonnene Limitierung durch die neue Methode an sehr fragilen Proben demonstriert werden, so ist in **b)** eine Probe mit einem Schermodul von $G = 0,016$ Pa gemessen worden. Zum anderen demonstriert es das Phänomen der Strukturstörung und die damit verbundene Strukturveränderung.

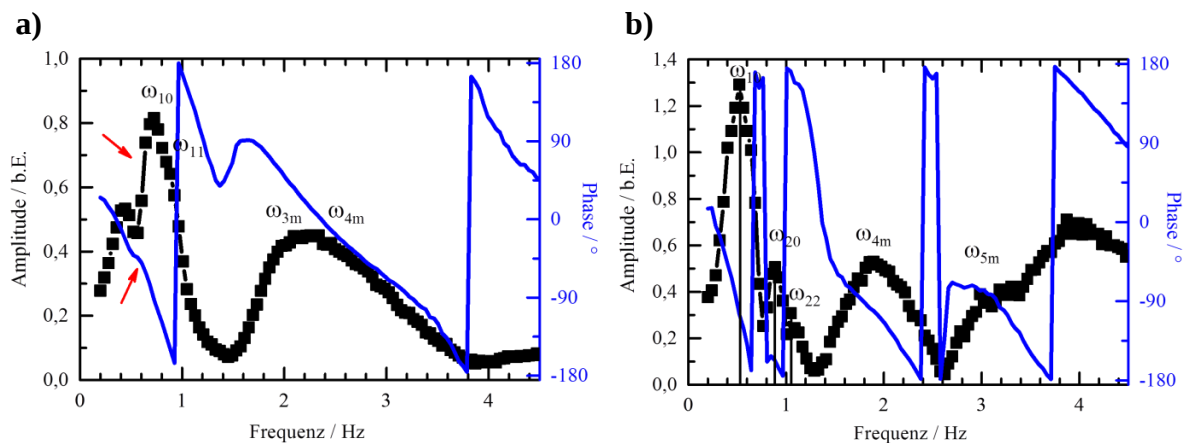


Abbildung 47 Elastizitätsmessung an der Probe PnBAPS118 mit $n_p = 0,4 \mu\text{m}^{-3}$ zur Demonstration der unteren Messgrenze. Die Messungen wurden mit einer Frequenzrampe von großen zu kleinen Frequenzen hin gemessen. **a)** Die Probe ist im Zustand eines amorphen Festkörpers. Während der

Messung kommt es an der mit den roten Pfeilen angedeuteten Stelle zu einer scherinduzierten Strukturstörung. **b)** Unmittelbare Anschlussmessung an derselben Probe jetzt im kristallinen Zustand, was sich durch die Veränderung der Lage und Ausprägung der Resonanzpeaks zeigt. Für diese Probe wurde der Schermodul zu $G = 0,016$ Pa bestimmt. (Beide Abbildung mit freundlicher Genehmigung von R. Niu)

4.4.3 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamischen Lichtstreuung (DLS) oder auch Photonenkorrelationsspektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung von Partikeldynamiken. Es lassen sich insbesondere die Diffusionskonstante D_0 , der hydrodynamische Radius a_h und die Größenpolydispersität PI der Partikel mit dieser Methode bestimmen. Bei den hier durchgeführten Messungen wird die Fluktuation des Streulichts an einer verdünnten und nicht wechselwirkenden Suspension in Abhängigkeit der Zeit detektiert. Typischerweise werden dynamische Prozesse auf Zeitskalen zwischen 10^{-6} s bis 10^4 s gemessen.

Bei dem hier verwirklichten Aufbau wird ein sehr kleines Volumen der Probe mit einem Laser beleuchtet. Das gestreute Licht der Probe wird unter einem definierten Streuwinkel mit einer Linse auf eine Glasfaser fokussiert, die das Licht zu einer Avalanche Diode (5PCM CS 3296 H, Excelitas Technologies Corp.) leitet. Vom Detektor geht das Signal an einen digitalen Echtzeitkorrelator (ALV-7004/USB, ALV-Laser Vertriebsgesellschaft m-b.H.) und kann dann mit der kommerziellen ALV-Correlator-Software V.3.0 ausgelesen werden. In **Abbildung 48** ist der Aufbau der DLS als Teil der SED dargestellt.

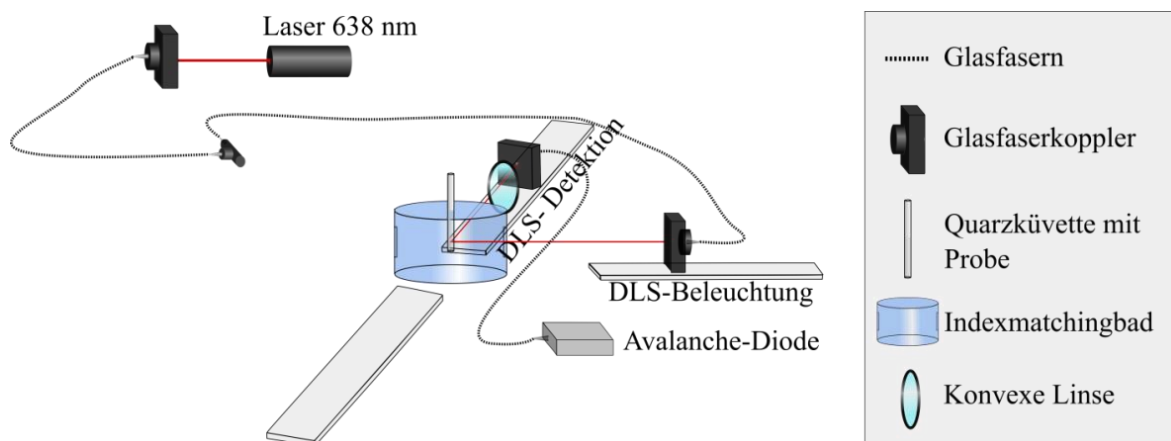


Abbildung 48 Aufbau der dynamischen Lichtstreuung (DLS) als Teil der SED.

Repräsentative Messdaten einer nicht-wechselwirkenden Probe sind in **Abbildung 49a)** dargestellt. Die Messdaten wurden bei $T = 20 \pm 1 \text{ °C}$ und einer Wasserviskosität von $\eta = 1002 \pm 27 \text{ µPa s}$ bei der vollentsalzten Probe PnBAPS80 mit $n_p = 0,12 \text{ µm}^{-3}$ (Probenname: DC19) aufgenommen. Um aus den gemessenen Intensitätsfluktuationen das diffusive Verhalten der Partikel zu ermitteln, wird die normierte zeitliche Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$ wie in Formel (4.20) gebildet.

In **Abbildung 49b)** ist $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)-1$ in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ gezeigt. Mit der Kumulantenanalyse in Formel (4.25) lassen sich dann die Daten der Autokorrelationsfunktion anpassen.

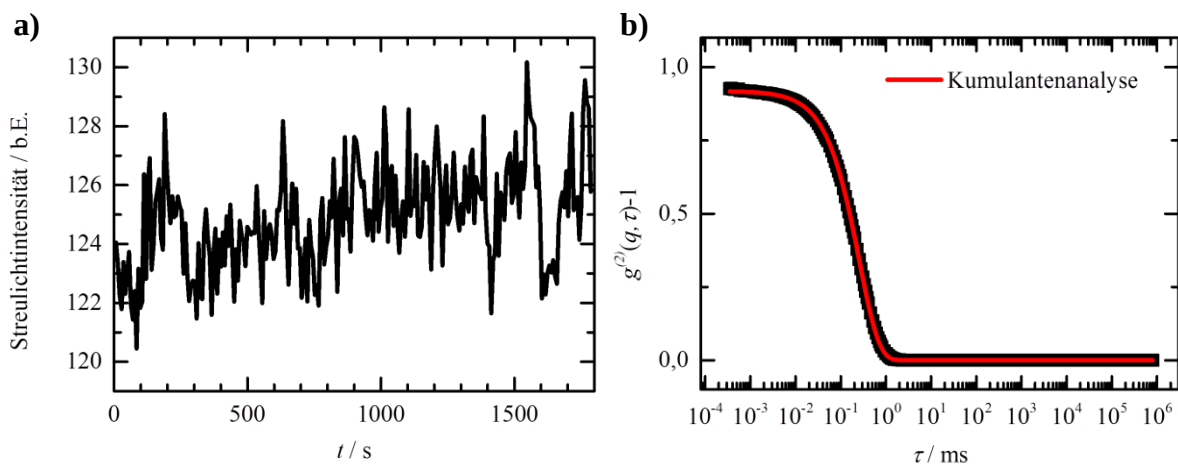


Abbildung 49 Ergebnisse der DLS-Messung an der Probe PnBAPS80 mit $n_p = 0,12 \text{ µm}^{-3}$ gemessen unter einem Streuwinkel von 110° **a)** Streulichtintensität in Abhängigkeit der Zeit t . **b)** Aus der Streulichtintensität ermittelte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)-1$ in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ . (Entnommen aus [148])

Aus der Kumulantenanalyse bis zum zweiten Kumulanten (**Abbildung 49b)**) ergibt sich ein Diffusionskoeffizient $D_0 = 4,19 \pm 0,01 \text{ µm}^2\text{s}^{-1}$, ein hydrodynamischer Radius von $a_h = 49,8 \pm 1 \text{ nm}$ und eine Polydispersität $PI = 3,5 \text{ %}$. Im Vergleich ist die über Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmte Polydispersität der PnBAPS80 8 % und die vom Hersteller über hydrodynamische Chromatographie bestimmte Polydispersität 19 % (**Tabelle 2**). Die starke Streuung der Werte kann durch die Methoden selbst begründet werden. Der genaueste Wert ist über die Röntgenkleinwinkelstreuung gegeben, da hier direkt der Partikelformfaktor über mehrere Minima gemessen und gefittet wird. Bei der hydrodynamischen Chromatographie des Herstellers handelt es sich um eine schnelle, doch ungenaue Methode. Die deutlich kleinere Polydispersität aus der dynamischen Lichtstreuung erklärt sich durch die systematisch kleiner ausfallenden Werte bei Partikeln, deren Polydispersität über 8 % liegen. [124]

Zur Charakterisierung der DLS-Anlage wurden mehrere Messungen unter verschiedenen Streuwinkeln durchgeführt. Die jeweils ermittelten hydrodynamischen Radien sind in **Abbildung 50** für die gemessenen Streuwinkel dargestellt.

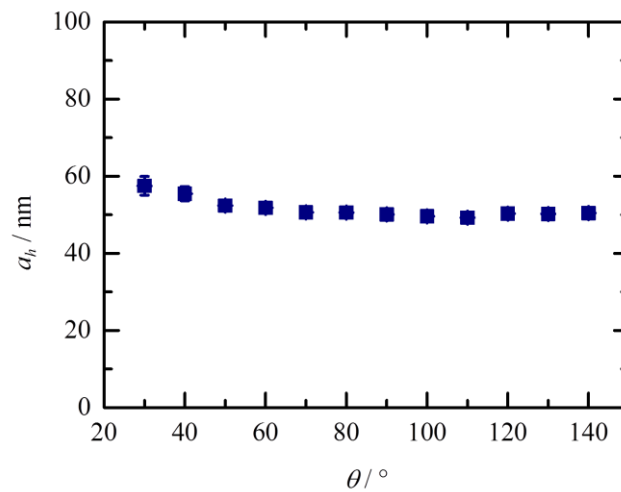


Abbildung 50 Hydrodynamischer Radius a_h in Abhängigkeit des Streuwinkels θ .
(Entnommen aus [148])

Bei der Messung $a_h(\theta)$ zeigt sich ab einem Streuwinkel von 50° ein konstanter Wert, der auf eine gute Justage der Anlage hinweist. Zu kleinen Winkeln hin ist ein leichter Anstieg zu erkennen, der hier auf eine sehr leichte Wechselwirkung der Partikel zurückgeführt werden kann. Der gemittelte Wert ab 60° Streuwinkel ist $a_h = 50,3 \pm 0,5 \text{ nm}$. Bei einem Vergleich des über die DLS-Messung bestimmten hydrodynamischen Radius der PnBAPS80-Partikel von $a_h = 49,8 \pm 1 \text{ nm}$ mit dem aus der SAXS-Messung bestimmten Partikelradius $a = 43,7 \text{ nm}$ (**Tabelle 5** in Kapitel 4.3 „Röntgenkleinwinkelstreuung“), kann das Ergebnis der DLS-Messung als realistisch eingeschätzt werden.

4.5 Bragg-Mikroskopie und Bragg-Fotografie

Die Bragg-Mikroskopie [149] und die Bragg-Fotografie sind Methoden zur Sichtbarmachung und Beobachtung von kolloidalen Kristallen. Mit diesen Methoden lassen sich die mittlere Kristallitgröße L wie auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten v bestimmen.

Die Bragg-Mikroskopie kann an einem Lichtmikroskop mit einer zusätzlichen externen Weißlichtquelle durchgeführt werden. Anders als bei einem üblichen Lichtmikroskop, bei dem der Strahlengang am Objekt entlang einer linearen Achse verläuft, stehen bei der Bragg-Mikroskopie die Lichtquelle und das Objektiv in einem Winkel zueinander, der die Bragg-Bedingung (Formel (4.8)) erfüllen muss. Dafür wird eine externe Lichtquelle statt der Lichtquelle des Mikroskops verwendet und diese in einem Winkel positioniert, sodass die Kristalle über das Objektiv sichtbar werden. In dem hier verwendeten Bragg-Mikroskopie-Aufbau (**Abbildung 85** im Anhang A.1) wird ein Lichtmikroskop (Laborlux 12 Pol S, Leitz) mit einer adaptierten Fotokamera (D800E, Nikon) verwendet, mit der die Kristalle fotografiert und gefilmt werden können. Als Objektive wurden wahlweise die 10-fache (NPL FLUOTAR, Leitz Wetzlar) oder 25-fache Vergrößerung (NPL FLUOTAR, Leitz Wetzlar) gewählt.

Die Bragg-Fotografie unterscheidet sich insofern von der Bragg-Mikroskopie, als dass sie ganz ohne Lichtmikroskop durchgeführt wird und bei millimetergroßen Kristallen zum Einsatz kommt. Für die Bragg-Fotografie werden lediglich eine Weißlichtquelle und eine Fotokamera im Bragg-Winkel zur kristallinen Probe positioniert.

Zur Messung der Wachstumsgeschwindigkeit von kolloidalen Kristallen werden Suspensionen vorbereitet, deren Partikelanzahldichten nahe der Verfestigungsphasengrenze sind. Dadurch ist zum einen gewährleistet, dass die Wachstumsgeschwindigkeit langsam genug für eine präzise Messung ist und zum anderen, dass genügend Datenpunkte vor der Sättigung bei hohen Partikelanzahldichten aufgenommen werden können. Bei niedrigen Partikelanzahldichten kommt es vorwiegend zur heterogenen Nukleation des Kristalls an den Wänden der Quarzzelle.

In **Abbildung 51** ist ein Beispiel einer Bragg-mikroskopischen Aufnahme eines wachsenden Wandkristalls gezeigt. Von beiden Seiten der Zelle (oben und unten im Bild) wachsen die Wandkristalle zur Mitte der Zelle bis die ganze Probe kristallisiert ist.

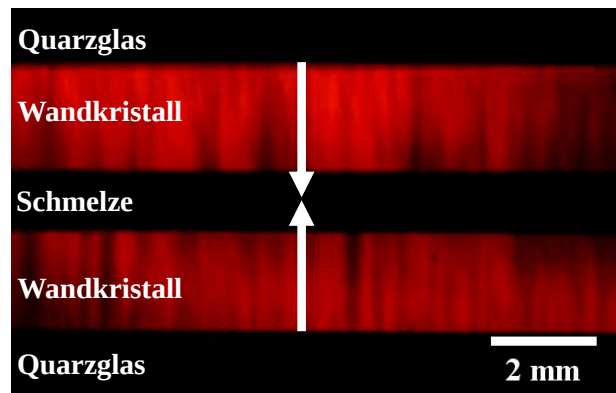


Abbildung 51 Bragg-Mikroskopie-Aufnahme eines Wandkristalls während des Wachstums der Probe PnBAPS80 bei $n_p = 3,9 \mu\text{m}^{-3}$ im vollentsalzten Zustand. Die weißen Pfeile geben die Richtung des Wachstums vor. In der Mitte der Probe liegt noch metastabile Schmelze vor.

Es konnte gezeigt werden, dass unabhängig von der Wand und Position, bei der die Geschwindigkeit des Kristalls gemessen wird, das Ergebnis das gleiche ist. Die Streuung der Wandkristalllängen an verschiedenen Positionen ist im Bereich von 0,003 mm, was zu einer über mehrere Messpunkte gemittelte Wachstumsgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von 0,005 $\mu\text{m/s}$ führt. [150]

Für Messungen von Kristallitgrößen werden Proben bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten verwendet, die vor allem homogen nukleierte Kristalle aufweisen. Für eine hohe Anzahl an Kristallen pro Foto wird je nach Größe der Kristalle die Bragg-Mikroskopie oder die Bragg-Fotografie eingesetzt. Bei den Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass die Fotos unmittelbar nach Beendigung des Kristallwachstums und vor einer nennenswerten Reifung der Kristallite aufgenommen wurden.

4.6 Thermostatisierungen

Um temperaturabhängige Messungen an thermosensitiven kolloidalen Systemen durchführen zu können, wurde eine Thermostatisierung der SED wie auch von flachen Quarzzellen für die Mikroskopie realisiert.

Bei der SED wurde ein Kühlkörper aus Kupfer als Einsatz für das Indexmatchingbad in der eigenen Institutswerkstatt hergestellt, der in **Abbildung 86** im Anhang A.1 illustriert ist. Die zwei Ausgänge des Kühlkörpers sind über Schläuche mit einem Thermostat (AD07R-20, VWR International GmbH) verbunden. Das Wasser im Thermostat kann erhitzt oder gekühlt werden und wird über die Schläuche durch den Kühlkörper gepumpt.

Mit einem externen Pt100-Temperaturfühler (Typ 04 Klasse B, Testo Sensor GmbH) kann das Thermostat direkt auf die Wunschtemperatur im Indexmatchingbad eingestellt werden. In **Abbildung 52** sind Testmessungen zum Heizen und Kühlen des Indexmatchingbades dargestellt. Der blaue Temperaturverlauf zeigt die eingestellte Temperatur an, der gelbe Temperaturverlauf die Temperatur im Thermostat und der rote Verlauf die Temperatur im Indexmatchingbad. Bei den Testmessungen lassen sich einige Charakteristika des Aufbaus feststellen. Die Heizrate von 15 °C auf 70 °C beträgt 3,5 °C/min und die Kühlrate 0,7 °C/min. Dabei gibt es keine Unterschiede, je nachdem welche Pumpleistung am Thermostat eingestellt wird. Die fünf dargestellten Heiz- und Kühlzyklen in **Abbildung 52** sind der Reihe nach bei Pumpleistungen von 5 %, 25 %, 50 %, 75 % und 100 % gemessen worden. Des Weiteren zeigt sich, dass obwohl die Wunschtemperatur auf den externen Fühler eingestellt wurde, nur das Thermostat den gewünschten Wert von 70 °C erreicht. Das Indexmatchingbad ist 4 °C kühler als die Wunschtemperatur, was bei zukünftigen Messungen beachtet werden sollte.

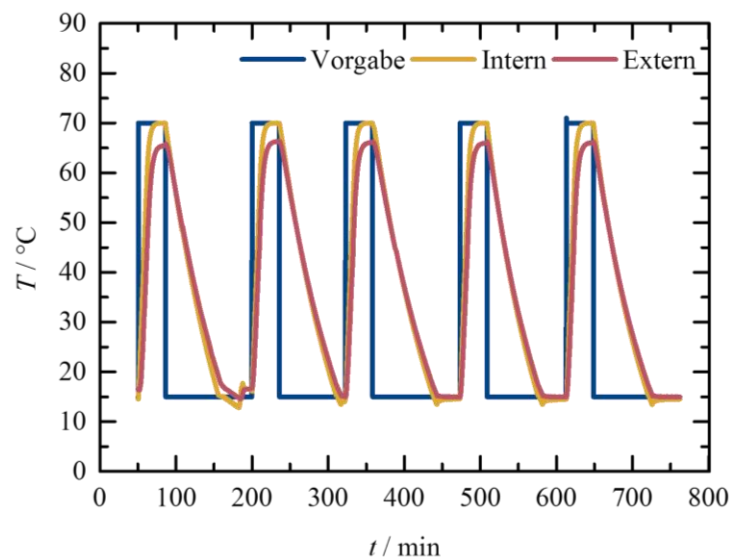


Abbildung 52 Testmessung am thermostatisierten Indexmatchingbad der SED. Aufgetragen ist die Temperatur T in Abhängigkeit der Zeit t für den vorgegebenen Temperaturwert (blau), die Temperatur im Thermostat (gelb) und die Temperatur im Indexmatchingbad (rot). Das wiederholte Aufheizen und Abkühlen des Indexmatchingbades zwischen 15 °C und 70 °C ist für Pumpleistungen von 5 %, 25 %, 50 %, 75 % und 100 % dargestellt.

Um thermosensitive kolloidale Systeme mikroskopisch untersuchen zu können wurde eine Heizkörper-Konstruktion realisiert, die um eine flache Quarzküvette herum gebaut werden kann. [151] In **Abbildung 53a)** ist die Quarzzelle mit beidseitigen Heizkörpern unter dem Mikroskop gezeigt. Die Heizkörper bestehen jeweils aus einer Platine mit per Hand aufgewickeltem Kanthaldraht und einer dünnen Schicht Glasfaser-Gewebe, das direkt an der Glasküvette anliegt. Mit zwei Klammern werden die beiden Platinen an die Küvette angeedrückt. Mit drei kleinen Thermoelementen Typ K (363-0250, RS Pro) mit Abmessungen von 1 mm x 0,5 mm kann die Temperatur bei den Heizdrähten, in der mit Wasser gefüllten Quarzzelle und von der Umgebungsluft gemessen werden. Die Heizdrähte werden mit 24 V und einer Stromstärke von maximal 2 A geheizt. Mit dem von dem Max Planck Institut für Chemie bereitgestellte selbstgebaute Elektronikgerät „Cube“ mit der Software „VBUS“ zum Auslesen der Spannungen an den Thermoelementen können die Heizdrähte angesteuert werden. Mit einem integrierten 24-bit Analog-Digital-Wandler kann eine Temperaturlösung von 0,05 °C erreicht werden. In **Abbildung 53b)** ist eine Testmessung dargestellt, bei der Temperaturen von 40 °C, 45 °C, 50 °C und 60 °C angefahren werden. Der violette Temperaturverlauf zeigt die konstante Umgebungstemperatur von 20 °C. Der blaue Graph zeigt die Temperatur bei den Heizdrähten und der rote Graph die Temperatur innerhalb der Zelle an.

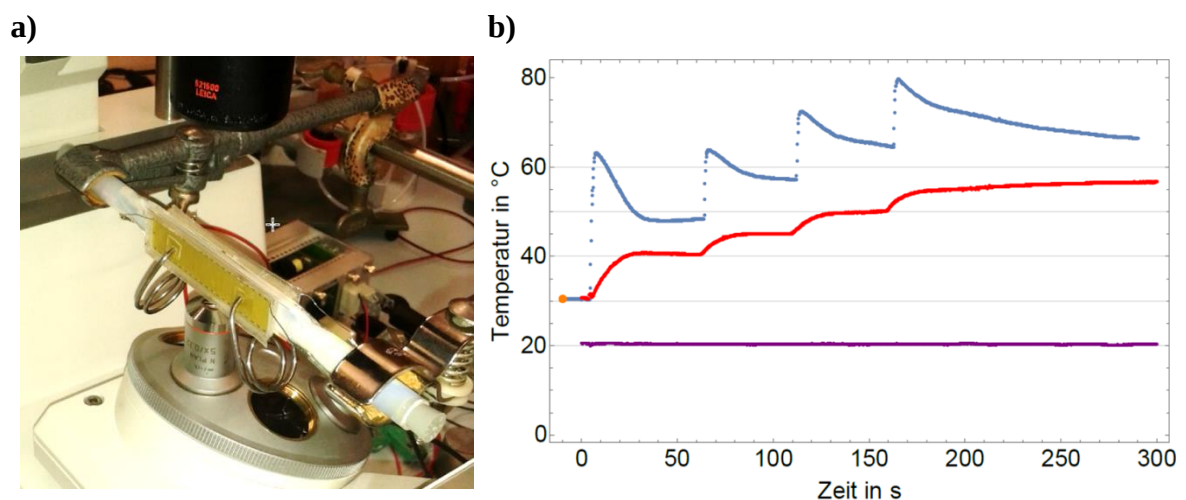


Abbildung 53a) Flache Quarzzelle unter dem Lichtmikroskop mit beidseitigen angeklebten Heizkörpern. **b)** Temperaturverläufe für die vier Solltemperaturen 40 °C, 45 °C, 50 °C und 60 °C an einer heizbaren Quarzzelle für die Mikroskopie. Der violette Graph zeigt die Umgebungstemperatur, der blaue Graph die Temperatur der Heizelemente und der rote Graph die Temperatur des Wassers in der Zelle an. (Beide Abbildungen entnommen aus [151])

Ein Ziel der Heizkörper-Konstruktion ist die Möglichkeit, möglichst schnell die Wunschtemperatur in der Probe zu erreichen. Für solche Temperatursprünge, wie sie in **Abbildung 53** dargestellt sind, braucht das System jeweils etwa 20 s.

5 Resultate

Zusätzlich zu den charakterisierenden Messergebnissen in Kapitel 3 „Partikelsysteme und Charakterisierung“ und Kapitel 4 „Versuchsaufbauten und Messtheorie“, werden in diesem Kapitel Messergebnisse in Bezug auf das Phasenverhalten und Phasenübergangsverhalten von kolloidalen Suspension in Wasser vorgestellt.

Die ersten drei folgenden Unterkapitel 5.1 - 5.3 stellen die Projekte vor, die sich mit den Verfestigungsmechanismen der geladenen Kolloidsystemen PnBAPS80, PnBAPS118 und PnBAPS122 befassen. Anhand dieser Systeme sind zum einen charakterisierende Messungen an der neu aufgebauten Kombinationslichtstreuanlage durchgeführt worden (PnBAPS80) und zum anderen aktuelle Themen der Kolloidphysik bezüglich Kristallisation und Glasbildung angegangen worden (PnBAPS80, PnBAPS118, PnBAPS122). In der Vergangenheit wurden geladene Partikel mit hoher oder sehr niedriger Oberflächenladung untersucht [54,152,153], was sich im RKG-Phasendiagramm entweder durch ein ausgeprägtes lokales Maximum oder ein stetigen Abfall der effektiven Temperatur mit dem reduzierten Abschirmparameter ausgedrückt hat (Kapitel 2.1 „Geladene Kolloide“). In diesem Punkt unterscheiden sich die untersuchten Kolloidsysteme, denn die schwach geladenen PnBAPS118 und PnBAPS122 weisen ein Plateau im RKG-Phasendiagramm auf. Zusätzlich unterscheiden sich die drei Partikelsysteme in ihrer Größenpolydispersität, wie sich während den Untersuchungen herausstellt. PnBAPS80 hat die höchste Polydispersität mit 8 %, PnBAPS118 hat die Mittlere mit 5 % und PnBAPS122 die Geringste mit 1,95 %. Aufgrund dessen soll auch der Einfluss der Polydispersität auf das Verfestigungsverhalten bei schwach geladenen Systemen untersucht werden.

Grundsätzlich weist die Partikelsorte PnBAPS80 eine zuverlässig reproduzierbare Kristallisation auf, weshalb sie als Standardlatex bezeichnet wird. Aus diesem Grund werden die PnBAPS80 dazu genutzt die neu aufgebaute und modifizierte Kombinationslichtstreuanlage hinsichtlich der Elastizitätsmessung, der dynamischen und der statischen Lichtstreuung auf Präzision, Akkuratessse und Einsatzbereich zu charakterisieren. Dafür werden die erhaltenen Ergebnisse sowohl mit anderen unabhängigen Messmethoden wie der Bragg-Mikroskopie, der Reflexionsspektroskopie und der Röntgenkleinwinkelstreuung, als auch mit ähnlichen Partikelsystemen aus der Literatur verglichen. Darüber hinaus werden kristallisationskinetische Größen wie die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen v , die Nukleationsrate J und die damit verbundene Kristallitgröße L , wie auch thermodynamische Größen wie das chemische Potential $\Delta\mu$ und die Grenzflächenenergie zwischen Kristall und metastabiler Schmelze γ bestimmt.

Die Partikelsorten PnBAPS118 und PnBAPS122 weisen im Gegensatz zu den PnBAPS80 ein ungewöhnliches Verhalten in der Kristallisation auf. Bei den PnBAPS118 wurde ein amorpher Festkörper bei kleinen Partikelanzahldichten entdeckt, der der Beschreibung eines Coulomb-Glases bzw. Wigner-Glases [154–156] ähnelt. Normalerweise wurden Glasphasen bisher nur bei hohen Partikelanzahldichten, wo die Dynamik der Partikel eingeschränkt ist, beobachtet. [52,92] Die PnBAPS122, die ähnlich groß wie die PnBAPS118 sind, zeigen bisher zwar keinen amorphen Festkörper bei kleinen Partikelanzahldichten auf, jedoch ein ungewöhnliches Verhalten in der Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen.

Nach den Verfestigungsprozessen in geladenen Kolloidsystemen, geht es bei dem vierten Unterkapitel 5.4 um Schmelzprozesse. Das Schmelzen von kolloidalen Festkörpern kann auf unterschiedliche Weise erzeugt werden. Hier wird das Schmelzen bei thermosensitiven Kolloidsystemen und bei geladenen Kolloidsystemen besprochen. Festkörper aus geladenen Kolloiden können durch Versalzung, durch Verdünnung der Suspension und durch Scherung zum Schmelzen gebracht werden. [149,157] Die thermosensitive Kolloidsysteme bestehen aus einer Kombination aus geladenen Kolloiden in Wasser und Tensiden und werden erstmals überhaupt als Modellsystem für Phasenübergangsuntersuchungen herangezogen. Sie schmelzen bei einer Temperaturerhöhung ebenso wie bei allen genannten Faktoren, die Einfluss auf geladene Kolloide nehmen. Es werden also Ergebnisse zu Schmelzversuchen an thermosensitiven Systemen im Vergleich zu Schmelzen in versalzten geladenen Kolloidsystemen vorgestellt. Darüber hinaus werden auch erste Ergebnisse zu schmelzenden, hochkonzentrierten geladenen Suspensionstropfen in Wasser präsentiert, also einem Schmelzen unter freier Ausdehnung.

5.1 Kristallisationskinetik einer Standardlatex mit verbesserter Präzision

Als Standardlatex werden hier, wie bereits oben erwähnt, die PnBAPS80 bezeichnet. Zwei Aspekte sollen mit den vorgestellten Ergebnissen zu den PnBAPS80 in diesem Abschnitt abgedeckt werden. Zum einen die Charakterisierung der neuen SED, die aus der statischen Lichtstreuung (SLS), der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) besteht, und zum anderen die Untersuchung der Kristallisationskinetik eines gewöhnlichen Standardsystems.

Die PnBAPS80 wurden bereits in Kapitel 3.2 hinsichtlich der Leitfähigkeits-Ladungszahl ($Z_{\chi} = 513 \pm 3$), in Kapitel 3.3 hinsichtlich der Gruppenzahl der Sulfatooberflächengruppen (2500 ± 420) und der dissoziierten Oberflächengruppen ($Z = 1570 \pm 260$) und in Kapitel

4.3 hinsichtlich der Partikelgröße ($2a = 87,5 \text{ nm}$) und der Größenpolydispersität ($PI = 8 \%$) charakterisiert.

Die Charakterisierung der TRS- und der DLS-Messmethoden anhand des PnBAPS80-Systems wurde in Kapitel 4.4.2 und 4.4.3 beschrieben. Dabei wurde mit der dynamische Lichtstreuung der hydrodynamische Radius der PnBAPS80 ($a_h = 50,3 \pm 0,5 \text{ nm}$) bestimmt und bei der Torsionsresonanzspektroskopie die Schermodul-Ladungszahl ($Z_G = 365,1 \pm 2,3$).

Mit diesen Ergebnissen lässt sich bereits das RKG-Phasendiagramm in **Abbildung 54** der PnBAPS80 für eine komplett deionisierte und eine CO_2 -versalzene Suspension darstellen.

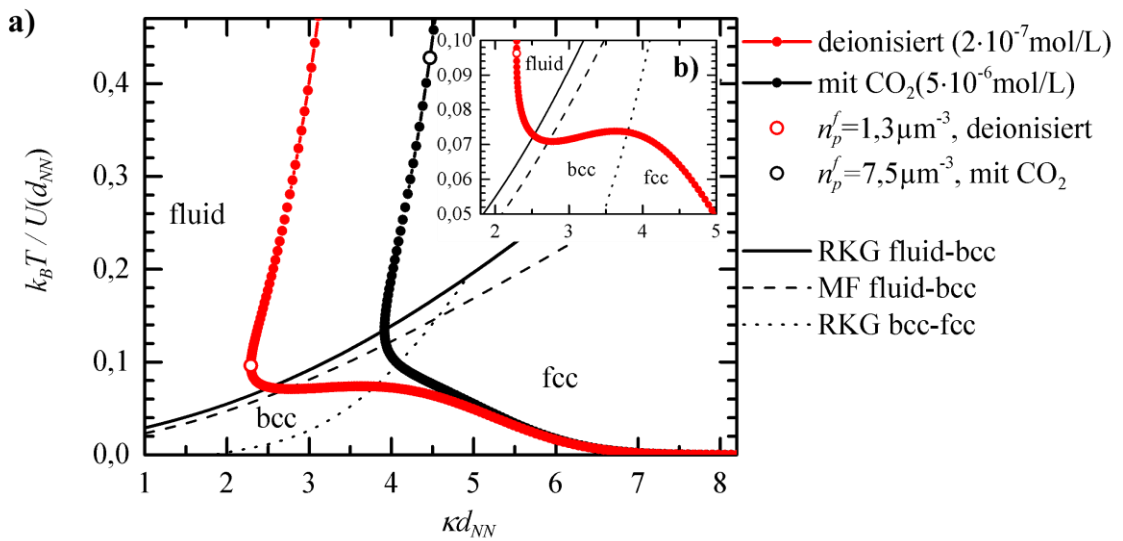


Abbildung 54a) RKG-Phasendiagramme der Partikelsorte PnBAPS80 für den deionisierten Fall (rote Zustandslinie) und den CO_2 -versalzene Fall (schwarze Zustandslinie). Aufgetragen ist die effektive Temperatur $k_B T / U(d_{NN})$ über dem reduzierten Abschirmparameter κd_{NN} . Für die Berechnung wurde jeweils die deionisierte Schermodul-Ladungszahl verwendet. Es sind die Partikelanzahldichten am Gefrierpunkt (leere Kreise) für die beiden Versalzungsgrade eingezeichnet. Außerdem sind die nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und der bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie (···) dargestellt. **b)** Vergrößerte Ansicht des RKG-Phasendiagramms.

Die dritte und bisher noch nicht charakterisierte Methode der SED ist die SLS. Die Charakterisierung der Methode soll hier anhand der Breite des ersten Beugungsmaximums und der daraus resultierenden mittleren Kristallitgröße durchgeführt werden. Dafür werden die Ergebnisse aus der statischen Lichtstreuung mit Ergebnissen aus der Bragg-Mikroskopie und Ergebnissen aus der Reflexionsspektroskopie verglichen.

Kristallitgrößenbestimmung

Für eine detaillierte Auswertung der Kristallitgröße über die statische Lichtstreuung wurde die Probe PnBAPS80 vollentsalzt per Kreislaufpräparation bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten vermessen. In **Abbildung 55** sind die (110)-Beugungsmaxima bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten in einem Diagramm zusammengefasst dargestellt.

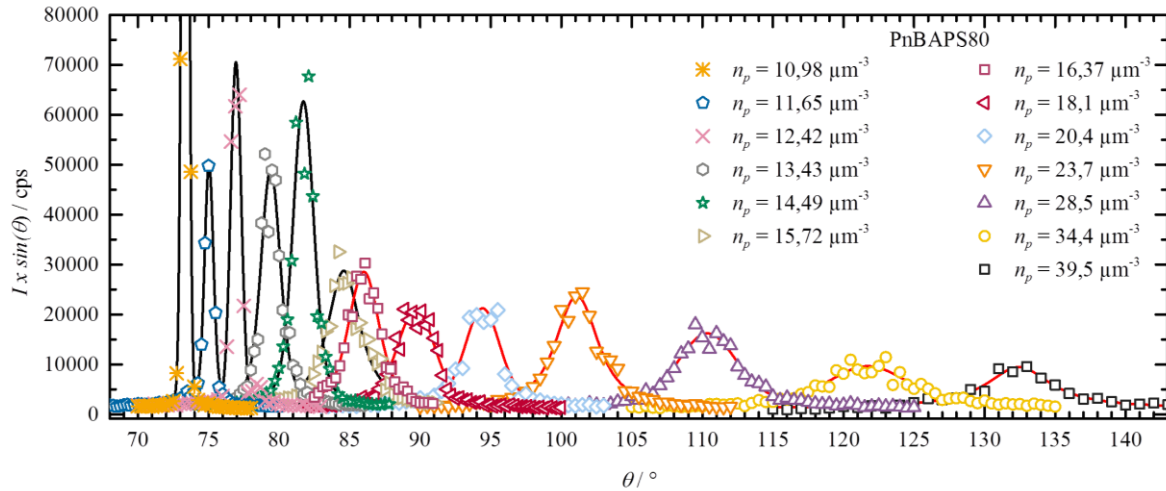


Abbildung 55 Erste Beugungsmaxima gemessen mit der SLS bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten der Probe PnBAPS80. Es handelt sich hier um (110)-Reflexe von bcc-Strukturen. Die durchgezogenen Linien sind die angepasste Voigt-Funktion zur Bestimmung der $FWHM_{\text{mess}}$. Die schwarze durchgezogene Linie wurde für die Beugungsmaxima verwendet, die später durch die Halbwertsbreitenkorrektur wegfallen. Bei dem Beugungsmaximum der Probe mit $n_p = 10,98 \mu\text{m}^{-3}$ ist der oberste Datenpunkt abgeschnitten worden, um alle anderen Beugungsmaxima besser darstellen zu können.

Die größte Partikelanzahldichte von $39,5 \mu\text{m}^{-3}$, deren erstes Beugungsmaximum in den Winkelbereich der SLS fällt, zeigt einen breiten und flachen Reflex bei einem Winkel von 133° . Mit abnehmender Partikelanzahldichte wandert das erste Beugungsmaximum zu kleineren Winkeln und wird schmaler und höher in der maximalen Intensität. Die Intensität eines Beugungsmaximums wird durch die Anzahl der Streuer in der Ebenenschar aus der die konstruktive Interferenz stammt und durch die Trübheit der Probe bestimmt. Für kleinere Partikelanzahldichten sind Kristallite größer, wodurch mehr (110)-Ebenen und somit mehr Streuer zum Signal beitragen. Außerdem nimmt die Trübheit der Probe mit kleinerer Partikelanzahldichte ab, wodurch das Streusignal insgesamt zunimmt. Die gewählte Winkelauflösung variiert zwischen 1° -Schritten bei den breiten Beugungsmaxima und $0,2^\circ$ -Schritten bei den schmalen Beugungsmaxima. Die roten und schwarzen Linien sind, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, Voigt-Anpassungsfunktionen. Die jeweils gemessenen Halbwertsbreiten wurden anschließend mit $FWHM_{\text{real}} = \sqrt{FWHM_{\text{mess}}^2 - 0,32 \mu\text{m}^{-2}}$ (Formel (4.46)) korrigiert, um die durch den Messaufbau bedingte Verbreiterung zu entfernen. Daraus ergibt sich, dass die Maxima, deren

Anpassungsfunktion schwarz dargestellt sind, aufgrund der Korrektur nicht weiter berücksichtigt werden können.

In **Tabelle 7** sind Informationen wie Partikelanzahldichten, Positionen der (110)-Beugungsmaxima und der korrigierten Halbwertsbreiten, der in der SLS vermessenen PnBAPS80-Proben, tabelliert. Die korrigierten Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ wurden anschließend dazu verwendet mit der Scherrer-Formel $L = K_S \lambda / (FWHM \cos(\theta/2) n_{med})$ (Formel (4.12)) - unter der Näherung kubischer Kristallite - die mittleren Kristallitgrößen L zu bestimmen.

Tabelle 7 Ergebnisse aus der SLS zur Kristallitgrößenbestimmung bei vollentsalztem PnBAPS80. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p , die Positionen der (110)-Beugungsmaxima, die berechneten Gitterkonstanten g , die korrigierten Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ sowie die nach Scherrer berechneten Kristallitgrößen L der in Abbildung 55 dargestellten Reflexe.

n_p [μm^{-3}]	Maximum [°]	g [nm]	$FWHM_{real}$ [°]	L [μm]
39,5 ± 3,7	132,42 ± 0,14	370 ± 11	5,04 ± 0,48	11,28 ± 0,90
34,4 ± 2,4	121,841 ± 0,084	387,3 ± 9,1	5,88 ± 0,36	8,02 ± 0,46
28,5 ± 1,1	110,344 ± 0,036	412,3 ± 5,1	3,77 ± 0,16	10,65 ± 0,32
23,7 ± 1,2	101,052 ± 0,041	438,4 ± 7,4	2,40 ± 0,15	15,04 ± 0,47
20,4 ± 1,9	94,42 ± 0,067	461 ± 14	1,66 ± 0,20	20,28 ± 0,77
18,1 ± 1,1	89,699 ± 0,039	479,9 ± 9,4	2,03 ± 0,11	15,90 ± 0,37
16,37 ± 0,95	86,003 ± 0,036	496,2 ± 9,6	0,84 ± 0,13	37,43 ± 0,62
15,72 ± 0,98	84,577 ± 0,038	503 ± 11	-	-
14,49 ± 0,88	81,824 ± 0,035	517 ± 10	-	-
13,43 ± 0,36	79,366 ± 0,015	530,0 ± 4,7	-	-
12,42 ± 0,40	76,943 ± 0,017	544,0 ± 5,9	-	-
11,65 ± 0,13	75,0344 ± 0,0058	563,0 ± 2,4	-	-
10,98 ± 0,22	73,32 ± 0,01	566,9 ± 3,8	-	-

Die statische Lichtstreuung hat seine Limitierungen bei der Kristallitgrößenbestimmung. Zu kleinen Partikelanzahldichten hin ist die Methode durch die Halbwertsbreiten-Apparatefunktion (Kapitel 4.4.1 „Halbwertsbreiten-Apparatefunktion“) limitiert. Die kleinste gemessene Halbwertsbreite die ausgewertet werden kann ist $0,6 \mu\text{m}^{-1}$ bzw. $2,5^\circ$ (bei einer in Wasser dispergierten Probe und einer Laser-Wellenlänge von 638 nm). Zu hohen Partikelanzahldichten hin ist die Limitierung durch den Streuwinkel und die Lage des ersten Beugungsmaximums beschränkt. Je höher die Partikelanzahldichte ist, desto kleiner sind die Abstände im Gitter, weshalb das Streumuster zu größeren Winkeln bzw. größeren Streuvektoren wandert. Die obere Grenze für die Partikelanzahldichte variiert je nach Partikelsorte. Für die PnBAPS80 ist eine Auswertung somit nur im Intervall

zwischen etwa $16 \mu\text{m}^{-3}$ und $40 \mu\text{m}^{-3}$ möglich. Darüber hinaus gibt es eine weitere Limitierung, die hier zwar nicht relevant ist jedoch bei anderen Proben relevant sein kann. Eine starke Trübheit der Probe bedingt durch eine hohe Partikelanzahldichte oder große Partikeldurchmesser von etwa 200 nm und größer führt zu verstärkter Mehrfachstreuung des Lichts. Das wiederum verursacht ein schlechtes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis und macht eine Messung ohne weitere Maßnahmen, wie z.B. Brechungsindexanpassung des Dispersionsmediums an die Partikel, unmöglich.

Neben den vollentsalzten SLS-Messungen wurden auch fünf SLS-Messungen an mit CO_2 -versalzten PnBAPS80-Proben durchgeführt, deren Relevanz im weiteren Verlauf der Auswertung noch deutlich wird. Die Auswertung der (110)-Beugungsmaxima sind in folgender **Tabelle 8** zusammengefasst:

Tabelle 8 Ergebnisse aus der SLS zur Kristallitgrößenbestimmung bei CO_2 -versalzten PnBAPS80-Proben. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p , der Positionen der (110)-Beugungsmaxima, der berechneten Gitterkonstanten g , die korrigierten Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ sowie die nach Scherrer berechneten Kristallitgrößen L .

$n_p [\mu\text{m}^{-3}]$	Maximum [°]	$g [\text{nm}]$	$FWHM_{real} [^\circ]$	$L [\mu\text{m}]$
$40,02 \pm 0,28$	$133,496 \pm 0,011$	$368,4 \pm 0,8$	$3,35 \pm 0,04$	$17,33 \pm 0,14$
$39,84 \pm 0,36$	$133,101 \pm 0,014$	$368,9 \pm 1,1$	$1,83 \pm 0,05$	$31,50 \pm 0,30$
$33,97 \pm 0,13$	$120,893 \pm 0,005$	$389,0 \pm 0,5$	$1,58 \pm 0,02$	$29,48 \pm 0,09$
$32,70 \pm 0,19$	$118,374 \pm 0,007$	$394,0 \pm 0,8$	$1,48 \pm 0,02$	$30,33 \pm 0,12$
$26,28 \pm 0,17$	$105,975 \pm 0,006$	$423,8 \pm 0,9$	$0,14 \pm 0,02$	$63,35 \pm 0,11$

Als Vergleichsmethode und als Erweiterung zur SLS bietet sich für kleine Partikelanzahldichten besonders die Bragg-Mikroskopie an, da auch hier die Kristallitgröße bestimmt werden kann. In **Abbildung 56** sind Fotos der Probe PnBAPS80 bei Partikelanzahldichten zwischen $5,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $21,3 \mu\text{m}^{-3}$ dargestellt. Die Fotos wurden an vollentsalzten PnBAPS80-Proben in einer Durchfluss-Quarzzelle gemacht. Der Salzgehalt wurde mithilfe der Kreislaufpräparation ständig kontrolliert. Es wurde ganz besonders darauf geachtet die Fotos immer unmittelbar nach Beendigung des Kristallwachstums aufzunehmen, um den Einfluss der Reifung auf die Kristallitgröße auszuschließen.

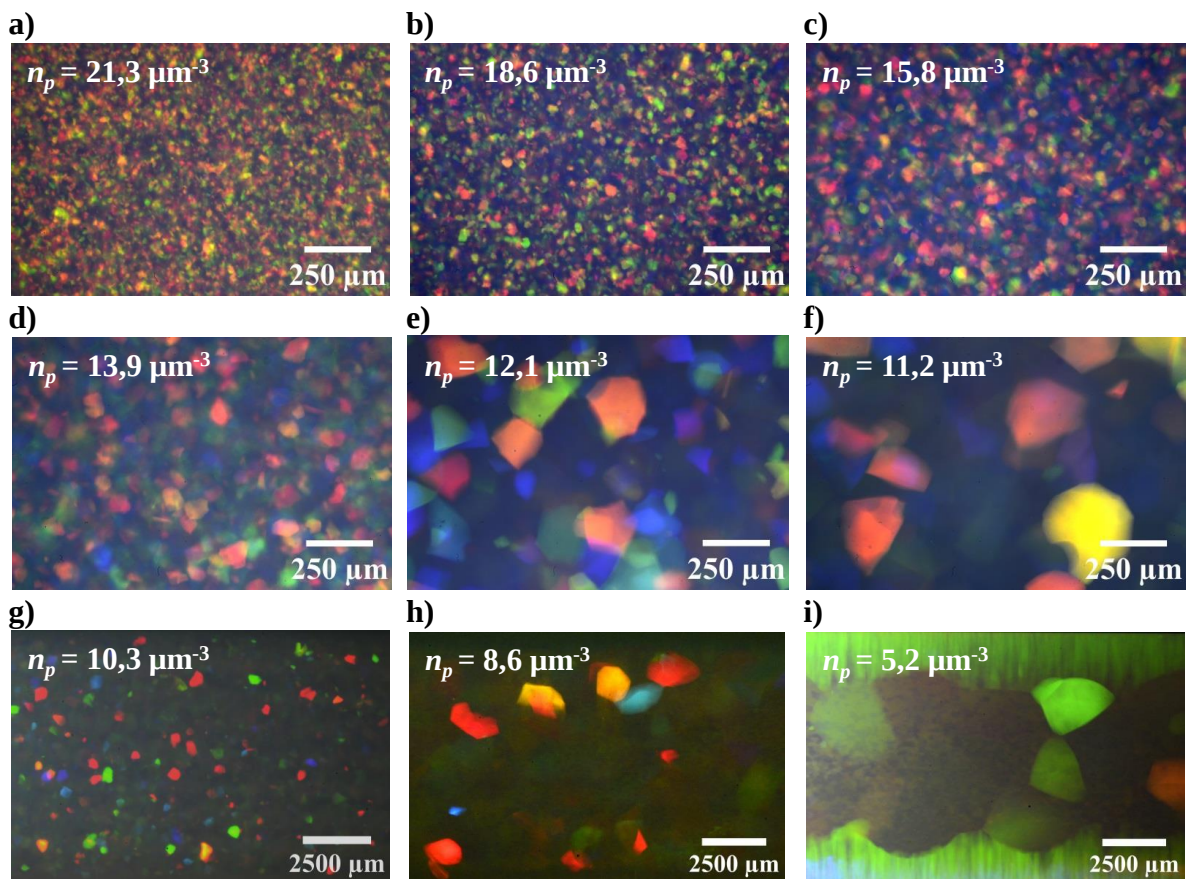


Abbildung 56a)-f) Bragg-Mikroskopie-Bilder direkt nach Beendigung der Kristallisation bei unterschiedlichen Partikelanzahldichte der Probe PnBAPS80. g)-i) Bragg-Fotografie-Bilder direkt nach Beendigung der Kristallisation bei unterschiedlichen Partikelanzahldichte der Probe PnBAPS80. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab in der dritten Zeile.

Die Fotos zeigen Kristallite in verschiedenen Farben aufgrund der für die jeweiligen Kristallebenen erfüllten Bragg-Bedingung. Schwarze Bereiche zwischen den Kristalliten sind nicht frei von einer kristallinen Anordnung der Partikel. Es sind nur Bereiche, die die Bragg-Bedingung für die gegebene Konstellation an Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel nicht erfüllen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit abnehmender Partikelanzahldichte die Kristallite größer werden und in ihrer Anzahl abnehmen. Gleichzeitig verlangsamten sich auch die Nukleation und das Wachstum. In **Abbildung 56i**) sind oben

und unten im Bild Wandkristalle zu erkennen. Bei Partikelanzahldichten über $9 \mu\text{m}^{-3}$ ist die homogene Nukleation der Kristalle dominant, während unter $9 \mu\text{m}^{-3}$ zunehmend heterogene Wandnukleation auftritt. Unterhalb von $5 \mu\text{m}^{-3}$ ist nur gelegentlich Nukleation im Innern der Probe zu beobachten. Da es sich bei **Abbildung 56** um eine Auswahl an Bildern handelt, die für die Kristallitgrößenbestimmung verwendet wurden, sind in **Tabelle 9** alle Daten zur Auswertung aller vermessenen Partikelanzahldichten gelistet. In der Tabelle ist die jeweils aus der Konduktometrie bestimmte Partikelanzahldichte, die gemessene mittlere Kristallitgröße, die Anzahl an ausgewerteten Kristalliten und die Methode der Bildaufnahme zusammengefasst. Um die mittlere Kristallitgröße anhand der Fotos zu ermitteln, wurden die Bilder mit der Software ImageJ skaliert und jedes Kristallit einzeln ausgemessen. Dabei wurden immer zwei senkrecht zueinander stehende Werte entnommen.

Tabelle 9 Ergebnisse aus der Bragg-Mikroskopie und Bragg-Fotografie zur Kristallitgrößenbestimmung der PnBAPS80. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p , der gemittelten Kristallitgröße L , der Anzahl der ausgewerteten Kristallite und der Messmethode.

$n_p [\mu\text{m}^{-3}]$	$L [\mu\text{m}]$	Anzahl Kristallite	Methode
$21,28 \pm 0,16$	$20,85 \pm 0,17$	2310	Bragg-Mikroskopie
$18,64 \pm 0,15$	$24,39 \pm 0,20$	2402	Bragg-Mikroskopie
$15,83 \pm 0,14$	$36,39 \pm 0,36$	1808	Bragg-Mikroskopie
$13,88 \pm 0,13$	$54,74 \pm 0,67$	1236	Bragg-Mikroskopie
$12,99 \pm 0,13$	$83,9 \pm 1,1$	1119	Bragg-Mikroskopie
$12,14 \pm 0,13$	$109,1 \pm 1,7$	1118	Bragg-Mikroskopie
$11,19 \pm 0,12$	$162,4 \pm 2,6$	1022	Bragg-Mikroskopie
$10,27 \pm 0,12$	$299,1 \pm 4,3$	1094	Bragg-Fotografie
$9,36 \pm 0,12$	663 ± 10	1100	Bragg-Fotografie
$8,64 \pm 0,11$	1068 ± 15	1027	Bragg-Fotografie
$7,91 \pm 0,11$	1456 ± 32	256	Bragg-Fotografie
$6,96 \pm 0,11$	1772 ± 33	302	Bragg-Fotografie
$6,1 \pm 0,11$	2271 ± 44	308	Bragg-Fotografie
$5,21 \pm 0,11$	2427 ± 63	178	Bragg-Fotografie

Für hohe Partikelanzahldichten bei denen die Trübheit der Probe zu hoch für die statische Lichtstreuung ist oder der Detektionswinkel nicht ausreicht, kann Reflexionspektroskopie ergänzend eingesetzt werden. In **Abbildung 57** und **Abbildung 58** sind die Beugungsspektren der PnBAPS80-Partikel für Partikelanzahldichten zwischen $36,3 \mu\text{m}^{-3}$ und $100 \mu\text{m}^{-3}$ graphisch zusammen und abzüglich des jeweils kleinsten Untergrundwertes dargestellt. Die erste Abbildung zeigt den Streuvektor-Ausschnitt zwischen $22 \mu\text{m}^{-1}$ und $34 \mu\text{m}^{-1}$. Bis auf den zweiten Reflex der Partikelanzahldichte von $36,3 \mu\text{m}^{-3}$ bei etwa

$33 \mu\text{m}^{-1}$ handelt es sich bei allen Reflexen um das erste Beugungsmaximum. Davor sind keine Reflexionen detektiert worden. Die zweite Abbildung zeigt eine vergrößerte Ansicht des Ausschnitts zwischen $28 \mu\text{m}^{-1}$ und $46 \mu\text{m}^{-1}$, um die vielen weiteren kleinen Maxima zu demonstrieren.

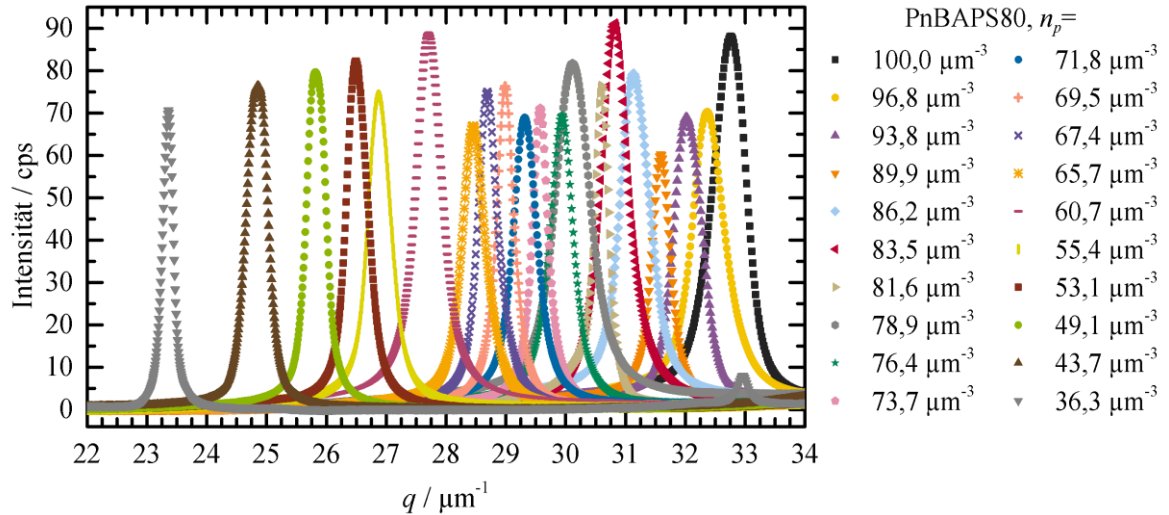


Abbildung 57 Reflexionsspektroskopie-Spektren der Probe PnBAPS80 abzüglich des Untergrundes für verschiedene Partikelanzahldichten n_p im Streuvektor-Bereich zwischen $22 \mu\text{m}^{-1}$ und $34 \mu\text{m}^{-1}$. Bis auf den zweiten Reflex von $n_p = 36,3 \mu\text{m}^{-3}$ bei etwa $33 \mu\text{m}^{-1}$ handelt es sich bei allen Reflexen um das erste Beugungsmaximum.

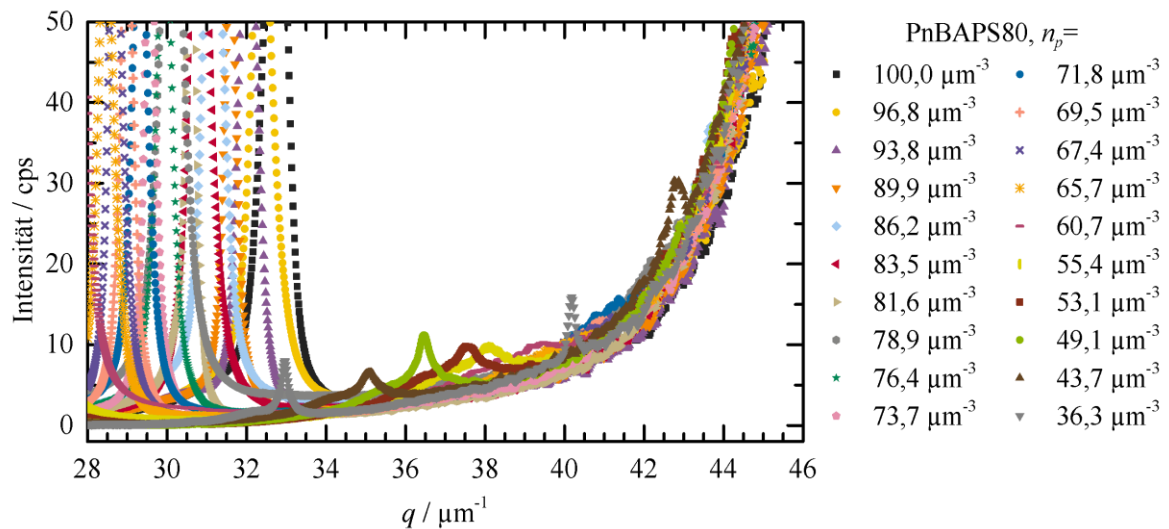


Abbildung 58 Vergrößerter Ausschnitt der Reflexionsspektroskopie-Spektren der Probe PnBAPS80 für verschiedene Partikelanzahldichten n_p im Streuvektor-Bereich zwischen $28 \mu\text{m}^{-1}$ und $46 \mu\text{m}^{-1}$.

Die Reflexionsspektroskopie-Messungen wurden an einer offenen Küvette mit Ionenaustauscher durchgeführt. Aufgrund dessen kann bei den Messungen von keiner vollständigen Entsalzung ausgegangen werden. Die beiden sich ergänzenden Graphen zeigen wie die Reflexe mit zunehmender Partikelanzahldichte zu höheren Streuvektoren wandern, wie zuvor schon bei der SLS beobachtet. Die maximale Intensitäten der Beugungsmaxima

weisen keine direkten Korrelationen mit den Partikelanzahldichten auf, was auf die Variation im Salzgehalt zurück zu führen ist.

Bei den Reflexionsspektren handelt es sich um bcc-Kristallstrukturen mit dem jeweils ersten Beugungsmaximum der (110)-Netzebene (Abbildung 57). Das Vorliegen einer Glasstruktur oder eines reinen Wandkristalls bei den hier gemessenen hohen Partikelanzahldichten kann durch verschiedene Gründe ausgeschlossen werden. Zum einen kann für die kleinste Partikelanzahldichte von $36,3 \mu\text{m}^{-3}$ aus dem kompletten Spektrum in **Abbildung 59a)** die ersten drei Reflexe eindeutig einer bcc-Struktur im Vergleich zu einer fcc-Struktur in **Abbildung 59b)** zugeordnet werden. Für die Partikelanzahldichten bis einschließlich $60,7 \mu\text{m}^{-3}$ lässt sich mindestens ein zweiter Reflex im Spektrum detektieren. Ab $65,7 \mu\text{m}^{-3}$ verschwindet der zweite Reflex im ansteigenden Untergrund bei höheren Streuvektoren. Der zweite Aspekt der für eine bcc-Struktur bei den gemessenen Spektren spricht und gegen eine Glasstruktur, ist der dass die Reflexe mit zunehmender Partikelanzahldichte keine Verbreiterung oder Abflachen des ersten Beugungsmaximums aufweisen, wie es bei einer Glasstruktur bei hohen Partikelanzahldichten zu erwarten wäre. Dass es sich bei den gemessenen Reflexen um Wandkristall-Reflexe handelt, kann durch optische Begutachtung der Proben und auch Tomita *et al.* [158] zu folge ausgeschlossen werden. Ein Wandkristall weist nämlich keine (200)- und (211)-Reflexe wie die bcc-Struktur auf. Bei einem Wandkristall ist die (110)-Ebene parallel zur Küvettenwand und somit wäre der zweite messbare Reflex ein (220)-Reflex, womit eine sinnvolle bcc-Indizierung nicht mehr möglich wäre. Es handelt sich also bei allen ersten Beugungsmaxima um (110)-Reflexe der bcc-Kristallstruktur.

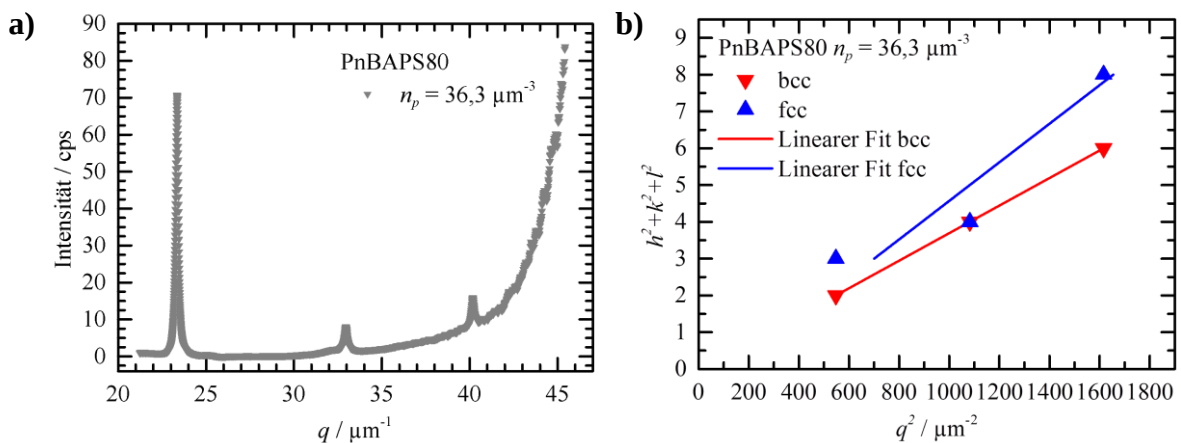


Abbildung 59a) Kristallines Reflexionsspektrum der PnBAPS80 bei $n_p = 36,3 \mu\text{m}^{-3}$. **b)** Reflex-Zuordnung den bcc-Netzebenen (110), (200) und (211) und den fcc-Netzebenen (111), (200) und (220).

Für die Reflexionsspektroskopie-Daten lässt sich ebenfalls eine Auswertung der Kristallitgröße nach Scherrer durchführen. Dafür wird die Halbwertsbreite in $L = (2\pi K_s) / \Delta q$ (Formel (4.13)) eingesetzt und die Kristallitform wieder als kubische Form angenommen. In **Tabelle 11** im Anhang A.2 sind die Kristallitgrößen gelistet.

Die ermittelten Kristallitgrößen aus der statischen Lichtstreuung, der Bragg-Mikroskopie und Bragg-Fotografie sowie aus der Reflexionsspektroskopie sind zusammen in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte in **Abbildung 60a)** dargestellt. In **Abbildung 60b)** ist dieselbe Zusammenstellung der Daten jedoch mit logarithmierter Achsenskalierung und einer farblichen Unterscheidung zwischen vollentsalzten Proben (rot) und CO₂-versalzten Proben (schwarz) dargestellt.

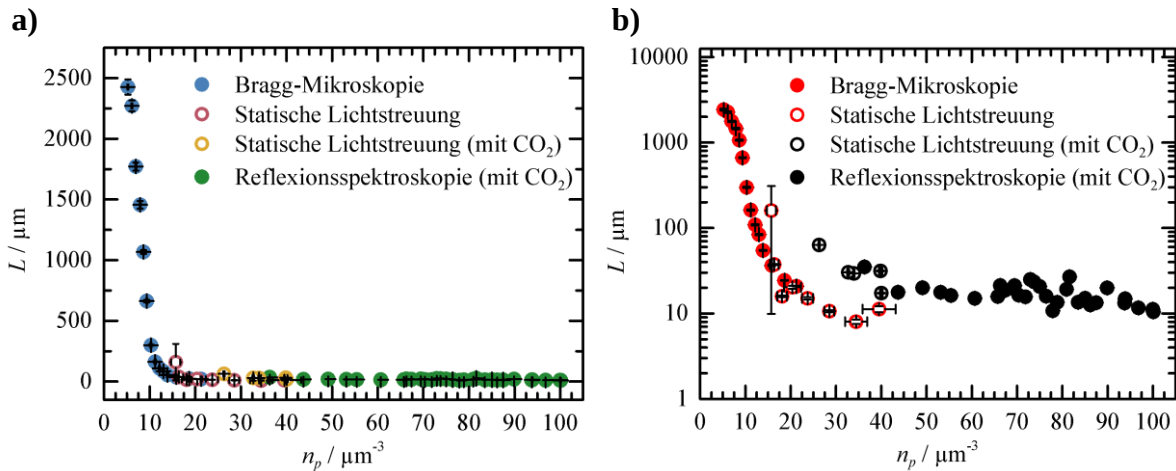


Abbildung 60 Mittlere Kristallitgröße L der PnBAPS80 in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte n_p .

- a) Darstellung mit linearer Achsenskalierung und farblicher Differenzierung der Messmethoden.
b) Darstellung mit einfach logarithmierter Achsenskalierung und einer rot-schwarzen Farbkodierung zur Verdeutlichung der vollständig deionisierten Messungen (rot) und dieser unter CO₂-Kontakt (schwarz).

Die Daten zur mittleren Kristallitgröße der PnBAPS80 weisen den erwarteten Abfall mit zunehmender Partikelanzahldichte auf. Eine Erhöhung der Partikelanzahldichte bedeutet für Systeme geladener Kolloide eine stärkere Unterkühlung des fluiden Zustandes, was zur Bildung von kleineren Kristalliten führt. Der Verlauf der Kristallitgröße mit der Partikelanzahldichte ist nicht linear. Von den hier kleinsten Partikelanzahldichten von $5,2 \mu\text{m}^{-3}$ bis etwa $15 \mu\text{m}^{-3}$ fällt der Wert rapide um zwei bis drei Größenordnungen von knapp $2500 \mu\text{m}$ auf $200 \mu\text{m}$ ab. Mit weiterhin steigender Partikelanzahldichte hat sich ein Plateau ausgebildet, das einen leichten Abfall vermuten lässt. Da es sich bei den Reflexionsspektroskopie-Daten um Messungen handelt, die nicht unter kontrolliertem Salzgehalt durchgeführt wurden, kann keine sichere Aussage über eine weitere Abnahme der Kristallitgröße getroffen werden.

Hinsichtlich der Charakterisierung der SLS-Messmethode wird deutlich, dass die diesbezüglich gewonnen Messdaten mit Berücksichtigung der Halbwertsbreitenkorrektur sowohl unter deionisierten Bedingungen ideal die Ergebnisse der Bragg-Mikroskopie als auch unter CO₂-Kontakt ideal die Ergebnisse der Reflexionsspektroskopie ergänzen. Somit kann für die SLS-Methode sowohl die Lage der Beugungsmaxima und die daraus

resultierende Partikelanzahldichte als auch die Breite als zuverlässig bewertet werden. Ein SLS-Datenpunkt bei etwa $16 \mu\text{m}^{-3}$ weist eine große Ungenauigkeit in der Kristallitgröße auf. Dies kommt durch die Nähe zur Halbwertsbreiten-Korrekturgrenze zu Stande.

Beim Betrachten des gesamten Datensatzes zur Kristallitgröße fällt weiterhin auf, dass die Daten mit CO_2 -Kontakt stark streuen und höher liegen als der Verlauf der deionisierten Daten vermuten lassen würde. Deshalb sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass diese Messungen an Proben in Kontakt mit Ionentauscher jedoch auch in Kontakt mit Luft und ohne Kontrolle des Salzgehaltes gemacht wurden. Außerdem wurden die Reflexionsspektroskopie-Messungen in einer Verdünnungsreihe gemessen, ohne den Proben nach jeder Verdünnung genügend Zeit zur Deionisierung zu geben. Wenn man demnach davon ausgeht, dass der Salzgehalt prinzipiell etwas höher als Vollentsalzt liegt, dann sind die Wechselwirkungen im System schwächer und somit die Kristallite größer. Die starke Streuung der Daten kommt somit durch die unterschiedlich langen Wartezeiten nach jeweiliger Verdünnung der Probe zu Stande.

Eine wichtige Größe, die die Kristallisationskinetik beschreibt und an der Standardlatex untersucht werden soll, ist die Nukleationsrate. Mit den Informationen über die mittleren Kristallitgrößen und den im Folgenden beschriebenen Experimenten zur Wachstumsgeschwindigkeit von PnBAPS80-Kristallen, lässt sich die Nukleationsrate bestimmen. Nicht nur die Nukleationsrate sondern auch die daraus - mit der klassischen Keimbildungstheorie - bestimmbare Grenzflächenenergie ist sehr interessant und wird ebenfalls im weiteren Verlauf untersucht. Der vergleichsweise sehr breite Datensatz kann bei einem Vergleich der Nukleationsrate und der Grenzflächenenergie mit Literaturwerten neue Erkenntnisse hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens bringen.

Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen kann anhand einer zeitaufgelösten Bragg-Mikroskopie ermittelt werden. Die PnBAPS80-Suspension wurde dafür in einem Pumpkreislauf mit einer flachen Durchflusszelle und unter kontrollierten, entsalzten Bedingungen präpariert. Für eine Messung wurde die zirkulierende Suspension durch Anhalten der Pumpe gestoppt und die dann einsetzende Kristallisation von den Wänden zur Mitte der Zelle hin mit einer Kamera aufgenommen. Dies wurde für unterschiedliche Partikelanzahldichten vorgenommen. Für eine rein-heterogene Nukleation an Wänden sind kleine Partikelanzahldichten notwendig. Die bcc-Kristallstruktur, die sich bei PnBAPS80 ausbildet, wächst ausgehend von einer vororientierten (110)-Netzebene an der Zellwand. Der dadurch entstehende Wandkristall wächst in die kristallographische [110]-Richtung. [159]

Für die Wachstumsgeschwindigkeit wird zunächst die Größe des Wandkristalls für verschiedene Zeitpunkte von der inneren Zellwand bis zur Phasengrenze des Kristalls zur metastabilen Schmelze gemessen. Die Phasengrenze lässt sich gut erkennen, denn der Kristall erfüllt die Bragg-Bedingung und beugt das Licht einer Wellenlänge in die Kamera, während die Schmelze kein Licht beugt und schwarz auf den Aufnahmen erscheint (Abbildung 51 in Kapitel 4.5 „Bragg-Mikroskopie und Bragg-Fotografie“). In **Abbildung 61a)** sind die Auswertungen der Bragg-Mikroskopie-Messungen bei drei unterschiedlichen Partikelanzahldichten für den vollentsalzten Zustand dargestellt.

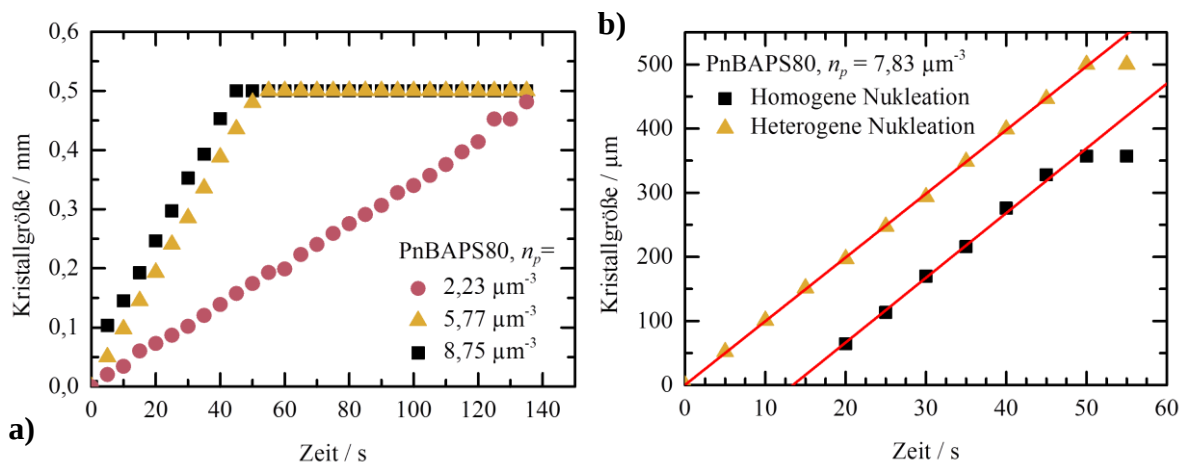


Abbildung 61 Kristallgröße des Wandkristalls in Abhängigkeit der Zeit während des Wachstums der vollentsalzten PnBAPS80-Suspension. Die Auswertung wurde anhand von Bragg-Mikroskopie-Bildern gemacht. **a)** Wandkristallwachstum für unterschiedliche Partikelanzahldichten. **b)** Vergleich des Kristallwachstums bei $n_p = 7,83 \mu\text{m}^{-3}$ eines Wandkristalls (heterogene Nukleation) mit einem in der Mitte der Schmelze nukleierten sphärischen Kristalls (homogene Nukleation). (Beide Abbildungen entnommen aus [150])

Die Kristalle wachsen mit einer konstanten Steigung bis sie in der Mitte der Zelle (hier 0,5 mm) auf den gegenüberliegenden Wandkristall treffen und in eine Sättigung übergehen. An der Steigung vor der Sättigung lässt sich die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in die $[110]$ -Richtung v_{110} bestimmen. Mit zunehmender Partikelanzahldichte steigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bis sie eine Sättigung in der Geschwindigkeit bei v_{inf} erreicht. Bei einer Partikelanzahldichte von $7,83 \mu\text{m}^{-3}$ konnte eine Vergleichsmessung zwischen heterogen nukleiertem Wandkristallwachstum und homogen nukleiertem Kristallwachstum aufgenommen werden. [150] Wie zuvor in **Abbildung 61b)** dargestellt, beginnt das Wachstum des homogen nukleierten Kristalls mit einer Induktionszeit von 13 s. Dabei handelt es sich um einen sphärischen Kristall in der Mitte der Zelle, dessen Größe über den Radius bestimmt wurde. Beide Kristalle zeigen die gleichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Dass der sphärische Kristall nicht die Größe des Wandkristalls erreicht, sondern früher in die Sättigung geht, liegt daran dass er durch den ebenfalls wachsenden Wandkristall im Wachstum eingeschränkt wird.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten für verschiedene Partikelanzahldichten zwischen $1,5 \mu\text{m}^{-3}$ und $9 \mu\text{m}^{-3}$ aus zwei Messreihen sind in **Abbildung 62a)** dargestellt. In **Abbildung 62b)** sind dieselben Daten über der reduzierten Energiedichte Π^* aufgetragen. Die Messreihen wurden unter vollständig deionisierten Bedingungen durchgeführt.

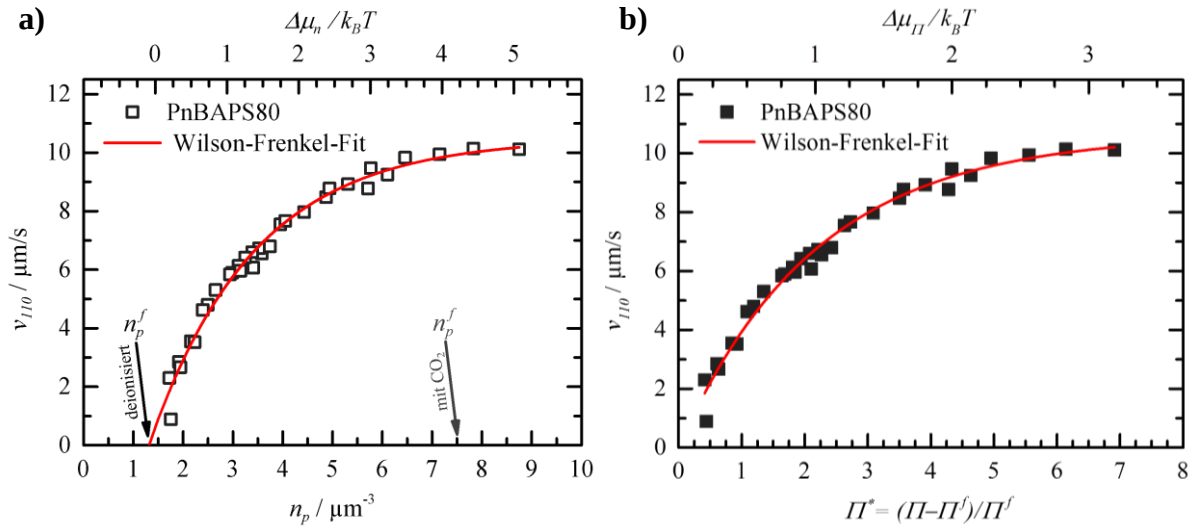


Abbildung 62 Kristallwachstumsgeschwindigkeit v_{110} in Abhängigkeit der **a)** Partikelanzahldichte n_p (untere Abszissenachse) und chemischen Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Kristall, genähert über die Partikelanzahldichte: $\Delta\mu_n = B_n(n_p - n_p^f)/n_p^f$, (obere Abszissenachse) und **b)** reduzierten Energiedichte Π^* (untere Abszissenachse) und der chemischen Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Kristall genähert über die Energiedichte $\Delta\mu_{II} = B_{II}\Pi^*$ (obere Abszissenachse). Die roten Linien sind Anpassungsfunktionen in Form der Wilson-Frenkel-Gleichung (Formel (2.10)). Die Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt n_p^f ist mit einem schwarzen Pfeil für den deionisierten Fall und in dunkelgrau für einen Fall unter CO_2 -Bedingungen angedeutet. Die Daten stammen von zwei Messreihen der vollentsalzten Probe PnBAPS80. (Daten entnommen aus [150])

Wird die Wilson-Frenkel-Gleichung $v_{110} = v_{inf}(1 - \exp(-\Delta\mu/k_B T))$ (Formel (2.10)) mit der Näherung für das chemische Potential $\Delta\mu_n = (n_p - n_p^f)/n_p^f \cdot B_n$ (Formel (2.11)) an die n_p -abhängigen Daten angepasst, so lassen sich die Grenzggeschwindigkeit $v_{inf} = 10,49 \pm 0,23 \mu\text{m/s}$, der Skalierungsfaktor $B_n = 0,622 \pm 0,067 k_B T$ und die Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt für entsalzte Systeme $n_p^f = 1,314 \pm 0,055 \mu\text{m}^{-3}$ bestimmen.

Bei der Näherung des chemischen Potentials $\Delta\mu_{II} = (\Pi - \Pi^f)/\Pi^f \cdot B_{II}$ (Formel (2.12)) über die Energiedichte Π werden außerdem noch die Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 365,1 \pm 2,3$ und eine Salzkonzentration von $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ mit berücksichtigt. Aus dem Wilson-Frenkel-Fit in **Abbildung 62b)** ergibt sich damit $B_{II} = 0,461 \pm 0,019 k_B T$ und $v_{inf} = 10,65 \pm 0,21 \mu\text{m/s}$. Die Genauigkeit von B_{II} liegt somit bei 4,1 % im Vergleich zu B_n mit 10,8 %. Bei der Grenzggeschwindigkeit ist die Genauigkeit in beiden Fällen bei etwa 2 %. Die nach Näherung (2.11) bzw. (2.12) erhaltenen Skalierungsfaktoren unterscheiden sich signifikant. Es kann bei dieser Partikelsorte das chemische Potential also nicht in der

vereinfachten Näherung über die Partikelanzahl am Gefrierpunkt von Ackerson *et al.* [157] abgeschätzt werden.

Nukleationsrate

Mit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit v_{110} und der mittleren Kristallitgröße L in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte lassen sich die Nukleationsraten über $J = 1,158 \cdot v_{110} (1/L^3)^{(4/3)}$ nach Avrami (Formel (2.9)) bestimmen. **Abbildung 63a)** stellt die berechneten Nukleationsraten in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte und **Abbildung 63b)** in Abhängigkeit des chemischen Potentials dar. Das chemische Potential wurde mit $\Delta\mu_{II} = (\Pi - \Pi^f)/\Pi^f \cdot B_{II}$ (Formel (2.12)) mit $B_{II} = 0,461 \pm 0,019 k_B T$ berechnet. In den beiden Abbildungen sind vollständig deionisierte Messungen mit roten Symbolen und Messungen mit CO₂-Versalzung mit schwarzen Symbolen dargestellt. Es sei angemerkt, dass die Nukleationsraten der Messungen mit CO₂-Versalzung mit Kristallwachstumsgeschwindigkeiten deionisierter Systeme berechnet wurden. Das war hier nötig, weil bei diesen Messungen die Salzkonzentrationen nicht kontrolliert werden konnte und somit keine entsprechenden Wachstumsmessungen folgen konnten. Grundsätzlich nimmt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit steigendem Elektrolytgehalt ab. [149] Das bedeutet für die hier angegebenen Nukleationsraten der Messungen mit CO₂-Kontakt systematisch etwas zu hohe Werte.

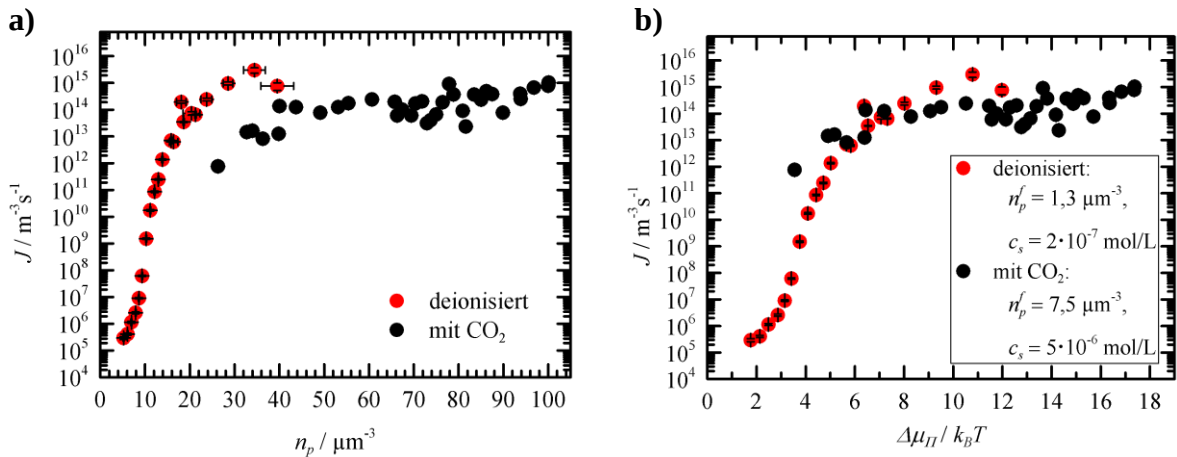


Abbildung 63 Nukleationsrate J der Partikelsorte PnBAPS80 in Abhängigkeit von **a)** der Partikelanzahldichte n_p . Daten sind aus der Bragg-Mikroskopie, der statischen Lichtstreuung und aus der Reflexionsspektroskopie. **b)** J in Abhängigkeit des chemischen Potentials $\Delta\mu_{II}$. Rote Symbole stellen die vollentsalzten Messungen und die schwarzen Symbole die Proben mit CO₂-Versalzung dar.

Die Nukleationsraten weisen einen steilen Anstieg um 10 Größenordnungen zwischen $5 \mu\text{m}^{-3}$ und $20 \mu\text{m}^{-3}$ und eine daraufhin eintretende Sättigung bei etwa $10^{15} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ auf. Bezogen auf den Verlauf der deionisierten Daten (rot), haben die Daten mit CO₂-Versalzung (schwarz) eine niedrigere Lage in der Nukleationsrate (die tatsächlich noch niedriger liegen würde bei Berechnung mit der entsprechenden Kristallwachstums-

geschwindigkeit). Die grundsätzlich niedrigeren Nukleationsraten der Messungen mit CO₂ kommen durch die erhöhte Salzkonzentration c_s zu Stande. Für die Darstellung der Nukleationsrate in Abhängigkeit des chemischen Potentials, müssen jeweils die Salzkonzentration und die Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt bekannt sein. Da dies nicht der Fall für die leicht versalzten Proben ist, wurden hier verschiedene Abschätzungen gemacht, um eine möglichst hohe Übereinstimmung der Datenpunkte zu erhalten. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für $n_p^f = 7,5 \mu\text{m}^{-3}$ (bereits in Abbildung 62a) mit einem dunkelgrauen Pfeil zum Vergleich angedeutet) und $c_s = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Es wird daher im Weiteren von einer Salzkonzentration von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ausgegangen. Der steile Anstieg der Nukleationsrate bis etwa $7 k_B T$ wird durch den Boltzmann-Term $\exp(-\Delta G^*/(k_B T)) = \exp(-16\pi\gamma^3/(3(n_p\Delta\mu)^2 k_B T))$ in Formel (2.8) beschrieben, wobei die ersten vier Datenpunkte bei kleinsten Partikelanzahldichten davon ausgenommen sind. Die sich anschließende Sättigung der Nukleationsrate ab $7 k_B T$ weist einen leichten linearen Anstieg auf. Die hier auftretende Proportionalität mit der Partikelanzahldichte ist gut verträglich, wenn der Boltzmann-Term vernachlässigbar nahe bei dem Wert 1 liegt. Dadurch ist nur noch ein Einfluss der Partikelanzahldichte über den kinetischen Vorfaktor $J_0 \sim n_p$ vorhanden.

Durch den Einsatz von drei komplementären Methoden konnte zum ersten Mal die Nukleationsrate über zehn Größenordnungen berechnet werden, wobei die Partikelanzahldichte über fast zwei Größenordnungen zwischen $5 \mu\text{m}^{-3}$ und $100 \mu\text{m}^{-3}$ variiert wurde. Bisher war der größte Datensatz zu Nukleationsraten bei geladenen Kolloiden von Wette *et al.* [160] mit sechs Größenordnung in der Nukleationsrate für eine Partikelanzahldichte zwischen $18 \mu\text{m}^{-3}$ und $67 \mu\text{m}^{-3}$ bei der Partikelart PnBAPS68 bestimmt worden.

In der halblogarithmischen **Abbildung 64** sind die Nukleationsraten der PnBAPS80 (rote und schwarze gefüllte Kreise) im Vergleich zu anderen Datensätze aus der Literatur dargestellt. Unter anderen sind auch Nukleationsraten der PnBAPS68 (graue offene Rauten) dargestellt. Bei einigen Datensätzen zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf, der einen einfach exponentiellen Zusammenhang der Nukleationsrate mit der Partikelanzahldichte nahelegt. Die größeren Datensätze wie die der PS100B, PnBAPS68 und PS90 zeigen eine abflachende Steigung, was durch den Verlauf der PnBAPS80-Daten bestätigt wird. Dabei fällt auf, dass die Daten vollentsalzter Proben einen leicht „S“-förmigen Verlauf zeigen, und dass die Daten versalzter Proben einen insgesamt flacheren Anstieg aufweisen.

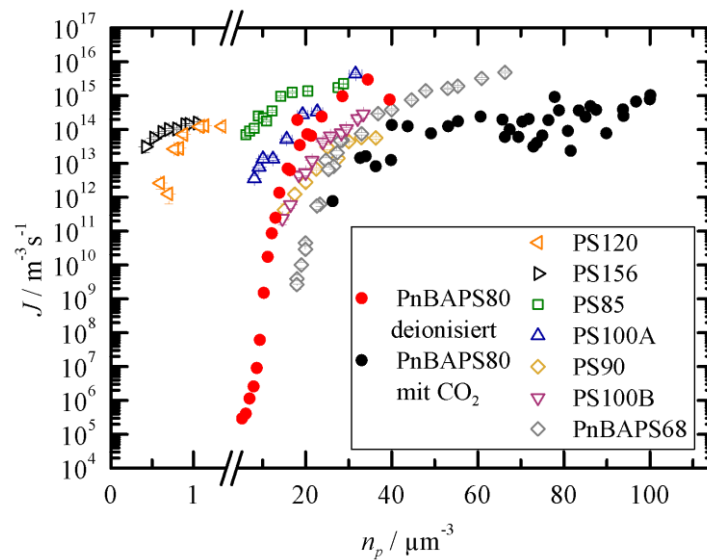


Abbildung 64 Nukleationsrate J in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte n_p für PnBAPS80 (volle Symbole) und verschiedene Partikelsorten (offene Symbole) aus der Literatur. (Entnommen aus [20])

Grenzflächenenergie zwischen Kristall und metastabiler Schmelze

Die Grenzflächenenergie γ zwischen dem Kristall und dem metastabilen Fluid bzw. der Schmelze wird aus der Steigung der Auftragung von $\ln(J)$ in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$ bestimmt (Formel (2.8)). Die Steigung lässt sich über lineare Anpassungsfunktionen über jeweils drei benachbarte Datenpunkte (3-Punkte-Fit) bzw. vier benachbarte Datenpunkte (4-Punkte-Fit) bei stark streuenden Daten nähern. In der zuvor gezeigten Abbildung 63a) sind alle gemessenen Rohdaten dargestellt. Wie schon bemerkt, zeigen der deionisierte und der versalzene Datensatz eine nicht-triviale n_p -Abhängigkeit, sowie eine deutliche Streuung in manchen Bereichen.

Um die Reproduzierbarkeit der folgenden Fit-Prozeduren zu erhöhen wurde, wie in **Abbildung 65** veranschaulicht, zunächst die Ausreißer-Datenpunkte bei $n_p = \{18,1; 21,28; 36,3; 39,5\} \mu\text{m}^{-3}$ entfernt. Zum anderen wurden bei zwei Datenpunkten-Paaren, die den gleichen Versalzungsgrad haben und nah beieinander liegen, eine Mittelung in der Partikelanzahldichte und der jeweiligen Nukleationsrate durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Datenpunkte bei den Partikelanzahldichten:

- $16,37 \mu\text{m}^{-3}$ (SLS, deionisiert) und $15,83 \mu\text{m}^{-3}$ (Bragg-Mikroskopie, deionisiert),
- $39,84 \mu\text{m}^{-3}$ (SLS, mit CO_2) und $40,02 \mu\text{m}^{-3}$ (SLS, mit CO_2).

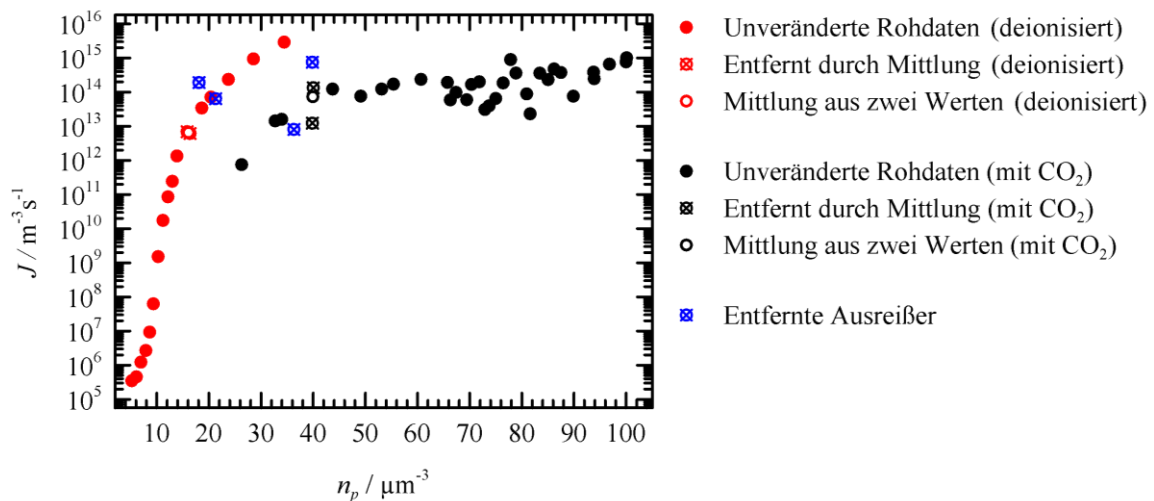


Abbildung 65 Nukleationsrate in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte der PnBAPS80 mit vorgenommener Datenbewertung. Volle Symbole stellen die unveränderten Rohdaten dar, während die offenen Symbole die neu gemittelten Werte und die durchgekennzeichneten Symbole die entfernten Werte darstellen.

Abbildung 65 zeigt deutlich, dass es sich bei den deionisierten Daten und den CO_2 -versalzten um zwei signifikant unterschiedliche Verläufe handelt. Beide Verläufe werden entsprechend separat voneinander ausgewertet.

Abbildung 66a) zeigt halblogarithmisch die aus den bereinigten Daten erhaltenen Nukleationsraten in Abhängigkeit vom chemischen Potential. **Abbildung 66b)** zeigt die natürlichen Logarithmen der Nukleationsraten in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$.

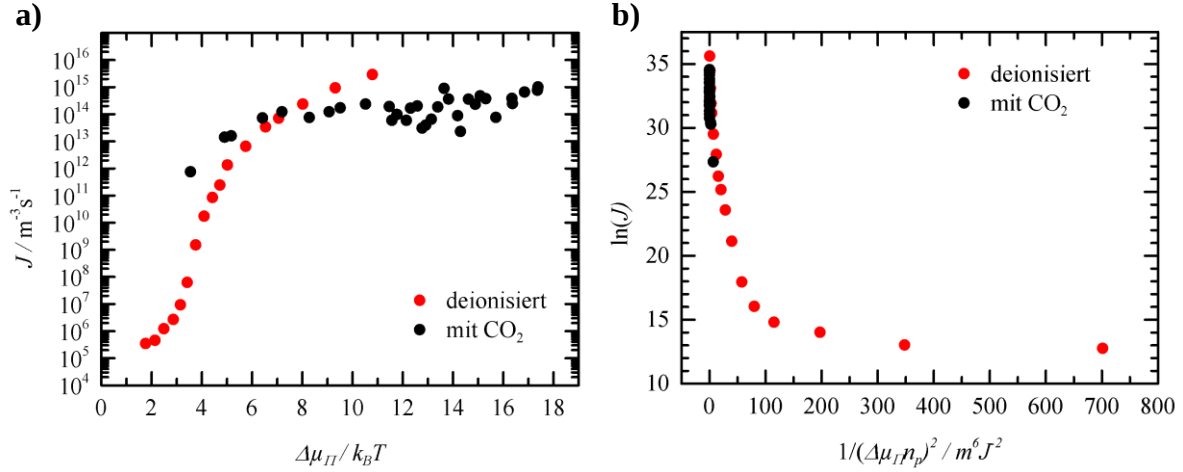


Abbildung 66 Nukleationsraten der PnBAPS80 nach vorgenommener Datenbewertung **a)** in Abhängigkeit des chemischen Potentials und **b)** in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$. In beiden Abbildungen stehen die roten Symbole für deionisierte Bedingungen mit $n_p^f = 1,3 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ und die schwarzen Symbole für Bedingungen unter CO_2 -Versalzung mit $n_p^f = 7,5 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_s = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Mit der Auftragung von $\ln(J)$ in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$ (**Abbildung 66b)**) kann nun die Steigung c bestimmt werden. Da die deionisierten Daten und die Daten mit CO_2 getrennt voneinander ausgewertet werden, sind in **Abbildung 67a)** und **b)** die Daten und ihre Auswertungen auch in getrennten Abbildungen dargestellt. Die Abbildungen zeigen die Steigungsauswertungen nach der 4-Punkte-Fit-Methode.

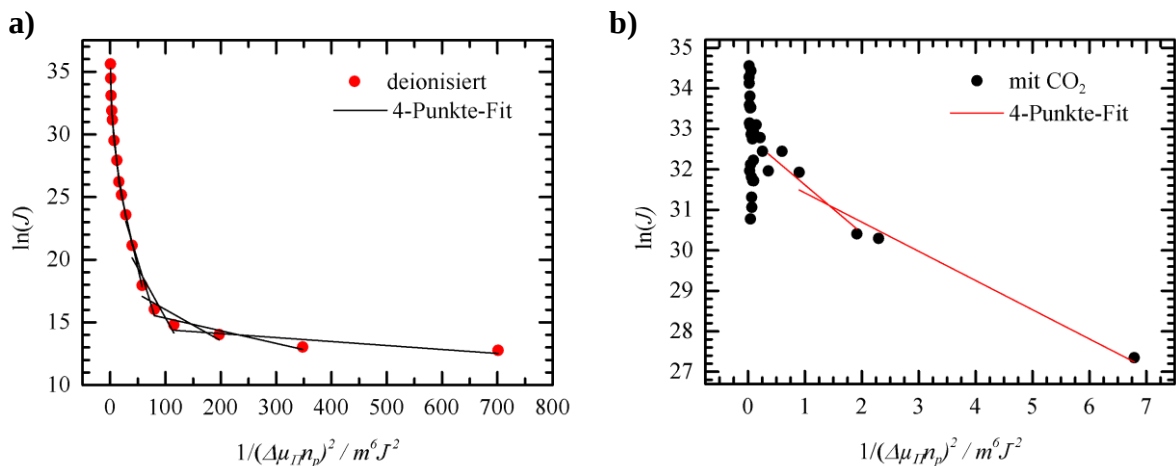


Abbildung 67 Logarithmierte Nukleationsraten in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$ für das Partikelsystem PnBAPS80 mit Auswertungen der Steigung zur Bestimmung der Grenzflächenenergie γ . Die Steigung entspricht $(-16\pi\gamma^3)/(3k_B T)$ nach Formel (2.8). **a)** Deionisierte Daten und **b)** CO_2 -versalzene Daten, dessen Steigungsverläufe jeweils linear über vier Datenpunkte angenähert wurden

Bei linearen Fits über vier Punkte wird die Geradensteigung jeweils für den Mittelwert aus den beiden äußeren $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$ -Werten für die Berechnung der Grenzflächenenergie verwendet. Die Steigung der deionisierten Daten in **Abbildung 67a)** können augenscheinlich gut durch diese Methode angenähert werden. Nur im gekrümmten Verlauf der Daten ist eine lineare Anpassung nicht optimal. Die Daten mit CO_2 in **Abbildung 67b)** dagegen können insgesamt schwer mit dieser Methode genähert werden aufgrund der starken Streuung der Werte. Deshalb müssen besonders die Grenzflächenenergien der CO_2 -versalzten Messungen im weiteren Verlauf der Auswertung kritisch hinterfragt werden. Als Alternative zur linearen Annäherung der Steigung wurden auch mathematische Parametrisierung der Daten mit einem Potenzgesetz der Form $1/x$ wie auch einer Exponentialfunktion ausprobiert. Jedoch beschreiben keiner der Funktionen den kompletten Datenverlauf, was darauf schließen lässt, dass hier kein gleicher Keimungsmechanismus bei allen Messungen vorliegt. Deshalb scheint der von Wette eingeführte lokale lineare Fit sinnvoll.

Mit den ermittelten Steigungen c lässt sich die Grenzflächenenergie mit $\gamma = \sqrt[3]{(c3k_B T)/(-16\pi)}$ nach Formel (2.8) berechnen. In **Abbildung 68** ist die Grenzflächenenergie γ in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für beide Messbedingungen dargestellt.

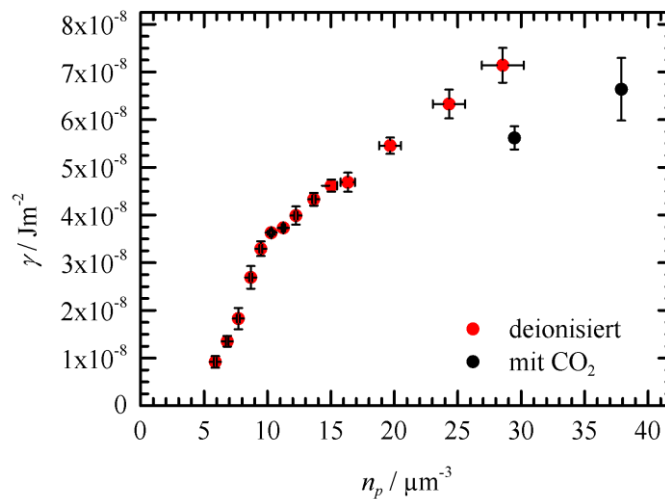


Abbildung 68 Grenzflächenenergie γ in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die Partikelsorte PnBAPS80. Die Bestimmung von γ wurde sowohl für komplett deionisierte (rot) als auch für CO_2 -versalzene Bedingungen (schwarz) durchgeführt. Die Grenzflächenenergie wurde nach der 4-Punkte-Fit-Methode ermittelt.

Grundsätzlich ist ein Anstieg der Grenzflächenenergie mit zunehmender Partikelanzahldichte zu beobachten. Auffällig ist die Änderung der Steigung ab etwa $11 \mu\text{m}^{-3}$ bei einer Grenzflächenenergie von etwa 50 nJm^{-2} , was ein Hinweis für einen Wechsel im Keimungsmechanismus sein kann. Eine steigende Grenzflächenenergie mit

steigender Partikelanzahldichte ist grundsätzlich ein sinnvolles Ergebnis. Mit steigender Partikelanzahldichte steigt nämlich auch die Unterkühlung, die zu kleineren Kristalliten mit stärker gekrümmten Oberflächen führt. In so einem Fall hat das Kristallwachstum viel Triebkraft um die Grenzfläche im Vergleich zum Kristallvolumen zu minimieren, es ist jedoch durch die ebenfalls hohe Nukleationsrate schnell kinetisch gehemmt. Die CO₂-versalzten Daten liegen in der gleichen Größenordnung wie die gleichartig ausgewerteten deionisierten Daten, jedoch auch niedriger als diese. Dies ist aufgrund der vorliegenden größeren Kristallitgröße als bei deionisierten Bedingungen auch verständlich.

In **Abbildung 69a)** ist die reduzierte Grenzflächenenergie der PnBAPS80 für die verschiedenen Versalzungsgrade und in **Abbildung 69b)** die deionisierten PnBAPS80 im Vergleich zu Datensätzen aus der Literatur gezeigt. [20]

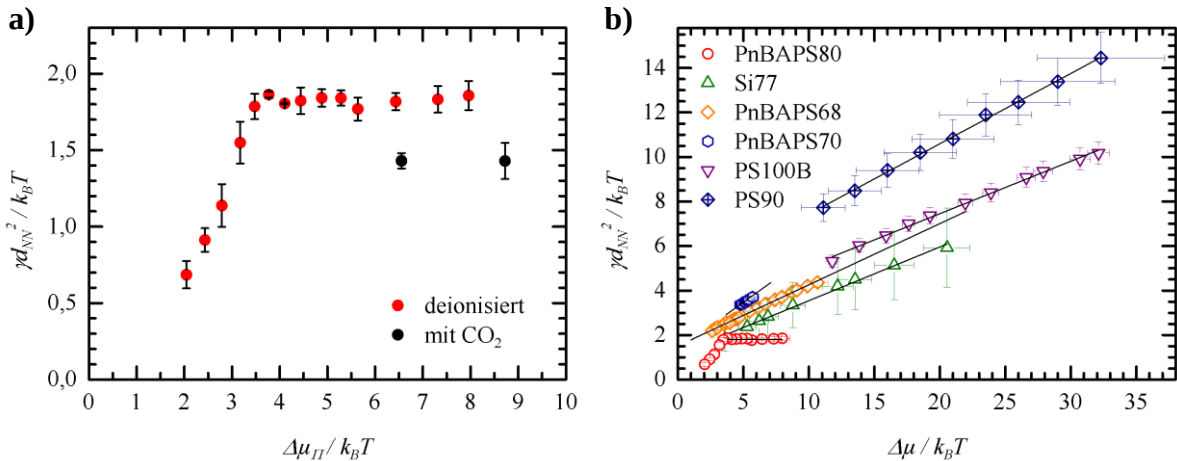


Abbildung 69 Reduzierte Grenzflächenenergie γd_{NN}^2 für eine bcc-Kristallstruktur in Abhängigkeit des chemischen Potentials $\Delta\mu$ **a)** für die Partikelsorte PnBAPS80 und **b)** für die deionisierten Daten der PnBAPS80 (rote Kreise) im Vergleich zu Literaturwerten (Entnommen aus [20]).

Wird die Grenzflächenenergie reduziert auf die Energie pro Partikel in der Grenzfläche, dann kann ein Anstieg mit zunehmender Unterkühlung beobachtet werden, der in ein flaches Plateau übergeht. Im Vergleich zu vorherigen Untersuchungen wird ein derartiger Verlauf überhaupt nicht erwartet. Dies zeigt sich auch wenn man den ersten Teil bei sehr kleinen Unterkühlungen betrachtet und zu $\Delta\mu = 0 \text{ } k_B T$ extrapoliert. Es ergibt sich ein negativer Wert für die extrapolierte Gleichgewichts-Grenzflächenenergie. Alle anderen Partikelsysteme aus der Literatur weisen dagegen eine konstante Steigung mit einer positiven extrapolierten Gleichgewichts-Grenzflächenenergie auf. Die dargestellten Partikelsysteme aus der Literatur wurden mit der 3-Punkte-Fit-Methode ausgewertet. Um die PnBAPS80 vergleichen zu können, wurde ein linearer Fit nur im hinteren Teil der Daten angelegt. Nur die hinteren Datenpunkte spiegeln einen linearen Verlauf der Form $y = 1,804 + 0,00094x$ mit einem positiven y-Achsenabschnitt wider. In Kapitel 5.3 ist der

extrapolierter y-Achsenabschnitt $\gamma_0 = 1,8$ der PnBAPS80 in Abhängigkeit ihrer Polydispersität von 8 % aufgetragen und mit Werten aus der Literatur verglichen (Abbildung 77). Bezogen auf den gesamten gemessenen und ausgewerteten Datensatz der PnBAPS80 gibt es erhebliche Unterschiede im Verlauf der Grenzflächenenergie im Vergleich zu anderen Partikelsystemen, was unerwartet ist.

Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Partikelsorte PnBAPS80 konnte im Vergleich zu anderen geladenen Kolloidsystemen aus der Literatur der bisher breiteste Partikelanzahldichten- und Nukleationsraten-Bereich untersucht werden. Dafür wurden die drei komplementären Messmethoden Bragg-Mikroskopie, statische Lichtstreuung und die Reflexionsspektroskopie angewandt. Im Vergleich zu anderen Partikelsorten zeigen die deionisierten Daten ein ähnliches Verhalten der Nukleationsrate in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte (Abbildung 64). Dieses Verhalten und das zuverlässige Kristallisationsverhalten begründet die Bezeichnung als „Standardlatex“. Der vergleichsweise große Datensatz wurde mit der klassischen Keimbildungstheorie parametrisiert, um daraus die Grenzflächenenergie zwischen kristallinen Keimen und metastabiler Schmelze zu bestimmen. Erstmals wurde für geladene Kolloide eine Sättigung in der Nukleationsrate und ein Plateau in der reduzierten Grenzflächenenergie ermittelt, was das bisherige Bild auf geladene Kolloide erweitert, aber auch die Parametrisierung mit der klassischen Keimbildungstheorie anzweifeln lässt. Der klassischen Keimbildungstheorie zufolge steigt die Nukleationsrate wie auch die Grenzflächenenergie kontinuierlich mit zunehmender Unterkühlung, die hier durch das chemische Potential ausgedrückt werden kann. Eine Zunahme in der Partikelanzahldichte und dadurch eine Zunahme in der Unterkühlung, müsste zu mehr Partikeln pro Fläche und somit einer höheren Grenzflächenenergie führen. Ein Plateau ist thermodynamisch somit ein unerwartetes Verhalten. Im Gegensatz dazu wurden bei anderen Partikelsystemen aus vorausgehenden Arbeiten nur Bereiche der Nukleationsrate gemessen, die zu einem rein linearen Verhalten in der reduzierten Grenzflächenenergie geführt haben. [20]

Zusammenfassend zeigen die PnBAPS80 an sich gut reproduzierbare Kristalle. Bei einer genaueren Betrachtung der PnBAPS80-Daten sind Abweichungen in der Nukleationsrate und der Grenzflächenenergie festzustellen. Die Abweichung treten bei der Nukleationsrate zum einen bei sehr kleinen Partikelanzahldichten in der Nähe des Gefrierpunktes (die ersten drei Partikelanzahldichten) und zum anderen bei sehr großen Partikelanzahldichten (Sättigung) auf. Bei der Grenzflächenenergie kommt es zu einer signifikanten Steigungsänderung mit zunehmender Unterkühlung. Die Abweichungen treten nicht nur im Vergleich zu anderen Partikelsystemen auf, sondern sind ebenfalls als Abweichungen von der klassischen Keimbildungstheorie zu bewerten. Für die Abweichung bei kleinen

Partikelanzahldichten, die sich besonders durch leicht erhöhte Nukleationsraten und durch einen negativen Wert bei der Extrapolation zum Gleichgewichtszustand $\Delta\mu = 0 \text{ } k_B T$ der reduzierten Grenzflächenenergie äußert, gibt es zwei Erklärungsansätze. Einmal könnte eine Erhöhung der Nukleationsrate durch eine heterogene Nukleation an beispielsweise Ionentauscher-Splitter bedingt sein. Ionentauscher-Splitter entstehen wenn die Ionentauscher-Kügelchen aufeinander prallen. Sie gelangen in einer Kreislaufpräparation durch das Pumpen in die Messzelle. Nachweislich erhöhen vorgegebene Keime die Nukleationsrate und erniedrigen die Grenzflächenenergie. [161] Deshalb wäre auch eine heterogene Selbstnukleation an besonders großen PnBAPS-Partikeln, aufgrund der verhältnismäßige hohe Größenpolydispersität von 8 % denkbar.

Die zweite Abweichung der PnBAPS80 ist die Sättigung in der Nukleationsrate und der Steigungsänderung in der Grenzflächenenergie bei großen Partikelanzahldichten bzw. großen chemischen Potentialdifferenzen. Aus thermodynamischer Sicht wäre der Übergang von einem exponentiellen-Anstieg eines Boltzmann-Terms in ein lineares Profil nur denkbar, wenn die kritische freie Enthalpie bzw. die Energiebarriere in der Keimbildung verschwindet und somit $\Delta G^* = -16\pi\gamma^3/3(n_p\Delta\mu)^2 = 0$ wird. Nach Formel (2.8) wäre die Nukleationsrate dann nur noch von der Partikelanzahldichte im kinetischen Vorfaktor $J_0 \sim n_p$ abhängig. Während die Thermodynamik eines kolloidalen Systems mit stärkerer Unterkühlung zu immer kleineren Kristallitgrößen aufgrund der steigenden Nukleationsrate führt, kann die Kinetik bei stärkerer Unterkühlung so stark verlangsamt werden, dass es zu einer Einfrierung der metastabilen Schmelze kommt. Dabei spricht man dann von einem Glas. Ein Glas liegt bei dem vorliegenden Datensatz nicht vor, weil die kristalline Struktur für alle Unterkühlungen nachgewiesen werden konnte.

Beachtet man die hohe Polydispersität der PnBAPS80 ist der thermodynamische Ansatz über die klassische Keimbildungstheorie zweifelhaft. Die Plateaus könnten aufgrund der hohen Unterkühlung über einen anderen Keimbildungsmechanismus erklärt werden. Denkbar ist, dass die hohe Unterkühlung die Schmelze nicht mehr metastabil sondern instabil macht, ähnlich wie bei der spinodalen Entmischung. Hier würde es sich vergleichbar mit der spinodalen Entnetzung bei Herminghaus *et al.* [162,163] um eine spinodale Kristallisation handeln. Bei hohen Partikelanzahldichten der PnBAPS80 würde demzufolge eine Längenskala (hier die der kleinsten gemessenen Kristallitgröße von etwa 10 μm) instabil werden und daraufhin das ganze System instantan auf der gleichen Längenskala kristallisieren.

Bezogen auf die Nukleationsrate und die Grenzflächenenergien handelt es sich bei den PnBAPS80 nicht um eine Standardlatex. Um die gegebenen Erklärungsansätze in zukünftigen Experimenten zu beweisen, sind weitere umfangreiche Messungen zur

Kristallisation insbesondere bei Polydispersitäten von 8 % bis maximal 13 % sinnvoll. Ab einer Polydispersität von 13 % wird Kristallisation in geladenen Kolloidsystemen komplett unterdrückt. [91] An der hier vorgestellten Anlage sollten zu diesem Zweck von einer bekannten Partikelsorte (z.B. PnBAPS68) überprüfende Messungen gemacht werden. Andererseits bietet es sich an, Messungen mit einer weniger dispersen Probe wie den PnBAPS118 oder PnBAPS122 durchzuführen, über die auch in den folgenden Kapiteln berichtet wird.

5.2 Unerwartete Bildung eines amorphen Festkörpers bei kleinen Dichten

Bei der Partikelsorte PnBAPS118 sind Auffälligkeiten bei der Kristallisation beobachtet worden. Proben die durch Schütteln schergeschmolzen werden, brauchen Stunden bis Tage bis Nukleation und Kristallisation einsetzen. Letztendlich sind die Proben dann voll durchkristallisiert. Außerdem kann beobachtet werden, dass ein paar der millimetergroßen Kügelchen aus Ionentauscherharz, die während des Schüttelns durch die Probe wirbeln, beim Hinstellen der Probe in der Mitte der fluid-aussehenden Probe stecken bleiben ohne den Boden zu erreichen.

Das verzögerte Einsetzen der Kristallisation und die zuvor steckenbleibenden Kügelchen aus Ionentauscherharz, waren die ersten Hinweise darauf, dass womöglich ein amorpher Festkörper entsteht bevor es zur Kristallisation kommt. Dieses Verhalten tritt vor allem bei Partikelanzahldichten zwischen $0,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $12 \mu\text{m}^{-3}$ dieser Partikelsorte auf. Im Folgenden werden diese ersten Beobachtungen mit zeitaufgelösten Strukturmessungen und Elastizitätsmessungen untermauert, gefolgt von einer Untersuchung der Dynamik, der Polydispersität der Partikelgrößen und einer Diskussion zu der Ursache dieses Phänomens. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht. [90,164]

Struktur

Die Struktur, die die Kolloide in der Suspension einnehmen und somit die Phase die sie bilden, lässt sich mit einer SLS-Messung der SED untersuchen. Dafür wurde eine PnBAPS118-Probe bei einer Partikelanzahldichte von $1,9 \mu\text{m}^{-3}$, die die oben beschriebenen Beobachtungen erfüllt, schergeschmolzen und anschließend mit der SLS vermessen.

In **Abbildung 70a)** sind die Streuintensität für die verschiedenen Zeitpunkte nach dem Scherschmelzen in Abhängigkeit des Streuvektors dargestellt.

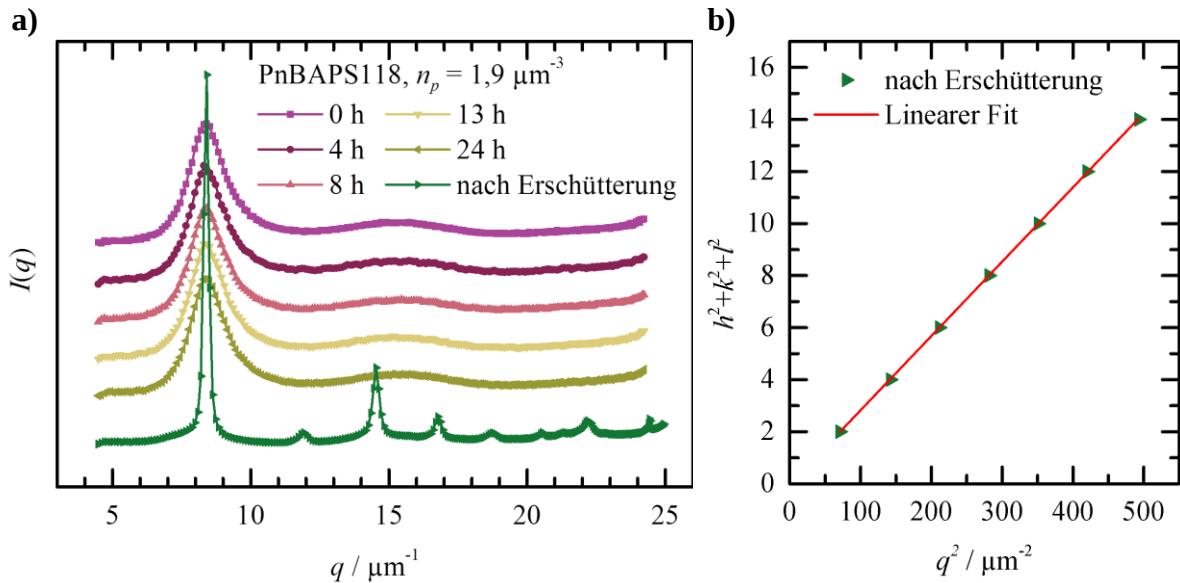


Abbildung 70a) Zeitaufgelöste SLS-Messdaten der vollentsalzten Probe PnBAPS118 mit $n_p = 1,9 \mu\text{m}^{-3}$ direkt nach dem Scherschmelzen (0 h-24 h) und nach einer anschließenden leichten Erschütterung der Probe (grün). Die Streusignale zu den verschiedenen Zeitpunkten sind gestapelt dargestellt. **b)** Indizierung des grünen Diffraktogramms aus a) mit den ersten sieben bcc-Reflexen. (Beide Abbildungen entnommen aus [164])

Die Struktur bis einschließlich 24 h nach dem Scherschmelzen ist fluid-artig. Nach etwa drei Tagen oder nach einer leichten Erschütterung der Probe kommt es zur Kristallisation und es entsteht das dunkelgrün dargestellte, kristalline Diffraktogramm in der Abbildung. Das kristalline Diffraktogramm lässt sich mit den ersten sieben bcc-Reflexen: (110), (200), (211), (220), (310), (222) und (321) indizieren. Dadurch ergibt sich der erwartete lineare Fit in **Abbildung 70b)**. Die Messungen weisen darauf hin, dass nach dem Scherschmelzen, eine amorphe metastabile Struktur vorliegt. Durch Energieeinbringung wie bei einem leichten Stoß oder nach genügend langem Warten kommt es dann zu einer Umstrukturierung zu einer energetisch stabileren Kristallstruktur.

Dynamik

An einer PnBAPS118-Probe mit einer Partikelanzahldichte von $1,9 \mu\text{m}^{-3}$ wurde eine dynamische Lichtstreuung bei unterschiedlichen Zeiten nach der Scherschmelzung durchgeführt. Die normalisierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion bei einem Streuvektor bei dem ersten Maximum ist in **Abbildung 71** für die Probe nach 5 min, nach 35 min und nach 120 min gezeigt. Bei einer dynamischen Lichtstreuung an einem Festkörper kommt es aufgrund einer nicht guten Ensemble-Mittelung zur Streuung der Daten. Der y-Achsenabschnitt der Messungen, der niedriger als 1 liegt, kommt daher dass die kürzeste Korrelationszeit auf $1 \mu\text{s}$ gesetzt wurde. Dadurch können schnelle Fluktuationen aufgrund von Vielfachstreuung vernachlässigt werden. In Folge dessen, ist eine sinnvolle Kumulantenanalyse mit den Daten nicht möglich und es werden nur qualitative Aussagen fortan getroffen.

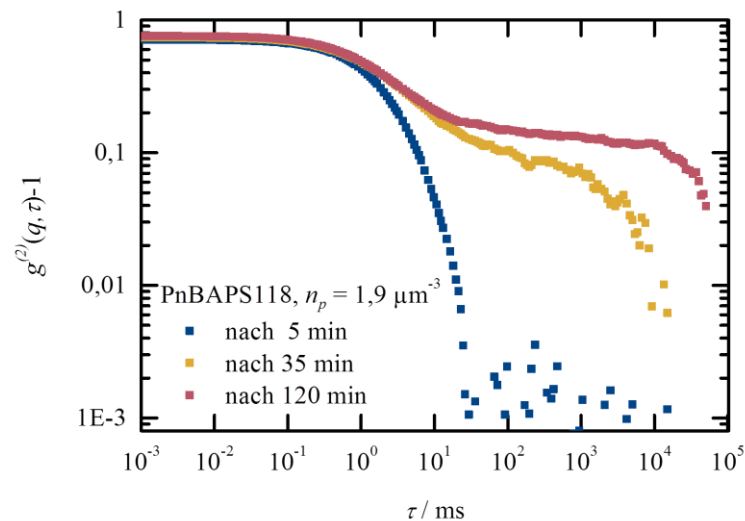


Abbildung 71 Normalisierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\vec{q}, \tau) - 1$ in Abhängigkeit der Korrelationszeit τ der Probe PnBAPS118 mit $n_p = 1,9 \mu\text{m}^{-3}$ für verschiedene Zeiten nach dem Scherschmelzen. (Entnommen aus [164])

Die DLS-Messungen zeigen reproduzierbar zwei Relaxationsprozesse mit einem Plateau dazwischen. Im Vergleich zu Glasübergängen in geladenen Systemen bildet sich hier das Plateau bei etwa 10 ms aus, während in der Literatur von einem Plateau ab etwa 1 s Korrelationszeit berichtet wird. [92] Mit den vorliegenden Datensatz lässt sich keine sichere Aussage über die Prozesse im System machen. Dafür wäre es nötig noch weitere Lichtstreu-Experimente durchzuführen, zum Beispiel mit einer superheterodyn dynamischen Lichtstreuung [165], oder die Partikel unter einem hochauflösenden Mikroskop zu betrachten. [164]

Elastizität

Das Lichtstreusignal der statischen Lichtstreuung deutet auf eine amorphe Anordnung der Kolloide hin. Jedoch ist damit noch nicht geklärt, ob es sich um einen glasartigen Festkörper handelt oder ein Fluid. Aus diesem Grund ist die Elastizitätsmessung ideal, denn es kann zwischen einem Festkörper mit einem Schermodul und einem Fluid ohne ein Schermodul unterschieden werden.

Die sensiblen Proben im amorphen Zustand sind durch eine bessere Messmethode - im Vergleich zur zuvor eingesetzten Messmethodik - messbar gemacht worden. Dafür werden die Schwingungsanregungen von hohen zu niedrigen Frequenzen abgefahren statt wie bisher von niedrigen Frequenzen, bei denen kolloidale Suspension starke Resonanzen zeigen, zu hohen Frequenzen. Somit konnte eine zu große Energieeinbringung in die sensiblen Proben zu Beginn der Messung verhindert werden. Neben der besseren Messmethode wurde auch eine verbesserte Auswertemethode für eine höhere Präzision des Schermoduls etabliert. Beide Verbesserungen sind in Kapitel 4.4.2 „Elastizitätsmessung“ beschrieben. Dort sind auch die Elastizitätsmessungen an PnBAPS118 bei einer $n_p = 0,4 \mu\text{m}^{-3}$ (Abbildung 47) dargestellt und mit den entsprechenden Resonanzmoden indiziert.

Messungen bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten im Bereich zwischen $0,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $5,34 \mu\text{m}^{-3}$ mit Anpassungsfunktionen sind in **Abbildung 72** dargestellt. Die roten Dreiecke sind Messungen an den amorphen Festkörpern während die weißen Rauten kristallisierte Proben darstellen. Die Struktur der Probe nach der Elastizitätsmessung wurde mit der SLS überprüft. Dadurch konnte auch festgestellt werden, dass manche Proben die zuvor amorph waren nach der Messung aufgrund der starken Resonanzamplituden kristallisiert sind. Durch die neue Messmethode und die Kontrolle mit der SLS ist es immer möglich die Messdaten explizit nur für einen definierten Zustand zu messen. Für die Anpassungsfunktionen wurde eine Salzkonzentration $c_s = 10^{-2} \mu\text{mol/L}$ verwendet.

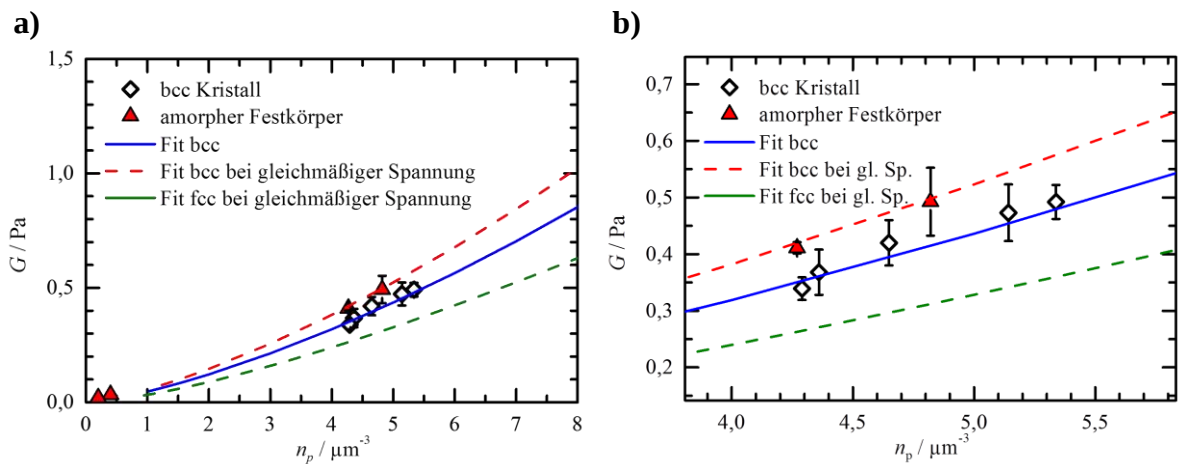


Abbildung 72 Schermodul in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die Partikel PnBAPS118. Die rot-gefüllten Dreiecke sind Messungen an Proben mit amorpher Struktur und die Rauten stellen die Messung an bcc-kristallisierten Proben dar. Die blaue und die rote Linien sind Anpassungsfunktionen nach Formel (4.50) für bcc-Kristalle. Bei der blauen Linie wurde der übliche Morphologiefaktor für polykristalline Systeme von 0,5 angenommen und bei der roten gestrichelten Linie ein Faktor von 0,6 für homogen verteilte Spannungszustände in einem Glas. Die grün gestrichelte Linie ist eine Anpassungsfunktion für fcc-Kristalle nach Formel (4.51) mit einem Morphologiefaktor von ebenfalls 0,6. **a)** Übersicht der Datenpunkte mit zwei Datenpunkten aus Quelle [90]. **b)** Vergrößerte Ansicht der Daten. (Beide Abbildungen entnommen aus [164])

Die Messdaten in **Abbildung 72** verdeutlichen, dass auch bei amorphen PnBAPS118-Proben ein Schermodul ermittelt werden kann. Das beweist, dass es sich um einen Festkörper handelt. Der beste Datenfit kann mit Formel (4.50) für bcc-Kristalle mit einem Morphologiefaktor von 0,6 für homogen verteilte Spannungszustände erreicht werden. Die kristallinen Proben können mit derselben Anpassungsfunktion für bcc-Kristalle mit einem mittleren Morphologiefaktor von 0,5 gefittet werden. Aus den Anpassungsfunktion an die kristallinen Datenpunkte ergibt sich die Schermodul-Ladungszahl $Z_G = 379 \pm 10$. Im Vergleich unterscheidet sich der amorphe Festkörper durch ein etwa 30 % höheres Schermodul von den kristallinen bcc-Proben. Insgesamt beschreiben die Messdaten einen

amorphen Festkörper, der eine bcc-Nahordnung besitzt und einen 1,2-fachen Widerstand gegen Torsion hat als der kristalline Festkörper.

Größenpolydispersität

Um die Ursache für die Glasbildung bei kleinen Partikelanzahldichten zu finden, wurde die Größenpolydispersität der PnBAPS118 untersucht. Simulationen an geladenen Partikeln haben gezeigt, dass ab einer Polydispersität von 13 % Kristallisation unterdrückt werden kann. [91] Experimentell wurde herausgefunden, dass bei hoher Größenpolydispersität und für mittlere Wechselwirkungen bei denen $\kappa a \approx 1$ ist, die kolloidale Suspension im amorphen Zustand bleibt. [166] Für PnBAPS118 mit Partikelanzahldichten zwischen $0,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $12 \mu\text{m}^{-3}$ ist $0,55 \leq \kappa a \leq 0,65$. Es wäre also möglich, dass eine hohe Polydispersität zu dem amorphen Festkörper führt.

Die Polydispersität der Partikel wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Eine der Methoden war die Transmissionselektronenmikroskopie. Dafür wurden die Proben teils mit Uranylacetat (UAc) negativkontrastiert und getrocknet (engl.: *negative staining*) und teils zusammen mit dem Dispersionsmedium Wasser vitrifiziert. Vitrifizierte Proben müssen mit einem speziellen Kryo-Halter bei -170°C im TEM untersucht werden. In Kapitel 3.2 „Geladene Kolloide“ ist die Probenpräparation und die Durchführung der Experimente am TEM beschrieben. Im selben Kapitel sind in Abbildung 14 Mikroskopie-Bilder der Partikel dargestellt. Die zweite Methode zur Untersuchung der Polydispersität war die Röntgenkleinwinkelstreuung, die extern bei unseren Kooperationspartnern durchgeführt wurde, und in Kapitel 4.3 „Röntgenkleinwinkelstreuung“ ausgeführt wird. Im selben Kapitel ist in Abbildung 31c) das Streusignal für die PnBAPS118 graphisch dargestellt.

Für die Auswertung der TEM-Bilder wurden 1500-2000 Partikel von verschiedenen Positionen und von unterschiedlichen TEM-Netzchen ausgemessen. Dafür wurden Bilder bei einer 6500-fachen Vergrößerung und einer Auflösung von $1,5 \text{ nm/Pixel}$ genommen, um die Genauigkeit der Messungen und gleichzeitig die Anzahl der Partikel pro Bild zu maximieren. Agglomerierte Partikel wurden aus der Auswertung generell ausgeschlossen.

Die Partikelgrößenverteilungen sowohl für die *negative staining*-Präparation als auch für die Vitrifizierung (Kryo) wurden mit einer Gauß-Funktionen angepasst und sind in **Abbildung 73** dargestellt.

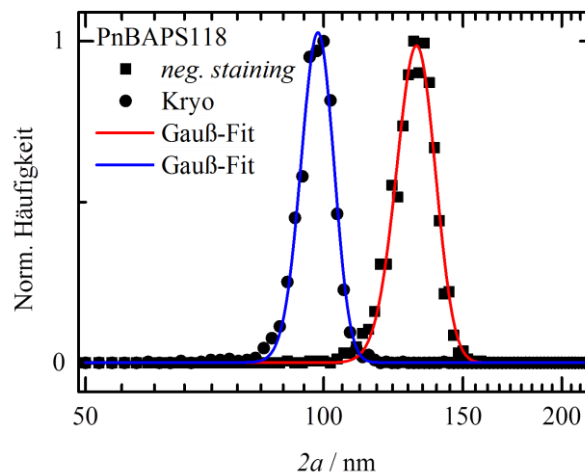


Abbildung 73 Größenverteilungen der PnBAPS118 ausgewertet an TEM-Bildern für Partikel die mit *negative staining* mit UAc präpariert wurden (Quadrate) und die vitrifiziert wurden (Kreise).
(Veröffentlicht in [164])

Aus der Anpassungsfunktion für die Partikel nach der Negativkontrastierung ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von $131 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung von 7 nm . Die Größenpolydispersität ist somit $PI = 6 \%$. Bei den vitrifizierten PnBAPS118, die umgeben von amorphen Eis sind, ist der mittlere Partikeldurchmesser $98 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung von 5 nm . Damit ergibt sich für die vitrifizierten Proben eine Größenpolydispersität von $PI = 5 \%$.

Die niedrigere Partikelgröße und Polydispersität der vitrifizierten Proben im Vergleich zu den negativkontrastierten Proben kann durch die Präparation selbst erklärt werden. Bei der aufwendigeren Methode - der Vitrifizierung - werden die Partikel, die selbst Wasser enthalten und von Wasser umgeben sind, extrem schnell in flüssigem Ethan eingefroren. Dabei werden die Wassermoleküle in ihrer Position eingefroren. Das Eis ist in einen festen amorphen Zustand ohne sich auszudehnen. Somit ist gewährleistet, dass die Partikel ihre Größe und Form beibehalten. Ungenauigkeiten bei den Bildauswertungen der vitrifizierten Proben können durch die verschiedenen Höhenpositionen der Partikel in der dünnen Eisschicht kommen. Dagegen sind die negativkontrastierten und getrockneten Partikel in einer Ebene. Durch die Trocknung verlieren die weichen PnBAPS-Partikel jedoch etwas von ihrer sphärischen Form und gehen in die Breite, womit der größere Partikeldurchmesser und unter der Annahme des ungleichmäßigen Verbreitern auch die größere Polydispersität erklärt werden kann.

Mit der Röntgenkleinwinkelstreuung konnte über eine Formfaktor-Anpassungsfunktion ein Partikeldurchmesser von 107,7 nm und eine Größenpolydispersität von 5,3 % ermittelt werden. Diese Werte entsprechen im Rahmen der Ungenauigkeit den TEM-Werten an den vitrifizierten Proben.

Eine Größenpolydispersität von 5 % ist deutlich zu klein, um als Ursache für den amorphen Festkörper bei niedrigen Partikelanzahldichten gesehen zu werden. In der folgenden Diskussion werden noch auf weitere Überlegungen zur Ursache eingegangen.

Zusammenfassung und Diskussion

Die PnBAPS118 weisen einen amorphen Festkörper bei Partikelanzahldichten zwischen $0,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $12 \mu\text{m}^{-3}$ auf, der auf Zeitskalen von Stunden bis Tagen in eine kristalline bcc Phase übergeht. Experimentell konnte anhand von SLS-Messungen eine fluide Struktur, die bei ein und derselben Probe nach Stunden oder nach einem leichten Stoß in eine kristalline Struktur übergeht, nachgewiesen werden. Außerdem konnte mit Elastizitätsmessungen gezeigt werden, dass die fluide Struktur ein endliches Schermodul hat, das 10 % höher liegt als die Proben die kristallisiert sind. Außerdem konnten Messungen mit der DLS zwei Relaxationsprozesse zeigen, die jedoch aufgrund der nicht ausreichenden Ensemble-Mittelung nicht weiter ausgewertet wurden.

Die kleinsten Abstände der Kolloide in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte betragen aufgrund einer bcc-Nahordnung zwischen $1,86 \mu\text{m}$ für eine Partikelanzahldichte von $0,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $0,48 \mu\text{m}$ für eine Partikelanzahldichte von $12 \mu\text{m}^{-3}$. Die Partikelabstände sind somit fünf- bis achtzehn-fach des eigenen Partikeldurchmessers groß.

Ein Ansatz die Ursache für dieses Phänomen zu untersuchen, war die Größenpolydispersität der Partikel. Da sich durch Röntgenkleinwinkelstreuung wie auch über die Auswertung von Kryo-TEM-Bildern eine Polydispersität von 5 % herausgestellt hat, und erst ab 13 % eine Kristallisationsunterdrückung erwartet wird, kann die Polydispersität nicht als Ursache in Betracht gezogen werden. Ein weiterer Ansatz könnte eine Ladungspolydispersität der Partikel oder eine ungleichmäßige Verteilung der Ladungen auf einem Partikel sein. Dazu wurde wie in Kapitel 3.2 „Geladene Kolloide“ beschrieben eine selektive Negativkontrastierung RuO_4 des Polystyrol-Anteils der Partikel unternommen. Unter dem TEM konnte jedoch keine unterschiedliche Phasen in einem Partikel entdeckt werden, was jedoch weder aussagekräftig für eine Ladungspolydispersität über die Partikel noch über die Ladungsverteilung auf einem Partikel ist. Bei einer Abschirmlänge κ^{-1} von 83 nm – 97 nm und einem Mindestabstand von 480 nm zwischen den Partikeln ist die Ladung höchstwahrscheinlich nicht das ausschlaggebende Kriterium. Eine Ladungspolydispersität könnte über einer

Rasterkraftmikroskopie mit einer kolloidalen Messsonde und einer Partikel-Partikel Geometrie beispielsweise untersucht werden.

Die vermessenen Proben der PnBAPS118 sind zur Übersicht im RKG-Phasendiagramm in **Abbildung 74** dargestellt. Mit den gesammelten Informationen über die PnBAPS118 lässt sich eine Zustandslinie (blau) für $Z_G = 379$ und $c_s = 0,05 \mu\text{mol/L}$ berechnen auf der die einzelnen Messungen symbolisch eingetragen werden können. Das Phasendiagramm zeigt die effektive Temperatur $k_B T / U(d_{NN})$ in Abhängigkeit des reduzierten Abschirmparameters κd_{NN} . Die verschiedenen Symbole stehen für fluide Proben (Kreise), Proben mit amorpher Festkörperstruktur im Übergang zwischen metastabiler Schmelze und bcc-Kristall (Dreiecke) und reine bcc-Proben (Rauten). Die grauen Dreiecke stehen für rein optisch begutachtete Proben, während die roten Dreiecke mit der SLS und TRS charakterisierte Proben sind. Das schwarze Kreuz stellt die Ungenauigkeit der Zustandslinie dar

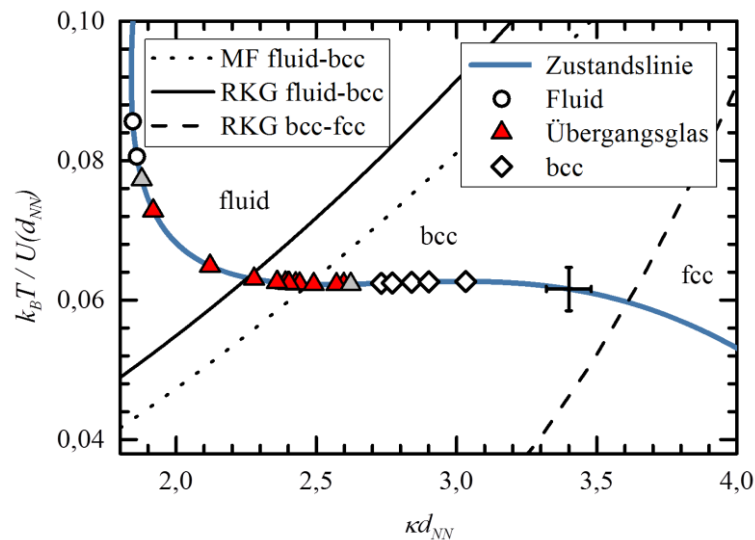


Abbildung 74 RKG-Phasendiagramm für die Partikelsorte PnBAPS118 für ein vollentsalztes System unter realistischen Bedingung (mit $c_s = 0,05 \mu\text{mol/L}$) und einer Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 379$. (Entnommen aus [164]) Aufgetragen ist die blaue Zustandslinie für die effektive Temperatur $k_B T / U(d_{NN})$ in Abhängigkeit des reduzierten Abschirmparameters κd_{NN} . Es sind die nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und der bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie (···) dargestellt. Die Dreiecke sind Proben die einen amorphen Festkörper als Übergang zwischen metastabiler Schmelze und bcc-Kristall aufweisen. Die grauen Dreiecke sind Proben, die nur optisch begutachtet wurden. Die weißen Rauten sind Proben die aus der metastabilen Schmelze unmittelbar in eine bcc-Kristallphase übergehen und die weißen Kreise sind fluide Proben. Das schwarze Fadenkreuz gibt die systematische Ungenauigkeit der Zustandslinie an.

Bei genauer Betrachtung weist die Zustandslinie der PnBAPS118 ein auffälliges Plateau bei einer effektiven Temperatur von 0,65 auf. Ein solches Plateau ermöglicht dem System mit unterschiedlicher Partikelanzahldichte und unterschiedlichen reduzierten Abschirmmlängen einen Zustand bei der gleichen effektiven Temperatur einzunehmen und

könnte ein Hinweis auf die Ursache sein. Im folgenden Kapitel 5.3 werden die ähnlich großen PnBAPS122-Partikel und die Anomalien, die in diesem System auftreten, beschrieben. Da die PnBAPS122 ebenfalls ein nahezu horizontales Plateau für den vollentsalzten Zustand aufweist (Abbildung 75), liegt die Vermutung nahe, dass Systeme mit einem sehr flachen Plateau im Phasendiagramm Anomalien im Kristallisationsverhalten aufweisen. Es könnte zudem auch ein möglicher Zusammenhang zwischen den energetisch gleichwertigen Zuständen und der Partikelgröße geben. Untersuchungen mit weiteren Partikeln um die 120 nm können möglicherweise die Ursache aufdecken.

Aufgrund des ebenfalls außergewöhnlichen Verhaltens der PnBAPS118, können keine Rückschlüsse bezüglich der Auffälligkeiten in der Nukleationsrate und der Grenzflächenenergie der PnBAPS80 geschlossen werden.

5.3 Weitere Anomalien für Standardsysteme mit Durchmessern um 120 nm

Die PnBAPS122 wurden als ein weiteres Partikelsystem, das dieselbe Zusammensetzung und eine ähnliche Größe wie die PnBAPS118 hat, auf das Kristallisationsverhalten untersucht. Dabei zeichnet die PnBAPS122 eine sehr niedrige Größenpolydispersität von 1,95 % bei einer Partikelgröße von $2a = 129,9$ nm aus (Abbildung 31e).

Das RKG-Phasendiagramm der PnBAPS122 ist in **Abbildung 75a)** dargestellt. Die vollentsalzte Zustandslinie weist ein ähnlich flaches, tendenziell sogar abfallendes, Plateau wie die der PnBAPS118 in Abbildung 74 auf. Für die Berechnung wurde die Schermodul-Ladungszahl $Z_G = 336 \pm 25$ verwendet, die mit der Anpassungsfunktion (4.50) für bcc-Kristalle in **Abbildung 75b)** bestimmt wurde.

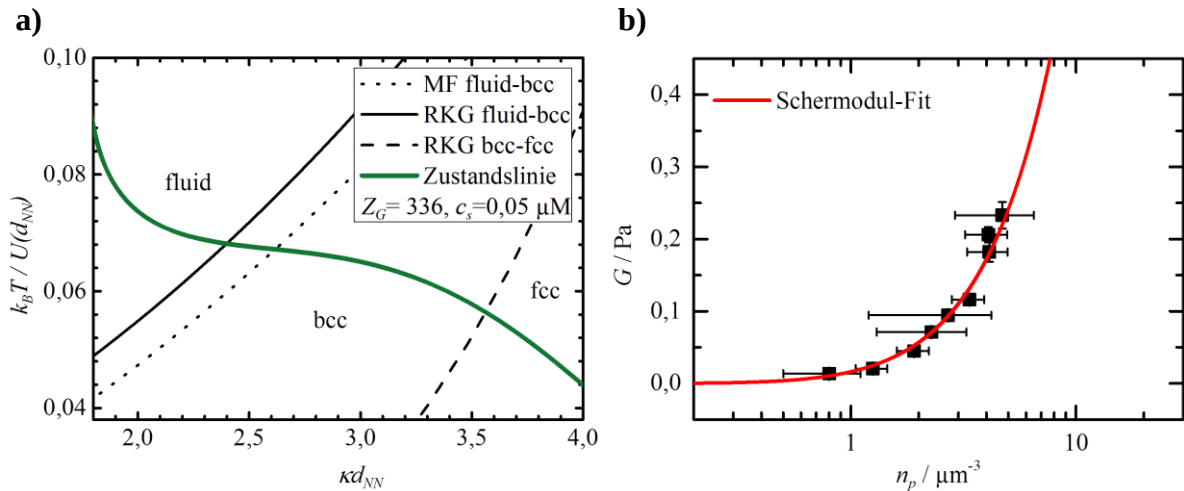


Abbildung 75a) RKG-Phasendiagramm für die Partikelsorte PnBAPS122 für ein vollentsalztes System unter realistischen Bedingung (mit $c_s = 0,05 \mu\text{mol/L}$) und einer Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 336$. Aufgetragen ist die grüne Zustandslinie für die effektive Temperatur $k_B T / U(d_{NN})$ in Abhängigkeit des reduzierten Abschirmparameters κd_{NN} . Die schwarzen Linien geben die theoretischen Phasengrenzen zwischen der fluiden und der bcc-Phase nach RKG und nach Meijer-Frenkel (MF) und zwischen der bcc- und fcc-Phase nach RKG an. **b)** Schermodul in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die PnBAPS122 mit einem Schermodul-Fit für bcc-Kristalle.

Kristallisationsverhalten

Aus statischen Lichtstreuexperimenten an kristallinen PnBAPS122 wurden die mittlere Kristallitgröße L aus der $FWHM$ des (110)-Beugungsmaximums nach Formel (4.12) unter der Annahme von kubisch geformten Kristalliten bestimmt. In Abbildung 28 in Kapitel 4.1 „Lichtstreutheorie“ sind die berechneten Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die PnBAPS122 im vollentsalzten Zustand gezeigt. Bei einer

Partikelanzahldichte von $0,9 \mu\text{m}^{-3}$ liegt die mittlere Kristallitgröße bei $18,2 \mu\text{m}$ und sinkt auf $10,7 \mu\text{m}$ bei Erhöhen der Partikelanzahldichte auf $2,5 \mu\text{m}^{-3}$. Aus den Kristallitgrößen zusammen mit den Kristallwachstumsgeschwindigkeiten lassen sich mit Formel (2.9) und (2.8) die Nukleationsraten und die Grenzflächenenergien bestimmen.

Die Messergebnisse aus der Bragg-Mikroskopie zur Kristallwachstumsgeschwindigkeit sind in **Abbildung 76** dargestellt. [150] In **Abbildung a)** ist die Größe des Wandkristalls während des Wachstums in Abhängigkeit der Zeit für eine voll kristallisierende Probe und eine Probe in Koexistenz gezeigt. Die vollkristallisierende Probe weist eine konstante Zunahme der Kristallitgröße bis $0,5 \text{ mm}$ auf, dort stößt der Wandkristall in der Mitte der Zelle auf den gegenüberliegenden Wandkristall. Bei der Koexistenz-Probe wächst der Wandkristall mit abnehmender Wachstumsgeschwindigkeit bis er $0,3 \text{ mm}$ erreicht hat. Der Rest der Probe bleibt im fluiden Zustand. Prozentual ergibt sich ein kristalliner Anteil von 66% . Bei den Messungen der Wandkristallgröße kann anhand der Steigung eindeutig zwischen Proben in der kristallinen und in der Koexistenz-Phase unterschieden werden.

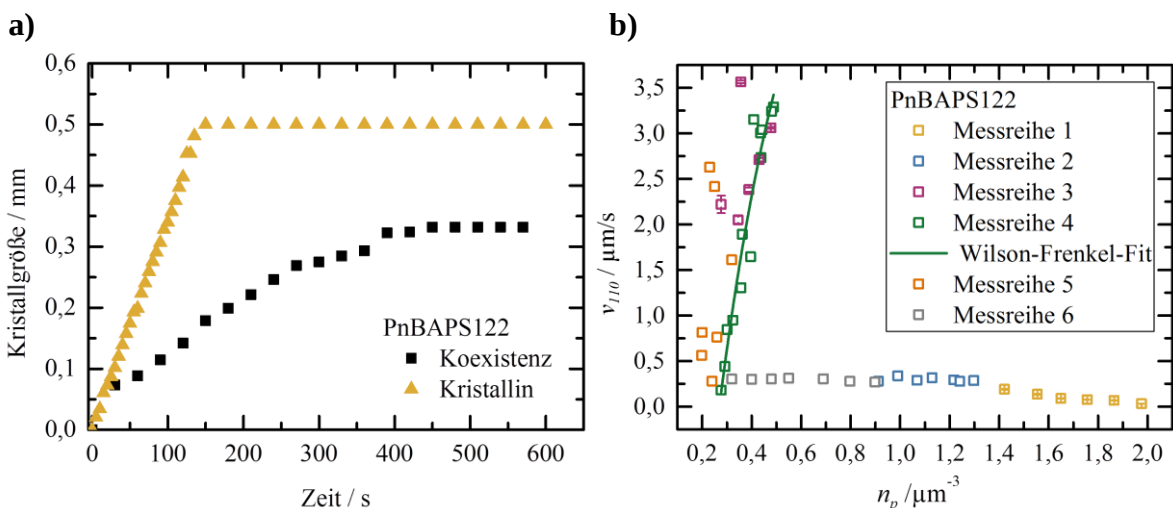


Abbildung 76a) Kristallgröße des wachsenden Wandkristalls der Probe PnBAPS122 vollentsalzt für die Partikelanzahldichte $n_p = 0,3 \mu\text{m}^{-3}$ (kristallin) und $n_p = 0,24 \mu\text{m}^{-3}$ (Koexistenz)

b) Kristallwachstumsgeschwindigkeit in der (110)-Richtung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte der Partikelsorte PnBAPS122. Nur für Messreihe 4 lässt sich die Wilson-Frenkel-Gleichung anpassen. (Beide Abbildungen entnommen aus [150])

In **Abbildung 76b)** ist die Wachstumsgeschwindigkeit für vollkristallisierende PnBAPS122 in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte gezeigt. Die farblich unterschiedlichen Messpunkte gehören zu Messreihen mit einer jeweils neuen angesetzten Suspension. Die Messungen wurden in der Kreislaufpräparation unter kontrolliertem vollentsalzten Zustand durchgeführt. Das n_p -abhängige Verhalten der Wachstumsgeschwindigkeit kann nicht durch die Wilson-Frenkel-Gleichung beschrieben werden, was ein untypisches Verhalten für geladene Kolloide ist (vergleiche Abbildung

62a) und [20,149]). Es lassen sich zwei Trends feststellen. Im Bereich zwischen $0,2 \mu\text{m}^{-3}$ und $0,5 \mu\text{m}^{-3}$ ist trotz der starken Streuung der Daten eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit zu erkennen. Es konnten nur die Daten der Messreihe 4 (grüne Quadrate) durch die Wilson-Frenkel-Gleichung beschrieben werden. Aus der Anpassungsfunktion ergeben sich der Skalierungsfaktor $B_n = 0,84 \pm 0,95 k_B T$, die Grenzgeschwindigkeit $v_{inf} = 6,9 \pm 5,4 \mu\text{m/s}$ und die Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt für entsalzte Systeme $n_p^f = 0,27 \pm 0,01 \mu\text{m}^{-3}$. Die große Ungenauigkeit der Parameter zeigen, dass selbst Messreihe 4 keinen Verlauf der Kristallwachstumsgeschwindigkeit hat der mit den üblichen Gleichungen gut beschrieben werden kann. Ansetzend bei Geschwindigkeiten von $v_{110} = 0,25 \mu\text{m/s}$ und somit nicht dem Trend des ersten Bereichs folgend ist ein zweiter Trend zu erkennen. Ab einer Partikelanzahldichte von $0,5 \mu\text{m}^{-3}$ ist die Wachstumsgeschwindigkeit bis etwa $1,3 \mu\text{m}^{-3}$ konstant und fällt danach auf nahezu den Wert Null ab. Beide Trends deuten auf eine Anomalie im Kristallisationsverhalten der PnBAPS122 hin. Insbesondere der Partikelanzahldichte-Bereich des zweiten Trends liegt ähnlich wie bei den PnBAPS118 in der Kurve bis ins Plateau des fluiden Bereichs der RKG-Zustandslinie bei $1,8 \leq \kappa d_{NN} \leq 2,01$. Es sei angemerkt, dass weder die Vorhersagen der RKG-Phasengrenze noch der Meijer-und-Frenkel(MF)-Phasengrenze mit den gemessenen Phasen der PnBAPS122 vollständig übereinstimmen. Die Phasengrenze vom fluiden zum kristallinen Zustand liegt den Messdaten zufolge bei höheren effektiven Temperaturen.

Werden die Parameter des Wilson-Frenkel-Fits von Messreihe 4 als grobe Schätzung verwendet, kann die Grenzflächenenergie berechnet werden. In **Abbildung 77a)** sind die reduzierten Grenzflächenenergie der PnBAPS122 im Vergleich zu anderen geladenen Partikelsystemen mit unterschiedlichen Polydispersitäten aus der Literatur [20] dargestellt. Die Werte fallen ebenso wie bei den PnBAPS118 niedriger aus als bei vergleichbaren Systemen. T. Palberg *et al.* [20] erkannten eine Korrelation zwischen der Größenpolydispersität geladener Partikel und der extrapolierten reduzierten Gleichgewichts-Grenzflächenenergie γ_0 . Die PnBAPS122 zeigen eine niedrigere Polydispersität als die Partikelsysteme auf denen die Korrelationsbeobachtung basieren. In **Abbildung 77b)** ist γ_0 der PnBAPS122 als Stern bei $PI = 0,0195$ eingetragen.

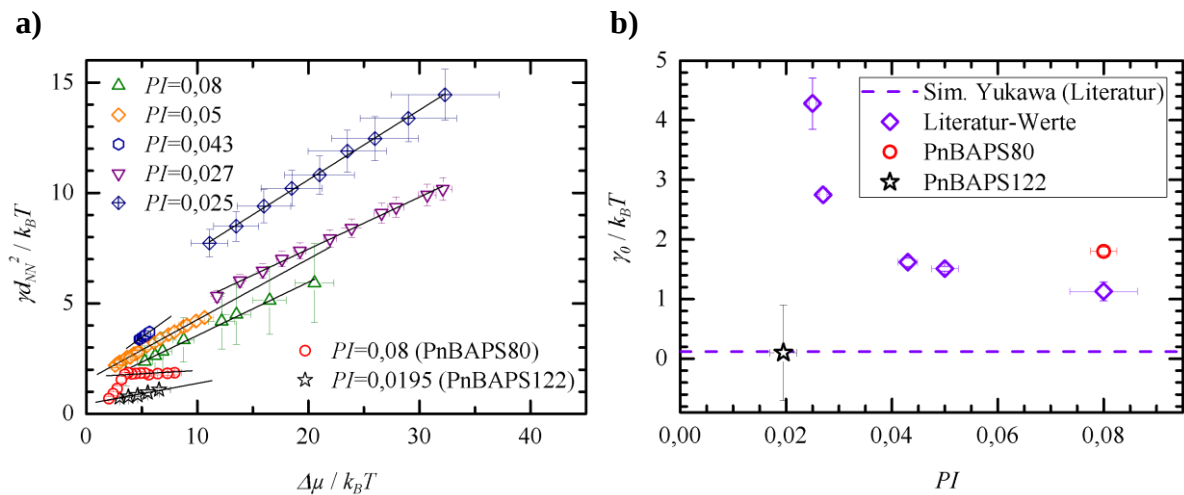


Abbildung 77a) Reduzierte Grenzflächenenergie γd_{NN}^2 für eine bcc-Kristallstruktur in Abhängigkeit des chemischen Potentials $\Delta\mu$ für das vollentsalzte Partikelsystem PnBAPS122 (schwarze Sterne) im Vergleich zu Literaturwerten. **b)** Extrapolierte reduzierte Gleichgewichts-Grenzflächenenergie γ_0 in Abhängigkeit der Größenpolydispersität PI für die PnBAPS122 (schwarzer Stern) im Vergleich zu Literaturwerten. Die gestrichelte Linie steht für den kleinsten berichteten Simulationswert für monodisperse geladene Kugeln mit einem Yukawa-Potential. (Literaturwerte entnommen aus [20])

Die PnBAPS122 folgen nicht dem Trend der steigenden Gleichgewichts-Grenzflächenenergie mit sinkender Polydispersität. Dabei sei darauf hingewiesen, dass diese Auswertung aufgrund der hohen Ungenauigkeit der Ausgangsparameter nur als Tendenz gewertet werden darf.

Zusammenfassung und Diskussion

Die PnBAPS122 wurden aufgrund ihrer niedrigen Polydispersität und ihrer Ähnlichkeit zu den PnBAPS118 in ihrer Zusammensetzung und ihrer Größe für Kristallisationsuntersuchungen ausgewählt. Es wurde eine Schermodulladungszahl von $Z_G = 336 \pm 25$ mit Elastizitätsmessungen ermittelt. Für ein realistische Einschätzung eines vollentsalzten

Systems mit $c_s = 0,05 \mu\text{mol/L}$ wurde das RKG-Phasendiagramm berechnet, das eine flaches, leicht abfallendes Plateau aufweist.

Die Anomalie der PnBAPS122 liegt in der Kristallisationskinetik. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte weist nicht den erwarteten Wilson-Frenkel-Verlauf auf. Stattdessen wird eine starke Streuung der Daten bei Partikelanzahldichten bis $0,5 \mu\text{m}^{-3}$ beobachtet. Ab da ist die Wachstumsgeschwindigkeit bis $1,3 \mu\text{m}^{-3}$ bei einem niedrigen Werten konstant und fällt danach gegen Null ab. Von den gezeigten Daten konnte nur an Messreihe 4 die Wilson-Frenkel-Gleichung mit hoher Ungenauigkeit angepasst werden. Wenn mit den daraus erhaltenen Parameter als grobe Schätzung die Grenzflächenenergie berechnet wird, so kann eine grobe Einordnung des Systems im Vergleich zu anderen Partikelsystemen gemacht werden. Da die PnBAPS122 eine niedrige Größenpolydispersität von $PI = 1,95 \%$ aufweisen, wäre eine Überprüfung der vorgeschlagenen Korrelation zwischen Polydispersität und der Gleichgewichts-Grenzflächenenergie nach T. Palberg *et al.* [20] sinnvoll. Die PnBAPS122 liegen bei einer niedrigeren Polydispersität als die berichteten Systeme und müsste dem zu Folge die höchste Gleichgewichts-Grenzflächenenergie besitzen. Allerdings lässt sich aufgrund der Anomalie bei der Kristallwachstumsgeschwindigkeit keine eindeutige Aussage diesbezüglich treffen. Es scheint als würden die PnBAPS122 nicht dem vorgegebenen Trend anderer Partikelsysteme folgen.

Die Anomalie der PnBAPS122 konnte zwar qualitativ beschrieben werden, jedoch konnte keine Ursache für die Anomalien mit Sicherheit bestätigt werden. Bisher wurde die These, dass die Ursache mit dem Plateau im Phasendiagramm zusammen hängt und thermodynamischer Natur - wie bei den PnBAPS118 - ist, weiter gestützt. Weitere Partikelsysteme, die ebenso ein Plateau aufweisen, sollten deshalb auf Anomalien untersucht werden.

Die PnBAPS122 erweisen sich aus den genannten Gründen nicht als gutes Vergleichssystem um die Auffälligkeiten in Nukleationsrate oder die Grenzflächenenergie der PnBAPS80 zu erklären.

5.4 Versuche zum Schmelzen

In Kapitel 2.2 wurde auf die Grundlagen von Schmelzprozessen eingegangen und die zugrundeliegenden interessanten Fragestellungen beschrieben. Um diese Fragestellungen mit kolloidalen Systemen beantworten zu können, ist zunächst die Entwicklung und genaue Charakterisierung des Modellsystems notwendig. Insbesondere bei dem thermosensitiven System muss bestimmt werden, in welchen Bereichen des Phasendiagramms künftige kritische Untersuchungen Sinn machen und inwieweit die vorgeschlagenen Mechanismen zu temperaturinduzierten Schmelzen überhaupt relevant sind. In diesem Kapitel werden die charakterisierenden Ergebnisse zu thermosensitiven Systemen gezeigt und im Vergleich zu anderen Methoden des Schmelzens diskutiert. Ergebnisse zur Charakterisierung der in diesem Kapitel vorgestellten Partikel und Tenside sind in Kapitel 3.3 „Thermosensitive Kolloidsysteme“ präsentiert.

Als Alternative zum temperaturinduzierten Schmelzen wird auch das Schmelzen unter freier Ausdehnung vorgestellt. Dabei geht es um hochkonzentrierte Suspensionstropfen, die langsam in deionisiertem Wasser schmelzen.

5.4.1 Thermosensitive Systeme im Vergleich zur Versalzung geladener Kolloide

Ein Schmelzprozess kann in Systemen geladener Kolloide in Wasser über eine einfache Versalzung durch in der Suspension gelöstes CO_2 erreicht werden. Der genaue Mechanismus einer CO_2 Versalzung ist in Kapitel 3.2 „Geladene Kolloide“ beschrieben. Als Beispiel für eine versalzende Probe sind in **Abbildung 78** Diffraktogramme der PnBAPS122-Probe mit $n_p = 2 \mu\text{m}^{-3}$ bei unterschiedlichem Versalzungsgraden dargestellt.

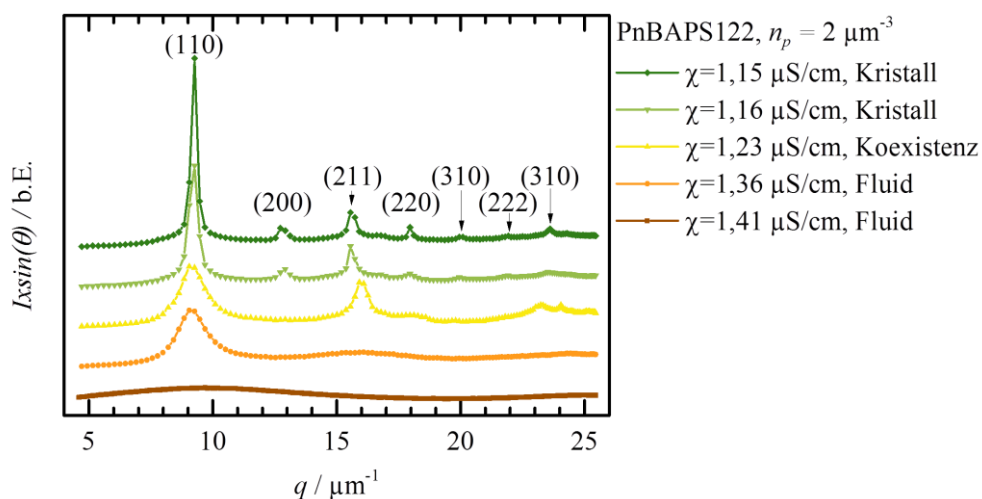


Abbildung 78 Lichtstreuensignale in Abhängigkeit des Streuvektors der Partikelsorte PnBAPS122 bei $n_p = 2 \mu\text{m}^{-3}$ mit zunehmender Versalzung durch CO_2 .

Das vollentsalzte System (dunkelgrün) weist eine bcc-Kristallstruktur mit ausgeprägten Reflexen auf. Diese verschwinden zunehmend mit höherer Versalzung bis hin zu einer fluiden Phase ohne jegliche Struktur (dunkelbraun). Die Messung wurde in einer Kreislaufpräparation mit der SLS gemessen. Nach dem das System den vollentsalzten Zustand erreicht hatte, wurde der Ionentauscher abgeklemmt und das System unter Kontakt mit Luft durchmischt, um eine gleichmäßige Versalzung zu garantieren. Für eine Messung wurde das Mischen unterbrochen. Es handelt sich also bei jedem Diffraktogramm um eine neu formierte Probe.

Die SLS ist eine gute Methode um die Struktur und bei zeitaufgelöster Messung auch die Kinetik des Systems zu untersuchen. Eine Versalzung ist kaum gradientenfrei möglich, weshalb die Suspension immer gemischt und somit schergeschmolzen werden muss um einen homogene Ionenkonzentration zu erzeugen. Soll die Suspension von einem versalzten und fluiden Zustand wieder in den kristallinen Zustand gebracht werden, so muss die Suspension mit einem Ionentauscher in Kontakt gebracht werden oder durch andere aufwendige Methoden deionisiert werden. Ein thermosensitives System kann dagegen durch Temperaturveränderung und ohne weiteres Eingreifen von einer Phase in die Andere gebracht werden und ist somit ideal für Phasenübergangsuntersuchungen. Für gradientenfreies Schmelzen eignet sich das Konzept des thermosensitiven Schmelzens.

Es sei hier angemerkt, dass ein Schmelzen durch Temperaturerhöhung ebenfalls bei Proben, bei denen der Ionentauscher miterwärmt wurde, beobachtet wurde. Ionentauscher setzen je nach Art der gebundenen Ionen diese bei erhöhter Temperatur frei. Dadurch entsteht jedoch auch ein starker Ionengradient in der Suspension. Dafür wurde das in dieser Arbeit ausschließlich verwendete Mischbett-Ionentauscherharz (Amberjet™, K306.2, Roth) auf seine Austauschkapazität bei NaCl- Lösungen und die Freisetzung von Ionen bei Erhöhung der Temperatur untersucht. Die Messergebnisse sind im Anhang A.2. in Abbildung 89 dargestellt.

Phasendiagramme und Schmelzversuche (PS5043B+SOS)

Thermosensitive Systeme eignen sich erst als Modellsystem, wenn sie innerhalb des Temperaturbereichs für flüssiges Wasser bei Normaldruck einen Phasenübergang aufweisen. Dafür müssen Parameter wie Partikelgröße, Ladungszahl, Partikelanzahldichte und Tensidkonzentration abgestimmt werden und die entsprechende Temperatur, bei der die Phasengrenze liegt, ermittelt werden.

Während meines Aufenthalts in Japan in der Gruppe von J. Yamanaka habe ich für ein thermosensitives System Phasengrenzen bei Raumtemperatur ermittelt. Dafür wurden Polystyrol-Partikel des Typs PS5043B mit einem Durchmesser von 430 nm in Wasser mit

unterschiedlichen Konzentrationen des Tensids Natriumoctadecylsulfat (SOS) am Inversmikroskop untersucht. Der Aufbau am inversen Lichtmikroskop ist im Anhang A.1 in Abbildung 87 dargestellt. Bei diesem Aufbau konnten bis zu maximal sieben Kristallschichten vom Boden der Zelle bis in die Suspension hinein betrachtet werden. Es handelt sich dabei also um Wand-nahe Beobachtungen. Bei den Experimenten wurde mit deionisierter Suspension an Luft ohne Ionentauscher gearbeitet, da der Ionentauscher die Tenside adsorbieren würde. Alle Messungen wurden unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration von 125 μM durchgeführt (Abbildung 18b) in Kapitel 3.3).

In folgender **Abbildung 79a)** ist das Phasendiagramm der PS5043B mit SOS bei Raumtemperatur dargestellt. Dafür wurde der PS5043B-Suspension bei einer bestimmten Partikelanzahldichte schrittweise SOS-Lösung beigelegt und die jeweils sich einstellende Phase beobachtet und notiert. Das System wurde als kristallin beurteilt, wenn der komplette Beobachtungsbereich der Messzelle eine periodische Struktur wie in **Abbildung 79c)** aufwies. Eine Koexistenz lag dann vor, wenn trotz guten Durchmischens Bereiche der Probe kristalline Periodizität aufwiesen, während andere Bereiche nur ungeordnete, sich viel bewegende Partikel zeigten. Eine Probe wurde als fluid beurteilt, wenn - bis auf wenige geordnete Partikelreihen an den Zellwänden - der gesamte Beobachtungsbereich ungeordnet war. In **Abbildung 79b)** ist eine Probe im fluiden Zustand abgebildet. Als Orientierung ist im Phasendiagramm der vollentsalzte Schmelzpunkt der Partikel als rotes Kreuz bei $n_p = 0,3 \mu\text{m}^{-3}$ eingetragen. Die Schmelz- wie auch die Gefrier-Phasengrenze sind als gestrichelte Linien in rot und blau angedeutet.

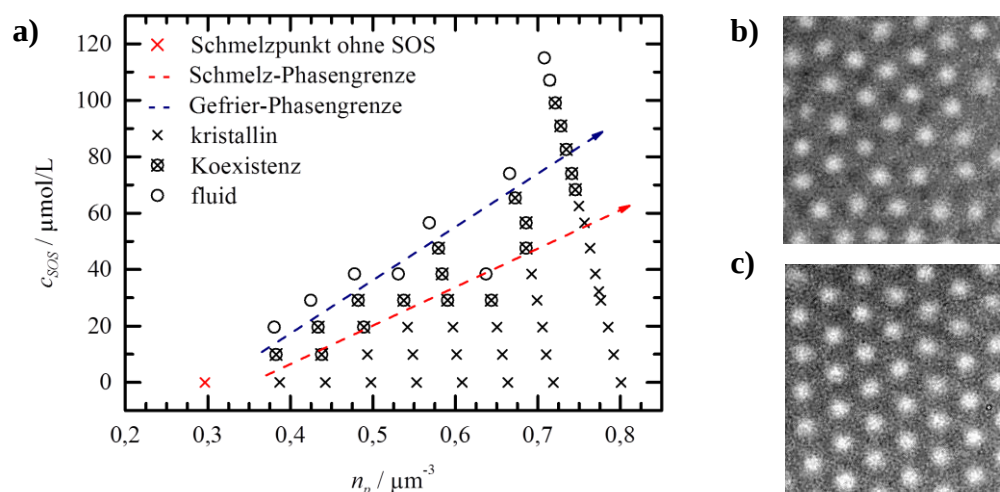


Abbildung 79a) Phasendiagramm der PS5043B mit SOS bei Raumtemperatur. Das Phasendiagramm wurde aufgrund von Mikroskopiebeobachtungen erstellt. Beobachtet wurden komplett kristalline Phasen (Kreuze), teils kristallin teils fluide Phasen (Kreise mit Kreuzen) und fluide Phasen mit wenigen Wandkristall-Lagen (Kreise). Zur Orientierung wurde sowohl der Schmelzpunkt der Partikel ohne Tensid (rotes Kreuz) als auch vorgeschlagene Schmelz- und Gefrier-Phasengrenzen eingezeichnet (rote und blaue Linien). Die 5 μm x 5 μm großen Mikroskopiebilder sind Beispiele **b)** einer fluiden Anordnung und **c)** einer kristallinen Struktur.

Ein geeignetes System für die Untersuchung der Schmelz-Phasengrenze sollte einen möglichst kleinen Koexistenzbereich haben. Damit wäre sicher gestellt, dass ein kompletter Phasenübergang von kristallin zu fluid im Rahmen der noch hinzukommenden Temperaturvariation durchlaufen werden kann. Aus dem gemessenen Phasendiagramm der PS5043B mit SOS kann entnommen werden, dass der Schmelz- wie auch der Gefrier-Phasenübergang mit steigender Partikelanzahldichte zu höheren SOS-Konzentrationen (c_{SOS}) wandert. Außerdem verbreitert sich der Koexistenzbereich mit zunehmender Partikelanzahldichte, was auch schon bei Phasendiagrammen versalzender Suspensionen geladener Kolloide beobachtet wurde (vergleiche Abbildung 16 in Kapitel 3.2).

Ein zweites Phasendiagramm für die PS5043B in Abhängigkeit der SOS-Konzentration bei 10 °C und bei 50 °C ist in **Abbildung 80** dargestellt. Die blau-gestrichelte Linie stellt die Phasengrenze bei 10°C und die rot-gestrichelte Linie die Phasengrenze bei 50°C dar.

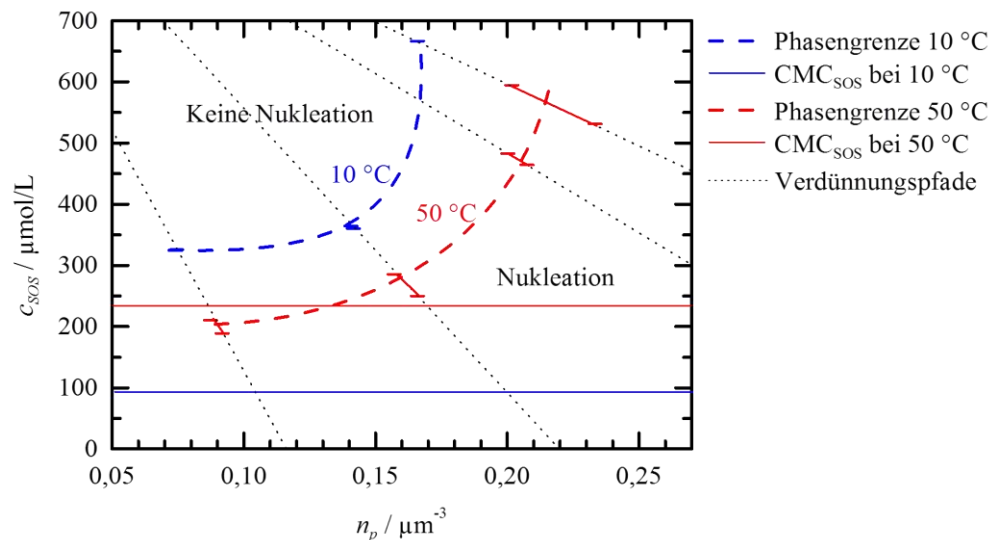


Abbildung 80 Phasendiagramm der PS5043B mit SOS bei 10 °C (blau-gestrichelte Linie) und bei 50 °C (rot-gestrichelte Linie). Das Phasendiagramm wurde aufgrund von Beobachtungen am Lichtmikroskop erstellt. Unterhalb der angegebenen Phasengrenzen trat Nukleation an Wandkristallen auf und oberhalb der Phasengrenze nicht. Zusätzlich ist die kritische Mizellbildungskonzentration bei 10 °C (durchgezogene blaue Linie) und bei 50 °C (durchgezogene rote Linie) eingetragen. Dieses Phasendiagramm enthält keine Information über Schmelz-, Gefrierphasengrenze oder eine Koexistenz der Phasen.

Dieses temperaturabhängige Phasendiagramm stammt ebenso von Experimenten am Inversmikroskop in Japan. Zusätzlich wurde jedoch um die Messzelle ein Heizelement platziert, das über eine PID-Reglung (proportional, integral und differentiell wirkende Regelung) mit einem Thermofühler unmittelbar über der Probe gesteuert wurde. Fotografien des Aufbaus befinden sich im Anhang A.1 in Abbildung 88. Das temperaturabhängige Phasendiagramm unterscheidet sich wesentlich von dem Phasendiagramm zuvor bei Raumtemperatur, sodass ein Vergleich der Absolutwerte nicht

sinnvoll ist. Der Unterschied liegt in den Beurteilungskriterien für die Phase der Proben am Mikroskop. Es wurde zwischen vorhandener und nicht vorhandener Nukleation anhand der Anordnung der Partikel in den Ecken und Kanten der Zelle beurteilt. Dadurch sind die dargestellten Phasengrenzen als Phasengrenzen für geometrisch eingeschränkte Systeme zu bewerten. Die schwarz-gepunkteten Linien im Diagramm stellen die Pfade dar, entlang welcher die Proben untersucht wurden. Um die Nukleation zu unterdrücken, musste hier die SOS-Konzentration über die CMC hinaus erhöht werden. Bei 10 °C liegt die CMC bei etwa 90 µM und bei 50 °C bei 235 µM. Das Phasendiagramm zeigt eine Verschiebung der Nukleations-Phasengrenze zu höheren SOS-Konzentrationen einmal mit zunehmender Partikelanzahldichte und einmal mit Erniedrigung der Temperatur. Das bestätigt den erwarteten Effekt des Tensids. Wird eine Zusammensetzung zwischen der Phasengrenze bei 10 °C und bei 50 °C gewählt, kann durch den Temperaturwechsel das System zur Nukleation oder zur Unterdrückung der Nukleation gebracht werden. Aufbauend auf den Phasendiagrammen wurden Kombinationen aus:

PS5043B mit $n_p = 0,46 \mu\text{m}^{-3}$ und 4,9 µM SOS,
 PS5043B mit $n_p = 0,63 \mu\text{m}^{-3}$ und 12,3 µM SOS und
 PS5043B mit $n_p = 0,63 \mu\text{m}^{-3}$ und 13,8 µM SOS

bei Temperaturwechsel zwischen 10 °C und 50 °C auf eindeutige Phasenwechsel getestet. Die ersten beiden Zusammensetzungen haben auch nach 15 min Wartezeit nach Erreichen der jeweiligen Temperatur vollständig kristalline Phasen aufgewiesen. Die dritte Zusammensetzung dagegen zeigte dagegen bis auf die Zellränder gar keine kristalline Periodizität. Auf Basis dieser Erfahrungen, erweist sich das PS5043B-System als nicht geeignet für Phasenübergangs-Untersuchungen, da die Wechselwirkung nicht ausreichend variiert werden kann. Stattdessen wurden dann Messungen an den chemisch unterschiedlichen PnBAPS-Partikeln durchgeführt.

Adsorptionsverhalten und Lichtstreuung (PnBAPS80+SOS)

Konduktometrische Messungen an dem thermosensitiven System aus PnBAPS80 und SOS sind in Kapitel 3.3 „Thermosensitive Kolloidsysteme“ beschrieben. Dabei konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass die Leitfähigkeit des Systems PnBAPS80+SOS niedriger ist als bei einer SOS-Lösung der gleichen Konzentration. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass ein sehr großer Anteil des SOS als nicht dissoziierte Moleküle adsorbiert werden, sodass der zusätzliche Leitfähigkeitsbeitrag der Partikel und ihrer Gegenionen keine Erhöhung der Gesamt-Leitfähigkeit herbeiführen. Die Erwartung nach J. Yamanaka *et al.* [34,35] ist, dass bei hohen Temperaturen die Tenside dissoziiert im Wasser vorliegen und stark zur Abschirmung der Coulombschen Wechselwirkung beitragen. Bei niedrigen Temperaturen würden die Tenside dann auf der

Partikeloberfläche in ihrem dissoziierten Zustand adsorbieren und somit zweierlei die Wechselwirkung stärken. Dies soll geschehen durch Ladungserhöhung der Partikel und durch Reduzierung der Abschirmung der Gesamtwechselwirkung. Mit Hinblick auf die durchgeführten Experimente kann keine Aussage über die Veränderung der Ladung der Partikel getroffen werden. Allerdings kann mit Sicherheit gesagt werden dass die Tenside in einem nicht-dissoziierten Zustand an die Partikel adsorbieren, selbst bei hohen Temperaturen. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass bei erniedrigten der Temperatur Tenside im dissoziierten Zustand adsorbieren. Die vorgeschlagene Erhöhung der Partikelladung durch Kühlen des Systems ist zu bezweifeln und stattdessen ein reiner Versalzungs- und Entsalzungsprozess aufgrund des temperaturbedingten tensidischen Adsorptionsverhaltens anzunehmen.

Mit der Reflexionsspektroskopie in Abbildung 20 in Kapitel 3.3 konnte an dem System PnBAPS80+SOS wiederholt Kristallisation und Schmelzen zwischen 5 °C und 60°C gemessen werden. Die Partikelanzahldichte beträgt für das System $n_p = 72 \mu\text{m}^{-3}$ und die SOS-Konzentration 35 μM . Aus zwei Gründen konnten keine weiteren Untersuchungen mit der statischen Lichtstreuung zur Strukturanalyse oder mit der Torsionsresonanzspektroskopie zur Überprüfung des Born-Kriteriums des Schmelzens gemacht werden. Der eine Grund ist, dass die Partikelanzahldichte der Probe für beide Methoden zu hoch ist. Dadurch ist das komplette Beugungsmuster außerhalb des mit der SED abgedeckten Streuvektorbereichs. Die höchste noch einsetzbare Partikelanzahldichte für die PnBAPS80 liegt bei etwa $40 \mu\text{m}^{-3}$ (Kapitel 5 Abbildung 55). Der zweite Grund ist die Trübheit der Probe bei der hohen Anzahldichte, die zu einer zu starken Abschwächung des Streusignals führt.

Zusammenfassung und Diskussion

In geladenen Kolloidsystemen kann ein kolloidaler Festkörper durch Versalzung, d.h. Erhöhung der Ionenkonzentration, geschmolzen werden. Das Einbringen von Ionen in den Festkörper ist gradientenfrei kaum möglich. Für eine homogene Verteilung der Ionen in der Suspension muss der kolloidale Festkörper durch Mischen zerstört werden. Ist die Wechselwirkung weiterhin ausreichend stark, bildet sich der Festkörper zwar neu, jedoch mit einer veränderten Morphologie. Insbesondere Untersuchungen zum Schmelzen von „homogen überhitzen“ Festkörpern ist somit ausgeschlossen. Aus diesem Grund sollten thermosensitive kolloidale Systeme auf Ihre Eignung für homogenes Schmelzen untersucht werden.

Das thermosensitive System aus 430 nm großen Polystyrolpartikel (PS5043B) und dem Tensid SOS wurde hinsichtlich seines Phasendiagramms sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10 °C und bei 50 °C in Abhängigkeit der SOS-Konzentration und der

Partikelanzahldichte mit dem Lichtmikroskop untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Partikelanzahldichte die Phasengrenze zwischen kristalliner Phase und fluider Phase zu höheren SOS-Konzentrationen wandert und ein Koexistenzbereich der Phasen immer breiter wird. Für ein einfaches temperaturinduziertes Wechseln der Phase ist das System PS5043B+SOS nicht ideal. Ideal wären ein sehr kleiner Koexistenzbereich sowie eine Zusammensetzung die zwischen der Phasengrenze der hohen Temperatur und der Phasengrenze der niedrigen Temperatur liegt. Weiterhin wurden auch mit den kleineren und chemisch unterschiedlichen Partikelsorte PnBAPS80 in Kombination mit SOS experimentiert. Reflexionsspektroskopie-Messungen der Zusammensetzung von PnBAPS80 mit $n_p = 72 \mu\text{m}^{-3}$ und $35 \mu\text{M}$ SOS zeigten wiederholt einen kristallinen Zustand bei 5°C und einen fluiden Zustand bei 60°C . Die nötige hohe Partikelanzahldichte der PnBAPS80 und die damit verbundene Mehrfachstreuung wie auch unzugänglich hohe Streuvektorbereich macht es jedoch schwierig statistisch systematische Untersuchungen mit der SLS oder der TRS durchzuführen. Prinzipiell sind die PnBAPS-Partikel chemisch gesehen für temperaturkontrollierter Phasenübergangs-Untersuchungen geeignet. Deshalb würde es sich empfehlen in Zukunft Versuche an kleineren Standardlatex mit einer geringeren Streustärke wie zum Beispiel den PnBAPS68 durchzuführen. Die PnBAPS68 sind in der Gruppe verfügbar und eine gut-untersuchte Standardlatex. [167] Die PnBAPS80 dagegen eignen sich aufgrund ihres außergewöhnlichen Verhaltens bezüglich der Nukleationsrate nicht als Standardlatex. (Kapitel 5.1 „Kristallisationskinetik einer Standardlatex mit verbesserter Präzision“) Eine Zukunftsoption das Problem mit der Mehrfachstreuung anzugehen ist es mehrfachstreuungs-freie Lichtstreu-Messungen an einer superheterodyn dynamischen Lichtstreuung durchzuführen. [165] Weitere Möglichkeiten sind ein Umbau der SED mit einem blauen Laser, wodurch größere Streuvektoren erreichbar wären. Auch eine Anpassung des Brechungsindex des Dispersionsmittels an die Partikel, wodurch die Mehrfachstreuung der Probe abnehmen würde, wäre denkbar. Es sei jedoch auch angemerkt, dass mit einer Änderung der Beleuchtungswellenlänge eine komplette Neujustierung der Optiken verbunden wäre und mit der Änderung des Dispersionsmittels eine Änderung der Löslichkeit von SOS und der Wechselwirkung der Kolloide. Ein temperaturinduziertes Schmelzen kann also für die PnBAPS80 nicht in kontrollierter und gleichzeitig quantifizierbarer Weise erreicht werden. Daher wurden alternative Ansätze zum Schmelzen verfolgt, wie zum Beispiel das im nächsten Kapitel vorgestellte Schmelzen unter freier Ausdehnung.

5.4.2 Schmelzen unter freier Ausdehnung

Was passiert wenn ein hochkonzentrierter kristalliner Suspensionstropfen geladener Kolloide in reines Wasser platziert wird? Diese Art von Experiment wirft eine komplett

neue Fragestellung für das Schmelzen auf. Die einzige Arbeit zu diesem Thema ist von Tang *et al.* [38] und beschreibt einen zwei-dimensionalen kolloidalen Kristall unter freier Ausdehnung. In der Arbeit wurden geladene mikrometergroße Polymerpartikel zwischen zwei Glaswänden beobachtet. Ergebnis dieser Beobachtung war, ein zweistufiger Schmelzprozess mit einer hexatischen Zwischenphase und einer insgesamt linearen Ausdehnung des Systems. Für drei-dimensionale Systeme gibt es noch keine Vorarbeiten. Eine hexatische Phase ist für drei-dimensionale Systeme nicht zu erwarten.

Für das Experiment wurde mit einer Spritze ein Suspensionstropfen der Partikelsorte PnBAPS72 mit einer Partikelanzahldichte von $240 \mu\text{m}^{-3}$ in ein Supelco®-Probengläschen mit deionisiertem Wasser getropft. Mit einer Fotokamera wurde dann die zeitliche Entwicklung des Tropfens aufgenommen, wie in **Abbildung 81** dargestellt. Der Tropfen wurde von zwei Seiten mit Weißlicht beleuchtet. Der Winkel zwischen der Detektionsrichtung und der Beleuchtungsrichtung beträgt beidseitig etwa $45^\circ - 90^\circ$.

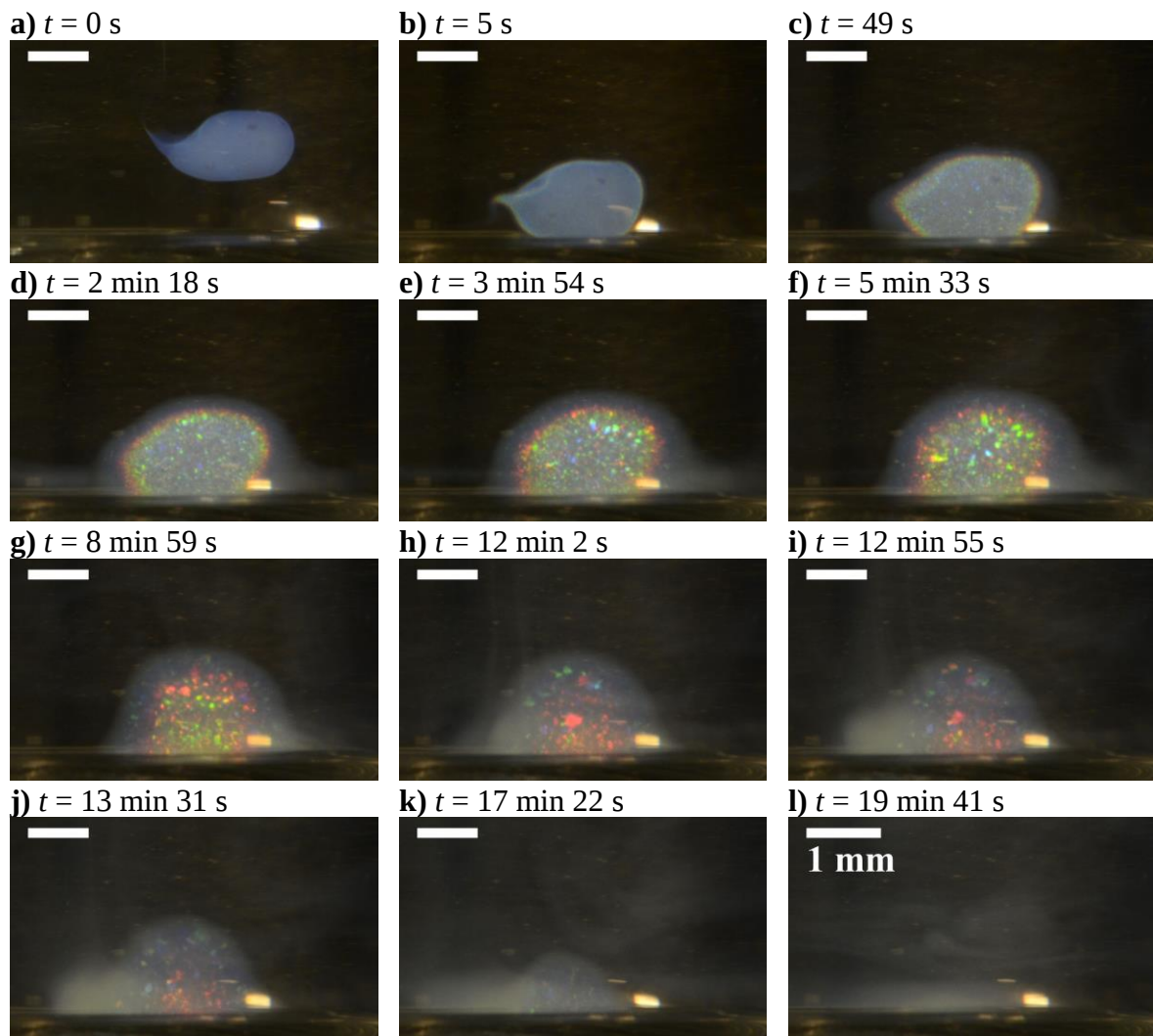


Abbildung 81a)-l) Bragg-Fotografie-Bilder der Partikelsorte PnBAPS72 mit einer Ausgangspartikelanzahldichte des Tropfens bei $t = 0 \text{ s}$ von $n_p = 240 \mu\text{m}^{-3}$. Die Beleuchtung ist hier beidseitig der Kamera etwa in Winkeln zwischen 45° und 90° .

Im ersten Moment nach dem Eintropfen, sinkt der bläuliche Tropfen auf den Boden der Zelle ohne seine Form grundsätzlich zu verändern und mit einer klaren Grenzfläche zwischen Suspension und Wasser. Sobald er den Boden der Küvette erreicht dehnt sich der Tropfen langsam aus. Bis zu einer Minute weist er dabei die heller werdende jedoch weiterhin homogen bläuliche Farbe im inneren Volumen auf. Die auch im weiteren Verlauf detektierten Farben kommen durch die Streuung des weißen Beleuchtungslichtes an den Partikeln in der Suspension und ihrer Struktur zustande. Bereits ab 5 s ist an der Grenzfläche des Tropfens ein schmaler roter Bereich gefolgt von einem gelb-grünlichen Bereich zu sehen. Diese Bereiche werden mit der Zeit breiter und wandern in die Mitte. Gleichzeitig werden die Kristallite sichtbar und mit der Zeit auch größer. Der roten Zone folgt ein hell-violetter Bereich der mit unterschiedlichen Farben von einzelnen Kristalliten durchsetzt ist. Ab 49 s ist zudem ein weißer diffuser Bereich um den sich auflösenden Tropfen zu sehen, der vermehrt am Tropfenrand beim Küvettenboden vorliegt. Nach 19 min ist nur noch ein weißer diffuser Bereich übrig.

Insgesamt kann über die komplette Entwicklung ein Wachstum der Kristallitgröße beobachtet werden. Die anfänglich homogene Suspension mit einem zur Wasserumgebung nicht balancierten osmotischen Druck dehnt sich aus und Kristallite mit unterschiedlichen Partikelanzahldichten entstehen. Obwohl ein Gradient in der Partikelanzahldichte von innen nach außen entsteht, scheinen die einzelnen Kristallite jeweils von homogener Dichte zu sein. Für die Entwicklung des Gradienten müssen sich die Kolloide mit unterschiedlicher Geschwindigkeit vom Zentrum nach außen bewegen. Wird für den Beleuchtungswinkel etwa $67,5^\circ$ angenommen und für die rote Wellenlänge 700 nm und für die grüne 550 nm, so lässt sich die Partikelanzahldichte abschätzen zu $7 \mu\text{m}^{-3}$ für rote Kristallite und $14 \mu\text{m}^{-3}$ für grüne Kristallite. Neben den Beugungsfarben der Kristallite können noch weitere Beobachtungen gemacht werden. Es gibt eine Phase in den ersten paar Sekunden bei der es zu einer gleichmäßigen Ausdehnung des gesamten Tropfens kommt, bevor er anfängt zu schmelzen. Die sich zeitlich verändernde äußere Form des Tropfens bzw. des Kristallithaufens ähnelt dem Schmelzen eines einzelnen Eiswürfels, der von außen nach innen schmilzt.

Um das Phänomen des Schmelzens unter freier Ausdehnung besser untersuchen zu können, ist in Zukunft ein Messaufbau mit einem definierten Streuwinkel nötig und eine Korrelation der detektierten Farben mit den entsprechenden Wellenlängen. Dann kann eine genaue Aussage über die strukturelle Veränderungen im Suspensionstropfen während des Schmelzens gemacht werden.

6 Ausblick

Im vorangehenden Kapitel 5 wurde das Kristallisationsverhalten der PnBAPS80 und der PnBAPS122, die Bildung eines amorphen Festkörpers bei kleinen Partikelanzahldichten der Partikelsorte PnBAPS118, das Schmelzen der thermosensitiven Systeme PS5043B+SOS und PnBAPS80+SOS sowie Schmelzen unter freier Ausdehnung der PnBAPS72 vorgestellt und diskutiert. Die erreichten Ergebnisse dieser Projekte eröffnen gleichzeitig noch Fragen für weitere interessante Forschung in der Zukunft. Insbesondere die Themen der thermosensitiven Systeme für Phasenübergangsuntersuchungen, das Schmelzen unter freier Ausdehnung und die Thermodynamik der Partikelarten mit einem Plateau im RKG-Phasendiagramm bergen viel Potential. Im Folgenden werden die offenen Fragestellungen der drei Themengebiete ausgeführt und Ansätze für die zukünftige Ausrichtung von Experimenten aufgezeigt.

6.1 Thermosensitive Systeme

Das Prinzip thermosensitiver kolloidaler Partikelsysteme hat viele Vorteile für Phasenübergangsuntersuchungen und insbesondere für Untersuchungen des Schmelzens. Mit der Temperatur wird die Löslichkeit des Tensids im System verändert, wodurch es bei hohen Temperaturen gelöst im Wasser der Suspension und bei niedrigen Temperaturen adsorbiert an den Kolloidoberflächen vorliegt. Der größte Vorteil ist die dadurch homogene und reversible Veränderung der Wechselwirkungen. Bisher wurden für thermosensitive Systeme zwei auftretende Effekte bei einem Temperaturwechsel vermutet. [34,35] Eine Erhöhung der Temperatur soll durch das im Wasser gelöste ionische Tensid zu einer Versalzung und somit zu einer Wechselwirkungsabschwächung führen, während eine Erniedrigung der Temperatur eine erhöhte Oberflächenladung und somit Wechselwirkung der Kolloide aufgrund der adsorbierten ionischen Tenside führen soll.

Um kontrollierbare thermosensitive Systeme zu untersuchen wurde eine Thermostatisierung der Lichtstreuungsanlage SED als auch Heizelemente für Mikroskopiemessungen etabliert. Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit Experimente zur Charakterisierung sowohl der einzelnen Komponenten als auch der thermosensitiven Systeme durchgeführt. Insbesondere sollten die Systeme auf ihre Eignung für Phasenübergangsuntersuchungen getestet werden. Konduktometrie-Messungen an thermosensitiven Systemen mit und ohne Tensid konnten zeigen, dass der Effekt der Versalzung des Systems den Prozess dominiert. Zudem ist eine Erhöhung der Oberflächenladung durch Adsorption der Tenside grundlegend fragwürdig, da die Ergebnisse auf nicht-dissoziierte und somit neutrale Tenside bei einer Adsorption

hinweisen. Es wurden zwei chemisch unterschiedliche Partikelsorten für thermosensitive Messungen verwendet. Für das System PS5043B+SOS mit 430 nm großen Polystyrol-Partikeln wurden Phasendiagramme gemessen, während für das System PnBAPS80+SOS mit 80 nm großen PnBAPS-Partikeln sowohl Reflexionsspektroskopie- als auch Konduktometrie-Messungen durchgeführt wurden. Bei dem System PnBAPS80+SOS konnte mit der Reflexionsspektroskopie in der Gruppe von J. Yamanaka ein temperaturinduzierter und reversibler Phasenwechsel zwischen kristalliner Phase bei 5 °C und fluider Phase bei 60 °C nachgewiesen werden, was bei dem System PS5043B+SOS nicht der Fall war. Beide Systeme erwiesen sich als ungeeignet für systematische Untersuchungen mit den verfügbaren Lichtstreuemethoden der SED insbesondere wegen der hohen Partikelanzahldichte und damit verbunden Mehrfachstreuung. Durch die Ergebnisse dieser Systeme konnte jedoch genauer definiert werden, welche Voraussetzungen ein thermosensitives System für zukünftige Phasenübergangsmessungen erfüllen muss. Zusammengefasst sind das:

- ein möglichst kleiner Koexistenzbereich der fluiden und kristallinen Phase,
- eine Zusammensetzung aus kolloidaler Suspension und SOS, die zwischen der Phasengrenze der niedrigen und der Phasengrenze der hohen Temperatur liegt,
- generell eine SOS-Konzentration unterhalb der CMC selbst bei niedriger Temperatur, um weitere Einflüsse durch Mizellen oder kristallisierendes Tensid zu vermeiden und
- tendenziell hohe Ladungszahlen der Partikel und hohe Partikelanzahldichten bzw. Volumenbrüche ($> 2\%$), um eine grundsätzlich starke Wechselwirkung zu gewährleisten.

Mit einer Testmessung an dem thermosensitiven System PS#3+SOS kann sowohl die Limitierungen als auch die möglichen Entwicklungsoptionen für die Zukunft demonstriert werden. Bei den PS#3 handelt es sich um 103 nm große Polystyrol-Partikel, die in den Laboren von J. Yamanaka hergestellt wurden und nur in begrenzten Mengen vorhanden waren. In **Abbildung 82** sind SLS-Messungen an dem System PS#3+SOS bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

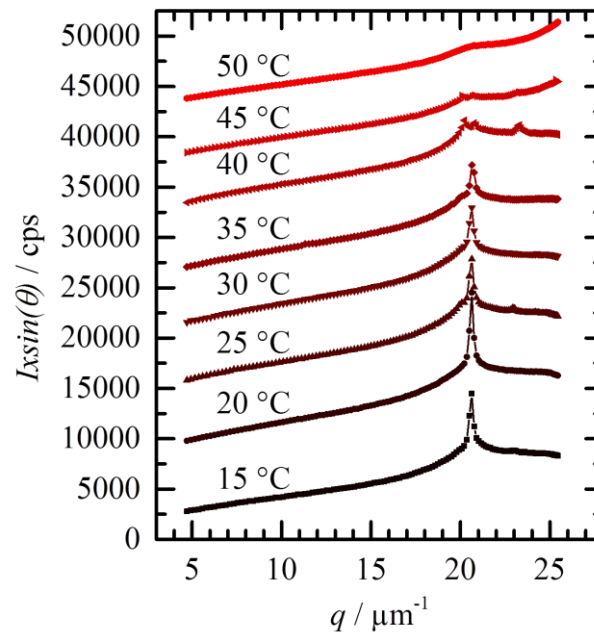


Abbildung 82 Beugungsmuster des thermosensitiven Systems PS#3+SOS mit $n_p = 31 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_{\text{SOS}} = 40 \mu\text{M}$ für Temperaturen zwischen 15 °C und 50 °C. Gemessen wurde mit der SLS an der SED. Die einzelnen Messungen sind gestapelt zueinander dargestellt.

Bei den gezeigten Ergebnissen handelt es sich um eine einzelne Messreihe, die von niedrigen zu hohen Temperaturen durchgeführt wurde. Da sie aufgrund der begrenzten Suspensionsmenge nicht reproduziert werden konnte, handelt es sich dabei um keine belastbaren Daten. Aufgetragen ist die winkelskalierte Intensität über den kompletten messbaren Streuvektorbereich. Bei 15 °C ist ein deutliches Beugungsmaximum bei $20,5 \mu\text{m}^{-1}$ zu sehen, das ab 25 °C immer kleiner wird bis es bei 50 °C verschwunden ist. Bei 40 °C gibt es auch ein zweites Beugungsmaximum bei $23 \mu\text{m}^{-1}$, was auf eine veränderte Kristallstruktur hindeutet. Da nur ein bis zwei Reflexe gemessen wurden, ist eine detaillierte Auswertung der schmelzenden Kristallstruktur nicht möglich auch wenn ein eindeutiger Schmelzprozess erzeugt werden konnte. Weitere Reflexe liegen bei höheren Streuvektoren, die nicht detektiert werden können. Außerdem ist die Intensität der Untergrundstreuung aufgrund der Mehrfachstreuung sehr hoch, wodurch die Signalqualität leidet. Dadurch sind systematische Untersuchungen mit den bisher verfügbaren Systemen nicht mit der SLS und ebenso wenig mit der DLS oder der TRS möglich. In Kapitel 5.4.1 „Thermosensitive Systeme im Vergleich zur Versalzung

geladener Kolloide “ wurde die Optionen der Verwendung von kleineren Partikelsorten für thermosensitive Systeme (z.B. die gut-untersuchten PnBAPS68), der Umrüstung der Lichtstreuanlage zu einer kürzeren Wellenlänge sowie die Möglichkeit der Brechungsindexanpassung des Dispersionsmediums an die Partikel besprochen. All diese Optionen sind mögliche Ansätze für die Zukunft, genauso wie den Einsatz von alternativen Messmethoden wie zum Beispiel einer mehrfachstreuungsfreien superheterodyne-Lichtstreuung oder der Reflexionsspektroskopie, die bisher nicht verfügbar waren.

6.2 Schmelzen unter freier Ausdehnung

Als alternativer Ansatz für Schmelzversuche bietet sich das Schmelzen unter freier Ausdehnung an. Dabei wird ein hochkonzentrierter deionisierter Suspensionstropfen in eine Wasserumgebung gebracht. Während der kristalline Tropfen sich auflöst bzw. schmilzt, laufen mehrere Prozesse ab, die bisher in Kapitel 5.4.2 „Schmelzen unter freier Ausdehnung“ qualitativ erfasst wurden. Es konnte eine Expansion des gesamten Suspensionstropfens, Kristallwachstum und ein Gradient in der Partikelanzahldichte von innen nach außen beobachtet werden.

Für quantitative Schmelzexperimente empfiehlt es sich weitere methodische Verbesserungen einzuführen. Dazu zählt ein definierter Winkel zwischen der Beleuchtungs- und der Detektionsrichtung und eine Korrelation zwischen detektierter Farbe und Wellenlänge herzustellen. Dadurch könnte eine zeitliche Auflösung des Dichteprofiles ermittelt werden, womit Rückschlüsse auf den Schmelzprozess gemacht werden könnten. Des Weiteren könnte die SLS eingesetzt werden, um die Gesamtstruktur oder auch die Struktur am Rand oder in der Mitte des Tropfens zu untersuchen.

6.3 Thermodynamik von Partikel mit Durchmessern um 120 nm

Die zwei Partikelsorten PnBAPS118 mit einem Partikeldurchmesser von 107,7 nm und PnBAPS122 mit einem Partikeldurchmesser von 130,3 nm wurden in Kapitel 5.2 und 5.3 hinsichtlich ihres Verfestigungsmechanismus untersucht. Dabei wiesen beide Sorten Anomalien auf. Bei den PnBAPS118 wurde ein amorpher Festkörper als Übergangsphase zur Kristallisation bei kleinen Partikelanzahldichten entdeckt und bei den PnBAPS122 ein ungewöhnliches Kristallwachstumsverhalten in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte mit einer generell niedrigen Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Bei beiden Partikelsorten wurde die Größenpolydispersität gemessen als potentielle Ursache für das Verhalten. Die PnBAPS122 haben eine Polydispersität von 1,95 % und die PnBAPS118 von 5,3 %. Da erst ab 13 % eine unterdrückte Kristallisation bei geladenen kolloidalen Systemen erwartet

wird, muss die Ursache woanders liegen. [91] Bei genaueren Untersuchungen der RKG-Phasendiagramme wurde ein außergewöhnlich flache Plateau in der effektiven Temperatur $k_B T / U(d_{NN})$ entdeckt. Es empfiehlt sich deshalb in Zukunft weitere Partikelsorten mit Durchmesser um die 120 nm und mit einem flachen Plateau zu untersuchen.

In **Abbildung 83** sind Beispiel-Phasendiagramme mit Plateaus für **a)** unterschiedliche Kombinationen an Partikelradien a und Salzkonzentrationen c_s bei konstanter Debye-Hückel-Ladungszahl $Z_{DH} = 450$ und **b)** unterschiedlicher Kombinationen an Z_{DH} und c_s bei konstantem $a = 60$ nm dargestellt.

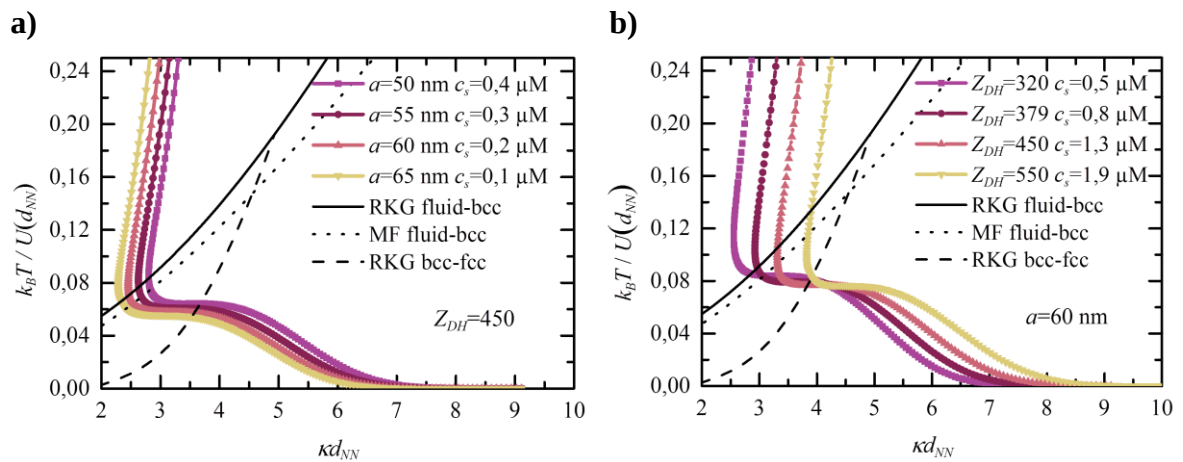


Abbildung 83 RKG-Diagramme für potentielle Systeme mit einem thermodynamischen Plateau
a) bei konstanter Ladungszahl und **b)** bei konstantem Radius.

Neben weiteren Partikelsorten können auch weitere Methoden wie hochauflösende Mikroskopie und superheterodyne dynamische Lichtstreuung zur Struktur- und Dynamik-Aufklärung beitragen und somit das Verständnis über die ablaufenden Prozesse fördern.

A. Anhang

A.1. Messmethodik

Herleitung der Scherrer-Formel für Streuvektoren

Die Scherrer-Gleichung aus Formel (4.13) lässt sich über die Definition für den Streuvektor in Formel (4.3) zu Formel (4.12) umwandeln:

$$\frac{\Delta q}{\Delta \theta} = \frac{2\pi n}{\lambda} \cos \frac{\theta}{2} \quad (\text{A.1}),$$

mit $\Delta \theta$ der Halbwertsbreite in Radiant und Δq die Halbwertsbreite in m^{-1} . Umstellen der Formel führt zu:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta q \lambda}{2\pi n \cos \frac{\theta}{2}} = FWHM \quad (\text{A.2}).$$

Wird nun Formel (A.2) in Formel (4.13) eingesetzt, so ergibt sich Formel (4.12).

Brechungsindexverhalten der Indexmatchingflüssigkeit von Cargille

Für variable Wellenlänge und variable Temperatur ist in **Abbildung 84** der Brechungsindex für Indexmatchingflüssigkeit von Cargille angegeben. [136]

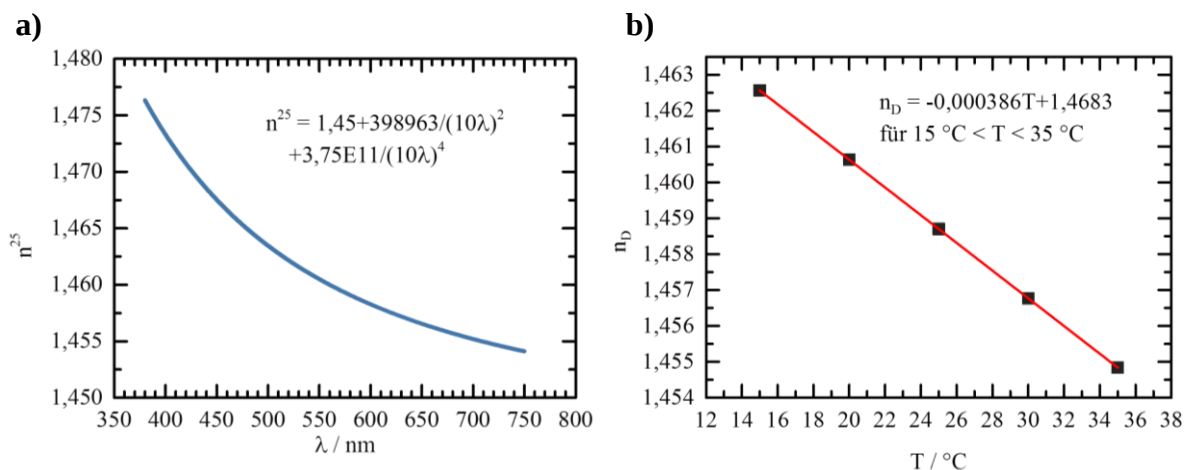


Abbildung 84 Verhalten des Brechungsindex der Indexmatchingflüssigkeit von Cargille bei
a) variabler Wellenlänge und **b)** variabler Temperatur.

Berechnung der Halbwertsbreiten-Apparatefunktion

In **Tabelle 10** sind alle Fitparameter der Gaußfunktionen aus Abbildung 40 und Abbildung 41 gelistet.

Tabelle 10 Fitparameter der Gaußfunktionen in Abbildung 40 und Abbildung 41.

Fitparameter	$I_{mess}(q)$	$I_{real}(q)$	$A_{FWHM}(q)$
σ	$0,2405 \mu\text{m}^{-1}$	$0,0091 \mu\text{m}^{-1}$	$0,2408 \mu\text{m}^{-1}$
A	$0,6028$	$0,0228$	$0,6036$
q_0	$18,52 \mu\text{m}^{-1}$	$18,697 \mu\text{m}^{-1}$	$0 \mu\text{m}^{-1}$
$FWHM$	$0,5663 \mu\text{m}^{-1}$	$0,0215 \mu\text{m}^{-1}$	$0,5671 \mu\text{m}^{-1}$

Die beiden angepassten Gaußfunktionen in Abbildung 40 sind:

$$I_{mess}(q) = \frac{0,6028}{0,2405 \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-2(q - 18,52)^2}{(0,481)^2}\right) \quad (\text{A.3}).$$

$$I_{real}(q) = \frac{0,0228}{0,0091 \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-2(q - 18,697)^2}{(0,0182)^2}\right) \quad (\text{A.4}).$$

Mit der Software Wolfram Mathematica 10 wurden die Fouriertransformation der Formeln (A.3) und (A.4) durchgeführt.

$$\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\} = 0,24049 \exp(-0,0289177\omega^2) \quad (\text{A.5}).$$

$$\mathcal{F}\{I_{real}(q)\} = 0,00913 \exp(-0,00004168\omega^2) \quad (\text{A.6}).$$

Für die Apparatfunktion wird der Quotient der Formeln (A.5) und (A.6) rücktransformiert.

$$\frac{\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\}}{\mathcal{F}\{I_{real}(q)\}} = 26,347 \exp(-0,0289594\omega^2) \quad (\text{A.7}).$$

$$\mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{\mathcal{F}\{I_{mess}(q)\}}{\mathcal{F}\{I_{real}(q)\}}\right\} = 109,477 \exp(-8,63278q^2) \quad (\text{A.8}).$$

Die Apparatfunktion lässt sich in Form der Gaußfunktion wie in Formel (4.30) darstellen:

$$A_{FWHM}(q) = \frac{0,6036}{0,2408 \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-2q^2}{(0,4816)^2}\right) \quad (\text{A.9}).$$

Aufbau der verwendeten Bragg-Mikroskopie

Für die Bragg-Mikroskopie wurde ein Aufbau verwendet, wie er in **Abbildung 85** zu sehen ist. Die Probe wurde dafür durch einen Pumpkreislauf gepumpt und ständig deionisiert. Die im Kreislauf eingebaute flache Quarzzelle diente als Beobachtungszelle unter dem Objektiv des Mikroskops. Mit einer Taschenlampe als Lichtquelle und einer am Mikroskop angebrachten Fotokamera wurden die Bilder der kristallisierenden Probe gemacht.

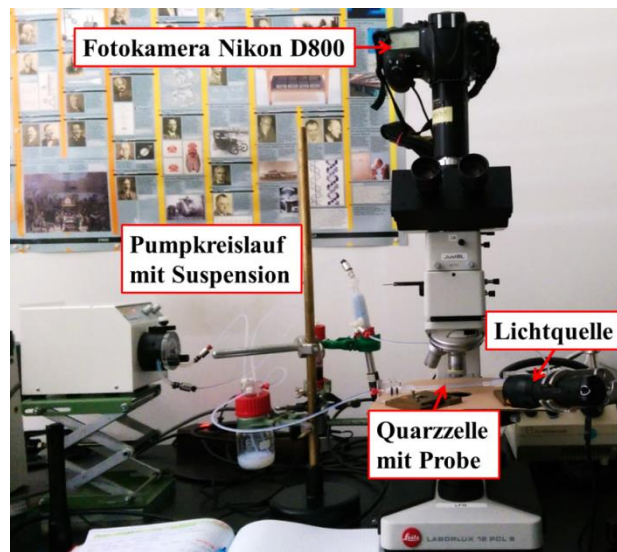


Abbildung 85 Aufbau der Bragg-Mikroskopie mit Pumpkreislauf mit flacher Quarzzelle.

Kühlkörper im Indexmatchingbad

Für Temperatur-abhängige Messungen mit der SED, wurde ein Kühlkörper aus Kupfer von der institutseigenen Werkstatt hergestellt. Diese Sonderanfertigung wurde in das Indexmatchingbad eingebaut und ist in **Abbildung 86** fotografisch festgehalten.

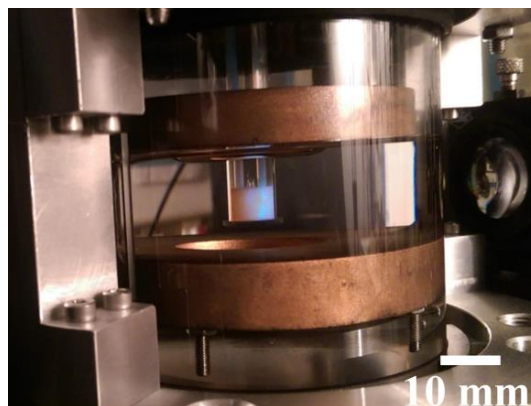


Abbildung 86 Kühlkörper aus Kupfer im Indexmatchingbad. In der Mitte des Indexmatchingbades befindet sich die zylindrische Quarzküvette mit einer Probe.

Aufbau der Inversmikroskopie in Japan

Für temperaturabhängige Phasendiagramm-Messungen am Mikroskop wurde während eines Forschungsaufenthalts in Japan ein Inversmikroskop verwendet. Die Suspension wurde hierfür in eine selbst präparierte Zelle, die ohne Boden auf einem Glas-Objektträger geklebt wurde, eingefüllt. In **Abbildung 87** ist der prinzipielle Aufbau dargestellt.

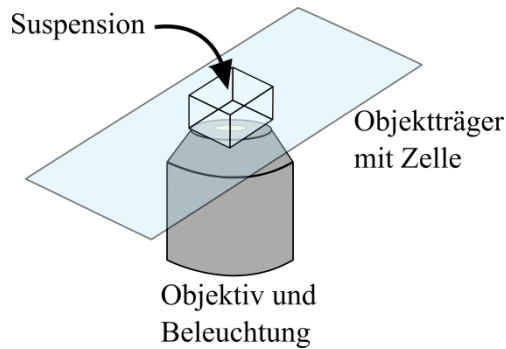


Abbildung 87 Skizze des Aufbaus am Inversmikroskop in Japan. Das Objektiv ist Beleuchtungs- und Detektionsoptik in einem. Die Zelle besteht aus PMMA und hat keinen Boden, kann jedoch mit einem Deckel von oben verschlossen werden. Die Zelle ist auf dem Objektträger aus Glas aufgeklebt. Betrachtet werden nur die untersten paar Schichten an Kolloiden in der Suspension.

Für die Temperaturregelung der Suspension wurde ein in den Laboren vor Ort hergestellter Heizkörper verwendet. Für eine gute Wärmeleitung wurden zunächst um die Zelle auf dem Objektträger vier Metallblöcke positioniert, die selbst wiederum mit Styropor umgeben waren. Zum Heizen bzw. Kühlen wurde oben drauf das Peltier-Element gesetzt, das mit einem Kühlkörper und einem kleinen Ventilator ausgestattet war. Mit dem Messfühler zwischen Metallblock und Heizelement wurde das Heizen und Kühlen kontrolliert, das über eine einfache Steuereinheit eingegeben werden konnte. **Abbildung 88** zeigt den beschriebenen experimentellen Aufbau.

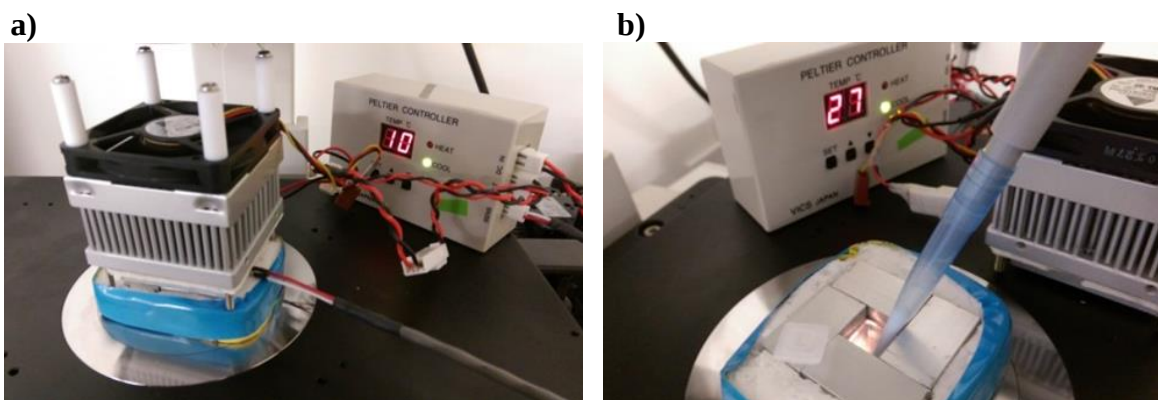


Abbildung 88 Aufbau einer temperierbaren Messzelle am Inversmikroskop in Japan. **a)** Aufbau während der Messung und **b)** Aufbau während des Veränderns der Probenzusammensetzung.

A.2. Weitere Messergebnisse

Ionentauscherkapazität und dessen temperaturabhängiges Verhalten

Im Rahmen von Schmelzexperimenten von geladenen Kolloidsystemen auf Ionentauscherharz wurde der Einfluss der Temperatur auf das Harz selbst untersucht. Dafür wurde das Mischbett-Ionentauscherharz zunächst bei Raumtemperatur in unterschiedliche Konzentrationen an Kochsalzlösungen gegeben und die Leitfähigkeit mit der Zeit gemessen. **Abbildung 89a)** stellt die Ergebnisse graphisch dar. Daraufhin wurde das mit NaCl beladene Harz einer Temperaturrampe ausgesetzt und wieder die Leitfähigkeit gemessen, wie in **Abbildung 89b)** dargestellt.

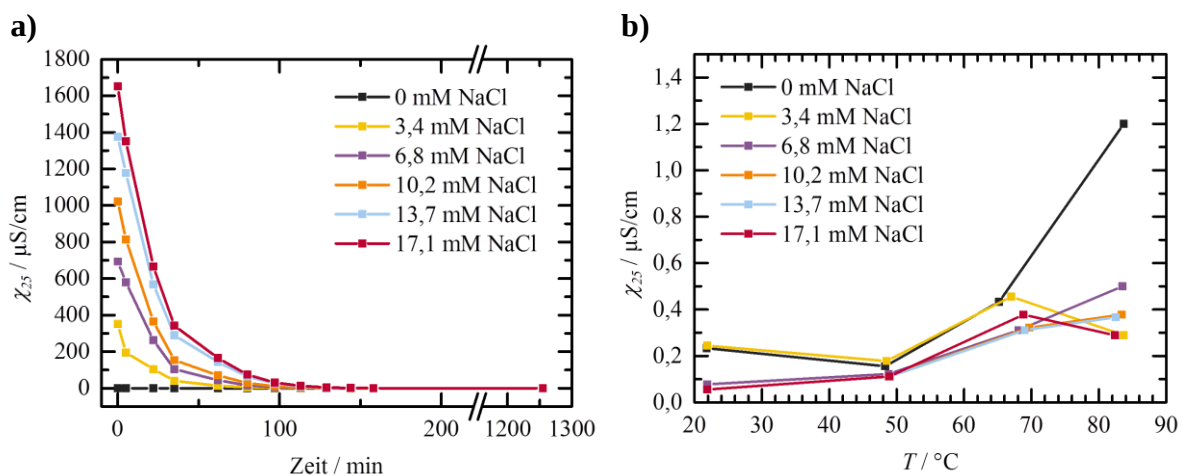


Abbildung 89 Leitfähigkeitsmessungen in **a)** Abhängigkeit der Zeit an unterschiedlichen NaCl-Wasserlösungen mit Ionentauscher. Es wurden auf 80 mL Lösung 20 mL Mischbett-Ionentauscherharz (Amberjet™, K306.2, Roth) gegeben und die Leitfähigkeit unter ständigem Rühren gemessen. **b)** Nach dem die Ionentauscher das Wasser deionisiert hatten, wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur unter ständigem Rühren gemessen.

Kristallitgrößen-Bestimmung über die Reflexionsspektroskopie

Die mittlere Kristallitgröße der PnBAPS80 wurde aus der Halbwertsbreite der Reflexe der Reflexionsspektroskopie bestimmt und ist in **Tabelle 11** gelistet.

Tabelle 11 Ergebnisse aus der Reflexionsspektroskopie zur Kristallitgrößenbestimmung bei PnBAPS80.
Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p und die gemittelten Kristallitgröße L .

n_p [μm^{-3}]	L [μm]
100,099 $\pm$ 0,021	10,45 $\pm$ 0,12
99,984 $\pm$ 0,013	11,196 $\pm$ 0,072
96,7995 $\pm$ 0,0062	11,638 $\pm$ 0,043
93,7573 $\pm$ 0,0047	13,312 $\pm$ 0,035
93,873 $\pm$ 0,021	14,88 $\pm$ 0,24
89,8826 $\pm$ 0,0045	19,968 $\pm$ 0,083
87,5037 $\pm$ 0,0071	13,397 $\pm$ 0,071
86,1874 $\pm$ 0,0042	12,602 $\pm$ 0,034
85,038 $\pm$ 0,003	15,105 $\pm$ 0,034
83,4689 $\pm$ 0,0033	13,549 $\pm$ 0,035
80,9344 $\pm$ 0,0058	19,21 $\pm$ 0,12
81,602 $\pm$ 0,01	26,90 $\pm$ 0,36
78,8755 $\pm$ 0,0067	13,515 $\pm$ 0,067
77,8657 $\pm$ 0,0013	10,775 $\pm$ 0,0087
76,429 $\pm$ 0,004	15,963 $\pm$ 0,061
74,9944 $\pm$ 0,0017	20,756 $\pm$ 0,039
73,7341 $\pm$ 0,0015	23,516 $\pm$ 0,045
72,9233 $\pm$ 0,0059	25,02 $\pm$ 0,21
71,846 $\pm$ 0,002	15,67 $\pm$ 0,03
70,348 $\pm$ 0,011	16,40 $\pm$ 0,18
69,45135 $\pm$ 0,0019	21,228 $\pm$ 0,052
67,3895 $\pm$ 0,0062	18,72 $\pm$ 0,15
66,293 $\pm$ 0,011	21,24 $\pm$ 0,34
65,7357 $\pm$ 0,0037	15,83 $\pm$ 0,06
60,6726 $\pm$ 0,0029	15,041 $\pm$ 0,044
55,3957 $\pm$ 0,0023	16,276 $\pm$ 0,042
53,1243 $\pm$ 0,0026	17,711 $\pm$ 0,056
49,1215 $\pm$ 0,0019	19,988 $\pm$ 0,051
43,7093 $\pm$ 0,0015	17,714 $\pm$ 0,034
36,2991 $\pm$ 0,0014	35,01 $\pm$ 0,13

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schema von zwei miteinander wechselwirkende, negativ-geladene Kolloide in Wasser. Es befinden sich sowohl positive (+) als auch negative (-) Ionen im Wasser. Die mit dem Abstand abnehmende Coulomb-Kraft ist blau dargestellt..... 24

Abbildung 2 Phasendiagramm für geladene Polystyrol-Partikel mit einem Radius von $a = 45,5 \text{ nm}$. (Entnommen aus [52]) Aufgetragen ist der Volumenanteil der Partikel in der Suspension (die entsprechende Partikelanzahldichte lässt sich bestimmen mit $np = \text{Volumenanteil} \cdot 4\pi \cdot a^3$) über der zugegebenen Salzsäure-Konzentration in μmol . Es wurden verschiedene Phasen mit einer Kleinwinkel-Röntgenstreuung festgestellt und mit unterschiedlichen Symbolen dargestellt. Für ein einfacheres Verständnis wurden hier die Phasenbezeichnungen eingetragen. 27

Abbildung 3 Robbins-Kremer-Grest(RKG)-Phasendiagramme aus der Literatur [54]: Aufgetragen ist die effektive Temperatur (hier: $k_B T/V(d)$) über dem reduzierten Abschirmparameter (hier: κd) für hochgeladene Partikelsysteme (PNBAPS68, PS85, PS90, PS100/1, PS100/2, PS120, PS156) und ein schwach-geladenes Partikelsystem (PTFE180). Für die Berechnung wurde jeweils die Schermodul-Ladungszahl verwendet. Mit den nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie ($\cdots$). 28

Abbildung 4 Simulierte Robbins-Kremer-Grest(RKG)-Phasendiagramme zur Demonstration des Einflusses **a)** des Partikelradius a , **b)** der Salzkonzentration c_s und **c)** der Debye-Hückel-Ladungszahl Z_{DH} bei ansonst konstant gehaltenen Parametern. Mit den nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie ($\cdots$). **Fehler! Textmarke nicht definiert.**

Abbildung 5 Schematische Darstellung eines thermosensitiven kolloidalen Systems in Wasser durch die Zugabe von Tensid. Zeichnung nach dem Vorbild von [35]. Bei niedriger Temperatur (links) ist die Löslichkeit des dissoziierten anionischen Tensids niedrig und es kommt zur Adsorption an (Partikel-)Oberflächen. Bei Erhöhung der Temperatur (rechts) ist die Löslichkeit des Tensids gesteigert, sodass es von der Partikeloberfläche desorbiert. Sowohl Oberflächenladungen der Partikel selbst als auch im Wasser befindliche Ionen sind in der Skizze nicht berücksichtigt. 32

Abbildung 6 Untersuchungen von Polystyrol-Partikel in Wasser unter Zugabe von Tensid. Entnommen aus [35]. **(a)** Optische Mikroskopiebilder von 430 nm großen Partikeln mit dem Tensid Natrium-octadecylsulfat. Bei 5°C liegt ein kristalliner Zustand

(links) und bei 40 °C ein fluider Zustand (rechts) vor. **(b)** Reflexionsspektren von 124 nm großen Partikeln mit Natriumoctadecylsulfat. Reversibel ist ein bcc-Braggreflex bei 5 °C zu sehen. **(c)** Kristallisationsphasenübergänge in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Konzentrationen an Tensid (C_{surf}) oder Natriumchlorid (C_{NaCl}). Die Phasenübergänge sind farblich differenziert für Natriumalkylsulfat-Tenside mit unterschiedlich langen Alkyl-Ketten ($n = 6 - 18$) und für NaCl dargestellt. Natriumoctadecylsulfat ist der Phasenübergang für $n = 18$ 34

Abbildung 7 Zeitlichen Abfolge einer homogenen Kristallisation in einer Suspension geladener Kolloide (PnBAPS80, $n_p = 12 \mu\text{m}^{-3}$). Die hier dargestellten Braggmikroskopie-Bilder zeigen einen zeitlichen Ausschnitt von 15 s und zeigen sowohl die Nukleation als auch das Wachstum von kolloidalen Kristalliten. 37

Abbildung 8 Änderung der freien Enthalpie ΔG_E in Abhängigkeit des Keimradius r für die homogene Nukleation einer neuen Phase innerhalb einer metastabilen Phase. Erst ab einem kritischen Keimradius r^* bei der die Energiebarriere ΔG_E^* überwunden ist, ist der Keim thermodynamisch stabil. ΔG_E setzt sich zusammen aus dem negativen Volumenterm $-\Delta G_V$ und dem positiven Oberflächenterm ΔG_S 38

Abbildung 9 Bragg-Mikroskopie-Aufnahmen von schmelzenden Kolloidkristallen. Entnommen aus [84]. Für die Aufnahmen wurden Polymerpartikel in Wasser mit einem Partikelradius von $a = 61 \text{ nm}$ und einer Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 582$ verwendet und unter unterschiedlichen Randbedingungen geschmolzen. **a)** *Swiss cheese melting* durch homogene, langsame Versalzung mit CO_2 . **b)** Schmelzen im Versalzungsgradienten mit einem höheren Versalzungsgrad rechts im Bild und einem Geringeren links im Bild. Die farbigen Kristalle unterscheiden sich stark von dem fluiden schwarzen Bereich. Die Phasengrenze zwischen der polykristallinen und der fluiden Phase bewegt sich nach links. 42

Abbildung 10 Mikroskopie-Aufnahmen von schmelzenden Kolloidkristallen in einem dichteangepassten eutektischen System. **a)** Bragg-Mikroskopie zeigt hell oder dunkel kristalline Bereiche. **c)** DDM-Aufnahme zeigt helle Bereiche schneller Diffusion sowohl in der eingeschmolzenen Korngrenze, als auch im Kristallinneren und dunkle kristalline Bereiche mit einer langsamen Diffusion. **b)** Überlagerung von struktureller Information aus der Bragg-Mikroskopie mit der dynamischen Information aus der DDM. Alle drei Aufnahmen zeigen denselben etwa $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Bereich. (Aufnahmen sind von C. Wittenberg mit freundlicher Genehmigung) 43

Abbildung 11 Skizze des Pumpkreislaufes. Die roten Pfeile zeigen die Flussrichtung der Suspension an. Die nummerierten Kreislaufkomponenten sind: zylindrische Quarzküvette

(1), Leitfähigkeitsmesszelle (2) mit Leitfähigkeitsmessgerät (3), peristaltische Pumpe (4), Reservoir (5) mit Ventil-Deckel (6), das das Ionentauscher-Gefäß (7) in den Kreislauf ein- und ausschließen kann. 48

Abbildung 12 Strukturformel des Tensids Natriumoctadecylsulfat (SOS). 49

Abbildung 13 Konduktometrische Messdaten mit linearem Fit. **a)** PnBAPS80 mit einem aus dem Mischverhältnis von Wasser-zu-Suspension berechneten n_p . **b)** PnBAPS122 mit einem durch die Lichtstreuung bestimmte n_p . Die drei Messungen wurden durch drei unterschiedliche Personen durchgeführt und sowohl mit den Partikeln der Stammsuspension SH45 als auch mit SH75A. 53

Abbildung 14 TEM-Bilder von PnBAPS118-Partikel nach **a)** einer Negativkontrastierung mit UAc, **b)** einer Vitrifizierung und **c)** einer Negativkontrastierung für 30 min mit RuO₄. 55

Abbildung 15 Kryo-TEM-Bilder von **a)** PnBAPS80 und **b)** PnBAPS122. Der weniger starke Kontrast im linken Bild im Vergleich zum rechten ist bedingt durch die Dicke der amorphen Eisschicht und die Fokussierung des Elektronenstrahls. Ein stark fokussierter Elektronenstrahl bringt mehr Energie pro Fläche ein, wodurch es lokal zur Überhitzung und zur Umwandlung von amorphem in kristallines Eis kommen kann, was die Flecken um einige der Partikel im rechten Bild erklärt. 56

Abbildung 16 Phasendiagramm der PnBAPS122 entnommen aus [86] (schwarz) und erneute Bestimmung der Phasengrenzen sieben Jahre später (gelb). Die jeweils untere Linie zeigt den Phasenübergang von kristallin zur Koexistenz von kristallin und fluid. Die jeweils obere Linie zeigt den Phasenübergang von der Koexistenz zum Fluid. Die Bestimmung der Phasengrenzen erfolgte durch statische Lichtstreu-Experimente und optische Begutachtung der Probe. Die Probe wurde im Kreislauf mit einer ständigen Kontrolle der Leitfähigkeit präpariert. 57

Abbildung 17a) Konduktometrische Messdaten der PS5043B mit linearem Fit. Die Partikelanzahldichte n_p ist aus dem Mischverhältnis von Wasser-zu-Suspension berechnet. **b)** Kryo-TEM Bild von PS5043B. 59

Abbildung 18a) Konzentrationsabhängige Konduktometrie an SOS-Lösungen bei 10 °C, 25 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C. Oben links in der Graphik sind die Datenpunkte bei kleinen Konzentrationen vergrößert dargestellt. Die Leitfähigkeit ist auf einen Wert bei 25 °C umgerechnet χ_{25} unter der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit um 2 %/° verändert. **b)** Temperaturabhängige CMCs für das Tensid SOS in mol/L mit

polynomischer Anpassungsfunktion. Die Werte wurden jeweils aus dem Schnittpunkt von zwei linearen Anpassungsfunktionen an den Leitfähigkeitsdaten bestimmt. 60

Abbildung 19a) Titrationsmessungen an PnBAPS80 mit $n_p = 72 \mu\text{m}^{-3}$ unter Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH). Die schwarzen gestrichelten Linien sind zur Verdeutlichung der Steigung. **b)** Konzentrationsabhängige Konduktometrie an in Wasser gelöstem SOS und an einer PnBAPS80-Suspension mit $n_p = 3,6 \mu\text{m}^{-3}$ und mit SOS bei jeweils 60 °C. Die Leitfähigkeit χ_{25} ist auf einen Wert bei 25 °C umgerechnet unter der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit um 2 %/° verändert. (Beide Abbildungen wurden freundlicherweise von J. Yamanaka zur Verfügung gestellt.) 61

Abbildung 20 Temperaturabhängige Reflexionsspektroskopie an dem thermosensitiven System aus PnBAPS80 mit $n_p = 72 \mu\text{m}^{-3}$ und 35 μM SOS bei 5 °C und 60 °C. Das System zeigt wiederholt beim Abkühlen auf 5 °C einen scharfes Beugungsmaximum bei etwa 570 nm. (Freundlicherweise von J. Yamanaka zur Verfügung gestellt.) 63

Abbildung 21 Theoretische Partikelformfaktoren nach Rayleigh-Debye-Gans für verschiedene Partikelradien. **a)** Auftragung für einen Winkelbereich von 0° bis 180° und einer Wellenlänge von 638 nm. **b)** Doppellogarithmische Auftragung über einen erweiterten q -Bereich (wie bei der Röntgenkleinwinkelstreuung). 66

Abbildung 22 Darstellung der Partikel im Raum mit einem dunkelgrauen Partikel im Ursprung. Der rote Graph zeigt die radiale Verteilungsfunktion in Abhängigkeit des Radius (hier: R). Mit den nächsten Nachbarn in der ersten Koordinationsschale und den übernächsten Nachbarn in der zweiten Koordinationsschale. (Entnommen aus [111]) 68

Abbildung 23 Darstellung der typischen Ausprägung der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ aufgetragen über den auf den nächsten Nachbarabstand normierten Radius r für ein Gas (·-·), ein dichtes Fluid (—) und einen fcc-kristallinen Festkörper (---). (Entnommen aus [113]) 69

Abbildung 24 Berechnete Beugungsmuster zwischen einem Streuwinkel von 0° und 180° für ein einfach kubisches Gitter (simple), ein innenzentriertes kubisches Gitter (body-centered, bcc) und ein flächenzentriertes kubisches Gitter (face-centered, fcc). Hier ist $s = h^2 + k^2 + l^2$. (Entnommen aus [115]) 70

Abbildung 25 Darstellung der wichtigen Größen der Beugungsmaxima für eine Auswertung der Kristallitgröße nach Scherrer (links) und nach Laue (rechts). 72

Abbildung 26 (110)-Beugungsmaximum der Probe PnBAPS80 mit $n_p = 28,5 \mu\text{m}^{-3}$ mit einem Voigt-, einem Lorentz- und einem Gauß-fit im Vergleich. 73

Abbildung 27 Kristallitgrößen ausgewertet nach Scherrer für verschiedene Kristallitmorphologien für verschiedene Partikelanzahldichten der Probe PnBAPS122. Für die Auswertung wurde die <i>FWHM</i> des ersten Beugungsmaximums, der (110)-Netzebene einer bcc-Struktur, herangezogen.	74
Abbildung 28 Kristallitgrößen ausgewertet nach Scherrer (gelb) und nach Laue (schwarz) für eine kubische Kristallitmorphologie bei verschiedenen Partikelanzahldichten der Probe PnBAPS122. Für die Auswertung wurde jeweils das erste Beugungsmaximum, der Reflex der (110) Netzebene einer bcc-Struktur, herangezogen.	75
Abbildung 29 Experimenteller Aufbau einer Reflexionsspektroskopie.....	78
Abbildung 30 Reflexionsspektren der Probe PnBAPS80 für verschieden Partikelanzahldichten. Aufgetragen ist die Intensität in cps (engl.: <i>counts per second</i> , Zählimpulse pro Sekunde) über der Wellenlänge λ	79
Abbildung 31 SAXS-Messdaten mit angepasster Funktion für harte Kugeln (HK) mit einer äußeren Schicht „ <i>Gaussian chain</i> “ für die Proben a) PnBAPS72, b) PnBAPS80, c) PnBAPS118, d) PnBAPS122(2) und e) PnBAPS122(1).	81
Abbildung 32 Schematischer Aufbau einer Kombinationslichtstreuanlage (SED).	83
Abbildung 33 Laserintensität für die Zeit t nach dem Einschalten des a) Ar-Kr-Lasers und des b) Diodenlasers.	86
Abbildung 34 Schematischer Aufbau eines statischen Lichtstreuexperiments.	87
Abbildung 35 Intensitäts-Apparatefunktion über a) den Streuwinkel θ und b) den Streuvektor q . Die Intensität ist in der Einheit cps (engl.: <i>counts per second</i> , Zählimpulse pro Sekunde) angegeben.....	88
Abbildung 36 Exemplarische Darstellung der winkelkorrigierten Intensitätsverteilung in cps (engl.: <i>counts per second</i> , Zählimpulse pro Sekunde) für eine kristalline (schwarz) und eine fluide Struktur (grün) anhand der Probe PnBAPS122 $n_p = 0,62 \mu\text{m}^{-3}$	89
Abbildung 37 Einfluss von vertikalen Polfilter auf das Messergebnis. Hier die Probe PnBAPS122 mit $n_p = 2,3 \mu\text{m}^{-3}$. Die Intensität ist in der Einheit cps (engl.: <i>counts per second</i> , Zählimpulse pro Sekunde) angegeben.....	90

Abbildung 38 Einfluss der Probenrotation auf die Qualität des Beugungsmaximums. Hier die Probe PnBAPS80 mit $n_p = 39,8 \mu\text{m}^{-3}$, gemessen in einer Quarzküvette. Die Intensität ist in der Einheit cps (engl.: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde) angegeben.... 91

Abbildung 39 Vergleichsmessungen von der Anlage mit justiertem Ar-Kr-Laser (647,1 nm, schwarz) und mit dem neuen Diodenlaser (638 nm) vor (violett) und nach (gelb) Justage. **a)** Normierte Diffraktogramme der Probe PnBAPS122. **b)** Auftragung der Summe der quadrierten Miller-Indizes für eine bcc-Kristallstruktur über den quadrierten Streuvektoren der Beugungsmaxima. Aus dem Fit resultieren $n_p = 2,06 \mu\text{m}^{-3}$ für die frisch angesetzte Probe und $n_p = 2,33 \mu\text{m}^{-3}$ für dieselbe Probe nach 15 Monaten Standzeit und erneuter Deionisation. Dies wird durch eine geringfügige Verdampfung des Lösungsmittels erklärt. 92

Abbildung 40 Fraunhofersches Beugungsmuster gemessen mit **a)** dem Photomultiplier der SLS (inklusive aller Empfangsoptik) und **b)** mit einer CCD-Kamera ohne weitere Optiken. Alle Fitparameter sind in Anhang A.1 tabellarisch dargestellt..... 94

Abbildung 41 Berechnete Halbwertsbreiten-Apparatefunktion $A_{FWHM}(q)$. Alle Parameter sind in Anhang A.1 tabellarisch aufgeführt. 96

Abbildung 42 Die realen Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ für die tatsächlich gemessenen Halbwertsbreiten $FWHM_{mess}$ bei einem SLS-Experiment. Die gestrichelte Linie soll den Idealfall zeigen, bei dem die gemessene Halbwertsbreite der Realen entsprechen würde. 98

Abbildung 43 Messaufbau der Elastizitätsmessung (TRS) als Teil der SED. 101

Abbildung 44 Beispielhafte Messdaten einer TRS-Messung an der SED für die Probe PnBAPS80 mit $n_p = 10,7 \mu\text{m}^{-3}$. (Entnommen aus [145]) 102

Abbildung 45 Anordnung der normierten Resonanzfrequenzen ω_{jm}/ω_0 in Abhängigkeit der Probengeometrie $\alpha = R/H$. Dabei ist $\omega_0 = (G/\rho)/3V$ mit konstantem Zylindervolumen V . (Entnommen aus [146])..... 103

Abbildung 46a) Schermodul der Probe PnBAPS80 in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte mit bcc-Schermodulfit nach Formel (4.50) zur Bestimmung der Schermodul-Ladungszahl. **b)** Ladungszahlen aus Schermodul-Messungen (Quadrate) und aus Leitfähigkeits-Messungen (Kreise). Im Vergleich: der neuen PnBAPS80-Datenpunkte (rot) zu den alten Datenpunkte (blau/grün) (entnommen aus [147]) ist eine höhere Präzision erreicht worden, was an den kleineren Abweichungen zu erkennen ist. (Beide Abbildungen aus [145]) 104

Abbildung 47 Elastizitätsmessung an der Probe PnBAPS118 mit $n_p = 0,4 \mu\text{m}^{-3}$ zur Demonstration der unteren Messgrenze. Die Messungen wurden mit einer Frequenzrampe von großen zu kleinen Frequenzen hin gemessen. **a)** Die Probe ist im Zustand eines amorphen Festkörpers. Während der Messung kommt es an der mit den roten Pfeilen angedeuteten Stelle zu einer scherinduzierten Strukturstörung. **b)** Unmittelbare Anschlussmessung an derselben Probe jetzt im kristallinen Zustand, was sich durch die Veränderung der Lage und Ausprägung der Resonanzpeaks zeigt. Für diese Probe wurde der Schermodul zu $G = 0,016 \text{ Pa}$ bestimmt. (Beide Abbildung mit freundlicher Genehmigung von R. Niu)..... 105

Abbildung 48 Aufbau der dynamischen Lichtstreuung (DLS) als Teil der SED..... 106

Abbildung 49 Ergebnisse der DLS-Messung an der Probe PnBAPS80 mit $n_p = 0,12 \mu\text{m}^{-3}$ gemessen unter einem Streuwinkel von 110° **a)** Streulichtintensität in Abhängigkeit der Zeit t . **b)** Aus der Streulichtintensität ermittelte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ . (Entnommen aus [148]) 107

Abbildung 50 Hydrodynamischer Radius a_h in Abhängigkeit des Streuwinkels θ . (Entnommen aus [148]) 108

Abbildung 51 Bragg-Mikroskopie-Aufnahme eines Wandkristalls während des Wachstums der Probe PnBAPS80 bei $n_p = 3,9 \mu\text{m}^{-3}$ im vollentsalzten Zustand. Die weißen Pfeile geben die Richtung des Wachstums vor. In der Mitte der Probe liegt noch metastabile Schmelze vor. 110

Abbildung 52 Testmessung am thermostatisierten Indexmatchingbad der SED. Aufgetragen ist die Temperatur T in Abhängigkeit der Zeit t für den vorgegebenen Temperaturwert (blau), die Temperatur im Thermostat (gelb) und die Temperatur im Indexmatchingbad (rot). Das wiederholte Aufheizen und Abkühlen des Indexmatchingbades zwischen 15°C und 70°C ist für Pumpleistungen von 5 %, 25 %, 50 %, 75 % und 100 % dargestellt..... 111

Abbildung 53a) Flache Quarzzelle unter dem Lichtmikroskop mit beidseitigen angeklebten Heizkörpern. **b)** Temperaturverläufe für die vier Solltemperaturen 40°C , 45°C , 50°C und 60°C an einer heizbaren Quarzzelle für die Mikroskopie. Der violette Graph zeigt die Umgebungstemperatur, der blaue Graph die Temperatur der Heizelemente und der rote Graph die Temperatur des Wassers in der Zelle an. (Beide Abbildungen entnommen aus [151]) 112

Abbildung 54a) RKG-Phasendiagramme der Partikelsorte PnBAPS80 für den deionisierten Fall (rote Zustandslinie) und den CO₂-versalzten Fall (schwarze Zustandslinie). Aufgetragen ist die effektive Temperatur $k_B T/U(d_{NN})$ über dem reduzierten Abschirmparameter κd_{NN} . Für die Berechnung wurde jeweils die deionisierte Schermodul-Ladungszahl verwendet. Es sind die Partikelanzahldichten am Gefrierpunkt (leere Kreise) für die beiden Versalzungsgrade eingezeichnet. Außerdem sind die nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und der bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie (···) dargestellt. **b)** Vergrößerte Ansicht des RKG-Phasendiagramms. 115

Abbildung 55 Erste Beugungsmaxima gemessen mit der SLS bei unterschiedlichen Partikelanzahldichten der Probe PnBAPS80. Es handelt sich hier um (110)-Reflexe von bcc-Strukturen. Die durchgezogenen Linien sind die angepasste Voigt-Funktion zur Bestimmung der $FWHM_{mess}$. Die schwarze durchgezogene Linie wurde für die Beugungsmaxima verwendet, die später durch die Halbwertsbreitenkorrektur wegfallen. Bei dem Beugungsmaximum der Probe mit $n_p = 10,98 \mu\text{m}^{-3}$ ist der oberste Datenpunkt abgeschnitten worden, um alle anderen Beugungsmaxima besser darstellen zu können. 116

Abbildung 56a-f) Bragg-Mikroskopie-Bilder direkt nach Beendigung der Kristallisation bei unterschiedlichen Partikelanzahldichte der Probe PnBAPS80. **g)-i)** Bragg-Fotografie-Bilder direkt nach Beendigung der Kristallisation bei unterschiedlichen Partikelanzahldichte der Probe PnBAPS80. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab in der dritten Zeile. 119

Abbildung 57 Reflexionsspektroskopie-Spektren der Probe PnBAPS80 abzüglich des Untergrundes für verschiedene Partikelanzahldichten n_p im Streuvektor-Bereich zwischen $22 \mu\text{m}^{-1}$ und $34 \mu\text{m}^{-1}$. Bis auf den zweiten Reflex von $n_p = 36,3 \mu\text{m}^{-3}$ bei etwa $33 \mu\text{m}^{-1}$ handelt es sich bei allen Reflexen um das erste Beugungsmaximum. 121

Abbildung 58 Vergrößerter Ausschnitt der Reflexionsspektroskopie-Spektren der Probe PnBAPS80 für verschiedene Partikelanzahldichten n_p im Streuvektor-Bereich zwischen $28 \mu\text{m}^{-1}$ und $46 \mu\text{m}^{-1}$ 121

Abbildung 59a) Kristallines Reflexionsspektrum der PnBAPS80 bei $n_p = 36,3 \mu\text{m}^{-3}$. **b)** Reflex-Zuordnung den bcc-Netzebenen (110), (200) und (211) und den fcc-Netzebenen (111), (200) und (220). 122

Abbildung 60 Mittlere Kristallitgröße L der PnBAPS80 in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte n_p . **a)** Darstellung mit linearer Achsenskalierung und farblicher Differenzierung der Messmethoden. **b)** Darstellung mit einfach logarithmierter

Achsenkalierung und einer rot-schwarzen Farbkodierung zur Verdeutlichung der vollständig deionisierten Messungen (rot) und dieser unter CO₂-Kontakt (schwarz)..... 123

Abbildung 61 Kristallgröße des Wandkristalls in Abhängigkeit der Zeit während des Wachstums der vollentsalzten PnBAPS80-Suspension. Die Auswertung wurde anhand von Bragg-Mikroskopie-Bildern gemacht. **a)** Wandkristallwachstum für unterschiedliche Partikelanzahldichten. **b)** Vergleich des Kristallwachstums bei $n_p = 7,83 \mu\text{m}^{-3}$ eines Wandkristalls (heterogene Nukleation) mit einem in der Mitte der Schmelze nukleierten sphärischen Kristalls (homogene Nukleation). (Beide Abbildungen entnommen aus [150]) 125

Abbildung 62 Kristallwachstumsgeschwindigkeit v_{110} in Abhängigkeit der **a)** Partikelanzahldichte n_p (untere Abszissenachse) und chemischen Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Kristall, genähert über die Partikelanzahldichte: $\Delta\mu_n = B_n(n_p - n_p^f)/n_p^f$, (obere Abszissenachse) und **b)** reduzierten Energiedichte Π^* (untere Abszissenachse) und der chemischen Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Kristall genähert über die Energiedichte $\Delta\mu_{\Pi} = B_{\Pi}\Pi^*$ (obere Abszissenachse). Die roten Linien sind Anpassungsfunktionen in Form der Wilson-Frenkel-Gleichung (Formel (2.10)). Die Partikelanzahldichte am Gefrierpunkt n_p^f ist mit einem schwarzen Pfeil für den deionisierten Fall und in dunkelgrau für einen Fall unter CO₂-Bedingungen angedeutet. Die Daten stammen von zwei Messreihen der vollentsalzten Probe PnBAPS80. (Daten entnommen aus [150]) 126

Abbildung 63 Nukleationsrate J der Partikelsorte PnBAPS80 in Abhängigkeit von **a)** der Partikelanzahldichte n_p . Daten sind aus der Bragg-Mikroskopie, der statischen Lichtstreuung und aus der Reflexionsspektroskopie. **b)** J in Abhängigkeit des chemischen Potentials $\Delta\mu_{\Pi}$. Rote Symbole stellen die vollentsalzten Messungen und die schwarzen Symbole die Proben mit CO₂-Versalzung dar. 127

Abbildung 64 Nukleationsrate J in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte n_p für PnBAPS80 (volle Symbole) und verschiedene Partikelsorten (offene Symbole) aus der Literatur. (Entnommen aus [20]) 129

Abbildung 65 Nukleationsrate in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte der PnBAPS80 mit vorgenommener Datenbewertung. Volle Symbole stellen die unveränderten Rohdaten dar, während die offenen Symbole die neu gemittelten Werte und die durchgekreuzten Symbole die entfernten Werte darstellen..... 130

Abbildung 66 Nukleationsraten der PnBAPS80 nach vorgenommener Datenbewertung **a)** in Abhängigkeit des chemischen Potentials und **b)** in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{\Pi} n_p)^2$. In

beiden Abbildungen stehen die roten Symbole für deionisierte Bedingungen mit $n_p^f = 1,3 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ und die schwarzen Symbole für Bedingungen unter CO_2 -Versalzung mit $n_p^f = 7,5 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_s = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ 131

Abbildung 67 Logarithmierte Nukleationsraten in Abhängigkeit von $1/(\Delta\mu_{II} n_p)^2$ für das Partikelsystem PnBAPS80 mit Auswertungen der Steigung zur Bestimmung der Grenzflächenenergie γ . Die Steigung entspricht $(-16\pi\gamma^3)/(3k_B T)$ nach Formel (2.8). **a)** Deionisierte Daten und **b)** CO_2 -versalzene Daten, dessen Steigungsverläufe jeweils linear über vier Datenpunkte angenähert wurden 131

Abbildung 68 Grenzflächenenergie γ in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die Partikelsorte PnBAPS80. Die Bestimmung von γ wurde sowohl für komplett deionisierte (rot) als auch für CO_2 -versalzene Bedingungen (schwarz) durchgeführt. Die Grenzflächenenergie wurde nach der 4-Punkte-Fit-Methode ermittelt. 132

Abbildung 69 Reduzierte Grenzflächenenergie γd_{NN}^2 für eine bcc-Kristallstruktur in Abhängigkeit des chemischen Potentials $\Delta\mu$ **a)** für die Partikelsorte PnBAPS80 und **b)** für die deionisierten Daten der PnBAPS80 (rote Kreise) im Vergleich zu Literaturwerten (Entnommen aus [20]). 133

Abbildung 70a) Zeitaufgelöste SLS-Messdaten der vollentsalzten Probe PnBAPS118 mit $n_p = 1,9 \mu\text{m}^{-3}$ direkt nach dem Scherschmelzen (0 h-24 h) und nach einer anschließenden leichten Erschütterung der Probe (grün). Die Streusignale zu den verschiedenen Zeitpunkten sind gestapelt dargestellt. **b)** Indizierung des grünen Diffraktogramms aus a) mit den ersten sieben bcc-Reflexen. (Beide Abbildungen entnommen aus [164]) 137

Abbildung 71 Normalisierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ in Abhängigkeit der Korrelationszeit τ der Probe PnBAPS118 mit $n_p = 1,9 \mu\text{m}^{-3}$ für verschiedene Zeiten nach dem Scherschmelzen. (Entnommen aus [164]) 138

Abbildung 72 Schermodul in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die Partikel PnBAPS118. Die rot-gefüllten Dreiecke sind Messungen an Proben mit amorpher Struktur und die Rauten stellen die Messung an bcc-kristallisierten Proben dar. Die blaue und die rote Linien sind Anpassungsfunktionen nach Formel (4.50) für bcc-Kristalle. Bei der blauen Linie wurde der übliche Morphologiefaktor für polykristalline Systeme von 0,5 angenommen und bei der roten gestrichelten Linie ein Faktor von 0,6 für homogen verteilte Spannungszustände in einem Glas. Die grün gestrichelte Linie ist eine Anpassungsfunktion für fcc-Kristalle nach Formel (4.51) mit einem Morphologiefaktor von ebenfalls 0,6. **a)** Übersicht der Datenpunkte mit zwei Datenpunkten aus Quelle [90]. **b)** Vergrößerte Ansicht der Daten. (Beide Abbildungen entnommen aus [164]) 140

Abbildung 73 Größenverteilungen der PnBAPS118 ausgewertet an TEM-Bildern für Partikel die mit *negative staining* mit UAc präpariert wurden (Quadrate) und die vitrifiziert wurden (Kreise). (Veröffentlicht in [164])..... 142

Abbildung 74 RKG-Phasendiagramm für die Partikelsorte PnBAPS118 für ein vollentsalztes System unter realistischen Bedingung (mit $c_s = 0,05 \mu\text{mol/L}$) und einer Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 379$. (Entnommen aus [164]) Aufgetragen ist die blaue Zustandslinie für die effektive Temperatur $k_B T/U(d_{NN})$ in Abhängigkeit des reduzierten Abschirmparameters κd_{NN} . Es sind die nach RKG vorhergesagten Schmelzlinie (--) und der bcc-fcc-Übergang (---) und die nach Meijer und Frenkel (MF) vorhergesagten Schmelzlinie (···) dargestellt. Die Dreiecke sind Proben die einen amorphen Festkörper als Übergang zwischen metastabiler Schmelze und bcc-Kristall aufweisen. Die grauen Dreiecke sind Proben, die nur optisch begutachtet wurden. Die weißen Rauten sind Proben die aus der metastabilen Schmelze unmittelbar in eine bcc-Kristallphase übergehen und die weißen Kreise sind fluide Proben. Das schwarze Fadenkreuz gibt die systematische Ungenauigkeit der Zustandslinie an. 144

Abbildung 75a) RKG-Phasendiagramm für die Partikelsorte PnBAPS122 für ein vollentsalztes System unter realistischen Bedingung (mit $c_s = 0,05 \mu\text{mol/L}$) und einer Schermodul-Ladungszahl von $Z_G = 336$. Aufgetragen ist die grüne Zustandslinie für die effektive Temperatur $k_B T/U(d_{NN})$ in Abhängigkeit des reduzierten Abschirmparameters κd_{NN} . Die schwarzen Linien geben die theoretischen Phasengrenzen zwischen der fluiden und der bcc-Phase nach RKG und nach Meijer-Frenkel (MF) und zwischen der bcc- und fcc-Phase nach RKG an. **b)** Schermodul in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für die PnBAPS122 mit einem Schermodul-Fit für bcc-Kristalle. 146

Abbildung 76a) Kristallgröße des wachsenden Wandkristalls der Probe PnBAPS122 vollentsalzt für die Partikelanzahldichte $n_p = 0,3 \mu\text{m}^{-3}$ (kristallin) und $n_p = 0,24 \mu\text{m}^{-3}$ (Koexistenz) **b)** Kristallwachstumsgeschwindigkeit in der (110)-Richtung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte der Partikelsorte PnBAPS122. Nur für Messreihe 4 lässt sich die Wilson-Frenkel-Gleichung anpassen. (Beide Abbildungen entnommen aus [150]) 147

Abbildung 77a) Reduzierte Grenzflächenenergie γd_{NN}^2 für eine bcc-Kristallstruktur in Abhängigkeit des chemischen Potentials $\Delta\mu$ für das vollentsalztes Partikelsystem PnBAPS122 (schwarze Sterne) im Vergleich zu Literaturwerten. **b)** Extrapolierte reduzierte Gleichgewichts-Grenzflächenenergie γ_0 in Abhängigkeit der Größenpolydispersität PI für die PnBAPS122 (schwarzer Stern) im Vergleich zu Literaturwerten. Die gestrichelte Linie steht für den kleinsten berichteten Simulationswert für monodisperse geladene Kugeln mit einem Yukawa-Potential. (Literaturwerte entnommen aus [20]) 149

Abbildung 78 Lichtstreusignale in Abhängigkeit des Streuvektors der Partikelsorte PnBAPS122 bei $n_p = 2 \mu\text{m}^{-3}$ mit zunehmender Versalzung durch CO_2	151
Abbildung 79a) Phasendiagramm der PS5043B mit SOS bei Raumtemperatur. Das Phasendiagramm wurde aufgrund von Mikroskopiebeobachtungen erstellt. Beobachtet wurden komplett kristalline Phasen (Kreuze), teils kristallin teils fluide Phasen (Kreise mit Kreuzen) und fluide Phasen mit wenigen Wandkristall-Lagen (Kreise). Zur Orientierung wurde sowohl der Schmelzpunkt der Partikel ohne Tensid (rotes Kreuz) als auch vorgeschlagene Schmelz- und Gefrier-Phasengrenzen eingezeichnet (rote und blaue Linien). Die $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ großen Mikroskopiebilder sind Beispiele b) einer fluiden Anordnung und c) einer kristallinen Struktur.....	153
Abbildung 80 Phasendiagramm der PS5043B mit SOS bei 10°C (blau-gestrichelte Linie) und bei 50°C (rot-gestrichelte Linie). Das Phasendiagramm wurde aufgrund von Beobachtungen am Lichtmikroskop erstellt. Unterhalb der angegebenen Phasengrenzen trat Nukleation an Wandkristallen auf und oberhalb der Phasengrenze nicht. Zusätzlich ist die kritische Mizellbildungskonzentration bei 10°C (durchgezogene blaue Linie) und bei 50°C (durchgezogene rote Linie) eingetragen. Dieses Phasendiagramm enthält keine Information über Schmelz-, Gefrierphasengrenze oder eine Koexistenz der Phasen.	154
Abbildung 81a)-l) Bragg-Fotografie-Bilder der Partikelsorte PnBAPS72 mit einer Ausgangspartikelanzahldichte des Tropfens bei $t = 0 \text{ s}$ von $n_p = 240 \mu\text{m}^{-3}$. Die Beleuchtung ist hier beidseitig der Kamera etwa in Winkeln zwischen 45° und 90°	158
Abbildung 82 Beugungsmuster des thermosensitiven Systems PS#3+SOS mit $n_p = 31 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_{\text{SOS}} = 40 \mu\text{M}$ für Temperaturen zwischen 15°C und 50°C . Gemessen wurde mit der SLS an der SED. Die einzelnen Messungen sind gestapelt zueinander dargestellt.....	162
Abbildung 83 RKG-Diagramme für potentielle Systeme mit einem thermodynamischen Plateau a) bei konstanter Ladungszahl und b) bei konstantem Radius.	164
Abbildung 84 Verhalten des Brechungsindex der Indexmatchingflüssigkeit von Cargille bei a) variabler Wellenlänge und b) variabler Temperatur.	165
Abbildung 85 Aufbau der Bragg-Mikroskopie mit Pumpkreislauf mit flacher Quarzzelle.	167
Abbildung 86 Kühlkörper aus Kupfer im Indexmatchingbad. In der Mitte des Indexmatchingbades befindet sich die zylindrische Quarzküvette mit einer Probe.	167

Abbildung 87 Skizze des Aufbaus am Inversmikroskop in Japan. Das Objektiv ist Beleuchtungs- und Detektionsoptik in einem. Die Zelle besteht aus PMMA und hat keinen Boden, kann jedoch mit einem Deckel von oben verschlossen werden. Die Zelle ist auf dem Objektträger aus Glas aufgeklebt. Betrachtet werden nur die untersten paar Schichten an Kolloiden in der Suspension. 168

Abbildung 88 Aufbau einer temperierbaren Messzelle am Inversmikroskop in Japan. **a)** Aufbau während der Messung und **b)** Aufbau während des Veränderns der Probenzusammensetzung..... 168

Abbildung 89 Leitfähigkeitsmessungen in **a)** Abhängigkeit der Zeit an unterschiedlichen NaCl-Wasserlösungen mit Ionentauscher. Es wurden auf 80 mL Lösung 20 mL Mischbett-Ionentauscherharz (Amberjet™, K306.2, Roth) gegeben und die Leitfähigkeit unter ständigem Rühren gemessen. **b)** Nach dem die Ionentauscher das Wasser deionisiert hatten, wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur unter ständigem Rühren gemessen..... 169

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Partikelsorten aus **Abbildung 3** mit den Partikeldurchmesser $2a$, der jeweiligen Schermodul-Ladungszahl Z_G und der Ladung pro Oberfläche $Z_G/4\pi a^2$. [54] 29

Tabelle 2 Übersicht über verwendete, geladene Partikelsorten. 50

Tabelle 3 Übersicht über verwendete Partikelsorten in thermosensitiven Systemen. 58

Tabelle 4 Scherrer-Konstanten für Kristallitgrößen-Auswertung nach Scherrer und nach Laue für unterschiedliche Kristallitformen..... 74

Tabelle 5 Fitparametern zu den SAXS-Messungen..... 82

Tabelle 6 Brechungsindizes n_{D20} und Viskositäten η_{20} der verwendeten Materialien und des Silikonöls bei der Referenztemperatur von 20 °C und der Wellenlänge der Natrium-D-Spektrallinie bei 589 nm..... 85

Tabelle 7 Ergebnisse aus der SLS zur Kristallitgrößenbestimmung bei vollentsalztem PnBAPS80. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p , die Positionen der (110)-Beugungsmaxima, die berechneten Gitterkonstanten g , die korrigierten Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ sowie die nach Scherrer berechneten Kristallitgrößen L der in Abbildung 55 dargestellten Reflexe. 117

Tabelle 8 Ergebnisse aus der SLS zur Kristallitgrößenbestimmung bei CO ₂ -versalzten PnBAPS80-Proben. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p , der Positionen der (110)-Beugungsmaxima, der berechneten Gitterkonstanten g , die korrigierten Halbwertsbreiten $FWHM_{real}$ sowie die nach Scherrer berechneten Kristallitgrößen L	118
Tabelle 9 Ergebnisse aus der Bragg-Mikroskopie und Bragg-Fotografie zur Kristallitgrößenbestimmung der PnBAPS80. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p , der gemittelten Kristallitgröße L , der Anzahl der ausgewerteten Kristallite und der Messmethode.	120
Tabelle 10 Fitparameter der Gaußfunktionen in Abbildung 40 und Abbildung 41.....	166
Tabelle 11 Ergebnisse aus der Reflexionsspektroskopie zur Kristallitgrößenbestimmung bei PnBAPS80. Übersicht über die Partikelanzahldichten n_p und die gemittelten Kristallitgröße L	170

Literaturverzeichnis

- [1] P. Bartlett, W. van Meegen, in *Granular Matter* von A. Mehta (Springer New York, New York, NY, 1994), pp. 195–257.
- [2] T. Palberg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 333101 (2014).
- [3] D. M. Herlach, *The European Physical Journal Special Topics* (2014).
- [4] A. J. Banchio, M. Heinen, P. Holmqvist, G. Nägele, *The Journal of Chemical Physics* **148**, 134902 (2018).
- [5] A. Ivlev, H. Löwen, G. Morfill, C. Patrick Royall, *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids* (World Scientific, 2012).
- [6] C. N. Likos, *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications, Structure and Thermodynamics of Ionic Microgels* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).
- [7] R. Piazza, *Soft Matter: The Stuff That Dreams Are Made Of* (Springer Science & Business Media, 2011).
- [8] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, 1991).
- [9] R. Piazza, *Reports on Progress in Physics* **77**, 056602 (2014).
- [10] H. Löwen, *The European Physical Journal Special Topics* **222**, 2727 (2013).
- [11] M. Sullivan, K. Zhao, C. Harrison, R. H. Austin, M. Megens, A. Hollingsworth, W. B. Russel, Z. Cheng, T. Mason, P. M. Chaikin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S11 (2003).
- [12] G. Gompper, C. Bechinger, S. Herminghaus, R. Isele-Holder, U. B. Kaupp, H. Löwen, H. Stark, R. G. Winkler, *The European Physical Journal Special Topics* **225**, 2061 (2016).
- [13] P. K. Bommineni, N. R. Varela-Rosales, M. Klement, M. Engel, *Physical Review Letters* **122**, (2019).
- [14] D. V. Byelov, M. C. D. Mourad, I. Snigireva, A. Snigirev, A. V. Petukhov, H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir* **26**, 6898 (2010).
- [15] M. Fasolo, P. Sollich, *Physical Review E* **70**, (2004).
- [16] W. Härtl, H. Versmold, *The Journal of Chemical Physics* **80**, 1387 (1984).

- [17] S. Iacopini, T. Palberg, H. J. Schöpe, *The Journal of Chemical Physics* **130**, 084502 (2009).
- [18] S. Iacopini, T. Palberg, H. J. Schöpe, *Physical Review E* **79**, (2009).
- [19] N. Schärfl, *Nachweis und Strukturanalyse von kolloidalen Laves-Kristallphasen in binären Kolloidmischungen mit repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen mittels Licht-Pulverdiffraktometrie*, Dissertation, Universität Freiburg, (2018).
- [20] T. Palberg, P. Wette, D. M. Herlach, *Physical Review E* **93**, (2016).
- [21] H. J. Schöpe, O. Marnette, W. van Megen, G. Bryant, *Langmuir* **23**, 11534 (2007).
- [22] H. J. Schöpe, G. Bryant, W. van Megen, *The Journal of Chemical Physics* **127**, 084505 (2007).
- [23] G. L. Hunter, E. R. Weeks, *Reports on Progress in Physics* **75**, 066501 (2012).
- [24] Y. M. Joshi, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **5**, 181 (2014).
- [25] P. J. Lu, D. A. Weitz, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **4**, 217 (2013).
- [26] C. P. Royall, S. R. Williams, *Physics Reports* **560**, 1 (2015).
- [27] E. R. Weeks, *ACS Macro Letters* **6**, 27 (2017).
- [28] S. Gokhale, A. K. Sood, R. Ganapathy, *Advances in Physics* **65**, 363 (2016).
- [29] T. Zykova-Timan, J. Horbach, K. Binder, *The Journal of Chemical Physics* **133**, 014705 (2010).
- [30] P. N. Pusey, W. C. K. Poon, S. M. Ilett, P. Bartlett, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, A29 (1994).
- [31] P. N. Pusey, W. van Megen, *Physical Review Letters* **59**, 2083 (1987).
- [32] P. N. Pusey, W. van Megen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- [33] R. Biehl, *Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2001).
- [34] A. Murakado, A. Toyotama, M. Yamamoto, R. Nagano, T. Okuzono, J. Yamanaka, *Journal of Colloid and Interface Science* **465**, 200 (2016).
- [35] A. Toyotama, M. Yamamoto, Y. Nakamura, C. Yamazaki, A. Tobinaga, Y. Ohashi, T. Okuzono, H. Ozaki, F. Uchida, J. Yamanaka, *Chemistry of Materials* **26**, 4057 (2014).

- [36] J. G. Dash, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1737 (1999).
- [37] R. W. Cahn, *Nature* **413**, 582 (2001).
- [38] Y. Tang, A. J. Armstrong, R. C. Mockler, W. J. O'Sullivan, *Physical Review Letters* **62**, 2401 (1989).
- [39] Y. Tang, A. J. Armstrong, R. C. Mockler, W. J. O'Sullivan, *Phase Transitions* **21**, 75 (1990).
- [40] H.-J. Schöpe, T. Palberg, *Journal of Colloid and Interface Science* **234**, 149 (2001).
- [41] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2. Auflage (Oxford University Press, 2001).
- [42] Otto Stern, *Zeitschrift Für Elektrochemie* 508 (1924).
- [43] J. Lyklema, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **143**, 1 (1983).
- [44] P. Wette, *Eigenschaftskorrelationen in kolloidalen Festkörpern und Fluiden aus optischen Experimenten*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2005).
- [45] H. J. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2000).
- [46] H. Yukawa, *Nippon Sugaku-Buturigakkwai Kizi Dai 3 Ki* **17**, 48 (1935).
- [47] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, D. Hone, *The Journal of Chemical Physics* **80**, 5776 (1984).
- [48] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini, *Physical Review Letters* **74**, 4555 (1995).
- [49] D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg, *Physical Review E* **61**, 5493 (2000).
- [50] W. D. Dozier, H. M. Lindsay, P. M. Chaikin, *J. Phys. Colloques* (1985).
- [51] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Journal of Colloid Science* (1955).
- [52] E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, Y. Fujii, *Physical Review Letters* **62**, 1524 (1989).
- [53] Mark. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, *The Journal of Chemical Physics* **88**, 3286 (1988).
- [54] P. Wette, H. J. Schöpe, *Smart Colloidal Materials* **133**, 88 (2006).
- [55] L. A. Lyon, J. D. Debord, S. B. Debord, C. D. Jones, J. G. McGrath, M. J. Serpe, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19099 (2004).

- [56] M. Stieger, W. Richtering, J. S. Pedersen, P. Lindner, *The Journal of Chemical Physics* **120**, 6197 (2004).
- [57] J. Wu, B. Zhou, Z. Hu, *Physical Review Letters* **90**, (2003).
- [58] J. B. Clarke, J. W. Hastie, L. H. E. Kihlborg, R. Metselaar, M. M. Thackeray, *Pure and Applied Chemistry* **66**, 577 (1994).
- [59] Peter W. Atkins, Julio de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage (WILEY-VCH Verlag, 2006).
- [60] P. Ehrenfest, *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen* 153 (1933).
- [61] K. F. Kelton, A. L Greer, *Nucleation in Condensed Matter* (Elsevier, 2010).
- [62] D. W. Oxtoby, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7627 (1992).
- [63] D. W. Oxtoby, *Accounts of Chemical Research* **31**, 91 (1998).
- [64] Pablo G. Debenedett, *Metastable Liquids: Concepts and Principles* (Princeton University Press, 1996).
- [65] R. P. Sear, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 033101 (2007).
- [66] S. P. Das, *Statistical Physics of Liquids at Freezing and Beyond* (Cambridge University Press, 2011).
- [67] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **9**, 177 (1941).
- [68] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **7**, 1103 (1939).
- [69] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **8**, 212 (1940).
- [70] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 174902 (2005).
- [71] J. Frenkel, *Phys. Z. Sowjetunion* 498 (1932).
- [72] H. W. Wilson, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **50**, 238 (1900).
- [73] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter , B. J. Ackerson, *Physical Review Letters* **57**, (1986).
- [74] M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, T. Palberg, *Physical Review E* **52**, (1995).
- [75] P. N. Pusey, in J. P. Hansen, D. Levesque und J. Zinn-Justin (Ed.) *Liquids, Freezing and Glass Transition. Les Houches Summer School Proceedings*, 1. Auflage (Elsevier Science Ltd., Oxford, 1991).

- [76] F. A. Lindemann, *Physikalische Zeitschrift* **609** (1910).
- [77] M. Born, *The Journal of Chemical Physics* **7**, 591 (1939).
- [78] A. C. Lawson, *Philosophical Magazine* **89**, 1757 (2009).
- [79] H. Löwen, T. Palberg, R. Simon, *Physical Review Letters* **70**, 1557 (1993).
- [80] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Physical Review B* **22**, 3790 (1980).
- [81] Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu , E. Ma, *Physical Review Letters* **87**, (2001).
- [82] J. Daeges, H. Gleiter, J. H. Perepezko, *Physics Letters A* **119**, 79 (1986).
- [83] K. Ito, H. Yoshida, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **174**, 55 (2000).
- [84] E. Villanova-Vidal, T. Palberg, H. J. Schöpe, H. Löwen, *Philosophical Magazine* **89**, 1695 (2009).
- [85] H. Yoshida, J. Yamanaka, T. Koga, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto, *Langmuir* **15**, 2684 (1999).
- [86] N. Lorenz, *Phasenverhalten, Kristallisation und Morphologie ladungsstabilisierter kolloidaler Mischungen*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2010).
- [87] R. Cerbino, V. Trappe, *Physical Review Letters* **100**, (2008).
- [88] F. Giavazzi, D. Brogioli, V. Trappe, T. Bellini, R. Cerbino, *Physical Review E* **80**, (2009).
- [89] W. Härtl, H. Versmold, X. Zhang-Heider, *The Journal of Chemical Physics* **102**, 6613 (1995).
- [90] T. Palberg, E. Bartsch, R. Beyer, M. Hofmann, N. Lorenz, J. Marquis, R. Niu, T. Okubo, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2016**, 074007 (2016).
- [91] M. N. van der Linden, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, *The Journal of Chemical Physics* **138**, 114903 (2013).
- [92] Ch. Beck, W. Härtl, R. Hempelmann, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 8209 (1999).
- [93] A. Meller, J. Stavans, *Physical Review Letters* **68**, 3646 (1992).
- [94] Pablo G. Debenedetti, Frank H. Stillinger, *Nature* **410**, (2001).

- [95] T. Gisler, S. F. Schulz, M. Borkovec, H. Sticher, P. Schurtenberger, B. D'Aguanno, R. Klein, *The Journal of Chemical Physics* **101**, 9924 (1994).
- [96] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *Physical Review E* **80**, (2009).
- [97] C. A. J. Appello, D. Postma, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2. Auflage (A. A. Balkema Publishers, 2005).
- [98] F. J. Millero, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 661 (1995).
- [99] M. Deggelmann, C. Graf, M. Hagenbuechle, U. Hoss, C. Johnner, H. Kramer, C. Martin, R. Weber, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 364 (1994).
- [100] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 4. Auflage (Springer, 2013).
- [101] J. R. Harris, C. Roos, R. Djalali, O. Rheingans, M. Maskos, M. Schmidt, *Micron* **30**, 289 (1999).
- [102] J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, P. R. Couchman, *Macromolecules* **16**, 589 (1983).
- [103] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces* (Wiley-VSH Verlag & Co. KGaA, 2003).
- [104] N. Scholz, T. Behnke, U. Resch-Genger, *Journal of Fluorescence* **28**, 465 (2018).
- [105] H.-U. Kim, K.-H. Lim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **235**, 121 (2004).
- [106] B. R. Vijayendran, *Journal of Applied Polymer Science* **23**, 893 (1979).
- [107] E. Hecht, *Optik*, 6. Auflage (De Gruyter, 2014).
- [108] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Dover Publications Inc., 1976).
- [109] J. K. G. Dhont, *Introduction to the Dynamics of Colloids* (Elsevier Science B.V., 1996).
- [110] A. W. Lederer, *Stabile und metastabile kolloidale Hartkugel-Fluide: Interne Struktur, Kristallnukleation und Kristallwachstum im Ortsraum*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2015).
- [111] Institut für Physikalische Chemie, *Strukturuntersuchungen an kolloidalen Lösungen: Lichtstreuung an Latexpartikeln (Versuchsvorschrift)*, KIT Institut für Physik, (2019).
- [112] G. Nägele, *The Physics of Colloidal Matter* (AMAS lecture Notes, 2004).
- [113] H. Löwen, *Physics Reports* **237**, 249 (1994).

- [114] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie: eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 8. überarb. und aktualisierte Auflage (Springer Spektrum, Berlin, 2013).
- [115] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2. Auflage (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978).
- [116] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (W. H. Freeman and Company, 1963).
- [117] P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen (1918).
- [118] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, J. Appl. Cryst. **11**, 102 (1978).
- [119] J. I. Langford, D. Louër, Journal of Applied Crystallography **15**, 20 (1982).
- [120] A. L. Patterson, Physical Review **56**, 978 (1939).
- [121] F. H. Chung, D. K. Smith, *Industrial Applications of X-Ray Diffraction* (Typlor & Francis Group, 1999).
- [122] C. Sinn, R. Niehüser, E. Overbeck, T. Palberg, Particle & Particle Systems Characterization **16**, 95 (1999).
- [123] B. J. Frisken, Applied Optics **40**, 4087 (2001).
- [124] A. G. Mailer, P. S. Clegg, P. N. Pusey, Journal of Physics: Condensed Matter **27**, 145102 (2015).
- [125] W. Brown, *Dynamic Light Scattering - The Method and Some Applications* (Clarendon Press, 1993).
- [126] A. Scotti, W. Liu, J. S. Hyatt, E. S. Herman, H. S. Choi, J. W. Kim, L. A. Lyon, U. Gasser, A. Fernandez-Nieves, The Journal of Chemical Physics **142**, 234905 (2015).
- [127] H. Schnablegger, Y. Singh, *The SAXS Guide - Getting Acquainted with the Principles*, 4. Auflage (Anton Paar GmbH, Graz, 2017).
- [128] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen, P. R. Jemian, Metallurgical and Materials Transactions A **41**, 1151 (2010).
- [129] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [130] I. Breßler, J. Kohlbrecher, A. F. Thünemann, Journal of Applied Crystallography **48**, 1587 (2015).
- [131] Peter W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie* (John Wiley & Sons, 2006).

- [132] Sigma Aldrich, The Reporter Supelco® - A Technical Newsletter for Analytical & Chromatography, Vol. 24.5 (2018).
- [133] K. Langeheinecke, P. Jany, G. Thieleke, *Thermodynamik Für Ingenieure* (Vieweg+Teubner Verlag, 2011).
- [134] Sicherheitsdatenblatt Isopropanol, gsd-deutschland.de, abgerufen am 13. November 2018.
- [135] Stoffdatenblatt Isopropanol aus der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 13. November 2018.
- [136] Stoffdatenblatt Fused silica index matching liquid 50350 Cargille Laboratories, Inc (2018).
- [137] Stoffdatenblatt Silikonöl AR 200 Sigma Aldrich CAS 63148-58-3 (2018).
- [138] H. J. Eichler, H. D. Kronfeldt, J. Sahm, *Wellenoptik - Beugungsversuche mit Laserlicht* (Springer, 2015).
- [139] I. N. Bronshtein, K. A. Semendyayev, G. Musiol, H. Mühlig, *Handbook of Mathematics*, 6. Auflage (Springer, 2015).
- [140] T. Palberg, J. Kottal, T. Loga, H. Hecht, E. Simnacher, F. Falcoz, P. Leiderer, *Journal de Physique III* 15 (1994).
- [141] J. F. Joanny, *Journal of Colloid and Interface Science* **71**, 622 (1979).
- [142] M. Joanicot, M. Jorand, P. Piéranski, F. Rothen, *Journal de Physique* **45**, 1413 (1984).
- [143] E. Dubois-Violette, P. Pieranski, F. Rothen, L. Strzelecki, *Journal de Physique* **41**, 369 (1980).
- [144] P. Pieranski, *Contemporary Physics* **24**, 25 (1983).
- [145] L. Seufert, *Präzisionsmessung effektiver Ladungen von kolloidalen Partikeln*, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2018).
- [146] T. Decker, *Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper in der Nähe des Glasübergangs*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (1998).
- [147] L. Shapran, M. Medebach, P. Wette, T. Palberg, H. J. Schöpe, J. Horbach, T. Kreer, A. Chatterji, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **270–271**, 220 (2005).
- [148] D. J. Crowley, *Lichtstreuuntersuchungen an kolloidalen Fluiden und Festkörpern*, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2017).
- [149] T. Palberg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, R323 (1999).

- [150] M. Hofmann, *Messung von Kristallwachstumsgeschwindigkeiten kolloidaler Suspensionen mit Bragg-Mikroskopie*, Masterarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2018).
- [151] J. Rack-Helleis, *Entwicklung und Realisierung eines Heizkörpers zum Einsatz am Lichtmikroskop*, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2017).
- [152] J. Liu, H. J. Schöpe, T. Palberg, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 5901 (2002).
- [153] P. Wette, H.-J. Schöpe, J. Liu, T. Palberg, *Trends in Colloid and Interface Science XVI* 264 (2004).
- [154] E. Wigner, *Transactions of the Faraday Society* **34**, 678 (1938).
- [155] B. Surer, H. G. Katzgraber, G. T. Zimanyi, B. A. Allgood, G. Blatter, *Physical Review Letters* **102**, (2009).
- [156] S. D. Wilke, J. Bosse, *Physical Review E* **59**, 1968 (1999).
- [157] B. J. Ackerson, N. A. Clark, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **118**, 221 (1983).
- [158] Y. Tomita, T. Seki, N. Fukaya, S. Nishikawa, N. Sato, M. Imai, M. Suko, M. Takaki, Y. Aoyama, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka, K. Tsukamoto, Y. Inatomi, *International Journal of Microgravity Science and Application* **35**, (2018).
- [159] T. Palberg, K. Streicher, *Nature* **367**, 51 (1994).
- [160] P. Wette, H. J. Schöpe, *Physical Review E* **75**, (2007).
- [161] X. Y. Liu, *Journal of Chemical Physics* **112**, (2000).
- [162] S. Herminghaus, *Science* **282**, 916 (1998).
- [163] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Physical Review Letters* **86**, 5534 (2001).
- [164] R. Niu, S. Heidt, R. Sreij, R. I. Dekker, M. Hofmann, T. Palberg, *Scientific Reports* **7**, 17044 (2017).
- [165] D. Botin, *Colloidal Dynamics from Super-Heterodyne Light Scattering Experiments*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2019).
- [166] B. Cabane, J. Li, F. Artzner, R. Botet, C. Labbez, G. Bareigts, M. Sztucki, L. Goehring, *Physical Review Letters* **116**, (2016).
- [167] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 10981 (2002).

Danksagung

Ein riesiges Dankeschön möchte ich meinem Doktorvater und Förderer für die außergewöhnliche Betreuung aussprechen, bei der er mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Ganz besonders dankbar bin ich für jedes Mal, dass er mich ins Ungewisse schickte, mit dem Vertrauen, dass ich selbst die Lösung und dadurch letztendlich auch mein wissenschaftliches Selbstvertrauen finden würde. Ebenso möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Co-Betreuer für seine Unterstützung und den wertvollen wissenschaftlichen Input bedanken.

Mein herzlichster Dank gilt auch den Menschen, die täglich mit mir und neben mir gearbeitet haben und ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre. Es war mir eine Freude zur Arbeit zu kommen und diese Menschen anzutreffen, mit denen man mit Spaß zur Sache ging, wissenschaftlich erkenntnisreiche Diskussionen haben konnte und Hilfe bekam, wenn man sie brauchte. Ich möchte auch den Studenten danken, die nur eine limitierte Zeit bei uns waren und die ich betreuen durfte, oder die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Außerdem gehören dazu auch die DAAD-Studenten, die über das IAESTE-Programm aus aller Welt zu uns kamen.

Insbesondere zu Beginn meiner Zeit in der Arbeitsgruppe, aber auch währenddessen gab es einige besondere Menschen, die mir Ratgeber, Ansprechpartner oder Kooperationspartner waren. Vielen Dank für eure Unterstützung!

Dank eines Stipendiums im Rahmen des Postdoctoral Fellowship Programms JSPS des DAAD konnte ich einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt in Japan machen. Meinen dortigen Kooperationspartnern und Gastgebern und der ganzen Arbeitsgruppe der Nagoya City University möchte ich ganz herzlich danken. Während meines Aufenthalts wurde ich herzlich aufgenommen und konnte sehr viel lernen, darüber hinaus war jeder wissenschaftliche Austausch über den Pazifik immer eine Freude. Arigatō!

Ich möchte mich auch für die Unterweisung und technische Unterstützung am Transmissionselektronenmikroskop bedanken. Auch bei der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physik möchte ich mich für die exzellenten Arbeiten und die tolle Zusammenarbeit bedanken.

Der Graduiertenschule MAINZ möchte ich sowohl für die finanzielle Unterstützung (DFG/GSC 266) und die vorgegebenen Strukturen für eine Promotion danken, als auch die Möglichkeiten mich bei vielen Themen neben der Naturwissenschaft fortzubilden. Ebenso möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Schmelzprojektes bedanken (DFG PA 459/19).

Ein besonderes Dankeschön gilt meiner Familie. Sie haben mir den Weg zur Promotion bereitet und mir bei Erfolgen und Misserfolgen beiseite gestanden. Ich danke meinen aufopfernden Eltern und meiner liebevollen Schwester. Und ich danke meinem Ehemann, der mit mir die Freude an der Wissenschaft teilt, mich versteht und in jeglicher Hinsicht unterstützt. Im weiteren Sinne gehören auch meine Freunde zu meiner Familie, sie haben mir immer gut zugesprochen und viel positive Abwechslung in den Alltag gebracht wofür ich sehr dankbar bin. Ganz besonders möchte mich auch für die riesige Unterstützung beim Korrekturlesen danken!