#### INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

# Einfluss des Vernetzungsgrades auf Gestalt und Wechselwirkungen von Polystyrol-Mikrogelen

vorgelegt von Jochen Schneider aus Tübingen

2016



Institut für Physikalische Chemie

## Vorsitzender des Promotionsausschusses

Prof. Dr. Stefan Weber

#### Referenten

Prof. Dr. Eckhard Bartsch

Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich

#### Datum der Promotion

04.07.2016

Die Zeit heilt alle Wunder
Wenn du sie gut verschnürst
Bind nur die Stelle gut ab
bis du es gar nicht mehr spürst
Du weißt ein Feuer geht aus
wenn du es länger nicht schürst
Und du weißt, dass du besser
an alten Wundern nicht rührst.

Wir sind Helden

# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Eckhard Bartsch für die Bereitstellung des Themas, die fruchtbaren Diskussionen der Ergebnisse sowie seine allgemeine Unterstützung während dieser Promotion.

Herrn Prof. Dr. Christian Friedrich danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachten sowie seine Unterstützung bei der Interpretation der rheologischen Messungen.

Bei Herrn Prof. Dr. Burchard möchte ich mich für seine Unterstützung bei der Interpretation manch unerwarteter Streukurve bedanken. Auch dass er mich an seinem reichen Wissensschatz über die Historie der Streumethoden und der Polymerchemie in Freiburg und auf der Welt hat teilhaben lassen, hat sehr zu meiner Motivation beigetragen.

Dem IRTG/Soft Matter Science danke ich für die finanzielle Unterstützung sowie die Diskussionsplattform und die Ermöglichung diverser Konferenzbesuche. Mein Besonderer Dank gilt hier der Koordinatorin Birgitta Zovko, die mir mit Rat, Tat und viel Lebensfreude jederzeit unterstützend zur Seite stand.

Darüber hinaus möchte ich mich noch bei Heidi Moschallski für die Synthese der Teilchen und bei Ottilie Thorwart für ihre Unterstützung bei der Charakterisierung bedanken. An dieser Stelle möchte ich auch meinen B.Sc./M.Sc. und Staatsexamensstudierenen Philipp, Roland und Anna danken, die mir vieles an Arbeit abgenommen haben. Ohne ihre Beiträge wäre diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen. Auch der Serviceabteilungen der Universität Freiburg und im besonderen Ralf Thomann und Klaus Hasis gilt mein Dank für die TEM-Aufnahmen der verwendeten Partikel bzw. die Unterstützung im Umgang mit dem verwendeten Rheometer.

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich dem gesamten Arbeitskreis und das Team \*oschi für produktive Diskussionen, unterhaltsame Gespräche, lebenswichtige Kaffeepausen und lustig bis nerdige Feierabendbeschäftigungen. Ohne euch hätte ich diese

Zeit bei weitem nicht so gut überstanden, weshalb ich euch, Malte, Steffi, Dominik, Simon, Nicole, Vasilii, Marcel  $\longleftrightarrow$  Joschua, kurz (in chronologischer Reihenfolge) danken möchte. Zudem möchte ich auch die anorganische Erholungszone nicht vergessen, die dafür gesorgt hat, dass es (zumindest einmal die Woche) guten Kaffee gab. Auch nicht vergessen möchte ich mein persönliches DB-Informationszentrum, das stets kurzweilige ICE-Pendeleien und die Versorgung mit Tagesthemen sowie Nachrichten aus dem Saarland garantiert hat.

Zuallerletzt gilt mein wohl größter Dank meinen Eltern. Ohne euch hätte ich es nie soweit geschafft. Vielen Dank für eure Liebe und Unterstüzung und dass ihr dazu beigetragen habt, dass ich der Mensch sein darf, der ich heute bin. Dasselbe gilt auch für meine Frau. Wir sind schon gemeinsam durch so manche Höhe und Tiefe gegangen und haben uns auch während des (zeitgleichen) Zusammenschreibens unserer beider Arbeiten gegenseitig ertragen. Vielen Dank dafür.

Ohne all diese Menschen wäre diese Arbeit in der vorliegenden Art und Weise nicht möglich gewesen.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einf	ührung	S	1	
2	The	oretisc	he Grundlagen	5	
	2.1	Kolloi	de als Modellsystem für Atome	5	
	2.2	Wechs	selwirkungen kolloidaler Partikel	6	
		2.2.1	Born-Repulsion und Van-der-Waals-Attraktion	7	
		2.2.2	Ladungsstabilisierung	7	
		2.2.3	Sterische Stabilisierung	9	
		2.2.4	Wechselwirkungen harter und weicher Kugeln	10	
		2.2.5	Depletion-Wechselwirkungen	11	
	2.3	Phase	nverhalten repulsiver Systeme	16	
	2.4	2.4 Phasenverhalten von Kolloid-Polymer-Mischungen			
	2.5				
	2.6	2.6 SLS – Statische Lichtstreuung			
		2.6.1	$Der\ Partikelformfaktor-P(q)\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$	31	
		2.6.2	Der statische Strukturfaktor $S(q)$ und die Paarkorrelationsfunk-		
			tion $g(r)$	38	
		2.6.3	Der gemessene statische Strukturfaktor polydisperser Systeme		
			$S^{\scriptscriptstyle M}(q)$	41	
		2.6.4	Strukturfaktoren von polymerinduzierten Aggregaten	43	
	2.7	Dynar	nische Lichtstreuung - DLS	44	
		2.7.1	Bestimmung von Intensitäts- und Feldautokorrelationsfunktionen	44	
		2.7.2	Kurzzeitdynamik verdünnter und konzentrierter Systeme	46	
	2.8	Korrel	ktur von Mehrfachstreuung	51	
	2.9	Grund	llagen der rheologischen Bestimmung von Wechselwirkungspoten-		
tialen				54	

3	Mat	erialie	n und Methoden	59
	3.1	Verwe	ndete Materialien und physikalische Konstanten	59
	3.2	Synthe	ese und Aufarbeitung der PS-Mikrogele	61
	3.3	Name	nsgebung der verwendeten Partikelsysteme	63
	3.4	Probe	npräparation	63
	3.5	Statis	che Lichtstreumessungen	65
		3.5.1	Bestimmung der Formfaktoren	66
		3.5.2	Bestimmung der Strukturfaktoren für Proben in 2-EN	67
	3.6	Dynar	nische Lichtstreuung	68
		3.6.1	Bestimmung der hydrodynamischen Radien und $\mathrm{D}_{\scriptscriptstyle{0}}$	69
		3.6.2	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten konzentrierter Proben .	70
		3.6.3	Mehrfachstreukorrigierte SLS	70
	3.7	Viskos	simetrie	72
	3.8	Rheole	ogie	73
4	Erg	ebnisse	und Diskussion	<b>7</b> 5
	4.1	Vernet	tzungsgradreihe	75
		4.1.1	Charakterisierung der ungequollenen Partikel in Wasser	76
		4.1.2	Untersuchung verdünnter Proben gequollener Partikel	84
		4.1.3	Analyse des Phasenverhaltens	100
		4.1.4	Rheologische Bestimmung der Wechselwirkungsparameter	105
		4.1.5	Vergleich der Struktur konzentrierter Proben mit Vorhersagen	
			für harte Kugeln	110
		4.1.6	Untersuchung des Einflusses des Mikrogelcharakters auf das Dif-	
			fusionsverhalten	118
	4.2	Aggre	gationsexperimente zur Quantifizierung des Depletioneffekts	127
		4.2.1	Bestimmung der Aggregationskonzentration	128
		4.2.2	Mikrostruktur der Aggregate	138
		4.2.3	Abschließende Einordnung der Ergebnisse der Aggregationsexpe-	
			rimente	148
5	Zus	ammer	nfassung und Ausblick	151
Α	Anh	ang		157

A.1	Verwendete Akronyme der Partikelbenennung	157
A.2	Übersicht der Charakterisierung	158
A.3	Einwaagen der Synthesen	162
A.4	Kalibrierung der 3D-DLS-Anlage	164
A.5	Beispiele für unvollständige Homogenisierung	165
A.6	Formfaktoranpassungen der ungequollenen Proben	167
A.7	RDG-Anpassungen wässriger Proben	168
A.8	Hydrodynamische Radien der Wasserproben	169
A.9	Formfaktoren der 150 nm-Reihe in Toluol	170
A.10	Hydrodynamischen Radien der gequollenen Partikel in Toluol	171
A.11	Berechnung des Quellungsgrads im Kern-Schale-Modell $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	172
A.12	Vergleich der Reaktionskinetik von Batchsynthesen	174
A.13	Phasendiagramme der übrigen Partikelsysteme	176
A.14	Härtebestimmung der übrigen Partikelsysteme	179
A.15	$R_{\mbox{\scriptsize eff}}\mbox{-Bestimmung}$ der übrigen Partikelsysteme in 2-EN $\mbox{\ }\dots\mbox{\ }\dots$	181
A.16	$D_0\text{-Bestimmung}$ der übrigen Partikelsysteme in 2-EN $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	184
A.17	Diffusionskoeffizienten in 2-EN	186
A.18	Viskositätsbestimmung von PS-Lösungen in 2-EN	188
A.19	Aggregationsverhalten der Kolloid-Polymer-Mischungen für $\delta=0.02$	189
A.20	Hintergrundbestimmung in Kolloid-Polymer-Mischungen	190
A.21	$S(q)$ der übrigen Kolloid-Polymer-Mischungen $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	191
A.22	Verwendete Software	192
Abkürz	ungsverzeichnis	193
Abbildı	ıngsverzeichnis	199
Tabelle	nverzeichnis	205
Literati	urverzeichnis	207

# 1. Einführung

Der Begriff Kolloid (von griechisch für Leim) wurde in der Mitte des 19ten Jahrhunderts durch Thomas Graham geprägt, der ihn zur Beschreibung einer Klasse leimartiger, schwer zu filtrierender Substanzen einführte. [1] Es dauerte jedoch bis zum Beginn des 20ten Jahrhunderts bis der Aufbau und die Eigenschaften solch kolloidaler Systeme erklärt werden konnten. Entscheidend waren dafür die Entwicklung der Ultramikroskopie durch Zsigmondy [2] (Nobelpreis 1905) und die Arbeiten von Einstein und Smulochowski zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens kolloidaler Partikel mittels Brown'scher Molekularbewegung. [3]

Nach der heutigen Definition durch die IUPAC<sup>1</sup> bezeichnet ein kolloidales System ein Gemisch aus einer kontinuierlichen und einer diskontinuierlichen Phase, wobei die diskontinuierliche Phasen eine Größe von  $1-1000\,\mathrm{nm}$  in mindestens einer Dimension aufweist. [4] Dazu zählen synthetische Polymerpartikel, Nanoteilchen und Feinstäube sowie biologische Materialien wie Enzyme, Viren oder Bakterien, aber auch Schäume mit entsprechenden Porengrößen. Von besonderem Interesse sind die sog. kolloidalen Dispersionen, d. h. Systeme, in denen eine feste Phase von kolloidaler Größe in einer flüssigen Phase verteilt ist. Solch kolloidale Dispersionen finden eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. in Farben und Lacken oder als Modellsysteme in der Wissenschaft. Für die akademische Anwendung wurde in der zweiten Hälfte des 20ten Jahrhunderts der Fokus der Synthese vor allem auf Modellsysteme für harte Kugeln ausgerichtet. Klassische Vertreter sind z. B. Polymethylmethacrylat-Partikel (PMMA-Partikel)<sup>[5, 6, 7]</sup> oder silicabasierte Systeme. [8, 9] Mit diesen wurde eine Vielzahl von theoretischen Vorhersagen für harte Kugeln experimentell getestet. Als Beispiel sei an dieser Stelle das Kristallisationsverhalten von harten Kugeln<sup>[10, 11, 12]</sup> oder die Dynamik von Gläsern angeführt.<sup>[13, 14, 15, 16]</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

Heutzutage existieren Synthesepfade für kolloidale Partikel aus unterschiedlichsten Materialien mit unterschiedlichsten Eigenschaften. Für diese Arbeit sind vor allem die sog. Mikrogele<sup>2</sup> von Bedeutung. Mikrogele besitzen die Eigenschaft, dass sie in einem guten Lösungsmittel quellen, ohne dabei ihre (i.d.R. sphärische) Form zu verlieren.

Ein klassischer Vertreter sind Poly(N-isopropylacrylamid)-Mikrogele (PNIPAM-Mikrogele), da deren Quellung einfach über den pH oder die Temperatur gesteuert werden kann. Zudem sind sie in der Lage, kleine Moleküle aufzunehmen, die sie beim Quellen wieder freisetzen. Dies macht sie zum Beispiel für pharmazeutische Anwendungen oder zum Aufbau von Funktionsmaterialien interessant. PNIPAM-Mikrogele weisen eine inhomogene Vernetzung auf, mit einer starken Vernetzung im Zentrum der Partikel, die nach außen hin abnimmt. Dies führt zu einer inhomogenen Quellung der Partikel und einer Weichheit bzw. Kompressibilität, die zum Teil starke Abweichungen vom Verhalten harter Kugeln verursacht. Polystyrol-Mikrogele (PS-Mikrogele) hingegen konnten als Modellsystem für harte Kugeln etabliert werden. Partikeln, die eine Vernetzungsstelle pro 10 bzw. pro 50 Styroleinheiten aufwies (1:10-, 1:50-vernetzt).

In den letzten Jahren stellte sich jedoch heraus, dass unter gewissen Bedingungen auch für PS-Mikrogele Abweichungen vom Verhalten harter Kugeln beobachtet werden können. Dies gilt vor allem für Kolloid-Polymer Mischungen, die z. B. industriell in Dispersionsfarben eingesetzt oder für die wissenschaftliche Untersuchung der Glasdynamik verwendet werden.<sup>[24]</sup>

Durch die Zugabe von Polymer zu einer Kolloid-Dispersion können mittels des sog. Depletion-Effekts attraktive Wechselwirkungen zwischen den Kolloidpartikeln eingeführt werden. [25, 26] Dies kann unter anderem dazu genutzt werden, kolloidale Gläser zu schmelzen und bei weiterer Zugabe auch wieder zu verfestigen. [24, 27] Von unserer Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass für dieses wiedereinkehrende Schmelzen im

 $<sup>^2\</sup>mathrm{Ein}$  Mikrogel bezeichnet ein dreidimensionales, chemisch gebundenes Polymernetzwerk von kolloidaler Größe

Falle von PS-Mikrogelen deutlich höhere Polymerzugaben notwendig sind, als z. B. in einem entsprechenden PMMA-System. Zudem können mit PS-Mikrogelen fließfähige Dispersionen bei sehr viel höheren Volumenbrüchen realisiert werden, als es mit anderen Modellsystemen der Fall ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass diese Verschiebung zu höheren Polymerkonzentrationen bzw. zu höheren Volumenbrüchen im wesentlichen vom Vernetzungsgrad der Mikrogele abhängt. [28, 29, 30]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher untersucht werden, in wieweit kleine Abweichungen vom harten Kugelverhalten gefunden bzw. durch die Synthese gezielt eingestellt werden können. Hierfür wurde eine Serie von PS-Mikrogelen unterschiedlicher Größe (im Bereich von  $140 - 300 \,\mathrm{nm}$ ) und Vernetzung (im Bereich von  $10 - 100 \,\mathrm{Styroleinhei-}$ ten zwischen den Vernetzungspunkten) untersucht. Zusätzlich wurden exemplarisch an einem der 1:75-vernetzten Systeme die Reaktionsbedingungen (Ansatzgröße und Polymerisationsart) variiert, um zu überprüfen, wie diese die Partikeleigenschaften beeinflussen. Das Augenmerk lag dabei auf der inneren Struktur der Partikel, ihrer Weichheit sowie strukturellen und dynamischen Eigenschaften. Die beschriebenen Eigenschaften konnten mit Hilfe von statischen und dynamischen Lichtstreuexperimenten sowie rheologischen Messungen untersucht werden. Ziel war die Einordnung der PS-Mikrogele zwischen den (harten) PMMA- und (weichen) PNIPAM-Partikeln. Zudem sollte ein System konzipiert und charakterisiert werden, das für die quantitative Bestimmung der polymervermittelten Wechselwirkungen zwischen PS-Mikrogelen verwendet werden kann, um den Einfluss des Vernetzungsgrades auf diese Wechselwirkungen genauer zu untersuchen. Hierfür wurden Aggregationsexperimente an Partikeln unterschiedlicher Größe und Vernetzung durchgeführt und es wurde der Einfluss der Vernetzung auf das Aggregationsverhalten untersucht.

# 2. Theoretische Grundlagen

Im Nachfolgenden sollen die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, in komprimierter Form dargestellt werden. Die Kapitel 2.1 und 2.2 gehen auf die mikroskopischen Eigenschaften von Kolloidpartikeln ein, mit Fokus auf deren Wechselwirkungen. Die nachfolgenden Kapitel 2.3 und 2.4 erläutern, inwieweit diese Wechselwirkungen das makroskopisches Verhalten und somit das Phasenverhalten steuern. Das Kapitel 2.5 wiederum widmet sich den Grundlagen der Lichtstreuung die zur Untersuchung der Kolloiddispersionen verwendet wurden, wobei in 2.6 und 2.7 gezielt auf die Möglichkeiten der statischen und dynamischen Lichtstreuung eingegangen wird. In Kapitel 2.8 werden zudem explizit die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Mehrfachstreukorrektur behandelt. Abschließend wird in Kapitel 2.9 das rheologische Verhalten von Kolloiddispersionen erläutert und beschrieben, wie daraus eine Abschätzung der Wechselwirkungsparameter möglich ist.

# 2.1. Kolloide als Modellsystem für Atome

Da dispergierte Kolloide deutlich größer sind als die Lösungsmittelmoleküle, die sie umgeben, können sie als Objekte in einem strukturlosen Medium beschrieben werden. Dies steht in Analogie zu Atomen, die sich im (strukturlosen) Vakuum befinden. Wie bei Atomen lassen sich die kolloidalen Wechselwirkungen zudem als Summe effektiver Paarpotentiale auffassen. Aus diesem Grund weisen kolloidale Dispersonen ein mit Atomen vergleichbares thermodynamisches Verhalten auf. Diese Atom-Kolloid-Analogie<sup>[31, 32, 33]</sup> kann verwendet werden um typische atomare Eigenschaften wie die Struktur von Flüssigkeiten<sup>[34]</sup>, Kristallen<sup>[11]</sup> und Gläsern<sup>[35]</sup> oder Phasenübergänge im Allgemeinen<sup>[10]</sup> mit Hilfe einfacher Mittel zu untersuchen. Der Vorteil der Kolloidpartikel gegenüber atomaren Systemen liegt in der Vergleichbarkeit ihrer Größe mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, weshalb sie sich leicht mit lichtmikroskopischen Methoden oder der

Lichtstreuung untersuchen lassen. Bedingt durch ihre Größe bewegen sie sich zudem rund 10<sup>9</sup>-mal langsamer als atomare Systeme, was die Untersuchung von kinetischen Effekten wie der Kristallisationskinetik<sup>[11, 23]</sup> oder das Erstarren von metastabilen Fluiden zu Kristallen und Gläsern<sup>[36]</sup> vereinfacht.

Zusätzlich kommt hinzu, dass sich die Paarpotentiale synthetischer Kolloide leichter variieren lassen als im Falle atomarer Systeme. Im Falle der Letzteren wird die Wechselwirkung ausschließlich durch quantenmechanische Effekte definiert, wohingegen sich die Wechselwirkungen zwischen Kolloidpartikeln leicht über deren Synthese und ihre chemische Umgebung (Lösungsmittel, Elektrolytkonzentration, Polymerzugabe, usw.) einstellen lassen.

Gängige Modellsysteme stellen Harte-Kugel-Systeme dar. Diese lassen sich z. B. durch eine dichte sterische Stabilisierungsschicht (vgl. Kap. 2.2.3) oder eine elektrostatische Stabilisierung (vgl. Kap. 2.2.2) bei hoher Salzkonzentration realisieren. Eine Besonderheit bildet die Klasse der Mikrogelsysteme. In gequollenem Zustand können sie vom Verhalten idealer harter Kugeln erheblich abweichen. Je nach Vernetzungsgrad können sie z. B. Weichheit und/oder Porosität aufweisen, was Einfluss auf ihre thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften hat. Zudem kann es je nach Reaktivität des Vernetzers im Vergleich zum eingesetzten Monomer zu einer Inhomogenität des inneren Aufbaus der Partikel kommen, was ebenfalls einen Beitrag zu den Wechselwirkungen bzw. der Durchspülung der Partikel liefern kann.

# 2.2. Wechselwirkungen kolloidaler Partikel

Wie bereits erwähnt wird das thermodynamische Verhalten einer Kolloiddispersion von den Wechselwirkungen der dispergierten Partikel bestimmt. "Nackte" Partikel weisen dabei starke attraktive Wechselwirkungen auf (vgl. Kap. 2.2.1) und müssen daher gegen Aggregation stabilisiert werden. Die klassischen Stabilisierungsmethoden werden darum kurz in den Kapiteln 2.2.2 und 2.2.3 vorgestellt. Anschließend werden weitere, für diese Arbeit relevante Wechselwirkungspotentiale eingeführt. Die folgende Ausführung basiert im Wesentlichen auf den Darstellungen in [32, 37, 38].

# 2.2.1. Born-Repulsion und Van-der-Waals-Attraktion

Aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses weisen nicht-stabilisierte Kolloidpartikel starke attraktive Wechselwirkungen auf. Die Wichtigste stellt die kurzreichweitige Van-der-Waals-Anziehung (VdW-Anziehung) dar. Sie wird durch die Wechselwirkungen zwischen induzierten Dipolmomenten beschrieben und hängt vom Abstand r zwischen den Partikeln, ihrem Radius R und der Hamaker-Konstante A gemäß

$$V(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln\left(1 - \frac{4R^2}{r^2}\right) \right]$$
 (2.1)

ab. Während der Term in eckigen Klammern einen Geometrieterm für Kugel-Kugel-Wechselwirkungen darstellt, charakterisiert die Hamaker-Konstante die frequenzabhängige Polarisierbarkeit der dispergierten Partikel und somit die Stärke der induzierten Dipole. Weisen Dispersionsmedium und Kolloidpartikel dieselbe Polarisierbarkeit auf, $^3$  gilt A=0 und VdW-Wechselwirkungen sind vernachlässigbar.

Kommen sich die Partikel zu nahe, d. h. wird der Abstand r zwischen ihnen kleiner als 2R, beginnen die Elektronenhüllen der beiden Partikel zu überlappen. Da dies Aufgrund des Pauli-Prinzips quantenmechanisch verboten ist, tritt für r < 2R eine starke Repulsion auf. Diese Repulsion wird allgemein auch als Born-Repulsion bezeichnet. Durch die Kombination aus VdW-Anziehung und Born-Abstoßung bildet sich ein Potentialminimum im Abstand 2R aus, das um ein Vielfaches stärker als  $k_BT$  ist und somit zu einer irreversiblen Aggregation führen würde. Um dies zu verhindern, müssen Kolloidpartikel stabilisiert werden, d. h. es muss verhindert werden, dass sie sich auf einen Abstand annähern können, in dem die VdW-Attraktion zum Tragen kommt.

# 2.2.2. Ladungsstabilisierung

Im Falle der Ladungsstabilisierung werden die kolloidalen Partikel mittels Anionen oder Kationen stabilisiert, die an der Partikeloberfläche gebunden sind. Klassische Vertreter sind z. B. Polystyrol-Partikel in Wasser. Auch die in dieser Arbeit verwendeten Mikrogele sind direkt nach der Synthese ladungsstabilisiert. Die Ladungen stammen in

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Dies ist immer dann der Fall, wenn die Brechungsindizes der beiden Materialien identisch sind.

diesem Fall von adsorbierten Seifenmolekülen und den ionischen Gruppen des Starters.

Das so erzeugte Oberflächenpotential führt dazu, dass die im Dispersionsmedium vorhandenen Elektrolyte eine elektrostatische Doppelschicht um die Kolloidpartikel bilden. Auf diese Weise kann die Ladungsneutralität der Lösung erhalten bleiben (siehe Abb. 2.1).

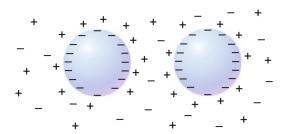


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Ladungsstabilisierung. Durch Ladungen an der Partikeloberfläche bildet sich eine elektrostatische Doppelschicht aus. Um Ladungsneutralität in der Lösung herzustellen, besteht diese hauptsächlich aus Gegenionen. Nähern sich zwei Partikel an, überlappen deren Doppelschichten, was zur Repulsion führt. Entnommen aus [39].

Nähern sich nun zwei Partikel an, überlappen ihre elektrostatischen Doppelschichten. Dies verursacht eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration und somit zu eine Erhöhung des osmotischen Druckes. Da dies thermodynamisch ungünstig ist, führt dies zu einer repulsiven Barriere, die der VdW-Attraktion vorgelagert ist.

Mathematisch lässt sich dies über die DLVO-Theorie (benannt nach ihren Begründern Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) als Differenzialgleichung des elektrischen Potentials beschreiben. Diese lässt sich mit verschiedenen Näherungen analytisch lösen. Für nahezu vollentsalzte Dispersionen folgt z. B.:

$$V(r) = \frac{q_e^2}{\varepsilon r} \exp(-k_e r) \qquad \text{für } r \le 2R.$$
 (2.2)

Hierbei beschreibt  $q_e$  die effektive Ladung des Partikels und der Abschirmparameter  $k_e$  hängt von der Teilchenzahldichte  $\rho_{N,j}$  sowie der Ladung  $q_j$  der vorhandenen Ionen ab:

$$k_e^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon k_B T} \sum_j \rho_{N,j} q_j^2. \tag{2.3}$$

## 2.2.3. Sterische Stabilisierung

Eine alternative Stabilisierungsart, die vor allem in organischen Medien ihre Anwendung findet, stellt die sterische Stabilisierung dar. Hierbei wird die Stabilität durch Polymerketten garantiert, die auf der Oberfläche der Partikel angebracht sind. [40] Dies ist entweder durch eine kovalente Anbindung oder durch Adsorption möglich. Wie in Abb. 2.2 gezeigt, quillt diese Polymerschicht in einem guten Lösungsmittel. Abhängig von der Lösungsmittelgüte und der Belegungsdichte strecken sich die Kettenenden dabei in Richtung Dispersionsmedium ("Bürsten") oder falten sich zurück und bilden Knäuel ("Mushrooms").

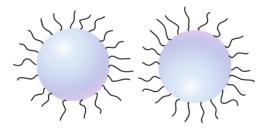


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung. Polymerketten auf der Partikeloberfläche quellen in einem guten Lösungsmittel und strecken sich nach außen. Überlappen die Stabilisierungsschichten, büßen die Polymerketten Bewegungsfreiheitsgrade ein, was zur Repulsion führt. Entnommen aus [39].

Nähern sich nun zwei Partikel an, beginnen ihre Stabilisierungsschichten zu überlappen. Die damit verbundene Erhöhung der Konzentration an Polymersegmenten im Überlappungsvolumen führt, in Analogie zur Ladungsstabilisierung, zu Repulsion. Das detaillierte Wechselwirkungspotential der sterischen Stabilisierung hängt von der Lösungsmittelgüte, der Belegungsdichte und der Länge der Polymerketten ab. Vereinfacht lässt es sich über eine Änderung der freien Energie gemäß

$$\Delta G_M = 2k_B T \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left(\frac{\bar{V}_S^2}{\bar{V}_{DM}}\right) N_A \int \rho_d^2 dV \qquad , \text{ mit } \frac{1}{2} - \xi = \varphi - \kappa$$
 (2.4)

beschreiben. Hierbei entspricht  $\rho_d$  der Segmentdichteverteilung der Stabilisierungsschicht und  $\bar{V}_{DM}$  bzw.  $\bar{V}_S$  dem Molvolumen der Kettensegmente bzw. des Dispersionsmediums. Der Interaktionsparameter  $\chi$  hängt von den Flory-Huggins-Parametern der Entropie  $\varphi$  und der Entalpie  $\kappa$  ab.<sup>[40]</sup>

Ist die Stabilisierungsschicht ausreichend dicht und sind die Polymerketten kurz, so ist ein Überlappen der Stabilisierungsschichten quasi unmöglich. In diesem Fall steigt das Potential bei Berührung der Stabilisierungsschichten schlagartig auf unendlich an und die Partikel verhalten sich wie harte Kugeln.

#### 2.2.4. Wechselwirkungen harter und weicher Kugeln

Das Wechselwirkungspotential harter Kugeln stellt das einfachste realisierbare Wechselwirkungspotential dar. Ist der Abstand r zwischen zwei Partikeln größer als ihr Durchmesser 2R, treten keinerlei Wechselwirkungen auf. Da harte Kugeln nicht überlappen können, sind Abstände kleiner 2R hingegen nicht möglich. Mathematisch lässt sich dies durch ein unendlich großes, repulsives Potential beschreiben. Dies führt zu dem Ausdruck:

$$V_{HK}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \le 2R \\ 0 & \text{für } r > 2R. \end{cases}$$
 (2.5)

Ist dagegen eine gewisse Überlappung/Verformung möglich, so führt dies dazu, dass das Wechselwirkungspotential weniger stark ansteigt. Am einfachsten lässt sich dies über ein Potenzgesetz mit einem Wechselwirkungsexponenten n beschreiben:

$$V(r) \propto r^{-n}. (2.6)$$

Der Wechselwirkungsexponent n wird häufig auch als Härteparameter bezeichnet, sein Kehrwert s=1/n entsprechend als Weichheitsparameter ("Softness-Parameter"). Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 2.3 Wechselwirkungspotentiale für verschiedene, in den Kolloidwissenschaften typischen Wechselwirkungsexponenten.

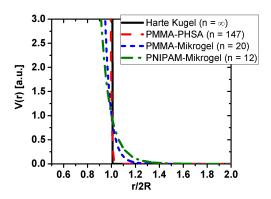


Abb. 2.3.: Beispiele für Paarpotentiale V(r) verschiedener Weichheit gemäß Gl. 2.6 für gängige kolloidale Vertreter weicher und harter Partikel. Gezeigt sind: Harte Kugeln, Poly12-hydroxystearylsäure-stabilisierte PMMA-Partikel (PMMA-PHSA)<sup>[41]</sup>, PMMAMikrogele<sup>[42]</sup>, PNIPAM-Mikrogele<sup>[43]</sup>.

Die experimentelle Bestimmung des Wechselwirkungsparameters erfolgt entweder direkt mit Hilfe eines "Surface Apparatus" [44] oder indirekt aus dem Phasenverhalten (vgl. Kapitel 2.3) sowie aus rheologischen Messungen (vgl. Kapitel 2.9).

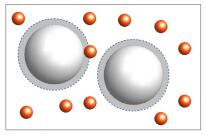
Die Variation von n liefert somit die Möglichkeit eine Vielzahl an Systemen unterschiedlicher Härte zu beschreiben. Brańka et al. konnten jedoch mit Hilfe von Molecular Dynamics-Simulationen (MD-Simulationen) zeigen, dass sich für n > 72 die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von denen harter Kugeln nicht unterscheiden lassen. Fuchs et al. konnte zudem mit Hilfe von Brownian Dynamics Simulationen demonstrieren, dass sich auch die Eigenschaften für  $n \geq 18$  mit einem Harte-Kugel-Potential beschreiben lassen, wenn der Gefriervolumenbruch auf den Wert harter Kugeln reskaliert wird. Fuchs einem Gefriervolumenbruch auf den Wert harter Kugeln reskaliert wird.

# 2.2.5. Depletion-Wechselwirkungen

Mit Ausnahme der VdW-Attraktion entsprechen alle bisher vorgestellten Wechselwirkungspotentiale rein repulsiven Potentialen. Da die VdW-Attraktion auf Grund ihrer Stärke nur schwer kontrollierbar ist, wird für ein gezieltes Steuern der Attraktion ein anderer Ansatz benötigt. Eine Alternative bietet der Depletion-Effekt, auf dessen phänomenologische und physikalische Beschreibung im Folgenden eingegangen werden soll. Für eine detailliertere Ausführung sei auf die gängige Literatur<sup>[39]</sup> verwiesen.

Der Depletion-Effekt beschreibt ein entropisches Phänomen, das beim Mischen zweier Komponenten unterschiedlicher Größe auftritt. Am einfachsten lässt er sich für den Fall von Mischungen aus großen und kleinen Kugeln des Radius  $R_L$  bzw.  $R_S$  beschreiben. Das Konzept kann aber auch auf Kolloid-Polymer-Mischungen übertragen werden. Die nachfolgenden Überlegungen und die mathematische Beschreibung gehen auf Asakura und Oosawa zurück. [25, 26]

Werden, wie in Abb. 2.4 gezeigt, zu einer Dispersion von kleinen Kugeln einige größere gegeben, steht den kleineren Partikeln insgesamt ein kleineres Volumen zur Verfügung. Dies entspricht einem Aufkonzentrieren der Dispersion, was wiederum entropisch ungünstig ist. Der Verlust an freiem Volumen begrenzt sich nun nicht nur auf das Eigenvolumen der großen Kugeln, sondern beinhaltet zusätzlich eine Kugelschale der Dicke  $R_S$ , da die beiden Kugelsorten nicht überlappen können. Die Summe dieser beiden Volumina wird im Allgemeinen als Ausschlussvolumen bezeichnet. Nähern sich nun zwei große Kugeln auf einen Abstand  $r < 2(R_S + R_L)$  an, beginnen ihre Ausschlussvolumina zu überlappen. Dies führt dazu, dass den kleinen Kugeln zusätzliches freies Volumen zur Verfügung steht. Da dies entropisch begünstigt ist, kann eine effektive Attraktion der großen Kugeln beobachtet werden. Dieses Konzept lässt sich auf Kolloid-Polymer-Mischungen übertragen, solange der Trägheitsradius  $R_g$  der Polymere um ein Vielfaches kleiner ist, als der Radius  $R_c$  der Kolloide. In diesem Fall gilt  $R_c = R_L$  und  $R_g \approx R_S$ .



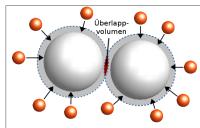


Abb. 2.4.: Prinzip der Depletion Wechselwirkung zwischen kleinen und großen Kugeln. Der gestrichelt umrandete Bereich entspricht dem Ausschlussvolumen, in das die Massenschwerpunkte der kleinen Kugeln nicht eindringen können. Überlappen diese Ausschlussvolumina, steht den kleinen Kugeln ein größeres freies Volumen zur Verfügung. Dies führt zu einem Entropiegewinn, der als effektive Attraktion beschrieben werden kann. [47]

Das Modell von Asakura und Oosawa setzt zudem voraus, dass Polymere und Kolloide zwar wie harte Kugeln miteinander wechselwirken, die Polymer-Polymer-Wechselwirkung hingegen vernachlässigt werden kann. Die entscheidenden Größen für die Berechnung des Depletionpotentials  $V_{depl}(r)$  stellen dann der osmotische Druck  $\Pi_P$  der Polymerlösung und die als Überlappungsvolumen bezeichnete Schnittmenge der Ausschlussvolumina  $V_{ov}(r)$  dar. Für das Depletionpotential ergibt sich dann:

$$V_{depl}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < 2R_c \\ -\Pi_P \cdot V_{ov}(r) & \text{für } 2R_c \le r \le 2(R_c + R_g) \\ 0 & \text{für } r > 2(R_c + R_g). \end{cases}$$

$$(2.7)$$

Der osmotische Druck lässt sich unter diesen Bedingungen gemäß:

$$\Pi_P = \rho_P k_B T \tag{2.8}$$

aus der Anzahldichte der Polymerketten  $\rho_P = N/V$  berechnen. Im Fall zweier Kugeln ergibt sich aus der Potentialreichweite/Depletionlänge  $\delta = R_g/R_c$ , dass

$$V_{ov}(r) = -\frac{\pi}{6} (2R_c)^3 (1+\delta)^3 \left\{ 1 - \frac{3r}{4R_c(1+\delta)} + \frac{1}{2} \left[ \frac{r}{2R_c(1+\delta)} \right]^3 \right\}.$$
 (2.9)

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.5 die auf  $\Pi_P$  normierten Depletionpotentiale für unterschiedliche Attraktionsreichweiten dargestellt.

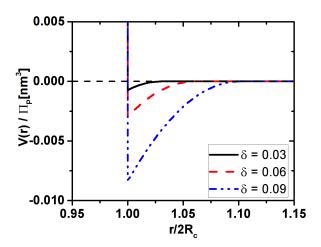


Abb. 2.5.: Normierte Asakura-Oosawa-Potentiale gemäß Gl. 2.7 für drei Potentialreichweiten  $\delta = R_g/R_c$ . Zeichenerklärung siehe Text, adaptiert aus [48].

Durch die Variation von  $\delta$  können verschiedene Reichweiten für die Wechselwirkungen der Kolloidpartikel eingestellt werden. Eine Erhöhung der Polymerkonzentration führt dazu, dass die Tiefe des Potentials und somit die Attraktionsstärke zunimmt.

Das freie Volumen, welches den Polymerketten zur Verfügung steht, kann zudem über

$$V_{free} = \alpha V \tag{2.10}$$

aus dem Probenvolumen V berechnet werden. Der freie Volumenanteil  $\alpha$  hängt von der Geometrie der dispergierten Teilchen ab. Für eine Mischung aus großen und kleinen harten Kugeln lässt er sich gemäß

$$\alpha = (1 - \phi) \exp\left(-A\gamma - B\gamma^2 - C\gamma^3\right) \qquad , \text{ mit } \gamma = \frac{\phi}{1 - \phi}$$
 (2.11)

aus dem Volumenbruch  $\phi$  berechnen. Die Parameter A, B und C hängen über

$$A = 3\delta + 3\delta^2 + \delta^3 \tag{2.12}$$

$$B = 4.5\delta + 3\delta^3 \tag{2.13}$$

$$C = 3\delta^3 (2.14)$$

von der Potentialreichweite ab. [49, 50]

Wie bereits erwähnt, vernachlässigt der theoretische Ansatz von Asakura und Oosawa die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerknäulen. Streng genommen ist dies nur im Grenzfall unendlicher Verdünnung gültig. Für höhere Konzentrationen treten repulsive Wechselwirkungen auf, was zu einer Erhöhung des osmotischen Druckes führt. Außerdem beginnen die einzelnen Polymerketten ab einer Konzentration  $c^*$  zu überlappen und zu verschlaufen. Sie können dann nicht mehr als separierte Kugeln behandelt werden und  $R_g$  verliert an Bedeutung. Zur Abgrenzung von den verdünnten Lösungen werden Lösungen mit  $c > c^*$  auch als halbverdünnte oder semiverdünnte Lösungen bezeichnet. In diesem Konzentrationsbereich ist  $\delta$  nicht mehr über  $R_g$  definiert, sondern über die sog. Korrelationslänge  $\xi$ . Die Korrelationslänge beschreibt den

Radius einer Kugel, innerhalb der die Position der Kettensegmente einer Kette unabhängig von der Position der Kettensegmente der umliegenden Ketten des Netzwerkes ist. Die entsprechende Kugel wird als Blob bezeichnet. Die Überlappungskonzentration  $c^*$  stellt dabei die Konzentration dar, bei der das gesamte Probenvolumen mit Kugeln des Radius  $R_g$  ausgefüllt ist:

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_g^3}. (2.15)$$

Hierbei sind  $M_w$  die gewichtsmittlere Molmasse des Polymers und  $N_A$  die Avogadro-Konstante. Zu berücksichtigen ist zusätzlich, dass diese Definition von  $c^*$  vernachlässigt, dass eine vollständige Raumausfüllung mit Kugeln aus geometrischen Gründen nicht möglich ist. Um dies zu berücksichtigen, wird in Definitionen von  $c^*$  gelegentlich ein Faktor 0.74 (kubisch dichteste Packung der Knäuel) oder 0.64 (ungeordnete Kugelpackung der Knäuel) mit einbezogen. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 2.6 der Übergang von verdünnt nach semiverdünnt grafisch dargestellt.

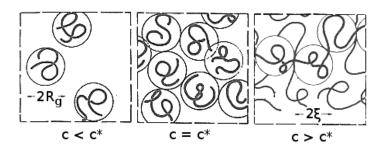


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung einer Polymerlösung unterhalb, an und oberhalb der Überlappungskonzentration  $c^*$ . Unterhalb  $c^*$  können die Polymerknäule als isolierte Kugeln von Radius  $R_g$  aufgefasst werden. Wird  $c^*$  erreicht, beginnen diese zu überlappen. Oberhalb  $c^*$  bilden die Ketten ein verschlauftes Netzwerk, dessen charakteristische Größe die Korrelationslänge  $\xi$  ist (Erklärung siehe Text). Adaptiert aus [51].

Nach de Gennes lassen sich in diesem Konzentrationsbereich sowohl für  $\xi$  als auch für  $\Pi_P$  Skalengesetze aufstellen, die die Konzentrationsabhängigkeit der beiden Größen beschreiben. Auf dieser Grundlage entwickelten Fleer et al. einen semiempirischen Ansatz für  $\Pi_P$  und  $\delta$ , der auf einer Linearkombination der Gesetzmäßigkeiten im ideal verdünnten und im semiverdünnten Konzentrationsbereich basiert. Auf diese

Weise erhielten sie einen konzentrationsabhängigen Korrekturterm, der nach Multiplikation mit dem Wert einer ideal verdünnten Lösung den realen osmotischen Druck, bzw. die reale Depletionlänge liefert. Für ein gutes Lösungsmittel folgt daraus:<sup>4</sup>

$$\Pi_P = \Pi_0 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{c_P}{c_{ex}} \right)^{1.309} \right] , \text{ mit } c_{ex} = 0.69c^*;$$
(2.16)

$$\delta = \delta_0 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{c_P}{c_{ex}} \right)^{1.54} \right]^{-0.5}$$
, mit  $c_{ex} = 0.41c^*$ . (2.17)

 $\Pi_0$  entspricht hierbei  $\Pi_P$  gemäß Gl. 2.8 und  $\delta_0 = R_g/R_c$ . Die Extrapolationskonzentration  $c_{ex}$  wurde aus einer Anpassung an experimentelle Daten erhalten.

# 2.3. Phasenverhalten repulsiver Systeme

Während das Phasendiagramm atomarer Systeme häufig als Funktion des Molvolumens oder der Anzahldichte angegeben wird, hat sich in den Kolloidwissenschaften der Volumenbruch  $\phi$  als Kontrollparameter etabliert. Er gibt den Anteil des Volumens aller dispergierten Kolloidpartikel  $N_c$  am Gesamtvolumen  $V_{ges}$  an:

$$\phi = \frac{N_c \cdot V_c}{V_{ges}} = \frac{4\pi}{3} R_c^3 \rho_c. \tag{2.18}$$

Hierbei ist  $V_c = \frac{4}{3}\pi R_c^3$  das Volumen eines Kolloidpartikels und  $\rho_c = \frac{N_c}{V_{ges}}$  deren Anzahldichte.

Die Gestalt des Phasendiagramms wird wiederum von den Wechselwirkungen der Partikel bestimmt. Da die meisten atomaren Systeme ein starkes Wechselspiel aus attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen besitzen, weisen diese eine (ungeordnete) Gasphase, eine (ungeordnete) flüssige und eine (geordnete) kristalline Phase auf. In einem System mit vernachlässigbarer Attraktion hingegen ist eine Unterscheidung zwischen Gas und Flüssigkeit nicht möglich. Es weist daher nur eine (ungeordnete) fluide

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>In der Originalpublikation sind die Korrekturterme nicht über die Überlappungskonzentration, sondern über den Überlappungsvolumenbruch definiert. Aus Konsistenzgründen wurde in Gl. 2.17 allerdings  $\phi^*$  in  $c^*$  überführt.

und eine (geordnete) kristalline Phase auf. Ein solches System wird auch als überkritisches System bezeichnet. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 2.7 ein typisches Phasendiagramm eines kolloidalen Systems als Funktion des Volumenbruchs. Im Unterschied zu atomaren Systemen, in denen üblicherweise der Druck als Ordinate verwendet wird, ist hier der osmotische Druck aufgetragen. Die Isothermen<sup>5</sup> entsprechen Pfaden durch das Phasendiagramm mit konstantem Wechselwirkungspotential. Zusätzlich wird in Abb. 2.7 das Phasendiagramm eines Harte-Kugel-Systems gezeigt.

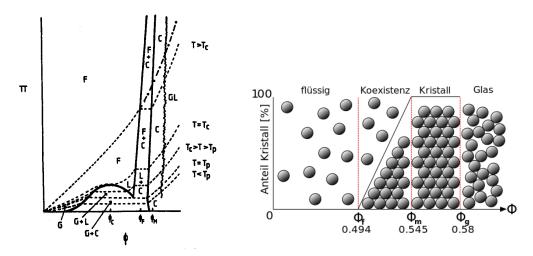


Abb. 2.7.: Links: Phasenverhalten eines kolloidalen Systems (Osmotischer Druck  $\Pi$  gegen Volumenbruch  $\phi$ ). Durchgezogene Linien entsprechen Phasengrenzen, die gezahnte Linie repräsentiert den Glasübergang (Erläuterung siehe nachfolgender Abschnitt). Gestrichelte Linien stellen Isothermen für unterschiedliche charakteristische Temperaturen dar  $(T_P)$ : Tripelpunkt-Temperatur;  $T_c$ : kritische Temperatur). Eingezeichnet sind die Phasen fluid (F), gasförmig (G), flüssig (L), kristallin (C) und der metastabile Glaszustand (GL). Die gestrichpunktete Linie gibt den Verlauf für ein metastabiles Fluid für  $T > T_c$  wieder. Die Abbildung wurde aus [32] entnommen. Rechts: Phasendiagramm monodisperser harter Kugeln, welches einer überkritischen Isothermen  $T > T_c$  entspricht. Aufgetragen ist der Anteil der kristallinen Phase gegen den Volumenbruch  $\phi$ . Gefrierpunkt  $\phi_f$  erhöht, bildet sich ein Gleichgewicht aus einer fluiden und einer kristallinen Phase. Eingezeichnet sind der Gefriervolumenbruch  $\phi_f$ , der Schmelzvolumenbruch  $\phi_m$  sowie der Glasübergansvolumenbruch  $\phi_g$  (Erläuterung siehe nachfolgender Abschnitt).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Pfade konstanter Temperatur.

Die charakteristischen Phasenübergänge für harte Kugeln stellen die Punkte  $\phi_f$ ,  $\phi_m$  und  $\phi_g$  dar. Sie können in Verbindung mit Gl. 2.19 zur Bestimmung des Quellungsgrades verwendet werden. Für  $\phi < \phi_f$  bilden die Kolloide eine fluide Phase mit lokaler Nahordnung. Steigt der Volumenbruch über den Gefriervolumenbruch  $\phi_f$ , beginnen sich die Kolloide in einem Kristallgitter anzuordnen. Es liegt eine kristalline Phase im Gleichgewicht mit einer fluiden Phase vor (Koexistenzbereich). Dies ist entropisch begünstigt, da auf den festen Gitterplätzen jedem Partikel ein größeres freies Volumen zur Verfügung steht als in der ungeordneten fluiden Phase. Wird der Schmelzvolumenbruch  $\phi_m$  überschritten, kristallisiert die Probe vollständig aus. Eine weitere Erhöhung des Volumenbruches führt zu einer Erhöhung der Packungsdichte der Kristallphase. Wird der Glasübergangsvolumenbruch  $\phi_g$  überschritten, kommt es zum kinetischen Arrest. In diesem Fall ist die Kolloidkonzentration so hoch, dass ein Einnehmen der Gitterplätze nahezu unmöglich ist, da sich die Teilchen zu sehr in ihrer Bewegung behindern. Die Probe bildet ein kolloidales Glas, d. h. es liegt ein metastabiler Zustand mit der Struktur einer Flüssigkeit und der Dynamik eines Festkörpers vor.

Die genaue Lage der Phasenübergänge für monodisperse harte Kugeln (Eingezeichnet in Abb. 2.7) konnte mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen bestimmt werden. [54, 55]

In der Praxis lässt sich der Volumenbruch aus den Einwaagen m und den Massendichten  $\rho$  der verwendeten Partikel und des Lösungsmittels berechnen. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Mikrogele muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass diese in einem guten Lösungsmittels quellen. Das Volumen eines Kolloidpartikels setzt sich dann aus dem Volumen des ungequollenen Partikels und des aufgenommenen Lösungsmittels zusammen. Die Quellung kann über den Quellungsgrad Q charakterisiert werden:

$$Q = \frac{V_{gequollen}}{V_{ungequollen}} = \frac{\phi_{gequollen}}{\phi_{ungequollen}} = \left(\frac{R_{gequollen}}{R_{ungequollen}}\right)^{3}.$$
 (2.19)

Daraus ergibt sich für den Volumenbruch:

$$\phi = Q \cdot \frac{m_{PS}/\rho_{PS}}{m_{PS}/\rho_{PS} + m_{LM}/\rho_{LM}}.$$
(2.20)

PS steht hier für die Polystyrol-Mikrogele und LM für das verwendete Lösungsmittel. Der Quellungsgrad muss experimentell, z. B. aus dem Phasenverhalten der Partikel, bestimmt werden.

Hoover et al. und später auch Agrawal und Kofke, konnten in Simulationen zeigen, dass sich für ein weiches Potential gemäß Gl. 2.6  $\phi_f$  und  $\phi_m$  verschieben.<sup>[56, 57]</sup> Wie in Abb. 2.8 gezeigt, bestimmten Agrawal und Kofke die Lage von  $\phi_f$  und  $\phi_m$  als Funktion der Weichheit s = 1/n.

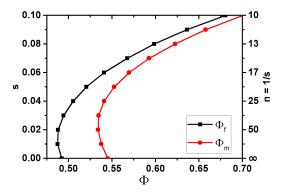


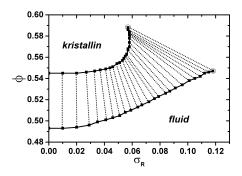
Abb. 2.8.: Lage von Gefrier- und Schmelzvolumenbruch ( $\phi_f$  bzw.  $\phi_m$ ) in Abhängigkeit von der Weichheit s=1/n. Für eine Zunahme der Weichheit verschiebt und verschmälert sich der Koexistenzbereich. Adaptiert aus [57].

Die Simulationen zeigen, dass sich neben einer Verschiebung von  $\phi_f$  und  $\phi_m$  auch der Koexistenzbereich verkleinert. Zudem konnte von Paulin et al. sowie Richtering et al. gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Simulationen sowohl im Einklang mit experimentellen Daten für PMMA-Mikrogele<sup>[42]</sup> als auch für PNIPAM-Mikrogele<sup>[43]</sup> sind. Beide experimentellen Systeme wiesen eine ausreichend geringe Polydispersität auf um deren Einfluss zu vernachlässigen.

Für Kolloide wird die Polydispersität  $\sigma_R$  im allgemeinen als relative Standardabweichung des Teilchenradius

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}}{\langle R \rangle} \tag{2.21}$$

definiert. Für polydisperse Systeme muss berücksichtigt werden, dass das vorliegen unterschiedlicher Teilchengrößen die Entropie von Fluid und Kristall beeinflusst und somit auch die Phasenübergänge verschieben kann. Um einen Überblick über den Einfluss der Polydispersität zu geben, stellt Abb. 2.9 die Ergebnisse der Simulationen von Bolhuis und Kofke<sup>[58]</sup> den neueren Arbeiten von Sollich et al.<sup>[59, 60]</sup> gegenüber.



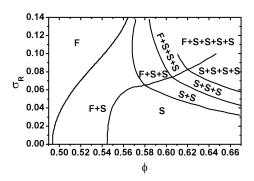


Abb. 2.9.: Phasendiagramme polydisperser Harte-Kugel-Systeme für unterschiedliche Verteilungsfunktionen. Links: Gaußverteilung unter Berücksichtigung einfacher Fraktionierung nach Bolhuis und Kofke. Rechts: Top-hat-Verteilung unter Berücksichtigung multipler Fraktionierung nach Sollich und Wilding (F: fluide Phase; S: kristalline Phase). [59]

Qualitativ lässt sich die Verschiebung des Koexistenzbereiches dadurch verstehen, dass die Polydispersität zu einer Erhöhung der Entropie des Systems führt und daher den ungeordneten fluiden Zustand stabilisiert, wohingegen der geordnete kristalline Zustand destabilisiert wird. [61] M. Franke konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass sich die Ergebnisse von Sollich und Wilding mit dem experimentellen Phasendiagramm von hoch vernetzten PS-Mikrogelen decken. [62] Wird die Polydispersität allerdings zu groß (üblicherweise bei  $\sigma_R = 0.12 - 0.14$ ), ist die Kristallisation sogar vollständig unterdrückt. [58, 59]

# 2.4. Phasenverhalten von

# Kolloid-Polymer-Mischungen

Wie bereits in Kapitel 2.2.5 gezeigt, können durch die Zugabe von freiem Polymer zu einer Kolloiddispersion attraktive Wechselwirkungen eingeführt werden. Auf diese Weise lässt sich der osmotische Druck des Systems steuern, was zu einem komplexen Phasenverhalten führt. Im Folgenden soll ein Überblick über das Phasenverhalten von Kolloid-Polymer-Mischungen gegeben werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf verdünnten Kolloiddispersionen und dem Einfluss sterischer Stabilisierung, da dies die für diese Arbeit relevanten Punkte sind. Eine ausführlichere Abhandlung kann zum Beispiel in [39, 63, 64] gefunden werden.

Experimentelle Arbeiten von Sperry et al. [65, 66, 67] konnten zeigen, dass sich in verdünnten Kolloiddispersionen bei Polymerzugabe eine Phasentrennung beobachten lässt. Abhängig von der Attraktionsreichweite  $\delta$  des zugegebenen Polymers bilden sich entweder zwei fluide Phasen unterschiedlicher Konzentration oder eine fluide und eine feste Phase aus. Lekkerkerker et al. gelang auf Grundlage des in Kapitel 2.2.5 beschriebenen AO-Modells die theoretische Beschreibung dieser Beobachtungen. [68]

Die theoretischen Arbeiten konnten zeigen, dass für  $\delta < 0.3$  ein Übergang von Fluid nach Fest beobachtet werden kann, für  $\delta > 0.3$  hingegen ein Übergang von einer verdünnten fluiden zu einer konzentrierten fluiden Phase. Letzteres kann mit einem Übergang von gasförmig nach flüssig in atomaren Systemen gleichgesetzt werden. In Abb. 2.10 sind zur Veranschaulichung zwei berechnete Phasendiagramme für unterschiedliche Attraktionsreichweiten gezeigt.

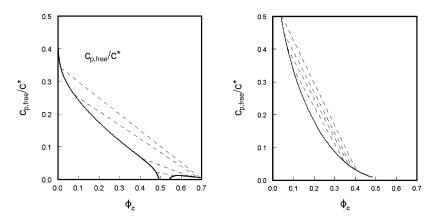


Abb. 2.10.: Phasendiagramme für Kolloid Polymer Mischungen auf Basis des AO-Modells. Aufgetragen ist die auf die Überlappungskonzentration normierte Polymerkonzentration im freien Volumen gegen den Volumenbruch der Kolloide. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Phasenübergängen, die gestrichelten Linien den Konnoden auf denen die Entmischung stattfindet. Links:  $\delta = 0.2$  mit einem Gleichgewicht aus Gas- und fester Phase, Rechts:  $\delta = 0.5$  mit einem Gleichgewicht aus einer Gasphase und einer flüssigen Phase. Adaptiert aus [63].

Dies waren die ersten Arbeiten, die zeigen konnten, dass sich mit Kolloid-Polymer-Mischungen ein ähnlich komplexes Phasenverhalten wie für molekulare Systeme realisieren lässt, auch wenn die Deplition-Wechselwirkung bereits in früheren Arbeiten genutzt wurde. Diese konzentrierten sich vor allem auf die Flockung bzw. Aggregation stark verdünnter Kolloiddispersionen durch Zugabe von freiem Polymer. [69, 70, 71, 72] Diese Arbeiten konnten bereits zeigen, dass sich die experimentellen Befunde qualitativ mit Hilfe des AO-Modells beschreiben lassen. Eine erste quantitative Beschreibung erfolgte durch Vrij. [73, 74] Er leitete einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Wechselwirkungspotential der Partikel und der spinodalen Entmischung 6 der Dispersion her. Für die spinodale Entmischung gilt  $\frac{d\Pi}{d\phi} = 0$ . Aus einer Reihenentwicklung des osmotischen Drucks folgt daraus für den Volumenbruch der spinodalen Entmischung  $\phi_{sp}$ : [63]

$$1 + 2B_2^* \phi_{sp} = 0$$
 , mit  $B_2^* = \frac{B_2}{\nu_0}$ . (2.22)

 $\nu_0 = 4/3\pi R^3$  entspricht dem Volumen eines Kolloidpartikels und der zweite Virialkoeffizient  $B_2$  ist mit dem Wechselwirkungspotential V(r) über die Integralgleichung

$$B_2 = 2\pi \int_0^\infty r^2 \left( 1 - \exp\left[ -\frac{V(r)}{k_B T} \right] \right) dr \tag{2.23}$$

verknüpft. Ist V(r) bekannt, lässt sich somit der Entmischungsvolumenbruch berechnen. Auch der umgekehrte Weg ist möglich, solange die Form von V(r) bekannt ist. Die Gültigkeit dieses Zusammenhanges konnte von Vrij und De Hek experimentell bestätigt werden. <sup>[73]</sup> Eine genauere Beschreibung für die fluid-fluid-spinodale liefert das AHS-Modell ("adhesive hard sphere") von Baxter oder eine Kombination aus PRISM/m-Py ("polymer reference interaction site model/modified Percus Yevick closure approximation") und MCT ("mode coupling theory") von Fuchs und Schweizer. Sie sollen an dieser Stelle jedoch nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Eine genaue Beschreibung der Modelle kann in [75] und der dort zitierten Literatur gefunden werden.

Die Einfachheit der Gleichungen 2.22 und 2.23 zeigt, dass Flockungsexperimente eine gute Möglichkeit bieten, postulierte Wechselwirkungspotentiale auf ihre Gültigkeit hin

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Eine spinodale Entmischung beschreibt Punkte im Phasendiagramm, an denen eine infinitesimal kleine Fluktuation das System aus dem Gleichgewicht bringt und das System sich daraufhin spontan entmischt. In den meisten Experimenten wird allerdings die binodale Entmischung beobachtet, bei der die beiden Phasen im Gleichgewicht vorliegen. Häufig wird der Unterschied zwischen binodaler und spinodaler Entmischung allerdings vernachlässigt.

zu überprüfen. Zudem lässt sich die Aggregation experimentell einfach bestimmen. Da die Aggregate deutlich größer sind als die unaggregierten Partikel, können sie sowohl durch Trübungsexperimente [71, 76] als auch durch die Zunahme des mittels dynamischer Lichtstreuung gemessenen hydrodynamischen Radius [77, 78, 79, 80] (vgl. Kap. 2.7, Gl. 2.53) bestimmt werden. Auch  $B_2$  ist experimentell zugänglich und kann z. B. aus statischen Lichtstreuexperimenten (vgl. Kap. 2.6, Gl. 2.45) oder aus Turbiditätsmessungen [81, 82] erhalten werden.

Aus Gl. 2.22 lässt sich folgern, dass für eine Entmischung in zwei Systemen mit unterschiedlicher Attraktionsreichweite  $\delta_1$  und  $\delta_2 < \delta_1$ , bei gleichem  $\phi_{sp}$ , der Wert für  $B_2$  identisch sein muss. Gemäß Gl. 2.7 hängt der Verlauf von V(r) sowohl von  $\delta$ , als auch von der Polymerkonzentration  $c_P$  ab. Bei gleichem  $c_P$  ist im Fall  $\delta_2 < \delta_1$  die Fläche unter dem Integral für  $\delta_2$  kleiner als für  $\delta_1$ . Um dies auszugleichen, muss für die Entmischung eines Systems bei einer kleinen Attraktionsreichweite somit mehr Polymer zugegeben werden, als es im Falle einer großen Attraktionsreichweite notwendig wäre. Abb. 2.11 illustriert dies am Beispiel von Mischungen aus Silica-Partikeln mit Polystyrollösungen unterschiedlicher Konzentration und Kettenlänge.

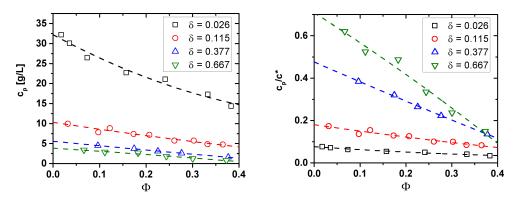


Abb. 2.11.: Entmischungskonzentrationen für ein System aus kolloidalen Silicapartikeln (R=50 nm) und Polystyrol in Toluol. Aufgetragen ist die Polymerkonzentration (bezogen auf das Gesamtvolumen) gegen den Kolloidvolumenbruch. Links:  $c_P$  in g/l Rechts:  $c_P$  in Einheiten der Überlappkonzentration. Die gestrichelten Linien dienen zur Orientierung. Basierend auf Daten von Ramakrishnan et al. [83]

Die Abbildung zeigt auch, dass sich die Lage der Entmischungskonzentrationen umkehrt, wenn  $c_P$  auf  $c^*$  normiert wird. Dies zeigt, dass  $c^*$  mit zunehmender Kettenlänge stärker ansteigt als die Attraktionsstärke von V(r). Die Ergebnisse in Abb. 2.11 beziehen sich auf ein System mit Harte-Kugel-Wechselwirkungen, wie sie z. B. für sterisch stabilisierte Teilchen mit einer dünnen, dicht gepackten Stabilisierungsschicht auftreten. Arbeiten von Vincent et al., [72, 84] Faers und Luckham [85] oder Green und Dutta [80, 86] konnten jedoch zeigen, dass für weiche Partikel, d.h solche mit langen Polymeren in der Stabilisierungsschicht oder einer geringen Belegungsdichte zusätzliche Effekte berücksichtigt werden müssen. So konnten Faers und Luckham zeigen, dass bei einer weicheren Stabilisierungsschicht eine höhere Polymerkonzentration notwendig ist um Phasenübergänge zu initiieren. Vincent et al. konnten zeigen, dass für sterisch stabilisierte Systeme eine Flockung zwar hervorgerufen werden kann, diese sich unter Umständen bei weiterer Polymerzugabe aber wieder auflöst. Green und Dutta konnten zudem zeigen, dass für Systeme, in denen die Polymere der Stabilisierungsschicht länger sind als das freie Polymer, eine Aggregation ausbleibt.

Nach der Theorie von Vincent, Edwards, Emmett und Jones (VEEJ-Theorie) lassen sich diese Beobachtungen durch das Wechselspiel dreier Effekte deuten:<sup>[85, 87]</sup>

- 1. Durch die Verformbarkeit der Stabilisierungsschicht kann das freie Polymer in diese eindringen, was zu einer Verkleinerung von  $\delta$  führt. Dies verringert die Attraktion.
- 2. Es existiert eine weiche Repulsion zwischen Polymer und Stabilisierungsschicht, bedingt durch das Eindringen der Polymerknäuel in die Stabilisierungsschicht. Beim Überlappen büßen die Polymersegmente Bewegungsfreiheitsgrade ein, was eine effektive Repulsion hervorruft. Diese ist vergleichbar mit der in Kap. 2.2.3 beschriebenen sterischen Stabilisierung und lässt sich analog behandeln.
- 3. Zusätzlich muss ein Mischungsterm berücksichtigt werden, der dem Mischen einer Lösung von freiem Polymer und einer Lösung des Polymers der Stabilisierungsschicht entspricht. Je nach Wechselwirkung zwischen den beiden Polymeren kann dieser Beitrag attraktiv oder repulsiv sein.

Vincent et al. konnten zudem zeigen, dass sich dieses Konzept auch auf schwach vernetzte Polystyrolmikrogele übertragen lässt.<sup>[88]</sup> Bei den dort untersuchten Mikrogelen variierten die Vernetzung zwischen 60 und 2300 Styroleinheiten pro Vernetzungsstelle.

Abschließend muss angemerkt werden, dass sich die bisherige Ausführung ausschließlich auf thermodynamische Eigenschaften der Kolloid-Polymer-Mischungen bezieht und kinetische Effekte außer Acht lässt. Wie in Kapitel 2.3 am Beispiel des Glasübergangs gezeigt, können thermodynamische Übergänge durch einen kinetischen Arrest der Kolloidpartikel unterdrückt werden. Dies gilt auch für die Phasenübergänge fluid-fest bzw. gas-flüssig, wie sie in diesem Kapitel beschrieben werden. Für kleine Potentialreichweiten<sup>7</sup> besteht die Möglichkeit, dass die Phasenseparation durch eine Gelbildung verhindert wird. Ein Gel beschreibt ein systemübergreifendes Netzwerk, welches sich bildet, wenn die Attraktion stark genug ist, sodass die Partikel bei Kontakt permanent oder zeitweise aneinander haften bleiben. Hierbei wird zwischen chemischen Gelen, die durch eine irreversible Aggregation  $(V_{Attraktion} \gg k_B T)$  und physikalischen Gelen, die durch eine reversible Aggregation ( $V_{Attraktion} \approx 2-3 \,\mathrm{k_BT}$ ) gebildet werden unterschieden.<sup>[89, 90]</sup> Erstere bilden offene fraktale Strukturen, letztere zeichnen sich durch dicht gepackte Cluster aus. Wie Abb. 2.12 zeigt, ist dies vor allem für  $\phi > 0.1$  von Bedeutung und spielt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aggregationsexperimente keine direkte Rolle.

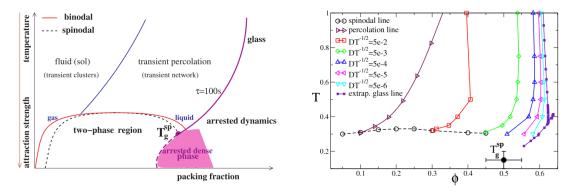


Abb. 2.12.: Links: Schematisches Phasendiagramm einer Kolloid-Polymer-Mischung. Eingezeichnet ist die Gas-flüssig-Entmischung sowie der kinetische Arrest (Übergang clusters-network) und der Glasübergang.  $T_g^{sp}$  beschreibt den Punkt an dem die Spinodale auf die Glaslinie trifft. Für  $T < T_g^{sp}$  verhindert der kinetische Arrest eine vollständige Entmischung. Rechts: Phasendiagramm aus Computersimulationen für ein Kastenpotential der Reichweite 0.03. Eingezeichnet sind die Spinodale sowie die Aggregationslinie. Zusätzlich sind isodiffusive Pfade eingezeichnet, für die der auf die Temperatur normierte Diffusionskoeffizient  $DT^{-1/2}$  konstant ist. Aus ihrer Extrapolation kann die Glaslinie erhalten werden. Adaptiert aus [90].

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Üblicherweise wird dieser Effekt für  $\delta < 0.1$  erwartet.

Arbeiten von Lu, Weitz und Zaccarelli et al konnten zudem mittels Computersimulationen und konfokalmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sich die Aggregation einer Kolloid-Polymer-Mischung mit Attraktionsreichweiten von  $\delta=0.02$  und  $\delta=0.06$  in einem Volumenbruchbereich von 0.04 bis 0.16 als spinodale Entmischung beschreiben lässt. Die Analyse der Strukturfaktoren der erhaltenen Aggregate konnte jedoch zeigen, dass es sich bei den gebildeten Clustern nicht um Flüssigkeitstropfen, sondern um Strukturen eines physikalischen Gels handelt. [91, 92] Dies deckt sich mit den Befunden von Zukoski et al., die die Mikrostruktur von Clustern für  $\phi<0.2$  und  $\delta=0.085$  mittels Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung (USAXS) untersuchten. [89] Ihre Experimente konnten zeigen, dass die Cluster die selbe Struktur aufweisen wie Gele mit  $\phi>0.2$  und ihre Struktur unabhängig vom untersuchten Volumenbruch und der Polymerkonzentration ist.

#### 2.5. Grundlagen der Lichtstreuung

Streumethoden können im Allgemeinen dazu verwendet werden, um strukturelle und dynamische Eigenschaften von Atomen und Molekülen zu untersuchen. Klassische Anwendungen sind z. B. die Bestimmung von Molekulargewichten, Form, Größe und Diffusionsverhalten der untersuchten Teilchen sowie die strukturelle Anordnung in der Probe. Wichtig ist hierbei, dass die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung in der Größenordung der zu untersuchenden Objekte liegt. Für die hier verwendeten Kolloidpartikel ist daher die Lichtstreuung das Mittel der Wahl. Im Folgenden soll kurz auf die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Lichtstreuung eingegangen werden. Die Abhandlung orientiert sich im Wesentlichen an [32, 93, 94].

Elektromagnetische Wellen sind in der Lage, die Elektronenhüllen von Atomen und Molekülen (im folgenden als Streuzentrum bezeichnet) zur Oszillation anzuregen. Da beschleunigte Ladungen elektromagnetische Wellen mit der Frequenz der Anregungswelle abstrahlen, führt dies zu einer Streuwelle der selben Wellenlänge, die sich analog der Strahlung eines Hertz'schen Dipols ausbreitet. Mathematisch lässt sich die Anregungswelle über

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t + \vec{k}_0 \vec{r})] \tag{2.24}$$

beschreiben, wobei  $\vec{E}_0$  die maximale Amplitude,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\vec{k}_0$  der Ausbreitungsvektor der Welle sind. Der Ausbreitungsvektor und die Kreisfrequenz sind über die Beziehungen

$$|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \text{und} \tag{2.25}$$

$$\omega = 2\pi\nu \tag{2.26}$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Frequenz  $\nu$  des eingestrahlten Lichts verknüpft. Wird nur die Streuebene betrachtet, so folgt die resultierende Streuwelle dem Huygen'schen Prinzip und kann als Kugelwelle beschrieben werden. Für ihre Amplitude gilt dann im Fall von linear polarisiertem Licht:

$$\vec{E}_s(\vec{k},t) = \frac{\vec{E}_0 b_L}{|\vec{R}|} \exp[i(\omega t + \vec{k}\vec{R})] \cdot \sin(\phi_z), \tag{2.27}$$

hierbei ist  $b_L$  das Streuvermögen, welches angibt, wie stark das Streuzentrum mit der Anregungswelle wechselwirkt.  $\vec{E}_0$  und  $\omega$  charakterisieren die eingestrahlte Welle,  $\vec{R}$  und  $\sin(\phi_z)$  hingegen sind Eigenschaften der gestreuten Welle.  $\vec{R}$  entspricht dem Abstand zwischen Probe und Detektor und  $\phi_z$  beschreibt den Winkel zwischen der Polarisationsebene des eingestrahlten Lichtes und der Detektionsebene. In der Regel werden Streuexperimente in der Polarisationsebene durchgeführt, weshalb der letzte Term vernachlässigt werden kann ( $\sin(\phi_z) = 1$ ) und sich die gestreute Welle wie eine Kugelwelle verhält.

Da  $\vec{E}_s(\vec{k},t)$  experimentell nicht zugänglich ist, muss stattdessen die Streuintensität verwendet werden. Für diese gilt der Zusammenhang

$$I_s = \epsilon_0 c \cdot \vec{E}_s(\vec{k}, t) \vec{E}_s^*(\vec{k}, t) = \epsilon_0 c \cdot \left(\frac{\vec{E}_0 b_L}{|\vec{R}|}\right)^2.$$
(2.28)

Der Faktor  $\epsilon_0 c$  ist notwendig um die korrekte Einheit für  $I_s$  zu erhalten (Leistung pro Fläche). Da in der Lichtstreuung i. d. R. mit normierten Intensitäten gearbeitet wird, wird dieser Vorfaktor jedoch häufig vernachlässigt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.13 schematisch ein Streuprozess dargestellt.

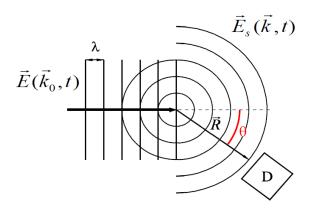


Abb. 2.13.: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen eingestrahlter Welle  $\vec{E}(\vec{k}_0,t)$  der Wellenlänge  $\lambda$  und der am Detektor D registrierten, gestreuten Welle  $\vec{E}_s$ .  $\vec{R}$  entspricht dem Abstand zwischen Streuzentrum und D.  $\theta$  ist der Streuwinkel. Entnommen aus [95].

Das Streuvermögen  $b_L$  hängt von der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Streuzentrums und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes  $\lambda = \lambda_0/n_1$  ab. Hierbei ist  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge des eingestrahlten Lichtes und  $n_1$  der Brechungsindex des Mediums (Lösungsmittel). Es lässt sich zudem zeigen, dass  $b_L$  im Fall eines kolloidalen Partikels mit dem Volumen des Partikels  $V_P$  und dem Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Lösungsmittel  $\Delta n$  verknüpft ist:<sup>8</sup>

$$b_L = \frac{2\pi V_P n_1}{\lambda_0^2} \Delta n. \tag{2.29}$$

Allgemein gilt, dass große Partikel bei kleinen Wellenlängen und großem Kontrast am stärksten streuen. Besteht ein Teilchen aus mehreren Streuzentren oder sind mehrere Teilchen in der untersuchten Probe vorhanden, kommt es zur Interferenz der gestreuten Wellen. Aus dieser lassen sich Informationen über die Abstände zwischen den vorhandenen Streuzentren gewinnen, was in Abb. 2.14 am Beispiel zweier Punktstreuer gezeigt werden soll.

 $<sup>^8 \</sup>text{Die Differenz} \ \Delta n$  wird auch als Kontrast bezeichnet.

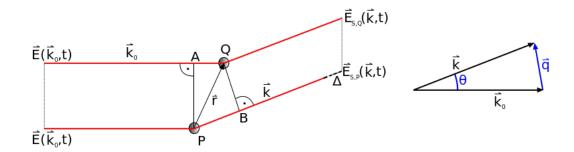


Abb. 2.14.: Veranschaulichung der Interferenz bei Streuung der Lichtwelle  $\vec{E}(\vec{k}_0,t)$  an zwei Punktstreuern P und Q. Bedingt durch den Abstand  $\vec{r}$  zwischen P und Q weisen die Streuwellen  $\vec{E}_{S,P/Q}(\vec{k},t)$  einen Gangunterschied  $\Delta$  auf.

Die beiden gestreuten Wellen  $\vec{E}_{S,P}$  und  $\vec{E}_{S,Q}$  weisen einen Gangunterschied  $\Delta$  auf, der einer Phasendifferenz  $\Phi$  der beiden Wellen entspricht. Diese lässt sich gemäß

$$\Phi = \frac{\Delta 2\pi}{\lambda} = (\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r} = \vec{q}\vec{r} \tag{2.30}$$

aus dem Streuvektor  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$  und dem Abstand  $\vec{r}$  der Streuzentren berechnen. Ob nun positive oder destruktive Interferenz auftritt, hängt somit alleine vom Abstand der Streuzentren und dem Streuvektor ab, weshalb Streudaten in der Regel gegen

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n_1}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \tag{2.31}$$

anstelle gegen den Streuwinkel  $\theta$  aufgetragen werden.

Die maximale (konstruktive) Interferenz wird für eine Phasendifferenz von  $\Phi = 2\pi$  erhalten. Jeder räumliche Abstand in einem System kann somit durch einen Streuvektor repräsentiert werden, der diese Bedingung erfüllt. Da  $\vec{q}$  in seiner Einheit einer reziproken Länge entspricht, werden Streuexperimente auch häufig als Experimente im reziproken Raum bezeichnet.

Für den Übergang von zwei Punktstreuern mit einem konstanten Abstand  $\vec{r}$  zu einem System mit N beweglichen Streuzentren, müssen die Streuamplituden aller Streuzentren aufsummiert werden. Zudem kann der Abstand  $\vec{r}$  durch die Differenz der Teilchen-

positionen  $\vec{r}_{j/k}(t)$  zweier Streuzentren ersetzt werden, woraus sich für die Streu<br/>intensität die Doppelsumme

$$I(q,t) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{j=1}^{N(t)} \sum_{k=1}^{N(t)} b_{L,j}(q) b_{L,k}(q) \exp[i\vec{q} \{\vec{r}_j(t) - \vec{r}_k(t)\}]$$
(2.32)

ergibt. N(t) berücksichtigt hierbei explizit, dass sich während der Dauer eines Experiments die Zahl der Teilchen im untersuchten Streuvolumen<sup>9</sup> auch ändern kann. Dies ist vor allem für die in Kapitel 2.7 beschriebene dynamische Lichtstreuung von Bedeutung. Die q-abhängigen Streuvermögen berücksichtigen wiederum, dass es bei großen Partikeln auch zu Interferenz innerhalb eines Partikels kommen kann.

Gl. 2.32 gilt streng genommen nur für schwach streuende Proben, in denen jedes Photon auf seinem Weg zum Detektor nur einmal gestreut wird. Im Falle von Mehrfachstreuung erfährt ein Photon auf seinem Weg zum Detektor mehrere Streuereignisse. Dies kann mit dem hier beschriebenen theoretischen Ansatz nicht behandelt werden und muss daher im Experiment vermieden oder korrigiert werden. Dies lässt sich durch ein Reduzieren des Kontrastes oder mittels der in Kapitel 2.8 beschriebenen Kreuzkorrelationstechniken realisieren.

#### 2.6. SLS – Statische Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung (SLS) ermöglicht Aussagen über Molmasse, Form, Größe, Polydispersität, Wechselwirkungen und Anordnung der untersuchten Partikel. Hierbei wird die gestreute Intensität I als Funktion des Winkels  $\theta$  gemessen und gegen den Streuvektor q aufgetragen. Die Intensität wird zeitlich gemittelt, was bei genügend langer Messzeit mit dem Ensemblemittel<sup>10</sup> gleichgesetzt werden kann.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Der Ausschnitt der Probe, der von der Lichtquelle illuminiert und vom Detektor "gesehen" wird, wird als Streuvolumen bezeichnet.

 $<sup>^{10}</sup>$  Das Ensemblemittel  $\langle ... \rangle_E$ entspricht einer Mittelung über alle möglichen Mikrozustände des Systems. Es ist experimentell nur indirekt zugänglich, indem lange genug gemessen wird, sodass während der Messzeit alle möglichen Mikrozustände realisiert wurden. In diesem Fall entspricht das zeitliche Mittel  $\langle ... \rangle_T$  dem Ensemblemittel.

In diesem Fall gibt I(q) die wahrscheinlichste Anordnung der Partikel in der Probe und ihre mittlere Größe wieder.

Die Zeitabhängigkeit von Gl. 2.32 kann somit vernachlässigt werden. Zudem kann gezeigt werden, dass sich Gl. 2.32 für monodisperse Systeme zu

$$\langle I(q)\rangle_E = N[b_L(0)]^2 P(q) S(q),$$
 (2.33)

vereinfachen lässt. Diese Umformung nutzt aus, dass die Position der Teilchen und ihre innere Struktur nicht korreliert sind. N entspricht der Teilchenzahl im Streuvolumen und  $b_L(0)$  ist das Streuvermögen der Partikel gemäß Gl. 2.29. Die Interferenz innerhalb eines Partikels wird durch den Partikelformfaktor P(q) ausgedrückt. Er liefert Informationen über den inneren Aufbau und die Homogenität der Partikel. Der Strukturfaktor S(q) wiederum beschreibt die Interferenz von Wellen, die an unterschiedlichen Partikeln gestreut wurden und erlaubt somit Aussagen über Struktur, Nahordnung und Wechselwirkungen der Partikel.

Im Fall stark verdünnter Proben treten keine Ordnungseffekte auf. In diesem Fall ist S(q) = 1 und es kann direkt der Partikelformfaktor gemessen werden. Im Folgenden Kapitel 2.6.1 soll nun der Partikelformfaktor für verschiedene Strukturen und Größen hergeleitet werden. Im darauf folgenden Kapitel 2.6.2 wird hingegen auf die Eigenschaften des Strukturfaktors eingegangen.

#### 2.6.1. Der Partikelformfaktor - P(q)

Für kleine Partikel  $(R \ll \frac{\lambda}{20})$  kann jedes Partikel als individuelles Streuzentrum interpretiert werden. In diesem Fall besitzt die Streufunktion der Partikel keine Winkelabhängigkeit und P(q) = 1. Für größere Partikel muss hingegen die innere Interferenz berücksichtigt werden. Je nach Größenbereich ergeben sich daraus unterschiedliche Theorien, die zur Beschreibung von P(q) herangezogen werden müssen. Eine Zusammenstellung der gängigen Theorien und ihres Anwendungsbereichs ist in Abb. 2.15 gezeigt.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Dieser Fall wird in der Literatur auch als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

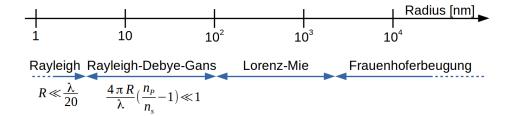


Abb. 2.15.: Übersicht über die gängigen Theorien zur Beschreibung des Partikelformfaktors. Gezeigt sind die Größenbereiche, in denen sie angewandt werden können und ihre physikalischen Grenzen (gültig für sichtbares Licht).  $n_P$ : Brechungsindex des Partikels,  $n_S$ : Brechungsindex des Mediums. Adaptiert aus [94].

Für diese Arbeit sind vor allem die Rayleigh-Debye-Gans (RDG)-Theorie sowie die (Lorenz-)Mie Theorie von Bedeutung, weshalb im Folgenden detaillierter auf sie eingegangen werden soll.

#### Rayleigh-Debye-Gans-Theorie

Für Partikel mit  $R > \frac{\lambda}{20}$  muss berücksichtigt werden, dass ein Partikel aus mehreren Streuzentren besteht. In diesem Fall muss Gl. 2.32 für die entsprechende Geometrie und Verteilungsdichte der Streuzentren innerhalb eines Partikels gelöst werden.

Wie Debye zeigen konnte, kann P(q) bei bekanntem radialen Dichteprofil<sup>12</sup>  $\Phi(r)$  für sphärische Objekte berechnet werden als

$$P(q) = \frac{I(q)_{verd}}{I(0)} = |A(q)|^2,$$
 (2.34)

$$A(q) = 4\pi \int_0^\infty \Phi(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr, \qquad (2.35)$$

wobei A(q) auch als (Streu-)Amplitudenfunktion bezeichnet wird. Für eine homogene Kugel ergibt sich hieraus zum Beispiel:

$$P(q) = \left[ 3 \cdot \frac{\sin(qR_K) - qR_K \cdot \cos(qR_K)}{(qR_K)^3} \right]^2. \tag{2.36}$$

Hierbei entspricht  $R_K$  dem geometrischen Kugelradius. Gleichung 2.36 besitzt charakteristische Minima für  $qR_K = 4.49; 7.72; 10.9; ...,$  die zur Radienbestimmung verwendet werden können (vgl. Abb. 2.16).

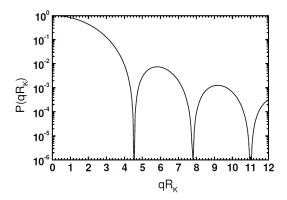


Abb. 2.16.: Partikelformfaktor einer homogenen monodispersen Kugel gemäß Gl. 2.36. Die Kurve besitzt charakteristische Minima für  $qR_K=4.49;7.72;10.9...$ 

Für Kern-Schale-Partikel ergibt sich auf Grundlage analoger Überlegungen<sup>[96]</sup>

$$P(q) = \frac{16\pi^2}{q^6} \left[ (n_c - n_s) \left( \sin qR_c - qR_c \cos qR_c \right) + (n_s - n_{LM}) \left( \sin qR - qR \cos qR \right) \right]^2.$$
(2.37)

Hierbei entspricht  $R_c$  und  $n_c$  dem Radius bzw. dem Brechungsindex des Kerns. R beschreibt den Gesamtradius der Partikel und  $n_s$  bzw.  $n_{LM}$  steht für den Brechungsindix von Schale und Medium. Der Vorfaktor  $16\pi^2$  ergibt sich aus der Normierung auf P(0) = 1 und der Abhängigkeit der Streuintensität von  $V^2$ .

Für Mikrogele ist die Verteilung der Streuzentren innerhalb der Partikel häufig nicht homogen, sondern nimmt nach außen hin ab. Dies kann in in Gl. 2.35 durch eine Variation des Dichteprofiles berücksichtigt werden. Ein populäres Modell stellt das sog. Fuzzy-Sphere Modell von Pederson et al. dar. [97] In diesem wird angenommen, dass die Dichte der Streuzentren im Innern des Partikels homogen ist und nach außen hin gemäß eines Gauß-Profils abnimmt.

Unter dieser Annahme wird der Ausdruck

$$P(q) = \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \cdot \exp\left(-\frac{(q\sigma_{surf})^2}{2}\right)\right]^2$$
 (2.38)

erhalten. Der zusätzliche Parameter  $\sigma$  entspricht der halben Halbwertsbreite des Gaußprofils und wird in der Literatur als "Fuzzyness" bezeichnet. R ist hier nicht mehr der Radius der gesamten Kugel, sondern der Radius, bis zu dem die Streuzentrendichte auf 50 % ihres Anfangswertes abgefallen ist. Für eine Fuzzy-Sphere wird der Gesamtradius  $R_{ges}$  als der Radius definiert, bis zu welchem die Streuzentrendichte auf ungefähr Null abgefallen ist. Es folgt somit, dass

$$R_{qes} = R + 2\sigma_{surf}. (2.39)$$

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.17 eine schematische Zeichnung sowie das Dichteprofil einer solchen Kugel wiedergegeben.

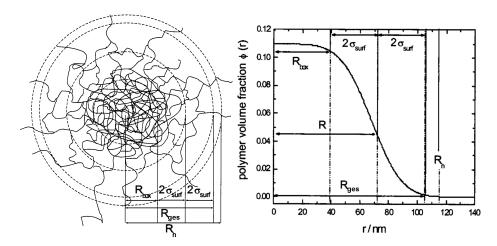


Abb. 2.17.: Vergleich der inneren Struktur einer Fuzzy-Sphere mit dem aus dem Modell erhaltenen Dichteprofil. [97]  $R_{box}$ : Ausdehnung des homogenen Kerns, R: Wert für den das Dichteprofil auf 50% seines Anfangswertes abgefallen ist,  $\sigma_{surf}$ : Fuzzyness,  $R_{ges}$ : Gesamtradius,  $R_h$ : Hydrodynamischer Radius aus DLS-Experimenten.

Im Vergleich zu einer homogenen Kugel fällt der Formfaktor einer Fuzzy-Sphere stärker ab. Signifikant wird der Unterschied allerdings erst bei großen  $\sigma$ , bzw. an den Stellen der Maxima höherer Ordnung. Wie in Abb. 2.18 gezeigt weist selbst ein  $\sigma$ , das 10% des Gesamtradius beträgt (d. h. das Dichteprofil fällt über einen Bereich von 40% des

Gesamtradius auf Null ab), keinen großen Einfluss auf die Höhe des Maximums auf. Signifikant hingegen ist die Verschiebung der Minima.

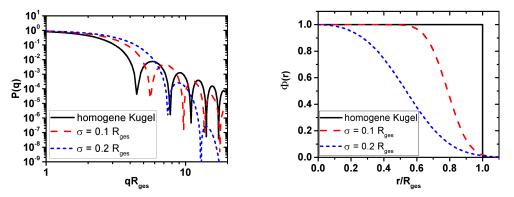


Abb. 2.18.: Links: Vergleich berechneter Formfaktoren für Kugeln unterschiedlicher "Fuzzyness"  $\sigma$  mit P(q) einer homogenen Kugel, aufgetragen gegen das Produkt aus Streuvektor und Gesamtradius  $R_{ges} = R + 2\sigma$ . Rechts: Normierte Dichteprofile, erhalten aus der Fouriertransformation des analytischen Ausdrucks von P(q).

Wie in Abb. 2.15 bereits gezeigt, gilt die RDG-Theorie allerdings nur, solange das Rayleigh-Limit

$$\frac{4\pi R}{\lambda} \left( \frac{n_P}{n_s} - 1 \right) \ll 1 \tag{2.40}$$

eingehalten wird. Für größere Partikel müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden.

#### (Lorenz-)Mie-Theorie

Für Teilchengrößen jenseits des RDG-Limits (Gl. 2.40) treten Abweichungen zwischen den Vorhersagen der RDG-Theorie und den tatsächlichen Formfaktoren auf. Diese Diskrepanz entsteht, da eine Lichtwelle, die in ein Partikel eindringt, sich mit einer anderen Ausbreitungsgeschwindigkeit bewegt, als eine Welle im Medium. Dies ist wiederum dem Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Medium geschuldet. Es spielt für die Interferenz nun nicht mehr nur eine Rolle, an welcher Stelle im Partikel das Licht gestreut wurde, sondern auch, wie lange die Welle durch ein Partikel propagierte. Abb. 2.19 zeigt, dass bei einer Vernachlässigung dieses Effektes die berechneten Radien im Vergleich zu den tatsächlichen Radien zu groß sind. Zudem fallen Miekurven langsamer ab als ihr RDG-Gegenstück und es kommt zu einem Auffüllen des Minimums.

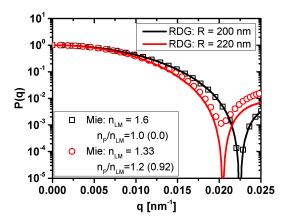


Abb. 2.19.: Vergleich von mittels Mie-Theorie berechneter Streukurven für Partikel mit einem Radius von 200 nm und einem Brechungsindex von  $n_P=1.6\,$  bei  $\lambda=633\,$ nm in unterschiedlichen Medien mit Brechungsindex  $n_{LM}$ . Der Wert in Klammer dient zur Überprüfung des Rayleigh-Limits gemäß Gl. 2.40. Die durchgezogene Linien entsprechen RDG-Kurven mit identischer Lage des Minimums.

Die Mie-Theorie ist zwar in der Lage, diese Unterschiede in der Ausbreitungsgeschwindigkeit innerhalb und außerhalb der Partikel zu berücksichtigen, liefert im Vergleich zur RDG-Theorie allerdings keine analytischen Lösungen. Zudem liefert sie nur für homogene sphärische Objekte einfache numerische Lösungen und die Berücksichtigung eines Dichteprofiles ist nicht ohne Weiteres möglich.

Aufgrund der Komplexität der theoretischen Herleitung sei für eine detaillierte Abhandlung auf die gängige Literatur verwiesen. [98, 99, 100] Im Kern liefert sie eine mathematische Beschreibung der elektromagnetischen Felder, die durch die Anregungswelle innerhalb und außerhalb eines Partikels erzeugt werden. Aus deren Wechselwirkungen lässt sich anschließend das Streubild ableiten. Neben dem Radius des Partikels ist für Berechnungen nach der Mie-Theorie zusätzlich die Wellenlänge der Anregungswelle, sowie der relative Brechungsindexunterschied

$$m = \frac{n_P}{n_{LM}} \tag{2.41}$$

zwischen Partikel und Lösungsmittel entscheidend. Bohren und Huffman veröffentlichten in Ihrem Buch ein FORTRAN-Programm, das zur numerischen Berechnung von Streukurven sphärischer Objekte verwendet werden kann. [100] Die in dieser Arbeit

gezeigten Mie-Kurven wurden mithilfe einer Pythonportierung des Originalcodes berechnet (H. Kaiser, Universität Konstanz). [101]

Abschließend sei angemerkt, dass die hier beschriebenen Mie-Effekte nur für ungequollene Mikrogele relevant sind.<sup>[102]</sup> In gequollenem Zustand bewegt sich das eingestrahlte Licht auch innerhalb des Partikels im wesentlichen durch das Lösungsmittel, weshalb es zu keinerlei Änderung in der Ausbreitungsgeschwindigkeit kommt.

#### Berücksichtigung der Polydispersität

Die bisher gezeigten Formfaktoren gelten ausschließlich für monodisperse Teilchen. Da synthetische Systeme allerdings immer eine gewisse Größenverteilung G(R) aufweisen, muss dies für die Auswertung experimenteller Formfaktoren berücksichtigt werden. Häufig wird hierfür eine Gaussverteilung verwendet:

$$G(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{R - \langle R \rangle}{\sigma}\right)^2\right]$$
 (2.42)

Hierbei entspricht  $\sigma$  der Standardabweichung und  $\langle R \rangle$  dem mittleren Radius der Partikel.

Soll nun der gemittelte Formfaktor P(q) berechnet werden, muss zudem berücksichtigt werden, dass gemäß Gl. 2.29 das Streuvermögen eines Partikels von seinem Volumen abhängt. Sein Formfaktor muss daher zusätzlich mit  $R^6$  gewichtet werden. Die Berechnung des gemittelten Formfaktors aus den Formfaktoren der monodispersen Einzelkomponenten  $P(q,R)_{mono}$  erfolgt daher über:

$$P(q) = \frac{\int_0^\infty G(R) \cdot R^6 \cdot P(q, R)_{mono} dR}{\int_0^\infty G(R) \cdot R^6 dR}.$$
 (2.43)

Zur Erleichterung der Berechnung kann die Integralgleichung durch eine diskrete Summe genähert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Integral durch eine Summe aus 100 monodispersen Formfaktoren im Bereich  $\pm 4\sigma$  berechnet. Unabhängig vom verwendeten Formfaktormodell bezieht sich die Polydispersität immer auf den Gesamtradius der Partikel.

## 2.6.2. Der statische Strukturfaktor S(q) und die Paarkorrelationsfunktion g(r)

Die mikroskopische Anordnung von Teilchen im Ortsraum wird durch die Paarkorrelationsfunktion g(r) charakterisiert. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit an, in einem Abstand r zu einem Teilchen ein weiteres zu finden. Können die Teilchen nicht überlappen, so ist g(r < 2R) = 0 für Abstände, die kleiner als der Teilchendurchmesser sind. Für ideale Gase hingegen ist g(r) = 1, da keine Wechselwirkungen und somit keine Korrelation zwischen den Teilchenpositionen besteht. In amorphen Systemen nähert sich g(r) für große Abstände ebenfalls 1 an, da die Korrelation mit dem Teilchen im Ursprung verloren geht (keine Fernordnung). Für kleinere r hingegen treten Minima und Maxima in g(r) auf, die der ersten, zweiten, ... Koordinationssphäre des Teilchens im Ursprung entsprechen (es liegt eine Nahordnung vor). Abb. 2.20 veranschaulicht diesen Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Struktur eines fluiden Systems und g(r).

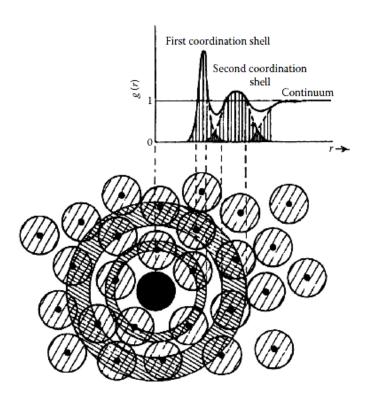


Abb. 2.20.: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Partikelanordnung in einem Fluid und der daraus erhaltenen Paarkorrelationsfunktion g(r). Entnommen aus [103].

Das Äquivalent zur Paarkorrelationsfunktion im reziproken Raum ist der Strukturfaktor S(q). Er lässt sich aus g(r) mittels Fouriertransformation über

$$S(q) = 1 + 4\pi \rho_N \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$
 (2.44)

berechnen, wobei  $\rho_N$  die mittlere Teilchenzahldichte ist. Ein Beispiel für monodisperse harte Kugeln ist in Abb. 2.21 gezeigt.

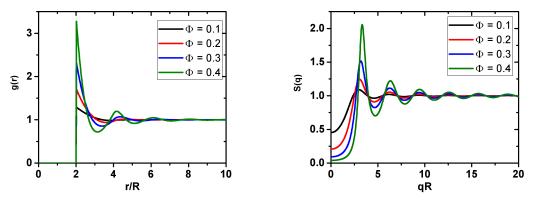


Abb. 2.21.: Berechnete Paarkorrelationsfunktion g(r) (links) und Strukturfaktoren S(q) (rechts) für monodisperse harte Kugeln, aufgetragen gegen den Quotienten aus Abstand r und Partikelradius R bzw. das Produkt aus Streuvektor q und R für verschiedene Volumenbrüche  $\phi$ .[104]

Charakteristische Punkte in S(q) sind zum Einen die Höhe und Position des ersten Maximums. Aus der Position lässt sich über die Bragg'sche Gleichung  $2\pi = qd$  der Abstand der ersten Koordinationssphäre berechnen. Die Höhe liefert eine Aussage über die Häufigkeit dieses Abstandes im System (je höher das Maximum, desto wahrscheinlicher der Abstand). Zusätzlich ist auch S(0) von Interesse, da es mit der osmotischen Kompressibilität  $\frac{d\Pi}{d\rho}$  über

$$S(0) = k_B T \left(\frac{d\Pi}{d\rho}\right)^{-1}$$

$$= (1 + B_2 \phi + ...)^{-1}$$
(2.45)

verknüpft ist.  $^{[34, 105]}$  Da S(0) vom zweiten Virialkoeffizienten  $B_2$  abhängt, liefert es Einblicke in die Teilchenwechselwirkungen (vgl. Kap. 2.4, Gl. 2.23).

Für Harte-Kugel-Systeme ist zudem eine analytische Berechnung von S(q) möglich. Für die genaue Herleitung sei an dieser Stelle auf die gängige Literatur<sup>[34][106]</sup> verwiesen.

Das allgemeine Vorgehen besteht im Aufstellen der Ornstein-Zernike-Integralgleichung, die g(r) als Summe der direkten Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen und der Integration über die indirekten Wechselwirkungen beschreibt. Die indirekten Wechselwirkungen beschreiben den Einfluss, den alle übrigen Teilchen über das erste Teilchen auf das zweite ausüben. Für monodisperse harte Kugeln lässt sich diese Integralgleichung zum Beispiel mit Hilfe der Percus-Yevick-Näherung (PY-Näherung) analytisch lösen. Diese vereinfacht die indirekten Wechselwirkungen über einen "mean-field"-Ansatz.

Sie liefert korrekte Ergebnisse für Volumenbrüche bis  $\phi \approx 0.35$ . Bei höheren Volumenbrüchen wird der Kontaktwert von g(r) unterschätzt, zudem wird die Höhe von S(q) sowie dessen Oszillationen nicht korrekt wiedergegeben. Die Verlet-Weis-Korrektur<sup>[107]</sup> kann nun verwendet werden, um auch für höhere Volumenbrüche gute Übereinstimmungen zu erhalten. Hierbei wird ein semiempirischer Ansatz verwendet, der Volumenbruch und Teilchenradius sowie den Kontaktwert von g(r) reskaliert. Auf diese Weise können bessere Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen der PY-Näherung und experimentellen Ergebnissen für harte Kugeln erzielt werden.

Lage und Höhe des Strukturfaktormaximums sind charakteristisch für den Volumenbruch der Probe und den Radius der Partikel. So gilt zum Beispiel für  $S(q_m, \phi < \phi_f)^{13}$  näherungsweise: [108]

$$S(q_m) = 1 + 0.644 \cdot \phi \cdot \frac{1 - 0.5\phi}{(1 - \phi)^3}.$$
(2.46)

Zusätzlich lassen sich aus dem Vergleich der berechneten und der gemessenen Lage des Strukturfaktormaximums als Funktion des Volumenbruches der Radius eines Systems bestimmen bzw. Abweichungen vom harte Kugel Verhalten erkennen.

 $<sup>^{13}</sup>$ Die PY-Relation gilt nur für fluide Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht.

## 2.6.3. Der gemessene statische Strukturfaktor polydisperser Systeme S<sup>M</sup>(q)

Streng genommen gilt der Zusammenhang zwischen Streuintensität, Strukturfaktor und Formfaktor (vgl. Gl. 2.33) nur für monodisperse Kugeln. Für polydisperse Systeme ist die Position eines Partikels nicht mehr von seiner Größe unabhängig. Formal lässt sich dennoch aus der umgestellten Gl. 2.32 der sogenannte messbare Strukturfaktor

$$S^{M}(q) = \left[\sum_{j=1}^{N} |b_{j}(q)|^{2}\right]^{-1} \left\langle \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} b_{j}(q)b_{k}^{*}(q) \exp\left[-iq\left(r_{j} - r_{k}\right)\right] \right\rangle$$
(2.47)

berechnen. Der erste Term ist hier eine alternative Formulierung für den polydispersen Formfaktor (vgl. Gl. 2.43). Der gemittelte Term entspricht der absoluten Streuintensität. Die ersten Arbeiten zur Berechnung polydisperser Paarverteilungsfunktionen stammen von Lebowitz<sup>[109]</sup>, Langreth<sup>[110]</sup> und Baxter<sup>[111]</sup>. Auf Grundlagen der Arbeiten von Baxter leitete Vrij einen analytischen Ausdruck für Mischungen harter Kugeln mit beliebiger Größenverteilung ab.<sup>[112, 113, 114]</sup> In Abb. 2.22 sind exemplarisch Strukturfaktoren unterschiedlicher Polydispersität für einen Volumenbruch  $\phi = 0.44$  aufgetragen.

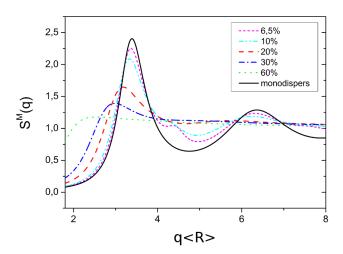


Abb. 2.22.: Messbare Strukturen  $S^M(q)$  unterschiedlicher Polydispersität, aufgetragen gegen das Produkt aus Streuvektor und mittlerem Teilchenradius (Volumenbruch  $\phi = 0.44$ ). Als Teilchengrößenverteilung wurde eine Gaussverteilung angenommen. Mit zunehmender Polydispersität werden die Oszillationen in  $S^M(q)$  gedämpft, zudem bildet sich bei mittleren Polydispersitäten ein Nebenmaximum aus. Adaptiert aus [62], berechnet nach [115].

Da die Polydispersität die Ordnung im System reduziert, nimmt die Höhe des Strukturfaktors ab. Zudem werden die Oszillationen gedämpft. Da sich die Kugeln bei zunehmender Polydispersität zudem weniger dicht packen lassen, wird das Strukturfaktormaximum zu kleineren q-Werten verschoben und S(0) nimmt zu. Bei mittleren Polydispersitäten um 10 % bildet sich ein Peak in der Schulter des ersten Maximums aus. Dieser hat allerdings keine physikalische Bedeutung, sondern ist ein Artefakt der Berechnung von  $S^M(q)$ .

Die Gültigkeit des Ausdrucks wurde einerseits durch Frenkel et al. [115] mittels MD-Simulationen und durch Kruif et al. [116] mittels Kleinwinkelröntgenstreuung an Silica-Partikeln bestätigt.

#### 2.6.4. Strukturfaktoren von polymerinduzierten Aggregaten

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, bestimmten Zukoski et al. Strukturfaktoren von polymerinduzierten Aggregaten. Sie untersuchten hierbei Mischungen aus octadecylstabilisierten Silicapartikel und Polystyrol mit Ultrakleinwinkelröntgenstreuung (USAXS). Das selbe System wurde bereits für die Charakterisierung des Gelübergangs und zur Bestimmung der Struktur gelartiger Proben mittels USAXS [117] verwendet. Die experimentellen Randbedingungen wurden dahingehend gewählt, dass die Kolloide als Harte-Kugel-System beschrieben werden konnte. [83]

Abb. 2.23 zeigt den Pfad im Phasendiagramm der in [89] beschriebenen Experimente zur Untersuchung der Struktur der Aggregate sowie die gemessenen Strukturfaktoren der aggregierten Proben bei  $\phi = 0.08$  und  $\delta = 0.085$ .

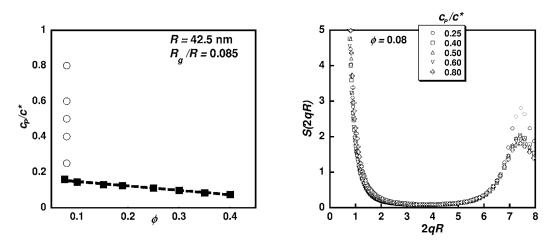


Abb. 2.23.: Links: Pfad durch das Phasendiagramm der Experimente zur Untersuchung der Mikrostruktur von aggregierten Kolloid-Polymer-Mischungen (octadecyl-Silica-Partikel plus Polystyrol).  $c_P/c^*$  ist hierbei die Polymerkonzentration im Gesamt-volumen normiert auf die Überlappungskonzentration. Die geschlossenen Quadrate entsprechen der Entmischungskonzentration, die offenen Symbole entsprechen den Proben für die die gezeigten Strukturfaktoren bestimmt wurden. Rechts: Strukturfaktoren der Kolloidpartikel bei den angegebenen Polymerkonzentrationen und  $\phi = 0.08$ . Adaptiert aus [89].

Der gemessene Strukturfaktor zeigt den für aggregierte Proben typischen Anstieg bei kleinen q-Werten. Dieser charakterisiert die offene Struktur der Aggregate. Das Strukturfaktormaximum für 2qR > 5 beschreibt hingegen den Abstand nächster Nachbarn

innerhalb der Aggregate. Die Experimente zeigen, dass für Polymerkonzentrationen knapp oberhalb der Aggregationslinie ( $c_{flock} \approx 0.2\,\mathrm{c}^*$ ) das Strukturfaktormaximum am stärksten ausgeprägt ist. Für Polymerkonzentrationen im Bereich  $c_P = 2-4\,\mathrm{c}_{flock}$  weist das Strukturfaktormaximum hingegen nur eine kleine Abnahme auf.

Zukoski et al. interpretierten ihre Experimente als isolierte Cluster mit einer fluiden Struktur. Die Clustergröße bestimmten sie auf > 50 Partikelradien, unabhängig von der Polymerkonzentration. Sie konnten außerdem zeigen, dass sich der Strukturfaktor nicht ändert, wenn der Kolloidvolumenbruch bei gleichbleibender Polymerkonzentration in einem Bereich von  $\phi = 0.08 - 0.25$  variiert wird. Sie folgerten daraus, dass die Nahordnung sowohl von der Attraktionsstärke als auch vom Kolloidvolumenbruch unabhängig ist. Zudem wiesen die untersuchten Cluster keine qualitativen strukturellen Unterschiede zu einem kinetisch arretierten Gel auf. [117]

#### 2.7. Dynamische Lichtstreuung - DLS

Während sich die Statische Lichtstreuung mit der Interpretation des Intensitätsverlaufes als Funktion des Streuwinkels befasst, stehen in der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) die Fluktuationen der Intensität im Vordergrund. Diese werden durch die Bewegung und Umorientierung der Teilchen im Streuvolumen hervorgerufen und liefern somit einen Einblick in die Dynamik des Systems. Zur mathematischen Beschreibung der Fluktuation kommen die sog. Korrelationsfunktionen zum Einsatz, deren Analyse Informationen über die Selbst- und Kollektivdiffusion der Partikel liefert. Im Folgenden soll nun kurz auf die für diese Arbeit relevanten Formeln eingegangen werden. Eine detailliertere Abhandlung kann z. B. in [32, 118, 119] gefunden werden.

## 2.7.1. Bestimmung von Intensitäts- und Feldautokorrelationsfunktionen

Jede gemessene Intensität beschreibt einen Mikrozustand des Systems und die darauf folgende Intensität wiederum den daraus folgenden. Allerdings sind die Bewegungen der Teilchen zu schnell, um aus den Fluktuationen direkte Aussagen über die Dynamik des Systems treffen zu können. Es sind somit nur statistische Aussagen möglich.

Zur Beschreibung dieser statistischen Prozesse können die sog. Korrelationsfunktionen herangezogen werden. Im Allgemeinen geben Korrelationsfunktionen die Wahrscheinlichkeit an, dass nach einem Zustand A1 ein bestimmter, anderer Zustand A2 eintritt. Bezogen auf die DLS entsprechen die Zustände der gemessenen Streuintensität, weshalb sich die zeitgemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion zu

$$g_T^{(2)}(q,\tau) = \frac{\langle I(q,t) \cdot I(q,t+\tau) \rangle}{\langle I(q,t) \rangle^2}$$
(2.48)

ergibt. Die Relaxationszeit  $\tau$  gibt hierbei an, wie viel Zeit dem System gegeben wurde um sich zu verändern. Für die theoretische Beschreibung ist neben der zeitgemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g(q,\tau)$  vor allem die ensemblegemittelte Feldautokorrelationsfunktionen  $f(q,\tau)$  von Bedeutung, da diese sowohl die Korrelation des gestreuten elektromagnetischen Feldes  $\vec{E}_s(q,t)$ , aber auch die Korrelation der durch die Teilchenbewegungen hervorgerufenen Dichtefluktuationen beschreibt.

Sie lässt sich berechnen als

$$f(q,\tau) = \frac{\langle \vec{E}_s(q,t) \cdot \vec{E}_s^*(q,t+\tau) \rangle_E}{\langle \vec{E}_s(q,t) \cdot \vec{E}_s^*(q,t) \rangle_E}$$
(2.49)

und geht zugleich aus Gl. 2.32 hervor:

$$f(q,\tau) = \frac{1}{S(q) \cdot N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=j}^{N} \left\langle \exp[i\vec{q} \left\{ \vec{r}_{j}(\tau) - \vec{r}_{k}(0) \right\}] \right\rangle_{E}.$$
 (2.50)

Für ergodische Systeme $^{14}$ können  $f(q,\tau)$  und  $g_T^{(2)}(q,\tau)$ mit Hilfe der Siegert-Beziehung

$$g_T^{(2)}(q,\tau) = 1 + \beta^2 f(q,\tau)^2 \tag{2.51}$$

ineinander überführt werden. Hierbei ist  $\beta$  eine apparative Konstante, die umgekehrt proportional zur Anzahl der detektierten Kohärenzflächen ist. Im Idealfall beträgt sie eins.

Im Allgemeinen kann  $f(q,\tau)$  in vier Zeitbereiche eingeteilt werden:<sup>[120]</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>D. h. wenn Zeit- und Ensemblemittel identisch sind.

- Impulsrelaxation: In diesem Bereich bewegt sich das Partikel rein ballistisch ohne mit anderen Objekten zu stoßen und folgt allein dem ersten Newton'schen Gesetz.
- 2. **Kurzzeitregime:** In diesem Bereich wird die Dynamik des Partikels durch Stöße mit den kleineren und wesentlich schnelleren Lösungsmolekülen bestimmt. Seine Dynamik kann mittels Brown'scher Molekularbewegung und Hydrodynamik beschrieben werden und wird durch den Kurzzeitdiffusionskoeffizienten  $D_S$  beschrieben.
- 3. Übergangsbereich: In diesem Bereich treten erste direkte Stöße mit den umgebenden Kolloidpartikeln auf.
- 4. Langzeitregime: Die Stöße mit den umgebenden Kolloidpartikel sind mittlerweile so zahlreich, dass sie als statistisch behandelt werden können. Die Dynamik kann wieder als diffusiv angesehen werden und wird mit dem Langzeitdiffusionskoeffizienten  $D_L$  beschrieben.

Da in dieser Arbeit nur das Kurzzeitregime von Interesse ist, soll im Folgenden weiter auf die Kurzzeitdynamik in verdünnten und konzentrierten Systemen eingegangen werden. Zudem wird auf den Index " $S^{\alpha}$  aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

#### 2.7.2. Kurzzeitdynamik verdünnter und konzentrierter Systeme

Für hochverdünnte Proben existieren keine direkten oder indirekten Wechselwirkungen zwischen den individuellen Teilchen. Unter dieser Bedingung vereinfacht sich Gl. 2.50 zu

$$f(q,\tau) = \exp(-D_0 q^2 \tau).$$
 (2.52)

Aus dem so erhaltenen Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten  $D_0$  lässt sich bei Kenntnis der Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$  mit der Stokes-Einstein-Beziehung

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_H} \tag{2.53}$$

der hydrodynamische Radius  $R_H$  berechnen. Dieser entspricht dem Radius einer reibungsäquivalenten harten Kugel, die sich durch das Medium bewegt.

Für hochverdünnte monodisperse Systeme gilt Gl. 2.52 für alle  $\tau$ . Wie in Abb. 2.24 allerdings gezeigt, treten durch die bereits in Kapitel 2.7.1 erwähnten direkten Stöße zwischen den Partikeln bei höheren Konzentrationen Abweichungen bei mittleren und großen  $\tau$  auf.

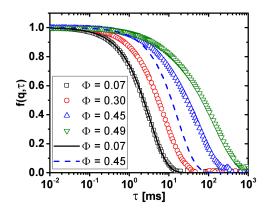


Abb. 2.24.: Gemessene Feldautokorrelationsfunktion für 1:10-vernetzte Polystyrol Mikrogele bei  $qR \approx 3.5$  und verschiedenen Volumenbrüchen. Symbole: Messwerte, gestrichelte Linie, exponentielle Anpassung gemäß Gl. 2.52 bei kleinen  $\tau$ . Entnommen aus [95].

Zusätzlich führt die Anwesenheit weiterer Partikel zu indirekten, sog. hydrodynamischen Wechselwirkungen. Dadurch behindern sich die Teilchen in ihrer Diffusion gegenseitig. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Teilchen zwar nicht alle in eine Richtung diffundieren, aber ihre Bewegung auch nicht vollkommen unkorreliert ist. Es wird daher bei der Analyse von  $f(q,\tau)$  nicht mehr der Diffusionskoeffizient eines einzelnen Partikels, sondern ein gemittelter kollektiver Diffusionskoeffizient gemessen. Dieser Beschreibt die Relaxation von Dichteschwankungen auf unterschiedlichen Längenskalen, was zu einer q-Abhängigkeit führt.

Ursache der hydrodynamischen Wechselwirkungen ist die Impulsübertragung zwischen den Kolloiden über das Lösungsmittel. Ein sich bewegendes Partikel verdrängt Lösungsmittel und verursacht dadurch eine Scherwelle im Medium. Überlagern sich zwei oder mehrere solcher Scherwellen, wechselwirken diese, was wiederum zu einer indirek-

ten Wechselwirkung der diffundierenden Partikel führt.

Der Einfluss der hydrodynamischen Wechselwirkungen lässt sich ausdrücken als

$$D(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)}$$
 (2.54)

Der in Kapitel 2.6.2 eingeführte Strukturfaktor S(q) gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich im Abstand, der q entspricht, ein weiteres Teilchen befindet, mit dem es zu Wechselwirkungen kommen kann. Der Hydrodynamische Faktor H(q) wiederum beschreibt, wie ausgeprägt diese indirekte Wechselwirkung ist. Wie in Abb. 2.25 für den Fall monodisperser harter Kugeln gezeigt, weist auch H(q) eine ausgeprägte q-Abhängigkeit auf, wobei die Lage der Maxima mit denen des Strukturfaktors übereinstimmt.

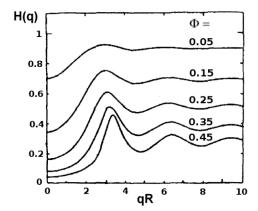


Abb. 2.25.: H(q) berechnet für monodisperse, harte Kugeln in Abhängigkeit des normierten Streuvektors qR. Entnommen aus [121].

Zudem konnten Banchio und Nägele für den Wert von H(q) am Strukturfaktormaximum einen einfachen linearen Zusammenhang herleiten:<sup>[122]</sup>

$$H(q_m) = 1 - 1.35\phi. (2.55)$$

In Kombination mit Gl. 2.46 und 2.54 kann damit die Konzentrationsabhängigkeit des kollektiven Diffusionskoeffizienten am Strukturfaktormaximum hergeleitet werden:

$$\frac{D(q_m)}{D_0} = (1 - 1.35\phi) \cdot \left(1 + 0.644\phi \cdot \frac{1 - 0.5\phi}{(1 - \phi)^3}\right)^{-1}.$$
 (2.56)

Durch den Vergleich mit experimentellen  $D(q_m)$ -Werten ist dann eine Aussage über eine eventuelle Übereinstimmung mit dem Harte-Kugel-Modell möglich. Für  $\phi \to 0$  folgt aus der Taylorentwicklung von Gl. 2.56, dass  $D(q_m)/D_0 \approx 1-1.994$ , was zur  $D_0$ -Bestimmung bei kleinen Volumenbrüchen verwendet werden kann. Im Vergleich zu Strukturfaktormessungen besteht zusätzlich der Vorteil, dass Polydispersitätseffekte einen kleineren Einfluss auf die Teilchendynamik als auf die Struktur haben. [123]

Dank neuerer theoretischen Arbeiten von Nägele et al. ist über H(q) zudem eine Aussage über die Durchspülung der Partikel möglich. [124, 125, 126] Wie Abb. 2.26 zeigt, liegen die hydrodynamischen Faktoren für durchspülte Kugeln höher als für undurchspülte. Die Permeabilität wird dabei durch die hydrodynamischen Eindringtiefe  $\kappa^{-1}$  definiert. Sie gibt an, wie weit das Lösungsmittel effektiv in ein Partikel eindringen kann.

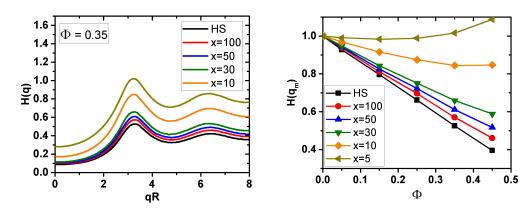


Abb. 2.26.: Links: Hydrodynamische Faktoren durchspülter harter Kugeln für einen Volumenbruch von 0.35, aufgetragen gegen normierten Streuvektors qR. Rechts: Volumenbruchabhängigkeit des Maximums  $H(q_m)$ .  $x = \kappa R$  entspricht der inversen hydrodynamischen Eindringtiefe  $\kappa$ , multipliziert mit dem Teilchenradius R. Adaptiert aus [125].

Phänomenologisch lässt sich dies durch die geringere Verdrängung des Lösungsmittels verstehen, wenn das Lösungsmittel in die Partikel eindringen kann. Die erzeugte Scherwelle wird somit kleiner, die indirekte Wechselwirkung ist weniger ausgeprägt und die Partikel behindern sich gegenseitig in einem geringeren Ausmaß. Wie weit das Lösungsmittel in ein Partikel eindringen kann, lässt sich mit Hilfe der inversen hydrodynamischen Eindringtiefe beschreiben. Diese ist modellfrei und liefert keine Aussage darüber, ob ein Partikel nur im äußeren Bereich oder vollständig durchspült wird. Für durchge-

hend poröse Partikel entspricht die mittleren Porengröße  $\delta$  zum Beispiel  $\kappa^{-1}$ . Ein alternatives Modell zur Beschreibung der Durchspülung ist das "hydrodynamic radius model" (HRM). Hierbei wird die Durchspülung mit dem Parameter

$$\gamma = \frac{R_H}{R} \tag{2.57}$$

definiert, wobei R der Radius ist, der die statischen Wechselwirkungen (V(r), S(q), etc.) beschreibt und  $R_H$  dem Radius einer Reibungsäquivalenten undurchströmten Kugel entspricht. [126] Numerische Berechnungen von Nägele et al. zeigen, dass für  $\gamma > 0.9$  zwischen x und  $\gamma$  der Zusammenhang

$$1 - \gamma = \frac{1}{x} \tag{2.58}$$

besteht.[126]

Wie in Abb. 2.27 gezeigt, konnte anhand von experimentellen Daten von Eckert et al. [19] gezeigt werden, dass sich dieses Konzept zur Beschreibung der Dynamik von PNIPAM-Mikrogelen verwenden lässt. [126]

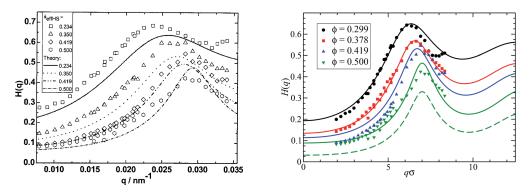


Abb. 2.27.: Gemessene hydrodynamische Faktoren von PNIPAM-Mikrogelen (Quellungsgrad  $Q\approx 18$ ). Links: Vergleich der Messungen mit theoretischen Vorhersagen für undurchströmte Kugeln. [19] Rechts: Vergleich von Messungen am selben System mit theoretischen Vorhersagen für durchströmte Kugeln (Teilchendurchmesser  $\sigma=240\,\mathrm{nm},\ \gamma=0.97,\ \mathrm{gestrichelte}$  Linie: H(q) einer undurchspülten Kugel für  $\phi=0.5$ ). [126]

#### 2.8. Korrektur von Mehrfachstreuung

Wie bereits in Kapitel 2.5 angeführt, stellt Mehrfachstreuung ein Problem für die Interpretation von Streudaten dar. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle kurz Methoden zur Eliminierung von Mehrfachstreueffekten vorgestellt werden. Für eine detaillierten Vergleich der gängigen Methoden und die theoretischen Hintergründe sei an dieser Stelle auf [127, 128] verwiesen.

Treten Mehrfachstreueffekte auf, führt dies sowohl in der SLS als auch in der DLS zu einer Verfälschung des Messergebnisses. Allgemein besteht die gemessene Streuintensität I(q) immer aus der Summe des einfach gestreuten Lichtes  $I^s(q)$  und des mehrfach gestreuten Lichtes  $I^{ms}(q)$ . Wie in Abb. 2.28 gezeigt, führt damit das Auftreten von Mehrfachstreuung vor allem in den Bereichen geringer Streuintensität zu einer starken Verfälschung der erhaltenen Kurve.

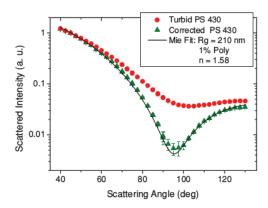


Abb. 2.28.: SLS-Daten einer verdünnten, trüben Polystyrollatexprobe, gemessen an einem mod3D-Aufbau. Die roten Punkte entsprechen der Intensität ohne Mehrfachstreukorrektur, die grünen Dreiecke sind mit Mehrfachstreukorrektur. Die durchgezogene Linie entspricht einer Mie-Kurve, basierend auf den Herstellerangaben zu den Partikeln. Adaptiert aus [129].

Wie in Abb. 2.29 gezeigt wird, führen Mehrfachstreueffekte in der DLS wiederum dazu, dass die Korrelationsfunktionen bei sehr kurzen Zeiten stärker abfällt als erwartet. Zudem fällt die Korrelationsfunktion auch insgesamt stärker ab, da  $I^{ms}(q,\tau)$  im Gegensatz zu  $I^{s}(q,\tau)$  keine Korrelation aufweist. Dadurch fällt  $g^{(2)}(q,\tau)$  schneller ab und die erhaltenen hydrodynamischen Radien werden zu klein.

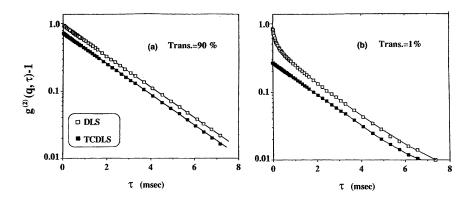


Abb. 2.29.: Intensitätsautokorrelationsfunktionen von verdünnten Polystyrolpartikeln in Wasser. a) keine Trübung, mit 90 % Transmission, b) starke Trübung bei 1 % Transmission. Gezeigt sind Kurven ohne (offene Quadrate) und mit Mehrfachstreukorrektur (gefüllte Quadrate). Entnommen aus [128].

Um Mehrfachstreueffekte zu unterdrücken, kann ausgenutzt werden, dass die Mehrfachstreuung einen Random-Walk durch das trübe Medium darstellt. Bei diesem geht wiederum die zeitliche Korrelation des gestreuten Lichtes verloren. Wird nun ein Experiment entworfen, das es ermöglicht, im selben Probenvolumen und bei selbem q-Vektor zwei unabhängige Lichtstreuexperimente durchzuführen, kann durch die Kreuzkorrelation der beiden Signale der Mehrfachstreuanteil eliminiert werden. Dies liegt darin begründet, dass die Intensität des einfach gestreuten Lichtes nur vom Streuwinkel abhängt. Für mehrfach gestreutes Licht hingegen ist auch der Weg, den ein Photon durch die Probe zurücklegt, von Bedeutung, weshalb sich das mehrfach gestreute Licht der beiden Experimente unterscheidet. Da in diesem Fall keine Korrelation zwischen dem Mehrfachstreuanteil der beiden Experimente vorliegt, liefert diese keinen Beitrag zu  $f(q,\tau)$ .

Einen etablierten Aufbau bildet die dreidimensionale DLS (3D-DLS). [129, 130] In diesem werden die Streuebenen der beiden Experimente leicht gegeneinander verkippt, sodass ein Streuexperiment von oben nach unten durch die Probe und das zweite von unten nach oben durchgeführt wird. Die Strahlen sind dabei so fokussiert, dass das selbe Streuvolumen untersucht wird. Diese Variante ist zwar die am einfachsten zu realisierende und am einfachsten zu justierende, besitzt allerdings den Nachteil, dass die Detektoren nur schwer gegen Streulicht aus dem parallel laufenden Experiment abgeschirmt werden können. Eine Möglichkeit bietet das Arbeiten mit unterschied-

lich polarisiertem Licht oder das getaktete An- und Abschalten der beiden Strahlen während des Experimentes (mod3D).<sup>[129]</sup> Zum besseren Verständnis wird in Abb. 2.30 der Strahlengang eines konventionellen DLS-Experiments mit dem eines 3D-Aufbaus verglichen. Weitere Realisierungsmöglichkeiten können zum Beispiel [128] entnommen werden.



Abb. 2.30.: Vergleich des Strahlengangs einer konventionellen DLS-Apparatur ohne Mehrfachstreukorrektur (links) und eines 3D-DLS-Aufbaus (rechts). Durchgezogene Linien entsprechen dem Primärstrahl, gestrichelte den gestreuten Strahl. Zusätzlich ist der Streuvektor q eingezeichnet. Die graue Fläche gibt die Streuebene des konventionellen DLS-Experiments wieder. Die unterschiedlichen Farben dienen lediglich der besseren Unterscheidung der beiden Experimente und beziehen sich nicht auf die Laserwellenlänge (detaillierte Beschreibung siehe Text).

Unabhängig vom experimentellen Aufbau ist die theoretische Beschreibung für alle Varianten gleich. Für die kreuzkorrelierte Intensitätsautokorrelationsfunktion gilt:

$$g_c^{(2)}(q,\tau) = \frac{\langle I_1(q,0)I_2(q,\tau)\rangle}{\langle I_1(q)I_2(q)\rangle}$$
  
= 1 + \beta^2\beta\_{OV}^2\beta\_{ms}^2\beta\_T^2 f(q,\tau)^2 (2.59)

Die Indizes 1 sowie 2 geben an, dass es sich um die Intensität an Detektor 1 bzw. 2 handelt.  $\beta$  entspricht analog zur Siegert-Beziehung (Gl. 2.51) der inversen Anzahl der detektierten Speckles.  $\beta_{OV}$  gibt an, wie gut die Streuvolumina der beiden Lichtstreuexperimente überlappen. Auch hier gilt im Idealfall  $\beta_{OV} = 1$ .  $\beta_{ms}$  wiederum beschreibt das Verhältnis zwischen Einfach- und Mehrfachstreuung:

$$\beta_{ms}^2 = \frac{\langle I_1^s(q)\rangle \langle I_2^s(q)\rangle}{\langle I_1(q)\rangle \langle I_2(q)\rangle}.$$
 (2.60)

Ist keine Mehrfachstreuung vorhanden, so ist  $\beta_{ms} = 1$ . Je stärker  $I^{ms}(q)$  allerdings zunimmt, desto stärker nimmt  $\beta_{ms}$  ab. Der letzte  $\beta$ -Parameter  $\beta_T$  stellt eine apparative

Konstante dar, die von der verwendeten Kreuzkorrelationsmethode abhängt. Sie gibt wieder, wie stark das eine Experiment vom parallel laufenden beeinflusst wird. Für eine klassische 3D-DLS (d. h. kein Schutz vor Streulicht aus dem parallelen Experiment) beträgt  $\beta_T = 0.5$ , da immer ein Teil des Lichtes des Experiments 1 in den Detektor des Experiments 2 trifft. Durch Einsatz eines modulierten 3D-Aufbaus kann aber auch hier  $\beta_T \approx 1$  realisiert werden.

Der Term  $\beta^2\beta_{OV}^2\beta_T^2$  kann nun experimentell bestimmt werden. Hierfür muss lediglich eine Probe ohne Mehrfachstreuung gemessen werden. Mit diesem Wert kann dann  $\beta_{ms}$  einer trüben Probe aus dem gemessenen  $g_c^{(2)}(q,\tau)$  erhalten und aus der umgestellten Gl. 2.60 die Intensität des einfach gestreuten Lichtes bestimmt werden. Für einen absoluten Vergleich der Intensitäten, wie es z. B. für S(q)-Bestimmungen nötig ist, muss zudem berücksichtigt werden, dass durch die Trübung der Primärstrahl abgeschwächt wird. Dies kann durch die Division mit der Transmission T der Probe bewerkstelligt werden. Für die Intensität des einfach gestreuten Lichtes ergibt sich somit:

$$I^{s}(q) = \beta_{ms} \frac{\sqrt{\langle I_{1}(q)\rangle \langle I_{2}(q)\rangle}}{T}.$$
(2.61)

# 2.9. Grundlagen der rheologischen Bestimmung von Wechselwirkungspotentialen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wechselwirkungspotential von Polystyrolmikrogelen mit Hilfe rheologischer Messungen bestimmt. Ähnliche Messungen wurden in dieser Arbeitsgruppe bereits u.a. von Eckert<sup>[21]</sup> und Wiemann<sup>[29]</sup> durchgeführt. Im folgenden sollen daher nur die in dieser Arbeit verwendeten Formeln eingeführt werden. Eine detailliertere Beschreibung der theoretischen Grundlagen kann den oben genannten Dissertationen, bzw. der gängigen Literatur<sup>[131, 132]</sup> entnommen werden.

Die Rheologie ermöglicht die Messung viskoelastischer Eigenschaften von Materialien. Die am häufigsten verwendeten Messmethoden basieren auf der Dehnung oder Scherung eines Materials und der Bestimmung der Kraft, die das Material dieser Verformung entgegensetzt. Alternativ ist auch der umgekehrte Weg möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden oszillatorische Scherexperimente (sog. "frequency sweep") durchgeführt. Die Probe wird dabei zwischen zwei Platten gebracht und einer oszillierenden Deformation der Form

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{2.62}$$

ausgesetzt. Zudem wird die resultierende Spannung

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{2.63}$$

gemessen. Die Scherdeformation  $\gamma$  ist definiert als die auf den Plattenabstand H normierte Verschiebung der Platten x:

$$\gamma = \frac{x}{H} \tag{2.64}$$

und die Spannung ergibt sich aus dem Quotienten aus angelegter Kraft F und der Plattenoberfläche A:

$$\sigma = \frac{F}{A}.\tag{2.65}$$

Zur Veranschaulichung ist der Zusammenhang der experimentellen Größen in Abb. 2.31 dargestellt.

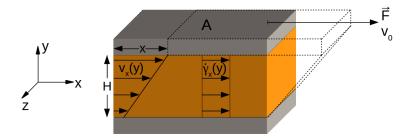


Abb. 2.31.: Schematischer Aufbau eines Scherexperimentes. Die obere Platte der Fläche A befindet sich im Abstand H von der unteren. Wird eine Kraft F auf die obere Platte ausgeübt, wird diese um den Abstand x verschoben. Während der Verschiebung bildet sich ein Geschwindigkeitsprofil  $v_x(y)$  aus, welches mit der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = v_0/H$  verknüpft ist.

Für einen elastischen Festkörper sind  $\sigma$  und  $\gamma$  über das Hook'sche Gesetz

$$\sigma = G \cdot \gamma \tag{2.66}$$

miteinander verknüpft. Die Proportionalitätskonstante G wird als Schermodul bezeichnet. Aus diesem Zusammenhang folgt für Gl. 2.63, dass  $\delta = 0$  ist. Für rein viskose Flüssigkeiten wiederum gilt nach Newton:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}, \qquad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}.$$
 (2.67)

Die Proportionalitätskonstante entspricht der Viskosität  $\eta$  und es folgt, dass  $\delta = 90^{\circ}$  beträgt. Für viskoelastische Materialien, die sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften besitzen, ergibt sich demnach  $0^{\circ} \leq \delta \leq 90^{\circ}$  und die Spannung kann über den Verlustfaktor tan  $\delta = G''/G'$  in einen viskosen und einen elastischen Anteil zerlegt werden. Die elastischen Anteile werden durch den Speichermodul G' charakterisiert, die viskosen hingegen durch den Verlustmodul G''. Je nach Anregungsfrequenz  $\omega$  (bzw. der Zeit, die dem Material damit gegeben wird um auf die Deformation zu reagieren), können entweder die viskosen (G'' > G') oder die elastischen Anteile (G'' < G') das rheologische Verhalten dominieren.

Mountain und Zwanziger entwickelten in den 1960er-Jahren einen theoretischen Ansatz für einfache Flüssigkeiten, der den Speichermodul  $G'_{\infty}$  für  $\omega \to \infty$  mit der Teilchenzahldichte  $\rho_N$ , dem Wechselwirkungspotential V(r) und der bereits in Kapitel 2.6.2 eingeführten Paarverteilungsfunktion q(r) verknüpft:<sup>[133]</sup>

$$G_{\infty}' = \rho_N k_B T + \frac{2\pi}{15} \rho_N^2 \int_0^\infty g(r) \frac{d}{dr} \left( r^4 \frac{dV(r)}{dr} \right) dr.$$
 (2.68)

Dieser Ausdruck lässt sich vereinfachen und auf Kolloiddispersionen übertragen, wenn: [134]

- Die Konzentrationsabhängigkeit von q(r) vernachlässigt werden kann.
- Sich die Anordnung der Teilchen in erster Näherung mit festen Gitterplätzen beschreiben lässt.

### 2.9. GRUNDLAGEN DER RHEOLOGISCHEN BESTIMMUNG VON WECHSELWIRKUNGSPOTENTIALEN

- Hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigt werden.
- Als Wechselwirkungspotential ein weiches Potential  $V(r) \propto r^{-n}$  angenommen wird.

Diese Bedingungen sind in erster Näherung für Konzentrationen oberhalb des Glasübergangs erfüllt. Für solch hohe Konzentrationen bildet sich für  $G'(\omega)$  zudem ein frequenzunabhängiger Plateaumodul  $G_P$  aus, welcher mit  $G'_{\infty}$  gleichgesetzt werden kann. Gl. 2.68 kann dann in das Skalengesetz

$$G_P \propto \phi^m$$
 , mit  $m = \frac{n}{3} + 1$  (2.69)

überführt werden, welches sich zur Bestimmung des Wechselwirkungsexponenten n der Partikel verwenden lässt. [42, 135]

Zur Veranschaulichung des allgemeinen Vorgehens zeigt Abb. 2.32 am Beispiel von PS-Partikeln mit einer PNIPAM-Schale  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  für unterschiedliche Kolloid-konzentrationen sowie die Volumenbruchabhängigkeit von  $G_P$ .

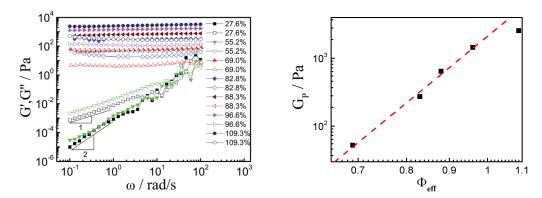


Abb. 2.32.: Links: Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' (gefüllte Symbole) und des Verlustmoduls G'' (offene Symbole) für Kolloidpartikel mit PS-Kern und PNIPAM-Schale. Gezeigt sind Messungen bei verschiedenen effektiven Volumenbrüchen  $\phi_{eff}$  in Prozent (normiert auf Harte-Kugel-Verhalten der Nullscherviskosität bei kleinen  $\phi$ ). Entnommen aus [136]. Rechts: Volumenbruchabhängigkeit des Plateaumoduls des selben Systems.

Die Gültigkeit von Gl. 2.69 für PMMA-Mikrogele konnte durch Paulin et al. gezeigt werden. [42] Richtering et al. konnten dies später auch für PNIPAM-Mikrogele bestätigen. [43] Beide Gruppen bestimmten den Wechselwirkungsexponenten mit Hilfe von

Gl. 2.69. Anschließend verglichen sie das Phasendiagramm der Partikel mit dem weicher Kugeln (vgl. Kap. 2.3, Abb. 2.8). Sie konnten zeigen, dass sich mit rheologisch bestimmten Wechselwirkungsexponenten die korrekten Phasenübergangslinien vorhersagen ließen.

Dennoch muss abschließend noch angemerkt werden, dass die Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkungen für kolloidale Dispersionen eigentlich nicht gerechtfertigt ist. So konnten z. B. Ballauff und Willenbacher zeigen, dass die Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkungen für den Fall von sterisch stabilisierten PS-Partikeln zu einer Überschätzung der Weichheit und somit zu einem zu kleinen Wert von n führt. Die aus Gl. 2.69 erhaltenen Wechselwirkungsexponenten können somit nicht ohne Weiteres mit den Ergebnissen aus anderen Methoden verglichen werden, bieten jedoch eine gute Möglichkeit für eine relative Einteilung der Weichheit unterschiedlicher Partikelsorten.

### 3. Materialien und Methoden

# 3.1. Verwendete Materialien und physikalische Konstanten

In der Nachfolgenden Tab. 3.1 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tab. 3.1.: Verwendete Chemikalien.

Argon	99.9990%, Air Liquid GmbH Deutschland			
Benzol	$\geq 99.5\%$ , Rotipuran			
Cyclohexan	p.a., Merck			
1,3-Diisopropenylbenzol	$\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich			
2-Ethylnaphthalin	99 %, Sigma-Aldrich			
	destilliert und dreifach filtriert			
	("Rotilabo"-Spritzenfilter, PTFE, $0.2\mu\mathrm{m},$ Fa. Roth)			
$\mathrm{Ludox}^{\circledR}$	Sigma-Aldrich			
Methanol	technisch, Riedel-de Haën			
Natriumdodecylsulfat	$\geq$ 98 %, VWR			
Natriumhydrogencarbonat	99%, Sigma-Aldrich			
Styrol	zur Synthese, Merck			
Tetrahydrofuran	p.a., Acros			
Toluol	$\geq 99.5\%$ , Rotipuran			
lineare Polystyrole	PSS Polymer Standards Service			
Wasser	zweifach deionisiert, dreifach durch Niederdruck-			
	filteranlage (Fa. Berghof, Porengröße $0.025\mu\mathrm{m})$			
	filtriert, entgast und unter Argon gelagert			

Die Eckdaten der linearen Polystyrole, die für die untersuchten Kolloid-Polymer-Mischungen verwendet wurden sind in Tab.3.2 zusammengefasst.

Tab. 3.2.: Eckdaten der in dieser Arbeit verwendeten linearen Polystyrole sowie die Attraktionsreichweiten, die mit ihnen erzielt werden.

Attraktionsreichweite	$M_w \left[ \mathrm{g/mol} \right]^*$	$M_n \left[ \text{g/mol} \right]^*$	$R_g \left[ \mathrm{nm} \right]^\#$	$c^* [g/l]^\dagger$
$\delta \approx 0.078 \; (R \approx 280  \text{nm})$	319 000	305 000	21.9	11.54
$\delta \approx 0.077 \; (R \approx 160  \text{nm})$	120000	115000	12.3	24.42
$\delta \approx 0.039 \; (R \approx 280  \mathrm{nm})$	96 000	92000	10.8	28.96
$\delta \approx 0.037 \; (R \approx 160  \text{nm})$	34000	32700	5.9	64.23

<sup>\*</sup> Gewichtsmittlere  $(M_w)$  und zahlengemittelte  $(M_n)$  Molmasse laut Hersteller.

Für die Probenpräparation und die Messungen waren zudem der Brechungsindex n der eingesetzten Materialien sowie deren Dichte  $\rho$  und Viskosität  $\eta$  von Bedeutung. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Daten sind daher in Tab. 3.3 zusammengefasst. Es wurden die selben Werte wie in früheren Arbeiten verwendet. [28, 29, 48]

Tab. 3.3.: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Komponenten (alle Werte bei  $T=20\,^{\circ}\mathrm{C}$ ).

Komponente	$n_{633\mathrm{nm}}^{0000000000000000000000000000000000$	$n_{ m 403nm}^*$	$n_{532\mathrm{nm}}^{*}$	$\eta[mPa\cdot s]^{\#}$	$\rho[g/cm^3]$ †
2-Ethylnaphthalin	1.594	-	-	$2.82^{\ddagger}$	0.992
Polystyrol	1.580 - 1.583	-	-	-	1.050
Toluol	1.497	1.522	$1.502^{[139]}$	0.59	0.867

 $<sup>^{\</sup>ast}$  Brechungsindex n bei der angegebenen Wellenlänge.

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Trägheitsradius, berechnet aus Daten in Toluol bei 15 °C.<sup>[138]</sup> Vgl. auch Diskussion in [28] und [48].

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Überlappungskonzentration gemäß Gl. 2.15, wobei  $M_n$  als Molmasse verwendet wurde.

<sup>\*</sup> Dynamische Viskosität.

<sup>†</sup> Massendichte.

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup> in früheren Arbeiten wurde 2.88 mPa·s verwendet, was der Viskosität bei 25°C entspricht. Der hier angegebene Wert wurde im Rahmen der Bestimmung der Viskosität von PS-Lösungen bei 20°C erhalten (vgl. Kap. 3.7 und Anh. A.18).

## 3.2. Synthese und Aufarbeitung der PS-Mikrogele

Im Folgenden sollen die allgemeine Synthese sowie Aufarbeitung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikel beschrieben werden. Alle Synthesen (mit Ausnahme des Systems MS33) wurden von H. Moschalski (technische Angestellte, Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg) durchgeführt. Die Partikelsorte MS33 (= P180-50<sup>15</sup>) wurde von C. Stilke im Rahmen seiner Dissertation auf analogem Wege hergestellt und aufgearbeitet. Die Synthese der Partikel MS59 (= P180-10), MS100 (= P180-25), MS101 (= P180-100) und MS102 (= P180-75) wurde bereits in der Dissertation von M. Wiemann beschrieben.

Die Synthese erfolgte mittels radikalischer Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren. Die Details der einzelnen Schritte sind in [21] beschrieben. Durch die Variation des Verhältnisses zwischen Monomer und Vernetzer sowie der Seifenkonzentration konnten unterschiedliche Vernetzungsgrade und Größen realisiert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit können die exakten Einwaagen der Synthesen dem Anhang A.3 entnommen werden. Für die Partikelsorte MS188 (= P250-75z2) wurde zudem die Zutropfzeit halbiert und MS184 (= P250-75b) wurde wiederum nach dem Batchverfahren hergestellt. Auch dies ist in Anhang A.3 vermerkt.

$$K_2S_2O_8(M = 270.3)$$
 $SDS(M = 288.4)$ 
 $NaHCO_3(M = 84.0)$ 
 $in H_2O$ 

Styrol
 $(M = 104.2)$ 
 $ODIPB$ 
 $(M = 158.3)$ 

Abb. 3.1.: Reaktionsgleichung zur Bildung des statistischen Copolymers aus Styrol und 1,3-Diisopropenylbenzol (DIPB) in einer Mizelle (Molekulargewichte M in g/mol).

In einem staubfreien Kolben wurden Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) und Natriumlaurylsulfat (SDS) vorgelegt und unter Argon in dreifach filtriertem Wasser (0.02  $\mu$ m)

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Details zur Namensgebung der Partikelsorten im Rahmen dieser Arbeit können Kap. 3.3 entnommen werden.

gelöst. Die Lösung wurde für 30 min bei 70 °C mit 350 U/min mittels eines KPG-Rührers gerührt. Währenddessen wurden Styrol und 1,3-Diisopropenylbenzol (DIPB) gemischt. Nach Ende der Temperierung wurde 1 ml der Mischung in das Reaktionsgefäß gegeben und anschließend die Reaktion durch Zugabe von 30 g einer wässrigen Lösung von Kaliumperoxodisulfat (KPS) gestartet. Das restliche Styrol/DIPB-Gemisch wurde anschließend in einem Zeitraum von 4 h (4.8 ml/min) zugegeben. Nach Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei 70 °C gerührt und die erhaltene weiße Dispersion auf RT abgekühlt. Vor der weiteren Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch durch einen Nylonfilter (38  $\pm$  3  $\mu$ m) filtriert.

Es wurden 20 ml des Reaktionsgemisches als Rohprobe und weitere 5 ml zur Feststoffbestimmung zurückgehalten. Die übrige Dispersion wurde auf vier 1-l-Rundkolben verteilt und für je 10 min unter Rotation in flüssigem Stickstoff ( $-78\,^{\circ}$ C) eingefroren. Nach Auftauen der Dispersionen wurden die Fraktionen vereint und bei 15 °C zentrifugiert (1.5 h, 5500 U/min). Der klare Überstand wurde verworfen und der Rückstand in ca. 400 ml Methanol dispergiert. Anschließend wurde erneut bei 15 °C zentrifugiert (1.5 h, 5500 U/min) und der Überstand wieder verworfen. Der Rückstand wurde ein weiteres mal in ca. 400 ml Methanol aufgenommen und analog behandelt. Der Rückstand wurde in wenig Methanol aufgenommen und nach Filtration durch eine Glasfritte für 3 d bei 50 °C zuerst unter Normaldruck und anschließend unter vermindertem Druck (60 mbar) getrocknet.

Das erhaltene weiße Pulver wurde in ca. 150 ml Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen und für min. 3 d bei RT gerührt. Die Dispersion wurde anschließend durch tropfenweise Zugabe in 1.21 Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde erneut durch eine Glasfritte filtriert, über Nacht im Trockenschrank getrocknet (50°C, 60 mbar) und in ca. 150 ml THF redispergiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurde das Kolloidpulver in 170 ml Benzol dispergiert und 3 d gerührt. Die Dispersion wurde  $2 \times 15$  min mit Ultraschall behandelt, durch einen Nylonfilter  $(38 \pm 3 \,\mu\text{m})$  filtriert und gefriergetrocknet.

Das trockene Pulver wurde in ca. 150 ml Cyclohexan (CH) aufgenommen, für 7 d bei 60 °C gerührt und anschließend zentrifugiert (1 h, 40 °C, 5500 U/min). Der Überstand wurde für eine evtl. Charakterisierung der freien Ketten zurückbehalten und der Rückstand erneut in ca. 150 ml CH dispergiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal durchgeführt.

Nach dem dritten Durchgang wurde der Rückstand bei RT über Nacht getrocknet und in ca. 150 ml THF aufgenommen. Anschließend wurde eine weitere Fällung in Methanol durchgeführt.

Das getrocknete Pulver wurde in ca. 140 ml Benzol aufgenommen, 4 Wochen gerührt und einmal pro Woche für je  $2 \times 15$  min mit Ultraschall behandelt. Abschließend wurde die Dispersion ein letztes mal gefriergetrocknet.

# 3.3. Namensgebung der verwendeten Partikelsysteme

Im Arbeitskreis werden Partikelsynthesen zur Identifikation üblicherweise mit einer chronologisch fortlaufenden Nummer und einem Buchstabenkürzel für die Syntheseart versehen. Für die bessere Verständlichkeit dieser Arbeit soll im weiteren Verlauf ein einheitliches Namensschema verwendet werden. Dieses setzt sich aus dem ungefähren Radius und dem Vernetzungsgrad zusammen. So bezeichnet z. B. das Akronym "P250-10" 1:10-vernetzte Polystyrol-Mikrogele mit einem Radius der gequollenen Partikel von ungefähr 250 nm. Eine Gegenüberstellung der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen und der Labor-Identifikationsnummern kann in Anhang A.1 gefunden werden.

Für eine Überprüfung der Reaktionsbedingungen wurde für die 1:75-vernetzen Partikel der 250 nm-Reihe zudem die Zutropfzeit variiert. Die Partikelsorte "P250-75-z" entspricht der Wiederholungssynthese von "P250-75" mit einem Ansatz von 18 g Styrol. "P250-75-z2" unterscheidet sich von "P250-75-z" darin, dass die Zutropfgeschwindigkeit halbiert wurde, wohingegen "P250-75-b" in einer Batch-Synthese<sup>16</sup> hergestellt wurde wurde.

## 3.4. Probenpräparation

Ein Teil der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde direkt in Lichtstreuküvetten eingewogen (Reagenzgläser Boro 3.3, glatter Rand, runder Boden,  $75 \times 10 \times 0.8$  mm, Fa.

 $<sup>^{16}\</sup>mathrm{F\ddot{u}r}$ das Batchverfahren wird das gesamte Monomerengemisch zu Reaktionsbeginn vorgelegt.

Roth). Um ein Anhaften an der Glaswand zu verringern, wurde die Oberfläche der Gläser vor ihrer Verwendung silanisiert (Für Details siehe [48]). Um möglichst staubfreie Proben zu erhalten, wurden sämtliche Lösungsmittel vor Verwendung dreimal filtriert ("Rotilabo"-Spritzenfilter, PTFE,  $0.2\,\mu\mathrm{m}$ , Fa. Roth) und die Proben vor jeder Messung zentrifugiert (2000 U/min, 5 min, Hettich Universal Zentrifuge). Für die Proben der Aggregationsexperimente der Systeme P280-50 und P280-10 musste auf eine Zentrifugation verzichtet werden, da diese zur Sedimentation der Aggregate führte. Die Einwaagen erfolgten mit einer Waage der Genauigkeit 0.01 mg (AX205 DeltaRange und XA105 DualRange, Fa. Mettler Toledo). Die Küvetten wurden mit PTFE-Stopfen verschlossen (hergestellt von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie Freiburg) und zusätzlich mit Teflonband und Parafilm fixiert. Anschließend wurden die Proben homogenisiert (Vortex-Reagenzglasmixer, Janke und Kunkel VF2, Fa. IKA Labortechnik), zusätzlich mit Ultraschall behandelt ( $3 \times 15 \,\mathrm{min}$ , Sonorex Super RK255H, Fa. Bandelin) und mindestens zwei Wochen zum Äquilibrieren auf einem Probenrand gelagert (Stuart Rotator SB2 oder test tube rotators 34528, Fa. Snijders). Die Ultraschallbehandlung war notwendig, da die verwendeten Partikel in Pulverform stark ineinander verhakt sind. [29, 48]

Die Proben der Aggregationsexperimente (siehe Kap. 4.2) wurden aus Stammdispersionen mit  $\phi=0.04$  und  $\phi=0.01$  hergestellt. Die Stammdispersionen wurden in Schraubdeckelgläschen mit Teflondichtung eingewogen (Gewindeflasche, 4 ml, Fa. Klaus Trott) und analog der Direkteinwaagen behandelt. Die Proben wurden dann in einer Lichtstreuküvette durch Zugabe von Stammdispersion ( $\phi=0.04$ ) und 2-EN zu einer vorgelegten Menge an linearem Polystyrol hergestellt. Sämtliche Aggregationsproben wiesen einen Volumenbruch von  $\phi=0.01$  auf. Durch Zugabe der zweiten Stammdispersion ( $\phi=0.01$ ) zu einer bereits existierenden Probe, konnte die Polymerkonzentration bei konstantem Kolloidvolumenbruch verdünnt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass das bisher beschriebene Verfahren zur Herstellung konzentrierter Dispersionen großer Partikel nicht geeignet ist. Da die Partikel mit  $R > 200\,\mathrm{nm}$  in Pulverform stärker verhakt zu sein schienen, wurde eine aggressivere Methode der Probenpräparation gewählt. (Mehr zum Einfluss der Verhakung

kann Anhang A.5 entnommen werden.) Für diese Proben wurden konzentrierte Stammdispersionen ( $\phi \approx 0.66$ ) in Schraubdeckelgläschen mit Teflondichtung eingewogen (Gewindeflasche, 30 ml, Fa. Klaus Trott) und analog zu den Direkteinwaagen behandelt. Zusätzlich erfolgte die Ultraschallbehandlung bei erhöhter Temperatur (ca. 60 °C), um die Viskosität zu senken und die Beweglichkeit der Partikel zu erhöhen. Abschließend wurden die Stammdispersionen mit einer Ultraschalllanze behandelt (2 × 15 min, Cycl: 0.5, Ampl: 100 %, UP 50H Ultraschallprozessor, Fa. Dr. Hielscher GmbH). Zwischen den Beschallungen wurden die Proben mit Hilfe des Vortex-Reagenzglasmixers weiter homogenisiert. Alle weiteren Proben wurden anschließend aus den Stammdispersionen durch Verdünnen in Lichtstreuküvetten hergestellt.

## 3.5. Statische Lichtstreumessungen

Die statischen Lichtstreumessungen wurden an zwei Apparaturen des Typ Sofica (Societe Française d'Instruments de contrôle et d'analyses) durchgeführt. Der Aufbau der beiden Apparaturen ist in Abb. 3.2 schematisch wiedergegeben.

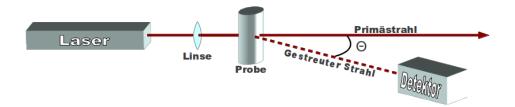


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau der verwendeten Sofica-Apparaturen. Der Primärstrahl wird mit Hilfe einer Linse aufgeweitet, um das Streuvolumen zu vergrößern. Die Winkelabhängigkeit des gestreuten Lichtes kann mit Hilfe eines Photomultipliers gemessen werden, der sich auf einem Goniometer befindet.

Die beiden Apparaturen unterschieden sich nur in der verwendeten Laserwellenlänge. Während in der einen Apparatur ein Helium-Neon-Laser (Modell Nr. 1125P, Leistung 5 mW, Fa. JDS Uniphase) der Wellenlänge 632.8 nm (im Folgenden nur noch als 633 nm bezeichnet) zum Einsatz kam, war in der zweiten Apparatur ein Diodenlaser (Leistung 1.5 mW, Fa. Laser Components) der Wellenlänge 402.5 nm (im Folgenden nur noch als 403 nm bezeichnet) im Einsatz.

Die Streuintensität wurde als Photostrom eines Photomultipliers (PM) relativ zu einem Referenz-PM gemessen. Pro Winkel wurden fünf Messungen durchgeführt und das Ergebnis gemittelt. Die Messzeit richtete sich nach der einfallenden Streuintensität, d. h. es wurde so lange gemessen, bis eine bestimmte Anzahl Photonen detektiert wurde. Zur Temperierung der Probe und zur Brechungsindexanpassung waren die Proben von einem Toluolbad umgeben. Der erhaltene Photostrom wurde automatisch mit Hilfe einer Referenzmessung von reinem Toluol auf das Rayleighverhältnis

$$R = \frac{r^2}{I_0 \cdot V_s} I \tag{3.1}$$

umgerechnet. Diese Umrechnung berücksichtigt die Abhängigkeit der Streuintensität von den Geräteparametern Eingangsintensität  $I_0$ , Streuvolumengröße  $V_s$  und Proben-Detektor-Abstand r. Die Umrechnung erfolgte mit Hilfe des hinterlegten Wertes für Toluol  $(R_{Toluol,20\,^{\circ}\text{C}}=1.302\cdot 10^{-5}\,\text{cm}^{-1})$  gemäß:

$$I = \frac{I_{Probe}}{I_{Toluol}} \cdot R_{Toluol,20} \circ - R_{LM}. \tag{3.2}$$

Die Korrektur der Lösungsmittelstreuung  $R_{LM}$  erfolgte manuell.  $R_{LM}$  wurde zuvor winkelabhängig gemessen, wobei der Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen zum Einsatz kam. Sämtliche Messungen erfolgten bei  $T = 20.0 \pm 0.1$  °C in einem Winkelbereich von 25 °  $\leq \theta \leq 145$  ° mit einer Auflösung von 1 °. Alle Proben wurden vor der Messung für 10 min in der Apparatur äquilibriert.

## 3.5.1. Bestimmung der Formfaktoren

Die Bestimmung der Formfaktoren in Toluol und Wasser erfolgten aus einer Konzentrationsreihe. Für Messungen in Toluol wurden Proben mit  $c \approx 0.5 \,\mathrm{g/l}$  angesetzt. Für Messungen in Wasser wurde ein Tropfen der Rohdispersion in 2.0 ml Wasser dispergiert. Nach jeder Messung wurden die Proben im Verhältnis 1 : 1 verdünnt und erneut gemessen. Bedingt durch die geringere Mehrfachstreuung bei kleiner Konzentration wies die zweite Probe ein tieferes Minimum auf als die erste. Die Probe wurde anschließend so lange weiter verdünnt und gemessen, bis die Tiefe des Minimums nicht mehr zunahm.

Für die Analyse wurde dann die Probe mit dem tiefsten Minimum verwendet. Da das Streuvermögen wellenlängenabhängig ist (vgl. Gl. 2.29), führte dies dazu, dass sich für die verschiedenen Wellenlängen oft unterschiedliche Konzentrationen als optimal erwiesen.

Der Formfaktor wurde anschließend berechnet als

$$P(q) = \frac{I(q) - I(q)_{LM}}{c}. (3.3)$$

Auf eine Normierung auf P(0) = 1 wurde verzichtet, da die gemessenen Formfaktoren nicht auf absoluten Skalen miteinander verglichen wurden. Tab. 3.4 gibt einen Überblick, welche Proben bei welchen Wellenlängen vermessen wurden.

Tab. 3.4.: Übersicht über die zur P(q)-Bestimmung in unterschiedlichen Lösungsmitteln verwendeten Wellenlängen.  $\times$ : verwendet, -: nicht verwendet<sup>17</sup>.

	Wasser	Toluol	2-EN
$\lambda = 633  \mathrm{nm}$	_	×	×
$\lambda = 403\mathrm{nm}$	×	×	_

## 3.5.2. Bestimmung der Strukturfaktoren für Proben in 2-EN

Gemäß Gl. 2.33 kann der Statische Strukturfaktor einer Probe der Konzentration  $c_{konz}$  gemäß

$$S(q) = \frac{I(q)_{konz} - I(q)_{LM}}{c_{konz} \cdot P(q)}$$
(3.4)

bestimmt werden. Der Formfaktor wurde dabei gemäß Gl. 3.3 berechnet. Um Mehrfachstreueffekte im Bereich des Minimums zu reduzieren, wurde für P(q) eine relativ konzentrierte Probe ( $\phi = 0.07$ ) verwendet.

Zur Bestimmung des effektiven Harte-Kugel-Radius  $R_{eff}$  wurden die Lagen des Strukturfaktormaximums gegen den Volumenbruch aufgetragen und mit berechneten Werten für verschiedene Polydispersitäten (monodispers, 3 %, 7 %) verglichen. Zur Berechnung der Strukturfaktoren wurde das Programm PYCALC verwendet, das auf den in Kap. 2.6.3 beschriebenen Arbeiten von Vrij et al. basiert. [114, 115]

## 3.6. Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung wurden drei unterschiedliche Anlagen verwendet. Zwei davon stellten konventionelle DLS-Apparaturen (Fa. ALV) dar, bei der dritten handelte es sich um eine Anlage mit 3D-Kreuzkorrelation (Fa. LS-Instruments). In allen drei Anlagen kam ein Helium-Neon-Laser zum Einsatz (Modell Nr. 1145P,  $\lambda = 632.8 \, \mathrm{nm}$ , Leistung = 22.5 mW, Fa. JDSU oder Fa. Soliton). Der schematische Aufbau der Anlagen ist in Abb. 3.3 gezeigt, die Kenndaten der Anlagen sind in Tab. 3.5 zusammengefasst. Die Messungen an den ALV-Anlagen erfolgten im Pseudo-Kreuzkorrelationsmodus, die Messungen an der 3D-DLS-Anlage erfolgten im 3D-Kreuzkorrelationsmodus ( $\lambda = 633 \, \mathrm{nm}$ ) und im modulierten 3D-Kreuzkorrelationsmodus (532 nm).

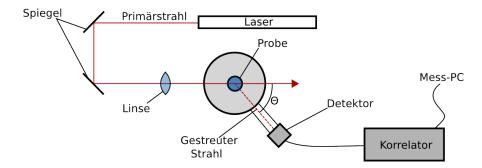


Abb. 3.3.: Schematischer Aufbau der verwendeten DLS-Apparatur. Der Primärstrahl wird mit Hilfe zweier Spiegel auf die Streuebene ausgerichtet und mit einer Linse auf die Mitte der Probe fokussiert, welche sich in einem decalingefüllten Indexmatching Bad befindet. Auf diese Weise wird ein möglichst kleines Streuvolumen erhalten. Das gestreute Licht wird von einem Detektor registriert und mit Hilfe eines Hardwarekorrelators in die Intensitätsautokorrelationsfunktion umgerechnet. Diese wird direkt an den Mess-PC weitergegeben. (Technische Spezifikationen siehe Tab. 3.5.)

Sämtliche Proben in 2-EN wurden aufgrund der vernachlässigbaren Mehrfachstreuung an den ALV-Anlagen gemessen. Für verdünnte Proben in Toluol und Wasser kam hingegen die 3D-DLS zum Einsatz, um Mehrfachstreueffekte zu unterdrücken. Da gegen Ende dieser Arbeit der Laser der 3D-DLS gegen Ein Modell mit  $\lambda=532\,\mathrm{nm}$  ausgetauscht wurde (Sapphire SF 532-100 CDRH USB Laser System, Leistung = 100 mW, Fa. Coherent), erfolgten die Toluolmessungen der Systeme der 150 nm-Reihe sowie die Toluol und Wassermessungen der Partikelsorten P250-75-b, P250-75-z und P250-75-z2 sowie eine Wiederholungsmessung an P280-10 in Toluol bei dieser Wellenlänge.

	ALV1	ALV Makro	3D-DLS
Goniometer	Röntgengoniometer	ALV/SP-86	
	(M 386 XA 3 Step-		3D LS
	permotor, Fa. Sie-		Spectrometer
	mens)		Fa. LS
Steuerung	ALV-LSE 5000	ALV-LSE 5000	Instruments
Korrelator	$\mathrm{ALV}\ 5000/\mathrm{E}$	ALV $5000/E$	
Lichtleiter	HPUCO-488-R	F-CPL-S12635-	LPC-03-633-3.5/125-
	i=200-f=10,	FCUPC,	S-0.8-3.9AS-40-3S-
	Fa. Spindler & Hoyer	Fa. Newport	-3A-1-SP (integrier-
			ter Kollimator),
			Fa. Oz Optics
Detektor	ALV-SOSIP	2x APD, SPCM-	2x APD, SPCM-
		CD2969 Rev. G,	CD2969 Rev. G,
		Perkin Elmer	Perkin Elmer
Sonstiges	_	_	Automatischer Ab-
			schwächer
Messbereich	$30^{\circ} \le \theta \le 150^{\circ}$	$12^{\circ} \le \theta \le 150^{\circ}$	$12^{\circ} \le \theta \le 150^{\circ}$

Tab. 3.5.: Übersicht über die verwendeten DLS-Apparaturen.

## 3.6.1. Bestimmung der hydrodynamischen Radien und D<sub>0</sub>

Der Winkelbereich der Diffusionskoeffizientenmessung orientierte sich an der Größe der Partikel. Sie erfolgte in einem Bereich 1.5 < qR < 5.5 in 5°-Schritten. Alle Proben wurden vor der Messung für 10 min in der Apparatur äquilibriert. Die Messzeit pro Winkel betrug  $300\,\mathrm{s}$ , die Zahl der Messungen orientierte sich an der Streuintensität der Probe und variierte zwischen drei und sechs Messungen pro Winkel.

Die Diffusionskoeffizienten wurden mittels Kumulantenanalyse zweiter Ordnung aus der Korrelationsfunktion gemäß

$$ln(g^{(2)}(q,\tau) - 1)/2 = ln(\beta) - \kappa_1 \tau + \frac{1}{2!} \kappa_2 \tau^2$$
(3.5)

bestimmt. Der Diffusionskoeffizient D wurde aus dem ersten Kumulanten erhalten:

$$D = \frac{\kappa_1}{q^2}. (3.6)$$

Für die Auswertung wurden nur Messpunkte mit  $\tau \geq 0.035\,\mathrm{ms}$  verwendet, da für kleinere  $\tau$  starkes Rauschen zu beobachten war. Für verdünnte Proben ( $\phi < 0.1$ ) wurde als Anpassungsbereich das Kriterium  $g^{(2)}(q,\tau) > 0.2 \cdot g^{(2)}(q,0.035\,\mathrm{ms})$  gewählt. Für die Bestimmung des hydrodynamischen Radius wurde anschließend das Plateau der Diffusionskoeffizienten bei kleinen q-Werten gemittelt und mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. 2.53) in  $R_H$  umgerechnet.

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien in Wasser und Toluol kamen die selben Proben wie zur P(q)-Bestimmung zum Einsatz (vgl. Kap. 3.5.1). Für Bestimmungen in 2-EN war der Einsatz stark verdünnter Proben aufgrund der guten Brechungsindexanpassung nicht immer möglich. Daher wurden fünf Proben in einem Volumenbruchbereich  $0.005 \le \phi \le 0.075$  gemessen und deren Diffusionskoeffizient aus einer Mittelung des Plateaus bestimmt. Anschließend wurden die Diffusionskoeffizienten gegen die Konzentration aufgetragen und linear auf c=0 extrapoliert.

## 3.6.2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten konzentrierter Proben

Winkelbereich und Messdauer der konzentrierten Dispersionen in 2-EN wurden analog zu den in Kapitel 3.6.1 beschriebenen verdünnten Proben gewählt. Für die Bestimmung des Kurzzeitdiffusionskoeffizienten konzentrierter Proben wurde zusätzlich am Strukturfaktormaximum der Probe gemessen. Auch die Auswertung erfolgte analog, allerdings wurde für konzentrierte Proben nur der Bereich  $g^{(2)}(q,\tau) > 0.9 \cdot g^{(2)}(q,0.035 \,\mathrm{ms})$  angepasst, um eine Verfälschung des Diffusionskoeffizienten durch direkte Wechselwirkungen der Partikel zu vermeiden. [62]

## 3.6.3. Mehrfachstreukorrigierte SLS

Die mehrfachstreukorrigierten SLS-Messungen erfolgten mit der in Kapitel 3.6 beschriebenen 3D-DLS-Anlage. Alle zur Kalibrierung verwendeten Messungen und Anpassun-

gen können Anhang A.4 entnommen werden.

Für SLS-Messungen an der 3D-DLS musste zunächst die Dunkelzählrate  $I_D$  der verwendeten Detektoren A und B bestimmt werden. Dies erfolgte durch eine Messung für 300 s bei abgedunkeltem Laser. Für die Hintergrundkorrektur wurde zudem pures, dreimal filtriertes Lösungsmittel verwendet ("Rotilabo"-Spritzenfilter, PTFE,  $0.2\,\mu\text{m}$ , Fa. Roth). Das Lösungsmittel wurde in einem Winkelbereich von  $25\,^{\circ}$  bis  $150\,^{\circ}$  in  $5\,^{\circ}$ -Schritten für je  $3\times120\,\text{s}$  gemessen. Anschließend wurde die Lösungsmittelstreuung in Analogie zu Gl. 3.1 als

$$I_{LM}(\theta) = \frac{\sqrt{[I_A(\theta) - I_{D,A}] \cdot [I_B(\theta) - I_{D,B}]}}{I_0} \cdot \sin(\theta)$$
(3.7)

berechnet. Der Term  $\sin(\theta)$  berücksichtigt hierbei die Abhängigkeit des Streuvolumens vom Streuwinkel  $\theta$ .  $I_0$  wiederum entspricht der Intensität des Primärstrahls, die mit Hilfe eines Strahlteilers und einer Referenzdiode vor der eigentlichen Probe bestimmt wurde. Anschließend wurde  $I_{LM}$  gegen den Streuvektor q aufgetragen. Da sich eine leichte q-Abhängigkeit zeigte, wurde  $I_{LM}(q)$  mithilfe einer polynomiellen Anpassung dritter Ordnung beschrieben.

Wie in Kapitel 2.8 gezeigt, muss zur Bestimmung des Mehrfachstreuanteils zuerst der Intercept  $\beta_s = \beta \beta_{ov} \beta_T$  einer mehrfachstreufreien Probe bestimmt werden. Um eine gute Messstatistik zu erhalten, ist es zudem hilfreich, wenn kleine Partikel ohne messbares Formfaktorminimum verwendet werden. Für die Toluolmessungen in dieser Arbeit wurde hierfür das 1:10-vernetzte PS-Mikrogel MS135 verwendet ( $R \approx 90 \,\mathrm{nm}$ ). Zur Bestimmung des maximalen Intercepts wurden von beiden Systemen Verdünnungsreihen gemessen. Die Bestimmung des Intercepts  $\beta_s$  erfolgte analog zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten verdünnter Proben mittels Kumulantenanalyse zweiter Ordnung (vgl. Gl. 3.5). Zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit wurde  $\beta_s$  gegen q aufgetragen und empirisch mit Hilfe eines Polynoms dritter Ordnung angepasst.

Aus den Intensitäten  $I_A(q)$  und  $I_B(q)$  einer mehrfachstreuenden Probe kann nun mit zu Gl. 3.7 die Streuintensität  $I(q)_{MS+LM}$  dieser Probe berechnen und gegen q aufgetragen werden. Mit Hilfe des Intercepts  $\beta$  der Dynamikmessungen sowie den Anpassungen für

 $I(q)_{LM}$  und  $\beta_s$  kann nun mit

$$I(q) = \frac{\beta}{\beta_s} \left( I_{MS+LM}(q) - I_{LM}(q) \right) \tag{3.8}$$

die mehrfachstreukorrigierte Intensität I(q) in kHz berechnet werden. Da im Rahmen dieser Arbeit auf eine quantitative Analyse der absoluten Streuintensität der so erhaltenen Kurven verzichtet wurde, wurde sowohl auf die Umrechnung in das Rayleighverhältnis als auch auf die Berücksichtigung der Trübung der Probe verzichtet. In Tabelle 3.6 sind die für die Auswertung verwendeten Parameter zusammengefasst.

Tab. 3.6.: Parameter zur Berechnung der mehrfachstreufreien Streuintensität von Toluolproben bei  $\lambda=532\,\mathrm{nm}$  gemäß Gl. 3.8.  $I_{D,A/B}$ : Dunkelzählrate Detektor A/B;  $I_{LM}(q)$ : Lösungsmittelstreuung (Toluol);  $\beta_s$ : Mehrfachstreufreier Intercept.

$I_{D,A}[\mathrm{kHz}]$	0.219
$I_{D,B}[\mathrm{kHz}]$	0.181
$I_{LM}(q)[\mathrm{kHz}] =$	$= Dq^3 + Cq^2 + Bq + A$
A =	$0.153\mathrm{kHz}$
B =	$-2.65\mathrm{nm}\cdot\mathrm{kHz}$
C =	$80.8\mathrm{nm^2\cdot kHz}$
D =	$-815\mathrm{nm^3}\cdot\mathrm{kHz}$
$eta_s(q) = L$	$Qq^3 + Cq^2 + Bq + A$
A =	0.833
B =	$-5.72\mathrm{nm}$
C =	$250\mathrm{nm}^2$
D =	$-7220\mathrm{nm}^3$

## 3.7. Viskosimetrie

Die Viskositäten der für die Aggregationsexperimente verwendeten Polymerlösungen wurden mit Hilfe eines Viskosimeters mit Micro-Ostwald-Kapillare bestimmt (Lauda Prozessviskosimetrie 2.45, Fa. Lauda). Verwendet wurden zwei Kapillaren unterschiedlicher Dicke (Kapillartyp Ic, Kapillarkonstante  $K=0.02995\,\mathrm{mm^2/s^2}$ ; Kapillartyp II,

 $K=0.1064\,\mathrm{mm^2/s^2}$ ). Alle verwendeten Viskositäten wurden bei 20 °C bestimmt und es wurde ein Probenvolumen von 2.5 ml verwendet. Die Proben wurden vor jeder Messung für 5 min in der Apparatur temperiert und vor der eigentlichen Messung wurden drei Vormessungen durchgeführt. Die eigentliche Messung bestand aus acht Einzelmessungen, die gemittelt wurden. Als Messgröße wurde die Durchflusszeit t verwendet, aus der mit der Kapillarkonstanten K die kinematische Viskosität  $\nu$  berechnet wurde:

$$\nu = Kt. \tag{3.9}$$

Die kinematische Viskosität wurde mit Hilfe der Dichte  $\rho$  der Lösung in die kinetische Viskosität gemäß

$$\eta = \nu \rho \tag{3.10}$$

umgerechnet, wobei die Dichte  $\rho$  aus der Dichte von Polystyrol ( $\rho_{PS}=1.05\,\mathrm{g/cm^3}$ ) und 2-EN ( $\rho_{2-EN}=0.992\,\mathrm{g/cm^3}$ ) sowie dem Gewichtsanteil an Polystyrol  $w_{PS}$  bestimmt wurde:

$$\rho = \left(\frac{w_{PS}}{\rho_{PS}} + \frac{1 - w_{PS}}{\rho_{2-EN}}\right)^{-1}.$$
(3.11)

## 3.8. Rheologie

Die rheologischen Messungen erfolgten mit Hilfe eines Platte-Platte-Rheometers ( $\varnothing 60\,\mathrm{mm}$ ) vom Typ Mars 2 (Modular Advanced Rheometer System, Fa. Haake). Hierfür wurden glasartige Proben in einem Volumenbruchbereich von  $\phi > 0.58$  angesetzt. Als Probenvolumen wurde  $V = 0.8\,\mathrm{ml}$  verwendet, was zu einem Spaltabstand von ca. 0.25 mm führte. Sämtliche Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 0.02 bis  $100\,\mathrm{rad/s}$  mit sechs Datenpunkten pro Dekade bei  $T = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$  durchgeführt. Um das Verdampfen des Lösungsmittels während der Messung zu verringern und Temperaturkonstanz zu gewähren, wurden die Platten berührungslos mit einem Teflonaufsatz abgedeckt. In Analogie zu [29] und [140] wurden die Messungen bei einer konstanten maximalen Auslenkung von  $\gamma = 0.03$  durchgeführt. Schwächer vernetzte Partikel mussten hingegen mit  $\gamma = 0.02$  gemessen werden, da hier  $\gamma = 0.03$  zu einem künstlichen Abfall von G' zu kleinen  $\omega$  hin führte.

Zur Bestimmung der Härte der Partikel wurde in Analogie zu [29, 141] der Plateaumodul  $G_P$  gegen den Volumenbruch  $\phi$  doppelt-logarithmisch aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Wie bereits in früheren Arbeiten an PS-Mikrogelen gezeigt, weisen die gemessenen G'-Werte eine schwache Frequenzabhängigkeit auf. [21, 29, 140] Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung von  $G_P$  die Bedingung

$$G_P = G'(\omega)|_{\tan \delta(\omega) \to min} \tag{3.12}$$

herangezogen mit tan  $\delta = G''/G'$ .

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegende Dissertation verfolgte zwei Ziele, deren Ergebnisse im Folgenden getrennt vorgestellt und diskutiert werden sollen.

In Kapitel 4.1 steht der Einfluss des Mikrogelcharakters der untersuchten Partikel in Abwesenheit von freiem Polymer im Vordergrund. Hierbei sollen die Grenzen der in Kapitel 3.2 vorgestellten Zulauf-Polymersiation bei der Realisierung homogener, monodisperser, harter Kugeln untersucht werden. Hierzu werden Partikel unterschiedlicher Größe und Vernetzung in ungequollenem und gequollenen Zustand untersucht. In Kapitel 4.2 werden dann die Ergebnisse der Kolloid-Polymer-Mischungen vorgestellt und diskutiert. Dabei werden Aggregationsexperimente an Partikeln gezeigt, deren Eignung als Harte-Kugel-System in Kapitel 4.1 bestätigt wurde. Um den Einfluss des Mikrogelcharakters zu quantifizieren, werden auch hier Größe und Vernetzungsgrad variiert.

## 4.1. Vernetzungsgradreihe

Im Folgenden soll der Einfluss des Mikrogelcharakters als Funktion des Vernetzungsgrades (1:10, 1:25, 1:50, 1:75, 1:100) und der Größe ( $R \approx 150, 180, 250, 280 \,\mathrm{nm}$ ) gezeigt werden. Die Partikel der 180 nm-Reihe wurden bereits teilweise von M. Wiemann und A. Rabe untersucht. Für diese Arbeit wurde eine komplette Serie mit  $R \approx 250 \,\mathrm{nm}$  sowie zusätzliche Systeme mit  $R \approx 150 \,\mathrm{nm}$  (1:10, 1:50, 1:100) und  $R \approx 280 \,\mathrm{nm}$  (1:10, 1:50) ergänzt.  $R \approx 150 \,\mathrm{nm}$  entspricht hierbei der zweiten im Arbeitskreis üblichen Teilchengröße. Die Teilchen mit  $R \approx 250 \,\mathrm{nm}$  wurden mit dem Hintergedanken synthetisiert ein vergleichbares binäres System wie 180 nm mit 150 nm herzustellen, wobei die Teilchen der 180 nm-Reihe als kleine Komponente verwendet werden sollten. Zudem ermöglicht diese Teilchengröße Untersuchungen des Formfaktors über einen größeren qR-Bereich und liefert somit detailliertere Einblicke in die innere Struktur der Partikel. Die 280 nm-Reihe stellt die größten Teilchen dar, die zum Zeitpunkt dieser Dissertation

mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden konnten. Es werden zuerst die Ergebnisse der Untersuchungen an ungequollenen Partikeln in Wasser gezeigt (Kap. 4.1.1). Im darauf folgenden Kapitel 4.1.2 werden die Partikel im gequollenen Zustand in Toluol auf ihre Größe, Homogenität und Polydispersität hin untersucht. Anschließend wird ihr Phasenverhalten mit theoretischen Vorhersagen verglichen, um Aussagen über Polydispersität und eventuelle Weichheit zu treffen (Kap. 4.1.3). Es folgen die Ergebnisse rheologischer Untersuchungen des Wechselwirkungspotentials (Kap. 4.1.4) sowie ein Vergleich der strukturellen (Kap. 4.1.5) und dynamischen (Kap. 4.1.6) Eigenschaften von Proben bei Volumenbrüchen  $\phi < \phi_f$  mit denen harter Kugeln.

Im Zuge der Charakterisierung wurden diverse Radien und Kenngrößen der Partikel bestimmt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese allerdings nicht einzeln in den Unterkapiteln von Kapitel 4.1 aufgeführt, sondern gemeinsam in der Übersichtstabelle in Anhang A.2 zusammengestellt. Für die Quantifizierung der gemessenen Radien, Quellungsgrade, etc. sei daher auf die dortigen Tab. A.2 bis A.4 verwiesen.

## 4.1.1. Charakterisierung der ungequollenen Partikel in Wasser

Zur Untersuchung des Kugelcharakters und der Polydispersität wurden die Rohdispersionen der Synthesen mittels TEM, SLS und DLS untersucht. Die SLS-Daten wurden anschließend mit Hilfe der Mie-Theorie ausgewertet und die Radien den TEM- und DLS-Radien gegenübergestellt. M. Wiemann führe in seiner Dissertation bereits TEM- und DLS-Untersuchungen der Partikel der 180 nm-Reihe durch. <sup>[29]</sup> Er verzichtete allerdings auf eine Untersuchung des Formfaktors. Zudem bestimmte er seine hydrodynamischen Radien mittels einer konventionellen DLS-Apparatur und nicht mit einem 3D-DLS-Aufbau, wodurch eventuelle Mehrfachstreueffekte nicht endgültig ausgeschlossen werden können. Die Ergebnisse seiner Arbeit sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Partikelsystem	${\bf Vernetzungsgrad}^*$	$R_H[nm]^\#$	$R_{TEM}[nm]^{\dagger}$	$\sigma_{R,TEM}^{\ \ \ddagger}$
P180-10	1:10	$143\pm3$	122	0.054
P180-25	1:25	$121\pm1$	112	0.052
P180-50	1:50	$118\pm2$	99	0.028
P180-75	1:75	$108\pm1$	95	0.063
P180-100	1:100	$95 \pm 6$	71	0.092

Tab. 4.1.: Ergebnisse der Charakterisierung der 180 nm-Reihe, entnommen aus [29].

Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den für diese Arbeit erhobenen Daten wurde die 180 nm-Reihe daher zusätzlich mittels 3D-DLS und SLS charakterisiert.

Um den Einfluss der Mehrfachstreuung möglichst gering zu halten wurden, wie in Abb. 4.1 am Beispiel des Systems P250-50 gezeigt, von allen Systemen Konzentrationsreihen mittels SLS und 3D-DLS vermessen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der SLS-Messungen wurde die Intensität auf den Wert am Maximum normiert (im Fall von P250-50 dementsprechend auf  $q \approx 0.035 \,\mathrm{nm}^{-1}$ ).

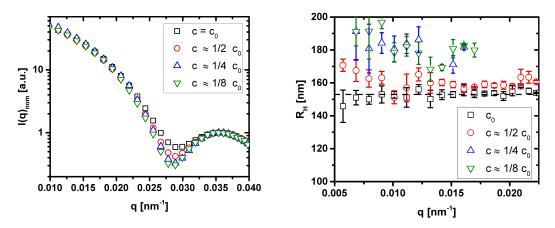


Abb. 4.1.: SLS- und DLS-Messungen der Verdünnungsreihe des ungequollenen 1:50-vernetzten PS-Mikrogels P250-50 in Wasser. Links: Auf das Formfaktormaximum normierte Streuintensität ( $\lambda = 403 \,\mathrm{nm}$ ). Rechts: Hydrodynamischer Radius gegen den Streuvektor, gemessen an den selben Proben ( $\lambda = 633 \,\mathrm{nm}$ ). Die horizontale Linie entspricht dem gemittelten  $R_H$  ( $c_0$ : Ein Tropfen Rohdispersion in 3 ml Wasser).

 $<sup>^{\</sup>ast}$  Vernetzungsgrad 1:x mit statistisch x Styroleinheiten zwischen den Vernetzungspunkten.

<sup>#</sup> Hydrodynamischer Radius aus DLS-Messungen in Wasser.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Mittelwert der Auszählung von 100 Teilchen.

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup> Relative Standardabweichung der Auszählung von 100 Teilchen.

Die SLS-Messungen weisen im vorderen Bereich und am Formfaktormaximum wie erwartet keine messbare Konzentrationsabhängigkeit auf. Am Formfaktorminimum hingegen führt Mehrfachstreuung bei größeren Konzentrationen zu einem Auffüllen des Minimums. Der Verlauf der Kurven mit  $c \approx 1/4$   $c_0$  und  $c \approx 1/8$   $c_0$  unterscheidet sich hingegen kaum, was für einen sehr kleinen Mehrfachstreuanteil spricht. Auffällig ist im Vergleich dazu der starke Anstieg der hydrodynamischen Radien sowie die Zunahme der Fehlerbalken mit abnehmender Konzentration. Dies deutet darauf hin, dass für Konzentrationen kleiner  $c_0$  der trotz sorgfältiger Präparation verbliebene Feinstaub in der Probe die gemessene Dynamik des Systems dominiert. Die 3D-DLS ist somit aufgrund des geringen Intercepts und des kleinen Streuvolumens deutlich anfälliger auf Verunreinigungen, als die Sofica-Apparaturen mit ihrem großen Streuvolumen. Letztere sind dadurch aber deutlich anfälliger auf Mehrfachstreuung, was durch die Verwendung einer kürzeren Wellenlänge zusätzlich verstärkt wird. Für die Analyse von SLS und DLS konnte daher nicht auf dieselben Probe zurückgegriffen werden, sondern es mussten unterschiedliche Konzentrationen verwendet werden.

Für die Analyse der Formfaktoren wurden die Messungen mit dem tiefsten Minimum verwendet. Abb. 4.2 zeigt exemplarisch die Analyse der Formfaktoren der 180 nm-und der 280 nm-Reihe. Alle weiteren Anpassungen können in Anhang A.6 gefunden werden, die erhaltenen Anpassungsparameter befinden sich in der Gesamtübersicht in Anhang A.2.

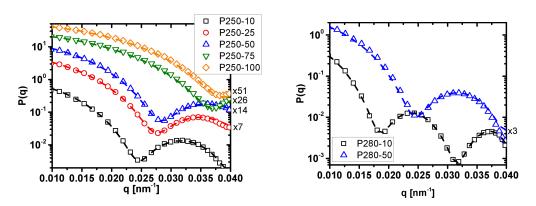


Abb. 4.2.: Formfaktoren der PS-Mikrogele in Wasser (Links: 250 nm-Reihe; Rechts: 280 nm-Reihe). Für eine bessere Übersicht wurden die Kurven durch Multiplikation mit dem angegebenen Faktor entlang der Ordinate verschoben. Symbole: Bei  $\lambda = 403\,\mathrm{nm}$  gemessene Streukurven, Linien: Anpassungen gemäß Mie-Theorie (Anpassungsparameter siehe Anhang A.2).

Alle Formfaktoren weisen über den gesamten q-Bereich eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen für polydisperse homogene Kugeln gemäß der Mie-Theorie auf. Alle erhaltenen Parameter sind in Tab. A.2 in Anhang A.2 zusammengestellt. M. Wiemann bestimmte in seiner Arbeit den Brechungsindex der ungequollenen Partikel der 180 nm-Reihe. Die von ihm durchgeführte Kontrastvariation ergab, dass der Brechungsindex der PS-Mikrogele in einem Bereich  $1.640 \le n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,\mathrm{°C}} \le 1.646$  lag. Für Partikel mit  $R_{Mie} > 130\,\mathrm{nm}$  ergaben sich aus den Anpassungen Werte für den Brechungsindex, die ebenfalls in diesem Bereich liegen. Für kleinere Partikel traten teils gravierende Abweichungen auf, häufig mit Brechungsindizes größer zwei. Diese Abweichungen lassen sich verstehen, wenn berücksichtigt wird, dass der Brechungsindex für Mie-Streuer neben der Position und Tiefe des Minimums vor allem das Verhältnis zwischen I(0) und den Intensitäten der Formfaktor-Maxima beeinflusst. Für Partikel mit  $R < 130\,\mathrm{nm}$  liegt das erste Maximum jedoch außerhalb des Messfensters. Dadurch können Polydispersitätseffekte, die ebenfalls das Minimum beeinflussen, bei der Anpassung auch als Brechungsindexeffekte interpretiert werden und umgekehrt.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden zur Fehlerabschätzung Anpassungen in einem Bereich  $1.59 \le n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^{\circ}\mathrm{C}} \le 1.69$  berechnet und für die eigentliche Anpassung der Brechungsindex konstant auf  $n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^{\circ}\mathrm{C}} = 1.64$  gehalten. Für Teilchen, bei denen das Formfaktorminimum außerhalb des Messfensters lag, wurde die Polydispersität während der Anpassung konstant gehalten. Zur Fehlerabschätzung wurden mehrere Anpassungen mit  $\sigma_{R,Mie} = \sigma_{R,TEM} \pm 0.02$  berechnet. In früheren Arbeiten dieser Gruppe wurden die Formfaktoren in Wasser gelegentlich nach der RDG-Theorie um den Bereich des ersten Minimum angepasst. Wie bereits in Kapitel 2.6.1 gezeigt, führt dies zu einer Überschätzung des Radius und zu einer Überschätzung des Verlaufs bei kleinen q-Werten. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, werden in Anhang A.7 RDG-Anpassungen der 1:10-vernetzten Partikel gezeigt und die erhaltenen Radien mit  $R_{Mie}$  verglichen.

Für die Bestimmung der jeweiligen hydrodynamischen Radien wurde die Messung der Konzentration verwendet, die die geringsten Fehlerbalken aufwies und deren Messung im Rahmen des Fehlers mit der der nächsten Verdünnung übereinstimmte. Die  $R_H$ -Bestimmung erfolgte dann über die Mittelung des Plateaus bei q-Werten, die kleiner

als die Position des Formfaktorminimums sind. Die verwendeten 3D-DLS Messungen können in Anhang A.8 gefunden werden.

In Tab. 4.2 sind die hydrodynamischen Radien der 180 nm-Reihe den Werten von M. Wiemann gegenübergestellt. Zusätzlich wurden die Radien der Formfaktoranalyse sowie die TEM-Radien ergänzt. Die Genauigkeit der TEM-Radien ist leider unbekannt. Wiemann verwendete in seiner Arbeit die Standardabweichung der Teilchenauszählung als Fehlerbalken. Diese beinhaltet aber zugleich die Polydispersität des Systems und kann somit keine Aussage über die Messgenauigkeit liefern. Das mehrfache Ausmessen exemplarischer Partikel in dieser Arbeit ergab, dass sich für die verwendeten TEM-Aufnahmen der Radius eines Partikels nicht genauer als ±4 nm bestimmen lässt. Dies ist bedingt durch die leichte Verformung der Partikel beim Aufbringen auf das Trägergitter und die Ungenauigkeit der Kantenbestimmung der Partikel.

Tab. 4.2.: Vergleich der Radien der ungequollenen Partikel der 180 nm-Reihe in Wasser.

Partikelsystem	$R_H[nm]^*$	$R_H[nm], 3D^\#$	$R_{Mie}[nm]^{\dagger}$	$R_{TEM}[nm]^{\ddagger}$
P180-10	$143 \pm 3$	$138 \pm 3$	$126 \pm 2$	122
P180-25	$121\pm1$	$118\pm4$	$109\pm2$	112
P180-50	$118\pm2$	$106\pm3$	$96 \pm 1$	99
P180-75	$108\pm1$	$106\pm2$	$94 \pm 1$	95
P180-100	$95 \pm 6$	$86 \pm 2$	$77 \pm 1$	71

<sup>\*</sup> Hydrodynamischer Radius, entnommen aus [29].

Es fällt auf, dass die Radien aus den 3D-DLS-Messungen im Vergleich zu den Daten von M. Wiemann systematisch etwas kleiner sind, was in den meisten Fällen jedoch im Rahmen des experimentellen Fehlers liegt. Lediglich für die 1:50- und 1:100- vernetzen Partikel liegen die Unterschiede außerhalb des Fehlerbalkens. Da Wiemann keine Konzentrationsreihe vermessen hat, besteht die Möglichkeit, dass seine Proben bereits

<sup>#</sup> Hydrodynamischer Radius aus 3D-DLS-Messungen.

 $<sup>^\</sup>dagger$  Radius aus Anpassungen durch Mie-Theorie für  $n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^\circ\mathrm{C}}=1.64.$  Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung von Anpassungen mit  $1.59 \leq n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^\circ\mathrm{C}} \leq 1.69.$ 

 $<sup>^{\</sup>ddagger}$  Mittelwert der Auszählung von 100 Teilchen mit einer Genauigkeit von  $\pm 4\,\mathrm{nm}.$ 

zu verdünnt waren, sodass Verunreinigungen bereits die Dynamik beeinflussten. Allgemein kann beobachtet werden, dass die hydrodynamischen Radien ca. 10 nm größer sind, als die mittels TEM bestimmten. Dies könnte andeuten, dass die Mikrogele in Wasser leicht gequollen sind und durch das Hochvakuum des TEM entquellen.

Die mittels Mie-Theorie bestimmten Radien  $R_{Mie}$  weisen hingegen eine bessere Übereinstimmung mit den TEM-Radien als mit  $R_H$  auf, was das Entquellungsargument entkräftet. Wahrscheinlicher ist, dass in der DLS neben dem eigentlichen Partikelradius auch die Stabilisierungsschicht aus SDS und die Hydrathülle der Partikel mitgemessen wird. Eine Betrachtung der übrigen Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zeigt ebenfalls die an der 180 nm-Reihe diskutierten Trends. Die gemessenen Radien können A.2 entnommen werden.

In den meisten Fällen stimmen  $R_{TEM}$  und  $R_{Mie}$  im Rahmen des experimentellen Fehlers überein. Systematische Abweichungen können zweierlei Gründe haben. Durch die Auszählung von lediglich 100 Partikeln besteht immer die Möglichkeit einer Unterbzw. Überschätzung des mittleren TEM-Radius.  $R_{Mie}$  hingegen ist vor allem dann anfällig auf systematische Fehler, wenn sich das Formfaktorminimum außerhalb oder nur knapp innerhalb des Messfensters befindet. Da  $R_{TEM}$  und  $R_{Mie}$  anfällig auf unterschiedliche systematische Fehlerquellen sind, ist ein guter Kompromiss als Radius der ungequollenen Partikel den Mittelwert aus beiden zu wählen.

Zur Abschätzung der Polydispersität wird in Tab. 4.3 die Standardabweichung der TEM-Auszählung der Standardabweichung aus den Formfaktoranpassungen der 180 nm-Reihe gegenübergestellt. Die Polydispersitäten der übrigen Proben sind ebenfalls in Anhang A.2 zu finden.

	<u> </u>		
Partikelsystem	$\sigma_{R,Mie}^{*}$	$\sigma_{R,TEM}^{\#}$	
P180-10	0.06	0.05	
P180-25	0.07	0.05	
P180-50	0.07	0.03	
P180-75	0.07	0.06	
P180-100	0.06	0.09	

Tab. 4.3.: Vergleich der Radien der ungequollenen Partikel der 180 nm-Reihe in Wasser.

Wie in früheren Arbeiten [29, 48] zeigt sich, dass die mittels TEM bestimmten Werte der Polydispersität kleiner sind, als die Werte der Formfaktoranpassungen. Aufgrund der ungenügenden Statistik von 100 Teilchen tendieren die TEM-Analysen allerdings dazu die Polydispersität zu unterschätzen. Die Werte stellen somit das untere Limit der Polydispersität dar. Da die Polydispersitäts-Bestimmung aus der statischen Lichtstreuung auf einer Analyse des Formfaktorminimums basiert und dieses besonders anfällig auf Mehrfachstreueffekte und Ungenauigkeiten bei der Hintergrundkorrektur ist, liefert diese häufig zu große Polydispersitäten. Die tatsächliche Polydispersität liegt somit tendenziell zwischen den beiden Werten. Lediglich die 1:100-vernetzten P180-100 weichen von diesem Schema ab. Hier ist  $\sigma_{R,Mie} < \sigma_{R_TEM}$ . Für dieses System lag das Formfaktorminimum allerdings nur gerade noch im Messfenster, was eine zuverlässige Auswertung erschwert. Eine Überschätzung der Polydispersität ist dadurch denkbar.

Die bisher gezeigten Systeme wurden alle mit der im Arbeitskreis üblichen Zulaufpolymerisation mit einer Zutropfzeit von 2 h durchgeführt. [21, 28, 29, 48] Wie in Kap. 4.1.2 diskutiert, kann dies allerdings zu einer Verschlechterung der Homogenität der Partikel führen. Um den Einfluss der Zutropfgeschwindigkeit auf die Mikrogelsynthese zu untersuchen, wurden vier verschiedene Ansätze der 1:75-vernetzten Partikel der 250 nm-Reihe synthetisiert. Hierbei wurden die Zutropfgeschwindigkeit und die ein-

<sup>\*</sup> Relative Standardabweichung der für die Formfaktoranpassung verwendeten Gauß-Verteilung.

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Relative Standardabweichung aus der Auszählung von 100 Teilchen. Entnommen aus [29].

gesetzte Menge an Monomer (bei unveränderter Initiatormenge) variiert. Werden, wie in Abb. 4.3 dargestellt, die Formfaktoren sowie die hydrodynamischen Radien der vier Ansätze verglichen, zeigt sich, dass sich die Radien der Partikel nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Sie liegen in einem Bereich von  $108 \pm 4 \,\mathrm{nm}$  für  $R_{Mie}$ , bzw.  $121 \pm 4 \,\mathrm{nm}$  für  $R_H$ . Dies liegt im Rahmen der üblichen Streuung einer Wiederholungssynthese und weist keine messbare Abhängigkeit von der Ansatzgröße bzw. der Zutropfgeschwindigkeit auf.

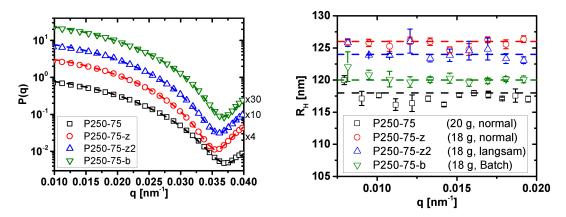


Abb. 4.3.: Links: Formfaktoren der PS-Mikrogele in Wasser für die verschiedenen Synthesen von 1:75-vernetzten Partikel der 250 nm-Reihe. Für eine bessere Übersicht wurden die Daten durch Multiplikation mit einem Faktor entlang der Ordinate verschoben. Symbole: Bei λ = 403 nm gemessene Streukurven, Linien: Anpassungen gemäß Mie-Theorie (Anpassungsparameter siehe Anhang A.2, Tab. A.2). Rechts: Messungen der hydrodynamischen Radien der selben Partikel (Symbole) sowie deren Mittelung (gestrichelte Linie). Die Art des Ansatzes und die verwendete Styrolmenge sind in Klammern angegeben ("normal": 2 h Zulaufzeit, "langsam": 4 h Zutropfzeit, Suffix-Bezeichnung siehe Kap. 3.2).

Auch die Polydispersität um 5 % liegt im üblichen Rahmen und weist keine systematische Variation auf. Inwieweit Zutropfgeschwindigkeit und Ansatzgröße die Vernetzung beeinflussen, soll in Kapitel 4.1.2 mit Hilfe der Formfaktoren in gequollenem Zustand analysiert werden.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Eine detailliertere Beschreibung der vier Syntheserouten kann in Kap. 4.1.2 auf Seite 97 in Zusammenhang mit der Diskussion der Formfaktoren der gequollenen Partikel gefunden werden.

#### 4.1.2. Untersuchung verdünnter Proben gequollener Partikel

Nach der Aufarbeitung der Partikel wurden diese in Toluol dispergiert, um ihre Form und innere Struktur in gequollenem Zustand zu untersuchen. Zur Untersuchung wurde Toluol als Lösungsmittel gewählt, da es von vergleichbarer Lösungsmittelgüte ist, wie das im Arbeitskreis eingesetzte 2-EN. Durch den größeren Brechungsindexunterschied zu Polystyrol eignet es sich jedoch besser für die Untersuchung verdünnter Proben. Auch für die gequollenen Proben wurden P(q) mittels SLS und  $R_H$  mittels 3D-DLS bestimmt. Um einen größeren q-Bereich zugänglich zu machen, erfolgten die SLS-Messungen sowohl bei  $\lambda=403\,\mathrm{nm}$ , als auch bei 633 nm. Wie für die Proben in Wasser wurde eine Verdünnungsreihe vermessen um Mehrfachstreueffekte zu reduzieren. Abb. 4.4 zeigt am Beispiel des System P250-50, dass bei sorgfältigem Verdünnen bis zu einer Konzentration, bei der sich der Verlauf der Streukurven bei erneuter Verdünnung nicht mehr ändert, eine Überlagerung der Messungen bei beiden Wellenlängen möglich ist. Ohne eine solche Verdünnungsreihe unterscheiden sich die gemessenen Streuintensitäten der beiden Wellenlängen im Bereich des Minimums.

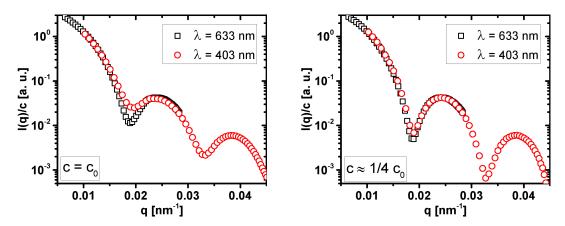


Abb. 4.4.: SLS-Messungen bei den angegebenen Wellenlängen an zwei Dispersionen der Konzentrationsreihe von P250-50 (1:50-vernetzt,  $R \approx 250\,\mathrm{nm}$ ) in Toluol ( $c_0 \approx 0.1\,\mathrm{g/l}$ ). Beide Proben sind optisch transparent. Die Messung bei  $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$  wurde auf die Messung bei 403 nm reskaliert.

Die Systeme P180-10/25/75 wurden bereits von A. Rabe im Rahmen ihrer B.Sc.-Arbeit untersucht. [142] Sie konnte zeigen, dass sich die 1:10- und 1:25-vernetzten Partikel als polydisperse homogene Kugeln gemäß der RDG-Theorie beschreiben lassen. Dies ist im Einklang mit den Arbeiten von Fernández-Nieves et al., [102] die zeigen konnten, dass

die Effekte der Mie-Theorie für Mikrogele vernachlässigt werden können und spricht für eine homogene Vernetzung der Partikel. A. Rabe konnte zudem zeigen, dass sich die 1:75-vernetzten Partikel besser mit dem in Kap. 2.6.1 vorgestellte Fuzzy-Sphere-Modell beschreiben lassen. Die von ihr gemessenen Formfaktoren und deren Anpassung sind an dieser Stelle noch einmal in Abb. 4.5 gezeigt.

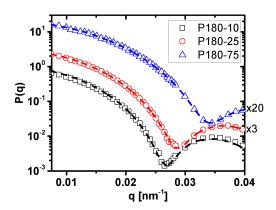


Abb. 4.5.: Formfaktoren und Anpassungen der Systeme P180-10, 25 und 75 bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol entnommen aus [142]. Die Formfaktoren wurden von A. Rabe als polydisperse, homogene Kugel (P180-10:  $R=166\pm3\,\mathrm{nm},\,\sigma_R=0.05,$  P180-25:  $R=156\pm3\,\mathrm{nm},\,\sigma_R=0.06$ ) bzw. polydisperse Fuzzy-Sphere (P180-75:  $R=131\pm2\,\mathrm{nm},\,\sigma_R=0.06,\,\sigma_{surf}=17\pm3\,\mathrm{nm},\,R_{ges}=175\pm10\,\mathrm{nm}$ ) angepasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Formfaktor durch Multiplikation mit der angegebenen Konstanten entlang der Ordinate verschoben.

Die Anpassungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, jedoch konnte aufgrund der geringen Größe der von ihr verwendeten Partikel nur in einem verhältnismäßig kleinem qR-Bereich gemessen werden. Das Formfaktorminimum lag in diesem Fall nur noch knapp im Messfenster, weshalb nicht endgültig geklärt werden konnte, ob die Mikrogelpartikel tatsächlich die Strukturelemente einer Fuzzy-Sphere aufweisen. In Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich die Systeme P180-50 und P180-100 untersucht. Wie Abb. 4.6 zeigt, lassen sich auch die 1:50-vernetzten Partikel mit Hilfe des Modells homogener Kugeln beschreiben, wohingegen dies für die 1:100-vernetzten Partikel eine weniger gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment liefert.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>D. h. eine sphärische Struktur mit einem dicht vernetzten Kern von Radius und einer Schale, deren Dichte nach außen hin bis zu einem Gesamtradius  $R_{ges} = R + 2\sigma_{surf}$  abnimmt.

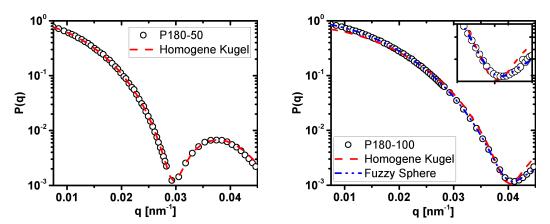


Abb. 4.6.: Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen des 1:50-vernetzen Systems P180-50 (links) und des 1:100-vernetzten Systems P180-100 (rechts) bei  $\lambda=405$  nm und 633 nm in Toluol. Die Symbole entsprechen experimentellen Daten, die gestrichelten Linien entsprechen Anpassungen nach dem Modell polydisperser homogener Kugeln (P180-50:  $R=151\pm3$  nm,  $\sigma_R=0.06$ ; P180-100:  $R=111\pm2$  nm,  $\sigma_R=0.06$ ) bzw. polydispersen Fuzzy-Spheres ( $R=110\pm2$  nm,  $\sigma_R=0.08$ ,  $\sigma_{surf}=20\pm5$  nm,  $R_{ges}=150\pm10$  nm). Die Nebenabbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt um das Formfaktorminimum.

Die Annahme dass sich die 1:100 vernetzten Partikel als homogene Kugeln beschreiben lassen, führt zu einer Unterschätzung der experimentellen Daten bei kleinen q-Werten und zu einer Überschätzung bei großen. Der experimentelle Formfaktor fällt somit rascher ab, als es für eine homogene Kugel zu erwarten ist. Genau dieser stärkere Abfall kann durch das Fuzzy-Sphere-Modell berücksichtigt werden (vgl. Abb. 2.18). Aufgrund des experimentellen Fehlers ist es allerdings nicht möglich einen quantitativen Unterschied zwischen der Fuzzyness von P180-75 ( $\sigma_{surf} = 17 \pm 3 \,\mathrm{nm}$ ) und P180-100 ( $\sigma_{surf} = 20 \pm 5 \,\mathrm{nm}$ ) zu erkennen. Es wäre zu erwarten, dass mit abnehmender Vernetzung die "Fuzzyness, zunimmt. Zudem ist auch hier aufgrund des geringen qR-Bereiches nicht endgültig geklärt, ob das Fuzzy-Sphere-Modell die innere Struktur korrekt wiedergibt.

Aus diesem Grund sind für die Formfaktoranalyse die größeren Partikel von besonderem Interesse, da, wie in Abb. 4.7 gezeigt, die q-Abhängigkeit der Streuintensität ausgeprägter ist. Da die kleineren Partikel der 150 nm-Reihe hingegen eine noch geringere q-Abhängigkeit als die Teilchen der 180 nm-Reihe aufweisen, sollen sie an dieser

Stelle nicht detailliert diskutiert werden. Die entsprechenden Auftragungen können Anhang A.9 entnommen werden.

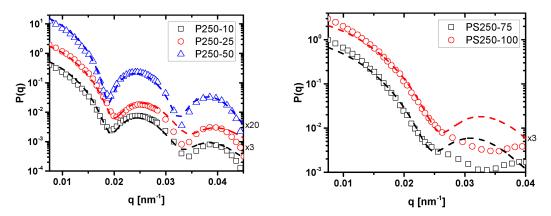


Abb. 4.7.: Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen der 250 nm-Reihe. Links: P250-10 (1:10), P250-25 (1:25) und P250-50 (1:50), Rechts: P250-75 (1:75), P250-100 (1:100). Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die gestrichelte Linien entsprechen Anpassungen nach dem Modell polydisperser homogener Kugeln (Anpassungsparameter siehe Anhang A.2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Formfaktor durch Multiplikation mit der angegebenen Konstanten entlang der Ordinate verschoben.

Während auch hier die 1:10 bis 1:50-vernetzten Partikel gut als polydisperse homogene Kugeln beschrieben werden können, weisen die schwächer vernetzten Partikel starke Abweichungen von diesem Modell auf. Die Streuintensität fällt hier weniger stark ab und das Formfaktormaximum, das für eine homogene Kugel zu erwarten wäre, taucht im experimentellen Formfaktor nicht auf. Diese Abweichungen lassen sich auch nicht mit Hilfe des Fuzzy-Sphere-Modells erklären. Die weitere Analyse der Formfaktoren des 1:75- und 1:100-vernetzten Systems soll daher an dieser Stelle erst einmal zurückgestellt werden. Am Ende dieses Kapitels, ab Seite 93, wird dann detailliert auf sie eingegangen.

Die aus der Anpassung erhaltenen Polydispersitäten der stärker vernetzten Partikel, liegen allgemein 1-2% höher als die in Kapitel 4.1.1 bestimmten Polydispersitäten der Wasserproben (die exakten Werte können Anhang A.2 entnommen werden). Dies liegt jedoch im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit der Lösungsmittelkorrektur und der damit verbundenen Tiefe der Minima.

Wie Abb. 4.8 zeigt, lässt sich auch das größte in dieser Arbeit verwendete 1:50-vernetzte Mikrogelsystem als homogene Kugel beschreiben.

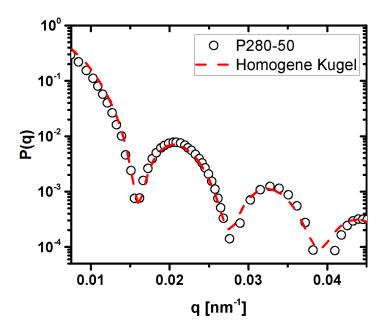


Abb. 4.8.: Experimenteller Formfaktor und Anpassung des 1:50-vernetzten Systems P280-50. Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die gestrichelte Linien entspricht einer Anpassungen als polydisperse homogene Kugeln ( $R=277\pm3\,\mathrm{nm},\,\sigma_R=0.03$ ).

Die erhaltene Polydispersität fällt mit 3 % allerdings etwas niedrig aus, was voraussichtlich erneut der Lösungsmittelkorrektur geschuldet ist. Aufgrund der starken Mehrfachstreuung dieser großen Partikel musste eine stark verdünnte Probe gemessen werden. Dies erschwert die exakte Untergrundkorrektur, da durch den geringen Unterschied zwischen der Streuintensität der Kolloide und des Lösungsmittels bereits kleine Mengen an Staub oder kleine Kalibrierungsunterschiede zwischen Kolloid- und Hintergrundmessung einen großen Einfluss auf die Tiefe der Minima ausüben.

Für die 1:10-vernetzten Partikel der 280 nm-Reihe wäre wiederum zu erwarten, dass sie sich, wie die übrigen 1:10-vernetzten Systeme als polydisperse homogene Kugeln beschreiben lassen. Wie Abb. 4.9 zeigt, ist dies allerdings nicht über den kompletten q-Bereich möglich.

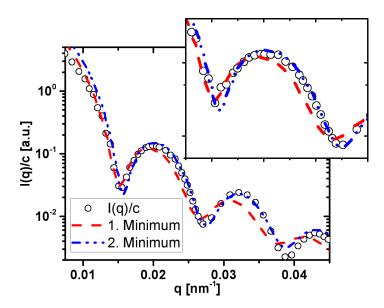


Abb. 4.9.: Experimenteller Formfaktor und Anpassung des 1:10-vernetzten Systems P280-10. Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die Linien einer Anpassung um das erste  $(R=292\pm2\,\mathrm{nm},\,\sigma_R=0.07)$  bzw. um das zweite Minimum  $(R=283\pm1\,\mathrm{nm},\,\sigma_R=0.05)$ . Die eingebettete Abbildung zeigt eine Vergrößerung um das erste Maximum.

Eine Anpassung um das erste Minimum liefert einen Radius von  $292 \pm 2\,\mathrm{nm}$  und führt zu einer Unterschätzung des zweiten und dritten Maximums, eine Anpassung um das zweite Minimum liefert hingegen  $R=283\pm1\,\mathrm{nm}$ , überschätzt aber die Streuung bei kleinen q-Werten und die Lage des erste Minimums. Da das Fuzzy-Sphere-Modell keinen Einfluss auf die relative Lage der Minima hat, kann eine nach außen hin abnehmende Vernetzungsdichte nicht der Grund für diese Abweichungen von der Struktur einer homogenen Kugel sein. Eine vergleichbare relative Verschiebung der Minima zueinander ist allerdings z. B. von Kern-Schale-Teilchen bekannt. Eine Kern-Schale-Struktur wäre zum Beispiel denkbar, wenn sich die Zusammensetzung des Gemisches aus Monomer und Vernetzer währen der Reaktion ändert. Dies könnte z. B. gegeben sein, wenn die Geschwindigkeit der Partikelbildung nicht mit der Zutropfgeschwindigkeit übereinstimmt oder die Vernetzung im Kern bzw. in der Schale unterschiedlich effektiv ist.

Aus diesem Grund wurde eine Kern-Schale-Anpassung für P280-10 berechnet und überprüft, ob die erhaltenen Parameter physikalisch sinnvoll sind. Da die Brechungsindizes von Kern und Schale nicht bekannt sind und eine Verwendung derselben als freie Parameter zu einer Überparametrisierung der Anpassung führt, wurde Gl. 2.37 vereinfacht zu:

$$I(q)/c = I(0) \cdot \left[ \left( \sin qR_c - qR_c \cos qR_c \right) + \Delta \left( \sin qR - qR \cos qR \right) \right]^2,$$

$$\text{mit } \Delta = \frac{n_s - n_{LM}}{n_c - n_s}.$$

$$(4.1)$$

Als Anpassungsparameter wurden dann I(0), R,  $R_c$ ,  $\Delta$  und die Polydispersität verwendet. Abb. 4.10 zeigt die erhaltene Anpassung für P280-10.

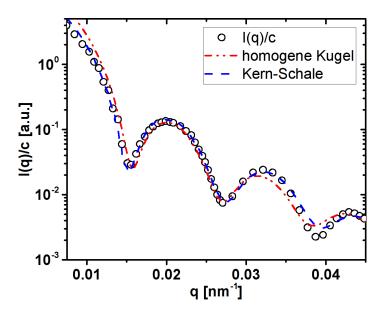


Abb. 4.10.: Experimenteller Formfaktor und Anpassungen des 1:10-vernetzten Systems P280-10 nach dem Kern-Schale Modell gemäß Gl. 4.1. Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die Linien einer Anpassung über den gesamten q-Bereich als homogene Kugel ( $R=284\pm1\,\mathrm{nm}$ ,  $\sigma_R=0.06$ ) und als Kern-Schale-Teilchen ( $R=281\pm2\,\mathrm{nm}$ ,  $R_c=178\pm3\,\mathrm{nm}$ ,  $\Delta=-4.7\pm0.3$ ,  $\sigma_R=0.06$ ).

Wie Abb. 4.10 im Vergleich zu Abb. 4.9 zeigt, ist die Kern-Schale-Anpassung besser in der Lage, die relative Position der Minima zueinander zu beschreiben. Da der Brechungsindex von Toluol kleiner ist als der von Polystyrol, folgt aus  $\Delta < 0$ , dass der Brechungsindex des Kerns kleiner ist, als der der Schale. Dies würde bedeuten, dass der innere Teil der Partikel stärker quillt als die Außenbereiche und im Kern eine schwächere Vernetzung vorliegt. Auf Grundlage des Kern-Schale-Modells ist es mit einigen

Vereinfachungen möglich, den Quellungsgrad von Kern und Schale abzuschätzen (für eine genaue Herleitung sei an dieser Stelle auf Anhang A.11 verwiesen). Unter Vernachlässigung des Brechungsindexunterschieds zwischen Styrol und DIPB sowie unter der Annahme, dass sich der Brechungsindex des Mikrogels über  $n = n_u \phi_{Pol} + n_{LM} (1 - \phi_{Pol})$  aus dem Brechungsindex des ungequollenen Mikrogels  $n_u$  und des Lösungsmittels  $n_{LM}$  sowie dem Volumenbruch an Polymer  $\phi_{Pol}$  im gequollenen Mikrogel beschreiben lässt, ergibt sich aus den gegebenen Parametern, dass  $Q_{Kern} = 2.68$ ,  $Q_{Schale} = 2.11$  und  $Q_{gesamt} = 2.23$ . Beide Werte liegen in dem Bereich, der für 1:10-vernetzte Mikrogele üblich ist.

Wird der Reaktionsverlauf der Emulsionspolymerisation betrachtet (vgl. Anhang A.12), so lassen sich eventuelle Gründe für eine stärkere Vernetzung im äußeren Bereich der Partikel finden. Aus zeitabhängigen DLS-Messungen während der Synthese lässt sich abschätzen, dass die Teilchen im Fall einer Batch-Polymersiation nach ca. 200 min ihre endgültige Größe erreicht haben. Die Dauer der Zulaufpolymerisation sollte sich in einer vergleichbaren Größenordnung befinden. Wird die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators berücksichtigt, lässt sich zeigen, dass zu diesem Zeitpunkt erst rund 75 % verbraucht wurden. Die Radikale, die durch den Zerfall des Initiators im weiteren Reaktionsverlauf gebildet werden, führen somit zu einer Nachvernetzung der Partikel. Es wäre denkbar, dass ab einer bestimmten Partikelgröße die gebildeten Radikale nicht mehr bis zum Partikelkern vordringen können, was zu einer stärkeren Nachvernetzung in den äußeren Bereichen führt. Dies ist allerdings nur eine Vermutung, die durch weiter Experimente (z. B. durch einen Reaktionsabbruch bei 200 min) überprüft werden müsste.

Frühere Arbeiten von Senff et al. konnten allerdings zeigen, dass die verwendeten Sofica-Goniometer durch das aufgeweitete Strahlprofil und die große Detektionsfläche eine gewisse q-Verschmierung verursachen, die zu einer Verschiebung der Minima führen kann. Je größer die Partikel sind, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. [144] Um auszuschließen, dass es sich sich bei den beobachteten Abweichungen vom Streubild homogener Kugeln um einen vergleichbaren Effekt handelt, wurde der Formfaktor von P280-10 zusätzlich an der 3D-DLS-Anlage bei  $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$  bestimmt. In Abb. 4.11 werden

die Formfaktoren der Sofica- und der 3D-DLS-Messung (mit Mehrfachstreukorrektur) direkt verglichen.

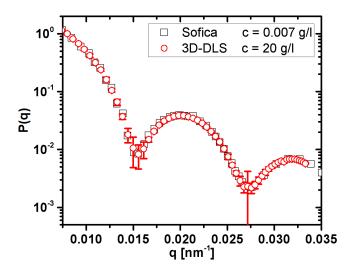


Abb. 4.11.: Direkter Vergleich von P(q) gemessen mit den beiden Sofica-Anlagen ( $\lambda=633\,\mathrm{nm}$  und  $403\,\mathrm{nm}$ ) sowie der 3D-DLS-Anlage ( $\lambda=532\,\mathrm{nm}$ ) in Toluol Die verwendeten Konzentrationen sind in der Legende angegeben. Die Formfaktoren wurden für den besseren Vergleich aufeinander normiert.

Wie die Abbildung zeigt, geben die Sofica-Apparaturen die Lage der Minima korrekt wieder. Die Abweichung der Lage der Minima in Abb. 4.9 im Vergleich zur homogenen Kugel ist somit kein Messartefakt der Sofica-Anlagen. Anzumerken sei hierbei noch, dass die mittels 3D-DLS vermessene Probe bereits eine optisch erkennbare Trübung und somit starke Mehrfachstreuung aufwies. Die Abbildung zeigt somit gleichzeitig die Effizienz der Mehrfachstreukorrektur der 3D-DLS-Anlage.

Üblicherweise wird eine Kontrastvariation dazu verwendet um Kern-Schale-Strukturen zu verifizieren.  $^{[96,\ 145]}$  Wie die Herleitung in Anhang A.11 zeigt, ist  $\Delta$  in Gl. 4.1 für Mikrogele allerdings unabhängig vom Brechungsindex des Lösungsmittels und P(q) somit unabhängig vom Kontrast. Ob die diskutierte Kern-Schale-Struktur tatsächlich vorliegt, kann daher nicht endgültig geklärt werden. Eine Analyse von P(q) über einen größeren q-Bereich wäre für die Beantwortung dieser Frage hilfreich. Zudem müsste überprüft werden, ob durch die Verwendung einer unsymmetrischen Teilchengrößenverteilung nicht gegebenenfalls ähnliche Verschiebungen der Minima verursacht werden können.

Für die schwächer vernetzten Partikelsorten PS250-75 und PS250-100 wäre in Analogie zu den Teilchen der  $180\,\mathrm{nm}$ -Reihe zu erwarten, dass sich diese nicht als homogene Kugeln, sondern als Fuzzy-Spheres beschreiben lassen. Aufgrund des größeren qR-Bereiches kann zudem besser die Eignung des Fuzzy-Sphere-Modells für die Beschreibung von PS-Mikrogelen überprüft werden. Aus diesem Grund zeigt Abb.  $4.12\,\mathrm{die}$  Formfaktoren der beiden Systeme mit Anpassungen gemäß des Fuzzy-Sphere-Modells.

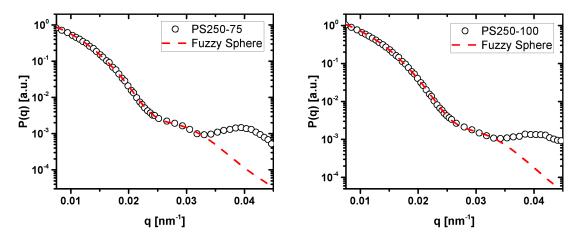


Abb. 4.12.: Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen des 1:75-vernetzen Systems (links) und des 1:100-vernetzten Systems (rechts) der 250 nm-Reihe. Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die gestrichelten Linien entsprechen Anpassungen nach dem Modell polydisperser Fuzzy-Spheres (P250-75:  $R=173\pm4\,\mathrm{nm},\ \sigma_R=0.15,\ \sigma_{surf}=40\pm5\,\mathrm{nm},\ R_{ges}=253\pm11\,\mathrm{nm};\ P250-100:\ R=162\pm4\,\mathrm{nm},\ \sigma_R=0.15,\ \sigma_{surf}=41\pm7\,\mathrm{nm},\ R_{ges}=244\pm14\,\mathrm{nm}).$ 

Die Anpassungen zeigen zwar eine gute Übereinstimmung bis  $q \approx 0.0325\,\mathrm{nm}^{-1}$  und sind auch in der Lage, die Schulter bei  $q \approx 0.0275\,\mathrm{nm}^{-1}$  zu beschreiben, geben jedoch das Maximum bei  $q \approx 0.04\,\mathrm{nm}^{-1}$  nicht wieder. Zudem liegt die Polydispersität der Anpassungen bei 15 % und ist somit fast doppelt so groß wie die der ungequollenen Partikel. Eine solch starke Zunahme ließe sich nur dadurch erklären, dass die Teilchen entweder unterschiedlich stark vernetzt sind und dadurch unterschiedlich stark quellen, oder aber so schwach vernetzt sind, dass sie in einem guten Lösungsmittel fragmentieren. Ersteres widerspricht dem Mechanismus der Emulsionspolymerisation, da alle Partikel während ihrer Bildung auf das selbe Gemisch aus Styrol und DIPB

zurückgreifen. Würden sich die schwächer oder stärker vernetzten Partikel hingegen durch Zweitnukleation bilden, wäre auch in Wasser eine breitere Größenverteilung zu erwarten. Im Fall einer Fragmentierung müsste hingegen die Kugelgestalt verloren gehen. Wie in Kap. 2.3 gezeigt, müsste bei einer Polydispersität von 15 % zudem die Kristallisation der Partikel unterdrückt sein. Wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt werden wird, kristallisiert zumindest P250-75. Dies deutet darauf hin, dass das Fuzzy-Sphere-Modell zur Beschreibung dieser Systeme nicht geeignet ist. Die Partikel P250-75 und P250-100 bestehen somit nicht aus einem stark vernetzen Kern mit nach außen abnehmender Vernetzungsdichte.

Für schwach vernetzte PNIPAM-Mikrogele konnte gezeigt werden, dass sich diese besser mit dem Formfaktor von Sternpolymeren beschreiben lassen. [146] Zudem konnten Arbeiten von Willner et al. zeigen, dass sich bei ausreichend großen Sternpolymeren die Maxima des Formfaktors einer Kugel mit vergleichbarem Trägheitsradius im Streubild manifestieren. Auch Dendrimere weisen qualitativ ein vergleichbares Verhalten auf. [147] Zu Veranschaulichung ist in Abb. 4.13 der von Willner et al. publizierte Formfaktor eines 128-armigen Sternes gezeigt.

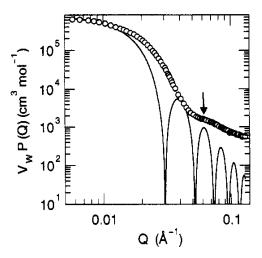


Abb. 4.13.: Formfaktor eines 128-armigen Sterns, entnommen aus [147]. Die Symbole entsprechen den USAXS-Daten, der Pfeil deutet an, dass sich im experimentellen Formfaktor die Maxima einer homogenen Kugel wiederfinden lassen, deren Trägheitsradius in etwa mit dem des Sterns übereinstimmt.

Eine quantitative Analyse der gemessenen Formfaktoren von P250-75 und P250-100, z. B. mittels Inverser Fourier Transformation war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich, da hierfür der experimentelle qR-Bereich zu klein war. Für einen qualitativen Vergleich mit den Arbeiten von Willner et al. wurde versucht, die Schulter in I(q) der beiden Systeme bei  $q \approx 0.0275 \,\mathrm{nm}^{-1}$  sowie das Maximum bei  $q \approx 0.04 \,\mathrm{nm}^{-1}$  mit dem ersten und zweiten Maximum einer monodispersen homogenen Kugel zu beschreiben. Abb. 4.14 zeigt erneut die Streubilder von P250-75 und P250-100, aber diesmal zusammen mit den berechneten P(q) für homogene monodisperse Kugeln, die hierfür die beste Übereinstimmung liefern.

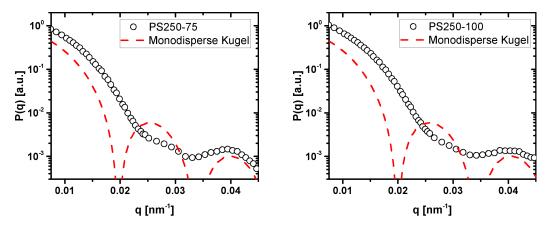


Abb. 4.14.: Experimentelle Formfaktoren des 1:75-vernetzen Systems (links) und des 1:100-vernetzten Systems (rechts) der 250 nm-Reihe zusammen mit den berechneten Formfaktor monodisperser Kugeln zur Beschreibung der Schulter bei  $q \approx 0.0275 \,\mathrm{nm}^{-1}$  und des Maximum bei  $q \approx 0.04 \,\mathrm{nm}^{-1}$ . Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda = 405 \,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die Linien den entsprechenden Modellrechnungen (P250-75:  $R = 228 \,\mathrm{nm}$ ; P250-100:  $R = 225 \,\mathrm{nm}$ ).

Die Abbildung zeigt, dass der Formfaktor dieser beiden Systeme in Analogie des 128armigen Sternpolymers von Willner et al. die Überstruktur einer homogenen Kugel
aufweist. Die Maxima sind hierbei noch ausgeprägter als in Willners Arbeiten, was auf
eine dichtere Struktur als im Fall eines Sternpolymers hindeutet. Der Vergleich zeigt,
dass, anders als für PNIPAM-Mikrogele, die Lage der Minima nicht von einem stark
vernetzten Kern, sondern von der umgebenden Kugel bestimmt wird. Der, im Vergleich
zur Fuzzy-Sphere, geringe Abfall des Formfaktors ist ein weiteres Indiz dafür, dass die

 $<sup>^{20}</sup>$  Für eine IFT ist es wichtig das Limit  $P(q\to 0)$ sowie das Skalengesetz  $q^n$ im Limes  $q\to \infty$ zu kennen.

innere Struktur der schwach vernetzten PS-Mikrogele nicht mit PNIPAM-Mikrogelen verglichen werden kann. Es liegt somit kein sphärischer Gradient der Vernetzungsdichte vor, sondern eine offenere Struktur, die eher der von Sternpolymeren und Dendrimeren gleicht. Denkbar wäre eine inhomogene Vernetzung innerhalb der Partikel mit stärker und schwächer vernetzten Regionen. Eine denkbare Ursache wäre hierbei das Verhältnis zwischen Monomer und Initiator. Wie bereits bei der Diskussion der vier verschiedenen Synthesen von 1:75-vernetzten Partikeln im Zuge von Abb. 4.3 beschrieben, wurde für P250-75 und P250-100 die Styrolmenge bei gleichbleibender Initiatormenge vergrößert. Dies könnte dazu führen, dass die Nachvernetzung der Partikel weniger effektiv ist und die Partikel dadurch insgesamt weniger vernetzt sind.

Um zu überprüfen, inwieweit diese strukturellen Unterschiede gegenüber den übrigen Partikeln dieser Arbeit durch die Reaktionsführung verursacht wurden, sind in Abb. 4.15 die Formfaktoren der gequollenen Partikel der vier Ansätze zur Synthese von 1:75-vernetzten Partikel mit  $R\approx 250\,\mathrm{nm}$  zusammen mit Anpassungen nach dem Fuzzy-Sphere-Modell gezeigt. Die erhaltenen Anpassungsparameter sind in Tab. 4.4 zusammengestellt.

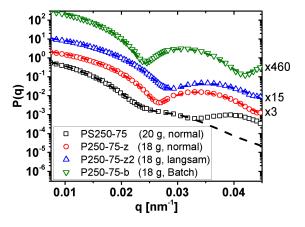


Abb. 4.15.: Formfaktoren der vier Synthesen von 1:75-vernetzten Partikeln mit  $R \approx 250\,\mathrm{nm}$ . Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Formfaktoren durch Multiplikation mit der angegebenen Konstanten entlang der Ordinate verschoben. Die offenen Symbole entsprechen den experimentellen Daten bei  $\lambda = 405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die gestrichelten Linien entsprechen Anpassungen nach dem Fuzzy-Sphere-Modell mit den in Tab. 4.4 angegebenen Parametern. Die Art des Ansatzes und die verwendete Styrolmenge sind in Klammern angegeben ("normal": 2h Zulaufzeit, "langsam": 4h Zutropfzeit, Suffix-Bezeichnung siehe Kap. 3.2).

Tab. 4.4.: Anpassungsparameter der 1:75-vernetzten Partikel mit  $R \approx 250\,\mathrm{nm}$  nach dem Fuzzy-Sphere-Modell (vgl. Gl. 2.38). Die Bedeutung der Suffixe des Partikelnamen kann der Legende von Abb. 4.15 entnommen werden.

Partikelsystem	R[nm]	$\sigma_{surf}[nm]$	$R_{ges}{[nm]}^{st}$	$\sigma_R$
P250-75	$172\pm1$	$43\pm5$	$234 (228)^{\#} \pm 10$	0.15
P250-75-b	$184\pm1$	$6 \pm 4$	$196\pm8$	0.05
P250-75-z	$168\pm1$	$14 \pm 5$	$196\pm10$	0.07
P250-75-z2	$155\pm1$	$24\pm5$	$203\pm10$	0.09

 $<sup>^*</sup>$  Gesamtradius  $R_{ges}=R+2\sigma_{surf}$  der Partikel.

Ein Vergleich der Formfaktoren mit den Anpassungen nach dem Fuzzy-Sphere-Modell zeigt, dass sich die Partikel der 18 g-Ansätze mit einem stärker vernetzten Kern und einer nach außen abnehmenden Vernetzungsdichte beschreiben lassen. Wird das Streubild von P250-75 mit dem der 18 g-Ansätze verglichen, zeigt sich, dass ein Vergrößern des Ansatzes von 18 g auf 20 g bei gleichbleibender Initiatorkonzentration zu den bereits beschriebenen strukturellen Änderungen führt. Leider war es, aufgrund der aufwändigen Aufarbeitung der Synthesen, im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich, einen der 18 g-Ansätze ausführlich zu charakterisieren, weshalb für die weiteren Untersuchungen die Partikelsorte P250-75 verwendet werden musste.

Werden die drei Synthesen mit 18 g Styrol verglichen, fällt auf, dass das Minimum in der Reihe Batch-Ansatz, 2 h Zutropfzeit, 4 h Zutropfzeit zu größeren q-Werten verschoben wird. Der Radius des homogen vernetzten Kerns nimmt somit in dieser Reihe ab. Die Fuzzyness  $\sigma_{surf}$  nimmt in der selben Reihe hingegen in der Art zu, dass der Gesamtradius für alle drei Ansätze vergleichbar ist. Im Vergleich zu P250-75 fällt  $R_{ges}$  zudem kleiner aus. Da die Radien in Wasser für alle vier Systeme vergleichbar sind, kann daraus geschlossen werden, dass die Partikel der 18 g-Ansätze weniger stark quellen als P250-75, was auf die homogenere Vernetzung zurückzuführen ist.

Die standardmäßig verwendete Zutropfzeit von 2h wurde in früheren Arbeiten empirisch dahingehend optimiert, dass möglichst homogene 1:50-vernetzte Partikel mit  $R \approx 180\,\mathrm{nm}$  von geringer Polydispersität erhalten werden. [21, 148] Solche Partikel sind

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Radius der einhüllenden Kugel, vgl. Abb. 4.14.

vergleichbar mit P180-50. Dabei wurde allerdings nie die tatsächliche Reaktionsdauer bestimmt. Eine Wiederholungssynthese von P180-50 als Batch-Ansatz zeigt, dass die Partikel nach ca. 3h ihre endgültige Größe erreicht haben (Die Auswertung der Kinetik kann in Anhang A.12 gefunden werden). Nach dieser Zeit findet maximal noch eine Nachvernetzung innerhalb der Partikel statt. Wird, wie im Fall der Synthese von P250-75-z2, das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum zugegeben, der länger ist als die Reaktionsdauer, so führt dies zu einer künstlichen Verlangsamung der Reaktion. Die Formfaktoren zeigen, dass sich dies in einem Gradienten des Einbau des Vernetzers äußert. Dies steht im Gegensatz zu PNIPAM-Mikrogelen, für die durch das Zutropfen des Monomerengemisches die Homogenität der Vernetzung verbessert werden kann, da der dort eingesetzte Vernetzer reaktiver ist als das NIPAM-Monomer. [149] Da die Partikel mit einer Zutropfzeit von 2h eine höhere Fuzzyness aufweisen, als die Partikel der Batchsynthese, wäre auf Grundlage der soeben angewandten Argumentation zu erwarten, dass die Reaktionsdauer für P250-75-b kleiner als zwei Stunden ist und eine Zugabe über 2h die Reaktion verlangsamt. Tatsächlich zeigt eine Wiederholungssynthese von P250-75-b hingegen, dass auch hier die Partikel nach ca. 3h ihre endgültige Größe erreichen (vgl. Anhang A.12). Die Gründe, weshalb die Fuzzyness durch das Zutropfen des Monomerengemisches zunimmt sind somit noch nicht endgültig geklärt. Interessant wäre es an dieser Stelle die Reaktionskinetik von Wiederholungssynthesen von P180-50 und P250-75-z mit einer Zulaufzeit von 2h durchzuführen, um zu überprüfen, ob die Reaktionszeiten in diesem Fall immer noch übereinstimmen. Die durchgeführten Synthesen zum Erhalt von 1:75-vernetzten Partikeln konnten dennoch zeigen, dass für schwächer vernetzte Partikel aufgrund der vergleichbaren Reaktivität von Styrol und DIPB in der Batchpolymerisation eine homogenere Vernetzung realisiert werden kann, als mit einer Zulaufpolymerisation.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für alle untersuchten Systeme neben den SLS-Radien auch die hydrodynamischen Radien in Toluol mittels 3D-DLS bestimmt. Die gemessenen Werte können der Gesamtübersicht in Anhang A.2 entnommen werden. Die dazugehörigen Abbildungen sind in Anhang A.10 zu finden. Für einen Vergleich der SLS-Radien mit  $R_H$  sind in Abb. 4.16 die Quotienten aus  $R_H$  und  $R_{SLS}^{21}$  für alle untersuchten Systeme als Funktion des Vernetzungsgrades aufgetragen.

 $<sup>\</sup>overline{^{21}R_{SLS}}$  bezeichnet R im Fall einer Anpassung als homogene Kugel, bzw.  $R_{ges}=R+2\sigma_{surf}$  für das Fuzzy-Sphere-Modell.

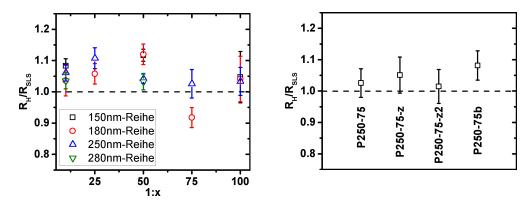


Abb. 4.16.: Quotient aus  $R_H$  und  $R_{SLS}$  für alle untersuchten Systeme in Toluol. Links: Die Werte der verschiedenen Größenreihen, aufgetragen gegen den Vernetzungsgrad. Rechts: Expliziter Vergleich der Partikel der vier Ansätze zur Synthese von 1:75-vernetzten Partikeln.

Allgemein lässt sich für die hier untersuchten Partikel kein systematischer Zusammenhang zwischen  $R_H$  und  $R_{SLS}$  als Funktion des Vernetzungsgrads erkennen. Interessanterweise scheint im Fall der 1:75-vernetzten Partikel  $R_H/R_{SLS}$  mit zunehmender Fuzzyness abzunehmen. Ob dies allerdings systematisch ist, ist im Rahmen der Fehlerbalken nicht eindeutig zu beurteilen. Mit Ausnahme des Systems P180-75 fallen die gemessenen  $R_H$  größer aus als die Radien aus der Formfaktoranalyse. Dies entspricht der üblichen Beobachtung für Mikrogelpartikel und liegt darin begründet, dass die Polymersegmente im äußeren Bereich der Partikel nicht stark genug streuen, um zum Formfaktor beizutragen, ihre Reibung mit dem Lösungsmittel aber zur Diffusion des Partikels und somit zu  $R_H$  beiträgt. Die Abweichung von P180-75 könnte auf einen systematischen Fehler der P(q)-Analyse dieses Systems zurückgeführt werden. Wie A. Rabe bereits angemerkt hat, ist für dieses System die Berechnung einer Anpassung schwierig, da das Formfaktorminimum am äußersten Rand des Messfensters liegt und somit anfällig auf kleine Ungenauigkeiten z. B. in der Anlagenjustage ist. [142] Dies kann zu einer Verfälschung des Kurvenverlaufs führen.

Eine weitere interessante Größe zur Charakterisierung der Homogenität der Vernetzung wäre das Verhältnis aus Trägheitsradius  $R_g$  und  $R_H$ . Mit den verwendeten Apparaturen war eine  $R_g$ -Bestimmung für die verwendeten Partikel allerdings nicht möglich. Hierfür werden SLS-Messungen bei kleineren Winkeln und/oder größeren Wellenlängen benötigt.

#### 4.1.3. Analyse des Phasenverhaltens

Für die nachfolgenden Untersuchungen von Rheologie, Struktur und Dynamik der Mikrogele ist die genaue Kenntnis des Kolloidvolumenbruches und somit des Quellungsgrads der Partikel von zentraler Bedeutung. In früheren Arbeiten zu PS-Mikrogelen wurde dieser üblicherweise über die Lage des Koexistenzbereiches zwischen Fluid und Kristall im Phasendiagramm bestimmt. Abb. 4.17 zeigt exemplarisch für das System P250-50 den Anteil der Kristallphase als Funktion der Standzeit sowie das Phasendiagramm, das aus der Extrapolation des Kristallanteils auf den Zeitpunkt direkt nach dem Scherschmelzen erhalten wird.

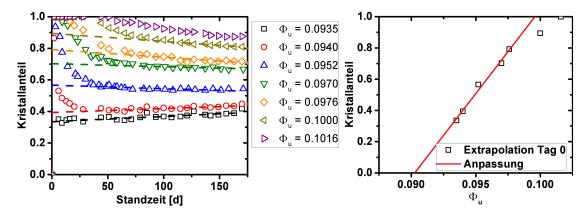


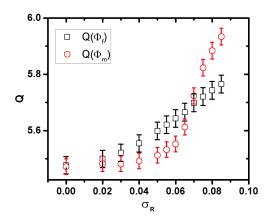
Abb. 4.17.: Phasendiagramm des 1:50-vernetzten Systems der 250 nm-Reihe. Links: Anteil der kristallinen Phase als Funktion der Standzeit nach Scherschmelzen der Probe in Tagen. Die gestrichelten Linien entsprechen linearen Extrapolationen auf den theoretischen Kristallanteil am Tag 0. Rechts: Die aus der Extrapolation erhaltenen Kristallanteile als Funktion des ungequollenen Volumenbruchs. Die durchgezogene Linie entspricht der Extrapolation des Koexistenzbereichs zur Bestimmung des ungequollenen Gefrier- und Schmelzvolumenbruch  $\phi_{f,u}$  bzw.  $\phi_{m,u}$ .

Der zeitliche Verlauf zeigt, dass die Proben zuerst kristallisieren und anschließend eine Phasenseparation und Reifung der Kristalle stattfindet. Nach längerer Standzeit ist nur noch eine geringe zeitliche Abhängigkeit des Kristallanteils zu beobachten. Die fluide und die kristalline Phase haben sich vollständig getrennt und es tritt nur noch eine geringe Abnahme des Kristallanteils durch Sedimentation und Kompaktierung auf. Die lineare Extrapolation auf Standzeit 0 d dient dazu, diese Effekte zu korrigieren. Wird das aus der Extrapolation erhaltene Phasendiagramm betrachtet, zeigt

sich, dass der Kristallanteil bis zu ca. 80 % einem linearen Verlauf folgt. Für höhere Volumenbrüche scheint die Kurve abzuflachen, was ein Indiz dafür ist, dass für diese hohen Kristallanteile ein linearer Verlauf nicht mehr ausreicht um Sedimentations- und Kompaktierungseffekte zu beschreiben. Dies wurde auch bereits in früheren Arbeiten beobachtet. Um die Lage des Koexistenzbereiches nicht zu verfälschen, wurden daher Proben nicht berücksichtigt, die keinen ausgeprägten linearen Bereich aufweisen. Aus der Extrapolation des Kristallanteils auf 0 %, bzw. 100 % lässt sich daraus der ungequollene Gefriervolumenbruch  $\phi_{f,u}$ , bzw. der Schmelzvolumenbruch  $\phi_{m,u}$  bestimmen. In Analogie zu früheren Arbeiten wurde auch in dieser Arbeit der Quellungsgrad dazu verwendet um  $\phi_f$  auf den Wert monodisperser harter Kugeln abzubilden. Für P250-50 ergibt sich auf diese Weise z. B. ein Quellungsgrad von  $Q = 0.494/\phi_{f,u} = 5.48 \pm 0.03$ .

M. Franke konnte bereits für 1:10-vernetzte PS-Mikrogele zeigen, dass eine Berücksichtigung der Polydispersität die theoretisch zu erwartende Breite des Koexistenzbereiches liefert. [62] In früheren Arbeiten dieser Gruppe wurde zudem versucht, über die relative Breite des Koexistenzbereiches  $\Delta \rho = (\phi_f - \phi_m)/\phi_f$  Polydispersität und Weichheit der Partikel abzuschätzen. [21, 48] Gemäß den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ist  $\Delta \rho$  jedoch stärker fehlerbehaftet als  $\phi_f$  und  $\phi_m$ . Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle eine andere Methode zur Abschätzung des Einflusses der Polydispersität gewählt.

Um zu überprüfen, ob eine Polydispersitätskorrektur auch für die in dieser Arbeit verwendeten Mikrogele möglich ist, wurde mit Hilfe der Daten von Sollich et al. [59] der Quellungsgrad unter Berücksichtigung der Polydispersität bestimmt. Hierfür wurde für eine bestimmte Polydispersität  $\sigma_R$   $\phi_f(\sigma_R)$  aus Abb. 2.9 abgelesen und der Quellungsgrad  $Q(\phi_f) = \phi_f(\sigma_R)/\phi_{f,u}$  berechnet. Anschließend wurde der Schmelzvolumenbruch  $\phi_m(\sigma_R)$  aus Abb. 2.9 abgelesen und auf analoge Weise  $Q(\phi_m) = \phi_m(\sigma_R)/\phi_{m,u}$  bestimmt. Stimmen nun  $Q(\phi_f)$  und  $Q(\phi_m)$  im Rahmen des experimentellen Fehlers überein, so gibt  $\sigma_R$  die Breite des Koexistenzbereiches korrekt wieder. Abb. 4.18 demonstriert dieses Verfahren am Beispiel der beiden Partikelsorten P250-50 und P250-10.



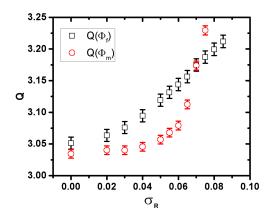


Abb. 4.18.: Polydispersitätsabschätzung aus dem Phasendiagramm für die Systeme P250-50 (links) und P250-10 (rechts). Die Quellungsgrade  $Q(\phi_x) = \phi_x/\phi_{x,u}$  wurden aus der experimentell bestimmten Lage des ungequollenen Gefrier- und Schmelzvolumenbruch  $\phi_{f,u}$  und  $\phi_{m,u}$  und den aus Computersimulationen ermittelten Werten  $\phi_f$  und  $\phi_m$  für polydisperse harte Kugeln nach Sollich et al. [59] berechnet. Ist  $Q(\phi_f) = Q(\phi_m)$ , so stimmt die Breite des Koexistienzbereiches in Experiment und Simulation überein.

Abb. 4.18 zeigt, dass für das 1:50-vernetzte System für  $\sigma_R = 0 - 0.03$  und  $\sigma_R = 0.07$  die Breite des Koexistenzbereiches korrekt wiedergegeben wird. Für das 1:10-vernetzte System wird die beste Übereinstimmung für  $\sigma_R = 0.07$  gefunden. Die Analyse der ungequollenen Radien ergab für beide Systeme hingegen eine Polydispersität von  $\sigma_R \approx 0.05$ . Im Fall des 1:50-vernetzten Systems wäre es zwar noch denkbar, dass diese Diskrepanz auf eine etwaige Weichheit der Partikel zurückzuführen ist, für die 1:10-vernetzten Partikel ist dieses Argument aufgrund des hohen Vernetzungsgrades jedoch nicht tragbar. Die geringe Weichheit der Partikel sollte hier keinen Einfluss auf das Phasendiagramm zeigen.

Denkbar sind vor allem zwei mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung des Koexistenzbereiches. Die Quellung der Partikel führt dazu, dass der Koexistenzbereich auf der ungequollenen Volumenbruchskala sehr schmal ist. Aus diesem Grund sind auch die Fehlerbalken der Quellungsgradbestimmung verhältnismäßig groß. Dieser Effekt ist für schwächer vernetzte Partikel deutlich größer als für stärker vernetzte. Zudem erschweren die bereits erwähnten Sedimentations- und Kompaktierungseffekte die exakte Bestimmung des Kristallanteils nahe  $\phi_m$ . Dies kann zu einer fehlerhaften Bestimmung

von  $\phi_m$  führen. Für die 1:75- und 1:100-vernetzten Systeme kamen zudem weitere Komplikationen bei der Untersuchung des Phasenverhaltens hinzu. Für diese Systeme war die Separation von fluider und kristalliner Phase durch Gravitation aufgrund der guten Dichteanpassung der gequollenen Partikel stark gehindert. Dies führt zu inhomogenen Phasengrenzen und vermehrter Kristallisation an den Wänden der Probengefäße, was hohe Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des kristallinen Anteils verursacht. Zudem führte die gute Brechungsindexanpassung dazu, dass die Kristallite zum Teil erst nach 100 Tagen und mehr erkennbar waren. Dies erhöht den zeitlichen Aufwand der genauen Bestimmung des Koexistenzbereiches.

Aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Breite des Koexistenzbereiches wurde auf eine zusätzliche Abschätzung der Weichheit der Partikel aus dem Phasendiagramm verzichtet. Hierfür wäre eine genauere Bestimmung des Koexistenzbereiches notwendig. Dies ließe sich über eine längere Beobachtungszeit und durch größere Probenvolumina und Probengefäße mit einem größeren Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis realisieren. Ersteres vereinfacht die Berücksichtigung von Sedimentations- und Kompaktierungseffekten, da der Kristallanteil über einen größeren Zeitraum beobachtet werden kann. Die größeren Volumina erleichtern das Einstellen von  $\phi_u$  und der letzte Punkt würde die Wandkristallisation reduzieren.

Da ein Vergleich mit effektiven Harte-Kugel-Systemen im Zentrum dieser Arbeit stand, wurde für alle weiteren Volumenbruchskalen der effektive Harte-Kugel-Quellungsgrad  $Q = 0.494/\phi_{f,u}$  verwendet. Die erhaltenen Quellungsgrade sowie  $\phi_{f,u}$  und  $\phi_{m,u}$  der übrigen Systeme können Tab. A.3 in Anhang A.2 entnommen werden. Der Vollständigkeit halber sind dort auch die Polydispersitäten und Quellungsgrade aufgeführt, die in Analogie zu Abb. 4.18 erhalten wurden.

Für die Systeme P280-10 und P250-100 ist es im Verlauf dieser Dissertation zudem nicht gelungen, kristallisierende Proben herzustellen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass es nicht möglich war, mit der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode die bei der Gefriertrocknung gebildeten Verhakungen zu lösen. Dies stellt vor allem für hohe Konzentrationen ein Problem dar, da hier die Partikel nur wenig Raum zum Quellen

besitzen. Ein Problem, das für PS-Mikrogele bereits durch M. Franke demonstriert und diskutiert wurde. Dort wurde auch gezeigt, dass nicht vollständig homogenisierte Proben entweder gar nicht oder bei deutlich höheren Volumenbrüchen kristallisieren. Hinzu kommt, dass die Partikel des Systems P280-10, bedingt durch eine geringe Quellung und die Größe von rund 300 nm im Radius, stärker zur Sedimentation neigen als die übrigen Systeme dieser Arbeit. So lässt sich bei konzentrierten Proben dieses Partikelsystems nach längerer Standzeit ein klarer Überstand aus (vermutlich) reinem 2-EN erkennen. Es ist daher auch möglich, dass die Sedimentation hier die Kristallitbildung hemmt. Für P280-10 und P250-100 wurde der Quellungsgrad daher auf Grundlage der Untersuchungen des Strukturfaktors (vgl. Kap. 4.1.5) abgeschätzt. Für P280-10 ergibt sich daraus ein Quellungsgrad von  $Q = 2.1 \pm 0.2$ , bzw.  $Q = 14 \pm 2$  für P250-100.

Um zu überprüfen, inwieweit die Größe der synthetisierten Partikel den Quellungsgrad beeinflusst, wurde in Abb. 4.19 der Quellungsgrad der untersuchten Systeme als Funktion von Radius und Vernetzungsgrad aufgetragen. Die Abbildung gibt die Quellungsgrade aus der Skalierung von  $\phi_{f,u}$  auf den Wert monodisperser harter Kugeln wieder. Zusätzlich wurden die von M. Wiemann bestimmten Quellungsgrade der 180 nm-Reihe ergänzt. [29]

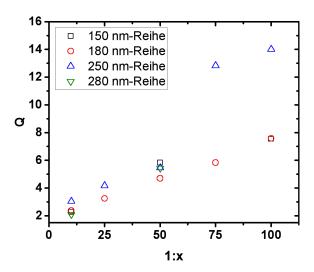


Abb. 4.19.: Quellungsgrade der untersuchten Partikelsysteme gegen den Vernetzungsgrad. Q wurde aus der Reskalierung des ungequollenen Gefriervolumenbruches  $\phi_{f,u}$  auf den Wert monodisperser harter Kugeln erhalten. Die Daten der 180 nm-Reihe wurden der Dissertation von M.Wiemann entnommen.<sup>[29]</sup>

Erwartungsgemäß nimmt die Partikelquellung mit abnehmender Vernetzung zu. Während die Quellungsgrade der 180 nm-Reihe linear steigen, nehmen die Quellungsgrade der 250 nm-Reihe von 1:50 zu 1:75 sprunghaft zu. Dies lässt sich mit der in Kap. 4.1.2 diskutierten Änderung der inneren Struktur der Partikel erklären.

Auffällig ist zudem, dass für den Quellungsgrad kein systematischer Gang mit der Partikelgröße zu erkennen ist. Während die Quellungsgrade der Partikel der 250 nm-Reihe noch systematisch über denen der 180 nm-Reihe liegen, ergeben sich für die übrigen Partikelgrößen Quellungsgrade, die zum Teil unter, zum Teil über und zum Teil zwischen den Werten der 250 nm- und der 180 nm-Reihe liegen. Wie bereits in Abb. 4.15 gezeigt hat die Zutropfgeschwindigkeit einen noch nicht weiter quantifizierten Einfluss auf den Einbau des Vernetzers. Die in diesem Kapitel behandelten Partikel wurden zwar alle mit der selben Zutropfgeschwindigkeit synthetisiert, zur Variation der Teilchengröße wurde jedoch von der durchführenden Laborantin die Seifenkonzentration, Ansatzgröße und zum Teil auch das Reaktionsvolumen variiert. Da die Zutropfgeschwindigkeit zusätzlich die Reaktionsbedingungen verkompliziert, kann dies unter Umständen zu einer Verschlechterung statt einer Verbesserung der Homogenität führen. Da es im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich war die Partikelsynthese weiter zu optimieren, musste dieser negative Effekt der Reaktionsführung in Kauf genommen werden. Eventuell wäre eine Wiederholung der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Experimente an Teilchen aus einer optimierten Reaktionsführung sinnvoll.

## 4.1.4. Rheologische Bestimmung der Wechselwirkungsparameter

Für eine Abschätzung des Einflusses des Vernetzungsgrades auf das Wechselwirkungspotential wurde der Wechselwirkungsexponent n der Partikelsysteme bestimmt (vgl. Kap. 2.9). Hierfür wurden Speicher- und Verlustmodul von konzentrierte Proben mit  $\phi > 0.58$  in einem Frequenzbereich  $0.2\,\mathrm{rad/s} < \omega < 100\,\mathrm{rad/s}$  bestimmt. Abb. 4.20 zeigt exemplarisch die erhaltenen Moduli des 1:50-vernetzten Systems der 250 nm-Reihe.

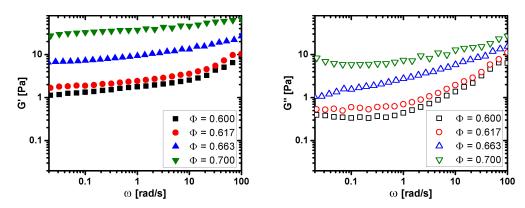


Abb. 4.20.: Speicher- (links) und Verlustmodul (rechts) des 1:50-vernetzten Systems P250-50  $(R \approx 250 \,\mathrm{nm})$  für verschiedene gequollene Volumenbrüche  $\phi$ .

Für alle in Abb. 4.20 gezeigten Proben liegt der Speichermodul G' oberhalb des Verlustmoduls G'' und weist nur eine geringe Frequenzabhängigkeit auf. Dies entspricht der Erwartung für ein kolloidales Glas, in dem die elastischen Eigenschaften dominieren. Für Proben, die sich näher am Glasübergang ( $\phi_g \approx 0.58$ ) befinden, ist die Frequenzabhängigkeit zudem stärker ausgeprägt. In Analogie zu früheren Arbeiten wurde für diese Proben der Plateaumodul  $G_P$  über die Bedingung bestimmt, dass dort  $\tan \delta = G''/G' = min$ . Aus dem Exponenten der  $\phi$ -Abhängigkeit von  $G_P$  lässt sich der Wechselwirkungsparameter n bestimmen. [29, 48] Dies ist exemplarisch in Abb. 4.21 für das System P250-50 gezeigt.

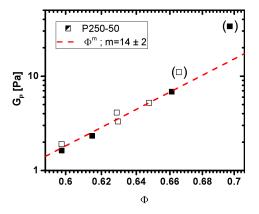


Abb. 4.21.: Volumenbruchabhängigkeit der aus Abb. 4.20 bestimmten Plateaumoduli G' für das System P250-50. Die geschlossenen Symbole wurden im Rahmen dieser Dissertation bestimmt, die offenen Symbole wurden von O. Thorwarth (TA am Institut für Physikalische Chemie) gemessen. Die gestrichelte Linie entspricht einer linearen Anpassung von  $\log(G_P)$  gegen  $\log(\phi)$  mit einer Steigung  $m=14\pm 2$ . Für die Anpassung wurden nur Proben mit  $\phi \leq 0.66$  berücksichtigt.

Für einen Konzentrationsbereich bis  $\phi \approx 0.66$  lassen sich die gemessenen Plateauwerte mit einem Skalengesetzt gemäß  $G_P \propto \phi^m$  mit  $m=14\pm 2$  beschreiben. Daraus ergibt sich eine Härte von  $n=39\pm6$ . Für höhere Volumenbrüche treten hingegen Abweichungen von diesem Skalengesetz auf. Hierbei handelt es sich voraussichtlich um ein Problem der Probenpräparation. Die Probe mit  $\phi \approx 0.7$  entspricht einer Stammdispersion, die auch für Kristallisationsexperimente verwendet werden sollte. Allerdings war es mit dieser nicht möglich, durch Verdünnung kristallisierende Proben herzustellen. Dies ist ein Indiz dafür, dass diese Probe unvollständig homogenisiert war und nicht alle Verhakungen der Partikel gelöst wurden.<sup>22</sup> Die Stammdispersion wurde daher auf  $\phi \approx 0.66$  verdünnt und intensiv mit Ultraschall behandelt (siehe Probenpräparation in Kap. 3.4). Mit Hilfe dieser Stammdispersion war es wiederum möglich, kristallisierende Proben herzustellen. Auch die in Abb. 4.21 gezeigten Proben mit  $\phi \approx 0.66, 0.62$  und 0.60 wurden aus ihr erstellt. Die Proben von O. Thorwarth hingegen wurden direkt in Lichtstreuküvetten eingewogen. Mehr zum Einfluss der Verhakung kann Anhang A.5 entnommen werden. Die übrigen untersuchten Partikelsysteme, mit Ausnahme des 1:75vernetzten Systems P250-75, ergaben ein qualitativ vergleichbares Bild. Die entsprechenden rheologischen Daten und die Bestimmung von n können daher Anhang A.14 entnommen werden.

Wie Abb. 4.22 zeigt, ergab sich im Falle des Systems P250-75 für die drei kleinsten Volumenbrüche ein qualitativ anderer Verlauf für G' und G''.

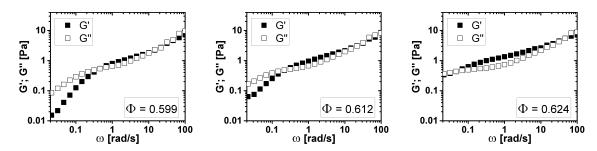


Abb. 4.22.: Speicher- und Verlustmodul (G', bzw. G'') für die drei verdünntesten Proben des 1:75-vernetzten Systems P250-75 ( $R \approx 250\,\mathrm{nm}$ ). Der entsprechende gequollene Volumenbruch  $\phi$  ist in den Abbildungen angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>Beim Entquellen und Aggregieren der Mikrogele durch das Überführen in die Pulverform besteht die Möglichkeit, dass sich die "Dangling-Ends" der Mikrogeloberfläche miteinander verschlaufen. Diese Verhakungen lassen sich beim Redispergieren nur durch starken Energieeintrag, z. B. durch Ultraschallbehandlung wieder lösen. [48]

Die gezeigten Proben weisen zwei Schnittpunkte zwischen  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  auf. Im Bereich niedriger und hoher Frequenzen dominieren zudem die viskosen Eigenschaften. Dieses Verhalten ist typisch für fluide Proben mit einem Volumenbruch unterhalb des Glasvolumenbruches  $\phi_g$ . Für P250-75 folgt daraus, dass  $\phi_g > 0.62$ , was deutlich von dem für harte Kugeln erwarteten Wert von  $\phi_g \approx 0.58$  abweicht. Entweder führt die schwache, inhomogene Vernetzung und starke Quellung der Partikel zu einer Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Volumenbrüchen oder der Kristallisationsvolumenbruch, der zur Bestimmung des Quellungsgrades verwendet wurde, weist systematische Fehler auf. Auch eine Entquellung der Partikel kann für entsprechend stark quellende Mikrogele nicht ausgeschlossen werden. Da der Einfluss des Vernetzungsgrades auf den Glasübergang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht systematisch untersucht wurde, kann diese Frage nicht vollständig geklärt werden. Für die Bestimmung von n wurden für P250-75 aus diesem Grund nur Proben mit  $\phi > 0.62$  verwendet.

Um den Einfluss von Partikelgröße und Vernetzungsgrad auf die Härte der Partikel abschätzen zu können, ist in Abb. 4.23 der Wechselwirkungsparameter n gegen den Vernetzungsgrad für die verschiedenen Größenserien aufgetragen. Zudem wird der Wechselwirkungsparameter für die 1:50-vernetzten Partikel als Funktion der Teilchengröße verglichen. Die Abbildungen der n-Bestimmung können Anhang A.14 entnommen werden, die dazugehörigen Parameter befinden sich in der Übersichtstabelle Tab. A.5 in Anhang A.2.

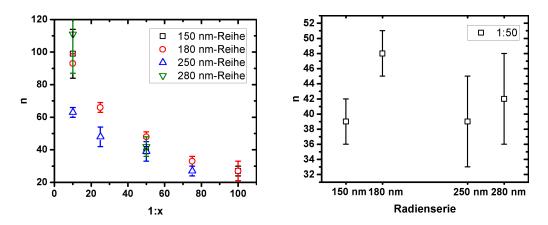


Abb. 4.23.: Links: Wechselwirkungsparameter n als Funktion des Vernetzungsgrades für die vier untersuchten Größenserien. Rechts: Vergleich von n für die 1:50-vernetzten Partikel aus den vier untersuchten Größenserien. Die Werte der 180 nm-Reihe wurden der Dissertation von M. Wiemann entnommen. [29]

Erwartungsgemäß nimmt die Härte der Partikel mit abnehmender Vernetzung ab. Es lässt sich jedoch kein systematischer Gang mit der Teilchengröße erkennen. Werden die 1:50-vernetzten Teilchen der vier Größenreihen miteinander verglichen, zeigt sich, dass die Partikel der 180 nm-Reihe (P180-50) die größte Härte aufweisen. Wird berücksichtigt, dass die verwendete Synthese dahingehend optimiert wurde, dass möglichst homogen 1:50-vernetzte Teilchen mit  $R \approx 180\,\mathrm{nm}$  erhalten werden, kann für P180-50 auch der größte Wechselwirkungsparameter erwartet werden. Die übrigen Teilchen weisen einen kleineren Wechselwirkungsexponent auf, was für eine schwächere Vernetzung im äußeren Bereich der Partikel spricht, die jedoch mit Hilfe der Lichtstreuung nicht aufgelöst werden kann.

Für PNIPAM-Mikrogelen werden üblichen Werten von  $n \sim 5-12^{[43,\ 135]}$  erhalten, was auf die hohe Fuzzyness und die schwach vernetzte Korona der Partikel zurückzuführen ist. Wie die Analyse der Formfaktoren in Kap. 3.5.1 zeigte, ist die Vernetzung der PS-Mikrogele jedoch deutlich homogener, was zu höheren Wechselwirkungsparametern führt.

Wie bereits in Kap. 4.1.3 gezeigt, weist auch der Quellungsgrad keinen systematischen Gang mit der Partikelgröße auf. Da eine Korrelation zwischen Quellverhalten und Teilchenhärte nahe liegt, ist, in Abb. 4.24 zusätzlich n gegen den Quellungsgrad aufgetragen.

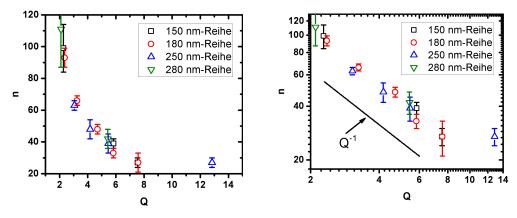


Abb. 4.24.: Zusammenhang zwischen Wechselwirkungsparameters n und Quellungsgrad Q (erhalten aus der Reskalierung des ungequollenen Gefriervolumenbruches auf den Wert monodisperser harter Kugeln). Links: lin-lin-Auftragung; Rechts: log-log-Auftragung zur Abschätzung des Skalenverhaltens.

Die Darstellung zeigt, dass bei einer Auftragung gegen Q die Wechselwirkungsparameter auf eine Kurve zusammenfallen. Die log-log-Auftragung zeigt wiederum, dass n dem Skalengesetz  $n \propto 1/Q$  folgt. Die Weichheit ist somit proportional zur Volumenquellung. Lediglich das stark gequollene System P250-75 weicht von diesem Verhalten ab. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich die innere Struktur dieser Partikel qualitativ von den übrigen Partikelsystemen unterscheidet (vgl. Kap. 4.1.2, Abb. 4.14).

Abschließend muss noch angemerkt werden, dass, im Rahmen der in Kap. 2.9 beschriebenen Näherungen, für alle Partikelsorten n > 18 gilt. Gemäß den Arbeiten von Fuchs et al. [46] sollte es daher möglich sein, die strukturellen und dynamischen Eingenschaften der untersuchten Partikelsysteme auf das Verhalten von harten Kugeln zu reskalieren. Dies soll ich den nachfolgenden Kapiteln 4.1.5 und 4.1.6 überprüft werden.

### 4.1.5. Vergleich der Struktur konzentrierter Proben mit Vorhersagen für harte Kugeln

Die statischen Lichtstreumessungen zur Bestimmung des Strukturfaktors S(q) wurden an den in Kap. 3.5 beschriebenen Sofica-Apparaturen durchgeführt. Diese besitzen den Vorteil, dass sie, bedingt durch den aufgeweiteten Primärstrahl, schnell eine gute Messstatistik liefern. Diese Aufweitung bringt jedoch zwei Nachteile mit sich. Zum einen ist das gemessene Signal aufgrund des größeren Streuvolumen und der damit verbundenen größeren Anzahl von Streuereignissen anfälliger bezüglich Mehrfachstreuung. Zum anderen wird bei stark streuenden Proben der Primärstrahl beim Durchqueren der Probestärker abgeschwächt, sodass die absolute Streuintensität verfälscht wird. Abb. 4.25 zeigt exemplarisch die Streuintensitäten der Proben, die zur S(q)-Bestimmung verwendet wurden. Gezeigt ist die auf die Konzentration normierte Intensität des Systems P250-50.

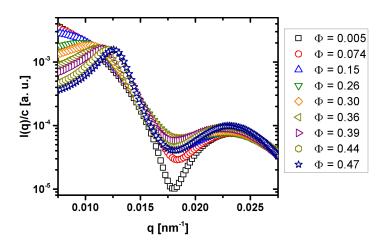


Abb. 4.25.: Auf die Konzentration normierte Streuintensitäten des Systems P250-50 in 2-EN bei  $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$  (1:50-vernetzt,  $R \approx 250\,\mathrm{nm}$ ). Die gequollenen Volumenbrüche der Proben sind in der Legende angegeben.

Es fällt auf, dass im Vergleich zur verdünntesten Probe ( $\phi = 0.005$ ) das Minimum der übrigen Proben stark aufgefüllt ist, was Mehrfachstreueffekten geschuldet ist. Durch den Strukturfaktor bildet sich bei zunehmendem Volumenbruch ein Maximum in der Streukurve aus und I(q) wird bei kleinen q-Werten abgesenkt. Wird die Probe mit  $\phi = 0.005$  als Formfaktorprobe zur S(q)-Berechnung verwendet, führt die Mehrfachstreuung dazu, dass im Bereich des P(q)-Minimum ein künstliches Maximum entsteht. Dieses Artefakt kann unter Umständen den eigentlichen Verlauf des Strukturfaktors überlagern. Um dies zu vermeiden sind verschiedene Ansätze möglich. Eine Möglichkeit bildet die Verwendung einer höher konzentrierten Probe als Formfaktorprobe. M. Wiemann verwendete in seiner Arbeit z. B. eine Probe mit  $\phi = 0.07$ . [29] Für solch konzentrierte Proben ist der Beitrag des Strukturfaktors zur Streuintensität jedoch nicht mehr vernachlässigbar, was durch die ausgeprägte Volumenbruchabhängigkeit von  $S(0)^{[34]}$  zur Verfälschung des Kurvenverlaufs führen kann. Eine alternative Möglichkeit stellt die Addition eines konstanten Hintergrundes zur Streuintensität der experimentellen P(q)-Probe dar, sodass deren Minimum auf das Niveau der konzentrierten Probe gehoben wird. Dies ist möglich, da die Mehrfachstreuung in erster Näherung qunabhängig ist. Zur Überprüfung des Einflusses des verwendeten P(q) auf den Verlauf des experimentell ermittelten S(q) sind in Abb. 4.26 Strukturfaktoren für die verdünnteste ( $\phi = 0.15$ ) und konzentrierteste ( $\phi = 0.47$ ) Probe von P250-50 gezeigt. Zum Vergleich wurden in beiden Graphen berechnete S(q) für polydisperse harte Kugeln

ergänzt. Als Polydispersität wurde der aus der Formfaktoranalyse in Wasser erhaltene Wert verwendet, da dieser weniger anfällig auf systematische Fehler bei der Untergrundkorrektur ist, als die Formfaktoren der gequollenen Systeme (vgl. Diskussion in Kapitel 4.1.2 auf Seite 87).

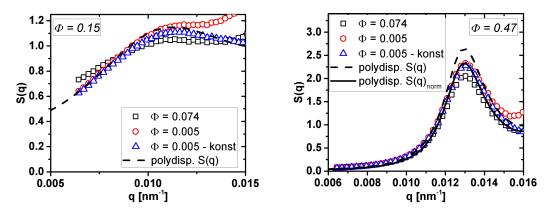


Abb. 4.26.: Experimentelle (Symbole) und berechnete Strukturfaktoren (Linien,  $R=265\,\mathrm{nm}$ ,  $\sigma_R=0.05$ ) des Systems P250-50 für zwei verschiedene Volumenbrüche  $\phi=0.15$  (links) und  $\phi=0.47$  (rechts). Die Volumenbrüche geben an, welche Konzentration als Formfaktorprobe verwendet wurde. "- konst" weist darauf hin, dass vor der Division durch P(q) eine Konstante von I(q) abgezogen wurde, um Mehrfachstreuung im Bereich des Minimum zu berücksichtigen. Für  $\phi=0.47$  wird zusätzlich der auf die Höhe des experimentellen Maximum normierte berechnete Strukturfaktor gezeigt.

Die verdünntere Probe zeigt, dass bei Verwendung von  $\phi=0.005$  als P(q)-Probe, der Verlauf bis zum Maximum gut wiedergegeben ist, danach jedoch die Mehrfachstreueffekte dominieren. Die Subtraktion einer Konstanten von I(q) kann diesen Effekt zwar teilweise kompensieren, führt aber zur Absenkung des Maximums, ohne dabei jedoch seine Position zu verschieben. Die Verwendung von  $\phi=0.074$  als P(q)-Probe verringert zwar ebenfalls das Mehrfachstreuartefakt, führt aber zur Überschätzung von S(q) bei kleinen q-Werten. Dies entspricht der Erwartung, da Struktureffekte sich zuerst im Bereich  $q\to 0$  äußern und somit die Abweichung der Intensität einer Probe mit  $\phi>0$  vor allem in diesem Bereich zu erwarten sind. Für die konzentriertere Probe ist der Strukturfaktor stark ausgeprägt, weshalb Mehrfachstreueffekte hier eine geringere Rolle spielen. Der Vergleich mit dem berechneten S(q) zeigt, dass die Höhe des S(q)-Maximum im Experiment unterschätzt wird. Dies ist der bereits eingangs erwähnten

Abschwächung des Primärstrahles geschuldet. Wird der berechnete Strukturfaktor auf die Höhe des experimentellen normiert, zeigt sich, dass der Verlauf gut wiedergegeben ist. Allerdings führt auch hier die Verwendung eines höher konzentrierten, bzw. eines modifizierten Formfaktors zu einer weiteren Absenkung des Maximums, ohne dabei seine Position messbar zu beeinflussen.

Für ein stärker streuendes System, wie das 1:10-vernetzte System P250-10 ist auf Grundlage der bisherigen Argumentation zu erwarten, dass die Abweichungen des experimentellen Strukturfaktors vom berechneten noch größer sind. Aus diesem Grund sind in Abb. 4.27 mit Abb. 4.26 vergleichbare Auftragungen für das System P250-10 dargestellt.

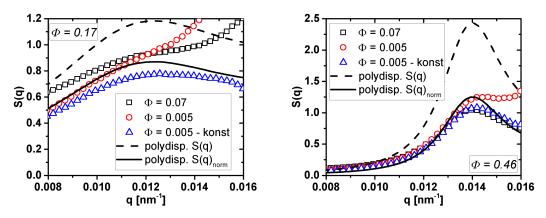


Abb. 4.27.: Experimentelle (Symbole) und berechnete Strukturfaktoren ( $R=265\,\mathrm{nm},$   $\sigma_R=0.07$ ) des Systems P250-10 für zwei verschiedene Volumenbrüche  $\phi=0.17$  (links) und  $\phi=0.46$  (rechts). Legendenbeschreibung siehe Abb. 4.26.

Allgemein zeigt Abb. 4.27 die selben Charakteristika, wie sie bereits für das 1:50vernetze System beobachtet wurden. Bedingt durch starke Mehrfachstreueffekte im
Bereich des Formfaktorminimum ist auch hier ein künstlicher Anstieg in S(q) zu beobachten. Da das 1:10-vernetzte System deutlich stärker streut als das 1:50-vernetzte,
überdeckt das Artefakt der Mehrfachstreuung bei  $\phi = 0.17$   $S(q_m)$  nahezu vollständig.
Selbst mit der höher konzentrierten P(q)-Probe oder der Subtraktion eines empirischen Mehrfachstreuanteils, lässt sich die Lage des Maximum in S(q) nur ungefähr
ausmachen. Eine quantitative Bestimmung von S(q) ist hier ohne eine experimentelle
Mehrfachstreukorrektur nicht möglich. Auch die Absenkung der Streuintensität durch
die Abschwächung des Primärstrahls durch Streuereignisse vor dem untersuchten Streu-

volumen ist deutlich stärker ausgeprägt.

Für ein schwächer vernetztes System wäre hingegen zu erwarten, dass die Absenkung des Strukturfaktors geringer ausfällt. Liegt das Formfaktorminimum zudem außerhalb des experimentell zugänglichen q-Bereichs, so sollten auch Mehrfachstreueffekte weitestgehend vernachlässigbar sein. Abb. 4.28 bestätigt dies am Beispiel der Systeme P150-50 und P150-100. Diese weisen durch kleinere Radien ( $R \approx 150\,\mathrm{nm}$ ) und schwächere Vernetzung (1:50, 1:100) eine deutlich geringere Streustärke als z. B. P250-10 auf.

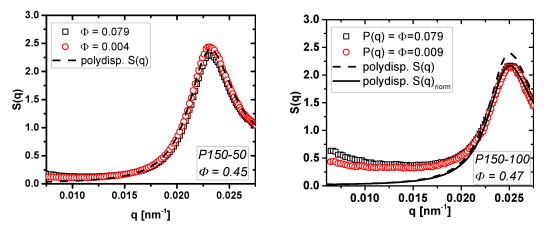


Abb. 4.28.: Experimentelle (Symbole) und berechnete Strukturfaktoren des Systems P150-50 (links:  $\phi=0.45,\ R=147\,\mathrm{nm},\ \sigma_R=0.03$ ) und P150-100 (rechts:  $\phi=0.47,\ R=136\,\mathrm{nm},\ \sigma_R=0.09$ ). Legendenbeschreibung siehe Abb. 4.26.

Auch hier führt die Verwendung einer höher konzentrierten P(q)-Probe zu Abweichungen im Bereich kleiner q-Werte. Es zeigt sich zudem, dass der experimentelle Strukturfaktor dieser Systeme im Bereich des Maximums gut mit den berechneten Strukturfaktoren von polydispersen harten Kugeln übereinstimmt. Für P150-50 kann auf eine Normierung des Strukturfaktors verzichtet werden. Für das 1:100-vernetzte System fällt S(q) hingegen etwas zu niedrig aus, kann durch Normierung aber mit dem theoretischen Verlauf in Deckung gebracht werden. Dies ist unerwartet, da durch die schwächere Vernetzung eine geringere Streustärke und somit ein geringerer Abschwächungseffekt zu erwarten ist, eventuell ist dies ein Indiz für eine etwaige Weichheit der Partikel, da diese zu einem Absenken von  $S(q_m)$  führen würde. Außerdem fällt auf, dass der experimentelle Verlauf bei kleinen q vom erwarteten Verlauf abweicht.

Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen ist dieses Partikelsystem aufgrund seiner geringen Streustärke empfindlicher bezüglich Hintergrundstreuung von eventuellen Verunreinigungen. Es könnte aber auch ein Indiz dafür sein, dass die Probe nicht ausreichend homogenisiert war und der Untergrund für  $q < 0.020 \, \mathrm{nm^{-1}}$  auf Restaggregate zurückzuführen ist.

Alle abgebildeten Strukturfaktoren zeigen, dass Formfaktorproben mit  $\phi \approx 0.07$  nicht für die experimentelle Bestimmung des quantitativen Verlaufes von S(q) über den gesamten q-Bereich geeignet sind. Dennoch zeigen die Abbildungen 4.26, 4.27 und 4.28, dass die Daten ausreichend gut für eine Bestimmung der Lage des Strukturfaktormaximums sind. Für quantitative Strukturfaktormessungen wäre es jedoch besser, diese an einer 3D-DLS- oder einer konventionellen DLS-Anlage durchzuführen, da diese durch ihr kleineres Strahlprofil weniger anfällig auf Mehrfachstreuung und Abschwächung sind. Beides war im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht möglich, da die verwendete 3D-DLS-Anlage im Arbeitskreis für Messungen in Wasser und Toluol verwendet wird und ein Lösungsmittelwechsel eine Neujustage der Fokusierlinsen und Kalibrierung der Anlage erfordert hätte. Die vorhandenen konventionellen DLS-Anlagen konnten nicht verwendet werden, da diese keine Referenzdioden besitzen, die die Intensität des Primärstrahles aufzeichnen, sodass mit diesen Anlagen eine Bestimmung der absoluten Streuintensität nicht möglich war.

Die so ermittelte Lage des Strukturfaktormaximum  $S(q_m)$  kann nun dazu verwendet werden um den effektiven Harte-Kugel-Radius der Partikel zu bestimmen (vgl. Kap. 2.6.2). Da die Polydispersität auch einen geringen Einfluss auf die Lage des Strukturfaktormaximum besitzt, sind in Abb. 4.29 für das System P250-50 neben der experimentell bestimmten Lage der Strukturfaktormaxima auch der theoretisch erwartete Verlauf für harte Kugeln unterschiedlicher Polydispersität (monodispers, 0.03, 0.07) wiedergegeben. Diese Polydispersitäten wurden exemplarisch gewählt, da sie den üblichen Bereich für die verwendeten PS-Mikrogele darstellen. Zum Vergleich sind in Abb. 4.29 zusätzlich die gemessenen Strukturfaktoren über den gesamten q-Bereich bis ans Formfaktorminimum gezeigt.

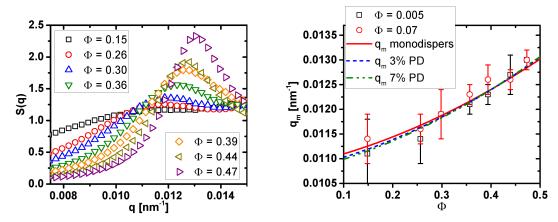


Abb. 4.29.: Volumenbruchabhängigkeit des Strukturfaktors für das System P250-50 (Links: qBereich bis zum P(q)-Minimum,  $\phi(P(q)) = 0.005$ ; Rechts: Lage des Strukturfaktormaximums,  $\phi(P(q))$  siehe Legende). Die Symbole entsprechen den experimentellen Daten, die Linien beschreiben berechnete Lagen für die angegebenen Polydispersitäten (R(monodispers) = 267 nm, R(0.03) = 267 nm, R(0.07) = 266 nm).

Bedingt durch die Genauigkeit der Positionsbestimmung von  $S(q_m)$  kann für die so erhaltenen Radien ein Fehler von  $\pm 5\,\mathrm{nm}$  für die 250 nm- und 280 nm-Reihe sowie  $\pm 2\,\mathrm{nm}$  für die 150 nm- und 180 nm-Reihe angenommen werden. Wie bereits gezeigt, ist die Verschiebung des Strukturfaktormaximums durch die Verwendung einer zu hoch konzentrierten Formfaktorprobe vernachlässigbar. Der Verlauf von  $q_m$  kann auch bei Vernachlässigung der Polydispersität wiedergegeben werden, wobei dann  $q_m$  bei niedrigen Volumenbrüchen leicht unterschätzt und bei höhere Volumenbrüche leicht überschätzt wird. Insgesamt ist dies im Rahmen des experimentellen Fehlers jedoch vernachlässigbar. Auf analoge Weise kann für alle untersuchten Systeme durch den Vergleich der Lage von  $S(q_m)$  mit dem berechneten Verlauf der effektive harte Kugelradius  $R_{eff}$  bestimmt werden. Die entsprechenden Abbildungen können in Anhang A.15 gefunden werden, Die erhaltenen  $R_{eff}$  sind in der Übersichtstabelle in Anhang A.2 zu finden.

Aus  $R_{eff}$  und dem Radius der ungequollenen Partikel ist es möglich, den Quellungsgrad gemäß Gl. 2.19 zu bestimmen. Stimmt dieser mit dem aus dem Phasenverhalten bestimmten Wert überein (vgl. Kap. 4.1.3), so unterstützt dies die Harte-Kugel-Annahme. Abb. 4.30 vergleicht daher die Quellungsgrade aus der Strukturfaktorbestimmung mit denen aus dem Phasenverhalten. Als ungequollener Teilchenradius wurde der Mittelwert aus  $R_{TEM}$  und  $R_{Mie}$  verwendet.

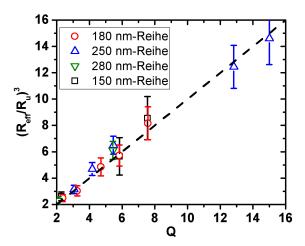


Abb. 4.30.: Quellungsgrad aus der Radienbestimmung aufgetragen gegen den Quellungsgrad aus der Analyse des Phasenverhaltens. Als ungequollener Radius wurde der Mittelwert aus dem TEM-Radius und dem Radius aus der Formfaktoranalyse in Wasser verwendet.  $R_{eff}$  wurde aus der Lage des Strukturfaktormaximums bestimmt.  $R_{eff}$  sowie Q der Teilchen der 180 nm-Reihe wurden aus [29] und [142] entnommen. Die gestrichelte Linie entspricht einer Ursprungsgeraden der Steigung eins.

Der Vergleich zeigt, dass der Volumenquellungsgrad berechnet aus  $R_{eff}$  und  $R_u$  sehr gut mit dem Volumenquellungsgrad aus dem Phasenverhalten übereinstimmt. Dies zeigt, dass  $R_{eff}$  den effektiven Harte-Kugel-Charakter der Partikel sehr gut beschreibt. Interessanterweise zeigt selbst das stark quellende, schwach vernetzte System P250-75 eine gute Übereinstimmung. Da in allen Fällen der hydrodynamische Radius in Wasser größer war als der TEM- oder Mie-Radius, würde eine Q-Bestimmung mit  $R_H$  als ungequollenen Radius zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Quellungsgrades führen. Wie bereits in Kap. 4.1.3 erwähnt, wurde der Quellungsgrad für P280-10 und P250-100 aus der Volumenbruchabhängigkeit der der Lage von  $S(q_m)$  bestimmt. Hierfür wurde  $q_m$  gegen  $\phi_u$  zusammen mit den Theoriekurven von qR gegen  $\phi$  aufgetragen und anschließend  $R_{eff}$  und Q solange variiert, bis  $q_m R_{eff}$  gegen  $\phi_u Q$  mit der Theoriekurven übereinstimmte.

Letztendlich lässt sich mit Abb. 4.30 zeigen, dass  $R_{eff}$  der zu bevorzugende Radius ist, wenn ein Vergleich des Verhaltens der Mikrogele mit dem harter Kugeln angestellt werden soll. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den berechneten Strukturfaktoren für harte Kugeln zeigt, dass eine eventuelle Weichheit der Partikel

keine signifikante Rolle für deren Struktur und Wechselwirkungen spielt. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen aus Computersimulationen von Fuchs et al, die zeigen konnten, dass für n > 18 das Verhalten weicher Kugeln auf das harter Kugeln abgebildet werden kann. Da nur Volumenbrüche bis  $\phi_f$  untersucht wurden, konnte nicht geklärt werden, ob dies auch noch für höhere Volumenbrüche gültig ist.

### 4.1.6. Untersuchung des Einflusses des Mikrogelcharakters auf das Diffusionsverhalten

Wie in Kapitel 2.7.2 gezeigt, führt eine eventuelle Durchspülung der Partikel zu Abweichungen im Diffusionsverhalten im Vergleich zu Harte-Kugel-Systemen. Ein solches Verhalten kann z. B. für PNIPAM-Mikrogele beobachtet werden. [19] Da die PS-Mikrogele insgesamt eine homogenere Vernetzung aufweisen, sind für diese kleinere Abweichungen in der Dynamik zu erwarten. Dies soll im Folgenden an konzentrierten Dispersionen in 2-EN untersucht werden.

Um den Verlauf des Diffusionskoeffizienten mit dem Verlauf von Harte-Kugel-Systemen zu vergleichen, muss zuerst der Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient  $D_0$  bestimmt werden. Für die Proben in Toluol war dies mit einer hochverdünnten Probe möglich. Für diese gilt, dass  $S(q) \approx H(q) \approx 1$ . Aufgrund der sehr guten Brechungsindexanpassung in 2-EN ist dieser Weg, vor allem für die schwach vernetzten Systeme, nicht möglich, da hier die Streustärke zu gering ist. Bei höheren Konzentrationen kommt es jedoch bereits zu Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, was zu einer Verfälschung von  $D_0$  führen würde. Aus diesem Grund wurde  $D_0$  im Rahmen dieser Arbeit aus einer Extrapolation des Diffusionskoeffizienten im Bereich  $0.005 \le \phi \le 0.08$  auf  $\phi = 0$  erhalten. Eine Reihenentwicklung von Gl. 2.54 zeigt, dass in diesem Bereich kann von einer linearen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration ausgegangen werden kann. Abb. 4.31 zeigt exemplarisch den Verlauf der gemessenen Diffusionskoeffizienten als Funktion des Streuwinkels für die 1:50-vernetzten Partikel der 150 nmund 250 nm-Reihe.

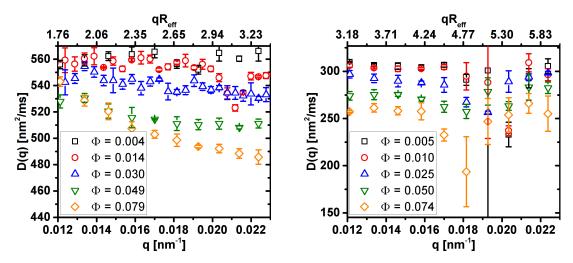


Abb. 4.31.: Diffusionskoeffizienten der 1:50-vernetzten Partikelsorten P150-50 ( $R \approx 150\,\mathrm{nm}$ , links) und P250-50 ( $R \approx 250\,\mathrm{nm}$ , rechts) als Funktion des Streuvektors. In der Legende sind die Volumenbrüche der entsprechenden Proben angegeben.

Wie die  $qR_{eff}$ -Skala in Abb. 4.31 zeigt, werden für die Partikel unterschiedlicher Teilchengröße unterschiedliche Bereiche in D(qR) abgefragt. Während für die Diffusionskoeffizienten von P150-50 mit zunehmendem Volumenbruch die negative Steigung von D(q) im Bereich  $q < 0.018 \,\mathrm{nm}^{-1}$  zunimmt und im Bereich  $q > 0.018 \,\mathrm{nm}^{-1}$  in ein Plateau übergeht, ist für P250-50 ein Plateau im Bereich  $q < 0.016 \,\mathrm{nm}^{-1}$  zu beobachten und im Bereich von  $q \approx 0.018 \,\mathrm{nm}^{-1}$  treten stark Schwankungen und große Fehlerbalken in D(q) auf. Zusätzlich nimmt für P250-50 D(q) mit zunehmendem Volumenbruch über den gesamten q-Bereich ab.

Die  $qR_{eff}$ -Skalierung zeigt, dass für die kleinen Partikel im hinteren q-Bereich bei den gegebenen Volumenbrüchen das Strukturfaktormaximum erwartet werden kann. Eine Mittelung über das Plateau in D(q) bei größeren q-Werten liefert daher  $D(q_m)$ . Für  $q \to 0$  hingegen steigt D(q) an, da in diesem Bereich die kollektive Diffusion dominiert und  $\lim D(q)_{q\to 0} > D(q_m)$ . Für P250-50 liegt  $\lim D(q)_{q\to 0}$  außerhalb des Messfensters, weshalb hier eine geringere q-Abhängigkeit bei kleinen q-Werten beobachtet werden kann. Der Vergleich der  $qR_{eff}$ -Skalen für P150-50 und P250-50 zeigt, das das Plateau bei kleinen q-Werten im Fall von P250-50  $D(q_m)$  entspricht. Im Bereich um  $q \approx 0.019 \,\mathrm{nm}^{-1}$  befindet sich zudem das Formfaktorminimum, weshalb in diesem Bereich die Fehlerbalken größer sind und die q-Abhängigkeit ausgeprägter ist.

Wie Abb. 4.32 exemplarisch für P150-50 und P250-50 zeigt, ergibt sich bei der Auftragung des gemittelten Diffusionskoeffizienten im Bereich  $qR_{eff} \approx 3$  gegen den Volumenbruch ein linearer Zusammenhang. Der Ordinatenabschnitt einer linearen Anpassung der Messdaten liefert wiederum  $D_0$ . Die übrigen  $D_0$ -Bestimmungen können Anhang A.16 entnommen werden.

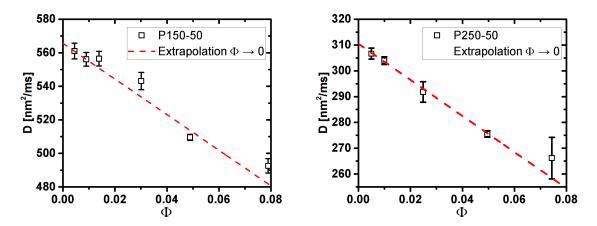


Abb. 4.32.: Diffusionskoeffizienten, die aus der Mittelung des Plateaus in D(q) erhalten werden als Funktion des gequollenen Volumenbruch. Gezeigt sind die 1:50-vernetzten Partikelsorten P150-50 ( $R \approx 150\,\mathrm{nm}$ , links) und P250-50 ( $R \approx 250\,\mathrm{nm}$ , rechts). Neben den experimentellen Daten ist die lineare Extrapolation zur Bestimmung von  $D_0$  eingezeichnet (Extrapolationsparameter siehe Text).

Die Extrapolationen liefern  $D_0 = 566 \pm 6\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{ms}$  für das System P150-50 und  $D_0 = 310 \pm 2\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{ms}$  für P250-50. Werden zudem die aus den Anpassungen erhaltenen Steigungen m auf  $D_0$  normiert, ergibt sich derselbe Wert wie aus der Taylorentwicklung von Gl. 2.56 (P150-50:  $m/D_0 = 1.9 \pm 0.3$ , P250-50:  $m/D_0 = 2.3 \pm 0.2$ , Theorie:  $m/D_0 = 1.994$ ). Dies zeigt, dass sich Partikel in diesem Konzentrationsbereich als effektive harte Kugeln beschreiben lassen und die Skalierung des Gefriervolumenbruches auf 0.494 die korrekte Harte-Kugel-Volumenbruchskala liefert. Dies gilt für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme. Zudem zeigt die Auftragung, dass für  $\phi \leq 0.005$  die lineare Konzentrationsabhängigkeit von D im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht aufgelöst werden kann. Wenn die verwendeten Partikel ausreichend stark streuen, ist somit eine  $D_0$ -Bestimmung auch mit einer einzigen Probe möglich, solange  $\phi < 0.005$ .

#### 4.1. VERNETZUNGSGRADREIHE

Aus den so bestimmten  $D_0$ -Werten lässt sich zudem der hydrodynamische Radius der Partikel in 2-EN gemäß Gl. 2.53 berechnen. Obwohl die DLS-Messungen standardmäßig bei 20 °C erfolgen, wurde in diesem Arbeitskreis bisher die Viskosität von 2-EN bei 25 °C verwendet ( $\eta(2\text{-EN}) = 2.88 \,\mathrm{mPa} \cdot \mathrm{s}$ ).

In diesem Fall ergeben sich für  $R_H$  in 2-EN Werte, die etwas kleiner sind als in Toluol. Für das System P150-50 wird z. B. in 2-EN  $R_H = 132 \pm 2\,\mathrm{nm}$  im Gegensatz zu  $R_H = 143 \pm 1\,\mathrm{nm}$  in Toluol erhalten. Für die Partikelsorte P250-50 ergeben sich wiederum hydrodynamische Radien von  $R_H = 240 \pm 2\,\mathrm{nm}$  in 2-EN und  $R_H = 249 \pm 3\,\mathrm{nm}$  in Toluol.

Im Rahmen der in Kap. 4.2 vorgestellten Aggregationsexperimente wurde die Viskosität von 2-EN bei 20 °C explizit bestimmt. Wird der dort gemessene Wert für die Viskosität von reinem 2-EN ( $\eta(2\text{-EN}) = 2.82\,\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) für die  $R_H$ -Berechnung verwendet, liegt der Größenunterschied lediglich bei 2 %, was im Rahmen des experimentellen Fehlers der Viskositätsbestimmung liegt. Dies zeigt, dass die Lösungsmittelgüten von 2-EN und Toluol vergleichbar sind. Die hydrodynamischen Radien aller Partikel in 2-EN und Toluol sind in Tab. A.4 in Anhang A.2 zusammengestellt.

Interessant ist auch der Vergleich der hydrodynamischen Radien mit den in Kapitel 4.1.5 bestimmten  $R_{eff}$ . Während  $R_{eff}$  dadurch beeinflusst wird, wie leicht sich die äußeren Bereiche der Mikrogele verformen lassen, ohne das es zur Repulsion kommt, wird  $R_H$  durch die Durchspülung der Partikel beeinflusst. Ein Vergleich beider Größen kann somit zeigen, welcher der beiden Effekte ausgeprägter ist.

Für einen entsprechenden Vergleich sind in Abb. 4.33 die Quotienten aus den gemessenen  $R_H$  und  $R_{eff}$  für alle Systeme aufgetragen. Die genauen Werte können wieder der Übersichtstabelle in Anhang A.2 entnommen werden.

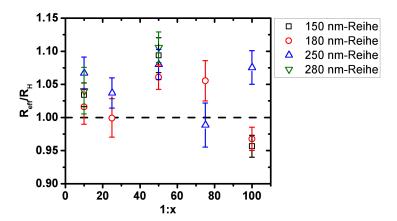


Abb. 4.33.: Quotient aus dem in Kap. 4.1.5 bestimmten effektiven harten Kugel-Radius und dem hydrodynamischen Radius zum Vergleich der vier verschiedenen Größenserien. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ist  $R_H \approx R_{eff}$ , bzw. tendenziell etwas kleiner.

Von PNIPAM-Mikrogelen ist bekannt, dass dort  $R_{eff}$  kleiner ausfällt als  $R_H$ .<sup>[19]</sup> Die Tatsache, dass für die PS-Mikrogele der umgekehrte Fall beobachtet werden kann, spricht dafür, dass hier die Kompressibilität des schwächer vernetzten äußeren Bereich der PS-Mikrogele eine geringere Rolle spielt als im Fall von PNIPAM-Mikrogelen. Dass  $R_H$  für die hier verwendeten Systeme teils kleiner ausfällt als  $R_{eff}$ , spricht wiederum dafür, dass die Durchspülung der Partikel eine größere Rolle spielt als deren Kompressibilität. Es muss dabei allerdings beachtet werden, dass die die in [19] verwendeten PNIPAM-Partikel deutlich stärker Quellen als die Partikel dieser Arbeit ( $Q \approx 17$ ). Es besteht die Möglichkeit, dass für ähnlich stark quellende PS-Mikrogele ein mit den PNIPAM-Mikrogele vergleichbares Verhalten beobachtbar ist.

Um zu überprüfen, ob die Harte-Kugel-Analogie auch für größere Volumenbrüche gilt, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Diffusionsverhalten in Proben mit Volumenbrüchen bis  $\phi_f$  untersucht und mit dem harter Kugeln verglichen. Hierfür wurde die Konzentrationsabhängigkeit von  $D(q_m)$  untersucht, da für diese Größe ein einfacher analytischer Ausdruck existiert (vgl. Gl. 2.46, 2.54 und 2.55). Zudem ist die Streuung für alle untersuchten Partikelsorten am Strukturfaktormaximum ausreichend stark, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis sowie einen geringen Mehrfachstreubeitrag zu erhalten. Dies erlaubt die einfache Messung verlässlicher Diffusionskoeffizienten. Für alle Proben wurde der Diffusionskoeffizient für q-Werte unterhalb des Formfaktorminimums

gemessen. Im Bereich um  $S(q_m)$  wurde zudem die q-Auflösung erhöht, um sicherzustellen, dass das Minimum in D(q) auch aufgelöst wird. Die gemessenen D(q) sind in Anhang A.17 zusammengestellt. Abb. 4.34 zeigt die erhaltenen Werte für  $D(q_m)$  am Beispiel der 250 nm-Reihe im Vergleich zum theoretischen Erwartungswert für monodisperse harte Kugeln. Auf die Darstellung der 1:100-vernetzten Partikel wurde verzichtet, da für diese aufgrund der groben Quellungsgradabschätzung keine quantitative Aussage getroffen werden kann. Die Daten der 1:100-vernetzten Partikel sowie der 280 nm-Reihe befinden sich in Anhang A.17, Abb. A.23.

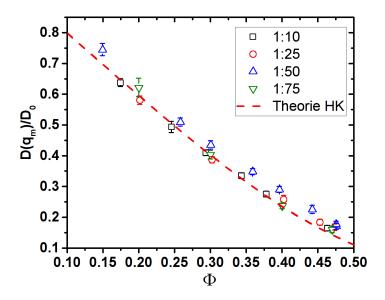


Abb. 4.34.: Auf  $D_0$  normierter Diffusionskoeffizient am Strukturfaktormaximum als Funktion des Volumenbruchs. Die offenen Symbole entsprechen den experimentellen Daten der Partikel der 250 nm-Reihe. Der jeweilige Vernetzungsgrad ist in der Legende angegeben. Die gestrichelte Linie beschreibt den theoretischen Erwartungswert für monodisperse harte Kugeln<sup>[150]</sup> (vgl. Gl. 2.56).

Die Abbildung zeigt, dass sich die 1:10- und 1:25-vernetzten Partikel als harte, undurchspülte Kugeln beschreiben lassen. Die 1:50-vernetzten Partikel liegen hingegen oberhalb der Werte des Harte-Kugel-Systems. Für die 1:75-vernetzten Partikel wäre zu erwarten, dass die systematische Abweichung hier größer ausfällt. In der Tat liegen die  $D(q_m)$ -Werte allerdings wieder auf der Theoriekurve für harte Kugeln. Die in Kap. 4.1.2 diskutierten strukturellen Unterschiede dieses Systems (offene Struktur, statt homogener Vernetzung) scheinen somit dafür zu sorgen, dass die Abweichungen vom Harte-Kugel-Verhalten geringer ausfallen. Zum Vergleich des Einflusses der Parti-

kelgrößen sind in Abb. 4.35 die  $D(q_m)$ -Werte der Partikel der 150 nm- und 180 nm-Reihe dargestellt.

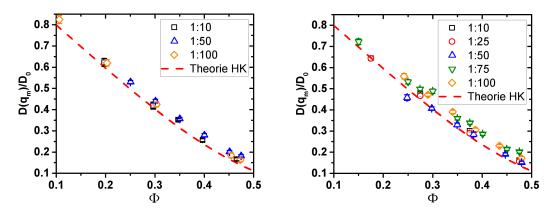


Abb. 4.35.: Auf  $D_0$  normierter Diffusionskoeffizient am Strukturfaktormaximum als Funktion des Volumenbruchs. Die offenen Symbole entsprechen den experimentellen Daten (Links: 150 nm-Reihe; Rechts: 180 nm-Reihe). Der jeweilige Vernetzungsgrad ist in der Legende angegeben. Die gestrichelte Linie beschreibt den theoretischen Erwartungswert für monodisperse harte Kugeln<sup>[150]</sup> (vgl. Gl. 2.56). Die Messungen der 1:10-, 1:25- und 1:75-vernetzten Partikel der 180 nm-Reihe wurde von A. Rabe durchgeführt.<sup>[142]</sup>

Wird der Kurvenverlauf für die Partikel der 180 nm-Reihe betrachtet, so zeigt sich, dass die 1:10-vernetzten Partikel im Rahmen des experimentellen Fehlers mit dem dem erwarteten Verlauf für harte Kugeln übereinstimmen. Die 1:50- und 1:100-vernetzten Partikel liegen hingegen systematisch höher, wobei kein Unterschied zwischen den Kurvenverläufen der beiden Systeme erkennbar ist. Im Fall der 180 nm-Reihe stimmen sowohl die 1:10- und 1:25- als auch die 1:50-vernetzten mit dem Kurvenverlauf harter Kugeln überein. Hier liegen nur die 1:75- und 1:100-vernetzten Partikel systematisch höher.

Der Vergleich der drei Partikelgrößen zeigt, dass die Abweichungen vom Harte-Kugel-Verhalten nicht alleine vom Vernetzungsgrad abhängen. Nur zwei der drei 1:50-vernetzen Systeme weisen Abweichungen vom Verlauf harter Kugeln auf. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass, ähnlich wie für die Wechselwirkungsexponent aus der Rheologie (vgl. Kap. 3.8), nicht der Vernetzungs- sondern der Quellungsgrad der entscheidende Parameter ist. Für P180-50 liegt Q bei 4.70, für P150-50 bei 5.84 und für P250-50 bei

5.46. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass für  $Q \gtrsim 5$  messbare Abweichungen vom Harte-Kugel-Verhalten beobachtet werden können. Diese lassen sich prinzipiell sowohl durch eine eventuelle Weichheit der Partikel, aus auch durch eine Durchspülung derselben erklären.

In Kapitel 4.1.5 konnte gezeigt werden, dass sich der Strukturfaktor von P150-50 und P250-50 mit dem Modell für harte Kugeln beschreiben lässt. Diese Systeme eignen sich daher besonders gut für eine exemplarische Untersuchung der Durchspülung, da für die Berechnung von  $H(q_m)$  aus  $D(q_m)$  der Strukturfaktor harter Kugeln verwendet werden kann. Aus diesem Grund wurde für diese Systeme exemplarisch der Hydrodynamische Faktor  $H(q_m)$  aus  $D(q_m)/D_0$  unter der Verwendung des analytischen Ausdrucks für  $S(q_m)$  (Gl. 2.46) berechnet. Wie in Abb. 4.36 gezeigt, kann dieser dann mit den Ergebnissen der Simulationen für durchspülte Kugeln verglichen werden, [125] um die Durchspülung der Partikel abzuschätzen.

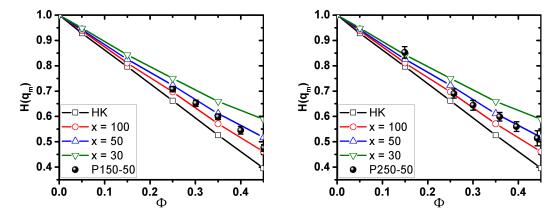


Abb. 4.36.: Maximum des hydrodynamischen Faktors für durchspülte harte Kugeln nach Simulationen von Abade et al. [125] (offene Symbole) und aus experimentellen Daten für 1:50-vernetzte PS-Mikrogele (Kugeln). Die experimentellen  $H(q_m)$  wurden aus dem experimentellen  $D(q_m)/D_0$  durch Multiplikation mit  $S(q_m)$  für monodisperse harte Kugeln erhalten (Gl. 2.46).  $x = \kappa R$  entspricht der inversen hydrodynamischen Eindringtiefe  $\kappa$ , multipliziert mit dem Teilchenradius. HK ist das Ergebnis für undurchspülte harte Kugeln.

Der Vergleich zeigt, dass die Abweichungen in  $D(q_m)/D_0$  mit Hilfe einer teilweisen Durchspülung der Partikel erklärt werden können. Für beide Systeme liegen die aus den experimentellen Daten berechneten  $H(q_m)$  im Bereich x = 50 - 100. Mit Hilfe von

Gl. 2.58 ergibt sich daraus  $\gamma = R_H/R = 0.98 - 0.99$  für eine teilweise durchspülte Kugel. Bei Annahme einer vollständigen Durchspülung der Partikel wird hingegen eine mittlere Porengröße  $\delta = 1 - 3$  nm für P150-50 bzw.  $\delta = 3 - 5$  nm für P250-50 erhalten.

Für die in Abb. 2.27 im Theorieteil gezeigten PNiPAM-Mikrogele von Eckert et al. wurde hingegen  $\gamma=0.97$  erhalten. Der Quellungsgrad der dort gezeigten Partikel (Q=17) ist jedoch fast viermal so groß wie für die hier diskutierten 1:50-vernetzten PS-Mikrogele und die Partikel besitzen eine deutlich messbare Fuzzyness ( $\sigma_{surf}\approx30\,\mathrm{nm}$ ). Es wäre daher zu erwarten, dass der Unterschied in  $\gamma$  zwischen den PS- und den PNIPAM-Mikrogelen größer ausfällt. Entweder ist H(q) somit relativ unempfindlich bezüglich des Vernetzungsgrades oder das "hydrodynamic radius model" (vgl. Kap. 2.7.2) kann zur Beschreibung der PS-Mikrogele nicht herangezogen werden. Um dies weiter zu untersuchen, wären Analysen von H(q) auch für schwächer vernetzte PS-Mikrogele hilfreich. Hier müsste aber zuerst S(q) quantitativ bestimmt werden und mit den in [126] beschriebenen Methoden analysiert werden, um bei der H(q)-Berechnung die Einflüsse des Wechselwirkungspotentials von den Einflüssen der Durchspülung zu trennen.

# 4.2. Aggregationsexperimente zur Quantifizierung des Depletioneffekts

In Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeitsgruppe verwendete Syntheseroute zur Darstellung von PS-Mikrogelen geeignet ist, effektive harte Kugeln herzustellen. Die Arbeiten von T. Eckert, [21] C. Stilke, [48] M. Wiemann [29] und S. Burger<sup>[28]</sup> konnten jedoch zeigen, dass es bei Zugabe von freiem Polymer zu Abweichungen von diesem Verhalten kommt. Dies gilt vor allem für die schwächer vernetzten 1:50er-Systeme, die von Eckert, Stilke und Burger untersucht wurden. Die von ihnen verwendeten Systeme (binäre Mischungen oberhalb des Glasübergangs) waren jedoch zu komplex für eine einfache Quantifizierung der Depletion-Wechselwirkungen. Die im Folgenden vorgestellten Aggregationsexperimente besitzen den Vorteil, dass sie an verdünnten Systemen mit nur einer Kolloidkomponente durchgeführt werden können. Dies bietet mehrere Vorteile. Zum einen führt die Aggregation zu einer starken Änderung der dynamischen und strukturellen Eigenschaften eines Systems, was die Bestimmung der Aggregationskonzentration  $c_{flock}$  vereinfacht. Zum anderen kann die Aggregation als spinodale Entmischung beschrieben werden, für deren theoretische Beschreibung einfache Modelle existieren. So kann z. B. mit Hilfe von Gl. 2.22 der zweite Virialkoeffizient  $B_2$  am Entmischungspunkt abgeschätzt werden. Zusätzlich kann  $B_2$  auch aus  $c_{flock}$  unter Annahme eines AO-Potentials berechnet werden, das das reale Verhalten der Polymere berücksichtigt (vgl. Kap. 2.2.5 und [52, 53]). Ein Vergleich der  $B_2$ -Werte kann zeigen, ob das modifizierte AO-Modell die Wechselwirkungen zwischen den Kolloidpartikeln korrekt wiedergibt (d. h. die Werte aus dem AO-Modell und aus Gl. 2.22 befinden sich in der selben Größ enordnung) oder ob das AO-Modell die Wechselwirkungen über- oder unterschätzt. Zusätzlich ist eine Untersuchung der Struktur der Aggregate mittels SLS möglich. Der Vergleich mit den in Kap. 2.4 vorgestellten Experimenten von Zukoski et al. [89] ermöglicht es zu überprüfen, ob die Nahordnung in den Aggregaten (d. h. die Höhe von  $S(q_m)$ ) bzw. die Abstände zwischen den Partikeln (d. h. die Position von  $S(q_m)$ ) vom Vernetzungsgrad abhängt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aggregationsexperimente an 1:10- und 1:50-vernetzten Kolloidsystemen bei unterschiedlichen Attraktionsreichweiten in 2-EN durchgeführt.

Um zu überprüfen, ob die Abweichungen vom Harte-Kugel-Verhalten durch die unterschiedliche Quellung der Partikel oder durch die Wechselwirkungen zwischen dem freien Polymer und den "Dangling-Ends" hervorgerufen werden, wurde zudem die Größe der Mikrogele bei gleichbleibender Attraktionsreichweite  $\delta$  variiert. Wenn eventuelle Abweichungen vom Harte-Kugel-Verhalten auf das Verhältnis von Q und  $\delta$  zurückzuführen sind, sollten diese Abweichungen bei gleichem Q und gleichem  $\delta$  vergleichbar sein, wenn der Kolloidradius variiert wird. D. h.  $B_2$  ist für beide Systeme in etwa gleich. Sind hingegen die Wechselwirkungen zwischen den "Dangling-Ends" und dem freien Polymer entscheidend, so sollten sich die Abweichungen bei selbem Q und selbem  $\delta$  für zwei Systeme mit unterschiedlichen Radius unterscheiden.  $B_2$  müsste sich dann unterscheiden da bei einer Verkleinerung von R auch  $R_g$  verkleinert werden muss, um  $\delta$  konstant zu halten. Dadurch ändert sich das Längenverhältnis zwischen den "Dangling-Ends" und  $R_g$  und damit auch die Wechselwirkungen zwischen beiden.

In Kapitel 4.2.1 werden die Ergebnisse der DLS-Messungen zur Bestimmung von  $c_{flock}$  vorgestellt, wohingegen in Kapitel 4.2.2 die mittels SLS untersuchte Struktur der gebildeten Aggregate diskutiert wird. Zum Einsatz kamen hierbei die 1:10- und 1:50- vernetzten Partikel der 180 nm- und der 280 nm-Reihe. Die Polymergröße wurde so gewählt, dass Attraktionsreichweiten von  $\delta \approx 0.075$  und 0.035 erhalten werden. Für P280-10 (1:10-vernetzt,  $R \approx 280$  nm) wurde zusätzlich  $\delta \approx 0.020$  untersucht. Als Kolloidradius wird der effektive Harte-Kugel-Radius  $R_{eff}$  verwendet (vgl. Kap. 4.1.5 und A.2). Alle DLS- und SLS-Experimente wurden bei  $\lambda = 633$  nm durchgeführt.  $R_g$  der Polymere kann Kap. 3.1 entnommen werden. Die Aggregationsexperimente wurden bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.01$  durchgeführt. Für diese geringe Konzentration können Mehrteilchenwechselwirkungen vernachlässigt werden, was die Physik der Systeme stark vereinfacht. In Kapitel 4.2.3 kann eine abschließende Einordnung der Ergebnisse der Aggregationsexperimente in den Gesamtkontext der bisherigen Experimente an PS-Mikrogelen mit freiem Polymer gefunden werden.

#### 4.2.1. Bestimmung der Aggregationskonzentration

Im Folgenden sollen mit Hilfe von DLS-Messungen die Aggregationskonzentrationen  $c_{flock}$  bestimmt werden. Hierfür sind in Abb. 4.37 exemplarisch Messungen an P280-10

nach Zugabe von freiem Polymer ( $\delta=0.075$ ) gezeigt. Aufgetragen ist einmal die Feldkorrelationsfunktion  $f(q,\tau)$  gegen die auf die Viskosität der Lösung normierte Korrelationszeit für verschiedene Konzentrationen bei einem Streuvektor. Zudem zeigt die Abbildung q-abhängige Diffusionskoeffizienten für je eine Probe unter- und oberhalb der Aggregationskonzentration.

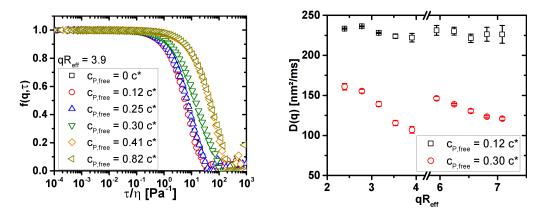


Abb. 4.37.: Links: Feldkorrekationsfunktionen aufgetragen gegen die auf die Viskosität normierte Relaxationszeit für verschiedene Polymerkonzentrationen. Rechts: Diffusionskoeffizienten des Systems P280-10 + PS319k ( $\delta = 0.075$ ,  $\phi = 0.01$ ) unterhalb ( $c_{P,free} = 0.12\,\mathrm{c}^*$ ) und oberhalb ( $c_{P,free} = 0.30\,\mathrm{c}^*$ )  $c_{flock} = 0.28\,\mathrm{c}^*$ . Die aggregierte Probe weist eine starke q-Abhängigkeit auf. Der Bereich um das P(q)-Minimum ( $qR_{eff} = 4-6$ ) wurde aufgrund der geringen Streuintensität nicht gemessen.

Die Abbildung zeigt, dass die Korrelationsfunktionen unterhalb  $c_{flock}$  aufeinander skaliert werden können, wenn die Viskosität des Mediums berücksichtigt wird. Oberhalb  $c_{flock}$  ist  $f(q,\tau)$  trotz Normierung zu höheren  $\tau$ -Werten verschoben. Zudem fallen alle Korrelationsfunktionen im experimentellen Zeitfenster auf Null ab. Die Auftragung der Diffusionskoeffizienten zeigt, dass D(q) für die aggregierte Probe im Bereich zwischen  $qR_{eff}=2$  und dem ersten Minimum in P(q) stark abnimmt. Auch zwischen dem ersten und zweiten Minimum von P(q) kann eine ausgeprägte q-Abhängigkeit beobachtet werden. Die langsamste Diffusion kann in einem Bereich um  $qR_{eff}\approx 3.9$  gefunden werden. Wie bereits Zukoski et al. in Aggregationsexperimenten an octadecyl-stabilisierten Silica-Partikeln bei einer vergleichbaren Attraktionsreichweite zeigen konnten, befindet sich das Strukturfaktormaximum der gebildeten Cluster in einem Bereich von  $qR\approx 3.7$ . Wie in Kap. 4.2.2 gezeigt werden wird, kann an dieser Stelle auch das Strukturfaktormaximum der Mikrogelcluster gefunden werden.

Die oben geschilderten Beobachtungen lassen zwei Schlussfolgerungen zu: Die Tatsache, dass  $f(q,\tau)$  auf Null abfällt zeigt, dass es sich um kein raumfüllendes Perkolationsnetzwerk handelt, da in diesen die Partikel so stark fixiert sind, dass  $f(q,\tau)$  nicht vollständig dekorreliert. Die Dynamik der übergeordneten größeren Cluster spiegelt sich in den gemessenen Korrelationsfunktionen nicht wieder, da sonst ein Zweistufenzerfall zu erwarten wäre. Die Tatsache, dass, in Analogie zu Harte-Kugel-Fluiden, der Diffusionskoeffizient der aggregierten Proben am Strukturfaktormaximum ein Minimum besitzt, spricht dafür, dass der gemessene Diffusionskoeffizient die Dynamik der Partikel in den Aggregaten beschreibt.

Im weiteren Verlauf soll nun jedoch nicht weiter auf die detaillierte Dynamik der Cluster eingegangen werden, da die DLS-Messungen lediglich zu einer empirischen Bestimmung von  $c_{flock}$  verwendet wurden. Hierfür wurden zwei Teilaspekte der Dynamik ausgenutzt.

- Unterhalb  $c_{flock}$  wird der Diffusionskoeffizient der freien Partikel beobachtet, oberhalb die langsamere Diffusion in den Aggregaten.
- Unterhalb  $c_{flock}$  weißt D(q) keine, oberhalb  $c_{flock}$  hingegen eine ausgeprägte q-Abhängigkeit auf.

Da der Diffusionskoeffizient auch von der Viskosität der Dispersion abhängt, wurde aus ihm zusätzlich der apparente hydrodynamische Radius  $R_{app}$  berechnet. Zur Bestimmung der Viskosität wurde  $\eta(c_P/c^*)^{23}$  für reine Polymerlösungen in 2-EN gemessen und mit Hilfe eines Polynoms dritter Ordnung parametrisiert. Die Viskosität der Kolloid-Polymer-Mischung wurde aus dieser Gleichung und der Polymerkonzentration im freien Volumen der Probe  $c_{P,free}$  berechnet. Der geringe Beitrag der Kolloide zur Gesamtviskosität der Dispersion wurde dabei vernachlässigt. Die Viskositätsmessungen sowie die berechnete Parametrisierung können Anhang A.18 entnommen werden. Zum Vergleich werden in Abb. 4.38 die gemessenen Diffusionskoeffizienten den daraus berechneten  $R_{app}$  gegenübergestellt. Aufgetragen sind die gemittelten Werte im Bereich  $qR_{eff} < 4.5$ . Eine Zunahme der q-Abhängigkeit von D(q) führt bei der Mittelung

 $<sup>^{23}</sup>c_P/c^*$  entspricht der auf die Überlappungskonzentration normierten Polymerkonzentration, vgl. Kap 2.2.5 und die dortige Gl. 2.15.

zu einer Zunahme der Standardabweichung und die Fehlerbalken geben daher auch an, ob die Probe aggregiert ist oder nicht. Um die q-Abhängigkeit von D(q) zu erfassen, wurden die gemessenen Diffusionskoeffizienten im Bereich qR < 4.0 gemittelt. Die Standardabweichung der Mittelung liefert somit eine Aussage über die q-Abhängigkeit des gemessenen Diffusionskoeffizienten. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Messungen an den kleineren Kolloidpartikeln wurden die Werte zwischen dem ersten und zweiten Minimum in P(q) nicht berücksichtigt, da diese für P180-10 und P180-50 nicht zugänglich waren.

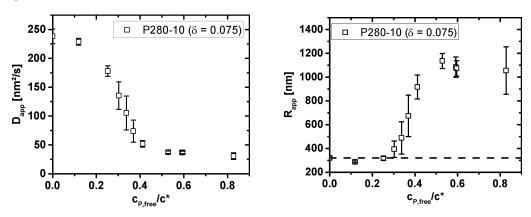


Abb. 4.38.: Apparente Diffusionskoeffizienten (links) und Radien (rechts) des Systems P280-10 + PS319k ( $\delta=0.075,\,\phi=0.01$ ) als Funktion der Polymerkonzentration. Die Fehlerbalken geben die q-Abhängigkeit der Größen wieder. Oberhalb  $c_{flock}=0.28\,\mathrm{c}^*$ nimmt die q-Abhängigkeit zu (große Fehlerbalken) und  $R_{app}$  steigt an.

Abbildung 4.38 zeigt, dass ab  $c_{P,free}/c^* > 0.25$  die q-Abhängigkeit von  $D_{app}$  stark zunimmt. Eine systematische Änderung im Verlauf von  $D_{app}$  wird durch die Viskositätszunahme jedoch überdeckt. Für  $c_{P,free}/c^* > 0.5$  scheint  $D_{app}$  in ein Plateau überzugehen. Ein deutlicheres Bild zeigt sich, wenn die apparenten Radien betrachtet werden. Für  $c_{P,free}/c^* < 0.25$  schwankt  $R_{app}$  um einen Wert von 320 nm. Bedingt durch hydrodynamische Wechselwirkungen (vgl. Kap. 4.1.6) ist dieser Wert etwas höher als  $R_H = 288 \pm 8$  nm. Im Bereich  $0.25 < c_{P,free}/c^* < 0.5$  steigt  $R_{app}$  stark an und scheint dann in ein Plateau überzugehen. Der exakte Verlauf für  $c_{P,free}/c^* > 0.5$  ist dabei schwer abzuschätzen, da durch die hohe Viskosität der Dispersion die Diffusion stark verlangsamt ist. Dies erschwert eine genaue Bestimmung von  $D_{app}$ .

Unabhängig von den Details der  $c_{P,free}$ -Abhängigkeit von  $D_{app}$  bzw.  $R_{app}$  kann der Anstieg in  $R_{app}$  genutzt werden um  $c_{flock}$  zu bestimmen. In Abb. 4.39 sind daher

die apparenten Radien von Kolloid-Polymer-Mischungen der 1:10- und 1:50-vernetzten Partikel der 180 nm- und der 280 nm-Reihe für  $\delta \approx 0.075$  gezeigt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde  $R_{app}$  auf den Wert ohne freies Polymer normiert.

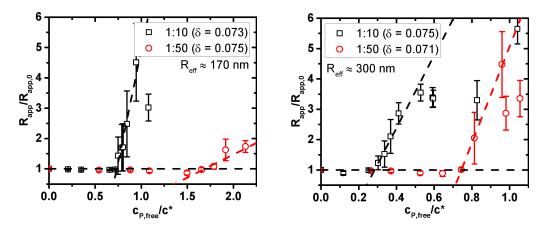


Abb. 4.39.: Mittels DLS bestimmte apparente Radien zur Bestimmung der Aggregationskonzentration für  $\phi = 0.01$ .  $R_{app,0}$  entspricht einer Probe ohne Polymer. Die gestrichelten Linien dienen zur Visualisierung des Einsetzens der Aggregation (Links: 1:10- und 1:50-vernetzte Partikel der 180 nm-Reihe + PS120k; Rechts: 1:10- und 1:50-vernetzte Partikel der 280 nm-Reihe + PS319k).

In beiden Fällen zeigt sich, dass für die Aggregation der 1:50-vernetzten Partikel eine größer Menge an freiem Polymer notwendig ist wie für die 1:10-vernetzten Partikel. Dies ist im Einklang mit den Untersuchungen des wiedereinkehrenden Schmelzens durch M. Wiemann und S. Burger. Beide konnten zeigen, dass für die Bildung eines attraktiven Glases eine deutlich höhere Polymerkonzentration benötigt wird, wenn 1:50- statt 1:10-vernetzte PS-Mikrogele als Kolloidkomponente verwendet werden. Zudem fällt auf, dass für die kleineren Partikel (und dementsprechend auch für das kleinere freie Polymer) eine höhere Polymerkonzentration notwendig ist, als für das vergleichbare System mit einem größeren Radius.

Die kleineren Partikel entsprechen in ihrer Größe den binären Systemen von T. Eckert und M. Wiemann. Werden die hier bestimmten Polymerkonzentrationen mit denen verglichen, die von Wiemann bzw. Eckert für den Übergang zu einem attraktiven Glas für  $\phi \approx \phi_g$  gefunden wurden, so zeigt sich, dass für das 1:10-vernetzte System

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>Bei dem 1:10-vernetzten System handelt es sich sogar explizit um die große Komponente der von M. Wiemann eingesetzten binären Mischung.

 $c_{flock}$  deutlich größer ist  $(0.74\,\mathrm{c}^*$  für die Aggregation gegenüber  $0.31\,\mathrm{c}^*$  für das attraktive Glas [29]), für das 1:50-vernetzte System jedoch ein kleinerer Wert erhalten wird  $(1.68\,\mathrm{c}^*$  gegenüber  $1.8\,\mathrm{c}^{*[21]})$ . Auf Grundlage des Phasendiagramms von Kolloid-Polymer-Mischungen wären für kleinere Kolloidvolumenbrüche höhere Polymerkonzentration für  $c_{flock}$  zu erwarten (vgl. Abb. 2.11 und [151]). Allerdings konnte Stilke im Rahmen seiner Dissertation bereits zeigen, dass sich für seine 1:50-vernetzte binäre Mischung mit  $\delta = 0.068$  die Gellinie mit zunehmendem Kolloidvolumenbruch zu größeren  $c_{P,free}$  verschiebt. Er beobachtete somit eine Steigung in  $c_{P,free}$  gegen  $\phi$ , mit entgegengesetztem Vorzeichen im Vergleich zu Harte-Kugel-Systemen. Er begründete dies damit, dass sich für  $c_{P,free} > c^*$  die Attraktionsreichweite mit der Polymerkonzentration notwendig ist, um das System zu aggregieren. Dies kann allerdings nicht erklären, warum sich das Vorzeichen der Steigung ändert. Hierbei muss es sich um einen Effekt handeln, für den auch  $\phi$  eine rolle spielt, wobei dieser zum aktuellen Zeitpunkt nicht weiter quantifiziert werden kann.

Für den Vergleich mit dieser Arbeit muss berücksichtigt werden, dass in den Arbeiten von Eckert, Stilke, Wiemann und Burger  $R_{H,Wasser} \cdot Q^{1/3}$  als Harte-Kugel-Radius verwendet wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass dadurch  $R_{eff}$  überschätzt wird und  $R_{Mie} \cdot Q^{1/3}$ , bzw.  $R_{TEM} \cdot Q^{1/3}$  die besseren effektiven Radien liefern. Wird dies berücksichtigt, so ergibt sich z. B. für das System von Stilke  $\delta \approx 0.08$  statt 0.068, was vergleichbar mit den hier gezeigten 1:50-vernetzten Partikeln mit  $\delta = 0.075$ ist. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Systemen ist daher, dass es sich bei dem System von Stilke um eine binäre Mischung handelte. Für diese fand er den Gelübergang für  $\phi=0.1$  bei  $c_{P,free}\approx 1.2\,\mathrm{c}^*$  und das attraktive Glas für  $\phi=\phi_g$  bei  $c_{P,free} \approx 1.7\,\mathrm{c}^*$ . Der hier bestimmte Wert für  $\phi = 0.01$  liegt mit  $1.68\,\mathrm{c}^*$  oberhalb des Wertes von Stilke für  $\phi = 0.1$ . Dies entspricht der Erwartung, da für kleinere Volumenbrüche die Entropie des Systems zunimmt, weshalb eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Partikeln notwendig ist, um sie zu aggregieren. Es muss an dieser Stelle jedoch angemerkt werden, dass Stilke in seiner Arbeit den Übergang zu einem raumfüllenden Perkolationsnetzwerk beobachtet hat und keine Bildung von individuellen Clustern. Es ist noch nicht endgültig geklärt ob und wie diese beiden Phasengrenzen ineinander übergehen, zudem untersuchte Stilke binäre Kolloidsysteme. Für einen genaueren Vergleich zwischen den hier durchgeführten Aggregationsexperimenten und den Experimenten zur Gelbildung von Stilke wäre es daher wichtig, seine Experimente an einem einkomponentigen System durchzuführen und zu kleineren Volumenbrüchen auszudehnen. So könnte zum einen der Einfluss des binäre Charakters seines Systems auf seine Experimente, als auch der Übergang zwischen Gelbildung und Clusterbildung untersucht werden.

Eine weitere Frage, der im Rahmen dieser Arbeit nachgegangen werden sollte, war, wie sich eine Verkleinerung der Attraktionsreichweite auf die Aggregation ausübt. So konnte Stilke bei einer Reichweite von  $\delta=0.033$  in seinem 1:50-vernetzten System keinen Phasenübergang mehr finden. Er schloss dabei allerdings nicht aus, dass in seinem Fall die Polymerdynamik die Kolloiddynamik überlagert und er dadurch nicht mehr in der Lage war, den dynamischen Arrest des Gels zu messen. S. Burger konnte für 1:10-vernetzte Systeme zeigen, dass dort ein wiedereinkehrendes Schmelzen für  $\delta=0.035$  beobachtbar ist. Um zu überprüfen, welchen Einfluss eine vergleichbare Attraktionsreichweite auf das Aggregationsverhalten hat, wurde  $c_{flock}$  für die vier bereits gezeigten Kolloidsysteme auch für  $\delta\approx0.035$  bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmung sind in Abb. 4.40 gezeigt.

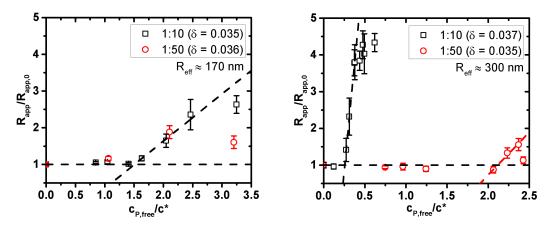


Abb. 4.40.: Mittels DLS bestimmte apparente Radien zur Bestimmung der Aggregationskonzentration für  $\phi=0.01$ .  $R_{app,0}$  entspricht  $R_{app}$  für eine Probe ohne Polymer. Die gestrichelten Linien dienen zur Visualisierung des Einsetzens der Aggregation (Links: 1:10- und 1:50-vernetzte Partikel der 180 nm-Reihe + PS34k; Rechts: 1:10- und 1:50-vernetzte Partikel der 280 nm-Reihe + PS96k). Der Anstieg in  $R_{app}$  für das kleine 1:50-vernetzte System stellt ein Messartefakt dar.

# 4.2. AGGREGATIONSEXPERIMENTE ZUR QUANTIFIZIERUNG DES DEPLETIONEFFEKTS

Mit Ausnahme des Systems P180-50 konnte für alle Systeme  $c_{flock}$  aus der  $R_{app}$ -Auftragung bestimmt werden. Bei dem Anstieg von  $R_{app}$  für das System P180-50 handelt es sich um ein Messartefakt, bedingt durch die starke Polymerstreuung und den geringen Streukontrast dieses Systems. Auf diesen Aspekt soll in Kap. 4.2.2 noch detaillierter eingegangen werden. Ansonsten zeigt sich, dass für alle Systeme, mit Ausnahme von P280-10,  $c_{flock}$  zu deutlich höheren Konzentrationen verschoben ist. Für P280-10 nimmt  $c_{flock}$  hingegen von  $0.28\,\mathrm{c}^*$  auf  $0.25\,\mathrm{c}^*$  ab. Arbeiten von Zukoski et al. an den bereits erwähnten octadecyl-stabilisierten Silica-Partikeln konnten zeigen, dass  $c_{flock}/c^*$ bei abnehmendem  $\delta$ abnimmt. <br/>  $^{[75,~83]}$  Dies kann nur für P280-10 gefunden werden. Zudem wurde für das Silicasystem in einem Bereich von  $0.026 \le \delta \le 1.395$  ausschließlich  $c_{flock} < c^*$  gefunden. In Analogie zur Arbeit von C. Stilke kann aus den bestimmten  $c_{flock}$  das Kontaktpotential der Partikel abgeschätzt werden (vgl. Kap. 2.2.5). Die erhaltenen Kontaktpotentiale sind in Tab. 4.5 zusammengestellt. Zudem wurde der zweite Virialkoeffizient  $B_2^*$  ergänzt, der aus der numerischen Integration des nach Fleer et al. korrigierten AO-Potentials erhalten wurde. Aus der Literatur wäre zu erwarten, dass das Kontaktpotential für die Aggregation im Bereich von  $V(r=2R) \approx -2k_BT$  liegt. [89] Da die in [89] diskutierten Experimente bei  $\phi = 0.08$  durchgeführt wurden, kann für die hier vorgestellten Experimente bei  $\phi = 0.01$  ein noch negativeres V(r = 2R) erwartet werden, da für verdünntere Systeme größer attraktive Kräfte notwendig sind, um diese zu aggregieren. Zudem wäre gemäß Gl. 2.22 zu erwarten, dass die Aggregation für  $\phi = 0.01$  bei  $B_2^* \approx -50$  auftritt. Wenn das korrigierten AO-Potential die Wechselwirkungen in den Polymer-Mikrogel-Mischungen korrekt wiedergibt, sollten die berechneten Werte in Tab. 4.5 in dieser Größenordnung liegen.

Tab. 4.5.: Kenndaten	der	${\bf Aggregations experimente}$	an	$\operatorname{den}$	verwendeten	${\bf Kolloid\text{-}Polymer\text{-}}$
Mischungen.						

Kolloid	Polymer	δ	$R_g[nm]$	$c_{flock}/c^*$	$V(r=2R)/k_BT^{\#}$	$B_2^{*\dagger}$
P280-10	PS319k	0.075	21.9	0.28	-5	-1
P280-10	PS96k	0.037	10.8	0.25	-8	-17
P280-50	PS319k	0.071	21.9	0.74	<b>-</b> 9	-42
P280-50	PS96k	0.035	10.8	2.03	-33	$-7\cdot 10^{10}$
P180-10	PS120k	0.073	12.3	0.74	<b>-</b> 9	-34
P180-10	PS34k	0.035	5.9	1.5	-28	$-9 \cdot 10^{9}$
P180-50	PS120k	0.075	12.3	1.68	-14	$-3\cdot 10^3$
P180-50	PS34k	0.036	5.9	-	-	

<sup>\*\*</sup> Kontaktpotential nach Fleer et al. (vgl. Kap. 2.2.5 sowie [52, 53]).

Ein Vergleich mit den Werten in Tab. 4.5 zeigt, dass für das System 280-10 bei beiden Attraktionsreichweiten V(r=2R)- und  $B_2^*$ -Werte in der erwarteten Größenordnung erhalten werden. Für P280-50 und P180-10 trifft dies hingegen nur für  $\delta \approx 0.075$  zu. Im Fall von P180-50 liegen selbst für  $\delta \approx 0.075$  starke Abweichungen vor. Entscheidend für die Abweichungen der Mikrogele vom Harte-Kugel-Verhalten ist somit nicht das Verhältnis von Attraktionsreichweite zu Vernetzungsgrad, sondern vielmehr das Verhältnis von Vernetzungsgrad zu  $R_g$  der Polymere, wobei kurze Ketten und schwache Vernetzung die größten Abweichungen aufweisen. Dies spricht dafür, dass die Verschiebung der Aggregations-/Gel- und attraktiver Glaslinie zu höheren Polymerkonzentrationen auf eine Wechselwirkung zwischen den "Dangling-Ends" der Mikrogeloberfläche und dem freien Polymer zurückzuführen ist, da die Dimension der "Dangling-Ends" in erster Näherung nur vom Vernetzungsgrad und nicht von der Kolloidgröße abhängt. Dies ist im Einklang mit den Arbeiten von Vincent et al., die das Aggregationsverhalten unterschiedlich stark vernetzter PS-Mikrogele in Ethylbenzol durch Zugabe von Polystyrol unterschiedlicher Molmassen untersuchten. [88] Auch dort wurde bei einer Verringerung des Vernetzungsgrades eine Verschiebung der Aggregationslinie zu höheren Polymerkonzentrationen beobachtet.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Auf das Teilchenvolumen normierter zweier Virialkoeffizient gemäß Gl. 2.23, erhalten aus der numerischen Integration des nach Fleer et al korrigierten AO-Potentials.

## 4.2. AGGREGATIONSEXPERIMENTE ZUR QUANTIFIZIERUNG DES DEPLETIONEFFEKTS

Auf Grundlage dieser Überlegungen wäre zu erwarten, dass eine Kombination des Kolloidsystems P280-10, das sich bisher als effektives Harte-Kugel-System erwies, mit dem kurzen Polymer PS34k, das die stärksten Abweichungen vom Verhalten harter Kugeln verursachte, ebenfalls nicht mehr mit dem Modell effektiver harter Kugeln beschrieben werden kann, d. h. dass das korrigierte AO-Potential die Wechselwirkungen am Aggregationspunkt überschätzt. Es wäre dann trotz der Verkleinerung von  $\delta$  eine Zunahme von  $c_{flock}/c^*$  zu erwarten und die berechneten V(r=2R)- und  $B_2^*$ -Werte sollten deutlich größer ausfallen, als für  $\delta=0.075$  und 0.037. Wie in Anhang A.19 gezeigt, liefert die Kombination aus P280-10 und PS34k  $c_{flock}=0.3\,c^*$ , woraus sich wiederum  $V(r=2R)=-18\,\mathrm{k_BT}$  und  $B_2^*=-6\cdot10^5$  ergibt. Auch hier lassen sich also Abweichungen vom Verhalten effektiver harter Kugeln beobachten, was bestätigt, dass diese Abweichungen auf Wechselwirkungen zwischen den "Dangling-Ends" und dem freien Polymer zurückzuführen sind.

Wie in Kap. 2.4 beschrieben, entwickelten Vincent et al. einen theoretischen Ansatz um die Wechselwirkungen zwischen dem freien Polymer und der Stabilisierungsschicht zu beschreiben. Dort führt eine Überlappung des freien Polymers mit der sterischen Stabilisierungsschicht der Mikrogele zu einer Verkleinerung der Verarmungszone/Attraktionsreichweite und somit zu einer schwächeren Wechselwirkung. Diese muss durch eine höhere Polymerkonzentration ausgeglichen werden. Green und Dutta konnten zudem für Polymervolumenbrüche > 0.6 zeigen, dass eine Aggregation der Partikel vollständig ausbleibt, wenn das freie Polymer die Stabilisierungsschicht benetzt, d. h. vollständig durchdringen kann. Sie demonstrierten an ihren PDMS-stabilisierten Silica-Partikeln, dass dies der Fall ist, wenn das Polymer der Stabilisierungsschicht aus mehr Kettensegmenten besteht als das freie Polymer und die Belegungsdichte auf der Partikeloberfläche nicht zu hoch ist. Green und Dutta unterstützten ihre Experimente zudem mit SCFT-Rechnungen des Wechselwirkungspotentials. [82, 86] Für einen quantitativen Vergleich wäre eine experimentelle Bestimmung von  $B_2^*$  notwendig. Dies ließe sich z. B. mittels Kleinwinkel-Lichtstreuung realisieren. Das gemessene  $B_2^*$  könnte dann mit einem berechneten verglichen werden. Letzteres ließe sich aus der Integration eines V(r)erhalten, das die Wechselwirkung zwischen Stabilisierungsschicht und freiem Polymer berücksichtigt. Auf diese Weise wäre es möglich, die Abschwächung des Depletionpotentials zu bestimmen, was wiederum Informationen über die Dichte und Ausdehnung der Stabilisierungsschicht der Mikrogele liefern kann.

#### 4.2.2. Mikrostruktur der Aggregate

Um einen weiteren Einblick zu erhalten, wie der Mikrogelcharakter die Wechselwirkungen in Kolloid-Polymer-Mischungen beeinflusst, wurde neben den Aggregationsexperimenten in Analogie zu den Arbeiten von Zukoski et al. [89] die Mikrostruktur der aggregierten Proben mittels SLS untersucht.

Zukoski et al. konnten zeigen, dass sich bei der Aggregation verdünnter Kolloiddispersionen Cluster mit einer amorphen Struktur ausbilden, deren Nahordnung mit der konzentrierter Gelproben vergleichbar ist. Dadurch bedingt, kann in I(q) beim Überschreiten von  $c_{flock}$  ein Maximum beobachtet werden. Abb. 4.41 demonstriert dies am Beispiel der Systeme P280-10 und P280-50 mit  $\delta \approx 0.075$ . Um kleine Unterschiede bei der Einwaage zu berücksichtigen, wurden die Intensitäten auf die Kolloidkonzentration normiert.

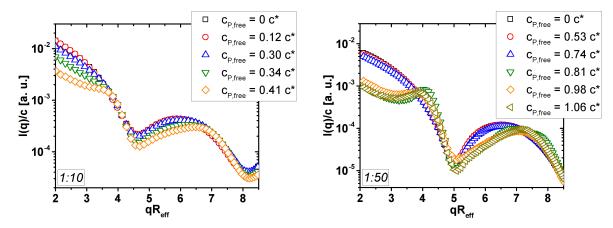


Abb. 4.41.: Streuintensitäten der Systeme P280-10 (links) und P280-50 (rechts) mit freiem Polystyrol (PS319k,  $\delta \approx 0.075$ ,  $\phi = 0.01$ ). Oberhalb der Aggregationskonzentration zeigt sich die Signatur des Strukturfaktors der gebildeten Aggregate  $(c_{flock}(P280-10)=0.28\,\mathrm{c}^*,\,c_{flock}(P280-50)=0.74\,\mathrm{c}^*)$ . Die in der Legende angegebenen Konzentrationen entsprechen der Polymerkonzentration im freien Volumen.

Es zeigt sich, dass sich I(q) unterhalb  $c_{flock}$  nur im Bereich kleiner q-Werte leicht ändert. Dies liegt in der Zunahme des osmotischen Drucks bei Polymerzugabe und der damit verbundenen Abnahme von S(0) begründet. Wird  $c_{flock}$  überschritten, bildet sich im Bereich um  $qR_{eff}\approx 4$  der Strukturfaktor der Aggregate aus. Dieser ist von der Polymerkonzentration weitestgehend unabhängig. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Zukoski et al. Es fällt zudem auf, dass das Maximum im Fall der 1:50-vernetzten Partikel stärker ausgeprägt ist.

Werden anstelle der beiden großen Kolloidsysteme mit  $R_{eff} \approx 300\,\mathrm{nm}$  die beiden kleinen betrachtet, so treten zwei zentrale Probleme auf. Zum einen besitzen sie durch ihre geringere Größe eine geringere Streukraft, wodurch sie sich schlechter vom Hintergrund abheben. Zum anderen muss durch den kleineren Polymerradius eine größer Menge an Polymer zugegeben werden, um den selben Wert von  $c_{P,free}/c^*$  zu erhalten. Dies führt zu einer Anhebung des Streuuntergrundes durch die Polymerstreuung. Wie Abb. 4.42 zeigt, ist dieser Effekt besonders bei der kleinen Attraktionsreichweite ( $\delta \approx 0.035$ ) stark ausgeprägt.

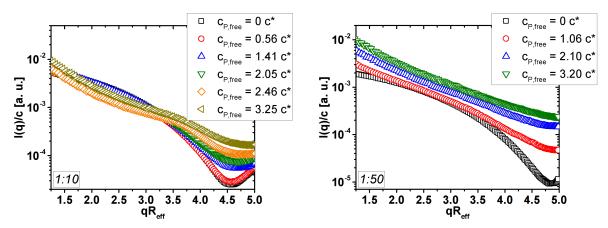


Abb. 4.42.: Streuintensitäten der Systeme P180-10 (links) und P180-50 (rechts) mit freiem Polystyrol (PS34k,  $\delta \approx 0.035$ ,  $\phi = 0.01$ ). Die in der Legende angegebenen Konzentrationen entsprechen der Polymerkonzentration im freien Volumen.

In beiden Fällen nimmt die Streuung am Minimum stark zu. Auch im Bereich  $qR_{eff} < 2$  kann ein Intensitätsanstieg beobachtet werden. Beides ist auf die Streuung des freien Polymers zurückzuführen. Im Fall des 1:50-vernetzten Systems dominiert die Polymerstreuung I(q) sogar vollständig. Daher ist davon auszugehen, dass die in Kap. 4.2.1 gezeigten  $R_{app}$  nicht die Kolloiddynamik, sondern die Polymerdynamik widerspiegeln.

Prinzipiell sind drei Strategien denkbar, um das Problem der Polymerstreuung zu beheben. Die einfachste Variante wäre, die Mikrogele durch ein System zu ersetzen, dessen Brechungsindex sich stärker von Polystyrol unterscheidet. Eine Möglichkeit, die bereits in diesem Arbeitskreis existiert, wäre die Verwendung von Poly(styrol-co-tert-butylmethacrylat)-Mikrogelen, wie sie bereits in den Arbeiten von R. Hönes und P. Bea zum Einsatz kamen. [152, 153]

Ist der Beitrag der Polymerstreuung nicht zu groß, sodass die Cluster nach wie vor das Streusignal dominieren, so kann als zweite Variante zur Hintergrundkorrektur anstelle einer Probe von reinem Lösungsmittel eine entsprechend konzentrierte Polymerlösung als Hintergrund verwendet werden. Dies ist in Anhang A.20 am Beispiel der Kombination aus P280-50 + PS96k ( $R_{eff} \approx 300 \, \mathrm{nm}$ ,  $\delta \approx 0.035$ ) gezeigt.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin zu versuchen, den Kontrast des freien Polystyrols weiter zu verringern, d. h. den Brechungsindex des Lösungsmittels besser an den Brechungsindex von Polystyrol anzupassen. Da die Brechungsindices von PS und 2-EN bereits sehr dicht beieinander liegen, wurde über eine Variation der Temperatur versucht, den Kontrast zu verringern. Abb. 4.43 zeigt die temperaturabhängigen Messungen einer PS34k-Probe mit  $c_P \approx 3.2 \,\mathrm{c}^*$ .

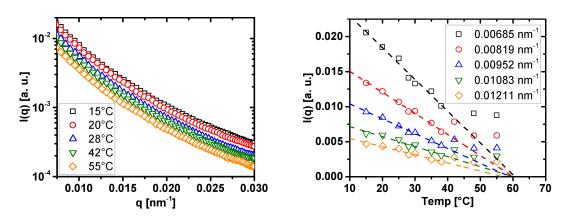


Abb. 4.43.: Streuintensitäten einer Probe von PS34k ( $c_{P,free} = 3.18\,\mathrm{c}^*$ ) bei verschiedenen Messtemperaturen. Links: Streubild über den gesamten gemessenen q-Bereich für die angegebenen Temperaturen. Rechts: Streuintensität bei den angegebenen Streuvektoren als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Linien dienen zur Abschätzung des Indexmatch-Punkts.

Die lineare Extrapolation zeigt, dass der geringste Streukontrast im Bereich von  $55-60\,^{\circ}\mathrm{C}$  zu erwarten ist. Allerdings war eine Messung bei  $60\,^{\circ}\mathrm{C}$  mit der verwendeten Apparatur nicht möglich. Es zeigt sich aber auch, dass sich die Streustärke der Probe ab  $42\,^{\circ}\mathrm{C}$  nur noch wenig ändert. Hier scheinen bereits Feinstaubverunreinigungen der Polymersynthese und der Probenpräparation die Streuintensität zu dominieren. Um zu überprüfen, ob durch die Brechungsindexanpassung die Polymerstreuung ausreichend unterdrückt werden kann, wurden die Proben von P180-10 und P180-50 mit PS34k bei  $c_{P,free} \approx 3.2\,\mathrm{c}^*$  zusätzlich bei  $55\,^{\circ}\mathrm{C}$  gemessen. Die Streuintensitäten nach Abzug der Intensität einer reinen Polymerprobe werden in Abb. 4.44 denen bei  $20\,^{\circ}\mathrm{C}$  gegenübergestellt.

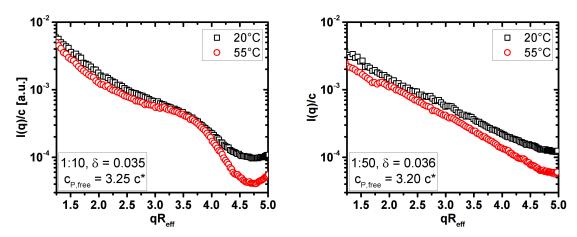


Abb. 4.44.: Streuintensitäten zweier Proben von P180-10 (links) und P180-50 (rechts) + PS34k bei zwei Messtemperaturen.

Während durch die Temperaturerhöhung für das 1:10-vernetzte System die Signatur der Aggregate stärker in den Vordergrund tritt, ist im Fall der 1:50-vernetzten Partikel keine Verbesserung zu beobachten. Das wesentliche Problem hierbei ist, dass sich die Brechungsindizes der Polystyrol-Mikrogele und des reinen Polystyrols zu ähnlich sind. Wird der Kontrast des freien Polymers reduziert, so wird auch der des Mikrogels verringert. Abb. 4.44 zeigt, dass sich durch die stärkere Vernetzung und geringere Quellung der 1:10-vernetzten Partikel die Kontrastabnahme hingegen ausreichend stark von der des freien PS unterscheidet. Dies führt dazu, dass für die 1:10-vernetzten Partikel bei der Temperaturerhöhung eine leichte Verbesserung zu beobachten ist, wohingegen die 1:50-vernetzten dafür dem freien PS zu ähnlich sind.

Mit Ausnahme der Kombination P180-50 + PS34k ( $R_{eff} \approx 170 \,\mathrm{nm}$ ,  $\delta \approx 0.035$ ) war es somit möglich, SLS-Experimente durchzuführen, für die die Untergrundstreuung des Polymers abseits der Formfaktorminima vernachlässigbar war. In Analogie zu den Arbeiten von Zukoski et al. konnte aus diesen Messungen der Strukturfaktor der Cluster berechnet werden. Hierfür wurden die gemessenen I(q) auf ihre Konzentration normiert und durch I(q)/c der Probe ohne freies Polymer dividiert. Abb. 4.45 zeigt die Strukturfaktoren der aggregierten großen Partikel ( $R_{eff} \approx 300 \,\mathrm{nm}$ ) bei  $\delta \approx 0.075$ .

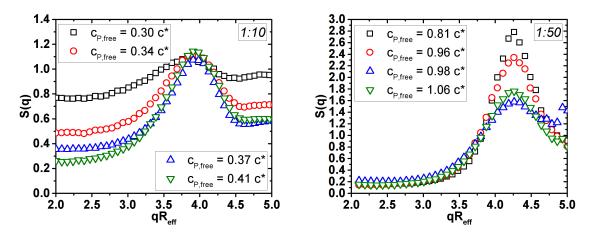


Abb. 4.45.: Strukturfaktoren der Systeme P280-10 (links,  $c_{flock} = 0.28\,\mathrm{c}^*$ ) und P280-50 (rechts,  $c_{flock} = 0.74\,\mathrm{c}^*$ ) + PS319k ( $R_{eff} \approx 300\,\mathrm{nm}$ ,  $\delta \approx 0.075$ ,  $\phi = 0.01$ ). Die Strukturfaktoren wurden durch Normierung auf die Kolloidkonzentration und Division durch die Probe mit  $c_{P,free} = 0$  erhalten. Details siehe Text.

Die Abbildung zeigt, dass die Position des Strukturfaktormaximum  $S(q_m)$  unabhängig von der eingesetzten Polymerkonzentration ist. Während für das System P280-10 der Strukturfaktor im Bereich kleiner q-Werte stark von der Polymerkonzentration abhängt und mit Zunahme von  $c_{P,free}$  abnimmt, ist für P280-50 eine kleinere Variation in diesem Bereich zu beobachten. Zudem liegen die Strukturfaktormaxima im Fall des 1:10-vernetzten Systems alle auf der selben Höhe, wohingegen für das 1:50-vernetzte System eine Abnahme von 2.8 über 2.0 auf 1.6 zu beobachten ist.

Im Fall des Octadecyl-Silica-System beobachteten Zukoski et al., dass sich das Maximum des Strukturfaktors, unabhängig von der Polymerkonzentration, bei qR=3.7 befindet. Zudem weisen die in [89] gezeigten Strukturfaktoren in einem Bereich von

## 4.2. AGGREGATIONSEXPERIMENTE ZUR QUANTIFIZIERUNG DES DEPLETIONEFFEKTS

 $c_P = 2 - 4 \, \mathrm{c}_{\mathrm{flock}}$  keine  $c_P$ -Abhängigkeit auf. Für diese Proben galt am Maximum, dass  $S(q_m) \approx 2$ . Die Probe, die knapp oberhalb  $c_{flock}$  lag  $(c_P \approx 1.25 \, \mathrm{c}_{\mathrm{flock}})$  wies hingegen ein Maximum mit einer Höhe von 2.8 auf.

Die hier gezeigten Proben bewegen sich in einem Bereich von  $1.07 - 1.46\,c_{\rm flock}$ . Der direkte Vergleich zeigt, dass die Form des Strukturfaktormaximum des 1:50-vernetzten System besser mit den von Zukoski et al. publizierten Werten übereinstimmt, als es für das 1:10-vernetzte System der Fall ist. Daher soll zuerst auf die Strukturfaktoren des Systems P280-50 eingegangen werden, bevor mögliche Gründe für die Abweichungen des 1:10-vernetzten Systems diskutiert werden.

Die ersten zwei Proben der 1:50-vernetzten Partikel ( $c_P = 0.81, 0.96 \,\mathrm{c}^*$ ) weisen eine mit dem Octadecyl-Silica-System vergleichbare Höhe am Strukturfaktormaximum auf. Da die Höhe des Maximums eine Aussage über die Ordnung im System liefert, zeigt dies, dass der Ordnungsgrad der Cluster im Vergleich zu einem Harte-Kugel-System durch den Mikrogelcharakter nicht beeinflusst wird. Die Höhe am Maximum der beiden übrigen Proben fällt hingegen geringer aus. Hierbei sind zwei Erklärungen denkbar. Eine Möglichkeit ist, dass die Aggregate, bedingt durch ihre Größe zu Sedimentation neigen. In diesem Fall kann es sein, dass die größeren Aggregate bereits sedimentiert sind, bevor eine Messung gestartet werden kann und der Strukturfaktor dadurch nicht mehr repräsentativ für das gesamte System ist. In diesem Fall würden sich nur noch kleinere, weniger dicht gepackte Aggregate im Streuvolumen befinden, die sich durch einen niedrigeren Strukturfaktor auszeichnen würden.

Eine zweite Möglichkeit liegt in den größeren Radien der Partikel und der höheren Viskosität der Dispersionen im Vergleich zu dem Octadecyl-Silica-System begründet. Die Diffusion der Mikrogele ist dadurch deutlich langsamer als die der Silica-Partikel. <sup>25</sup> Zukoski et al. führten ihre erste Messung rund 500 s nach dem Ansetzen einer Probe durch und konnten in einem Zeitraum von 7 h keine Änderung des Strukturfaktors beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass für die Silica-Partikel die Aggregation in < 500 s abgeschlossen ist. Hingegen besteht für die langsameren Mikrogele die Mög-

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>Auf Grundlage des in [89] veröffentlichten Radius und Viskosität der Polymerlösung, kann von einem Faktor > 5 ausgegangen werden.

lichkeit, dass für das vollständige Ausbilden der Aggregate nach dem Scherschmelzen eine längere Wartezeit notwendig ist. Um dies zu überprüfen, wurden am Beispiel der Probe aus P280-50 + PS319k mit  $c_P = 0.98 \,\mathrm{c}^*$  mehrere Wiederholungsmessungen nach unterschiedlich länger Standzeit durchgeführt. Abb. 4.46 zeigt die daraus erhaltenen Strukturfaktoren. Eine ausführlichere, zeitabhängige Untersuchung war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr möglich.

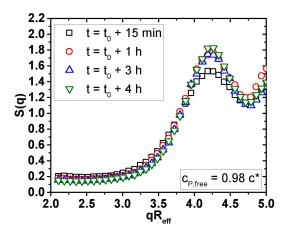


Abb. 4.46.: Strukturfaktoren des Systems P280-50 + PS319k ( $\delta \approx 0.075$ ,  $c_P = 0.98 \,\mathrm{c}^*$ ) nach unterschiedlichen Standzeiten.  $t_0$  entspricht dem Zeitpunkt des Scherschmelzen.

Abb. 4.46 zeigt, dass sich S(q) im Verlauf der ersten Stunde nach dem Scherschmelzen noch verändert. Die Höhe des Maximum nimmt von  $S(q_m) \approx 1.5$  auf  $S(q_m) \approx 1.8$  zu. Es konnte dabei nicht überprüft werden, ob das Maximum bei einer längeren Standzeit noch weiter ansteigt. Hierfür wäre eine längere Beobachtungszeit notwendig, was im Rahmen dieser Dissertation leider nicht mehr möglich war. Der Anstieg von  $S(q_m)$  spricht dafür, dass die geringe Höhe des Strukturfaktors auf eine nicht ausreichende Äquilibrierung der Proben nach dem Scherschmelzen zurückzuführen ist. Dies sollte in zukünftigen Arbeiten berücksichtigt werden.

Werden im Vergleich dazu die Strukturfaktoren von P280-10 betrachtet, so fällt auf, dass diese nochmals deutlich niedriger ausfallen. Auch im Bereich kleiner q-Werte weichen die Strukturfaktoren stark voneinander ab. Es konnte hierbei nicht geklärt werden, ob es sich dabei um ein Problem mit der Sedimentation der Partikel handelt (vgl. Kap. 4.1.3), der bereits beschriebenen unvollständigen Bildung der Aggregate oder ob es sich hierbei um einen Mehrfachstreueffekt, bzw. eine Abschwächung des Primärstrahls

# $4.2. \ AGGREGATIONS EXPERIMENTE ZUR QUANTIFIZIERUNG DES DEPLETIONEFFEKTS$

(vgl. Kap. 4.1.5) handelt. Die ersten beiden Punkte ließen sich über zeitabhängige Messungen klären. Ist einer der letzten beiden Effekte für die Abweichungen verantwortlich, so wären z. B. Messungen bei einer kleineren Kolloidkonzentration denkbar, da dies die Streuintensität der Probe reduziert und damit auch den Mehrfachstreuanteil und die Abschwächung des Primärstrahls verringert.

Wird die Lage des Strukturfaktors betrachtet, so zeigt sich, dass sich das Maximum im Fall der 1:10-vernetzten Partikel im Bereich  $qR_{eff}=3.91\pm0.07$  liegt. Für die 1:50-vernetzten Partikel ergibt sich hingegen ein Wert von  $qR_{eff}=4.26\pm0.07$ . Diese liegen somit über dem von Zukoski et al. bestimmten Wert von qR=3.7. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass in [89] der mittels SEM/DLS und USAXS bestimmte Radius ohne die Octadecylstabilisierungsschicht verwendet wurde. Wird für das System von Zukoski et al. angenommen, dass auch dort  $qR_{eff}=3.9$  gilt, so müsste im Fall der octadecylstabilisierten Partikel ein  $R_{eff}$  verwendet werden, das 2 nm größer ist als der Radius ohne Stabilisierungsschicht. Ein solcher Wert ist nicht unrealistisch. Dies stützt die Annahme, dass das 1:10-vernetzte System demzufolge auch in der Kolloid-Polymer-Mischung als effektives Harte-Kugel-System betrachtet werden kann.

Für die 1:50-vernetzten Partikel ergibt sich hingegen, dass der Strukturfaktor zu größeren Werten von  $qR_{eff}$  verschoben ist. Der Abstand zwischen den Partikeln innerhalb eines Clusters ist somit geringer, als er für die effektive harte Kugel zu erwarten wäre, die das System ohne Polymer beschreibt. Der höhere osmotische Druck durch die Polymerzugabe führt somit dazu, dass die Kolloidpartikel enger zusammenrücken. Hierfür müssen sie entweder entquellen, überlappen oder sich verformen. Wie S. Burger im Rahmen ihrer Dissertation mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) bereits zeigen konnte, spielt Entquellung für Kolloid-Polymer-Mischungen mit 1:50-vernetzten PS-Mikrogelen keine signifikante Rolle. [28, 154] Denkbar wäre somit nur eine Überlappung der "Dangling-Ends" oder eine Verformung der äußeren Bereiche der Mikrogele in den Aggregaten, wie sie z. B. von Huber et al. beobachtet wurde. [155] Die Gruppe stellte Mischungen aus PMMA-Mikrogelen (1:6 und 1:66 vernetzt) und linearem PMMA her und untersuchte die Struktur der Mikrogele mittels SANS. Durch Kontrastvariation konnten sie den Formfaktor der aggregierten Mikrogele bestimmen. Der erhaltene

Formfaktor ließ sich am besten mit einer Kern-Schale-Struktur beschreiben, wobei für die Morphologie der Schale als erste Näherung eine Oktaeder-Struktur verwendet wurde. <sup>26</sup>

Sowohl die mögliche Überlappung als auch eine eventuelle Verformung der Partikel stehen im Einklang mit den Ergebnissen von S. Burger zum wiedereinkehrenden Schmelzen. So stellte sie fest, dass es mit einer binären Mischung aus 1:50-vernetzten PS-Mikrogelen bei kurzen Attraktionsreichweiten möglich ist, fluide Proben herzustellen, deren Volumenbruch oberhalb einer kubisch dichtesten Packung der äquivalenten effektiven harten Kugeln liegt. Rücken die Partikel durch Verformung oder Überlappung nun dichter zusammen, so ist eine Vergrößerung des fluiden Bereiches denkbar.

Für die kleineren Partikel ergibt sich wiederum ein vergleichbares Bild, wie Abb. 4.47 für die Teilchen mit  $R_{eff} \approx 170\,\mathrm{nm}$  bei  $\delta \approx 0.075$  zeigt.

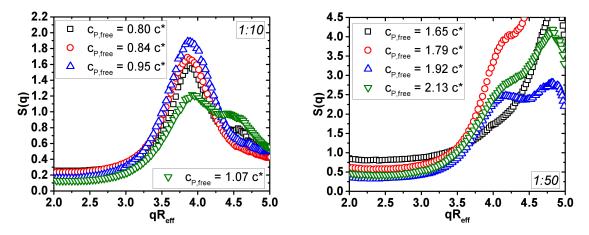


Abb. 4.47.: Strukturfaktoren der Systeme P180-10 (links,  $c_{flock} = 0.74 \,\mathrm{c}^*$ ) und P180-50 (rechts,  $c_{flock} = 1.68 \,\mathrm{c}^*$ ) + PS120k ( $R_{eff} \approx 170 \,\mathrm{nm}$ ,  $\delta \approx 0.075$ ,  $\phi = 0.01$ ).

Die 1:10-vernetzten Partikel weisen hier am Strukturfaktormaximum ebenfalls eine Höhe des Strukturfaktors von etwa 2 auf, wobei auch hier wieder ein mit P280-50 vergleichbares Absinken beobachtbar ist. Dies untermauert die Annahme, dass es sich bei der geringen Höhe von S(q) bei den großen 1:10-vernetzten Partikeln um ein experimen-

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>Die Autoren weisen auch darauf hin, dass bedingt durch eine dichteste Kugelpackung zwar ein Dodecaeder zu erwarten wäre, sich der Formfaktor eines Oktaeders allerdings leichter berechnen lässt und eine gute erste Näherung darstellt.

telles Problem handelt. Im Fall der 1:50-vernetzten Partikel und der 1:10-vernetzten Probe mit der höchsten Polymerkonzentration ist eine quantitative Bestimmung des Strukturfaktors bedingt durch die Polymerstreuung zwar nicht mehr möglich, die Lage von  $S(q_m)$  kann allerdings dennoch bestimmt werden. Auch für die kleineren Partikel ergibt sich für die Lage des Maximums, dass  $qR_{eff} \approx 3.9$ , bzw.  $qR_{eff} \approx 4.2$  im Falle des 1:10- bzw. 1:50-vernetzten Systems ist. Die Überlappung beziehungsweise Verformung der Partikel ist im Rahmen des experimentellen Fehlers somit von der Teilchengröße unabhängig und wird nur durch den Vernetzungsgrad bestimmt. Für die kürzeren Reichweiten  $\delta \approx 0.035$  ergab sich für die Partikel mit  $R_{eff} \approx 300$  nm ein vergleichbares Bild. Die Lage des Strukturfaktors ist zudem unabhängig von der verwendeten Attraktionsreichweite und  $S(q_m)$  befindet sich bei den selben  $qR_{eff}$ -Werten. Die entsprechenden Abbildungen können Anhang A.21 entnommen werden.

Wie bereits in Abb. 4.42 gezeigt, war für das System P180-50 eine Bestimmung der Struktur für  $\delta \approx 0.035$  aufgrund der Polymerstreuung nicht möglich. Auch für das System P180-10 erwies sich die Strukturfaktorbestimmung schwierig, bedingt durch die Streuung des freien Polymers. Wie Abb. 4.48 zeigt, kann aus der Messung bei 55 °C dennoch ein Strukturfaktor extrahiert werden, wenn nicht nur die Streuung einer gleich konzentrierten Polymerprobe als Hintergrund abgezogen wird, sondern zusätzlich eine Konstante vom Streusignal subtrahiert wird, um die Tiefe des Minimum an die der Probe ohne freies PS anzupassen.

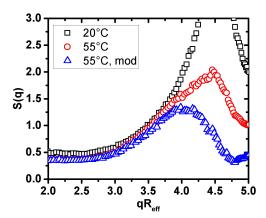


Abb. 4.48.: Strukturfaktor des Systeme P180-10 + PS34k ( $R_{eff} \approx 170\,\mathrm{nm}, \ \delta \approx 0.035,$   $c_{P,free} = 3.25\,\mathrm{c}^*$ ). Die Messtemperatur ist in der Legende angegeben. S(q) wurde analog zu Abb. 4.45 berechnet. Für die Kurve "55°C, mod" wurde von der Streuintensität der aggregierten Probe zusätzlich eine Konstante abgezogen, um die Streuung im Bereich des P(q)-Minimums zu korrigieren.

Bei 20 °C dominiert das Messartefakt der Polymerstreuung im Bereich des Formfaktorminimums das Streubild und führt zu einem künstlichen Maximum bei  $qR_{eff} \approx 4.5$ . Bei 55 °C tritt das eigentliche Strukturfaktormaximum als Schulter im künstlichen Maximum zutage. Durch Abzug einer Konstanten von der gemessenen Streuintensität der Probe mit Polymer kann das künstliche Maximum weiter abgesenkt werden. Das erhaltene Strukturfaktormaximum befindet sich auch hier bei  $qR_{eff} \approx 3.9$  und stimmt somit mit dem Wert überein, der im Rahmen dieser Arbeit für alle Mischungen von Polymer mit 1:10-vernetzten PS-Mikrogelen gefunden wurde.

# 4.2.3. Abschließende Einordnung der Ergebnisse der Aggregationsexperimente

Im Allgemeinen konnte gezeigt werden, dass die Aggregationsexperimente ein geeignetes Werkzeug sind, um die Wechselwirkungen zwischen dem freien Polymer und den dispergierten PS-Mikrogelen systematisch zu untersuchen. Der Vergleich mit den Experimenten zum wiedereinkehrenden Schmelzen von T. Eckert, [21] M. Wiemann [29] und S. Burger<sup>[28]</sup> sowie den Experimenten zur Bestimmung der Gellinie durch C. Stilke<sup>[48]</sup> zeigt, dass für die Aggregationsexperimente vergleichbare systematische Trends gefunden werden können. So zeigten die Arbeiten zum wiedereinkehrenden Schmelzen zum Beispiel, dass die attraktive Glaslinie für 1:50-vernetzte PS-Mikrogele zu höheren Polymerkonzentrationen verschoben ist, als es für die 1:10-vernetzten Partikel beobachtet werden kann. Dies trifft auch für den Aggregationspunkt zu. Entweder sind für die Aggregation der 1:50-vernetzten Mikrogele somit stärkere Wechselwirkungen notwendig, als für ein Harte-Kugel-System oder die Depletionwechselwirkung wird durch den Mikrogelcharakter der Partikel abgeschwächt. Um dies zu überprüfen, wurden der zweite Virialkoeffizient sowie des Kontaktpotentials am Aggregationspunkt, unter Annahme eines effektiven Harte-Kugel-Verhaltens der Mikrogele abgeschätzt. Die Berechnungen konnte zeigen, dass diese Annahme des Harte-Kugel-Verhaltens (bezogen auf die Repräsentation der Kolloide gegenüber dem Polymer) zu unphysikalisch großen Werten des Virialkoeffizienten und des Kontaktpotentials führen. Dies spricht für eine Abschwächung der Depletionwechselwirkungen. Die Variation der Partikelradien bei gleichbleibender Attraktionsreichweite konnte zudem zeigen, dass diese Abweichungen umso stärker sind, je kleiner das freie Polymer und je schwächer vernetzt die Mikrogel-

## 4.2. AGGREGATIONSEXPERIMENTE ZUR QUANTIFIZIERUNG DES DEPLETIONEFFEKTS

partikel sind. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Abschwächung durch Wechselwirkungen zwischen dem freien Polymer und dem Mikrogelnetztwerk, bzw. den Ketten an der Mikrogeloberfläche verursacht werden. Dies ließe sich im Modell z. B. mit Hilfe der VEEJ-Theorie<sup>[85, 87]</sup> oder auf Grundlage der Arbeiten von Green und Dutta<sup>[82, 86]</sup> beschreiben.

Eine Untersuchung des Strukturfaktors und der Vergleich derselben mit USAXS-Experimenten an einem effektiven Harte-Kugel-System basierend auf octadecylstabilisierten Silicapartikeln<sup>[89]</sup> konnte hierbei zeigen, dass die Struktur der Aggregate im Rahmen des experimentellen Fehlers unabhängig vom eingesetzten freien Polymer ist. Sie ist darüber hinaus auch unabhängig von der Größe der verwendeten Mikrogelpartikel. Wird die Lage des Strukturfaktormaximum betrachtet, so zeigt sich, dass der Abstand zwischen den nächsten Nachbarn für die 1:10-vernetzten Systeme mit dem der Silicapartikel übereinstimmt. Die hoch vernetzten Partikel verhalten sich somit auch im aggregierten Zustand wie effektive harte Kugeln. Für die 1:50-vernetzten Partikel ist das Strukurfaktormaximum hingegen zu größeren q-Werten verschoben. Dies bedeutet, dass der Abstand der nächsten Nachbarn in den Aggregaten geringer ist, als es für ein effektives Harte-Kugel-System zu erwarten wäre. Die 1:50-vernetzten Partikel scheinen daher in den Clustern entweder zu überlappen oder sich zu verformen. Auch dieser Befund lässt Rückschlüsse auf die Experimenten zum wiedereinkehrenden Schmelzen zu. So fand S. Burger im Rahmen ihrer Dissertation zum Beispiel heraus, dass sich durch die Zugabe von Polymer zu einer glasartigen Kolloidprobe fluide Proben mit Volumenbrüchen größer 0.74 realisieren lassen. [28] Für ein vergleichbares 1:10-vernetztes System fand sie eine Ausdehnung des fluiden Bereiches bis  $\phi = 0.61$ . Durch eine Überlappung oder Verformung der schwächer vernetzten Partikel lässt sich dieser Fund erklären. Ein eventuelles Entquellen der Partikel konnte sie bereits im Rahmen ihrer Arbeit ausschließen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Vernetzungsgrades auf die physikalischen Eigenschaften von Mikrogeldispersionen untersucht. Frühere Arbeiten konnten zeigen, dass sich die verwendeten PS-Mikrogele als effektive harte Kugeln beschreiben lassen. [62] Bei Zugabe von freiem Polymer treten hingegen Abweichungen von der Harte-Kugel-Analogie auf. [28, 48] Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit über eine Variation von Größe, Vernetzungsgrad und Reaktionsbedingungen Abweichungen vom harten-Kugel-Charakter kontrolliert eingestellt werden können. Untersucht wurden Abweichungen in Hinblick auf Härte und Kompressibilität, innere Struktur und Durchspülung der Partikel. Dies sind Eigenschaften, in denen sich die gängigen PNIPAM-Mikrogele von harten Kugeln unterscheiden. [19, 20, 41] Des Weiteren wurden Aggregationsexperimente an PS-Mikrogelen unterschiedlicher Größe und Vernetzung durchgeführt. Diese können einen ersten Schritt in Richtung Quantifizierung der Abweichungen von der Harte-Kugel-Analogie bei Zugabe von freiem Polymer darstellen.

Die ungequollenen Partikel in Wasser wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), statischer (SLS) und dynamischer (DLS) Lichtstreuung untersucht. Eine Analyse der gemessenen Formfaktoren mit Hilfe der Mie-Theorie bestätigte den von M. Wiemann mittels Kontrastvariation bestimmten Brechungsindex der Partikel. [29] Lediglich für Partikel, deren Formfaktormaximum sich nicht im Messfenster befand, konnten auf Grund des zu kleinen q-Bereiches aus der Formfaktoranalyse keine sinnvollen Brechungsindizes ermittelt werden. Die erhaltenen Radien stimmten dabei im Rahmen des experimentellen Fehlers mit denen der TEM-Analyse überein. Die mittels DLS bestimmten hydrodynamischen Radien lagen tendenziell etwas höher, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf Wechselwirkungen der stabilisierenden Seife mit dem umgebenden Wasser zurückzuführen ist.

Die Formfaktoranalyse der gequollenen Partikel zeigte, dass sich Teilchen bis zu einem Vernetzungsgrad von 1:50 über den gesamten messbaren q-Bereich als homogene Kugeln beschreiben ließen. Die 1:75-vernetzten Partikel mit  $R \approx 250\,\mathrm{nm}$  wichen hingegen stark von den Modellrechnungen ab und ließen sich auch nicht mit Hilfe des für PNIPAM-Partikel üblichen Fuzzy-Sphere-Modells erfassen. Die Ähnlichkeit des Formfaktors mit dem von Sternpolymeren und Dendrimeren deutet darauf hin, dass vermutlich anstelle eines Vernetzungsgradienten eine Verteilung von stärker und schwächer vernetzten Zentren innerhalb der Partikel vorliegt. Für entsprechende Untersuchungen wären Kleinwinkelneutronenstreuexperimente (SANS) hilfreich, da diese einen besseren Einblick in das Partikelinnere liefern können. [156]

Um zu überprüfen, inwieweit diese Inhomogenität der Reaktionsführung geschuldet war, wurde die Synthese des 1:75-vernetzten Systems unter Variation der Reaktionsbedingungen wiederholt. So wurde die Ansatzgröße von 20 g Styrol auf 18 g reduziert und die Reaktionsführung dahingehend variiert, dass neben der im Arbeitskreis üblichen Emulsionspolymerisation im Zulaufverfahren sowohl eine Batch-Synthese als auch eine Synthese mit halbierter Zulaufgeschwindigkeit durchgeführt wurde. Es stellte sich dabei heraus, dass die Reaktionsführung keinen Einfluss auf Gestalt und Größe der ungequollenen Partikel besitzt. Anders als die Teilchen des 20 g-Ansatzes ließen sich die Partikel der anderen Ansätze in gequollenen Zustand mit Hilfe des Fuzzy-Sphere-Modells beschreiben. Die Teilchen der Batchpolymerisation wiesen in diesem Fall den geringsten Vernetzungsgradienten auf, die Teilchen mit der langsamsten Zutropfgeschwindigkeit den höchsten. Dies bestätigt, dass Styrol und der Vernetzer DIPB eine vergleichbare Reaktivität aufweisen und somit auch in einer Batchpolymerisation homogen vernetzte Partikel liefern. Das Zutropfen scheint wiederum die homogene Vernetzung zu verschlechtern. Die Formfaktoranalyse des 20 g-Ansatzes deutet darauf hin, dass diese Partikel aus inhomogen verteilten, stärker und schwächer vernetzten Zentren aufgebaut sind. Die systematische Abweichung der Partikel aus dem 20 g-Ansatz zeigt, dass von vergleichbar großen Ansätzen in Zukunft abzuraten ist. Weitere Untersuchungen an den verschiedenen Reaktionsansätzen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Von Interesse wäre vor allem, welchen Einfluss die Fuzzyness der Partikel auf ihr Phasenverhalten und ihre rheologischen Eingenschaften ausübt.

Zur Charakterisierung der (Volumen-)Quellung der Partikel der Vernetzungsgradreihe wurden ihr Phasenverhalten untersucht und die Lage des Koexistenzbereiches der Kristallisation bestimmt. In Analogie zu den Arbeiten von M. Wiemann konnte gezeigt werden, dass der Quellungsgrad der Partikel mit abnehmender Vernetzung systematisch zunimmt. [29] Innerhalb eines Vernetzungsgrades war allerdings kein systematischer Gang mit der Teilchengröße beobachtbar. Dies ist voraussichtlich dem noch nicht geklärten Einfluss der Zutropfgeschwindikgeit geschuldet. Um klarere Trends auszumachen, wäre es sinnvoll, die Synthesen als Batch-Ansätze zu wiederholen, um diesen Einfluss zu eliminieren. Zudem konnte gezeigt werden, dass der Koexistenzbereich bis zu einem Vernetzungsgrad von 1:50 mit dem polydisperser harter Kugeln übereinstimmt. Für die schwächer vernetzten Partikel waren die Koexistenzbereiche zu schmal und die Fehlerbalken der Bestimmung des Kristallanteils zu groß, um Aussagen über Polydispersität oder Weichheit zu treffen. Das Hauptproblem stellt hierbei die starke Quellung und damit verknüpfte gute Dichteanpassung der Partikel dar. Dies führt dazu, dass im Koexistenzbereich die Trennung von fluider und kristalliner Phase durch Sedimentation verlangsamt ist. Zudem sind die Proben anfälliger bezüglich Wandkristallisation. Abhilfe könnten hier größere Probenvolumina und ein größeres Volumenzu-Oberflächen-Verhältnis schaffen.

Die rheologische Bestimmung des Wechselwirkungsparameters n konnte zeigen, dass die Härte der Partikel umgekehrt proportional zu deren Quellungsgrad ist. Dies gilt für alle Systeme mit Ausnahme des sehr inhomogen vernetzten 1:75er-Systems. Zudem galt für alle untersuchten Systeme, dass n > 18, weshalb sie als effektive harte Kugeln beschrieben werden können. Die Werte liegen auch über den für PNIPAM-Mikrogele gängigen n. Eine Analyse der Statischen Strukturfaktoren bestätigte dies. Die gemessenen Strukturfaktoren konnten mit Berechnungen für polydisperse harte Kugeln beschrieben werden. Lediglich die absolute Höhe konnte in den meisten Fällen nicht wiedergegeben werden, da die Abschwächung des Primärstrahl in der Probe nicht berücksichtigt wurde. Auch erschwerten Mehrfachstreueffekte bei stark streuenden Partikeln die quantitative Bestimmung. Für bessere Ergebnisse wäre daher eine Mehrfachstreukorrektur sowie eine Korrektur der Probentrübung hilfreich (vgl. [19]). Aus der Lage

des Strukturfaktormaximums konnte der effektive Harte-Kugel-Radius  $R_{eff}$  bestimmt werden. Ein Vergleich des Verhältnisses aus den gemessenen hydrodynamischen Radien und  $R_{eff}$  mit den Werten von PNIPAM-Mikrogelen<sup>[19]</sup> konnte zeigen, dass sich die PS-Mikrogele durch eine geringer Kompressibilität auszeichnen. Zudem ergaben sich aus  $R_{eff}$  und den mittels Mie-Theorie oder TEM-Analyse erhaltenen Radien der ungequollenen Partikeln die selben Quellungsgrade wie aus dem Phasenverhalten. Für einen Vergleich mit harten Kugeln ist es daher ratsam als effektiven Radius  $R_{eff}$  oder den aus dem Quellungsgrad und TEM-/Mie-Radius berechneten Wert zu verwenden. Zudem wäre es sinnvoll,  $R_{eff}$  mit dem Radius zu vergleichen, der aus der Packungsdichte kristalliner Proben erhalten werden kann. Dies wäre ein weiterer Test seiner Eignung als effektiver harter-Kugel-Radius.<sup>[11]</sup>

Eine Untersuchung der Kolloiddynamik an fluiden Proben unterhalb des Kristallisationsvolumenbruches konnte zeigen, dass sich Partikel mit einem Quellungsgrad  $Q \lesssim 5$  als undurchspülte harte Kugeln beschreiben lassen. Hierfür wurde das Minimum des Diffusionskoeffizienten mit theoretischen Vorhersagen für harte Kugeln verglichen. Für höhere Quellungsgrade wurden Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet, die auf eine gewisse Durchspülung der Partikel hinweisen.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich die 1:10- und 1:50-vernetzten Partikel als effektive harte Kugeln beschreiben lassen, wurde an je zwei Systemen mit diesem Vernetzungsgrad die Aggregation durch Polymerzugabe untersucht ( $R_{eff} \approx 170$  und 300 nm,  $\delta = R_g/R_{eff} \approx 0.075$ , 0.035 und 0.020). Die größte experimentelle Schwierigkeit bei den Aggregationsexperimenten stellte dabei der geringe Kontrastunterschied zwischen dem freien Polymer und den verwendeten Kolloidpartikeln dar. So dominierte z. B. für das kleine 1:50-vernetzte System bei  $\delta = 0.035$  die Polymerstreuung die Messung. Eine Kontrastvariation führte zu keiner Verbesserung. Der Einsatz stärker streuender Kolloidpartikel könnte dieses Problem lösen. Prädestiniert hierfür wären die im Arbeitskreis bereits vorhandenen Poly(styrol-co-tert-butylmethacrylat)-Mikrogele. [153]

Die Aggregationsexperimente konnten zeigen, dass für die Abweichungen vom Harte-Kugel-Verhalten das Verhältnis zwischen der Länge des freien Polymers und dem Vernetzungsgrad der Partikel entscheidend ist. Hierfür wurde mittels DLS bei einem Volumenbruch von 0.01 untersucht, bei welcher Polymerkonzentration  $c_{flock}$  die Aggregation einsetzte. Daraus konnte, unter Annahme eines eines harten-Kugel-Verhaltens der Kolloidpartikel, das Kontaktpotential sowie der zweite Virialkoefizent  $B_2$  am Aggregationspunkt abgeschätzt werden. Dabei ergaben sich nur für hoch vernetzte Kolloide und lange Polymerketten Werte, die mit denen von harten Kugeln übereinstimmten. Für schwächer vernetzte Kolloide bzw. kurze Polymerketten wurde die zur Aggregation benötigte Wechselwirkung stark überschätzt. Daraus konnte abgeleitet werden, dass für diese Kombinationen die Depletion-Wechselwirkungen schwächer ausfallen müssen, als in einem analogen Harte-Kugel-System. Dies kann auf eine Interaktion zwischen den gebundenen Polymerketten auf der Mikrogeloberfläche und dem freien Polymer zurückgeführt werden. Dies wurde bereits von mehreren Gruppen gezeigt und es existieren theoretische Modelle, um diesen Effekt zu berechnen. [82, 86, 88] Für eine quantitative Bestimmung der Abschwächung wäre es hilfreich,  $B_2$  experimentell zu bestimmen. Dies wäre z. B. mit Kleinwinkellichtstreuexperimenten möglich. [157] Darüber hinaus könnten die Aggregationsexperimente bei weiteren Kolloidvolumenbrüchen durchgeführt werden, um zu überprüfen, inwieweit die Volumenbruchabhängigkeit von  $c_{flock}$  mit der aus der Literatur übereinstimmt. Zudem wäre eine Bestimmung der Gellinie bei höheren Volumenbrüchen denkbar. Dies ermöglicht den Vergleich mit den Arbeiten von C. Stilke<sup>[48]</sup> und kann einen Einblick liefern, inwieweit die Bimodalität der üblicherweise im Arbeitskreis eingesetzten Kolloiddispersionen eine Rolle spielt.

Eine Untersuchung der gebildeten Aggregate mittels SLS konnte zudem zeigen, dass die Struktur der Aggregate der 1:10-vernetzten Partikel mit der aus der Literatur bekannten Struktur für harte Kugeln übereinstimmt. [89] Für die 1:50 vernetzten Partikel stellte sich heraus, dass deren Aggregate dichter gepackt sind, als es von einer äquivalenten harten Kugel zu erwarten wäre. Da ein Entquellen der Partikel von S. Burger im Rahmen ihrer Dissertation bereits ausgeschlossen werden konnte, [28] muss eine mögliche Überlappung oder eine Verformung der Partikel in Betracht gezogen werden. Die Erhöhung des osmotischen Drucks durch die Polymerzugabe scheint dazu zu führen, dass die Kolloidpartikel dichter gepackt werden, als es ohne freies Polymer der Fall wäre. Dieser Umstand kann auch erklären, warum es S. Burger möglich war, in ihrer Dissertation fluide Proben mit Volumenbrüchen oberhalb der dichtesten Kugelpackung herzustellen.

## A. Anhang

## A.1. Verwendete Akronyme der Partikelbenennung

Zur Identifikation der verwendeten Teilchensysteme sind in Tab. A.1 Die zur Benennung der Partikel verwendete Akronyme ihren Labor-Bezeichnungen gegenübergestellt. Die Akronyme setzen sich aus dem ungefähren Radius und dem Vernetzungsgrad zusammen. So bezeichnet z.B. das Akronym "P250-10" 1:10 vernetzte Polystyrol-Mikrogele mit einem Radius von ungefähr 250 nm. Von der Sorte P250-75 gibt es wiederum vier Varianten. Dabei handelt es sich um einen Ansatz mit 20 g (ohne Suffix) und einen Ansatz mit 18 g ("-z"), für den die selbe Zutropfgeschwindigkeit wie für alle anderen Synthesen verwendet wurde. Zusätzlich wurde bei einem Ansatz die Zutropfgeschwindigkeit halbiert ("-z2"), sowie eine Batchsynthese ("-b") durchgeführt.

Tab. A.1.: Akronyme und Laborbezeichnungen der verwendeten Partikelsorten nach Größe.

Akronym	Labcode	Akronym	Labcode
P150-10	MS70	P280-10	MS132
P150-50	MS73	P280-50	MS107
P150-100	MS139		
P180-10	MS59	P250-10	MS142
P180-25	MS100	P250-25	MS146
P180-50	MS33	P250-50	MS96
P180-75	MS102	P250-75	MS147
P180-100	MS101	P250-75-z	MS187
		P250-75-z2	MS188
		P250-75-b	MS184
		P250-100	MS154

## A.2. Übersicht der Charakterisierung

Tab. A.2.: DLS-/SLS- und TEM-Parameter der ungequollenen Wasserproben. Alle Radien sind in nm,  $\sigma_R$  und  $n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^{\circ}\mathrm{C}}$  sind einheitenlos.

		D #				20.00
	$R_{TEM}^*$	$R_{Mie}^{\#}$	$R_H$	$\sigma_{R,TEM}$	${\sigma_{R,Mie}}^{\dagger}$	$n_{403\mathrm{nm}}^{20^{\circ}\mathrm{C}}$ ‡
P150-10	104	$102\pm2$	$111\pm2$	0.03	$0.059 \pm 0.003$	$1.71 \pm 0.01$
P150-50	88	$77\pm2$	$87\pm2$	0.04	$0.04^{1}$	$2.19 \pm 0.02$
P150-100	70	$63 \pm 2$	$74 \pm 3$	0.09	$0.09^{^1}$	$2.66 \pm 0.04$
P180-10	122	$126 \pm 3$	$138 \pm 3$	0.05	$0.061 \pm 0.005$	$1.72 \pm 0.01$
P180-25	112	$108\pm3$	$118\pm3$	0.05	$0.067 \pm 0.002$	$2.16 \pm 0.02$
P180-50	99	$95 \pm 3$	$106\pm3$	0.03	$0.069 \pm 0.001$	$1.74 \pm 0.01$
P180-75	95	$94 \pm 3$	$106\pm3$	0.06	$0.065 \pm 0.001$	$1.69 \pm 0.01$
P180-100	71	$77 \pm 3$	$86 \pm 3$	0.09	$0.056 \pm 0.003$	$1.45 \pm 0.04$
P250-10	170	$162\pm2$	$178 \pm 4$	0.05	$0.054 \pm 0.001$	$1.63 \pm 0.01$
P250-25	153	$148\pm3$	$160\pm4$	0.04	$0.054 \pm 0.006$	$1.64 \pm 0.01$
P250-50	143	$141\pm3$	$153\pm3$	0.04	$0.048 \pm 0.007$	$1.63 \pm 0.01$
P250-75	104	$104 \pm 3$	$118\pm2$	0.05	$0.079 \pm 0.003$	$1.99 \pm 0.01$
P250-100	99	$99 \pm 2$	$115 \pm 2$	0.06	$0.057 \pm 0.002$	$1.65 \pm 0.01$
P280-10	229	$215 \pm 3$	$234\pm5$	0.05	$0.061 \pm 0.002$	$1.65 \pm 0.01$
P280-50	173	$162\pm3$	$177\pm4$	0.04	$0.053 \pm 0.003$	$1.67 \pm 0.01$
P250-75-b	106	$107 \pm 3$	$120 \pm 2$	0.04	$0.077 \pm 0.003$	$1.54 \pm 0.01$
P250-75-z	111	$111\pm3$	$126\pm2$	0.06	$0.041 \pm 0.001$	$1.63 \pm 0.01$
P250-75-z2	115	$109 \pm 3$	$124 \pm 2$	0.06	$0.056 \pm 0.001$	$1.65 \pm 0.01$

 $<sup>^{\</sup>ast}$ Radius und relative Standardabweichung aus der Auszählung von 100 Partikeln.

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Mittlerer Radius aus einer Variation des Brechungsindex im Bereich  $1.640 \le n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^{\circ}\mathrm{C}} \le 1.646$ .

 $<sup>^\</sup>dagger$  Polydispersität aus einer Variation des Brechungsindex im Bereich  $1.640 \leq n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^\circ\mathrm{C}} \leq 1.646.$ 

 $<sup>^{\</sup>ddagger}$  Brechungsindex aus einer Anpassung mit  $n_{403\,\mathrm{nm}}^{20\,^{\circ}\mathrm{C}}$  als freiem Parameter .

 $<sup>^1</sup>$  Da sich kein Minimum im Messfenster befand wurde  $\sigma_{R,TEM}$  verwendet.

#### A.2. ÜBERSICHT DER CHARAKTERISIERUNG

Tab. A.3.: Parameter der Charakterisierung des Phasenverhaltens der PS-Mikrogele in 2-EN.

	${\phi_{u,f}}^*$	${\phi_{u,m}}^*$	${Q_{HS}}^{\#}$	$Q_{Poly}^{\dagger}$	$\sigma_R^{\dagger}$
P150-10	$0.217 \pm 0.002$	$0.234 \pm 0.002$	$2.28 \pm 0.02$	$2.35 \pm 0.02$	0.06
P150-50	$0.0845\pm0.0005$	$0.0913 \pm 0.0005$	$5.84 \pm 0.03$	$6.04 \pm 0.03$	0.06
P150-100	$0.0655\pm0.001$	$0.0685\pm0.001$	$7.55 \pm 0.15$	_1	
P250-10	$0.1619 \pm 0.0005$	$0.1796 \pm 0.0004$	$3.05 \pm 0.01$	$3.17 \pm 0.01$	0.07
P250-25	$0.1184 \pm 0.0005$	$0.1239 \pm 0.0005$	$4.17 \pm 0.02$	_2	
P250-50	$0.0902 \pm 0.0005$	$0.0996 \pm 0.0005$	$5.46 \pm 0.07$	$5.4 \pm 0.07$	0.02
P250-75	$0.0379 \pm 0.0005$	$0.0417 \pm 0.001$	$12.83 \pm 0.2$	_1	
P250-100	_3	-3 -	$14 \pm 2^{^{3}}$	_3	
P280-10	3 -	3 -	$2.1 \pm 0.2^{^3}$	_3	
P280-50	$0.091\pm0.0005$	$0.1006 \pm 0.0005$	$5.43 \pm 0.03$	$5.45 \pm 0.04$	0.03

 $<sup>^*</sup>$  Gefrier-  $(\phi_{u,f}),$ bzw. Schmelzvolumenbruch  $(\phi_{u,m})$ auf der ungequollenen Volumenbruchskala.

 $<sup>^{\#}</sup>$  Quellungsgrad, erhalten aus der Skalierung von  $\phi_{u,f}$  auf 0.494 ( $\phi_f$  für harte Kugeln).

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Quellungsgrad aus dem Vergleich mit Simulationen für polydisperse harte Kugeln,  $\sigma_R$  gibt die Polydispersität mit der besten Übereinstimmung an.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Aufgrund des schmalen Koexistenzbereiches relativ zu dessen Fehler war eine Polydispersitätsabschätzung nicht möglich.

 $<sup>^2</sup>$  Der Koexistenzbereich erwies sich als zu schmal, vgl. Diskussion in Kap. 4.1.3.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Im Rahmen dieser Dissertation war es nicht möglich kristallisierende Proben herzustellen. Der Quellungsgrad entstammt einer Analyse des Strukturfaktors als Funktion des Volumenbruchs. Siehe Kap. 4.1.5 sowie Diskussion in Kap. 4.1.3.

Tab. A.4.: Parameter der gequollenen	Partikel in	Toluol und	2-EN.	Alle	Radien	sind in	nm,
$\sigma_R$ ist einheitenlos.							

	$R_H(Tol)^*$	$R_H(2\text{-EN})^\#$	$R_{SLS}(Tol)^{\dagger}$	$\sigma_{R,SLS}$ $\S$	$R_{eff}$ §
P150-10	$143\pm2$	$137\pm2$	$132\pm2$	$0.072 \pm 0.002$	$142\pm2$
P150-50	$143\pm1$	$134\pm2$	$128\pm2$	$0.05.8 \pm 0.001$	$147\pm2$
P150-100	$134 \pm 1$	$142\pm2$	$128 \pm 10^{17 \pm}$	$^{-5}0.096 \pm 0.001$	$136 \pm 2$
P180-10	$172\pm7^a$	$165 \pm 4^a$	$166 \pm 4^a$	$0.054 \pm -a$	$168 \pm 2^{b}$
P180-25	$165\pm4^a$	$160\pm4^a$	$156\pm3^a$	$0.052\pm\text{-}^a$	$160\pm2^b$
P180-50	$168\pm2$	$155\pm2^c$	$150\pm4$	$0.056 \pm 0.001$	$165\pm2^b$
P180-75	$156\pm3^a$	$160\pm4^a$	$170 \pm 5^{22 \pm 5}$	$^{5}$ , $6.063 \pm -a$	$169\pm2^b$
P180-100	$152\pm2$	$155\pm2^c$	$146 \pm 10^{15 \pm}$	$^{-5}0.079 \pm 0.001$	$149 \pm 2^b$
P250-10	$243 \pm 3$	$228 \pm 2$	$230\pm5$	$0.072 \pm 0.002$	$243 \pm 5$
P250-25	$247\pm6$	$243\pm2$	$223\pm5$	$0.074 \pm 0.003$	$252\pm5$
P250-50	$248\pm3$	$245\pm2$	$239\pm2$	$0.041 \pm 0.001$	$265\pm5$
P250-75	$240\pm4$	$244\pm7$	$234 \pm 10^{43 \pm}$	$^{-5}0.155 \pm 0.001$	$241 \pm 5$
P250-100	$249 \pm 4$	$225 \pm 2$	$240 \pm 10^{40 \pm}$	$^{-5}0.127 \pm 0.005$	$242 \pm 5$
P280-10	$300\pm10$	$288 \pm 8$	$281 \pm 8^{178 \pm}$	$^{3}0.057 \pm 0.001$	$292 \pm 8$
P280-50	$286\pm7$	$278 \pm 3$	$277\pm4$	$0.027 \pm 0.001$	$307 \pm 5$

<sup>\*</sup> Hydrodynamische Radien in Toluol gemäß Kap. 4.1.2 und Anhang A.10.

<sup>#</sup> Hydrodynamische Radien in 2-EN gemäß Kap. 4.1.6 und Anhang A.16.

 $<sup>^{\</sup>dagger}$  Radien aus der Formfaktoranalyse in Toluol gemäß Kap. 4.1.2. Bei Partikeln, die nach dem Fuzzy-Sphere-Modell ausgewertet wurden, ist der Gesamtradius  $R+2\sigma_{surf}$  angegeben (vgl. Kap. 2.6.1). Die hochgestellte Zahl entspricht dann der Fuzzyness (in nm). P280-10 wurde als Kern-Schale-Teilchen angepasst. Die hochgestellte Zahl entspricht dem Kerndurchmesser.

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup> Polydispersität der Formfaktoranpassung in Toluol.

<sup>§</sup> Effektiver Harte-Kugel-Radius aus dem Vergleich der Lage des Strukturfaktormaximum mit der Vorhersage für monodisperse harte Kugeln gemäß Kap. 4.1.5 und Anhang A.15.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Entnommen aus [142].

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Entnommen aus [29].

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Bestimmt an einer Probe mit  $\phi < 0.005$  im Winkelbereich  $45\,^{\circ} < \theta < 120\,^{\circ}$ .

#### A.2. ÜBERSICHT DER CHARAKTERISIERUNG

Tab. A.5.: Wechselwirkungsparameter n nach Kap. 2.9. Die Werte wurden aus den Auftragungen der rhelogischen Messungen in Anhang A.14 bestimmt.

Partikelsystem	n
P150-10	$99 \pm 15$
P150-50	$39 \pm 3$
P150-100	$27\pm3$
P250-10	$63 \pm 3$
P250-25	$48 \pm 6$
P250-50	$39 \pm 6$
P250-75	$27\pm3$
P280-10	$111 \pm 24$
P280-50	$42 \pm 6$

Aufgrund der in Kap. 4.1.3 diskutierten Probleme der Quellungsgradbestimmung war es für das System P250-100 nicht möglich, den Wechselwirkungsparameter zu bestimmen.

## A.3. Einwaagen der Synthesen

Tab. A.6.: Einwaagen der Synthesen der PS-Mikrogele.

Probenbezeichnung	P150-10	P150-50	P150-100	P280-10	P280-50
Vernetzungsgrad	1:10	1:50	1:100	1:10	1:50
Labcode	MS70	MS73 <sup>#</sup>	MS139	MS132	MS107
$Styrol\ [g]$	13.2	18.0	18.1	20.0	24.0
[mmol]	127	173	174	192	230
DIPB [g]	1.01	0.280	0.139	1.52	0.367
[mmol]	6.35	1.77	0.88	9.61	2.32
$\mathrm{K_2S_2O_8}\;[g]$	0.100	0.201	0.200	0.101	0.129
[mmol]	0.371	0.743	0.741	0.374	0.476
SDS $[g]$	0.126	0.445	0.560	0.0203	0.0192
[mmol]	0.438	1.54	1.94	0.0704	0.0666
$NaHCO_3$ [g]	0.0608	0.1205	0.1406	0.0701	0.0701
[mmol]	0.724	1.435	1.674	0.835	0.835
$Wasser [g]^*$	350 + 50	350 + 50	350 + 50	175 + 50	350 + 50
	P250-10	P250-25	P250-50	P250-75	P250-100
Vernetzungsgrad	P250-10 1:10	P250-25 1:25	P250-50 1:50	P250-75 1:75	P250-100 1:100
Vernetzungsgrad $Labcode$					
	1:10	1:25	1:50	1:75	1:100
Labcode	1:10 MS142	1:25 MS146	1:50 MS96	1:75 MS147	1:100 MS154
$\frac{Labcode}{Styrol \ [g]}$	1:10 MS142 24.0	1:25 MS146 20.0	1:50 MS96 18.1	1:75 MS147 20.0	1:100 MS154 20.0
	1:10 MS142 24.0 231	1:25 MS146 20.0 192	1:50 MS96 18.1 174	1:75 MS147 20.0 192	1:100 MS154 20.0 192
	1:10 MS142 24.0 231 1.82	1:25 MS146 20.0 192 0.610	1:50 MS96 18.1 174 0.270	1:75 MS147 20.0 192 0.206	1:100 MS154 20.0 192 0.153
Labcode $Styrol [g]$ $[mmol]$ $DIPB [g]$ $[mmol]$	1:10 MS142 24.0 231 1.82 11.5	1:25 MS146 20.0 192 0.610 3.86	1:50 MS96 18.1 174 0.270 1.71	1:75 MS147 20.0 192 0.206 1.30	1:100 MS154 20.0 192 0.153 0.969
$Labcode$ $Styrol [g]$ $[mmol]$ $DIPB [g]$ $[mmol]$ $K_2S_2O_8 [g]$	1:10 MS142 24.0 231 1.82 11.5 0.130	1:25 MS146 20.0 192 0.610 3.86 0.131	1:50 MS96 18.1 174 0.270 1.71 0.130	1:75 MS147 20.0 192 0.206 1.30 0.131	1:100 MS154 20.0 192 0.153 0.969 0.131
$Labcode$ $Styrol [g]$ $[mmol]$ $DIPB [g]$ $[mmol]$ $K_2S_2O_8 [g]$ $[mmol]$	1:10 MS142 24.0 231 1.82 11.5 0.130 0.480	1:25 MS146 20.0 192 0.610 3.86 0.131 0.485	1:50 MS96 18.1 174 0.270 1.71 0.130 0.480	1:75 MS147 20.0 192 0.206 1.30 0.131 0.483	1:100 MS154 20.0 192 0.153 0.969 0.131 0.483
$Labcode$ $Styrol [g]$ $[mmol]$ $DIPB [g]$ $[mmol]$ $K_2S_2O_8 [g]$ $[mmol]$ $SDS[g]$	1:10 MS142 24.0 231 1.82 11.5 0.130 0.480 0.0147	1:25 MS146 20.0 192 0.610 3.86 0.131 0.485 0.0499	1:50 MS96 18.1 174 0.270 1.71 0.130 0.480 0.0402	1:75 MS147 20.0 192 0.206 1.30 0.131 0.483 0.212	1:100 MS154 20.0 192 0.153 0.969 0.131 0.483 0.251
$Labcode$ $Styrol [g]$ $[mmol]$ $DIPB [g]$ $[mmol]$ $K_2S_2O_8 [g]$ $[mmol]$ $SDS[g]$ $[mmol]$	1:10 MS142 24.0 231 1.82 11.5 0.130 0.480 0.0147 0.0510	1:25 MS146 20.0 192 0.610 3.86 0.131 0.485 0.0499 0.173	1:50 MS96 18.1 174 0.270 1.71 0.130 0.480 0.0402 0.139	1:75 MS147 20.0 192 0.206 1.30 0.131 0.483 0.212 0.734	1:100 MS154 20.0 192 0.153 0.969 0.131 0.483 0.251 0.871

 $<sup>^*</sup>$  Der Initiator  $\rm K_2S_2O_8$  wurde in ca.  $50\,\rm g$  Wasser gelöst und dann zugegeben.

 $<sup>^{\#}</sup>$  MS73 wurde als Batchsynthese hergestellt.

Tab. A.7.: Einwaagen der Synthesen der Vergleichssynthesen zu P250-75 mit unterschiedlicher Reaktionsführung.

	P250-75-b	P250-75-z	P250-75-z2
Reaktion stype	Batch	2 h Zulauf	4 h Zulauf
Labcode	MS184	MS187	MS188
Styrol [g]	18.0	18.0	18.0
[mmol]	173	173	173
DIPB [g]	0.182	0.182	0.183
[mmol]	1.15	1.15	1.15
$K_2S_2O_8[g]$	0.130	0.130	0.132
[mmol]	0.482	0.482	0.487
SDS $[g]$	0.200	0.201	0.200
[mmol]	0.692	0.697	0.693
$NaHCO_3$ [g]	0.0952	0.0907	0.0901
[mmol]	1.13	1.08	1.07
$Wasser [g]^*$	350 + 50	350 + 50	350 + 50

 $<sup>^{\</sup>ast}$  Der Initiator  $K_2S_2O_8$  wurde in ca. 50 g Wasser gelöst und dann zugegeben.

## A.4. Kalibrierung der 3D-DLS-Anlage

Die nachfolgende Abb. A.1 zeigt die Lösungsmittelmessung sowie die Messung zur Bestimmung des Intercepts einer mehrfachstreufreien Probe in Toluol bei  $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ . Die Werte der Anpassungen sind in Kap. 3.6.3 tabelliert.

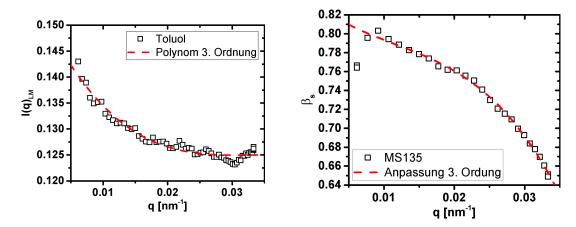


Abb. A.1.: Lösungsmittel- (links) und Interceptmessung (rechts) zur mehrfachstreufreien SLS-Messung. Als Lösungsmittel kam Toluol zum Einsatz ( $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ ). Die Parameter der gezeigten Anpassungen können Kap. 3.6.3 entnommen werden.

Der Anstieg der Lösungsmittelintensität bei kleinen q-Werten ist auf Streuung durch die Küvette und kleine Mengen an Staub in der Küvette und im Indexmatchbad zurückzuführen.

#### A.5. Beispiele für unvollständige Homogenisierung

Wie M. Wiemann und C. Stilke bereits zeigen konnten, ist für eine Homogenisierung der PS-Mikrogele eine Ultraschallbehandlung notwendig. [29, 48] Wird diese nicht durchgeführt oder ist sie nicht ausreichend stark, kann es zu systematischen Fehlern bei der Charakterisierung der Partikel kommen. So konnten Wiemann und Stilke bereits zeigen, dass ohne ausreichende Ultraschallbehandlung Messartefakte im Formfaktor auftreten, die dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Intensitätsverläufen von aggregierten Proben entsprechen. M. Franke konnte zudem zeigen, dass für nicht ausreichend homogenisierte Proben keine Kristallisation beobachtet werden kann, bzw. es erst bei sehr hohen Volumenbrüchen zur Kristallisation kommt. [62] Wie Abb. A.2 am Beispiel der Partikelsorte P250-25 zeigt, führt eine nicht ausreichende Homogenisierung auch zu systematischen Fehlern bei rheologischen Messungen und zu einer Fehleinschätzung der Wechselwirkungen.

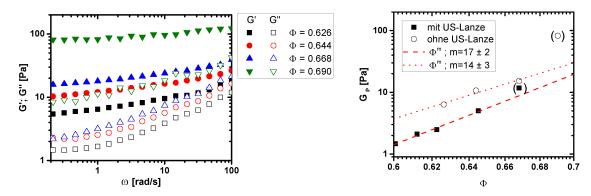


Abb. A.2.: Rheologische Messungen an nicht ausreichend homogenisierten Proben von P250-25. Links: Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') über den gesamten gemessenen Frequenzbereich. Rechts: Volumenbruchabhängigkeit des daraus erhaltenen Plateaumoduls im Vergleich zu homogenen Proben. US-Lanze bezieht sich auf die in Kap. 3.4 beschriebene Behandlung der Stammdispersionen mit einer Ultraschalllanze.

Die nachfolgende Abbildung Abb. A.3 zeigt zudem am Beispiel des Systems P250-100, dass die bei unvollständiger Homogenisierung zurückbleibenden Aggregate auch die  $D_0$ -Bestimmung verfälschen. Der systematische Fehler ist dabei nicht direkt ersichtlich.

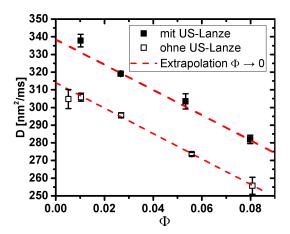


Abb. A.3.: Einfluss der unvollständige Homogenisierung auf die  $D_0$ -Bestimmung. Die gezeigten Proben wurden aus der selben konzentrierten Stammdispersionen hergestellt. "ohne US-Lanze" sind Proben die vor der in Kap. 3.4 beschriebenen Behandlung mit einer Ultraschalllanze entnommen wurden, "mit US-Lanze" danach.

Da die Homogenisierung vor allem bei konzentrierten Proben mit  $\phi > 0.5$  ein Problem darstellt, empfiehlt es sich nach Herstellung einer entsprechenden Stammdispersion, eine verdünnte Probe zur  $D_0$ -Bestimmung herzustellen und das Ergebnis mit dem einer direkt eingewogen Probe zu vergleichen. Letztere sollte leichter zu homogenisieren und daher aggregatfrei sein. Dies ist wichtig, da die systematischen Fehler durch die verbleibenden Aggregate nicht aus den Messungen ersichtlich sind.

## A.6. Formfaktoranpassungen der ungequollenen Proben

Die folgende Abb. A.4 beinhaltet die Anpassungen der Formfaktoren gemäß Mie-Theorie der Partikel der 150 nm- und der 250 nm-Reihe. Die Anpassungsparameter befinden sich in der Übersichtstabelle der Charakterisierung der Wasserproben (Tab. A.2) in Anhang A.2. Die Partikel der 180 nm- und 280 nm-Reihe wurden bereits in Kap. 4.1.1, Abb. 4.2 gezeigt.

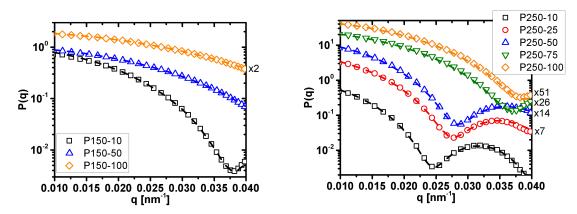


Abb. A.4.: Formfaktoren der PS-Mikrogele in Wasser für die 150 nm-Reihe (links) und 250 nm-Reihe (rechts). Für eine bessere Übersicht wurden die Kurven durch Multiplikation mit einem Faktor entlang der y-Achse verschoben. Symbole: Bei  $\lambda = 403$  nm gemessene Streukurven, Linien: Anpassungen gemäß Mie-Theorie (Anpassungsparameter siehe Tab. A.2 in Anhang A.2).

## A.7. RDG-Anpassungen wässriger Proben

Zur Veranschaulichung des Einflusses des Brechungsindexunterschiedes bei wässrigen Proben auf das Streubild wurden neben den in Kap. 4.1.1 gezeigten Anpassungen nach der Mie-Theorie für die 1:10-vernetzten Partikel auch RDG-Anpassungen um das erste Minimum berechnet. Diese werden in Abb. A.5 gezeigt. Die nachfolgende Tab. A.8 stellt die Ergebnisse nach der RDG-Theorie den Werten der Mie-Theorie gegenüber.

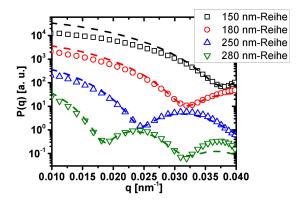


Abb. A.5.: Formfaktoren wässriger Proben der 1:10-vernetzten Partikel der Vernetzungsgradreihe. Die gestrichelten Linien entsprechen Anpassungen nach der RDG-Theorie. Die Anpassungsparameter können Tab. A.8 entnommen werden.

Tab. A.8.: Vergleich der Radien und Polydispersitäten nach RDG- und Mie-Theorie.

System	$R_{Mie}[nm]$	$\sigma_{R,Mie}$	$R_{RDG}[nm]$	$\sigma_{R,RDG}$	$R_{Mie}/R_{RDG}$	$\frac{4\pi R}{\lambda} \left( \frac{n_P}{n_s} - 1 \right)$
P150-10	$102\pm2$	0.059	$118\pm1$	0.064	0.86	0.71
P180-10	$126\pm3$	0.061	$140\pm1$	0.073	0.90	0.88
P250-10	$162\pm2$	0.054	$182\pm1$	0.076	0.89	1.1
P280-10	$215\pm3$	0.041	$240\pm1$	0.072	0.90	1.5

#### A.8. Hydrodynamische Radien der Wasserproben

Die nachfolgende Abb. A.6 zeigt die mittels 3D-DLS gemessenen hydrodynamischen Radien, die in Kap. 4.1.1 diskutiert wurden. Die gemittelten  $R_H$  befinden sich in Anhang A.2, zusammen mit den übrigen Radien der Charakterisierung in Wasser.

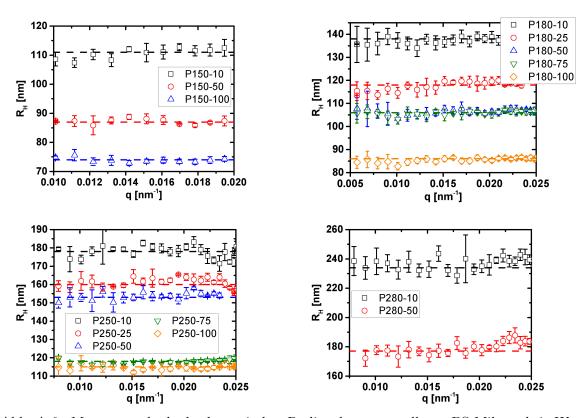


Abb. A.6.: Messungen der hydrodynamischen Radien der ungequollenen PS-Mikrogele in Wasser. Die offenen Symbole entsprechen den gemessen Radien, die gestrichelte Linie gibt deren Mittelung an (vgl. Tab. A.2 in Anhang A.2).

#### A.9. Formfaktoren der 150 nm-Reihe in Toluol

Die folgende Abbildung A.7 zeigt die Formfaktoren der 150 nm-Reihe in Toluol zusammen mit den dazugehörigen Anpassungen als polydisperse homogene Kugeln. Die Abbildung konnte aus Gründen der Übersichtlichkeit in Kapitel 4.1.2 nicht gezeigt werden.

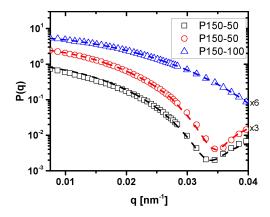


Abb. A.7.: Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen der 150 nm-Reihe. Die Symbole entsprechen experimentellen Daten bei  $\lambda=405\,\mathrm{nm}$  und 633 nm in Toluol, die gestrichelte Linien entsprechen Anpassungen nach dem Modell polydisperser homogener Kugeln (Anpassungsparameter siehe Anhang A.2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Formfaktor durch Multiplikation mit der angegebenen Konstanten entlang der Ordinate verschoben.

## A.10. Hydrodynamischen Radien der gequollenen Partikel in Toluol

Im folgenden sind die  $R_H$ -Messungen in Toluol zusammengestellt. Die Werte werden in Kap. 4.1.2 zusammen mit den Formfaktormessungen diskutiert. Die aus den Auftragungen gewonnenen  $R_H$  können der Gesamtübersicht in Anhang A.2 entnommen werden.

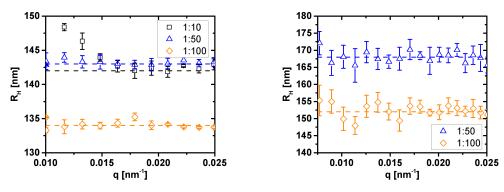


Abb. A.8.: Messungen der hydrodynamischen Radien der Partikel der 150 nm- (links) und 180 nm-Reihe (rechts). Die offenen Symbole entsprechen den gemessen Radien, die gestrichelte Linie gibt deren Mittelung an (Werte siehe Anhang A.2).

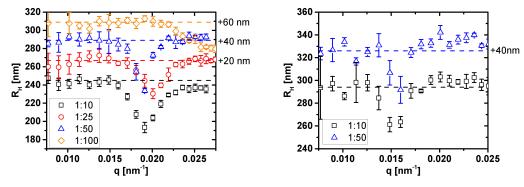


Abb. A.9.: Messungen der hydrodynamischen Radien der Partikel der 150 nm- (links) und 180 nm-Reihe (rechts). Die offenen Symbole entsprechen den gemessen Radien, die gestrichelte Linie gibt deren Mittelung an (Werte siehe Anhang A.2). Für eine bessere Übersicht wurden die Kurven mit dem angegebenen Wert gegeneinander verschoben.

## A.11. Berechnung des Quellungsgrads im Kern-Schale-Modell

Im Folgenden soll aus den in Kap. 4.1.2 Gl. 4.1 verwendeten Anpassungsparametern des Kern-Schale Modells der Quellungsgrad  $Q_{Kern}$  des Kerns, bzw.  $Q_{Schale}$  für die Schale hergeleitet werden. Diese Ableitung ist möglich unter der Annahme, dass der Brechungsindexunterschied zwischen Monomer und Vernetzer vernachlässigbar ist (d. h. das ungequollene Partikel besitzt überall denselben Brechungsindex) und dass sich der Brechungsindex des gequollenen Materials aus dem Brechungsindex des ungequollenen Materials  $n_u$ , dem Brechungsindex des Lösungsmittels  $n_{LM}$  sowie dem Polymervolumenbruch  $\phi_{Pol}$  im Partikel zusammensetzt als

$$n = n_u \phi_{Pol} + n_{LM} (1 - \phi_{Pol}), \tag{A.1}$$

wobei  $\phi_{Pol} = 1/Q$ . Die relevanten Größen sind in Abb. A.10 noch einmal zusammengestellt.

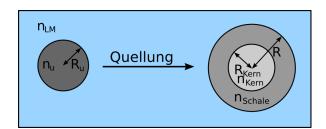


Abb. A.10.: Veranschaulichung des Kern-Schale-Modells mit den für die Herleitung des Quellungsgrad verwendeten Größen  $(n_u/R_u)$ : Brechungsindex/Radius des ungequollenen Partikels,  $n_{LM}$ : Brechungsindex des Lösungsmittels,  $n_{Schale}$ : Brechungsindex der gequollenen Schale, R: Gesamtradius des gequollenen Partikel,  $n_{Kern}$  bzw.  $R_{Kern}$ : Brechungsindex bzw. Radius des gequollenen Kern).

Aus Gl. A.1 folgt für  $n_{Schale} - n_{LM}$  und  $n_{Kern} - n_{Schale}$ , dass

$$n_{Schale} - n_{LM} = \frac{1}{Q_{Schale}} n_u + \left(1 - \frac{1}{Q_{Schale}}\right) n_{LM} - n_{LM}$$
$$= \frac{1}{Q_{Schale}} (n_u - n_{LM}) \tag{A.2}$$

und

$$n_{Kern} - n_{Schale} = \left(\frac{1}{Q_{Kern}} n_u + \left(1 - \frac{1}{Q_{Kern}}\right) n_{LM}\right)$$

$$-\left(\frac{1}{Q_{Schale}} n_u + \left(1 - \frac{1}{Q_{Schale}}\right) n_{LM}\right)$$

$$= \left(\frac{1}{Q_{Kern}} - \frac{1}{Q_{Schale}}\right) \cdot (n_u - n_{LM}). \tag{A.3}$$

Mit der Definition von  $\Delta$  (Gl. 4.1) folgt daraus, dass

$$\frac{Q_{Schale}}{Q_{Kern}} = \frac{1}{\Delta} + 1. \tag{A.4}$$

Das Verhältnis  $\frac{Q_{Schale}}{Q_{Kern}}$  lässt sich auch aus den gequollenen und ungeqollenen Volumina  $V_{Kern}/V_{u,Kern}$  und  $V_{Schale}/V_{u,Schale}$  von Kern und Schale sowie dem Gesamtvolumen des ungequollen Partikels  $V_u$  bestimmen:

$$V_{u} = V_{u,Kern} + V_{u,Schale}$$

$$V_{u} = \frac{V_{Kern}}{Q_{Kern}} + \frac{V_{Schale}}{Q_{Schale}},$$
(A.5)

woraus nach weiterem Umformen

$$\frac{Q_{Schale}}{Q_{Kern}} = Q_{Schale} \frac{V_u}{V_{Kern}} - \frac{V_{Schale}}{V_{Kern}}$$
(A.6)

folgt. Aus Gl. A.4 und A.6 folgt somit:

$$Q_{Schale} = \left(\frac{1}{\Delta} + 1 + \frac{V_{Schale}}{V_{Kern}}\right) \frac{V_{Kern}}{V_u}$$

$$Q_{Kern} = Q_{Schale} \left(\frac{1}{\Delta} + 1\right)^{-1}.$$
(A.7)

Die Volumina lassen sich wiederum aus den Radien berechnen, wobei als  $R_u$  der Radius aus der Formfaktoranpassungen in Wasser mittels Mie-Theorie verwendet wurde.

# A.12. Vergleich der Reaktionskinetik von Batchsynthesen

Wie in Kap. 4.1.2 diskutiert, ist für die Steuerung der inneren Struktur der Partikel während der Zulaufpolymerisation das Verhältnis aus Reaktionsdauer und Zulaufdauer entscheidend. Wie am Beispiel der Systeme P150-50, P180-50, P250-50 und P280-50 gezeigt, kann für 1:50-vernetzte Partikel bei einer Zutropfzeit von 2h eine homogene Vernetzung der Partikel erreicht werden. Die Systeme P250-75-b und P250-75-z zeigten hingegen, dass sich bei 1:75-vernetzten Systemen mit  $R \approx 250\,\mathrm{nm}$  die Homogenität durch das Zutropfen verschlechtert. Um das Verhältnis zwischen Zutropfzeit und Reaktionsdauer abschätzen zu können, wurden Wiederholungssynthesen zu P250-75-b und P180-50 durchgeführt, wobei beide Synthsen als Batchpolymersitation durchgeführt wurden. Die verwendeten Einwaagen in Tab. A.9 zusammengestellt.

Tab. A.9.: Einwaagen der Batchsynthesen für 1:50 und 1:75 vernetzte PS-Mikrogele.

Vernetzungsgrad	1	1:50		1:75	
Labcode	MS	MS210		S209	
	m[g]	N[mmol]	m[g]	N[mmol]	
Styrol	18.003	173	18.002	173	
DIPB	0.273	1.72	0.183	1.16	
$\mathrm{K_2S_2O_8}\ [g]$	0.129	0.478	0.130	0.482	
SDS	0.243	0.843	0.200	0.693	
$NaHCO_3$ [g]	0.091	1.08	0.091	1.08	
$Wasser^*$	350 + 30	-	350 + 30	-	

Der Initiator  $K_2S_2O_8$  wurde in ca. 30 g Wasser gelöst und dann zugegeben.

Während der Reaktion wurden alle 30 min mit einer Kapillare Proben entnommen, mit  $3\times$  filtriertem Wasser verdünnt und mittels DLS in einem Winkelbereich von  $35\,^{\circ}-65\,^{\circ}$  in  $10\,^{\circ}$ -Schritten für je  $3\times120$  min gemessen. Die Messungen der 1:75 vernetzten Partikel erfolgten an der 3D-DLS-Anlage bei  $\lambda=532\,\mathrm{nm}$ , die Messung der 1:50-vernetzten Partikel an einer der ALV-Anlagen bei  $\lambda=633\,\mathrm{nm}$ . Die Auswahl der Anlagen richtete

sich dabei nach ihrer Verfügbarkeit. In Abb. A.11 sind die beiden Kinetiken aufgetragen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die hydrodynamischen Radien auf ihren finalen Wert normiert. Die Partikelgröße nach Reaktionsende ist in der Legende angegeben.

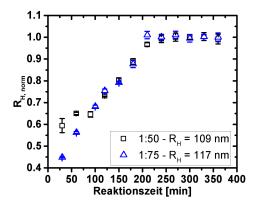


Abb. A.11.: Vergleich der Reaktionskinetik der Synthese von 1:50 und 1:75-vernetzten Partikel mittels Batchpolymersitation. Die hydrodynamischen Radien wurden für eine bessere Vergleichbarkeit auf den Wert am Reaktionsende normiert. Der finale Radius ist in der Legende angegeben.

In beiden Fällen ist nach ca. 200 min die endgültige Partikelgröße erreicht. Das Verhältnis aus Reaktionsdauer der Batchsynthese und der Zutropfzeit der Zulaufpolymerisation ist somit für P250-75-z und P180-50 vergleichbar und kann nicht Grund für die inhomogenere Vernetzung der 1:75-vernetzten Partikel sein. Ein nächster Schritt wäre es zu überprüfen, ob sich die Reaktionsdauer durch das Zutropfen ändert.

#### A.13. Phasendiagramme der übrigen Partikelsysteme

Im Nachfolgenden sind die Kristallisationskinetiken und Phasendiagramme der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Partikel zusammengestellt. Die Phasendiagramme der 180 nm-Reihe können mit Ausnahme des Systems P180-50 der Dissertation von M. Wiemann entnommen werden, [29] das System P180-50 entstammt der Dissertation von C. Stilke. [48] Das Phasendiagramm von P250-50 wurde bereits in Kap. 4.1.3, Abb. 4.17 gezeigt. Die Phasendiagramme der Systeme P150-10, P150-50, P250-25, P250-75 und P280-50 wurden von O. Thorwarth (TA am Institut für Physikalische Chemie) erstellt. Die Systeme P250-100 und P280-10 konnten im Rahmen dieser Dissertation nicht zur Kristallisation gebracht werden.

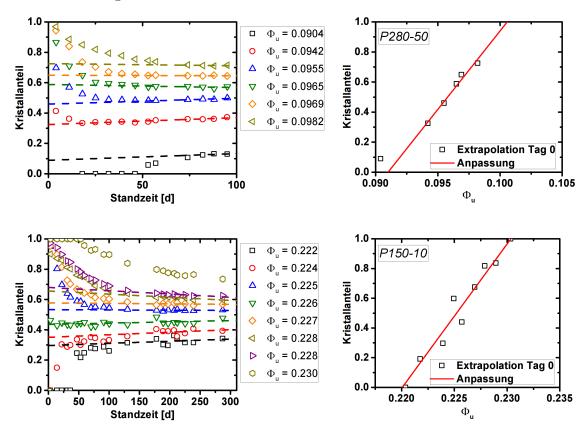


Abb. A.12.: Phasendiagramm des Systems P280-50/P150-10. Links: Anteil der kristallinen Phase als Funktion der Standzeit (in Tagen) nach dem Scherschmelzen der Proben. Die gestrichelten Linien entsprechen linearen Extrapolationen auf den theoretischen Kristallanteil am Tag 0. Rechts: Die aus der Extrapolation erhaltenen Kristallanteile als Funktion des ungequollenen Volumenbruches. Die durchgezogene Linie entspricht der Extrapolation des Koexistenzbereiches zur Bestimmung des ungequollenen Gefrier- und Schmelzvolumenbruch  $\phi_{f,u}$  bzw.  $\phi_{m,u}$ .

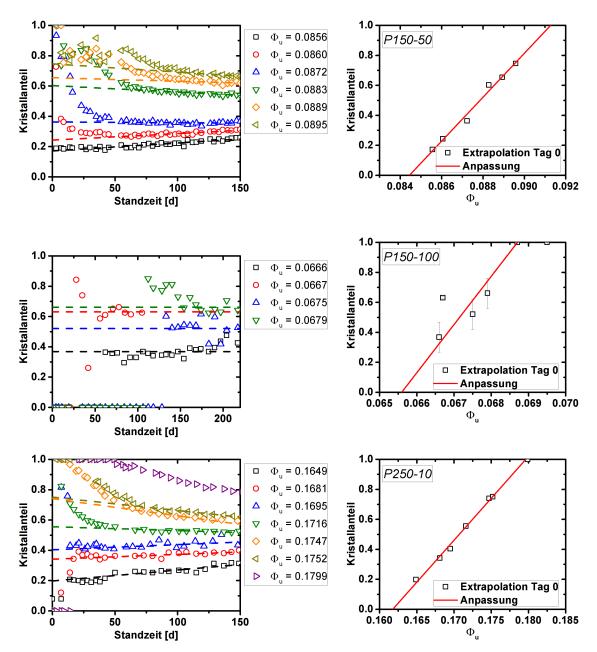


Abb. A.13.: Phasendiagramm der Systeme P150-50/100, P250-10 (von oben nach unten). Links: Anteil der kristallinen Phase als Funktion der Standzeit (in Tagen) nach dem Scherschmelzen der Proben. Die gestrichelten Linien entsprechen linearen Extrapolationen auf den theoretischen Kristallanteil am Tag 0. Rechts: Die aus der Extrapolation erhaltenen Kristallanteile als Funktion des ungequollenen Volumenbruches. Die durchgezogene Linie entspricht der Extrapolation des Koexistenzbereiches zur Bestimmung des ungequollenen Gefrier- und Schmelzvolumenbruch  $\phi_{f,u}$  bzw.  $\phi_{m,u}$ .

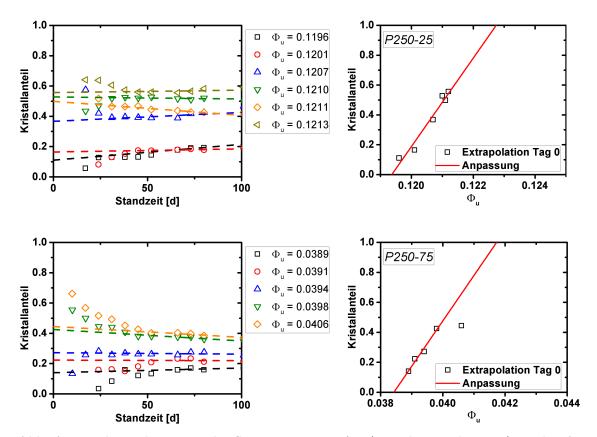


Abb. A.14.: Phasendiagramm der Systeme P250-25/75 (von oben nach unten). Links: Anteil der kristallinen Phase als Funktion der Standzeit (in Tagen) nach dem Scherschmelzen der Proben. Die gestrichelten Linien entsprechen linearen Extrapolationen auf den theoretischen Kristallanteil am Tag 0. Rechts: Die aus der Extrapolation erhaltenen Kristallanteile als Funktion des ungequollenen Volumenbruches. Die durchgezogene Linie entspricht der Extrapolation des Koexistenzbereiches zur Bestimmung des ungequollenen Gefrier- und Schmelzvolumenbruch  $\phi_{f,u}$  bzw.  $\phi_{m,u}$ .

#### A.14. Härtebestimmung der übrigen Partikelsysteme

In den nachfolgenden Abbildungen A.15 und A.16 können ergänzend zu Kap. 3.8 die Speicher- und Verlustmodule der übrigen Partikelsysteme gefunden werden. Zusätzlich ist die Volumenbruchabhängigkeit des Plateaumoduls und die dazugehörige Anpassung von  $\log G_P$  gegen  $\log \phi$  gezeigt. Messpunkte in Klammern wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt, da die entsprechenden Proben entweder kein glasartiges Verhalten aufwiesen oder eine ausreichende Homogenität nicht gewährleistet werden konnte (vgl. Kap. 3.8). Ersteres gilt für niedrige Volumenbrüche, letzteres für hohe. Aus den gezeigten Skalengesetzen kann über  $m=\frac{n}{3}+1$  der Wechselwirkungsparameter n bestimmt werden (vgl. Kap. 2.2.4 und 2.9). Die erhaltenen Parameter sind in der Gesamtübersicht in Anhang A.2 in Tab. A.5 zu finden.

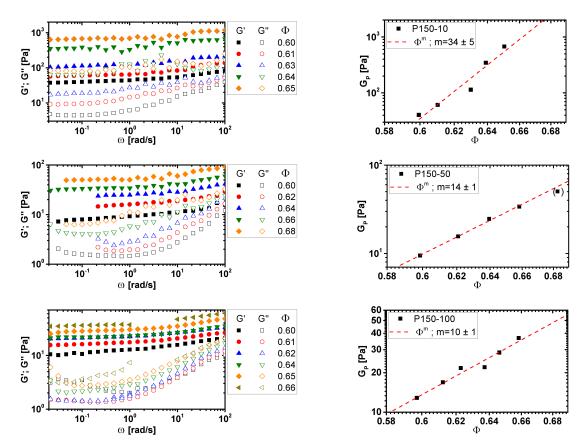


Abb. A.15.: Speicher- und Verlustmodul (links) sowie die Volumenbruchabhängigkeit des Plateau-Moduls (rechts). Die gestrichelte Linie entspricht einem Potenzgesetz mit Skalenfaktor m.

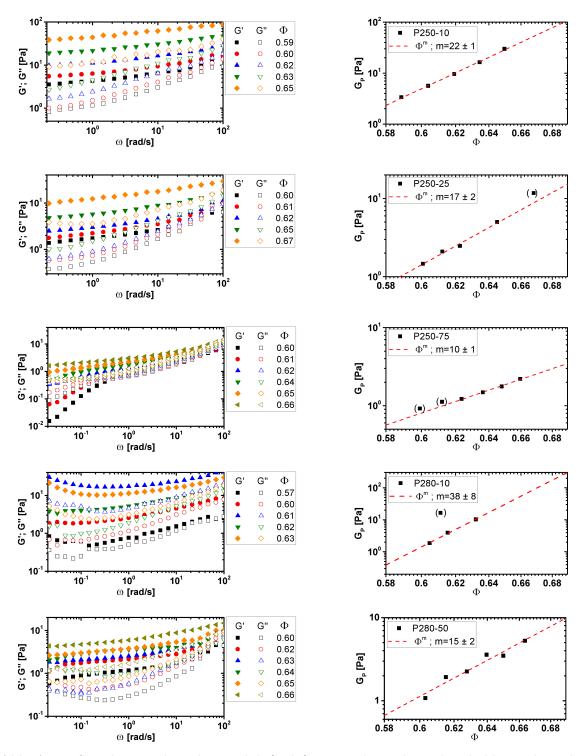


Abb. A.16.: Speicher- und Verlustmodul (links) sowie die Volumenbruchabhängigkeit des Plateau-Moduls (rechts) für die angegebenen Partikelsysteme. Die gestrichelte Linie entspricht einem Potenzgesetz mit Skalenfaktor m.

## A.15. $R_{\text{eff}}$ -Bestimmung der übrigen Partikelsysteme in 2-EN

Im Nachfolgenden sind die Strukturfaktoren sowie die Lage des Strukturfaktormaximum als Funktion des Volumenbruchs gezeigt, mit deren Hilfe in Kap. 4.1.5  $R_{eff}$  bestimmt wurde. Die Linien entsprechen berechneten Lagen für die angegebenen Polydispersitäten. Als Formfaktorprobe kam für alle Systeme, außer den 1:75 und 1:100-vernetzten, ein Volumenbruch von  $\phi \approx 0.005$  zum Einsatz. Aufgrund des geringen Kontrastes musste für die 1:75 und 1:100-vernetzten System  $\phi \approx 0.01$  verwendet werden. Für die 1:10-vernetzten Partikel musste, zur Berücksichtigung von Mehrfachstreuung, eine Konstante zu P(q) addiert werden.

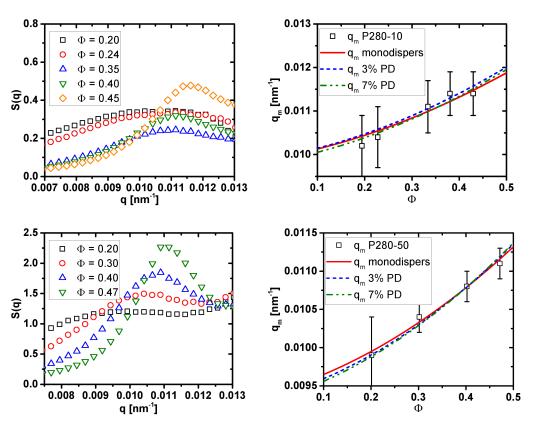


Abb. A.17.: Links: Strukturfaktoren des Systems P280-10, -50, Rechts: Lage des S(q)Maximum als Funktion des Volumenbruch. Legendenbeschreibung siehe Text.

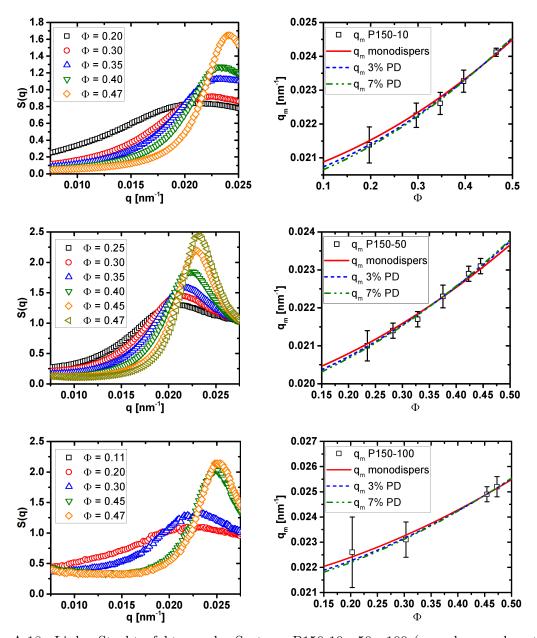


Abb. A.18.: Links: Strukturfaktoren der Systeme P150-10, -50, -100 (von oben nach unten), Rechts: Lage des S(q)-Maximum als Funktion des Volumenbruch. Legendenbeschreibung siehe Text.

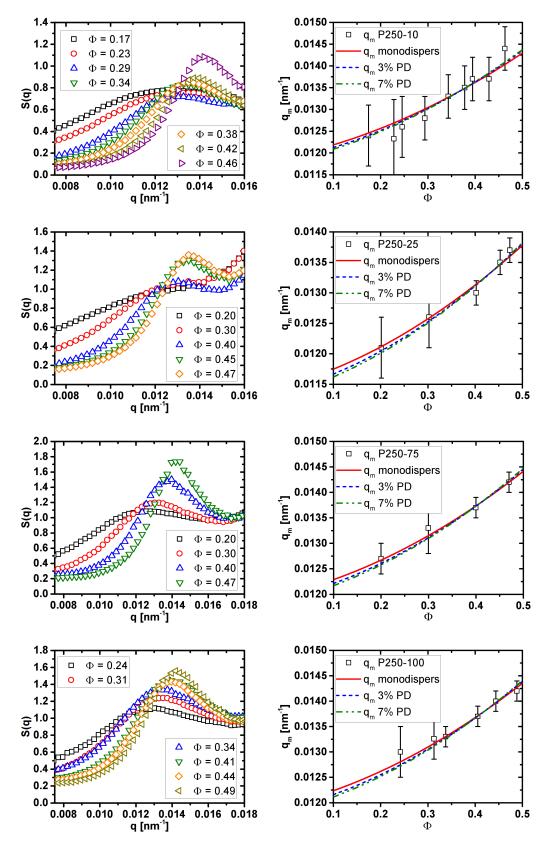


Abb. A.19.: Links: Strukturfaktoren der Systeme P250-10/25/75/100 (von oben nach unten), Rechts: Lage des S(q)-Maximum als Funktion des Volumenbruch. Legendenbeschreibung siehe Text.

# A.16. $D_0$ -Bestimmung der übrigen Partikelsysteme in 2-EN

Die Extrapolationen zur  $D_0$ -Bestimmung sind in der nachfolgenden Abb. A.20 gezeigt. Die Details der Bestimmung von  $D(\phi)$  können Kap. 4.1.6 entnommen werden.

 $D_0$  und die auf  $D_0$  normierten Steigungen der linearen Extrapolation von  $D(\phi)$  sind in der anschließenden Tab. A.10 zusammengestellt. Für monodisperse harte Kugeln gilt  $m/D_0 = 1.99$  (vgl. Kap. 2.7.2, Gl. 2.56). Zusätzlich ist in Tab. A.10 auch der aus  $D_0$  berechnete hydrodynamische Radius in 2-EN angeführt.

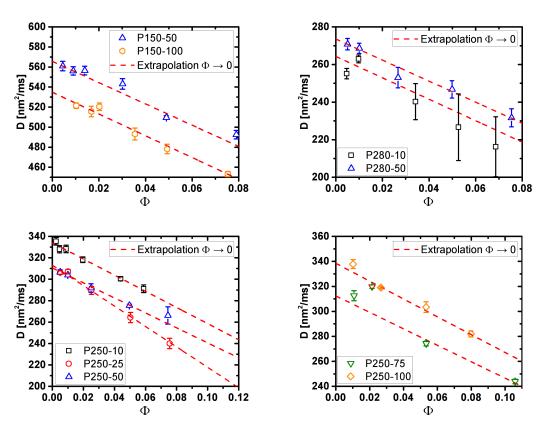


Abb. A.20.: Extrapolation der gemittelten D(q) zur Bestimmung von  $D_0$ . Die offenen Symbole entsprechen den experimentellen  $D(\phi)$  der angegebenen Systeme, die gestrichelten Linien geben die dazugehörigen linearen Anpassungen wieder. Die Werte der Anpassungen können Tab. A.10 entnommen werden.

### A.16. $D_0$ -BESTIMMUNG DER ÜBRIGEN PARTIKELSYSTEME IN 2-EN

Tab. A.10.: Ergebnisse der  $D_0$ -Bestimmung in 2-EN aus der linearen Anpassung gemäß  $D(\phi) = D_0 - m \cdot \phi.$ 

Partikelsystem	$D_0[nm^2/ms]$	$m/D_0$	$R_H[nm]$
P150-50	$566 \pm 6$	$1.9 \pm 0.2$	$134 \pm 2$
P150-100	$535\pm3$	$2.0 \pm 0.2$	$142\pm2$
P250-10	$334 \pm 2$	$2.3 \pm 0.2$	$228 \pm 1$
P250-25	$313\pm2$	$3.0 \pm 0.2$	$243\pm2$
P250-50	$310 \pm 1$	$2.3 \pm 0.2$	$245\pm1$
P250-75	$312\pm 8$	$2.1\pm0.3$	$244 \pm 6$
P250-100	$338 \pm 3$	$2.1 \pm 0.2$	$225\pm2$
P280-10	$264 \pm 7$	$2.2 \pm 1.3$	$288 \pm 8$
P280-50	$273 \pm 1$	$2.0 \pm 0.2$	$279 \pm 2$

### A.17. Diffusionskoeffizienten in 2-EN

Die nachfolgenden Abb. A.21 und A.22 zeigen die q-abhängigen Diffusionskoeffizienten, die zum Erstellen der Abb. 4.34 und 4.35 in Kap. 4.1.6 verwendet wurden. Abb. A.23 zeigt die  $D(q_m)/D_0$ -Werte, die in Kap. 4.1.6 nicht gezeigt wurden.

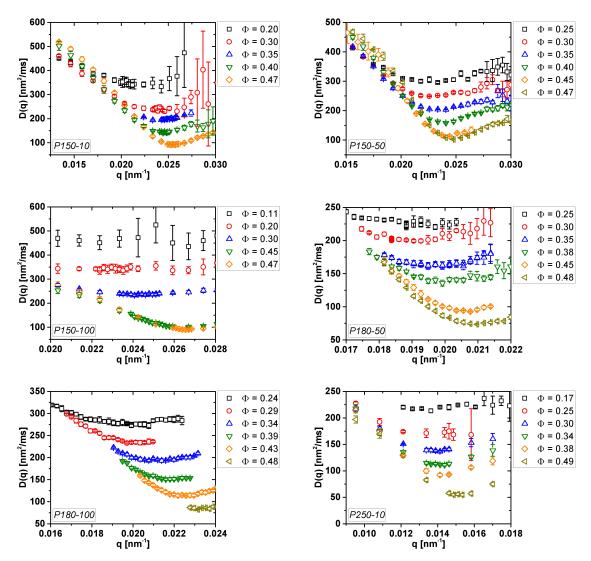


Abb. A.21.: Messungen des q-abhängigen Diffusionskoeffizenten für die angegebenen Partikelsysteme, zur Bestimmung des Diffusionskoeffizenten am Minimum  $D(q_m)$ .

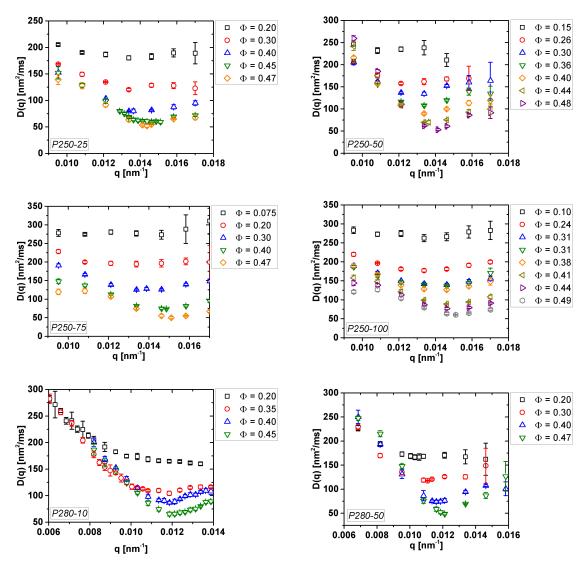


Abb. A.22.: Messungen des q-abhängigen Diffusionskoeffizenten für die angegebenen Partikelsysteme, zur Bestimmung des Diffusionskoeffizenten am Minimum  $D(q_m)$ .

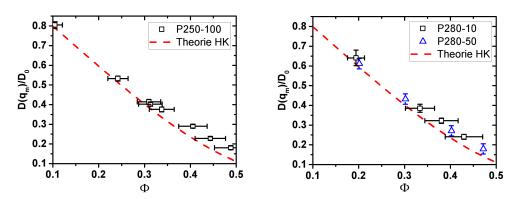


Abb. A.23.: Auf  $D_0$  normierter Diffusionskoeffizient am Strukturfaktormaximum als Funktion des Volumenbruchs (offenen Symbole: Experimentellen Daten, gestrichelte Linie: Theoretischer Erwartungswert für monodisperse harte Kugeln, vgl. Kap. 2.7.2, Gl. 2.56).

## A.18. Viskositätsbestimmung von PS-Lösungen in 2-EN

Für die Berechnung des apparenten Radius in Kapitel 4.2.1 wurde die Viskosität von Lösungen in 2-EN der in dieser Arbeit verwendete Polymere in einem Bereich von  $c_P/c^* = 0 - 4$  gemessen. Da die Aggregationskonzentrationen allerdings alle unterhalb  $2.5 c^*$  gefunden wurden, wurde lediglich dieser Bereich mit einem Polynom dritter Ordnung angepasst. Aus dieser Anpassungskurve konnten dann die für die Umrechnung von  $D_{app}$  nach  $R_{app}$  benötigten Viskositäten berechnet werden. Abb. A.24 zeigt die gemessenen Viskositäten sowie die berechneten Anpassungen.

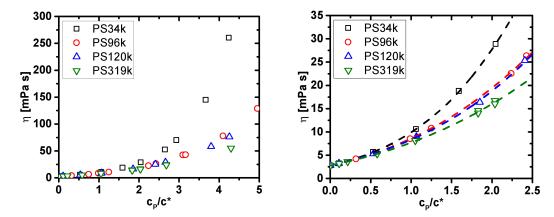


Abb. A.24.: Viskositäten der in dieser Arbeit verwendeten Polymerlösungen. Links: Alle gemessenen Konzentrationen der vier verwendeten Polymere (vgl Kap. 3.1, Tab. 3.2). Links: Vergrößerung des für die Berechnung der Anpassungen verwendeten Ausschnittes. Die offenen Symbole entsprechen den experimentellen Werten, die gestrichelten Linien den Anpassungen als Polynom dritter Ordnung.

Als Virialgleichungen für die jeweiligen Viskositäten ergab sich:

$$\begin{split} &\eta_{PS319k}\left(\frac{c_P}{c^*}\right) = 2.81 + 3.62\left(\frac{c_P}{c^*}\right) + 1.12\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^2 + 0.19\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^3, \\ &\eta_{PS120k}\left(\frac{c_P}{c^*}\right) = 2.81 + 4.10\left(\frac{c_P}{c^*}\right) + 0.99\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^2 + 0.48\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^3, \\ &\eta_{PS96k}\left(\frac{c_P}{c^*}\right) = 2.82 + 3.77\left(\frac{c_P}{c^*}\right) + 1.78\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^2 + 0.24\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^3, \\ &\eta_{PS34k}\left(\frac{c_P}{c^*}\right) = 2.81 + 4.20\left(\frac{c_P}{c^*}\right) + 1.66\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^2 + 1.23\left(\frac{c_P}{c^*}\right)^3. \end{split}$$

### A.19. Aggregationsverhalten der

### Kolloid-Polymer-Mischungen für $\delta=0.02$

Die nachfolgende Abb. A.25 zeigt die in Kap. 4.2.1 nicht dargestellte Bestimmung der Aggregationskonznetration  $c_{flock}$  für das System P280-10 bei  $\delta \approx 0.02$ . Die erhaltenen Werte werden in Kap. 4.2.1 diskutiert.

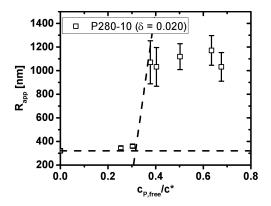


Abb. A.25.: Mittels DLS bestimmte apparente Radien zur Bestimmung der Aggregationskonzentration für  $\phi=0.01$ .  $R_{app,0}$  entspricht  $R_{app}$  für eine Probe ohne Polymer. Die gestrichelten Linien dienen zur Visualisierung des Einsetzens der Aggregation. Gezeigt ist das System P280-10 + PS34k.

# A.20. Hintergrundbestimmung in Kolloid-Polymer-Mischungen

Wie in Kap. 4.2.2 diskutiert, führt die Polymerstreuung in den verwendeten Kolloid-Polymer-Mischungen bei zunehmender Polymerkonzentration zu einer Anhebung der Hintergrundstreuung. Wie Abb. A.26 am Beispiel der Kombination aus P280-50 + PS96k ( $R_{eff} \approx 300 \,\mathrm{nm}$ ,  $\delta \approx 0.035$ ) zeigt, kann die Polymerstreuung weitestgehend korrigiert werden, wenn anstelle einer Probe von reinem 2-EN eine Polymerlösung, mit der selben Konzentration wie  $c_{P,free}$  der Kolloid-Polymer-Mischung, als Hintergrund abgezogen wird.

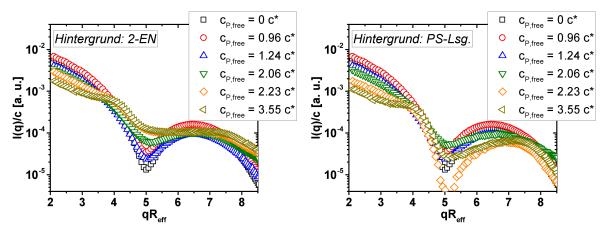


Abb. A.26.: Streuintensitäten des Systems P280-50 + PS96k ( $\delta = 0.035$ ,  $\phi = 0.01$ ) für verschiedene Arten der Hintergrundkorrektur. Links: Abzug einer Messung von reinem 2-EN. Rechts: Abzug einer Polystyrollösung derselben Konzentration wie die Kolloid-Polymer-Mischung.

Wie die Abbildung zeigt, wird durch die Subtraktion der Polymerstreuung der Kurvenverlauf um das Formfaktorminimum verbessert und das Signal des Strukturfaktors tritt stärker hervor. Dies verbessert die experimentelle Bestimmung von S(q), da dadurch Artefakte der Polymerstreuung verhindert oder zumindest vermindert werden.

### A.21. S(q) der übrigen Kolloid-Polymer-Mischungen

Die nachfolgende Abb. A.27 zeigt die in Kap. 4.2.2 nicht dargestellten Strukturfaktoren der Systeme P280-10 und P280-50 bei  $\delta \approx 0.035$ . Zusätzlich ist in Abb. A.28 der Extremfall der sehr kurzen Attraktionsreichweite für P280-10 bei  $\delta \approx 0.02$  gezeigt. Die Strukturfaktoren wurden durch Normierung der Streuintensität auf die Konzentration der Probe mit Polymer und Division des I(q)/c der Probe ohne freies Polymer berechnet.

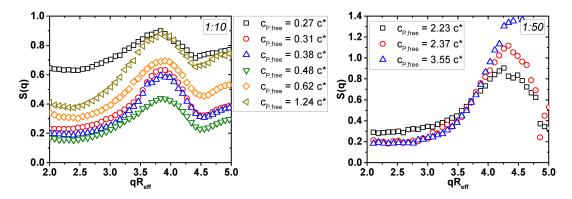


Abb. A.27.: Strukturfaktoren der Systeme P280-10 (links) und P280-50 (rechts) + PS96k  $(R_{eff} \approx 300 \, \text{nm}, \, \delta \approx 0.035)$ . Details zur Strukturfaktorberechnung siehe Text

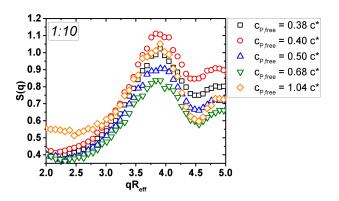


Abb. A.28.: Strukturfaktoren des Systems P280-10 + PS34k ( $\delta \approx 0.020$ ). Details zur Strukturfaktorberechnung siehe Text.

## A.22. Verwendete Software

Tab. A.11.: Verwendete Software.

Name und Version	Verwendungszweck
3D LS Spectrometer v 6.7.0.13	Aufnahme von 3D-DLS-Daten
ALV-Correlator-Software 3.0	Aufnahme von DLS-Daten
Gimp 2.8.10	Bildbearbeitung
IC Capture 2.3	Aufnahme von Kristallfotos
LibreOffice - Calc 4.2.8.2	Tabellenkalkulation
Mendeley v1.16.1	Literaturverwaltung
OriginPro 2015G (64-bit)	Auswertung der gemessenen Daten
Python 2.7.6 mit	Auswertung der DLS-Daten,
NumPy & SciPy	sowie Formfaktoranpassungen
RheoWin v3	Aufnahme und Auswertung von Rheologie-Daten
Sofica-Export 0.7	Extraktion von Sofica-Messungen

## Abkürzungsverzeichnis

2-EN 2-Ethylnaphthalin

A Hamaker-Konstante/Rheometerfläche

 $\alpha$  Freie Volumenanteil

AO-Modell Asakura und Oosawa-Modell

APD Avalanche photodetector

A(q) Amplituden funktion

 $B_2$  zweiter Virilkoeffizient

 $B_2^*$  zweiter Virilkoeffizient normiert auf das Teilchenvolumen

 $\beta$  Kohärenzflächenfaktor

 $\beta_{ms}$  Mehrfachstreuanteil des Intercepts in einem Kreuzkorrelationsex-

periment

 $\beta_{OV}$  Überlappungsfaktor in einem Kreuzkorrelationsexperiment

 $\beta_T$  Beitrag zum Intercept durch das parallel laufende Experiment in

einem Kreuzkorrelationsexperiment

 $b_L$  Streuvermögen

 $b_L(0)$  Streuvermögen in Vorwärtsrichtung

c Kolloidkonzentration

 $c_0$  Ausgangskonzentration einer Verdünnungsreihe

 $c_{ex}$  Empirischer Normierungsfaktor für die Polymerkonzentration

 $c_{flock}$  Aggregationskonzentration  $c_P$  Polymerkonzentration  $\lceil q/l \rceil$ 

 $c_{P,free}$  Polymerkonzentration im freien Volumen [g/l]

 $c^*$  Überlappungskonzentration

CH Cyclohexan

 $\chi$  Interaktionsparameter der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwir-

kung

d Abstand

D Diffusionskoeffizient

 $D_0$  Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten

 $D_{app}$  Gemittelter apparenter Diffusionskoeffizient

 $\delta$  Depletionlänge/Attraktionsreichweite/Phasenverschiebung

 $\Delta$  Gangunterschied/Relative Brechungsindexunterschied im Kern-

Schale-Modell

 $\Delta n$  Kontrast

 $\Delta R$  Raleigh-Verhältnis

 $\Delta \rho$  Relative Breite des Koexistenzbereiches

DIPB 1,3-Diisopropenylbenzol

DLS Dynamische Lichtstreuung

 $D_L$  Langzeitdiffusionskoeffizient

D(q) q-abängiger kollektiver Kurzzeitdiffusionskoeffizient

 $D(q_m)$  Diffusionskoeffizient am D(q)-Minimum

 $D_S$  Kurzzeitdiffusionskoeffizient

 $\vec{E}_0$  Amplitude einer elektromagnetischen Wellen

 $\vec{E}_s$  Gestreute elektromagnetische Welle

 $\vec{E}(t)$  Elekromagnetische Wellen

 $\eta$  Viskosität

 $f(q,\tau)$  Feldautokorrelationsfunktion/Intermediate Scattering Function

F Kraft

G Schermodul G' Speichermodul G'' Verlustmodul  $G_P$  Plateaumodul

G(R) Teilchengrößenverteilung g(r) Paarverteilungsfunktion

 $g_T^{(2)}(q,\tau)$  Zeitlich gemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion

 $\dot{\gamma}$  Schergeschwindigkeit

 $\gamma_0$  Amplitude der Scherdeformation  $\gamma(t)$  Oszillierende Scherdeformation

H(q) Hydrodynamischer Faktor

H Plattenabstand im Rheometer

HRM Hydrodynamic radius model

 $I^{ms}(q)$  Intensität des mehrfachgestreuten Lichts

I(q) Streuintensität

 $I(q)_{konz}$  Streuintensität einer konzetrierten Probe

 $I(q)_{LM}$  Lösungsmittelstreuung

 $I^{s}(q)$  Intensität des einfachgestreuten Lichts

Kapillarkonstante

 $\vec{k}_0$  Ausbreitungsvektor einer elektromagentischen Welle

 $\kappa$  Enthalpischer Flory-Huggins-Parameter

 $\kappa_1$  Erster Kummulant

 $\kappa_2$  Zweiter Kummulant Bolzmann-Konstante

KPS Kaliumperoxodisulfat

 $\lambda$  Wellenlänge

 $\lambda_0$  Vakuumwellenlänge

m Potenz der Volumenbruchabhängigkeit von  $G_P$ /Steigung der An-

passunge D(q) gegen  $\phi$ 

MD Molecular Dynamics

 $M_n$  Zahlengemittelte Molmasse  $M_w$  Gewichtsmittlere Molmasse

mod3D Modullierte 3D-DLS

mono Monodispers

n Wechselwirkungsparameter/Brechungsindex

 $n_c$  Brechungsindex des Kerns im Kern-Schale-Modell

 $n_P$  Brechungsindex eines Partikels

 $n_s$  Brechungsindex des Medium

N Teilchenzahl

 $N_A$  Avogadro-Konstante

N(t) Zahl Teilchen Im Streuvolumen zum Zeitpunkt t

 $\nu$  Frequenz/kinematische Viskosität

 $\omega$  Kreisfrequenz PD Polydispersität

 $PD_{Mie}$  Polydispersität nach Berechnungen mittels Mie-Theorie

 $PD_{TEM}$  Standardabweichung der TEM-Auszählung

 $\phi_{eff}$  Effektiver Volumenbruch  $\phi_f$  Gefriervolumenbruch

 $\phi_q$  Glasübergangsvolumenbruch

 $\phi_m$  Schmelzvolumenbruch

 $\phi$  Volumenbruch

 $\phi_{u,f}$  Ungequollener Gefriervolumenbruch  $\phi_{u,m}$  Ungequollener Schmelzvolumenbruch

 $\phi_z$  Winkel zwischen Polarisationsebene und Streuebene

 $\Phi(r)$  Radiales Dichteprofil

 $\varphi$  Entropischer Flory-Huggins-Parameter

PHSA Poly-12-hydroxystearylsäure

 $\pi$  — Die Zahl $\pi$ 

 $\Pi_P$  Osmotische Druck des Polymers

PM Photomultiplier

PMMA Polymethylmethacrylat

PNIPAM Poly(N-isopropylacrylamid)

P(q) Partikelformfaktor

PS Polystyrol

PTFE Polytetrafluorethylen

Q Quellungsgrad

 $q, \, \vec{q}$  Streuvektor

 $q_m$  Streuvektor des Strukturfaktormaximums

r Abstand Radius

 $\vec{R}$  Abstand Probe/Detektor

 $R_{app}$  Gemittelter apparenter Radius

 $R_{app,0}$  Gemittelter apparenter Radius einer Probe ohne Polymer

 $R_c$  Kolloidradius

 $R_c$  Radius des Kerns im Kern-Schale-Modell

 $R_{eff}$  Effektiver harte-Kugel-Radius

 $R_g$  Trägheitsradius  $R_{ges}$  Gesamtradius

 $R_H$  Hydrodynamischer Radius  $R_K$  Geometrische Kugelradius

 $R_L$  Radius des Kolloid im AO-Modell

 $R_{Mie}$  Radius nach der Mie-Theorie

 $R_S$  Radius des Polymers im AO-Modell

 $R_{TEM}$  TEM-Radius  $\rho$  Massendichte

 $\rho_c$  Teilchenzahldichte Kolloid

 $\rho_d$  Polymersegmentdichteverteilung

 $\rho_{PS/LM}$  Dichte von Polystyrol/Lösungsmittel

 $\rho_P$  Teilchenzahldichte Polymer

RDG Raleigh-Debye-Gans

RT Raumtemperatur

s Weichheitsparameter (softness)
SANS Kleinwinkelneutronenstreuung

SDS Natriumlaurylsulfat

 $\sigma_0$  Amplitude der Scherspannung

 $\sigma_R$  Standardabweichung des Teilchenradius

 $\sigma$  Fuzzynessparameter im Fuzzy-Sphere-Modell

 $\sigma(t)$  Oszillierende Scherspannung

SLS Statische Lichtstreuung  $S^M(q)$  Messbarer Strukturfaktor

Sofica Societe Française d'Instruments de contrôle et d'analyses

S(q) Strukturfaktor

 $S(q_m)$  Wert des Strukturfaktors am Maximum

 $S(q)_{nomr}$  Auf die Höhe der experimentellen Daten normierter Strukturfak-

tor

T Temperatur

t Zeit

au Korrelationszeit

 $\theta$  Streuwinkel

THF Tetrahydrofuran

USAXS Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung

 $v_x(H)$  Geschwindigkeitsprofil

V Volumen

 $V_c$  Volumen eines Kolloidpartikels

 $V_{depl}(r)$  Depletion potential

 $V_{free}$  Freies Volumen

 $V_{ov}$  Überlappungsvolumen

 $V_P$  Volumen eines Streuzentrums

V(r) Wechselwirkungspotential

V(r = 2R) Kontaktpotential im AO-Modell

 $V(r)_{HK}$  Harte-Kugel-Potential

 $ar{V}_{DM}$  Molvolumen des Dispersionsmediums  $ar{V}_S$  Molvolumen eines Polymersegments

VdW- Van-der-Waals-w Gewichtsanteil

x Inverse hydrodynamische Abschirmlänge

 $\xi$  Korrelationslänge

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Schematische Darstellung der Ladungsstabilisierung	8
Abb. 2.2	Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung	9
Abb. 2.3	Beispiele für Paarpotentiale $V(r)$ verschiedener Weichheit	11
Abb. 2.4	Prinzip der Depletion Wechselwirkung zwischen kleinen und großen Ku-	
	geln	12
Abb. 2.5	Normierte Asakura-Oosawa-Potentiale	13
Abb. 2.6	Schematische Darstellung einer Polymerlösung unterhalb, an und ober-	
	halb der Überlappungskonzentration $c^*$	15
Abb. 2.7	Phasenverhalten eines kolloidalen Systems. Phasendiagramm harter Ku-	
	geln	17
Abb. 2.8	Lage von Gefrier- und Schmelzvolumenbruch $(\phi_f$ bzw. $\phi_m)$ in Abhän-	
	gigkeit von der Weichheit $s=1/n$	19
Abb. 2.9	Phasendiagramme polydisperser Harte-Kugel-Systeme für unterschied-	
	liche Verteilungsfunktionen	20
Abb. 2.10	Phasendiagramme für Kolloid Polymer Mischungen auf Basis des AO-	
	Modells	21
Abb. 2.11	Entmischungskonzentrationen für ein System aus kolloidalen Silicapar-	
	tikeln und Polystyrol in Toluol	23
Abb. 2.12	$Links: Schematisches\ Phasendiagramm\ einer\ Kolloid-Polymer-Mischung.$	
	Rechts: Phasendiagramm aus Computersimulationen für ein Kastenpo-	
	tential der Reichweite 0.03	25
Abb. 2.13	Schematische Darstellung des Zusammenhang zwischen eingestrahlter	
	und detektierter Welle	28
Abb. 2.14	Veranschaulichung der Interferenz bei Streuung der Lichtwelle $\vec{E}(\vec{k}_0,t)$	
	an zwei Punktstreuern $P$ und $Q$	29

Abb. 2.15	Ubersicht über die gängigen Theorien zur Beschreibung des Partikel-	
	formfaktors	32
Abb. 2.16	Partikelformfaktor einer homogenen monodispersen Kugel gemäß Gl. 2.36.	33
Abb. 2.17	Vergleich der inneren Struktur einer Fuzzy-Sphere mit dem aus dem	
	Modell erhaltenen Dichteprofil. [97]	34
Abb. 2.18	Links: Vergleich berechneter Formfaktoren für Kugeln unterschiedlicher	
	"Fuzzyness". Rechts: Normierte Dichteprofile, die mittels Fouriertrans-	
	formation des analytischen Ausdruckes von $P(q)$ erhalten werden können.	35
Abb. 2.19	Vergleich von mittels Mie-Theorie und RDG-Theorie berechneter Streu-	
	kurven für unterschiedliche Kontraste.	36
Abb. 2.20	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Partikel-	
	anordnung in einem Fluid und der daraus erhaltenen Paarkorrelations-	
	funktion $g(r)$ . Entnommen aus [103]	38
Abb. 2.21	Berechnete Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ (links) und Strukturfaktoren	
	S(q) (rechts) für monodisperse harte Kugeln	39
Abb. 2.22	Messbare Strukturen $S^M(q)$ unterschiedlicher Polydispersität	41
Abb. 2.23	Mikrostruktur von aggregierten Kolloid-Polymer-Mischungen	43
Abb. 2.24	Gemessene Feldautokorrelationsfunktion für 1:10-vernetzte Polystyrol	
	Mikrogele bei einem Messwinkel und verschiedenen Volumenbrüchen	47
Abb. 2.25	${\cal H}(q)$ berechnet für monodisperse, harte Kugeln in Abhängigkeit des	
	normierten Streuvektors $qR$ . Entnommen aus [121]	48
Abb. 2.26	Hydrodynamische Faktoren durchspülter harter Kugeln	49
Abb. 2.27	Gemessene hydrodynamische Faktoren von PNIPAM-Mikrogelen und	
	Vergleich mit theoretischen Vorhersagen. <sup>[19]</sup>	50
Abb. 2.28	SLS-Daten einer verdünnten, trüben Polystyrollatexprobe, gemessen an	
	einem mod3D-Aufbau. Mit und ohne Mehrfachstreukorektur	51
Abb. 2.29	Intensitätsautokorrelationsfunktionen von verdünnten Polystyrolparti-	
	keln in Wasser. Mit und ohne Mehrfachstreukorrektur	52
Abb. 2.30	Vergleich des Strahlengangs einer konventionellen DLS-Apparatur ohne	
	Mehrfachstreukorrektur und eines 3D-DLS-Aufbaus	53
Abb. 2.31	Schematischer Aufbau eines Scherexperimentes	55

Abb. 2.32	Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls $G'$ (gefüllte Symbole) und des	
	Verlustmoduls $G^{\prime\prime}$ (offene Symbole) für Kolloidpartikel mit PS-Kern und	
	PNIPAM-Schale sowie die Volumenbruchabhängigkeit des Plateaumoduls.	57
Abb. 3.1	Reaktionsgleichung der Mikrogelbildung	61
Abb. 3.2	Schematischer Aufbau der verwendeten Sofica-Apparaturen	65
Abb. 3.3	Schematischer Aufbau der verwendeten DLS-Apparatur	68
Abb. 4.1	SLS- und DLS-Messungen der Verdünnungsreihe des ungequollenen 1:50-	
	vernetzten PS-Mikrogels P250-50 in Wasser	77
Abb. 4.2	Formfaktoren der PS-Mikrogele in Wasser (Links: $180\mathrm{nm}\text{-Reihe};$ Rechts:	
	280 nm-Reihe)	78
Abb. 4.3	$P(q)$ und ${\cal R}_H$ der PS-Mikrogele in Wasser für die verschiedenen Synthe-	
	sen von 1:75-vernetzten Partikeln der 250 nm-Reihe	83
Abb. 4.4	SLS-Messungen bei den angegebenen Wellenlängen an zwei Dispersionen	
	der Konzentrationsreihe von P250-50 in Toluol	84
Abb. 4.5	Formfaktoren und Anpassungen der Systeme P180-10, 25 und 75 $$	85
Abb. 4.6	Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen des 1:50-vernetzen Sys-	
	tems P180-50 (links) und des 1:100-vernetzten Systems P180-100 (rechts).	86
Abb. 4.7	Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen der $250\mathrm{nm}\text{-Reihe}$	87
Abb. 4.8	Experimenteller Formfaktor und Anpassung des 1:50-vernetzten Sys-	
	tems P280-50	88
Abb. 4.9	Experimenteller Formfaktor und Anpassung des 1:10-vernetzten Sys-	
	tems P280-10	89
Abb. 4.10	Experimenteller Formfaktor und Anpassungen des 1:10 vernetzten Sys-	
	tems P280-10 nach dem Kern-Schale Modell	90
Abb. 4.11	Vergleich von P(q) gemessen mit den beiden Sofica-Anlagen sowie der	
	3D-DLS-Anlage	92
Abb. 4.12	Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen des 1:75-vernetzen Sys-	
	tems und des 1:100-vernetzten Systems der 250 nm-Reihe	93
Abb. 4.13	Formfaktor eines 128-armigen Sterns, entnommen aus [147]	94
Abb. 4.14	Experimentelle Formfaktoren des 1:75-vernetzen Systems und des 1:100-	
	vernetzten Systems der 250 nm Reihe	05

Abb. 4.15	Formfaktoren der vier Synthesen von 1:75-vernetzten Partikeln	96
Abb. 4.16	Quotient aus ${\cal R}_H$ und ${\cal R}_{SLS}$ für alle untersuchten Systeme in Toluol	99
Abb. 4.17	Phasendiagramm des 1:50-vernetzten Systems der 250 nm-Reihe. $$	100
Abb. 4.18	Polydispersitätsabschätzung aus dem Phasendiagramm für die Systeme	
	P250-50 und P250-10	102
Abb. 4.19	Quellungsgrade der untersuchten Partikelsysteme gegen den Vernetzungs-	
	grad	104
Abb. 4.20	Speicher- und Verlustmodul des Systems P250-50	106
Abb. 4.21	Volumenbruchabhängigkeit der aus Abb. 4.20 bestimmten Plateaumo-	
	duli $G'$ für das System P250-50	106
Abb. 4.22	Speicher- und Verlustmodul $(G', \text{ bzw. } G'')$ für die drei verdünntesten	
	Proben des 1:75-vernetzten Systems P250-75	107
Abb. 4.23	Wechselwirkungsparameter n als Funktion des Vernetzungsgrades und	
	der Teilchengröße für die vier untersuchten Größenserien	108
Abb. 4.24	Zusammenhang zwischen $n$ und $Q$	109
Abb. 4.25	Auf die Konzentration normierte Streuintensitäten des Systems P250-50	
	in 2-EN	111
Abb. 4.26	Experimentelle und berechnete Strukturfaktoren des Systems P250-50	
	für zwei verschiedene Volumenbrüche $\phi=0.15$ und $\phi=0.47.$	112
Abb. 4.27	Experimentelle und berechnete Strukturfaktoren des Systems P250-10	
	für zwei verschiedene Volumenbrüche $\phi=0.17$ und $\phi=0.46.$	113
Abb. 4.28	Experimentelle und berechnete Strukturfaktoren des Systems P150-50	
	und P150-100	114
Abb. 4.29	Volumenbruchabhängigkeit des Strukturfaktor für das System P250-50.	116
Abb. 4.30	Quellungsgrad aus der Radienbestimmung aufgetragen gegen den Quel-	
	lungsgrad aus der Analyse des Phasenverhaltens	117
Abb. 4.31	Diffusionskoeffizienten der 1:50-vernetzten Partikelsorten P150-50 und	
	P250-50	119
Abb. 4.32	Diffusionskoeffizienten, die aus der Mittelung des Plateaus in $\mathcal{D}(q)$ er-	
	halten werden als Funktion des gequollenen Volumenbruch für P150-50	
	und P250-50	120
Abb. 4.33	Quotient aus $R_H$ und $R_{eff}$	122

Abb.	4.34	Auf $D_0$ normierter Diffusionskoeffizient am Strukturfaktormaximum als	
		Funktion des Volumenbruchs für die Partikel der $250\mathrm{nm}\text{-Reihe}.$	123
Abb.	4.35	Auf $D_0$ normierter Diffusionskoeffizient am Strukturfaktormaximum als	
		Funktion des Volumenbruchs für die Partikel der $150\mathrm{nm}\text{-}\mathrm{Reihe}$ und der	
		180 nm-Reihe	124
Abb.	4.36	Maximum des hydrodynamischen Faktors für durchspülte harte Kugeln	
		nach Simulationen von Abade et al. $^{\hbox{\scriptsize [125]}}$ und aus experimentellen Daten	
		für 1:50-vernetzte PS-Mikrogele.	125
Abb.	4.37	Feldkorrekationsfunktionen und Diffusionskoeffizienten für des Systems	
		P280-10 + PS319k ( $\delta=0.075$ ) unter- und oberhalb $c_{flock}$	129
Abb.	4.38	$D_{app}(c_P)$ und $R_{app}(c_P)$ des Systems P280-10 + PS319k	131
Abb.	4.39	Mittels DLS bestimmte $R_{app}$ zur Bestimmung von $c_{flock}$ für $\delta \approx 0.075$ .	132
Abb.	4.40	Mittels DLS bestimmte $R_{app}$ zur Bestimmung von $c_{flock}$ für $\delta \approx 0.035$ .	134
Abb.	4.41	I(q)der Systeme P 280-10 und P 280-50 + PS 319k	138
Abb.	4.42	I(q) der Systeme P180-10 und P180-50 + PS34k	139
Abb.	4.43	I(q)einer Probe von PS34k bei verschiedenen Messtemperaturen	140
Abb.	4.44	I(q) von P180-10 und P180-50 + PS34k bei zwei Messtemperaturen	141
Abb.	4.45	S(q)der Systeme P280-10 (links) und P280-50 (rechts) + PS319k	142
Abb.	4.46	S(q)des Systems P280-50 + PS319k nach unterschiedlichen Standzeiten.	144
Abb.	4.47	S(q)der Systeme P180-10 (links) und P180-50 (rechts) + PS120k	146
Abb.	4.48	S(q) des Systeme P180-10 + PS34k	147
Abb.	A.1	Lösungsmittel- und Interceptmessung an der 3D-DLS	164
Abb.		Rheologie von nicht ausreichend homogenisierten Proben von P250-25.	165
Abb.		Einfluss der unvollständige Homogenisierung auf die $D_0$ -Bestimmung	166
Abb.		P(q) der PS-Mikrogele in Wasser für die 150 nm und 250 nm-Reihe	167
Abb.		RDG-Anpassungen wässriger Proben der 1:10-vernetzten Partikel	168
Abb.		$R_H$ -Messungen der ungequollenen PS-Mikrogele in Wasser	169
Abb.		Experimentelle Formfaktoren und Anpassungen der 150 nm-Reihe	170
Abb.		$R_H$ -Messungen der 150 nm- und 180 nm-Reihe in Toluol	171
Abb.		$R_H$ -Messungen der 250 nm- und 280 nm-Reihe in Toluol	171
		Veranschaulichung des Kern-Schale-Modells mit den für die Herleitung	
• • •		des Quellungsgrad verwendeten Größen	172

Abb. A.11	Vergleich der Reaktionskinetik der Synthese von 1:50 und 1:75-vernetzten
	Partikel mittels Batchpolymersitation
Abb. A.12	Phasendiagramm des Systems P280-50/P150-10
Abb. A.13	Phasendiagramm der Systeme P150-50/100, P250-10
Abb. A.14	Phasendiagramm der Systeme P250-25/75
Abb. A.15	$\phi-Abhängige Speicher und Verlustmoduli für P150-10/50/100 179$
Abb. A.16	$\phi$ -abhängige Speicher und Verlustmoduli für P250-10/25/75+P280-10/50.180
Abb. A.17	Strukturfaktoren des Systems P 280-10/50
Abb. A.18	Strukturfaktoren der Partikel der 150 nm-Reihe
Abb. A.19	Strukturfaktoren der Partikel der 250 nm-Reihe
Abb. A.20	Lineare Extrapolationen zur $D_0$ -Bestimmung in 2-EN
Abb. A.21	$D(q_m)\text{-Bestimmung für die angegebenen Partikelsysteme.}$
Abb. A.22	$D(q_m)\text{-Bestimmung für die angegebenen Partikelsysteme.}$ 187
Abb. A.23	$D(q_m)/D_0$ als Funktion des Volumenbruchs für P 250-100, P 280-10/50.      187
Abb. A.24	Viskositäten der in dieser Arbeit verwendeten Polymerlösungen 188
Abb. A.25	Mittels DLS bestimmte $R_{app}$ zur Bestimmung von $c_{flock}$ für $\delta\approx 0.02.~.~189$
Abb. A.26	I(q) des Systems P280-50 + PS96k für verschiedene Arten der Hinter-
	grundkorrektur
Abb. A.27	S(q)der Systeme P280-10 und P280-50 + PS96k
Abb. A.28	S(q)des Systems P280-10 + PS34k

## **Tabellenverzeichnis**

Tab. 3.1	Verwendete Chemikalien	59
Tab. 3.2	Eckdaten der in dieser Arbeit verwendeten linearen Polystyrole	60
Tab. 3.3	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Komponenten (alle Werte	
	bei $T=20^{\circ}\mathrm{C}$ )	60
Tab. 3.4	Übersicht der durchgeführten $P(q)$ -Bestimmungen	67
Tab. 3.5	Übersicht über die verwendeten DLS-Apparaturen	69
Tab. 3.6	Parameter zur Berechnung der mehrfachstreufreien Streuintensität	72
Tab. 4.1	Ergebnisse der Charakterisierung der 180 nm-Reihe, entnommen aus [29].	77
Tab. 4.2	Vergleich der Radien der ungequollenen Partikel der 180 nm-Reihe in	
	Wasser	80
Tab. 4.3	Vergleich der Radien der ungequollenen Partikel der 180 nm-Reihe in	
	Wasser	82
Tab. 4.4	Anpassungsparameter der 1:75-vernetzten Partikel mit der 250 nm-Reihe	
	nach dem Fuzzy-Sphere-Modell	97
Tab. 4.5	Kenndaten der Aggregationsexperimente	136
Tab. A.1	Akronyme und Laborbezeichnungen der verwendeten Partikelsorten	157
Tab. A.2	DLS-/SLS- und TEM-Parameter der ungequollenen Wasserproben. Alle	
	Radien sind in nm, $\sigma_R$ und $n_{403\mathrm{nm}}^{20\mathrm{\circ}\mathrm{C}}$ sind einheitenlos	158
Tab. A.3	Parameter der Charakterisierung des Phasenverhaltens der PS-Mikrogele	
	in 2-EN	159
Tab. A.4	Parameter der gequollenen Partikel in Toluol und 2-EN. Alle Radien	
	sind in nm, $\sigma_R$ ist einheitenlos	160
Tab. A.5	Wechselwirkungsparameter $n$ nach Kap. 2.9	161
Tab. A.6	Einwaagen der Synthesen der PS-Mikrogele	162

Tab. A.7	Einwaagen der Synthesen der Vergleichssynthesen zu P250-75 mit un-	
	terschiedlicher Reaktionsführung	163
Tab. A.8	Vergleich der Radien und Polydispersitäten nach RDG- und Mie-Theorie.	168
Tab. A.9	Einwaagen der Batchsynthesen für 1:50 und 1:75 vernetzte PS-Mikrogele.	174
Tab. A.10	Ergebnisse der $D_0$ -Bestimmung in 2-EN	185
Tab. A.11	Verwendete Software	192

### Literaturverzeichnis

- [1] T. Hofmann, Chemie Unserer Zeit, 2004, 38, 24–35, DOI: 10.1002/ciuz.200400294.
- [2] H. G. Söderbaum, *Nobelpreis Rede*, 1925, http://www.nobelprize.org/nobel\_prizes/chemistry/laureates/1925/press.html(08.06.2016).
- [3] A. Einstein and M. Smoluchowski, *Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung*, Deutsch Harri GmbH, Frankfurt am Main, 1997.
- [4] D. H. Everett, Man. Symb. Terminol. Physicochem. Quant. units, Butterworth & Co. Ltd., London, 1972, ch. 1.3, p. 605.
- [5] L. Antl, J. Goodwin, R. Hill, R. Ottewill, S. Owens, S. Papworth and J. Waters, Coll. Surf., 1986, 17, 67–78, DOI: 10.1016/0166-6622(86)80187-1.
- [6] S. M. Underwood and W. van Megen, Colloid Polym. Sci., 1996, 274, 1072–1080, DOI: 10.1007/BF00658372.
- [7] S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine and F. F. Lange, Colloid Polym. Sci., 2003, 282, 7–13, DOI: 10.1007/s00396-003-0915-0.
- [8] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62–69, DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [9] J. Kohlbrecher, J. Buitenhuis, G. Meier and M. P. Lettinga, J. Chem. Phys., 2006, 125, 044715, DOI: 10.1063/1.2220564.
- [10] P. N. Pusey and W. van Megen, Nature, 1986, 320, 340–342, DOI: 10.1038/320340a0.
- [11] J. L. Harland and W. van Megen, *Phys. Rev. E*, 1997, **55**, 3054–3067, DOI: 10.1103/PhysRevE.55.3054.
- [12] W. Hornfeck, D. Menke, M. Forthaus, S. Subatzus, M. Franke, H.-J. Schöpe, T. Palberg, J. Perlich and D. Herlach, J. Chem. Phys., 2014, 141, 214906, DOI: 10.1063/1.4902904.
- [13] P. N. Pusey and W. van Megen, Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 2083–2086, DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.2083.
- [14] W. van Megen and S. M. Underwood, Phys. Rev. E, 1994, 49, 4206–4220, DOI: 10.1103/PhysRevE.49.4206.
- [15] M. D. Haw, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, P. Hebraud and F. Lequeux, *Phys. Rev. E*, 1998, 58, 4673–4682, DOI: 10.1103/PhysRevE.58.4673.

- [16] M. E. Cates, M. Fuchs, K. Kroy, W. C. K. Poon and A. M. Puertas, J. Phys. Condens. Matter, 2004, 16, S4861–S4875, DOI: 10.1088/0953-8984/16/42/005.
- [17] P. D. Yeh and A. Alexeev, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10083–10095, DOI: 10.1039/C5CC01027F.
- [18] M. Karg, Macromol. Chem. Phys., 2016, 217, 242–255, DOI: 10.1002/macp.201500334.
- [19] T. Eckert and W. Richtering, J. Chem. Phys., 2008, 129, 124902, DOI: 10.1063/1.2978383.
- [20] J. Mattsson, H. M. Wyss, A. Fernandez-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman and D. A. Weitz, *Nature*, 2009, **462**, 83–86, DOI: 10.1038/nature08457.
- [21] T. Eckert, Untersuchungen zur Glasübergangsdynamik kolloidaler Systeme mit extrem kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004.
- [22] M. Franke, S. Golde and H.-J. Schöpe, AIP Conferece Proc., 2013, 1518, 214.
- [23] R. Beyer, M. Franke, H. J. Schöpe, E. Bartsch and T. Palberg, J. Chem. Phys., 2015, 143, 064903, DOI: 10.1063/1.4928370.
- [24] E. Bartsch, T. Eckert, C. Pies and H. Sillescu, J. Non. Cryst. Solids, 2002, 307-310, 802-811, DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01523-5.
- [25] F. Oosawa and S. Asakura, J. Chem. Phys., 1954, 22, 1255, DOI: 10.1063/1.1740347.
- [26] S. Asakura and F. Oosawa, *J. Polym. Sci.*, 1958, **33**, 183–192, DOI: 10.1002/pol.1958.1203312618.
- [27] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, P. N. Pusey and W. C. K. Poon, *Phys. Rev. E*, 2004, 69, 011503, DOI: 10.1103/PhysRevE.69.011503.
- [28] S. Burger, Einfluss von Attraktionsreichweite und Vernetzungsgrad auf das Phasenverhalten von Polymer-Mikrogel-Dispersionen, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2015.
- [29] M. Wiemann, Kolloidale Dispersionen, Charakterisierung ihrer physikalischen Eigenschaften und Untersuchung ihrer Glasübergänge, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2013.
- [30] S. Burger and E. Bartsch, Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 2014, 442, 6–15, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.060.
- [31] W. Van Megen and I. Snook, Adv. Colloid Interface Sci., 1984, **21**, 119–194, DOI: 10.1016/0001-8686(84)87003-7.
- [32] P. N. Pusey, Liquid, Freezing and the Glass Transition, North Holland, Amsterdam, 1991, pp. 765–941.
- [33] W. Poon, Science, 2004, **304**, 830–831, DOI: 10.1126/science.1097964.

- [34] J.-P. Hansen and I. McDonald, *Theory of Simple Liquids (2nd Edition)*, Academic Press, London, 1986.
- [35] G. L. Hunter and E. R. Weeks, Rep. Prog. Phys., 2012, 75, 066501, DOI: 10.1088/0034-4885/75/6/066501.
- [36] M. Franke, S. Golde and H. J. Schöpe, Soft Matter, 2014, 10, 5380–5389, DOI: 10.1039/c4sm00653d.
- [37] R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, 2000.
- [38] R. A. L. Jones, Soft Condensed Matter, Oxford University Press, New York, 2002.
- [39] H. N. W. Lekkerkerker and R. Tuinier, Colloids and the Depletion Interaction, Springer, Heidelberg, 2011.
- [40] D. H. Napper, Polymeric stabilization of colloidal dispersions, Academic Press, London und New York, 1983.
- [41] A. Le Grand and G. Petekidis, Rheol. Acta, 2008, 47, 579–590, DOI: 10.1007/s00397-007-0254-z.
- [42] S. Paulin, B. J. Ackerson and M. Wolfe, J. Colloid Interface Sci., 1996, 178, 251–262, DOI: 10.1006/jcis.1996.0113.
- [43] H. Senff and W. Richtering, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 1705–1711, DOI: 10.1063/1.479430.
- [44] G. Bryant, S. R. Williams, L. Qian, I. K. Snook, E. Perez and F. Pincet, Phys. Rev. E, 2002, 66, 060501, DOI: 10.1103/PhysRevE.66.060501.
- [45] D. M. Heyes and A. C. Branka, J. Chem. Phys., 2005, 122, 234504, DOI: 10.1063/1.1931668.
- [46] E. Lange, J. B. Caballero, A. M. Puertas and M. Fuchs, J. Chem. Phys., 2009, 130, 174903, DOI: 10.1063/1.3124182.
- [47] C. Bechinger, H.-h. V. Grünberg and P. Leiderer, Phys. Blätter, 1999, 55, 53–56.
- [48] C. C. Stilke, Kinetischer Arrest in Kolloidsuspensionen, ausgelöst durch Packungseffekte oder attraktive Wechselwirkungen, Dissertation, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 2011.
- [49] H. Lekkerkerker, Colloids Surf., 1990, 51, 419–426, DOI: 10.1016/0166-6622(90)80156-X.
- [50] J. L. Lebowitz, E. Helfand and E. Praestgaard, J. Chem. Phys., 1965, 43, 774, DOI: 10.1063/1.1696842.
- [51] P. De Gennes, Scaling concepts in polymer physics, Cornell University Press, London, 1979.
- [52] G. J. Fleer, A. M. Skvortsov and R. Tuinier, Macromolecules, 2003, 36, 7857–7872, DOI: 10.1021/ma0345145.

- [53] G. J. Fleer, A. M. Skvortsov and R. Tuinier, Macromol. Theory Simulations, 2007, 16, 531–540, DOI: 10.1002/mats.200700022.
- [54] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1208, DOI: 10.1063/1.1743957.
- [55] B. J. Alder, J. Chem. Phys., 1968, 49, 3688, DOI: 10.1063/1.1670653.
- [56] W. G. Hoover, J. Chem. Phys., 1971, 55, 1128, DOI: 10.1063/1.1676196.
- [57] R. Agrawal and D. a. Kofke, *Mol. Phys.*, 1995, **85**, 23–42, DOI: 10.1080/00268979500100911.
- [58] P. G. Bolhuis and D. A. Kofke, J. Phys. Condens. Matter, 1996, 8, 9627–9631, DOI: 10.1088/0953-8984/8/47/074.
- [59] M. Fasolo and P. Sollich, *Phys. Rev. E Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **70**, 14–20, DOI: 10.1103/PhysRevE.70.041410.
- [60] P. Sollich and N. B. Wilding, Phys. Rev. Lett., 2010, 104, 1–4, DOI: 10.1103/PhysRev-Lett.104.118302.
- [61] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon and M. E. Cates, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2009, 367, 4993–5011, DOI: 10.1098/rs-ta.2009.0181.
- [62] M. Franke, Experimentelle Untersuchung von Phasenübergängen im kolloidalen Modellsystem harter Kugeln, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2014, DOI: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [63] R. Tuinier, J. Rieger and C. de Kruif, Adv. Colloid Interface Sci., 2003, 103, 1–31, DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00081-7.
- [64] G. J. Fleer and R. Tuinier, Adv. Colloid Interface Sci., 2008, 143, 1–47, DOI: 10.1016/j.cis.2008.07.001.
- [65] P. R. Sperry, H. B. Hopfenberg and N. L. Thomas, J. Colloid Interface Sci., 1981, 82, 62–76, DOI: 10.1016/0021-9797(81)90124-7.
- [66] P. R. Sperry, J. Colloid Interface Sci., 1982, 87, 375–384, DOI: 10.1016/0021-9797(82)90334-4.
- [67] P. R. Sperry, J. Colloid Interface Sci., 1984, 99, 97–108, DOI: 10.1016/0021-9797(84)90089-4.
- [68] H. N. W. Lekkerkerker, W. C.-K. Poon, P. N. Pusey, A. Stroobants and P. B. Warren, Europhys. Lett., 1992, 20, 559–564, DOI: 10.1209/0295-5075/20/6/015.
- [69] C. L. Sieglaff, J. Polym. Sci., 1959, 41, 319–326, DOI: 10.1002/pol.1959.1204113826.
- [70] F. K. R. Li-In-On, B. Vincent and F. A. Waite, Colloidal Dispersions and Micellar Behavior, American Chemical Society, Washington, D. C., 1975, ch. 11, pp. 165–172, DOI: 10.1021/bk-1975-0009.ch011.

- [71] D. Napper, J. Colloid Interface Sci., 1977, 58, 390–407, DOI: 10.1016/0021-9797(77)90150-3.
- [72] C. Cowell, R. Li-In-On and B. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, 1978, 74, 337, DOI: 10.1039/f19787400337.
- [73] H. De Hek and A. Vrij, J. Colloid Interface Sci., 1979, 70, 592–594, DOI: 10.1016/0021-9797(79)90067-5.
- [74] H. De Hek and A. Vrij, J. Colloid Interface Sci., 1981, 84, 409–422, DOI: 10.1016/0021-9797(81)90232-0.
- [75] S. Ramakrishnan, M. Fuchs, K. S. Schweizer and C. F. Zukoski, J. Chem. Phys., 2002, 116, 2201, DOI: 10.1063/1.1426413.
- [76] S. Y. Kim and C. F. Zukoski, *Langmuir*, 2011, **27**, 5211–21, DOI: 10.1021/la200022j.
- [77] A. Fernández-Nieves, A. Fernández-Barbero, B. Vincent and F. J. de las Nieves, Langmuir, 2001, 17, 1841–1846, DOI: 10.1021/la001351u.
- [78] M. García-Salinas, M. Romero-Cano and F. de las Nieves, J. Colloid Interface Sci., 2002, 248, 54–61, DOI: 10.1006/jcis.2001.8188.
- [79] H. Cheng, C. Wu and M. A. Winnik, Macromolecules, 2004, 37, 5127–5129.
- [80] N. Dutta and D. Green, Langmuir, 2010, 26, 16737–16744, DOI: 10.1021/la102401w.
- [81] K. D. Horner, M. Topper and M. Ballauff, Langmuir, 1997, 13, 551–558, DOI: 10.1021/la960754k.
- [82] N. Dutta, S. Egorov and D. Green, Langmuir, 2013, 29, 9991–10000, DOI: 10.1021/la303495a.
- [83] S. Ramakrishnan, M. Fuchs, K. S. Schweizer and C. F. Zukoski, *Langmuir*, 2002, 18, 1082–1090, DOI: 10.1021/la0112458.
- [84] B. Vincent, P. Luckham and F. Waite, J. Colloid Interface Sci., 1980, 73, 508–521, DOI: 10.1016/0021-9797(80)90097-1.
- [85] M. A. Faers and P. F. Luckham, Langmuir, 1997, 13, 2922–2931, DOI: 10.1021/la9610718.
- [86] N. Dutta and D. Green, Langmuir, 2008, 24, 5260–5269, DOI: 10.1021/la7027516.
- [87] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett and A. Jones, Colloids Surf., 1986, 18, 261–281, DOI: 10.1016/0166-6622(86)80317-1.
- [88] J. Clarke and B. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, 1981, 77, 1831, DOI: 10.1039/f19817701831.
- [89] V. Gopalakrishnan and C. F. Zukoski, Phys. Rev. E, 2007, 75, 021406, DOI: 10.1103/PhysRevE.75.021406.

- [90] E. Zaccarelli, J. Phys. Condens. Matter, 2007, 19, 323101, DOI: 10.1088/0953-8984/19/32/323101.
- [91] E. Zaccarelli, P. J. Lu, F. Ciulla, D. A. Weitz and F. Sciortino, J. Phys. Condens. Matter, 2008, 20, 494242, DOI: 10.1088/0953-8984/20/49/494242.
- [92] P. J. Lu, E. Zaccarelli, F. Ciulla, A. B. Schofield, F. Sciortino and D. A. Weitz, *Nature*, 2008, 453, 499–503, DOI: 10.1038/nature06931.
- [93] W. Burchard, Static and Dynamic Light Scattering from Branched Polymers and Biopolymers, Springer, Berlin, 1983.
- [94] P. Lindner and T. Zemb, Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [95] J. Schneider, Bestimmung der Stromautokorrelationsfunktion in kolloidalen Dispersionen mittels Lichtstreuung, Masterarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2012.
- [96] A. Philipse, C. Smits and A. Vrij, J. Colloid Interface Sci., 1989, 129, 335–352, DOI: 10.1016/0021-9797(89)90447-5.
- [97] M. Stieger, W. Richtering, J. S. Pedersen and P. Lindner, J. Chem. Phys., 2004, 120, 6197–6206, DOI: 10.1063/1.1665752.
- [98] M. Kerker, The scattering of light and other electromagnetic radiation, Academic Press, New York, 1969.
- [99] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Books of Physics, New York, 1982.
- [100] C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1983.
- [101] H. Kaiser, *bhmie* (*Python*), 2011, http://code.google.com/p/scatterlib/(08.06.2016).
- [102] A. Fernández-Nieves, F. J. de las Nieves and A. Fernández-Barbero, J. Chem. Phys., 2004, 120, 374–8, DOI: 10.1063/1.1629281.
- [103] J. M. Ziman, Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- [104] g(r) und S(q) wurden gemäß der PY-Näherung mit Hilfe des Programms oz-solve numerisch berechnet. An dieser Stelle möchte ich T. Voigtmann vielmals für die Bereitstellung des Programmes danken.
- [105] C. G. de Kruif, P. W. Rouw, J. W. Jansen and A. Vrij, Le J. Phys. Colloq., 1985, 46, 295–308, DOI: 10.1051/jphyscol:1985323.
- [106] G. Nägele, Phys. Rep., 1996, 272, 215–372, DOI: 10.1016/0370-1573(95)00078-X.
- [107] L. Verlet and J.-J. Weis, *Phys. Rev. A*, 1972, 5, 939–952, DOI: 10.1103/PhysRevA.5.939.

- [108] A. J. Banchio, G. Nägele and J. Bergenholtz, J. Chem. Phys., 2000, 113, 3381–3395, DOI: 10.1063/1.1286964.
- [109] J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.*, 1964, **133**, A895–A899, DOI: 10.1103/PhysRev.133.A895.
- [110] N. W. Ashcroft and D. C. Langreth, Phys. Rev., 1967, 156, 685–692, DOI: 10.1103/PhysRev.156.685.
- [111] R. J. Baxter, J. Chem. Phys., 1970, **52**, 4559, DOI: 10.1063/1.1673684.
- [112] A. Vrij, J. Chem. Phys., 1978, **69**, 1742, DOI: 10.1063/1.436750.
- [113] A. Vrij, J. Chem. Phys., 1979, 71, 3267, DOI: 10.1063/1.438756.
- [114] P. van Beurten and A. Vrij, J. Chem. Phys., 1981, 74, 2744, DOI: 10.1063/1.441443.
- [115] D. Frenkel, R. J. Vos, C. G. de Kruif and A. Vrij, J. Chem. Phys., 1986, 84, 4625, DOI: 10.1063/1.449987.
- [116] C. G. De Kruif, W. J. Briels, R. P. May and A. Vrij, Langmuir, 1988, 4, 668–676, DOI: 10.1021/la00081a029.
- [117] S. A. Shah, S. Ramakrishnan, Y. L. Chen, K. S. Schweizer and C. F. Zukoski, *Langmuir*, 2003, 19, 5128–5136, DOI: 10.1021/la020982g.
- [118] B. J. Berne and R. Pecora, Dynamic Light Scattering: With Applications To Chemistry, Biology and Physics, Dover Publications, New York, 2000.
- [119] P. Zakharov and F. Scheffold, Light Scatt. Rev. 4, 2010, 433–467, DOI: 10.1007/978-3-540-74276-0 8.
- [120] G. Nägele, Dynamics of Dispersion Colloids Forth lecture session of the IGK International Research Training Group Soft Condensed Matter Physics of Model Systems University of Konstanz, 2005.
- [121] C. Beenakker and P. Mazur, Physica A, 1984, 126, 349–370, DOI: 10.1016/0378-4371(84)90206-1.
- [122] A. J. Banchio, G. Nägele and J. Bergenholtz, J. Chem. Phys., 1999, 111, 8721, DOI: 10.1063/1.480212.
- [123] S. I. Henderson and W. van Megen, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 877–880, DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.877.
- [124] G. C. Abade, B. Cichocki, M. L. Ekiel-Jeżewska, G. Nägele and E. Wajnryb, Phys. Rev. E, 2010, 81, 020404, DOI: 10.1103/PhysRevE.81.020404.
- [125] G. C. Abade, B. Cichocki, M. L. Ekiel-Jezewska, G. Nägele and E. Wajnryb, J. Chem. Phys., 2010, 132, 014503, DOI: 10.1063/1.3274663.
- [126] J. Riest, T. Eckert, W. Richtering and G. Nägele, Soft Matter, 2015, 11, 2821–2843, DOI: 10.1039/C4SM02816C.
- [127] K. Schätzel, J. Mod. Opt., 1991, 38, 1849–1865, DOI: 10.1080/09500349114551951.

- [128] P. Pusey, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 1999, 4, 177–185, DOI: 10.1016/S1359-0294(99)00036-9.
- [129] I. D. Block and F. Scheffold, Rev. Sci. Instrum., 2010, 81, 123107, DOI: 10.1063/1.3518961.
- [130] C. Moitzi, R. Vavrin, S. K. Bhat, A. Stradner and P. Schurtenberger, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **336**, 565–74, DOI: 10.1016/j.jcis.2009.04.043.
- [131] C. W. Macosko, Rheology Principles, Measurement, and Applications, VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
- [132] T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern, Vincentz Network, Hannover, 2nd edn, 2006.
- [133] R. Zwanzig and R. D. Mountain, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 4464–4471, DOI: 10.1063/1.1696718.
- [134] R. Buscall, J. W. Goodwin, M. W. Hawkins and R. H. Ottewill, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1982, **78**, 2889, DOI: 10.1039/f19827802889.
- [135] D. M. Heyes and A. C. Branka, Soft Matter, 2009, 5, 2681, DOI: 10.1039/b901894h.
- [136] Z. Zhou, J. V. Hollingsworth, S. Hong, G. Wei, Y. Shi, X. Lu, H. Cheng and C. C. Han, Soft Matter, 2014, 10, 6286, DOI: 10.1039/C4SM01181C.
- [137] A. Weiss, M. Ballauff and N. Willenbacher, J. Colloid Interface Sci., 1999, 216, 185–188, DOI: 10.1006/jcis.1999.6281.
- [138] F. Abe, Y. Einaga, T. Yoshizaki and H. Yamakawa, Macromolecules, 1993, 26, 1884–1890, DOI: 10.1021/ma00060a014.
- [139] S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl and H. Giessen, Opt. Mater. Express, 2012, 2, 1588, DOI: 10.1364/OME.2.001588.
- [140] A. Kozina, Crystallization kinetics and viscoelastic properties of colloid binary mixtures with depletion attraction, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2009.
- [141] N. Koumakis, A. Pamvouxoglou, a. S. Poulos and G. Petekidis,  $Soft\ Matter,\ 2012,\ 8,\ 4271,\ DOI:\ 10.1039/c2sm07113d.$
- [142] A. Rabe, Charakterisierung kolloidaler Dispersionen von Polystyrol-Mikrogelen, Bachelorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2015.
- [143] C.-S. Chern and C.-H. Lin, Polymer (Guildf)., 2000, 41, 4473–4481, DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00667-9.
- [144] J. Hansen, D. Maier, J. Honerkamp, W. Richtering, F. Horn and H. Senff, J. Colloid Interface Sci., 1999, 215, 72–84, DOI: 10.1006/jcis.1999.6229.
- [145] N. Dingenouts and M. Ballauff, Acta~Polym., 1993, **183**, 178–183, DOI: 10.1002/actp.1993.010440402.

- [146] B. Sierra-Martin, J. R. Retama, M. Laurenti, A. Fernández Barbero and E. López Cabarcos, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2014, **205**, 113–123, DOI: 10.1016/j.cis.2013.11.001.
- [147] L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, L. J. Fetters, J. S. Huang, M. Y. Lin and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1994, 27, 3821–3829, DOI: 10.1021/ma00092a022.
- [148] S. Kirsch, Synthese maßgeschneiderter Polymermikronetzwerke zum Studium der Eigenschaften konzentrierter Kolloidsuspensionen, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1996.
- [149] S. Meyer and W. Richtering, Macromolecules, 2005, **2**, 1517–1519, DOI: 10.1021/ma047776v.
- [150] A. J. Banchio and G. Nägele, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 104903, DOI: 10.1063/1.2868773.
- [151] V. Trappe and P. Sandkühler, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2004, 8, 494–500, DOI: 10.1016/j.cocis.2004.01.002.
- [152] P. I. Bea, Bestimmung der Teilchendynamik in konzentrierten Kolloiddispersionen mittels Lichtstreuung, Zulassungsarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2013.
- [153] Roland Hönes, Entwicklung und Untersuchung von kolloidalen Host-Tracer-Systemen, Masterarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2014.
- [154] M. Werner, S. Burger, P. Lindner and E. Bartsch, In Vorbereitung.
- [155] M. Schneider, R. Michels, V. Pipich, G. Goerigk, V. Sauer, H.-P. Heim and K. Huber, Macromolecules, 2013, 46, 9091–9103, DOI: 10.1021/ma401889k.
- [156] B. R. Saunders, Langmuir, 2004, 20, 3925–3932, DOI: 10.1021/la036390v.
- [157] A. M. Kulkarni, A. P. Chatterjee, K. S. Schweizer and C. F. Zukoski, J. Chem. Phys., 2000, 113, 9863, DOI: 10.1063/1.1321042.