

# Untersuchung des Phasenverhaltens kolloidaler Dispersionen mit schwach attraktiven Wechselwirkungen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
vorgelegte

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Clara Elisabeth Weis  
aus: Stuttgart

Referent: Prof. Dr. Norbert Willenbacher

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Palberg

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Dezember 2017



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in Zeitraum September 2011 bis Dezember 2016 am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) im Bereich Angewandte Mechanik (AME) angefertigt.

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert Willenbacher für die Ermöglichung dieser Arbeit und das mir entgegen gebrachte Vertrauen. Du hast mir die nötigen Freiheiten gegeben, um dann mit gutem Rat zur rechten Zeit zur Seite zu stehen.

Desweiteren möchte ich Prof. Dr. Thomas Palberg für die Übernahme des Zweitgutachtens und das darin gebrachte Interesse an meiner Arbeit bedanken, sowie die Möglichkeit an Ihrem Institut Messungen durchführen zu können. Gleichzeitig möchte ich hier bei Sabrina Heidt und Richard Beyer danken für die Hilfe bei den Messungen und den anschließenden Auswertungen.

Herrn Dr. Bernhard Hochstein möchte ich für die regen Diskussionen und den wissenschaftlichen Austausch danken.

Meinen Studenten Irene Natalia, Hendrik Rehage, Ronald Gordon, Martin Möbius, Tim Holtkamp und Boi Vi Truong möchte ich für ihren Einsatz danken.

Ich möchte meinen Kollegen der Angewandten Mechanik danken für die schöne Zeit, die große Hilfsbereitschaft und die vielen lustigen Momente auch außerhalb der Arbeitszeit. Mein besonderer Dank gilt den Mitbegründern der Mittagessensrunde Monica Schneider, Susanne Wollgarten und Dirk Sachsenheimer.

Zudem möchte ich mich bei meiner Familie bedanken für die Unterstützung während meiner Promotion, vor allem für das Korrekturlesen meiner schriftlichen Fassung.

Leon, mein Dank gilt dir ganz besonders. Vielen Dank für deine großartige Unterstützung, vor allem zum Ende der Arbeit hin, sowie deine Geduld und die starken Nerven. Vielen Dank für das Korrekturlesen und das Zuhören bei den zahllosen Probevorträgen und dein stets offenes Ohr.

# Kurzfassung

Das Verständnis des Phasenverhaltens kolloidaler Dispersionen ist weltweites Forschungsthema. Kolloidale Dispersionen dienen als Modellsysteme für physikalische Phänomene wie Kristallisation, Gel- oder Glasbildung, da eine Untersuchung auf zugänglichen Zeit- und Längenskalen möglich ist. Außerdem werden kolloidale Dispersionen in Massenprodukten wie Klebstoffen und Lacken jährlich im Millionenmaßstab produziert. Eine Schlüsselrolle spielt dabei die Kontrolle der Fließeigenschaften, um den vielfältigen Anforderungen während der Produktion und in der Anwendung gerecht zu werden.

Zahlreiche experimentelle und theoretische Forschungsarbeiten sowie Simulationen wurden zum Verständnis des Phasenverhaltens solcher Systeme schon durchgeführt. Das sogenannte Harte-Kugel-Modell, welches ausschließlich vom Volumenbruch  $\phi$  abhängt, ist dabei der meist genutzte Ansatz um die Physik kolloidaler Dispersionen zu beschreiben. Jedoch ist dieser Ansatz meist nicht ausreichend, da in kolloidalen Dispersionen zusätzlich hydrodynamische und thermodynamische Wechselwirkungen beispielsweise die Diffusivität oder Kristallisation beeinflussen.

In dieser Arbeit wurde das Phasenverhalten wässriger kolloidaler Dispersionen mit kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen, sowie der Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf dieses Phasenverhalten untersucht. Die Arbeit ist dabei in zwei Teile gegliedert. Zunächst wurde das Phasenverhalten der Dispersionen ausschließlich mit repulsiven Wechselwirkungen mittels stetiger Scherung und passiver Mikrorheologie untersucht. Anschließend wurde der Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf die Mikrostruktur und des daraus abgeleiteten Fließverhaltens eingehend evaluiert.

Verschiedene technische wässrige Polymerdispersionen mit repulsiven Wechselwirkungen zur Sicherstellung einer ausreichenden Stabilität wurden für diese Arbeit genutzt. Die eingesetzten Dispersionen opak, sodass sie für herkömmliche Methoden zur mikroskopischen Charakterisierung wie konfokaler Laserscanningmikroskopie ungeeignet sind. Dementsprechend wurde neben klassischer Scherrheologie passive Mikrorheologie (Multiple Particle Tracking, MPT) eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass MPT ein vielseitiges Werkzeug zur mikrorheologischen Charakterisierung von trüben, hochkonzentrierten Dispersionen ist.

---

Für Volumenbrüche  $\phi < 0.5$  konnte gezeigt werden, dass die Nullscherviskosität  $\eta_0$ , durch stetige Scherung ermittelt, mit der Viskosität  $\eta_{MPT}$ , welche aus der Brown'schen Bewegung der Tracerpartikel ermittelt wurde, gut übereinstimmt. Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität bzw. der ermittelten Viskosität aus dem Diffusionskoeffizienten vom Volumenbruch lässt sich für sämtliche Systeme sehr gut über die Maron-Pierce-Gleichung beschreiben. Bei Erhöhung des Volumenbruchs über  $\phi > 0.5$  zeigten sich auf makroskopischer wie auch auf mikroskopischer Ebene deutliche Veränderungen. Die Dispersionen wiesen eine deutliche Scherverdünnung auf. Auch die MSDs Verteilung veränderte sich im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich, eine zweite, zeitunabhängige Tracerpartikelpopulation entstand. Mit steigendem Volumenbruch nimmt diese Population zu, bis eine völlige Kristallisation der Probe erfolgt. Aus der zeitabhängigen Population der Tracerpartikel konnte die Viskosität und dementsprechend der Volumenbruch der flüssigen Phase ermittelt werden. Zusätzlich konnte durch Überlagerung der einzelnen Partikelbewegungen in ein einzelnes Diagramm Aussagen über Größe und Form der entstehenden Kristalle gemacht, sowie der Flächenanteil von flüssiger zu kristalliner Phase bestimmt werden. Über den aus MPT Messungen berechneten Volumenbruch der flüssigen Phase und dem ermittelten Flächenanteil konnte der Volumenbruch der kristallinen Phase berechnet werden. Dieser berechnete Wert stimmte mit denen aus Lichtstreuexperimenten (Bragg-Reflexion) ermittelten Werten gut überein. Weiterhin konnte aus den zeitunabhängigen Tracerpartikeln das Plateaumodul  $G_0$  innerhalb der Mikrometer großen Kristalle ermittelt werden.

Durch Zugabe von nicht-adsorbierenden Polymeren wurden attraktive Wechselwirkungen („Depletions-Wechselwirkungen“) induziert. Dadurch konnte eine Dispersion aus der flüssigen Phase ( $\phi = 0.45$ ) in den flüssig-kristallinen Koexistenzbereich und mit weiterer Erhöhung der Polymerkonzentration in den Gelbereich verschoben werden. Makroskopisch zeigte sich dies durch eine stetige Zunahme der Viskosität bei kleinen Scherraten. Im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich konnte neben der typischen Opaleszenz noch ein Nullscherplateau ermittelt werden, während die Viskosität im Gelzustand divergierte. Mikroskopisch erkennbar war der flüssig-kristalline Koexistenzbereich durch die Ausbildung einer zweiten, zeitunabhängigen Tracerpartikelpopulation. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die entstehenden Kristalle mit zunehmender Polymerkonzentration kleiner und runder wurden, bis eine Art Perkulationsnetzwerk entstand, was das gelartige Verhalten in der Makrorheologie erklärt.

Bei Zugabe von Polymer im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich ( $0.5 < \phi < 0.55$ ) zeigte die makroskopische Viskosität eine andere Abhängigkeit von der Polymerkonzentration. So konnte bei geringen Polymerkonzentrationen zunächst eine Absenkung der Viskosität

---

bzw. das Auftreten eines Nullscherplateaus beobachtet werden, welches mit steigender Polymerkonzentration verschwindet. Mikroskopisch konnte gezeigt werden, dass mit der Menge an zugegebenen Polymer die Kristallgröße, -form und -dichte beeinflusst werden konnte. Die Volumenbrüche der kristallinen Phase, welche aus MPT Daten ermittelt wurde, stimmten hierbei mit den Werten aus der Lichtstreuung gut überein.

Das makroskopische Fließverhalten konnte gut über die Maron-Pierce Gleichung beschrieben werden. Der Volumenbruch der festen Phase konnte ermittelt werden, indem die Nullscherviskosität aus makrorheologischen Messungen und die ermittelte Viskosität der fluiden Phase  $\eta_{fluid}$  aus MPT Daten in die Maron-Pierce Gleichung eingesetzt wurde. Diese Werte und die aus den Overlay Bildern ermittelten Werten zeigten eine gute Übereinstimmung für hohe attraktive Wechselwirkungen. Bei moderaten Polymerkonzentrationen konnte gezeigt werden, dass die entstehenden Kristalle eine geringe Dichte haben und somit eine gewisse Permeabilität aufweisen.

Die beobachtete Dynamik des Glasübergangs unterscheidete sich deutlich von dem des flüssig-kristallinen Koexistenzbereiches. Sämtliche Tracerpartikelmobilität innerhalb der Dispersion nahm mit steigendem Volumenbruch ab. Dabei zeigte der nicht-Gauß'sche Parameter  $\alpha$  eine Zeitabhängigkeit für Volumenbrüche um den Glasübergang  $\phi_g = 0.58$ . Mittels Voronoi-Trinagulation konnte die charakteristische Länge der erstarrenden Bereiche direkt ermittelt werden.

Das durch die Moden-Kupplungs-Theorie vorhergesagte Re-Entry Phänomen durch Einarbeitung nicht-adsorbierender Polymere zeigte sich makroskopisch durch das Auftreten einer Nullscherviskosität in stetiger Scherung wie auch dem terminalen Fließbereich bei oszillatorischer Messung bei Volumenbrüchen oberhalb des Glasübergangs. Mit steigender Polymerkonzentration zeigten sich makroskopisch zwei unterschiedliche Gele. In beiden Fällen lagen  $G'$  und  $G''$  deutlich über denen der repulsiven Probe. Bei hohen Frequenzen zeigte das ein Gel durch den Anstieg von  $G'$  und  $G''$  einen weiteren Relaxationsmechanismus, während bei erhöhter Polymerkonzentration  $G'$  und  $G''$  über den gesamten untersuchten Bereich frequenzunabhängig waren. Mikrorheologisch konnten die unterschiedlichen Glaszustände unterschieden werden. Das repulsive Glas zeigte überwiegend zeitunabhängige MSDs mit  $MSD / a^2 \approx 0.1$ , während in der verflüssigten Probe eine erhöhte Partikelbeweglichkeit und eine annähernd homogene, fluide Probe erkennbar war. Der  $\alpha$ -Parameter dieser Proben war deutlich kleiner als der des repulsiven Glases oder der attraktiven Zustände. Bei starken attraktiven Wechselwirkungen konnte  $MSD / a^2 \approx 1$  für lange Zeiten beobachtet werden. Zusätzlich kann eine Vergrößerung der Struktur zwischen den attraktiven Gelen in den Voronoi-Diagrammen beobachtet werden.

---

Abschließend wurde das Fließverhalten im Re-entry Bereich durch PIV-Messungen in einem Mikroströmungskanal untersucht. Trotz hoher Fehlerbehaftung konnten deutliche Unterschiede im Fließverhalten zwischen den einzelnen Dispersionen (repulsives Glas - verflüssigte Dispersion - attraktives Glas) beobachtet werden. Sämtliche Dispersionen zeigen ausgeprägtes Wandgleiten. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das Strömungsverhalten hochkonzentrierter Dispersionen von der Stärke der attraktiven Wechselwirkung beeinflusst wird. So zeigte das repulsive Glas ein ähnliches Verhalten wie es schon in der Literatur für hochkonzentrierte Emulsionen beschrieben wurde. Die tatsächlich ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten waren im Zentrum des Kanals deutlich höher als die theoretisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aus makrorheologischen Experimenten. Die verflüssigte Dispersion konnte hingegen gut über die theoretisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aus der Makrorheologie beschrieben werden. Somit konnte gezeigt werden, dass die verflüssigte Probe gut auf der mikro- wie auch makroskopischen Skala über die gleichen Parameter beschrieben werden kann. Das attraktive Gel hingegen zeigte für geringe Scherraten eine durchgängige Propfströmung, was auf eine Fließgrenze hinweist. Diese konnte jedoch nicht in der Makrorheologie ermittelt werden. Bei höheren Scherraten zeigte die Dispersion ähnliches Verhalten wie das repulsive Glas, im Zentrum des Kanals waren die ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten deutlich höher als die theoretisch berechneten Strömungsgeschwindigkeiten aus makrorheologischen Daten.

# Abstract

The understanding of the phase behavior of colloidal dispersions is a global research topic. Colloidal dispersions serve as model systems for fundamental physical phenomena studies like crystallization, gelation and glass formation at conveniently accessible time- and length scales. They are also widely used in commodity products like coatings and adhesives. A key technological challenge is to control their flow properties in order to meet the manifold challenges during processing and application.

Numerous experimental as well as theoretical studies and numerical simulations have already been carried out for the understanding of the phase behavior. The so-called hard sphere model which is only characterized by one physical parameter namely the volume fraction  $\phi$  is the commonly used model to describe condensed matter physics. However, this approach is usually not sufficient as hydrodynamic and thermodynamic interactions may influence i.e. diffusivity or crystallization.

In this work the phase behavior of an aqueous colloidal dispersion with short ranged repulsive interactions is investigated, as well as the influence of attractive interactions on this phase behavior. The work is divided into two parts. First, the phase behavior of the colloidal dispersion with only repulsive interactions was characterized using classical steady shear rheology and passive microrheology. Subsequently, the effect of attractive interaction on the microstructure and the resulting macroscopic flow behavior was investigated thoroughly.

Different technical aqueous polymer dispersions were used in this work. Beside the repulsive interactions to ensure a sufficient shelf life, these dispersions are totally opaque. Therefore, conventional methods like confocal laser scanning microscopy were unsuitable. Beside classical shear rheology, Multiple Particle Tracking (MPT) was used accordingly. It could be shown, that MPT is a versatile tool for the characterization of turbid, highly concentrated colloidal dispersions.

The calculated viscosity  $\eta_{MPT}$  of the Brownian Motion of hundreds of added tracer particles agrees very well with the zero-shear viscosity  $\eta_0$  estimated via static shear measurements for volume fractions below the freezing point  $\phi < 0.5$ . The dependence of the normalized zero-shear viscosity and the estimated viscosity from the diffusion coefficient,



---

respectively on the volume fraction  $\phi$  is fairly well described by the empirical Maron-Pierce equation at intermediate particle volume fractions for all investigated samples.

Increasing the volume fraction above the freezing point  $\phi > 0.5$  changes the macroscopic- as well as the microscopic behavior, a rise of the low-shear viscosity and a pronounced shear thinning behavior could be detected on macroscopic scale. On microscopic scale, a second, time-independent tracer particle population emerges, as tracer particles are trapped in the crystalline regions. This population of MSDs increases by increasing the volume fraction until the sample is fully crystalline.

Using only the time-dependent MSDs, we could calculate the viscosity of the fluid phase in the fluid / crystalline coexistence region and determine the volume fraction. Additionally, we could determine the size and shape of the individual crystals, as well as the fraction of the fluid and solid phase by overlaying all particle movement into one diagram. The particle density in the crystal domains was deduced directly using the calculated volume fraction of the fluid phase from the MPT data and the determined area fraction pervaded by the tracer particles. The corresponding results are in good agreement with the volume fractions determined by diffraction experiments. Finally, we could calculate the modulus inside the crystals using the tracer particles incorporated into the colloidal crystal exhibiting time-independent MSDs ( $\approx 0.05 \text{ a}^2$ ).

Introducing attractive interaction by addition of non-adsorbing polymer in a dispersion in the fluid phase ( $\phi = 0.45$ ) resulted into a shift into the fluid / crystalline coexistence region and with further increase of attraction strength in a gel. Macroscopically, this change in phase behavior was observable by a steady increase of low-shear viscosity. In the fluid / crystalline coexistence region, typical opalescence appeared and there was still a zero-shear viscosity measurable, while the low-shear viscosity diverged in the gel state. A second time-independent tracer particle population developed on microscopic scale. Furthermore, we could show the influence of the attraction strength on crystal size and shape, as with increasing polymer concentration the crystal size decreased and the shape was getting rounder, until a percolation network formed up, which explained the gel-like behavior on macroscopic scale.

In the fluid / crystalline coexistence region ( $0.5 < \phi < 0.55$ ) addition of non-adsorbing polymer changes the flow behavior on a completely different way. At low polymer concentration, we could find a decrease in the low-shear viscosity, even a zero-shear viscosity could be determined, which vanished with increasing attraction strength. Microscopically, we could show how the attractive interaction influenced crystal size, shape and density. The volume fractions determined out of MPT data agreed very well with the values

---

obtained by light diffraction experiments.

The macroscopic flow behavior could be modeled using the Maron-Pierce equation inserting the zero-shear viscosity  $\eta_0$  and using  $\eta_{fluid}$  obtained from the time-dependent tracer particle population as solvent viscosity  $\eta_s$ . The obtained volume fraction agreed very well with the volume fraction obtained from the area fraction of the overlay pictures for high polymer concentration. We could show that the density of the crystals is low at moderate polymer concentration resulting in a highly permeable crystal structure.

The dynamic at the glass transition distinguished significantly different from the dynamic at the fluid / crystalline coexistence region. All tracer particle mobility is slowed down with increasing volume fraction. The non-Gaussian parameter  $\alpha$  revealed a time-dependency at the glass transition. Using Voronoi-triangulation, the characteristic length scale the frozen areas could be determined.

Mode-coupling theory predicts a re-entry phase transition by introducing weak attractive interactions above the glass transition. This re-entry phenomenon showed up macroscopically by showing a zero-shear viscosity and a terminal flow regime at intermediate polymer concentration. With increasing polymer concentration we could distinguish two different gel states. In both cases, the storage and loss modulus were higher than in the repulsive state. The strong upturn of  $G'$  and  $G''$  at  $c_p = 14$  g/l exhibit another relaxation mechanism. At higher polymer concentration  $G'$  and  $G''$  remains constant over the whole investigated frequency range but both moduli exhibit a similar weak increase according to a power-law  $G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$ . These differences could also be observable on microlength scale. The repulsive driven glass showed predominant time-independent MSDs with  $MSD / a^2 \approx 0.1$ , whereas in the fluidized state most MSDs were time-dependent demonstrating that the tracers explored a weakly viscoelastic, almost fluid like environment. The  $\alpha$ -parameter of these samples were distinctly smaller than in the repulsive or attractive driven state. In the attractive driven state, we observed an initial subdiffusive increase of MSDs and the slope slowly approached a limiting MSDs value for long times. This MSDs value decreased with increasing polymer concentration and volume fraction, respectively. In contrast to literature, the limiting  $MSD / a^2 \approx 1$ , whereas the simulation for hard sphere dispersions yielded  $MSD / a^2 \approx 0.01$  for the attractive driven state. This is probably due to the repulsive interaction. Finally, there is a coarsening of the structure observable at different attractive driven states using the Voronoi-triangulation.

Finally, first experiments were performed to analyze the differences in the flow behavior of different glassy dispersions (repulsive driven - fluidized - attractive driven). Despite of huge error bars, clear differences between the dispersions could be demonstrated. All di-

---

dispersions showed pronounced wall slip behavior. Nevertheless, it could be shown, that the flow behavior of concentrated dispersions is strongly affected by the strength of attractive interactions. The flow behavior of the repulsive glass is comparable to the flow behavior of concentrated emulsions already described in literature. The determined flow velocity in the center of the flow channel is higher than the theoretically predicted velocity using data obtained from macrorheological experiments. The flow behavior in microchannels of the fluidized sample, however, could be perfectly described using the macrorheological flow behavior. It could be shown, that the fluidized sample could be characterized on micro- as well as on macroscopic length scale using the same parameters. On the other hand, the attractive gel showed plug flow at low shear rates. This indicates a yield-stress, which could not be detected on macroscopic scale. At higher shear rates, the attractive gel behaved like the repulsive glass - the determined flow velocities in the center of the microchannel were remarkably higher than theoretically predicted using macrorheological data.

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

$A$	Fläche
$A_H$	Hamakerkonstante
$A_{fluid}$	Flächenanteil der fluiden Phase
$A_{solid}$	Flächenanteil der elastischen Phase
$B$	Breite
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_x$	x-tes Moment der Partikelgrößenverteilung
$F$	Kraft
$F_{vdW}$	Van-der-Waals Kraft
$F_q(t)$	Dichtekorrelator
$\dot{F}_q(t)$	Zeitliche Ableitung des Dichtekorrelators
$G^*$	Komplexes Schubmodul
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$G_0$	Plateaumodul
$\vec{G}_{hkl}$	Gittervektoren
$H$	Höhe
$I(\vec{q})$	Intensitätsverteilung des Streuvektors
$L$	Länge
$M$	Moment
$M_n$	Molarität
$M_w$	Molare Masse
$N$	Anzahl
$N(x,\tau)$	Anzahlverteilung
$P(\vec{q})$	Partikelformfaktor
$P(x,\tau)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung
$R$	Radius

## Symbolverzeichnis

---

$R_g$	Gyrationsradius eines Polymermoleküls
$S(\vec{q})$	Strukturfaktor
T	Temperatur
V	Volumen
$V_{Flüssigkeit}$	Volumen der umgebenden Flüssigkeit
$V_p$	Volumen der Partikel
$\dot{V}$	Volumenstrom
a	Partikelradius
$a_c$	Kantenlänge eines kubischen Kristallgitters
$a_{Agglomerat}$	Größe eines Agglomerats
$\vec{b}_{1,2,3}$	Basisvektoren
$c^*$	Überlappkonzentration
$c_p$	Polymerkonzentration
d	Durchmesser
e	Elementarladung
f	Fluidität
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion
h,k,l	Millersche Indizes
$h(r)$	Höhe abhängig vom Radius r
i	Komplexe Zahl
j	Laufvariable
k	fit-Parameter
$k_B$	Boltzmannkonstante
$\vec{k}_i, \vec{k}_f$	Wellenvektor
$n_p$	Anzahldichte an Polymer in der flüssigen Phase
$n_p^*$	Kritische Anzahldichte an Polymer
m	fit-Parameter
$m_q$	Proportionalitätsfaktor
n	Anzahldichte
$n_D$	Brechungsindex
$n_i$	Anzahl der Ionen
$\vec{r}$	Vektor r
$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$	Mittleres Verschiebungsquadrat
s	Abstand
t	Zeit

$t'$	Weiterer Zeitpunkt
$\Delta t$	Zeitdifferenz
$v(z)$	Geschwindigkeit als Funktion von $z$
$v_{Kanal}$	Strömungsgeschwindigkeit im Kanal
$v_{Spritzenpumpe}$	Strömungsgeschwindigkeit in der Spritzenpumpe
$x,y,z$	Koordinaten
$z_i$	Ladungszahl

### Griechische Symbole

$\alpha$	Nicht-Gaußscher Parameter
$\beta$	Winkel
$\gamma$	Deformation
$\hat{\gamma}$	Deformationsamplitude
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\dot{\gamma}_c$	Kritische Scherrate
$\dot{\gamma}_{loc}$	Lokale Scherrate
$\dot{\gamma}_s$	Scheinbare Scherrate
$\dot{\gamma}_w$	Wandscherrate
$\delta$	Steigung der MSDs
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_r$	Relative Dielektrizitätskonstante
$\zeta$	Charakteristische Länge
$\eta$	Viskosität
$\eta^*$	Komplexe Viskosität
$\eta_0$	Nullscherviskosität
$\eta_\infty$	High-shear Viskosität
$\eta_{fluid}$	Viskosität des fluiden Bereiches bei MPT
$\eta_{MPT}$	Viskosität ermittelt aus MPT
$\eta_{rel}$	Relative Viskosität
$\eta_s$	Viskosität des Lösungsmittels
$\Theta$	Streuwinkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_D^{-1}$	Debye-Länge
$\xi$	Polymer-zu-Partikel Verhältnis
$\Pi$	Osmotischer Druck

## Symbolverzeichnis

---

$\rho$	Dichte
$\rho_{Dispersion}$	Dichte der Dispersion
$\rho_{Partikel}$	Dichte der Partikel
$\varrho(\vec{r})$	Teilchendichte
$\sigma$	Schubspannung
$\hat{\sigma}$	Schubspannungsamplitude
$\sigma_p$	Fließgrenze
$\sigma_s$	Scheinbare Schubspannung
$\tau$	Zeitschritt
$\Delta\tau$	Gesamtmesszeit
$\tau_B$	Brown'sche Zeit
$\varphi$	Phasenverschiebungswinkel
$\varphi_n$	Packungsanteil
$\phi$	Volumenbruch
$\phi_c$	Volumenbruch am „freezing-point“
$\phi_{crystal}$	Volumenbruch des Kristalls
$\phi_{crystal}^{Bragg}$	Volumenbruch des Kristalls ermittelt über Lichtstreuung
$\phi_{crystal}^{MPT}$	Volumenbruch des Kristalls ermittelt aus MPT-Daten
$\phi_d^R$	Volumenkonzentration
$\phi_{eff}$	Effektiver Volumenbruch
$\phi_{fluid}$	Volumenbruch der fluiden Phase
$\phi_g$	Volumenbruch am Glasübergang
$\phi_{g,HS}$	Volumenbruch am Glasübergang für Harte Kugeln
$\phi_{Kern}$	Volumenbruch ohne Berücksichtigung der repulsiven WW
$\phi_{Kern,kr}$	Volumenbruch am Glasübergang ohne Berücksichtigung der repulsiven WW
$\phi_{local}$	Lokaler Partikelvolumenbruch
$\phi_{max}$	Maximaler Volumenbruch
$\phi_{max}^{mono}$	Maximaler Volumenbruch einer monodispersen Dispersion
$\phi_p$	Relative Anzahldichte an Polymer
$\phi_{polymer}$	Volumenbruch der Polymerpartikel
$\phi_{rcp}$	Volumenkonzentration am random-closed Packing (rcp)
$\phi_{solid}$	Volumenkonzentration ermittelt aus Overlay-Bildern
$\tilde{\phi}_{solid}$	Volumenkonzentration ermittelt aus $\eta_0$ und $\eta_{fluid}$
$\phi_{total}$	Gesamtvolumenbruch

$\chi$	Radienverhältnis $a / R_g$
$\Psi$	Wechselwirkungspotential
$\Psi_{dep}$	Depletionspotential
$\omega$	Kreisfrequenz
$\Omega$	Frequenz

### Abkürzungen

ADG	Attractive Driven Glass
DWS	Diffusing Wave Spectroscopy
fcc	Face Centered Cubic
fps	Frames per Second
hcp	Hexagonal Closed Packing
MCT	Moden-Kupplungstheorie
MPT	Multiple Particle Tracking
MSD	Mean Square Displacement (Mittleres Verschiebungsquadrat)
MSDs	Verteilung der einzelnen MSD
PIV	Particle Image Velocimetry
rcp	Random Close Packing
RDG	Repulsive Driven Glass

### Chemische Bezeichnungen

NaCl	Natriumchlorid
PEO	Polyethylenoxid
PMMA	Polymethylmethacrylat
P(S/A)	Polystyrolacrylat
P(S/BA)	Polystyrolbutylacrylat
PU	Polyurethan

### Dimensionslose Kennzahlen

Pe	Peclet-Zahl
----	-------------



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Kolloidale Dispersionen . . . . .	5
2.1.1 Phasendiagramm von Dispersionen . . . . .	6
2.1.2 Kolloidale Wechselwirkungen / Stabilisierungsmechanismen . . . . .	7
2.2 Rheologie von Dispersionen . . . . .	10
2.3 Induzierte schwach attraktive Wechselwirkungen in Dispersionen . . . . .	12
2.3.1 Glasartige Proben, Moden-Kupplungstheorie . . . . .	13
2.3.2 Kristalline Proben . . . . .	14
2.4 Rheologische Messmethoden . . . . .	16
2.4.1 Makrorheologie . . . . .	16
2.4.2 Passive Mikrorheologie . . . . .	20
2.4.3 Mikroströmungskanal / PIV . . . . .	21
2.5 Statische Lichtstreuung / Bragg-Reflexion . . . . .	22
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>24</b>
3.1 Dispersionen . . . . .	24
3.1.1 Wässrige Dispersionen von Polymerpartikeln . . . . .	24
3.1.2 Mikrogele . . . . .	24
3.2 Probenvorbereitung der wässrigen Dispersionen . . . . .	25
3.2.1 Ermittlung von $\phi_{eff}$ . . . . .	26
3.2.2 Aufkonzentrierung mittels Dialyse, Einstellung der attraktiven Wechselwirkungen . . . . .	27
3.3 Makroskopische Charakterisierung . . . . .	29
3.3.1 Rheologie . . . . .	29
3.3.2 Lichtstreuexperiment . . . . .	29

3.4	Mikroskopische Charakterisierung . . . . .	30
3.4.1	Multiple Particle Tracking (MPT) . . . . .	30
3.4.2	Mikroströmungskanal . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1	Dispersionen ohne attraktive Wechselwirkungen . . . . .	35
4.1.1	Verdünnte und moderat konzentrierte Dispersionen . . . . .	35
4.1.2	Flüssig / kristalliner Koexistenzbereich . . . . .	38
4.1.3	Glasübergang . . . . .	40
4.2	Dispersionen mit schwach attraktiven Wechselwirkungen . . . . .	44
4.2.1	Ausweitung des flüssig / kristallinen Koexistenzbereiches . . . . .	44
4.2.2	Verschiebung des Glasübergangs . . . . .	57
4.2.3	Verschiebung des Glasübergangs bei $\xi > 0.1$ . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>87</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>90</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>92</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>98</b>

# 1 Einführung

Das Verständnis des Phasenverhaltens kolloidaler Dispersionen ist aus mehreren Gründen sehr wichtig. Einerseits dienen kolloidale Dispersionen als Modellsysteme um grundlegende physikalische Phänomene wie Kristallisation, Gelbildung oder Glasbildung auf zugänglichen Längen- und Zeitskalen zu untersuchen [1][2][3]. Andererseits werden kolloidale Dispersionen häufig zur Herstellung nanostrukturierter Materialien wie etwa photonischer Kristalle oder Massenprodukte wie Klebstoffe und Lacke eingesetzt. Eine Schlüsselrolle spielt dabei die Kontrolle der Fließeigenschaften um den vielfältigen Anforderungen während der Produktion und Anwendung gerecht zu werden. Die Fließeigenschaften werden vor allem relevant, wenn hohe Partikelvolumenbrüche gefordert sind. Werden diese Dispersionen während der Verarbeitung durch enge Geometrien gezwungen, können durch die Nähe zu den Wänden zusätzliche Wechselwirkungen oder Wandgleiten auftreten [4][5], welche eventuell zu ungleichmäßigen Strömungen oder Verstopfungen führen [6].

Zahlreiche experimentelle und theoretische Forschungsarbeiten sowie Simulationen wurden zum Verständnis des Phasenverhaltens bereits durchgeführt. Sogenannte Harte-Kugel-Modelldispersionen, deren Struktur und Dynamik nur vom Volumenbruch  $\phi$  als einzigem Parameter abhängen, wurden eingesetzt um fundamentale Phänomene der Physik der kondensierten Materie zu studieren [7][8][9]. Jedoch sind diese Modelle meist nicht ausreichend um das Verhalten kolloidaler Dispersionen zu verstehen: in kolloidalen Systemen wirken zusätzlich hydrodynamische Wechselwirkungen, welche die Diffusivität [10], Hochfrequenzrheologie [11] und sogar die Kristallisation [12] beeinflussen. Nichtsdestotrotz sind Harte-Kugel-Modelle von unschätzbarem Wert um kolloidale Dispersionen im Allgemeinen zu verstehen. Insbesondere lassen sich Phasenverhalten und Fließeigenschaften von Dispersionen mit kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen qualitativ gut beschreiben, wenn ein *effektiver* Volumenbruch  $\phi_{eff}$  angenommen wird, welcher die thermodynamisch repulsiven Wechselwirkungen berücksichtigt („hard-sphere mapping“) [12].

Die meisten Forschungsarbeiten zum Phasenverhalten wurden, neben Lichtstreuexperimenten, mit makrorheologischen Experimenten durchgeführt. Daneben ist konfokale Laserscanning-Mikroskopie ein weiteres, sehr gut geeignetes Werkzeug um kolloidale Harte-Kugel-Modelle zu studieren. Dynamische Heterogenitäten und strukturelle Rela-

xationsmechanismen nahe des Glasübergangs [13][14] wurden genauso untersucht wie die mikroskopische Struktur bei scherverdünnenden und scherverdickenden Dispersionen [15]. In all diesen Experimenten wird die thermische Bewegung einiger tausend Partikel bei hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung verfolgt [16]. Diese Partikel sind jedoch zwischen 1 und 5  $\mu\text{m}$  groß und in einem entsprechenden organischen Lösungsmittel dispergiert, nicht nur um die Bilderzeugung zu vereinfachen, sondern auch um Brechungsindex- und Dichteunterschiede zu vermeiden, um möglichst nahe an die Eigenschaften eines Harten-Kugel-Modells heranzukommen wie attraktive van der Waals Wechselwirkungen zu minimieren und Gravitationseffekte wie etwa Kristallisation zu vermeiden [17].

Technisch relevante Dispersionen hingegen beinhalten oft Partikel die etwa eine Größenordnung kleiner sind, mit Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und kontinuierlicher Phase, unfähig ein Sediment zu bilden und über kurzreichweitige sterische, elektro-sterische und elektrostatische repulsive Wechselwirkungen stabilisiert sind, um eine Lagerfähigkeit über einige Monate zu erhalten. Diese Dispersionen werden zum einen in den aufkommenden innovativen Materialien genutzt [18][19], im Wesentlichen jedoch in großer Vielfalt in Klebstoffen und Lacken, welche eine globale Produktion von etwa 10 Millionen Tonnen pro Jahr ausmachen. Dementsprechend kann der Erkenntnisgewinn über ihre Struktur- und Prozesseigenschaften einen großen Einfluss auf die unterschiedlichsten Bereiche haben.

Die klassische Methode hoch konzentrierte technische Dispersionen mit geringer Viskosität zu realisieren, ist eine bi- oder multimodale Partikelgrößenverteilung zu verwenden [20][21]. Jedoch sind diese Möglichkeiten technisch oder ökonomisch oft nicht praktikabel, große Partikel könnten die Produkteigenschaften stören. Eine alternative Möglichkeit hoch konzentrierte, frei fließende Dispersionen zu erhalten ist durch Einstellung schwach attraktiver Partikel-Wechselwirkungen [22][23][24]. Für glasbildende Systeme wurde das sogenannte „Re-entry“-Phänomen theoretisch vorhergesagt [25][26][27] und experimentell für verschiedene Modellsysteme bestätigt. Bei Einführung schwach attraktiver Wechselwirkungen konnte eine erhöhte diffusive Beweglichkeit der Partikel und sogar flüssige Zustände oberhalb des Glasübergangs bei  $\phi_g = 0.58$  beobachtet werden [28][29][30]. Darüber hinaus konnte makrorheologisch die Verflüssigung einer technischen Dispersion gezeigt werden [31]. Diese schwach attraktiven Wechselwirkungen sollen zu einer reversiblen Clusterbildung der Partikel führen, welche Räume zwischen den Partikeln öffnet. Dadurch wird langreichweitige Diffusion und somit ein makroskopisches Fließen erlaubt. Attraktive Partikel-Wechselwirkungen können durch Zugabe nicht adsorbierender Polymere fein

abgestimmt werden. Ein gegenseitiges Durchdringen von Polymermolekülen und Dispersionspartikel ist nicht möglich. Dementsprechend kann der Schwerpunkt eines Polymermoleküls nicht die Oberfläche einer Dispersionkugel berühren, sondern sich nur um den eigenen Radius  $R_g$  an die Oberfläche annähern. Dieser Bereich wird Depletionszone genannt. Überlappen sich nun zwei solcher Zonen, herrscht um sie herum ein höherer osmotischer Druck, die Partikel werden zusammen gedrückt. Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt dabei von der Polymerkonzentration ab, während die Reichweite der Wechselwirkung von der Größe des Polymeren beeinflusst wird [21].

Schwach attraktive Wechselwirkungen in eine kristallisierende Dispersion führen zu einer Aufweitung des flüssig-kristallinen Koexistenzbereiches [32][33]. In diesem Fall ist das Polymer-zu-Partikel Größenverhältnis  $\xi = R_g/R$  ausschlaggebend für das Phasenverhalten [34]. Für ein Größenverhältnis  $\xi < 0.25$  führt das zugegebene Polymer ausschließlich zu einer Aufweitung des Koexistenzbereiches, während  $\xi > 0.25$  zu einem Dreiphasensystem - kolloidales Gas, Flüssigkeit und Kristall - führt [35][36]. Der Volumenbruch der kristallinen Phase  $\phi_{crystal}$  im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich wird üblicherweise über die Bragg-Reflexionen bei Lichtstreuexperimenten ermittelt [37]. Hierbei ist die Dichte der Kristalle deutlich höher als der Gesamtvolumenbruch  $\phi$ , da diese Kristalle mit einer flüssigen Phase koexistieren, welche einen entsprechend niedrigeren Volumenbruch aufweist [22]. Ohne attraktive Wechselwirkungen entstehen polykristalline Festkörper durch homogene Keimbildung und Kristallisation bei geringer Wandkristallisation [38][39]. Dies ändert sich dramatisch durch schwach attraktive Wechselwirkungen: Der Übergang vom Keim zum Kristall als auch die Kinetik der Kristallisation innerhalb der Probe wird verlangsamt während Kristallwachstum an der Wand schneller erfolgt. Dies kann durch die einfache Tatsache erklärt werden, dass das Überlappvolumen zwischen Partikel und Wand größer ist als zwischen zwei Partikeln [40]. Gleichzeitig werden bei hoher Polymerkonzentration Keimbildung und Kristallwachstum unterdrückt, sodass nach der Keim-zu-Kristallbildung die Kristallgröße konstant bleibt ohne weiteres Wachstum.

Das Strömungsverhalten hochkonzentrierter disperser Systeme wurde schon in zahlreichen experimentellen und theoretischen Forschungsarbeiten untersucht. Häufig eingesetzte Techniken sind neben konfokaler Laserscanning-Mikroskopie PIV-Experimente in Mikroströmungskanälen oder Magnetresonanzexperimente in Couette-Strömungen [41][42][43][44]. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Strömungen oft nicht homogen sind, wie häufig angenommen wird. Neben Wandgleiten treten bei geringen Scherraten auch Übergänge zwischen gescherten und ungescherten Bereichen auf, sowie shear-banding.

Der Scherratenbereich, in dem dieses inhomogene Strömungsverhalten auftritt, ist dabei abhängig vom untersuchten System. Außerdem zeigten [41] und [45], dass die Beschaffenheit der Wände in engen Geometrien die Strömungseigenschaften stark beeinflussen. So konnte [41] zeigen, dass der gescherte Bereich durch raue Wände deutlich vergrößert werden konnte. Raue Wände wurden dabei z.B. durch Adsorption einer Monolayerschicht von Kolloiden erreicht. Diese Untersuchungen wurden jedoch bisher nur an dispersen Systemen untersucht, deren Mikrostruktur nicht durch schwach attraktive Wechselwirkungen beeinflusst wurde. Wissenschaftliche Arbeiten zum Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf das Strömungsverhalten in Mikroströmungskanälen wurden bisher nur für Systeme weit unterhalb des Glasübergangs  $\phi_g$  publiziert [46][47]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich mit steigender Polymerkonzentration nicht die Strömungsgeschwindigkeit, jedoch das Profil deutlich verändert. So konnte bei  $\phi = 0.15$  und einem Depletionspotential von  $\Psi_{dep} \sim 1k_B T$  noch eine deutliche scherinduzierte Partikelmigration Richtung Zentrum des Strömungskanals gezeigt werden, während bei  $\Psi_{dep} \sim 10 k_B T$  keine Partikelmigration aufgrund von Clusterbildung beobachtet werden konnte.

Ziel dieser Arbeit ist ein besseres Verständnis der Mikrostruktur auf das Phasen- und Fließverhalten kolloidaler Dispersionen. Das Vorgehen in dieser Arbeit ist mit steigendem Volumenbruch  $\phi$  angeordnet. Zunächst werden die Phasen - flüssig, flüssig-kristallin, kristallin und glasartig - mittels MPT und Scherrheologie charakterisiert. Im Anschluss wird der Einfluss schwach attraktiver Wechselwirkungen auf die Mikrostruktur und des daraus abgeleiteten makroskopischen Fließverhalten eingehend untersucht. Im Abschluss sollen erste Experimente zur Darstellung von glasartigen Dispersionen in unterschiedlichen Zuständen - repulsiv, verflüssigt, attraktiv - diskutiert werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die nötigen theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Zunächst soll erläutert werden was kolloidale Dispersionen sind. Dann werden am Beispiel von monomodalen harten Kugeln Stabilisierungsmechanismen und der Einfluss des Volumenbruchs auf das Fließverhalten dargestellt. Im Anschluss wird auf den Re-entry Effekt als Möglichkeit der Viskositätsabsenkung eingegangen.

Weiterhin werden in diesem Kapitel verschiedene rheologische Messmethoden vorgestellt. Abschließend wird auf die Möglichkeiten der Strukturaufklärung durch Lichtstreuung an Kristallen eingegangen.

### 2.1 Kolloidale Dispersionen

Die Verteilung eines Stoffes in einem Dispersionsmittel (kontinuierliche Phase) heißt kolloidal, wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase  $\leq 1 \mu\text{m}$  ist [48]. Eine kolloidale Dispersion bzw. Suspension besteht somit aus fein verteilten Feststoffpartikeln in einer Flüssigkeit. Aufgrund der Partikelgröße werden thermische Fluktuationen relevant, Kollisionen zwischen Partikeln und Lösungsmittelmolekülen werden als Brown'sche Bewegung sichtbar. Da diese Kollisionen sowohl in ihrer Stärke, als auch in ihrer Richtung zufällig sind, ist die mittlere Verschiebung eines Partikels in eine bestimmte Richtung  $\langle \Delta r \rangle$  gleich null [3]. Um nun die Verschiebung eines Partikels von seinem Ursprung weg zu quantifizieren, wird das Mittlere Verschiebungsquadrat (MSD) herangezogen:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \langle [x(t + \Delta t) - x(t)]^2 \rangle = 2D\Delta t \quad (2.1)$$

wobei die eckigen Klammern  $\langle \rangle$  die Mittelung aller Partikel und aller Anfangszeiten über eine bestimmte Zeitspanne  $\Delta t$  darstellen und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist. Dieser ist für ein Partikel mit dem Radius  $a$  in einer Flüssigkeit mit der Viskosität  $\eta$  gegeben durch:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (2.2)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur ist [49]. Eine weitere charakteristische Größe zur Beschreibung der Beweglichkeit von Partikeln ist die Brown'sche Zeit  $\tau_B$ . Diese ist definiert als die durchschnittliche Zeit, die ein Partikel benötigt, um durch seine eigene Fläche zu diffundieren:

$$\tau_B = \frac{a^2}{D} = \frac{6\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (2.3)$$

### 2.1.1 Phasendiagramm von Dispersionen

Die einfachste theoretische Beschreibung einer kolloidalen Dispersion ist das Harte-Kugel-Modell [50]. In diesem stark vereinfachten Modell finden keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln statt bis sich ihre Oberflächen berühren. In diesem Fall wird das Potential unendlich groß:

$$\Psi(h) = \begin{cases} \infty, & s \leq 2a \\ 0, & s > 2a \end{cases} \quad (2.4)$$

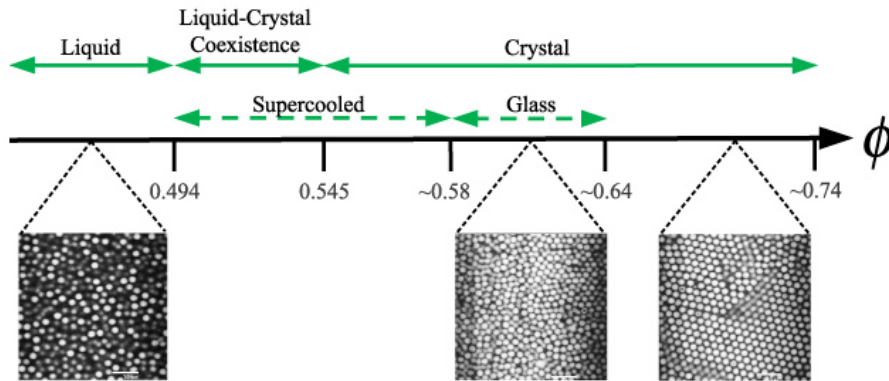
wobei  $s$  der Abstand zwischen den Partikelschwerpunkten ist.

Somit ist die einzig geltende Einschränkung, dass die Partikel sich nicht gegenseitig durchdringen können. Das System ist dementsprechend ausschließlich entropiegesteuert [51]. Der einzige Einflussparameter ist der Volumenanteil  $\phi$  [7], [52], [53]

$$\phi = \frac{NV_p}{V} = \frac{NV_p}{V_P + V_{Flüssigkeit}} \quad (2.5)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Partikel,  $V_p$  das Volumen eines einzelnen Partikels und  $V = N V_P + V_{Flüssigkeit}$  das Volumen des kompletten Systems ist. Durch Erhöhung des Volumenanteils können sich nun verschiedene Phasenzustände in der Dispersion einstellen [54]. Unterhalb des „freezing-point“  $\phi_c = 0.494$  verhält sich die Dispersion wie eine Flüssigkeit. Zwischen  $0.494 < \phi \leq 0.55$  bildet sich ein flüssig-kristalliner Bereich aus, ab  $\phi = 0.55$  bis  $0.58$  ist das System kristallin. Der glasartige Bereich liegt bei einem Volumenanteil zwischen  $\phi_{g,HS} = 0.58 < \phi < \phi_{rcp} = 0.64$ . Der obere maximale Volumenanteil im glasartigen Bereich ist der des „random close packing“, also der maximalen zufälligen Kugelpackung. Die maximale Packungsdichte einer Kugelpackung liegt bei  $\phi = 0.74$ . Abbildung 2.1 stellt das Phasendiagramm dar.





**Abbildung 2.1:** Phasendiagramm des Harte-Kugel-Modells als Funktion des Volumenbruchs  $\phi$ . Unten dargestellt sind konfokale Mikroskopaufnahmen einer Modelldispersion. Aus [3].

### 2.1.2 Kolloidale Wechselwirkungen / Stabilisierungsmechanismen

In realen kolloidalen Dispersionen treten zusätzlich zu hydrodynamischen Wechselwirkungen, welche die Diffusion beeinflussen, auch thermodynamische Wechselwirkungen auf. Diese thermodynamischen Wechselwirkungen können in repulsive (abstoßende) und attraktive (anziehende) Wechselwirkungen unterteilt werden. Zu den repulsiven Wechselwirkungen gehören die elektrostatische, sowie sterische Wechselwirkung. Zu den attraktiven Wechselwirkungen werden die van-der-Waals Kraft und die Depletionswechselwirkung gezählt.

Der osmotische Druckunterschied zwischen sich annähernder Partikel und dem Gesamtsystem beeinflusst, ob die Wechselwirkung zwischen den Partikeln repulsiver oder attraktiver Natur ist. Ist der osmotische Druckunterschied zwischen den Partikeln z.B. durch eine elektrosterische Stabilisierungsschicht höher als im Gesamtsystem, wirkt die Kraft repulsiv. Ist der osmotische Druck im Gesamtsystem jedoch höher, wirkt eine attraktive Kraft auf die Partikel [55].

Die Brown'sche Bewegung ist der Grund für den im System herrschenden osmotischen Druck. Dieser ist proportional zur Anzahldichte  $n=N/V$  der kolloidalen Partikel und ist definiert als

$$\Pi = nk_B T \quad (2.6)$$

#### Sterische Wechselwirkung

Um kolloidale Dispersionen zu stabilisieren, können Polymere an der Oberfläche der Partikel entweder copolymerisiert oder adsorbiert werden [56]. Ob eine repulsive oder at-

traktive Wechselwirkung stattfindet, hängt von der Lösungsmittelqualität ab. Befindet sich das Polymer in einem *guten Lösungsmittel*, bleiben die Polymere bevorzugt mit dem Lösungsmittel in Kontakt. Somit wirken die an der Oberfläche gebundenen Polymere repulsiv [57]. Eine Annäherung zweier kolloidaler Partikel führt zu einer Durchdringung der Polymerhüllen. Dabei wird das Lösungsmittel aus dem Bereich zwischen den Partikeln verdrängt und die Konzentration des Polymers zwischen diesen zwei Partikeln steigt. So entsteht ein erhöhter osmotischer Druck, welcher durch einströmendes Lösungsmittel ausgeglichen wird. Die Partikel werden dadurch auseinander gedrückt.

### Elektrostatische Wechselwirkung

Kolloide, welche in einem wässrigen Medium dispergiert sind, weisen eine Oberflächenladung auf. Dies kann eine Folge von Ionenbildung im Wasser, oder Ionenadsorption sein. Die Reichweite dieser elektro-statischen Wechselwirkung hängt von der Oberflächenladung und der Konzentration an gelösten Ionen in der Dispersion, sowie der Wertigkeit der Ionen ab.

Das elektrostatische Potential um eine geladene Kugel in einer Flüssigkeit, die Gegen- und Co-Ionen enthält, fällt schneller ab als im Vakuum wo das Coulomb'sche Gesetz

$$\Psi \sim \frac{1}{r} \exp -\lambda_D r \quad (2.7)$$

gilt.  $r$  ist der Abstand vom Kugelmittelpunkt aus. Die Reichweite des Potentials in einer Lösung mit Ionen wird durch die Debye-Länge  $\lambda_D^{-1}$  charakterisiert.

$$\lambda_D^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 n_i}} \quad (2.8)$$

wobei  $z_i$  für die Ladungszahl,  $n_i$  für die Anzahl der Ionen,  $e$  für die Elementarladung,  $\epsilon_r$  für die relative Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon_0$  für die elektrische Feldkonstante steht [57].

In der industriellen Praxis wird häufig die sogenannte elektro-sterische Stabilisierung meist durch Copolymerisation von Säuregruppen an der Oberfläche der Kolloide angewandt. Durch Variation des pH-Wertes können diese Säuregruppen dissoziiert werden, so ergibt sich eine Löslich- oder Quellbarkeit und es entsteht eine gequollene („haarige“) Partikeloberfläche, die zur sterischen Stabilisierung führt.

### Van-der-Waals Wechselwirkung

Van-der-Waals Kräfte entstehen durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen, welche durch kooperative Oszillation von Elektronen auf atomarer Ebene induziert werden. Diese Wechselwirkungen können zwischen zwei Dipolen (Keesom Wechselwirkungen), zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol (Debye Wechselwirkung) oder zwei induzierten Dipolen (London Wechselwirkung) auftreten. Die van-der-Waals Kraft zwischen zwei gleich großen Partikeln mit Radius  $a$  und einem sehr geringen Abstand  $s$  der Oberflächen ( $s \ll 2a$ ) lässt sich nach [58] berechnen als

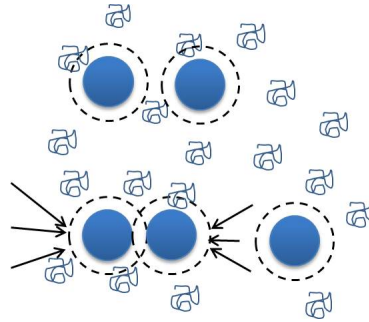
$$F_{vdW} = \frac{A_H a}{12s^2} \quad (2.9)$$

wobei  $A_H$  die materialabhängige Hamaker-Konstante ist. Diese variiert typischerweise zwischen  $10^{-19}$  und  $10^{-20}$  J [59].

### Depletionswechselwirkung

Durch die Zugabe eines flexiblen, nicht an der Oberfläche adsorbierenden Polymers entsteht rund um die Partikel eine sogenannte Depletionsschicht, da die Polymerketten nicht die Oberfläche der Partikel durchdringen können (siehe Abb. 2.2), d.h. die Schwerpunkte der Polymere können nicht bis an die Oberfläche der Partikel wandern, die Depletionsschicht hat eine Dicke von  $\sim R_g$ . Die Konzentration an Polymer in der Verarmungszone um die Partikel ist demnach geringer als die mittlere Polymerkonzentration in der flüssigen Phase. Wenn zwei Depletionsschichten sich nun überlagern, entsteht ein gerichteter osmotischer Druck [60], der diese Partikel zusammendrückt. Durch diese Überlagerung vergrößert sich das Volumen, welches für die Polymere zugänglich ist. Dies entspricht einer attraktiven Kraft zwischen den Partikeln, während die direkten Kolloid-Kolloid und Polymer-Polymer Wechselwirkungen repulsiv sind [24]. Die Reichweite der Depletionswechselwirkung ist von der Polymergröße, d.h. dem Gyrationradius  $R_g$  abhängig. Die Stärke der Wechselwirkung hängt vom osmotischen Druck und somit von der Polymerkonzentration ab [27]. Das Depletionspotential zweier Partikel in Kontakt  $\Psi_{dep}$  lässt sich nach [24] folgendermaßen berechnen:

$$\frac{\Psi_{dep}}{k_B T} = -\frac{3}{2} \frac{a}{R_g} \phi_p \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung von kolloidalen Partikeln in einer Lösung mit nichtadsorbierendem Polymer. Die Depletionsschicht ist als gestrichelte Linie um die Partikel dargestellt. Bei Überlagerung zweier Depletionsschichten entsteht ein osmotischer Druck, welcher die Partikel zusammendrückt. Dieser ist durch Pfeile dargestellt.

$\phi_p$  ist die relative Polymerkonzentration in der flüssigen Phase, welche sich berechnen lässt als

$$\phi_p = \frac{n_p}{n_p^*} \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $n_p$  die Anzahldichte an Polymer in der flüssigen Phase und  $n_p^*$  die kritische Anzahldichte, bei der die einzelnen Polymerknäuel anfangen sich zu durchdringen. Die kritische Anzahldichte lässt sich mit Hilfe des Gyrationradiuses  $R_g$  ermitteln als

$$n_p^* = \frac{3}{4\pi R_g^3} \quad (2.12)$$

Die Anzahldichte  $n_b$  lässt sich folgendermaßen ermitteln:

$$n_p = \frac{c_p N_A}{M_w} \quad (2.13)$$

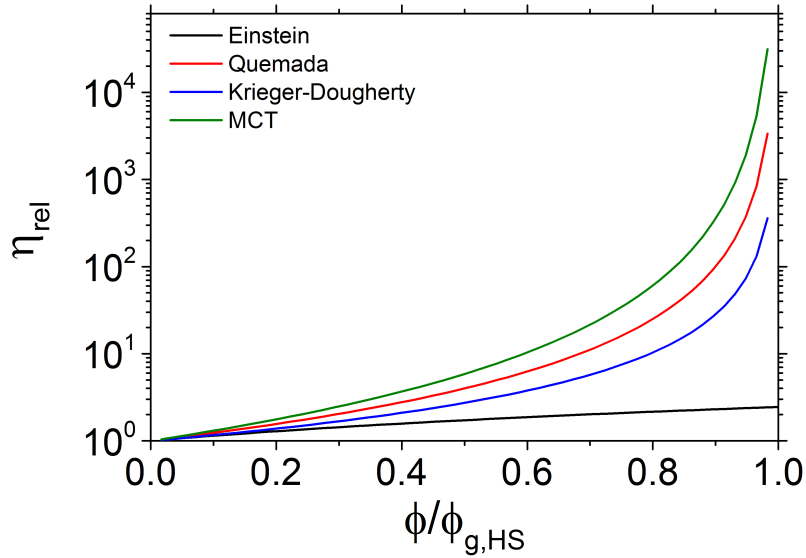
wobei  $c_p$  die Polymerkonzentration in der flüssigen Phase in g/l ist.

Ein Schlüsselparameter zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen ist das Radienverhältnis zwischen Polymer und Partikel  $\xi$ :

$$\xi = R_g/a \quad (2.14)$$

## 2.2 Rheologie von Dispersionen

Wie schon in Abschnitt 2.1.1 besprochen wurde, ist der Volumenbruch  $\phi$  der einzige Einflussparameter auf das Phasenverhalten und die Rheologie von Harte-Kugel-Dispersionen.



**Abbildung 2.3:** Relative Nullscherviskosität  $\eta_{rel} = \eta/\eta_s$  in Abhängigkeit des Volumenbruchs  $\phi$  für verschiedene Modelle.

Durch die Zugabe an Partikeln verändert sich das Strömungsfeld [61]. Für stark verdünnte Dispersionen ( $\phi < 0.01$ ) gilt der von Einstein theoretisch ermittelte Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Volumenbruch [61]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi \quad (2.15)$$

Wobei  $\eta_s$  die Viskosität des umgebenden Fluids ist.

Für Volumenbrüche  $\phi > 0.1$  kann die Nullscherviskosität nur noch empirisch bestimmt werden, wie etwa nach Maron-Pierce bzw. Quemada [62] [63]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_0}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{g,HS}}\right)^{-2} \quad (2.16)$$

oder Krieger-Dougherty  $\eta_{rel} = (1 - \phi/\phi_{g,HS})^{-2.5\phi_{g,HS}}$  [64]. Aus der physikalisch begründeten Moden-Kupplungstheorie (MCT) wurde abgeleitet  $\eta_{rel} = (1 - \phi/\phi_{g,HS})^{-2.55}$  [65], letztere gilt jedoch nur für  $\phi \rightarrow \phi_{g,HS}$ . Die Verläufe der Nullscherviskosität für die verschiedenen Ansätze sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Bei steigendem Volumenanteil zeigen die Dispersionen scherverdünnendes Fließverhalten. Zur Beschreibung dieses Verhaltens kann die Peclet-Zahl  $Pe$  herangezogen werden.

Diese ist definiert als

$$Pe = \frac{\dot{\gamma}a^2}{D} = \frac{6\dot{\gamma}\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (2.17)$$

Die Peclet Zahl beschreibt das Verhältnis zwischen hydrodynamischer Scherung und Brown'scher Bewegung [66]. Ist  $Pe < 1$ , dominiert die thermische Energie, das System befindet sich etwa im Gleichgewicht. Dieser Bereich wird Nullscherviskosität  $\eta_0$  genannt. Ab einem kritischen Volumenbruch behindern sich die Partikel zunehmend in ihrer freien Diffusion. Sie bilden eine Art Käfig gegeneinander, aufgeprägte Spannungen können nicht mehr abgebaut werden, die Nullscherviskosität divergiert. Dieser Volumenbruch liegt im Harte-Kugel-Modell bei  $\phi_{g,HS} = 0.58$ , dem bereits oben genannten kolloidalen Glasübergang. Mit steigender Peclet-Zahl wird die Gleichgewichtsstruktur durch die Strömung gestört, die Viskosität zeigt scherverdünnendes Verhalten. Die Scherverdünnung wird durch die Abnahme des direkten Brown'schen Beitrags zur Spannung verursacht [66].

Die hier beschriebenen Modelle gelten nur für Harte-Kugel-Systeme. Viele Eigenschaften wässriger Dispersionen mit kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen können auch durch diese Modelle beschrieben werden, wenn diese Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Über die Divergenz der Nullscherviskosität kann der Glasübergang der Dispersion ermittelt werden und ein entsprechender effektiver Volumenbruch angegeben werden. Diese Methode wird „hard-sphere mapping“ genannt. Ein wichtiger Aspekt der hier vorgelegten Arbeit ist es die Grenzen dieser Vorgehensweise in Bezug auf den Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf die Rheologie und Struktur aufzuzeigen.

## 2.3 Induzierte schwach attraktive Wechselwirkungen in Dispersionen

Die Stabilität und das Fließverhalten von Dispersionen können durch die in Abschnitt 2.1.2 erläuterten Wechselwirkungen stark beeinflusst werden. Für glasartige Dispersionen sagt die MCT eine Verschiebung des Glasüberganges bei Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen voraus [25], [26], [27]. Dies soll im Abschnitt 2.3.1 genauer erläutert werden. Für kristalline Dispersionen wurde eine Aufweitung des flüssig-kristallinen Koexistenzbereiches vorhergesagt [67]. Dieser Sachverhalt wird im Abschnitt 2.3.2 behandelt.

### 2.3.1 Glasartige Proben, Moden-Kupplungstheorie

Die erfolgreichste theoretische Beschreibung des Glasübergangs und der damit einhergehenden Veränderung der Partikeldynamik in kolloidalen Systemen ist die MCT [7]. Die langreichweitige Bewegung von Partikeln in einer konzentrierten Dispersion ist nur möglich, wenn sich die Nachbarn kooperativ an der Bewegung beteiligen. Es bildet sich somit eine Art Strömung aus. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass gerade soviel „Dichte“ vor dem sich bewegenden Partikel wegströmt, wie hinter dem Partikel zu Auffüllung des entstandenen Platzes notwendig ist. Das Teilchen bewegt sich somit einschließlich seines deformierenden Käfigs der aus benachbarten Partikeln besteht [68]. Ist die Dichte des Systems hinreichend hoch, kann das Partikel seinen „Käfig“ nicht mehr verlassen, da keines der benachbarten Partikel mehr Platz machen kann. Die MCT beschreibt nun die Teilchendichte  $\rho(\vec{r})$ , die zeitlichen Schwankungen unterliegt, als Funktion des Ortsvektors  $\vec{r}$ . Um die Dynamik des Systems zu beschreiben, kann für den Dichtekorrelator  $F_q(t)$  folgende Bewegungsgleichung aufgestellt werden:

$$\ddot{F}_q(t) + \Omega_q^2 F_q(t) + \Omega_q^2 \int_0^t m_q(t-t') \dot{F}_q(t') dt' = 0 \quad (2.18)$$

mit den Anfangsbedingungen  $F_q(0)=1$  und  $\dot{F}_q(0)=0$ .  $\Omega$  beschreibt die Frequenz,  $t'$  ist ein weiterer Zeitpunkt und die Funktion  $m_q(t-t')$  stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen der Kraft infolge der Dichtefluktuation und der Geschwindigkeit des Teilchens dar.

Mit Hilfe der MCT konnte auch der Einfluss kurzreichweitiger, schwach attraktiver Wechselwirkungen auf die Dynamik von kolloidalen Dispersionen beschrieben werden [25], [26], [69]. Diese Studien zeigen, dass die Hemmung der Dichtefluktuationen entweder durch Repulsion der Partikel dominiert werden können (wie es im Fall von Harten Kugeln ist), oder aber durch die Ausbildung von Bindungen (energetischen Käfigen) zwischen den Partikeln. Durch diese theoretischen Vorhersagen können nun u.a. folgende Aussagen getroffen werden:

1. Eine Möglichkeit ein Harte-Kugel-System oberhalb des Glasübergangs zu schmelzen, ist die Einführung von schwach attraktiven Wechselwirkungen mit einer Reichweite die kleiner als 1/10 des Partikeldurchmessers ist.
2. Durch weitere Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen kann die geschmolzene Probe wieder glasartig werden.

Diesem sogenannten *Re-Entry* Effekt liegen zwei konkurrierende Mechanismen zur Hin-

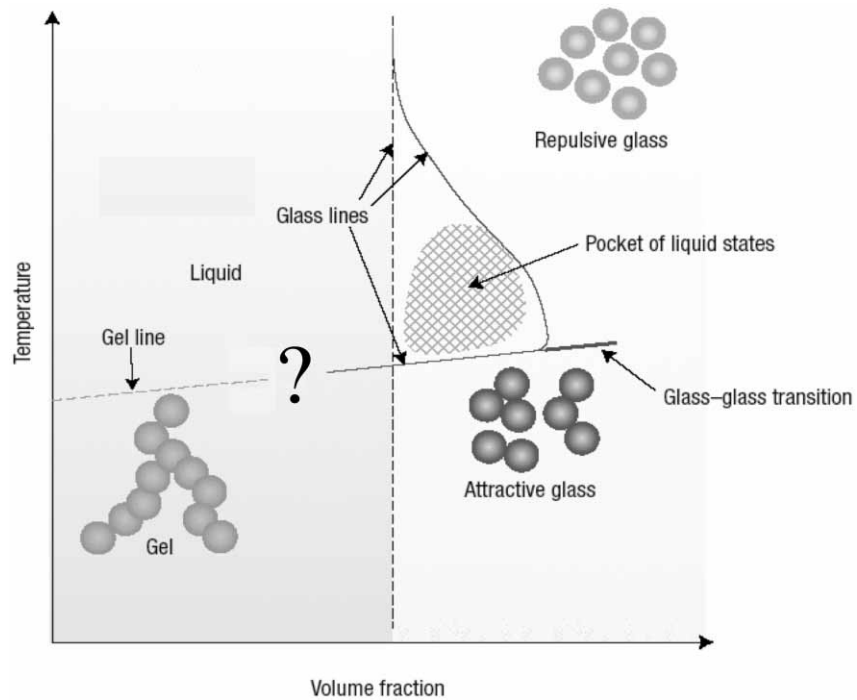
derung der Partikelbewegung zugrunde. Betrachtet man ein Harte-Kugel-System am oder oberhalb des Glasübergangs, behindern sich die einzelnen Partikel gegenseitig in ihrer Bewegung und bilden Käfige für ihre Nachbarn („repulsive driven glass“, RDG). In solch dicht gepackten Systemen können die Partikel nur um ihre Ruhelage schwingen mit einer durchschnittlichen Auslenkung von ca. 1/10 ihres Durchmessers. Durch schwach attraktive Wechselwirkungen mit einer Reichweite kleiner 1/10 der Partikeldurchmesser beginnen die Partikel aneinander zu „kleben“ und somit effektiv die begrenzende Käfiggröße zu verkleinern. Es kommt zu einer inhomogenen Verteilung der Partikel bzw. des freien Volumens. Die leeren Bereiche bilden Tunnel, durch die Partikel welche sich aufgrund der thermischen Energie aus dem attraktiven Potential lösen und nun diffundieren können, wodurch das System schmilzt. Durch weitere Erhöhung der attraktiven Wechselwirkung werden die Bindungskräfte zwischen den Partikeln größer. Dann können Partikel nicht mehr durch thermische Energie gelöst werden, was schließlich zu einem weiteren Strukturarrest führt, dem „attractive driven glass“ (ADG). Dieser Zusammengang ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

Diese theoretischen Vorhersagen wurden experimentell mittels dynamischer Lichtstreuung [28], [70], [71], sowie rheologisch bestätigt [31].

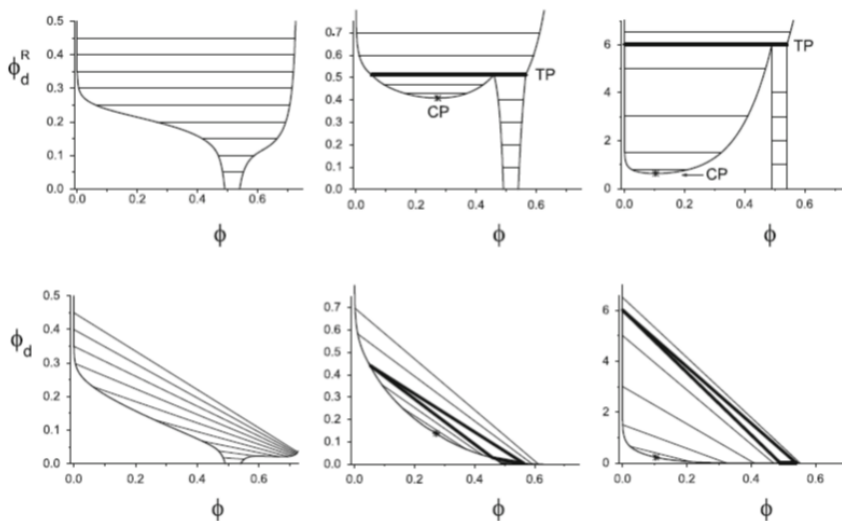
### 2.3.2 Kristalline Proben

Die Zugabe nicht-adsorbierender Polymere zu einem kristallisierendes System führt zu einer Aufweitung des flüssig/kristallinen Koexistenzbereiches bzw. zu einer kolloid-reichen und einer kolloid-armen Phase [67]. Das heißt, mit zunehmender Polymerkonzentration sinkt die Partikelkonzentration in den flüssigen Bereichen und die Packungsdichte der koexistierenden kristallinen Phase steigt an. Die Aufweitung des flüssig-kristallinen Koexistenzbereiches ist in Abb. 2.5 dargestellt. Die vertikale Achse  $\phi_d^R$  repräsentiert die Reservoirvolumenkonzentration des nichtadsorbierenden Polymers. Hierbei wird vereinfachend angenommen, dass das System in einem osmotischen Austausch mit einem Reservoir mit entsprechender Polymerkonzentration steht. Es wird angenommen, dass ein Gleichgewicht zwischen der Polymerkonzentration im Reservoir und der im System vorliegt. Bei konkreten Experimenten wird jedoch meist die Polymerkonzentration im Gesamtsystem angegeben. In Abbildung 2.5 sind die theoretischen Vorhersagen (oben) in eine mit Experimenten vergleichbare Auftragung  $c_p$  gegen  $\phi$  (unten) dargestellt. Der flüssig-kristalline Koexistenzbereich ist als schraffierte Fläche dargestellt, wobei die einzelnen Striche Binodale darstellen, die die jeweiligen Phasenzustände verbinden. Diese können mittels des

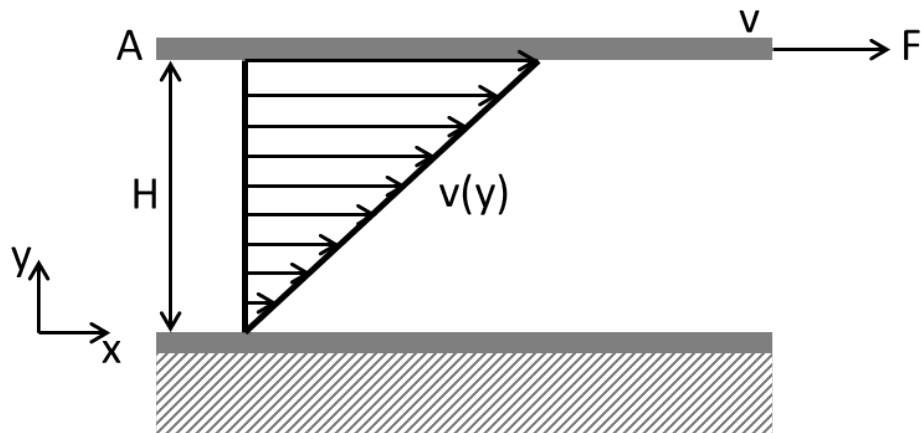




**Abbildung 2.4:** Re-Entry Phasendiagramm für das Harte-Kugel-Modell. Durch Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen kann eine Aufschmelzung des Systems oberhalb  $\phi_{g,HS}$  erzielt werden. Aus [72].



**Abbildung 2.5:** Theoretisches Phasendiagramm der Kolloid-Polymer Mischung für kristallisierende Dispersionen für Radienverhältnisse  $\xi = 0.1$  (links),  $0.4$  (mitte) und  $1.0$  (rechts). Aus [57] nach [22].



**Abbildung 2.6:** Scherströmung zwischen zwei parallelen Platten.

Hebelgesetzes berechnet werden. Durch die Aufweitung des kristallinen Koexistenzbereiches ist die Packungsdichte in den Kristalliten deutlich höher als im Gesamtsystem. Dies wurde schon experimentell mittels Bragg-Reflektion und SALS-Messungen gezeigt [39] [37].

Der Einfluss des Radienverhältnisses  $\xi$  ist in Abbildung 2.5 deutlich erkennbar. Links beträgt  $\xi = 0.1$ , in der Mitte 0.4 und rechts 1.0. Ab einem Radienverhältnis von 0.3 bildet sich eine dritte Phase, die kolloidale Gasphase aus.

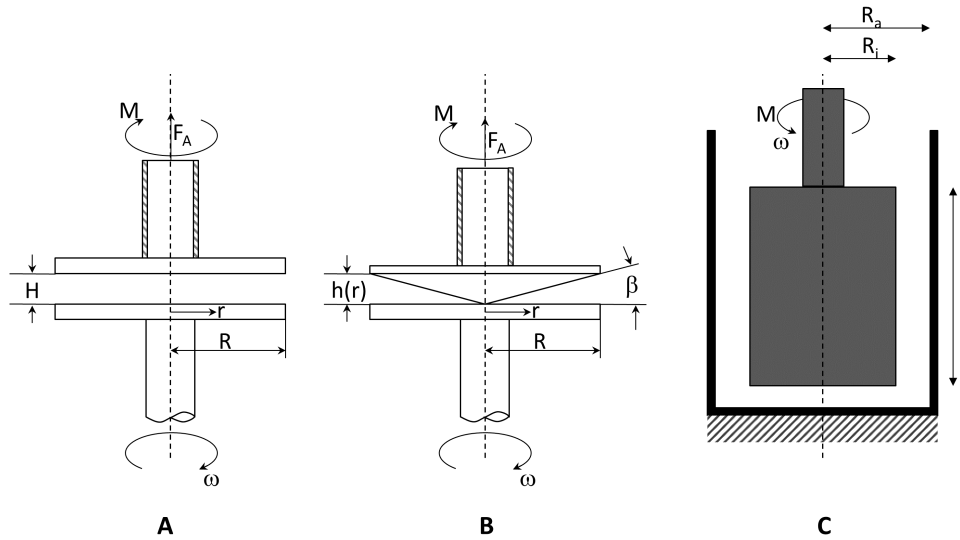
## 2.4 Rheologische Messmethoden

Rheologie ist die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließverhalten der Stoffe (z.B. Polymerlösung, Schmelzen, Emulsionen, Dispersionen). Die zentrale Aufgabe der Rheologie ist das Messen, Beschreiben und Erklären des Stoffverhaltens unter Einwirkung äußerer Kräfte und Verformungen [73].

### 2.4.1 Makrorheologie

In Abbildung 2.6 ist eine einfache Scherströmung dargestellt. Das Fluid befindet sich zwischen zwei plan-parallelen Platten der Fläche  $A$ . Auf die obere Platte wirkt die Kraft  $F$ . Die dadurch entstehende Schubspannung  $\sigma$  im Fluid lässt sich ausdrücken als:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.19)$$



**Abbildung 2.7:** Mögliche Geometrien zur Bestimmung der Viskosität  $\eta$ : A: Platte-Platte (PP) B: Kegel-Platte (CP) C: Zylindergeometrie

Die dabei entstehende Deformation  $\gamma$  des Fluids ist definiert als

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (2.20)$$

Die Scherrate ist die zeitliche Ableitung der Deformation und lässt sich aus der Geschwindigkeit  $v$  und dem Plattenabstand  $H$  bestimmen:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{v}{H} \quad (2.21)$$

Der Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate wird als dynamische Viskosität  $\eta$  bezeichnet.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.22)$$

### Stetige Scherung

Zur Bestimmung von der Viskositätsfunktion werden verschiedene Messgeometrien eingesetzt. Die gebräuchlichsten sind in Abb. 2.7 dargestellt. Je nach Messgeometrie gelten unterschiedliche mathematische Beziehungen zwischen Drehmoment  $M$  und Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  einerseits, und den korrespondierenden rheologischen Größen Schubspannung  $\sigma$  und Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  andererseits. Für die Kegel-Platte Geometrie gilt für

hinreichend kleine Winkel  $\beta$

$$\dot{\gamma}_{CP} = \frac{v_{\Theta}(r)}{h(r)} = \frac{\omega r}{r \tan \beta} = \frac{\omega}{\tan \beta} \cong \frac{\omega}{\beta} \quad (2.23)$$

Die Schubspannung  $\sigma_{CP}$  lässt sich berechnen als

$$\sigma_{CP} = \frac{3M}{2\pi R^3}. \quad (2.24)$$

Im Falle der Zylindergeometrie lässt sich die Scherrate für Newton-Fluide mit folgender Gleichung ermitteln:

$$\dot{\gamma}_{ZG} = r \frac{d\omega}{dr} = \frac{2\omega}{1 - \left(\frac{R_i}{R_a}\right)^2} \quad (2.25)$$

Die Schubspannung wird wieder über das Moment  $M$  und der Länge  $L$  des Zylinders berechnet:

$$\sigma_{ZG} = \frac{M}{2\pi R^2 L} \quad (2.26)$$

### Oszillatorische Messung

Um Strukturen im Ruhezustand charakterisieren zu können, werden häufig oszillatorische Messungen mit sehr geringer Auslenkung eingesetzt. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Messung innerhalb des linear viskoelastischen Bereiches erfolgt, d.h. die Messantwort hängt linear von der Messvorgabe ab.

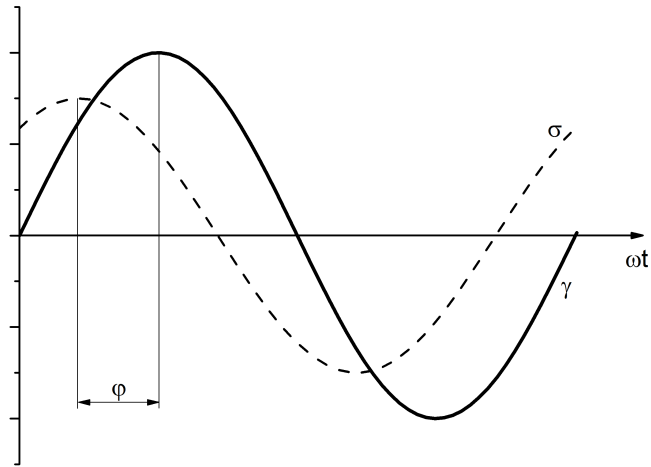
In Abb. 2.8 ist das Messprinzip dargestellt: Bei der oszillatorischen Messung wird die Probe mit einer sinusförmigen Deformation bei einer sehr geringen Amplitude  $\hat{\gamma}$  und einer Kreisfrequenz  $\omega$  angeregt:

$$\gamma = \hat{\gamma} \sin(\omega t) \quad (2.27)$$

Unter der Annahme hinreichend kleiner Amplituden wird als Messantwort eine sinusförmige Schubspannung mit der Amplitude  $\hat{\sigma}$ , verschoben um den Phasenwinkel  $\varphi$ , erzeugt [73].

$$\sigma = \hat{\sigma} \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.28)$$

Anhand des Phasenverschiebungswinkels  $\varphi$  und der Spannungsamplitude  $\hat{\sigma}$  kann das Materialverhalten ermittelt werden. Ist  $\varphi = 0$ , verhält sich das Material wie ein idealer Festkörper (Hooke'sche Feder). Ist die Messantwort um  $\varphi = 90^\circ$  verschoben, ist das Material ideal viskos und es gilt das Newton'sche Gesetz. Bei viskoelastischem Verhal-



**Abbildung 2.8:** Oszillatorische Messung: Deformationsfunktion  $\gamma(\omega t)$  als Messvorgabe, Schubspannung  $\sigma(\omega t)$  als Messantwort mit Phasenverschiebungswinkel  $\varphi$ .

ten liegt die Messantwort zwischen diesen beiden Extremen. Hier tritt ein Beitrag des elastischen Festkörpers und des Newton'schen Fluids in der Messantwort auf. Der elastische Anteil wird durch den Speichermodul  $G'$  dargestellt und beschreibt die gespeicherte Deformationsenergie [74].

$$G' = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \cdot \cos \varphi \quad (2.29)$$

Der viskose Anteil der Flüssigkeit wird durch den Verlustmodul  $G''$  beschrieben und ist das Maß für die verloren gegangene Deformationsenergie, die während der Scherung als Wärme und innere Reibung dissipiert.

$$G'' = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \cdot \sin \varphi \quad (2.30)$$

Aus dem komplexen Schubmodul  $G^*$ , bzw. aus  $G'$  und  $G''$ , lässt sich der Betrag der komplexen Viskosität berechnen:

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (2.31)$$

### 2.4.2 Passive Mikrorheologie

Zum besseren Verständnis und Auflösung lokaler Materialeigenschaften oder dynamischer Heterogenitäten [3] auf das Fließverhalten von Stoffen können Methoden der Mikrorheologie eingesetzt werden: Beim Multiple Particle Tracking (MPT) wird die Brown'sche Bewegung einiger Hunderte, der Probe zugesetzten, fluoreszierenden Tracerpartikel mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera detektiert. Nach anschließender Bildbearbeitung und Partikellokalisierung kann die Bewegung jedes Partikels nachverfolgt und Trajektorien gebildet werden. Mit Gleichung 2.1 wird daraus das mittlere Verschiebungsquadrat jedes einzelnen Tracerpartikels ermittelt. Die Steigung des MSDs spiegelt dabei das lokale rheologische Verhalten der Probe wieder: Steigt das MSD in Abhängigkeit von der Messzeit  $\Delta\tau$  mit Steigung 1, durchwandert das Partikel eine rein viskose Flüssigkeit. Ist das MSD hingegen zeitunabhängig, ist das Partikel in einer elastischen Umgebung gefangen.

Da die Partikelgröße  $a$  bekannt ist, kann mit Hilfe der Gleichung 2.2 die Viskosität im Falle  $\text{MSD} \sim \tau$  ermittelt werden. Über die Höhe des MSD der Partikel, welche in einer elastischen Umgebung eingeschlossen sind, kann der Plateaumodul  $G_0$  berechnet werden.

$$G_0 = \frac{2k_B T}{3\pi a \Delta r^2} \quad (2.32)$$

Zur Charakterisierung der Homogenität der Probe wird die van-Hove Korrelation herangezogen [75]. Diese ist definiert als die Wahrscheinlichkeitsverteilung der MSDs von  $N$  Tracerpartikeln als

$$P(x, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[x + x_i(0) - x_i(\tau)] \right\rangle = \frac{N(x, \tau)}{N}, \quad (2.33)$$

wobei  $N(x, \tau)$  die Anzahl der Partikel ist, die sich zur Zeit  $\tau$  an einer Position zwischen  $x$  und  $x+dx$  entlang der  $x$ -Koordinate befinden.  $P(x, \tau)$  ist eine Gauß'sche Verteilung, wenn alle Partikel der gleichen rheologischen Umgebung ausgesetzt sind. Abweichungen davon weisen auf räumliche Heterogenitäten hin, welche mittels des Nicht-Gauß'schen-Parameters  $\alpha$  dargestellt werden können. Dieser ist charakterisiert als

$$\alpha = \frac{\langle x^4(\tau) \rangle}{3x^2(\tau)^2} - 1 \quad (2.34)$$

$x^4$  und  $x^2$  sind dabei das vierte bzw. zweite Moment von  $P(x, \tau)$ . Für eine Gauß'sche Normalverteilung ist  $\alpha = 0$ , während inhomogene Proben Werte deutlich größer null

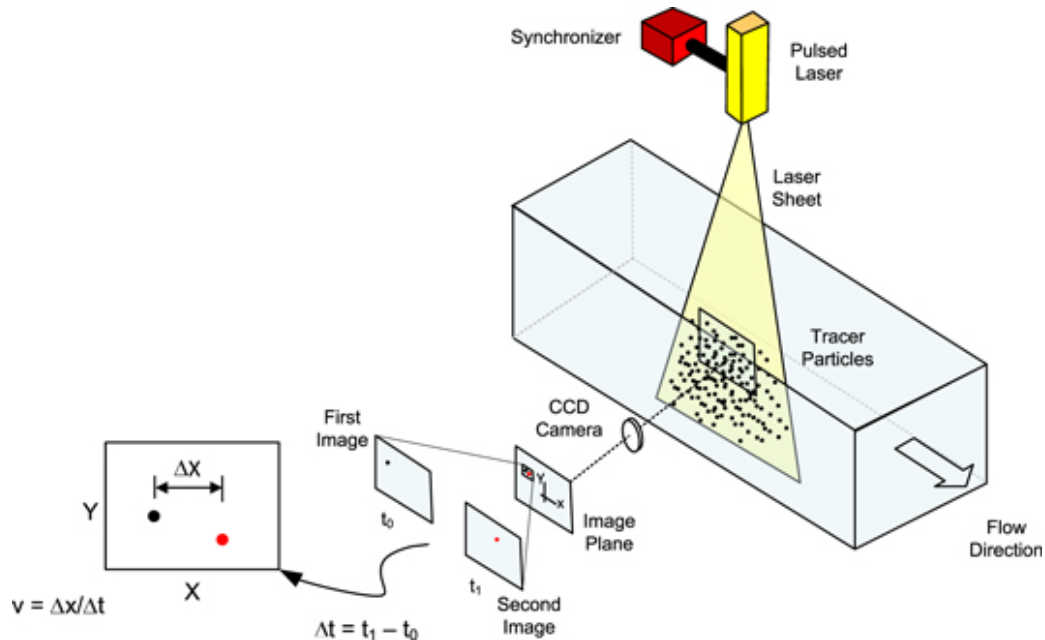


Abbildung 2.9: Prinzipieller Aufbau eines PIV Messtages aus [77].

aufweisen.

### 2.4.3 Mikroströmungskanal / PIV

Particle Image Velocimetry (PIV) ist eine weit verbreitete Methode zur quantitativen und qualitativen Untersuchung von Strömungen in Fluiden. In homogenen Fluiden ist eine direkte optische Messung der Strömungsgeschwindigkeit nicht möglich. Durch die Zugabe von Tracerpartikeln kann jedoch die Strömungsgeschwindigkeit visualisiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass diese Partikel in etwa die gleiche Dichte wie das umgebende Fluid haben, um ähnliche Trägheits- und Auftriebskräfte wie das zu untersuchende Fluid zu haben [76]. Der übliche Aufbau eines PIV-Systems ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

In einem klassischen PIV-Aufbau wird eine Ebene im Strömungskanal mittels eines Lasers zwei mal belichtet. Die Länge des Zeitintervalls zwischen den einzelnen Belichtungen hängt dabei von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Es wird angenommen, dass sich die Partikel mit dem lokalen Strömungsfeld bewegen. Das Licht, welches die Partikel streuen, muss dabei mindestens zwei mal in einem kurzen Zeitabstand mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen werden [78]. Um die Verschiebung der Partikel zu erhalten, werden die aufgenommenen Bilder in Bereiche, sogenannte „interrogation areas“ unterteilt. Die lokale Verschiebung der Partikel zwischen der ersten und zweiten Aufnahme wird

dann mittels Auto- und Kreuzkorrelation zwischen den beiden Bildern ermittelt. Aus der Verschiebung der Partikel zwischen den Bildern und dem zeitlichen Abstand zwischen den beiden Aufnahmen kann dann die lokale Geschwindigkeit berechnet werden.

## 2.5 Statische Lichtstreuung / Bragg-Reflexion

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Volumenbruchs von Kristallen ist die Vermessung von Bragg-Reflexen in statischen Lichtstreuexperimenten. Dabei wird die Dispersion mittels eines Lasers mit der Wellenlänge  $\lambda$  und dem einfallenden Wellenvektor  $\vec{k}_i$  belichtet. Über einen Detektor wird das an den Kolloidpartikeln gestreute Licht (Wellenvektor  $\vec{k}_f$ ) unter dem Streuwinkel  $\Theta$  detektiert. Der entsprechende Streuvektor  $\vec{q}$  ist definiert als

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2.35)$$

Mit dem Brechungsindex  $n_D$  der Gesamtdispersion folgt für eine elastische Streuung der Betrag des Streuvektors als

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k = \frac{2\pi n_D}{\lambda} \quad (2.36)$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n_D}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \quad (2.37)$$

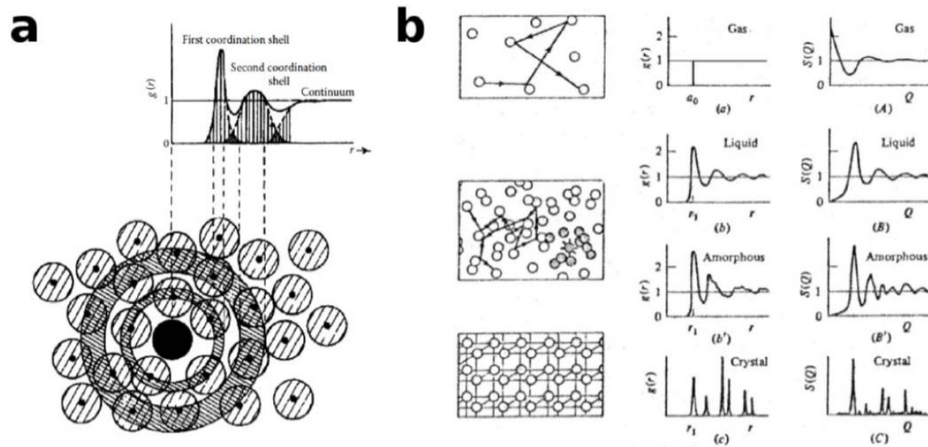
Über die Intensitätsverteilung  $I(\vec{q})$  des Streuvektors lassen sich Informationen wie Partikelformfaktor  $P(\vec{q})$  und Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  herleiten. Die Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  beschreibt die die Verteilung der Anordnung der Partikel im Ortsraum, während der Strukturfaktor dieselbe Verteilung im Impulsraum darstellt. Beide Funktionen sind über eine Fouriertransformation miteinander verknüpft. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

In kristallinen Systemen herrscht eine langreichweitige, periodische Ordnung der Partikel. Die Positionen der Partikel im reziproken Kristallgitter lassen sich mithilfe der Gittervektoren  $\vec{G}_{hkl}$  beschreiben:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.38)$$

wobei  $\vec{b}_{1,2,3}$  die Basisvektoren des reziproken Gitters sind, und h,k,l die Millerschen Indizes. Die Laue-Bedingung besagt, dass konstruktive Interferenz nur für Streuvektoren auftritt,





**Abbildung 2.10:** a) Schematische Darstellung der Schalenstruktur und der zugehörigen Paar-korrelationsfunktion  $g(r)$  [79]. b) Schematische Darstellung verschiedener Partikelanordnungen bei steigendem Volumenbruch mit den zugehörigen Paar-korrelationsfunktionen und Struktur-faktoren. Aus [80], nach [81].

für die gilt:

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl} \quad (2.39)$$

Zusätzlich müssen, je nach Kristallstruktur, bestimmte Bedingungen für die Millerschen Indizes eintreten, damit konstruktive Interferenz auftritt. Für die Lage der Streureflexe eines kubischen Kristallgitters mit der Kantenlänge  $a_c$  gilt dann:

$$\vec{q}_{hkl} = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a_c} \quad (2.40)$$

Die Streupeaks heißen auch Bragg-Peaks, da sie sich aus den Bragg-Bedingungen herleiten, welche äquivalent zu den Laue-Bedingungen sind [82]. In einer Dispersion aus harten Kugeln können nur fcc- und hcp- Kristalle beobachtet werden:

$$\vec{q}_{hkl,hcp} = \frac{2\pi\sqrt{\frac{8}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{3}{4}l^2}}{a_c} \quad (2.41)$$

## 3 Material und Methoden

In diesem Kapitel sollen die eingesetzten Dispersionen beschrieben werden, um anschließend die genutzten Methoden zu erläutern.

### 3.1 Dispersionen

#### 3.1.1 Wässrige Dispersionen von Polymerpartikeln

Die Polymerpartikel in den hier untersuchten wässrigen Dispersionen besitzen chemische Modifikationen an der Oberfläche, um repulsive Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu erzeugen. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Dispersionen, sowie die Stabilisierungsmechanismen und Partikelgrößen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.1:** Chemische Zusammensetzung, Oberflächenmodifikation, Partikelradius  $a$  und Polydispersität der dispergierten Polymerpartikel in den hier untersuchten wässrigen Dispersionen

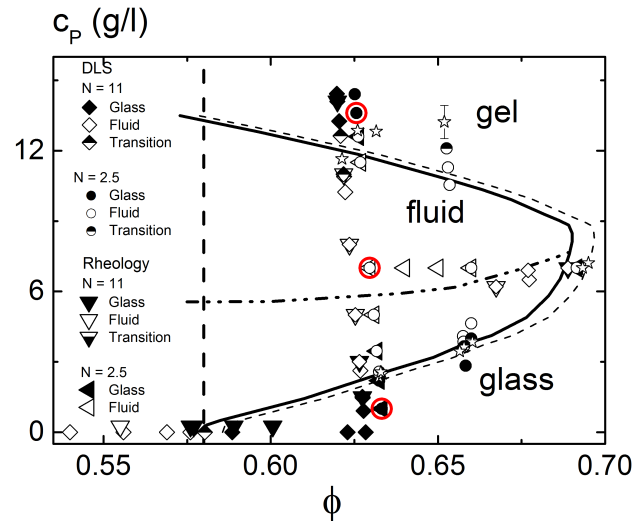
Name	Chemische Zusammensetzung	Oberflächenmodifikation	$a$ in nm	Polydispersität
S1	P(S/BA)	Acrylsäure	130	$< 3\%$
S2	PU	Carboxylsäure	106	$\approx 21\%$
S3	PU	Carboxylsäure	15	$\approx 40\%$
S4	P(S/BA)	Acrylsäure	90 & 125	
S5	P(S/A)	Acrylsäure	54	$\approx 22\%$

#### 3.1.2 Mikrogele

Das hier verwendete PS-Mikrogelsystem wurde an der Universität Freiburg im Institut für Makromolekulare Chemie synthetisiert und bereits in [31] eingesetzt. Es handelt sich um ein Polystyrol Mikrogel in 2-Ethylnaphtalen mit einer Vernetzungsdichte von 1:50. Um Kristallisation zu unterdrücken, wurden zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Partikelgröße gemischt. Das Größenverhältnis  $a_{small}/a_{large}$  dieser binären Dispersion beträgt  $0.722 \pm 0.022$ , während das Anzahlverhältnis  $N = N_{small}/N_{large} = 2.5$  ist. Um sämtliche

**Tabelle 3.2:** Charakteristische Größen des Mikrogelsystems

Probe	$M_w$ kDa	$c^*$ g/l	$R_g$ nm	$\xi = R_g/a$	$c_p$ g/l	$-\Psi_{dep}/k_B T$
1 - Repulsiv					1	0.80
2 - Verflüssigt	133	23.5	13.1	0.082	7	5.59
3 - Attraktiv					13.65	11.19



**Abbildung 3.1:** Re-entry Phasendiagramm der Mikrogel Probe. Die untersuchten Zustände sind mit roten Kreisen markiert.

Zustände oberhalb des Glasübergangs (repulsives Glas, verflüssigte Probe und attraktives Glas) einzustellen, wurde lineares Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w = 133$  kDa (Polymer Standard Service GmbH, Mainz) eingesetzt. In Tabelle 3.2 sind sämtliche charakteristischen Größen des Systems, einschließlich der nach Gleichung 2.10 berechneten Depletionspotentiale zusammengefasst. In Abbildung 3.1 sind die Proben im bereits bekannten Re-Entry Diagramm aus [31] durch rote Kreise markiert.

## 3.2 Probenvorbereitung der wässrigen Dispersionen

Durch die unterschiedlichen Oberflächenmodifizierungen mussten bei den Dispersionen bestimmte physikalische Parameter angepasst werden, um die Stabilität der Proben zu gewährleisten bzw. die Reichweite der Wechselwirkungen einzustellen. So musste bei den Proben mit Acrylsäure als funktionelle Gruppe an der Partikeloberfläche stets auf einen pH von  $\sim 7$  geachtet werden, um die nötige Dissoziation der Säuregruppen zu

gewährleisten. Dieses wurde durch Zugabe von 4 M Natronlauge (Carl Roth, Karlsruhe) gewährleistet. Die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung bei Dispersion S2 wurde durch Zugabe von 20 mmol NaCl (Carl Roth, Karlsruhe) modifiziert. Diese Modifikationen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

### 3.2.1 Ermittlung von $\phi_{eff}$

Die Partikel in den hier untersuchten Dispersionen weisen repulsive Wechselwirkungen auf. Um ein Vergleich mit dem Harte-Kugel-Modell zu ermöglichen, wird ein effektiver Volumenbruch ermittelt  $\phi_{eff}$ , der diese thermodynamischen Wechselwirkungen berücksichtigt. Zunächst wird dafür der Volumenbruch  $\phi_{Kern}$  aus dem Partikelmassenanteil  $x_{Partikel}$  und der ermittelten Dichte  $\rho_{Partikel}$  errechnet durch:

$$\phi_{Kern} = \frac{x_{Partikel} * \rho_{Dispersion}}{\rho_{Partikel}} \quad (3.1)$$

$\rho_{Dispersion}$  ist hierbei die ermittelte Dichte der Gesamtdispersion bei gegebenem Partikelmassenanteil  $x_{Partikel}$ . Mittels einer Verdünnungsreihe kann nun die Nullscherviskosität  $\eta_0$  bei verschiedenen  $\phi_{Kern}$  berechnet werden. Unter Verwendung von Gleichung 2.16 kann somit für jede Dispersion der Volumenbruch  $\phi_{Kern,kr}$  ermittelt werden, an dem die Viskosität divergiert. Dieser kritische Volumenbruch wird mit dem kolloidalen Glasübergang ( $\phi_{g,HS} = 0.58$ ) identifiziert. Die daraus ermittelten effektiven Volumenbrüche

$$\phi_{eff} = \frac{0.58}{\phi_{Kern,kr}} \quad (3.2)$$

sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Ermittelte Dichte der Partikel  $\rho_{Partikel}$ , effektiver Volumenbruch  $\phi_{eff}$ , sowie vorgenommene Einstellungen zur Stabilisierung der einzelnen Dispersionen

Name	$\rho_{Partikel}$ in g/cm <sup>3</sup>	$\phi_{eff}$	zusätzliche Stabilisierung durch:
S1	1.074	1.076 $\phi_{Kern}$	pH = 7
S2	1.047	1.18 $\phi_{Kern}$	$M_{NaCl} = 20$ mmol
S3	1.06	1.62 $\phi_{Kern}$	-
S4	1.074	1.07 $\phi_{Kern}$	pH = 7
S5	1.07	1.44 $\phi_{Kern}$	pH = 7

### 3.2.2 Aufkonzentrierung mittels Dialyse, Einstellung der attraktiven Wechselwirkungen

Die Einstellung des gewünschten Volumenbruchs erfolgt durch Dialyse. Als Dialysemembran wurden Dialyseschläuche aus regenerierter Zellulose *ZelluTrans 3,5* (Carl Roth, Karlsruhe) eingesetzt. Die Dispersion wurde hierbei in den Dialyseschläuchen in eine 15%-ige PEO-Lösung ( $M_w = 35$  kDa) gelegt. Der hohe osmotische Druck der PEO-Lösung bewirkt ein Aufkonzentrieren der Dispersion auf den gewünschten Volumenbruch durch das Ausströmen des Wassers aus der Dispersion in die umgebende PEO-Lösung. Im Anschluss wurde die Dispersion für 48 h gerührt, um eine möglichst homogene Probe zu erhalten. Um Reichweite und Stärke der attraktiven Wechselwirkungen zu variieren, wurde Polyethylenoxid (PEO) (Merck, Deutschland) in verschiedenen Molekulargewichten ( $M_w = 4, 10, 20$  und  $35$  kDa) und Konzentrationen eingesetzt. Um eine gute Vergleichbarkeit der Proben zu erreichen, wurde die aufkonzentrierte, homogene Dispersion nun in entsprechende Ansätze aufgeteilt und die berechneten Mengen an Polymer jeweils hinzugegeben. Im Anschluss wurden die Proben für weitere 48 h gerührt, um ein Lösen des Polymers in der kontinuierlichen Phase zu gewährleisten.

Die entsprechenden Polymer-zu-Partikel Größenverhältnisse  $\xi$  sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Stärke der attraktiven Wechselwirkung  $\Psi_{dep}$  wurde nach Gleichung 2.10 abgeschätzt und ist in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

**Tabelle 3.4:** Übersicht über das Polymer-zu-Partikel Größenverhältnis  $\xi$  der einzelnen Dispersionen, sowie das Wechselwirkungspotential  $\Psi_{dep}$  bei verschiedenen Polymerkonzentrationen

$M_w$ in kDa	$R_g$ in nm	$\xi = R_g/a$		
		S1	S2	S3
4	2.5	0.019	0.024	0.167
10	4.2	0.032	0.04	0.28
20	6.3	0.049	0.059	0.42
35	8.7	0.067	0.082	0.58

**Tabelle 3.5:** Depletionspotentiale zweier Partikel in Kontakt, berechnet nach Gleichung 2.10, für die Dispersionen S1-S3 bei verschiedenen Molekulargewichten  $M_w$  und Polymerkonzentrationen  $c_p$ .

Dispersion	Molekulargewicht $M_w$ in kDa	$-\Psi_{dep}/k_B\Gamma$								
		Polymerkonzentration $c_p$ in g/l								
		2	3	5	10	14	15	16	20	20
S1	10	1.74	2.6	4.43	8.68	12.15	13.02	13.88	17.35	17.35
	20	1.95	2.93	4.88	9.76	13.67	14.64	15.62	19.52	19.52
	35	2.13	3.19	5.32	10.64	14.89	15.96	17.02	21.27	21.27
S2	10	1.41	2.12	3.54	7.07	9.9	10.61	11.32	14.15	14.15
	20	1.59	2.39	3.98	7.96	11.14	11.94	12.73	15.92	15.92
	35	1.73	2.6	4.34	8.67	12.14	13.01	13.88	17.35	17.35
S3	4	0.09	0.27	0.44	0.89	1.24	1.33	1.42	1.77	1.77
	10	0.1	0.3	0.5	1.00	1.4	1.5	1.6	2.0	2.0
	20	0.11	0.34	0.56	1.13	1.58	1.69	1.8	2.25	2.25
	35	0.12	0.37	0.61	1.23	1.72	1.84	1.96	2.45	2.45

## 3.3 Makroskopische Charakterisierung

### 3.3.1 Rheologie

Die Proben wurden mittels stetiger und oszillatorischer Scherung untersucht.

Für die Verdünnungsreihen wurde aufgrund der niedrigen Viskosität ein koaxiales Zylinder System genutzt. Für die hochkonzentrierten Dispersionen wurden Kegel-Platte-Systeme eingesetzt mit den Radien  $25\text{mm}/2^\circ$  bzw.  $50\text{mm}/1^\circ$ . Bei sämtlichen Versuchen mit wässrigen Systemen wurde die Probe mit dünnflüssigem Paraffinöl überschichtet um Filmbildung zu vermeiden. Um eine definierte Anfangsbedingung zu erhalten, wurde vor jeder Messung zunächst eine Wartezeit von 5 Minuten eingehalten, bevor die Probe für 5 Minuten bei 1 Hz und einer Deformation von 4.5 gesichert wurde. Sämtliche Messungen wurden bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Oszillatorische Frequenzsweeps wurden im linear viskoelastischen Bereich am schubspannungsgesteuerten Physica MCR 501 (Anton Paar) durchgeführt. Der Frequenzbereich liegt zwischen 0.01 und 150 rad/s. Stetige Scherung erfolgt am deformationsgesteuerten ARES (TA Instruments) mittels einer stufenförmigen Scherratenrampe zwischen 0.01 und  $500\text{ s}^{-1}$ , wobei jede Scherrate für 30 s gehalten wurde, bevor die entsprechende Schubspannung ermittelt wurde.

### 3.3.2 Lichtstreuexperiment

Um die Bragg-Reflexion zu bestimmen wurde die Dispersion S1 in rechteckige Quartzküvetten, wie in [83] genutzt, gefüllt. Die Kristallisation wurde durch statische Lichtstreuung am Spektrometer (Avantes AvaSpec-2048 mit der Glasfaser Avantes FCR) beobachtet. Als Lichtquellen wurde eine Deuterium, sowie eine Halogenlampe (AvaLight DHS, Avantes) genutzt welche die benötigten Wellenlängen zwischen 215 - 1500 nm abdecken. Der genaue Aufbau ist in [84] und [85] dargestellt. Die erhaltenen Intensitätsverteilungen wurden mit der spektrometereigenen Software AvaSoft 7.3 ausgewertet.

Diese Experimente wurden am Institut für Physik an der Universität Mainz durchgeführt.

## 3.4 Mikroskopische Charakterisierung

### 3.4.1 Multiple Particle Tracking (MPT)

#### Probenvorbereitung wässriger Dispersionen

Um die Mikrostruktur und die lokale Dynamik der Dispersionen zu untersuchen, wurde MPT eingesetzt. Dafür wurden 100  $\mu\text{l}$  der zu untersuchenden Dispersion mit 0.5  $\mu\text{l}$  einer Dispersion, die 1 Massen% fluoreszierender Tracerpartikel (Bang Laboratories, USA) enthielt, vermischt. Der Radius der Partikel betrug 106 nm, der Farbstoff war „dragon green“, welcher bei einer Wellenlänge  $\lambda \sim 360$  nm angeregt wurde. Diese Mischung wurde zunächst mit Hilfe eines Vortex Mixers gemischt und anschließend für 10 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. 20  $\mu\text{l}$  dieser Dispersion wurden anschließend in eine selbstgebaute Kapillare injiziert und mittels UV Klebstoff verschlossen.

#### Probenvorbereitung Mikrogele

Mikrogele sowie die dazugehörigen fluoreszierenden Tracerpartikel wurden an der Universität Freiburg am Institut für Makromolekulare Chemie synthetisiert. Zur Visualisierung der Mikrostrukturen und Strömungsprofile wurden 2 Tropfen der Dispersion mit Tracerpartikeln ( $\phi \approx 0.6$ ) in ca. 10 ml Dispersion gegeben. Der Radius der Tracerpartikel betrug 264 nm, die nötige Wellenlänge zur Anregung der Tracerpartikel betrug 475 nm. Um eine ausreichende Durchmischung zu erreichen, wurden die Dispersionen für 1 Woche auf einem Proberad gemischt und anschließend in eine selbstgebaute Kapillare injiziert. Die Versiegelung der Zelle erfolgte auch hier mittels UV Klebstoff.

Da es sich bei den Mikrogele um ein System mit organischem Dispersionsmittel handelt, wurden diese Dispersionen nicht mittels der üblichen Eppendorf-Pipetten mit Kunststoffaufsatz dosiert, sondern ausschließlich mit Glaskapillaren.

#### Durchführung der MPT und anschließende Bildbearbeitung

Zur Detektierung der Brownschen Bewegung der fluoreszierenden Tracerpartikel wurde ein inverses Fluoreszenzmikroskop (Zeiss Axio Observer D1) eingesetzt, ausgestattet mit einem 100 x Ölimmersionsobjektiv (Fluar 100, N.A. = 1.3) und einer einfachen internen Vergrößerung. Eine an das Mikroskop angeschlossene LED Lichtquelle (Colibri, Zeiss) liefert die benötigte Wellenlänge von 360 bzw. 475 nm. 1000 aufeinander folgende Bilder wurden mittels der sCMOS Kamera Zyla X (Andor Technologies: 2048 x 2048 Pixel, bis



zu 50 fps im globalen Shuttermode) auf einem Computer gespeichert. Je nach Tracerpartikelgeschwindigkeit wurde zwischen einer Bildrate von 30 und 50 fps gewählt. Für jede Probe wurden mindestens 3 Aufnahmereihen an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Probe durchgeführt. Um sicherzustellen, dass keine Wandeffekte die Partikelmobilität beeinträchtigen, wurde die Mindesttiefe der Fokusebene auf  $20\ \mu\text{m}$  festgelegt, was etwa 100 Partikeldurchmessern entspricht.

Zur verbesserten Partikellokalisierung, wurden die Bilder anschließend mit Hilfe des Programms IPS Visiometrics bearbeitet. Die genutzten Filter in der entsprechenden Reihenfolge entsprechen dem etablierten Vorgehen bei der Auswertung für die MPT [86] [87] [88]:

1. Gauß 5 x5
2. Lokal adaptive Hintergrundkorrektur
3. Clipping 1%

Im Anschluss wurden die Partikelschwerpunkte mittels eines selbstgeschriebenen Matlab Codes [89] lokalisiert. Hierbei wurde der weitverbreitete Algorithmus von Crocker und Grier [90] angewendet. Das beobachtete Gebiet beträgt bei den genannten Einstellungen  $128 \times 128\ \mu\text{m}$ .

#### **Darstellung von Inhomogenitäten**

**Voronoi-Diagramm** Als Voronoi-Diagramm wird die Zerlegung einer Fläche in Regionen bezeichnet, deren Anzahl und Größe durch Stützpunkte bestimmt werden. Für die hier analysierten MPT-Aufnahmen sind diese Punkte die Schwerpunkte der einzelnen Tracerpartikel zu einem bestimmten Zeitpunkt. Mittels euklidischer Metrik wird jedem Tracerpartikel ein Polygon zugeordnet für dies gilt, dass kein anderer Stützpunkt irgend-einem Punkt innerhalb dieses Polygons näher liegt, als der zugehörige Stützpunkt. Dabei wird angenommen, dass die lokalen rheologischen Eigenschaften, die dieses Tracerpartikel erfährt, mit denen in ihm zugeordneten Polygon übereinstimmen. Durch diese Annahme können nun Unterschiede in der Beweglichkeit zwischen den einzelnen Tracerpartikeln visualisiert und als „rheologische Landkarte“ dargestellt werden. Das einfachste Kriterium ist hierbei die Unterteilung der Regionen nach ihrer Steigung des MSDs zu einem bestimmten Zeitpunkt  $\tau$ . Ist die Steigung des Partikels  $\delta > 0.5$ , durchwandert das Partikel eine eher viskose Umgebung, die dazugehörige Region wird weiß dargestellt. Ist die

Steigung des MSDs zum Zeitpunkt  $\tau$  hingegen  $\leq 0.5$ , ist das Partikel in einer elastischen Umgebung gefangen und die dazugehörige Fläche wird schwarz dargestellt.

Da MSD und  $\partial MSD/\partial\tau = \delta$  im Allgemeinen zeitabhängig sind, kann sich das ermittelte Voronoi-Diagramm entsprechend der Wahl von  $\tau$  verändern.

**Overlay-Bild** Eine Möglichkeit zur Darstellung der orts aufgelösten Mikrostruktur ist die Überlagerung sämtlicher Partikelschwerpunkte, die während einer MPT-Messung detektiert wurden. Dabei werden sämtliche Koordinaten der einzelnen Partikelschwerpunkte, die durch das Bildbearbeitungsprogramm IPS ermittelt werden, als einzelne Punkte in einem Diagramm dargestellt, welches die Abmessungen der detektierten Fläche hat. Diese Methode ist vor allem bei Stoffsystemen mit zwei ausgeprägten Tracerpartikelpopulationen erfolgreich. Dabei werden die viskosen Bereiche, die während der Messung von Tracerpartikeln durchwandert als schwarze Flächen, während elastische Bereiche als weiße Felder dargestellt werden.

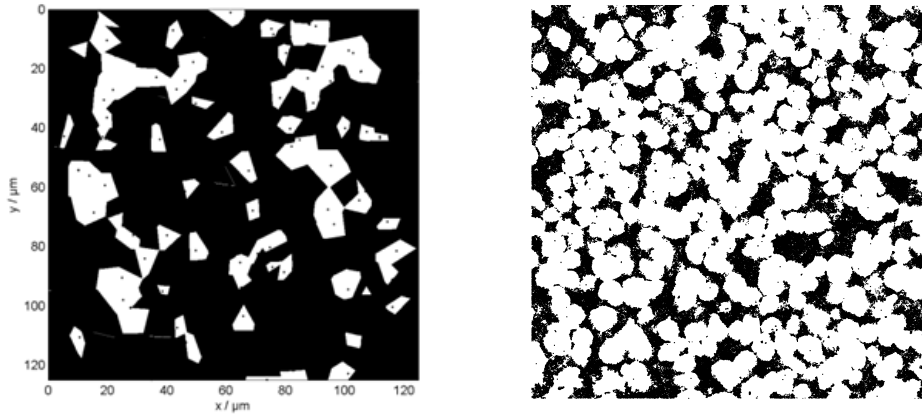
Durch diese Methode kann sowohl die Größe als auch die Form der elastischen Bereiche ermittelt werden. Im Gegensatz zur Darstellung der lokalen rheologischen Eigenschaften mittels Voronoi-Diagramm ist diese Methode zeitunabhängig, beziehungsweise zeitlich gemittelt.

Zum besseren Verständnis sind in Abbildung 3.2 links ein charakteristisches Voronoi-Diagramm und rechts ein Overlay-Bild dargestellt.

#### 3.4.2 Mikroströmungskanal

Zur Untersuchung des Strömungsprofils kam ein selbstgebauter Versuchsaufbau mit Mikroströmungskanal zum Einsatz. Dieser ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Mittels einer Spritzenpumpe (neMESYS Cetoni) und einer Präzisionsglasspritze (ILS) mit einem Volumen von 250  $\mu\text{l}$ , können Volumenströme zwischen 0.117 und 11.7  $\mu\text{l/s}$  eingestellt werden, was Wandscherraten  $\dot{\gamma}_w$  zwischen 0.4 und 10  $\text{s}^{-1}$  entspricht. Die Strömungsprofile werden mit dem bereits in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Mikroskopaufbau untersucht. Für Dispersion S1 wurden Mikroströmungskanäle aus Polystyrol (microfluidic chipshop) verwendet, die einen Querschnitt von etwa 30 x 800  $\mu\text{m}$  und eine Länge von  $\sim 60$  mm haben. Für sämtliche andere Dispersionen wurden aufgrund der deutlich höheren Fertigungsgenauigkeit Kanäle aus Glas (micronit Microfluidics, Niederlande) mit einem Querschnitt von 50 x 1500  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 42 mm genutzt.

Fluoreszierende Tracerpartikel (Bang Laboratories, USA) mit einem Radius von 140

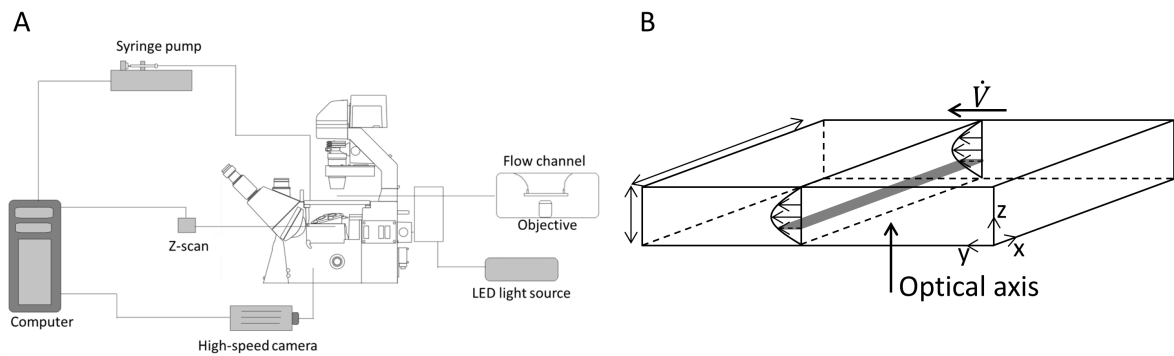


**Abbildung 3.2:** Links: Charakteristisches Voronoi-Diagramm. Die schwarzen Bereiche sind Regionen mit elastischen Eigenschaften ( $\delta < 0.5$ ), während weiße Regionen viskose Eigenschaften aufweisen ( $\delta > 0.5$ ) (Dispersion S2,  $\phi = 0.59$ ,  $c_p = 16$  g/l,  $M_w = 20$  kDa). Rechts: Charakteristisches Overlay-Bild einer kristallinen Proben (Dispersion S1,  $\phi = 0.54$ ,  $c_p = 10$  g/l,  $M_w = 20$  kDa). Hier entsprechen helle Bereiche geringer Partikelmobilität, während schwarze Bereiche hohe Partikelmobilität zeigen.

bzw. 106 nm wurden zu den wässrigen Dispersion gegeben, um die Strömungsgeschwindigkeit zu visualisieren. Die Konzentration der Tracerpartikel liegt hier bei ca. 0.1 vol%. Das verwendete Objektiv hat eine Tiefenschärfe von  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Das Strömungsprofil wurde mittels der Analyse der orts aufgelösten Teilchengeschwindigkeit in unterschiedlichen Ebenen senkrecht zur optischen Achse bestimmt (siehe Abbildung 3.3B). Diese Ebenen konnten durch ein piezogesteuertes Positioniersystem (PI Instrumente) nanometergenau angefahren werden.

Bei Dispersion S1 wurden pro Ebene 1000 Bilder in 10 s aufgenommen und wie bereits in Abschnitt 3.4.1 bearbeitet. Anschließend wurde die mittlere Verschiebung von mindestens 20 Partikeln nach 100 Bildern und dem entsprechenden Zeitabschnitt ausgewertet. Diese Auswertung erfolgte mit der kommerziell erhältlichen Software Trace (Visiometrics).

Strömungsprofile der Mikrogele wurden nach dem Prinzip des PIV ermittelt. Dabei werden pro Ebene 10 Bilder aufgenommen und die Verschiebung der einzelnen Partikel mit der entsprechenden Zeit zwischen den einzelnen Bildaufnahmen korreliert. Hierfür wurde ein gebräuchliches Matlab Script eingesetzt [76].



**Abbildung 3.3:** (A) Schematische Darstellung des Strömungskanals inklusive der Spritzenpumpe und der Komponenten des Mikroskopaufbaus. Der Strömungskanal mit den dazugehörigen Ein- und Auslässen und dem Objektiv ist rechts separat dargestellt. (B) Detaillierte Darstellung des Strömungskanals und der Orientierung der optischen Achse. Durch das Okular des Mikroskops wird die x-y Ebene beobachtet, welche hier als graue Fläche exemplarisch dargestellt ist [91].

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die erzielten Ergebnisse der Makro-, sowie Mikrorheologie dargestellt und im entsprechenden Kontext diskutiert werden. Die Anordnung der Ergebnisse erfolgt mit steigendem Volumenanteil, wobei  $\phi$  dem im Kapitel 3.2.1 definierten effektiven Volumenbruch  $\phi_{eff}$  entspricht. Zunächst werden die Ergebnisse im verdünnten, sowie mäßig konzentrierten Bereich  $\phi < 0.5$  dargestellt. Anschließend wird der flüssig / kristalline Koexistenzbereich genauer untersucht ( $0.5 \leq \phi \leq 0.58$ ) um abschließend die Dynamik des Glasübergangs genauer zu betrachten. Dabei werden zunächst Dispersionen ohne induzierte attraktive Wechselwirkungen diskutiert. Der Einfluss schwach attraktiver Wechselwirkungen wird im zweiten Teil dieses Kapitels genauer betrachtet.

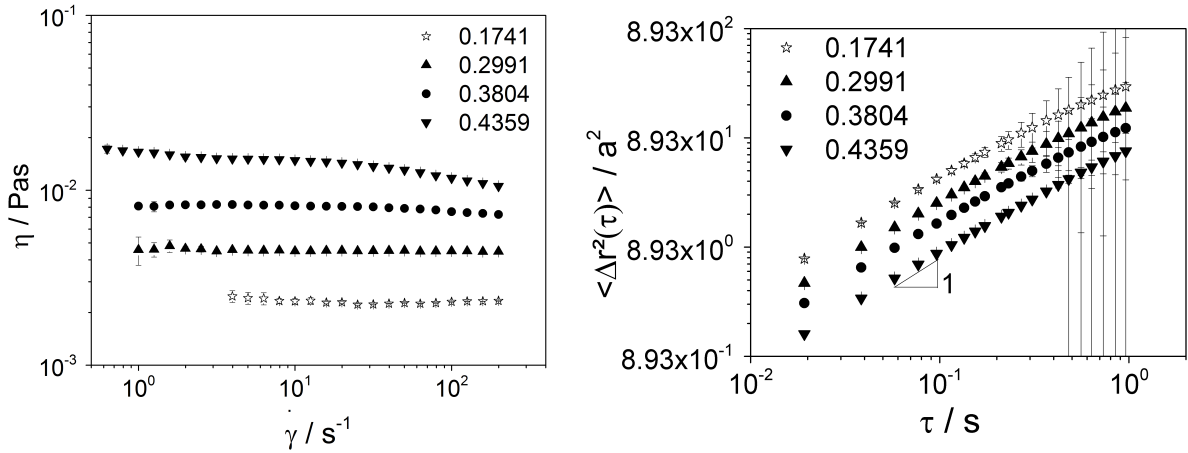
### 4.1 Dispersionen ohne attraktive Wechselwirkungen

#### 4.1.1 Verdünnte und moderat konzentrierte Dispersionen

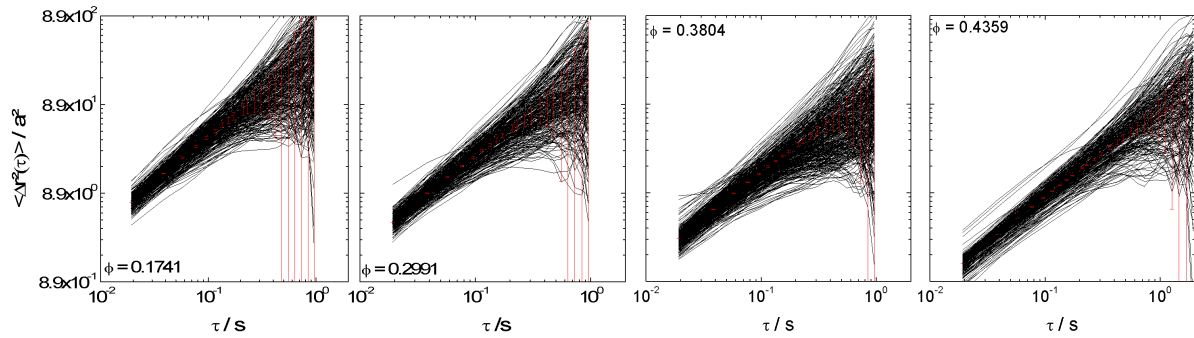
Stetige Scherung und mikrorheologische Untersuchungen wurden an Dispersionen mit Volumenbrüchen zwischen  $0.05 \leq \phi < 0.5$  durchgeführt. In diesem Konzentrationsbereich zeigen sämtliche Dispersionen bei geringen Scherraten ein Newton'sches Plateau, d.h. sie sind scherratenunabhängig, wie in Abbildung 4.1 beispielhaft erkennbar ist.

Dies wird auch aus den mikrorheologischen Daten ersichtlich, hier zeigen die mittleren MSDs eine deutliche Zeitabhängigkeit mit  $\Delta r^2 \sim \tau$ . Die Verteilung der MSDs (vgl. Abbildung 4.1.1) ist eng und der Nicht-Gauß'sche Parameter  $\alpha$  ist ungefähr 0, was auf eine sehr homogene Struktur der Probe hindeutet.

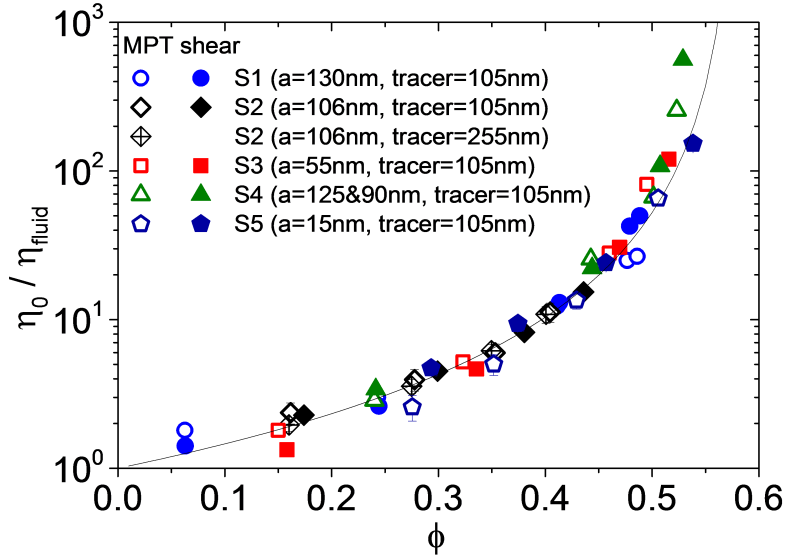
Aufgrund der Zeitabhängigkeit der mittleren MSDs konnte für sämtliche Volumenbrüche  $\phi$  die Nullscherviskosität mit den Gleichungen 2.1 und 2.2 berechnet werden. In Abbildung 4.3 sind die aus mikrorheologischen Messungen ermittelten Viskositäten, sowie die dazugehörigen makroskopischen Nullscherviskositäten aufgetragen. Um eine Abhängigkeit von der Tracerpartikelgröße auszuschließen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Tracerpartikelgrößen durchgeführt (210 und 520 nm Partikeldurchmesser). Dabei konnte keine systematische Abweichung hinsichtlich der berechneten Viskosität ermittelt werden.



**Abbildung 4.1:** Links: Viskosität als Funktion der Scherrate der Dispersion S2 für Volumenbrüche  $\phi$  zwischen 0.15 und 0.45. Rechts: Auf die Partikelgröße normiertes mittleres MSD der entsprechenden Volumenbrüche.



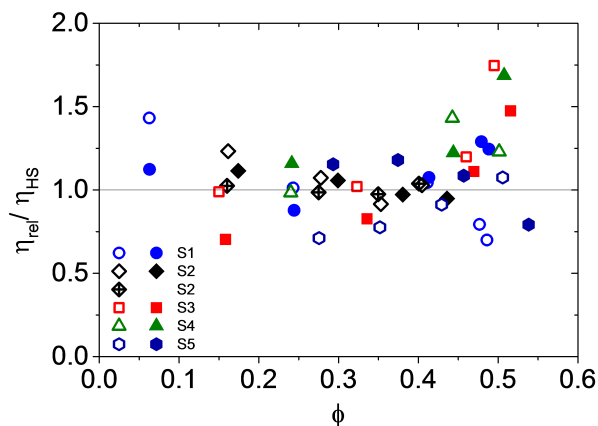
**Abbildung 4.2:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs-Verteilung der Dispersion S2 für die schon in 4.1 verwendeten Volumenbrüche  $\phi$ .



**Abbildung 4.3:** Relative Nullscherviskosität  $\eta_0/\eta_{fluid}$  als Funktion des Volumenbruchs  $\phi$  für verschiedene kolloidale Dispersionen. Die offenen Symbole sind aus MPT Messungen ermittelte Viskositäten, die geschlossenen Symbole zeigen die entsprechenden makroskopischen Werte. Die untersuchten Dispersionen zeigen Harte-Kugel-Wechselwirkungen widerspiegelt, wie die durchgezogene Linie, welche das Maron-Pierce Modell 2.16 darstellt.

Abbildung 4.4 zeigt die Abweichung der experimentellen Daten vom Maron-Pierce-Modell, jedoch ist keine systematische Abweichung zwischen Mikro- und Makro-Viskosität erkennbar. Diese Ergebnisse unterscheiden sich somit von zuvor veröffentlichten Arbeiten von Wilson et.al. [92], welche eine gute Übereinstimmung der berechneten Viskosität aus mikrorheologischen Daten und der Hochfrequenzviskosität ermittelt haben. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die dort genutzten Partikel mit einem Radius von  $a = 860$  nm bzw.  $960$  nm um fast eine Größenordnung größer sind, als die hier verwendeten Partikel. Die Brown'sche Relaxationszeit nach Gleichung 2.3 zeigt für die in dieser Arbeit untersuchten Werte  $\tau_B < 0.01$  s, während für die in der Literatur eingesetzten Partikel Werte von  $\tau_B \approx 10$  s berechnet wurden.

Jedoch wird hier, wie auch in der Arbeit von Wilson et.al. [92], keine systematische Abweichung zwischen Mikro-Viskosität (z.B. durch Eigendiffusion über vergleichsweise lange Zeiträume) und Makro-Viskosität (hier:  $\eta_0$ ) beobachtet. Das ist verblüffend, da Simulationen wie auch theoretische Ansätze nahe legen, dass die Makro-Viskosität kolloidaler Dispersionen eine andere Abhängigkeit vom Partikelvolumenbruch aufweist und systematisch höher sein sollte als die Mikro-Viskosität bei Harte-Kugel-Dispersionen, auch wenn Volumeneffekte ausgeschlossen werden und thermodynamische Abstoßung berücksichtigt



**Abbildung 4.4:** Abweichung der von  $\eta_0$  und  $\eta_{MPT}$  vom Maron-Pierce-Modell.

wird [93] [94] [95]. Vermutlich liegt dies nicht nur an der Messungenauigkeit von  $\eta_{MPT}$  und  $\eta_0$ , sondern auch an der Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $\phi$ .

Durch die hier gewonnen Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Tracerpartikel eine zu den Partikeln in der Dispersion vergleichbare Beweglichkeit aufweisen.

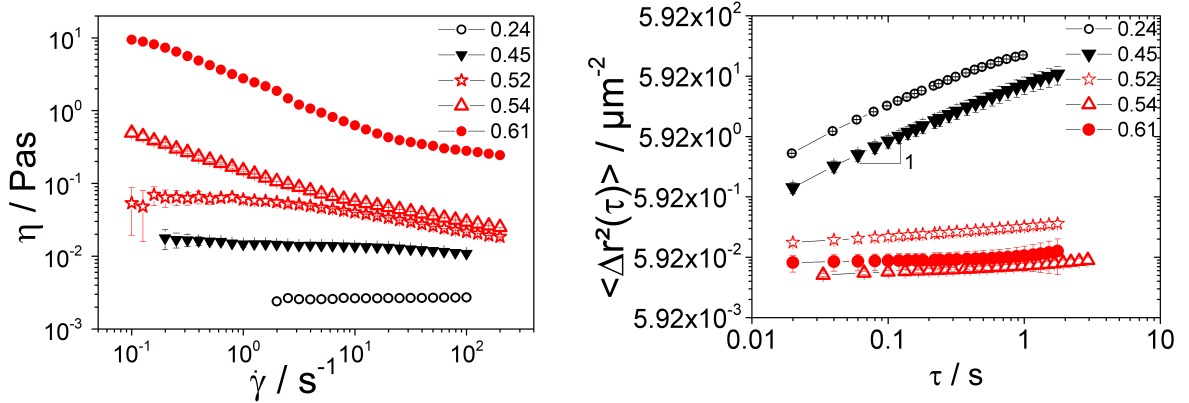
### 4.1.2 Flüssig / kristalliner Koexistenzbereich

Durch Erhöhung des Volumenbruchs  $\phi$  über den „freezing-point“ verändert sich die Makro-Viskosität deutlich. Die low-shear Viskosität steigt an und die Dispersion zeigt scher-  
verdünnendes Verhalten, wie in Abbildung 4.5 links deutlich wird. Auch die Steigung des gemittelten MSD sinkt deutlich mit steigendem Volumenanteil und es wird sub-diffusives Verhalten bei langen Zeiträumen  $\tau$  beobachtet.

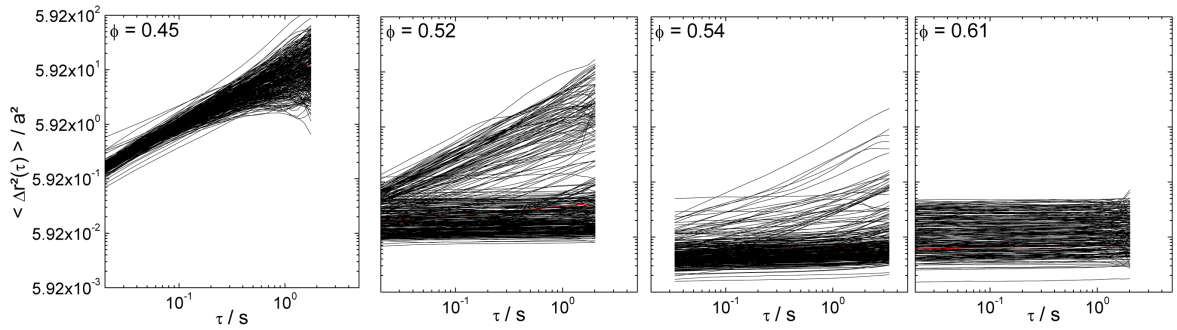
Die MSD Verteilungen zeigen mit zunehmenden Volumenbruch die Ausbildung zweier unabhängiger Populationen (siehe Abbildung 4.6). Eine Population an Tracerpartikeln ist in die Kristalle eingebaut, deren MSDs sind zeitunabhängig. Die andere Tracerpartikelpopulation diffundiert hingegen weiterhin frei im flüssigen Bereich der Dispersion. Mit zunehmenden Volumenbruch nimmt die Population an zeitunabhängigen Tracerpartikeln zu, während die Population an zeitabhängigen verschwindet.

Diese auftretenden Inhomogenitäten auf Mikrolängenskala können mittels Voronoi Triangulation [87] dargestellt werden. Mit der Korrelation der logarithmischen Steigung  $\delta$  des korrespondierenden MSDs kann eine Unterscheidung in  $\delta \leq 0.5$ , d.h. elastisch gefangen / kristallin, oder  $\delta > 0.5$ , d.h. frei diffundierend / viskos, durchgeführt werden. Bereiche mit  $\delta \leq 0.5$  werden anschließend schwarz dargestellt und Bereich mit  $\delta > 0.5$





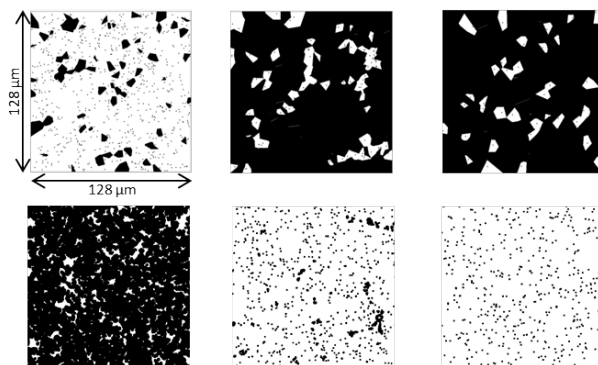
**Abbildung 4.5:** Links: Viskosität  $\eta$  über die Scherrate  $\dot{\gamma}$  der Dispersion S1 bei verschiedenen Volumenbrüchen. Ab einem Volumenbruch oberhalb  $\phi_c = 0.5$  zeigt sich scherverdünnendes Verhalten. Rechts: Auf die Partikelgröße normiertes mittleres MSDs über der Zeit  $\tau$  für die jeweiligen Volumenbrüche, die links gezeigt wurden. Auch hier zeigt sich der flüssig / kristalline Übergang durch ein deutliches Absinken der Steigungen der MSDs.



**Abbildung 4.6:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilung am flüssig / kristallinen Übergang der Dispersion S1 bei von links nach rechts zunehmenden Volumenbruch  $\phi$ .

dementsprechend weiß. Somit können Rückschlüsse auf die Mikrostruktur der Dispersion gezogen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Inhomogenitäten auf Mikrolängenskala ist die Überlagerung sämtlicher Partikelschwerpunktdaten aller 1000 Bilder (sogenannter Overlay). Diese Art der Darstellung macht jedoch nur Sinn, wenn zwei ausgeprägt unterschiedliche Tracerpartikelpopulationen auftreten, da in diesem Fall die Beweglichkeit der Partikel über den gesamten Zeitraum dargestellt wird. Hierbei entsprechen dunkle Stellen einem Bereich hoher Partikelmobilität, während helle Bereiche eine geringe Partikelmobilität aufweisen. Durch dieses Verfahren kann nicht nur die Mikrostruktur der Dispersion dargestellt, sondern auch entstehende Kristallgröße und -form ermittelt werden. Dieser



**Abbildung 4.7:** Voronoi Diagramme zum Zeitpunkt  $\tau = 1$  s sowie die dazugehörigen Overlay Darstellungen der Dispersion S1 bei unterschiedlichen Volumenbrüchen im flüssigen und flüssig/kristallinen Koexistenzbereich.

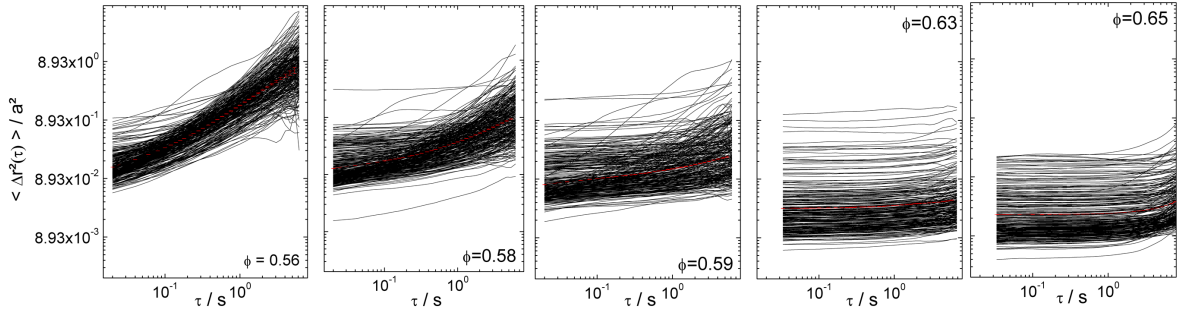
Aspekt wird bei der Charakterisierung der Mikrostruktur nach Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen relevant. Diese Art der Darstellung ist zeitunabhängig, während die Voronoi-Triangulation die Steigung des MSDs zu einem bestimmten Zeitpunkt als Referenz nutzt und somit die Mikrostruktur zu einem bestimmten Zeitpunkt darstellt. In Abbildung 4.7 sind die Voronoi Diagramme zum Zeitpunkt  $\tau = 1$  s, sowie die Overlays der Dispersion S1 bei den Volumenbrüchen  $\phi = 0.45$ ,  $0.52$  und  $0.54$  dargestellt.

Die Existenz kristalliner Bereiche wird durch Voronoi-, sowie durch die Overlay-Darstellung deutlich. Bei  $\phi = 0.45$  sind die größten Flächen des Voronoi-Diagramms weiß. Bei  $\phi = 0.52$  ändert sich dieses Bild drastisch. Dies wird durch die Overlay-Darstellung bestätigt. Eine hohe Partikelmobilität ist noch bei  $\phi = 0.45$  durch das überwiegend schwarze Bild angezeigt. Für  $\phi = 0.52$  und  $0.54$  wird zusätzlich die Kristallgröße und -form erkennbar. Diese sind durch gestrichelte Linien in Abbildung 4.7 dargestellt.

### 4.1.3 Glasübergang

Bei  $\phi_{g,HS} = 0.58$  wird der kolloidale Glasübergang erreicht. In Abbildung 4.8 sind die MSDs Verteilungen mit steigendem Volumenanteil zwischen  $0.56$  und  $0.65$  der glasbildenden Dispersion S2 dargestellt. Der Partikelradius beträgt  $a = 106$  nm, während der Radius der Tracerpartikel  $a_{Tracer} = 105$  nm ist.

Für geringe Zeitschritte  $\tau$  sind die MSDs stets zeitunabhängig. Für den Fall  $\phi \leq \phi_{g,HS}$  zeigt jedoch ein großer Anteil der MSDs einen eindeutigen Anstieg mit der Zeit. Dies ist auf das sogenannte „cage-hopping“ zurückzuführen. Dies besagt, dass die Partikel doch noch aus den Käfigen heraus diffundieren können, die durch die benachbarten Partikel gebildet

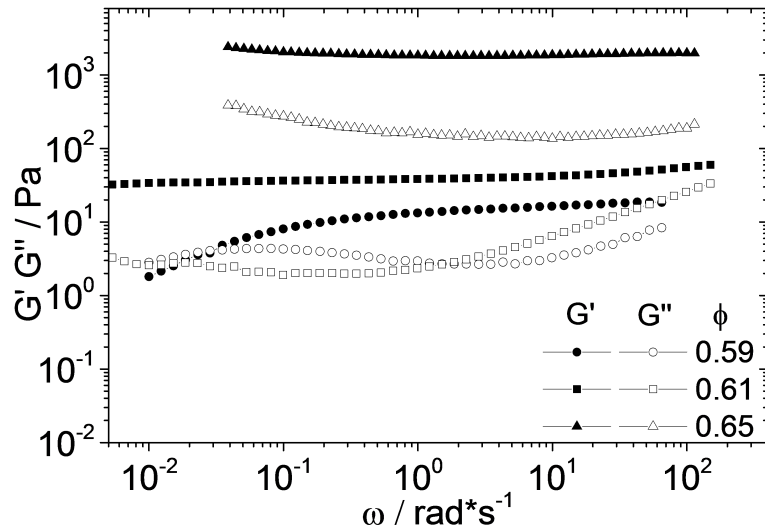


**Abbildung 4.8:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs als Funktion der Zeit  $\tau$  der glasbildenden Dispersion S2 bei Volumenbrüchen zwischen  $\phi = 0.56$  und  $0.65$ .

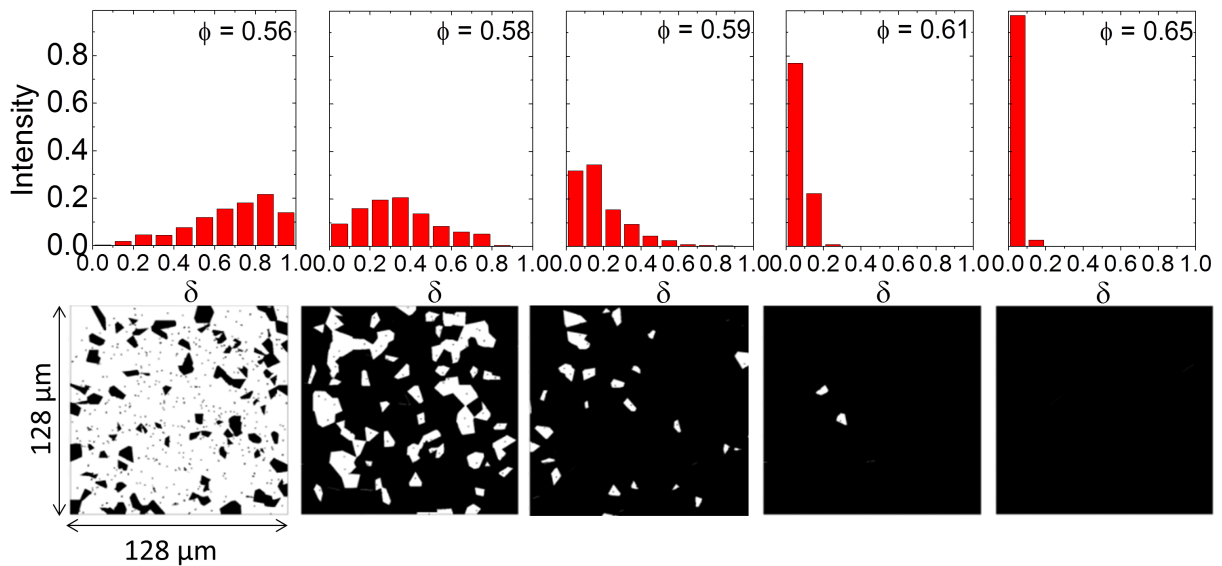
werden. Eine Folge dessen ist der Abbau der inneren Spannungen nach einer gewissen Zeit, welcher durch makroskopische Schwingungsmessungen bestätigt werden konnte. In Abbildung 4.9 sind Frequenzsweeps der Dispersionen bei den Volumenbrüchen  $\phi = 0.59$ ,  $0.61$  und  $0.63$  dargestellt. Knapp oberhalb des Glasübergangs, bei  $\phi = 0.59$ , zeigt sich bei sehr geringen Frequenzen ein „Cross-over“, welcher ein Relaxieren der inneren Spannungen in der Dispersion beschreibt. Diese Relaxation kann jedoch nur durch eine kooperative Umlagerung von Partikelclustern erfolgen. Unterhalb dieser Frequenz dominieren die viskosen Kräfte in der Dispersion. Für lange Zeitschritte  $\tau$  zeigen die MSDs bei  $\phi = 0.58$  und  $0.59$  diffusives, bzw. sub-diffusives Verhalten. Dies ermöglicht den makroskopisch beobachteten Spannungsabbau.

Die hier beschriebenen Effekte des „cage-hoppings“ nahe des Glasübergangs wurden schon von der MCT vorhergesagt [68]. Dabei werden diese Käfige aus Partikeln und die gehemmte Diffusion als Dichtefluktuationen beschrieben. Die bisher am häufigsten angewandte Methode diese Dichtefluktuationen experimentell darzustellen, ist über dynamische Lichtstreuung. Die Arbeit von van Megen et.al. [96] gilt hierbei als richtungsweisend. Jedoch können mittels DWS lokale Heterogenitäten nicht räumlich aufgelöst dargestellt werden, wie es bei der MPT möglich ist. So ist es hier möglich, den Übergang eines heterogenen Systems, in dem viskose Bereiche dominieren ( $\phi = 0.56$ ) in ein heterogenes System, in dem elastische Bereiche dominieren ( $\phi = 0.58$ ) über die Steigungsverteilung der einzelnen MSDs zu dokumentieren. Dieser Übergang, sowie der Übergang in ein homogenes, elastisches System ( $\phi \geq 0.63$ ), ist in Abbildung 4.10 mit den dazugehörigen Voronoi Diagrammen dargestellt.

Um diese Inhomogenität und deren zeitliche Abhängigkeit der Mikrostruktur, welche sich wie schon in der großen Variation der Steigungen der MSDs in Abbildung 4.8 und 4.10 zeigen, genauer zu erfassen, wurde der nicht-Gauß'sche Parameter  $\alpha$  (vgl. Gleichung

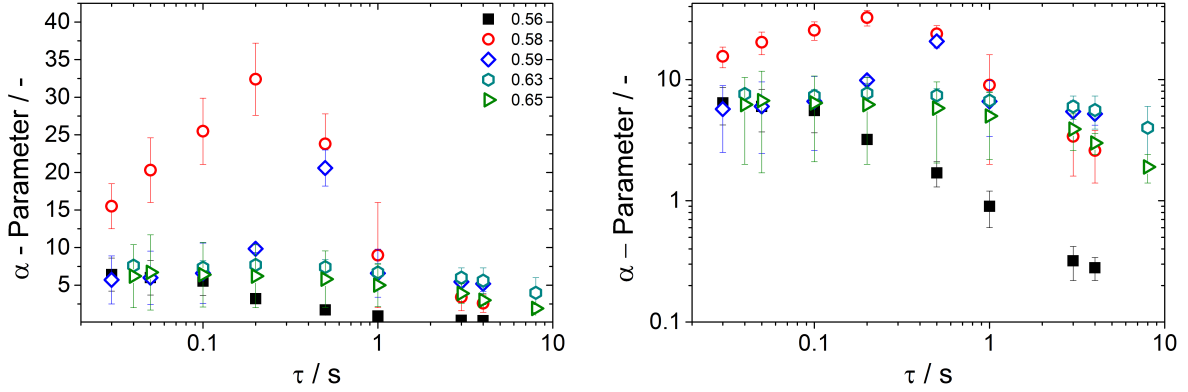


**Abbildung 4.9:** Speicher- und Verlustmodul  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  der glasbildenden Dispersion S2 bei den Volumenbrüchen  $\phi > \phi_{g,HS}$  0.59, 0.61 und 0.65.



**Abbildung 4.10:** MSDs Steigungsverteilungen und dazugehörige Voronoi Diagramme der Dispersion S2 bei schon in Abbildung 4.8 genutzten Volumenbrüchen nahe des Glasübergangs bei  $\tau = 0.5$  s.

2.34) für verschiedene Zeiten  $\tau$  berechnet. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 4.11 dargestellt.



**Abbildung 4.11:** **Links:** Veränderung des nicht-Gauß'schen Parameters  $\alpha$  als Funktion der lag-Zeit  $\tau$  der glasbildenden Dispersion S2 für verschiedene Volumenbrüche  $\phi$  zwischen 0.56 und 0.65. **Rechts:** Doppellogarithmische Darstellung von  $\alpha$  gegen  $\tau$  zur besseren Darstellung der statischen Inhomogenitäten ( $\tau \rightarrow \infty$ ).

In Übereinstimmung mit Kegel et.al. [13] und Weeks et.al.[14] wurde ein ausgeprägtes Maximum für  $\alpha$  bei einer charakteristischen Zeit  $\tau$  insbesondere am Glasübergang  $\phi=0.58$ , festgestellt. In Arbeiten von Kegel et.al. [13] und Weeks et.al. [14] wurde jedoch Konfokalmikroskopie genutzt und daher waren die eingesetzten Partikel um Größenordnungen größer sind als die hier untersuchten Partikel. Die Abhängigkeit des  $\alpha$ -Parameters vom Zeitschritt  $\tau$  wird dynamische Heterogenität genannt und wurde auch von der MCT vorhergesagt [97]. Diese besagt auch, dass die charakteristische Zeit, bei der das Maximum in  $\alpha$  auftritt mit  $a^3$  skaliert. Der  $\tau$ -Wert, bei dem  $\alpha$  ein Maximum aufweist ist etwa drei Größenordnungen kleiner als in den oben erwähnten Arbeiten.

Für  $\phi < \phi_{g,HS}$  geht  $\alpha$  für lange Zeiten  $\tau \rightarrow \infty$  gegen null, d.h. alle Tracerpartikel erkunden die gleiche mikrorheologische Umgebung. Die Probe ist homogen, sämtliche inneren Spannungen sind durch kooperative Partikelbewegungen innerhalb des Systems relaxiert [68]. Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Arbeiten wurde hier für  $\phi \geq 0.58$   $\alpha \gg 0$ , selbst für die längsten hier untersuchten Zeiträume  $\tau$ . Dies zeigt, dass die Partikeldichtefluktuationen komplett eingefroren sind. In den hier untersuchten Systemen treten dementsprechend neben dynamischen Heterogenitäten am Glasübergang für  $\phi > \phi_{g,HS}$  auch statische Heterogenitäten auf.

## 4.2 Dispersionen mit schwach attraktiven Wechselwirkungen

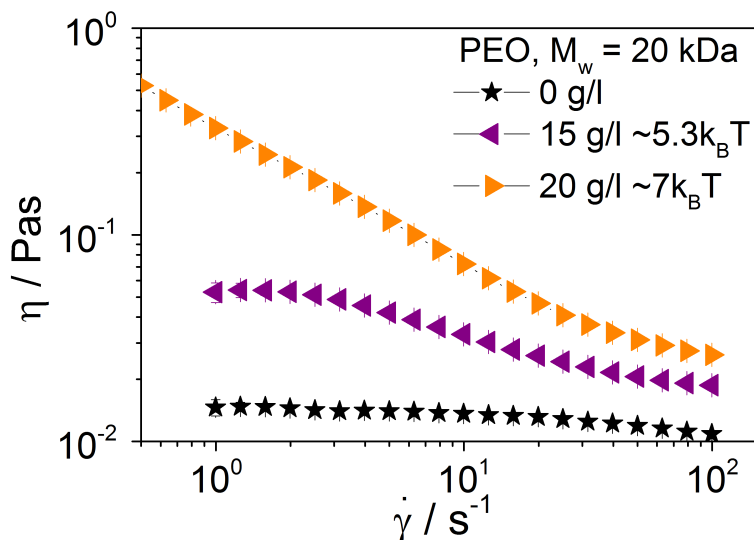
### 4.2.1 Ausweitung des flüssig / kristallinen Koexistenzbereiches

Wie bereits erwähnt, führt die Einführung schwach attraktiver Wechselwirkungen im Größenbereich von wenigen  $k_B T$  im flüssig / kristallinen Koexistenzbereich ( $\phi = 0.5 - 0.55$ ) zu dessen Aufweitung. Dabei koexistieren nach den Berechnungen von Lekkerkerker [22] eine kolloid-reiche, dichtgepackte Phase neben einer kolloid-armen Phase mit hoher Polymerkonzentration. Eine weitere Verstärkung der attraktiven Wechselwirkungen sollte dann zu einer Gelbildung führen [98].

#### MPT und Rheologie

Abbildung 4.12 zeigt stetige Scherdaten der Dispersion S1 bei  $\phi = 0.45$  mit steigender Konzentration an nicht adsorbierenden Polymer PEO ( $M_w = 20$  kDa). Ohne zugegebenes Polymer befindet sich die Dispersion im flüssigen Zustand, der Volumenbruch liegt deutlich unter  $\phi_c$ . Die Viskosität zeigt ein ausgeprägtes low-shear Plateau und geringe Scherverdünnung. Durch die Einführung attraktiver Wechselwirkungen ( $c_p = 15$  g/l,  $\Psi_{dep} = 14.64$   $k_B T$ ) vervierfacht sich die Nullscherviskosität. Die Dispersion zeigt eine ausgeprägte Scherverdünnung. Zusätzlich zeigt die Dispersion die für Kristalle typische Opaleszenz. Dies ändert sich jedoch durch eine weitere Erhöhung der Polymerkonzentration auf  $c_p = 20$  g/l ( $\Psi_{dep} \approx 19.52$   $k_B T$ ). Bei dieser Polymerkonzentration zeigt die Dispersion ein durchweg ausgeprägtes scherverdünnendes Verhalten, hierbei kann keine Nullscherviskosität mehr ermittelt werden. Dies ist typisch für ein attraktives Gel. Auch war für den gesamten Zeitraum der Charakterisierung keine Opaleszenz erkennbar.

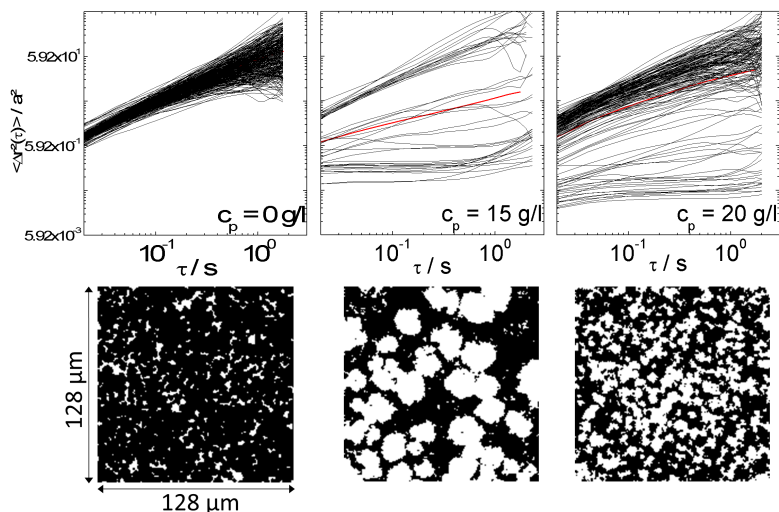
Die mikrorheologischen Ergebnisse für diese Dispersionen sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Oben sind die MSDs Verteilungen für die 3 Polymerkonzentrationen dargestellt, unterhalb die dazu gehörigen Overlays aus 1000 aufeinander folgenden Bildern bei einer Gesamtmesszeit von  $\Delta\tau = 10$  s. Für die Dispersion ohne Zugabe von Polymer ist die Verteilung der MSDs eng und der Parameter  $\alpha$  liegt unter 1. Es ist somit anzunehmen, dass die Dispersion homogen ist und die Partikel alle die gleiche rheologische Umgebung erkunden. Da die Steigung  $\delta$  der einzelnen MSDs  $\approx 1$  ist, ist von einem rein viskosen Medium auszugehen, in dem freie Diffusion möglich ist. Dies wird auch durch das nahezu komplett schwarze Bild des Overlays bestätigt, das zeigt, dass während der Aufnahme



**Abbildung 4.12:** Stetige Scherung der Dispersion S1 als Funktion der Scherrate  $\dot{\gamma}$  bei  $\phi = 0.45$  und unterschiedlichen Polymerkonzentrationen: 0 g/l (schwarze Sterne), 15 g/l (violette Dreiecke) und 20 g/l (gelbe Dreiecke).

zeit von 10 s annähernd jeder Ort der Dispersion durch ein Tracerpartikel durchwandert wurde. Durch die Einführung von attraktiven Wechselwirkungen ( $c_p = 15$  g/l, Abbildung 4.13 mitte) zeigt sich eine deutliche Veränderung auf mikrorheologischer Ebene. Die MSDs Verteilung zeigt eine starke Aufweitung in zwei Populationen, eine zeitunabhängige und eine zeitabhängige. Die zeitabhängige Population ist hierbei auch im Vergleich zur Probe ohne PEO nach oben verschoben, was auf eine erhöhte Partikelmobilität, d.h. geringere Viskosität hinweist. Das Overlay zeigt Größe und Form der neu entstandenen kristallinen Phase durch weiße runde Bereiche, in denen keine Partikelmobilität erkennbar ist. Die Größe der dichtgepackten Bereiche verkleinert sich dramatisch bei weiterer Zugabe an PEO (20 g/l, Abbildung 4.13 rechts). Die durchschnittliche Größe der weißen Bereiche liegt nur noch bei  $2.5 \pm 0.7 \mu\text{m}$ , also deutlich kleiner als für den flüssig / kristallinen Koexistenzbereich, der bei 15 g/l gefunden wurde. Auch die MSDs Verteilung zeigt eine breite Variation der Steigungen zwischen 0 und 1.

Zusammengefasst lässt sich für Dispersionen unterhalb des „freezing“-Punktes  $\phi_c = 0.494$  feststellen, dass durch Einführung schwach attraktiver Wechselwirkungen die Viskosität monoton ansteigt. Dabei lässt sich durch mikrorheologische Messungen der Übergang vom flüssigen in den flüssig / kristallinen Koexistenzbereich und den Gelzustand darstellen. Die Größe der Kristalle bzw. der charakteristischen Längenskala der Heterogenitäten im Gelzustand kann direkt abgebildet werden und ausgemessen werden.



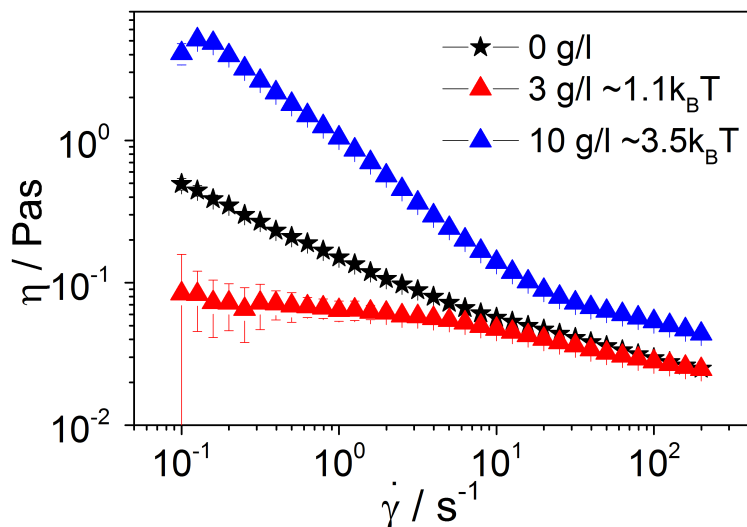
**Abbildung 4.13:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilungen und der dazugehörige Overlay von 1000 Bildern mit den Abmessungen  $128 \times 128 \mu\text{m}$  der Dispersion S1 bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.45$ . Zugabe von links: 0 g/l, mitte= 15 g/l, rechts: 20 g/l nichtadsorbierendes PEO ( $M_w = 20 \text{ kDa}$ ) zur Einführung schwach attraktiver Wechselwirkungen.

Für die hier untersuchten Dispersionen mit kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen wird eine höhere Polymerkonzentration für die Induktion der Gelbildung benötigt als bei sogenannten Harte-Kugel-Modellsystemen. Pusey et.al. [67], Chen et.al. [99] und Lu et.al. [100] berichteten von Depletionsstärken von ca. 5 kT, um Gelbildung in Harte-Kugel-Systemen zu induzieren. Außerdem ist das Gel heterogen im Gegensatz zu Computersimulationen [101]. Dies ist nicht im Rahmen der Moden-Kupplungs-Theorie beschrieben.

Der Zusammenhang zwischen makroskopischer Viskosität und Mikrostruktur ändert sich deutlich, wenn der Ausgangsvolumenbruch bereits oberhalb von  $\phi_c$  ist. Abbildung 4.14 zeigt den Viskositätsverlauf der Dispersion S1 bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.54$ , d.h. die Dispersion befindet sich schon im flüssig / kristallinen Koexistenzbereich. Durch Zugabe einer geringen Menge an nicht adsorbierenden Polymer ( $c_p = 3 \text{ g/l}$ ,  $M_w = 20 \text{ kDa}$ ) erfolgt eine deutliche Absenkung der low-shear Viskosität. Dabei bildet sich ein Nullscherplateau aus. Weitere Erhöhung der attraktiven Wechselwirkungen ( $c_p = 10 \text{ g/l}$ ,  $\Psi_{dep} = 9.76 \text{ k}_B\text{T}$ ) führt hingegen zu einer erheblichen Erhöhung der Viskosität im Vergleich zur Ausgangsdispersion. Ähnliches Verhalten wurde auch bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.52$  festgestellt.

Der Ursprung dieses Phänomens wird durch die MPT Ergebnisse in Abbildung 4.15 erkennbar. Eine große Bandbreite der MSDs bezüglich Absolutwert und Steigung ist für die

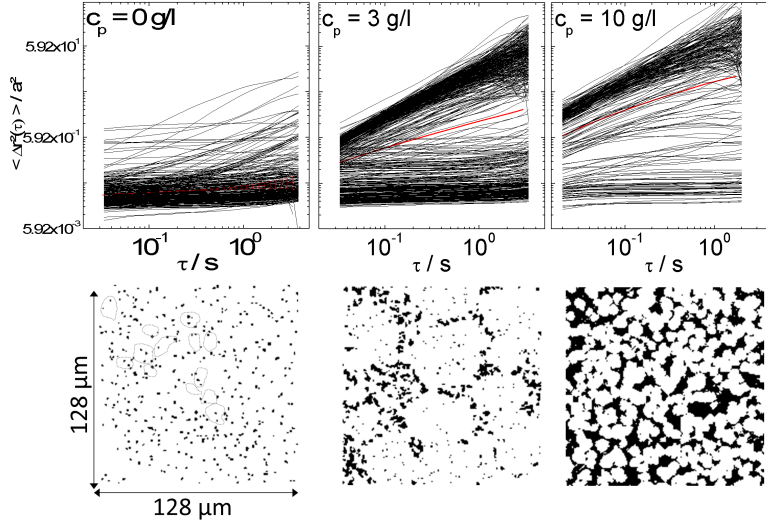




**Abbildung 4.14:** Stetige Scherung der Dispersion S1 als Funktion der Scherrate  $\dot{\gamma}$  bei  $\phi = 0.54$  und unterschiedlichen Polymerkonzentrationen: 0 g/l (schwarze Sterne), 3 g/l (rote Dreiecke) und 10 g/l (blaue Dreiecke).

Dispersion ohne Polymer erkennbar. Das Overlay zeigt Bereiche, in denen noch eine sehr geringe Diffusion erkennbar ist. Durch die Opaleszenz der Probe ist davon auszugehen, dass die einzelnen Bereiche Kristalle sind. Der mittlere Radius der gebildeten Kristalle beträgt  $8.2 \pm 2.6 \mu\text{m}$ . Durch Zugabe von 3 g/l PEO verändert sich die Mobilität einiger Tracerpartikel sehr stark. Es bilden sich erneut zwei ausgeprägte Populationen aus. Die frei beweglichen Partikel zeigen eine deutlich höhere Diffusivität im Vergleich zur Probe ohne Polymer, was auf eine geringere Viskosität hinweist. Die zweite Population ist in einer elastischen Umgebung gefangen. Der dazugehörige Overlay zeigt, dass der mittlere Kristallradius auf  $15.3 \pm 6.5 \mu\text{m}$  gestiegen ist. Durch weitere Zugabe an nicht adsorbierenden Polymer sinkt die mittlere Kristallgröße deutlich. Erneut sind zwei Populationen erkennbar, wobei die freibewegliche Fraktion eine deutlich höhere Mobilität aufweist, als die Fraktion bei 3 g/l. Dies ist durch die mit der Stärke der attraktiven Wechselwirkungen zunehmenden Aufweitung des flüssig / kristallinen Koexistenzbereiches zu erklären.

Wird nur die zeitabhängige Population der Tracerpartikel betrachtet, kann für jede Dispersion bei jedem Volumenbruch und Polymerkonzentration die Viskosität der fluiden Phase  $\eta_{fluid}$  mit Hilfe der Gleichungen 2.1 und 2.2 ermittelt werden. In Abschnitt 4.1.1 wurde gezeigt, dass die untersuchten Dispersionen wie Harte-Kugel-Dispersionen reagieren und die aus MPT Experimenten ermittelten Viskositäten eine gute Übereinstimmung mit der Nullscherviskosität  $\eta_0$  aufweisen. Dementsprechend kann aus der ermittelten Vis-



**Abbildung 4.15:** Auf die Partikelgröße normierte MPT MSD Ergebnisse und der dazugehörige Overlay von 1000 Bildern mit den Abmessungen  $128 \times 128 \mu\text{m}$  der Dispersion S1 bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.54$  und unterschiedlichen Konzentrationen an nichtadsorbierenden Polymer. Links: 0 g/l, Mitte: 3 g/l, Rechts: 10 g/l PEO ( $M_w = 20 \text{ kDa}$ ).

kosität  $\eta_{fluid}$  der Volumenbruch  $\phi_{fluid}$  der fluiden Phase im flüssig / kristallinen Koexistenzbereich durch Umstellung der Gleichung 2.16 in

$$\phi_{fluid} = 1 - \phi_{g,HS} \left( \frac{\eta_{fluid}}{\eta_s} \right)^{-1/2} \quad (4.1)$$

ermittelt werden. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Das Fließverhalten der Dispersion kann im Bereich der flüssig / kristallinen Koexistenz wieder als Zweiphasensystem modelliert werden, indem  $\eta_0$  als Gesamtviskosität und  $\eta_{fluid}$  als Viskosität des Lösungsmittels angenommen wird. Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung 2.16 kann somit der Volumenanteil der kristallinen Phase  $\tilde{\phi}_{solid}$  im System ermittelt werden. Zusätzlich kann aus den einzelnen Overlay Bildern, neben der Größe und Form der Kristalle, der Flächenanteil  $\phi_{solid}$  ermittelt werden. Beide Werte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Ein Vergleich von  $\phi_{solid}$  mit  $\tilde{\phi}_{solid}$  zeigt für hohe Polymerkonzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung, für geringe Polymerkonzentrationen (vgl.  $c_p = 3 \text{ g/l}$ ,  $\phi = 0.52$  und  $0.54$ ) trifft dies jedoch nicht zu. In Lichtstreuexperimenten, welche im folgenden Abschnitt behandelt werden, konnte gezeigt werden, dass der Volumenbruch innerhalb der der Kristallite bei geringen Polymerkonzentrationen klein ist ( $\phi_{crystal} \approx 0.55$ ). Die entstehenden Kristallite sind dementsprechend als permeable Strukturen zu verstehen,

**Tabelle 4.1:** Vergleich charakteristischer Daten ermittelt mittels MPT und stetiger Scherung der Dispersion S1 für verschiedene Volumenbrüche  $\phi$  und Polymerkonzentrationen  $c_p$ . Die Nullscherviskosität  $\eta_0$  wurde durch stetige Scherung ermittelt,  $\eta_{fluid}$  ist die ermittelte Viskosität aus der zeitabhängigen Tracerpartikelpopulation.  $\phi_{solid}$  entspricht dem kristallinen Anteil aus der Overlay-Darstellung.  $\tilde{\phi}_{solid}$  wurde mittels der Gleichung 2.16 durch Einsetzen von  $\eta_0$  und  $\eta_{fluid}$  ermittelt.

$\phi$	$c_p$ g/l	$\eta_0$ mPas	$\eta_{fluid}$ mPas	$\phi_{solid}$	$\tilde{\phi}_{solid}$
0.45	15	53.4±6	3.81±1.56	0.51±0.03	0.44± 0.03
0.52	3	48±15	28±7	0.71 ±0.03	0.2±0.05
	10	1560±150	9±2	0.56 ±0.07	0.54±0.01
0.54	3	72±16	42±7	0.73±0.04	0.14±0.01
	10	5100±300	9±2	0.6±0.03	0.56±0.01
0.61	3	-	1.1±0.7	0.83±0.04	-
	10	-	0.04±0.02	0.76±0.03	-

durch die Lösungsmittel hindurch diffundieren kann. Für diese Polymerkonzentrationen kann somit nicht das Modell für Harte-Kugeln zur Ermittlung von  $\tilde{\phi}_{solid}$  herangezogen werden.

Ein Sonderfall stellen hier die Dispersionen mit  $\phi = 0.61$  dar. Bei diesem hohen Ausgangsvolumenbruch konnte keine Verflüssigung der Dispersion erreicht werden, jedoch eine Absenkung der Viskosität bei  $c_p = 3$  g/l, wie in Abbildung 4.22 zu sehen ist. Dementsprechend konnte der Volumenbruch der festen Phase die Dispersion  $\tilde{\phi}_{solid}$  nicht mehr über die Gleichung 2.16 ermittelt werden. Die ermittelten Volumenbrüche  $\phi_{solid}$  aus den Overlay-Bildern liegen auch oberhalb der dichtesten Kugelpackung von  $\phi_{max} = 0.74$ . Das Fließverhalten solch hoher Volumenbrüche kann nicht durch die oben aufgestellten Annahmen dargestellt werden.

Bei  $c_p = 10$  g/l ist für beide Partikelkonzentrationen  $\eta_{fluid}$  niedriger als bei  $c_p = 3$  g/l. Dies ist ein direkter Nachweis der Aufweitung des flüssig / kristallinen Koexistenzbereiches.

### MPT und Lichtstreuung

Bisher wurde nur der Partikelvolumenanteil in den flüssigen Bereichen des flüssig / kristallinen Koexistenzbereiches bestimmt. Eine anerkannte Methode zur Ermittlung der Packungsdichte der kristallinen Phase ist die Lichtstreuung. Dabei wird das Licht an den regelmäßig angeordneten Partikeln im Kristallgitter unter verschiedenen Winkeln reflektiert, die Bragg-Reflexion. Die dabei ermittelten Werte sind in Tabelle 4.2 unter  $\phi_{crystal}^{Bragg}$

aufgeführt.

**Tabelle 4.2:** Vergleich der ermittelten Packungsdichte  $\phi_{crystal}^{Bragg}$  aus Lichtstreuexperimenten und der mittels MPT bestimmten Packungsdichte  $\phi_{crystal}^{MPT}$ .

$\phi$	$c_p$	$\phi_{crystal}^{MPT}$	$\phi_{crystal}^{Bragg}$
0.45	15	0.61±0.02	
0.52	3	0.54±0.02	
	10	0.64±0.04	0.65±0.008
0.54	3	0.56±0.02	0.584±0.007
	10	0.64±0.04	0.646±0.009
0.61	3	0.63±0.02	0.62±0.01
	10	0.67±0.03	0.65±0.01

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Packungsdichte  $\phi_{crystal}^{MPT}$  mittels MPT Experimenten. Dabei wird angenommen, dass die Fläche  $A_{fluid}$ , welche die zeitabhängige Tracerpartikelpopulation innerhalb der 10 s Messzeit in den Overlay Bildern durchwandert, dem Anteil der fluiden Phase in der Dispersion entspricht. Mit dem bereits ermittelten Volumenbruch der fluiden Phase  $\phi_{fluid}$  kann der Gesamtvolumenanteil dann folgendermaßen dargestellt werden:

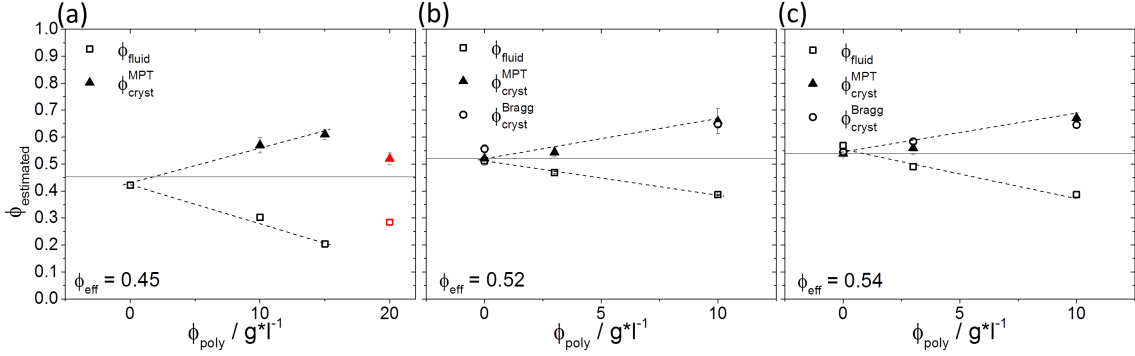
$$\phi = A_{fluid}\phi_{fluid} + (1 - A_{fluid})\phi_{crystal} \quad (4.2)$$

Durch Umstellung nach  $\phi_{crystal}$  kann dann der Volumenbruch der kristallinen, dicht gepackten Phase ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 als  $\phi_{crystal}^{MPT}$  dargestellt.

Ein Vergleich von  $\phi_{crystal}^{Bragg}$  und  $\phi_{crystal}^{MPT}$  ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Für sämtliche kristalline Proben ist eine gute Übereinstimmung zwischen  $\phi_{crystal}^{Bragg}$  und  $\phi_{crystal}^{MPT}$  erkennbar. Weiterhin ist die quantitative Aufweitung des flüssig / kristallinen Koexistenzbereiches mit steigender Polymerkonzentration bis  $c_p = 15$  g/l erkennbar. Das attraktive Gel bei  $c_p = 20$  g/l ist durch den Unterschied zwischen den lokalen Partikelvolumenanteilen von  $\phi_{fluid}$  und  $\phi_{crystal}^{MPT}$  erkennbar, der deutlich geringer ausfällt.

MPT bietet somit die Möglichkeit, ein Phasendiagramm im flüssig / kristallinen Koexistenzbereich zu erstellen. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen aus etablierten unabhängigen Methoden gut überein.

Unter Berücksichtigung der in Abbildung 4.16 dargestellten Ergebnisse kann ein Erklärungsansatz für die Abweichung zwischen  $\phi_{solid}$  und  $\tilde{\phi}_{solid}$  bei geringen Polymerkonzentrationen gefunden werden. Der Volumenbruch  $\phi_{crystal}$  ist bei sehr geringen attraktiven Wechselwirkungen ( $\Psi_{dep} \approx 2.9 k_B T$ ) relativ klein. Die entstehenden Kristalle sind als



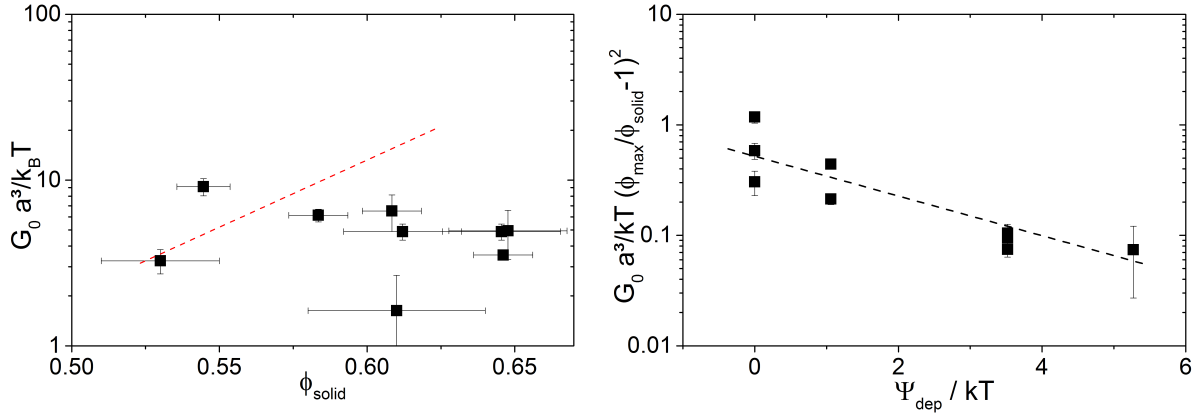
**Abbildung 4.16:** Bestimmte Partikelvolumenbrüche der fluiden Phase  $\phi_{fluid}$  und der kristallinen Phase  $\phi_{crystal}$  als Funktion der Polymerkonzentration  $c_p$  der Dispersion S1 bei den Ausgangsvolumenbrüchen von  $\phi = 0.45$  (a), 0.52 (b) und 0.54 (c). In (b) und (c) ist zusätzlich der durch Lichtstreuung ermittelte Volumenbruch  $\phi_{crystal}^{Bragg}$  der kristallinen Phase dargestellt.

permeable Struktur zu betrachten, durch die das Lösungsmittel hindurch strömen kann. Dementsprechend gilt in diesem Fall nicht das Modell für Harte-Kugeln und kann nicht sinnvoll zur Berechnung von  $\phi_{solid}$  herangezogen werden.

### Plateaumodul $G_0$ innerhalb der Kristalle

Durch die Betrachtung der zeitunabhängigen Tracerpartikelpopulation kann der Plateaumodul  $G_0$  der einzelnen, mikrometergroßen Kristalle ermittelt werden. Tracerpartikel, welche in die Kristalle eingebaut sind, zeigen ein zeitunabhängiges MSD ( $\approx 0.05 \text{ a}^2$ ). Mittels Gleichung 2.32 können nun Plateaumodule in einem Bereich von  $0.52 < \phi < 0.65$  berechnet werden, die Werte sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Um die Werte mit bereits veröffentlichten experimentellen Daten [17] und Simulationen [102] zu vergleichen, sind dimensionslose Daten  $G_0 \text{ a}^3 / k_B T$  dargestellt. Die hier ermittelten absoluten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Daten. Im Rahmen hoher experimenteller Ungenauigkeiten ist jedoch kein Anzeichen für ein steigendes  $G_0$  mit steigendem  $\phi_{crystal}$  zu erkennen, wie es bisherige Ergebnisse zeigen. Der Modul scheint unabhängig von der Partikeldichte zu sein.

Kristallisation von Harte-Kugel-Dispersionen ist ein entropiegesteuertes Phänomen, die geordnete Struktur bietet eine höhere Konfigurationsentropie für die einzelnen Partikel. Dieser Beitrag zur freien Energie des Systems ändert sich durch Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen, vor allem bei hohen Partikeldichten  $\phi_{crystal}$ . In Abbildung 4.17 (rechts) ist die monotone Abnahme des reduzierten Plateaumoduls  $G_0 \text{ a}^3 / k_B T (\phi_{max} / \phi_{crystal} - 1)^2$  bei steigendem Wechselwirkungspotential  $\Psi_{dep}$  dargestellt. Um



**Abbildung 4.17: Links:** Plateaumodul  $G_0$  als Funktion des ermittelten Volumenbruchs  $\phi_{\text{crystal}}$  in der kristallinen Phase. Die rote Linie stellt bisher veröffentlichte Experimente [17] und Simulationen [102] für Harte-Kugel-Systeme dar. **Rechts:** Reduziertes Plateaumodul  $G_0 a^3 / k_B T (\phi_{\text{max}} / \phi_{\text{crystal}} - 1)^2$  als Funktion des Depletionspotentials  $\Psi_{\text{dep}}$ .  $\phi_{\text{max}}$  ist hier der maximale Volumenbruch eines hcp-Kristalls  $\phi = 0.74$ .

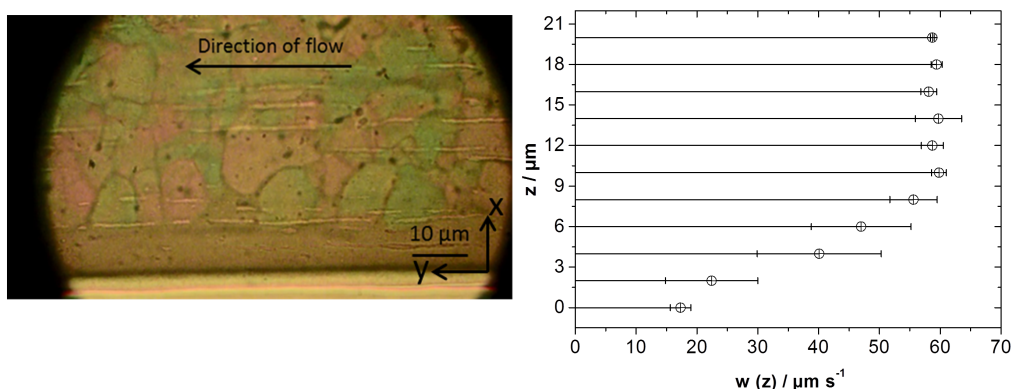
den Einfluss der Partikelkonzentration zu eliminieren, wurden die Daten wie von Frenkel et.al. [102] vorgeschlagen, normiert.  $\phi_{\text{max}}$  entspricht hierbei der maximalen Packungsdichte eines hexagonal dichtesten gepackten (hcp) Kristalls,  $\phi_{\text{max}} = 0.74$ .

### Mikroströmungskanal

Um das Strömungsverhalten kristalliner Dispersionen besser zu verstehen, wurde ein rechteckiger Mikroströmungskanal (vgl. Abbildung 3.3) eingesetzt. Vorabexperimente mit einem Wasser-Glycerin-Gemisch haben eine gute Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt.

Für die Experimente im Mikroströmungskanal wurde ein Volumenbruch von  $\phi = 0.56$  gewählt. Um eine möglichst starke Absenkung der Viskosität zu erreichen, wurde als nicht adsorbierendes Polymer PEO mit einem Molekulargewicht von 35 kDa und Konzentrationen zwischen 2.8 und 5.6 g/l eingesetzt. Zusätzlich wurde eine Probe ohne Polymer untersucht.

Ohne Zugabe von Polymer bildet sich eine typische Pfropfströmung mit großen Kristallen im Inneren des Strömungskanals aus. Ein Bild durch das Okular ist in Abbildung 4.18 (a) dargestellt. Eine dünne, durch Scherung geschmolzene Schicht ist zur Wand hin erkennbar. Das dazugehörige Geschwindigkeitsprofil senkrecht zu der links dargestellten Ebene in  $z$ -Richtung ist in Abbildung 4.18 rechts dargestellt bei einer eingestellten Scherrate von  $\dot{\gamma} \approx 20 \text{ s}^{-1}$ . Die ermittelte Wandgleitgeschwindigkeit beträgt  $15 \mu\text{m/s}$ , während

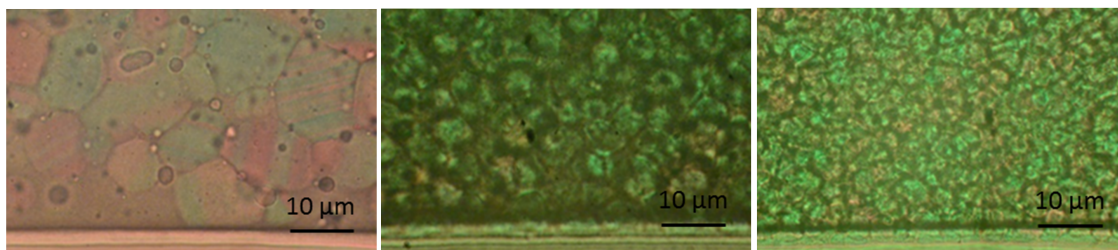


**Abbildung 4.18:** Links: Blick durch das Okular (x-y Ebene) auf das Strömungsprofil der Dispersion S1 bei  $\phi = 0.56$  und einer Scherrate  $\dot{\gamma} \approx 20 \text{ s}^{-1}$ . Rechts: Entsprechendes Geschwindigkeitsprofil in z-Richtung.

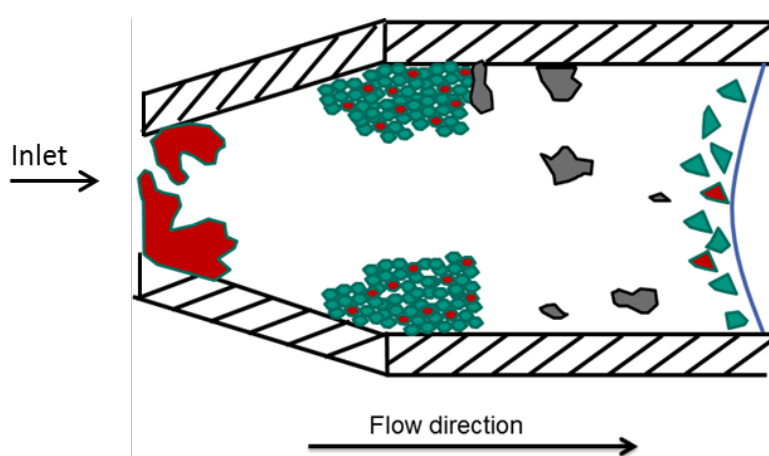
sich im Inneren eine konstante Strömungsgeschwindigkeit von  $w \approx 60 \text{ µm/s}$  eingestellt hat. Nach Einstellung der Strömung dauerte es etwa 10 Minuten, bis die gesamte Probe innerhalb des Kanals kristallisiert war. Anschließend konnte keine erneute Strömung eingestellt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden schon früher von Imhof et.al. [103] gezeigt. Die Schichtdicke der geschmolzenen Schicht nimmt mit sinkender eingestellter Scherrate ab. Bei einer Scherrate  $\dot{\gamma} \leq 5 \text{ s}^{-1}$  verschwindet diese Zone komplett und der Kanal verstopft.

Keine Strömung konnte für die Dispersionen mit zugegebenem Polymer erzielt werden, auch wenn die Makro-Viskosität deutlich geringer war. In sämtlichen Fällen dominierte Wandkristallisation. Die charakteristische Opaleszenz trat sofort nach Befüllung der Spritze und des Kanals auf. Am Einlauf des Kanals bildeten sich am Rand große, hauptsächlich rote, stark zerklüftete Kristalle. Eine große Anzahl an kleineren Kristallen konnte nachgelagert beobachtet werden. Auch hier zeigt sich der Einfluss der schwach attraktiven Wechselwirkungen auf die Größe der Kristalle, sie nimmt mit zunehmender Polymerkonzentration ab, wie in Abbildung 4.19 erkennbar ist. Ohne Polymer beträgt der durchschnittliche Kristallradius etwa  $8 \text{ µm}$ , während er bei einer Polymerkonzentration von  $5.6 \text{ g/l}$  auf ca.  $2 \text{ µm}$  sinkt. Eine zunehmende Rundheit der Kristalle ist mit steigendem Polymergehalt zu erkennen.

Große Agglomerate bilden sich weiter abwärts im Strömungskanal ( $a_{\text{Agglomerat}} > 16 \text{ µm}$ ). Diese Agglomerate zeigen weder eine definierte Form, noch Farbe. An der Strömungsfront, d.h. an der Oberfläche der Dispersion, bildeten sich wieder viele kleine Kristallite, deren Größe unabhängig von der eingesetzten Polymerkonzentration war. Die hier beschriebene



**Abbildung 4.19:** Kristalle in einer Dispersion mit  $\phi = 0.56$  bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. Links: Ohne PEO, Mitte: 2.8 g/l, Rechts: 5.6 g/l PEO

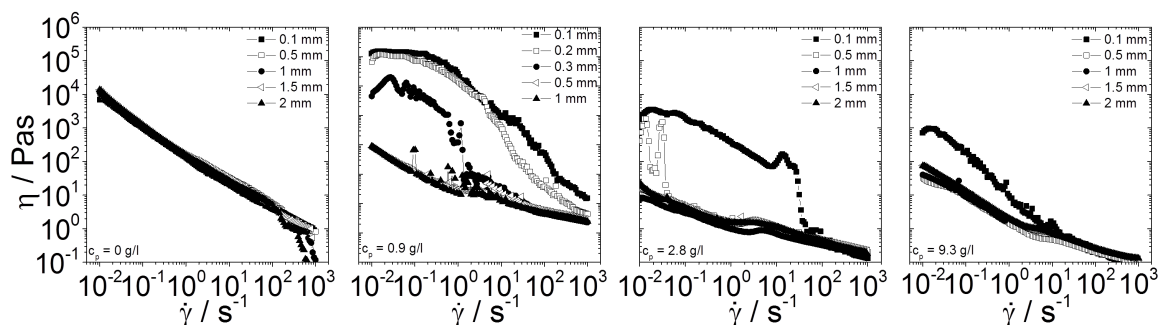


**Abbildung 4.20:** Unterschiedliche Kristallisation im Strömungskanal bei Zugabe von PEO.

Aufteilung im Strömungskanal ist in Abbildung 4.20 noch einmal schematisch dargestellt. Die Dispersion kristallisierte vom Meniskus aus ab dem Zeitpunkt, an dem die Strömung durch die Verstopfung am Eingang gestoppt wurde.

Diese Veränderungen der Kristallisation wurden schon durch Beyer et.al.[38] mittels statischer Lichtstreuung untersucht und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus dem Strömungskanal. Diese Untersuchungen eines Mikrogel-Systems ergaben bei Zugabe von Polymer eine erhöhte induzierte Wandkristallisation. Eine verlangsamte Keim-zu-Kristall-Umwandlung führte zu einer Unterdrückung der Bulk-Kristallisation bei hohen Polymerkonzentrationen. Zausch et.al [104], Seefeldt et.al. [105] und Pusey et.al. [67] gehen davon aus, dass durch Zugabe von Polymer die Mobilität der kolloidalen Partikel gehemmt ist, was zu einer Verlangsamung der Kristallisation führt. Dies ist zunächst im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abschnitt 4.2.1, bei der eine erhöhte Partikelmobilität mit zunehmender Polymerkonzentration anfangs erkennbar ist. Bei  $\phi = 0.45$ ,  $c_p = 20$  g/l wurde jedoch eine geringere Partikelmobilität und demzufolge ein höheres  $\phi_{fluid}$



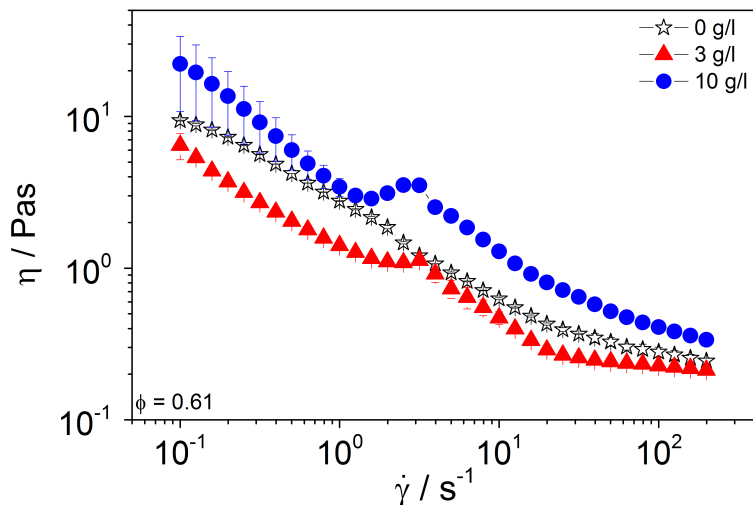


**Abbildung 4.21:** Scheinbare Viskosität der Dispersion S1 als Funktion der Scherrate  $\dot{\gamma}$  für unterschiedliche Plattenabstände bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.63$ . Von links nach rechts: 0 g/l, 0.9 g/l, 2.8 g/l und 9.3 g/l PEO.

ermittelt. In diesem Fall war auch keine Opaleszenz der Probe erkennbar.

Des Weiteren ist anzunehmen, dass das zugegebene Polymer nicht nur eine verstärkte Attraktion zwischen Partikeln, sondern auch zwischen Partikeln und Wand induziert [106]. Dies ist durch eine einfache geometrische Überlegung verständlich, da das Überlappvolumen zwischen einem Partikel und der Wand größer ist als das zweier Partikel. Dies verursacht gerade in engen Geometrien, wie sie hier am Eingang des Strömungskanals vorliegen, erhöhte Wandkristallisation. Somit ist davon auszugehen, dass Kristalle von der Wand weg in die Probe hinein kristallisieren und somit den Scherspalt blockieren.

Um die Bedeutung der Wandkristallisation für die klassische Makrorheologie beurteilen zu können, wurden Versuche mit einer Platte-Platte-Geometrie bei unterschiedlichen Plattenabständen durchgeführt. Der gewählte Volumenbruch lag hierbei bei  $\phi = 0.63$ . Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Spaltabstand wurde zwischen 0.1 und 2 mm variiert. Für die Dispersion ohne PEO (ganz links) ist keine Abhängigkeit der Viskosität vom Plattenabstand erkennbar. Sämtliche Viskositätsverläufe liegen für den gesamten Scherratenbereich übereinander. Dies gilt auch bei Zugabe von Polymer, wenn der Plattenabstand  $H \geq 0.5$  mm beträgt. Die scheinbare Viskosität steigt jedoch um zwei Größenordnungen, wenn der Scherspalt zwischen  $0.1 \leq H \leq 0.5$  mm liegt. Die scheinbare Viskosität bleibt hoch, bis eine kritische Scherrate erreicht wird. Dann fällt die Viskosität auf den Wert, welcher auch bei hohen Scherspalt erhalten wird. Diese kritische Scherrate steigt mit kleiner werdendem Spalt. Diese Beobachtungen weisen nicht auf Wandgleiten hin, sondern wie schon postuliert, auf eine Verstopfung des Scherspalt durch Kristallisation. Die induzierten schwach attraktiven Wechselwirkungen verursachen eine verstärkte Wandkristallisation [40] an den Rheometerplatten. Bei kleinen Spaltbreiten bildet sich ein übergreifendes kristallines Netzwerk aus, welches zu einer partiellen



**Abbildung 4.22:** Viskositätsfunktion  $\eta(\dot{\gamma})$  der Dispersion S1 bei  $\phi = 0.61$  und  $c_p = 0$  (schwarz), 3 (rot) und 10 (blau) g/l PEO.

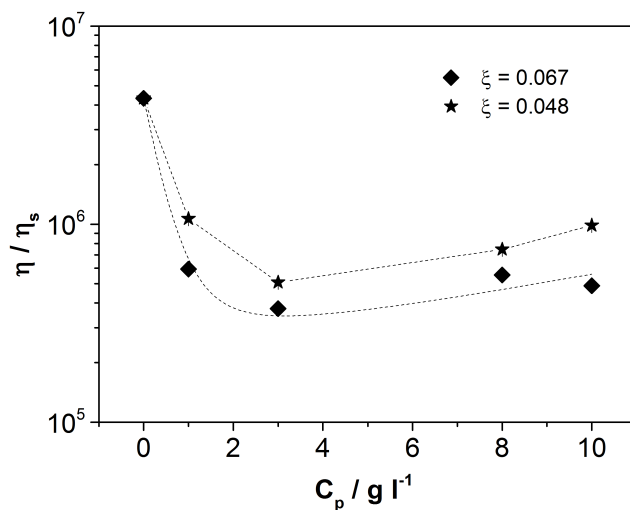
Verstopfung des Scherspaltes führt und somit zu scheinbaren hohen Viskositätswerten.

### Kristalline Dispersionen oberhalb $\phi_{g,HS} = 0.58$

Darüber hinaus wurde der Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf kristalline Proben oberhalb des Glasübergangs untersucht. Diese Dispersionen zeigten trotz des hohen Volumenbruchs typische Opaleszenz. Stetige Scherdaten bei  $\phi = 0.61$  zeigen, dass durch Zugabe von nicht adsorbierendem Polymer eine Absenkung der Viskosität, jedoch keine Verflüssigung mehr erreicht werden kann. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

Die Polymerzugabe führt zu einer Ausbildung eines Maximums in der scheinbaren Viskositätsfunktion bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} \approx 3 \text{ s}^{-1}$ . In Abbildung 4.22 ist dies für  $\phi = 0.61$  dargestellt, ähnliche Ergebnisse wurden auch für  $\phi = 0.59$  gefunden [91].

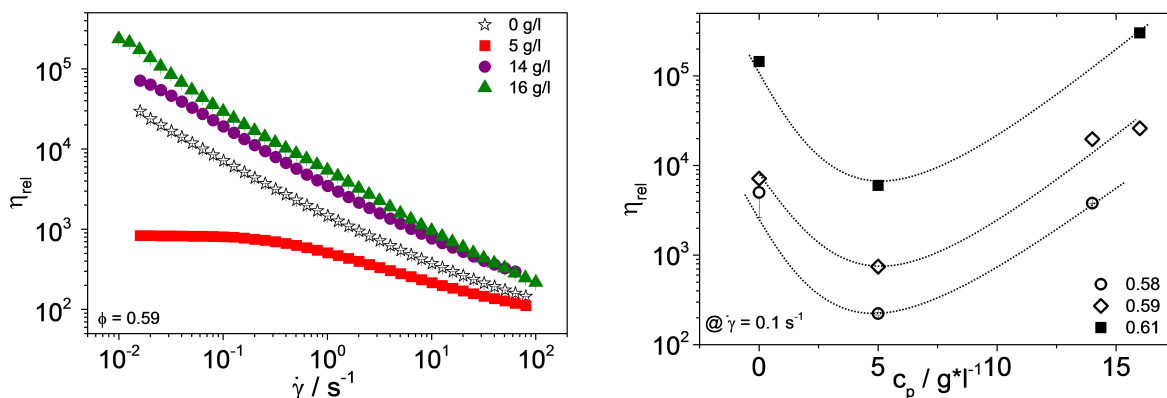
Abbildung 4.23 zeigt die Veränderung der low-shear Viskosität in Abhängigkeit der eingesetzten Polymerkonzentration und des Größenverhältnisses zwischen Polymer und Partikel  $\xi$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass die Viskosität mit größerem  $\xi$  ausgeprägter ist. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist die größere Reichweite der Wechselwirkung bei einem höheren  $\xi$ . Die entstehen dichter gepackte Kristalle in einer verdünnten Umgebung.



**Abbildung 4.23:** Low-shear Viskosität bei  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  als Funktion der Polymerkonzentration  $c_p$  für zwei verschiedene Molekulargewichte ( $M_w = 20$  und  $35 \text{ kDa}$ ) bei einem konstanten Volumenbruch von  $0.61$ . Die gepunktete Linien dienen zur Führung des Auges.

#### 4.2.2 Verschiebung des Glasübergangs

Wie bereits erwähnt, sagt die MCT eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Volumenbrüchen  $\phi$  durch schwach attraktive Wechselwirkungen voraus. Außerdem sollen, in Abhängigkeit vom Wechselwirkungspotential  $\Psi_{dep}$ , zwei verschiedene Glaszustände existieren [25][26][27]. Das  $\Psi_{dep} - \phi$  Phasendiagramm zeigt eine deutliche Krümmung der Glasübergangslinie bei Volumenbrüchen  $\phi > \phi_{g,HS}$ . Bei konstantem  $\phi$  kann bei steigendem Depletionspotential  $\Psi_{dep}$  der Übergang von einem repulsiven Glas in den flüssigen Zustand und schließlich zum attraktiven Gel (Re-entry Glasübergang) beobachtet werden. Diese theoretischen Vorhersagen wurden schon durch Lichtstreuexperimente an Brechungsindex angepassten PMMA [28] und Mikrogel [30] Dispersionen bestätigt. Die unterschiedlichen glasartigen Zustände wurden durch den nicht verschwindenden Strukturfaktor bei langen Zeiten nachgewiesen. Der Re-Entry Effekt wurde ebenso schon makrorheologisch beobachtet und das Konzept der Verflüssigung durch schwach attraktive Wechselwirkungen auf eine technisch relevante wässrige Dispersion angewandt [31]. Dabei konnte eine Viskositätsabsenkung erreicht werden, wie sie sonst nur durch den Einsatz einer multimodalen Partikelgrößenverteilung erreicht werden kann [21][107].



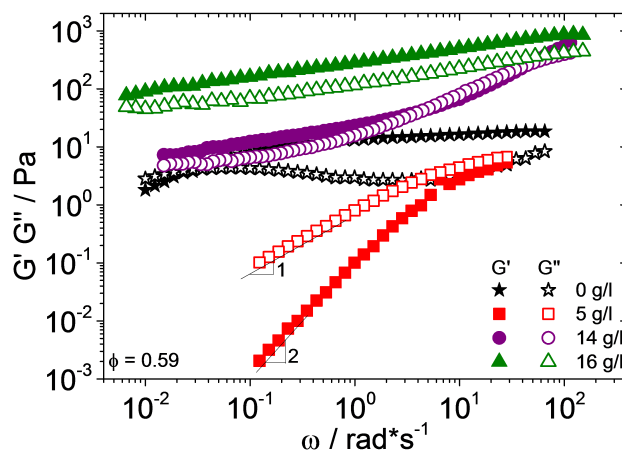
**Abbildung 4.24:** Links: Relative Viskosität der Dispersion S2 bei einem konstanten Volumenbruch von  $\phi = 0.59$  und steigender Polymerkonzentration PEO ( $M_w = 20$  kDa): 0 g/l (schwarz), 5 g/l (rot), 14 g/l (lila) und 16 g/l (grün). Rechts: Relative Viskosität der Dispersion S2 als Funktion der zugegebenen Polymerkonzentration bei  $\phi = 0.58$  (offene Kreise), 0.59 (offene Rauten) und 0.61 (gefüllte Quadrate) bei einer konstanten Scherrate von  $\dot{\gamma} = 0.1$  s $^{-1}$ .

## Makrorheologie

Um die Verschiebung des Glasübergangs zu untersuchen, wurde Dispersion S2 benutzt. Die Polydispersität der Dispersion ist so hoch, dass Kristallisation unterdrückt wird. Nichtsdestotrotz kann das System als Harte-Kugel-Modell betrachtet werden.

Das Phänomen der Verflüssigung zeigt sich als ausgeprägtes Minimum bei kleinen Scherraten durch Zugabe von Polymer bei einem konstanten Volumenbruch  $\phi > \phi_{g,HS}$ . In Abbildung 4.24 sind links exemplarisch die Viskositätsfunktionen bei konstantem Volumenbruch  $\phi = 0.59$  und verschiedener Polymerkonzentrationen dargestellt. Rechts sind die Viskositätswerte bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 0.1$  s $^{-1}$  und den Volumenbrüchen  $\phi = 0.58, 0.59, 0.61$  als Funktion von  $c_p$  dargestellt.

Das Phänomen der Verflüssigung ist sehr gut erkennbar bei einer Polymerkonzentration von 5 g/l, da sich ein Newton'sches Plateau bei geringen Scherraten ausbildet. Diese Existenz eines flüssigen Zustandes wird noch deutlicher bei der Betrachtung der Frequenzabhängigkeit der linear viskoelastischen Speicher- und Verlustmoduls  $G'$  und  $G''$ , dargestellt in Abbildung 4.25. Bei 5 g/l ist ein terminaler Fließbereich mit  $G' \sim \omega^2$  deutlich erkennbar. Ohne zugegebenes Polymer (repulsives Glas) ist  $G'$  im Wesentlichen frequenzunabhängig und größer als  $G''$ . Der Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  bei sehr geringen Frequenzen deutet auf eine noch vorhandene Relaxationszeit bei diesem Volumenbruch hin, der sich nahe am Glasübergang befindet. Allerdings ist dabei zu beachten, dass die

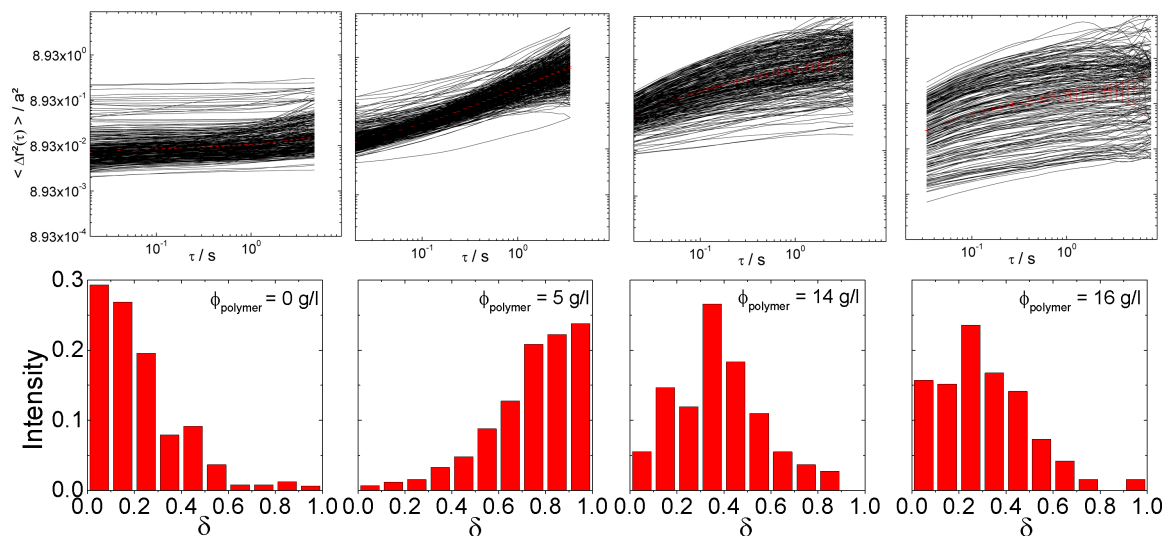


**Abbildung 4.25:** Speicher- und Verlustmodul  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  der Dispersion S2 bei einem konstanten Volumenbruch  $\phi = 0.59$  und steigender Polymerkonzentration: 0 g/l (schwarz), 5 g/l (rot), 14 g/l (lila) und 16 g/l (grün).

hier ermittelte Relaxationszeit etwa 5 Größenordnungen oberhalb der Brown'schen Zeitskala eines frei diffundierenden Partikels in Wasser liegt. Bei steigendem Volumenbruch verschwindet dieser Schnittpunkt oder liegt außerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches (vgl. Abbildung 4.9).

Ein deutlicher Unterschied zeigt sich zwischen den beiden nicht-ergodischen Zuständen. Die attraktiven Zustände bei 14 und 16 g/l zeigen ein deutlich anderes Relaxationsverhalten.  $G'$  und  $G''$  weisen keinen Schnittpunkt auf und die Moduli liegen erheblich höher als beim repulsiven Glaszustand. Bei 14 g/l ist ein starker Anstieg von  $G'$  und  $G''$  bei hohen Frequenzen erkennbar, was auf die Existenz zweier unterschiedlicher Relaxationsmechanismen hindeutet. Bei 16 g/l hingegen ist  $G'$  stets dominanter als  $G''$ , jedoch zeigen beide Moduli die gleiche geringe Steigung gemäß  $G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$ . Diese Steigung ist über einen Frequenzbereich von 4 Größenordnungen beobachtbar und ein typisches Zeichen für ein kritisches Gel. In chemisch vernetzten Polymerstrukturen zeigt dies den Punkt, an dem ein probenweites Perkolationsnetzwerk gebildet wurde [108].

Abschließend ist festzuhalten, dass bei technisch relevanten wässrigen Dispersionen mit kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen weitaus stärkere attraktive Wechselwirkungen benötigt werden, um in den attraktiven Glaszustand zu gelangen, als dies bei echten Harte-Kugel-Systemen der Fall ist (siehe [28]).



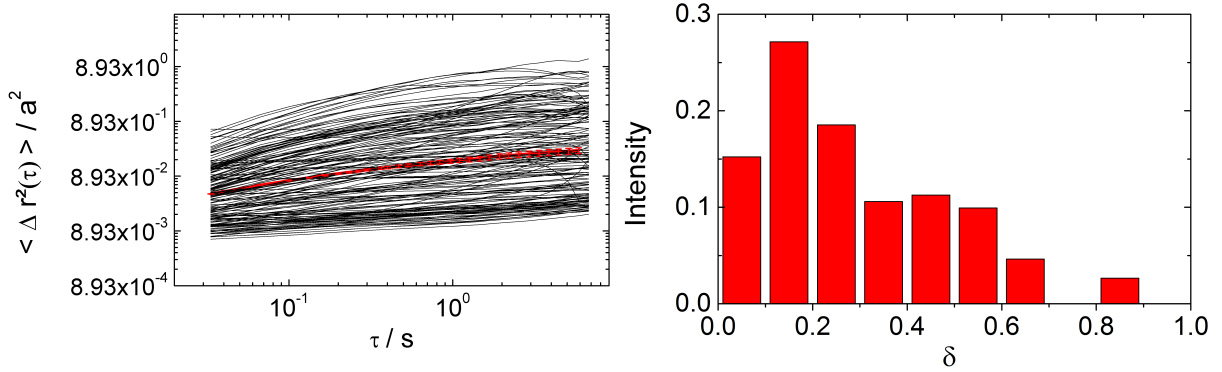
**Abbildung 4.26:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilungen als Funktion der Zeit  $\tau$  und die entsprechenden Steigungsverteilungen bei  $\tau = 1$  s der Dispersion S2 bei einem konstanten Volumenbruch von  $\phi = 0.59$  und steigendem Polymergehalt von links nach rechts: 0 g/l, 5 g/l, 14 g/l und 16 g/l.

### Mikrorheologie

Für ein besseres Verständnis der Verschiebung des Glasübergangs durch Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen, wurden MPT Experimente durchgeführt.

Zunächst werden die einzelnen MSDs Verteilungen und die dazugehörigen Steigungsverteilungen bei  $\tau = 1$  s und einem konstanten Volumenbruch von  $\phi = 0.59$  in Abbildung 4.26 betrachtet. Hier ist eine andere Art der Beweglichkeit erkennbar, als es bei der kristallinen Dispersion S1 beobachtbar war. Ohne zugegebenes Polymer sind die MSDs nahezu zeitunabhängig. Die Steigungen sind fast alle null. Bemerkenswert ist jedoch die Breite der absoluten MSD Verteilung. Sie weist auf unterschiedlich hohe lokale Volumenbrüche hin. Für lange Zeiten  $\tau$  zeigen manche Partikel subdiffuses Verhalten, ihr MSD ist nicht mehr zeitunabhängig. Das deutet darauf hin, dass diese Partikel sich in einer Umgebung befinden, in der die Struktur noch nicht erstarrt ist, d.h.  $\phi_{local} < \phi_{g,HS}$ . Dieser Volumenbruch markiert den Eintritt in das repulsive Glas.

Der Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  in den makroskopischen Experimenten liegt bei etwa 0.02 rad/s, was einer Zeit von ca. 334 s entspricht. Es ist anzunehmen, dass zu dieser Zeit das System vollständig relaxiert ist und sämtliche MSDs eine Steigung von 1 aufweisen würden. Jedoch liegt diese Zeitspanne weit außerhalb des zugänglichen experimentellen Fensters. Bei 5 g/l hingegen sind fast alle MSDs zeitabhängig. Das zeigt, dass die Tra-



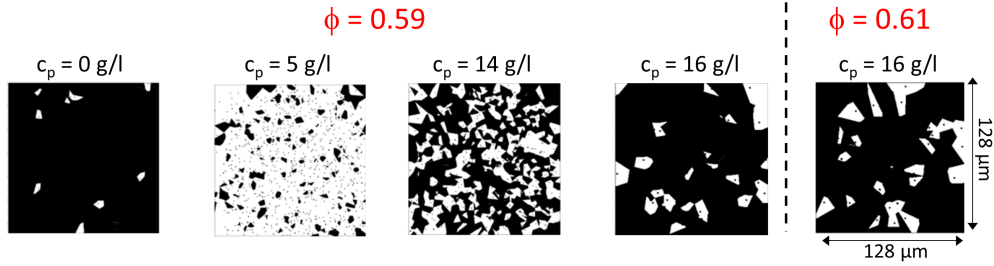
**Abbildung 4.27: Links:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilung der Dispersion S2 bei  $\phi = 0.61$  und  $c_p = 16 \text{ g/l}$ . **Rechts:** Dazugehörige Steigungsverteilung bei  $\tau = 1 \text{ s}$ .

cerpartikel sich in einer weichen viskoelastischen, fast flüssigen Umgebung befinden. Dies spiegelt sehr gut das makroskopische rheologische Verhalten wieder. Die Steigungen der MSDs bei  $\tau = 1 \text{ s}$  liegen überwiegend im Bereich  $\delta > 0.5$ .

Bei 14 und 16 g/l tritt eine charakteristische Besonderheit eines gehemmten Systems auf. Bei kurzen Zeiten  $\tau$  zeigt sich eine anfängliche subdiffusive Bewegung der Tracerpartikel, welche sich dann jedoch langsam einem Grenzwert annähert. Dieses Verhalten ist auch bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.61$  (siehe Abbildung 4.27) erkennbar. Der angestrebte Grenzwert sinkt mit steigendem Volumenbruch  $\phi$  und Polymerkonzentration  $c_p$  und entspricht in etwa dem Partikelradius im Quadrat ( $a^2 = 1.1 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$ ).

Qualitativ scheinen diese Ergebnisse die erste experimentelle Bestätigung von Molekulardynamik-Simulationen zu sein, welche für kolloidale Systeme mit schwach attraktiven Wechselwirkungen eine verlangsamte Annäherung an einen MSD Grenzwert voraussagen [109]. Im Gegensatz zu den Simulationen ist jedoch der MSD Wert für den attraktivdominierten Fall deutlich größer als für das repulsive Glas. Zusätzlich zeigen diese Daten einen deutlich höheren relativen MSD/ $a^2$  Wert, als dies in den Simulationen der Fall ist. So ist hier  $\text{MSD}/a^2 \sim 0.1$  für das repulsive Glas und  $\text{MSD}/a^2 \sim 1$  im attraktiven Fall, während in den Simulationen  $\text{MSD}/a^2 \sim 0.01$  gefunden wurde.

Dies zeigt, dass die Partikel in einem Käfig aus benachbarten Partikeln gefangen sind und nicht in dem kurzreichweitigen attraktiven Potentialtopf benachbarter Partikel. Dementsprechend sollte der Zustand bei  $c_p = 16 \text{ g/l}$  als gebundenes repulsives Glas bezeichnet werden, wie es Zaccarelli et.al.[109] auch vorschlägt. Die Situation ist noch komplizierter bei  $\phi = 0.59$  und 14 g/l Polymer (siehe Abbildung 4.26, zweite Abbildung von rechts). Hier sind zwei ausgeprägt verschiedene Tracerpartikelpopulationen erkennbar. Ein Großteil der



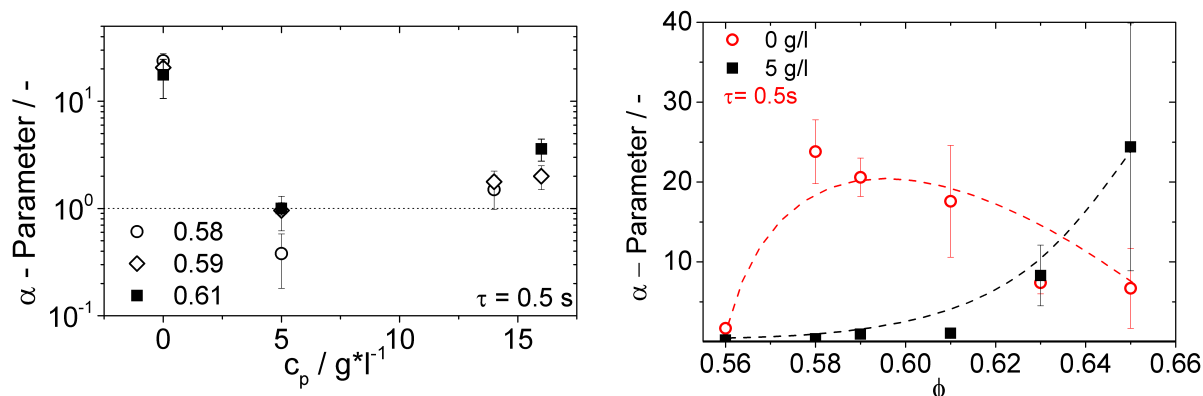
**Abbildung 4.28:** Voronoi Diagramm der Dispersion S2 bei einem Volumenbruch  $\phi = 0.59$  und steigender Polymerkonzentration von 0 g/l, 5 g/l, 14 g/l und 16 g/l. Ganz rechts:  $\phi = 0.61$  und 16 g/l PEO.

MSDs scheint gegen einen konstanten Wert für lange Zeiten  $\tau$  zu streben. Die Steigungen dieser MSDs geht für diese langen Zeiten gegen null ( $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \delta \rightarrow 0$ ), was darauf schließen lässt, dass diese Partikel in einer elastischen Umgebung gefangen sind. Jedoch zeigen manche Tracerpartikel selbst für lange Zeiten  $\tau$  ein subdiffusives Verhalten mit Steigungen  $\delta > 0$ , was auf eine viskose Umgebung hinweist. Diese Co-Existenz zweier Populationen ist ein Indiz für eine gelartige Struktur. Zaccarelli et.al. [109] nennt diese Struktur „dense gel“. Jedoch treten in den Simulationen keine zwei MSD Populationen auf. Die Struktur dieses Gels kann durch Voronoi-Triangulation gut dargestellt werden. Die weißen Flächen in Abbildung 4.28 zeigen Bereiche mit viskoser Umgebung (Steigung  $\delta > 0.5$ ), während die schwarzen Bereiche eine elastische Umgebung mit  $\delta \leq 0.5$  repräsentieren.

Ohne Polymer zeigt sich für  $\phi = 0.59$  ein fast rein elastische Umgebung. Durch die Zugabe von 5 g/l PEO ergibt sich auch hier, wie auch schon auf makroskopischer Ebene und in den MSD Verteilungen, ein fast ausschließlich viskoses Verhalten. Im Bereich des oben beschriebenen Gelzustandes bei 14 g/l PEO wird eine feine Verteilung zwischen elastischen und viskosen Bereichen innerhalb der Probe erkennbar. Die charakteristische Länge dieser Struktur ist  $\sim 15 \mu\text{m}$ , was in etwa  $\sim 80$  Partikeldurchmessern entspricht. Durch weitere Zugabe an Polymer zeigt sich eine deutliche Vergrößerung der Struktur.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch im Nicht-Gauß'schen-Parameter  $\alpha$  wider, welcher in Abbildung 4.29 dargestellt ist. Für beide nicht-ergodische Zustände zeigt sich  $\alpha$  deutlich größer 0. Dies deutet auf räumliche Partikel Konzentrationsfluktuationen hin. Im Gegensatz dazu wurden für den flüssigen Zustand bei  $c_p = 5 \text{ g/l}$   $\alpha$ -Werte  $< 1$  ermittelt. Somit wird die Annahme der homogenen Struktur bestätigt. Die hohe Partikelmobilität kann sämtliche Dichtefluktuationen ausgleichen. Die Abhängigkeit des  $\alpha$ -Wertes von dem Partikelvolumenanteil für Dispersionen mit und ohne schwach attraktiver Wechselwirkungen





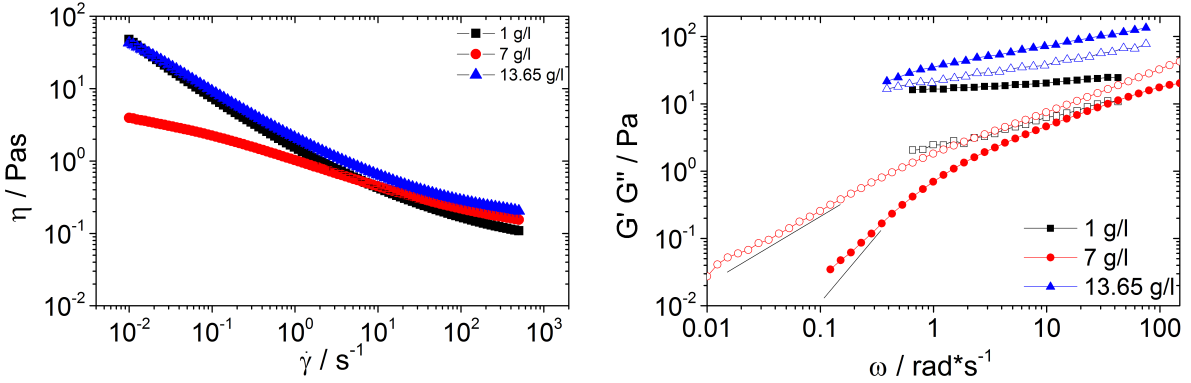
**Abbildung 4.29: Links:**  $\alpha$  Parameter gegen die Polymerkonzentration  $c_p$  bei den Volumenbrüchen  $\phi = 0.58$  (offener Kreise),  $0.59$  (offene Rauten) und  $0.61$  (gefüllte Quadrate) **Rechts:** Abhängigkeit des  $\alpha$ -Parameters vom Volumenbruch  $\phi$  bei  $\tau = 0.5$  s for  $c_p = 0$  g/l (rot) und  $5$  g/l (schwarz).

zeigt die Verschiebung des Glasübergangs auf, der durch die MCT vorhergesagt wurde [25] [26] [27] [69]. Abbildung 4.29 rechts zeigt den  $\alpha$ -Parameter bei  $\tau = 0.5$  s über den Partikelvolumenanteil. Zum Zeitpunkt  $\tau = 0.5$  s wurde bei der Probe ohne Polymer am Glasübergang  $\phi_{g,HS} = 0.58$  ein Maximum ( $\alpha \gg 10$ ) ermittelt. Dieses Maximum wird bei  $c_p = 5$  g/l erst bei  $\phi = 0.65$  erreicht, was die Verschiebung des Glasübergangs durch Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen zeigt.

### Mikrogel System

Als Modellsystem zum Re-entry Phänomen wurde weiterhin ein Mikrogel System untersucht. Dieses System wurde schon von Vesaratchanon et.al. in [31] charakterisiert. Für die mikrorheologischen Untersuchungen wurden nun 3 Proben mit unterschiedlichem Polymergehalt, entsprechend der drei Phasenzustände repulsives Glas, verflüssigte Probe, attraktives Gel ausgesucht. In Abbildung 3.1 sind die Proben im bereits bekannten Re-Entry Phasendiagramm aus [31] durch rote Kreise markiert.

Makroskopisch lässt sich die Verflüssigung der Dispersion in Abbildung 4.30 gut erkennen. So zeigt sich für die Probe mit  $c_p = 7$  g/l in stetiger Scherung ein Nullscherplateau bei geringen Scherraten. Durch die Zugabe von Polymer ändert sich die Viskosität des umgebenden Fluids. Da diese Viskosität nicht bekannt ist, kann keine relative Viskosität ermittelt werden. Diese würde möglicherweise die Unterschiede in der Viskosität bei hohen Scherraten ausgleichen, die bei gegebenen Volumenbruch ja unabhängig vom Polymergehalt sein sollte. Schwingungsexperimente zeigen bei  $7$  g/l einen terminalen Fließbereich



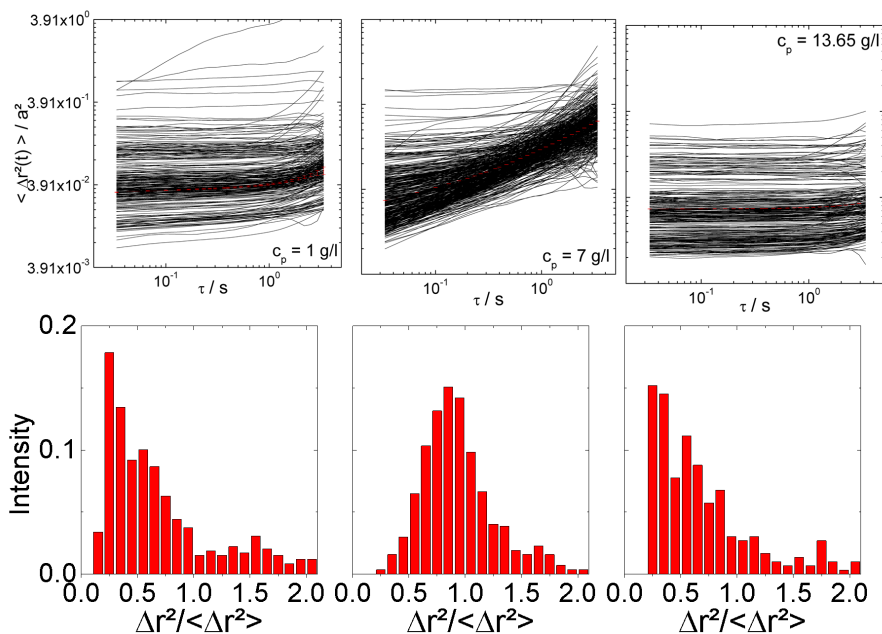
**Abbildung 4.30:** Links: Viskosität als Funktion der Scherrate  $\dot{\gamma}$  des Mikrogels mit 1 g/l (schwarz), 7 g/l (rot) und 13.65 g/l (blau) nichtadsorbierenden Polymers. Rechts: Korrespondierende oszillatorische Schwingungsmessung des Mikrogels.

mit  $G' \sim \omega^2$  und  $G'' \sim \omega$ . Die beiden Glaszustände (repulsiv und attraktiv) zeigen ein ähnliches Verhalten wie Dispersion S2 in Abbildung 4.25.  $G'$  ist für das repulsive Glas frequenzunabhängig und  $G'$  ist sehr viel höher als  $G''$ . Speicher- und Verlustmodul sind für den attraktiven Zustand wieder deutlich größer als im repulsiven Glas.  $G'$  und  $G''$  sind nicht frequenzunabhängig, sondern zeigen die Abhängigkeit  $G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$ , wie es bei der wässrigen Dispersion mit  $c_p = 16$  g/l schon gezeigt wurde.

Die mikrorheologischen Daten zeigen jedoch für den attraktiven Glaszustand ein deutlich anderes Verhalten. In Abbildung 4.31 sind die MSDs Verläufe für sämtliche Polymerkonzentrationen dargestellt bei  $\tau = 1$  s. Für 1 g/l zeigt sich eine breite Verteilung der MSDs, welche überwiegend zeitunabhängig sind. Für lange Zeiten  $\tau$  zeigen einzelne Partikel diffusives Verhalten. Die relative Verteilung der MSDs bei  $\tau = 1$  s zeigt eine Bimodalität, dies lässt auf unterschiedlich dicht gepackte Bereiche schließen. Im Re-entry Bereich bei 7 g/l bilden sich zwei Populationen aus. Ein Großteil der Tracerpartikel zeigt zeitabhängiges, diffusives Verhalten, während ein kleiner Anteil für den gesamten untersuchten Zeitraum zeitunabhängig ist. Auffällig hierbei sind jedoch die hohen Absolutwerte der zeitunabhängigen MSDs. Die elastische Umgebung, in der die Partikel gefangen sind, scheint somit sehr weich zu sein.

Im Gegensatz zu den wässrigen Dispersionen zeigt die Mikrogel Dispersion bei hohen attraktiven Wechselwirkungen ein komplett zeitunabhängiges Verhalten. Der hier ermittelte  $MSD/a^2$  Wert liegt bei 0.03, was in etwa dem Wert entspricht, was Simulationen vorhergesagt haben [109]. Die Partikel sind somit, im Gegensatz zu den wässrigen Proben, bei dieser Polymerkonzentration durch attraktive Wechselwirkungen gebunden.

Um die Breite der einzelnen MSDs Verteilungen zu vergleichen, wurden die MSDs zum



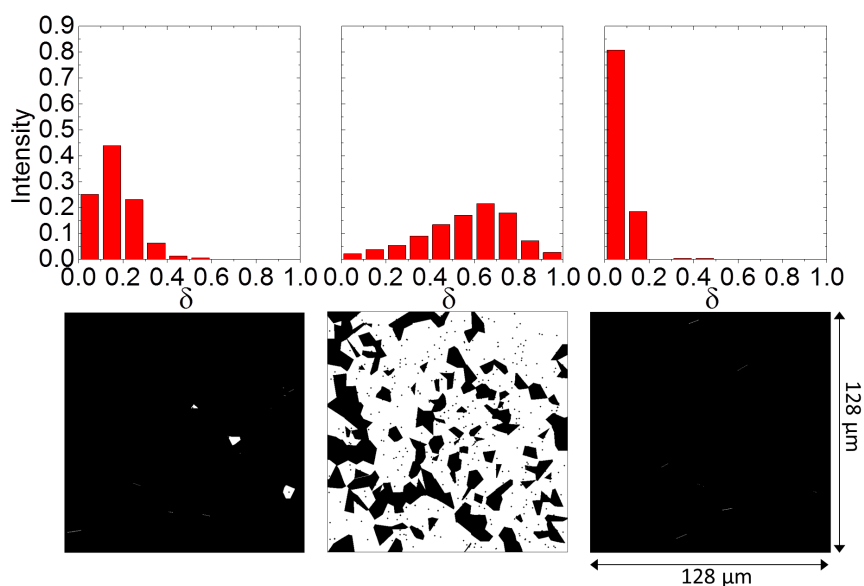
**Abbildung 4.31:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs der Mikrogel Dispersion mit links 1 g/l, mitte 7 g/l. und rechts: 13.65 g/l nichtsadorbierenden Polymers. Die Breite der Verteilung  $\times 90/\times 10$  gemittelt über des MSD-Wert zum kleinsten Zeitschritt beträgt links: 8.9, mitte: 0.5, rechts: 0.9.

kleinsten Zeitschritt  $\tau$  ausgewertet. Dafür wurde der  $\times 90/\times 10$  - Koeffizient der MSDs ermittelt. Dieser Koeffizient sinkt von 8.9 (repulsives Glas) auf 0.5 (verflüssigte Probe) und steigt im attraktiven Glas auf 0.9. Das zeigt, dass innerhalb der repulsiven Proben deutliche Unterschiede im Partikelvolumenbruch vorliegen, während in der verflüssigten Probe die Tracerpartikel annähernd die gleiche rheologische Umgebung durchwandern. Der überwiegende Anteil der Tracerpartikel ist im attraktiven Glas hingegen im Potential gebunden.

Diese Unterschiede zwischen wässrigen Dispersionen mit repulsiven Wechselwirkungen zu den Mikrogel-Systemen, die als Harte-Kugel-Dispersionen betrachtet werden können, im attraktiven Glas werden bei Betrachtung der Steigungsverteilung für  $\tau = 1$  s und dem dazugehörigen Voronoi Diagramm noch deutlicher. Im Gegensatz zu den wässrigen Dispersionen mit hohen attraktiven Wechselwirkungen ist hier kein Bereich mit einer Steigung  $\delta > 0.5$  erkennbar. Das dazugehörige Voronoi Diagramm ist entsprechend schwarz, es werden keine Veränderungen in der Struktur mehr sichtbar. Die Steigungsverteilung zeigt, dass die maximal ermittelte Steigung der Partikel  $\delta < 0.2$  beträgt, während für die

wässrigen Dispersionen  $\delta < 0.8$  berechnet wurde.

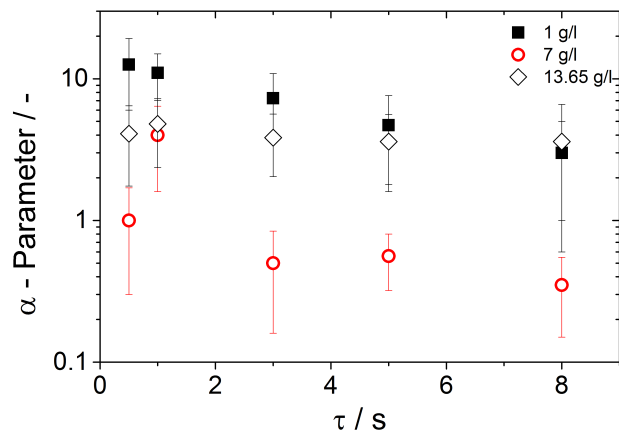
Eine hohe Partikelmobilität ist hingegen bei der verflüssigten Probe im Voronoi Diagramm in Abbildung 4.32 erkennbar. Die Mikrostruktur ist mit der verflüssigten wässrigen Probe vergleichbar. Die breite Verteilung der Steigungen zum Zeitpunkt  $\tau = 1$  s zeigt jedoch deutliche Unterschiede zu der wässrigen Dispersion. So liegt im Fall des Mikrogels die häufigste Steigung der MSDs zwischen  $0.5 < \delta < 0.8$ , während bei den wässrigen Dispersionen Steigungen  $> 0.7$  am häufigsten auftreten, d.h. beim Mikrogel liegt keine vollständige Verflüssigung vor.



**Abbildung 4.32:** Steigungsverteilung und Voronoi Diagramm für das repulsive Glas (links), die verflüssigte Probe (mitte) und das attraktive Glas (rechts) der Mikrogel Dispersion.

Der  $\alpha$ -Parameter zur Beschreibung der Heterogenität in Abbildung 4.33 zeigt für die unterschiedlichen Glaszustände ein unterschiedliches Verhalten. So sinkt  $\alpha$  kontinuierlich mit steigender Zeit  $\tau$  im repulsiven Glas, ist jedoch stets  $> 1$ . Die verflüssigte Probe zeigt bei  $\tau = 1$  s ein Maximum  $\alpha \approx 4.5$ , ansonsten gilt  $\alpha < 1$ . In beiden Proben können somit dynamische Heterogenitäten beobachtet werden, wie es auch schon in den wässrigen Proben der Fall ist. Die Probe im attraktiven Glas hingegen unterscheidet sich von den bisher untersuchten Proben mit attraktiven Wechselwirkungen. Der ermittelte  $\alpha$ -Parameter ist im Rahmen des Fehlers zeitunabhängig und beträgt  $\alpha \approx 4$ . Somit entsprechen die hier ermittelten Heterogenitäten statischen Heterogenitäten. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Partikel tatsächlich durch das Depletionpotential gebunden sind. Im Gegensatz dazu wurde hier bei den wässrigen Dispersionen mit repulsiven Wechselwirkungen der

Begriff des repulsiv gebundenen Glases nach Zaccarelli et.al. [109] eingeführt.



**Abbildung 4.33:**  $\alpha$ -Parameter in Abhängigkeit des Zeitintervalls  $\tau$  der Mikrogedispersion. Die schwarzen Rechtecke entsprechen der repulsiven Dispersion, die roten Kreise der verflüssigten und die schwarzen Rauten der attraktiven Dispersion.

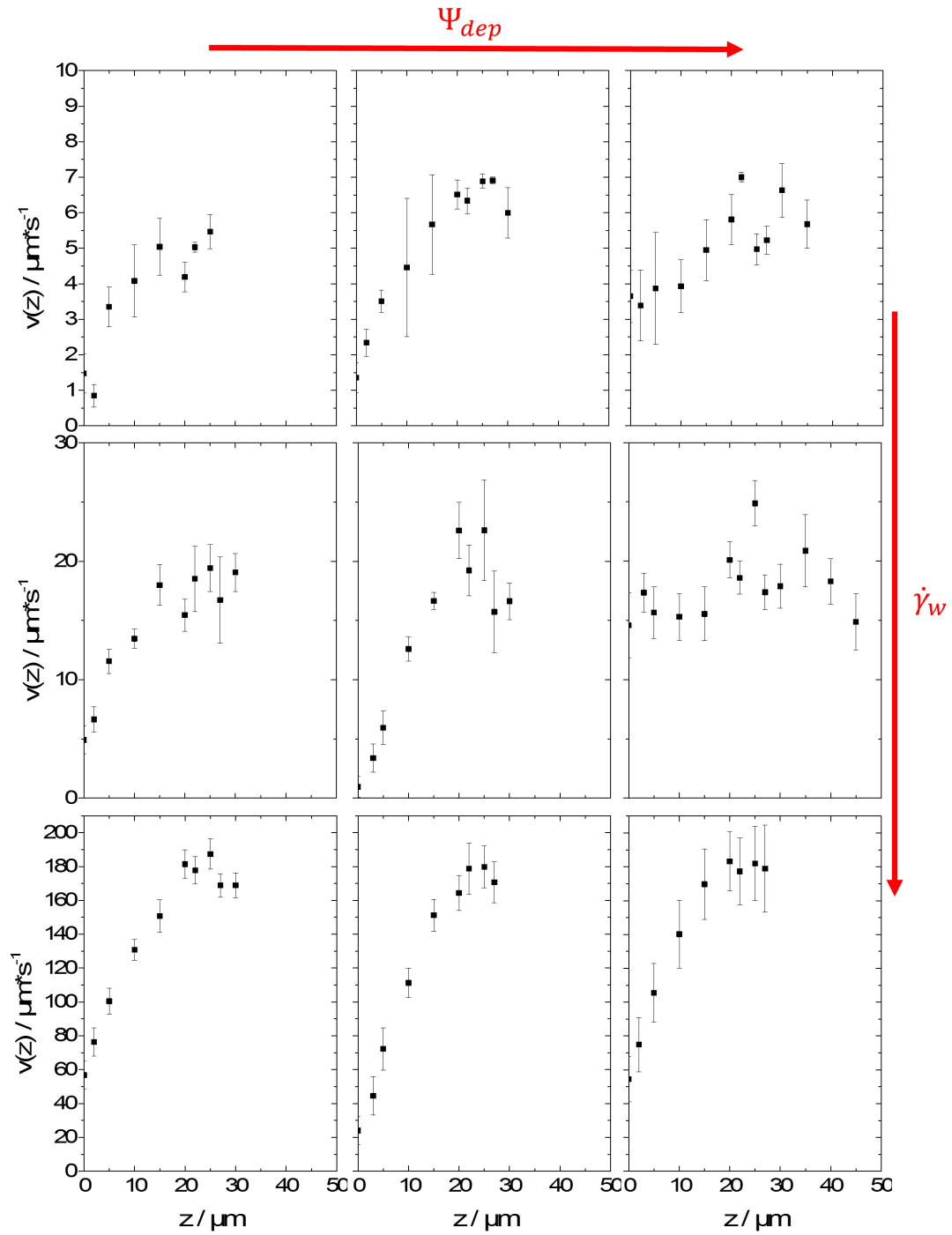
### Untersuchung der unterschiedlichen Glaszustände unter Scherung

Ein weiterer Schritt zum Verständnis des Einflusses der Mikrostruktur auf das makroskopische Fließverhalten der Mikrogele war die Untersuchung in einem Strömungskanal. Hierbei wurden die Volumenströme so gewählt, dass sich Wandschergeschwindigkeiten von  $\dot{\gamma}_w = 0.4, 1$  und  $10 \text{ s}^{-1}$  einstellten. Die Berechnung der Wandschergeschwindigkeiten für eine rechteckige Kapillare erfolgte nach Pahl et.al. [73]:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{6\dot{V}}{BH^2} \quad (4.3)$$

mit B und H als Breite bzw. Höhe des Kanalquerschnitts. Mittels der Kontinuitätsgleichung lässt sich der benötigte Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Spritzenpumpe}}$ , der an der Spritzenpumpe eingestellt werden muss, berechnen. In Tabelle 4.3 sind die kalkulierten Strömungsgeschwindigkeiten bei vorgegebener Wandschergeschwindigkeit zusammengefasst.

Abbildung 4.34 stellt die ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten in unterschiedlicher Kanaltiefe bei den jeweiligen eingestellten Wandscherraten dar. Links ist hierbei das repulsive Glas mit einer Polymerkonzentration von 1 g/l, in der Mitte die verflüssigte Probe bei einer Polymerkonzentration von 7 g/l und rechts das attraktive Gel mit einer Polymerkonzentration von 13.65 g/l dargestellt. Die eingestellte Wandscherrate steigt von  $0.4 \text{ s}^{-1}$  (oben) über  $1 \text{ s}^{-1}$  (mitte) auf  $10 \text{ s}^{-1}$  (unten) an.



**Abbildung 4.34:** Ermittelte Strömungsgeschwindigkeiten bei eingestellten Scherraten von  $0.4$  (oben),  $1$  (mitte) und  $10 \text{ s}^{-1}$  (unten) der Mikrogele im repulsiven (links), verflüssigten (mitte) und attraktiven (rechts) Glaszustand.

**Tabelle 4.3:** Berechnete Strömungsgeschwindigkeiten im Kanal  $v_{Kanal}$  und Spritzenpumpe  $v_{Spritzenpumpe}$  bei vorgegebener Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w$ .

$\dot{\gamma}_w$ s <sup>-1</sup>	$v_{Kanal}$ nl/s	$v_{Spritzenpumpe}$ nl/s
0.4	23.9	0.44
1	63.7	1.17
10	636.9	11.7

Zwischen den einzelnen Proben können sehr deutliche Unterschiede beobachtet werden. Im attraktiven Gel ist für geringe nominale Scherraten ( $\dot{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$  und  $1 \text{ s}^{-1}$ ) eine Propfströmung erkennbar, während für das repulsive Glas und die verflüssigte Probe auch bei geringen eingestellten Wandscherraten eine Scherung der Probe beobachtbar ist. Jedoch zeigen alle Proben bei sämtlichen eingestellten Wandscherraten und Polymerkonzentrationen unterschiedlich ausgeprägte Wandgleitgeschwindigkeiten. Um die Gleitgeschwindigkeit zu ermitteln, wurde eine Tangente durch die jeweils äußersten 3-4 Messpunkte jedes Strömungsprofils gelegt. Die so ermittelten Gleitgeschwindigkeiten sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

**Tabelle 4.4:** Ermittelte Gleitgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen vorgegebenen Wandschergeschwindigkeiten der Mikrogelprobe mit unterschiedlichen Polymerkonzentrationen im Mikroströmungskanal. Das Verhältnis der Flächenanteile hervorgerufen durch Gleiten  $A_{Gleit}$  und Scherung  $A_{Scherung}$  ist zusätzlich aufgeführt.

$\dot{\gamma}_w =$	Gleitgeschwindigkeit $v_s$ in $\mu\text{m/s}$			$A_{Gleit}/A_{Scherung}$		
	0.4	1	10	0.4	1	10
Repulsiv	$1.6 \pm 0.4$	$4.5 \pm 0.7$	$57.7 \pm 1.5$	$0.7 \pm 0.07$	$0.5 \pm 0.12$	$0.7 \pm 0.7$
Verflüssigt	$1.4 \pm 0.3$	$1.1 \pm 0.3$	$24.3 \pm 0.7$	$0.1 \pm 0.01$	$0.1 \pm 0.02$	$0.1 \pm 0.03$
Attraktiv	$3.6 \pm 0.1$	$15 \pm 0.6$	$54.5 \pm 0.1$	$3.3 \pm 0.34$	$7.0 \pm 1.71$	$0.6 \pm 0.17$

Zur Ermittlung des Flächenanteils, welche den Beitrag der Scherung zum jeweiligen Strömungsprofil darstellt, wurde zunächst die Gesamtfläche  $A_{Gesamt}$  unterhalb des Strömungsprofils durch Integration bestimmt. Der Gleitanteil wurde als  $A_{Gleit} = v_s * z$  ermittelt, wobei  $z$  der Höhe des Kanals entspricht. Der Flächenanteil durch Scherung lässt sich somit ermitteln durch:

$$A_{Scherung} = A_{Gesamt} - A_{Gleit} = A_{Gesamt} - v_s * z \quad (4.4)$$

Das Verhältnis der Scherfläche zur Gleitfläche ist ebenfalls in Tabelle 4.4 aufgeführt. Durch die fehlerbehaftete Ermittlung der Strömungsprofile streuen auch diese Werte stark.

Dennoch ist erkennbar, dass die gleitbedingten Anteile für die Dispersionen mit dominierenden repulsiven bzw. attraktiven Wechselwirkungen deutlich höher liegen als für die verflüssigte Dispersion.

In mehrphasigen Systemen tritt häufig Wandgleiten auf. Für dieses Auftreten von Wandgleiten werden verschiedene Mechanismen diskutiert wie beispielsweise das Auftreten von einer Fließgrenze [110], „shear-banding“ [42], [111] oder eine reduzierte Partikelkonzentration in Wandnähe [112].

Isa et.al. [44] und Goyon et.al. [113] berichten von Wandgleiten in Mikroströmungskanälen für konzentrierte disperse Systeme. Beide gehen davon aus, dass die Gleitgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das lokale Strömungsprofil hat.

Werden nun die gleitgeschwindigkeitskorrigierten Strömungsprofile in Abbildung 4.35 betrachtet, zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den drei Proben.

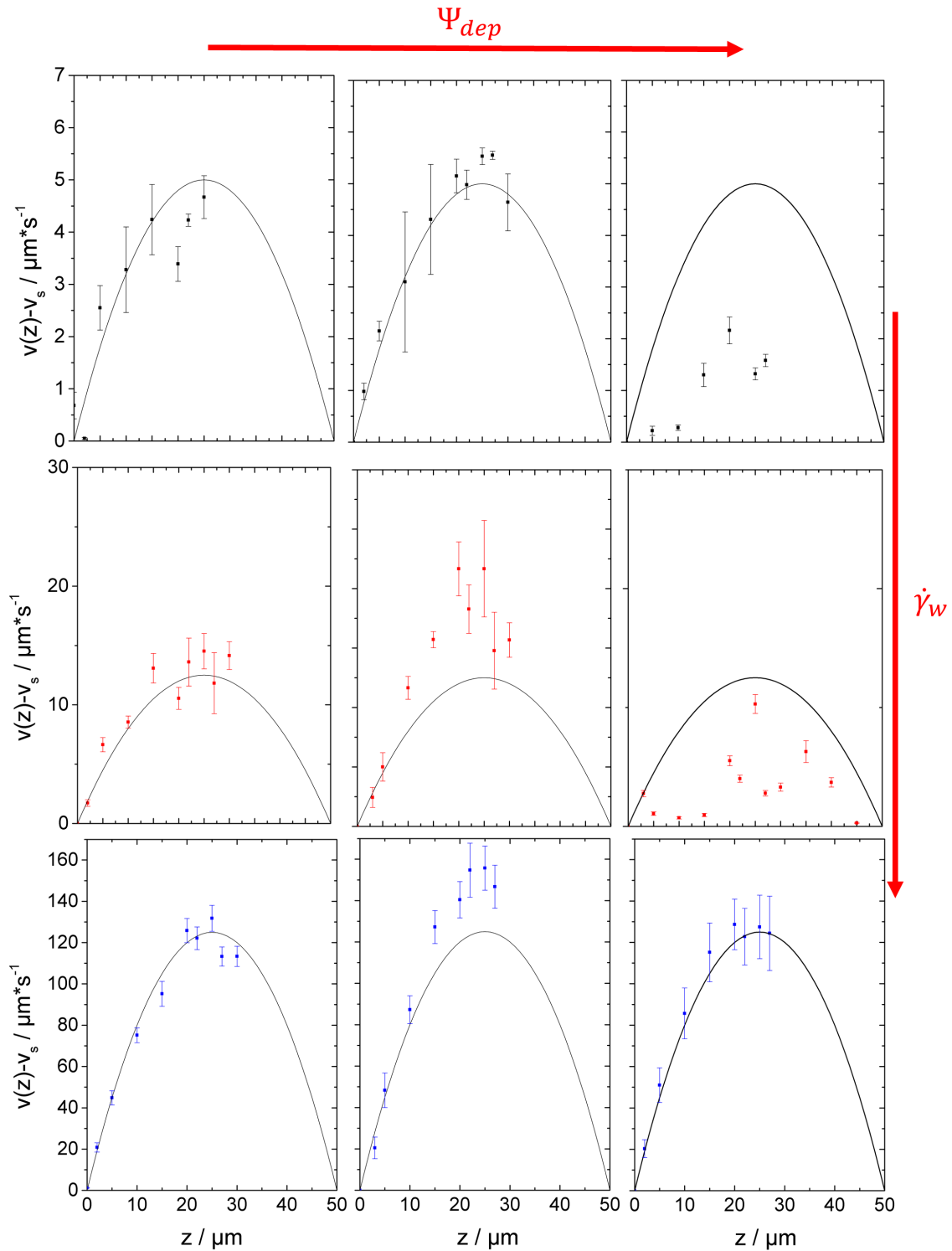
Das repulsive Glas lässt sich für alle drei untersuchten Schergeschwindigkeiten im Rahmen der Messgenauigkeit gut über das Strömungsprofil einer newtonschen Flüssigkeit beschreiben. Dies ist im klaren Widerspruch zur makroskopisch ermittelten Viskositätsfunktion, welche ein ausgeprägt scherverdünnendes Verhalten aufzeigt. Die verflüssigte Probe zeigt bei den beiden höheren Volumenströmen ein deutlich gestreckteres Strömungsprofil im Vergleich zum newtonschen Beispiel. Im Falle des attraktiven Glases findet bei den geringen Volumenströmen bzw. scheinbaren Scherraten keine Scherdeformation statt. Das Strömungsprofil bei  $10 \text{ s}^{-1}$  lässt sich hingegen wieder gut als parabolisches Strömungsprofil einer newtonschen Flüssigkeit beschreiben. Auch dies steht im Widerspruch zur Makrorheologie.

Nordstrom et.al. [114] schlagen zur Beschreibung der Strömungsprofile in Mikrokanälen von „weichen“ Kolloiden unter- / und oberhalb des Jamming-Punktes ( $\phi \approx 0.64$ ) das Herschel-Bulkley Modell vor:

$$\sigma = \sigma_p + k\dot{\gamma}^m \quad (4.5)$$

Dabei ist  $\sigma_p$  die Fließgrenze der Dispersion,  $m$  entspricht der Steigung der Fließfunktion und  $k$  dem sogenannten Konsistenzfaktor. Mit Hilfe dieses Ansatzes konnten Nordstrom et.al. die Ausbildung eines Strömungsprofils mit abgeflachter Mitte darstellen. Bei den hier ermittelten Strömungsprofilen konnte ein Übergang von einem abgeflachten hin zu einem gestreckten Strömungsprofil für das attraktive Gel beobachtet werden. Die makroskopisch ermittelte Fließgrenze ist jedoch  $< 1 \text{ Pa}$  und liegt innerhalb der Messungenauigkeit des Rheometers. Gleichzeitig wurde eine Fließgrenze in der gleichen Größenordnung für das repulsive Glas ermittelt, welches bei den geringen Volumenströmen ein deutlich ande-





**Abbildung 4.35:** Strömungsprofile unter Berücksichtigung der Wandgleitgeschwindigkeit  $v_s$  der repulsiven (links), verflüssigten (mitte) und attraktiven (rechts) Mikrogeldispersion bei vorgegebener Wandschergeschwindigkeit von  $0.4 \text{ s}^{-1}$  (schwarz),  $1 \text{ s}^{-1}$  (rot) und  $10 \text{ s}^{-1}$  (blau). Zusätzlich ist hier zum Vergleich in schwarz das jeweils entsprechende parabolische Strömungsprofil einer newtonschen Flüssigkeit bei der jeweiligen Wandschergeschwindigkeit dargestellt.

**Tabelle 4.5:** Fit-Parameter der makroskopischen Fließfunktion der Mikrogele nach Gleichung 4.5

Probe	Fließgrenze $\sigma_p$ in Pa	$m$	$k$ in Pa*s <sup>2</sup>
1 - Repulsiv	0.54	0.47	1.9
2 - Verflüssigt	-	0.67	0.97
3 - Attraktiv	0.5	0.52	2.11

res Strömungsverhalten zeigt. Die fit-Parameter der einzelnen Mikrogel-Proben sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Bei der Berechnung des Strömungsprofils kann  $\sigma_p$  somit vernachlässigt werden und Gleichung ?? vereinfacht sich zu

$$\sigma = k\dot{\gamma}^m \quad (4.6)$$

Das Geschwindigkeitsprofil zwischen zwei plan parallelen Platten mit den Abstand  $H$  berechnet sich dann folgendermaßen [115]:

$$v(z) = \frac{m}{1+m} \left(\frac{p'}{k}\right)^{(1/m)} \left[ \left(\frac{H}{2}\right)^{\frac{1+m}{m}} - z^{\frac{1+m}{m}} \right] \quad (4.7)$$

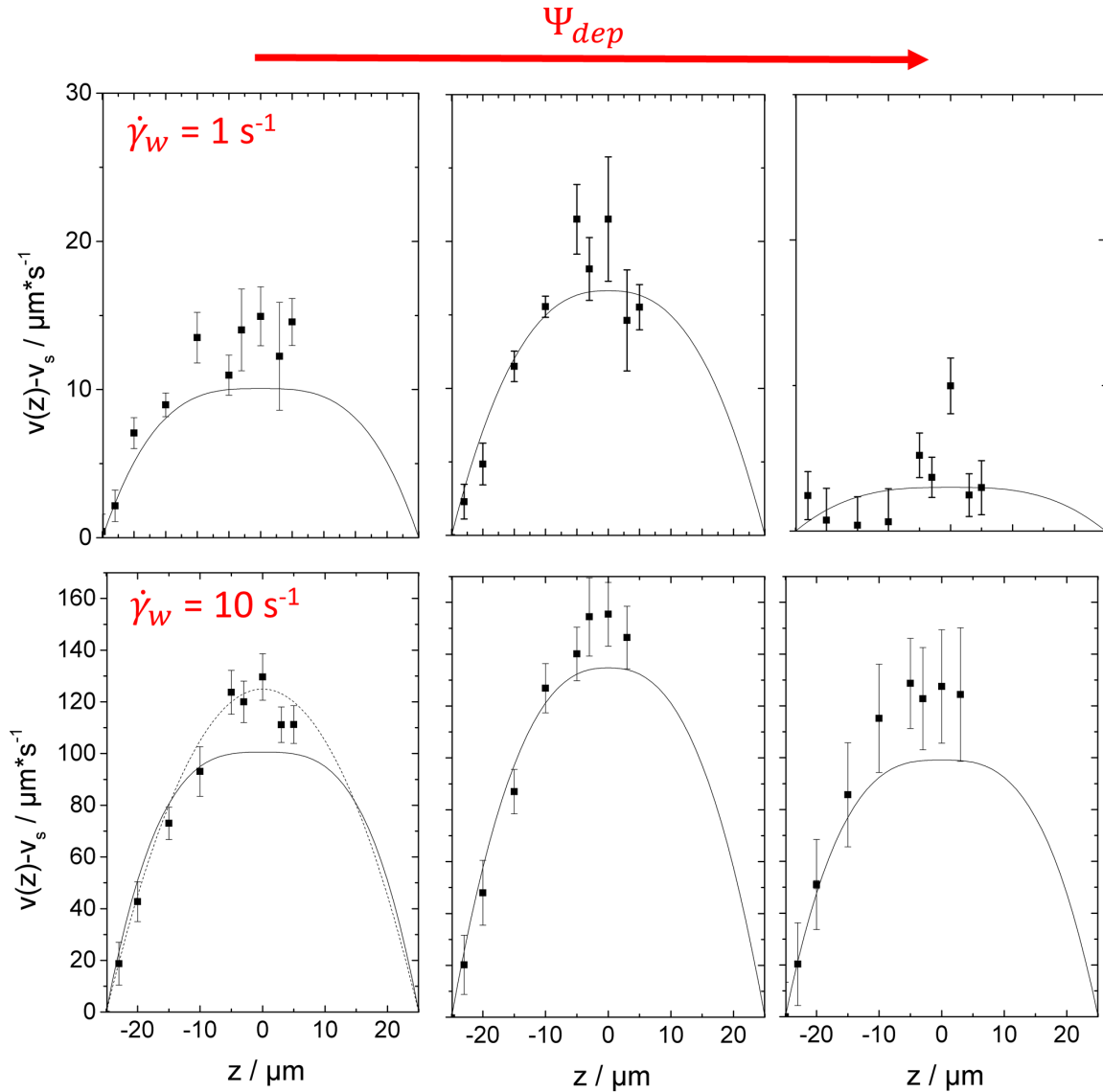
wobei  $p'$  der Druckgradient  $\partial p/\partial x$  ist, welcher sich aus dem gleitanteilbereinigten Volumenstrom  $\dot{q}$  berechnen lässt als:

$$\dot{q} = \frac{2m}{1+2m} \left(\frac{p'}{k}\right)^{1/m} \left(\frac{H}{2}\right)^{\frac{1+2m}{m}} \quad (4.8)$$

Die ermittelten Strömungsprofile nach Worthoff sind in Abbildung 4.36 abgebildet. Für die Ermittlung dieser Strömungsprofile wurden zunächst die Fitparameter  $m$  und  $k$  an der makroskopischen Fließfunktion ermittelt. Da der Druckgradient  $p'$  nicht bekannt ist, wurde hier aus den Strömungskanalexperimenten der jeweils durch Scherung hervorgerufene Volumenstrom eingesetzt.

Aufgrund der hohen Fehlerbehaftung der gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten bei  $0.4 \text{ s}^{-1}$ , werden hier nur die Strömungsprofile bei eingestellten Wandscherraten von 1 und  $10 \text{ s}^{-1}$  betrachtet.

Für die verflüssigte Probe, welche in der Mitte dargestellt ist, zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Geschwindigkeiten im Mikroströmungskanal und der aus makroskopischen Scherexperimenten ermittelten Fitfunktion. Lediglich bei der hohen eingestellten Wandscherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  sind die gemessenen Werte im Zen-



**Abbildung 4.36:** Ermittelte und gleitkorrigierte Strömungsgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Tiefen des Strömungskanals. Links: repulsive, Mitte: verflüssigt, Rechts: attraktive Mikrogele dispersion bei einer eingestellten Wandscherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  (oben) und  $10 \text{ s}^{-1}$  (unten). Als Linie dargestellt ist die Fitfunktion nach Worthoff [115] mit den Fitparametern, welche aus makrorheologischen Messungen ermittelt wurden. Die gestrichelte Linie im repulsiven Glas bei  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  stellt das parabolische Strömungsprofil einer netwonschen Flüssigkeit dar.

trum des Strömungskanals etwas höher, als der Fit vorhersagt. Diese Beobachtung tritt bei der repulsiven Glas, sowie attraktiven Gel Dispersion bei dem hohen eingestellten Volumenstrom noch deutlich ausgeprägter auf. Während die Fit-Funktionen ein im Zentrum abgeflachtes Strömungsprofil aufweisen, sind die tatsächlich ermittelten Geschwindigkeiten deutlich höher. Das repulsive Glas zeigt dieses Verhalten auch bei einer eingestellten Wandscherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$ . Keine Übereinstimmung zwischen makroskopischen Fit und ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten ist im attraktiven Gel bei der geringen Wandscherrate zu erkennen. Nach Abzug des Gleitanteils sind bei den gemessenen Werten teilweise scheinbar keine Strömungsgeschwindigkeiten mehr messbar. Dieser Trend ist jedoch auch im berechneten Strömungsprofil erkennbar - es zeigt im Vergleich zu den Strömungsprofilen des repulsiven Glases oder des verflüssigten Zustandes eine ausgeprägte Abflachung im Zentrum. Zusätzlich sind die berechneten Strömungsgeschwindigkeiten am geringsten.

Bemerkenswert ist, dass bei der repulsiven Probe der als gepunktete Linie dargestellte Fit eines Strömungsprofils für newtonsche Fluide bei einer eingestellten Wandscherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  besser passt, als der berechnete Fit für das makroskopisch bestimmte scherverdünnende Verhalten.

Goyon et.al. [41] zeigten, dass die Strömungsprofile für hochkonzentrierte Emulsionen aus makroskopisch ermittelten Parametern wie der Fließgrenze  $\sigma_p$  und den Parametern  $k$  und  $m$  nicht mit den gemessenen Strömungsprofilen übereinstimmen. So sind die gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten im Zentrum des Kanals deutlich höher als die aufgrund makrorheologischer Experimente ermittelten theoretischen Strömungsgeschwindigkeiten. Sie schlussfolgern, dass sich das Strömungsverhalten einer hochkonzentrierten Emulsion mit makroskopischer Fließgrenze bei kleinen geometrischen Abständen deutlich von der Makrorheologie unterscheidet. So wurde eine Strömung bei Wandschubspannungen unterhalb der makroskopischen Fließgrenze beobachtet und daraus geschlossen, dass hier ein scheinbares Verschwinden der Fließgrenze vorliegt. Zur Beschreibung dieses Phänomens wird ein nicht-lokales Modell vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass sich die Strömung *nicht* durch eine einfache Verbindung der lokalen Schubspannung mit der lokalen Scherrate dargestellt werden kann. Bei hohen Volumenbrüchen muss die lokale Strömungsgeschwindigkeit mit einer kooperativen Bewegung eines Partikelkollektivs, das sich über einen größeren Bereich erstreckt, korreliert werden. Dafür wird die sogenannte Fluidität

$f$  zur Beschreibung der Strömung herangezogen. Diese ist definiert als

$$\sigma = \frac{\dot{\gamma}}{f} \tag{4.9}$$

$$\zeta^2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + (f_{bulk} - f) = 0$$

Mit  $\zeta$  als charakteristische Länge der Strömungskoooperation,  $f_{bulk}$  der Fluidität des Bulks, welche nur von der lokalen Scherrate abhängt und keine lokalen Heterogenitäten berücksichtigt.  $f$  ist hingegen vom Ort abhängig.

Physikalisch gesehen charakterisiert die Länge  $\zeta$  die räumliche Ausbreitung der Heterogenität. Sie entspricht den Clustern, die Weeks et.al.[14] am Glasübergang für ruhende kolloidale Dispersionen erstmalig beobachtet haben.

Das Strömungsverhalten hochkonzentrierter Dispersionen wird stark von der Stärke der attraktiven Wechselwirkung beeinflusst. So zeigt das repulsive Glas ein ähnliches Verhalten wie es schon Goyon et.al. [41] für hochkonzentrierte Emulsionen beschrieben haben. Die tatsächlich ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten liegen im Zentrum des Kanals deutlich höher als die theoretisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aus makrorheologischen Experimenten. In kleinen Kanalquerschnitten ist die lokale Scherrate über die Fluidität der Probe mit der Schubspannung verbunden, wodurch höhere Strömungsgeschwindigkeiten beobachtbar sind. Die verflüssigte Dispersion lässt sich hingegen gut über die theoretisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aus der Makrorheologie beschreiben. Somit kann die verflüssigte Probe auf der mikro- wie auch makroskopischen Skala gut über die gleichen Parameter beschrieben werden. Das attraktive Gel zeigt für geringe Scherraten eine durchgängige Propfströmung, was auf eine Fließgrenze hinweist. Diese konnte jedoch nicht in der Makrorheologie ermittelt werden. Bei höheren Scherraten verhält sich die Dispersion ähnlich wie das repulsive Glas, im Zentrum des Kanals sind die ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten deutlich höher als die theoretisch berechneten Strömungsgeschwindigkeiten aus makrorheologischen Daten.

Die gemessenen Geschwindigkeiten sind stark fehlerbehaftet, wodurch lediglich qualitative Vergleiche zwischen den Dispersionen vorgenommen werden können. Diese Abweichungen können unter anderem durch Pulsationen, hervorgerufen durch kleine für das Auge kaum sichtbare Luftblasen [116] oder aber geringe Undichtigkeiten des Aufbaus [117]. Für enge Geometrien, wie etwa in Mikroströmungskanälen, wird von einer weiten Streuung der Strömungsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen vorgegeben Druckabfällen [113] oder von Oszillationen in der Partikelgeschwindigkeit berichtet [44]. Bei

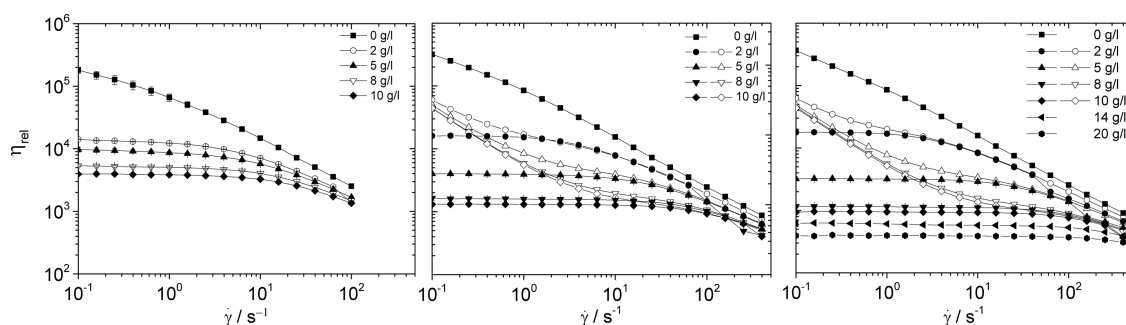
geringen Scherraten konnte mittels Molekulardynamik-Simulation „slip-stick motion“ beobachtet werden [43]. Als weiterer Faktor muss das schlechte Signal-Rausch Verhältnis vor allem bei hohen Partikelgeschwindigkeiten und dementsprechend kurzen Belichtungszeiten der Bilder berücksichtigt werden. Schlussendlich ist die Tiefenschärfe des gewählten Objektivs ebenfalls ein limitierender Faktor. Diese liegt für den gewählten Aufbau bei etwa  $2 \mu\text{m}$ . Da der Querschnitt des Strömungskanals gerade  $50 \mu\text{m}$  beträgt, dürfen die Geschwindigkeitsgradienten innerhalb dieser  $2 \mu\text{m}$  nicht vernachlässigt werden.

### 4.2.3 Verschiebung des Glasübergangs bei $\xi > 0.1$

Die bisher charakterisierten Systeme entsprachen weitgehend dem Harte-Kugel-Modell da die Reichweite der stabilisierenden, repulsiven Wechselwirkungen klein war im Vergleich zum Partikelradius. In diesem Abschnitt soll nun eine wässrige Dispersion vorgestellt werden, die nicht den Bedingungen für Harte-Kugel-Systeme und auch nicht den Voraussetzungen der MCT für eine Wiederverflüssigung entsprechen. Dessen ungeachtet konnte eine Wiederverflüssigung erreicht werden.

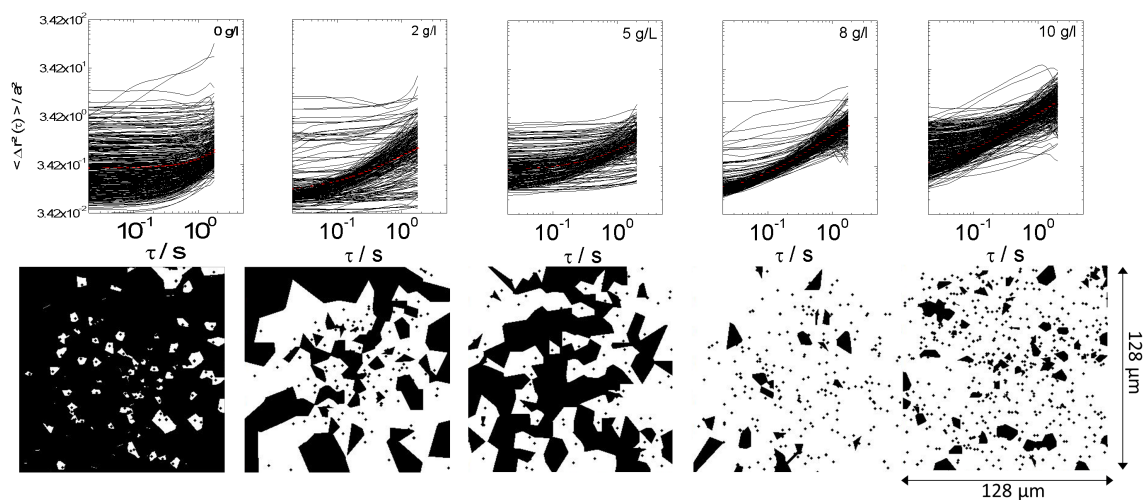
Dispersion S3 hat mit 15 nm den kleinsten in dieser Arbeit untersuchten Partikelradius. Durch die elektrostatische Stabilisierung beträgt der effektive Volumenbruch bei mäßig konzentrierten Dispersionen  $\phi_{eff} \approx 1.66 \phi$ , d.h.  $a_{eff} \approx 1.18 a$  und die Debye-Länge kann gegenüber dem Radius nicht vernachlässigt werden. Desweiteren sagt die MCT nur eine Verflüssigung oberhalb des Glasübergangs für  $\xi \leq 0.1$  voraus. Für Dispersion S3 in Zusammenhang mit den hier eingesetzten Polymeren ergibt sich für das Polymer-zu-Partikel Verhältnis Werte zwischen 0.17 und 0.58.

Um eine Wiederverflüssigung zu erreichen wurde PEO mit unterschiedlichen Molekulargewichten (4, 20 und 35 kDa) und Konzentrationen bis 20 g/l eingesetzt. In allen Fällen konnte eine Verflüssigung der Dispersion erreicht werden. Wie in Abbildung 4.37 erkennbar ist konnte die low-shear Viskosität um bis zu 3 Größenordnungen abgesenkt werden.



**Abbildung 4.37:** Viskositätsverlauf der Dispersion S3 bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.6$  und Zugabe unterschiedlicher Molekulargewichte: 4 kDa (links), 20 kDa (mitte) und 35 kDa (rechts). Polymerkonzentrationen von 0 g/l (Quadrate), 2 g/l (Kreise), 5 g/l (Dreieck nach oben), 10 g/l (Dreieck nach unten), 14 g/l (Dreieck nach links) und 20 g/l (Sechseck) wurden untersucht. Die offenen Symbole stellen Messungen von niedrigen zu hohen Scherraten dar, während die geschlossenen Symbole beim Übergang von hohen zu niedrigen Scherraten ermittelt wurden.

Bei den Molekulargewichten von 20 und 35 kDa konnte eine Abhängigkeit der Viskosität von der Messvorschrift beobachtet werden. Wie bei allen Dispersionen wurde zunächst ei-



**Abbildung 4.38:** Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilungen und Voronoi-Diagramme ( $\tau = 0.5$  s) der Dispersion S3 bei  $\phi = 0.6$  und steigender Polymerkonzentration von links nach rechts: 0 g/l , 2 g/l, 5 g/l, 8 g/l und 10 g/l. Eingesetztes Molekulargewicht: 35 kDa.

ne Wartezeit von 5 Minuten eingehalten, bevor die Probe für weitere 5 Minuten bei 1 Hz und einer Deformation  $\gamma$  von 4.5 vorgeschert wurde. Sofern im Anschluss eine stufenförmige Scherratenrampe von niedrigen zu hohen Scherraten erfolgte, wurde der Verlauf der offenen Symbole ermittelt. Erfolgte hingegen die Messung von hohen zu niedrigen Scherraten, wurde für sämtliche Dispersionen ein ausgeprägtes Newton'sches Plateau bei geringen Scherraten gemessen. Dieses Plateau sinkt kontinuierlich mit steigendem Molekulargewicht und Polymerkonzentration.

Die Diskrepanz der erhaltenen Messergebnisse bei unterschiedlichen Messvorschriften wird als Thixotropie bezeichnet [118][119]. Um die Struktur im Ruhezustand zu betrachten, wurden aus diesem Grund MPT Messungen bei einem Molekulargewicht von 35 kDa durchgeführt. Die MSDs Verläufe zeigen eine verstärkte Beweglichkeit mit zunehmender Polymerkonzentration, wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist. Der  $\alpha$ -Parameter sinkt von  $54.9 \pm 5$  ( $c_p = 0$  g/l) auf  $0.6 \pm 0.2$  bei  $c_p = 10$  g/l.

Im Gegensatz zu bisherigen Verflüssigungsexperimenten ist bei den Voronoi Diagrammen zunächst eine Vergrößerung der Struktur erkennbar. Somit zeigen zunächst einzelne Bereiche eine erhöhte Partikelbeweglichkeit. Makrorheologisch zeigt sich dies durch eine Absenkung der Nullscherviskosität. Dieses „Aufschmelzen“ der Struktur konnte in den bisherigen Experimenten nicht beobachtet werden. Weiterhin ist festzustellen, dass zwar eine Zeitabhängigkeit der MSDs mit steigender Polymerkonzentration vorliegt, die Lage der MSDs jedoch genauso niedrig ist wie in der Probe ohne zugegebenes Polymer. Erst bei



einer Polymerkonzentration von 10 g/l steigt die Lage des mittleren MSD an. Der attraktive Glaszustand konnte bei diesen Polymerkonzentrationen nicht erreicht werden. Die eingesetzte Polymerkonzentration ist zwar hoch, jedoch beträgt das resultierende Depletionspotential  $\Psi_{dep}$  bei einer Polymerkonzentration von  $c_p = 10$  g/l aufgrund der geringen Partikelgröße  $1.23 k_B T$ , beziehungsweise  $2.45 k_B T$  bei  $c_p = 20$  g/l ( $M_w = 35$  kDa).

Neben den Depletionskräften könnte auch die Einführung einer Bimodalität in der Partikelgrößenverteilung zu einer Absenkung der Viskosität führen [21]. Die Polymerknäuel können auch als kleine Partikel und deren Zugabe zur Dispersion als Erzeugung einer bimodalen Dispersion aufgefasst werden. Durch Einstellung einer Bimodalität kann bei konstant gehaltenem Volumenbruch die Viskosität deutlich reduziert werden [120]. Durch die unterschiedlich großen Partikel kann ein deutlich höherer effektiver Volumenbruch erreicht werden. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, gibt es ein optimales Partikelgrößenverhältnis  $\chi = a/R_g$  von 4 - 5, je nach Stärke und Reichweite der Wechselwirkungen. Bei konstantem Volumenbruch  $\phi$  und Radienverhältnis  $\chi$  werden die geringsten Viskositäten dann erreicht werden, wenn der Volumenanteil der kleinen Partikel zwischen 25-35 % beträgt [20].

Der Effekt der Partikelgrößenverteilung auf die Viskosität kann durch den veränderten maximalen Volumenbruch erklärt werden. In nicht-kolloidale Systeme kann bei einem ausreichend hohen Radienverhältnis  $\chi$  der maximale Volumenbruch von 0.63 auf 0.87 angehoben werden [12]. Sudduth [121] und Shapiro und Probst [122] haben ein Modell zur Berechnung des maximalen Volumenbruchs  $\phi_{max}$  für nicht-kolloidale Suspensionen vorgeschlagen, welches von Dames et.al. [21] in einer modifizierten Form auch für kolloidale Systeme übernommen wurde:

$$\phi_{max} = \varphi_n - (\varphi_n - \phi_{max}^{mono}) \exp(0.27(1 - \frac{D_5}{D_1})) \quad (4.10)$$

mit

$$\varphi_n = 1 - (1 - \phi_{max}^{mono})^n \quad (4.11)$$

und

$$D_x = \frac{\sum_{j=1}^n N_j d_j^x}{\sum_{j=1}^n N_j d_j^{x-1}} \quad (4.12)$$

Wobei  $\phi_{max}$  der maximale Volumenbruch einer n-modalen Dispersion und  $\phi_{max}^{mono}$  für monomodale Dispersionen = 0.63 ist.  $D_x$  ist das x-te Moment der Partikelgrößenverteilung. In Tabelle 4.6 sind nun sämtliche Parameter zur Beschreibung einer bimodalen Dispersion zusammengefasst.

**Tabelle 4.6:** Sämtliche Parameter zur Beschreibung der bimodalen Partikelgrößenverteilung. Dabei ist  $\chi$  das Radienverhältnis  $a/R_g$ ,  $\phi_{total}$  der Gesamtvolumenbruch aus Kolloid- und Polymerpartikeln und  $\phi_{max}$  der maximale Volumenbruch nach Gleichung 4.10.

$M_w$ in kDa	$c_p$ in g/l	$\chi$	$\phi_{total}$	$\phi_{max}$
4	2	6	0.603	0.67
	5		0.606	0.7
	8		0.61	0.72
	10		0.613	0.74
	14		0.618	0.75
	20		0.625	0.76
20	2	2.38	0.609	0.64
	5		0.623	0.64
	8		0.636	0.65
	10		0.645	0.65
	14		0.664	0.66
	20		0.691	0.66
35	2	1.72	0.614	0.63
	5		0.635	0.64
	8		0.656	0.64
	10		0.67	0.64
	14		0.698	0.64
	20		0.74	0.64

Bei den hier durchgeführten Experimenten ergeben sich zwei gegenläufige Effekte. Zum einen wird durch die Zugabe der Polymerpartikel eine bimodale Partikelgrößenverteilung erzeugt. Die Einführung einer bimodalen Partikelgrößenverteilung senkt die Viskosität bei *konstantem* Volumenbruch ab. Da der Volumenbruch der Kolloidpartikel konstant gehalten wurde, und nur die Konzentration an Polymer erhöht wurde, steigt der Gesamtvolumenbruch aus Kolloid und Polymerpartikeln  $\phi_{total}$  jedoch an.

Gegen die Hypothese, die beobachtete Viskositätsabsenkung sei auf die Einführung einer bimodalen Partikelgrößenverteilung zurückzuführen, sprechen 2 Dinge: Im Gegensatz zur Theorie wird in diesem Fall nicht bei einem möglichst hohen Radienverhältnis  $\chi$  die maximale Absenkung der Viskosität erreicht, sondern bei dem geringsten Radienverhältnis  $\chi = 1.72$ . Auch wird der errechnete maximale Volumenbruch  $\phi_{max}$  bei hohen Polymerkonzentrationen überschritten, eine Ausnahme stellen die Proben mit  $M_w = 4$  kDa dar. Dementsprechend dürften die Dispersionen bei  $M_w = 20$  kDa und  $c_p = 10, 14$  und  $20$  g/l beziehungsweise  $M_w = 35$  kDa und  $c_p = 10, 14$  und  $20$  g/l keine weitere Absenkung der Viskosität aufweisen. Jedoch weisen genau diese Dispersionen die geringsten

Viskositätswerte auf.

Auch wenn die in Tabelle 4.6 angegebenen Werte nur Abschätzungen darstellen, kann festgestellt werden, dass auch im Rahmen dieser Modellvorstellung einer „bimodalen Dispersion“ die beobachteten Viskositätsabsenkungseffekte nicht erklärt werden können.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde Struktur und Dynamik kolloidaler Dispersionen und der Einfluss kurzreichweitiger attraktiver Wechselwirkungen hierauf mit mikro- und makrorheologischen Methoden untersucht. Ziel dabei war ein besseres Verständnis der auf mikroskopischer Ebene ablaufenden Prozesse auf das makroskopische Fließverhalten. Hauptaugenmerk lag auf technisch relevanten wässrigen Dispersionen, welche im Gegensatz zu den häufig genutzten Modelldispersionen trüb sind und kurzreichweitige repulsive Wechselwirkungen aufweisen. Zusätzlich wurde ein Modellsystem aus Mikrogelen genutzt. Zur Charakterisierung dieser Systeme wurden neben klassischen rheologischen Experimenten auch Methoden wie Multiple Particle Tracking (MPT) und Particle Image Velocimetry (PIV) genutzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass MPT ein vielseitiges Werkzeug zur mikrorheologischen Charakterisierung von wässrigen, trüben, hoch konzentrierten kolloidalen Dispersionen ist. Diese technisch hoch relevante Materialklasse ist mittels konfokaler Laserscanning-Mikroskopie nicht zugänglich.

In dieser Arbeit wurden verschiedene technische Polymerdispersionen, welche durch kurzreichweitige repulsive Wechselwirkungen stabilisiert sind, mit einem Partikelradius von  $\sim 100$  nm untersucht. Dabei wurde der Volumenbruch vom verdünnten Bereich, über das flüssig-kristalline Koexistenzregime, bis in den glasartigen Zustand variiert.

Im flüssigen Zustand bei Partikelkonzentrationen deutlich unterhalb des kolloidalen „freezing-point“ ( $\phi_c = 0.495$ ) zeigen Tracerpartikel bei MPT-Messungen Diffusion über lange Zeiträume hinweg. Die über die Stokes-Einstein Gleichung ermittelte Viskosität  $\eta_{MPT}$  stimmt mit der mittels stetiger Scherung ermittelten Nullscherviskosität  $\eta_0$  gut überein. Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität bzw. der ermittelten Viskosität aus dem Diffusionskoeffizienten vom Volumenbruch lässt sich für sämtliche Systeme sehr gut über die Maron-Pierce-Gleichung beschreiben.

Die MSD Verteilung verändert sich im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich dahingehend, dass eine zweite, zeitunabhängige MSD-Population entsteht. Mit steigendem Volumenanteil nimmt diese Population zu, bis eine völlige Kristallisation der Probe erfolgt. Aus der zeitabhängigen Population der Tracerpartikel kann über die Viskosität der Volumenbruch der flüssigen Phase ermittelt werden. Zusätzlich können durch Überlagerung

der aufeinanderfolgenden Videobilder Aussagen über Größe und Form der entstehenden Kristalle gemacht, sowie der Volumenanteil von flüssiger zu kristalliner Phase bestimmt werden. Über die aus MPT Messungen berechnete Partikelkonzentration der flüssigen Phase und deren Volumenanteil kann die Partikelkonzentration der kristallinen Phase berechnet werden. Die so erhaltenen Werte stimmen mit denen aus Lichtstreuexperimenten (Bragg-Reflexion) ermittelten Werten gut überein. Weiterhin konnte aus den zeitunabhängigen MSDs Tracerpartikeln *innerhalb* der Kristalle Schubmodul  $G_0$  ermittelt werden.

Die Partikeldynamik am Glasübergang unterscheidet sich dramatisch von der im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich. Die Tracerpartikelmobilität innerhalb der Dispersion nimmt mit steigendem Volumenanteil ab. Dabei zeigt der nicht-Gauß'sche Parameter  $\alpha$  eine Zeitabhängigkeit für Volumenbrüche um den Glasübergang  $\phi_{g,HS} = 0.58$ . Unterhalb des Glasübergangs geht  $\alpha \rightarrow 0$  für  $\tau \rightarrow \infty$ . Am Glasübergang zeigt  $\alpha$  ein ausgeprägtes Maximum (hier bei  $\tau = 0.5$  s). Dieses Phänomen wurde schon in der Literatur als dynamische Heterogenität beschrieben. Im Gegensatz zur Literatur für Harte-Kugel-Modellsysteme wurde in dieser Arbeit jedoch gezeigt, dass  $\alpha \gg 0$  für  $\tau \rightarrow \infty$  für Volumenbrüche  $\phi \geq \phi_{g,HS}$ , d.h. es existieren statische Heterogenitäten. Mittels Voronoi-Trinagulation konnte die charakteristische Länge der erstarrenden Bereiche direkt ermittelt werden.

Als zweiter großer Aspekt der hier vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss schwach attraktiver Wechselwirkungen, induziert durch nicht adsorbierendes Polymer, auf das Phasenverhalten hoch konzentrierter kolloidaler Dispersionen untersucht. Hier konnte durch Kombination aus MPT mit klassischen makrorheologischen Experimenten eine nicht-triviale Korrelation zwischen der Stärke der induzierten Wechselwirkungen und dem makroskopischen Fließverhalten der Dispersionen gefunden werden.

Unterhalb des „freezing-points“  $\phi < \phi_c$  konnte durch Zugabe von Polymer zunächst die Koexistenz von flüssigen und kristallinen Bereichen und mit weiterer Erhöhung der Polymerkonzentration ein Gelzustand erzeugt werden. Makroskopisch schlägt sich dies in einer stetigen Zunahme der Viskosität, vor allem bei geringen Scherraten, nieder. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu schon veröffentlichten Experimenten, die einen direkten Übergang vom flüssigen in ein Gel-Zustand bei einer induzierten Attraktionsstärke von wenigen  $k_B T$  berichten [100], wobei der dort verwendete Volumenbruch deutlich niedriger lag ( $\phi < 0.05$ ), als der in dieser Arbeit verwendete. Dieser direkte Übergang in den Gel-Zustand wurde auch schon in Computersimulationen für ideale Harte-Kugel-Systeme mit schwach attraktiven Wechselwirkungen bei hier untersuchten Volumenbrüchen beobachtet [101]. Mikrorheologisch zeigt sich die Strukturänderung von flüssig über flüssig / kristallin hin zu gelartig heterogen durch das Erscheinen einer zweiten Tracerpartikelpopulation

mit zeitunabhängigen MSDs. Durch Überlagerung der einzelnen Partikeltrajektorien wird die heterogene Mikrostruktur sichtbar. Im flüssig / kristallinen Koexistenzbereich wird die Form und Größe der Kristalle erkennbar. Bei höheren Polymerkonzentrationen verschwindet die Opaleszenz und die Gel-Struktur mit ihren unterschiedlich dicht gepackten Bereichen wird abgebildet. Die charakteristische Länge der Dichtefluktuationen im Gelzustand ist deutlich kleiner als die Kristalle, die im Koexistenzbereich gebildet wurden.

Im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich ( $0.5 \leq \phi \leq 0.55$ ) wurde eine andere Abhängigkeit der Viskosität von der eingesetzten Polymerkonzentration beobachtet. Bei geringen Polymerkonzentrationen konnte zunächst eine Absenkung der Nullscherviskosität, bzw. das Auftreten eines Nullscherplateaus beobachtet werden, welches mit steigender Polymerkonzentration wieder verschwindet. Bei hohen Polymerkonzentrationen liegt die ermittelte makroskopische Viskosität bei geringen Scherraten über der Viskosität der Dispersion ohne attraktive Wechselwirkungen. Auf mikroskopischer Ebene konnte gezeigt werden, dass die Menge an zugegebenem Polymer die Dichte, Größe und Form der Kristalle beeinflusst. Große, permeable Kristalle konnten bei mittleren Polymerkonzentrationen  $\Psi_{dep} \sim k_B T$  beobachtet werden. Diese Zunahme der Kristallgröße ist offenbar die Ursache für die Abnahme der Bulkviskosität. Mit zunehmender Polymerkonzentration bildeten sich kleinere, dicht gepackte Kristalle. Der mittels MPT berechnete Volumenbruch der Kristalle  $\phi_{crystal}^{MPT}$  stimmt mit den aus Lichtstreuung ermittelten Werten  $\phi_{crystal}^{Bragg}$  überein. Durch den steigenden Volumenbruch innerhalb der Kristalle konnte  $G_0$  über einen breiten Volumenbruch hinweg bestimmt werden. Im Gegensatz zu veröffentlichten Daten für Harte-Kugel-Dispersionen konnte kein Anstieg von  $G_0$  mit steigendem  $\phi_{crystal}$  ermittelt werden. Jedoch konnte gezeigt werden, dass das normierte  $G_0$  mit steigendem Depletionspotential  $\Psi_{dep}$  abnimmt.

Die Verschiebung des Glasübergangs durch schwach attraktive Wechselwirkungen zeigt sich makrorheologisch durch die Absenkung der Nullscherviskosität in stetiger Scherung und durch den terminalen Fließbereich in oszillatorischer Messung. Mikroskopisch wird er durch eine annähernd homogene, fluide Probe erkennbar, in der sämtliche Tracerpartikel eine ähnliche Umgebung durchwandern. Die Verschiebung des Maximums des  $\alpha$ -Parameters hin zu höheren Volumenbrüchen zeigt die Verschiebung des Glasübergangs, wie schon die MCT vorhergesagt hat. Sämtliche Glaszustände oberhalb des Glasübergangs  $\phi_g$  zeigen dabei  $\alpha \gg 0$ , d.h. sie weisen sterische Heterogenitäten auf, deren charakteristische Längenskala durch Voronoi-Diagramme dargestellt werden kann. Desweiteren konnten in dieser Arbeit Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Glaszuständen gezeigt werden. In den durch repulsive Wechselwirkungen stabilisierten wässrigen Proben konnten

**Tabelle 5.1:** Sämtliche arretierten Zustände mit ihren makro- und mikrorheologischen Charakteristika.

Glaszustand	Mikrorheologische Eigenschaft	Makrorheologische Eigenschaft
Repulsives Glas	$MSD/a^2 \approx 0.1$	$G' > G''$ und $G' \neq f(\omega)$
„Dense Gel“	2 Populationen an Tracerpartikeln: $\delta \rightarrow 0$ und $\delta > 0$ für $\tau \rightarrow \infty$	$G'', G' \uparrow$ für $\omega \uparrow$
Gebundenes attraktives Glas	$MSD/a^2 \approx 1$	$G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$
Attraktives Glas (Harte-Kugel Dispersion)	$MSD/a^2 \approx 0.03$	$G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$

vier Varianten des arretierten Zustandes beobachtet werden. Die MSDs der Tracerpartikel im repulsiven Glas sind überwiegend zeitunabhängig über den gesamten untersuchten Zeitraum und  $MSD/a^2 \approx 0.1$ . Aus den makroskopischen Oszillationsexperimenten zeigt sich  $G' > G''$ , wobei  $G'$  unabhängig von der Frequenz ist. Im Gegensatz dazu konnte  $MSD/a^2 \approx 1$  bei langen Zeiten  $\tau$  beobachtet werden, wenn attraktive Wechselwirkungen dominieren. Zaccarelli et.al. [109] nennt diesen Zustand gebundenes attraktives Glas.  $G'$  und  $G''$  sind deutlich größer als im repulsiven Glas. Dabei gilt  $G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$ . Bei geringeren Polymerkonzentrationen konnte ein weiterer gehemmter Zustand beobachtet werden, ein sogenanntes „dense gel“. In diesem Fall steigt ein Teil der MSDs monoton mit  $\delta > 0.5$  an. Zusätzlich ist eine Vergrößerung der Struktur erkennbar. Die charakteristische Länge dieses „dense gel“ ist etwa 10-20  $\mu\text{m}$ , was  $\approx 50$ -100 Partikeldurchmessern entspricht. Makroskopisch steigen  $G'$  und  $G''$  bei hohen Frequenzen deutlich an, was auf einen weiteren Relaxationsmechanismus hinweist. Das attraktive Glas (welches ausschließlich in einem Harte-Kugel System gefunden wurde) unterscheidet sich vom repulsiven Glas durch die Steigungsverteilung bei langen Zeiten  $\tau$ . Diese ist für das Harte-Kugel System deutlich hin zu  $\delta < 0.2$  verschoben. Makroskopisch ist jedoch keine Unterscheidung zum gebundenen attraktiven Glas möglich. Sämtliche Glaszustände sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Versuche mit kristallisierenden Dispersionen oberhalb des Glasübergangs zeigten eine Absenkung der Viskosität bei geringen Polymerkonzentrationen, jedoch keine Nullscherviskosität. Hierbei konnte gezeigt werden, dass dieser Einfluss bei konstanter Polymerkon-

zentration mit steigendem Radienverhältnis  $\xi$  verstärkt wurde, was im Einklang mit der Literatur steht [27]. Mit steigender Polymerkonzentration steigt die Viskosität bei geringen Scherraten wieder an. Dieser Trend wurde auch in oszillatorischen Scherexperimenten bestätigt, eine geringe Menge nichtadsorbierender Polymers führt zu einer Erweichung des Materials. Erste Strömungskanalexperimente führten zu einer Verstopfung des Kanals durch die induzierten attraktiven Wechselwirkungen. Dieses Phänomen konnte auch am Rotationsrheometer bei sehr geringem Plattenabständen beobachtet werden.

Abschließend wurden in dieser Arbeit drei Glaszustände (repulsives Glas, verflüssigte Probe und attraktives Glas) unter Scherung im Mikroströmungskanal untersucht. Trotz hoher Fehlerbehaftung konnten deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Dispersionen beobachtet werden. So zeigte das repulsive Glas ein ähnliches Verhalten wie es schon Goyon et.al. [41] für hochkonzentrierte Dispersionen beschrieben haben. Die tatsächlich ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten lagen im Zentrum des Kanals deutlich höher als die theoretisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aus makrorheologischen Experimenten. Goyon et.al. postuliert, dass in kleinen Kanalquerschnitten die lokale Scherrate über die Fluidität der Probe mit der Schubspannung verbunden ist, wodurch höhere Strömungsgeschwindigkeiten beobachtbar sind. Die verflüssigte Dispersion konnte hingegen gut über die theoretisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aus der Makrorheologie beschrieben werden. Somit können verflüssigte Probe auf der mikro- wie auch makroskopischen Skala gut über die gleichen Parameter beschrieben werden. Das attraktive Gel zeigt für geringe Scherraten eine durchgängige Propfströmung, was auf eine Fließgrenze hinweist. Diese konnte jedoch nicht in der Makrorheologie ermittelt werden. Bei höheren Scherraten zeigte die Dispersion ähnliches Verhalten wie das repulsive Glas, im Zentrum des Kanals waren die ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten deutlich höher als die theoretisch berechneten Strömungsgeschwindigkeiten aus makrorheologischen Daten.



## 6 Ausblick

Neben vielen neuen Erkenntnissen wurden in dieser Arbeit auch neue Fragestellungen aufgeworfen. Diese sollen hier kurz diskutiert werden.

**Einfluss der repulsiven Partikelstabilisierung auf das Phasendiagramm bei hohen attraktiven Wechselwirkungen** Wässrige Dispersionen lassen sich im verdünnten und mäßig konzentrierten Bereich sehr gut über das Modell der Harten Kugeln beschreiben. So konnte in dieser Arbeit, unter Annahme eines effektiven Volumenbruchs („hard-sphere-mapping“), die Abhängigkeit der Nullscherviskosität über den Volumenbruch mittels der für Harte Kugeln gültigen Maron-Pierce-Gleichung 2.16 beschrieben werden. Für Volumenbrüche oberhalb des Glasübergangs zeigten sich jedoch im Anschluss Unterschiede zum Harte-Kugel-Modell. So konnte bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.59$  makroskopisch noch eine Relaxationszeit ermittelt werden. Des Weiteren ist das nötige Potential  $\Psi_{dep}$  zum Erreichen des attraktiven Glaszustandes bedeutend höher als es in vergleichbaren Modellsystemen ist. Mikrorheologisch konnte zusätzlich der Zustand des repulsiv gebundenen Glases beobachtet werden.

Als weiterer Schritt sollte systematisch der Einfluss der Reichweite und Stärke dieser repulsiven Wechselwirkung auf das Phasendiagramm untersucht werden. Dabei sollte das Phasendiagramm unter Berücksichtigung von [109] um den Bereich des repulsiv gebundenen Glases erweitert werden für hohe Volumenbrüche und das Auftreten von Gelen bei niedrigen Volumenbrüchen aber hohen Depletionswechselwirkungen  $\Psi_{dep}$ .

**Mikrorheologische Charakterisierung des flüssig / kristallinen Koexistenzbereich mit variierendem Radienverhältnis  $\xi$  und dessen Einfluss auf die Partikeldynamik** Bisher wurden mikrorheologische Experimente ausschließlich bei einem konstanten Radienverhältnis  $\xi$  untersucht. In dieser Arbeit konnte jedoch makrorheologisch bei hohen Volumenbrüchen ( $\phi \geq 0.58$ ) gezeigt werden, dass mit steigendem Radienverhältnis eine stärkere Viskositätsabsenkung beobachtbar war. Für den flüssig / kristallinen Bereich ist hier nun zu betrachten, inwieweit die Reichweite der Verarmungswechselwirkung den Volumenbruch der kristallinen Phase beeinflusst. Desweiteren ist der Einfluss der Depleti-

onswechselwirkungen auf die mikroskopische Struktur bei diesen hohen Volumenbrüchen zu untersuchen.

**Strömungskanalversuche im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich** In dieser Arbeit wurden nur Strömungskanalversuche an Dispersionen im kristallinen Bereich durchgeführt. Der Einfluss schwach attraktiver Wechselwirkungen im flüssig-kristallinen Koexistenzbereich wurde ausschließlich in Ruhe und stetiger Scherung charakterisiert. Zur Verifikation der mikroskopischen Veränderungen auf das makroskopische Fließverhalten sollten in diesen Falle auch noch Strömungskanalversuche durchgeführt werden.

**Einfluss der Oberflächenkräfte auf das lokale Deformationsverhalten in engen Geometrien** Im letzten Teil dieser Arbeit konnten erste Strömungsprofile von Dispersionen im glasartigen Zustand ermittelt werden. Dabei wurden hohe Gleitgeschwindigkeiten gemessen. In der Literatur wurde dieses Verhalten schon gezeigt und verschiedene Lösungsansätze präsentiert, wobei meist für die weitere Dateninterpretation der Gleitanteil einfach vernachlässigt wurde. Diese Möglichkeit scheint in der hier vorliegenden Dispersion für die verflüssigte Probe zuzutreffen. Jedoch konnte nach Abzug der Gleitgeschwindigkeit im attraktiven Glas bei geringen Wandschergeschwindigkeiten keinerlei Strömung mehr detektiert werden, sodass hier die Gleitgeschwindigkeit *nicht* vernachlässigbar ist.

Als mögliche Ursache kann hier der Einfluss der Oberflächenkräfte auf das lokale Deformationsverhalten angenommen werden. So wurde schon von einem Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Strömungsprofil hochkonzentrierter disperser Systeme in engen Geometrien berichtet [113][44][45]. In diesen Arbeiten wurden jedoch nur disperse Systeme ohne innere Wechselwirkungen untersucht. Dementsprechend gilt es zu klären, inwieweit zugegebene attraktive Wechselwirkungen das Benetzungsverhalten beeinflussen. Außerdem gilt es die unterschiedlichen Mechanismen des Gleitens für die unterschiedlichen Glaszustände zu beschreiben.

Für die arretierten, glas- oder gelartigen Zustände wurde im Mikroströmungskanal bei ausreichend hohen Scherraten ein parabolisches Strömungsprofil beobachtet, obwohl diese Dispersionen sich in makroskopischen Scherexperimenten ausgeprägt scherverdünnend verhalten. Durch Variation der Kanalhöhe sollte systematisch untersucht werden woher diese Diskrepanz rührt bzw. wann sie verschwindet. Hierbei ist auch die Rauigkeit der Kanalwände und deren Oberflächenenergie zu berücksichtigen. Desweiteren sollte betrachtet werden, welche Rolle die attraktive Verarmungswechselwirkung hinsichtlich Gleiten bzw.

Wandhaftung spielen und welchen Einfluss die charakteristische Längenskala der Heterogenitäten in den verschiedenen arretierten Zuständen auf das Gleiten hat.

**Erweiterung des Strömungskanalaufbaus zur Ermittlung des Schubspannungsverlaufes** In den erhaltenen Geschwindigkeitsprofilen konnte ein Abflachen des Profils hin zur Mitte des Kanals beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass der Scherratenverlauf nicht linear zur Kanalmitte abnimmt. Zur Charakterisierung der Strömungsprofile ist deshalb der Verlauf der Schubspannung wichtig. Für diesen wird jedoch der Druckabfall über die Länge des Kanals benötigt. Dies könnte über eine druckgesteuerte Dosiervorrichtung erreicht werden, wie es beispielsweise auch Isa et.al. [44] oder Gosh et.al. [112] berichten.

# Tabellenverzeichnis

3.1	Chemische Zusammensetzung, Oberflächenmodifikation, Partikelradius $a$ und Polydispersität der dispergierten Polymerpartikel in den hier untersuchten wässrigen Dispersionen . . . . .	24
3.2	Charakteristische Größen des Mikrogelsystems . . . . .	25
3.3	Ermittelte Dichte der Partikel $\rho_{Partikel}$ , effektiver Volumenbruch $\phi_{eff}$ , sowie vorgenommene Einstellungen zur Stabilisierung der einzelnen Dispersionen . . . . .	26
3.4	Übersicht über das Polymer-zu-Partikel Größenverhältnis $\xi$ der einzelnen Dispersionen, sowie das Wechselwirkungspotential $\Psi_{dep}$ bei verschiedenen Polymerkonzentrationen . . . . .	27
3.5	Depletionspotentiale zweier Partikel in Kontakt, berechnet nach Gleichung 2.10, für die Dispersionen S1-S3 bei verschiedenen Molekulargewichten $M_w$ und Polymerkonzentrationen $c_p$ . . . . .	28
4.1	Vergleich charakteristischer Daten ermittelt mittels MPT und stetiger Scherung der Dispersion S1 für verschiedene Volumenbrüche $\phi$ und Polymerkonzentrationen $c_p$ . Die Nullscherviskosität $\eta_0$ wurde durch stetige Scherung ermittelt, $\eta_{fluid}$ ist die ermittelte Viskosität aus der zeitabhängigen Tracerpartikelpopulation. $\phi_{solid}$ entspricht dem kristallinen Anteil aus der Overlay-Darstellung. $\tilde{\phi}_{solid}$ wurde mittels der Gleichung 2.16 durch Einsetzen von $\eta_0$ und $\eta_{fluid}$ ermittelt. . . . .	49
4.2	Vergleich der ermittelten Packungsdichte $\phi_{crystal}^{Bragg}$ aus Lichtstreuexperimenten und der mittels MPT bestimmten Packungsdichte $\phi_{crystal}^{MPT}$ . . . . .	50
4.3	Berechnete Strömungsgeschwindigkeiten im Kanal $v_{Kanal}$ und Spritzenpumpe $v_{Spritzenpumpe}$ bei vorgegebener Wandschergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_w$ . . . . .	69
4.4	Ermittelte Gleitgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen vorgegebenen Wandschergeschwindigkeiten der Mikrogelprobe mit unterschiedlichen Polymerkonzentrationen im Mikroströmungskanal. Das Verhältnis der Flächenanteile hervorgerufen durch Gleiten $A_{Gleit}$ und Scherung $A_{Scherung}$ ist zusätzlich aufgeführt. . . . .	69

4.5	Fit-Parameter der makroskopischen Fließfunktion der Mikrogele nach Gleichung 4.5 . . . . .	72
4.6	Sämtliche Parameter zur Beschreibung der bimodalen Partikelgrößenverteilung. Dabei ist $\chi$ das Radienverhältnis $a/R_g$ , $\phi_{total}$ der Gesamtvolumenbruch aus Kolloid- und Polymerpartikeln und $\phi_{max}$ der maximale Volumenbruch nach Gleichung 4.10. . . . .	80
5.1	Sämtliche arretierten Zustände mit ihren makro- und mikrorheologischen Charakteristika. . . . .	85

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasendiagramm des Harte-Kugel-Modells als Funktion des Volumenbruchs $\phi$ . Unten dargestellt sind konfokale Mikroskopaufnahmen einer Modelldispersion. Aus [3]. . . . .	7
2.2	Schematische Darstellung von kolloidalen Partikeln in einer Lösung mit nichtadsorbierendem Polymer. Die Depletionsschicht ist als gestrichelte Linie um die Partikel dargestellt. Bei Überlagerung zweier Depletionsschichten entsteht ein osmotischer Druck, welcher die Partikel zusammendrückt. Dieser ist durch Pfeile dargestellt. . . . .	10
2.3	Relative Nullscherviskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_s$ in Abhängigkeit des Volumenbruchs $\phi$ für verschiedene Modelle. . . . .	11
2.4	Re-Entry Phasendiagramm für das Harte-Kugel-Modell. Durch Zugabe schwach attraktiver Wechselwirkungen kann eine Aufschmelzung des Systems oberhalb $\phi_{g,HS}$ erzielt werden. Aus [72]. . . . .	15
2.5	Theoretisches Phasendiagramm der Kolloid-Polymer Mischung für kristallisierende Dispersionen für Radienverhältnisse $\xi = 0.1$ (links), $0.4$ (mitte) und $1.0$ (rechts). Aus [57] nach [22]. . . . .	15
2.6	Scherströmung zwischen zwei parallelen Platten. . . . .	16
2.7	Mögliche Geometrien zur Bestimmung der Viskosität $\eta$ : A: Platte-Platte (PP) B: Kegel-Platte (CP) C: Zylindergeometrie . . . . .	17
2.8	Oszillatorische Messung: Deformationsfunktion $\gamma(\omega t)$ als Messvorgabe, Schubspannung $\sigma(\omega t)$ als Messantwort mit Phasenverschiebungswinkel $\varphi$ . . . . .	19
2.9	Prinzipieller Aufbau eines PIV Messstandes aus [77]. . . . .	21
2.10	a) Schematische Darstellung der Schalenstruktur und der zugehörigen Paar-korrelationsfunktion $g(r)$ [79]. b) Schematische Darstellung verschiedener Partikelanordnungen bei steigendem Volumenbruch mit den zugehörigen Paar-korrelationsfunktionen und Struktur-faktoren. Aus [80], nach [81]. . . . .	23
3.1	Re-entry Phasendiagramm der Mikrogel Probe. Die untersuchten Zustände sind mit roten Kreisen markiert. . . . .	25

3.2	<b>Links:</b> Charakteristisches Voronoi-Diagramm. Die schwarzen Bereiche sind Regionen mit elastischen Eigenschaften ( $\delta < 0.5$ ), während weiße Regionen viskose Eigenschaften aufweisen ( $\delta > 0.5$ ) (Dispersion S2, $\phi = 0.59$ , $c_p = 16$ g/l, $M_w = 20$ kDa). <b>Rechts:</b> Charakteristisches Overlay-Bild einer kristallinen Proben (Dispersion S1, $\phi = 0.54$ , $c_p = 10$ g/l, $M_w = 20$ kDa). Hier entsprechen helle Bereiche geringer Partikelmobilität, während schwarze Bereiche hohe Partikelmobilität zeigen. . . . .	33
3.3	(A) Schematische Darstellung des Strömungskanals inklusive der Spritzenpumpe und der Komponenten des Mikroskopaufbaus. Der Strömungskanal mit den dazugehörigen Ein- und Auslässen und dem Objektiv ist rechts separat dargestellt. (B) Detaillierte Darstellung des Strömungskanals und der Orientierung der optischen Achse. Durch das Okular des Mikroskops wird die x-y Ebene beobachtet, welche hier als graue Fläche exemplarisch dargestellt ist [91]. . . . .	34
4.1	<b>Links:</b> Viskosität als Funktion der Scherrate der Dispersion S2 für Volumenbrüche $\phi$ zwischen 0.15 und 0.45. <b>Rechts:</b> Auf die Partikelgröße normiertes mittleres MSD der entsprechenden Volumenbrüche. . . . .	36
4.2	Auf die Partikelgröße normierte MSDs-Verteilung der Dispersion S2 für die schon in 4.1 verwendeten Volumenbrüche $\phi$ . . . . .	36
4.3	Relative Nullscherviskosität $\eta_0/\eta_{fluid}$ als Funktion des Volumenbruchs $\phi$ für verschiedene kolloidale Dispersionen. Die offenen Symbole sind aus MPT Messungen ermittelte Viskositäten, die geschlossenen Symbole zeigen die entsprechenden makroskopischen Werte. Die untersuchten Dispersionen zeigen Harte-Kugel-Wechselwirkungen widerspiegelt, wie die durchgezogene Linie, welche das Maron-Pierce Modell 2.16 darstellt. . . . .	37
4.4	Abweichung der von $\eta_0$ und $\eta_{MPT}$ vom Maron-Pierce-Modell. . . . .	38
4.5	<b>Links:</b> Viskosität $\eta$ über die Scherrate $\dot{\gamma}$ der Dispersion S1 bei verschiedenen Volumenbrüchen. Ab einem Volumenbruch oberhalb $\phi_c = 0.5$ zeigt sich scherverdünnendes Verhalten. <b>Rechts:</b> Auf die Partikelgröße normiertes mittleres MSDs über der Zeit $\tau$ für die jeweiligen Volumenbrüche, die links gezeigt wurden. Auch hier zeigt sich der flüssig / kristalline Übergang durch ein deutliches Absinken der Steigungen der MSDs. . . . .	39

4.6	Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilung am flüssig / kristallinen Übergang der Dispersion S1 bei von links nach rechts zunehmenden Volumenbruch $\phi$ . . . . .	39
4.7	Voronoi Diagramme zum Zeitpunkt $\tau = 1$ s sowie die dazugehörigen Overlay Darstellungen der Dispersion S1 bei unterschiedlichen Volumenbrüchen im flüssigen und flüssig/kristallinen Koexistenzbereich. . . . .	40
4.8	Auf die Partikelgröße normierte MSDs als Funktion der Zeit $\tau$ der glasbildenden Dispersion S2 bei Volumenbrüchen zwischen $\phi = 0.56$ und $0.65$ . . . . .	41
4.9	Speicher- und Verlustmodul $G'$ und $G''$ als Funktion der Kreisfrequenz $\omega$ der glasbildenden Dispersion S2 bei den Volumenbrüchen $\phi > \phi_{g,HS}$ $0.59$ , $0.61$ und $0.65$ . . . . .	42
4.10	MSDs Steigungsverteilungen und dazugehörige Voronoi Diagramme der Dispersion S2 bei schon in Abbildung 4.8 genutzten Volumenbrüchen nahe des Glasübergangs bei $\tau = 0.5$ s. . . . .	42
4.11	<b>Links:</b> Veränderung des nicht-Gauß'schen Parameters $\alpha$ als Funktion der lag-Zeit $\tau$ der glasbildenden Dispersion S2 für verschiedene Volumenbrüche $\phi$ zwischen $0.56$ und $0.65$ . <b>Rechts:</b> Doppellogarithmische Darstellung von $\alpha$ gegen $\tau$ zur besseren Darstellung der statischen Inhomogenitäten ( $\tau \rightarrow \infty$ ). . . . .	43
4.12	Stetige Scherung der Dispersion S1 als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ bei $\phi = 0.45$ und unterschiedlichen Polymerkonzentrationen: $0$ g/l (schwarze Sterne), $15$ g/l (violette Dreiecke) und $20$ g/l (gelbe Dreiecke). . . . .	45
4.13	Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilungen und der dazugehörige Overlay von $1000$ Bildern mit den Abmessungen $128 \times 128 \mu\text{m}$ der Dispersion S1 bei einem Volumenbruch von $\phi = 0.45$ . Zugabe von links: $0$ g/l, mitte= $15$ g/l, rechts: $20$ g/l nichtadsorbierendes PEO ( $M_w = 20$ kDa) zur Einführung schwach attraktiver Wechselwirkungen. . . . .	46
4.14	Stetige Scherung der Dispersion S1 als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ bei $\phi = 0.54$ und unterschiedlichen Polymerkonzentrationen: $0$ g/l (schwarze Sterne), $3$ g/l (rote Dreiecke) und $10$ g/l (blaue Dreiecke). . . . .	47
4.15	Auf die Partikelgröße normierte MPT MSD Ergebnisse und der dazugehörige Overlay von $1000$ Bildern mit den Abmessungen $128 \times 128 \mu\text{m}$ der Dispersion S1 bei einem Volumenbruch von $\phi = 0.54$ und unterschiedlichen Konzentrationen an nichtadsorbierenden Polymer. Links: $0$ g/l, Mitte: $3$ g/l, Rechts: $10$ g/l PEO ( $M_w = 20$ kDa). . . . .	48



4.16	Bestimmte Partikelvolumenbrüche der fluiden Phase $\phi_{fluid}$ und der kristallinen Phase $\phi_{crystal}$ als Funktion der Polymerkonzentration $c_p$ der Dispersion S1 bei den Ausgangsvolumenbrüchen von $\phi = 0.45$ (a), 0.52 (b) und 0.54 (c). In (b) und (c) ist zusätzlich der durch Lichtstreuung ermittelte Volumenbruch $\phi_{crystal}^{Bragg}$ der kristallinen Phase dargestellt. . . . .	51
4.17	<b>Links:</b> Plateaumodul $G_0$ als Funktion des ermittelten Volumenbruchs $\phi_{crystal}$ in der kristallinen Phase. Die rote Linie stellt bisher veröffentlichte Experimente [17] und Simulationen [102] für Harte-Kugel-Systeme dar. <b>Rechts:</b> Reduziertes Plateaumodul $G_0 a^3 / k_B T (\phi_{max} / \phi_{crystal} - 1)^2$ als Funktion des Depletionspotentials $\Psi_{dep}$ . $\phi_{max}$ ist hier der maximale Volumenbruch eines hcp-Kristalls $\phi = 0.74$ . . . . .	52
4.18	<b>Links:</b> Blick durch das Okular (x-y Ebene) auf das Strömungsprofil der Dispersion S1 bei $\phi = 0.56$ und einer Scherrate $\dot{\gamma} \approx 20 \text{ s}^{-1}$ . <b>Rechts:</b> Entsprechendes Geschwindigkeitsprofil in z-Richtung. . . . .	53
4.19	Kristalle in einer Dispersion mit $\phi = 0.56$ bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. Links: Ohne PEO, Mitte: 2.8 g/l, Rechts: 5.6 g/l PEO . . . .	54
4.20	Unterschiedliche Kristallisation im Strömungskanal bei Zugabe von PEO. . .	54
4.21	Scheinbare Viskosität der Dispersion S1 als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ für unterschiedliche Plattenabstände bei einem Volumenbruch von $\phi = 0.63$ . Von links nach rechts: 0 g/l, 0.9 g/l, 2.8 g/l und 9.3 g/l PEO. . . . .	55
4.22	Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ der Dispersion S1 bei $\phi = 0.61$ und $c_p = 0$ (schwarz), 3 (rot) und 10 (blau) g/l PEO. . . . .	56
4.23	Low-shear Viskosität bei $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ als Funktion der Polymerkonzentration $c_p$ für zwei verschiedene Molekulargewichte ( $M_w = 20$ und 35 kDa) bei einem konstanten Volumenbruch von 0.61. Die gepunktete Linien dienen zur Führung des Auges. . . . .	57
4.24	<b>Links:</b> Relative Viskosität der Dispersion S2 bei einem konstanten Volumenbruch von $\phi = 0.59$ und steigender Polymerkonzentration PEO ( $M_w = 20$ kDa): 0 g/l (schwarz), 5 g/l (rot), 14 g/l (lila) und 16 g/l (grün). <b>Rechts:</b> Relative Viskosität der Dispersion S2 als Funktion der zugegebenen Polymerkonzentration bei $\phi = 0.58$ (offene Kreise), 0.59 (offene Rauten) und 0.61 (gefüllte Quadrate) bei einer konstanten Scherrate von $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ . . .	58

4.25	Speicher- und Verlustmodul $G'$ und $G''$ als Funktion der Kreisfrequenz $\omega$ der Dispersion S2 bei einem konstanten Volumenbruch $\phi = 0.59$ und steigender Polymerkonzentration: 0 g/l (schwarz), 5 g/l (rot), 14 g/l (lila) und 16 g/l (grün). . . . .	59
4.26	Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilungen als Funktion der Zeit $\tau$ und die entsprechenden Steigungsverteilungen bei $\tau = 1$ s der Dispersion S2 bei einem konstanten Volumenbruch von $\phi = 0.59$ und steigendem Polymergehalt von links nach rechts: 0 g/l, 5 g/l, 14 g/l und 16 g/l. . . . .	60
4.27	<b>Links:</b> Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilung der Dispersion S2 bei $\phi = 0.61$ und $c_p = 16$ g/l. <b>Rechts:</b> Dazugehörige Steigungsverteilung bei $\tau = 1$ s. . . . .	61
4.28	Voronoi Diagramm der Dispersion S2 bei einem Volumenbruch $\phi = 0.59$ und steigender Polymerkonzentration von 0 g/l, 5 g/l, 14 g/l und 16 g/l. Ganz rechts: $\phi = 0.61$ und 16 g/l PEO. . . . .	62
4.29	<b>Links:</b> $\alpha$ Parameter gegen die Polymerkonzentration $c_p$ bei den Volumenbrüchen $\phi = 0.58$ (offener Kreise), 0.59 (offene Rauten) und 0.61 (gefüllte Quadrate) <b>Rechts:</b> Abhängigkeit des $\alpha$ -Parameters vom Volumenbruch $\phi$ bei $\tau = 0.5$ s for $c_p = 0$ g/l (rot) und 5 g/l (schwarz). . . . .	63
4.30	<b>Links:</b> Viskosität als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ des Mikrogels mit 1 g/l (schwarz), 7 g/l (rot) und 13.65 g/l (blau) nichtadsorbierenden Polymers. <b>Rechts:</b> Korrespondierende oszillatorische Schwingungsmessung des Mikrogels. . . . .	64
4.31	Auf die Partikelgröße normierte MSDs der Mikrogel Dispersion mit links 1 g/l, mitte 7 g/l. und rechts: 13.65 g/l nichtsorbierenden Polymers. Die Breite der Verteilung $x_{90}/x_{10}$ gemittelt über des MSD-Wert zum kleinsten Zeitschritt beträgt links: 8.9, mitte: 0.5, rechts: 0.9. . . . .	65
4.32	Steigungsverteilung und Voronoi Diagramm für das repulsives Glas (links), die verflüssigte Probe (mitte) und das attraktives Glas (rechts) der Mikrogel Dispersion. . . . .	66
4.33	$\alpha$ -Parameter in Abhängigkeit des Zeitintervalls $\tau$ der Mikrogeldispersion. Die schwarzen Rechtecke entsprechen der repulsiven Dispersion, die roten Kreise der verflüssigten und die schwarzen Rauten der attraktiven Dispersion. . . . .	67
4.34	Ermittelte Strömungsgeschwindigkeiten bei eingestellten Scherraten von 0.4 (oben), 1 (mitte) und $10 \text{ s}^{-1}$ (unten) der Mikrogele im repulsiven (links), verflüssigten (mitte) und attraktiven (rechts) Glaszustand. . . . .	68

4.35	Strömungsprofile unter Berücksichtigung der Wandgleitgeschwindigkeit $v_s$ der repulsiven (links), verflüssigten (mitte) und attraktiven (rechts) Mikrogele dispersion bei vorgegebener Wandschergeschwindigkeit von $0.4 \text{ s}^{-1}$ (schwarz), $1 \text{ s}^{-1}$ (rot) und $10 \text{ s}^{-1}$ (blau). Zusätzlich ist hier zum Vergleich in schwarz das jeweils entsprechende parabolische Strömungsprofil einer newtonschen Flüssigkeit bei der jeweiligen Wandschergeschwindigkeit dargestellt. . . . .	71
4.36	Ermittelte und gleitkorrigierte Strömungsgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Tiefen des Strömungskanals. Links: repulsive, Mitte: verflüssigt, Rechts: attraktive Mikrogele dispersion bei einer eingestellten Wandscherrate von $1 \text{ s}^{-1}$ (oben) und $10 \text{ s}^{-1}$ (unten). Als Linie dargestellt ist die Fitfunktion nach Worthoff [115] mit den Fitparametern, welche aus makrorheologischen Messungen ermittelt wurden. Die gestrichelte Linie im repulsiven Glas bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ stellt das parabolische Strömungsprofil einer newtonschen Flüssigkeit dar. . . . .	73
4.37	Viskositätsverlauf der Dispersion S3 bei einem Volumenbruch von $\phi = 0.6$ und Zugabe unterschiedlicher Molekulargewichte: 4 kDa (links), 20 kDa (mitte) und 35 kDa (rechts). Polymerkonzentrationen von 0 g/l (Quadrate), 2 g/l (Kreise), 5 g/l (Dreieck nach oben), 10 g/l (Dreieck nach unten), 14 g/l (Dreieck nach links) und 20 g/l (Sechseck) wurden untersucht. Die offenen Symbole stellen Messungen von niedrigen zu hohen Scherraten dar, während die geschlossenen Symbole beim Übergang von hohen zu niedrigen Scherraten ermittelt wurden. . . . .	77
4.38	Auf die Partikelgröße normierte MSDs Verteilungen und Voronoi-Diagramme ( $\tau = 0.5 \text{ s}$ ) der Dispersion S3 bei $\phi = 0.6$ und steigender Polymerkonzentration von links nach rechts: 0 g/l, 2 g/l, 5 g/l, 8 g/l und 10 g/l. Eingesetztes Molekulargewicht: 35 kDa. . . . .	78

## Literaturverzeichnis

- [1] Emanuela Zaccarelli. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32):323101, 2007.
- [2] Klaus Schätzel and Bruce J. Ackerson. Observation of density fluctuations. *Physical Review Letters*, 68(3):337–340, 1992.
- [3] Gary L Hunter and Eric R Weeks. The physics of the colloidal glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 75(6):066501, 2012.
- [4] HJ Walls, S Brett Caines, Angelica M Sanchez, and Saad A Khan. Yield stress and wall slip phenomena in colloidal silica gels. *Journal of Rheology (1978-present)*, 47(4):847–868, 2003.
- [5] P Ballesta, G Petekidis, L Isa, WCK Poon, and R Besseling. Wall slip and flow of concentrated hard-sphere colloidal suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 56(5):1005–1037, 2012.
- [6] Hans M Wyss, Daniel L Blair, Jeffrey F Morris, Howard A Stone, and David A Weitz. Mechanism for clogging of microchannels. *Physical review E*, 74(6):061402, 2006.
- [7] F. Sciortino and P. Tartaglia. Glassy colloidal systems. *Advances in Physics*, 54(6-7):471–524, 2005.
- [8] W W Wood and J D Jacobson. Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation of State of Hard Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5), 1957.
- [9] William G Hoover and Francis H Ree. Use of Computer Experiments to Locate the Melting Transition and Calculate the Entropy in the Solid Phase. *The Journal of Chemical Physics*, 47(12), 1967.

- [10] Hartmut Löwen, Thomas Palberg, and Rolf Simon. Dynamical criterion for freezing of colloidal liquids. *Physical Review Letters*, 70(10):1557–1560, 1993.
- [11] Dominic Roehm, Stefan Kesselheim, and Axel Arnold. Hydrodynamic interactions slow down crystallization of soft colloids. *Soft matter*, 10(30):5503–9, 2014.
- [12] J Mewis and N J Wagner. *Colloidal suspension rheology*. Cambridge University Press, 2011.
- [13] W. K. Kegel. Direct Observation of Dynamical Heterogeneities in Colloidal Hard-Sphere Suspensions. *Science*, 287(5451):290–293, 2000.
- [14] E. R. Weeks. Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition. *Science*, 287(5453):627–631, 2000.
- [15] Xiang Cheng, Jonathan H McCoy, Jacob N Israelachvili, and Itai Cohen. Imaging the microscopic structure of shear thinning and thickening colloidal suspensions. *Science (New York, N.Y.)*, 333(6047):1276–9, 2011.
- [16] A. D. Dinsmore, Eric R. Weeks, Vikram Prasad, Andrew C. Levitt, and D. A. Weitz. Three-dimensional confocal microscopy of colloids. *Applied optics*, 40(24):4152–9, 2001.
- [17] See-Eng E Phan, Min Li, William B Russel, Jixiang Zhu, Paul M Chaikin, and Chris T Lant. Linear viscoelasticity of hard sphere colloidal crystals from resonance detected with dynamic light scattering. *Physical Review E*, 60(2):1988–1998, 1999.
- [18] Juan F. Galisteo-Lopez, Marta Ibisate, Riccardo Sapienza, Luis S. Froufe-Perez, Alvaro Blanco, and Cefe Lopez. Self-assembled photonic structures, 2011.
- [19] Sean Wong, Vladimir Kitaev, and Geoffrey A. Ozin. Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50):15589–15598, 2003.
- [20] RJ Farris. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. *Transactions of the Society of Rheology (1957-1977)*, 12(2):281–301, 1968.
- [21] Burkhardt Dames, Ron Bradley Morrison, and Norbert Willenbacher. An empirical model predicting the viscosity of highly concentrated, bimodal dispersions with colloidal interactions. *Rheologica Acta*, 40(5):434–440, 2001.

- [22] HNW Lekkerkerker, WC-K Poon, PN Pusey, A Stroobants, and PB Warren. Phase behaviour of colloid+ polymer mixtures. *EPL (Europhysics Letters)*, 20(6):559, 1992.
- [23] WCK Poon. The physics of a model colloid–polymer mixture. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(33):R859, 2002.
- [24] S. Asakura and F. Oosawa. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules. *Journal of Polymer Science*, 33(126):183–192, 1958.
- [25] L Fabbian, W Götze, F Sciortino, P Tartaglia, and F Thiery. Ideal glass-glass transitions and logarithmic decay of correlations in a simple system. *Physical Review E*, 59(2):R1347–R1350, 1998.
- [26] L Fabbian, W Götze, F Sciortino, P Tartaglia, and F Thiery. Erratum: Ideal glass-glass transitions and logarithmic decay of correlations in a simple system [Phys. Rev. E **59**, R1347 (1999)]. *Phys. Rev. E*, 60(2):2430, aug 1999.
- [27] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th Voigtmann, and E. Zaccarelli. Higher-order glass-transition singularities in colloidal systems with attractive interactions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 63(1 II):1–17, 2001.
- [28] K N Pham, A M Puertas, J Bergenholtz, S U Egelhaaf, A Moussaïd, P N Pusey, A B Schofield, M E Cates, M Fuchs, and W C K Poon. Multiple glassy states in a simple model system. *Science*, 296(5565):104–106, 2002.
- [29] KN Pham, SU Egelhaaf, PN Pusey, and Wilson CK Poon. Glasses in hard spheres with short-range attraction. *Physical Review E*, 69(1):011503, 2004.
- [30] Thomas Eckert and Eckhard Bartsch. Re-entrant glass transition in a colloid-polymer mixture with depletion attractions. *Physical review letters*, 89(12):125701, 2002.
- [31] Norbert Willenbacher, Jan S. Vesaratchanon, Otilie Thorwarth, and Eckhard Bartsch. An alternative route to highly concentrated, freely flowing colloidal dispersions. *Soft Matter*, 7(12):5777, 2011.
- [32] S M Ilett, A Orrock, W C K Poon, and P N Pusey. Phase behavior of a model colloid-polymer mixture. *Physical Review E*, 51(2):1344–1352, 1995.

- [33] PN Pusey, W Van Meegen, SM Underwood, P Bartlett, and RH Ottewill. Colloidal fluids, crystals and glasses. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 176(1):16–27, 1991.
- [34] AP Gast, CK Hall, and WB Russel. Polymer-induced phase separations in non-aqueous colloidal suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 96(1):251–267, 1983.
- [35] WCK Poon, PN Pusey, A Orrock, SM Ilett, MK Semmler, and S Erbit. An experimental study of a model colloid-polymer mixture exhibiting colloidal gas, liquid and crystal phases. In *Trends in Colloid and Interface Science VIII*, pages 80–84. Springer, 1994.
- [36] P N Pusey, W C K Poon, S M Ilett, and P Bartlett. Phase behaviour and structure of colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(23A):A29, 1994.
- [37] Andreas Stipp, Hans-Joachim Schöpe, Thomas Palberg, Thomas Eckert, Ralf Biehl, and Eckhard Bartsch. Optical experiments on a crystallizing hard-sphere polymer mixture at coexistence. *Phys. Rev. E*, 81:051401, May 2010.
- [38] Richard Beyer, Sara Iacopini, Thomas Palberg, and Hans Joachim Schöpe. Polymer induced changes of the crystallization scenario in suspensions of hard sphere like microgel particles. *The Journal of chemical physics*, 136(23):234906, 2012.
- [39] Thomas Palberg, Andreas Stipp, and Eckhard Bartsch. Unusual crystallization kinetics in a hard sphere colloid-polymer mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 102:038302, Jan 2009.
- [40] PD Kaplan, JL Rouke, AG Yodh, and DJ Pine. Entropically driven surface phase separation in binary colloidal mixtures. *Physical Review Letters*, 72(4):582, 1994.
- [41] Julie Goyon, Annie Colin, and Lydéric Bocquet. How does a soft glassy material flow: finite size effects, non local rheology, and flow cooperativity. *Soft Matter*, 6(12):2668–2678, 2010.
- [42] Ph Coussot, JS Raynaud, F Bertrand, P Moucheron, JP Guilbaud, HT Huynh, S Jarny, and D Lesueur. Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. *Physical review letters*, 88(21):218301, 2002.

- [43] Fathollah Varnik, L Bocquet, J-L Barrat, and L Berthier. Shear localization in a model glass. *Physical review letters*, 90(9):095702, 2003.
- [44] Lucio Isa, Rut Besseling, and Wilson CK Poon. Shear zones and wall slip in the capillary flow of concentrated colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, 98(19):198305, 2007.
- [45] Jyoti R Seth, Clémentine Locatelli-Champagne, Fabrice Monti, Roger T Bonnecaze, and Michel Cloitre. How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? *Soft Matter*, 8(1):140–148, 2012.
- [46] Rahul Pandey and Jacinta C Conrad. Effects of attraction strength on microchannel flow of colloid–polymer depletion mixtures. *Soft Matter*, 8(41):10695–10703, 2012.
- [47] PA Smith, G Petekidis, SU Egelhaaf, and WCK Poon. Yielding and crystallization of colloidal gels under oscillatory shear. *Physical Review E*, 76(4):041402, 2007.
- [48] Gerhard Lagaly, Oliver Schulz, and Ralf Zimehl. *Dispersionen und Emulsionen - Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff-Verlag Heidelberg, 1997.
- [49] A. Einstein. über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [50] J. D. Bernal. The bakerian lecture, 1962. the structure of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 280(1382):299–322, 1964.
- [51] Hartmut Löwen. *Statistical Physics and Spatial Statistics: The Art of Analyzing and Modeling Spatial Structures and Pattern Formation*, chapter Fun with Hard Spheres, pages 295–331. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [52] B J Alder and T E Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5), 1957.
- [53] Andrea J Liu and Sidney R Nagel. Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more. *Nature*, 396(6706):21–22, 1998.



- [54] P. N. Pusey and W van Megen. Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320(6060):340–342, 1986.
- [55] S.M. Peker, S. Helvaci, H.B. Yener, B. Ikizler, and A. Alparslan. Motion of particles in fluids. In *Solid-Liquid Two Phase Flow*, pages 245 – 289. Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [56] J. Gregory. Polymers at interfaces. *Polymer International*, 36(1):102–102, 1995.
- [57] Henk N.W. Lekkerkerker and Remco Tuinier. *Colloids and the Depletion Interaction*. Springer Netherlands, 1 edition, 2011.
- [58] H. C. Hamaker. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4:1058–1072, October 1937.
- [59] William Bailey Russel, Dudley Albert Saville, and William Raymond Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge university press, 1992.
- [60] A. Vrij. Polymers at Interfaces and the Interactions in Colloidal Dispersions. *Pure and Applied Chemistry*, 48(4):471–483, 1976.
- [61] A. Einstein. Zur theorie der brownschen bewegung. *Annalen der Physik*, 324(2):371–381, 1906.
- [62] Samuel H Maron and Percy E Pierce. Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. *Journal of colloid science*, 11(1):80–95, 1956.
- [63] D Quemada. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle I . Viscosity-concentration relationship. *Rheology*, 94(1):82–94, 1977.
- [64] Irvin M. Krieger and Thomas J. Dougherty. A mechanism for non newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of The Society of Rheology*, 3(1):137–152, 1959.
- [65] J.P. Hansen, J. Zinn-Justin, and D. Levesque. *Liquids, Freezing and Glass Transition: Les Houches Session 51., 3-28 Juillet 1989*. Les Houches. North Holland, 1991.

- [66] David R Foss and John F Brady. Structure, diffusion and rheology of brownian suspensions by stokesian dynamics simulation. *Journal of Fluid Mechanics*, 407:167–200, 2000.
- [67] P N Pusey, W C K Poon, S M Ilett, and P Bartlett. Phase behaviour and structure of colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(23A):A29, 1994.
- [68] Wolfgang Götze and Thomas Voigtmann. Statistische physik: Ideale glasübergänge: Die modenkopplungstheorie beschreibt die dynamik glasbildender systeme. *Physik Journal*, 57(4):41–47, 2001.
- [69] J. Bergenholtz and M. Fuchs. Nonergodicity transitions in colloidal suspensions with attractive interactions. *Physical Review E*, 59:5706, 1999.
- [70] E Bartsch, T Eckert, C Pies, and H Sillescu. The effect of free polymer on the glass transition dynamics of microgel colloids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310(1):802–811, 2002.
- [71] T Eckert and E Bartsch. The effect of free polymer on the interactions and the glass transition dynamics of microgel colloids. *Faraday Discussions*, 123:51–64; discussion 75–97, 419–421, 2003.
- [72] Francesco Sciortino. Disordered materials: One liquid, two glasses. *Nature materials*, 1(3):145–146, 2002.
- [73] M. Pahl, W. Gleißle, and H.M. Laun. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, 1991.
- [74] T.G. Mezger. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. Coatings Compendien. Vincentz Network, 2006.
- [75] Thomas Moschakis. Microrheology and particle tracking in food gels and emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18(4):311 – 323, 2013.
- [76] William Thielićke and Eize Stamhuis. Pivlab–towards user-friendly, affordable and accurate digital particle image velocimetry in matlab. *Journal of Open Research Software*, 2(1), 2014.
- [77] Afshin Goharzadeh and Arman Molki. Measurement of fluid velocity development behind a circular cylinder using particle image velocimetry (piv). *European Journal of Physics*, 36(1):015001, 2015.

- [78] Markus Raffel, editor. *Particle image velocimetry : a practical guide; with ... 42 tables*. Springer, Berlin, 2. ed. edition, 2007.
- [79] John M Ziman. *Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems*. CUP Archive, 1979.
- [80] W. Härtl. *Untersuchung der statischen und dynamischen Eigenschaften von kolloidalen Dispersionen durch statische Lichtstreuung und Photonenkorrelationsspektroskopie*. 1985.
- [81] Richard Beyer. *Dissertation*. 2016.
- [82] Dieter Meschede. *Gerthsen physik*, 2010.
- [83] Hans Joachim Schöpe and Patrick Wette. Seed- and wall-induced heterogeneous nucleation in charged colloidal model systems under microgravity. *Phys. Rev. E*, 83:051405, May 2011.
- [84] H.J. Schöpe. *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*. 2000.
- [85] Hans-Joachim Schöpe and Thomas Palberg. A multipurpose instrument to measure the vitreous properties of charged colloidal solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(1):149 – 161, 2001.
- [86] A. Kowalczyk, C. Oelschlaeger, and N. Willenbacher. Visualization of micro-scale inhomogeneities in acrylic thickener solutions: A multiple particle tracking study. *Polymer (United Kingdom)*, 58:170–179, 2015.
- [87] Anne Kowalczyk, Claude Oelschlaeger, and Norbert Willenbacher. Tracking errors in 2D multiple particle tracking microrheology. *Measurement Science and Technology*, 26(1):15302, 2015.
- [88] C Oelschlaeger, N Willenbacher, and S Naser. Multiple-particle tracking (mpt) measurements of heterogeneities in acrylic thickener solutions. In *Surface and Interfacial Forces—From Fundamentals to Applications*, pages 74–79. Springer, 2008.
- [89] Anne Kowalczyk, Claude Oelschlaeger, and Norbert Willenbacher. Tracking errors in 2d multiple particle tracking microrheology. *Measurement Science and Technology*, 26(1):015302, 2014.

- [90] John C Crocker and David G Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of colloid and interface science*, 179(1):298–310, 1996.
- [91] Clara Weis, Irene Natalia, and Norbert Willenbacher. Effect of weak attractive interactions on flow behavior of highly concentrated crystalline suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 58(5):1583–1597, 2014.
- [92] L. G. Wilson, A. W. Harrison, A. B. Schofield, J. Arlt, and W. C K Poon. Passive and active microrheology of hard-sphere colloids. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(12):3806–3812, 2009.
- [93] a. J. C. Ladd. Hydrodynamic transport coefficients of random dispersions of hard spheres. *The Journal of chemical physics*, 93(5):3484–3494, 1990.
- [94] Todd M. Squires and John F. Brady. A simple paradigm for active and nonlinear microrheology. *Physics of Fluids*, 17(7):1–21, 2005.
- [95] Aditya S. Khair and John F. Brady. Single particle motion in colloidal dispersions: a simple model for active and nonlinear microrheology. *Journal of Fluid Mechanics*, 557:73, 2006.
- [96] W. van Meegen and S. M. Underwood. Glass transition in colloidal hard spheres: Mode-coupling theory analysis. *Phys. Rev. Lett.*, 70:2766–2769, May 1993.
- [97] M. Fuchs, W. Götze, and M. R. Mayr. Asymptotic laws for tagged-particle motion in glassy systems. *Phys. Rev. E*, 58:3384–3399, Sep 1998.
- [98] Zhiyong Meng, Jae Kyu Cho, Stella Debord, Victor Breedveld, and L. Andrew Lyon. Crystallization behavior of soft, attractive microgels. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(25):6992–6997, 2007.
- [99] Yeng-Long Chen and Kenneth S Schweizer. Microscopic theory of gelation and elasticity in polymer–particle suspensions. *The Journal of chemical physics*, 120(15):7212–7222, 2004.
- [100] Peter J Lu, Emanuela Zaccarelli, Fabio Ciulla, Andrew B Schofield, Francesco Sciortino, and David a Weitz. Gelation of particles with short-range attraction. *Nature*, 453(7194):499–503, 2008.

- [101] Roseanna N Zia, Benjamin J Landrum, and William B Russel. A micro-mechanical study of coarsening and rheology of colloidal gels: Cage building, cage hopping, and Smoluchowski's ratchet. *Journal of Rheology*, 58(5):1121–1157, 2014.
- [102] Daan Frenkel and Anthony J C Ladd. Elastic constants of hard-sphere crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 59(10):1169, sep 1987.
- [103] A Imhof, A Van Blaaderen, and JKG Dhont. Shear melting of colloidal crystals of charged spheres studied with rheology and polarizing microscopy. *Langmuir*, 10(10):3477–3484, 1994.
- [104] Jochen Zausch, Peter Virnau, Kurt Binder, Jürgen Horbach, and Richard L Vink. Statics and dynamics of colloid-polymer mixtures near their critical point of phase separation: A computer simulation study of a continuous asakura–oosawa model. *The Journal of chemical physics*, 130(6):064906, 2009.
- [105] Kurt F Seefeldt and Michael J Solomon. Self-diffusion in dilute colloidal suspensions with attractive potential interactions. *Physical Review E*, 67(5):050402, 2003.
- [106] AD Dinsmore, PB Warren, WCK Poon, and AG Yodh. Fluid-solid transitions on walls in binary hard-sphere mixtures. *EPL (Europhysics Letters)*, 40(3):337, 1997.
- [107] Philippe Gondret and Luc Petit. Dynamic viscosity of macroscopic suspensions of bimodal sized solid spheres. *Journal of Rheology (1978-present)*, 41(6):1261–1274, 1997.
- [108] H. Henning Winter and Francois Chambon. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 30(2):367–382, 1986.
- [109] Emanuela Zaccarelli and Wilson C. K. Poon. Colloidal glasses and gels: The interplay of bonding and caging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(36):15203–15208, 2009.
- [110] Thibaut Divoux, David Tamarii, Catherine Barentin, and Sébastien Manneville. Transient shear banding in a simple yield stress fluid. *Physical review letters*, 104(20):208301, 2010.
- [111] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, and P. Coussot. Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 48(8):831–844, 2009.

- [112] S Ghosh, D van den Ende, F Mugele, and MHG Duits. Apparent wall-slip of colloidal hard-sphere suspensions in microchannel flow. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 491:50–56, 2016.
- [113] J Goyon, A Colin, G Ovarlez, A Ajdari, and L Bocquet. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200):84–87, 2008.
- [114] Kerstin N Nordstrom, E Verneuil, PE Arratia, Anindita Basu, Zheng Zhang, Arjun G Yodh, Jerry P Gollub, and Douglas J Durian. Microfluidic rheology of soft colloids above and below jamming. *Physical review letters*, 105(17):175701, 2010.
- [115] R. Worthoff. *Technische Rheologie: in Beispielen und Berechnungen*. Wiley-VCH, 2013.
- [116] Yang Jun Kang, Eunseop Yeom, Eunseok Seo, and Sang-Joon Lee. Bubble-free and pulse-free fluid delivery into microfluidic devices. *Biomicrofluidics*, 8(1):014102, 2014.
- [117] Bor-han Chueh, Dongeun Huh, Christina R Kyrtos, Timothée Houssin, Nobuyuki Futai, and Shuichi Takayama. Leakage-free bonding of porous membranes into layered microfluidic array systems. *Analytical chemistry*, 79(9):3504–3508, 2007.
- [118] P Coussot. Rheophysics of pastes: a review of microscopic modelling approaches. *Soft Matter*, 3(5):528–540, 2007.
- [119] Konraad Dullaert and Jan Mewis. Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow. *Journal of Rheology*, 49(6):1213–1230, 2005.
- [120] J. D’Haene, P. and Mewis. Rheological characterization of bimodal colloidal dispersions. *Rheologica Acta*, 33(3):165–174, 1994.
- [121] Richard D Sudduth. A generalized model to predict the viscosity of solutions with suspended particles. iii. effects of particle interaction and particle size distribution. *Journal of applied polymer science*, 50(1):123–147, 1993.
- [122] Andrew P Shapiro and Ronald F Probstein. Random packings of spheres and fluidity limits of monodisperse and bidisperse suspensions. *Physical review letters*, 68(9):1422, 1992.