

Thermosensitive Polymer-Dispersionen: Synthese, Struktur und Dynamik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemikerin
Ines Deike
aus Bad Harzburg

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ballauff
2. Gutachter: Prof. Dr. M. M. Kappes

Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis Mai 2001 am Polymer-Institut der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Matthias Ballauff danke ich für die interessante Themenstellung, für wertvolle Diskussionen und Anregungen sowie den gewährten wissenschaftlichen Freiraum. Vielen Dank auch für die Ermöglichung des Aufenthalts in den USA.

Allen Mitgliedern und Ehemaligen des Polymer-Institutes gilt mein Dank für die herzliche Aufnahme, das gute Arbeitsklima gepaart mit ständiger Hilfsbereitschaft bei fachlichen Frage und allen sonstigen Problemen, insbesondere beim Verständnis der süddeutschen Sprache und Gebräuche. Ganz besonderer Dank gilt dabei dem Arbeitskreis Rehahn, auch wenn er sich auf halber Strecke nach Darmstadt und Aachen davon gemacht hat.

Bei Axel Weiss möchte ich mich für die wertvollen Diskussionen und Anregungen während der gesamten Promotion bedanken; besonders dafür, daß er auch in der Kneipe nicht vor fachlichen Gesprächen zurückschreckt.

Sabine Rosenfeldt, Nico Dingenouts und Sabine Seelenmeyer gilt mein Dank für die SAXS- und SANS-Messungen, deren Auswertung und die Bereitschaft, das Verständnisproblem zwischen Physikern und Chemikern zu überwinden.

Frau Krzysewski, Frau Hörig und Herrn Arbogast danke ich für die Unterstützung bei der Kapillarviskosimetrie, der Turbidimetrie und der Tensiometrie. Herrn Horvath gilt mein Dank für stete Diskussionsbereitschaft. Herrn Kühn danke ich für die Herstellung der Ultrafiltrationszellen.

Herrn Fotouhi danke ich für die geduldige Einführung am Elektronenmikroskop. Jochen Wagner aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Schimmel gilt mein Dank für die AFM-

Aufnahmen. Markus Stieger vom Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel möchte ich für die stete Bereitschaft zur Diskussion über rheologische Probleme danken. Norbert Willenbacher danke ich für die Möglichkeit zur Messung der Hochfrequenzrheologie und für die Unterstützung bei der Diskussion der Daten.

Prof. H. Winter und seiner Frau danke ich für die herzliche Aufnahme in Amherst, sowie die Möglichkeit am PSE Messungen durchführen zu können. Auch für die Betreuung durch Roland Horst möchte ich mich bedanken.

Den fleißigen und kritischen Korrekturlesern Carmen Gruber, Ulrich Fehrenbacher, Birgit Guillaume und Alexander Wittemann gilt mein besonderer Dank. Alexander hat zudem durch seine akkurate Arbeit während des Vertiefungspraktikums diese Arbeit ein gutes Stück voran gebracht.

Jürgen Blaul danke ich dafür, daß er immer da war, egal ob der Rechner Probleme machte oder die Kehle trocken war.

Kathrin, Frank, Stephan, Peter und Pit danke ich für die Zuflucht in Clausthal und dafür, daß wir immer noch Kontakt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, weil sie mir das Studium ermöglicht haben und mich jederzeit unterstützt haben und natürlich Klaas, weil er alles gelesen hat, sich alles angehört hat und einfach immer da war.

Der BASF AG und dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Bereitstellung des Stipendiums zur Förderung von wissenschaftlichem Nachwuchs.

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Teilchenwechselwirkungen in Dispersionen.....	5
2.2	Struktur in kolloidalen Systemen	8
2.3	Gele	13
2.4	Rheologie	16
2.4.1	Scherexperimente	16
2.4.2	Hochfrequenzrheologie	20
2.4.3	Kapillarviskosimetrie	24
2.5	SAXS und SANS an Gelen	26
2.6	Turbidimetrie.....	29
3	Dispersionen mit PS-Kern und PNIPA-Schale	33
3.1	Synthese der Kern-Schale-Teilchen	33
3.2	Charakterisierung der Kern-Schale-Teilchen.....	37
3.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	38
3.2.2	Scheibenzentrifuge (DCP)	39
3.2.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	41
3.3	Temperaturabhängige Messungen	44
3.3.1	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	44
3.3.2	Kapillarviskosimetrie	46
3.3.3	Hochfrequenzrheologie	50
3.3.4	Scherexperimente	56
3.3.5	SAXS und SANS	63
4	UV-sensitive Systeme	70
4.1	Synthese von Makrogelen mit TPLC	71
4.2	Synthese von Kern-Schale-Teilchen mit TPLC.....	73
5	Flockung von Dispersionen mittels Basensol U243 [®]	77

5.1	Charakterisierung des Basensols.....	78
5.2	Synthese und Charakterisierung von Modelldispersionen.....	83
5.3	Verhalten der Dispersionen bei Zugabe von Basensol	89
5.4	Untersuchungen zur Adsorption von Basensol auf der Teilchenoberfläche....	90
5.4.1	Tensiometrische Titrations.....	90
5.4.2	Untersuchungen mittels SAXS	92
5.4.3	Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers	98
5.5	Temperaturabhängige Messungen	100
5.6	Untersuchungen zur Redispergierbarkeit.....	104
5.7	Turbidimetrische Untersuchungen.....	105
6	Zusammenfassung.....	116
7	Experimenteller Teil.....	119
7.1	Chemikalien	119
7.2	PS/PNIPA-Dispersionen	119
7.2.1	Synthese der Kern-Dispersion.....	119
7.3	Saatpolymerisation zur Darstellung der Kern-Schale-Dispersionen.....	120
7.4	UV-sensitive Systeme	121
7.4.1	Synthese des Farbstoffes TPLC	121
7.4.2	Synthese von Makrogelen mit TPLC.....	123
7.4.3	Synthese von Kern-Schale-Dispersionen mit TPLC.....	123
7.5	PS-Modelldispersionen	124
7.5.1	PS-Dispersion mit SDS (PS1).....	124
7.5.2	Ungeladene PS-Dispersion (PS2)	125
7.5.3	PS-Dispersion mit Polystyrolsulfonat	125
8	Geräte und Untersuchungsmethoden	127
8.1	Bestimmung des Feststoffgehaltes.....	127
8.2	Reinigung der Dispersionen.....	127
8.3	Scheibenzentrife (DCP)	129

8.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	130
8.5	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	131
8.6	Rheologische Untersuchungen.....	132
8.7	SAXS und SANS	135
8.8	Flockung der Dispersionen mit Basensol U243 [®]	135
8.9	Konduktometrische Titration	136
8.10	Tensiometrische Titration	136
8.11	Turbidimetrie.....	136
8.12	Fehlerbetrachtung.....	138
9	Literaturverzeichnis.....	142
10	Anhang.....	148
10.1	Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ für ein Harte-Kugel-System im Rahmen der Percus-Yevick (PY)-Theorie.....	148
10.2	Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ im Rahmen der <i>random phase approximation</i> (RPA).....	149

1 Einleitung

Unter Dispersionen oder Latices versteht man kolloidale Polymerteilchen, die mittels Emulsionspolymerisation synthetisiert werden können [Candau und Ottewill 1990]. Durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen lassen sich dabei Teilchengrößen im Bereich von zehn bis zu einigen hundert Nanometern erzielen [Gilbert 1995]. Aufgrund der anwendungstechnischen Bedeutung dieser Systeme ist insbesondere die Untersuchung der Struktur und der Wechselwirkung dieser Teilchen von großem Interesse, da dadurch das Verhalten bei der Verarbeitung vorhergesagt werden kann. Dabei ist zu beachten, daß sich eine Änderung der Wechselwirkungen in den makroskopischen Eigenschaften der Dispersion, wie zum Beispiel der Viskoelastizität bemerkbar macht. Weiterhin ändert sich mit den Wechselwirkungen auch die Stabilität der Dispersionen, so daß es zu einer Ausflockung kommen kann.

Außer der technischen Anwendung sind Dispersionen insofern von Interesse, da sie als Modellsysteme für die kondensierte Materie betrachtet werden können. Dabei wird berücksichtigt, daß die Dispersionsteilchen sehr viel größer sind als die Moleküle des Dispersionsmediums, wodurch sich als Näherung das *one component model* (OCM) ergibt. Dieses Modell betrachtet die kolloidalen Partikel als diskrete Teilchen und das Dispersionsmedium als fluides Kontinuum. Somit können an Vielteilchensystemen eine Reihe von kooperativen Phänomenen (z. B. Phasenübergänge) studiert werden [Hansen und McDonald 1986].

Bei denen für diese Untersuchungen verwendeten Modell-Systeme handelt es sich meist um elektrostatisch stabilisierte Dispersionen, deren Wechselwirkungen über ein Harte-Kugel-Potential beschrieben werden können. Im Gegensatz dazu ist zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Teilchen mit adsorbierten oder chemisch gebundenen Polymerketten als Stabilisierung auf der Oberfläche die Annahme von komplexeren Modellen notwendig. Der Vorteil dieser sterisch stabilisierten Systeme liegt jedoch darin, daß je nach Struktur und Dicke der Polymerschicht der effektive Durchmesser und damit auch der effektive Volumenbruch der Dispersionen variiert werden kann.

Bei der Untersuchung der Teilchenwechselwirkungen besteht die Möglichkeit, das Gleichgewicht zwischen repulsiven und attraktiven Kräften zwischen den Teilchen durch äußere Parameter zu variieren. Bei elektrostatisch stabilisierten Teilchen kann dabei eine Änderung über die Ionenstärke im Dispersionsmedium erfolgen, während die

Wechselwirkungen von sterisch stabilisierten Teilchen von der Löslichkeit des Polymers abhängig sind.

Bei thermosensitiven Systemen erfolgt eine Variation der sterischen Stabilisierung der Teilchen über die Veränderung der Lösungsmittelgüte mit der Temperatur. Ein Teilbereich dieser Dispersionen sind Kern-Schale-Teilchen, wobei lediglich die auf dem Kern kovalent oder adsorptiv gebundene Schale ein temperaturabhängiges Verhalten zeigt. Die Schale besteht bei diesen Systemen aus einem Polymer mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur (*lower critical solution temperature* LCST). Dieses Polymer kann auf der Oberfläche entweder in Form von unverzweigten Polymerketten angebunden werden oder aber es erfolgt eine Vernetzung, so daß ein loses Netzwerk entsteht. Diese Netzwerke werden als temperatursensitive Gele bezeichnet, bei denen mit Variation der Temperatur ausgeprägte Volumenänderungen erzielt werden können (s. Abbildung 1.1). Je nach Vernetzungsgrad kann ein solches Gel im gequollenen Zustand aus bis zu 90 % Lösungsmittel bestehen. Bei Temperaturerhöhung erfolgt eine Schrumpfung des Gels, was zu einer kompakteren Struktur des Systems führt.

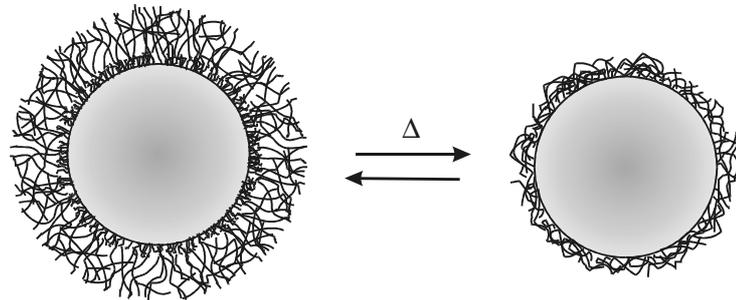


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Volumenübergangs von Kern-Schale-Teilchen.

Wird ein solches Netzwerk auf der Oberfläche von Kernteilchen fixiert, können die Eigenschaften dieser Dispersionen durch Temperaturänderung stark variiert werden. Das Quellen und Schrumpfen der Teilchen wirkt sich dabei zusätzlich auf den Volumenbruch aus. Dies macht sich zum Beispiel in einer drastischen Veränderung der rheologischen Eigenschaften bemerkbar. Weiterhin ändert sich die Struktur der Schale von einem lockeren Netzwerk mit einem diffusen Dichteprofil zu einer kompakten Schale, was einen Einfluß auf die Teilchenwechselwirkungen haben sollte. Da auch oberhalb des Phasenübergangs, d. h. im geschrumpften Zustand, in dem Netzwerk noch Lösungsmittelmoleküle gebunden sein

können, sind diese Systeme über einen weiten Temperaturbereich stabil. Im Gegensatz dazu kann bei unvernetzten Polymeren auf einer Kernoberfläche die Temperaturerhöhung zur Ausflockung der Dispersionen führen. Diese temperaturabhängige Ausflockung wird in der Industrie z. B. zur Beschichtung von Faservliesen benutzt. Allerdings sind die Mechanismen, die zur Ausflockung führen, noch nicht vollständig verstanden.

Eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften von Teilchen durch äußere Einwirkung zu verändern, besteht darin, in die bereits erwähnten Gele Moleküle einzubauen, die durch Bestrahlung mit UV-Licht in ihre Ionen zerfallen. Die so entstehenden Ionen verursachen innerhalb des Gels einen erhöhten osmotischen Druck, was zur Quellung der Gele führt. Erfolgt bei Abschalten der UV-Strahlung eine Rekombination der Ionen, sinkt der osmotische Druck und das Gel schrumpft auf das Anfangsvolumen zurück. Dieser Mechanismus ermöglicht somit die Änderung des Volumens und damit der Schalenstruktur und der Teilcheneigenschaften bei konstanter Temperatur.

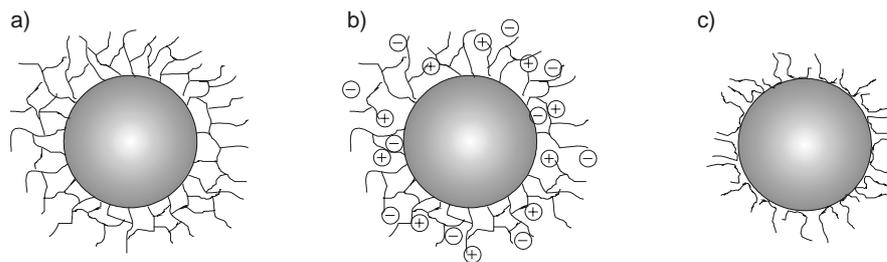


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der untersuchten Kern-Schale-Systeme.

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von wohldefinierten Kern-Schale-Teilchen, wobei der Aufbau der Schale folgendermaßen variiert werden sollte (s. Abbildung 1.2):

- a) Systeme aus einem Polystyrol(PS)-Kern und einer Schale aus vernetztem Poly-N-Isopropylacrylamid (PNIPA), wobei eine Variation des Vernetzungsgrades erfolgen sollte.
- b) Systeme aus einem PS-Kern mit einer Schale aus vernetztem PNIPA, wobei durch Einbau des Farbstoffes Triphenylleucocyanid (TPLC) eine UV-Sensitivität des Systems erzielt werden sollte.
- c) Systeme aus einem PS-Kern mit einer Schale aus dem adsorptiv gebundenen Blockcopolymer Basensol U243[®] bestehend aus Polyethylenoxid (PEO) und

Polypropylenoxid (PPO), welche eine temperaturabhängige Ausflockung zeigten.

Diese Systeme sollten in Hinblick auf die Morphologie und auf die temperaturabhängige Änderung der Teilchenabmessungen eingehend charakterisiert werden. Dabei galt es zu ermitteln, ob die Untersuchungen des hydrodynamischen Radius mittels der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und über die Messung der Viskosität einer Dispersion übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Um Aussagen über die innere Struktur der Schale zu erhalten, sollte die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) eingesetzt werden. Weiterhin war zu prüfen, inwiefern die unterschiedliche Struktur der Schale einen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften der Systeme hat. Dabei stand die mögliche Detektion eines Übergangs in Analogie zum Phasenübergang in atomaren Fluiden im Vordergrund. Zur Untersuchung der Teilchenwechselwirkungen in den synthetisierten Dispersionen standen als Methoden die Hochfrequenzrheologie und die Turbidimetrie zur Verfügung.

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen sollte ein Vergleich mit theoretischen Ansätzen erfolgen, wobei zu prüfen war, ob die Kern-Schale-Teilchen als Modell-Systeme geeignet sind.

2 Theorie

2.1 Teilchenwechselwirkungen in Dispersionen

Ein klassisches Modell für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen elektrostatisch stabilisierten Teilchen stellt das nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannte DLVO-Potential dar [Hunter 1989] (s. Abbildung 2.1). Es berücksichtigt die Van-der-Waals-Attraktion, die elektrostatische Abstoßung und die sehr kurzreichweitigen repulsiven Orbitalwechselwirkungen. Anzahl, Lage und Tiefe der auftretenden Minima werden hierbei von der relativen Größe der Teilbeiträge bestimmt.

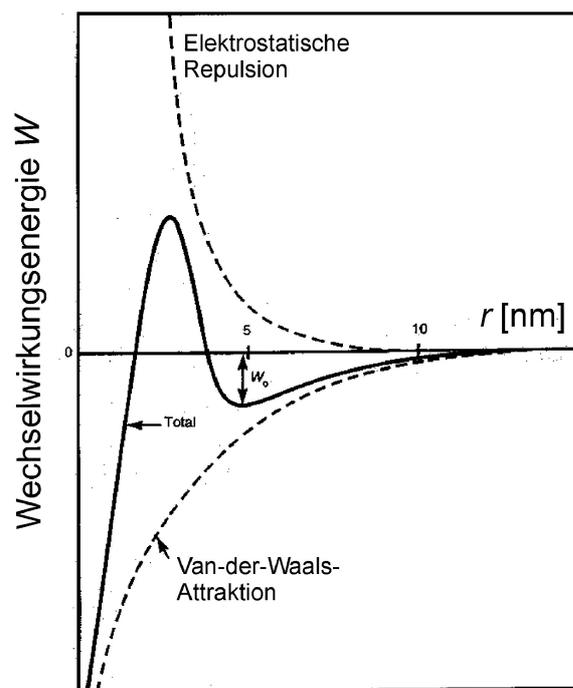


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Abstand r für elektrostatisch stabilisierte Teilchen (DLVO-Potential).

Dieser spezielle Fall zeigt, daß die Stabilität einer Dispersion in einem Zusammenspiel aus attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen begründet ist. Bei den attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Dispersionsteilchen, die zur Agglomeration führen, handelt es sich dabei meist um Van-der-Waals-Kräfte, deren Hauptteil von den London-Dispersions-

Wechselwirkungen herrühren. Diese Kräfte beruhen auf der Attraktion zwischen induzierten Dipolen, d. h. sie wirken zwischen geladenen und auch zwischen ungeladenen Teilchen.

Damit eine Dispersion stabil ist, müssen repulsive Wechselwirkungen den VdW-Kräften entgegenwirken. Bei Dispersionen wird dabei meist eine elektrostatische oder sterische Stabilisierung verwendet, wobei jedoch auch eine Kombination aus beiden möglich ist.

Die elektrostatische Repulsion beruht auf der Ausbildung einer Doppelschicht aus Gegenionen im Dispersionsmedium um eine geladenen Oberfläche. Bewegen sich nun zwei geladenen Oberflächen auf einander zu, so kommt es zu einer Überlappung der Doppelschichten, was zu einer Abstoßung der Gegenionen und damit zu repulsiven Kräften zwischen den Oberflächen führt. Diese Kräfte sind unter anderem von der Oberflächenladungsdichte und der Ionenstärke im Dispersionsmedium abhängig.

Zur sterischen Stabilisierung von kolloidalen Partikeln erfolgt eine kovalente oder adsorptive Bindung von Polymeren auf der Teilchenoberfläche. Nähern sich zwei mit einer Polymerschicht bedeckte Oberflächen einander, so erfahren sie eine Kraft, wenn die äußeren Polymersegmente überlappen. Durch Erhöhung der freien Energie beim Durchdringen bzw. bei der Kompression der Polymerschicht, kommt es zu einer repulsiven osmotischen Kraft [Israelachvili 1992]. Diese sterische Repulsion kann ebenso wie die elektrostatische Repulsion zur Stabilisierung von Latexteilchen herangezogen werden. Die Kräfte zwischen den Oberflächen hängen dabei von der Art des Polymers, dem Belegungsgrad auf der Teilchenoberfläche, der Art der Fixierung der Polymerketten und der Lösungsmittelgüte des Dispersionsmediums für das Polymer ab.

Je nach Berücksichtigung der Teilbeiträge können unterschiedliche Modell-Potentiale zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen angenommen werden. Die einfachste Form ist dabei das Harte-Kugel-Potential, für das lediglich repulsive Kräfte angenommen werden. Als Maß für die Repulsion wird dabei der effektive Durchmesser d_{eff} der Teilchen gewählt. Dieser Wert charakterisiert die minimale Entfernung, auf die sich zwei Teilchenmittelpunkte annähern können (s. Abbildung 2.2). Für geladene Teilchen ist dieser Abstand unter anderem von der Ionenstärke des Dispersionsmediums abhängig.

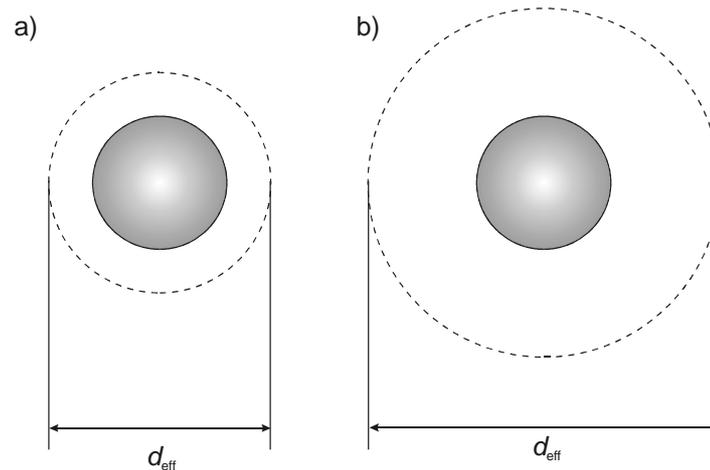


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des effektiven Durchmessers d_{eff} bei geladenen Teilchen; a) hohe Ionenstärke, b) niedrige Ionenstärke im Dispersionsmedium.

Durch Zusätze zu den Dispersionen in Form von löslichen Polymeren, Salzen oder Tensiden, können die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen stark verändert werden. Es können weitere repulsive oder attraktive Teilbeiträge auftreten, die eine quantitative Beschreibung der Wechselwirkungspotentiale sehr kompliziert machen. Allerdings sind diese Systeme insbesondere im Hinblick auf eine industrielle Nutzung wichtig, da die hier verwendeten Dispersionen oft eine komplizierte Mischung aus mehreren Komponenten sind [Candau und Ottewill 1990, Distler 2000].

2.2 Struktur in kolloidalen Systemen

Da die Teilchen in einer Dispersion sehr viel größer als die Lösungsmittelmoleküle sind, können Kolloide mit Hilfe des *one component models* (OCM) beschrieben werden. Dabei werden die Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt und auf die dispergierten Teilchen kann der Formalismus der einfachen Flüssigkeiten angewendet werden [Biben und Hansen 1991, Wagner 1993].

Die Mikrostruktur eines solchen Systems kann über die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ ausgedrückt werden, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, ein anderes Teilchen am Ort r zu finden, wenn ein willkürlich herausgegriffenes Referenzteilchen am Ort $r = 0$ ist (s. Abbildung 2.3). Für ein im Mittel isotropes System ist $4\pi \rho g(r) r^2 dr$ die Zahl der in der angedeuteten Kugelschale mit Radius r und Dicke dr zu findenden Teilchen [Bergmann, Schäfer 1992].

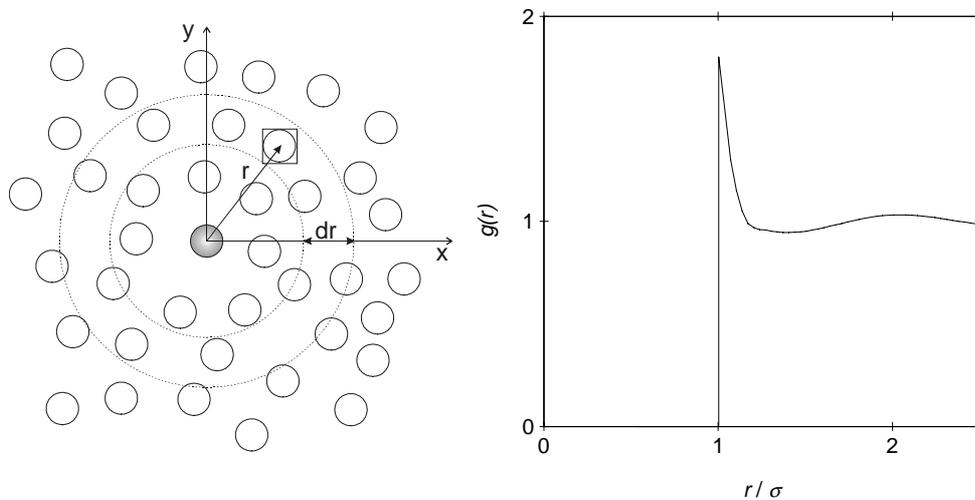


Abbildung 2.3: Schematische Erläuterung der Bedeutung der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$.

Um zwischen der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ und dem Paarpotential $V(r)$ eine Beziehung herstellen zu können, verwendet man die Integralgleichungstheorie von Flüssigkeiten. Dabei bildet die Ornstein-Zernicke (OZ)- Gleichung den Ausgangspunkt, indem sie die totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$ mit der direkten Korrelationsfunktion $c(r)$ verknüpft [Hansen und McDonald 1986]:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c\left(\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|\right) h(r') d\vec{r}' \quad (2.1),$$

$h(r)$ beschreibt dabei die Summation über alle Teilchen, während sich $c(r)$ nur auf zwei Teilchen bezieht.

Diese Gleichung kann formal als Definitionsgleichung der direkten Korrelationsfunktion $c(r)$ betrachtet werden. Anschaulich ausgedrückt, besagt die OZ-Gleichung, daß sich die Korrelation zweier Teilchen aus deren direkter Korrelation $c(r)$ und einem Term, der die Korrelation mit anderen Teilchen berücksichtigt, zusammensetzt.

Zur Lösung dieser Integralgleichung benötigt man zusätzlich zur Annahme eines Paarpotentials $V(r)$ eine weitere Bedingung, die eine Verbindung zwischen $c(r)$ und $V(r)$ herstellt. Diese Näherungen werden als *closure relations* bezeichnet, die je nach Form des Paarpotentials unterschiedlich gut geeignet sind und dahingehend ausgewählt werden [Hansen und McDonald 1986; Schmitz 1993].

Für ein System mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen stellt die Percus-Yevick- (PY) Gleichung eine gute Beschreibung dar. Hierbei gilt für die *closure relation*:

$$\begin{aligned} c(r) &= \left\{ 1 - \exp\left[\frac{V(r)}{k_B T}\right] \right\} g(r) \\ &= g(r) - y(r) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Unter Annahme eines Harte-Kugel-Potentials mit den Randbedingungen (σ = Teilchendurchmesser):

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

gilt für die PY-Näherung:

$$c(r) = \begin{cases} -y(r) & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.4)$$

Unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Teilchen gilt weiterhin:

$$g(r) = 0 \quad r < \sigma \quad (2.5)$$

Für geladene Teilchen kann hier anstatt des Teilchendurchmessers σ auch der effektive Durchmesser d_{eff} eingesetzt werden (s. Abbildung 2.2). Es ist dabei zu beachten, daß dies nur im Fall harter Teilchen eine hinreichend gute Näherung ist.

Für eine detaillierte Beschreibung stehen eine Reihe von weiteren Näherungen zur Verfügung. Insbesondere die HMSA-Theorie bietet eine sehr gute Näherung zur Beschreibung von Systemen mit langreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen [Zerah und Hansen 1986, Bergenholtz et al. 1996]. Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme konnten jedoch hinreichend gute Resultate mit der PY-Theorie erzielt werden, so daß andere *closure relations* in dieser Arbeit keine Anwendung fanden.

Ein weiterer Zugang zur radialen Verteilungsfunktion bieten Störungstheorien. Dafür wird das Potential $V(r)$ in einen Referenzanteil $\phi_0(r)$ und einen Störungsanteil $\phi_1(r)$ zerlegt [Hansen und McDonald 1986; Grimson 1983]:

$$V(r) = \phi_0(r) + \phi_1(r) \quad (2.6)$$

Für eine schwache Störung, d. h. für schwache, kurzreichweitige Wechselwirkungen, bietet die *random phase approximation* (RPA) eine gute Beschreibung des Systems [Weiss et al. 1999a]. Hierbei gilt:

$$c(r) = c_0(r) - \left(\frac{\phi_1(r)}{k_B T} \right) \quad (2.7)$$

mit $c_0(r)$ als direkter Korrelationsfunktion des Referenzsystems. Dabei ist zu beachten, daß diese Beschreibung lediglich für Systeme mit kleinen Volumenbrüchen Gültigkeit hat [Weiss et al. 1999a].

Über rheologische Untersuchungen und der damit verbundenen Bestimmung des Hochfrequenzspeichermoduls G'_∞ ist ein Zugang zur radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ möglich [Zwanzig und Mountain 1965]:

$$G'_\infty = \rho k_B T + \frac{2\pi}{15} \rho^2 \int_0^\infty g(r) \frac{d}{dr} \left[r^4 \left(\frac{dV(r)}{dr} \right) \right] dr \quad (2.8)$$

Einen weiteren experimentellen Zugang zu $g(r)$ bietet der Strukturfaktor $S(q)$ [Hansen und McDonald 1986]:

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.9)$$

wobei für den Betrag des Streuvektors q gilt:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.10)$$

mit $\lambda =$ Wellenlänge

$\theta =$ Streuwinkel.

Zur Messung des Strukturfaktors $S(q)$ eignen sich Streumethoden wie die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) und die Lichtstreuung. Die Details des repulsiven Anteils der Wechselwirkungen machen sich dabei im ersten Maximum von $S(q)$ bemerkbar, während attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu einer Veränderung von $S(q)$ im Bereich kleinster q -Werte führt [Kelkar *et al.* 1992, Hörner *et al.* 1997]. Dies kann über die Bildung von Clustern aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen verstanden werden. Diese Cluster stellen Dichtefluktuationen innerhalb der Dispersion dar (s. Abbildung 2.4).

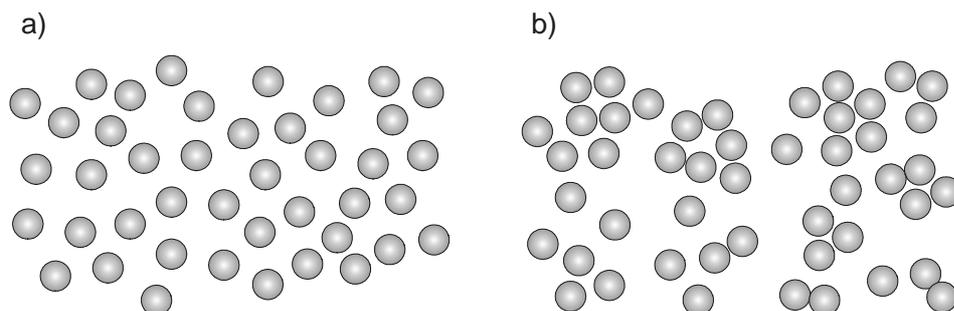


Abbildung 2.4: Auswirkung von attraktiven Wechselwirkungen auf die Mikrostruktur von Dispersionen; a) statistische Verteilung der Teilchen, b) Bildung von Agglomeraten aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen.

Für Teilchen mit dem Durchmesser σ verursachen diese Fluktuationen einen zusätzlichen Beitrag zur Streuintensität $I(q)$ im Bereich von $q \cdot \sigma < 1$ [Salgi *et al.* 1992]. Aus diesem Grund eignen sich Streumethoden sehr gut, um das Auftreten von attraktiven

Wechselwirkungen bereits vor einer Phasenseparation zu detektieren. Die SAXS und die SANS sind dabei allerdings auf Teilchen mit einem Durchmesser von $\sigma < 60$ nm beschränkt. Einen Zugang zu kleineren $q \cdot \sigma$ - Werten bietet die Lichtstreuung. Jedoch kann hier nur in stark verdünnten Systemen gemessen werden, da im konzentrierten Bereich Probleme aufgrund der Mehrfachstreuung auftreten. Durch die Turbidimetrie können diese Probleme umgangen werden, so daß die Bestimmung des Strukturfaktors auch bis hin zu hohen Konzentrationen möglich ist [Jansen *et al.* 1986, Penders und Vrij 1990, Apfel *et al.* 1994 und 1995, Weiss *et al.* 1999a, Weiss und Ballauff 2000].

2.3 Gele

Gele sind Netzwerke aus chemisch oder physikalisch verknüpften Polymeren, die in ein flüssiges Medium eingebettet sind. Dabei sind die Lösungsmittelmoleküle ein wichtiger Bestandteil des Gels, da sie das Kollabieren des Netzwerkes in die kompakte Form verhindern. Der Anteil an Lösungsmittelmolekülen innerhalb des Gels ist dabei zum einen vom Vernetzungsgrad des Gels abhängig [Wolfe und Scopazzi 1989, Oh *et al.* 1998]. Zum anderen können viele Gele auch durch Änderung äußerer Parameter quellen und schrumpfen [Tanaka 1981, Osada 1987, Osada und Ross-Murphy 1993]. Die Ursache dafür ist ein Zusammenspiel von verschiedenen Kräften innerhalb des Gels. Bei den Kräften handelt es sich um die Kautschuk-Elastizität, die Affinität der Polymersegmente untereinander und bei geladenen Gelen treten zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen auf. Weiterhin verursachen Ionen innerhalb eines Gels einen osmotischen Druck, der zur Quellung des Gels führt. Durch Variation der Temperatur, des pH-Wertes oder der Ionenstärke werden diese Kräfte innerhalb des Gels verschoben und es kommt zu einer Volumenänderung.

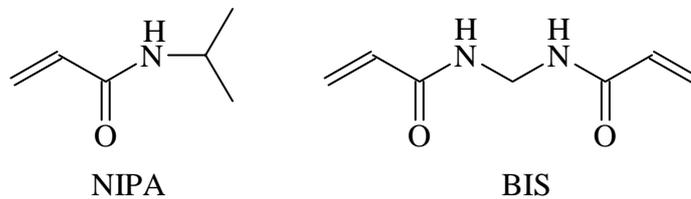


Abbildung 2.5: Chemische Strukturen von N-Isopropylacrylamid (NIPA) und dem Vernetzer N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS).

Das temperatursensitive Hydrogel, bestehend aus N-Isopropylacrylamid (NIPA) und dem bifunktionellen Vernetzer N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS) (s. Abbildung 2.5), wurde in der Literatur bereits ausgiebig untersucht [s. Übersichtsartikel Shibayama und Tanaka 1993]. Die Temperatursensitivität dieses Gels liegt dabei in der unteren kritischen Entmischungstemperatur (*lower critical solution temperatur* LCST) von Poly-N-Isopropylacrylamid (PNIPA) in Wasser begründet. Für das vernetzte Polymer bedeutet dies, daß durch Temperaturänderung ein Volumenübergang im Bereich von etwa 35°C auftritt, der je nach Vernetzungsgrad der Makrogele kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufen kann [Hirose *et al.* 1987, Li und Tanaka 1989]. Auch durch den Einbau von geladenen Gruppen in

das Gel wird der Volumenübergang diskontinuierlich (s. Abbildung 2.6) [Tanaka *et al.* 1980, Shibayama und Tanaka 1993].

Aus Abbildung 2.6 wird die direkte Analogie zum Phasenübergang in einem Van-der-Waals-Fluid deutlich. Das ladungsfreie PNIPA-Gel zeigt einen kontinuierlichen Phasenübergang in Analogie zur einem Fluid oberhalb des kritischen Punktes. Werden Acrylsäure-Einheiten eingebaut, so erfolgt ein diskontinuierlicher Phasenübergang, bei dem eine plötzliche Volumenänderung des Gels auftritt. Theoretisch sind dieser Phasenübergang und die damit verbundenen kritischen Phänomene gut verstanden und lassen sich ohne Probleme modellieren [Shibayama und Tanaka 1993, Khokhlov *et al.* 1993].

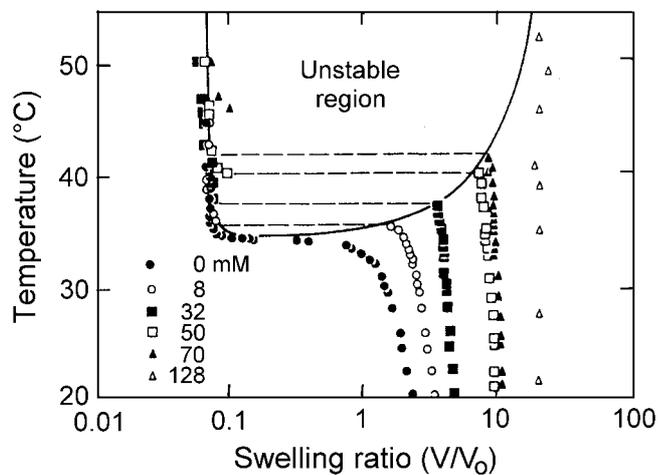


Abbildung 2.6: Quellungsgrad eines Makrogels aus PNIPA mit unterschiedlichen Anteilen an Polyacrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur; das ungeladene Netzwerk zeigt einen kontinuierlichen Übergang, während bei den geladenen Gelen ein diskontinuierlicher Übergang erfolgt [Shibayama und Tanaka 1993].

Eine weitere Möglichkeit für die Schaltbarkeit dieser Gele ist der Einbau von UV-sensitiven Molekülen, die bei Bestrahlung in ihre Ionen dissoziieren. Wird ein solches Gel mit UV-Licht bestrahlt, so erhöht sich aufgrund der entstehenden Ionen innerhalb des Gels der osmotische Druck, was eine Quellung zur Folge hat [s. Übersichtsartikel von Irie 1993 und Suzuki 1993]. Durch Beendigung der UV-Bestrahlung und nachfolgender Rekombination der gebildeten Ionen schrumpft das Gel wiederum zusammen. Auf diese Weise ist eine Schaltbarkeit des Gels bei konstanter Temperatur über UV-Bestrahlung möglich.

Die Quellzeit der Gele ist nach Tanaka und Fillmore [1979, Tanaka 1986] proportional zum Quadrat einer charakteristischen linearen Gelabmessung. Um die Antwortzeiten der Gele

nach erfolgtem äußeren Reiz zu verkürzen, wurden daher die Synthesen von Mikrogelen entwickelt. Unter einem Mikrogel versteht man dabei Gele mit Abmessungen im Bereich von 0,01 bis 1 μm . Ein Spezialfall dieser Mikrogele bilden Kern-Schale-Teilchen, die aus einem Kern ohne Temperatureffekte und einer darauf aufpolymerisierten Gelschale bestehen. Mittels einer Saatpolymerisation, bei der der Kern in Form einer Polystyrol-Dispersion vorgelegt wurde, gelang es Norhausen [1997] wohldefinierte Kern-Schale Teilchen zu synthetisieren. Die Charakterisierung dieser Teilchen erfolgte dabei zum einen über temperaturabhängige Messungen des hydrodynamischen Radius mittels der dynamischen Lichtstreuung (DLS) [Kim *et al.* 1999, Seelenmeyer *et al.* 2001]. Zum anderen ändern sich mit dem Volumenübergang auch die Eigenschaften der Teilchen, was über die temperaturabhängige Messung der rheologischen Eigenschaften detektiert werden kann [Senff *et al.* 1999].

Im Unterschied zu den Makrogelen können die auf einem festen Kern fest angebundenen Mikrogele nicht in alle Raumrichtungen gleich stark schrumpfen und quellen [Norhausen 1997, Dingenouts *et al.* 1998]. Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden inwiefern diese Beschränkung einen Einfluß auf den Volumenübergang der Mikrogele hat.

2.4 Rheologie

Kolloidale Systeme weisen in Abhängigkeit der Konzentration ein vielfältiges rheologisches Verhalten auf. Im verdünnten Bereich sind Dispersionen mit viskosen Lösungen vergleichbar, mit zunehmender Konzentration erhält man viskoelastische Systeme bis hin zu elastischen Festkörpern [Larson 1999]. Aus diesem Grund befaßt sich eine große Anzahl von Studien mit dem Ziel, ein grundsätzliches Verständnis der Fließeigenschaften von Dispersionen zu erhalten [Mellema 1997].

Durch Aufbringen einer Schale mit der Dicke Δ auf einen Kern mit dem Radius a verändert sich der effektive Volumenbruch ϕ_{eff} der Teilchen. Dabei kann ϕ_{eff} über den Volumenbruch ϕ_K des Kerns mittels folgender Gleichung berechnet werden:

$$\phi_{eff} = \phi_K \left(1 + \frac{\Delta}{a}\right)^3 = \phi_K \cdot k \quad (2.11)$$

Erfolgt keine Durchspülung der Polymerschicht entspricht das Ausmaß von Δ der radialen Ausdehnung der Schale. In diesem Fall verhalten sich die Teilchen wie harte Kugeln mit einem äußeren Radius von $r_{HS} = a + \Delta$. Wird dagegen die Polymerschicht teilweise durchspült, nimmt Δ und somit auch der effektive Volumenbruch der Dispersion ab. Das Ausmaß der Durchspülung der Schale ist somit entscheidend für das quantitative Verständnis des Fließverhaltens von sterisch stabilisierten Teilchen.

2.4.1 Scherexperimente

Eine Möglichkeit zur Untersuchung des Fließverhaltens von Flüssigkeiten bietet die Messung der Scherviskositäten. Dazu werden Rheometer mit Platte/Platte, Kegel/Platte oder auch Couette-Geometrie (= Rheometer mit koaxialem Innen- und rotierendem Außenzylinder) verwendet. Die Scherviskosität η ist dabei über folgende Gleichung definiert [Larson 1999]:

$$\eta = \frac{\sigma_s}{\dot{\gamma}} \quad (2.12)$$

mit $\sigma_s =$ Schubspannung
 $\dot{\gamma} =$ Scherrate.

Bei Dispersionen werden in Abhängigkeit vom Volumenbruch der Teilchen drei typische Grenzfälle beobachtet, die sich in ihrem rheologischen Verhalten unterscheiden (s. Abbildung 2.7): Verdünnte Dispersionen (ϕ_1) zeigen eine von der Scherrate unabhängige Viskosität, so daß man diese mit Newtonschen Flüssigkeiten gleichsetzen kann. Mit zunehmender Konzentration (ϕ_2) wird die Viskosität abhängig von der Scherrate. Einem konstanten Wert bei niedrigen Scherraten, dem sogenannten Nullscherplateau, folgt ein Bereich in dem Scherverdünnung auftritt, d. h. die Viskosität nimmt mit zunehmender Scherrate ab. Bei hohen Scherraten wird wiederum ein Plateauwert erreicht, das sogenannte Hochscherplateau. Für hochkonzentrierte Dispersionen (ϕ_3) verschwindet das Nullscherplateau. Statt dessen zeigt die Viskosität in einer doppelt logarithmischen Auftragung im Bereich kleiner Scherraten eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Scherrate.

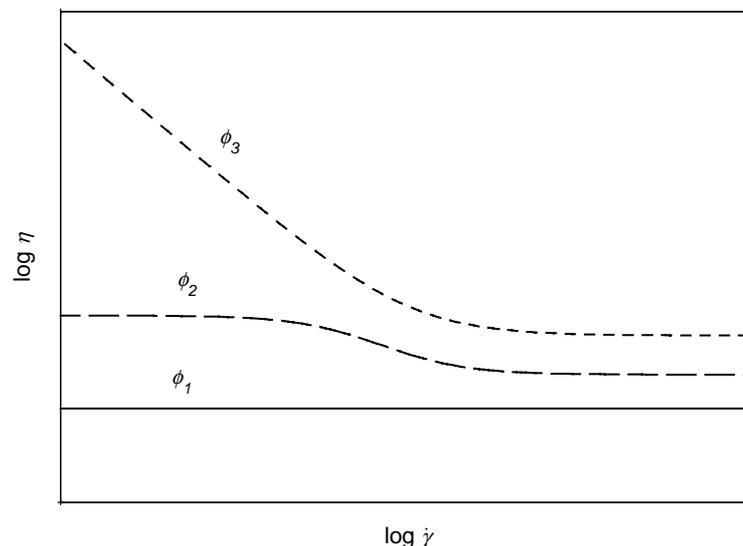


Abbildung 2.7: Drei Grenzfälle für die Scherratenabhängigkeit der Viskosität von Dispersionen bei unterschiedlichen Volumenbrüchen mit $\phi_1 < \phi_2 < \phi_3$; 1: Newtonsche Flüssigkeit; 2: Nullscher- und Hochscherplateau mit einem dazwischenliegenden Bereich der Scherverdünnung; 3: Auftreten einer Fließgrenze.

Eine andere Möglichkeit zur Messung der rheologischen Eigenschaften von Dispersionen bietet die dynamische Belastung über eine oszillierende Deformation. Bei der Untersuchung von Dispersionen ist die oszillatorische Scherbeanspruchung mit kleiner Amplitude im Vergleich zur stationären Scherung von Vorteil, da hierbei die Ruhestuktur des Systems kaum verändert wird [Larson 1999].

Die Abhängigkeit der Scherdeformation γ bzw. der Scherrate $\dot{\gamma}$ von der Zeit ist dabei gegeben als:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{und} \quad \dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (2.13)$$

Ein realer, viskoelastischer Stoff liefert als Meßantwort auf eine oszillatorische Scherbeanspruchung einen ebenfalls sinusförmigen Schubspannungsverlauf $\sigma_s(t)$. Dieser Schubspannungsverlauf ist gegenüber der Deformation um den sogenannten mechanischen Verlustwinkel δ phasenverschoben:

$$\sigma(t) = \sigma_{s,0} \sin(\omega t + \delta) \quad (2.14)$$

Führt man nun den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' ein, so ergibt sich für Gleichung (2.14):

$$\sigma_s(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.15)$$

Der Speichermodul G' ist ein Maß für die elastisch in der Probe gespeicherte Energie, der Verlustmodul G'' ein Maß für die in der Probe dissipierte Energie (viskoser Anteil). Die Module stehen mit dem Verlustwinkel δ über den sogenannten Verlustfaktor $\tan \delta$ in Zusammenhang:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.16)$$

Zur Verdeutlichung der Module sollen zwei Grenzfälle betrachtet werden: Für den elastischen Festkörper ist der mechanische Verlustwinkel $\delta = 0$, so daß sich der Verlustmodul zu $G'' = 0$ ergibt. Für ein viskoses Fluid tritt dagegen eine Phasenverschiebung um $\delta = \pi/2$ und es gilt: $G' = 0$ und $G'' = \eta\omega$.

Für reale Fluide erfolgt daher eine Unterscheidung in ein *liquid-like*- und ein *solid-like*-Verhalten. Die schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Module für diese Systeme zeigt Abbildung 2.8.

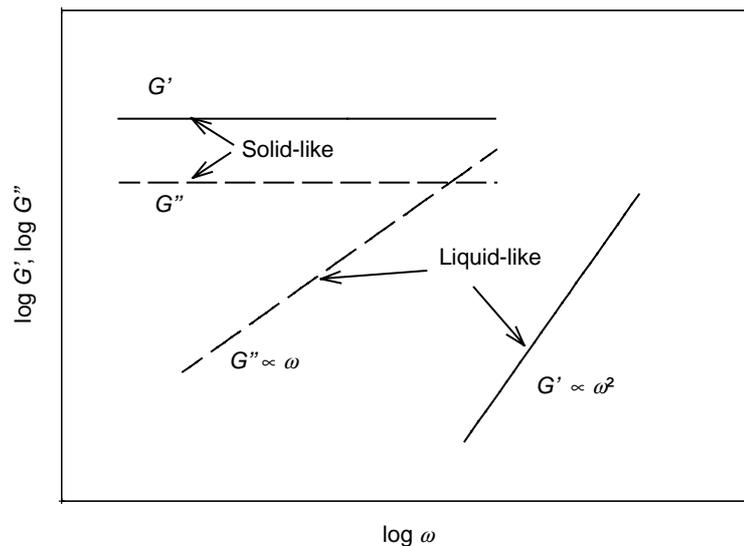


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit des Speicher (G')- und des Verlust (G'')- Moduls für prototypische *solid-like* und *liquid-like* Materialien [Larson 1999].

Aufgrund dieses Verhaltens kann bei Dispersionen in Abhängigkeit von der Konzentration ein Phasenübergang beobachtet werden [Schöpe *et al.* 1998, Okubo und Kiriya 1997, Bartsch *et al.* 1997]. Bei Dispersionen erfolgt der Übergang von einem *liquid-like* zu einem *solid-like* Material durch Variation des Volumenbruchs ϕ , was durch das Phasendiagramm für harte Kugeln in Abbildung 2.9 veranschaulicht wird.

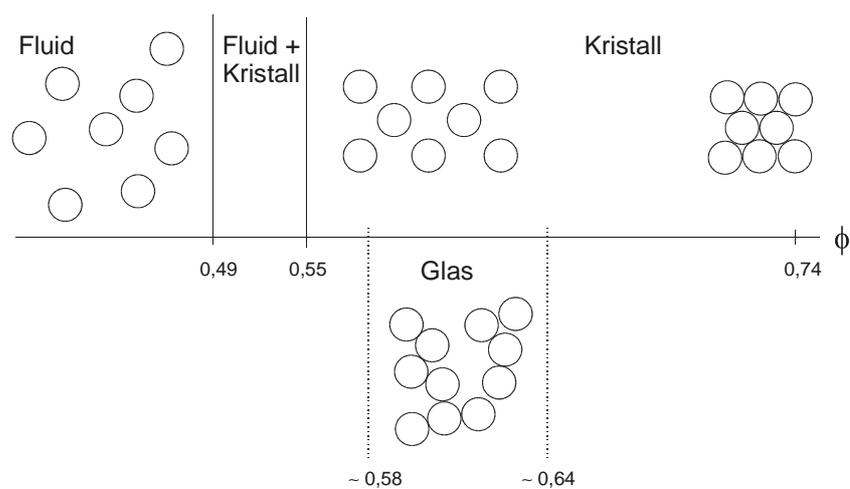


Abbildung 2.9: Phasendiagramm einer Dispersionen aus harten Kugeln [Larson 1999]

Abbildung 2.9 zeigt die unterschiedlichen Strukturen innerhalb einer Dispersion von harten Kugeln in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ . Für Volumenbrüche unterhalb von 0,49 liegen die Teilchen in einem ungeordneten Zustand vor. Mit zunehmendem Volumenbruch beginnen die Teilchen sich in einer makrokristallinen Struktur zu ordnen, so daß im Bereich $0,49 < \phi < 0,55$ eine geordnete Phase und eine kristalline Phase koexistieren. Die obere Grenze des Volumenbruchs ist durch die hexagonal dichteste Packung von harten Teilchen mit $\phi_{cp} = 0,74$ gegeben. Oberhalb von Volumenbrüchen von etwa 0,58 kann aufgrund der hohen Dichten die langreichweitige Brownsche Bewegung der Teilchen unterdrückt werden, so daß eine metastabile glasartige Struktur ausgebildet wird. Der maximale Volumenbruch der glasartigen Struktur liegt dabei für harte Teilchen bei einem *random closed packing* von $\phi_{tcp} = 0,64$.

Die Variation des Volumenbruchs über einen großen Bereich ist für Kern-Schale-Teilchen bei konstanter Konzentration durch Änderung der Schalendicke Δ möglich (s. Gleichung (2.11)). Dabei stellt sich die Frage, ob Systeme, deren Schalendicke über die Temperatur variiert werden kann, als Modell-Systeme zur Untersuchung des Phasenübergangs geeignet sind.

2.4.2 Hochfrequenzrheologie

Aus Gleichung (2.15) ist zu entnehmen, daß das rheologische Verhalten von Dispersionen frequenzabhängig ist. Dabei zeigt sich bei kleinen Frequenzen für Dispersionen ein rein viskoses Verhalten, während mit zunehmender Frequenz der elastische Charakter überwiegt. Dies führt in den meisten Fällen bei sehr hohen Frequenzen zu einer Hochfrequenzantwort, die durch die Hochfrequenzviskosität η'_{∞} und die Hochfrequenzscherelastizität G'_{∞} charakterisiert wird. Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, ist die Hochfrequenzscherelastizität mit dem Teilchenwechselwirkungspotential bzw. mit der Mikrostruktur der Dispersion verknüpft (s. Gleichung (2.8)) [Zwanzig und Mountain 1965, Wagner 1993]. Dies basiert auf der Annahme, daß bei sehr hohen Frequenzen die Teilchen sehr viel schneller bewegt werden als sie diffundieren können, so daß sie sich affin bewegen. Diese affinen Verschiebungen der Partikel aus dem Gleichgewichtszustand produzieren eine Spannung, deren Hauptanteil durch die Form des Wechselwirkungspotentials bestimmt wird. Experimentell können die Hochfrequenzmodule durch Scherwellengeschwindigkeits- und

Scherwellendämpfungsmessungen, sowie mit rheologischen Untersuchungen bestimmt werden [Candau und Ottewill 1990].

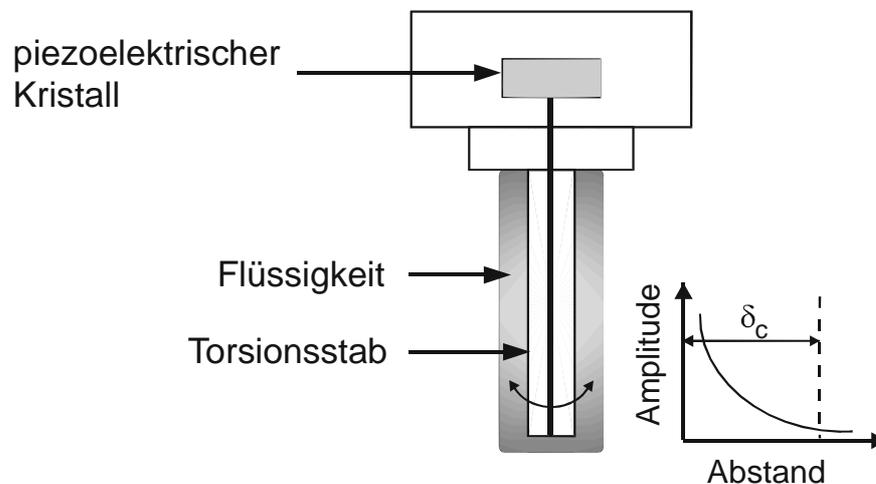


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Torsionsresonators.

Zur Messung der Hochfrequenzrheologie wurde ein kommerzieller Torsionsresonator (Rheoswing, Physica) verwendet [Bergenholtz *et al.* 1998, Weiss *et al.* 1999b]. Wie in Abbildung 2.10 gezeigt, besteht das verwendete Meßinstrument aus einem oszillierenden Metallstab, der in die Dispersion eingetaucht wird. Der Stab wird über einen piezoelektrischen Kristall zu Schwingungen angeregt, wobei in Luft die Resonanzfrequenz etwa $\omega_{0,air}/2\pi \approx 8,86$ kHz beträgt (20°C). Die Torsionsbewegung erzeugt eine gedämpfte Scherwelle in der Dispersion, welche sich über eine charakteristische Länge δ_c ausbreitet. Da δ_c sehr klein im Vergleich zum Zylinderdurchmesser ist, kann die Scherwelle als planar angesehen werden, so daß gilt [Bergenholtz *et al.* 1998]:

$$\delta_c = \sqrt{\frac{2}{\rho \omega^2} \frac{G^2 + G'^2}{\sqrt{G^2 + G'^2} - G'}} \quad (2.17)$$

mit ρ = Dichte der Flüssigkeit

Für Wasser ergibt sich für δ_c ein Wert von 6 μm . Dies ist die untere Begrenzung für die Eindringtiefe der Scherwelle bei der Untersuchung von Dispersionen, wobei aus Gleichung (2.17) für die hier vermessenen Systeme $\delta_c \approx 50$ μm berechnet wurde. Dies bedeutet, daß bei einem Teilchendurchmesser von etwa 200 nm mittels dieser Methode die Bulk-Eigenschaften der Dispersion untersucht werden.

Durch die viskoelastischen Eigenschaften des umgebenden Fluids erfolgt eine Dämpfung der Bewegung des Torsionsstabes, so daß dessen Resonanzfrequenz erniedrigt wird, während die Breite der Kurve zunimmt. Dabei hängen der reale und der imaginäre Teil der Impedanz $Z = R+iX$ folgendermaßen mit der Dämpfung und der Frequenzverschiebung zusammen [Bergenholtz *et al.* 1998]:

$$\begin{aligned} R &= K_1(\Delta\omega - \Delta\omega_{air}) \\ X &= K_2(\omega_{0,air} - \omega_0) \end{aligned} \quad (2.18)$$

mit R = realer Teil der Impedanz

X = imaginärer Teil der Impedanz

K_1, K_2 = Kalibrierkonstanten

$\Delta\omega_{air}, \Delta\omega$ = Breite der Resonanzkurve in Luft bzw. in der Dispersion

$\omega_{0,air}, \omega_0$ = Resonanzfrequenz in Luft bzw. in der Dispersion

Der Torsionsresonator ist so aufgebaut, daß zwischen Metallstab und Probenbehälter keine Reflexionserscheinungen auftreten. Durch die maximale Auslenkung von etwa 50 nm an der Spitze des Torsionsstabes ist die Messung im linear viskoelastischen Bereich garantiert [Frith *et al.* 1990]. Da weiterhin der Radius des Stabes (6 mm) sehr viel größer ist als die Eindringtiefe δ_C der Scherwelle, spielt die Krümmung des Stabes eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grund stellt die Annahme einer planaren Geometrie eine sehr gute Näherung dar und für den Speicher- und den Verlustmodul ergibt sich [Bergenholtz *et al.* 1998]:

$$\begin{aligned} G' &= \frac{R^2 - X^2}{\rho} \\ G'' &= \frac{2RX}{\rho} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Damit die Messung tatsächlich im Hochfrequenzbereich der Dispersionen durchgeführt wird, muß die Zeitskala der Selbstdiffusion der Partikel sehr viel länger sein als die Zeitspanne, die durch den Torsionsresonator untersucht wird. Es muß also gelten: $\omega/2\pi \gg D_s^s/r^2$. Hierbei ist D_s^s der Kurzzeit-Selbstdiffusionskoeffizient, welcher ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen in einer konzentrierten Dispersion auf kurze Distanz darstellt und r der mittlere Teilchenabstand. Setzt man in erster Näherung den Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_s^s mit dem Diffusionskoeffizienten D_0^s bei unendlicher Verdünnung und den mittleren Teilchenabstand mit dem Kontaktabstand gleich,

so ergibt sich für die untersuchten Kern-Schale-Teilchen bei 25°C eine Frequenz von etwa 1 kHz. Bei einer Meßfrequenz von 8,9 kHz des Torsionsresonators kann daher davon ausgegangen werden, daß tatsächlich die Hochfrequenzeigenschaften der Dispersion untersucht werden.

Für die Beschreibung der relativen Hochfrequenzviskosität harter Kugeln lieferten Lionberger und Russel [1994, 1997] folgende semiempirische Formel:

$$\frac{\eta_{\infty}'}{\eta_s} = \frac{1 + 1,5\phi(1 + \phi - 0,189\phi^2)}{1 - \phi(1 + \phi - 0,189\phi^2)} \quad (2.20)$$

mit η_s = Viskosität des Dispersionsmediums.

Bei der Betrachtung von Kern-Schale-Teilchen kann über Gleichung (2.20) zusammen mit Gleichung (2.11) ein effektiver Volumenbruch bestimmt werden. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß Gleichung (2.20) für harte Kugeln entwickelt wurde und nicht für sterisch stabilisierte Teilchen.

Bei der Untersuchung von sterisch stabilisierten Teilchen muß bei der Messung der Hochfrequenzrheologie eine teilweise Durchspülung der Polymerschale in Betracht gezogen werden. Elliott und Russel [1998] haben diese Durchspülung in Form einer hydrodynamischen Abschirmlänge ξ_A diskutiert. Diese Abschirmlänge ist abhängig von der lokalen Polymersegmentdichte und für die nicht komprimierte Polymerschale im halbverdünnten Konzentrationsbereich mit der Gleichgewichtskorrelationslänge gleichzusetzen. Für unterschiedliche Verhältnisse der Schalendicke Δ zu ξ_A wurde die relative Hochfrequenzviskosität berechnet, wobei zusätzlich das Verhältnis der Schalendicke zum Kernradius a variiert wurde (s. Abbildung 2.11). Dabei konnte gezeigt werden, daß sich mit abnehmender Schalendicke die sterisch stabilisierten Teilchen einem Harte-Kugel-Verhalten annähern. Für den Grenzfall $a/\Delta = \infty$ geht die relative Hochfrequenzviskosität bei einem Volumenbruch von $\phi_{eff} \sim 0,64$ gegen unendlich. Weiss *et al.* [1999b] fanden eine qualitative Übereinstimmung ihrer Messungen der Hochfrequenzviskosität an sterisch stabilisierten PS-Teilchen mit den Voraussagen von Elliott und Russel [1998]. Jedoch wurden bisher noch keine systematischen Untersuchungen zur Durchspülung von Polymerschalen auf Dispersionsteilchen durchgeführt.

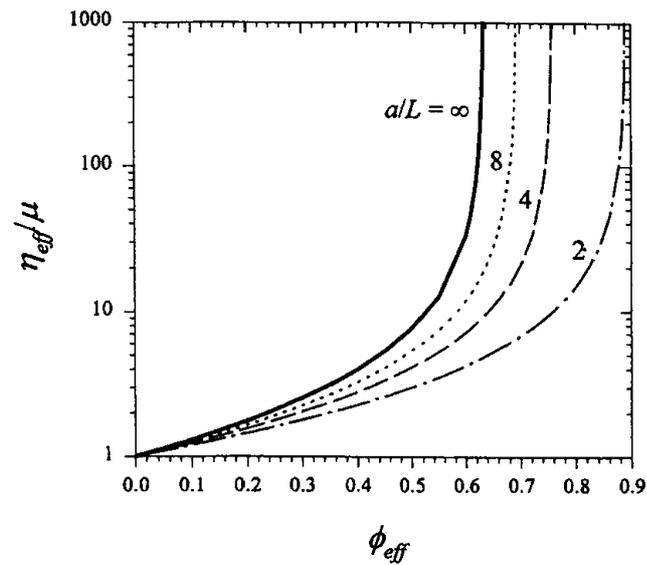


Abbildung 2.11: Darstellung der relativen Hochfrequenzviskosität für sterisch stabilisierte Teilchen mit unterschiedlichen Schalendicken aufgetragen gegen den effektiven Volumenbruch der Teilchen (mit $\phi_{eff} = \phi_K(1+\Delta/a)^3$) [Elliott und Russel 1998].

2.4.3 Kapillarviskosimetrie

Die Kapillarviskosimetrie wird an verdünnten Dispersionen durchgeführt, wobei davon ausgegangen wird, daß die Viskosität im Bereich des Nullscherplateaus gemessen wird. Für diesen Fall der sehr kleinen Volumenbrüche ($\phi \leq 0,03$) wurde von Einstein und Batchelor [Batchelor 1977, Brady und Vivic 1995] für eine Suspension harter Kugeln folgende Formel für die Berechnung der relativen Viskosität entwickelt:

$$\frac{\eta}{\eta_S} = 1 + 2,5 \phi_{eff} + 5,9 \phi_{eff}^2 \quad (2.21)$$

wobei η_S die Viskosität des reinen Lösungsmittels ist.

Ersetzt man in dieser Gleichung den effektiven Volumenbruch durch den Ausdruck für Kern-Schale-Teilchen aus Gleichung (2.11), so ergibt sich:

$$\frac{\eta}{\eta_S} = 1 + 2,5 \cdot \phi_K \left(1 + \frac{\Delta}{a}\right)^3 + 5,9 \cdot \left[\phi_K \left(1 + \frac{\Delta}{a}\right)^3 \right]^2 \quad (2.22)$$

Somit ist über eine Auftragung der gemessenen relativen Viskositäten gegen den Volumenbruch des Kern-Teilchens ϕ_K eine Bestimmung der Schalendicke möglich. Auf diese Weise können ebenso wie in der dynamischen Lichtstreuung die hydrodynamischen Radien der Kern-Schale-Teilchen ermittelt werden.

Liegen zwischen den Teilchen attraktive Wechselwirkungen vor, so kann sich dies bereits im verdünnten Konzentrationsbereich der Dispersionen auf die Viskosität auswirken. Folglich muß in Gleichung (2.21) ein Korrekturfaktor eingeführt werden, der der Abweichung vom idealen Verhalten harter Kugeln Rechnung trägt. Für ein System von *sticky spheres* wurde daher mit einem Ausdruck von Baxter [1968] folgende Gleichung entwickelt [Cichocki und Felderhof 1990, Rueb und Zukoski 1998]:

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2,5 \phi_{eff} + \left(5,9 + \frac{1,9}{\tau_{SP}} \right) \phi_{eff}^2 \quad (2.23)$$

Der *stickyness*-Parameter τ_{SP} ist dabei ein Maß für die Stärke der attraktiven Wechselwirkungen und kann bei Annahme eines Kastenpotentials zur Berechnung der Tiefe und der Reichweite der Wechselwirkungen verwendet werden [Bergenholtz und Wagner 1994, Rueb und Zukoski 1998].

2.5 SAXS und SANS an Gelen

Eine Methode zur Untersuchung des Volumenübergangs in Gelen ist die Röntgen- und die Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS und SANS). Einen Überblick über die durchgeführten Messungen an makroskopischen Gelen ist in Shibayama [1998] zu finden. Es wurde festgestellt, daß die Streuintensität von Gelen über die Zerlegung in einen statischen und einen dynamischen Teil beschrieben werden kann (s. Abbildung 2.12).

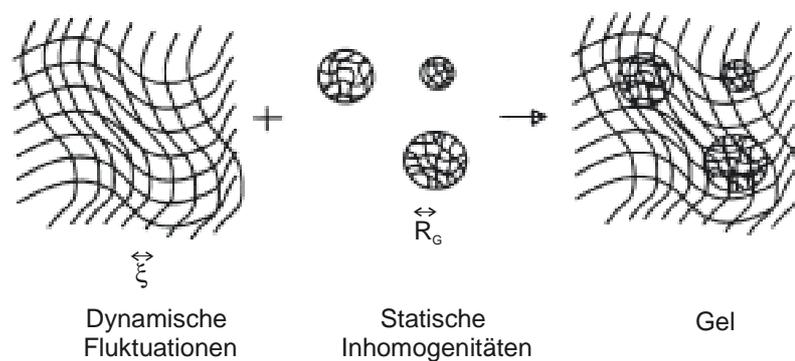


Abbildung 2.12: Dynamische und statische Dichtefluktuationen in einem ungeladenen Gel [Shibayama und Tanaka 1993].

Der statische Anteil der Streuintensität basiert dabei auf Inhomogenitäten im Netzwerk, die bei der Vernetzungsreaktion eingefroren werden. Die dynamischen Fluktuationen können dagegen analog zu den thermischen Fluktuationen einer halbkonzentrierten Polymerlösung beschrieben werden. Ein charakteristisches Maß hierfür ist die Korrelationslänge ξ , die am kritischen Punkt des Netzwerkübergangs divergiert [Shibayama und Tanaka 1993].

Die Streubeiträge der dynamischen Fluktuation $I_{fluk}(q)$ und statischen Fluktuationen $I_{in}(q)$ können empirisch durch folgende Ausdrücke wiedergegeben werden [Horkay et al. 1991, Shibayama et al. 1992, Geissler et al. 1993]:

$$I_{fluk}(q) = \frac{C \xi^2 \Delta\rho_{PNIPA}^2}{1 + \xi^2 q^2} \quad (2.24)$$

und

$$I_{in}(q) = I_{in}(0) \cdot \exp(-R_G^2 q^2) \quad (2.25)$$

mit q = Streuvektorbetrag
 C = Konstante
 ξ = Korrelationslänge der Dichtefluktuations
 R_G = Gyrationradius der statischen Inhomogenitäten

Da beide Fluktuationen statistisch unabhängig voneinander sind, ergibt sich die gemessene statische Streuintensität $I_{netzwerk}(q)$ aus der Addition der Intensitäten zu

$$I_{netzwerk}(q) = I_{in}(q) + I_{fluk}(q) \quad (2.26)$$

Betrachtet man nun die Streukurven von Kern-Schale-Teilchen, so setzt sich die Streuintensität aus drei Beiträgen zusammen [Dingenouts *et al.* 1998]:

$$I(q) = I_{KS}(q) + I_{netzwerk}(q) + I_{PS}(q) \quad (2.27)$$

mit $I_{KS}(q)$ = Streuung aufgrund der Kern-Schale-Struktur der Teilchen
 $I_{netzwerk}(q)$ = Streuung aufgrund der Fluktuationen im Netzwerk der Schale
 $I_{PS}(q)$ = Streuung aufgrund von Dichtefluktuations innerhalb des Styrolkerns

Der Anteil $I_{PS}(q)$ kann über Messungen am reinen PS-Kern ermittelt und somit von der Gesamtstreuintensität abgezogen werden. Die Streuintensität des Netzwerkes $I_{netzwerk}(q)$ setzt sich analog zu den Makrogelen aus einem Beitrag der statischen Inhomogenitäten und einem Beitrag der thermischen Fluktuationen zusammen (s. Gleichung (2.26)). Der Streubeitrag der statischen Inhomogenitäten ist im vorderen Streuvektorbereich im Vergleich zum Beitrag der Teilchen-Formstreuung $I_{KS}(q)$ verschwindend klein und kann bei der Betrachtung der Netzwerkstreuung vernachlässigt werden [Dingenouts *et al.* 1998]. $I_{fluk}(q)$ dominiert dagegen die Gesamtstreuintensität $I(q)$ im Bereich hoher q -Werte, so daß eine Analyse der SAXS-Daten sowohl in Hinblick auf $I_{KS}(q)$ als auch für $I_{fluk}(q)$ möglich ist. Durch die Zerlegung der Streuintensitäten in die Teilbeiträge (s. Gleichung (2.27)) ist es also möglich, über Streuexperimente sowohl Informationen über die Kern-Schale-Morphologie der Teilchen als auch über die Eigenschaften des Netzwerkes zu erlangen. Durch die Bestimmung des

Streubeitrags $I_{KS}(q)$ erhält man das 0. und das 2. Moment der Elektronendichteverteilung. Aus dem 0. Moment kann die Masse an PNIPA berechnet werden, die sich in der Schale befindet. Das 2. Moment der Verteilung gibt ein Maß für die mittlere Ausdehnung der Schale. Der Streuanteil $I_{fluk}(q)$ beinhaltet dagegen die Korrelationslänge ξ als netzwerkspezifische Größe. Durch Messung der Streuintensitäten bei verschiedenen Temperaturen kann somit der Phasenübergang sowohl über die Änderung des Volumenbruchs des PNIPA in der Schale als auch über die Korrelationslänge ξ verfolgt werden.

Bei einem Vergleich der Radien, die über statische Methoden wie der SAXS und SANS bestimmt wurden, mit den hydrodynamischen Radien aus der dynamischen Lichtstreuung und der Kapillarviskosimetrie ist zu beachten, daß die Methoden unterschiedlich sensitiv gegenüber den Teilchenabmessungen sind. So wird der hydrodynamische Radius durch einzelne Ketten, die aus dem Netzwerk herausragen, bestimmt, während diese Ketten aufgrund des geringen Volumenanteils in der SAXS und SANS nicht sichtbar sind (s. Abbildung 2.13) [Seelenmeyer *et al.* 2001]. Mit Hilfe der SAXS und SANS werden somit die Abmessungen des kompakten Netzwerkes detektiert, während Polymerketten, die einzeln in das Dispersionsmedium hineinragen nicht zur Gesamtstreuintensität beitragen.

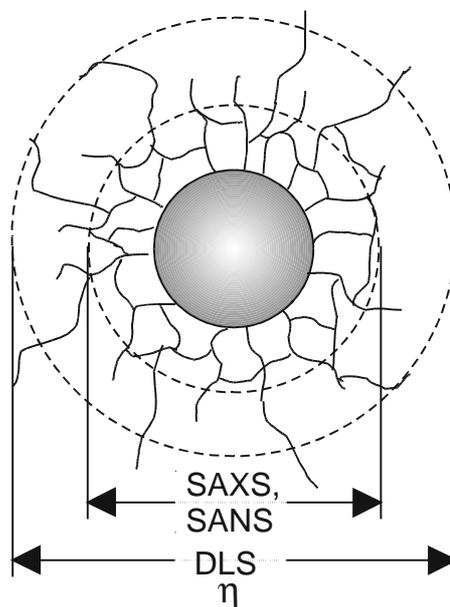


Abbildung 2.13: Vergleich der Teilchenabmessungen, die mittels unterschiedlicher Methoden gemessen werden: Statische Methoden: Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS und SANS); Methoden zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius: Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Kapillarviskosimetrie (η).

2.6 Turbidimetrie

Seit langer Zeit ist die Turbidimetrie als Methode zur Bestimmung der Teilchengröße in verdünnten Dispersionen bekannt [Kerker 1969, Lange 1968]. In den Arbeiten von Vrij und Mitarbeitern wurde die Turbidimetrie erstmals zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen sterisch stabilisierten Silikateilchen genutzt [Jansen et al. 1986, Rouw et al. 1988, Penders und Vrij 1990]. Diese Autoren konnten zeigen, daß die Turbidimetrie zu verlässlichen Aussagen über die Parameter zur Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen den Teilchen führt.

Da die Turbidimetrie in zahlreichen Publikationen [z. B. Apfel *et al.* 1994 und 1995] ausführlich dargestellt wurde, soll im Folgenden nur eine kurze Beschreibung der Methode mit den wichtigsten Formeln zur Auswertung gegeben werden.

Bei der Turbidimetrie wird die Abschwächung eines eingestrahnten Lichtstrahls der Intensität I_0 auf die Intensität I_t bei der Durchquerung einer Dispersion betrachtet. Hierfür wird die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes so gewählt, daß keine Absorption auftritt. Somit erfolgt die Abschwächung lediglich aufgrund der Streuung des Lichtes an den Teilchen. Abbildung 2.14 zeigt die schematische Darstellung eines Streuexperimentes.

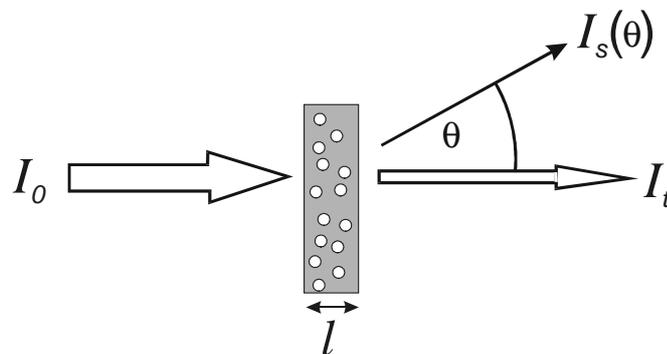


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes

Unter der Voraussetzung, daß die Intensität ausschließlich aufgrund der Streuung an den Partikeln abgeschwächt wird, gilt:

$$I_0 = I_t + \sum I(\theta) \quad (2.28)$$

wobei $\Sigma I(\theta)$ die Gesamtstreuintensität darstellt.

Die experimentell zugängliche Größe ist die Trübung τ . Sie erfaßt den Intensitätsverlust des einfallenden Primärstrahles durch die Lichtstreuung. Für τ folgt aus dem Lambert-Beer-Gesetz [Tanford 1961]:

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (2.29)$$

Führt man nun das Rayleigh-Verhältnis $R(q)$ ein, so folgt für die Trübung τ [Penders und Vrij 1990]:

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi R(q) \sin \theta \, d\theta \quad (2.30)$$

Das Rayleigh-Verhältnis $R(q)$ ist hierbei das normierte Verhältnis der Streuintensität zur Intensität der Primärstrahlung:

$$R(q) = \frac{I(q) r_D^2}{I_0 V_{st}} \quad (2.31)$$

mit $r_D =$ Abstand zum Detektor

$V_{st} =$ Streuvolumen

$I(q) =$ gesamte Streuintensität

$q = 4\pi \cdot (n_0/\lambda_0) \cdot \sin(\theta/2)$

$n_0 =$ Brechungsindex d. Dispersionsmediums

$\lambda_0 =$ Wellenlänge im Vakuum

Die Streuintensität $I(q)$ kann für die vorliegenden Systeme im Rahmen der Mie-Theorie [Mie 1908] berechnet werden [Kerker 1969, Apfel *et al.* 1995].

Bei der Trübungsmessung wird die Streuintensität nicht winkelaufgelöst gemessen, sondern es erfolgt eine Variation der eingestrahnten Wellenlänge λ im Bereich von $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$. Aus diesem Grund wird die Turbidimetrie auch oft als wellenlängenaufgelöste Streuung bezeichnet. Analog zur winkelaufgelösten Streuung, bei der die Streuintensität bzw. das Rayleigh-Verhältnis durch das Produkt aus Formfaktor und Strukturfaktor beschrieben wird, läßt sich die Turbidität über einen integrierten Formfaktor

$Q(\lambda^2)$ und einen integrierten Strukturfaktor $Z(\lambda^2, c)$ ausdrücken. Für monodisperse Systeme erhält man damit für die Trübung den folgenden Ausdruck [Apfel *et al.* 1994]:

$$\tau = K^* \cdot c \cdot \left(\frac{n_0 \pi \sigma}{\lambda_0} \right)^3 \cdot \frac{16\pi}{3} \cdot Q(\lambda^2) \cdot Z(\lambda^2, c) \quad (2.32)$$

mit der optischen Konstanten K^*

$$K^* = \frac{3n_0}{4\lambda_0\rho_L} \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (2.33)$$

und mit c = Konzentration der Dispersion

ρ_L = Dichte der Latexteilchen

σ = Teilchendurchmesser

m = relativer Brechungsindex (Brechungsindex d. Latexteilchen n_p / n_0)

Der integrierte Formfaktor $Q(\lambda^2)$ läßt eine Aussage über die Größe und Gestalt der streuenden Teilchen zu, während der integrierte Strukturfaktor $Z(\lambda^2, c)$ durch die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander bestimmt wird und deshalb auch von der Teilchenkonzentration abhängt. Aufgrund der Definition des integrierten Form- und Strukturfaktors ergeben sich folgende Grenzwerte [Apfel *et al.* 1994, 1995]:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} Q(\lambda^2) = 1 \quad \text{und} \quad \lim_{c \rightarrow 0} Z(\lambda^2, c) = 1$$

Daraus ergibt sich die Betrachtung des integrierten Strukturfaktors $Q(\lambda^2)$ als normierter Streuquerschnitt, der die Wellenlängenabhängigkeit des totalen Streuquerschnitts eines Teilchens C_s mit der Masse M_T bei unendlicher Verdünnung berücksichtigt [Apfel *et al.* 1995]:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\tau}{c} \right) = \left(\frac{\tau}{c} \right)_0 = K^* \cdot \left(\frac{n_0 \pi \sigma}{\lambda_0} \right)^3 \cdot \frac{16\pi}{3} \cdot Q(\lambda^2) = \frac{C_s}{M_T} \quad (2.34)$$

Daraus folgt, daß durch Extrapolation der spezifischen Turbidität (τ / c) zu unendlichen Wellenlängen bei Kenntnis des relativen Brechungsindizes m die Bestimmung der Teilchengröße σ möglich ist.

Ist der Formanteil aus der Extrapolation von $c \rightarrow 0$ bekannt, kann durch Betrachtung des integrierten Strukturfaktors bei endlichen Konzentrationen eine Aussage über die Teilchenwechselwirkung gemacht werden. Der integrierte Strukturfaktor wird hierbei durch Division der experimentell bestimmten Werte der spezifischen Turbidität bei der jeweiligen Teilchenkonzentration durch den Anteil der einzelnen Teilchen ohne Wechselwirkung (d.h. den Formanteil) erhalten:

$$Z(\lambda^2, c) = \frac{\left(\frac{\tau}{c}\right)}{\left(\frac{\tau}{c}\right)_0} \quad (2.35)$$

Die theoretische Berechnung des integrierten Strukturfaktors erfolgt nach:

$$Z(\lambda^2, c) = \frac{\int_0^\pi I(q) S(q) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi I(q) \sin \theta d\theta} \quad (2.36)$$

Zur Analyse der Streudaten werden die experimentell bestimmten integrierten Strukturfaktoren mit Berechnungen für $S(q)$ verglichen. Wie bereits erwähnt können zur Berechnung des Strukturfaktors für eine Dispersion von Teilchen, die über ein effektives Paarpotential $V(r)$ in Wechselwirkung stehen, sowohl die *closure relations* als auch Störungstheorien verwendet werden (s. Kapitel 2.2). Bei Annahme eines Harte-Kugel-Potentials bietet die PY-Theorie eine Möglichkeit, die experimentellen Daten zu beschreiben, wobei als Variable der effektive Volumenbruch der Teilchen gewählt wird (s. Kapitel 2.2) [Apfel *et al.* 1994, 1995]. Treten dagegen attraktive Wechselwirkungen auf, haben sich die RPA- oder die HMSA-Theorie zur Berechnung des Strukturfaktors bewährt [Weiss *et al.* 1999a]. Dabei erfolgt eine Anpassung der Theorien an die experimentellen Werte jeweils durch Variation der Potentialparameter.

3 Dispersionen mit PS-Kern und PNIPA-Schale

3.1 Synthese der Kern-Schale-Teilchen

Zur Darstellung wohldefinierter Kern-Schale-Teilchen mit einem Durchmesser von 200-300 nm hat sich als Synthesemethode die Saatpolymerisation als sehr gut geeignet erwiesen. Sie bietet den Vorteil, zunächst die Kerndispersion ohne aufpolymerisierte Schale reinigen und untersuchen zu können [Dingenouts *et al.* 1998, Norhausen 1997]. Dafür wurde zunächst die PS-Kerndispersion mittels einer herkömmlichen Emulsionspolymerisation von Styrol in Wasser dargestellt. Als Initiator wurde Kaliumperoxodisulfat (KPS) verwendet, was zu chemisch gebundenen Ladungen auf der Teilchenoberfläche führt. Als Emulgator wurde Natriumdodecylsulfat (SDS) hinzugegeben, wobei eine zusätzliche Stabilisierung der Teilchen durch Zugabe von 5 Gew.-% NIPA erzielt wurde. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit der NIPA-Moleküle lagert sich das Polymer hauptsächlich auf der Oberfläche der gebildeten Teilchen an. Mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) konnte nachgewiesen werden, daß auf diese Weise PS-Teilchen mit einer etwa 2 nm dicken Schicht aus PNIPA hergestellt werden können [Dingenouts *et al.* 1998].

Vor der weiteren Verwendung der Kerndispersion wurde diese ausgiebig mittels Dialyse gegen bidestilliertes Wasser gereinigt. Auf diesem Wege war es möglich, den Emulgator SDS nahezu vollständig zu entfernen, so daß die Stabilisierung der PS-Teilchen nur aus den Ladungen des Initiators und der PNIPA-Schicht resultierte.

Im zweiten Schritt der Synthese erfolgte die Aufpolymerisation der PNIPA-Schale auf das PS-Kernteilchen. Dazu wurde in einem Batch-Ansatz die PS-Dispersion als Saat zusammen mit dem NIPA und Vernetzer BIS vorgelegt und ohne Zugabe von weiterem Emulgator die Reaktion bei 80°C durchgeführt.

Für die Bildung der Schale wird dabei folgender Mechanismus vorgeschlagen: Die Reaktion startet in der wäßrigen Phase, da sowohl der Initiator (KPS) als auch das Monomer vollständig gelöst vorliegen. Ab einem kritischen Polymerisationsgrad werden die wachsenden PNIPA-Oligomere unlöslich, da die Reaktion oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur (LCST) von PNIPA in Wasser durchgeführt wird. Aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung zwischen den Oligmerkettens und den Kernteilchen kommt es zu einer Adsorption der PNIPA-Ketten an der Kernoberfläche. Durch

Kettenübertragungsreaktionen zwischen den adsorbierten PNIPA-Ketten und der bereits vorhandenen PNIPA-Schicht auf den Kernteilchen kommt es zu einer chemischen Anbindung und das weitere Wachstum der Schale erfolgt durch Anlagerung von Monomer.

Durch eine Variation der Stoffmengen des Vernetzers BIS wurden Kern-Schale-Teilchen mit unterschiedlich stark vernetzten Gelschalen synthetisiert (s. Tabelle 3.1), wobei zur besseren Vergleichbarkeit für alle Systeme dieselbe Kerndispersion (V71) verwendet wurde.

	Anteil BIS (bezogen auf NIPA) [mol%]	Einwaage- verhältnis $m_{\text{PS}} / m_{\text{NIPA}}$	Massenverhältnis nach Reinigung $m_{\text{PS}} / m_{\text{NIPA}}$	Schalendicke bei 25°C (DLS) [nm]
KS1	2,5	1,1	1,3	60,8
KS3	5,0	1,0	1,3	49,5
KS2	10,0	1,0	1,2	44,2

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen der Kern-Schale-Latices mit unterschiedlichem Vernetzergehalt.

Im Anschluß an die Synthese wurden die Dispersionen mittels ausgiebiger Ultrafiltration gereinigt, um das nicht kovalent gebundene PNIPA aus der Dispersion herauszuspülen. Da für die spätere Charakterisierung der Dispersionen die Kenntnis des Massenverhältnisses von PS zu PNIPA notwendig war, wurde jeweils vor und nach der Reinigung der Feststoffgehalt der Dispersion bestimmt und darüber eine Massenbilanz aufgestellt (s. Tabelle 3.1). Über die Charakterisierung der Kern-Schale-Teilchen mittels der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) (s. Kapitel 3.3.5) war ebenfalls die Bestimmung des Massenverhältnisses möglich. Für das System KS1 wurde hier ein Wert von 1,7 ($\pm 0,1$) für das Verhältnis PS/PNIPA bestimmt, was einen Unterschied von etwa 20 % bezogen auf die Masse PNIPA im Vergleich mit dem gravimetrisch bestimmten Wert bedeutet. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß über die SANS einzelne Ketten, die aus dem kompakten Netzwerk herausragen nicht erfaßt werden (s. Abbildung 2.13). Dies bedeutet, daß der so bestimmte Anteil des PNIPA am Gesamteilchen kleiner sein muß als der Wert aus der Gravimetrie. Jedoch ist der gefundene Unterschied außerhalb dieser Fehlergrenze, so daß über die Gravimetrie der Anteil an PNIPA am Gesamteilchen überbewertet wird, d. h. zu kleine

Werte für das Verhältnis PS/PNIPA erhalten werden. Da keine zusätzlichen Informationen zu Entscheidungsfindung vorlagen, wurde im Folgenden mit den Werten aus der Gravimetrie gerechnet, was einen Fehler für die daraus ermittelten Größen von etwa 10 % bedeutet (s. Fehlerbetrachtung Kapitel 8.12).

Bei der Synthese von unvernetzten Schalen mittels der Saatpolymerisation konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden (s. Tabelle 3.2). Die synthetisierten Systeme variierten in der erzielten Schalendicke, sowie in dem nach der Reinigung auf den Teilchen verbliebenen Anteil an PNIPA. Die Erklärung dafür ist der bereits beschriebene Reaktionsmechanismus. Insbesondere bei der unvernetzten PNIPA-Schale ist eine Anknüpfung der Polymerketten an den Kern durch Übertragungsreaktionen von besonderer Bedeutung. Dies liegt darin begründet, daß bei nicht erfolgter Anknüpfung ein Großteil der adsorptiv gebundenen Ketten bei der Reinigung der Dispersionen mittels Ultrafiltration herausgespült werden.

	PNIPA (nach Reinigung auf Kern verblieben) [%]	Schalendicke bei 25°C (DLS) [nm]
KS4	34	10,1
KS4B	59	82,9
KS6	66	52,3
KS7 (+ SDS)	4	1,0

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen der Kern-Schale-Latices mit unvernetzter Schale nach Reinigung mittels Ultrafiltration (Alle Synthesen wurden mit einem Verhältnis von $m_{\text{PS}} / m_{\text{PNIPA}} = 1$ durchgeführt.).

Wie zuvor beschrieben, ist die Adsorption der Oligomerketten auf den Kernteilchen für die Anbindung der PNIPA-Ketten mittels Übertragungsreaktionen entscheidend. Die Anwesenheit von SDS im Dispersionsmedium hat durch die Bildung von Komplexen einen Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten der Oligomerketten [Jean *et al.* 1999], wodurch die Anbindung an die Kernpartikel verhindert werden kann. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß der Anteil an SDS in der Dispersion und damit der Grad der Reinigung für die Reproduzierbarkeit der Synthese ausschlaggebend ist.

Daher wurden Versuche durchgeführt, bei denen zu der gereinigten Kern-Dispersion zusätzlich SDS hinzugegeben wurde (KS7 in Tabelle 3.2). Alle anderen Reaktionsbedingungen wurden beibehalten. Es zeigte sich, daß durch die Zugabe von SDS eine chemische Anbindung der PNIPA-Ketten auf der Teilchenoberfläche verhindert wird, so daß mittels Ultrafiltration das PNIPA aus der Dispersion entfernt werden konnte. Dies zeigt, daß die Reinigung der Kerndispersion entscheidend für die Reproduzierbarkeit der Synthese von Kern-Schale-Teilchen mit unvernetzter Schale ist.

Ein weiteres Problem bei der Synthese von unvernetzten Schalen ist das Auftreten von Übertragungsreaktionen innerhalb der Schale, so daß die Schalen nicht ausschließlich aus unvernetzten Polymerketten bestehen, sondern auch locker vernetzte Systeme entstehen können. Da der Vernetzungsgrad dieser Schalen zufällig ist, ist eine Reproduzierbarkeit nur bedingt gegeben, was sich in den deutlich unterschiedlichen Schalendicken bei der Synthese zeigt (s. Tabelle 3.2).

Aus den genannten Gründen eignet sich die Saatpolymerisation lediglich zur Darstellung von Kern-Schale-Teilchen mit vernetzten Schalen, während zur Synthese von unvernetzten Systemen die Photoemulsionspolymerisation wesentlich besser geeignet ist [Guo *et al.* 1999].

3.2 Charakterisierung der Kern-Schale-Teilchen

Die Teilchengrößen und die Teilchengrößenverteilungen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Scheibenzentrifugation (DCP) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermittelt. Dabei erfolgte jeweils zum Vergleich auch eine Charakterisierung der reinen Kerndispersion.

Zunächst wurde die Dichte der Teilchen unter Verwendung eines Schwingzeitmeßgeräts der Firma Paar (DMA-60/DMA-602) bestimmt. Abbildung 3.1 zeigt die für das Kern-Schale-System KS1 ermittelten Dichten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration. Aus der Steigung der Geraden kann mit Hilfe der Dichte des Dispersionsmittels ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M KCl) die Dichte der Teilchen in Lösung berechnet werden (Tabelle 3.3). Trotz des Fehlers bei der Einwaage der Dispersion und des Fehlers bei der Feststoffgehaltbestimmung (Kapitel 8.12) lassen sich die Werte gut durch eine Regression erster Ordnung beschreiben. Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte erkennbar.

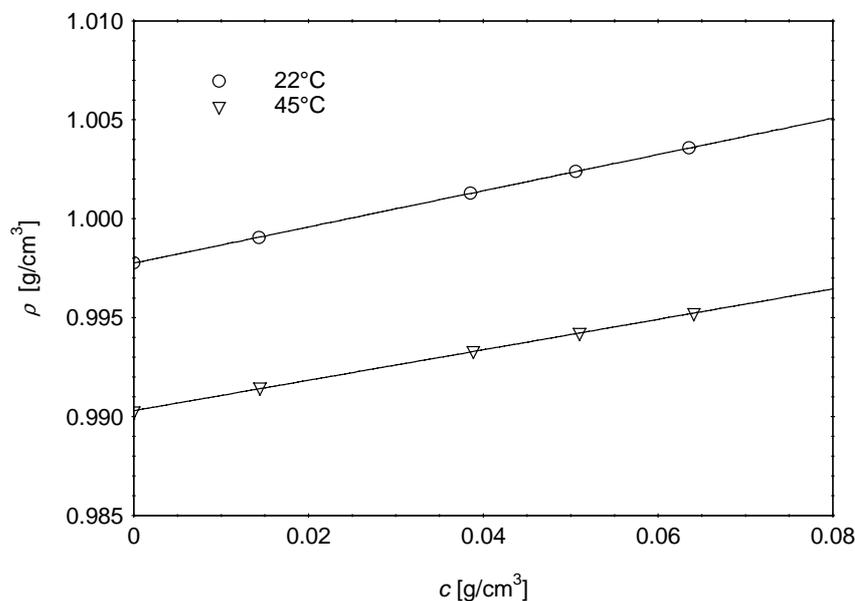


Abbildung 3.1: Konzentrationsabhängige Dichte der Kern-Schale-Dispersion KS1 (2,5 mol% Vernetzer) bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer Anpassung mittels linearer Regression.

Eine Zusammenstellung der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Dichten ist in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Weiterhin wurde über das Massenverhältnis (s. Tabelle 3.1) eine Feststoffdichte der Teilchen mit $\rho_{\text{PS}} = 1,054 \text{ g/cm}^3$ [Brandrup und Immergut 1975] und $\rho_{\text{PNIPA}} = 1,122 \text{ g/cm}^3$ [Norhausen 1997] berechnet. Der Unterschied zwischen der berechneten und der gemessenen Dichte liegt außerhalb des Meßfehlers von $\pm 0,5 \%$ und kann damit begründet werden, daß bei der Schwingzeitmessung der Dichtegradient des Wassers innerhalb der Schale bei der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

Dichte	KS1 (2,5 mol% BIS)	KS3 (5 mol% BIS)	KS2 (10 mol% BIS)	Kern (V71)
$\rho_{\text{app}} (22^\circ\text{C})$	1,098	1,105	-	-
$\rho_{\text{app}} (25^\circ\text{C})$	1,096	-	1,101	1,051
$\rho_{\text{app}} (45^\circ\text{C})$	1,079	1,080	-	-
$\rho_{\text{ber}} (25^\circ\text{C})$	1,084	1,083	1,085	1,054

Tabelle 3.3: Vergleich der gemessenen Dichten (ρ_{app}) mit denen über die Massenbilanz berechneten (ρ_{ber}); alle Angaben in g/cm^3 .

3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung der Teilchengröße und ihrer Verteilung wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Hitachi H7) elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Aus den erhaltenen Aufnahmen wurde mittels eines mechanischen Teilchengrößenzählers (Carl Zeiss, TGZ3) die Teilchengrößenverteilung ermittelt (s. Abbildung 3.3). Diese Methode kann lediglich für die Kerndispersion angewendet werden, da für die Messung ein Hochvakuum angelegt werden muß, was zur Kollabierung der Gelschale führt. Weiterhin erfolgt unter dem Elektronenstrahl ein Abbau der PNIPA-Schale. Trotzdem ist im direkten Vergleich zwischen Kern-Teilchen und Kern-Schale-Teilchen in Abbildung 3.2 eine Vergrößerung der Teilchen zu erkennen.

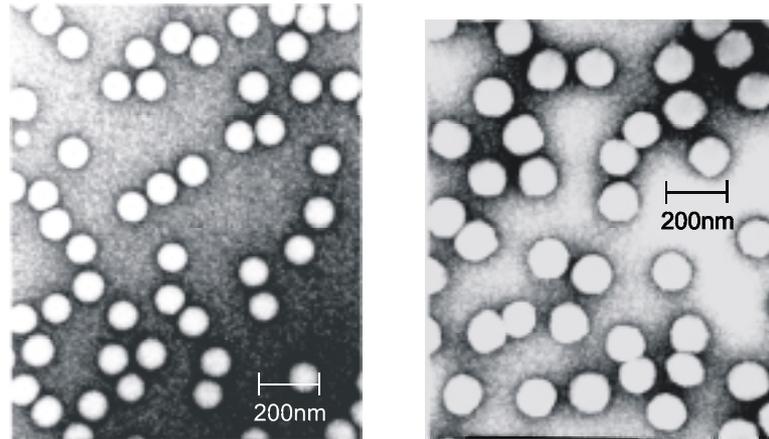


Abbildung 3.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen; links: Kerndispersion V71, rechts: Kern-Schale-Dispersion KS2 (10 mol% BIS). Beide Aufnahmen wurden mit 42000facher Vergrößerung aufgenommen.

3.2.2 Scheibenzentrifuge (DCP)

Mittels der Scheibenzentrifuge (Brookhaven, BI-DCP) wird unmittelbar nach der Synthese die Teilchengröße und ihre Verteilung für die Dispersionen bestimmt. Da die Methode auf der Sedimentation der Teilchen im Zentrifugalfeld beruht, ist es notwendig, zur Ermittlung des Teilchendurchmessers die Dichte der Teilchen im Dispersionsmedium zu kennen. Für die reine Kerndispersionen kann der Wert für PS ($\rho = 1,054 \text{ g/cm}^3$, [Brandrup und Immergut 1975]) verwendet werden. Ein Vergleich der Teilchengröße und ihrer Verteilung aus der Scheibenzentrifugation für die Kerndispersion mit den Werten aus der Auszählung der TEM-Aufnahmen zeigt im Rahmen des Meßfehlers eine sehr gute Übereinstimmung (s. Tabelle 3.4 und Abbildung 3.3).

	DCP	TEM	DLS
d_n [nm]	109	112	
d_w [nm]	111	113	
d_{PCS} [nm]	114	-	115
$P = d_w/d_n$	1,018	1,009	

Tabelle 3.4: Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen der Kerndispersion V71, Vergleich der unterschiedlichen Methoden.

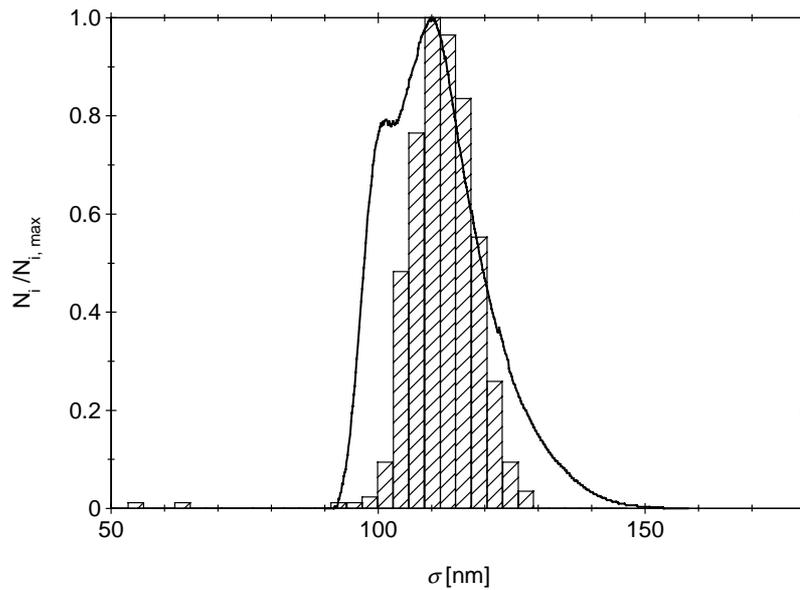


Abbildung 3.3: Vergleich der Teilchengrößenverteilungen für die Kerndispersion V71; Histogramm: TEM, durchgezogene Linie: DCP.

Für die Kern-Schale-Dispersionen können über die Scheibenzentrifugation nur die Verteilungen der Teilchengröße ermittelt werden, da die zur Bestimmung der Absolutwerte benötigte Dichte nicht bekannt ist. Setzt man bei der Auswertung die berechneten Dichten (ρ_{ber} , s. Tabelle 3.3) für die Kern-Schale-Partikel ein, so erhält man für die Teilchengröße einen Wert, der unterhalb der Teilchengröße für die reine Kerndispersion liegt. Auch die gemessenen Dichten (ρ_{app} , s. Tabelle 3.3) ergeben keine sinnvollen Werte für die Kern-Schale-Teilchen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß zum einen bei der Messung der Dichte der Teilchen mit der Schwingungsdauermethode nur ein gewisser Anteil des Wassers in der Schale berücksichtigt wird. Zum anderen wird bei der Scheibenzentrifugation als Spinfluid eine 5 %ige Sucroselösung verwendet. Es ist anzunehmen, daß sich in diesem Medium die Dichte der Teilchen aufgrund der Quellung der Schale im Vergleich zu den Werten in der KCl-Lösung unterscheidet. Aus diesem Grund wurde die Dichte der Teilchen so gewählt, daß die resultierenden Teilchengrößen mit den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung übereinstimmen. Trotz der erläuterten Schwierigkeiten ist es möglich, über die Scheibenzentrifugation die Teilchengrößenverteilungen der Kern-Schale-Teilchen zu ermitteln (Tabelle 3.5). Es konnte gezeigt werden, daß für alle Systeme eine geringe Polydispersität erhalten wurde, so daß sie als Modell-Systeme gut geeignet sind.

	KS1 (2,5 mol% BIS)	KS3 (5 mol% BIS)	KS2 (10 mol% BIS)
d_w/d_n (DCP)	1,031	1,023	1,036

Tabelle 3.5: Polydispersitäten der Kern-Schale-Systeme.

3.2.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht eine dreidimensionale Darstellung der Dispersionsteilchen. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Transmissionselektronenmikroskopie liegt unter anderem darin, daß die Teilchen unter ambienten Bedingungen untersucht werden können. Weiterhin ist keine Probenkontrastierung notwendig, d. h. es können direkt die unbehandelten, eingetrockneten Proben vermessen werden.

Die Messungen an dem Kernsystem V71 und der Kern-Schale-Dispersion KS1 mit 2,5 mol% BIS wurden im Institut für angewandte Physik im Arbeitskreis von Prof. Schimmel im Rahmen der Diplomarbeit von Jochen Wagner mit einer kommerziellen Meßelektronik der Firma Park Scientific Instruments durchgeführt. Dafür wurden die bei Raumtemperatur eingetrockneten Proben mit Nagellack auf einem Probenteller aufgeklebt und anschließend im Tapping-Mode untersucht.

Bei der Eintrocknung der Kerndispersion V71 entsteht eine Nahordnung, jedoch ist keine Fernordnung zu erkennen (s. Abbildung 3.4). Wie schon in den TEM-Aufnahmen ist auch hier eine monodisperse Größenverteilung feststellbar.

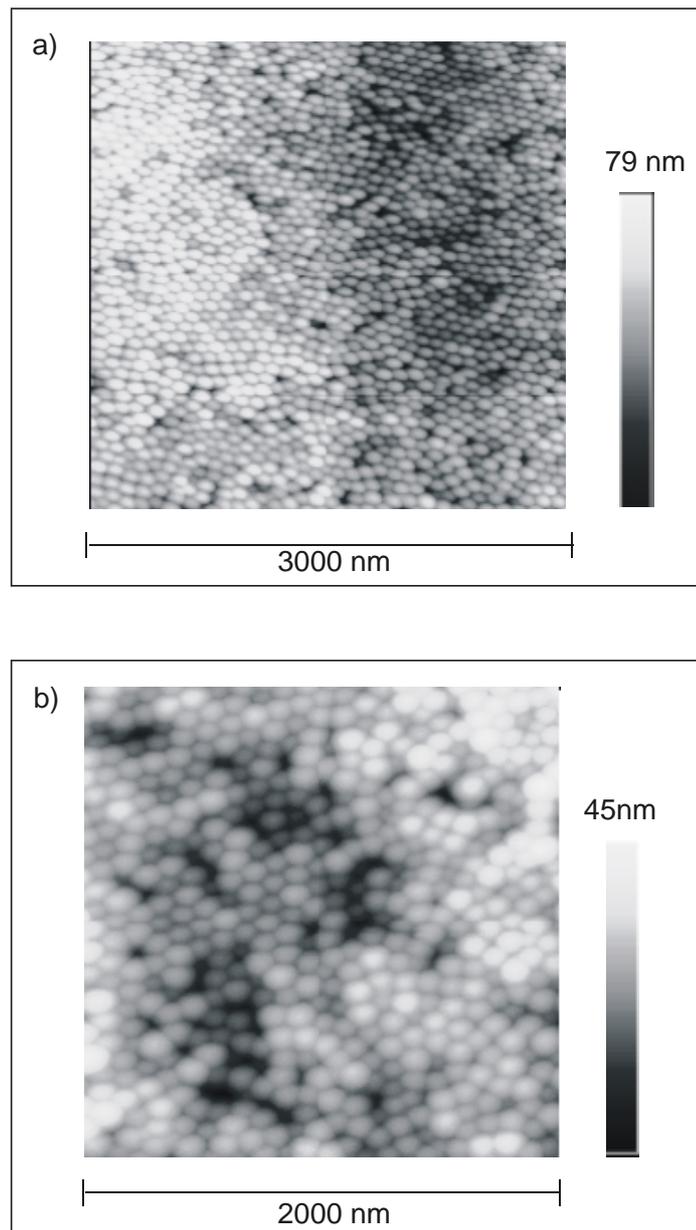


Abbildung 3.4: AFM-Aufnahmen der Kerndispersion V71 a) Scanbereich $3 \times 3 \mu\text{m}$, Scanfrequenz 0,5 Hz; b) Scanbereich $2 \times 2 \mu\text{m}$, Scanfrequenz 0,5 Hz.

Betrachtet man das Kern-Schale-System KS1, so ist im Vergleich mit der Kerndispersion ein Unterschied in der Anordnung der Teilchen aus Abbildung 3.5 zu entnehmen. Die Kerne der Teilchen scheinen deutlich voneinander getrennt vorzuliegen. Wird das Scanfeld verkleinert, so sind zwischen den Kernen kleine Zusammenballungen erkennbar (s. Abbildung 3.5b). Dies deutet auf einen deutlichen Unterschied in der Oberflächenstruktur verglichen mit der Kerndispersion hin. Aufgrund der PNIPA-Schale sind die Teilchen

weicher, was über Untersuchung mittels des Tapping-Modes detektierbar ist. Da allerdings auch bei der Rasterkraftmikroskopie die Teilchen im eingetrockneten Zustand vermessen werden, ist keine Aussage über die Dicke der Schale möglich.

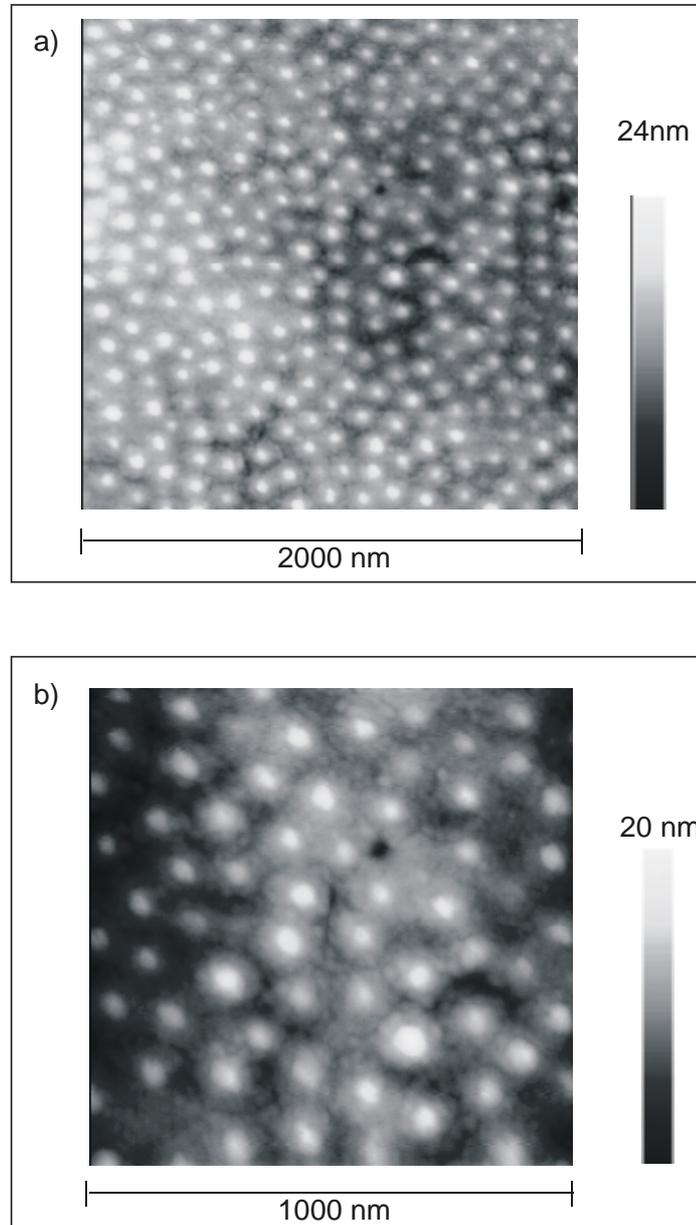


Abbildung 3.5: AFM-Aufnahmen der Kern-Schale-Dispersion KS1; a) Scanbereich 2x2 μm, Scanfrequenz 0,5 Hz, b) Scanbereich 1x1 μm, Scanfrequenz 0,5 Hz.

3.3 Temperaturabhängige Messungen

Zur Untersuchung der Veränderung der Teilchen mit der Temperatur wurde mittels der dynamischen Lichtstreuung und über die Kapillarviskosimetrie der hydrodynamische Radius der Teilchen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Weiterhin erfolgte die temperaturabhängige Charakterisierung der Systeme über die Hochfrequenzrheologie und das Fließverhalten der konzentrierten Systeme wurde über Scherexperimente untersucht. Zur Charakterisierung der Teilchenmorphologie wurden zusätzlich temperaturabhängige Messungen der SAXS und SANS durchgeführt.

3.3.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der auch als Photonenkorrelationsspektroskopie bekannten Meßmethode wird das von den Teilchen gestreute Licht mit Hilfe eines Photomultipliers registriert. Aus der zeitlichen Korrelation der registrierten Photonen kann der Diffusionskoeffizient der Teilchen berechnet werden [Thomas 1987, Chu 1991, Wiese 1992]. Aus dem so ermittelten Diffusionskoeffizienten ergibt sich mit der Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius der Teilchen (s. Kapitel 8.5). Alle Messungen wurden an einem Gerät der Firma Peters-ALV durchgeführt, wobei eine Temperierung der Proben über einen Thermostaten im Bereich von 10-50°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) erfolgte.

Abbildung 3.6 zeigt die hydrodynamischen Radien für die Kerndispersion und die Kern-Schale-Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist deutlich zu erkennen, daß für die Kern-Schale-Systeme im Gegensatz zur Kerndispersion (V71) eine deutliche Abhängigkeit des Radius von der Temperatur besteht.

Unabhängig vom Vernetzungsgrad zeigen alle Systeme eine kontinuierliche Änderung des hydrodynamischen Radius mit einer Übergangstemperatur bei etwa 32°C. Allerdings wirkt sich der Anteil an Vernetzer deutlich auf den Quellungsgrad der Schale aus. Im gequollenen Zustand nimmt der hydrodynamische Radius mit dem Vernetzungsgrad ab, wobei die hier untersuchten Systeme ein nahezu gleiches Verhältnis von PS zu PNIPA aufweisen (s. Tabelle 3.1). Im geschrumpften Zustand kehrt sich diese Abhängigkeit um, d. h. die am wenigsten vernetzte Schale schrumpft auf den kleinsten Radius zusammen (s. Abbildung 3.6).

Diese Untersuchungen zeigen also, daß bei einer Vernetzung mit 2,5 mol% BIS ein lockeres Netzwerk entsteht, das bei tiefen Temperaturen stark gequollen vorliegt und bei Temperaturerhöhung in einen kompakten Zustand schrumpft. Erhöht man den Vernetzungsgrad wird das Netzwerk zunehmend steifer, was sich in einem geringeren Quellungsgrad bemerkbar macht. Das System mit 10 mol% BIS quillt nicht so stark wie das lockere Netzwerk, weiterhin erfolgt bei Temperaturerhöhung auch ein weniger ausgeprägtes Schrumpfen der Gelschale.

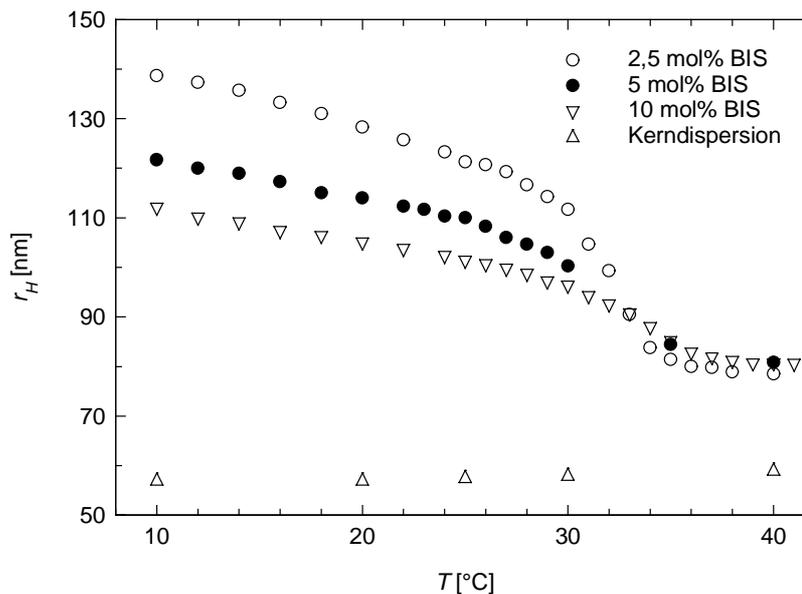


Abbildung 3.6: Hydrodynamische Radien der Kerndispersion und der Kern-Schale-Systeme mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein analoges Verhalten in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad wurde auch bei Makrogelen [Shibayama *et al.* 1997, Shibayama *et al.* 1994, Inomata *et al.* 1995] und reinen PNIPA-Mikrogelen [Senff und Richterung 2000, Oh *et al.* 1998] beobachtet. Es ist jedoch auffällig, daß für diese Systeme die Werte für die Quellungsgrade deutlich größer sind als die Werte der hier untersuchten Kern-Schale-Teilchen. Der Quellungsgrad von Gelen wird dabei über das Volumenverhältnis $V(20^\circ\text{C})/V(40^\circ\text{C})$ definiert. Auf diese Weise wurden sowohl für Makrogele als auch für Mikrogele mit einer Vernetzung mit 3 mol% BIS Quellungsgrade von 9 bis 10 erhalten (Shibayama *et al.* 1994, Senff und Richterung 2000). Die Werte von Oh *et al.* (1998) weichen von diesen Werten ab, da hier für Mikrogele mit 2,5 mol% BIS ein Quellungsgrad von 25 gefunden wurde.

Im Vergleich dazu sind die Quellungsgrade der Kern-Schale-Teilchen deutlich kleiner: Für KS1 mit 2,5 mol% BIS ist $V_{\text{Schale}}(20^\circ\text{C})/V_{\text{Schale}}(40^\circ\text{C}) = 7,3$. Die geringe Quellung läßt sich über die Anknüpfung der Schale an die Teilchenoberfläche erklären. Dadurch ist die Schrumpfung des Gels parallel zur Oberfläche eingeschränkt, was im Extremfall zu einer eindimensionalen Schrumpfung entlang der Oberflächennormalen führt. Für diesen Extremfall müßte der Quellungsgrad der Kern-Schale-Teilchen der dritten Wurzel aus den Werten der Makrogele, d. h. $(10)^{1/3} = 2,15$ entsprechen. Da die hier gefundenen Werte deutlich über diesem Grenzfall liegen, kann daraus geschlossen werden, daß durch die Anbindung der Schale zwar eine gewisse Einschränkung des Quellungsverhaltens resultiert, jedoch ist die Schale nicht so starr, daß nur eine eindimensionale Schrumpfung stattfinden kann.

3.3.2 Kapillarviskosimetrie

Zum Vergleich mit den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung erfolgte die Bestimmung der hydrodynamischen Schalendicke mit Hilfe der Kapillarviskosimetrie. Dazu wurden für die Systeme KS1 (2,5 mol% BIS) und KS2 (10 mol% BIS) die Nullscherviskositäten in Abhängigkeit von der Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Um eine Auftragung der relativen Viskositäten gegen den Volumenbruch des Kerns gemäß Gleichung (2.22) zu erhalten, mußte zunächst die Konzentration in den Volumenbruch des Kerns umgerechnet werden. Hierzu wurde zunächst über die Massenbilanz aus Tabelle 3.1 der Anteil an PS am gesamten Feststoff berechnet. Für das System KS1 ergibt dies einen Faktor von $f = 0,56$ und für KS2 einen Wert von $f = 0,54$. Mit diesem Faktor kann der Volumenbruch des Kerns berechnet werden:

$$\phi_K = \frac{c \text{ [g/mL]} \cdot f}{\rho_{PS}} \quad (3.1)$$

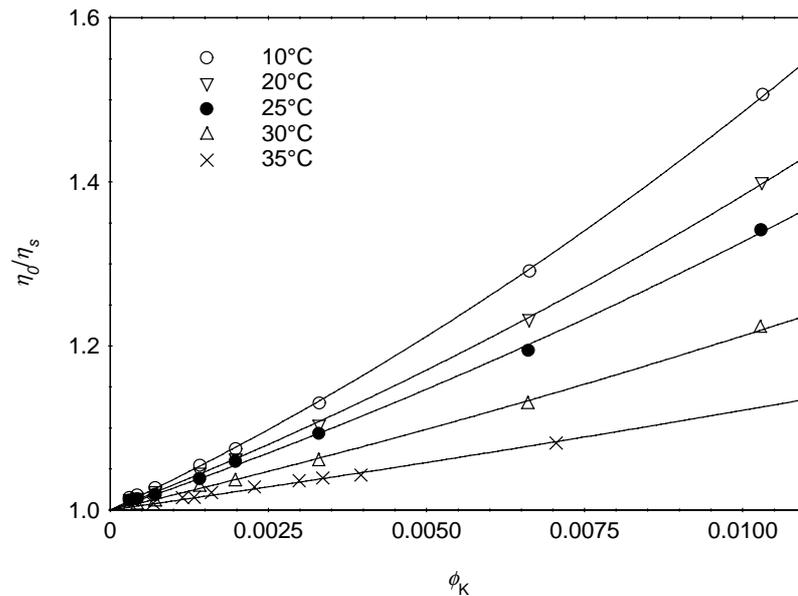


Abbildung 3.7: Relative Viskositäten für unterschiedliche Temperaturen gemessen an KS1 (2,5 mol% BIS) aufgetragen gegen den Volumenbruch des Kerns. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer Anpassung nach Einstein und Batchelor (Gleichung (2.22)) zur Bestimmung der hydrodynamischen Schalendicke Δ_B .

In Abbildung 3.7 sind die gemessenen relativen Viskositäten gegen den Volumenbruch des Kerns für das System KS1 bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Zunächst sollen lediglich die Kurven für das System im gequollenen Zustand betrachtet werden. Die durchgezogenen Kurven stellen die Anpassung der Meßwerte nach Gleichung (2.22) dar. Es ist deutlich zu ersehen, daß durch die Anpassung eine sehr gute Beschreibung der Meßdaten erfolgt und somit die Bestimmung der Schalendicke aus der Anpassung möglich ist. Eine Zusammenstellung der so ermittelten Schalendicken für die Systeme KS1 und KS2 ist in Tabelle 3.6 gegeben. Im Vergleich mit den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung zeigt sich für Temperaturen $T \leq 30^\circ\text{C}$ eine sehr gute Übereinstimmung, wobei beachtet werden muß, daß die Messungen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen durchgeführt wurden. Für die dynamische Lichtstreuung erfolgte eine Verdünnung der Dispersionen auf Konzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%, während die Viskosimetrie in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 0,01 Gew.-% gemessen wurde.

Temperatur [°C]	KS1		KS2	
	Δ_B [nm]	Δ_{DLS} [nm]	Δ_B [nm]	Δ_{DLS} [nm]
10	83	81	54	55
20	74	71	47	47
25	68	64	44	44
30	54	53	37	39
35	37	24	42	28

Tabelle 3.6: Hydrodynamische Schalendicken aus der Viskosimetrie Δ_B für KS1 (2,5 mol% BIS) und KS2 (10 mol% BIS) im Vergleich mit den Daten aus der dynamischen Lichtstreuung Δ_{DLS} .

Für die Messungen der Systeme im geschrumpften Zustand, d.h. bei Temperaturen oberhalb von 30°C, zeigen die aus der Viskosimetrie bestimmten Schalendicken eine deutliche Abweichung zu den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung. Daß oberhalb des Phasenübergangs ein Abweichen vom Harte-Kugel-Verhalten auftritt, ist auch aus der Auftragung der relativen Viskositäten gegen den effektiven Volumenbruch zu erkennen (s. Abbildung 3.8). Der effektive Volumenbruch wurde für diese Auftragung mit den Werten der Schalendicke aus der dynamischen Lichtstreuung berechnet.

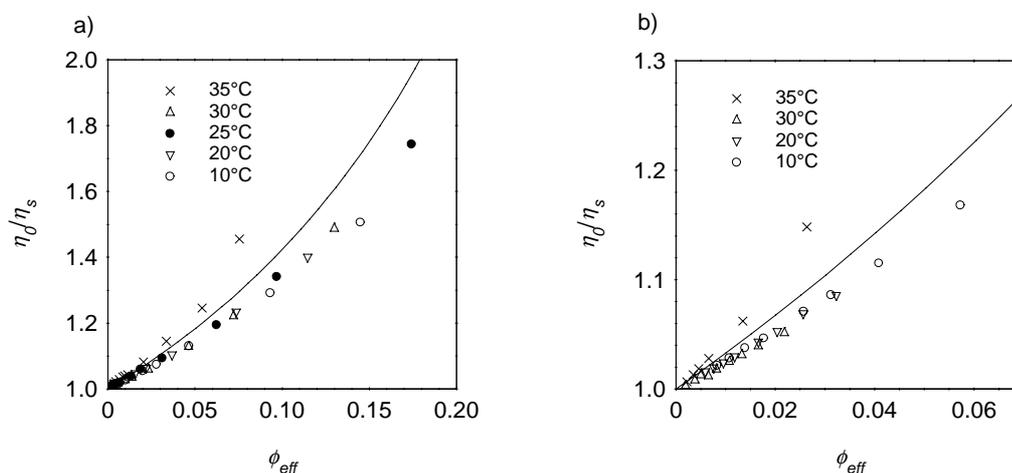


Abbildung 3.8: Relative Nullscherviskositäten aufgetragen gegen den effektiven Volumenbruch für unterschiedliche Temperaturen; a) KS1, 2,5 mol% BIS; b) KS2, 10 mol% BIS; die durchgezogene Linie ist jeweils die Vorhersage für das Harte-Kugel-Verhalten nach Meeker *et al.* [1997].

Für Temperaturen unterhalb des Volumenübergangs ($T \leq 30^\circ\text{C}$) fallen bei einer Auftragung der relativen Nullscherviskosität gegen den effektiven Volumenbruch alle Meßdaten auf einer Master-Kurve zusammen (s. Abbildung 3.8). Die durchgezogene Kurve zeigt im Vergleich dazu die Voraussagen für harte Kugeln nach Meeker *et al.* [1997]:

$$\frac{\eta_0}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}, \quad \text{mit } [\eta] = 3,2 \quad \text{und} \quad \phi_m = 0,55.$$

Wie aus der Auftragung deutlich erkennbar ist, liegen sowohl für das schwach vernetzte als auch für das stärker vernetzte System die gemessenen relativen Viskositäten unterhalb dieser Kurve. Dies deutet auf eine Weichheit der repulsiven Wechselwirkung hin.

Für Temperaturen oberhalb des Volumenübergangs, d. h. $T = 35^\circ\text{C}$ in Abbildung 3.8, weichen die gemessenen Viskositäten deutlich von der Master-Kurve ab. Eine Erklärung hierfür liegt in der Veränderung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen durch das Schrumpfen der Schale begründet. Oberhalb des Volumenübergangs treten attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf, so daß zur Beschreibung der relativen Nullscherviskositäten eine Modifizierung der Einstein-Batchelor-Gleichung für *sticky spheres* erforderlich ist [Cichocki und Felderhof 1990, Rueb und Zukoski 1998].

Abbildung 3.9 zeigt die Anpassung der bei 35°C gemessenen Viskositäten nach Gleichung (2.23) für die Systeme KS1 und KS2. Als Anpaßparameter wurde hier der sogenannte *stickyness*-Parameter τ_{SP} gewählt, während für die Schalendicke der Wert aus der dynamischen Lichtstreuung verwendet wurde.

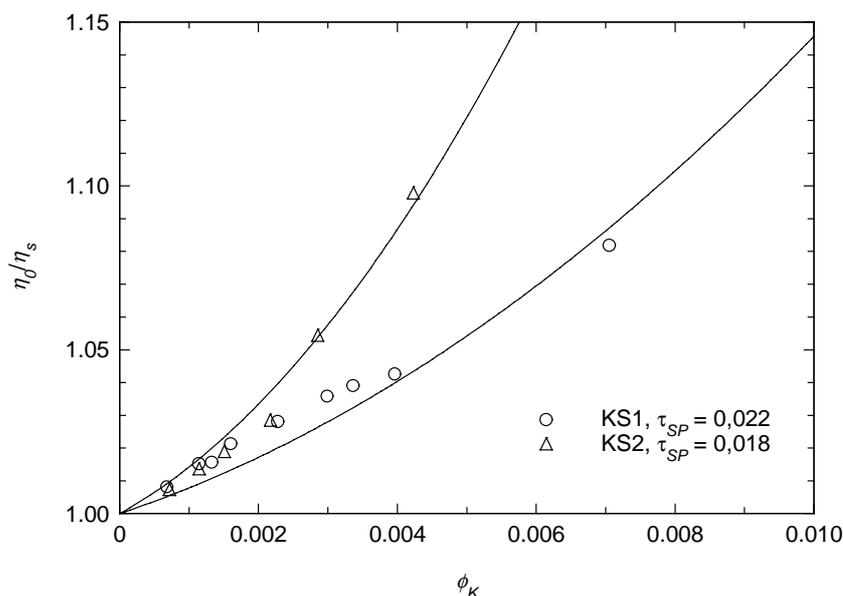


Abbildung 3.9: Relative Nullscherviskosität aufgetragen gegen den Volumenbruch des Kerns für die Systeme KS1 (2,5 mol% BIS) und KS2 (10 mol% BIS) gemessen bei 35°C. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung der Meßdaten mit dem Ausdruck für *sticky spheres* dar.

Die Anpassung der Meßdaten für die relative Nullscherviskositäten bei Temperaturen oberhalb des Volumenübergangs ergibt für das System KS1 einen Wert von $\tau_{SP} = 0,022$ und für KS2 einen Wert von $\tau_{SP} = 0,018$. Bei Annahme eines Kastenpotentials bedeutet dies, daß die Tiefe des Kastens in der Größenordnung von einigen kT liegt. Um eine quantitative Aussage über die Wechselwirkungen treffen zu können ist die Methode zu ungenau, da bereits kleinste Abweichungen bei der eingesetzten Schalendicke einen großen Effekt auf den *stickyness*-Parameter haben (s. Fehlerbetrachtung Kapitel 8.12). Trotzdem läßt sich über die Kapillarviskosimetrie eindeutig das Auftreten von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen oberhalb des Volumenübergangs bereits im verdünnten Konzentrationsbereich detektieren.

3.3.3 Hochfrequenzrheologie

Die Hochfrequenzrheologie ist dazu geeignet, Aussagen über eine Durchspülung der Schale und über die Wechselwirkungen der Teilchen zu erhalten (s. Kapitel 2.4.2). Aus diesem Grund wurden für das System KS1 (2,5 mol% BIS) die Hochfrequenzviskositäten und die Hochfrequenzschermoduli bei 20, 30 und 35°C gemessen.

In Abbildung 3.10 sind die relativen Hochfrequenzviskositäten als Funktion des Kernvolumenbruchs aufgetragen. Dabei ist die starke Temperaturabhängigkeit von η' / η_S deutlich zu erkennen. Zur Bestimmung des effektiven Volumenbruchs für den Hochfrequenzbereich erfolgte eine Anpassung der Meßdaten gemäß Gleichung (2.20). Aus den so bestimmten effektiven Volumenbrüchen erfolgte die Berechnung der Schalendicke Δ_{HF} als Funktion der Temperatur, wobei die Anpassung der Daten bis zu einem effektiven Volumenbruch von $\phi_{eff} = 0,5$ erfolgte. Die ermittelten Werte für die Schalendicken sind in Tabelle 3.7 mit den Werten aus der Kapillarviskosimetrie und der dynamischen Lichtstreuung zusammengestellt.

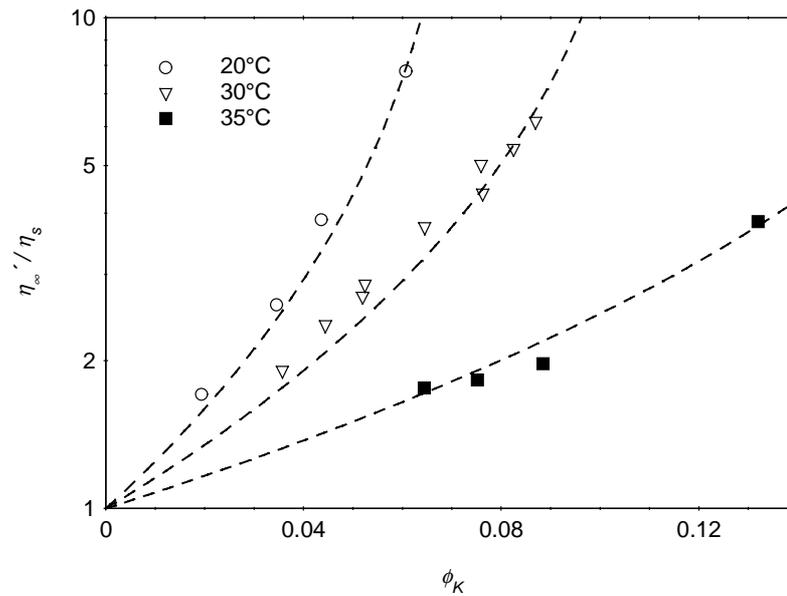


Abbildung 3.10: Relative Hochfrequenzviskosität für KS1 aufgetragen gegen den Volumenbruch des Kerns bei unterschiedlichen Temperaturen. Die gestrichelten Kurven sind eine Anpassung der Meßdaten nach Gleichung (2.20) zur Bestimmung der Schalendicke Δ_{HF} .

Temperatur [°C]	Δ_{HF} [nm]	Δ_{DLS} [nm]	Δ_B [nm]
20	65	71	74
30	47	53	54
35	25	24	-

Tabelle 3.7: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Schalendicken: Hochfrequenzrheologie: Δ_{HF} ; dynamische Lichtstreuung: Δ_{DLS} ; Kapillarviskosimetrie: Δ_B .

Um zu veranschaulichen welchen Einfluß die partielle Durchspülung der Schale auf die Hochfrequenzviskosität hat, ist in Abbildung 3.11 ein Vergleich der Messung bei 20°C mit theoretisch berechneten Kurven dargestellt. Dabei ist die durchgezogene Kurve die relative Hochfrequenzviskosität η'_{∞} / η_s für eine Dispersion aus harten Kugeln mit dem Radius a entsprechend dem Kernradius der Kern-Schale-Teilchen. Die gestrichelte Kurve stellt dagegen η'_{∞} / η_s für harte Kugeln mit dem Radius $a + \Delta_{DLS}$ dar. Die obere Kurve ist damit der Grenzfall für das bereits untersuchte Nullscherverhalten aus Kapitel 3.3.2. Diese Darstellung verdeutlicht, daß die Schalendicke aus dem Hochfrequenzbereich Δ_{HF} deutlich kleiner ist als die entsprechenden Werte aus dem Nullscherbereich Δ_B und Δ_{DLS} . Dies deutet auf eine

partielle Durchspülung der Gelschicht der Kern-Schale-Partikel bei einer Temperatur von 20°C hin.

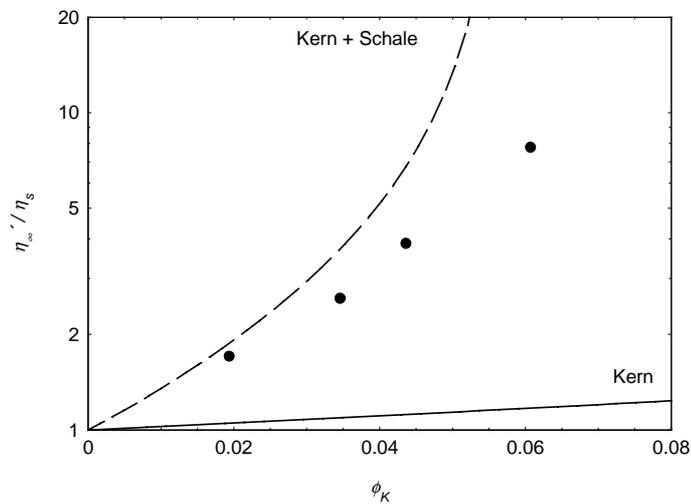


Abbildung 3.11: Relative Hochfrequenzviskosität für KS1 bei 20°C; zusätzlich sind die berechneten Kurven für harte Kugeln mit dem Radius 57,5 nm (durchgezogene Kurve) und mit dem Radius 128,3 nm (gestrichelte Kurve) dargestellt. Sie stellen die Grenzfälle für die reine Kerndispersion und das Kern-Schale-Teilchen bei kleinen Frequenzen dar.

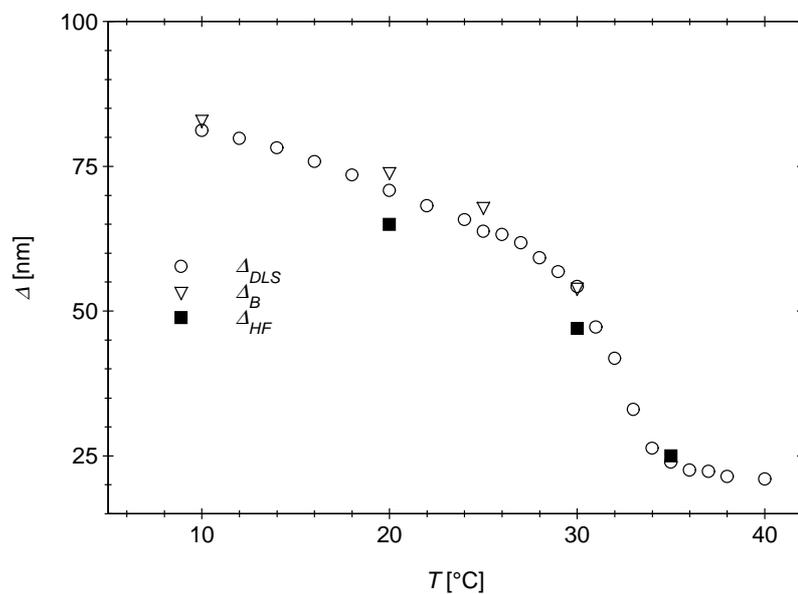


Abbildung 3.12: Vergleich der Schalendicken in Abhängigkeit von der Temperatur; Hochfrequenzrheologie: Δ_{HF} ; dynamische Lichtstreuung: Δ_{DLS} ; Kapillarviskosimetrie: Δ_B .

Bei einem Vergleich der Schalendicken aus der Hochfrequenzrheologie mit den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung über den gesamten Temperaturbereich (s. Tabelle 3.7 und Abbildung 3.12) ist zu erkennen, daß die Werte für Δ_{HF} bei 20 und 30°C unterhalb den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung liegen, während bei 35°C eine Übereinstimmung der Schalendicken innerhalb des Fehlerbereichs auftritt. Dies zeigt, daß bei Temperaturen unterhalb des Volumenübergangs die Gelschale partiell durchspült wird, während bei 35°C die Schale in eine kompakte Struktur geschrumpft ist. In dieser kompakten Struktur ist keine Durchspülung mehr feststellbar. Bei den Messungen im Nullscherbereich ist auch in der gequollenen Schale keine Durchspülung der Schale meßbar, da lediglich im Hochfrequenzbereich eine Bewegung der immobilisierten Lösungsmittelmoleküle möglich ist.

Die Messungen an den Kern-Schale-Dispersionen mittels des Torsionsresonators liefert zusätzlich zu den Hochfrequenzviskositäten den Hochfrequenzschermodul G'_{∞} als Funktion des effektiven Volumenbruchs. In Abbildung 3.13 sind die entsprechenden Werte für 20 und 30°C dargestellt, wobei eine Skalierung mit der dritten Potenz des Kernradius zu der dimensionslosen Größe $G'_{\infty} a^3/kT$ erfolgte. Der effektive Volumenbruch der Teilchen wurde mittels der Schalendicke aus der dynamischen Lichtstreuung berechnet. Hierbei ist zu beachten, daß ϕ_{eff} bei hohen Konzentrationen einen Teil seiner physikalischen Bedeutung verliert, da angenommen wird, daß die Teilchen bei endlichen Konzentrationen gleich stark gequollen sind wie in verdünnter Lösung. Tatsächlich erfolgt bei höheren Konzentrationen eine Kompression der Teilchen, was zu kleineren Werten für ϕ_{eff} führt. Trotz dieser Tatsache hat sich ϕ_{eff} auch bei höheren Konzentrationen in der Rheologie von Mikrogelen als ein geeignetes Maß erwiesen [Wolfe und Scopazzi 1989, Senff *et al.* 1999].

Wie aus der doppelt logarithmischen Auftragung in Abbildung 3.13 zu erkennen ist, liegen die Werte für beide Temperaturen innerhalb des Fehlerbereichs auf einer *master curve*. Die Änderung des Hochfrequenzschermoduls mit dem Volumenbruch kann über ein *power law* beschrieben werden mit $G'_{\infty} \propto \phi_{eff}^m$, wobei für beide Temperaturen $m \approx 4$ bestimmt wurde. Im Vergleich dazu wurde für PS-Partikel mit auf der Oberfläche adsorbierten PEO-Ketten (hydrodynamische Schichtdicke = 12 nm) als Exponent $m \approx 10$ gefunden [Weiss 1998]. Senff und Richtering [1999, 2000] führten rheologische Untersuchungen an PNIPA-Mikrogelen mit Variation des Vernetzergehaltes durch, wobei folgende Exponenten gefunden wurden: $m = 5,8$ für 3 mol% BIS, $m = 4,9$ für 1,4 mol% BIS und $m = 3,2$ für 0,6 mol% BIS. Es ist zu beachten, daß hier die Plateauwerte des Speichermoduls betrachtet wurden, die bei

Frequenzen deutlich unterhalb der hier verwendeten Meßfrequenz bestimmt wurden. Ein Vergleich der Plateauwerte G' mit G'_∞ zeigt, daß G' eine stärkere Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, was zu große Wert für m bedeutet [Horn *et al.* 2000]. Ein Vergleich der Werte zeigt jedoch, daß für die Mikrogele die Werte in etwa in dergleichen Größenordnung liegen wie für die Kern-Schale-Teilchen.

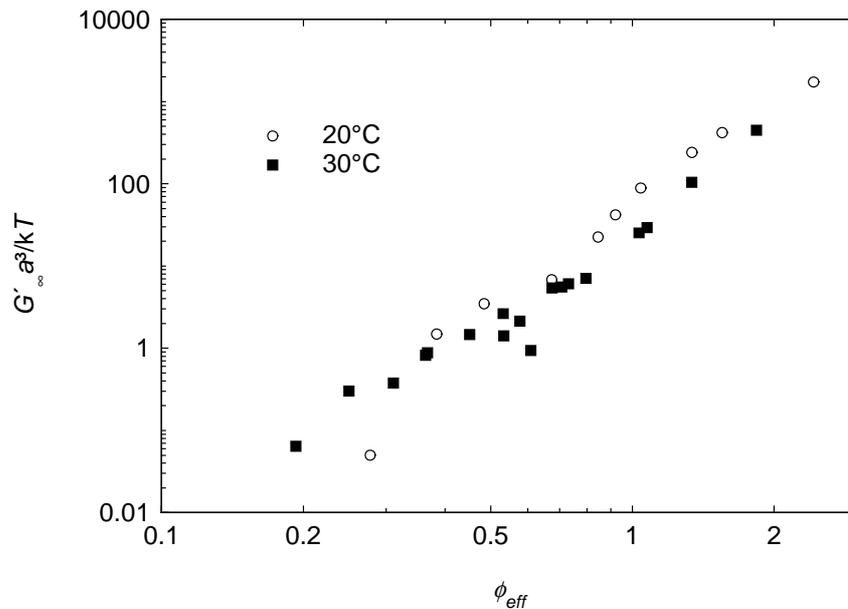


Abbildung 3.13: Auftragung des Hochfrequenzschermoduls in Abhängigkeit vom effektiven Volumenbruch für das System KS1 (2,5 mol% BIS) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Werte für den Exponenten m können als ein Maß für die Weichheit der Teilchen betrachtet werden, da nach Paulin *et al.* [1996] für das Wechselwirkungspotential konzentrierter Dispersionen gilt:

$$V(r) \propto \frac{1}{r^n} \quad (3.2)$$

$$\text{mit } m = 1 + \frac{n}{3}$$

woraus sich die beobachtete *power law*-Abhängigkeit des Hochfrequenzschermoduls von der Konzentration ergibt (m ist dabei der aus Abbildung 3.13 ermittelte Exponent). Dies bedeutet für das hier betrachtete System ein repulsives Wechselwirkungspotential von der

Ordnung $1/r^9$. Im Vergleich dazu ergibt sich für die PS-Dispersion [Weiss 1998] für n ein Wert von 27, d. h. das Wechselwirkungspotential dieser Teilchen entspricht nahezu dem Verhalten harter Kugeln, während die hier untersuchten Kern-Schale-Teilchen eine endliche Weichheit aufweisen.

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, ist der Hochfrequenzschermodul über Gleichung (2.8) mit dem Paarpotential verbunden. Wird eine gitterähnliche Struktur angenommen, so ist G'_∞ direkt mit der zweiten Ableitung von $V(r)$ verbunden [Buscall et al. 1982]:

$$G'_\infty \propto \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right) \quad (3.3)$$

Der mittlere Teilchenabstand r kann über den Volumenbruch bei dichtester Kugelpackung $\phi_{eff,max}$ ausgedrückt werden [Paulin et al. 1996] (mit a als Teilchenradius):

$$r^3 = (2a)^3 \frac{\phi_{eff,max}}{\phi_{eff}} \quad (3.4)$$

wobei für $\phi_{eff,max}$ im folgenden der Wert für *random closed packing* von 0,64 eingesetzt werden soll (s. Abbildung 2.9).

Aus Abbildung 3.13 ist zu erkennen, daß bereits für effektive Volumenbrüche unterhalb von 0,6 endliche Werte für G'_∞ gemessen wurden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wie sie von Wagner [1993] diskutiert werden. Bei einer Auftragung von G'_∞ entsprechend Gleichung (3.4) ist jedoch zu erkennen, daß ein deutlicher Anstieg des Hochfrequenzschermoduls erst dann auftritt, wenn der mittlere Teilchenabstand kleiner ist als der hydrodynamische Durchmesser der Teilchen, d.h. $(r/2a+\Delta) \leq 1$ (s. Abbildung 3.14). Bei einem Vergleich der Messungen bei unterschiedlicher Temperatur wird wiederum deutlich, daß bei der höheren Temperatur die Schale kompakter ist, da hier ein Anstieg des Hochfrequenzschermoduls erst bei kleineren Abständen zwischen den Teilchen erfolgt.

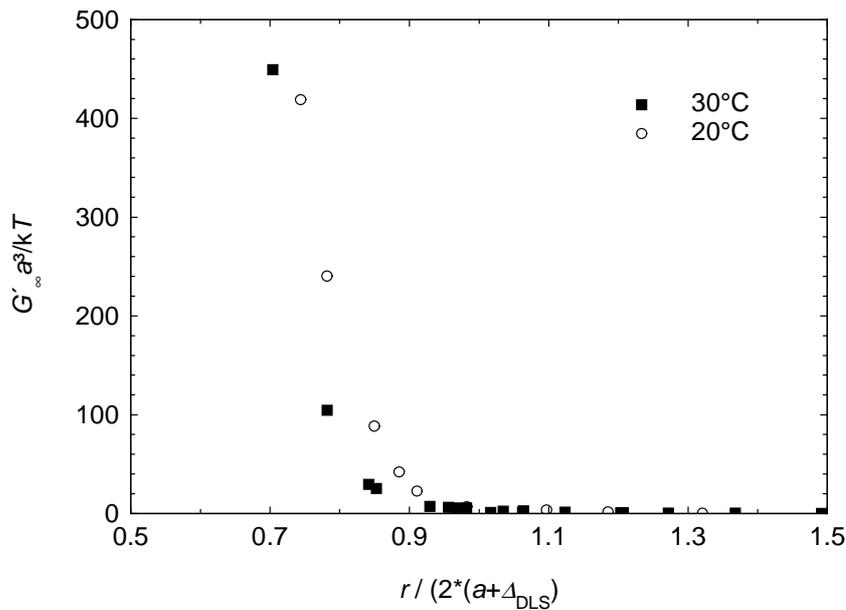


Abbildung 3.14: Auftragung des Hochfrequenzschermoduls in Abhängigkeit vom relativen Teilchenabstand gemäß Gleichung (3.4) für das System KS1 (2,5 mol% BIS) bei unterschiedlichen Temperaturen.

3.3.4 Scherexperimente

Wie in Kapitel 2.4.1 ausgeführt wurde, ist über eine Variation der Volumenbrüche eine Untersuchung von Phasenübergängen möglich. Aus diesem Grund wurden mittel eines ARES Rheometers (Rheometric Scientific) mit Couette-Geometrie (s. Kapitel 8.6) der Speichermodul G' und die Viskosität η für das System KS3 (5 mol% BIS) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Um den Einfluß der Ladungen innerhalb der Gelschale zu untersuchen, erfolgte eine Variation des Dispersionsmediums von bidestilliertem Wasser zu einer etwa $5 \cdot 10^{-3}$ M KCl-Lösung.

Abbildung 3.15 zeigt den Speichermodul G' für die Dispersion in bidestilliertem Wasser bei einer Konzentration ($c = 23,8$ Gew.-%) in Abhängigkeit von der Frequenz ω . Durch die Messung bei unterschiedlichen Temperaturen wurde das Quellen und Schrumpfen der Teilchen zur Variation des effektiven Volumenbruchs ausgenutzt. Die Werte für G'' wurden nicht aufgeführt, da für alle Temperaturen $G'' \ll G'$ gefunden wurde, so daß für G'' keine verlässlichen Werte gemessen werden konnten.

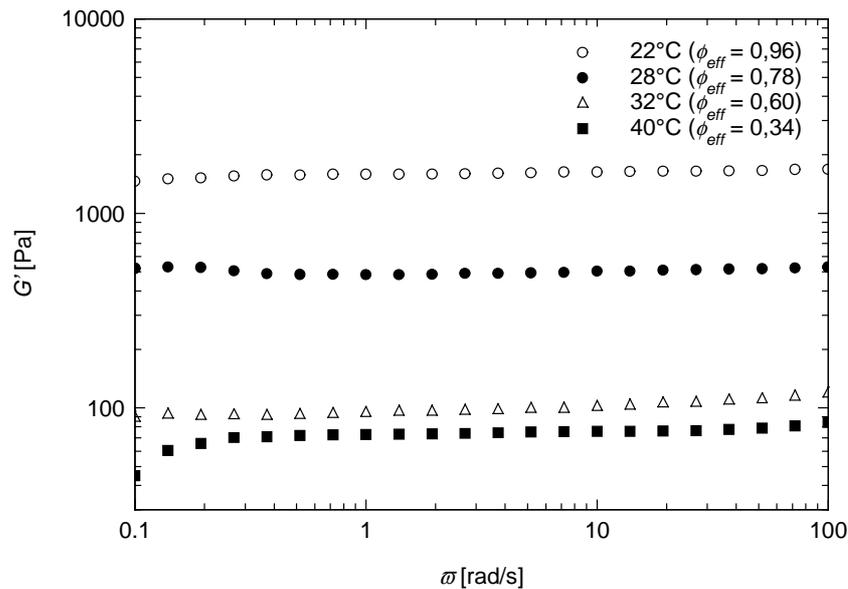


Abbildung 3.15: Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Frequenz ω für die Konzentration $c = 23,8$ Gew.-% bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Berechnung der effektiven Volumenbrüche erfolgte gemäß Gleichung (2.11) mit den Schalendicken aus der dynamischen Lichtstreuung.

Wie aus Abbildung 3.15 zu erkennen ist, besteht für alle vermessenen Volumenbrüche nahezu keine Abhängigkeit des Speichermoduls G' von der Frequenz ω . Offensichtlich ist für die Dispersion KS3 in bidestilliertem Wasser als Dispersionsmedium bereits bei niedrigen Volumenbrüchen eine *solid-like* Struktur vorhanden, was aus den frequenzunabhängigen Werten für G' zu entnehmen ist (s. Abbildung 2.8). Dies kann über die Ladungen, resultierend von dem Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS), innerhalb der Schale erklärt werden. Aufgrund der langreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen, die durch diese Ladungen verursacht werden, kommt es zur Bildung einer makrokristallinen Phase innerhalb der Dispersion. Das Vorhandensein dieser Kristalle ist auch durch ein Schillern der Dispersionen aufgrund der Bragg-Reflexe im sichtbaren Bereich bei kleinen Volumenbrüchen zu erkennen und deutet auf eine enge Teilchengrößenverteilung hin. Die Bildung solcher Kristalle von Dispersionen ist in der Literatur bereits hinreichend untersucht worden [s. Übersichtsartikel Palberg 1997].

Die Messungen des Speichermoduls in Abhängigkeit von der Temperatur wurden für Konzentrationen im Bereich von 11,4 bis 23,8 Gew.-% durchgeführt. Einen Vergleich der Werte von G' für $\omega = 1$ rad/s zeigt Abbildung 3.16, wobei die Änderung der effektiven

Volumenbrüche bei konstanter Konzentration durch Messung bei unterschiedlichen Temperaturen erzielt wurde.

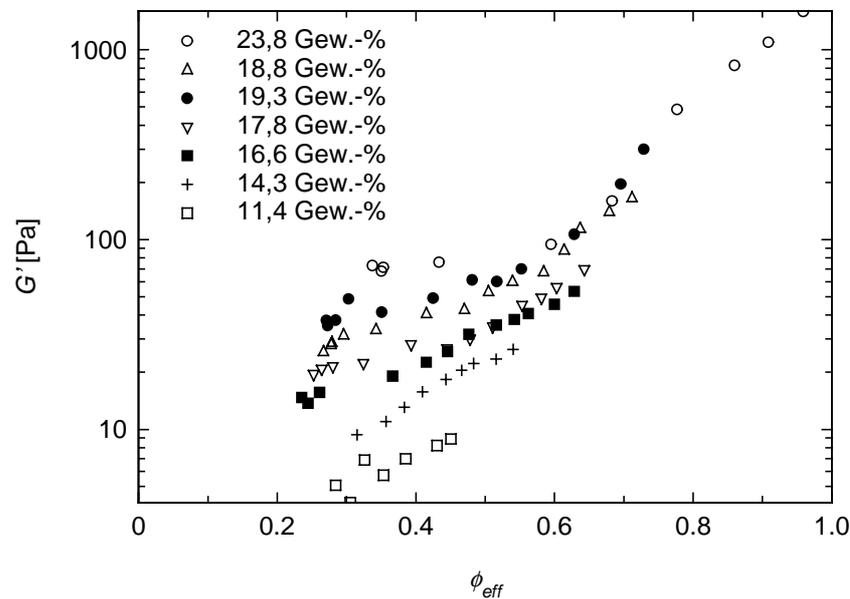


Abbildung 3.16: Werte des Speichermoduls G' für $\omega = 1$ rad/s aufgetragen gegen den effektiven Volumenbruch der unterschiedlichen Konzentrationen von KS3.

Aufgrund der Bildung eines kolloidalen Kristalls innerhalb der Dispersion wird im Bereich von $0,2 < \phi_{eff} < 0,6$ für den Speichermodul ein Plateauwert gefunden, dessen Höhe von der Konzentration der Dispersion bestimmt wird. Bei der Interpretation der Meßdaten ist zu beachten, daß eine hohe Konzentration bei hohen Temperaturen den gleichen Volumenbruch haben kann wie eine niedrige Konzentration bei niedrigen Temperaturen, d.h. viele geschrumpfte Teilchen können den gleichen Volumenbruch ausmachen wie wenig gequollene. Für den Plateauwert von G' bedeutet dies, daß eine Abnahme mit der Konzentration zu beobachten ist. Die Systeme mit niedriger Konzentration, d. h. bestehend aus wenigen gequollenen Teilchen verhalten sich also weicher als die höheren Konzentrationen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Teilchen mit zunehmender Temperatur kompakter werden und sich einem Harte-Kugel-Verhalten annähern.

Einen weiteren Nachweis der makrokristallinen Struktur innerhalb der Dispersion liefert die Messung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate (s. Abbildung 3.17). Auch hier wurde der Volumenbruch der Dispersion bei konstantem Feststoffgehalt über die Temperatur variiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß nur bei einem Volumenbruch von 0,18 ein Nullscherplateau auftritt, während bei höheren Volumenbrüchen in der doppelt

logarithmischen Auftragung ein nahezu linearer Anstieg der Viskosität mit abnehmender Scherrate zu erkennen ist. Diese *power law*-Abhängigkeit ist ein Anzeichen für das Auftreten einer Fließgrenze, was auf geordnete Strukturen innerhalb des Systems hinweist [Buscall 1991, Van der Vorst *et al.* 1997]. Auffällig in Abbildung 3.17 ist das Auftreten einer Schulter bei Scherraten im Bereich von 20-50 s⁻¹ für die Messungen für Volumenbrüche größer als 0,18. Dies deutet darauf hin, daß die Makrokristalle so labil sind, daß sie durch eine genügend große Scherrate zerstört werden können. Die Schulter ist also der Ansatz eines Nullscherplateaus für eine ungeordnete Dispersion.

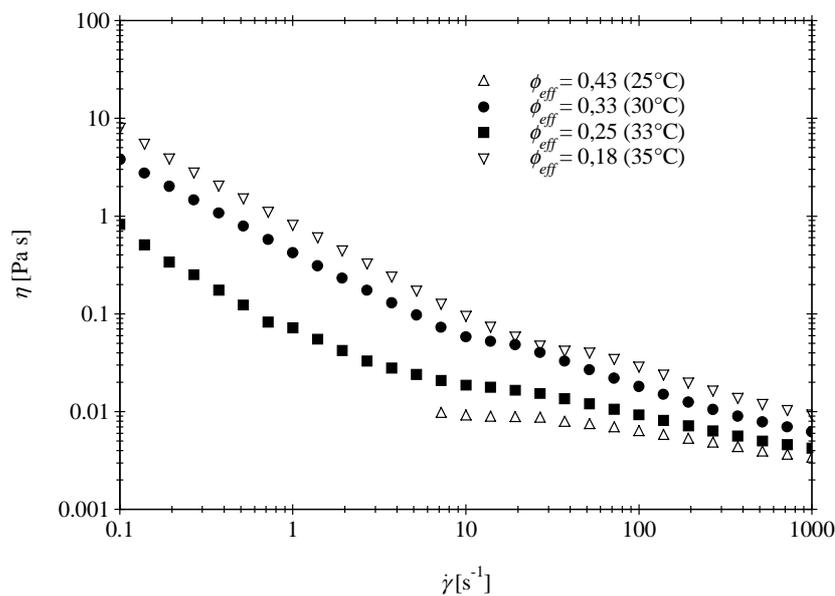


Abbildung 3.17: Viskosität η in Abhängigkeit von der Scherrate für die Konzentration $c = 11,4$ Gew.-% bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der Vergleich mit dem Phasendiagramm für harte Kugeln (s. Abbildung 2.9) zeigt, daß die Kristallisation innerhalb der untersuchten Dispersion bei kleineren Volumenbrüchen einsetzt als erwartet. Es ist jedoch zu beachten, daß aufgrund der Ladungen innerhalb der Schale eine langreichweitige Repulsion zwischen den Teilchen wirksam ist, so daß der effektive Radius der Teilchen größer ist als der hydrodynamische Radius aus der dynamischen Lichtstreuung.

Um die Eigenschaften der Dispersionen ohne die Bildung von kolloidalen Kristallen untersuchen zu können, wurde zur Abschirmung der Ladungen Salz zu dem System hinzugegeben. Das Wegfallen der langreichweitigen Wechselwirkungen und die damit

verbundene Auflösung der Kristalle kann direkt durch das Verschwinden der schillernden Farbe der Dispersionen beobachtet werden.

Abbildung 3.18 zeigt die Speichermodule G' für $c = 22,9$ Gew.-% bei einer KCl-Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Abhängigkeit von der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen. Wiederum ist nahezu keine Abhängigkeit des Speichermoduls von der Frequenz zu erkennen, jedoch sind im Vergleich zu der Dispersion in bidestilliertem Wasser die Werte für G' bei gleichem Volumenbruch deutlich kleiner.

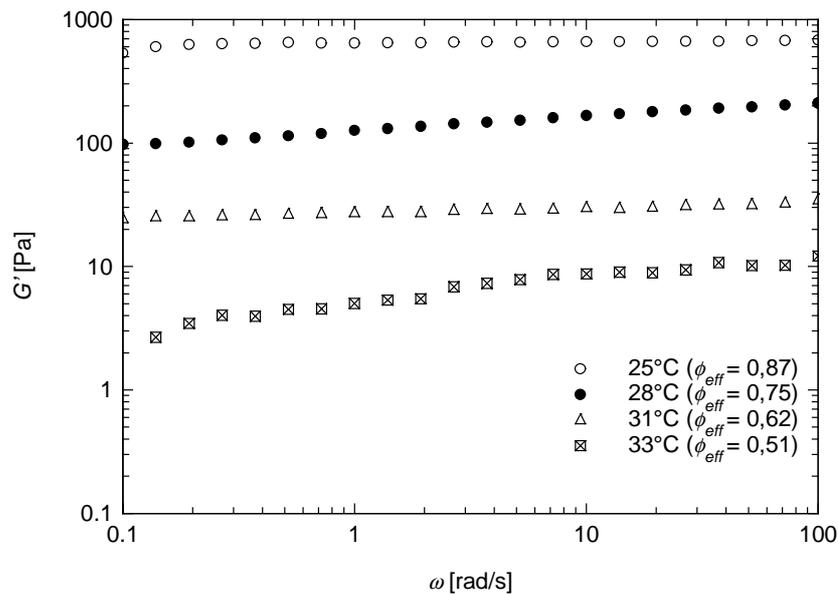


Abbildung 3.18: Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Frequenz ω für die Konzentration $c = 22,9$ Gew.-% mit KCl (ca. $5 \cdot 10^{-3}$ M) bei unterschiedlichen Temperaturen

Für Volumenbrüche unterhalb von 0,5 war eine Messung des Speichermoduls nicht mehr möglich, da die Dispersionen in diesem Bereich so niedrige Werte für G' zeigten, daß das Meßsignal für das verwendete Meßgerät zu schwach war. Aus der Meßempfindlichkeit des Gerätes lassen sich daher für $\phi_{eff} < 0,5$ Werte für G' im Bereich von 0,1 Pa und kleiner abschätzen. Im Gegensatz zu der Dispersion ohne Salzzusatz ist hier also bei einem Volumenbruch von $\phi_{eff} \approx 0,5$ eine deutliche Änderung des rheologischen Verhaltens zu detektieren, was die Zerstörung der kolloidalen Kristalle durch die Zugabe von Salz zeigt.

In Analogie zu Abbildung 3.16 zeigt Abbildung 3.19 den Speichermodul bei der Frequenz von $\omega = 1$ rad/s für unterschiedliche Konzentrationen. Auch hier erfolgte wiederum die Einstellung der unterschiedlichen Volumenbrüche über eine Variation der Temperatur. Im Gegensatz zu der Dispersion ohne Salzzugabe liegen für dieses System alle Konzentrationen

auf einer Master-Kurve. Der Phasenübergang bei $\phi_{eff} \approx 0,5$ ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb dieses Volumenbruchs eine Messung des Schermoduls nicht mehr möglich war. Zum Vergleich ist in Abbildung 3.19 eine Messung der Dispersion ohne Salzzugabe dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß für Volumenbrüche größer als 0,8 die Kurven zusammenlaufen.

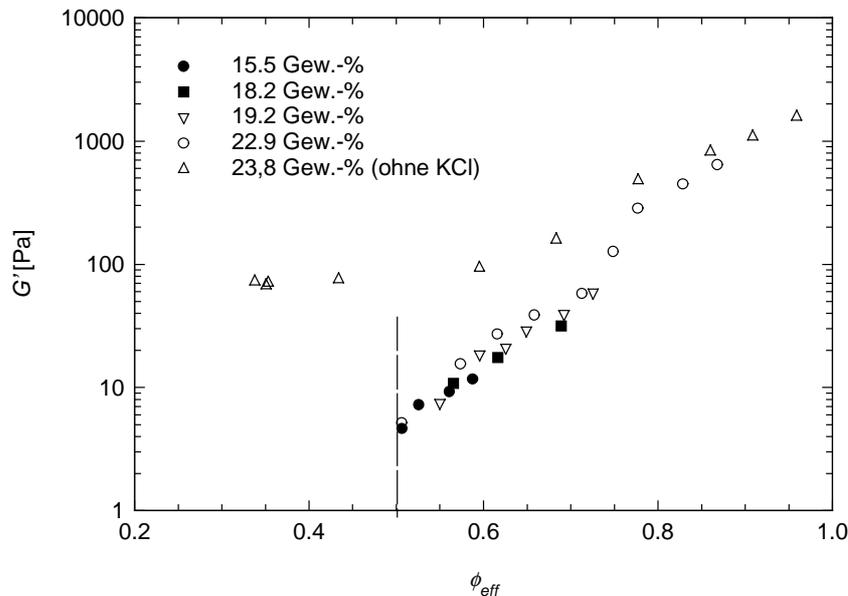


Abbildung 3.19: Werte des Speichermoduls G' für $\omega = 1$ rad/s gegen den effektiven Volumenbruch der unterschiedlichen Konzentrationen von KS3 in etwa $5 \cdot 10^{-3}$ M KCl-Lösung; die gestrichelte Linie zeigt die Grenze des Volumenbruchs an, unterhalb der die Werte für G' nicht meßbar waren. Zum Vergleich ist eine Messung an einer Dispersion ohne Salzzugabe dargestellt.

Die Veränderung des rheologischen Verhaltens bei $\phi_{eff} \approx 0,5$ zeigt sich auch in der Auftragung der Viskosität gegen die Scherrate (s. Abbildung 3.20). Im Gegensatz zu der Dispersion ohne Salz ist hier ein Nullscherplateau der Viskosität bis zu einem Volumenbruch von etwa 0,5 zu beobachten. Oberhalb eines Volumenbruchs von 0,5 verschwindet das Nullscherplateau, was auf einen Übergang von einer *solid-like* zu einer *liquid-like* Struktur hindeutet. Das qualitative Verhalten der Fließkurven ist dabei typisch für eine Dispersion von sterisch stabilisierten Teilchen [Jones et al. 1992, 1991]. Lediglich der Volumenbruch ϕ_m , an dem der Übergang auftritt, variiert dabei mit den Systemen. Je nach Dicke der Schale und damit je nach Weichheit der Teilchen werden für ϕ_m Werte im Bereich von 0,5 bis zu 0,71 beschrieben [Frith et al. 1987, Mewis et al. 1989, Wolfe und Scopazzi 1989]. Diese

Untersuchungen zeigen also, daß das verwendete Kern-Schale-System ein gutes Modellsystem zur Untersuchung der Rheologie von Dispersionen ist. Der Vorteil gegenüber anderen Systeme besteht dabei in der Möglichkeit, den effektiven Volumenbruch über die Temperatur einzustellen, während die Teilchenkonzentration konstant bleibt.

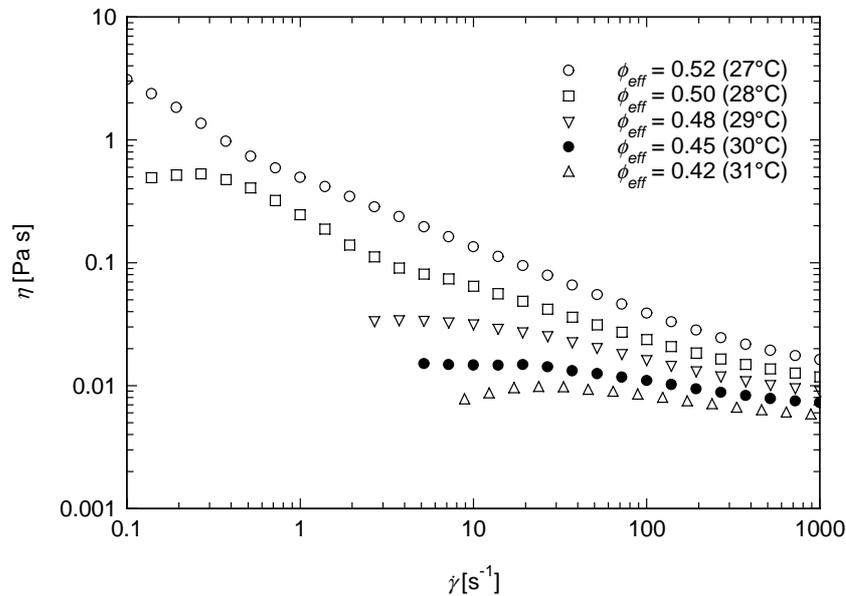


Abbildung 3.20: Viskosität η in Abhängigkeit von der Scherrate für die Konzentration $c = 15,5$ Gew.-% in etwa $5 \cdot 10^{-3}$ M KCl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ein Vergleich mit den Werten aus der Hochfrequenzrheologie ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Es ist dabei zu beachten, daß die Werte für G'_∞ für die Dispersion KS1 mit 2,5 mol% BIS gemessen wurden, während die Messungen von G' an dem System KS3 mit 5 mol% BIS durchgeführt wurden. Oberhalb eines Volumenbruchs von 0,8 fallen die Kurven wiederum auf einer Master-Kurve zusammen, jedoch ist im Bereich kleinerer Volumenbrüche eine Abweichung der Plateauwerte G' von den Hochfrequenzschermodulen erkennbar. In diesem Bereich ergibt sich für die Plateauwerte des Systems KS3 für den Exponenten m aus $G' \propto \phi_{eff}^m$ ein Wert von 5,8. Die Umrechnung in den Exponenten n gemäß Gleichung (3.2) ergibt für den Verlauf des Potentials für KS3 eine Proportionalität in der Ordnung von $1/r^{14}$, was im Vergleich mit den Werten für KS1 (Proportionalität zu $1/r^9$) darauf hindeutet, daß die weniger vernetzten Teilchen weicher sind als die stärker vernetzten (s. Diskussion zu Abbildung 3.13). Allerdings ist wiederum darauf hinzuweisen, daß ein quantitativer Vergleich von G' und G'_∞ nur unter Einschränkungen möglich ist (s. auch Kapitel 3.3.3).

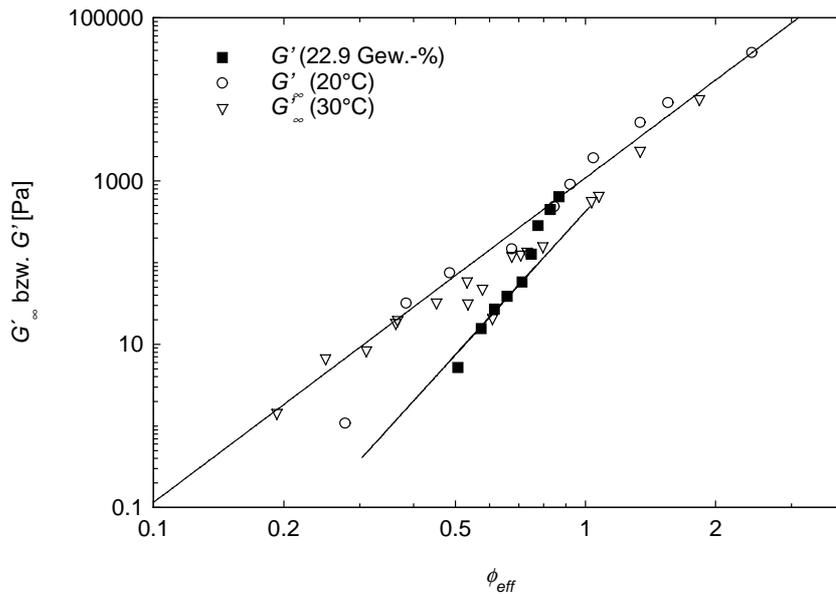


Abbildung 3.21: Vergleich der Plateauwerte von G' für KS3 (5 mol% BIS) und der Hochfrequenzschermodule G'' für KS1 (2,5 mol% BIS).

3.3.5 SAXS und SANS

Mittels der Streumethoden SAXS und SANS kann die Morphologie von Kern-Schale-Teilchen untersucht werden (s. Kapitel 2.5). Weiterhin können detaillierte Aussagen über die innere radiale Struktur und mögliche thermische Fluktuationen innerhalb des Netzwerkes der Schale erhalten werden.

Bei der Untersuchung mittels der SAXS und SANS wurde das System KS1 mit 2,5 mol% BIS verwendet, wobei für die SANS eine Kontrastvariation durch Zugaben von unterschiedlichen Anteilen an D_2O erfolgte. Aus den gemessenen Dichten der Kern-Schale-Teilchen (s. Kapitel 3.2) wurde der Kontrast der unterschiedlichen Polymere für die SAXS und SANS bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet (s. Tabelle 3.8) [Seelenmeyer *et al.* 2001].

Polymer	Dichte [g/cm ³]	$\Delta b_{\text{SAXS}} 10^{10}$ [cm ⁻²]	$\Delta b_{\text{SANS}} 10^{10}$ [cm ⁻²]
PS	1,054	0,213	1,975
PNIPA 25°C	1,174	1,527	1,427
PNIPA 45°C	1,129	1,158	1,394

Tabelle 3.8: Dichte, SANS- und SAXS-Kontraste der unterschiedlichen Polymere

Zunächst erfolgte die Untersuchung der reinen Kerndispersion V71, wobei der Radius zu 53,5 nm und die Polydispersität zu 5,1 % bestimmt wurde. Durch die Messung des Kernteilchens bestand weiterhin die Möglichkeit den Streubeitrag des Kerns $I_{\text{PS}}(q)$ von der Gesamtstreuintensität der Kern-Schale-Teilchen abzuziehen (s. Gleichung (2.27)).

Die Charakterisierung der Kern-Schale-Partikel mittels der SANS ermöglicht die Bestimmung des radialen Profils des PNIPA-Netzwerkes bei unterschiedlichen Temperaturen. In Abbildung 3.22 ist die Streukurve bei 43°C dargestellt. Die Anpassung der Streudaten erfolgte über ein Kastenprofil (s. Inset in Abbildung 3.22). Dies zeigt, daß die Schale im geschrumpften Zustand eine kompakte Struktur aufweist, wobei der Volumenbruch des PNIPA innerhalb der Schale im geschrumpften Zustand 0,5 beträgt [Dingenouts *et al.* 2001].

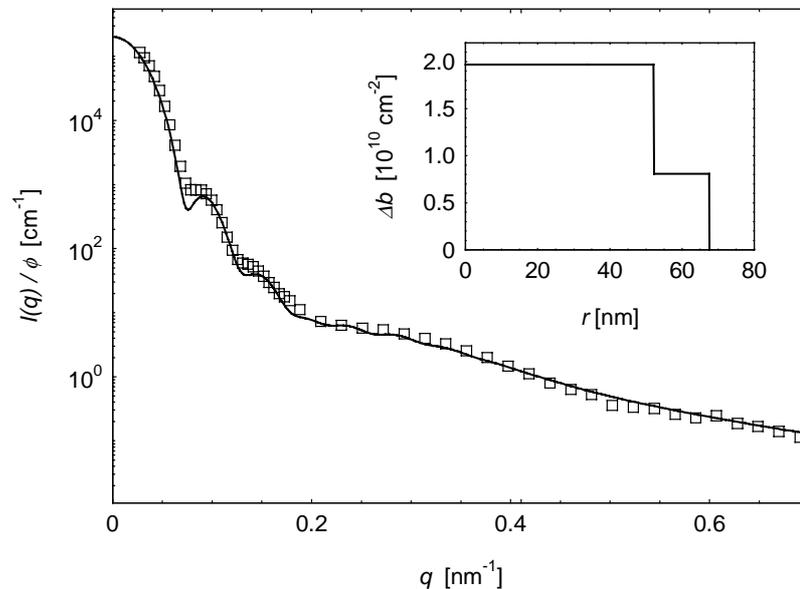


Abbildung 3.22: Analyse von KS1 mittels SANS bei 43°C. Die Anpassung der Daten erfolgte über ein Kastenprofil des radialen Exzeßstreulängendichteprofiles.

Bei der Anpassung der SANS-Streukurven des Kern-Schale-Systems im gequollenen Zustand, d. h. bei 25°C (s. Abbildung 3.23), wurde ebenfalls ein Kastenprofil verwendet. (s. Inset in Abbildung 3.23). Es ist dabei zu beachten, daß sich die Masse innerhalb der Schale durch das Quellen der Teilchen nicht verändert, d. h. das Volumenintegral über das Dichteprofil $b(r)-b_m$ zwischen r_0 (= Kernradius) und r_{max} (= maximale Ausdehnung der Schale) bei den unterschiedlichen Temperaturen konstant bleibt. Daraus ergibt sich als einziger Fitparameter der äußere Radius der Schale.

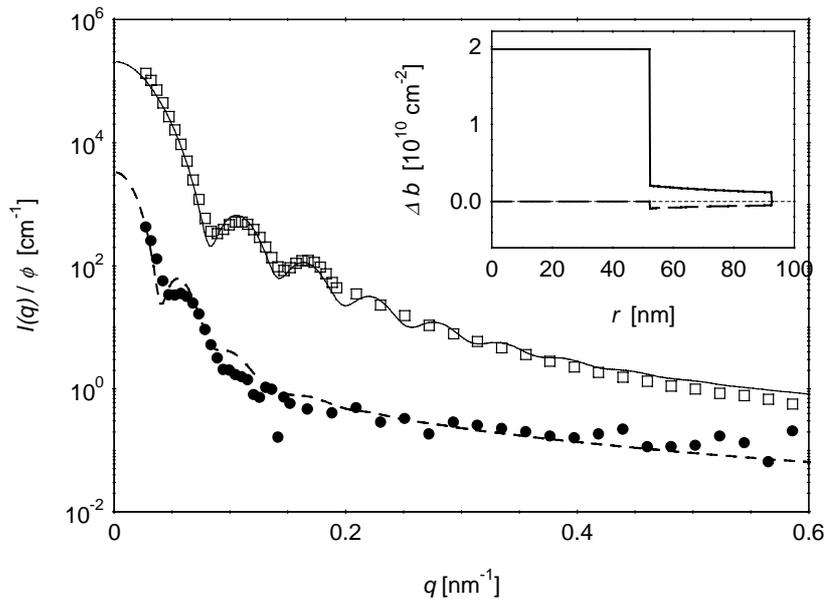


Abbildung 3.23: SANS-Streukurven von KS1 bei 25°C mit unterschiedlichem Kontrast, eingestellt durch unterschiedliche Mischungen von H₂O und D₂O (Quadrate: reines H₂O; Kreise: H₂O/D₂O = 0,715/0,285).

Aus der Analyse der SANS-Daten bei 25°C ergibt sich als Mittelwert für den Volumenbruch des PNIPA innerhalb der Schale ein Wert von 0,12 [Dingenouts *et al.* 2001].

Im Fall der SANS-Experimente muß zusätzlich zu den in Gleichung (2.27) angegebenen Beiträgen zur Gesamtstreuintensität noch ein Untergrund berücksichtigt werden, der in dem inkohärenten Beitrag zu $I(q)$ begründet ist [Higgins und Benoît 1994]. Dieser inkohärente Beitrag macht sich insbesondere im Bereich großer Werte von q bemerkbar, so daß der Beitrag $I_{fluk}(q)$ für die SANS-Messungen nicht analysiert werden kann.

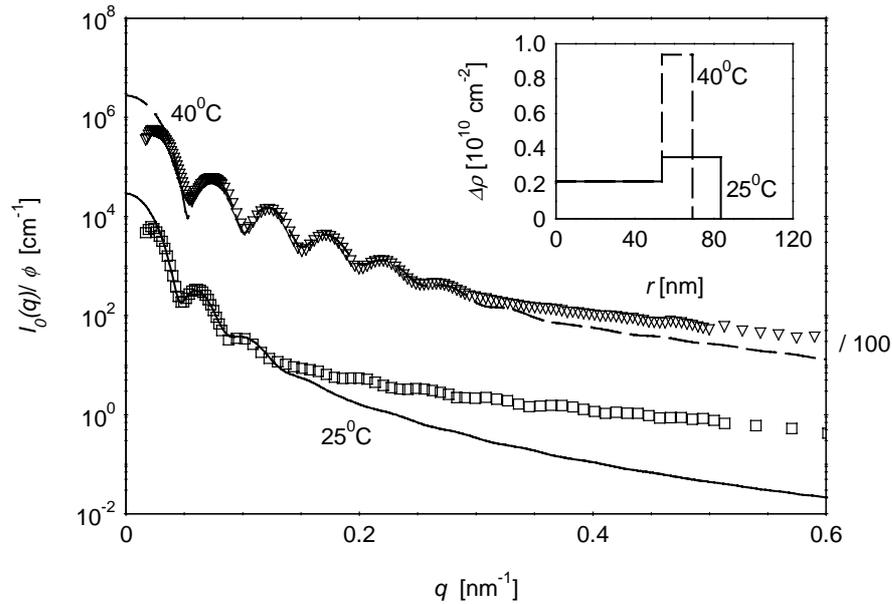


Abbildung 3.24: SAXS-Streukurven von KS1 bei 25 und 40°C. Zur besseren Darstellung wurden die Daten für 40°C mit 100 multipliziert.

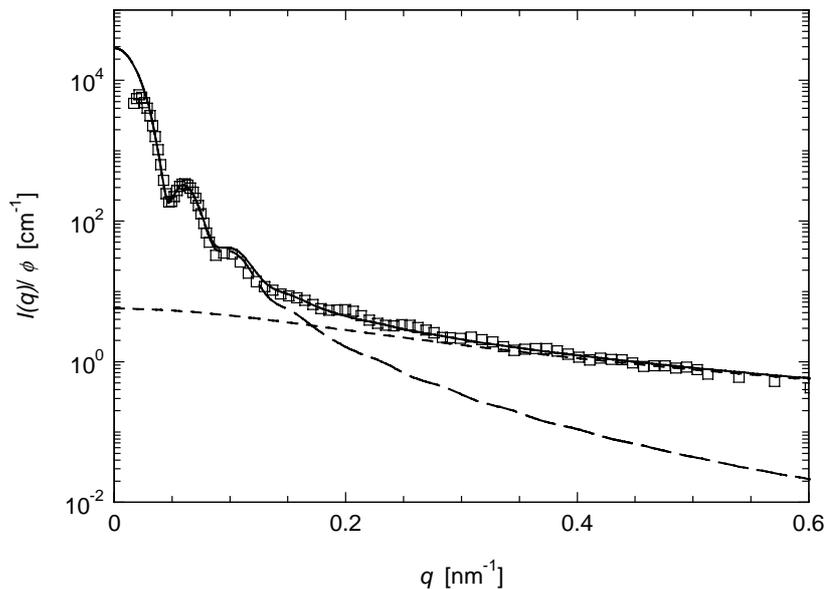


Abbildung 3.25: Aufteilung der SAXS-Streukurve von KS1 bei 25°C gemäß Gleichung (2.27). Die langgestrichelte Linie stellt den Beitrag $I_{KS}(q)$ dar, während die kurzgestrichelte Kurve den Beitrag $I_{fluk}(q)$ zur Gesamtintensität darstellt. Die durchgezogene Linie gibt die Summe der beiden Teilbeiträge wieder.

Abbildung 3.24 zeigt die Streuintensitäten aus den Messungen der SAXS für Temperaturen oberhalb und unterhalb des Volumenübergangs, wobei eine Anpassung der

Daten über ein Kastenprofil analog zu den Erkenntnissen aus den SANS-Messungen erfolgte. Es ist deutlich zu erkennen, daß durch die Anpassung eine sehr gute Beschreibung der Streukurven bis zu $q \approx 0,2 \text{ nm}^{-1}$ möglich ist, jedoch für höhere q -Werte die Meßdaten deutlich von der berechneten Kurve abweichen. In diesem Bereich muß zur Anpassung der Streukurven der Beitrag aufgrund der Fluktuationen innerhalb des Netzwerkes berücksichtigt werden. Aus Abbildung 3.25 ist zu entnehmen, daß auf diesem Wege eine gute Beschreibung über einen weiten q -Bereich möglich ist.

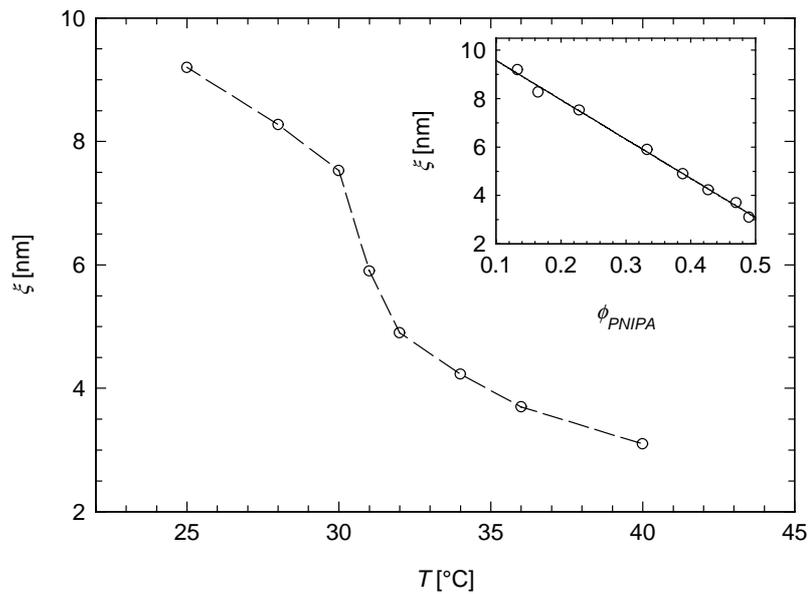


Abbildung 3.26: Korrelationslänge ξ berechnet aus $I_{fluk}(q)$ in Abhängigkeit von der Temperatur; der Inset zeigt den Zusammenhang von ξ und dem Quellungsgrad ausgedrückt über den Volumenbruch ϕ_{PNIPA} .

Aus dem Beitrag $I_{fluk}(q)$ kann gemäß Gleichung (2.24) die Korrelationslänge ξ berechnet werden. Abbildung 3.26 zeigt die so berechnete Größe in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Gegensatz zu Untersuchungen an makroskopischen Systemen [Shibayama und Tanaka 1993] können auch oberhalb des Phasenübergangs noch endliche Werte für ξ gemessen werden. Der Grund hierfür kann in der Anknüpfung der Gelschale an den Kern gesehen werden. Durch die bereits in Kapitel 3.3.1 diskutierte Einschränkung im Quellen und Schrumpfen der Schale aufgrund dieser Anknüpfung erfolgt kein völliger Kollaps der Schale. Auch im geschrumpften Zustand sind noch Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Schale vorhanden, was auch an dem bereits erwähnten Volumenbruch des PNIPA in der Schale von 0,5 zu erkennen ist. Der Inset in Abbildung 3.26 zeigt weiterhin, daß die Korrelationslänge ξ

linear mit dem Quellungsgrad der Gele, ausgedrückt über den Volumenbruch ϕ_{PNIPA} , zusammenhängt, was über die Abnahme der Maschengröße beim Schrumpfen der Gele erklärt werden kann.

Betrachtet man den Volumenübergang bei Temperaturerhöhung über den Volumenbruch ϕ_{PNIPA} des PNIPA in der Schale, so erhält man das Phasendiagramm in Abbildung 3.27. Der Volumenbruch ϕ_{PNIPA} ist über die Dicke der Schale $\Delta_{SAXS} = r_0 - r_{max}$ und die Masse PNIPA in der Schale zugänglich, d. h. es ist eine Bestimmung von ϕ_{PNIPA} sowohl aus den Messungen der SAXS als auch aus der SANS möglich [Seelenmeyer *et al.* 2001].

Analog zu den Daten aus der dynamischen Lichtstreuung (s. Abbildung 3.6) ist auch bei der Auftragung des Volumenbruchs gegen die Temperatur ein kontinuierlicher Übergang zu erkennen. Weiterhin zeigt sich auch hier, daß der Quellungsgrad der Kern-Schale-Teilchen deutlich kleiner ist als bei den Makrogelen [Shibayama und Tanaka 1993].

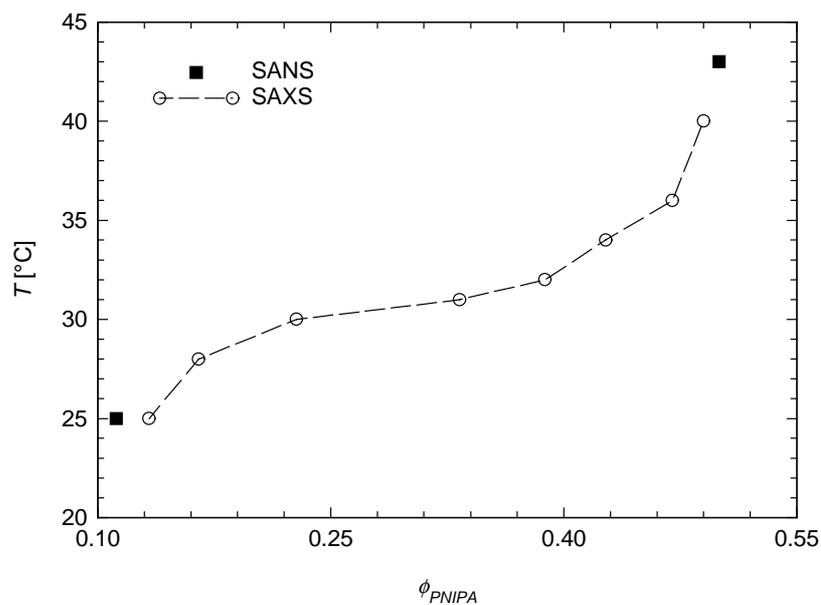


Abbildung 3.27: Volumenbruch des PNIPA in der Schale in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zum direkten Vergleich der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung mit den Werten aus der SAXS ist in Abbildung 3.28 die hydrodynamische Schalendicke Δ_{DLS} zusammen mit der Schalendicke Δ_{SAXS} gegen die Temperatur aufgetragen.

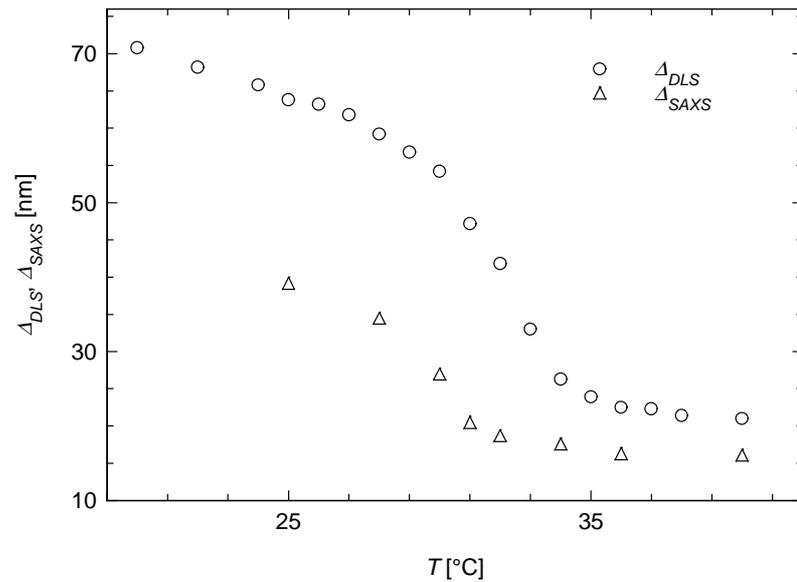


Abbildung 3.28: Vergleich der hydrodynamischen Schalendicke Δ_{DLS} aus der DLS mit der Schalendicke Δ_{SAXS} aus der Analyse von $I_{KS}(q)$ aus der SAXS.

Obwohl Δ_{DLS} deutlich größer ist als Δ_{SAXS} , zeigen beide Größen in Abhängigkeit von der Temperatur denselben Verlauf. Der Unterschied in den absoluten Werten ist dabei darauf zurückzuführen, daß der hydrodynamische Radius der Teilchen durch einige lose Ketten, die aus dem Netzwerk herausragen, bestimmt wird. Der Volumenbruch dieser Ketten im Dispersionsmedium ist allerdings so gering, daß sie kaum zur Gesamtstreuung der Teilchen beitragen. Aus diesem Grund sind sie in den Messungen mittels der SAXS und der SANS nicht sichtbar (s. auch Abbildung 2.13). Trotz dieser Unterschiede zeigt Abbildung 3.28 eindeutig, daß mittels der unterschiedlichen Methoden derselbe qualitative Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt wurde. Die Änderung der Schalendicken verläuft kontinuierlich und die Übergangstemperatur ist jeweils bei etwa 32°C .

4 UV-sensitive Systeme

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, kann das Schrumpfen und Quellen eines Gels auch über UV-Bestrahlung initiiert werden. Dafür wird in das Gel der UV-sensitive Farbstoff Bis(4-dimethylamino-phenyl)(4-vinylphenyl)leucocyanid (TPLC) einpolymerisiert. Durch UV-Bestrahlung dissoziiert der Farbstoff in CN^- -Ionen und Carbonyl-Kationen, wodurch der osmotische Druck innerhalb des Gels erhöht wird und das Gel quillt [Irie und Kungwachakun 1985, 1986; Mamada *et al.* 1990; Kono *et al.* 1995](s. Abbildung 4.1).

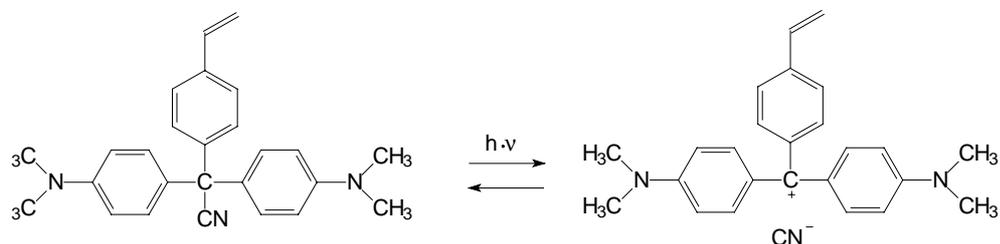


Abbildung 4.1: Dissoziation von TPLC bei Bestrahlung mit UV-Licht

Die Darstellung von TPLC wurde nach einer Synthesevorschrift von Manecke und Kossmehl [1960, 1964] und einer weiteren Umsetzung nach Herz [1975] durchgeführt.

Die Dissoziation des Farbstoffes bei Bestrahlung ist über Änderung des UV/Vis-Spektrums von TPLC detektierbar. Abbildung 4.2 zeigt die Spektren einer Lösung von TPLC in Chloroform vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht. Durch die Dissoziation des Farbstoffes verringert sich die Intensität der Bande im UV-Bereich mit einem Maximum bei etwa 260 nm. Weiterhin entsteht eine neue Bande im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei 624 nm, was mit einer Grünfärbung der Lösung einhergeht.

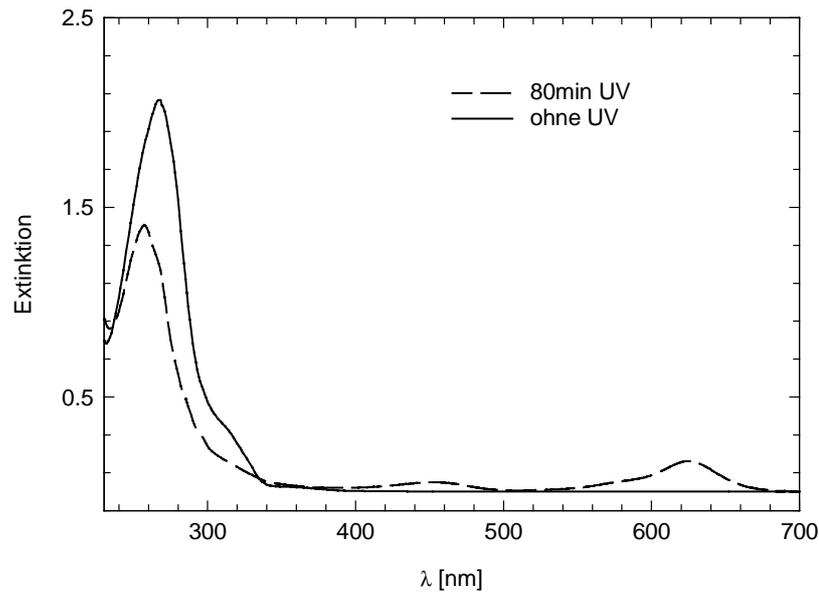


Abbildung 4.2: UV/Vis-Spektren von TPLC in Chloroform vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($c = 0,49$ mmol/L, Küvettenlänge: 1 mm).

4.1 Synthese von Makrogelen mit TPLC

Wie im Phasendiagramm von PNIPA-Makrogelen mit unterschiedlichen Anteilen an Polyacrylsäure zu sehen ist (s. Abbildung 2.6), erfolgt bei Einbau von Ladungen in das Gel eine Verschiebung des Volumenübergangs in den diskontinuierlichen Bereich. Daher sollte bei Gelen mit einpolymerisierten TPLC-Molekülen eine Veränderung des Volumenübergangs durch UV-Strahlung sichtbar sein. Zur Untersuchung des Phasendiagramms wurden Makrogele mit 2 mol% BIS und 0,6 mol% TPLC synthetisiert. Abbildung 4.3 zeigt das ermittelte Phasendiagramm für eine scheibenförmigen Probe mit einer Dicke von 1,25 mm und einem Durchmesser von 2,5 mm. Die Veränderung des Gelvolumens wurde mittels eines Kathetometers bestimmt. Es ist deutlich zu erkennen, daß durch Bestrahlung der Probe mit UV-Licht der Volumenübergang des Gels diskontinuierlich wird, was auf die Bildung von Ladungen zurückgeführt werden kann. Weiterhin weist die Probe im bestrahlten Zustand einen deutlich größeren Quellungsgrad auf.

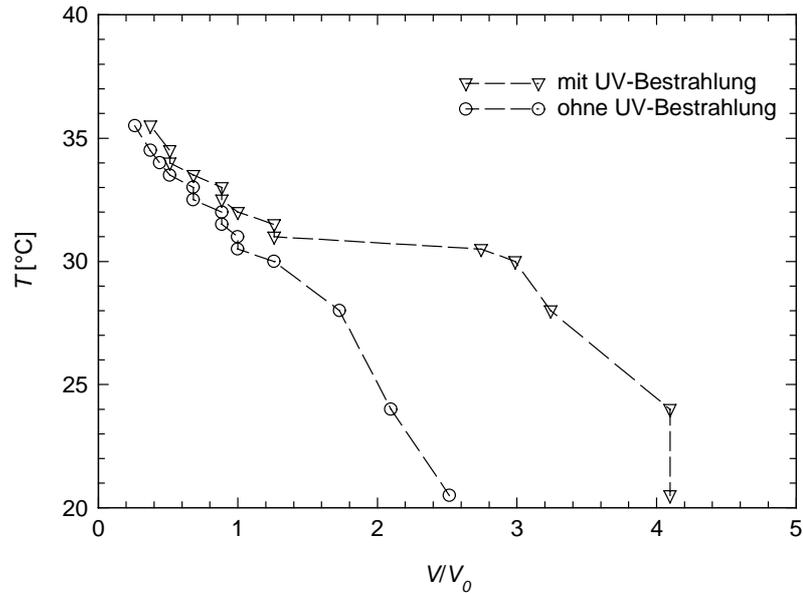


Abbildung 4.3: Volumenänderung eines PNIPA-Gels mit 2 mol% BIS und 0,6 mol% TPLC in Abhängigkeit von der Temperatur mit und ohne UV-Bestrahlung.

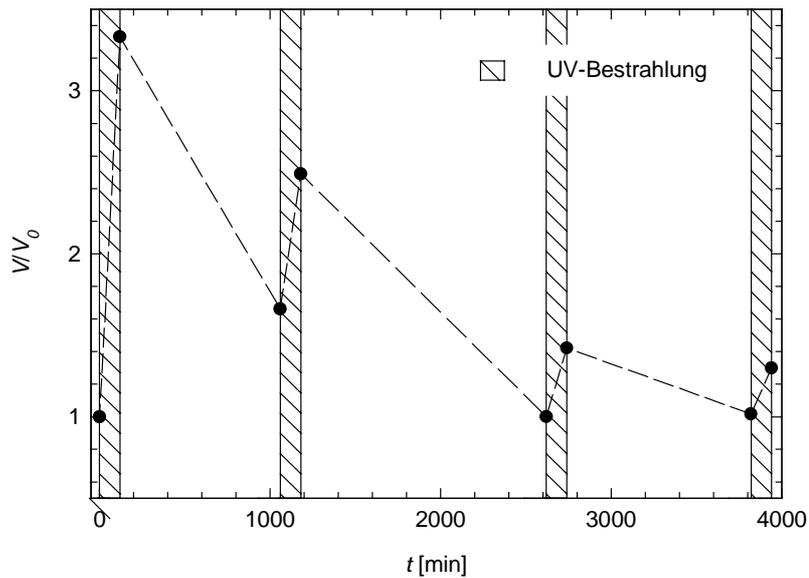


Abbildung 4.4: Quellen und Schrumpfen eines Gels bei 35°C.

Bei einer Bestrahlung des geschrumpften Gels, d.h. bei 32°C, war durch die Erhöhung des osmotischen Drucks innerhalb des Gels ein Quellen zu beobachten (s. Abbildung 4.4). Bei Abschalten der Bestrahlung erfolgte eine Rekombination der Ionen, was wiederum zum Schrumpfen des Gels führte. Die Zeitspanne, in der das Schrumpfen auf das Ausgangsvolumen stattfand, lag dabei im Bereich von 15-20 h. Weiterhin zeigt Abbildung

4.4, daß bei einem häufigen Schalten der Gele eine Zersetzung des Farbstoffes zu erkennen war, was sich in einer Abnahme des Quellungsgrads widerspiegelte.

4.2 Synthese von Kern-Schale-Teilchen mit TPLC

Ein Problem bei der Einpolymerisation von TPLC in die Gelschale der in Kapitel 3 vorgestellten Kern-Schale-Teilchen besteht darin, daß der Farbstoff nicht wasserlöslich ist. Da die Saatpolymerisation zur Darstellung der Gelschale jedoch in Wasser durchgeführt wurde, mußte eine Modifikation der Synthesebedingungen erfolgen.

Zur Verbesserung der Löslichkeit des Farbstoffes wurden dazu zunächst Versuche in Lösungsmittelgemischen aus Propanol und Wasser durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch, daß dadurch der Mechanismus der Reaktion (s. Kapitel 3) verändert wurde, so daß keine Adsorption der Oligomerketten auf den Kernteilchen erfolgte und damit auch die Anbindung an die Kernteilchen über Übertragungsreaktionen verhindert wurde. Aus diesem Grund konnten über eine Saatpolymerisation in einem Propanol/H₂O-Gemisch keine stabilen Kern-Schale-Teilchen mit TPLC als Comonomer synthetisiert werden.

Um den Mechanismus der Saatpolymerisation möglichst wenig zu verändern, wurde daher eine Synthese entwickelt, bei der der Farbstoff unter *starved conditions* während der Reaktion hinzugegeben wurde. Dabei erfolgte die Zugabe einer acetonischen TPLC-Lösung zu der Reaktionsmischung über eine Dosierungsapparatur mit einer Geschwindigkeit von 1 mL/min. Als Produkt dieser Reaktion wurde eine schwach grüne, stabile Dispersion erhalten, die sich bei Bestrahlung mit UV-Licht dunkelgrün färbte.

Der Reaktionsverlauf wurde über die Zunahme des hydrodynamischen Radius kontrolliert. Dazu wurden während der Reaktion Proben entnommen, die nach der Reinigung durch Dialyse gegen bidestilliertes Wasser mittels der dynamischen Lichtstreuung charakterisiert wurden. Die Zunahme des hydrodynamischen Radius mit der Reaktionszeit für eine Reaktion mit 2,5 mol% BIS und 1,5 mol% TPLC (beides bezogen auf NIPA) zeigt Abbildung 4.5. Dabei ist als Vergleich die Reaktion unter gleichen Bedingungen, allerdings ohne TPLC als Comonomer dargestellt. Wie aus Abbildung 4.5 deutlich zu entnehmen ist, führten beide Reaktionen zu nahezu gleichen Schalendicken. Bei der Reaktion mit TPLC war einer Verzögerung des Reaktionsstarts von 20 min zu beobachten. Dieser Effekt kann allerdings nicht auf das TPLC zurückgeführt werden, da mit der Zugabe erst nach 20 min Reaktionszeit begonnen wurde.

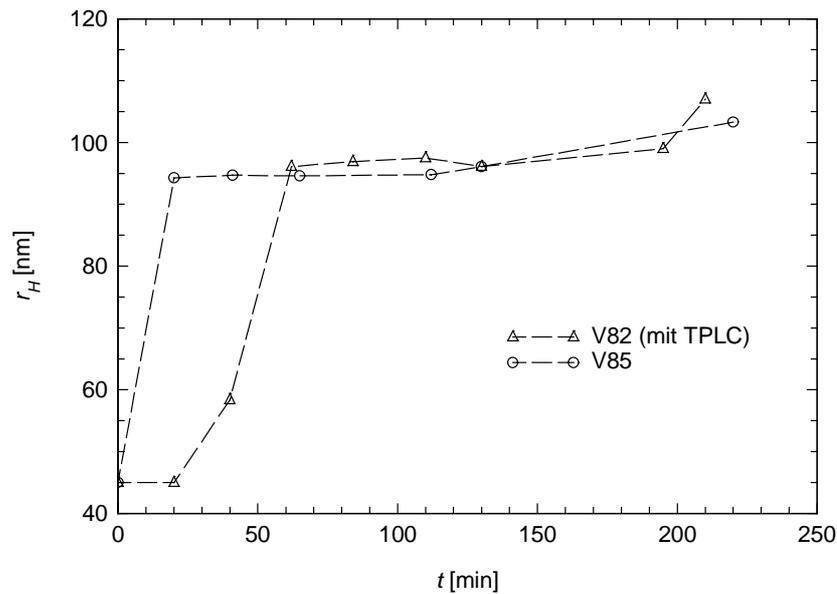


Abbildung 4.5: Zunahme des hydrodynamischen Radius in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Synthese von Kern-Schale-Dispersionen; V82: Synthese mit TPLC als Comonomer; V85: Synthese analog zu V82, ohne TPLC.

Zur Untersuchung der Kern-Schale-Systeme erfolgte die Aufnahme der UV/Vis-Spektren der Dispersion. Da das Spektrum des Farbstoffes in der Schale durch die Streuung der Teilchen überlagert wurde, erfolgte eine Verdünnung der Dispersion auf etwa 0,1 Gew.-%. In Abbildung 4.6 sind die bei diesen Konzentrationen erhaltenen Spektren vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht dargestellt. Trotz der geringen Konzentration an TPLC im Gesamtsystem (0,1 mmol/L) ist die Entstehung einer Bande bei 624 nm analog zum reinen Farbstoff zu erkennen. Dies zeigt deutlich, daß in dem Kern-Schale-System der Farbstoff TPLC enthalten ist. Inwiefern die Bindung in der Schale adsorptiv oder kovalent erfolgte, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Der Volumenübergang der Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur wurde durch Messung der hydrodynamischen Radien sowohl für die Dispersion mit TPLC als auch für das System ohne TPLC untersucht. Aus Abbildung 4.7 ist zu entnehmen, daß kein Unterschied bei den Volumenübergängen zu erkennen ist, wobei die Probe mit TPLC vor der Messung etwa 2 h mit UV-Licht bestrahlt wurde. Ein Problem bei der dynamischen Lichtstreuung an UV-sensitiven Teilchen liegt darin begründet, daß eine Messung mit gleichzeitiger Bestrahlung nicht möglich ist. Durch die räumliche Trennung der Bestrahlungsapparatur und der Lichtstreuapparatur treten zusätzlich Probleme mit der Temperierung der Proben auf. Zur

genauen Analyse der Vorgänge innerhalb der Kern-Schale-Teilchen während der Bestrahlung mit UV-Licht ist daher der Aufbau einer neuen Meßapparatur notwendig, der im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte.

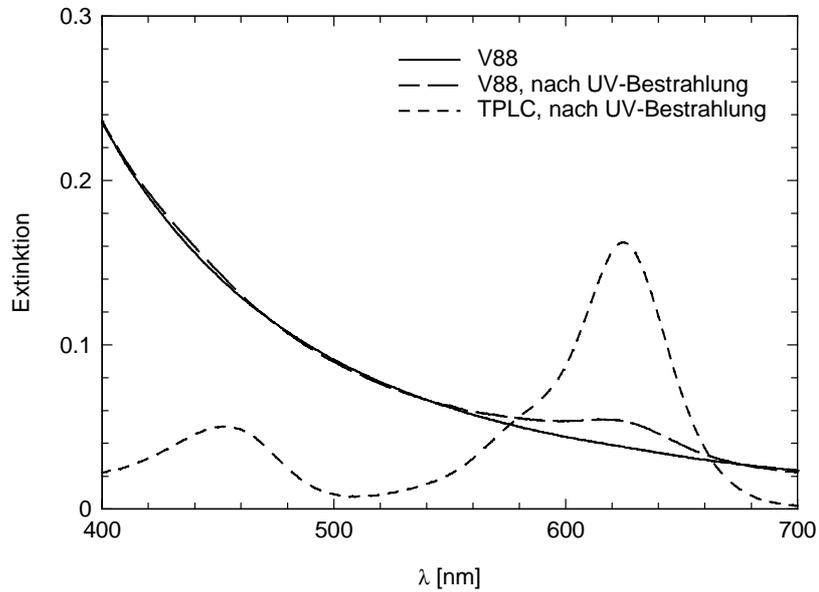


Abbildung 4.6: UV/Vis-Spektren der Dispersion mit TPLC ($c \approx 0,1$ Gew.-%) vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht, zum Vergleich wurde das Spektrum des reinen Farbstoffes nach Bestrahlung mit UV-Licht dargestellt (Küvettenlänge jeweils 1 mm).

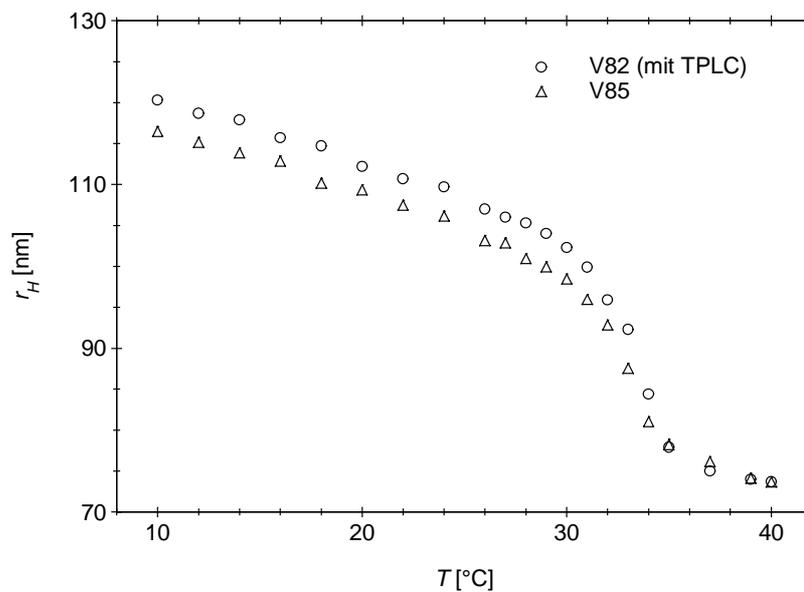


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius für Kern-Schale-Dispersionen; V82: 2,5 mol% BIS und 1,5 mol% TPLC als Comonomer; V85: Zusammensetzung wie V82, ohne TPLC.

Inwiefern der Unterschied zum Phasendiagramm der Makrogele (s. Abbildung 4.3) bei den Kern-Schale-Teilchen in der Anknüpfung der Schale an die Kernteilchen begründet ist, konnte mit denen in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden für die Mikrogele mit TPLC nicht abschließend geklärt werden. Jedoch bietet die erfolgte Synthese der Kern-Schale-Teilchen mit TPLC in der Schale einen guten Ausgangspunkt für weitere Arbeiten, die sich mit einer detaillierten Charakterisierung der Teilchen durch Methoden wie der SAXS oder der SANS beschäftigen.

5 Flockung von Dispersionen mittels Basensol U243®

Zum Vergleich mit dem temperaturabhängigen Verhalten von Dispersionen, mit einer vernetzten Schale, sollten im Rahmen dieser Arbeit auch Dispersionen untersucht werden, die aus einer Mischung von Kernteilchen ohne temperaturabhängiges Verhalten und einem Polymer mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur bestehen. Aus diesem Grund wurden Mischungen aus Dispersionen mit dem Tensid Basensol U243®, einem funktionellen Blockcopolymerisat auf der Basis von Propylenoxid und Ethylenoxid, untersucht. Aus bereits bei der BASF AG durchgeführten Experimenten war bekannt, daß anionische Dispersionen durch Zugabe von Basensol thermosensitiv werden. Dies bedeutet, daß die Dispersionen unter Einstellung bestimmter Parameter beim Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur flockulieren. Dies wird technisch vor allem zur Verfestigung von Faservliesen und zur Beschichtung und Imprägnierung von Geweben eingesetzt [BASF AG 1988]. Die thermosensitive Ausflockung hat in der Anwendung als Vliesbinder gegenüber anderen Methoden einige Vorteile. Zum einen kann auf den Einsatz und die damit verbundenen Probleme von Bindemitteln verzichtet werden. Weiterhin können die Trocknungskosten gesenkt werden, da nach der Flockulation ein Teil des Wassers direkt durch Kompression des Systems entfernt werden kann und sich somit die Trocknungszeit stark verkürzt. Weitere Behandlungen des Substrates können nach der Sensibilisierung direkt durchgeführt werden, es muß kein aufwendiges Trocknen und anschließendes Befeuchten erfolgen [BASF AG 1988].

Aus den Untersuchungen der BASF AG sind zur Einstellung der Flockungstemperatur folgende Parameter bekannt:

- **Anteil an Basensol:** Bei der Zugabe von 3-6 Gew.-% Basensol (bezogen auf den Feststoff der Dispersion) werden Flockungstemperaturen zwischen 40 und 70°C erzielt. Der Feststoffgehalt der Dispersion liegt dabei im Bereich von 10-40 Gew.-%. Mit steigender Zugabemenge von Basensol fällt die Flockungstemperatur ab.
- **Feststoffgehalt der Dispersion:** Mit steigendem Feststoffgehalt der Dispersion sinkt bei gleicher Menge an Basensol die Flockungstemperatur ab.
- **pH-Wert der Mischung:** Mit zunehmendem pH-Wert steigt die Flockungstemperatur stark an. Oberhalb einem pH von 5 sind viele Mischungen

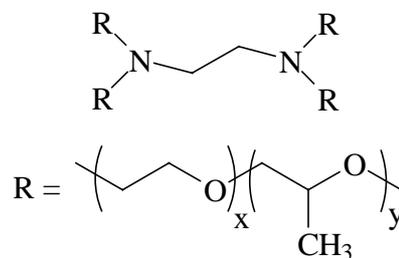
praktisch nicht mehr wärmesensibel. Der günstigste pH-Bereich liegt zwischen 2 und 4.

- **Additive:** Zusätze wie Elektrolyte, Farbpigmente, Antischaummittel usw. beeinflussen die Flockungstemperatur ebenfalls, wobei hier keine systematischen Untersuchungen vorliegen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Flockung dieses Systems systematisch untersucht werden. Dazu wurden zunächst die Einzelkomponenten des Mischsystems analysiert, um dann die Mischung aus Basensol und Dispersion mit den unterschiedlichen Methoden charakterisieren zu können. Abschließend wurden dann temperaturabhängige Messungen durchgeführt, wobei hier zur Analyse der Teilchenwechselwirkung die Turbidimetrie verwendet wurde.

5.1 Charakterisierung des Basensols

Basensol U243[®] ist ein Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid, das sternförmig über ein Ethylendiamin aufgebaut ist (s. Abbildung 5.1).



mit $x = 4,5$ und $y = 20$

Abbildung 5.1: Struktur von Basensol U243[®]

Der Anteil an Polyethylenoxideinheiten und Polypropylenoxideinheiten pro Rest wurde von der BASF AG zu 4,5 und 20 bestimmt. Aus diesen Werten ergibt sich eine mittlere Molmasse von 5500 g/mol.

Basensol bildet in wäßriger Lösung Mizellen. Mittels tensiometrischer Titration wurde die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bestimmt (s. Abbildung 5.2).

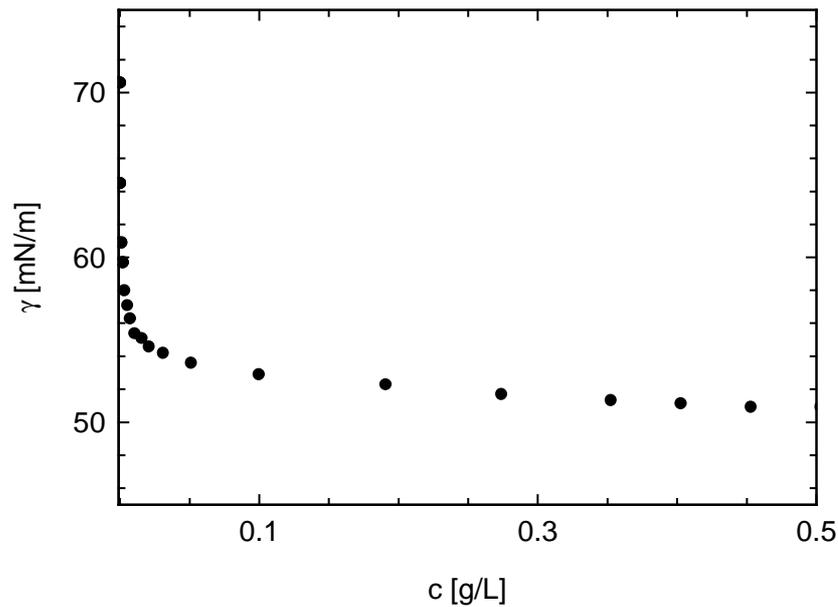


Abbildung 5.2: Tensiometrische Titration von Basensol in 10^{-3} M KCl-Lösung, pH = 3.

Man erkennt, daß bereits kleinste Mengen von Basensol die Oberflächenspannung stark herabsetzen. Die cmc von Basensol liegt etwa im Bereich von 10^{-5} - 10^{-6} g/L. Dieser Wert entspricht Messungen, die an anderen nichtionischen Tensiden durchgeführt wurden [Stache 1981]. Die Größe der gebildeten Mizellen wurde mit dynamischer Lichtstreuung untersucht. Unabhängig von der Konzentration und dem pH-Wert ergab sich ein hydrodynamischer Radius von etwa 2 nm.

Zur Charakterisierung des reinen Basensols wurde auch die Röntgenkleinwinkelstreuung herangezogen. Die Messungen sollten zeigen, in welchem Streuvektorbereich die Mizellenstreuung des Basensols auftritt. Zur Auswertung der Streukurven erfolgte die Bestimmung der Dichte zu $1,178$ g/cm³. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert für reines Polyethylenoxid ($1,126$ g/cm³ [Molyneux 1983]). Mit dem Wert für die Dichte läßt sich die Exzeßelektronendichte des Moleküls in Wasser berechnen. Sie beträgt für Basensol 57 e/nm³, was bedeutet, daß ein ausreichend großer Kontrast gegenüber dem Polystyrol ($6,4$ e/nm³ [M. Ballauff *et al.*, 1996]) und Wasser vorliegt. Bei Untersuchungen der Adsorption des Basensols auf der Oberfläche von Dispersionen liefert das Basensol also einen ausreichenden Streubeitrag.

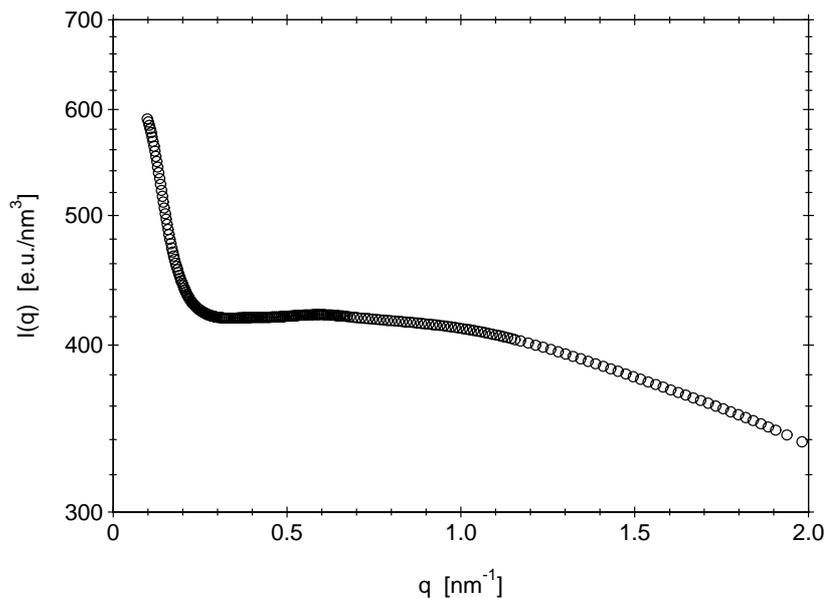


Abbildung 5.3: SAXS-Streukurve einer wässrigen Basensol-Lösung (13,4 Gew.-%)

In Abbildung 5.3 ist die Streuintensität von Basensol am Beispiel einer 13,4 Gew.-%igen wässrigen Lösung dargestellt. Der Anstieg im Bereich kleiner q -Werte deutet auf die Bildung von Mizellaggregaten hin. Da hier lediglich untersucht werden sollte, inwiefern die Streuung des Basensols in Lösung einen Einfluß auf das Streuverhalten von Mischungen aus Dispersion und Basensol hat, erfolgte keine weitere Untersuchung dieser Mizellaggregate.

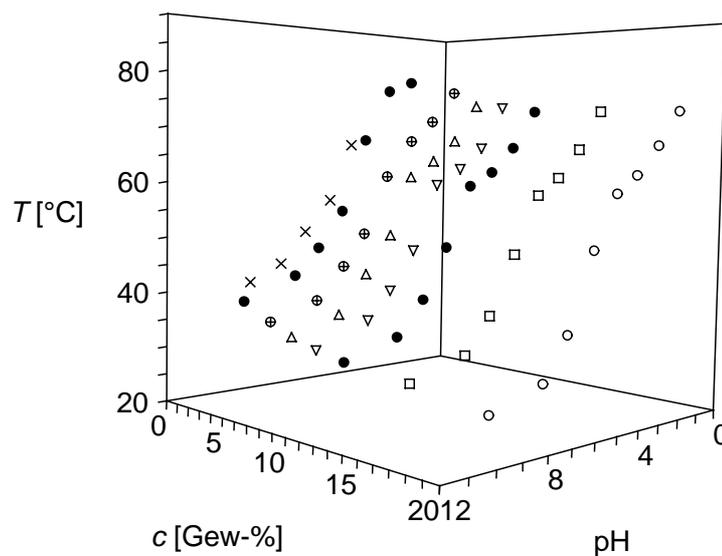


Abbildung 5.4: Phasendiagramm von Basensol in 10^{-3} M KCl-Lösung; aufgetragen ist die Entmischungstemperatur in Abhängigkeit von der Basensolkonzentration und dem pH-Wert.

Ähnlich wie Blockcopolymerer aus Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO) [Algrem *et al.* 1995] zeigt Basensol eine untere kritische Entmischungstemperatur (lower critical solution temperature LCST) in Wasser. Die LCST ist sowohl von der Konzentration des Basensols als auch von dem pH-Wert abhängig. Die Abhängigkeit vom pH-Wert läßt sich über die Protonierung der Aminogruppen erklären. Je niedriger der pH-Wert ist, desto mehr wird das Gleichgewicht auf die Seite der protonierten Form verschoben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Phasendiagramm von Basensol in 10^{-3} M KCl-Lösung aufgenommen (s. Abbildung 5.4).

Da bei der LCST eine Trübung der vorher klaren Lösung von Basensol in KCl-Lösung stattfand, konnte die Bestimmung der Entmischungstemperatur visuell erfolgen. Der pH-Wert wurde über die Zugabe von Maleinsäure eingestellt. Es ist eine deutliche Veränderung der LCST in Abhängigkeit vom pH-Wert erkennbar. Die stärkste Änderung erfolgt dabei, unabhängig von der Konzentration, im Bereich $\text{pH} = 5$ bis 8 . Dies ist über die bereits erwähnte Protonierung der Stickstoffatome in der Ethylendiamin-Einheit zu erklären. Je mehr mit abnehmendem pH-Wert eine Protonierung der Stickstoffatome erfolgt, um so weniger ist das Lösungsverhalten des Blockcopolymerer aus PEO und PPO für die Löslichkeit des Basensols entscheidend. Die positive Ladung an den Stickstoffatomen wirkt einer Agglomeration des Basensols entgegen, so daß die Entmischungstemperatur zu höheren Werten verschoben wird. Weiterhin ist eine geringe Konzentrationsabhängigkeit festzustellen, d.h. bei gleichem pH-Wert sinkt die Entmischungstemperatur mit zunehmender Konzentration.

Eine weitere Abhängigkeit der LCST besteht in dem Anteil an zugesetztem Fremdsalz. Wie in Abbildung 5.5 erkennbar, nimmt die LCST des Basensols durch Zugabe von KCl geringfügig ab. Gibt man dagegen die Emulgatoren Natriumdodecylsulfat (SDS) oder Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) hinzu, steigt mit zunehmender Konzentration des Emulgators die LCST an. Bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L tritt für diese Emulgatoren keine Trübung bis 80°C mehr auf. Die Emulgatoren SDS und SDBS bilden offensichtlich Komplexe mit dem Basensol, die ein abweichendes Phasenverhalten zeigen.

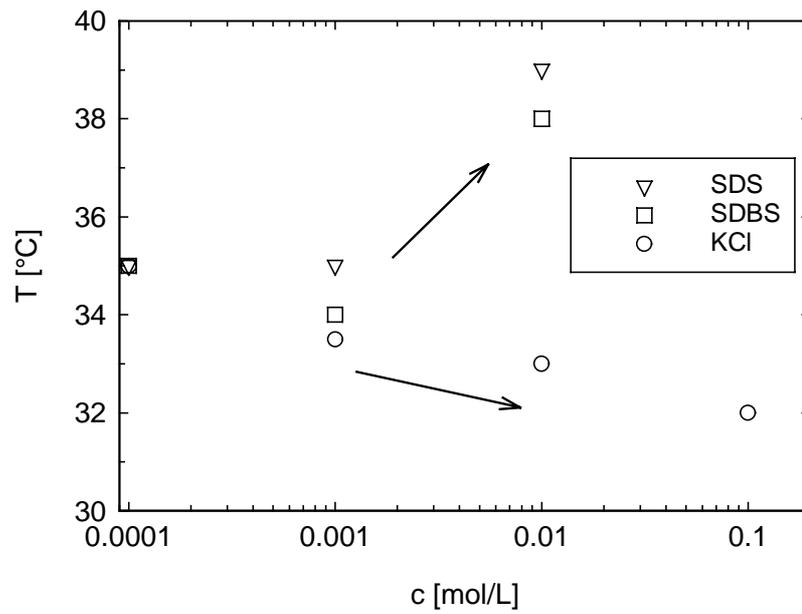


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Entmischungstemperatur von Basensol vom Fremdsalzzusatz (SDS = Natriumdodecylsulfat und SDBS = Natriumdodecylbenzolsulfonat)

5.2 Synthese und Charakterisierung von Modelldispersionen

Um die Wechselwirkungen des Basensols mit Dispersionen genauer untersuchen zu können, wurden unterschiedliche Modelldispersionen synthetisiert. Zur besseren Vergleichbarkeit sollten die Dispersionen alle in etwa den gleichen Radius haben, lediglich die Oberflächenbeschaffenheit sollte variiert werden. Auf diese Weise kann eine Abhängigkeit der Flockulierung von der Art der Stabilisierung und auch von der Oberflächenladungsdichte der Dispersionsteilchen untersucht werden. Alle Synthesen sind Emulsionspolymerisationen von Styrol in Wasser. Eine Variation erfolgte in der Wahl des Initiators und des Stabilisators. Alle Systeme wurden ausführlich mittels Scheibenzentrifugation (DCP), dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert. Zusätzlich wurde über die konduktometrische Titration die Oberflächenladungsdichte bestimmt.

Sterische Stabilisierung: Für die Synthese einer nahezu ladungsfreien Dispersion wurde der nichtionische, wasserlösliche Azoinitiator 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] (VA-086, Wako Pure Chemical Industries) und das ebenfalls nichtionische Tensid Polyethylenoxid-monosorbitanmonooleat (Tween 80, Aldrich) verwendet [Weiss *et al.* 1998]. Bei der Synthese entstehen jedoch durch Nebenreaktionen geringe Mengen an Carboxylgruppen, die eine minimale Oberflächenladungsdichte hervorrufen.

Elektrostatische Stabilisierung: Zur Synthese von PS-Dispersionen mit Ladungen auf der Oberfläche wurden zwei unterschiedliche Wege gewählt.

- a) Adsorptiv gebundene Ladungen: Bei der Emulsionspolymerisation wurde Kaliumperoxodisulfat (KPS) als Initiator und Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgator verwendet. [Grunder *et al.* 1991]
- b) Kovalent gebundene Ladungen: Als Initiator wurde ebenfalls KPS verwendet, jedoch statt eines Emulgators wurde Natriumstyrolsulfonat (NaSS) als Comonomer hinzugegeben [Juang und Krieger 1976]. Durch die Wasserlöslichkeit von NaSS lagert sich dieses bevorzugt auf der Oberfläche der Latexteilchen an und bewirkt so die Ausbildung einer elektrostatischen Stabilisierung.

Zusätzlich zu den anionisch stabilisierten Dispersionen wurde eine Dispersion untersucht, die kationische Ladungen auf der Oberfläche trägt. Hierbei handelt es sich um eine PMMA-Dispersion, die von der BASF AG zur Verfügung gestellt wurde.

In Tabelle 5.1 sind die Größen aller Dispersionen zusammengefasst.

Latex	Stabilisierung	ρ_{OL} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	σ_N [nm]	σ_W / σ_N	σ_τ [nm]	σ_{hydro} [nm]	Methode
PS1	SDS	1,9	110,0	1,02	-	-	DCP
			-	-	-	111,2	DLS
PS2	Tween 80	0,5	100,0	1,02	-	-	DCP
			-	-	-	106,8	DLS
PSPSS5	PSS	9,2	107,0	1,02	-	-	DCP
			104,8	1,01	-	-	SAXS
			-	-	-	113,0	DLS
PSPSS7	PSS	17,1	77,0	1,04	-	-	DCP
			66,6	1,04	-	-	SAXS
			-	-	-	77,4	DLS
PSPSS8	PSS	16,9	75,0	1,02	-	-	DCP
			64,0	1,04	-	-	SAXS
			75,8	1,01	-	-	TEM
			-	-	65,6	-	Turbidimetrie
			-	-	-	74,2	DLS
			-	-	-	67,4	Viskosimetrie
PMMA	Kat. Ldg.	-	168,0	1,09	-	-	DCP
			-	-	-	163,6	DLS

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen ausgewählter Modelldispersionen. Die indizierten Durchmesser symbolisieren verschieden gewichtete Mittelwerte (N: Zahlenmittel, W: Gewichtsmittel, τ : Trübungsmittel). Die Breite der Verteilung wird über die Polydispersität σ_W / σ_N charakterisiert; ρ_{OL} ist die Oberflächenladungsdichte.

Alle Dispersionen wurden ausführlich mittels Dialyse gegen 10^{-3} M wäßrige KCl-Lösung gereinigt. Zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte erfolgte zunächst eine Dialyse gegen ultrareines Wasser. Anschließend wurden die Dispersionen mit einem Mischbett-Ionenaustauscher behandelt, so daß mittels konduktometrischer Titration mit 0,01 M NaOH die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte ermöglicht wurde. Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch die konduktometrische Titration der Modelldispersion PSPSS5. Man erkennt deutlich den Umschlagspunkt, aus dem dann bei bekannter Konzentration der Dispersion die Oberflächenladungsdichte berechnet wurde.

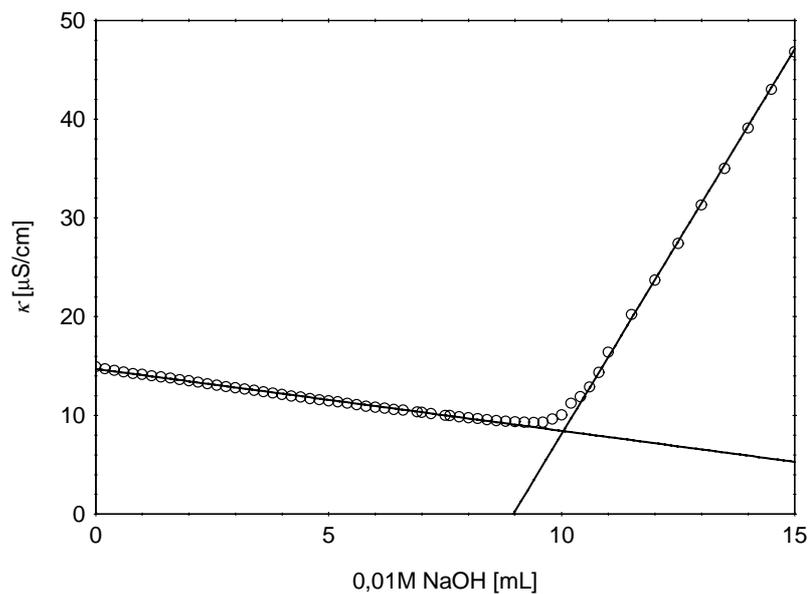


Abbildung 5.6: Konduktometrische Titration von PSPSS5 mit 0,01M NaOH nach Behandlung mit einem Mischbett-Ionenaustauscher.

Zur Veranschaulichung der engen Teilchengrößenverteilung ist in Abbildung 5.7 die TEM-Aufnahme der Modelldispersion PSPSS8 zu sehen. Die Polydispersität der Teilchen wurde aus den Aufnahmen durch Auszählung von etwa 700 Teilchen ermittelt (Abbildung 5.8). Ein Vergleich mit der Verteilung aus der Scheibenzentrifuge (DCP) zeigt eine gute Übereinstimmung.

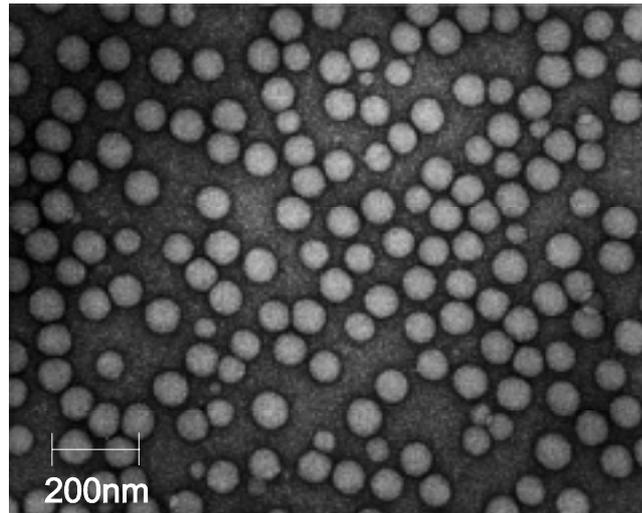


Abbildung 5.7: TEM-Aufnahme der Modelldispersion PSPSS8

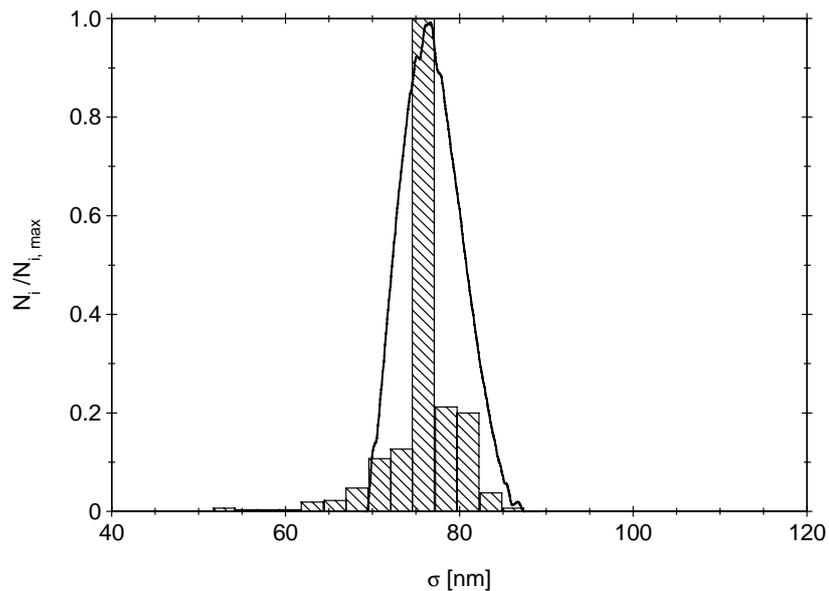


Abbildung 5.8: Vergleich der Teilchengrößenverteilungen ermittelt durch Auszählung der TEM-Aufnahmen (Histogramm) und durch DCP (durchgezogene Linie)

Über die Untersuchung der Dispersionen mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung können Aussagen über die Größe und die Struktur der Teilchen getroffen werden. Abbildung 5.9 zeigt die Messungen an zwei Dispersionen mit kovalent gebundenen Ladungen, die sich bei der Synthese im Anteil an zugesetztem NaSS und in den Synthesebedingungen unterscheiden. Die Dispersion PSPSS5 enthält weniger NaSS, wobei dieses zusammen mit

dem Styrol im batch-Ansatz vorgelegt wurde. PSPSS8 weist viermal mehr NaSS auf, welches erst zusammen mit den Initiator hinzugegeben wurde (s. Synthesevorschrift Kapitel 7.5.3).

Aus der Lage des ersten Nebenmaximums zu größeren Werten von q in den SAXS-Kurven erkennt man deutlich, daß der Radius der Dispersion PSPSS8 kleiner ist als der von PSPSS5 (siehe auch Tabelle 5.1). Die Emulsionspolymerisation verhält sich bei Erhöhung des Anteils an NaSS also analog zur Erhöhung der Emulgatorkonzentration: Je mehr Tensid hinzugegeben wird, desto größer ist die Oberfläche, die stabilisiert werden kann und desto kleiner werden die Teilchen [O dian 1991]. Weiterhin zeigt sich eine gute Übereinstimmung der mittels SAXS bestimmten Radien der Teilchen mit den Werten aus der dynamischen Lichtstreuung und der Scheibenzentrifugation (Tabelle 5.1), wobei zu beachten ist, daß die unterschiedlichen Methoden jeweils andere Mittelwerte ergeben.

Die Auswertung der Meßkurven der Röntgenkleinwinkelstreuung erfolgt über die Anpassung eines Elektronendichteprofiles (s. Inset in Abbildung 5.9). Als Modell für die Elektronendichteverteilung wurde ein modifiziertes Kastenprofil für eine Kern-Schale-Struktur angenommen, welches die Meßdaten hinreichend gut beschreibt. Auf der Oberfläche der Teilchen tritt eine höhere Elektronendichte auf, was darauf hinweist, daß sich das Styrolsulfonat hauptsächlich auf der Oberfläche der Teilchen befindet. Weiterhin ist zu erkennen, daß bei der Dispersion mit dem geringeren Anteil an NaSS (PSPSS5) ein weniger scharfes Elektronendichteprofil angepaßt werden kann. Die Oberfläche dieser Teilchen ist offensichtlich etwas diffuser als bei den Teilchen mit mehr NaSS auf der Oberfläche. Dieses Verhalten kann mit den leicht veränderten Bedingungen bei der Synthese zusammenhängen.

Über das radiale Exzeßelektronendichteprofil (Inset in Abbildung 5.9) kann man auch den Anteil an Polystyrolsulfonat (PSS) am Gesamtteilchen abschätzen. Setzt man diesen Anteil an PSS für die beiden Dispersionen ins Verhältnis, so bekommt man als Ergebnis, daß PSPSS8 etwa viermal mehr PSS enthält als PSPSS5. Dies entspricht den eingesetzten Mengen (s. Tabelle 7.5) an NaSS.

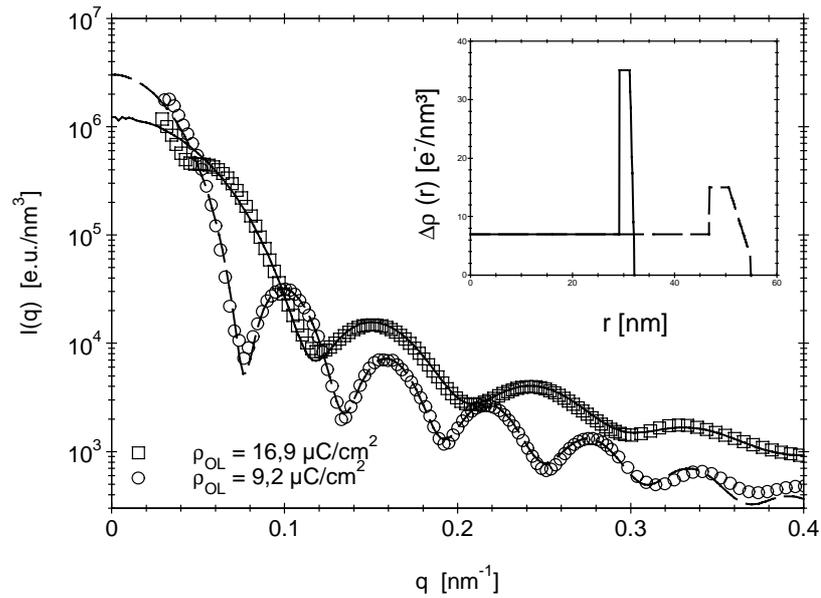


Abbildung 5.9: SAXS-Messungen an zwei Modelldispersionen mit kovalent gebundener Ladung, aber unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte ρ_{OL} (Kreise und gestrichelte Linie: PSPSS5: $9,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, Quadrate und durchgezogene Linie: PSPSS8: $16,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$); der Inset zeigt die radiale Exzelelektronendichte in Abhängigkeit vom Radius.

5.3 Verhalten der Dispersionen bei Zugabe von Basensol

Sterische Stabilisierung: Für diese Dispersionen konnte ein temperatursensitives Verhalten in Zusammenhang mit Basensol beobachtet werden. Die Besonderheit dieser Dispersionen ist, daß sie im Bereich von $\text{pH} = 2$ bis 3 nicht mehr stabil sind. Durch Zugabe von Basensol wird eine Stabilisierung erzeugt und die Flockulierung erfolgt erst bei Temperaturerhöhung. Diese Dispersionen werden als Grenzfall betrachtet, da in der Praxis der chemischen Industrie äußerst selten ungeladene Dispersionen verwendet werden.

Elektrostatische Stabilisierung:

- a) Adsorptiv gebundene Ladungen: Erste Mischungsversuche mit Basensol zeigten, daß die so stabilisierten Dispersionen sich nicht für die geplanten Untersuchungen eignen, da keine Temperaturabhängigkeit durch die Zugabe von Basensol erzielt werden kann. Ist genügend Basensol vorhanden, flockulieren die Dispersionen bereits bei Raumtemperatur. Ist die Konzentration an Basensol geringer, erfolgt keine Flockulation bis zu einer Temperatur von 80°C . Als Grund für dieses Verhalten muß die Bildung von Komplexen mit dem Tensid SDS in Betracht gezogen werden (s. Diskussion von Abbildung 5.5).
- b) Kovalent gebundene Ladungen: Diese Dispersionen zeigen eine Thermosensitivität bei Zugabe von Basensol, die mit der unterschiedlichen Oberflächenladungsdichte variiert. Aus diesem Grund wurden diese Dispersionen im Folgenden genauer untersucht, um den Mechanismus der Flockulierung durch Zugabe von Basensol zu untersuchen.
- c) Kationische Stabilisierung: Diese Dispersion zeigt keine Flockung durch die Zugabe von Basensol. Da das Basensol an den Stickstoffatomen der Ethylendiamineinheit protoniert werden kann, sollte die Affinität zu positiv geladenen Oberflächen sehr gering sein, was eine Adsorption auf den Teilchen verhindert. Dies deutet darauf hin, daß die Adsorption von Basensol auf die Oberfläche der Teilchen eine Voraussetzung für die Flockung ist.

5.4 Untersuchungen zur Adsorption von Basensol auf der Teilchenoberfläche

Im Folgenden wird die Adsorption des Basensols auf den Dispersionsteilchen in Abhängigkeit von pH-Wert und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen untersucht.

5.4.1 Tensiometrische Titrationsen

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Basensol wurde die Oberflächenspannung γ der Dispersion PSPSS5 mit $\rho_{OL} = 9,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in Abhängigkeit von der Basensol-Konzentration mittels der Kontakttringmethode (s. Kapitel 8.10) aufgenommen. Dabei wird aus der Kraft, die zum Herausziehen eines Pt-Ringes aus der Dispersion durch die Grenzfläche erforderlich ist, die Oberflächenspannung berechnet [Brezesinski und Mögel 1993].

Bei den hier durchgeführten Messungen wurde die Dispersion vorgelegt und das Basensol hinzu titriert. Nach jeder Zugabe wird die Oberflächenspannung der Mischung gemessen. Die anfangs zugegeben Basensolmoleküle adsorbieren nahezu vollständig an der Latexoberfläche, so daß die Oberflächenspannung sich nicht verändert. Ab einer gewissen Konzentration reichert sich ein kleiner Teil auch an der Grenzfläche zur Luft an. Daher nimmt die Oberflächenspannung entsprechend ab. Bei der Auswertung der Daten geht man davon aus, daß bei Sättigung der Wasser/Luft-Grenzfläche mit Basensolmolekülen auch gerade die Latexteilchen vollständig belegt sind [Maron *et al.* 1954]. Die Zugabe von Tensid über diesen Punkt hinaus führt zur Überschreitung der kritischen Mizellbildungskonzentration im Dispersionsmedium. Die sich bildenden Mizellen haben dabei keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung. Die Titrationskurve nimmt also bis zur Sättigung der Latexpartikel stetig ab, dann tritt im Idealfall ein Knickpunkt auf und bei weiterer Zugabe von Tensid bleibt der Wert von γ konstant. Aus der Position des Knickpunktes kann die Sättigungskonzentration bestimmt werden. Zur Prüfung des Einflusses des pH-Wertes, wurden die Proben unterschiedlich stark angesäuert (s. Abbildung 5.10).

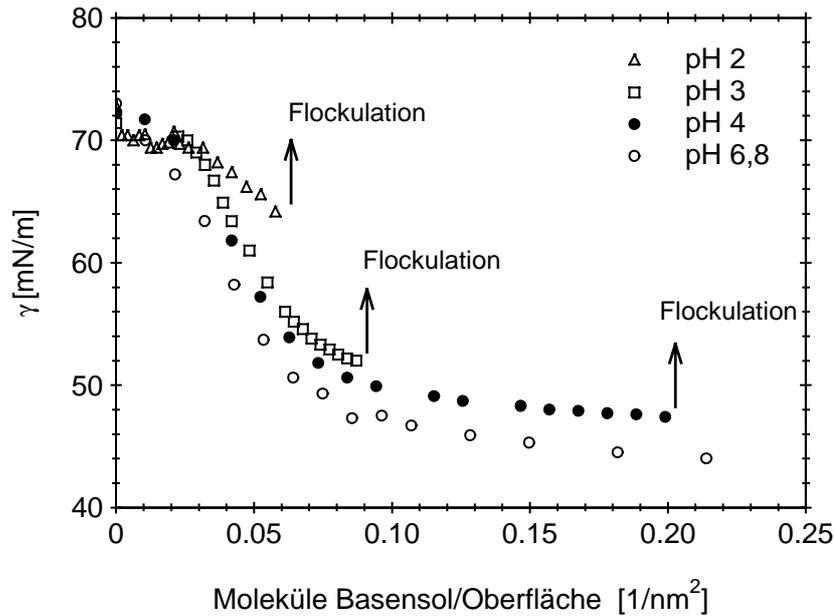


Abbildung 5.10: Tensiometrische Titration von PSPSS5 bei unterschiedlichen pH-Werten (25°C); aufgetragen ist die Oberflächenspannung gegen den Anteil an Basensol bezogen auf die Teilchenoberfläche.

Aus Abbildung 5.10 ist zu entnehmen, daß die Kurve ohne Ansäuerung mittels Maleinsäure (pH 6,8) im Anfangsbereich stärker abfällt als die anderen Kurven. Dies zeigt, daß hier weniger Basensol auf der Teilchenoberfläche adsorbiert wird als bei den angesäuerten Proben, was auch über die Bestimmung der Sättigungskonzentration zu erkennen ist. Die Sättigungskonzentration und der damit zusammenhängende Platz pro Basensol-Molekül wird durch das jeweilige Anlegen einer Tangente im Anfangs- und im Endbereich und den daraus resultierenden Schnittpunkt bestimmt. Aus der Tangentenmethode ergibt sich für den Fall ohne Maleinsäure ein Platz von $17,9 \text{ nm}^2/\text{Basensolmolekül}$ und für einen pH-Wert von 4 ein Wert von $14,3 \text{ nm}^2/\text{Basensolmolekül}$. Durch die Absenkung des pH-Wertes erfolgt eine zunehmende Protonierung der Ethylendiamineinheit, wodurch die Affinität zu der negativ geladenen Oberfläche der Teilchen erhöht wird. Ein Problem dieser Methode ist allerdings, daß man eine Verfälschung der Meßwerte bekommt, sobald sich kleinste Mengen an Koagulat in der Dispersion bilden. Das Koagulat lagert sich am Meßring an und erhöht auf diese Weise das Gewicht des Ringes und damit scheinbar die Oberflächenspannung. Ab diesem Punkt ist es daher nicht mehr sinnvoll, die Kurven zu interpretieren. Dieser Effekt kann auch eine mögliche Ursache für den flacheren Abfall der Kurve bei pH2 sein. Man erkennt daraus, daß im Bereich einer möglichen Flockulation die

tensiometrische Titration keine geeignete Methode zur Untersuchung der Adsorption des Basensols ist.

5.4.2 Untersuchungen mittels SAXS

Basierend auf Arbeiten zur Adsorption von Polyethylenoxidstearinsäureestern auf PS-Dispersionen [Seelenmeyer und Ballauff, 1999, 2000] wurde die Adsorption von Basensol mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung analysiert. Hierfür wurden zwei Systeme mit unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht.

Die Meßkurven für das System PSPSS5 mit der Oberflächenladungsdichte $\rho_{OL} = 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

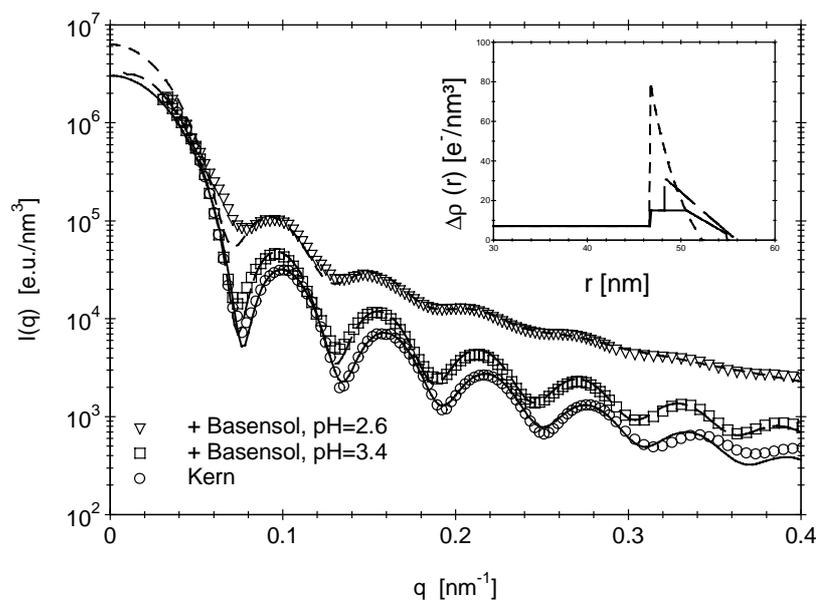


Abbildung 5.11: SAXS-Kurven der Dispersion PSPSS5 mit $\rho_{OL} = 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($c_L = 9,5 \text{ g}/\text{L}$); Kreise: reine Dispersion; Quadrate: Dispersion + 3,4 Gew.-% Basensol, pH 3,4; Dreiecke: Dispersion + 3,4 Gew.-% Basensol, pH 2,6.

Man erkennt bei einem Vergleich der Streukurven für den reinen Kern und für den Kern mit 3,4 Gew.-% Basensol (bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion) bei pH 3,4, daß die Streuintensität bei Zugabe von Basensol deutlich ansteigt und sich das erste Nebenmaximum zu kleineren Werten des Streuvektors q verschiebt. Diese Verschiebung resultiert aus der Vergrößerung des Radius der Teilchen durch Adsorption von Basensol.

Auch der Anstieg der Streuintensität wird durch das Basensol auf der Oberfläche der Latexteilchen verursacht. Eine Analyse der Streukurven erfolgt wiederum über das radiale Exzeßelektronendichteprofil (s. Inset in Abbildung 5.11). Durch Zugabe des Basensols kommt bei dem Exzeßelektronendichteprofil ein neuer Beitrag hinzu. Aus dem Verlauf der Profilkurven kann die Menge an zusätzlichen Elektronen berechnet werden. Mit dem bekannten Wert für die Exzeßelektronendichte des Basensols (s. Kapitel 5.1) wurde darüber der Anteil des adsorbierten Basensols abgeschätzt. Für die Kurve bei einem pH-Wert von 3,4 ergibt sich hier ein Wert von 1,4 Gew.-% Basensol (bezogen auf den Feststoffgehalt des Kerns), was einem Belegungsgrad von 0,03 Basensolmoleküle/nm² entspricht.

Erniedrigt man nun den pH-Wert auf 2,6, so steigt die Streuintensität stark an (s. Dreiecke in Abbildung 5.11). Allerdings verschiebt sich das erste Nebenmaximum nicht zu kleineren Streuwinkeln, was bedeutet, daß der Radius der Teilchen sich nicht verändert. Der Anstieg der Streuintensität resultiert daher, daß mehr Basensol aus der Lösung auf den Dispersionsteilchen adsorbiert wird. Durch Erniedrigung des pH-Wertes wird das Basensol stärker protoniert und somit die Affinität des Tensids zu der negativ geladenen Teilchenoberfläche erhöht. Es ist zu beachten, daß die Sulfonatgruppen auf der Teilchenoberfläche auch bei einem pH-Wert von 2,6 noch deprotoniert vorliegen, da es sich bei dem Sulfonat um eine starke Säure handelt. Der Anstieg der Streuintensität macht sich wiederum in dem radialen Exzeßelektronendichteprofil durch einen zusätzlichen Beitrag bemerkbar (s. Inset in Abbildung 5.11). Auch hieraus kann wiederum der Anteil an Basensol abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert von 3,6 Gew.-% Basensol (wiederum bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion), was im Rahmen der Meßgenauigkeit eine nahezu vollständige Adsorption des Tensids bedeutet. Für den Belegungsgrad bedeutet dies einen Wert von 0,07 Basensolmolekülen/nm². Die Erniedrigung des pH-Wertes von pH 3,4 auf pH 2,6 bewirkt also eine Verdopplung des adsorbierten Basensols auf der Oberfläche. Der Teilchenradius ändert sich hierbei jedoch lediglich von 55,8 nm auf 56,8 nm (Kernradius: 53,1 nm), d.h. es liegt eine Monoschichtbedeckung vor.

Betrachtet man nun das System PSPSS8 mit einer Oberflächenladungsdichte von $\rho_{OL} = 16,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, so erkennt man ein etwas anderes Verhalten. Abbildung 5.12 zeigt die Streukurven der reinen Modelldispersion zusammen mit den Kurven für die Dispersion mit 13,4 Gew.-% Basensol. Auch hier sind die Streukurven bei unterschiedlichen pH-Werten abgebildet.

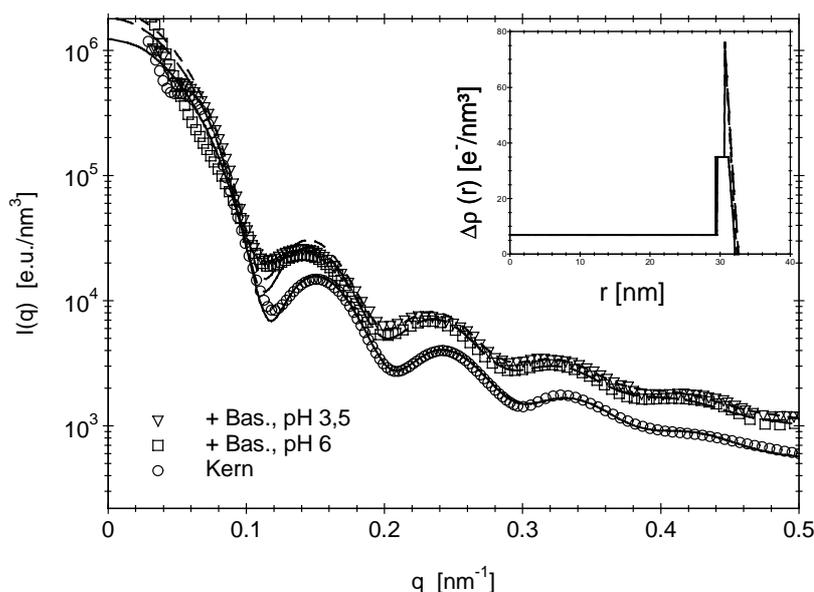


Abbildung 5.12: SAXS-Kurven der Dispersion PSPSS8 mit $\rho_{OL} = 16,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($c_L = 9,5 \text{ g/L}$); Kreise: reine Dispersion; Quadrate: Dispersion + 13,4 Gew.-% Basensol, pH 6; Dreiecke: Dispersion + 13,4 Gew.-% Basensol, pH 3,5.

Wie zuvor bei den Messungen an PSPSS5 ist durch Zugabe von Basensol eine Erhöhung der Streuintensität und eine Verschiebung des ersten Nebenmaximums zu kleineren Streuwinkeln erkennbar. Allerdings bewirkt die Erniedrigung des pH-Wertes keine starke Erhöhung der Streuintensität, wie dies bei der Dispersion PSPSS5 der Fall war. Dies deutet darauf hin, daß bei der Dispersion mit höherer Ladungsdichte bereits bei einem pH-Wert von 6 eine Art Gleichgewichtszustand erreicht ist. Durch weiteres Ansäuern auf einen pH-Wert von 3,5 erfolgt keine sprunghafte Erhöhung der Adsorption von Basensol auf der Teilchenoberfläche.

Analog zu den Messungen an PSPSS5 wurde auch hier über die radiale Exzeßelektronendichteverteilung die Masse an Basensol auf der Oberfläche abgeschätzt. Für einen pH-Wert von 6 ergibt sich ein Anteil von 5,2 Gew.-% Basensol, für pH = 3,5 ein Wert von 6,7 Gew.-%. Es ist also eine geringe Zunahme durch Absenken des pH-Wertes festzustellen, allerdings ist die Steigerung nicht so sprunghaft wie im Fall des PSPSS5. Dies läßt sich über die unterschiedlichen Oberflächenladungsdichten erklären. Bei einer höheren Oberflächenladungsdichte ist die Affinität des Basensols zu der Oberfläche bereits bei höheren pH-Werten stark ausgeprägt. Es wird somit schon bei einer geringeren Protonierung ein relativ großer Anteil des Basensols auf die Oberfläche adsorbiert und man erhält Belegungsgrade im Bereich von etwa 0,07 Basensolmoleküle/nm². Durch eine Absenkung des

pH-Wertes und der damit zunehmenden Protonierung des Basensols wird die Wechselwirkung zwischen dem Basensol und der Oberflächenladung nicht entscheidend vergrößert, der Anteil an Basensol auf der Oberfläche wächst nur noch wenig an (auf 0,08 Basensolmoleküle/nm²).

Um zu prüfen, ob es sich bei dieser Belegung um eine Art Sättigungskonzentration handelt, wurden Messungen mit der doppelten Menge an Basensol durchgeführt. Abbildung 5.13 zeigt einen Vergleich der Messungen an PSPSS8 mit 13,4 und 26,8 Gew.-% Basensol.

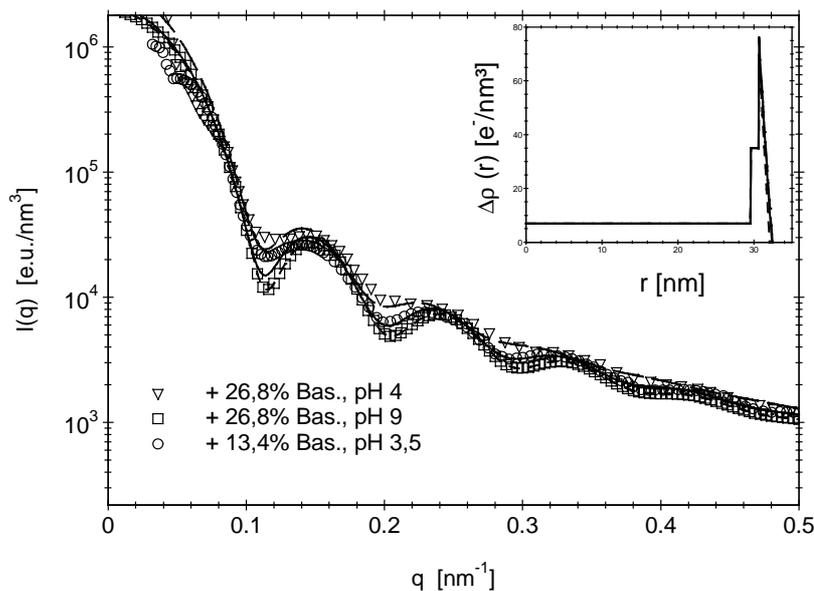


Abbildung 5.13: SAXS-Kurven der Dispersion PSPSS8 mit $\rho_{OL} = 16,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($c_L = 9,5 \text{ g/L}$); Kreise und durchgezogene Linie: Dispersion + 13,4 Gew.-% Basensol, pH 3,5; Quadrate und kurzgestrichelte Linie: Dispersion + 26,8 Gew.-% Basensol, pH 9; Dreiecke und langgestrichelte Linie: Dispersion + 26,8 Gew.-% Basensol, pH 4.

Aus dem Verlauf der Streukurven in Abbildung 5.13 ist ersichtlich, daß auch bei Zugabe der doppelten Menge an Basensol sich weder die Streuintensität, noch die Lage des ersten Nebenmaximums deutlich verändert. Auch die Kurven der radialen Exzelelektronendichte zeigen in etwa den gleichen Verlauf (Inset in Abbildung 5.13). Eine genaue Analyse der Daten zeigt, daß durch Zugabe der doppelten Menge an Basensol bei einem pH-Wert von 4 der Belegungsgrad von 0,08 Basensolmoleküle/nm² auf 0,10 Basensolmoleküle/nm² steigt. Es ist also eine Zunahme an Basensol auf der Oberfläche aus den Daten zu entnehmen. Allerdings erfolgt durch Verdopplung des Basensols in Lösung nicht eine Verdopplung des Basensols auf der Oberfläche.

Es ist zu beachten, daß die Streuintensität des frei in der Lösung vorliegenden Basensols bzw. der Basensolmizellen bei den zugesetzten Mengen an Basensol so gering ist, daß sie keinen Beitrag zu der Gesamtstreuintensität leisten. Zur Verdeutlichung dieser Tatsache ist in Abbildung 5.14 die Streukurve einer wäßrigen Basensollösung mit der 26,8 Gew.-% des Kerns entsprechenden Konzentration zusammen mit der Streukurve von PSPSS8 mit 26,8 Gew.-% Basensol abgebildet. Es ist klar zu ersehen, daß die Streuintensität des reinen Basensols einige Größenordnungen unter der Gesamtstreuintensität liegt. Im Vergleich mit der Messung in Abbildung 5.3 ist zu beachten, daß die Konzentration des Basensols in der Mischung mit der Kerndispersion nur 1/50 der Konzentration beträgt, die für die Streukurve in Abbildung 5.3 vermessen wurde. Aus diesem Grund sind auch bei Sättigung der Oberfläche keine Mizellen in den Streukurven feststellbar.

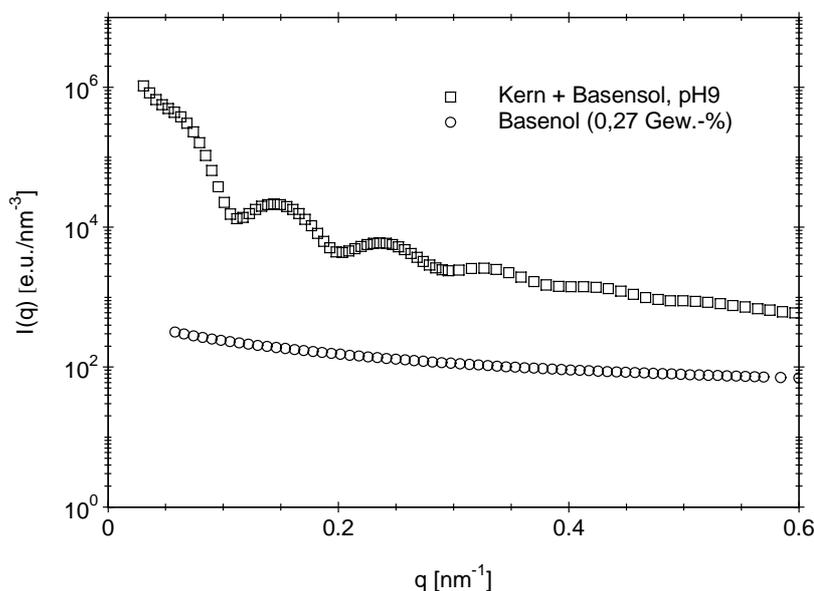


Abbildung 5.14: Vergleich der Streuintensitäten einer 0,27 Gew.-%igen wäßrigen Basensollösung (Kreise) und einer Dispersion mit 26,8 Gew.-% Basensol (Quadrate).

Zum Vergleich wurden auch Streukurven der kationischen PMMA-Dispersion aufgenommen. In Abbildung 5.15 sind die Streukurven der Dispersion mit und ohne Basensol wiedergegeben. Es ist deutlich zu ersehen, daß durch Zugabe des Basensols sich keine Veränderung der Kurven zeigt. Dies beweist, daß auf der positiv geladenen Oberfläche der Dispersion keine Adsorption von Basensol erfolgt. Unter der Annahme, daß die Adsorption von Basensol auf der Teilchenoberfläche zur temperatursensitiven Ausflockung der

Dispersionen notwendig ist, steht dies im Einklang mit der Tatsache, daß die kationische Dispersion durch Zugabe von Basensol nicht ausflockt (s. Kapitel 5.3).

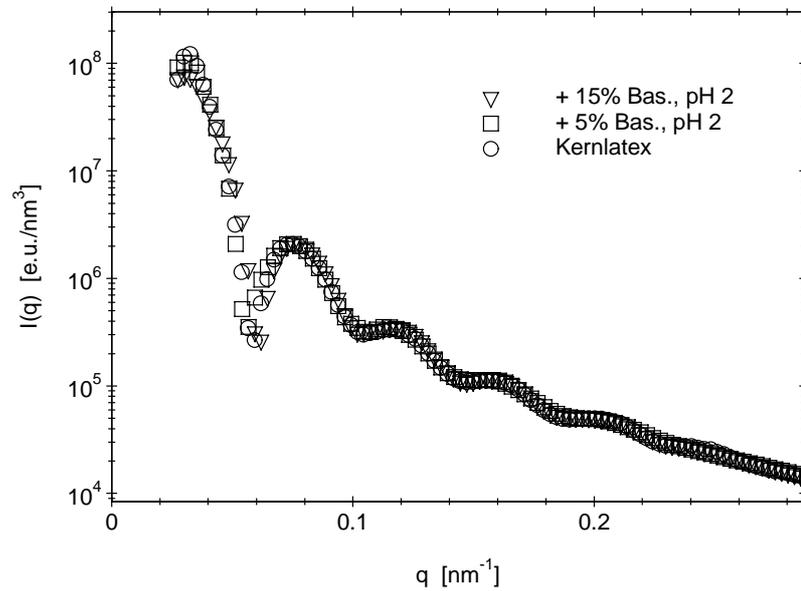


Abbildung 5.15: SAXS-Kurven der kationischen PMMA-Dispersion; Kreise: reine Dispersion; Quadrate: Dispersion + 5 Gew.-% Basensol, pH2; Dreiecke: Dispersion + 15 Gew.-% Basensol, pH2

5.4.3 Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers

Zur Ermittlung der hydrodynamischen Durchmesser der Teilchen wurden mittels eines Ubbelohde-Verdünnungs-Viskosimeters (Schott, Typ 0a) Viskositätsmessungen im Bereich hoher Verdünnungen durchgeführt.

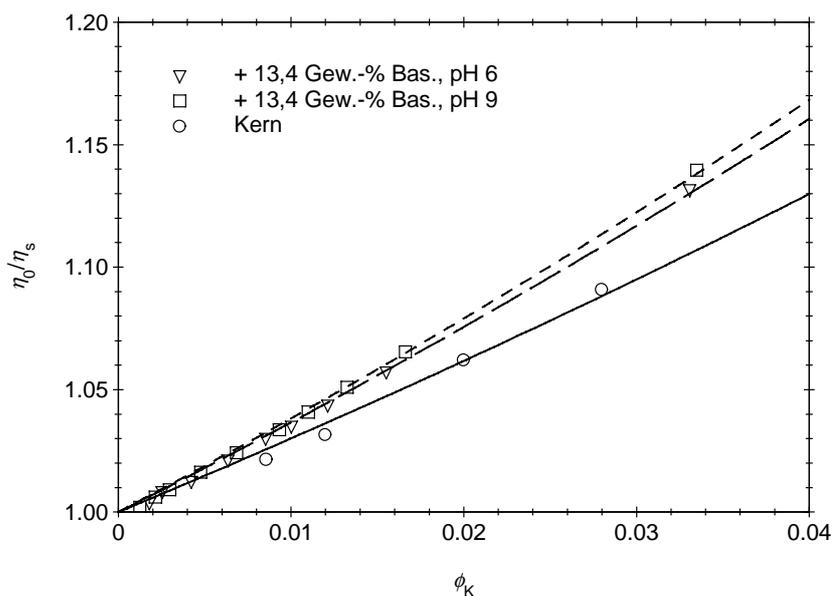


Abbildung 5.16: Relative Nullscherviskositäten für PSPSS8 in 10^{-3} M KCl-Lösung, die durchgezogene bzw. gestrichelten Linien entsprechen der Anpassung zur Bestimmung der hydrodynamischen Schalendicke Δ_{hydro} .

In Abbildung 5.16 ist die relative Nullscherviskosität η_0/η_s gegen den Volumenbruch ϕ_K des reinen Kernlatex aufgetragen. Aus der Anpassung der Daten nach Gleichung (2.22) und dem Radius des Kerns aus den SAXS-Daten ($r_{\text{SAXS}} = 32$ nm) ergeben sich damit für die Systeme unterschiedliche hydrodynamische Schalendicken Δ_{hydro} . Eine Zusammenstellung der Daten zeigt Tabelle 5.2. Das Auftreten einer hydrodynamischen Schalendicke für die reine Kerndispersion läßt sich dabei über das Polystyrolsulfonat auf der Oberfläche der Teilchen erklären. Es liegt in Form von Polymerketten vor, die in die wäßrige Lösung hineinragen. Diese einzelnen Ketten sind wie bei den in Kapitel 3 erwähnten Kern-Schale-Teilchen aufgrund der geringen Konzentration in der SAXS nicht sichtbar, tragen allerdings zur Ausbildung einer hydrodynamischen Schicht bei (s. auch Abbildung 2.13).

Wird nun Basensol zu der Dispersion hinzugegeben, so ist aus dem steileren Anstieg der Viskositätskurven eine Zunahme des hydrodynamischen Radius zu entnehmen (s. auch Tabelle 5.2). Durch Ansäuern erfolgt innerhalb des Fehlerbereichs keine Veränderung des hydrodynamischen Radius. Bei der Messung der Viskosität an Systemen mit Basensol ist allerdings immer zu beachten, daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption der Basensolmoleküle vorliegt. Aus diesem Grund ist in der Mischung zusätzlich auch immer in dem Dispersionsmedium gelöstes Basensol vorhanden. Die Größe der gelösten Basensolmoleküle ist im Vergleich zu den Latexteilchen jedoch sehr gering, so daß sie keinen Einfluß auf die Viskositätsmessungen haben sollten.

	SAXS	Viskosimetrie	DLS
	r_{SAXS} [nm]	$r_{\text{SAXS}} + \Delta_{\text{hydro}}$ [nm]	r_{hydro} [nm]
PSPSS8	32	33,7	37,1
+13,4 Gew.-% Bas., pH 9	32,6	36,4	37,4
+ 13,4 Gew.-% Bas., pH6	32,4	35,9	37,3

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Teilchengrößen von PSPSS8 aus Viskosimetrie und DLS im Vergleich mit den Radien aus der statischen Methode (SAXS)

Eine weitere Methode zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius ist die dynamische Lichtstreuung. Es ist zu beachten, daß die Konzentrationen zur Messung der DLS nochmals etwa zwei Größenordnungen unterhalb der Konzentrationen zur Messung der Kapillarviskosimetrie liegen. Wie aus Tabelle 5.2 ersichtlich ist mittels der DLS bei Zugabe von Basensol keine Zunahme des hydrodynamischen Radius detektierbar. Dies kann über das dynamische Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption erklärt werden. Durch das Verdünnen der Probe zur Messung der DLS wird das Gleichgewicht in Richtung Desorption verschoben; das Basensol bleibt nicht auf der Teilchenoberfläche adsorbiert, sondern geht in Lösung.

5.5 Temperaturabhängige Messungen

Wie in Kapitel 5.4.2 ausführlich beschrieben, hat die Oberflächenladungsdichte einen Einfluß auf die Adsorption des Basensols auf der Oberfläche der Teilchen. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß auch die Flockungstemperatur mit unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte variiert. Folglich wurden temperaturabhängige Messungen an Gemischen aus Basensol und den unterschiedlichen Dispersionen durchgeführt. Der Flockungspunkt wurde hierbei zunächst visuell bestimmt. Dies ist für die Systeme hinreichend gut möglich, da die Flockung meist plötzlich auftritt und zu einer festen Masse führt.

In Abbildung 5.17 ist die Flockungstemperatur für zwei unterschiedliche Systeme in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Der Anteil an Basensol wurde bei dieser Meßreihe so eingestellt, daß für beide Systeme in etwa die gleiche Menge an Basensol pro Oberflächenladung zugegeben wurde.

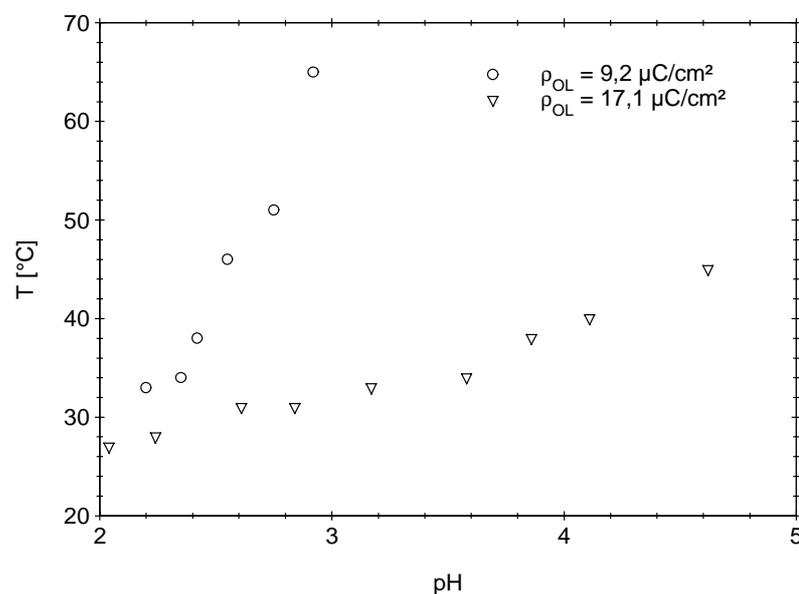


Abbildung 5.17: Flockungstemperatur für zwei Dispersionen mit unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit vom pH-Wert; Anteil Basensol: PSPSS5 ($\rho_{OL} = 9,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) mit 3,4 Gew.-% Basensol; PSPSS7 ($\rho_{OL} = 17,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) mit 13,4 Gew.-% Basensol.

In Abbildung 5.17 ist zu erkennen, daß die Flockungstemperatur mit dem pH-Wert zunimmt. Weiterhin ist aber auch ersichtlich, daß diese Zunahme für die Dispersion mit der niedrigen Ladungsdichte wesentlich stärker ausgeprägt ist als für die Dispersion mit der höheren Ladungsdichte. Dieses Verhalten ist über die Erkenntnisse zur Adsorption von Basensol aus den SAXS-Untersuchungen (s. Kapitel 5.4.2) erklärbar.

Bei der Dispersion PSPSS8 mit der höheren Oberflächenladungsdichte wird bereits bei einem pH-Wert von 6 ein hoher Belegungsgrad erreicht. Daher werden die Eigenschaften dieser Teilchen hauptsächlich von den Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymerketten auf der Teilchenoberfläche bestimmt. Dies bedeutet, daß das vorher elektrostatisch stabilisierte Teilchen jetzt hauptsächlich sterisch stabilisiert ist. Die Ladungen werden durch die protonierten Stickstoffatome des Basensols neutralisiert und spielen eine untergeordnete Rolle. Daher wird das Flockungsverhalten von der Löslichkeit des Polymers, welches die sterische Stabilisierung ausbildet, bestimmt und die Flockung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 40°C. Auch durch weiteres Ansäuern wird der Anteil an Basensol auf den Partikeln der Dispersion nicht deutlich erhöht (s. auch Abbildung 5.12). Somit ändern sich auch die Teilcheneigenschaften kaum und die Flockungstemperatur sinkt nur wenig.

Im Gegensatz dazu zeigt die Dispersion PSPSS5 mit der niedrigeren Oberflächenladungsdichte ein anderes Verhalten. Aus Abbildung 5.17 ist für diese Dispersion eine starke Abhängigkeit der Flockungstemperatur vom pH-Wert zu entnehmen. Wie die tensiometrische Titration (s. Kapitel 5.4.1) und Untersuchungen der SAXS (s. Abbildung 5.11) gezeigt haben, ändert sich bei dieser Dispersion die Menge an adsorbiertem Basensol auf der Teilchenoberfläche deutlich mit dem pH-Wert. Durch Ansäuern wird das Basensol zusätzlich protoniert und die Affinität zu der negativ geladenen Teilchenoberfläche erhöht. Aus diesem Grund steigt der Anteil an Basensol auf den Teilchen mit abnehmendem pH-Wert deutlich an. Die Temperaturabhängigkeit der sterischen Stabilisierung durch die Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymerketten des Basensols wird hierbei erst ab pH-Werten kleiner 3 entscheidend.

In Abbildung 5.18 wurde nun der pH-Wert konstant auf 2,4 eingestellt und der Anteil an Basensol variiert. Es ist klar zu erkennen, daß die Flockungstemperatur mit zunehmendem Anteil an Basensol sinkt. Ein direkter Vergleich der unterschiedlichen Systeme zeigt weiterhin, daß die Dispersion mit der höheren Oberflächenladungsdichte bei gleichem Anteil an Basensol eine höhere Flockungstemperatur aufweist. Dieser Effekt ist über die Betrachtung der Ladungen pro Basensolmolekül erklärbar. Bei einem Anteil von 0,07 Basensolmolekülen

pro nm^2 ergibt sich für die Dispersion PSPSS5 ($\rho_{\text{OL}} = 9,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ein Wert von etwa 8 Ladungen pro Basensolmolekül und für PSPSS7 ($\rho_{\text{OL}} = 17,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ein Wert von etwa 15 Ladungen pro Basensolmolekül. Dies bedeutet, daß bei der Dispersion mit der höheren Oberflächenladungsdichte etwa doppelt so viele Ladungen pro Basensolmolekül vorhanden sind. Zusätzlich zu den attraktiven Wechselwirkungen, die zwischen den Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymerketten auf der Oberfläche der Teilchen wirken, liegen noch repulsive Wechselwirkungen aufgrund der Ladungen auf der Teilchenoberfläche vor. Dieser repulsive Anteil ist um so stärker, je größer die Oberflächenladungsdichte ist. In Folge dessen flocken die Dispersionen mit höherer Oberflächenladungsdichte erst bei höheren Temperaturen aus als die Dispersionen mit niedrigerer Oberflächenladungsdichte.

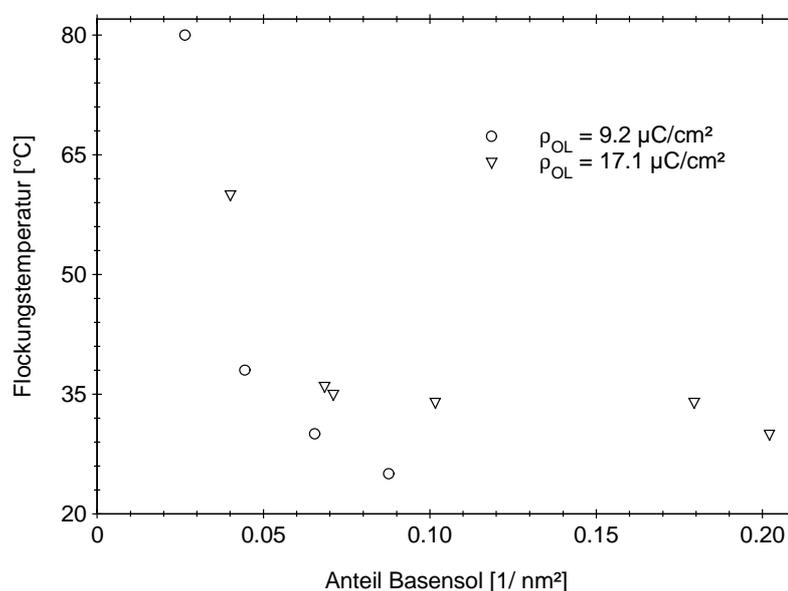


Abbildung 5.18: Flockungstemperatur für zwei unterschiedliche Dispersionen in Abhängigkeit vom Anteil an Basensol, $\text{pH} = 2,4$; Kreise: PSPSS5 ($\rho = 9,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), Quadrate: PSPSS7 ($\rho = 17,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die unterschiedliche Oberflächenladungsdichte zwei unterschiedliche Effekte bei der Adsorption von Basensol bewirkt. Zum einen ist bei einer höheren Oberflächenladungsdichte die Adsorption von Basensol weniger vom pH-Wert abhängig als bei der niedrigeren Oberflächenladungsdichte. Dies bedeutet, daß bei höherer Oberflächenladungsdichte bereits bei einem pH-Wert größer 4 ein hoher Belegungsgrad durch das Basensol erzielt wird. Dadurch wird bei diesen Systemen schon bei hohem pH-Wert die Stabilität der Dispersionen durch die sterische Stabilisierung der Polyethylenoxid-

Polypropylenoxid-Copolymerketten bestimmt und die Flockungstemperatur liegt im Bereich von etwa 40°C.

Stellt man dagegen einen niedrigeren pH-Wert im Bereich von etwa 2,4 ein und vergleicht dann bei gleichem Anteil an Basensol das Flockungsverhalten der unterschiedlichen Dispersionen, so erkennt man bei der Dispersion mit größerer Oberflächenladungsdichte eine höhere Flockungstemperatur. Dies liegt an der Restladung, die trotz der sterischen Stabilisierung durch das Basensol noch vorhanden ist, so daß man in diesem Fall von einer elektrosterischen Stabilisierung sprechen kann. Diese Restladung bewirkt eine repulsive Wechselwirkung, die der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Einheiten der Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymerketten entgegenwirkt.

5.6 Untersuchungen zur Redispergierbarkeit

Insbesondere für die technische Anwendung ist eine mögliche Redispergierbarkeit von ausgeflockten Systemen interessant. Aus diesem Grund wurden die ausgeflockten Systeme verdünnt und mittels der Scheibenzentrifugation die Größenverteilung gemessen.

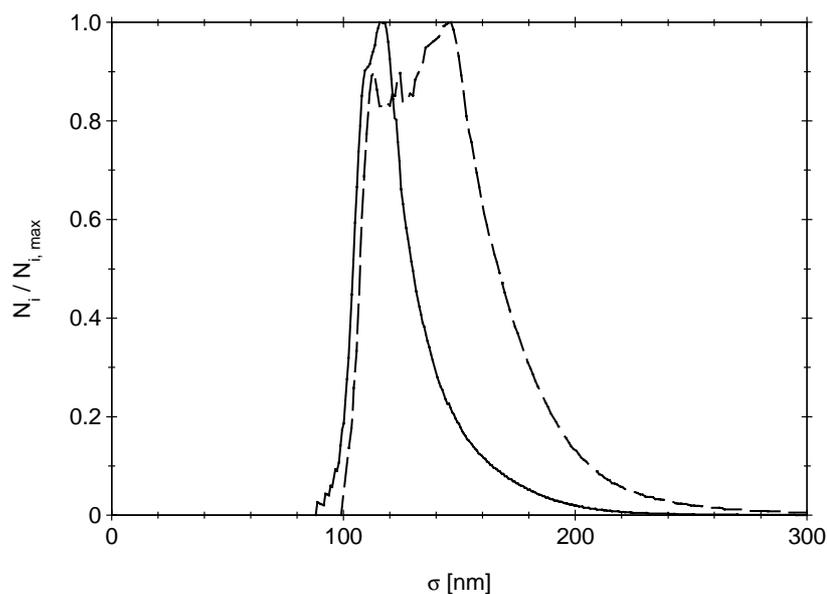


Abbildung 5.19: Vergleich der Teilchengrößenverteilungen von PSPSS5 (gemessen mittels Scheibenzentrifugation): Durchgezogene Linie: Dispersion vor Zugabe von Basensol; gestrichelte Linie: Ausgeflockte Dispersion nach Verdünnung (30 min im Ultraschallbad behandelt)

Aus Abbildung 5.19 ist deutlich zu entnehmen, daß durch Verdünnung der ausgeflockten Dispersion keine vollständige Redispergierung der Teilchen erfolgt. Es ist dabei zu beachten, daß die verdünnte Dispersion zusätzlich 30 min im Ultraschallbad behandelt wurde, um die Redispergierung möglicherweise zu erhöhen.

5.7 Turbidimetrische Untersuchungen

Um nun den Einfluß des Basensols auf die Teilchenwechselwirkung zu untersuchen, wurden turbidimetrische Untersuchungen an der Dispersion PSPSS8 mit und ohne Basensol durchgeführt. Weiterhin wurde der pH-Wert und die Temperatur variiert. Die Dispersion wurde vorangehend mehrere Wochen gegen 10^{-3} M KCl-Lösung dialysiert und direkt vor der Messung filtriert (s. Probenvorbereitung, Kapitel 8.11). Die Untersuchungen erfolgten in einem Wellenlängenbereich von 400-1100 nm mit den Küvettenlängen 1, 2, 5, 10 und 20 mm und die Konzentrationen variierten von 1 bis 100 g/L.

Da alle Messungen mittels der Referenzmethode (s. Kapitel 8.11) durchgeführt wurden, mußte für alle Messungen eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden [Apfel *et al.* 1994]. Weiterhin wurden alle gemessenen Extinktionen auf die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes hin überprüft. Die Proportionalität der Extinktion zur Küvettenlänge ist eine notwendige Voraussetzung für die Auswertbarkeit der Messung, da andernfalls Mehrfachstreuungseffekte das Meßergebnis beeinflussen. Aus diesem Grund wurden nur die Messungen im Extinktionsbereich von 0,15 bis 1,5 verwendet [Apfel *et al.* 1994].

Zur Extrapolation der spezifischen Turbiditäten auf unendliche Verdünnung erfolgte für jede vermessene Wellenlänge eine Auftragung der reziproken spezifischen Turbidität gegen die Konzentration. Um eine vergleichbare Größenordnung zu erhalten, wurden die Werte mit λ_0^{-4} skaliert (s. Abbildung 5.20). Wie deutlich zu erkennen ist, können die spezifischen Turbiditäten mittels einer quadratischen Regression auf die Konzentration $c = 0$ zuverlässig extrapoliert werden. Diese Extrapolation ermöglicht die Berechnung des integrierten Formfaktors $Q(\lambda^2)$ gemäß Gleichung (2.34). Der apparente zweite Virialkoeffizient ergibt sich aus der Anfangssteigung und der integrierte Strukturfaktor $Z(\lambda^2, c)$ kann aus dem Grenzwert der reziproken spezifischen Trübung bei unendlicher Verdünnung entsprechend Gleichung (2.35) berechnet werden.

Der Einfluß des Basensols wird bei dem Vergleich der Messungen in Abbildung 5.21 deutlich. Durch Zugabe von Basensol ändert sich die Steigung und der Ordinatenabschnitt. Dieser Effekt wird durch das Ansäuern der Mischung auf einen pH-Wert von 6 noch verstärkt.

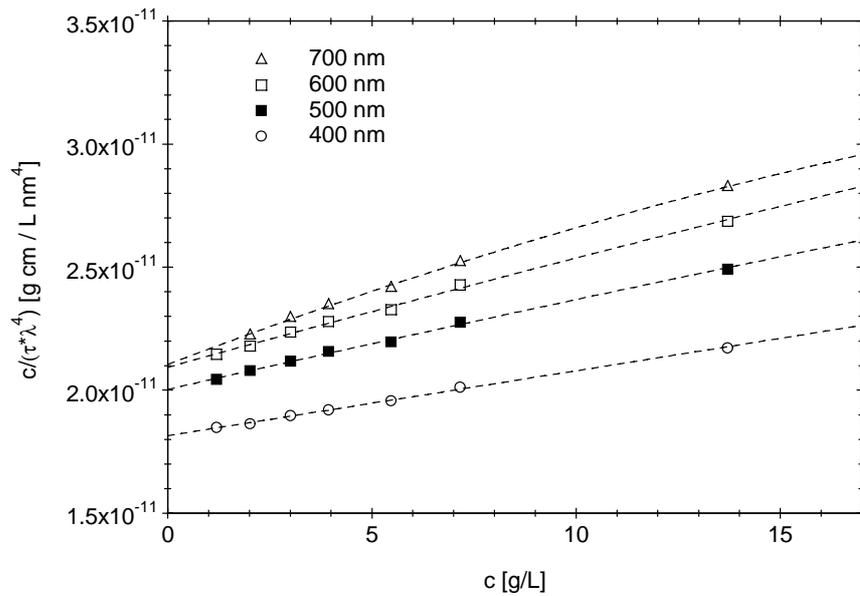


Abbildung 5.20: Auftragung der mit λ_0^{-4} skalierten reziproken spezifischen Turbiditäten der Dispersion PSPSS8 gegen die Konzentration bei verschiedenen Wellenlängen; die Extrapolation erfolgte durch quadratische Regression; $T = 25^\circ\text{C}$

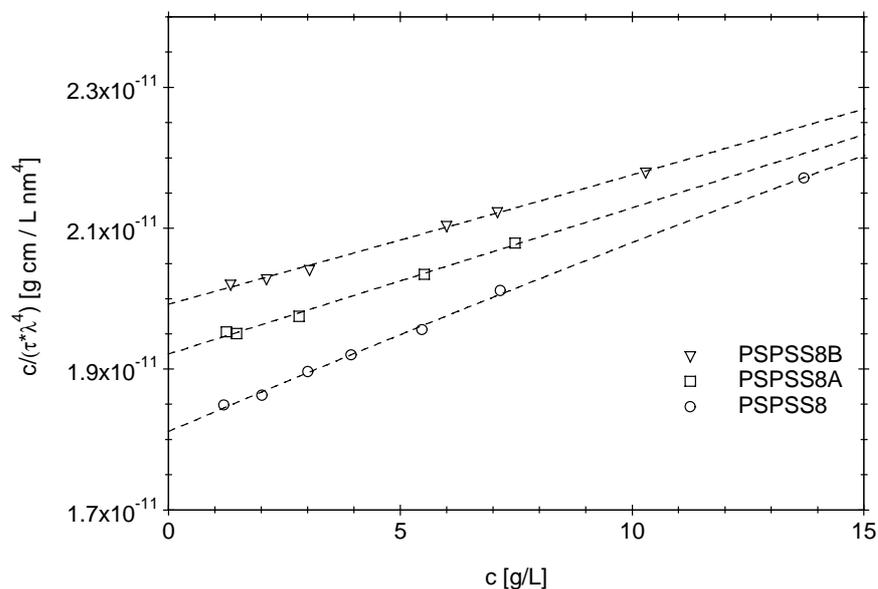


Abbildung 5.21: Auftragung der mit λ_0^{-4} skalierten reziproken spezifischen Turbiditäten für unterschiedliche Mischungen der Dispersion PSPSS8 gegen die Konzentration bei einer Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$; PSPSS8: reine Kerndispersion, PSPSS8A: Kerndispersion + 13,4 Gew.-% Basensol (bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion), PSPSS8B: wie PSPSS8A, aber Ansäuerung auf $\text{pH} = 6$; $T = 25^\circ\text{C}$

Zur Verdeutlichung dieser Effekte ist in Abbildung 5.22 der integrierte Formfaktor $Q(\lambda^2)$ in Abhängigkeit von der reziproken quadratischen Wellenlänge aufgetragen. Zum besseren Vergleich mit der Theorie erfolgte eine Skalierung mit der dritten Potenz des Trübungsmittelwertes des Teilchendurchmessers σ_r^3 . Die durchgezogenen Linien entsprechen der besten Anpassung der experimentellen Daten im Rahmen der Mie-Theorie unter Annahme einer monodispersen Verteilung des Teilchendurchmessers.

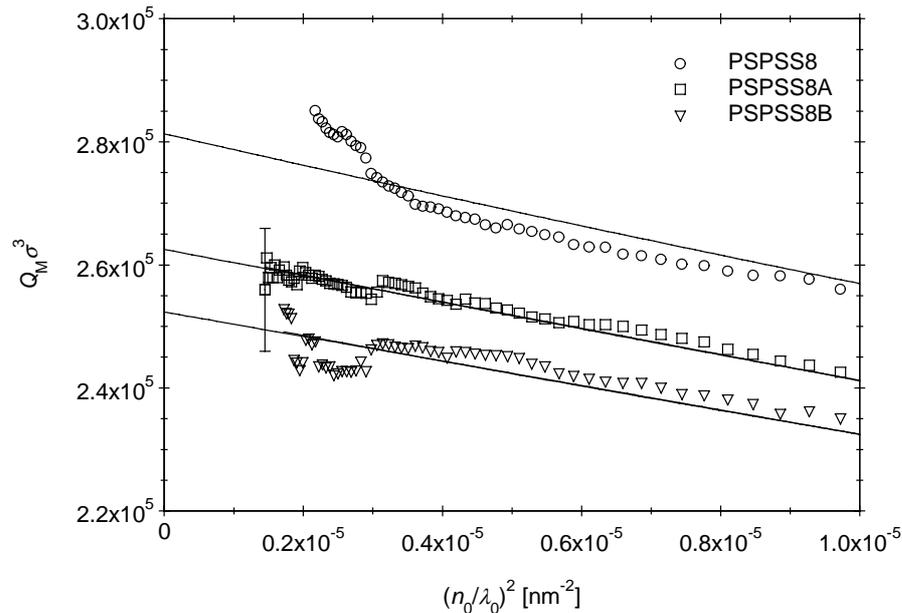


Abbildung 5.22: Integrierter Formfaktor, skaliert mit der dritten Potenz des Trübungsmittelwertes des Teilchendurchmessers σ_r^3 , als Funktion der reziproken quadratischen Wellenlänge, Vergleich der unterschiedliche Mischungen der Dispersion PSPSS8, Bezeichnungen s. Abbildung 5.21; T = 25°C

Durch die Extrapolation auf $q=0$, d.h. $\lambda \rightarrow \infty$, wurde für die Systeme das Trübungsmittel des Teilchendurchmessers ermittelt. Tabelle 5.3 gibt eine Zusammenfassung der so bestimmten Werte im Vergleich mit den Werten aus der SAXS. Es ist ersichtlich, daß bei Zugabe von Basensol im Rahmen des Fehlers die Teilchengröße konstant bleibt. Dies kann über den geringen Anteil des Basensols am Gesamtteilchen erklärt werden. Aufgrund dieser geringen Konzentration ist kein Streuanteil des Basensols im Trübungsexperiment detektierbar. Weiterhin zeigen die Ergebnisse in Tabelle 5.3, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten aus der Trübungsmessung und den Werten aus der SAXS besteht.

Bezeichnung	Beschreibung	Temperatur [°C]	Teilchendurchmesser σ_τ [nm]	SAXS σ_{SAXS} [nm]
PSPSS8	Reiner Kern	25	65,5	64,0
PSPSS8A	+ 13,4 Gew.-% Bas., pH 9	25	64,0	65,2
PSPSS8B	+ 13,4 Gew.-% Bas., pH 6	25	63,2	64,8
PSPSS8C	+ 13,4 Gew.-% Bas., pH 9	30	63,5	-
PSPSS8D	+ 13,4 Gew.-% Bas., pH 6	30	62,7	-

Tabelle 5.3: Vergleich der Teilchendurchmesser aus der Turbidimetrie und aus der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

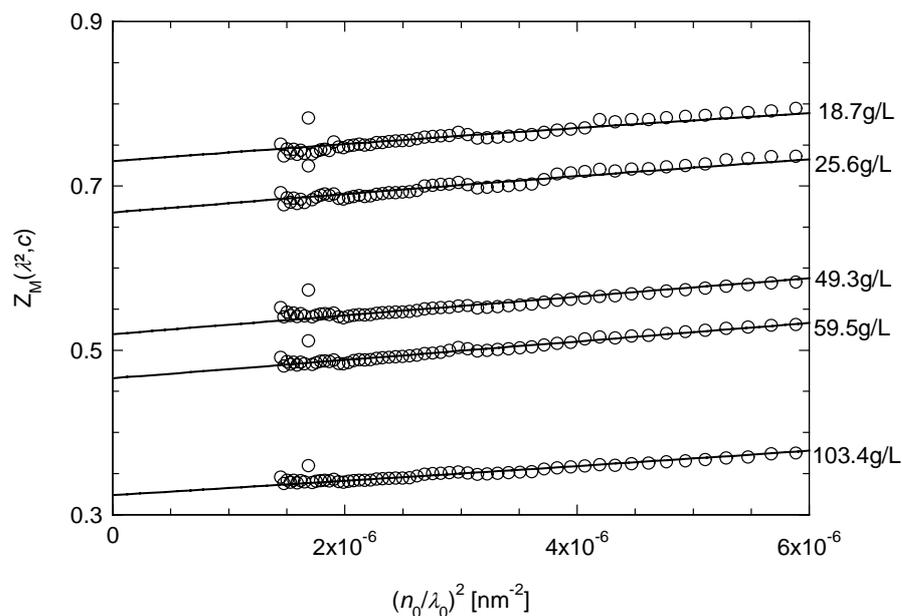


Abbildung 5.23: Integrierter Strukturfaktor der Dispersion PSPSS8A (+ 13,4 Gew.-% Bas.); $T = 25^\circ\text{C}$; durchgezogene Kurven: Anpassung nach der Percus-Yevick-Theorie.

Aus den spezifischen Turbiditäten kann nach Gleichung (2.35) der integrierte Strukturfaktor $Z(\lambda^2, c)$ berechnet werden. In Abbildung 5.23 ist exemplarisch für alle durchgeführten Messungen der integrierte Strukturfaktor für das System PSPSS8A

(Dispersion + 13,4 Gew.-% Basensol, pH 9) gegen die reziproke quadratische Wellenlänge dargestellt.

Die Anpassung der integrierten Strukturfaktoren kann bei Annahme eines Harte-Kugel-Potentials über die Percus-Yevick-Theorie (s. Kapitel 2.2) erfolgen. Dabei ist der effektive Volumenbruch, bzw. der effektive Durchmesser d_{eff} der Teilchen (s. Kapitel 2 und Abbildung 2.2) der einzige anzupassende Parameter. In Abbildung 5.23 sind die so erstellten Fitkurven mittels durchgezogener Linien dargestellt.

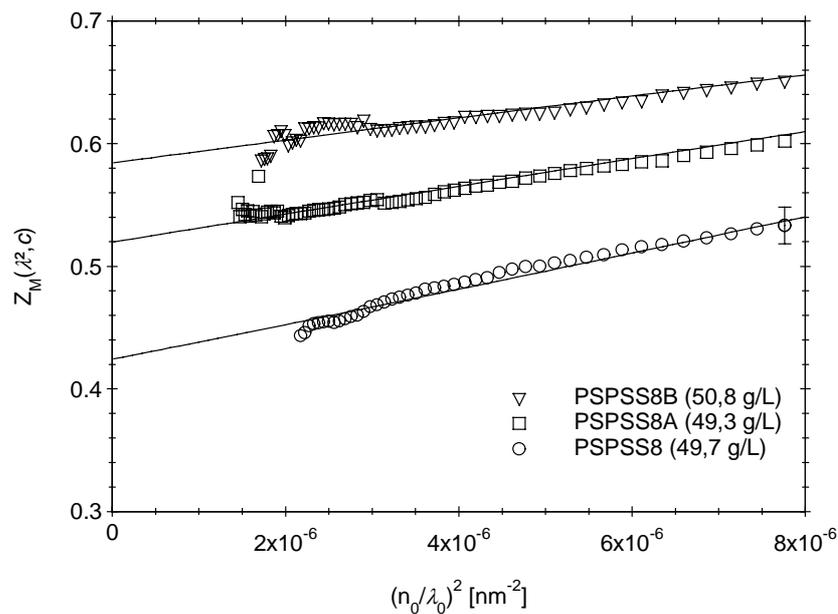


Abbildung 5.24: Vergleich der integrierten Strukturfaktoren für die unterschiedlichen Systeme, Bezeichnungen wie in Abbildung 5.21; durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung über die PY-Theorie; T = 25°C.

Durch Zugabe von Basensol sollte eine Veränderung der Teilchenwechselwirkung detektierbar sein, da einerseits eine Neutralisierung der Ladungen auf der Oberfläche der Teilchen erfolgt und andererseits eine sterische Stabilisierung zusätzlich zu der elektrostatischen Stabilisierung hinzugeschaltet wird. Abbildung 5.24 zeigt einen Vergleich der integrierten Strukturfaktoren für unterschiedliche Systeme bei gleicher Temperatur und Konzentration. Es ist klar ersichtlich, daß sich durch Zugabe des Basensols der Verlauf der Kurven in einem Rahmen verändert, der außerhalb des Fehlerbereichs liegt. Die Kurve der reinen Kerndispersion liegt bei gleicher Konzentration deutlich unterhalb der Systeme mit Basensol, d.h. die osmotische Kompressibilität der reinen Kerndispersion ist größer, was mit einem größeren effektiven Volumenbruch einhergeht. Durch Zugabe des Basensols wird die

Repulsion zwischen den Teilchen kurzreichweitiger und der effektive Volumenbruch nimmt ab.

Betrachtet man nun diese Veränderung anhand der angepaßten effektiven Durchmesser d_{eff} , bzw. an der effektiven Schalendicke $\Delta_{\text{eff}} = (d_{\text{eff}} - \sigma)/2$ so ist eine deutliche Abnahme bei Zugabe von Basensol erkennbar (s. Abbildung 5.25). Der effektive Durchmesser der reinen Kerndispersion ist deutlich größer als die hydrodynamischen Durchmesser aus der Kapillarviskosimetrie und der DLS. Dies deutet auf starke repulsive Kräfte zwischen den Teilchen aufgrund der hohen Oberflächenladungsdichte hin. Bei Zugabe von Basensol verringert sich der effektive Durchmesser, da die Oberflächenladungen durch Adsorption des Basensols neutralisiert werden. Durch Ansäuern auf einen pH-Wert von 6 erfolgt eine weitere, allerdings nicht so stark ausgeprägte Abnahme des effektiven Durchmessers. Weiterhin ist aus Abbildung 5.25 ersichtlich, daß die Erhöhung der Temperatur von 25 auf 30°C keine entscheidende Veränderung der effektiven Durchmesser zur Folge hat (Vergleich PSPSS8A mit PSPSS8C und PSPSS8B mit PSPSS8D). Die Flockungstemperatur für dieses System (pH = 6) liegt bei etwa 50°C, d.h. zur Messung der Turbiditäten wurden Temperaturen deutlich unterhalb der Flockungstemperatur gewählt.

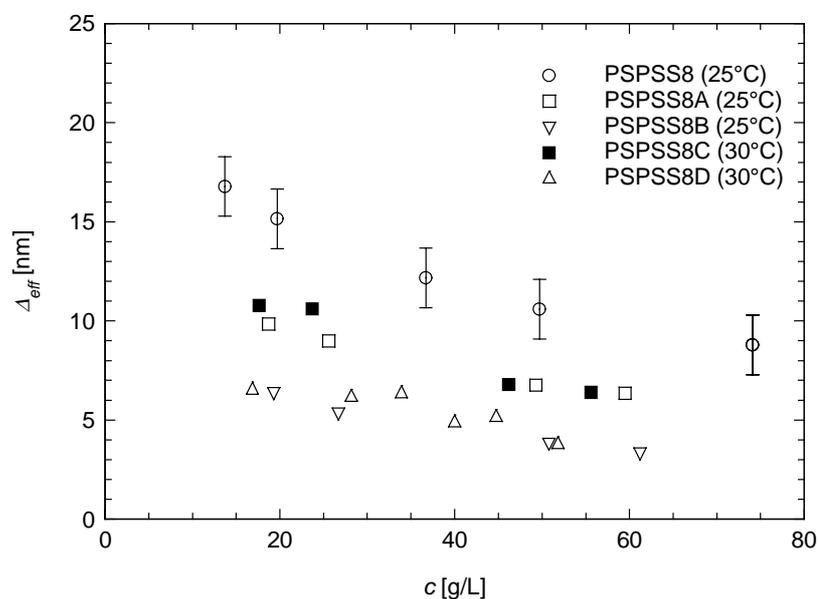


Abbildung 5.25: Auftragung des effektiven Schalendicke gegen die Konzentration für die unterschiedlichen Systeme; Bezeichnungen analog zu Abbildung 5.21; zusätzlich PSPSS8C: entspricht PSPSS8A bei 30°C; PSPSS8D: entspricht PSPSS8B bei 30°C.

Abbildung 5.25 zeigt außerdem, daß der effektive Durchmesser konzentrationsabhängig ist. Insbesondere für die rein elektrostatisch stabilisierte Dispersion PSPSS8 ist dieser Effekt stark ausgeprägt. Dieses Verhalten wurde bereits bei anderen elektrostatisch stabilisierten Systemen gefunden [Apfel *et al.* 1994, 1995; Hartenstein *et al.* 1998] und von Nieuwnhuis *et al.* [1981] theoretisch berechnet.

Im Vergleich mit den bisherigen Erkenntnissen über das System aus der Röntgenkleinwinkelstreuung fällt auf, daß für das höher geladene System PSPSS8 kein Unterschied in der adsorbierten Menge an Basensol zwischen pH 9 und pH 6 gesehen werden konnte. Im Gegensatz dazu ist bei der Turbidimetrie eine deutliche Abnahme der effektiven Schalendicke zu erkennen. Dabei ist zu beachten, daß bisher bei der Auswertung der Turbidimetriedaten davon ausgegangen wurde, daß die Teilchen über ein Harte-Kugel-Potential in Wechselwirkung stehen, d. h. mögliche attraktive Wechselwirkungen nicht in Betracht gezogen wurden. Um möglichen attraktive Wechselwirkungen berücksichtigen zu können, soll nun zur Berechnung des Strukturfaktors ein Kastenpotential angenommen werden. Modellrechnungen [Weiss *et al.* 1999a] haben gezeigt, daß beim Auftreten von attraktiven Wechselwirkungen die PY-Näherung nicht mehr geeignet ist, den Strukturfaktor zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde nun für die Berechnung die *random-phase-approximation* (RPA, s. Kapitel 2.2) verwendet, die beim Auftreten von kleinen Störungen sehr gute Beschreibungen des Systems liefert.

Für die Anpassung wird der effektive Teilchendurchmesser konstant gehalten und die Tiefe ε des Kastenpotentials als Anpaßparameter verwendet. Eine weitere Variable ist die Reichweite der Attraktion, die über den Parameter λ ausgedrückt wird. Die schematische Darstellung des Kastenpotentials mit den anpaßbaren Parametern wird in Abbildung 5.26 gezeigt.

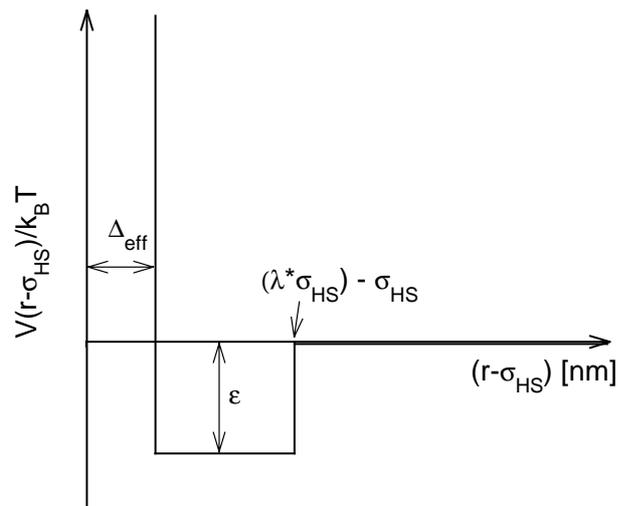


Abbildung 5.26: Schematische Darstellung des Kastenpotentials, das zur Anpassung der integrierten Strukturfaktoren im Rahmen der RPA angenommen wurde; mit ε = Tiefe des Kastens, d.h. Stärke der Attraktion und λ = Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen.

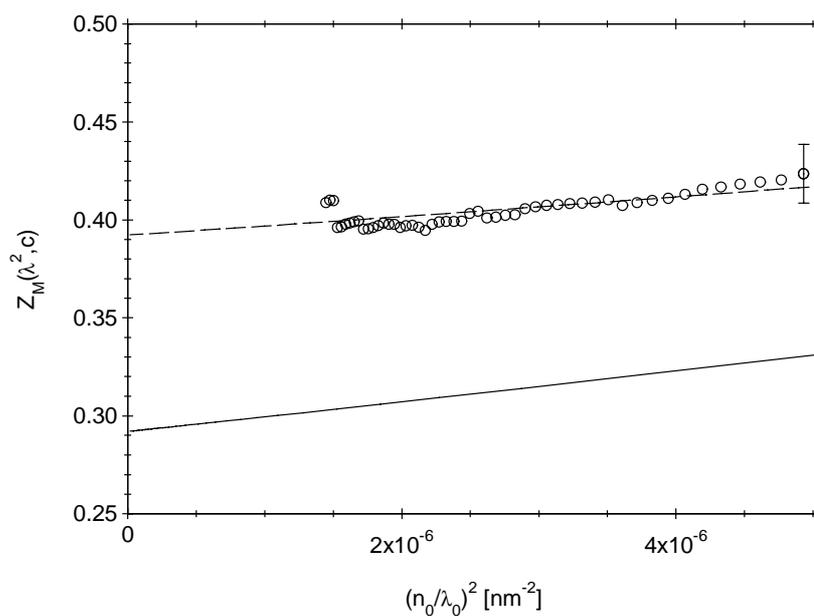


Abbildung 5.27: Integrierter Strukturfaktor $Z_M(\lambda^2, c)$ des Systems PSPSS8D (+ 13,4 Gew.-% Bas., pH 6, 30°C; $c = 104,35$ g/L). Die durchgezogene Linie entspricht dem Verlauf des integrierten Strukturfaktors, berechnet nach der Percus-Yevick-Theorie für eine HS-Wechselwirkung mit $\Delta_{\text{eff}} = 5$ nm. Die gestrichelte Kurve entspricht einer Berechnung im Rahmen der RPA-Theorie für ein attraktives Kastenpotential mit $\varepsilon = 0,317$ und $\lambda = 1,3$.

In Abbildung 5.27 ist am Beispiel einer Konzentration der Probe PSPSS8D die Berechnung des integrierten Strukturfaktors mittels der RPA dargestellt (gestrichelte Kurve). Als Konstanten für die Anpassung wurde für die effektive Schalendicke $\Delta_{\text{eff}} = 5$ nm, für den Kerndurchmesser $\sigma = 60$ nm und für die Reichweite $\lambda = 1,3$ eingesetzt. Durch die Wahl dieser Parameter konnte die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die integrierten Strukturfaktoren des Konzentrationsbereichs von 105 – 25 g/L erzielt werden. Die durchgezogene Kurve zeigt zum Vergleich den theoretischen Verlauf des integrierten Strukturfaktors, berechnet nach der Percus-Yevick-Theorie (d.h. ohne attraktive Wechselwirkungen) bei entsprechender Konzentration für eine Dispersion mit der effektiven Schalendicke Δ_{eff} von 5 nm.

In Abbildung 5.28 sind die angepaßten Potentialtiefen des Kastenpotentials in Abhängigkeit von der Konzentration abgebildet. Wiederum ist keine Temperaturabhängigkeit ersichtlich. Weiterhin ist die starke Konzentrationsabhängigkeit der Potentialtiefe auffällig. Insbesondere für die Systeme bei einem pH-Wert von 9 (PSPSS8A und C) war lediglich eine Anpassung im Rahmen der RPA-Theorie bei den höchsten vermessenen Konzentrationen möglich. Weiss und Ballauff [2000] untersuchten ebenfalls ein System aus PS-Kernen mit PEO-Ketten auf der Oberfläche mittels der Turbidimetrie, wobei die attraktiven Wechselwirkungen durch Einstellung einer bestimmten Ionenstärke mittels Ammoniumsulfat auftraten. In diesen Untersuchungen ist die starke Konzentrationsabhängigkeit der Potentialtiefe nicht gegeben. Es ist allerdings zu beachten, daß bei dem System von Weiss und Ballauff die Polyethylenoxid-Ketten auf der Oberfläche der Teilchen chemisch angebunden sind, während in dem hier dargestellten Fall ein dynamisches Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht vorliegt. Durch Verdünnen der Dispersion wird dieses Gleichgewicht mehr in Richtung der Desorption verschoben, was eine Änderung der Teilchenwechselwirkung mit der Konzentration erklärbar macht.

Es ist weiterhin zu beachten, daß in der Arbeit von Weiss und Ballauff [2000] eine Anpassung der integrierten Strukturfaktoren über die HMSA-Theorie erfolgte. Diese Integralgleichungstheorie ist genauer in der Beschreibung der integrierten Strukturfaktoren. Allerdings konnte bei der Untersuchung von *depletion*-Attraktionen gezeigt werden, daß die RPA ebenfalls eine gute Beschreibung der experimentellen Daten liefert, sofern die Störung durch die Attraktion nicht zu groß ist [Weiss *et al.* 1999a].

Die Zunahme der attraktiven Wechselwirkungen bei Ansäuern der Dispersion steht in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß mit abnehmendem pH-Wert auch die Flockungstemperatur sinkt.

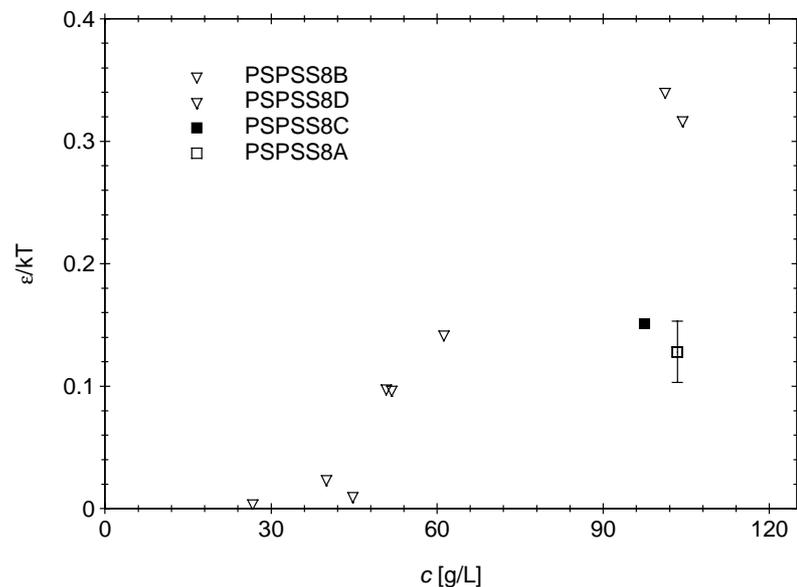


Abbildung 5.28: Angepaßte Potentialtiefen ϵ des Kastenpotentials als Funktion der Konzentration für die Systeme mit Basensol

Die hier vorgestellten Messungen zeigen deutlich, daß bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb der Flockungstemperatur des Systems attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu detektieren sind. Um eine quantitative Aussage über die Stärke und den Ursprung der attraktiven Wechselwirkungen treffen zu können, sind die durchgeführten Untersuchungen allerdings nicht ausreichend. Ein Problem bei einem Vergleich mit Modellrechnungen stellt dabei insbesondere die Komplexität des Systems dar, da sich das Gesamtpotential aus vielen Einzelbeiträgen zusammensetzt, die nicht genügend bekannt sind.

So können die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen aufgrund von Van-der-Waals-Kräften sein, beim Auftreten von langreichweitigen Wechselwirkungen wurden jedoch auch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Teilchen diskutiert [Weiss und Ballauff 2000; Israelachvili 1992]. Diese hydrophoben Wechselwirkungen sind bisher noch nicht vollständig verstanden, jedoch wurde beobachtet, daß hydrophile Oberflächen eine hydrophobe Attraktion bei Salzzugabe oder Temperaturerhöhung zeigen. Durch Änderung dieser äußeren Parameter erfolgt eine Änderung der Hydrophilie der Teilchen, was vermutlich eine Rearrangierung der Wasserstoffbrückenbindungen zur Folge hat [Israelachvili 1992]. Aufgrund dieser Veränderungen des Systems erfahren die Moleküle oder Oberflächen in

wäßriger Lösung eine ungewöhnlich starke Attraktion. Die Stärke und die Reichweite dieser Kräfte sind aber noch nicht ausreichend untersucht.

Da in dem untersuchten System jedoch auch weiterhin repulsive Wechselwirkungen aufgrund der Ladungen auf der Oberfläche auftreten, ist ein quantitativer Vergleich mit Modellrechnungen nicht möglich.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten temperatursensitive Poly-N-Isopropylacrylamid (PNIPA)-Mikrogele mit einer wohldefinierten Kern-Schale-Struktur synthetisiert werden. Durch Variation des Vernetzergehaltes innerhalb der Schale von 2,5 – 10 mol% N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS) gelang dabei die Darstellung von Systemen mit unterschiedlichem Quellungsverhalten, was sich auch auf die Struktur der Schalen auswirkte. Im Gegensatz zu Makrogelen mit entsprechendem Vernetzergehalt zeigten alle Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur einen kontinuierlichen Volumenübergang.

Über die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Scheibenzentrifugation (DCP) konnte gezeigt werden, daß sich alle Kern-Schale-Systeme durch eine enge Teilchengrößenverteilung auszeichnen. Mittels der dynamischen Lichtstreuung und der Kapillarviskosimetrie wurde der hydrodynamische Teilchendurchmesser in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Trotz des großen Konzentrationsunterschiedes der beiden Meßmethoden wurde eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Werte gefunden. Abweichungen der Werte bei Temperaturen oberhalb des Volumenübergangs konnten über das Auftreten von attraktiven Wechselwirkungen erklärt werden, welche mittels der Kapillarviskosimetrie detektiert werden konnten.

Bei der Charakterisierung der Teilchen mittels der Hochfrequenzrheologie wurde im Gegensatz zu den Methoden im Bereich niedriger Frequenzen eine partielle Durchspülung der Gelschale gemessen. Die Änderung der Durchspülung mit der Temperatur wurde als Maß für die Kompaktheit der Schale betrachtet. Dabei zeigte sich, daß das im gequollenen Zustand eher lockere Netzwerk bei hohen Temperaturen auf eine kompakte Struktur ohne Durchspülung zusammenschrumpft. Weiterhin konnte über die Betrachtung des Hochscherspeichermoduls G'_{∞} das Auftreten von hydrodynamischen Wechselwirkungen detektiert werden. Aus der Abhängigkeit von G'_{∞} vom effektiven Volumenbruch der Teilchen wurde für das Wechselwirkungspotential dieser Teilchen eine Abhängigkeit von $1/r^9$ gefunden, was auf eine Weichheit der Teilchen hinweist.

Über die Messung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate konnte gezeigt werden, daß die Kern-Schale-Teilchen in Abwesenheit von Fremdsalz bei effektiven Volumenbrüchen von $\phi_{eff} \geq 0,2$ aufgrund von langreichweitigen Wechselwirkungen kolloidale Kristalle bilden. Die Ursache dieser Wechselwirkungen waren die Ladungen innerhalb der

Schale, so daß durch Salzzugabe und damit erfolgreicher Abschirmung der Ladungen die Bildung der Kristalle unterdrückt werden konnte. Bei den Systemen ohne makrokristalline Bereiche konnte ein Glasübergang bei einem effektiven Volumenbruch von 0,5 durch einen Sprung der Plateauwerte des Speichermoduls G' detektiert werden.

Mittels der Röntgen- und der Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS und SANS) wurde bestätigt, daß die Gelschale in einer kompakten Struktur vorlag. Weiterhin konnte mittels dieser Methoden der Volumenbruch des PNIPA in der Schale in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen werden. In Analogie zum hydrodynamischen Durchmesser der Kern-Schale-Teilchen wurde auch hier ein kontinuierlicher Übergang gefunden. Im Vergleich mit dem Quellungsverhalten von Makrogelen zeigten die Kern-Schale-Teilchen deutlich geringere Quellungsgrade, was auf die Anbindung der Schale an die Kernteilchen zurückgeführt wurde. Diese Anbindung verhindert einen Kollaps der Schale bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs, was über einen Volumenbruch von 0,5 des PNIPA in der Schale und über endliche Werte für die Korrelationslänge ξ des Netzwerkes im geschrumpften Zustand gezeigt werden konnte.

Durch die Modifikation der bereits bekannten Synthese der Kern-Schale-Teilchen gelang die Einpolymerisation des Farbstoffes TPLC. Erste Versuche zeigten, daß im Gegensatz zu den entsprechenden Makrogelen durch die Bestrahlung dieser Systeme keine Veränderung des Volumenübergangs beobachtet werden konnte. Dabei konnte nicht abschließend geklärt werden, worin die Ursache für dieses Verhalten liegt, so daß weitergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet notwendig sind.

Die Vorteile der synthetisierten Kern-Schale-Systeme waren, daß die Kompaktheit der Schale sowohl über den Vernetzungsgrad als auch über die Temperatur variiert werden konnte. Weiterhin konnten durch die Änderung der Temperatur bei einer konstanten Konzentration verschiedene effektive Volumenbrüche innerhalb des Systems eingestellt werden. Aus diesem Grund haben die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bewiesen, daß die synthetisierten temperatursensitiven Kern-Schale-Teilchen sehr gute Modell-Systeme zur Untersuchung von Teilchenwechselwirkungen sind.

Die Untersuchungen zur temperaturabhängigen Flockung von Dispersionen mittels Basensol U243[®] zeigten, daß eine deutliche Abhängigkeit der Flockungstemperatur von der Oberflächenladung der Dispersionen besteht. Die Experimente ergaben, daß die Flockung auf der attraktiven Wechselwirkung zwischen den protonierten Stickstoffatomen des Basensols

und der Ladung der Dispersion besteht, so daß nur anionische Dispersionen mittels Basensol ausgeflockt werden konnten.

Über die tensiometrischen Titration und die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wurde eine Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens des Basensols von der Oberflächenladungsdichte der Kerndispersionen und dem pH-Wert gefunden. Für weniger stark geladenen Dispersionen nahm dabei die Adsorption des Basensols mit abnehmendem pH-Wert zu, während bei der stärker geladenen Modelldispersion bereits bei hohen pH-Werten eine Sättigung der Oberfläche erzielt wurde.

Über turbidimetrische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch die Adsorption des Basensol die Ladungen auf der Oberfläche der Teilchen teilweise kompensiert wurden. Dadurch wird die elektrostatische Stabilisierung verringert, jedoch erfahren die Teilchen durch die Copolymerketten des Basensols eine zusätzliche sterische Stabilisierung. Aufgrund der unteren kritischen Entmischungstemperatur des Basensols in Wasser, wird die Stabilisierung der Teilchen durch Temperaturerhöhung verändert, was schließlich zur Flockung der Dispersionen führt. Dabei konnte mittels der Turbidimetrie bereits bei Temperaturen unterhalb der Flockungstemperatur das Auftreten von attraktiven Wechselwirkungen detektiert werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Chemikalien

Styrol (BASF) wurde zur Entfernung des Inhibitors dreimal mit 10 %iger wäßriger NaOH extrahiert und zur Beseitigung der verbliebenen NaOH mit entionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde über CaCl_2 getrocknet und unmittelbar vor der Polymerisation bei $48,5^\circ\text{C}$ und 26 mbar destilliert.

Alle anderen verwendeten Chemikalien wurden in der gelieferten Reinheit ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Das bei den Synthesen eingesetzte Wasser wurde durch Reversosmose (Millipore MilliRO) und anschließenden Ionenaustausch (Millipore MilliQ) gereinigt.

7.2 PS/PNIPA-Dispersionen

7.2.1 Synthese der Kern-Dispersion

Die Synthese erfolgte in einem 2 L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer (Glaswelle und Teflonrührblatt), Rückflußkühler mit Abgangstück, sowie Thermometer und Tropftrichter. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Natriumdodecylsulfat (SDS, Fluka) und N-Isopropylacrylamid (NIPA, Polyscience) wurden im Reaktionskolben unter Rühren (300 U/min) in Wasser gelöst. Nach dreimaligem Entgasen und Belüften mit Stickstoff wurde langsam unter ständigem Rühren Styrol über den Tropftrichter hinzugegeben. Anschließend wurde der Tropftrichter durch ein Septum ersetzt und nochmals dreimal entgast und mit Stickstoff belüftet.

Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 80°C unter Stickstoffatmosphäre mit Hilfe eines Ölbad es wurde über das Septum eine Lösung von Kaliumperoxodisulfat (KPS, Fluka) in Wasser eingespritzt. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wurde die erhaltene Dispersion mit Hilfe eines Wasserbad es abgekühlt und durch Glaswolle abfiltriert.

Synthese V71	
Styrol	147,7 g
NIPA	8,0232 g
SDS	1,3657 g
KPS (in 10 mL H ₂ O)	0,2939
H ₂ O	540 mL

Tabelle 7.1: Einwaagemengen bei der Synthese der Kerndispersion V71

7.3 Saatpolymerisation zur Darstellung der Kern-Schale-Dispersionen

Die Synthesen erfolgten jeweils in einem Vierhalsrundkolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Abgangstück, Thermometer und Septum. Die Zusammenstellung der Einwaagemengen sind in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Die gereinigte Kerndispersion wurde in dem Kolben unter Rühren mit N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS, Fluka), NIPA und Wasser versetzt, viermal entgast und mit Stickstoff belüftet. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 80°C wurde die Reaktion durch das Einspritzen einer Lösung von KPS in Wasser gestartet. Nach 4,5 h bei 80°C und 300 U/min wurde die Reaktionsmischung mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend durch Glaswolle filtriert.

	KS1 (2,5 mol% BIS)	KS3 (5 mol% BIS)	KS2 (10 mol% BIS)
Kern-Dispersion (Feststoffgehalt)	200,8 g (18,2 %)	186,4 g (22,1 %)	215,8 g (20,3 %)
NIPA	40,0712 g	38,1663 g	39,9975 g
BIS	1,3680 g	2,7491 g	5,4573 g
KPS in 10 mL H ₂ O	0,4038 g	0,3959 g	0,4039 g
H ₂ O	640 mL	628 mL	640 mL

Tabelle 7.2: Zusammensetzung der Kern-Schale-Dispersionen mit vernetzter Schale.

	KS4	KS4B	KS6	KS7
Kern-Dispersion (Feststoffgehalt)	50,0 g (18,2 %)	176,5 g (18,3 %)	52,1 g (21,0 %)	50,3355 g + 0,097 g SDS (21,0 %)
NIPA	9,1470 g	32,2991 g	11,6151 g	10,5563 g
KPS in 10 mL H ₂ O	0,0856 g	0,4039 g	0,0880 g	0,0850 g
H ₂ O	133 mL	640 mL	140 mL	140 mL

Tabelle 7.3: Zusammensetzung der Kern-Schale-Dispersionen mit unvernetzter Schale.

7.4 UV-sensitive Systeme

7.4.1 Synthese des Farbstoffes TPLC

Im ersten Schritt der Synthese erfolgte die Darstellung der Carbinolbase Bis(4-dimethylamino-phenyl)(4-vinylphenyl)-leucohydroxid (TPLH) in Anlehnung an eine Vorschrift von Manecke und Kossmehl [1960].

In einem 500 mL Vierhalskolben mit Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler mit Abgangsstück und Septum werden 1,76 g Magnesiumspäne (Merck) mit 8 mL THF übergossen und mit einigen Tropfen Ethylbromid unter leichtem Anföhen zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde innerhalb von 40 min 8,7285 g (63 mmol) Chlorstyrol (Aldrich) in 12 mL THF (Fluka, wasserfrei) über den Tropftrichter hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min zum Sieden erhitzt und dann 19,3208 g (72 mmol) Michlers Keton (Fluka) aufgeschlämmt in 20 mL Toluol (Fluka, absolutiert) hinzugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde 2 h bei 80°C gerührt (Farbumschlag nach grün) und anschließend mit 50 mL 15 %iger NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Evaporation des Lösungsmittels wurde der kristalline grünliche Rückstand aus Toluol in Methanol umkristallisiert (Ausbeute: 55 %).

Im zweiten Schritt wurde aus der Carbinolbase nach Herz [1975] das Leucocyanid synthetisiert.

Dazu wurden 2 g (5,37 mmol) TPLH in 50 mL DMSO gelöst und mit einem Überschuß an HCl (1,35 mL 37 %ige HCl_{aq} entsprechend 16,1 mmol) versetzt. Die resultierende tiefgrüne Lösung wurde mittels eines Ölbades auf 80°C erhitzt und mit 1,4 g (21,5 mmol) KCN (Merck) entfärbt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde die rote Lösung heiß filtriert. Zu dem heißen Filtrat wurde unter Rühren langsam 30 mL H₂O hinzugegeben und anschließend langsam abgekühlt. Das gelbliche Produkt wurde abfiltriert, mit kaltem DMSO gewaschen und im Exsikkator getrocknet (Ausbeute: 60 %). Die Charakterisierung erfolgte durch ¹H-NMR (s. Abbildung 7.1), sowie durch Messung des Schmelzpunktes (223°C; Lit.: 215°C [Ishikaw *et al.* 1991]).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 2,89 (s, 12H, H¹); δ = 6,72 (d, 4H, H²); δ = 6,90 (d, 4H, H³); δ = 7,11 (d, 2H, H⁴); δ = 7,50 (d, 2H, H⁵); δ = 6,76 (d, 1H, H⁶); δ = 5,30 (d, 1H, H^{7a}); δ = 5,85 (d, 1H, H^{7b}).

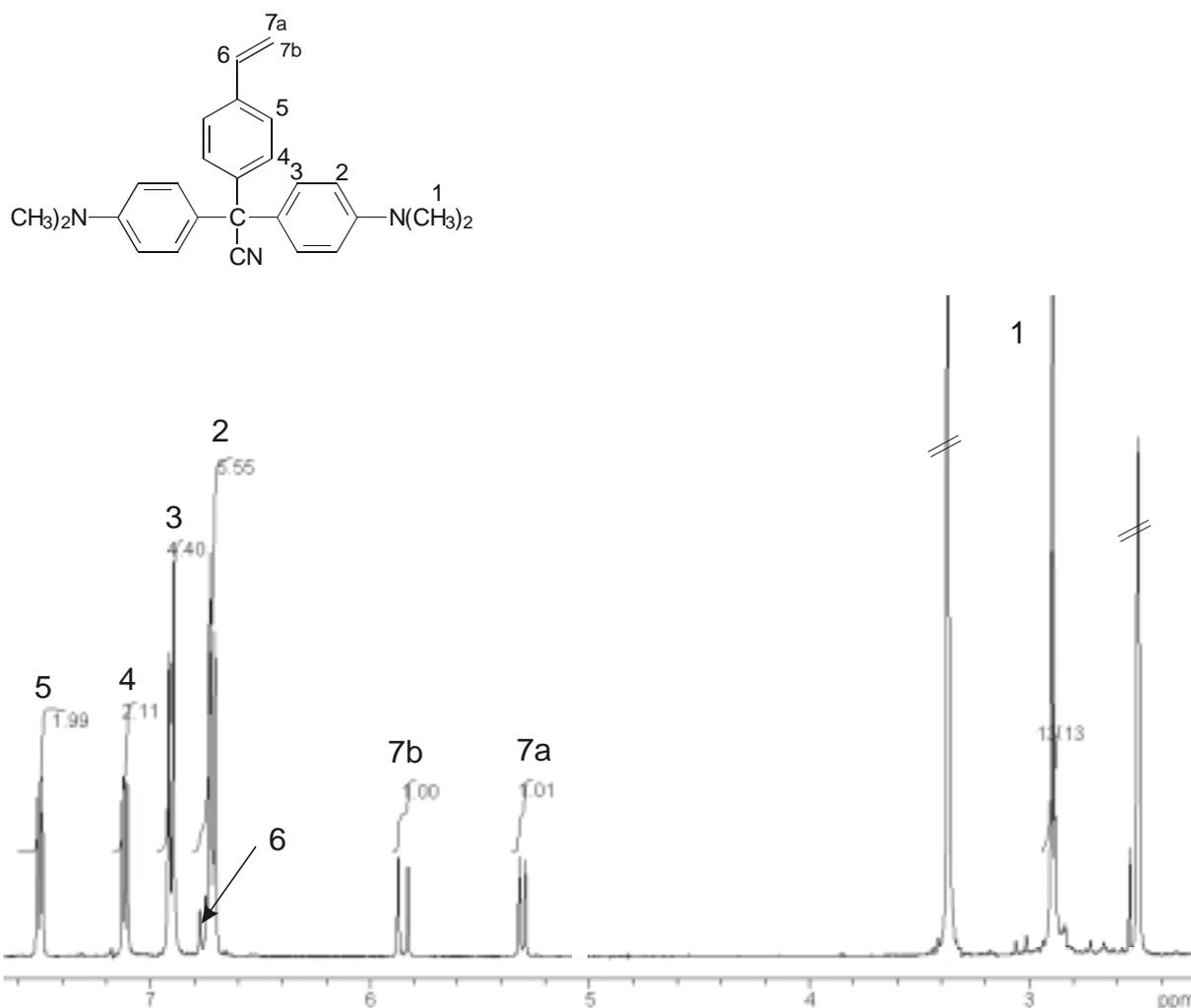


Abbildung 7.1: ¹H-NMR Spektrum von TPLC in DMSO

7.4.2 Synthese von Makrogelen mit TPLC

Die Synthese der Makrogele erfolgte in einem Reagenzglas mit Abgang unter Stickstoff. Dazu wurden 492,4 mg (1,4 mmol) NIPA, 14 mg (0,1 mmol) BIS, 10 mg (0,03 mmol) TPLC und 24 mg (0,15 mmol) Azo-iso-bisbutyronitril (AIBN, Fluka) in 1 ml Lösungsmittelgemisch (DMF/H₂O, 6/1) gelöst und unter Rühren auf 70°C erwärmt. Bei beginnender Gelbildung wurde der Rührer abgeschaltet und das Gemisch konnte 3 h bei 70°C auspolymerisieren. Das feste gelbe Gel wurde aus dem Reagenzglas herausgenommen und mehrere Tage gegen bidestilliertes Wasser dialysiert.

7.4.3 Synthese von Kern-Schale-Dispersionen mit TPLC

Die Reaktion erfolgte analog zu der Synthese von Kern-Schale-Dispersionen ohne TPLC (s. Kapitel 7.3). Zur Einpolymerisation des TPLC wurde dies in Form einer acetonischen Lösung unter *starved conditions* über eine Dosierungsapparatur hinzugegeben. Die Zugabe begann 20 min nach Initiierung der Reaktion und war nach 80 min beendet. Die Reaktion wurde bei 80°C mit 300 U/min durchgeführt und nach 4 h mittels Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Tabelle 7.4 gibt eine Zusammenstellung der Einsatzstoffe.

	V82	V85
Kern-Dispersion (Feststoffgehalt)	50,2581 g (21,6 %)	33,2830 g (21,6 %)
NIPA	10,6047 g	7,0229 g
BIS	0,3651 g	0,2419 g
TPLC in 12 mL Aceton	0,5415 g	-
KPS in 10 mL H ₂ O	0,1503 g	0,0995 g
H ₂ O	160 mL	106 mL

Tabelle 7.4: Einwaagemenge für die Kern-Schale-Dispersion mit und ohne TPLC.

7.5 PS-Modelldispersionen

Die Zusammensetzungen der Dispersionen, an denen das Flockungsverhalten mit Basensol U243[®] untersucht wurde (s. Kapitel 5.2) sind Tabelle 7.5 zusammengefaßt. Anschließend erfolgt die Beschreibung der Synthesen der Dispersionen.

Latex	H ₂ O mL	Styrol g	Tensid bzw. Comonomer		Initiator		Sonst. Zusätze
			g	Art	g	Art	
PS1	520	153,0	1,50	SDS	0,31 in 20 mL	KPS	-
PS2	2000	144,8	15,95	Tween 80	2,50 in 40 mL	VA-086	-
PSPSS5	940	106,0	1,25	NaSS	1,50 in 20 mL	KPS	40 mL 0,1 M NaOH- Lsg., 0,5 mL 0,1 M NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O-Lsg
PSPSS7	940	115,4	5,00	NaSS	1,50 in 20 mL	KPS	40 mL 0,1 M NaOH- Lsg., 0,5 mL 0,1 M NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O-Lsg
PSPSS8	940	115,0	5,00	NaSS	1,51 in 20 mL	KPS	40 mL 0,1 M NaOH- Lsg., 0,5 mL 0,1 M NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O-Lsg

Tabelle 7.5: Zusammenstellung der Einwaagen der Modelldispersionen aus Kapitel 5.2.

7.5.1 PS-Dispersion mit SDS (PS1)

Die Emulsionspolymerisation erfolgte analog zur Synthese der PS-Kerndispersion (s. Kapitel 7.2.1) in einem 2 L –Vierhalskolben mit KPG-Rührer (Glaswelle mit Teflonrührblatt), Thermometer und Rückflußkühler mit Abgang unter Stickstoffatmosphäre. Die Mengen der jeweiligen Einsatzstoffe sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

In dem Kolben wurde das Wasser zusammen mit dem Natriumdodecylsulfat (SDS, Fluka) vorgelegt. Zur kontrollierten Zugabe des Styrols wurde es in einen Tropftrichter gefüllt

und nach mehrmaligem Entgasen über einen Zeitraum von etwa 20 min in den Kolben getropft. Anschließend wurde der Tropftrichter durch ein Septum ersetzt und die Reaktionsmischung noch mehrmals entgast und mit Stickstoff belüftet. Mittels eines Ölbad es erfolgte die Erwärmung auf 80°C. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Polymerisation durch Einspritzen einer wässrigen Kaliumperoxodisulfat- (KPS, Fluka) Lösung gestartet. Die Reaktionszeit betrug 6 Stunden und die Rührergeschwindigkeit 300 U/min. Nach der Synthese wurde der entstandene milchig weiße Latex über ein Eisbad auf Zimmertemperatur abgekühlt und durch Glaswolle filtriert.

7.5.2 Ungeladene PS-Dispersion (PS2)

Die Synthese wurde in einem 3000 mL-Doppelmantel-Reaktor (Büchi) durchgeführt. Dieser wurde mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler, einem stählernen Ankerrührer (Büchi), einer Magnetkupplung (IKA), Rührmotor (IKA) und einem Thermostaten (Lauda R400) ausgestattet. Ansonsten erfolgte die Reaktion analog zu 7.5.1, allerdings wurde statt SDS die ungeladene Seife Tween 80 (Polyoxyethylen-sorbitanmonooleat, Aldrich) vorgelegt. Der Initiator war der nicht ionische Azoinitiator 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] (VA-086, Wako Pure Chemical Industries) (Einwaagen s. Tabelle 7.5). Die Reaktionstemperatur war auch hier 80°C, die Reaktionszeit betrug 6 h, die Rührergeschwindigkeit wurde auf 400 U/min eingestellt.

7.5.3 PS-Dispersion mit Polystyrolsulfonat

- a) PSPSS5 und PSPSS7: In einem 2L-Vierhalskolben wurde das Wasser zusammen mit dem Natriumstyrolsulfonat (4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz NaSS, Fluka), NaOH (Fluka), NaH₂PO₄*H₂O (Merck) vorgelegt (Einwaagen s. Tabelle 7.5). Nach mehrmaligem Entgasen wurde das Styrol über einen Tropftrichter hinzugetropft. Anschließend wurde noch etwa viermal entgast, mit Stickstoff belüftet und auf die Reaktionstemperatur von 80°C erwärmt. Der Initiator wurde in Form einer wässrigen Lösung über ein Septum zugespritzt. Die Reaktionszeit betrug 4 h, wobei die Rührergeschwindigkeit konstant auf 300 U/min gehalten wurde. Nach der Reaktion wurde mittels eines Eisbades auf Raumtemperatur gekühlt und durch Glaswolle filtriert.

- b) PSPSS8: Die Synthese erfolgte analog zu PSPSS5 (Einwaagen s. Tabelle 7.5), jedoch wurde das NaSS erst zusammen mit dem KPS in Wasser gelöst hinzugegeben. Die Reaktionszeit betrug 15 h.

8 Geräte und Untersuchungsmethoden

8.1 Bestimmung des Feststoffgehaltes

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden Präparategläschen vor und nach dem Einfüllen von etwa 2 mL der Dispersion gewogen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz in einem Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

8.2 Reinigung der Dispersionen

Je nach System und weiterer Verwendung wurden die Dispersionen entweder mittels Dialyse, Ultrafiltration, Ionenaustausch oder über die Zentrifugations-Redispergierungstechnik gereinigt.

Dialyse:

Diese Reinigungsmethode wurde hauptsächlich für die Kerndispersionen und die Modelldispersionen für die Flockungsversuche mit Basensol verwendet. Dazu wurde ein aus Zellulose bestehender Dialyseschlauch (Medicell; Ausschlußgrenze 12000-14000 Dalton) zur Sterilisation 4 h in bidestilliertem Wasser gekocht. Die Schläuche wurden anschließend mit der Dispersion gefüllt, an beiden Enden verschlossen und unter Rotation in ein Dialysebad bestimmter Ionenstärke gehängt. Die Dialysedauer betrug je nach System ein bis zwei Wochen, wobei das Dialysebad täglich gewechselt und die Leitfähigkeit mit einem Konduktometer (KTW) zur Kontrolle des Reinigungsfortschrittes bestimmt wurde.

Ultrafiltration:

Die Kern-Schale-Systeme wurden über Ultrafiltration gereinigt. Diese Methode wurde in einer von der Werkstatt des Polymer-Institutes hergestellten Serum-Replacement-Apparatur durchgeführt [Norhausen 1997]. Die Apparatur hat ein Fassungsvermögen von 1000 mL und ermöglicht durch Einsatz einer Zellulosenitrat-Membran mit Porendurchmessern bis zu 100 nm (Schleicher und Schuell) gelöste Polymere und Tenside aus dem Dispersionsmedium zu entfernen. Weiterhin ist mit dieser Methode eine

Aufkonzentration der Dispersionen und das Einstellen definierter Ionenstärken möglich. Bei einem Überdruck von etwa 1,2 bar wurde das Dispersionsmedium der Kern-Schale-Systeme ausgetauscht, wobei je nach Teilchengröße und Feststoffgehalt Geschwindigkeiten zwischen 40-100 mL/h erzielt wurden. Die Reinigung wurde abgebrochen, wenn das Serum bei Erwärmen auf Temperaturen oberhalb der LCST von PNIPA keine Trübung mehr zeigte und die Leitfähigkeit des Reinigungsserums aufwies.

Ionenaustausch:

Vor der Bestimmung der Oberflächenladungsdichte der Modelldispersionen mittels konduktometrischer Titration wurden die Dispersionen über dem Kationentauscher Amberlite 200 (Fluka) und dem Anionentauscher Amberlite IRA-900 (Fluka) gereinigt. Dabei ist die Vorbereitung der Ionentauscher von besonderer Bedeutung für den Grad der Reinigung. Aus diesem Grund wurden die Ionentauscher direkt vor der Verwendung getrennt gereinigt (Pulina 1995). Die Reinigung erfolgte durch viermalige Wiederholung des folgenden Waschzyklus: 30 %ige HCl, H₂O (heiß), Methanol, H₂O (kalt), 15 %ige NaOH, H₂O (heiß), Methanol, H₂O (kalt). Der Kationentauscher durchlief im letzten Durchgang nur den halben Zyklus, damit er in der protonierten Form vorlag. Vor der ausgiebigen Spülung mit kaltem Wasser wurde der Tauscher jeweils etwa 20 min über Wasser stengelassen. Bei der letzten Spülung mit Wasser erfolgte eine Kontrolle des Waschwassers (mind. 1 L) über die Leitfähigkeit. Die Spülung wurde beendet, wenn die Leitfähigkeit des Spülwassers unter 3 μ S/cm lag.

Nach der Reinigung wurden jeweils 7 g des Kationen- und des Anionentauschers als Mischbett in 100 mL einer ca. 10 %igen Dispersion gegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoff über Nacht im Kühlschrank gelagert und anschließend der Tauscher durch Glaswolle abfiltriert.

Zentrifugations-Redispergierungs-Technik:

Zur Reinigung großer Mengen an Kern-Schale-Dispersionen für rheologische Untersuchungen erfolgte eine Reinigung der Systeme über die Zentrifugation. Dazu wurden jeweils Proben von etwa 50 mL für 3 h bei 28000 U/min und 37°C zentrifugiert. Anschließend wurde das überstehende Serum abgegossen und die Proben mittels eines Spatels im gewünschten Dispersionsmedium redispergiert. Über die Zentrifugation war auch die Aufkonzentration der Proben auf Feststoffgehalte bis zu 36 % möglich.

8.3 Scheibenzentrife (DCP)

Die zur Untersuchung der Teilchengrößenverteilungen der Dispersionen eingesetzte Scheibenzentrifuge (BI-DCP Brookhaven Instr. Corp.) besteht aus einer Plexiglashohlscheibe, die vertikal aufgehängt ist und über einen Motor mit konstanter Geschwindigkeit angetrieben wird. Über eine Injektionsvorrichtung kann die Probe auf das rotierende Spinsystem gegeben werden und mittels eines Detektors wird dann die Sedimentation der Teilchen im Zentrifugalfeld durch eine turbidimetrische Analyse detektiert.

In dieser Arbeit wurde als Spinflüssigkeit eine 5 %-ige wäßrige Sucroselösung (10 mL) gewählt, die bei der Meßgeschwindigkeit von 15000 U/min mit einer 2 %-igen (0,8 mL) wäßrigen Sucroselösung überschichtet wurde. Durch dreimaliges kurzes Verlangsamen der rotierenden Scheibe findet eine partielle Durchmischung der Sucroselösungen statt. Um ein Verdampfen der Spinflüssigkeit zu vermeiden, wurde zusätzlich 0,4 mL Dodecan aufgegeben. Nach einer Temperierung des gesamten Systems über eine Zeit von etwa 20 min wurde die zu vermessende Probe (0,2 mL einer etwa 0,5 %-igen Probe) auf die Spinflüssigkeit injiziert.

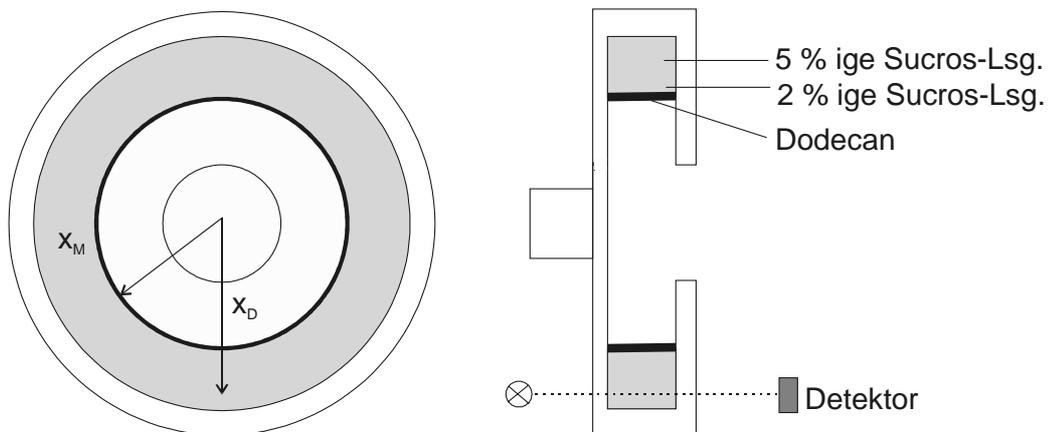


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Scheibenzentrifuge

Da die Teilchen eine größere Dichte als die Spinflüssigkeit haben, wandern sie im Zentrifugalfeld der Zentrifuge nach außen. Bei einem Gleichgewicht der auf die Teilchen wirkenden Kräfte (Zentrifugalkraft, Reibungskraft und Auftriebskraft) und bei Gültigkeit des Stokes'schen Reibungskoeffizienten $f = 3\pi\eta\sigma$ [Atkins 1990], ergibt sich die Sedimentationsdauer t zu [Langer 1979]:

$$t = \frac{18\eta \cdot \ln(x_D/x_M)}{\sigma^2 \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2}$$

- mit: t = Sedimentationsdauer
 η = Viskosität der Spinflüssigkeit
 x_D = radiale Ortskoordiante des Detektors
 x_M = radiale Ortskoordinate des Startpunktes
 σ = Teilchendurchmesser
 $\Delta\rho$ = Dichtedifferenz (Teilchen – Spinflüssigkeit)
 ω = Kreisfrequenz

Jeder Teilchengröße wird auf diese Weise eine Sedimentationszeit zugeordnet. Diese ist proportional zum quadratischen reziproken Teilchendurchmesser, was eine gute Auflösung ermöglicht. Die Ermittlung der Teilchenzahlen in Abhängigkeit der Sedimentationszeit erfolgt turbidimetrisch an einer festgelegten Position x_D der rotierenden Scheibe (s. Abbildung 8.1). Hierbei gilt [Devon *et al.* 1991]:

$$\tau(\sigma) \propto \left(\frac{\partial\rho}{\partial\sigma} \right) \cdot \sigma^3 \cdot \bar{Q}_{sca}(\sigma, m)$$

- mit: $\pi(\sigma)$ = Trübung
 $(\partial\rho/\partial\sigma)\sigma^3$ = differentielle Volumenverteilung
 $\bar{Q}_{sca}(\sigma, m)$ = normierter, integrierter Effizienzfaktor.

Der normierte, integrierte Effizienzfaktor ergibt sich aus der Integration des Effizienzfaktors (Verhältnis des Streuquerschnitts zum geometrischen Querschnitt) über den gesamten Wellenlängenbereich [Oppenheimer 1983]. Die benötigten Werte von $\bar{Q}_{sca}(\sigma, m)$ sind in Form von Eichkurven in der Auswertesoftware der Scheibenzentrifuge enthalten. Aus der Messung können auf diesem Wege die verschiedenen Mittelwerte der Teilchengröße berechnet werden.

8.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Messungen wurden in der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma Hitachi H7 durchgeführt. Als Beschleunigungsspannung wurden 150 keV gewählt, der Vergrößerungsfaktor betrug 42000.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit einem mechanischen Teilchengrößenzähler (Carl Zeiss, TGZ3). In Anlehnung an die Arbeit von Kim [1993] erfolgte eine Negativkontrastierung der Dispersionen mit wäßrigen Lösungen (1 Gew.-%) von Natrium-Salzen der Phosphor-Wolframsäure (PWS, Fluka). Die Lösungen enthielten zusätzlich 0,1 Gew.-% Albumin (Fluka) und 2 Gew.-% Sucrose (Fluka). Der pH-Wert der Lösung mußte vor der Zugabe des Albumins mit verdünnter Natronlauge auf $\text{pH} = 6,5 - 7,3$ eingestellt werden, da niedrigere pH-Werte zur Denaturierung des Albumins führen. Auf den TEM-Probenträger (Cu- oder Ni- Trägernetz, Balzers) wurde ein Tropfen eines mit der erstellten PWS-Lösung auf 1 Gew.-% verdünnten Latex pipettiert und dieser für 1-2 Tage im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet.

8.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Messungen zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers mittels der dynamischen Lichtstreuung erfolgte an einem Gerät der Firma Peters-ALV. Dieses Gerät setzt sich aus einem optischen System, bestehend aus 50 mW He-Ne-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), Fokussierung, Meßzelleneinheit und Detektoreinheit und aus einem Signalverarbeitungssystem, bestehend aus Korrelator und Rechner, zusammen. Der bewegliche Goniometerarm, der die Photomultipliereinheit trägt, ermöglicht Messungen zwischen $\theta = 14^\circ - 152^\circ$. Temperiert wurde das Gerät durch einen Kryostaten (Haake C, Fisons F3). Es können laut Hersteller Teilchen in einem Teilchengrößenbereich von $1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ bzw. Diffusionskoeffizienten von $10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ vermessen werden.

Zur Entstaubung wurden Serum und Latex durch einen $0,45 \mu\text{m}$ Zelluloseacetat-Membran-Spritzenfilter (Sartorius) filtriert. Die Verdünnung der zu vermessenden Latexproben auf ca. 10^{-2} g/l erfolgte mit dem entstaubten Serum in einer Reinraumwerkbank (Köttermann, Flowbox 8580). Die Verdünnung des Latex fand direkt in die verwendeten Quarzglas-Küvette statt. Vor jeder Messung wurden die Proben in der Meßzelle mindestens 30 min temperiert. Die Messungen erfolgten bei einem festen Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$, da aufgrund der geringen Polydispersität der Proben keine Winkelabhängigkeit des gemessenen mittleren Diffusionskoeffizienten vorlag. Die aus den Intensitätsfluktuationen bestimmten Diffusionskoeffizienten D_0 wurden mit Hilfe der Kumulantenmethode [Thomas 1987, Chu 1991, Wiese 1992] ermittelt. Aus dem Diffusionskoeffizienten der Teilchen läßt sich über die Stokes-Einstein-Gleichung der hydrodynamische Radius berechnen:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_{eff}}$$

D = Diffusionskoeffizient

k_B = Boltzmann-Konstante

T = absolute Temperatur

η = dynamische Viskosität

d_{eff} = effektiver (hydrodynamischer) Durchmesser

8.6 Rheologische Untersuchungen

Kapillarviskosimetrie:

Zur Entfernung von Agglomeraten wurde die Dispersion direkt vor der Messung dreimal durch einen Zellulose-Mischester-Spritzenfilter (0,45 μm , Roth) filtriert. Die Verdünnung erfolgte mit ebenfalls filtrierter 10^{-3} M KCl-Lösung. Bei der Vermessung der Dispersion mit Basensol wurde zur Berechnung des Volumenbruchs des Kerns (ϕ_K) der Anteil an Basensol am Gesamtfeststoffgehalt herausgerechnet.

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Ubbelohde-Verdünnungviskosimeter (Schott, Typ 0a), wobei auf eine möglichst genaue Temperierung geachtet wurde. Die Erstellung der Konzentrationsreihen erfolgte durch gezielte Zugabe von Dispersionsmedium in das Viskosimeter.

Die Ermittlung der relativen Viskositäten η/η_S erfolgte durch Bestimmung des Verhältnisses der Durchlaufzeiten der Dispersion und des Dispersionsmittels t/t_0 unter Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur.

Scherexperimente:

Alle Messungen wurden in der Couette-Geometrie an einem Ares Rheometer (Reometric Scientific) durchgeführt, das über Rhios Software kontrolliert wurde. Die Apparatur kann durch folgende Parameter charakterisiert werden:

Cup-Durchmesser	27 mm
Bob-Durchmesser	25 mm
Bob-Länge	32 mm
Spalt	1 mm

Deformations-Amplitude	1-3 %
Winkelfrequenz ω	0,1-1000 rad/s
Empfindlichkeit	sensitive
Temperatur	22-45°C
Probenmenge	8 mL

Die Konzentrationsbereiche wurde durch Verdünnung der konzentrierten Proben mit bidestilliertem Wasser oder KCl-Lösung erstellt. Danach wurden die Proben etwa 30 min bei 40°C in einem Wasserbad temperiert um eine Homogenisierung zu vereinfachen. Um Blasen zu vermeiden wurden die vorgeizten Proben in das ebenfalls auf 40°C vorgeheizte Couette-System eingefüllt. Um eine Filmbildung an der Oberfläche der Probe zu vermeiden, wurden die Proben mit einigen Tropfen Silikonöl überschichtet. Anschließend wurde das System abgekühlt, so daß die Messungen bei 25°C gestartet werden konnten. Der Vorteil bei dieser Vorgehensweise war, daß auf diesem Wege der Fehler durch Verdampfen des Lösungsmittels möglichst gering gehalten wurde. Vor jeder Messung erfolgte eine Temperierung der Probe für etwa 30 min. Die Experimente wurden im oszillierend Modus gestartet um G' und G'' in Abhängigkeit von ω zu erhalten. Durch Temperaturerhöhung erfolgte die Verringerung des effektiven Volumenbruchs aufgrund der Schrumpfung der Schale. War der Volumenbruch so niedrig, daß das Signal nicht mehr gemessen werden konnte, wurde in den *steady shear*-Modus umgeschaltet, um η als Funktion der Scherrate aufnehmen zu können. Diese Messungen erfolgten in umgekehrter Reihenfolge, d. h. es wurde bei hohen Temperaturen angefangen und dann abgekühlt.

Hochfrequenzrheologie:

Die Messungen der Hochfrequenzrheologie wurden an einem Torsionsresonator (Rheoswing) der Firma Physica durchgeführt. Vor der Messung erfolgte die Bestimmung der Gerätekonstanten K_1 und K_2 durch Messung von $\Delta\omega$ und ω_0 für Luft und verschiedene Silikonöle, die ein Newton'sches Verhalten zeigten ($G' = 0$ und $G'' = \eta\omega$):

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{\rho\eta\omega}{2}} &= K_1(\Delta\omega - \Delta\omega_{air}) \\ &= K_2(\omega - \omega_{air})\end{aligned}$$

Eine Bestimmung der Kalibrierkonstanten für alle Meßtemperaturen zeigte, daß K_1 und K_2 temperaturunabhängig sind: $K_1 = 74,8$ und $K_2 = 103$. Die Werte für Luft bei den jeweiligen Temperaturen sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt:

Temperatur [°C]	Resonanzfrequenz [Hz]	Breite der Resonanzkurve [Hz]
20	8859,81	2,30
30	8839,90	2,60
35	8829,81	2,73

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der Resonanzfrequenzen und der Breiten der Resonanzkurven von Luft bei den unterschiedlichen Meßtemperaturen.

Vor der Bestimmung der Resonanzfrequenz und der Breite der Resonanzkurve für die jeweilige Dispersion erfolgte eine Temperierung, die bis zu 60 min dauern konnte (s. Abbildung 8.2).

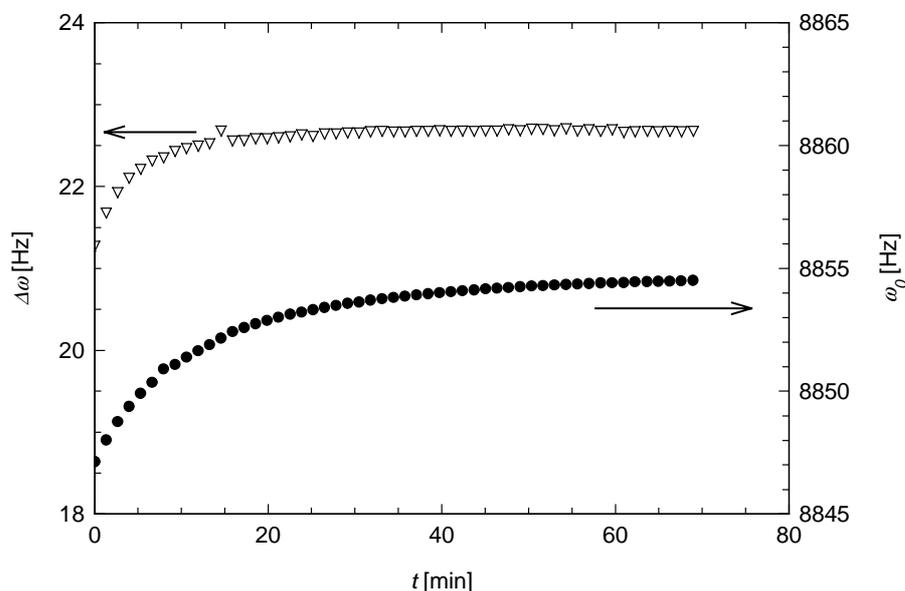


Abbildung 8.2: Breite der Resonanzkurve $\Delta\omega$ und Resonanzfrequenz ω_0 als Funktion der Temperierzeit bei $T = 20^\circ\text{C}$ für die Dispersion KS1 bei einer Konzentration von 3,8 Gew.-%.

8.7 SAXS und SANS

Alle Messungen der SAXS und SANS wurden von Dipl.-Chem. Sabine Rosenfeldt, Dr. Sabine Seelenmeyer und Dr. Nico Dingenouts durchgeführt.

Die SAXS-Messungen für die PS-Modelldispersionen mit und ohne Basensol (Kapitel 5.2 und 5.4.2) erfolgten mit einer modifizierten Kratky-Kompakt-Kamera. Die Details zur Kamera, Messung und anschließenden Entschmierung der erhaltenen Streuintensitäten sind der Publikation [Dingenouts und Ballauff 1998] zu entnehmen. Die Streuintensitäten wurden in etwa 12-stündigen Messungen an 7-10 Gew.-%igen Latexprouben erhalten. Neben der Messung der eigentlichen Probe $I_L(q)$ wurde die Streuung der leeren $I_V(q)$ (Untergrund) und der mit Dispersionsmedium gefüllten Kapillare $I_D(q)$ ermittelt. Die auf die Teilchenstreuung zurückzuführende Intensität $I(q)$ erhält man nach der Untergrundkorrektur [Müller 1990]:

$$I(q) = I_L(q) - (1 - \phi)I_D(q) - \phi I_V(q)$$

Die SAXS-Messungen der PS/PNIPA-Teilchen (Kapitel 3.3.5) wurden an der ID02A *beamline* des ESRF in Grenoble durchgeführt. Die Wellenlänge betrug 0,1 nm und der Abstand zwischen Detektor und Probe 10 m. Bei allen Messungen wurde der gasgefüllte Detektor verwendet.

Die SANS-Messungen (Kapitel 3.3.5) wurden am D11 Instrument des Instituts Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt. Details der Messungen und der Analyse der Daten ist in [Dingenouts *et al.* 2001] zu finden. Durch unterschiedliche Zugabe von D₂O zu den Dispersionen erfolgte die Kontrastvariation.

8.8 Flockung der Dispersionen mit Basensol U243[®]

Alle Dispersionen wurden zur Reinigung und zur Einstellung einer konstanten Ionenstärke vor der weiteren Untersuchung gegen 10⁻³ M KCl-Lösung dialysiert. Zur Messung der Flockungstemperatur wurden Proben mit unterschiedlichem Anteil an Basensol und unterschiedlichem pH-Wert hergestellt. Dazu wurde jeweils das Basensol eingewogen und dann die Dispersion hinzugegeben. Bei umgekehrter Vorgehensweise, d.h. bei Vorlage der Dispersion und Zugabe des Basensols, trat die Flockung aufgrund lokaler

Konzentrationsschwankungen bereits ohne Ansäuern auf. Der pH-Wert wurde anschließend durch Zugabe einiger Tropfen einer 20 %igen Maleinsäure- (Aldrich) Lösung eingestellt.

8.9 Konduktometrische Titration

Die konduktometrische Titration wurde in einer von der Werkstatt des Polymer-Institutes hergestellten Meßzelle, bestehend aus einem temperierbaren 250 mL Teflongefäß, das unter Stickstoff gesetzt werden kann, durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Probe in die Meßzelle eingewogen und eine Stunde unter Stickstoff-Spülung temperiert. Bei der Titration mit 0,01 M Natronlauge wurde die Leitfähigkeit jeweils etwa 2 min nach Zugabe über das Leitfähigkeitsmeßgerät LF 537 (WTW) bestimmt.

8.10 Tensiometrische Titration

Als Meßgerät für die Bestimmung der Oberflächenspannung wurde ein Tensiometer vom Typ K10 ST (Krüss) verwendet. Als Meßkörper wurde ein Pt-Ring benutzt. Zur Messung wurde die Dispersion vorgelegt und die Seifenlösung über ein Volumendosiermeter vom Typ T80/20 (Schott) hinzugefügt. Nach Zugabe der Seifenlösung wurde die Probe 3-5 min über einen Magnetrührer gerührt und anschließend nochmals einige Minuten ruhen gelassen. Während dieser Wartezeit wurde der Ring bereits in die Probe getaucht, um eine Eintrocknen der Dispersion am Ring zu vermeiden. Je nach System waren Wartezeiten bis zu 30 min notwendig; durch mehrmaliges Messen wurde geprüft, ob der Wert konstant blieb.

8.11 Turbidimetrie

Probenvorbereitung:

Im Vorfeld wurde durch zeitabhängige Trübungsmessungen die Langzeitstabilität der zu untersuchenden Dispersionen geprüft. Es zeigte sich, daß die Dispersion PSPSS8 mit 13,4 Gew.-% Basensol nur bis zu einem pH-Wert von 6 diese Langzeitstabilität zeigt und damit über die Turbidimetrie untersucht werden konnte. Die Kerndispersion PSPSS8 wurde mehrere Wochen gegen 10^{-3} M KCl-Lösung dialysiert. Die Stammlösung wurde direkt vor der Messungen dreimal durch einen Zellulose-Mischester-Spritzenfilter (0,45 μm , Roth)

filtriert und zur Erstellung einer Konzentrationsreihe mit dem Dispersionsmedium verdünnt. Hierbei wurde auf absolute Staubfreiheit geachtet, indem auch das Dispersionsmedium durch einen Spritzenfilter filtriert wurde. Die Bestimmung des Feststoffgehalts wurde erst nach der Filtration gravimetrisch durchgeführt. Zur Messung der Dispersion mit Basensol wurde zur Stammlösung das Basensol hinzugegeben und je nach Meßreihe mit Maleinsäurelösung angesäuert. Anschließend erfolgte auch hier die dreimalige Filtration und eine Verdünnung mit 10^{-3} M KCl-Lösung. Für jede Meßreihe wurden eine frische Verdünnungsreihe angesetzt, um das Vorhandensein von Agglomerat so gut wie möglich auszuschließen.

Meßprinzip:

Die Messungen erfolgten in einem herkömmlichen UV/Vis- Zweistrahl-Spektralphotometer (Lamda 2S, Perkin Elmer) durch Messung der Extinktionen in einem Wellenlängenbereich von 400-1100 nm bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von 480 nm/min. Die Strahlungsquelle in diesem Gerät ist eine Wolfram-Halogenlampe.

Vor jeder Messung wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt, indem sowohl die Referenz als auch die Probenküvette mit dem Dispersionsmedium gefüllt wurden. Auf diese Weise werden Küvettenfehler und Wasserabsorptionsbanden abgeglichen. Zur Auswertung wurden lediglich die Meßdaten in einem Extinktionsbereich von $0,15 \leq E \leq 1,5$ herangezogen, da hier das Lambert-Beer-Gesetz für die untersuchten Dispersionen gültig ist [Apfel *et al.* 1994]. Um trotzdem für alle Konzentrationen einen auswertbaren Datensatz zu erhalten, wurde die Länge der Küvetten von 20 mm bis 1 mm variiert. Die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes wurde vor jeder Auswertung durch Vergleich der auf 10 mm Küvettenlänge normierten Extinktionen bei gleicher Wellenlänge und Konzentration überprüft.

Die zur weiteren Auswertung benötigten Dispersionsrelationen wurden der Arbeit von Apfel [1994] entnommen. Diese basieren auf Regressionen höheren Grades an Datensätzen aus der Literatur [D'Ans, Lax 1967; Apfel 1994]:

$$n_0^2 = 1,7297 + 3,4195 \cdot 10^4 \frac{1}{\lambda_0^2} - 1,0298 \cdot 10^{10} \frac{1}{\lambda_0^4} + 1,7369 \cdot 10^{15} \frac{1}{\lambda_0^6} - 1,0598 \cdot 1020 \frac{1}{\lambda_0^8}$$

$$n_{ps}^2 = 2,4556 + 2,1935 \cdot 10^4 \frac{1}{\lambda_0^2} - 1,3315 \cdot 10^9 \frac{1}{\lambda_0^4}$$

Die mittels der Turbidimetrie vermessenen Proben und die verwendeten Bezeichnungen sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Bezeichnung	Anteil Basensol [Gew.-%]	pH-Wert	Temperatur [°C]
PSPSS8	-	7	25
PSPSS8A	13,4	9	25
PSPSS8B	13,4	6	25
PSPSS8C	13,4	9	30
PSPSS8D	13,4	6	30

Tabelle 8.2: Zusammenstellung der Bezeichnungen und Parameter für die turbidimetrischen Messungen.

8.12 Fehlerbetrachtung

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Größen sind mit einem Fehler behaftet, der auf verschiedenartige Ursachen zurückzuführen ist. Die hauptsächlichen Fehlerquellen liegen hierbei in der Probenvorbereitung (Reinigung, Einwaage, Filtration), in der Meßmethode (Anwendbarkeit der Methode auf das System, Vereinfachungen bei der Auswertung) und in apparativen Fehlern (Temperatureinstellung, Meßgenauigkeit etc.). Nicht alle Fehler können dabei quantitativ erfaßt werden, so daß teilweise eine Abschätzung basierend auf Mehrfachmessungen notwendig ist.

Feststoffgehaltbestimmung:

Es erfolgte eine statistische Fehlerbetrachtung. Dazu wurden mehrere Proben vermessen, der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung ermittelt. Der Einwaagefehler ist demgegenüber vernachlässigbar. Daraus berechnet sich ein Fehler für den Feststoffgehalt von 1-2 %.

Massenbilanz:

Wie bereits in Kapitel 3.1 diskutiert, beinhaltet die Bestimmung des Massenverhältnisses sowohl für die Gravimetrie als auch für die SANS einige Fehler. Bei der gravimetrischen Methode liegt der Fehler dabei hauptsächlich in dem Verlust an Feststoff in

der Ultrafiltrationszelle begründet, da Rückstände auf dem Membranfilter und in der Filtrationszelle nicht berücksichtigt werden können. Weiterhin wird die Dispersion vor den jeweiligen Messungen durch mehrmalige Zentrifugation aufbereitet, wobei ein zusätzlicher Verlust an PNIPA aus der Schale nicht ausgeschlossen werden kann. Daraus ergibt sich ein Fehler der gravimetrischen Massenbilanz von etwa 15 %.

Bei der Bestimmung des Massenverhältnisses aus den Messungen der SANS muß beachtet werden, daß die Streuintensität direkt mit der Masse an streuendem Material verknüpft ist. Der Fehler ist daher vor allen Dingen in der Einwaage der Probe und in der verwendeten Dichte begründet. Weiterhin können Fehler bei der Detektion der Streuintensität auftreten. Der Fehler kann damit auf etwa 10 % abgeschätzt werden.

Dichtebestimmung:

Der größte Fehler bei der Dichtebestimmung liegt in der Einwaage und im bereits erwähnten Fehler bei der Feststoffgehaltsbestimmung. Demgegenüber kann die Meßungenauigkeit des Schwingzeitmeßgerätes vernachlässigt werden, wobei zusätzlich eine Mittelung über jeweils 10-15 Einzelmessungen pro Probe erfolgte. Der Fehler der mittels linearer Regression erhaltenen Teilchendichten beträgt $\pm 0,004$ g/mL.

Scheibenzentrifuge (DCP):

Der Fehler bei der Bestimmung der Teilchengröße und ihrer Verteilung liegt für Teilchen mit bekannter Dichte und Brechungsindexrelation bei etwa 5 %. Er ist darauf zurückzuführen, daß eine Unsicherheit in der Sedimentationsstrecke aufgrund eines Fehlers im Probenvolumen besteht. Weitere Fehler ergeben sich aus Temperaturschwankungen und den damit verbundenen Änderungen der Spinflüssigkeitsdichte und -viskosität.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS):

Norhausen [1997] untersuchte ähnliche Kern-Schale-Systeme bezüglich ihrer Teilchengröße mit diesen Methoden. Die von ihm durchgeführte Fehlerabschätzung ergab folgende Werte: $\Delta\sigma_{TEM} = 5$ %; $\Delta\sigma_{SAXS} = 5$ %.

Dynamische Lichtstreuung:

Insbesondere bei den thermosensitiven Systemen ist der Hauptfehler bei dieser Methode in der Temperierung der Meßzelle zu finden. Die Fehlerbetrachtung erfolgte statistisch durch

mehrmaliges Messen des hydrodynamischen Durchmessers und Bildung des Mittelwertes. Daraus ergab sich ein Fehler von ± 1 nm.

Ausgehend von diesem Fehler bei der Bestimmung der hydrodynamischen Radien der Latexteilchen wurde eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung durchgeführt, um den Fehler des Quellungsgrades zu bestimmen. Es ergab sich hierbei eine Unsicherheit von $\pm 0,5$.

Rheologische Untersuchungen:

Kapillarviskosimetrie: Neben Fehlern bei der Einwaage im Bereich von 1 % und einem Temperierfehler von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ergeben sich Ungenauigkeiten bei dieser Methode vor allem aus dem Meßfehler der Durchlaufzeiten von $\pm 0,3$ s. Über eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ergibt sich ein relativer Fehler von 0,6 % für die relative Viskosität. Als weiterer Fehler bei der Bestimmung des Verhältnisses k aus effektivem zu Kernvolumenbruch ($k = \phi_{\text{eff}} / \phi_K$) über die Kapillarviskosimetrie ergibt sich aus der Unsicherheit in der Massenbilanz. Für die daraus berechnete hydrodynamische Schalendicke Δ_B bedeutet dies einen Fehler von ± 5 nm.

Bei der Bestimmung des *stickyness*-Parameters τ_{SP} ist außer der Unsicherheit bei der Bestimmung der relativen Viskosität noch die Unsicherheit der hydrodynamischen Schalendicke aus der dynamischen Lichtstreuung zu berücksichtigen. Eine Abschätzung ergab daher eine Unsicherheit für τ_{SP} von 14 %.

Hochfrequenzrheologie: Bei den Untersuchungen wurde ein statistischer Fehler der Meßgrößen $\omega_{0,air} - \omega_0$ und $\Delta\omega - \Delta\omega_{air}$ ermittelt. Die Meßgrößen wurden dafür nach Einstellung eines thermischen Gleichgewichts über einen Zeitraum von 30 min aufgenommen, gemittelt und die Standardabweichung bestimmt. Bei der Messung an ähnlichen Systemen von Weiss [1998] wurde aus den Werten ein Fehler für den Speichermodul von 17,5 % und für die Hochfrequenzviskosität von 2,0 % abgeschätzt.

Scherexperimente: Auch hier ist als größte Fehlerquelle die Temperierung anzusehen. Nach etwa 30 minütiger Temperierung erfolgte eine wiederholte Messung des Speichermoduls G' in Abhängigkeit von der Frequenz. Daraus ergab sich ein relativer Fehler für G' von 5 %.

Oberflächenladungsdichte:

Bei der Bestimmung der Oberflächenladungsdichte ρ_{OL} mittels konduktometrischer Titration liegt die Unsicherheit in der Einwaage der Dispersion und in der Konzentration der

Natronlauge begründet. Eine Abschätzung ergibt damit für ρ_{OL} einen relativen Fehler von 2 %.

Tensiometrische Titration:

Es erfolgte eine statistische Fehlerbetrachtung. Durch Mehrfachmessung der Oberflächenspannung und Bildung des Mittelwertes ergab sich eine Standardabweichung von $\pm 0,2$.

Turbidimetrie:

Die ausführliche Fehlerbetrachtung für die Turbidimetrie ergab nach Hörner [1997] folgende relative Fehler für die ermittelten Zielgrößen:

Experimentell bestimmte Größe	Relative Unsicherheit
E	$\pm 0,9 \%$
τ	$\pm 0,9 \%$
c/τ	$\pm 0,7 \%$
$(c/\tau)_0$	$\pm 1,2 \%$
$\sigma^2 Q(\lambda^2)$	$\pm 1,2 \%$
σ	$\pm 1,2 \%$
$Z(\lambda^2, c)$	$\pm 1,4 \%$

9 Literaturverzeichnis

- Algram, M., Brown, W., Hvidt, S. *Colloid Polym. Sci.* **273**, 2-15 (1995)
- Apfel, U. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1994
- Apfel, U., Grunder, R. und Ballauff, M. *Colloid Polym. Sci.* **272**, 820 (1994)
- Apfel, U., Hörner, K.D. und Ballauff, M. *Langmuir*, **11**, 3401 (1995)
- Asakura, S. und Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* **22**, 255 (1954)
- Asakura, S. und Oosawa, F. *J. Polym. Sci.* **33**, 183 (1958)
- Atkins, P.W. *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdruck der 1. Auflage, VCH Weinheim (1990)
- Ballauff, M., Bolze, J., Dingenouts, N., Hickl, P. und Pötschke, D. *Makromol. Chem. Phys.*, **197**, 3043 (1996)
- Bartsch, E., Frenz, V., Baschnagel, J., Schärfl, W. und Sillescu, H. *J. Chem. Phys.* 106(9), 3743-3756 (1997)
- BASF AG, Technische Informationen zu Basensol® U243, TI/ED 1098 d (8103) Juni 1988
- Batchelor, G.K. *J. Fluid Mech.* **83**, 97-117 (1977)
- Baxter, R.J. *J. Chem. Phys.* **49**, 2770-2774 (1968)
- Bergenholtz, J., Willenbacher, N., Wagner, N.J., Morrison, B., van den Ende, D. und Mellema, J. *J. Colloid & Interf. Sci.* **202**, 430-440 (1998)
- Bergenholtz, J., Wu, P., Wagner, N.J. und D'Aguanno, B. *Mol. Phys.* **87**, 331 (1996)
- Bergenholtz, J. und Wagner, N.J. *I & EC Process Des. Dev. R* **33**, 2391-2397 (1994)
- Bergmann, Schäfer *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 5, Walter de Gruyter, Berlin (1992)
- Biben T. und Hansen, J.P. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2215 (1991)
- Brady, J.F. und Vivic, M. *J. Rheol.* **39**, 545-566 (1995)
- Brandrup, J. und Immergut, E.H. *Polymer Handbook* 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc. New York (1975)
- Brezesinski, G. und Mögel, H.J. *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin (1993)

- Buscall, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**(9), 1365-1370 (1991)
- Buscall, R., Goodwin, J.W., Hawkins, R.H. und Ottewill, R.H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* **78**, 2889-2899 (1982)
- Candau, F. und Ottewill, R.H. *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications*, Kluwer Academic, Dordrecht (1990)
- Chu, B. *Laser Light Scattering*, 2nd Edition, Academic Press (1991)
- Cichocki, B. und Felderhof, B.U. *J. Chem. Phys.* **93**, 4427-4432 (1990)
- D'Ans, Lax, E. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band 1, Springer-Verlag, Berlin (1967)
- Devon, J.M., Meyer, E., Provder, T., Rudin, A. und Weiner, B.B. *ACS Symp. Ser.* **472**, 155 (1991)
- Dingenouts, N., Seelenmeyer, S., Deike, I., Rosenfeldt, S., Ballauff, M., Lindner, P. und Narayanan, T. *Chem. Phys. Phys. Chem.* (2001) akzeptiert.
- Dingenouts N., Norhausen, C. und Ballauff, M. *Macromolecules* **32**(25), 8912-8917 (1998)
- Dingenouts, N. und Ballauff, M. *Acta Polym.* **49**, 178 (1998)
- Distler, D. *Wäßrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- Elliott, S.L. und Russel, W.B. *J. Rheol.* **42**, 361-378 (1998)
- Frith, W.J., Strivens, T.A. und Mewis, J. *J. Colloid & Interf. Sci.* **139**, 55 (1990)
- Frith, W.J., Mewis, J. und Strivens, T.A. *Powder Technology* **51**, 27-34 (1987)
- Geissler, E., Horkay, F. und Hecht, A.M. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 645 (1993)
- Grimson, M.J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **79**, 817 (1983)
- Grunder, R., Kim, Y.S., Ballauff, M., Kranz, D. und Müller, H.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **30**, 1650 (1991)
- Guo, X., Weiss, A. und Ballauff, M. *Macromolecules* **32**, 6043 (1999)
- Hansen, J.P. und McDonald, I.R. *Theory of simple liquids*, 2nd Edition, Academic Press London (1986)
- Hartenstein, M., Weiss A., Seelenmeyer, S. und Ballauff, M. *J. Colloid & Interf. Sci.* **208**, 266-271 (1998)
- Herz, L.M. *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6777-6785 (1975)
- Higgins, J.S. und Benoît, H.C. *Polymers and neutron scattering*, Clarendon Press, Oxford (1994)

- Hirose, Y., Amiya, T., Hirokawa, Y. und Tanaka, T. *Macromolecules* **20**, 1342 (1987)
- Hörner K.D. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997
- Hörner, K.D., Budwitz, M., Röhm, E.J., Töpfer, M. und Ballauff, M. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **104**, 23 (1997)
- Horkay, F., Hecht, M.A., Mallam, S., Geissler, E. und Rennie, A.R. *Macromolecules* **24**, 2896 (1991)
- Horn, F.M., Richtering, W., Bergenholtz, J., Willenbacher, N. und Wagner, N.J. *J. Colloid & Interf. Sci.* **225**, 166-178 (2000)
- Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science, Vol II*, Claredon Press, Oxford (1989)
- Inomata, H., Wada, N., Yagi, Y., Goto, S. und Saito, S. *Polymer* **36**(4), 875-877 (1995)
- Irie, M. *Adv. Polym. Sci.* **110**, 4 (1993)
- Irie, M. und Kungwachakun, D. *Macromolecules* **19**, 2479-2480 (1986)
- Irie, M. und Kungwachakun, D. *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, 829-832 (1985)
- Ishikaw, M., Kitamura, N., Masuhara, H. und Irie, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 687-690 (1991)
- Israelachvili, J. *Intermolecular & surface forces*, 2nd Edition; Academic Press London (1992)
- Isrealachvili, J.N., Tirrell, M., Klein, J. und Almog, Y. *Macromolecules* **17**, 204-209 (1984)
- Jansen, J.W., de Kruif, C.G. und Vrij, A. *J. Colloid. & Interf. Sci.* **114**, 492 (1986)
- Jean, B., Lee, L.-T. und Cabane, B. *Langmuir* **15**, 7585-7590 (1999)
- Jones, D.A.R., Leary, B. und Boger, D.V. *J. Colloid & Interf. Sci.* **150**, 84-96 (1992)
- Jones, D.A.R., Leary, B. und Boger, D.V. *J. Colloid & Interf. Sci.* **147**(2), 479-495 (1991)
- Juang, M.S. und Krieger, I. M. *J. Polym. Sci.* **14**, 2089-2107 (1976)
- Kelkar, V.K., Narayanan, J. und Manohar, C. *Langmuir* **8**, 2210 (1992)
- Kerker, M. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press New York (1969)
- Khokhlov, A., Starodubtzev, S.G. und Vasilevskaya, V.V. *Adv. Polym. Sci.* **109**, 123 (1993)
- Kim, J., Deike, I., Dingenouts, N., Norhausen, C. und Ballauff, M. *Macromol. Symp.* **142**, 217-225 (1999)
- Kim, Y.-S. Dissertation Universität Karlsruhe (1993)
- Kono, K., Nishihara, Y. und Takagishi, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 707-713 (1995)

- Lange, H. *Colloid Polym. Sci.* **223**, 24 (1968)
- Larson, R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids* Oxford, University Press, Inc. New York (1999)
- Li, Y. und Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **90**, 5161 (1989)
- Lionberger, R.A. und Russel, W.B. *J. Rheol.* **41**, 399 (1997)
- Lionberger, R.A. und Russel, W.B. *J. Rheol.* **38**, 1885 (1994)
- Mamada, A., Tanaka, T., Kungwachakun, D. und Irie, M. *Macromolecules* **23**, 1517-1519 (1990)
- Manecke, G. und Kossmehl, G. *Makromol. Chem.* **80**, 22-35 (1964)
- Manecke, G. und Kossmehl, G. *Chem. Ber.* **93**, 1899-1902 (1960)
- Maron, S.H., Elder, M.E. und Ulevitch, I.N. *J. Colloid Sci.* **9**, 89 (1954)
- Meeker, S.P., Poon, W.C.K. und Pusey, N.P. *Phys. Rev. E* **55**, 5718-5722 (1997)
- Mellema, J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 411-419 (1997)
- Mewis, J., Frith, W.J., Strivens, T.A. und Russel, W.B. *AIChE Journal* **35**(3), 415-422 (1989)
- Mie, G. *Annalen der Physik* **25**, 377 (1908)
- Molyneux, P. *Water-soluble Synthetic Polymers: Properties and Behaviour* CRC, Press, Boca Raton (1983)
- Müller, K. in *Small Angle X-ray Scattering*; Glatter, O. und Kratky, O., S. 215, Academic Press, London, 1990
- Napper, D.H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*; Academic Press London (1983)
- Nieuwenhuis, E.a., Pathmamanoharan, C. und Vrij, A. *J. Colloid. & Interf. Sci.* **81**(1), 196-213 (1981)
- Norhausen, C. Dissertation, Universität Karlsruhe (1997)
- Odian, G. *Principles of Polymerization*, 3rd Edition, Wiley & Sons (1991)
- Oh, K.S., Oh, J.S., Choi, H.S. and Bae, Y.C. *Macromolecules* **31**(21), 7328-7335 (1998)
- Okubo, T. und Kiriya, K. *J. Mol. Liquids* **72**, 347-364 (1997)
- Oppenheimer, L.E. *J. Colloid. & Interf. Sci.* **92**, 350 (1983)
- Osada, Y. *Adv. Polym. Sci.* **82**, 1-46 (1987)
- Osada, Y. und Ross-Murphy, S.B. *Spektrum der Wissenschaft* **11**, 84-85 (1993)

- Palberg, T. *Curr. Op. Colloid & Interf. Sci* **2**, 607-614 (1997)
- Paulin, S.E., Ackerson, B.J. und Wolfe, M.S. *J. Colloid & Interf. Sci.* **178**, 251 (1996)
- Penders, M.H.G.M. und Vrij, A. *J. Chem. Phys.* **93**, 3704 (1990)
- Pulina, T. Dissertation, Universität Karlsruhe (1995)
- Rouw, W., Vrij, A. und de Kruif, C.G. *Colloids Surf.* **31**, 299 (1988)
- Rueb, C.J. und Zukoski, C.F. *J. Rheol.* **42**, 1451-1476 (1998)
- Salgi, P., Guerin, J.F., Rajagopalan, R. *Colloid Polym. Sci.* **270**, 785 (1992)
- Schmitz, K.S. *Macroions in Solution and Colloidal Suspension*, VCH Publisher, New York (1993)
- Schöpe, H.J., Decker, T. und Palberg, T. *J. Chem. Phys.* **109**(22), 10068-10074 (1998)
- Seelenmeyer, S., Deike, I., Rosenfeldt, S., Norhausen, C., Dingenouts N., Ballauff, M., Narayanan, T. und Lindner P. *J. Chem. Phys.* (2001) akzeptiert
- Seelenmeyer, S. und Ballauff, M. *Langmuir.* **16** (9), 4094 (2000)
- Seelenmeyer, S. und Ballauff, M. *Macromol. Symp.* **145**, 9 (1999)
- Senff, H. und Richtering, W. *Colloid Polym Sci* **278**, 830-840 (2000)
- Senff, H. und Richtering W. *J. Chem. Phys.* **111**(4), 1705-1711 (1999)
- Senff, H., Richtering, W., Norhausen, C., Weiss, A. und Ballauff, M., *Langmuir* **15**(1) 102-106 (1999)
- Shaw, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th Edition, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (1992)
- Shibayama, M., Shirotani, Y., Hirose, H. und Nomura, S. *Macromolecules* **30**, 7307-7312 (1997)
- Shibayama, M., Morimoto, M., Nomura, S. *Macromolecules* **27**, 5060-5066 (1994)
- Shibayama, M. und Tanaka, T. *Adv. Polym. Sci.* **109**, 1 (1993)
- Shibayama, M., Tanaka, T. und Han, C. *J. Chem. Phys.* **97**, 6829 (1992)
- Stache, H., *Tensidtaschenbuch*, Carl Hauser Verlag, München 1981
- Suzuki, A. *Adv. Polym. Sci.* **110**, 199 (1993)
- Tanaka, T. *Gels*, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 2nd Edition **7**, 514-531 (1986)
- Tanaka, T. *Spektrum der Wissenschaft* **3**, 79-93 (1981)
- Tanaka, T., Fillmore, D.J., Sun, S.T. und Nishio, I. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1636 (1980)

- Tanaka, T. und Fillmore, D.J., *J. Chem. Phys.* **70**(3), 1214-1218 (1979)
- Tanford, C. *Physical Chemistry of macromolecules*, John Wiley & Sons: New York (1961)
- Thomas, J.C. *J. Colloid & Interf. Sci.* **117**, 187 (1987)
- Van der Vorst, B., Van den Ende, D., Aelmans, N.J.J. und Mellema, J. *Phys. Rev. E* **56**(3), 3119-3126 (1997)
- Verwey, E.J.W. und Overbeek, J.T.G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
- Vrij, A. *Pure Appl. Chem.* **48**, 471 (1976)
- Wagner, N.J. *J. Colloid. & Interf. Sci.* **161**, 169 (1993)
- Weeks, J.D., Chandler, D. und Andersen, H.C. *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971)
- Weiss, A. und Ballauff, M. *Colloid Polym. Sci.* **278**, 1119-1125 (2000)
- Weiss, A., Hörner, K.D. und Ballauff, M. *J. Colloid. & Interf. Sci.* **213**, 417-415 (1999a)
- Weiss, A., Ballauff, M. und Willenbacher, N. *J. Colloid & Interf. Sci.* **216**, 185-188 (1999b)
- Weiss, A., Hartenstein, M., Dingenouts, N., Ballauff, M. *Colloid Polym. Sci.* **276**, 794-799 (1998)
- Weiss, A. Dissertation Universität Karlsruhe (1998)
- Wiese, H. *GIT Fachz. Lab.* **10**, 1029 (1992)
- Wolfe, M.S. und Scopazzi, C. *J. Colloid & Interf. Sci.* **133**(1), 265-277 (1989)
- Zerah, G. und Hansen, J.P. *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986)
- Zwanzig, R. und Mountain, R.D. *J. Chem. Phys.* **43**, 4464-4471 (1965)

10 Anhang

10.1 Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ für ein Harte-Kugel-System im Rahmen der Percus-Yevick (PY)-Theorie

Für ein Harte-Kugel-System mit dem Teilchendurchmesser σ ergibt sich durch Lösen der OZ-Gleichung (Gleichung 2.1) über die PY *closure relation* [Baxter 1968] für die direkte Korrelationsfunktion $c(r)$:

$$-c(r) = \begin{cases} a + b \frac{r}{\sigma} + \frac{\phi}{2} a \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (10.1)$$

mit:

$$a = \frac{(1 + 2\phi)^2}{(1 - \phi)^4} \quad (10.2)$$

$$b = -6\phi \frac{\left(1 + \frac{\phi}{2}\right)^2}{(1 - \phi)^4} \quad (10.3)$$

$$\phi = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 \quad (10.4)$$

Die Fouriertransformierte der direkten Korrelationsfunktion $c(q)$ mit $K = q\sigma$ und $x = r/\sigma$ ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
c(K) &= -4\pi\sigma^3 \int_0^1 \left(a + bx + \frac{\phi}{2} ax^3 \right) \frac{\sin(xK)}{xK} x^2 dx \\
&= -4\pi\sigma^3 a \frac{\sin K - K \cos K}{K^3} \\
&\quad - 4\pi\sigma^3 \frac{b}{K^3} \left[\left(\frac{2}{K^2} - 1 \right) K \cos K + 2 \sin K - \frac{2}{K} \right] \\
&\quad - 4\pi\sigma^3 \frac{\phi}{2K^3} \left[\frac{24}{K^3} + \left(4 - \frac{24}{K^2} \right) \sin K - \left(1 - \frac{12}{K^2} + \frac{24}{K^4} \right) K \cos K \right]
\end{aligned} \tag{10.5}$$

Daraus resultiert der Strukturfaktor $S(q)$ für ein homogenes, isotropes System gemäß [Hansen, McDonald 1986]:

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)} \tag{10.6}$$

10.2 Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ im Rahmen der *random phase approximation (RPA)*

Im Rahmen der RPA wird die direkte Korrelationsfunktion in einen Referenz- und einen Störterm zerlegt (Gleichung 2.6). Zur Berechnung des Strukturfaktors gemäß Gleichung 10.6 wird die Fouriertransformierte der direkten Korrelationsfunktion $c(q)$ benötigt:

$$c(q) = c_0(q) - \frac{\phi_1(q)}{k_B T} \tag{10.7}$$

In Anlehnung an Grimson [1983] wurde im Rahmen dieser Arbeit das Paarpotential $V(r)$ vor der Fouriertransformation nach Weeks, Chandler und Andersen [1971] in einen Referenz- $\phi_0(r)$ und einen Störanteil $\phi_1(r)$ separiert:

$$\begin{aligned}\phi_0(r) &= \begin{cases} \phi(r) - \phi(r_m) & , r \leq r_m \\ 0 & , r > r_m \end{cases} \\ \phi_0(r) &= \begin{cases} \phi(r_m) & , r \leq r_m \\ \phi(r) & , r > r_m \end{cases}\end{aligned}\tag{10.8}$$

Unter der Annahme, daß das repulsive Referenzpotential durch ein Harte-Kugel-Potential mit einem effektiven Durchmesser d_{eff} zu beschreiben ist, kann der Referenzanteil der direkten Korrelationsfunktion $c_0(r)$ durch die Percus-Yevick-Theorie beschrieben werden.

Nach der Fouriertransformation der direkten Korrelationsfunktion $c(r)$ ergibt sich für ein Kasten-Potential mit Harte-Kugel-Referenzpotential:

$$c(q) = c_0(q) - \frac{4\pi}{3} \varepsilon (\lambda d_{eff})^3 A(\lambda dq)\tag{10.9}$$

mit:

$$A(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3}\tag{10.10}$$





LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

Name: Ines Deike
Geburtsdatum: 30.04.1972
Geburtsort: Bad Harzburg in Niedersachsen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Hermann Deike und Irmgard Deike geb. Brell

Schul Ausbildung

1978 - 1982 Grundschole in Bündheim
1982 - 1984 Orientierungsstufe Deilich in Bad Harzburg
1984 - 1991 Werner-von-Siemens-Gymnasium in Bad Harzburg
Juni 1991 Abitur

Studium

Okt. 1991 Beginn des Chemiestudiums an der TU Clausthal
Okt. 1993 Diplom-Vorprüfung
Okt. 1994 – März 1995 Auslandsaufenthalt an der University of Aberdeen, Schottland
Okt. 1996 Diplom-Hauptprüfung
Nov. 1996 – Okt. 1997 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. J. Fuhrmann
Thema: *”Rotationsrelaxation von Fluoreszenz-sonden als Maß für die lokale Viskosität in Emulsionströpfchen gemessen während der Emulsionspolymerisation von Styrol“*

Promotion

seit Dez. 1997 Dissertation am Polymer-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Arbeitskreis Prof. Dr. M. Ballauff
Nov. 2000 Forschungsaufenthalt am Institute of Polymer science and Engineering, University of Massachusetts, Amherst