

Bestimmung der Aggregationskinetik von Polymerpartikeln mit dynamischer Lichtstreuung

Semesterarbeit

Student Paper

Author(s):

Lanz, Thomas

Publication date:

2007

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005510741>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

ETH Zürich

Departemente Chemie und Angewandte Biowissenschaften und Physik

Semesterarbeit

Bestimmung der Aggregationskinetik von Polymerpartikeln mit dynamischer Lichtstreuung

Praktikum für Vorgerückte in Physik
April 2007

Thomas Lanz
Betreuer: Cornelius Gauer
Gutachter: Dr. Marco Lattuada

In der Arbeit wird die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) besprochen. Nach einer theoretischen Einleitung wird die Methode für die Grössenbestimmung von Aggregaten aus Polymerpartikeln verwendet.

Die Arbeit entstand im Rahmen des Vorgerückten Praktikums in Physik an der ETH Zürich. Die Messungen wurden in einem Labor der Morbidelli Gruppe des Instituts für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften durchgeführt. Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meinem Betreuer Cornelius Gauer für die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Theorie	3
2.1	Streuung von Licht	3
2.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	7
2.2.1	DLS für sphärische Partikel	8
2.2.2	Method of Cumulants	11
2.2.3	DLS für fraktale Aggregate	12
3	Anwendung: Aggregation von Polymerpartikeln	13
3.1	Vom Primärteilchen zum Cluster	13
3.2	Modellierung	14
4	Versuchsaufbau	15
5	Versuchsdurchführung	15
6	Ergebnisse	16
7	Abschliessende Bemerkungen	20

1 Einführung

Kleine Teilchen im Nano- bis Mikrometer Bereich, die in einer Lösung suspendiert sind, können unter gewissen Bedingungen zu komplexen Strukturen aggregieren. Die Struktur der Aggregate kann mit einer fraktalen Dimension charakterisiert werden. Die Aggregation und deren Geschwindigkeit lassen sich durch Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Lösung induzieren und steuern. Dieser Prozess hat in der Industrie viele Anwendungen, zum Beispiel in der Pharmazie oder bei der Wasseraufbereitung. Je nach gewünschtem Endprodukt, will man die Aggregation aber auch verhindern [1]. Um diesen Prozess zeitaufgelöst beobachten zu können, benutzt man die Streuung von kohärentem Licht. Aus dem zeitlichen Verlauf der Intensität des gestreuten Lichtes erhält man die Diffusionsrate der Teilchen und daraus ihre Grösse. Damit kann die Messung nicht-invasiv und sehr kostengünstig geschehen und man ist nicht auf aufwendige bildgebende Verfahren angewiesen. Das Wachstum der Aggregate wird mit Hilfe von Populationsgleichungen (PBE) simuliert.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. In einem ersten Teil wird auf die Theorie der Lichtstreuung eingegangen, wie sie sich mit einigen Approximationen aus der klassischen Elektrodynamik ableiten lässt. Danach wird auf die Frage eingegangen, wie aus dem gestreuten Licht Informationen über die Grösse der Teilchen gewonnen werden können. Als Anwendung wird die Aggregation von Polymerpartikeln untersucht.

2 Theorie

DLS Experimente beruhen auf der Streuung von kohärentem Licht. Die theoretischen Grundlagen dafür sollen in diesem Abschnitt dargelegt werden. Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wird, ist die notwendige Bedingung, dass überhaupt Streuung auftaucht, Inhomogenitäten im Streuvolumen, z.B. Partikel oder Ähnliches, deren Brechungsindex von dem der umgebenden Flüssigkeit verschieden ist [2]. In Abschnitt 2.2 werden die Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung (DLS, engl.: dynamic light scattering) vorgestellt, insbesondere auch die Unterschiede zur statischen Lichtstreuung (SLS, engl.: static light scattering). In den anschliessenden Abschnitten soll genauer auf das DLS für sphärische (2.2.1) und fraktale (2.2.3) Aggregate eingegangen werden.

2.1 Streuung von Licht

Betrachtet man die Interaktion einer ebenen elektromagnetischen Welle, wie sie durch Maxwell's Gleichungen beschrieben wird, mit Materie, so sieht man, dass das elektrische Feld der Welle in der Materie oszillierende Dipole induziert, welche Strahlung emittieren. Ausgangspunkt ist eine ebene, monochromatische Welle mit linearer Polarisation [2].

$$E_I(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp[i(\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (1)$$

Folgende Approximationen sollen für die weiteren Betrachtungen gelten (wie diese experimentell umzusetzen sind soll weiter unten beschrieben werden): Die meisten Photonen passieren das Streuvolumen unbeeinflusst. Es findet keine mehrfache Streuung statt. Es gilt die erste Born Approximation: die einfallende Strahlung wird im Streuvolumen nicht signifikant gestört. Zudem wird angenommen, der Streuprozess sei elastisch, d.h. die Frequenzen des einfallenden und gestreuten Lichts sind gleich.

Das Medium wird durch die lokale Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ beschrieben. Tritt nun eine ebene elektromagnetische Welle durch ein Medium, welches durch $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ beschrieben wird, so ist das elektrische Feld der gestreuten Welle in einem Punkt P gegeben durch

$$E_S(\mathbf{R}, t) = -\frac{k^2 E_0}{4\pi} \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \int_V \left[\frac{\epsilon(\mathbf{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (2)$$

In (2) bezeichnet V das Streuvolumen, den Bereich des Mediums den die einfallende Strahlung erreicht und der gleichzeitig vom Detektor gesehen wird. ϵ_0 ist die mittlere Dielektrizitätskonstante des Mediums. Der Streuvektor ist definiert als die Differenz zwischen gestreutem (\mathbf{k}_S) und einfallendem Wellenvektor (\mathbf{k}_I). \mathbf{q} ist also eine Grösse im reziproken Raum. Die Länge von \mathbf{q} berechnet sich aus dem Cosinussatz unter der Annahme elastischer Streuung.

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_S - \mathbf{k}_I; \quad |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

Dabei bezeichnet λ die Wellenlänge des Lichts in der Flüssigkeit und θ den Streuwinkel.

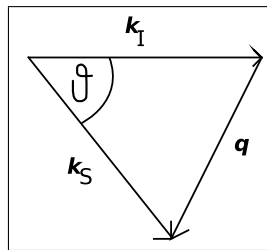


Abbildung 1: Streuvektor

Gleichung (2) kann aufgefasst werden als Summe über Dipolmomente in den Volumenelementen dV , welche mit der Frequenz ω oszillieren. Diese emittieren Strahlung in alle Richtungen. Durch die unterschiedlichen Positionen im Streuvolumen entsteht eine Phasenverschiebung, die konstruktiv oder destruktiv sein kann. Wie oben bereits angemerkt, findet in einem komplett homogenen Medium keine Streuung statt. Im Folgenden soll die Streuung von Teilchen betrachtet werden, die in einer Flüssigkeit schwimmen. Wir gehen davon aus, dass die Flüssigkeit selbst keine Schwankungen des Brechungsindex aufweise und daher keine Hintergrundstreuung stattfindet. Der Brechungsindex der Teilchen sei verschieden von dem der Flüssigkeit. Damit ist in (2) nur noch über die Volumina aller Teilchen zu integrieren. Es bezeichnet $\mathbf{R}_j(t)$ die Position des Teilchens j zur Zeit t , V_j

das Volumen des Teilchens j und $\mathbf{r}_j(t)$ den Ortsvektor innerhalb von V_j

$$E_S(\mathbf{R}, t) = -\frac{k^2 E_0 \exp[i(kR - \omega t)]}{4\pi R} \times \sum_j \left\{ \int_{V_j} \left[\frac{\epsilon_P(\mathbf{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)) d^3 r_j \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \right\} \quad (4)$$

Ausschlaggebend für die Streuung ist also der Unterschied in der Dielektrizitätskonstante. Dieser Term in Formel (4) kann als Streudichte aufgefasst werden. Zudem können wir die Integration über die Teilchenvolumina als separaten Term definieren, was sich später als nützlich erweisen wird

$$\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) \equiv \frac{k^2}{4\pi} \left[\frac{\epsilon_P(\mathbf{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \right] \quad (5)$$

$$b_j(\mathbf{q}, t) \equiv \int_{V_j} \Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3 r. \quad (6)$$

Es bezeichnet $\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t)$ die lokale Streudichte des Partikels j und $b_j(\mathbf{q}, t)$ die charakteristische Länge des vom Partikel j gestreuten Feldes. Damit können wir Gleichung (4) neu schreiben

$$E_S(\mathbf{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)]. \quad (7)$$

Was man physikalisch mit einem Detektor messen kann ist die Intensität der gestreuten Welle, gegeben durch $I(\mathbf{q}, t) = |E(\mathbf{q}, t)|^2$. Zudem ist in einer Messung der Streuvektor \mathbf{q} anstelle von \mathbf{R} die intuitivere Grösse, da wir diesen direkt über die Wahl der Wellenlänge und des beobachteten Streuwinkels beeinflussen können. Gemäss Gleichung (3) sind \mathbf{R} und \mathbf{q} auch äquivalent, zeigt doch \mathbf{R} in die Richtung von \mathbf{k}_S . Für die gestreute Intensität erhalten wir also in Abhängigkeit vom Streuvektor \mathbf{q}

$$I_S(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)]\}. \quad (8)$$

Die Annahme, dass keine mehrfache Streuung auftritt, ist nur für Medien erfüllt, in denen lediglich eine tiefe Teilchenkonzentration vorhanden ist. Ist die Konzentration hinreichend gering, können wir davon ausgehen, dass die Teilchen im Mittel weit genug voneinander entfernt sind und sich somit in ihrer Bewegung nicht beeinflussen. Die Bewegung der Teilchen geschieht in diesem Fall unkorreliert und wir können im zeitlichen Mittel annehmen, dass die Trajektorien zufällig um Null verlaufen. Für eine tiefe Teilchenkonzentration ist es auch plausibel, dass die Flüssigkeit im zeitlichen Mittel räumlich isotrop ist und wir die Intensität als Funktion von $|\mathbf{q}|$ auffassen können. Betrachten wir also das zeitliche Mittel der Intensität, so erhalten wir aus Gleichung (8)

$$\langle I_S(q) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \langle b_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) \rangle \langle b_k^*(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k) \rangle$$

$$= \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle. \quad (9)$$

Eine Messung von $\langle I(q) \rangle$ gibt Aufschluss über die Grösse und Gestalt der Teilchen, gemittelt über die möglichen Orientierungen und Grössenverteilungen. Nun drängt sich die Frage auf, was bereits nach dieser Messung über die Teilchen in der Flüssigkeit gesagt werden kann. Hier soll der einfache Fall für kugelförmige Teilchen identischer Grösse gezeigt werden.

Mit der Annahme, dass in der Flüssigkeit nur identische Teilchen vorhanden sind, verschwindet die Summe in (9) und die gemittelte Intensität lässt sich schreiben als

$$\langle I_S(q) \rangle = N \langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle, \quad (10)$$

bzw.

$$\langle I_S(q) \rangle = N \langle |b(0)|^2 \rangle P(q) \quad \text{wobei } P(q) = \frac{\langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle}{\langle |b(0)|^2 \rangle}. \quad (11)$$

Dabei bezeichnen wir die Grösse $P(q)$ als Formfaktor. Für homogene Kugeln erhalten wir mit Gleichung (6)

$$\begin{aligned} b(q) &= \Delta\rho \int_{Kugel} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \\ &= \Delta\rho \int_{Kugel} \exp(-iq(0, 0, 1) \cdot \mathbf{r}) d^3r \\ &\stackrel{Kugelkoord.}{=} \Delta\rho \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R r^2 \sin(\theta) \exp(-iqr \cos(\theta)) dr d\theta d\phi \\ &= \Delta\rho \frac{2\pi i}{q} \int_0^R r (\exp(-iqr) - \exp(iqr)) dr \\ &= \Delta\rho \frac{2\pi i}{q} \int_0^R r (-2i \sin(qr)) dr \\ &= \Delta\rho \frac{4\pi}{q^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)). \end{aligned} \quad (12)$$

Berücksichtigen wir, dass (12) für $qR \rightarrow 0$ gegen $\Delta\rho \frac{4\pi}{3} R^3$ strebt, erhalten wir aus (11) und (12) für den Formfaktor einer homogenen Kugel

$$P(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right]^2. \quad (13)$$

Eine erste Datenanalyse kann damit schon unternommen werden, indem man versucht, die gemessenen Daten durch Variation des Formfaktors zu beschreiben und somit den Radius für ein monodisperses System von Kugeln zu ermitteln. Der Verlauf der Funktion $P(q)$ ist in Abbildung 2 dargestellt; zwecks Anschaulichkeit wird der Logarithmus der Funktion geplottet. Die Nullstellen der Funktion sind gegeben durch die Bedingung $qR = \tan(qR)$.

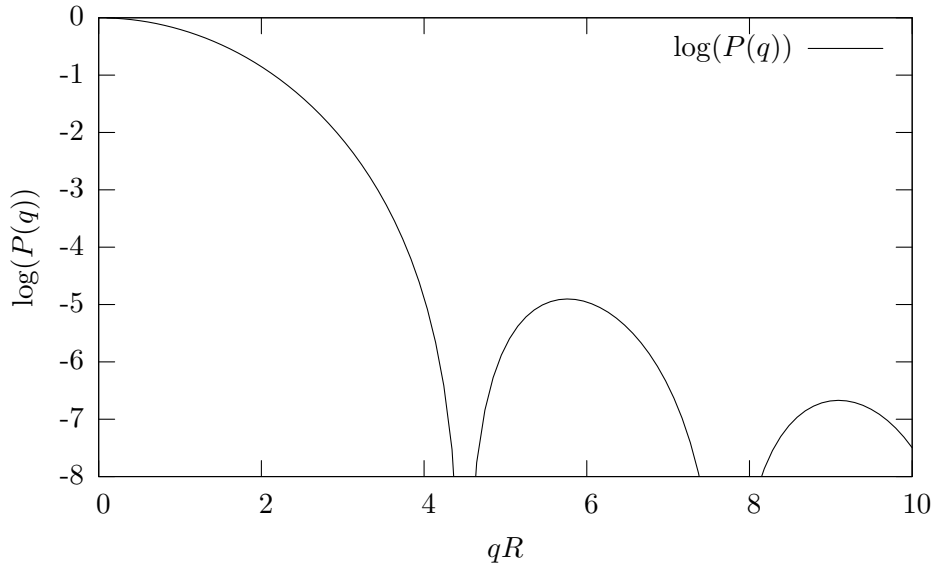


Abbildung 2: $\log(P(q))$ aufgetragen gegen qR

2.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Kleine Partikel, die in einer Flüssigkeit schweben, führen auf Grund der thermischen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle zufällige Bewegungen aus (Brown'sche Molekularbewegung). Je nach Viskosität der Flüssigkeit und Grösse bzw. Form der Teilchen, kann diese Bewegung schneller oder langsamer sein. Betrachtet man die Intensität der gestreuten Strahlung für einen festen Streuwinkel als Funktion der Zeit, so sieht man, dass die Intensität stark variiert. Es kann nun der Versuch unternommen werden, aus der zeitlichen Variation der Intensität Information über die Bewegung der Teilchen und damit ihre Grösse zu erhalten. Dies ist das Ziel des DLS [3].

Um aus der gemessenen Intensität Information über die Bewegung der Teilchen zu erhalten, konstruiert man die Intensitätskorrelationsfunktion

$$\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, t + \tau). \quad (14)$$

Für kurze und lange Zeitverschiebungen τ erhält man folgendes Verhalten

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle I^2(\mathbf{q}) \rangle \quad (15)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle \langle I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{q}) \rangle^2. \quad (16)$$

Wobei wir voraussetzen, dass für grosse Zeitverschiebungen τ die Intensitäten unkorreliert sind und die Mittelung somit separat durchgeführt werden kann.

2.2.1 DLS für sphärische Partikel

In der Flüssigkeit sei eine tiefe Konzentration von kugelförmigen Teilchen vorhanden. Zuerst soll der Fall behandelt werden, dass alle Teilchen dieselbe Grösse haben. Im nächsten Abschnitt wird auf die Situation eingegangen, bei der eine Grössenverteilung vorhanden ist (Polydispersität).

Wie weiter unten ersichtlich wird, sind für das DLS normierte, bzw. relative Grössen relevant. Wir lassen daher die Vorfaktoren in Gleichung (7) weg und erhalten

$$E(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)]. \quad (17)$$

Die Summe in (17) kann als Vektorsumme in der komplexen Ebene aufgefasst werden. Jeder Summand stellt einen Einheitsvektor dar, der einen Winkel von $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)$ mit der reellen Achse einschliesst. Das resultierende Feld ist die Vektorsumme der einzelnen Beiträge. Für eine kleine Konzentration können wir weiterhin annehmen, dass sich die Teilchen zufällig im Streuvolumen bewegen und die Phasenwinkel daher zufällig verteilt zwischen 0 und 2π liegen. Wir gehen weiter davon aus, dass sich die Felder für kurze Zeitverschiebungen ähnlich sind. Erst für grosse Zeitverschiebungen können sich die Phasenwinkel genug ändern, dass die Variationen in der Intensität unkorreliert werden. Das zeitliche Mittel des elektrischen Feldes ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \langle E(\mathbf{q}, t) \rangle &= \sum_{j=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N [\langle \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \rangle - i \langle \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \rangle] = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Dabei haben wir die Annahme benutzt, dass die Phasenwinkel zufällig in $[0, 2\pi)$ verteilt sind. Berechnet man das zeitliche Mittel der Intensität und beachtet, dass sich die Teilchen unbeeinflusst voneinander bewegen können, erhält man

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, t) \rangle &= \langle |E(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)]\} \rangle \\ &= \sum_j 1 + \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \underbrace{\langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle}_0 \underbrace{\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k(t)] \rangle}_0 \\ &= N. \end{aligned} \quad (19)$$

Betrachtet man eine Irrfahrt mit Schritten in zufälliger Richtung, so erhält man Resultate analog zu (18) und (19): die mittlere erreichte Distanz nach N Schritten ist 0 und die mittlere zurückgelegte Strecke ist N.

Im Folgenden werden wir die normierte Autokorrelationsfunktion des gestreuten Feldes

benötigen

$$g^{(1)}(q, t) \equiv \frac{\langle E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle}. \quad (20)$$

Wir nehmen an, dass die Verteilung der Teilchen in der Flüssigkeit im zeitlichen Mittel isotrop sei. Gemittelte Grössen hängen damit nur noch von q ab, dem Betrag des Streuvektors. Setzen wir (17) in (20) ein, so erhalten wir

$$g^{(1)}(q, t) = \frac{1}{N} \sum_j \langle \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle = \langle \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle. \quad (21)$$

Wobei wir verwendet haben, dass die Bewegung unterschiedlicher Teilchen unkorreliert verläuft und dass die mittlere Bewegung identischer Teilchen auch tatsächlich gleich ist. Analog erhalten wir mit (17) für die mittlere Intensität

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0)]\} \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_l(\tau) - \mathbf{R}_m(\tau)]\} \right\rangle \\ &= \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m \langle \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0) + \mathbf{R}_l(\tau) - \mathbf{R}_m(\tau)]\} \rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

Der Ausdruck für die mittlere Intensität in (22) kann mit den gleichen Überlegungen wie oben umgeformt werden. Es treten Terme der Ordnung N und Terme der Ordnung N^2 auf. Im Grenzfall sehr hoher Teilchenzahlen sind also nur Terme der Ordnung N^2 zu berücksichtigen und wir erhalten

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle &= \sum_j 1 \sum_l 1 + \sum_j \langle \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle \sum_k \langle \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_k(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\} \rangle \\ &= N^2 + N^2 |\langle \exp \{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (23)$$

Die normierte Autokorrelationsfunktion der gestreuten Intensität ist definiert als

$$g^{(2)}(q, t) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle^2}. \quad (24)$$

Mit den Ausführungen oben können wir diese umschreiben, um die sogenannte Siegert Beziehung zu erhalten

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \left[g^{(1)}(q, \tau) \right]^2. \quad (25)$$

Die Messgrösse in einem DLS Experiment wird die Autokorrelationsfunktion der gestreuten Intensität sein. Für die Bestimmung der Teilchengrösse ist allerdings die normierte Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g^{(1)}(q, \tau)$ notwendig. Wir erhalten sie durch Auflösen von (25)

$$g^{(1)}(q, \tau) = \sqrt{g^{(2)}(q, t) - 1}. \quad (26)$$

Details zur Messapparatur sollen weiter unten beschrieben werden, allerdings ist schon hier darauf hinzuweisen, dass die Grösse der Detektoröffnung einen signifikanten Einfluss auf die Messgrössen hat. Man wählt die Grösse so, dass gerade etwa ein 'Flecken' des Streubildes vom Detektor gesehen werden kann [3]. Berücksichtigt man nun verschiedene Detektoröffnungsgrössen, so erhält man eine leicht veränderte Version von (25)

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta \left[g^{(1)}(q, \tau) \right]^2. \quad (27)$$

β ist dabei bestimmt durch das Verhältnis der Detektoröffnungsgrösse und der Grösse eines Fleckens im Streubild. Für die Bestimmung der Teilchengrösse ist β allerdings nicht von Interesse und wird während einer Messung justiert, so dass $\beta \approx 0.8$. Anstelle von (26) erhalten wir damit

$$\sqrt{\beta} g^{(1)}(q, \tau) = \sqrt{g^{(2)}(q, t) - 1}. \quad (28)$$

Grössenbestimmung In diesem Abschnitt soll die entwickelte Theorie nun benützt werden, um aus den Messgrössen die Grösse der Teilchen zu bestimmen. Es wird weiterhin der idealisierte Fall identischer, kugelförmiger Teilchen bei einer tiefen Konzentration betrachtet.

Wir schreiben Gleichung (21) um und erhalten

$$g^{(1)}(q, t) = \langle \exp \{ -i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)] \} \rangle = \langle \exp [i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{R}(\tau)] \rangle. \quad (29)$$

Wobei wir die zurückgelegte Strecke des Teilchens mit

$$\Delta\mathbf{R}(\tau) \equiv \mathbf{R}(\tau) - \mathbf{R}(0) \quad (30)$$

bezeichnet haben. Die Bewegung eines Teilchens bei Brown'scher Bewegung geschieht zufällig im dreidimensionalen Raum und hat eine Gauss'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung.

$$P[\Delta\mathbf{R}(\tau)] = \left[\frac{3}{2\pi\langle\Delta R^2(\tau)\rangle} \right]^{3/2} \exp \left[\frac{3\Delta R^2(\tau)}{2\langle\Delta R^2(\tau)\rangle} \right] \quad (31)$$

Dabei ist die mittlere zurückgelegte Strecke in der Zeit τ gegeben durch

$$\langle\Delta R^2(\tau)\rangle = 6D_0\tau. \quad (32)$$

Es bezeichnet D_0 die Diffusionskonstante für ein freies Teilchen. Sie ist gegeben durch die Stokes-Einstein Relation

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (33)$$

wobei k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, η die Viskosität der Flüssigkeit und R den hydrodynamischen Radius des Teilchens bezeichnen. Wie dieser mit dem

Gyrationsradius in Verbindung steht, soll weiter unten besprochen werden. Führen wir nun die Mittelung in Gleichung (29) mit der Verteilung in (31) durch, so erhalten wir

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp \left[-\frac{q^2}{6} \langle \Delta \mathbf{R}^2(\tau) \rangle \right] = \exp(-q^2 D_0 \tau). \quad (34)$$

Damit haben wir alles, um für diesen hypothetischen Fall die Grösse der Teilchen zu bestimmen. $g^{(1)}(q, \tau)$ wird über (28) mit DLS gemessen und mit einer Exponentialfunktion in τ genähert, woraus wir die Abfallrate $D_0 q^2$ erhalten. q ist aus dem Experiment bekannt, und somit kann der hydrodynamische Radius über (33) bestimmt werden.

2.2.2 Method of Cumulants

Den oben dargestellten Fall identischer, kugelförmiger Teilchen wird man in der Praxis nicht antreffen. Geben wir die Vereinfachung auf, dass alle Teilchen dieselbe Grösse haben, kommen wir einer realistischen Situation schon näher. Allerdings wird man es im Labor nie mit perfekt kugelförmigen Teilchen zu tun haben. Geht man jedoch von Kugeln aus (unter welchen Umständen diese Approximation überhaupt gerechtfertigt ist, wird noch zu besprechen sein), kann man den Fall von Teilchen verschiedener Grössen mit angemessenem Aufwand behandeln. Die Aussagekraft der Methode beschränkt sich auf wenige Grössen. Man erhält einen Wert für ein gewichtetes Mittel der Grössenverteilung und ein Mass für die Breite der Grössenverteilung, die Polydispersität. Wir folgen der Herleitung nach [4].

Ausgangspunkt ist die Autokorrelationsfunktion der Intensität $g^{(2)}$. Theoretisch sollte der Funktionswert für lange Zeitverschiebungen τ genau 1 betragen. Jedoch kann Rauschen bei der Messung zu einer kleinen Abweichung davon führen, es bezeichnet also B den Wert von $g^{(2)}$ für grosse Zeitverschiebungen

$$g^{(2)} = B + \beta \left[g^{(1)}(q, \tau) \right]^2. \quad (35)$$

Für eine monodisperse Suspension (alle Teilchen haben dieselbe Grösse) konnten wir $g^{(1)}$ in Abschnitt (2.2.1) durch einen einzigen Exponenten approximieren. Im polydispersen Fall, wo wir mit einer Grössenverteilung rechnen, müssen wir eine Verteilung von Abfallraten berücksichtigen

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (36)$$

für eine normierte Verteilung $G(\Gamma)$

$$\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1. \quad (37)$$

Ziel ist es, $g^{(1)}$ in den Momenten um die mittlere Abklingrate $\bar{\Gamma}$ zu entwickeln. Dazu schreiben wir $\exp(-\Gamma \tau)$ um

$$\exp(-\Gamma \tau) = \exp(-\bar{\Gamma} \tau) \exp[-(\Gamma - \bar{\Gamma})\tau] \quad (38)$$

Setzen wir nun (38) in Gleichung (36) ein, so erhalten wir

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \int_0^\infty G(\Gamma) \exp[-(\Gamma - \bar{\Gamma})\tau] d\Gamma \quad (39)$$

Die Exponentialfunktion innerhalb des Integrals in (39) kann als Reihe um $\bar{\Gamma}$ entwickelt werden

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \int_0^\infty G(\Gamma) \left[1 - (\Gamma - \bar{\Gamma})\tau + \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2}{2!}\tau^2 - \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^3}{3!}\tau^3 + \dots \right] d\Gamma. \quad (40)$$

Nun kann $g^{(1)}$ als Funktion der Momente um den Mittelwert geschrieben werden.

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \left(1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \dots \right) \quad (41)$$

Dabei sind die Momente wie folgt definiert

$$\mu_n = \int_0^\infty G(\Gamma)(\Gamma - \bar{\Gamma})^n d\Gamma. \quad (42)$$

Mit der modifizierten Siegert Beziehung (35) und Gleichung (42) erhalten wir nun den gewünschten Ausdruck für die Autokorrelationsfunktion der Intensität $g^{(2)}$

$$g^{(2)}(q, \tau) = B + \beta \exp(-2\bar{\Gamma}\tau) \left(1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \dots \right)^2. \quad (43)$$

Die Ermittlung des mittleren hydrodynamischen Radius $\langle R_h \rangle$, bzw. des mittleren Diffusionskoeffizienten \bar{D} geschieht nun analog wie im monodispersen Fall über die Relation $\bar{\Gamma} = \bar{D}q^2$. μ_2 entspricht der Varianz der Abklingraten und ist damit ein Indikator für die Polydispersität der Partikelgrößenverteilung (CMD, engl.: cluster mass distribution).

2.2.3 DLS für fraktale Aggregate

Gibt man kugelförmige Teilchen in eine Lösung und unterdrückt ihre Abstossung, so koagulieren sie. Die entstehenden Aggregate haben nur im seltenen Fall von vollständiger Partikelverschmelzung, z.B. bei sehr 'weichen' Ausgangsteilchen die Form einer Kugel. Harte Teilchen, die nach einem ersten Kontakt starr aneinander haften, werden keine kugelförmigen Aggregate ausbilden. Für die Größenanalyse mittels DLS muss beachtet werden, dass in Wirklichkeit der Diffusionskoeffizient gemessen und damit der hydrodynamische Radius bestimmt wird. Ohne Kenntnis der Aggregatstruktur ist dieser allerdings schwierig zu bewerten. Bei Kenntnis der Aggregatstruktur lässt sich das DLS Ergebnis allerdings simulieren und mit der Messung vergleichen. Eine direkte Strukturbestimmung ist nur mit Hilfe von SLS möglich, wobei der Gyrationradius R_g gemessen wird.

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N_p} \sum_i (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2. \quad (44)$$

Dabei bezeichnet N_p die Anzahl der Primärteilchen im Aggregat, $\bar{\mathbf{r}}$ den Schwerpunkt des Aggregats und \mathbf{r}_i die Position des Teilchens i [5]. Die Struktur der Aggregate lässt sich mit einer **fraktalen Dimension** beschreiben. Fraktale Aggregate haben typischerweise niedrige Dichten und so muss ein Weg gefunden werden, aus der Grösse der Teilchen mit Hilfe ihrer Struktur auf ihre Masse zu schliessen. Weist das Aggregat eine räumliche Selbstähnlichkeit auf, so kann die Struktur über die fraktale Dimension charakterisiert werden, wobei letztere keine ganze Zahl sein muss [6].

Während mathematisch konstruierte Fraktale eine exakte Selbstähnlichkeit aufweisen können, kann man für reale Objekte evtl. eine statistische Selbstähnlichkeit finden. So kann für fraktale Aggregate die fraktale Dimension über das Verhältnis von Masse M und Gyrationradius R_g definiert werden. Wird R_g als Funktion der Masse des Aggregates gemessen und gilt $R_g \propto M^\beta$, so erhält man für die fraktale Dimension $D_f = \frac{1}{\beta}$ [7]. In der Praxis liegen typische Werte für D_f zwischen 1.5 und 3, wobei 3 einer Kugel oder einer räumlich dichtesten Packung entspricht.

3 Anwendung: Aggregation von Polymerpartikeln

3.1 Vom Primärteilchen zum Cluster

Polymere sind Makromoleküle, die durch das Aneinanderhängen einer grossen Zahl von sehr viel kleineren Molekülen entstehen [8]. Natürlich vorkommende Polymere sind Cellulose, Stärke oder Wolle. Eine bestimmte Polymerart sind die Elastomere mit beweglichen Polymerketten. Elastomere sind praktisch völlig amorph und haben eine tiefe Glasübergangstemperatur, was die hohe Beweglichkeit der Polymerketten untereinander bedingt. Die Aggregation solcher Primärteilchen wurde im Versuch untersucht.

Die Polymerteilchen liegen in unserem Fall in der Form eines Latex vor. Von einem Latex spricht man bei einer Dispersion von Feststoffteilchen in Flüssigkeit, wobei die Teilchen so klein sind, dass sie allein auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung nicht oder kaum sedimentieren. Man nennt das Latex stabil, wenn die Teilchen auf Grund der gegenseitigen Abstossung nicht aggregieren. Um Vorhersagen über die Anziehung bzw. Abstossung der Teilchen treffen zu können, muss man das Wechselwirkungspotential der Teilchen untersuchen. Man spricht von stabilen, kritischen und instabilen Latices. Um die Aggregation zu starten, muss man das Latex destabilisieren. Im Versuch wurde dies mittels Beigabe von Elektrolyten, d.h. Salzen oder Säuren erreicht. Hat man die Abstossung der Teilchen teilweise oder vollständig unterdrückt, so führt die Brown'sche Bewegung zur Aggregation. Die kleinste Elektrolyt-Konzentration, die zu einer schnellst

möglichen Aggregation führt, wird kritische Koagulations-Konzentration (**ccc**, engl.: critical coagulation concentration) genannt [9].

Ist die Abstossung der Teilchen, also eine Energiebarriere, teilweise noch vorhanden, so ist die Geschwindigkeit der Aggregation durch das Potential zwischen den Teilchen bestimmt. Man spricht in diesem Fall von reaction limited cluster aggregation, **RLCA**. Schirmt man das Potential der Teilchen genügend stark ab, so ist die Geschwindigkeit der Aggregation vollständig durch die Brown'sche Molekularbewegung gegeben und man spricht von diffusion limited cluster aggregation, **DLCA**.

3.2 Modellierung

Um ein Modell für die Verteilung der einzelnen Aggregatgrößen zu erhalten, löst man Populationsbilanzen (PBE). Deren diskrete Schreibweise lautet [10]

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = - \sum_{j=1}^{\infty} K_{i,j} N_i(t) N_j(t) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j,j} N_{i-j}(t) N_j(t). \quad (45)$$

Es bezeichnet $N_i(t)$ die Konzentration der Teilchen mit Grösse i , $K_{i,j}$ ist die Matrix der Aggregationskonstanten. Die Indizes i und j bezeichnen die Masse eines Clusters als Vielfaches der Masse eines Primärteilchens. Die Aggregationskonstanten für die verschiedenen Größen sind gegeben durch [11],[12]

$$K_{i,j} = \frac{K_B}{W_{i,j}} \frac{(i^{-1/D_f} + j^{-1/D_f})(i^{1/D_f} + j^{1/D_f})}{4}. \quad (46)$$

Dabei bezeichnet K_B die Rate für die Aggregation der Primärpartikel unter diffusionslimitierten Bedingungen. Sie ist gegeben durch

$$K_B = \frac{8 kT}{3 \eta}. \quad (47)$$

Die Faktoren $W_{i,j}$, welche die Aggregationswahrscheinlichkeit für kolloide Teilchen beschreiben, sind für den DLCA Fall nahe eins zu setzen.

Um Zahlenwerte für die Aggregatgrößen zu verschiedenen Zeiten zu erhalten, löst man Gleichung (45) numerisch. Konkret wurde ein FORTRAN-Code benutzt, der jeweils Aggregatgrößen bis $i = 10^9$ Primärteilchen berücksichtigt, unterteilt in 200 Klassen. Der durchschnittliche hydrodynamische Radius $\langle R_h \rangle$ des Partikelkollektivs zur Zeit t wird berechnet, indem die Partikelgrösse mit ihren jeweiligen Lichtstreuungseigenschaften entsprechend ihrer Anzahl (Verteilung) gewichtet wird

$$\langle R_h \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} N_i i^2 S_i(q)}{\sum_{i=1}^{i_{max}} N_i i^2 S_i(q) \frac{1}{R_{h,i}^{eff}}}. \quad (48)$$

Hier bezeichnet N_i die Anzahl der Aggregate mit dimensionsloser Masse i , $S_i(q)$ den Strukturfaktor des Clusters mit i Primärteilchen und $R_{h,i}^{eff}$ den effektiven hydrodynamischen Radius des Clusters mit i Primärteilchen. [12].

4 Versuchsaufbau

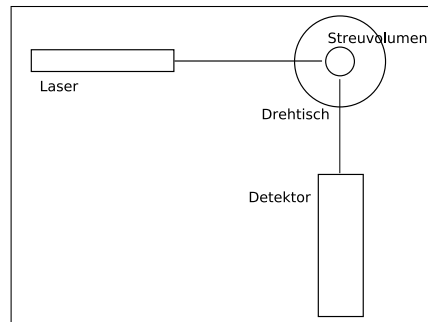


Abbildung 3: Versuchsaufbau: R_h wird bei $\theta = 90^\circ$ gemessen.

Die Anordnung der Apparaturen ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Die Geräte sind auf einem Lasertisch aufgebaut. Es wird unter normalen Raumbedingungen gearbeitet. Als Strahlenquelle wird ein Festkörperlaser mit Zentralwellenlänge 523 nm und einer Leistung von 200 mW verwendet. Dessen Strahl geht zuerst durch einen Filter, mit welchem die Intensität reduziert werden kann. Danach tritt der Strahl in das Reagenzglas mit der Versuchsflüssigkeit. Das Glas selbst ist im Zentrum eines Drehtisches fixiert. Der Detektor kann mit Hilfe eines Elektromotors auf ganze Winkel zwischen 15° und 155° eingestellt werden. Der Detektor arbeitet als Photomultiplier und ist an einen Autokorrelator angeschlossen. Die Steuerungssoftware läuft auf einem PC, in welchem auch der Autokorrelator als PC-Karte untergebracht ist.

5 Versuchsdurchführung

Zu Beginn ist das Latex stabil vorhanden. Um die Aggregation beobachten zu können, muss diese wie oben erwähnt durch Beigabe von Elektrolyten induziert werden. Da die Aggregation sofort nach dem Destabilisieren einsetzt, und wir sie zeitaufgelöst beobachten wollen, ist ein zeitlich genau definierter Versuchsablauf nötig. Die Versuchsflüssigkeit setzt sich aus dem Latex, deionisiertem und gefiltertem Wasser und dem Elektrolyt zusammen. Um eine möglichst gute Durchmischung aller Komponenten zu erreichen, wird zuerst in einem Gefäß 0.25 ml des Latex mit 5 ml Wasser verdünnt. Das Latex ist damit weiterhin stabil. In einem zweiten Gefäß wird der Elektrolyt mit Wasser verdünnt. Schliesslich wird das grössere Volumen (verdünnter Elektrolyt) dem kleineren zugegeben, so kann eine gute Durchmischung gewährleistet werden. Anschliessend wird die Versuchsflüssigkeit in zwei verschliessbare Reagenzgläser abgefüllt. Das Latex hat in der Dispersion nun einen Feststoffvolumenanteil von $5 \cdot 10^{-5}$. Beim ersten Kontakt der Flüssigkeiten wird eine Stoppuhr gestartet. Danach wird ein Reagenzglas in den Drehtisch eingesetzt und die Messung gestartet. Die Software startet automatisch jede Minute eine Messung mit einer Dauer von 30 Sekunden. Die erste Messung wird 45 Sekunden

nach dem Mischen gestartet, so dass der Mittelpunkt der ersten Messung gerade auf eine Minute zu liegen kommt. Das Reagenzglas, welches sich nicht im Drehtisch befindet, wird kopfüber aufbewahrt. Alle zehn Minuten werden zwischen zwei Messungen die Reagenzgläser ausgetauscht - so kann eine allzu starke Sedimentation der Teilchen verhindert werden, was zu anisotropen Verhältnissen im Probevolumen führen würde. Die Software berechnet mit der oben besprochenen Method of Cumulants an Hand eines quadratischen Fits den mittleren hydrodynamischen Durchmesser $\langle D_h \rangle$ der Teilchen und speichert diesen automatisch ab. Untersucht wurde das Latex mit den Elektrolyten NaCl (bei einer Konzentration von 0.5 bis 3.0 molL⁻¹), MgSO₄ (0.05 - 1.2 molL⁻¹) und Al₂(SO₄)₃ bei pH 2 ($7 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ molL⁻¹) und der Säure HNO₃ (0.1 - 3.5 molL⁻¹).

6 Ergebnisse

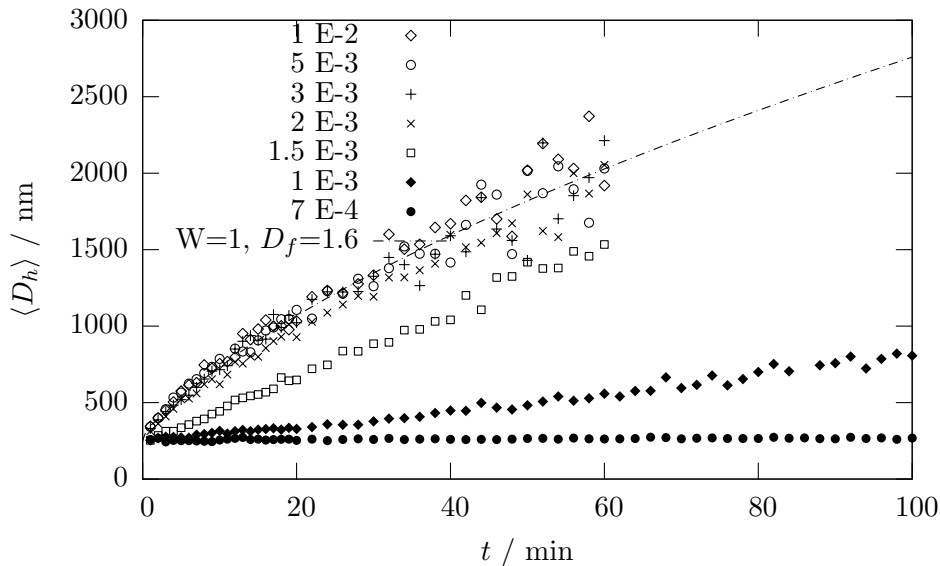


Abbildung 4: Elastomer mit fixierten Oberflächenladungen. Als Elektrolyt wird Al₂(SO₄)₃ verwendet. Die Konzentrationen sind in molL⁻¹ angegeben.

Untersucht wurden zwei verschiedene Elastomere, die sich insbesondere darin unterscheiden, dass beim einen an der Oberfläche mobile Carboxylgruppen vorhanden sind, während beim anderen die Oberflächenladungen fixiert sind. Die Konsequenzen daraus sollen in diesem Abschnitt besprochen werden.

Unter bestimmten Bedingungen können die Primärpartikel nach der Aggregation verschmelzen. Es können so geschlossene Aggregate entstehen. Weiter unten wird gezeigt, wie das aus den Messungen ersichtlich wird. Vermutlich wird dieser Prozess von der Beweglichkeit der Oberflächenladungen dominiert. Der Fall der beweglichen Ladungen

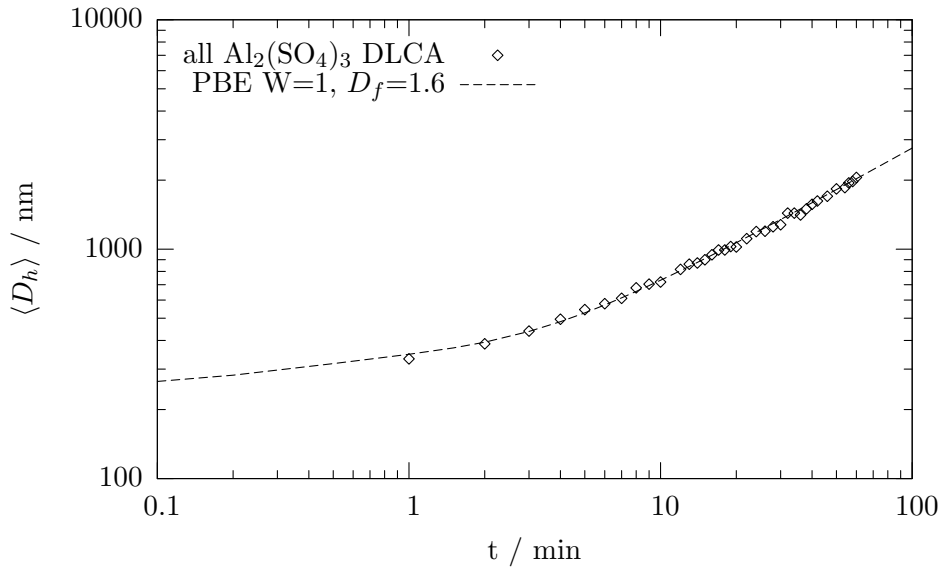


Abbildung 5: log-log Plot des Wachstums des hydrodynamischen Radius für die gemittelten Daten mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ im DLCA Regime

stellt allerdings nur den Vergleichsfall dar. Die eigentlichen Messungen wurden mit dem Elastomer durchgeführt, welches fixierte Oberflächenladungen aufweist. In Abbildung 4 sind die Messungen für verschiedene Konzentrationen von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei pH 2 dargestellt.

Nebst den Messwerten sind die Kurven der Simulation aufgetragen. Während das Latex für kleine Elektrolyt-Konzentrationen praktisch stabil bleibt (unterste Kurve in Abbildung 4), also nicht aggregiert, nimmt die Geschwindigkeit mit der Konzentration des Elektrolyten zu. Bereits bei $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ist ccc erreicht und die Aggregation kann durch eine Erhöhung der Konzentration nicht mehr beschleunigt werden.

Ab einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ aggregiert das Latex im DLCA Regime, d.h. die Aggregation wird durch die Diffusionsrate bestimmt. Zudem wachsen die Aggregate ab einer gewissen Anzahl Primärteilchen selbständig, es bilden sich fraktale Aggregate aus. Dies ist im log-log Plot in Abbildung 5 ersichtlich. Das lineare Wachstum im log-log Plot bedeutet, dass das Wachstum der Aggregate mit einer Potenzfunktion beschrieben werden kann. Da wir allerdings den hydrodynamischen und nicht den Gyrationradius messen, ergibt sich eine kleine Diskrepanz zwischen der Steigung im log-log Plot des hydrodynamischen Radius und der fraktalen Dimension, die wir in der Simulation für die korrekte Modellierung der Daten wählen. Es wurden alle Messreihen im DLCA Regime (Konzentrationen ab $2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) gemittelt. Wie aus der Grafik hervorgeht, können die Daten mit der Modellierung gut beschrieben werden, wenn man für die fraktale Dimension einen Wert von 1.6 wählt. Das bedeutet, dass sich

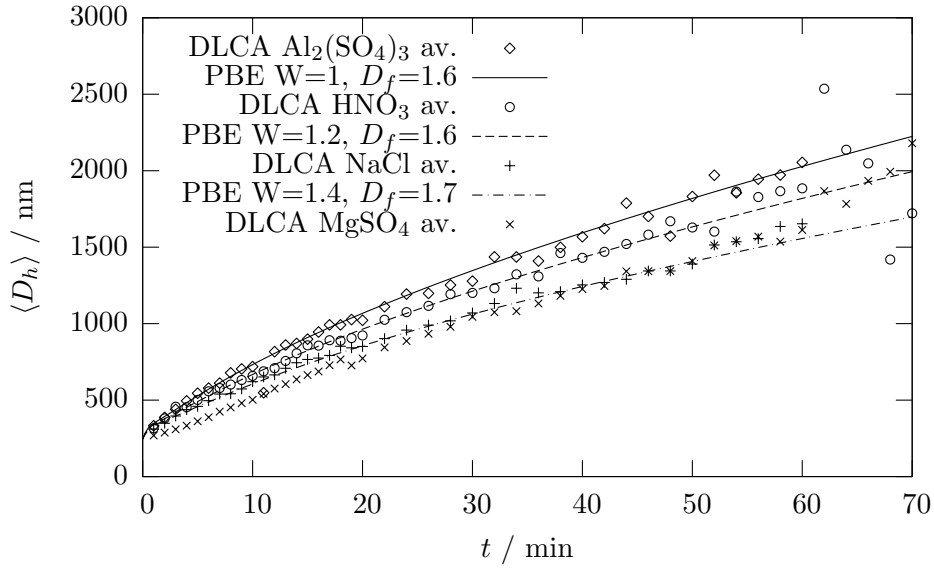


Abbildung 6: Aggregation im DLCA Regime für die verschiedenen Elektrolyte. Es sind jeweils die gemittelten Werte für alle Messreihen im DLCA Regime dargestellt.

offene Cluster bilden. Wir schliessen daraus, dass die Primärteilchen nicht verschmelzen, sondern nur oberflächlichen Kontakt haben, vermutlich wegen der Unbeweglichkeit der Oberflächenladungen.

Um das Aggregationsverhalten des Elastomers grundlegend zu verstehen, ist es nötig, die Experimente mit verschiedenen Elektrolyten durchzuführen. Dabei ist einerseits ccc von Interesse und andererseits die fraktale Dimension der Aggregate. Wie beim $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ verläuft die Aggregation bei den anderen Elektrolyten ab einer gewissen Konzentration im DLCA Regime. Die Größen, die ab diesen Konzentrationen gemessen wurden, sind gemittelt in Abbildung 6 aufgetragen. Es zeigt sich, dass das untersuchte Elastomer bei allen Elektrolyten praktisch die gleiche fraktale Struktur zeigt, wenn auch mit leicht unterschiedlichen Geschwindigkeiten.

Zum Vergleich wollen wir noch das Elastomer mit den beweglichen Oberflächenladungen betrachten. Als Elektrolyt kam HNO_3 zum Einsatz. Nach einer gewissen Zeit wachsen die Aggregate selbstähnlich. Wie bereits oben erwähnt, bilden sich in diesem Fall kugelförmige, dichte Aggregate aus. Entsprechend können wir die Daten mit einer fraktalen Dimension von 3 gut beschreiben. Um nun das Aggregationsverhalten der beiden untersuchten Elastomere mit den verschiedenen Elektrolyten direkt vergleichen zu können, führen wir die dimensionslose Zeit τ ein

$$\tau = \frac{K_B N_0 t}{W}. \quad (49)$$

Dabei ist N_0 die Ausgangskonzentration der Primärteilchen in der Lösung in [Anzahl/m³]. In Abbildung 7 ist das Verhältnis des hydrodynamischen Radius (bzw. des Durchmessers) zum Ausgangsradius gegen τ geplottet. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, existiert für die beiden Elastomere jeweils ein individuelles Aggregationsverhalten. Es bezeichnet in der Abbildung fnc (fixed non-carboxyl charges) das Elastomer mit den unbeweglichen Oberflächenladungen. mcc (mobile carboxyl charges) bezeichnet entsprechend das Elastomer mit den beweglichen Oberflächenladungen.

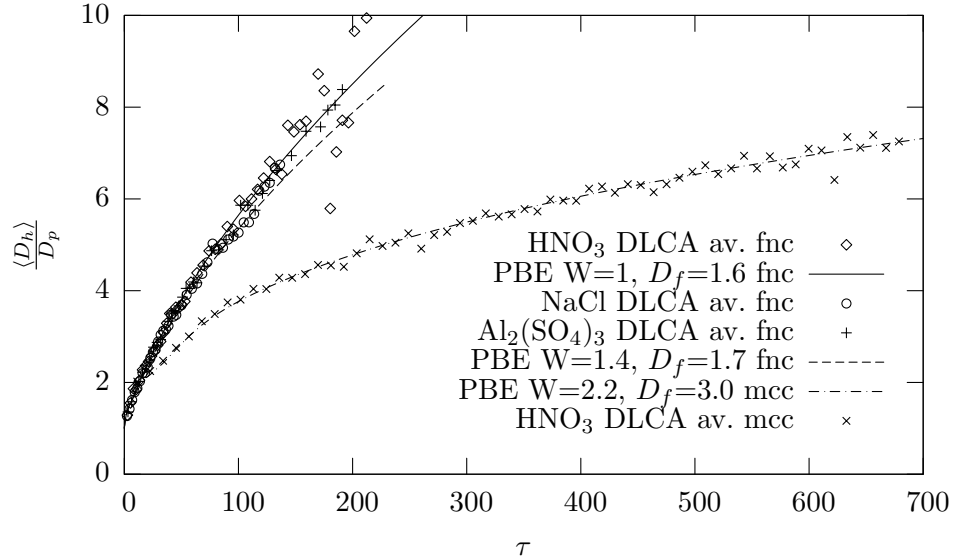


Abbildung 7: Illustration des individuellen Aggregationsverhaltens. fnc (fixed non-carboxyl charges) ist das Elastomer mit den unbeweglichen Oberflächenladungen und mcc (mobile carboxyl charges) das Elastomer mit den beweglichen Oberflächenladungen.

Tabelle 1: Kritische Koagulations Konzentrationen für die untersuchten Elektrolyte für das fnc Elastomer

Elektrolyt	ccc [molL ⁻¹]
NaCl	1.2
MgSO ₄	1.5 · 10 ⁻¹
Al ₂ (SO ₄) ₃ (pH2)	3.0 · 10 ⁻³
HNO ₃	1.1

7 Abschliessende Bemerkungen

Mit der DLS Methode ist man in der Lage, mit relativ geringem zeitlichem und technischem Aufwand Grössenbestimmungen von Partikeln durchzuführen. Eine weitere Stärke der Methode liegt darin, dass die Teilchen als Dispersion vorliegen können und dadurch eine aufwendige Aufbereitung entfällt. Das prädestiniert die Methode für den Einsatz in laufenden Prozessen bspw. als Qualitätskontrolle.

Ein Nachteil der genutzten Messapparatur besteht darin, dass die beiden Reagenzgläser jeweils von Hand gewechselt werden müssen. Das hat aber auch den Vorteil, dass man gezwungen wird, den Messprozess mitzuverfolgen. So kann man früh die Entwicklung der Aggregation abschätzen.

In dieser Arbeit wurde der physikalische Hintergrund des DLS mit einigen Annahmen präsentiert, die die Herleitung vereinfachen. Eine mögliche Weiterführung der Arbeit könnte darin bestehen, die Theorie allgemeiner zu entwickeln. So wurde bspw. die Dielektrizitätskonstante als skalare Grösse behandelt. Es wäre zu untersuchen, ab wann diese Annahme nicht mehr gerechtfertigt ist. Ebenso wurden Polarisierungseffekte ausser Acht gelassen.

Literatur

- [1] M. Lattuada, P. Sandkühler, H. Wu, J. Sefcik, and M. Morbidelli. Aggregation kinetics of polymer collids in reaction limited regime: experiments and siumulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, (103):33–56, 2003.
- [2] P. N. Pusey. *Introduction to Scattering Experiments*, chapter 1 in P. Lindner and Th. Zemb (Eds.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North-Holland, Delta Series. Elsevier Science B.V., 2002. pp. 3-21.
- [3] P. N. Pusey. *Dynamic Light Scattering*, chapter 9 in P. Lindner and Th. Zemb (Eds.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North-Holland, Delta Series. Elsevier Science B.V., 2002. pp. 203-220.
- [4] Barbara J. Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *APPLIED OPTICS*, 40(24):4087–4091, 2001.
- [5] P. Schurtenberger. *Static Properties of Polymers*, chapter 11 in P. Lindner and Th. Zemb (Eds.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North-Holland, Delta Series. Elsevier Science B.V., 2002. pp. 259-298.
- [6] C. M. Sorensen and T. W. Taylor. Dynamic light scattering as a probe of the

- evolution of a self-preserving size distribution in a fractal system. *Physical Review A*, 33(2), 1986.
- [7] Paul Meakin. Fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 28:249–331, 1988.
- [8] George Odian. *Principles of Polymerization, Fourth Edition*, chapter 1. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [9] Prof. Dr. M. Morbidelli. Polymer reaction & colloid engineering. Lecture Notes, October 2006. Institute for Chemical and Bioengineering, Dept. of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zürich.
- [10] D. Ramkrishna. *Population Balances*. Academic Press, San Diego, 2000.
- [11] C. Gauer, Z. Jia, H. Wu, and M. Morbidelli. Aggregation kinetics of soft polymer particles. PARTEC, 2007.
- [12] M. Lattuada, H. Wu, J. Sefcik, and M. Morbidelli. *Journal of Physical Chemistry B*, (110):6574–6586, 2006.