

Stremethoden zur Charakterisierung von Kolloiden

Inhalt:

I. Kurze Einführung in Kolloidale Systeme

II. Grundlagen der Streuung

allgemeine Streutheorie, inkohärente Streuung,
kohärente Streuung, Interferenz, Fouriertransformation
Unterschiede zwischen Licht-, Röntgen- und Neutronen-
streuung

III. Charakterisierung von Einteilchen-Eigenschaften

1. Statische Lichtstreuung (SLS)

Rayleigh-Theorie } M, R_g, A_2
Debye-Theorie } $P(q)$
(Mie-Theorie)

2. Dynamische Lichtstreuung (DLS) R_H

3. Polydispersitätsanalyse (SLS + DLS)

$$\sigma_R = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2} / \langle R \rangle \leftrightarrow \sigma_D = \sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2} / \langle D \rangle$$

4. Kleinwinkelstreuung (SAXS, SANS) Gestalt innere Struktur

a) Grundbegriffe: $P(q), R_g, M, \gamma(r), P(r)$

b) monodisperse Teilchen

(i) homogene Teilchen (Kugeln, Stäbchen,
Scheiben)

- (ii) inhomogene Teilchen (Kern-Schale-Kolloide etc.)
- (iii) Aggregate
- c) Konzentrationseffekte, Kontrastvariation

5. Laser-Doppler-Velocimetrie: **Ladung**

IV. Charakterisierung von Mehrteilchen-Eigenschaften

1. Wechselwirkung (SLS, SANS, SAXS): **$S(q)$, A_2**

2. Mikrorheologie

a) Forcierte Rayleigh-Streuung (FRS)

Sondendiffusion: **$D_{\text{tracer}} \leftrightarrow \eta_{\text{Matrix}}$**

b) Dynamische Lichtstreuung (DLS), Diffusing Wave Spektroskopie (DWS), FRS

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle \leftrightarrow G'(\omega), G''(\omega)$$

Was sind Kolloide?

Hedges (1931)

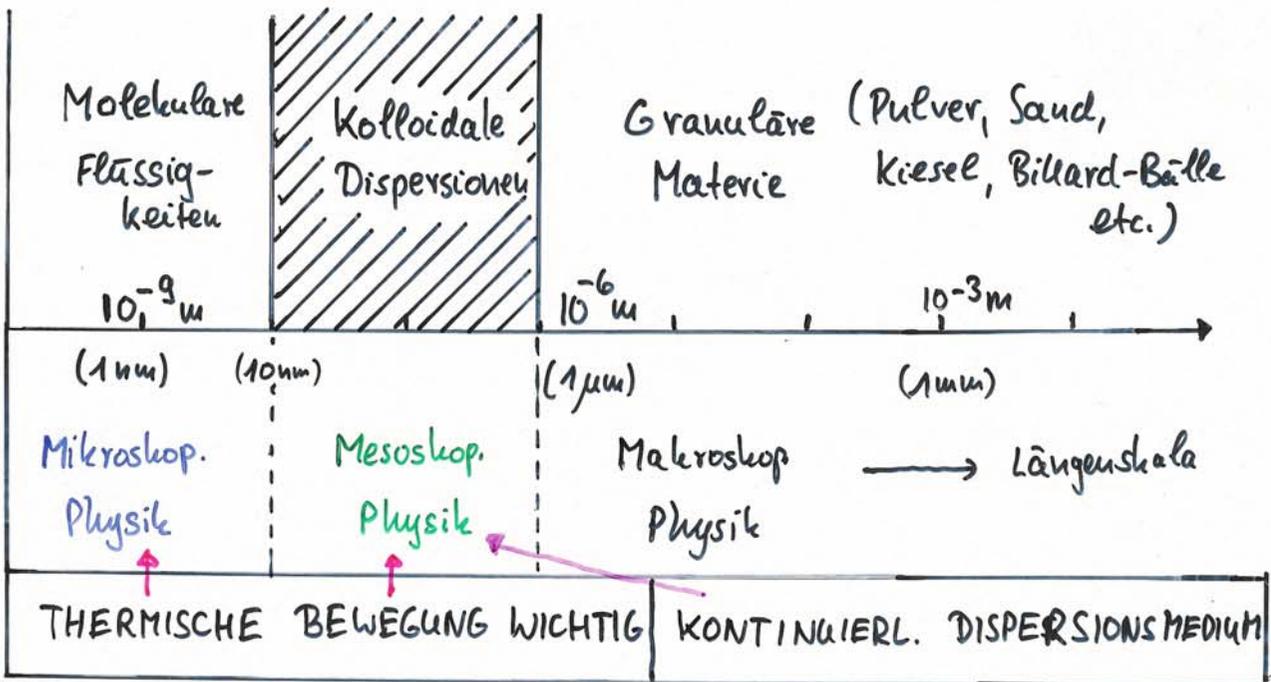
To some the word "Colloidal" conjures up visions of things indefinite in shape, indefinite in chemical composition and physical properties, fickle in chemical deportment, things infilterable and generally unmanageable.

IUPAC definition of a COLLOID

The term "colloidal" refers to a state of subdivision implying that molecules or polymolecular particles, dispersed in a medium, have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and 1000 nm, or that in a system discontinuities are found at distances of that order. It is not necessary for all three dimensions to be in the colloidal range: fibres in which only two dimensions are in this range, and thin films in which one dimension is in this range may also be classified as "Colloidal".

KOLLOIDALE DISPERSIONEN

FLUIDE MIT STRUKTUREN IM 10 - 1000 μm BEREICH

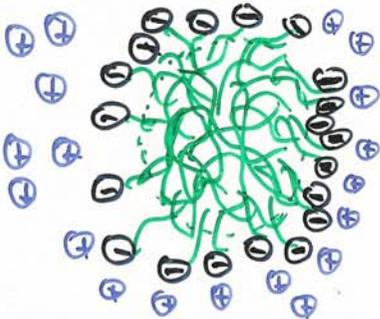


TYPEN KOLLOIDALER SYSTEME

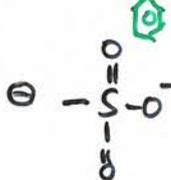
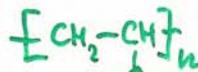
- Ultrafeine Partikel sehr schlecht lösbarer anorg. Materialien; Metalle (Gold-Kolloide), Oxide (Magnetit-Teilchen), ... (M. Faraday 1856)

• Polymer-Kolloide (Latex-Teilchen)

Dow Chemical 1947
Dispersionsfarben



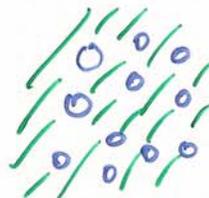
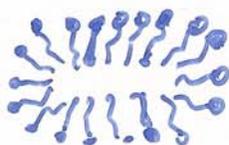
z. B. Polystyrol-Latex



Na^+
 H^+

Gegenionen

• Assoziationskolloide - Biokolloide (Seifen, Lipide, Viren)

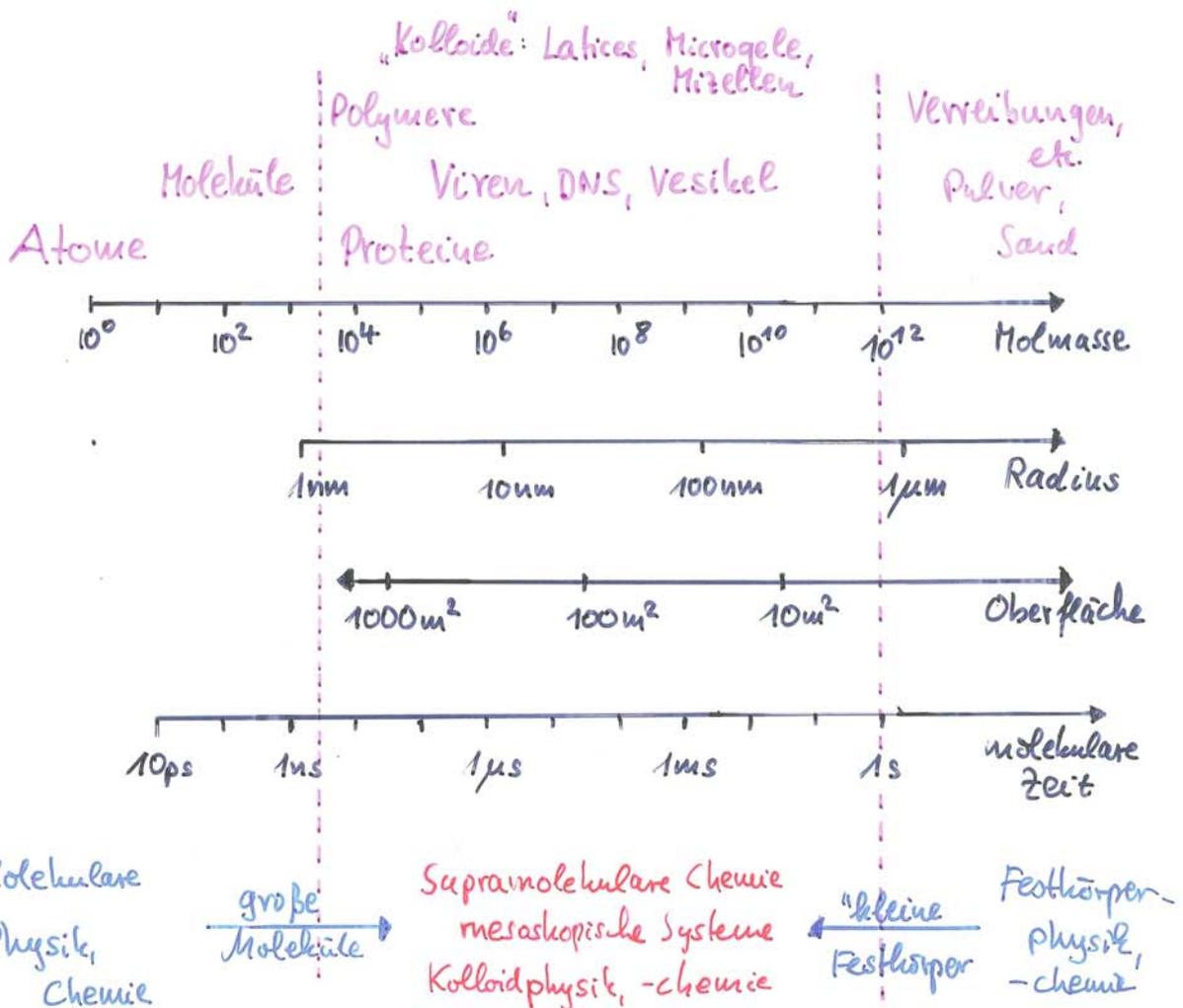


Emulsionen, Membranen (w/o)

(Margarine)

Abgrenzung

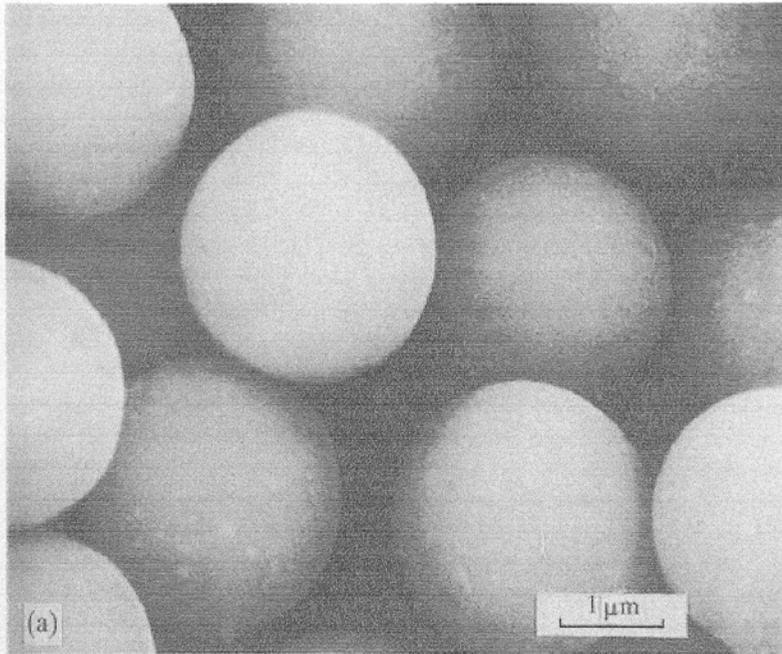
Homogene Systeme	Heterogene Systeme	
Echte Lösungen	kolloide Lösungen	Suspensionen
molekulardisperse Systeme	Kolloiddisperse Syst. Dispersionen / Sole	grobdisp. Syst. (Verreibungen, Gezeuge, Pulver)
Teilchen optisch nicht erkennbar	Teilchen unter Ultramikroskop erkennbar	Teilchen mit bloßem Auge od. Mikroskop erkennbar
	Teilchen laufen durch Papierfilter	Teilchen durch Papierfilter zurückhaltbar



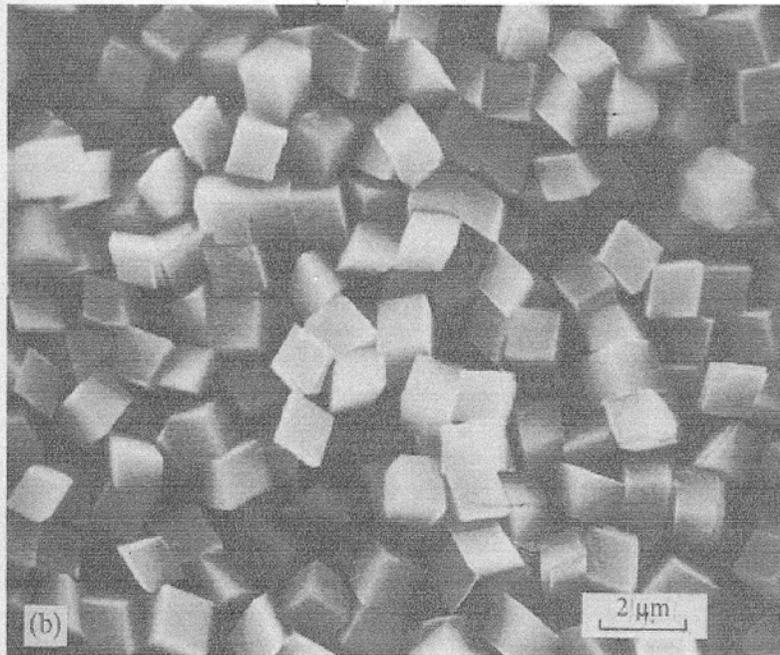
Arten von kolloidalen Lösungen

Dispergierte Phase	Dispergier-Medium	tech. Name	Beispiel
fest	gasf.	Aerosol	Rauch
flüssig	gasf.	Aerosol	Haarspray, Nebel
fest	flüssig	Sol od. Dispersion	Druckerfarbe Disp.-Farben
flüssig	flüssig	Emulsion	Milch, Mayonnaise
gasf.	flüssig	Schaum	Feuerlösch-Schaum
fest	fest	feste Dispersion	Rubin (Au/Glas), Opal
flüssig	fest	feste Emulsion	Teer, Eiscreme
gasf.	fest	fester Schaum	Dämm-schäume

Anorganische Kolloide

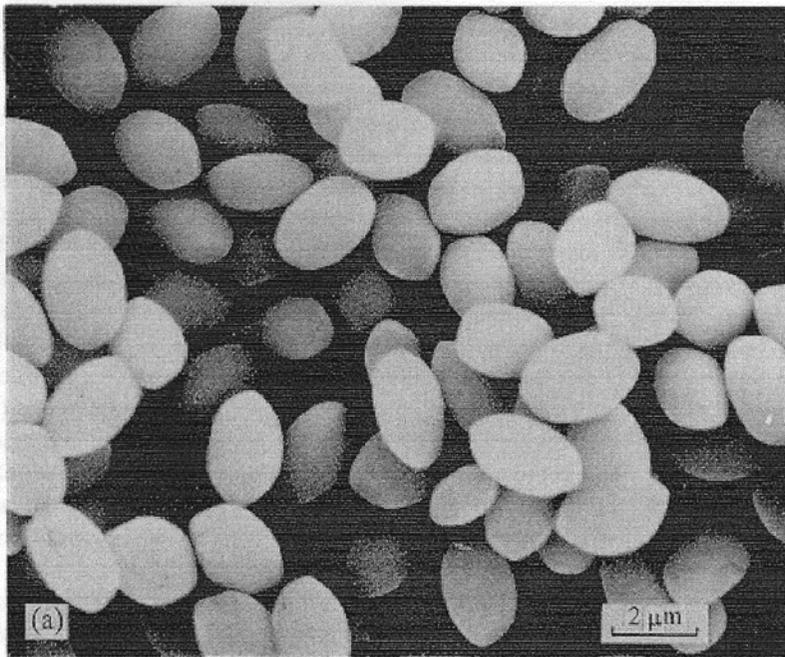


Zinksulfid
(Sphalerit)

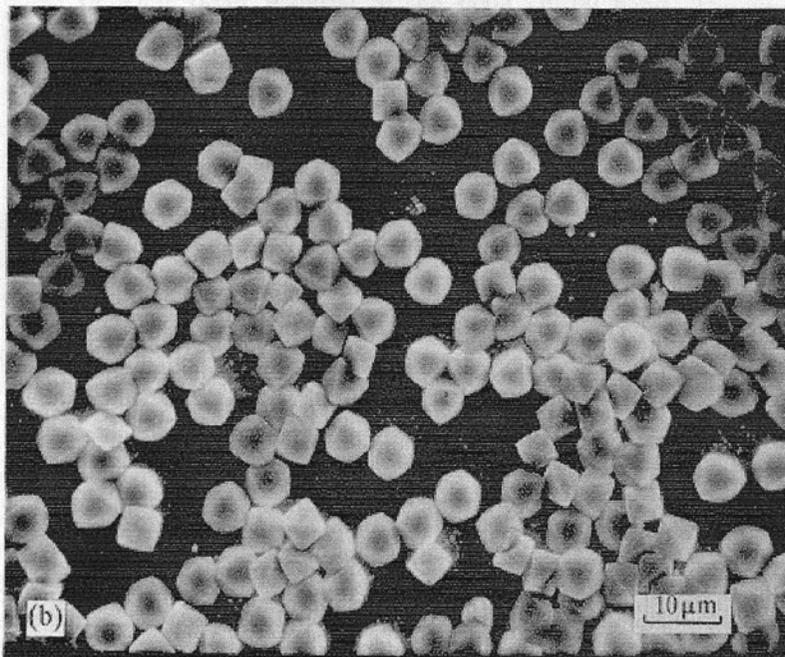


Cadmium-
carbonat

FIG. 1.5.2. Monodisperse inorganic colloids. (a) Zinc sulphide (sphalerite); (b) cadmium carbonate. (Photo courtesy of Prof. Egon Matijevic, Clarkson University, New York.)



α -Eisenoxid
(Haematit)



basisches
Eisensulfat
(Alunit)

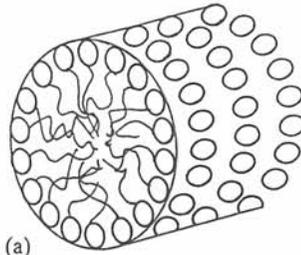
FIG. 1.5.3. Monodisperse iron colloids. (a) α -Ferric oxide (haematite) ($1 \times 2 \mu\text{m}$); (b) basic ferric sulphate (alunite) ($5 \mu\text{m}$ dia.). (Courtesy of Prof. E. Matijevic.)

Assoziations-kolloide

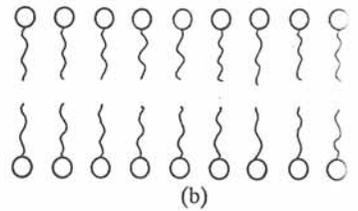
Mizelle



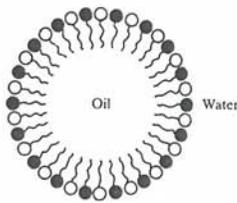
Zylinder-Mizelle



Lipid-Doppelschicht



Micro-Emulsion



Vesikel

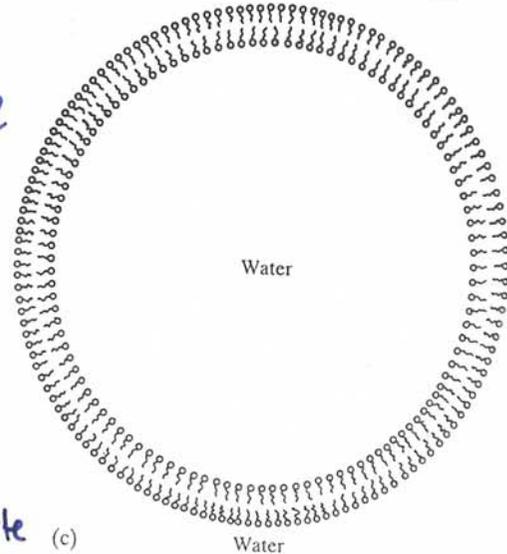
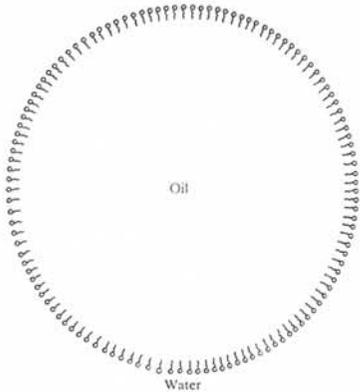
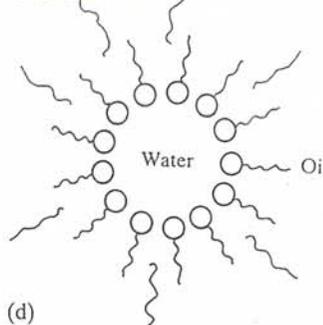


FIG. 1.5.10. An oil in water microemulsion. A separate pure oil region (containing no surfactant) is assumed to be present in the interior. These systems are usually generated by using two surfactants—often an ionic detergent together with a neutral dipolar compound of similar chain length (called a *co-surfactant*).

Emulsionströpfchen



invertierte Mizelle



Mikrotubus

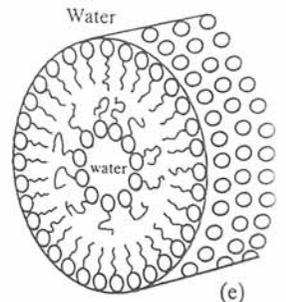
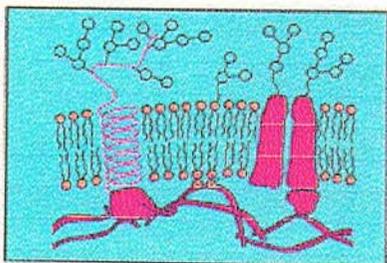


FIG. 1.5.8. (a) Cylindrical micelle; (b) bilayer; (c) bilayer vesicle; (d) inverted micelle; microtubule. [These diagrams are highly schematic. The chains are in all cases expected to adopt a conformation very near to that of the normal liquid state.]

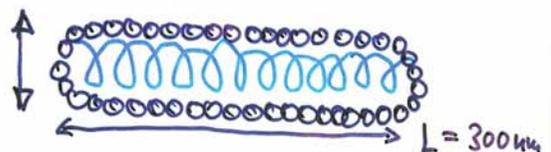


biologische Zellmembran

Zellmembran

$D = 18 \mu\text{m}$

Viren (TMV)



o 2130 Protein-Untereinheiten

oo Doppelsträngige RNA (6400 Nukl.)

Beschichtungen durch Trocken von Polymerdispersionen

Abb. 2.8 a

Mechanismus der Filmbildung aus Polymerdispersionen.

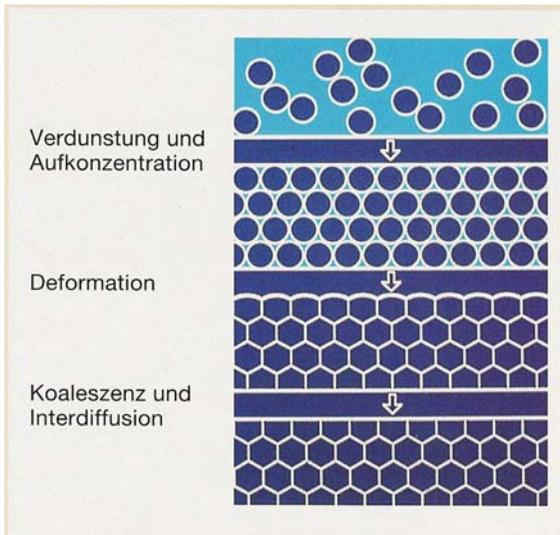


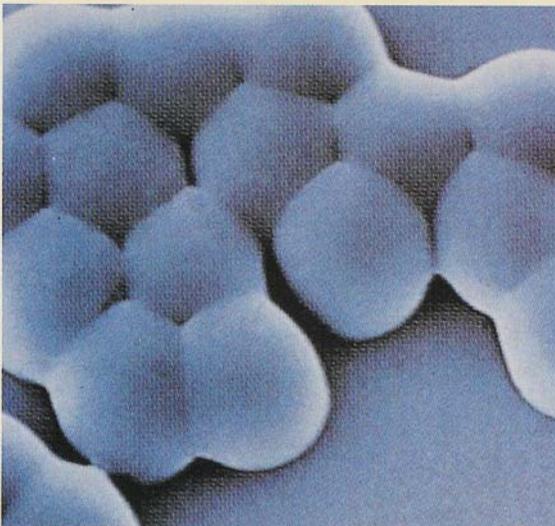
Abb. 2.8 b

Beim Verdunsten des Wassers kommen sich die Polymerpartikel immer näher.



Abb. 2.8 c

Durch den Kapillardruck werden die Polymerpartikel derart deformiert, dass auch die Zwickel zwischen den ursprünglichen Kugeln ausgefüllt werden.



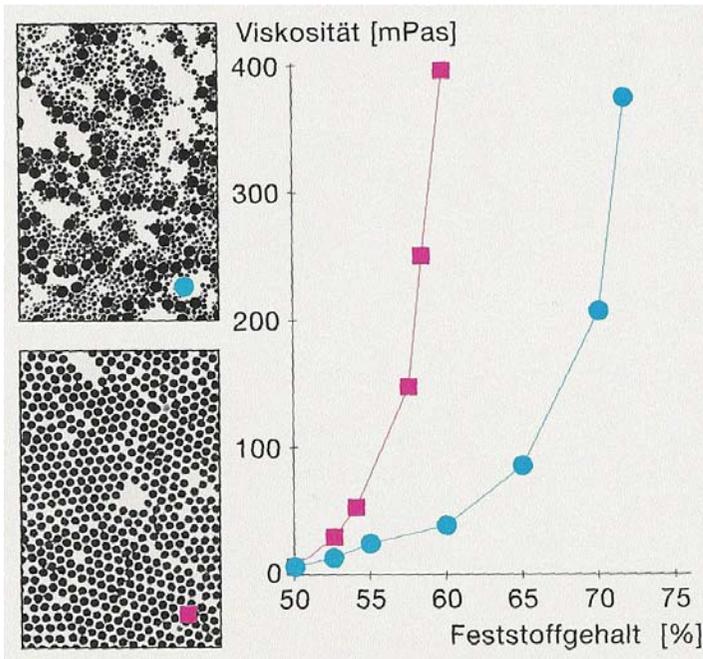
Filme aus Polymerdispersionen

Während die Fließeigenschaft - die Viskosität - der Dispersion für deren Verarbeitung wichtig ist, sind für den "Endverbraucher" die Eigenschaften des Polymerfilms ausschlaggebend. So ist für den Maler die Streichfähigkeit des Dispersionslackes ein wichtiges Qualitätskriterium, während sein Kunde in erster Linie an einer langlebigen schützenden Beschichtung interessiert ist. Wie kann aus den in Wasser schwimmenden Polymerkügelchen ein Film entstehen, der so dicht ist, dass er weder Wasser noch ein anderes Lösungsmittel und häufig sogar nicht einmal Sauerstoff durchlässt?

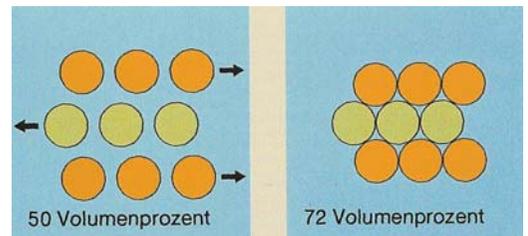
Zur Untersuchung dieses Vorganges hat die BASF bei der Entwicklung geeigneter Analysenverfahren - z.B. Elektronenmikroskopie, Neutronenkleinwinkelstreuung - vielfach Pionierarbeit geleistet, so dass wir den Ablauf heute sehr genau kennen. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Latexteilchen im Film erstaunlicherweise ihre Identität behalten, dass aber der Zusammenhalt der Teilchen durch Diffusion einzelner Polymerketten durch die Teilchengrenzflächen hindurch unterstützt wird.

Beschichtet man eine feste Oberfläche mit einer Polymerdispersion, so beginnt das Wasser zu verdampfen. Dabei rücken die Polymerkügelchen näher zusammen und bilden schließlich bei fortschreitender Verdunstung des Wassers eine dichteste Kugelpackung. Jetzt kann das restliche Wasser nur noch durch die verbleibenden kapillaren Hohlräume der Kugelpackung diffundieren. Durch den Kapillardruck werden die Latexteilchen dabei derart deformiert, dass schließlich auch die Zwickel zwischen den ursprünglichen Kugeln ausgefüllt werden: Ein dichter geschlossener Film ist entstanden (Abb. 2.8 a-c).

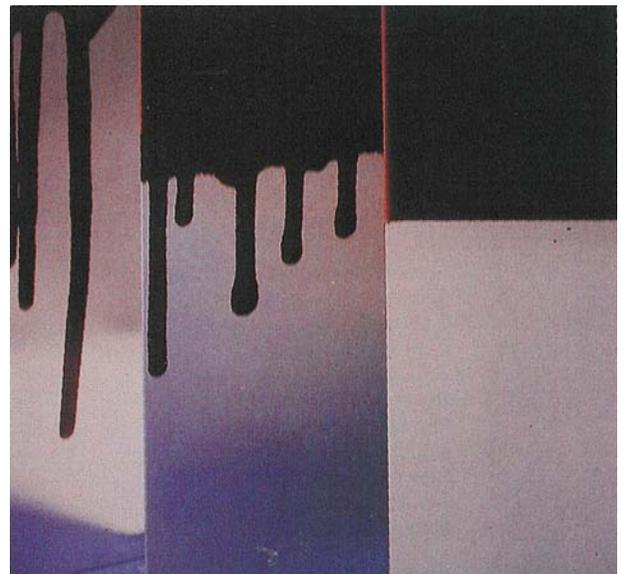
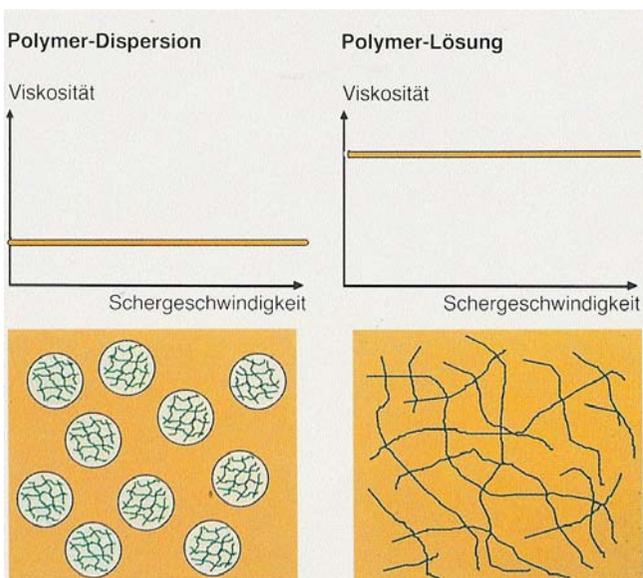
Viskosität von Polymerdispersionen



Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt, von der Teilchengröße und von der Teilchengrößenverteilung.



Änderung der Fließeigenschaften von Polymerdispersionen in Abhängigkeit von der Konzentration: Erst bei höheren Konzentrationen kommt es zu „Reibereien“ zwischen den Teilchen und damit zum Ansteigen der Viskosität.



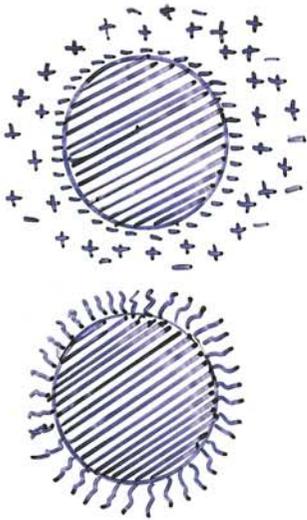
Fließeigenschaften von Polymerdispersionen und Polymerlösungen: Selbst mit hohen Polymergehalten sind Polymerdispersionen dünnflüssig, da sich die Polymerketten nicht verhaken können wie bei gelösten Polymeren.

Polymerdispersionen als Anstrichstoffe: Unter dem Druck des Pinsels lassen sie sich streichen, aber sie laufen nicht mehr als „Rotznasen“ die Wand hinunter.

3 Ebenen der Betrachtung

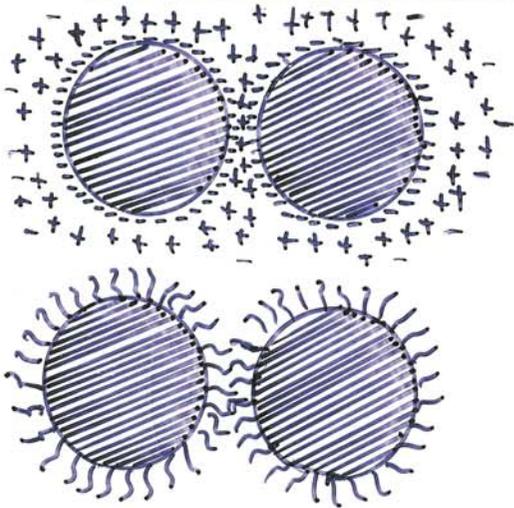
Ebene 1: Einzelnes Teilchen

CHEMIE



Charakterisierung von
GRÖÖE
FORM
OBERFLÄCHEN-EIGENSCH.

Ebene 2: Zwei Teilchen

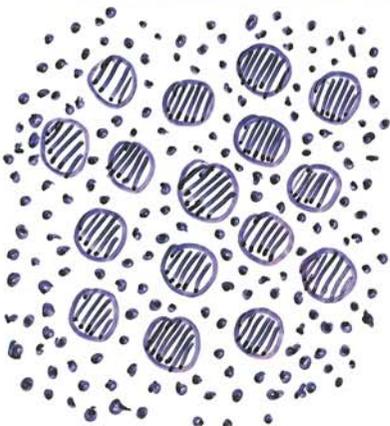


Untersuchung der
WECHSELWIRKUNGEN

↓
KOLLOID-
STABILITÄT

Verdünnte
Dispersion

Ebene 3: Viele Teilchen



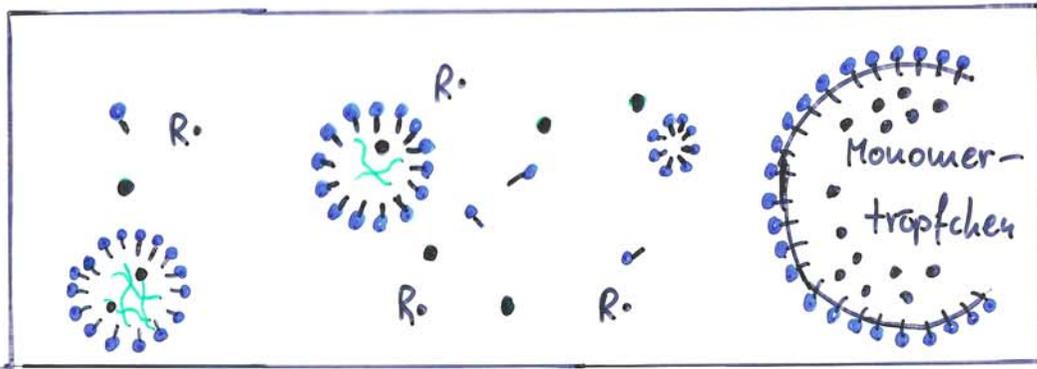
Studium von
GLEICHGEWICHTS EIGENSCHAFTEN
STRUKTUR (NAHORDNUNG)
DYNAMIK

Konzentrierte
Dispersionen

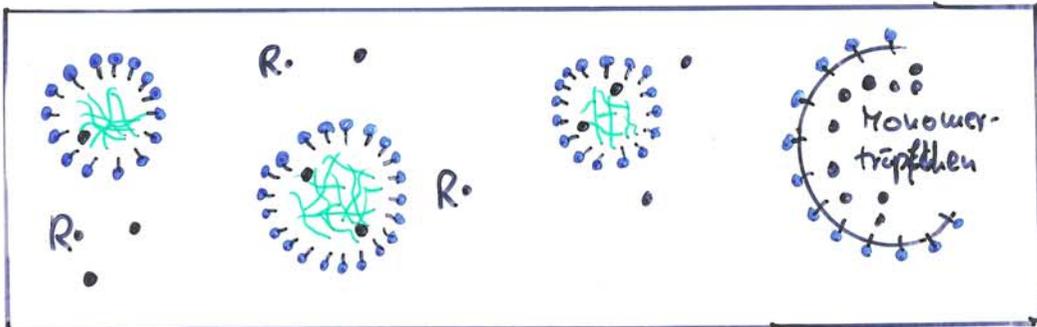
PHYSIK

Chemie u. Physik von Polymer-kolloiden

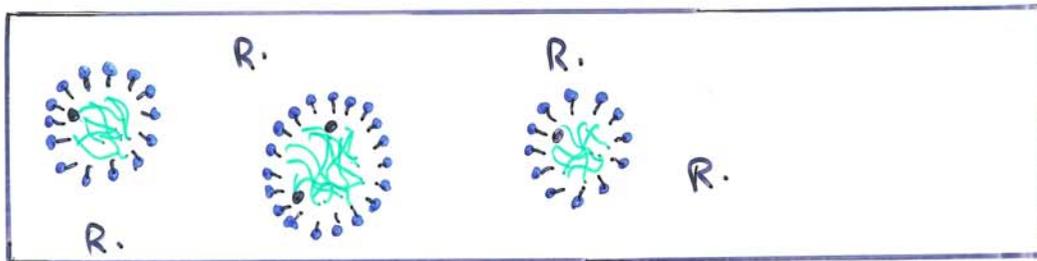
Synthese via Emulsionspolymerisation



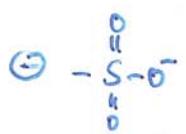
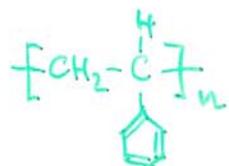
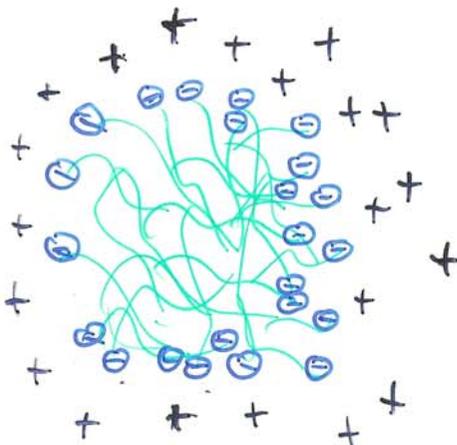
Stufe 1: Teilchenbildung



Stufe 2: Teilchenwachstum



Stufe 3: Verarmung an Monomer



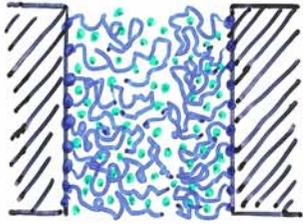
+ Gegenionen (Na^+ , H^+ , ...)

Produkt: e.g. Polystyrol-Latex

Wechselwirkung zwischen Kolloid-Teilchen

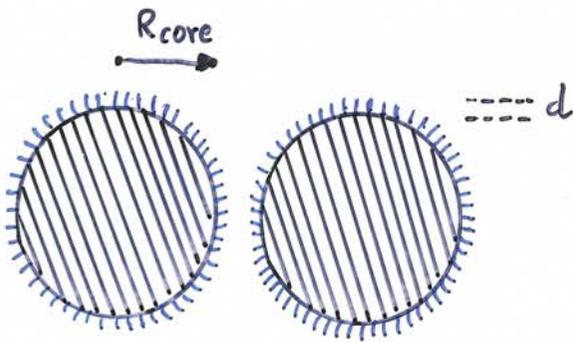
⇔ Oberflächeneffekt

sterische Wechselwirkung zwischen Oberflächen, die

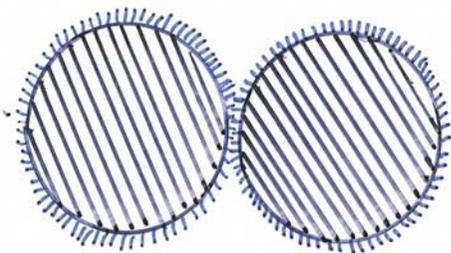
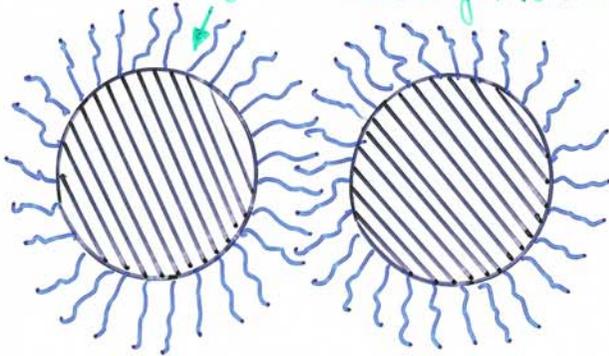


Polymerketten tragen, hängt ab von

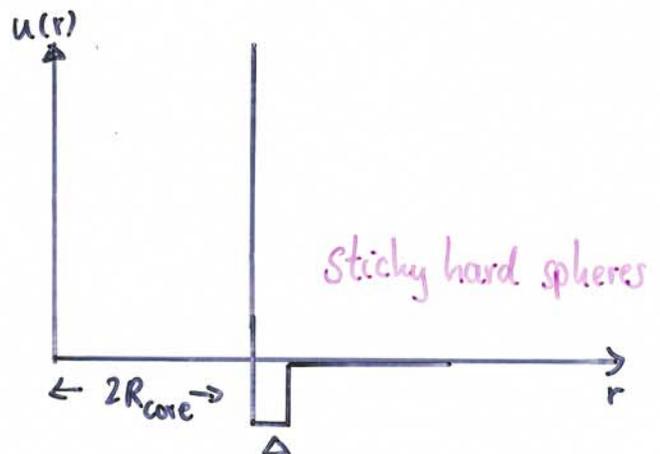
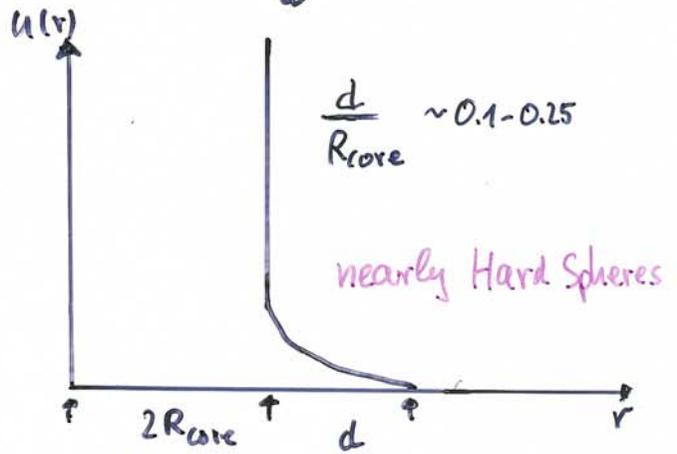
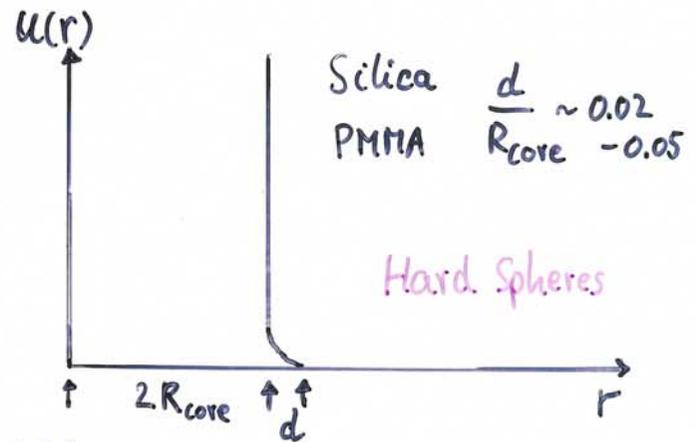
- Länge der Polymerketten
- Lösungsmittelgüte



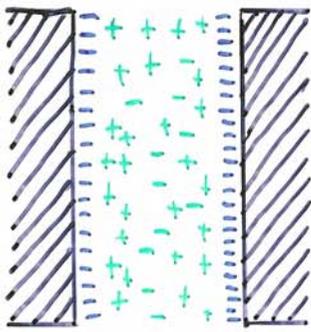
↑ gutes Lösungsmittel



↑ marginales Lösungsmittel
($\sim \Theta$ -LM)



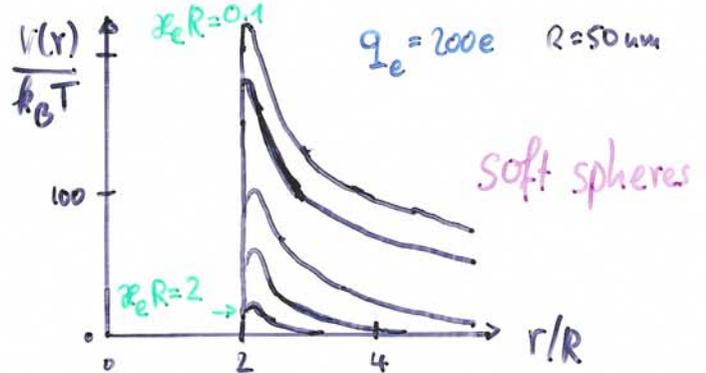
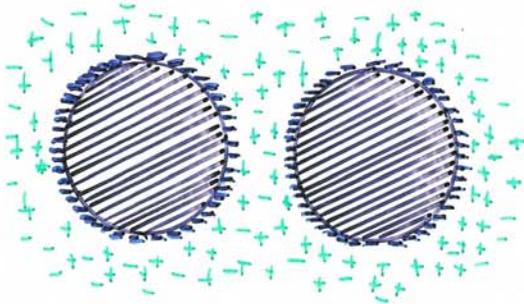
- Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung zwischen



Oberflächen, die Ladungen tragen, hängt ab von - Oberflächenladung
- Elektrolyt-konzentration

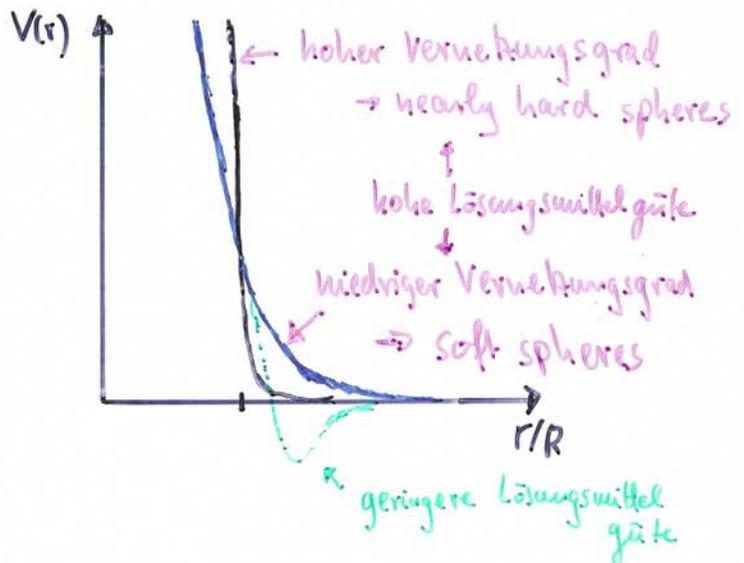
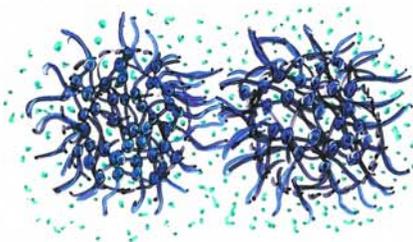
$$V_c(r) = \frac{q_e^2}{\epsilon r} \exp(-\kappa_e r) ; \kappa_e \sim \sum_j f_j \cdot q_j^2$$

Anzahl-Dichte



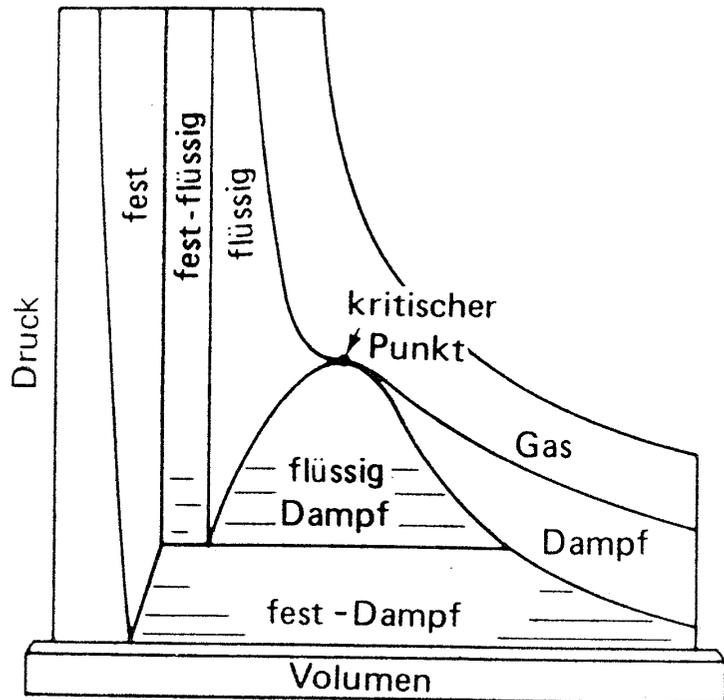
- Lyophilie : Polymer-Mikronetzwerk-Kugeln in gutem Lösungsmittel

Wechselwirkung \leftrightarrow Vernetzungsdichte
(\rightarrow bestimmt Länge von "dangling ends")
 \leftrightarrow Lösungsmittelgüte (Quellungsgrad)

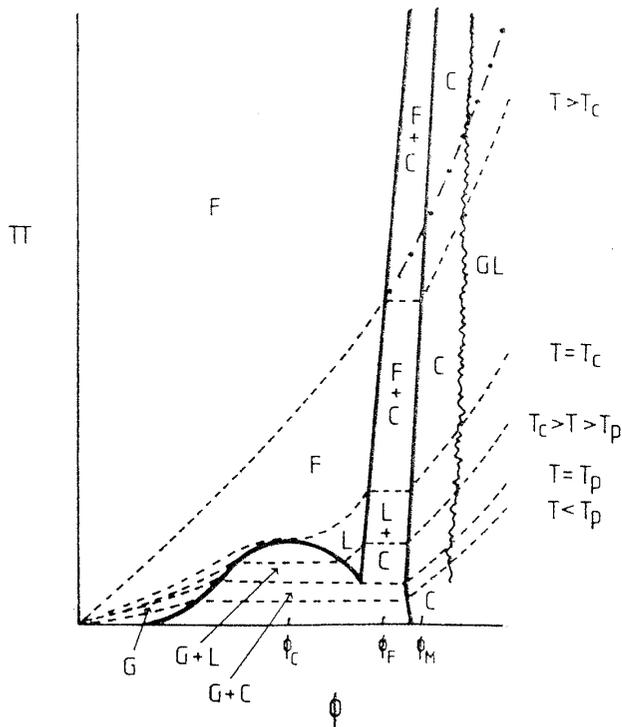


Phasendiagramme

CO₂



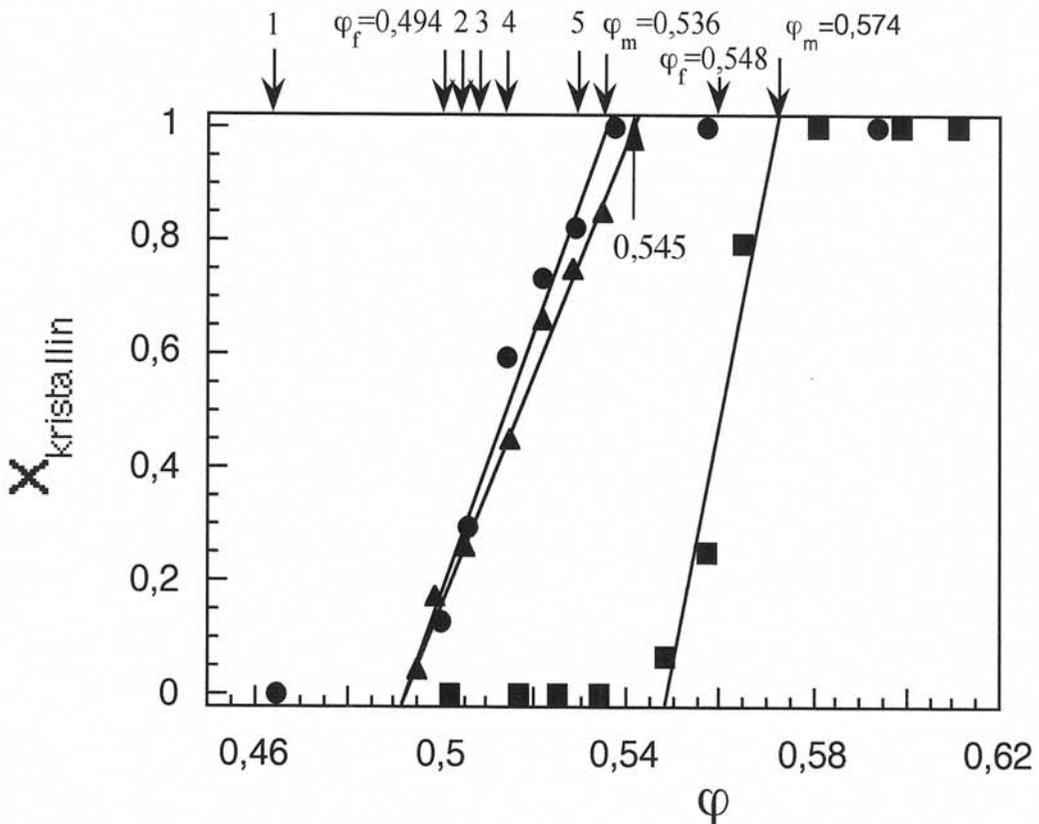
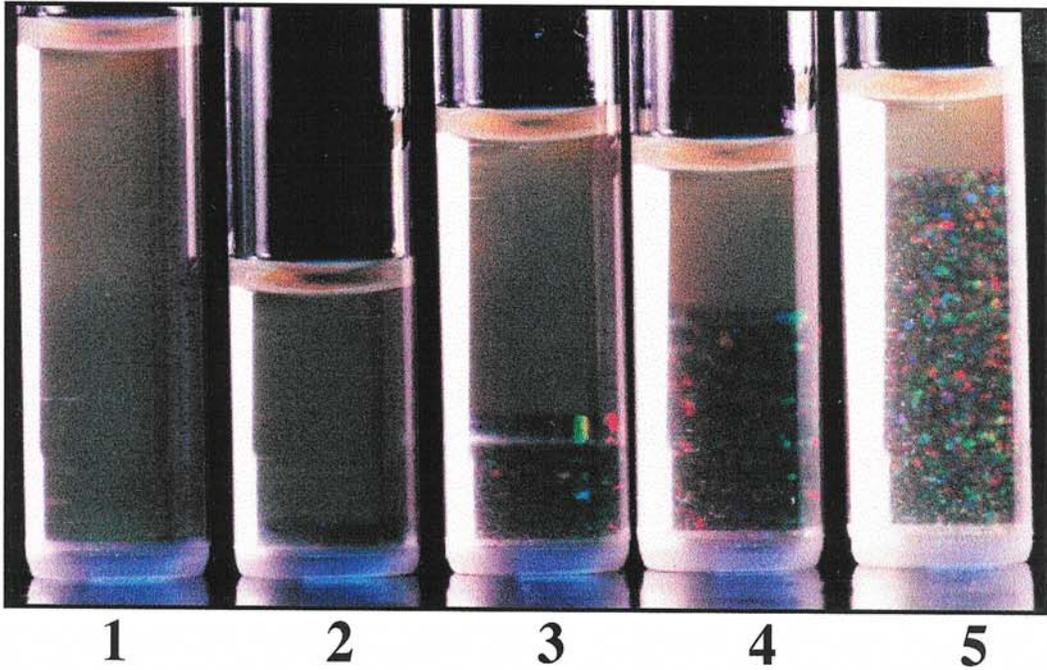
Kolloidale
Dispersion



Kolloidale Dispersion \Leftrightarrow überkritische Flüssigkeit
Aber: Kolloid-Polymer-Mischungen können auch
"flüssige" Phasen realisieren

1.2 Phasenverhalten

PS/DIPB (10:1) in Ethylnaphtalin $\langle R \rangle = 162\text{nm}$
 nach 145 Tagen Equilibrierungszeit



Kreise: PS/DIPB (10:1) in 2-EN

Dreiecke: PMMA in Decalin/ CS_2 , Pusey, v. Megen, *Nature*, 320,340, (86)

Quadrate: PMMA in Benzyl-Alkohol, Paulin ..., *J. Coll. Int. Sci.*, sub.