

SANS-Untersuchungen an Blends aus vernetzten Kolloiden und linearen Polymeren

Von der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn
genehmigte

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

von

Master of Science

Martin Schneider

aus Erfurt

2014

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Huber

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Bremser

Tag der Abgabe: 25.02.2014

Tag der Prüfung: 28.03.2014

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2009 bis Februar 2014 an der Universität Paderborn im Fachbereich Physikalische Chemie (Arbeitskreis Prof. Dr. Klaus Huber) der Fakultät für Naturwissenschaften angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Klaus Huber** für die Themenstellung und die fachliche Betreuung dieser Arbeit. Sein Interesse am Fortschritt der Arbeit und die intensiven Diskussionen haben grundlegend zum Gelingen dieser Arbeit beitragen.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Bremser** für die Übernahme des Korreferats und die Bereitstellung der DPE-Partikel für die FO-QELS-Messungen.

Bei Frau **Prof. Dr. Claudia Schmidt** möchte ich mich für die Diskussion der NMR-Experimente und die Möglichkeit zur Teilnahme an den Arbeitskreistreffen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt gleichermaßen Herrn **Dr. rer. nat. habil. Günther Goerigk** und Herrn **Dr. Vitaly Pipich** vom Helmholtz Zentrum Berlin bzw. vom Forschungszentrum Jülich (FRM-II) für Hilfe und Unterstützung hinsichtlich der Auswertung und Diskussion der Neutronenstreuxperimente.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Herrn **Rolf Michels** für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei vielfältigen Problemen bei der Modellierung mit unterschiedlichen Formfaktoren bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch an dieser Stelle bei **Markus Hansch, Dr. Felix Grewe** und **Marina Kley** für die Unterstützung bei der Durchführung der Neutronenstreuxperimente.

Der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** danke ich für die finanzielle Förderung der vorliegenden Arbeit im Rahmen des Projektes „Modifizierung von linearem PMMA mit vernetzten PMMA-Kolloiden zur gezielten Veränderung der Werkstoffeigenschaften“.

Bedanken möchte ich mich auch bei den ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe **Dr. Frank Bayer, Dr. Todor Hikov, Roman Nayuk** und **Anna Ezhova** für die Zusammenarbeit und die außeruniversitären Aktivitäten.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Bereichs der Physikalischen Chemie danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Ich danke besonders meiner Freundin **Silke Rudolph**, meiner Tochter **Sophia Luna Schneider**, meiner Mutter **Yvonne Schneider**, meiner Oma **Karin Schneider** und folgenden Freunden für die tolle Unterstützung und Motivation während der Anfertigung dieser Arbeit: **Dr. Artjom Döring, Pascal Döpker, Martin Schmidt, Militärfarrer Jörg Plümper und Thomas Brockmann**, sowie den Schützenbrüdern und Schützenschwestern der **Königssträßer Kompanie**. Ohne Sie wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Kurzfassung

Mikrogele sind molekulare Kolloide, welche mit einstellbarem Vernetzungsgraden und Partikelgrößen im Submikrometerbereich synthetisiert werden können und sich durch eine variable Quellung in „guten“ Lösemitteln auszeichnen [1]. Eine Anwendung, welche noch bis jetzt kaum untersucht wurde, ist die Nutzung von organischen Kolloiden als Additiv für Blends. Außerdem stellt die Kombination aus linearem Polymer und Kolloid ein Modellsystem für komplexe Nanokomposite dar, welche in dieser Arbeit am Beispiel von PMMA mit $M_w = 91500$ g/mol als Polymermatrix und unterschiedlich vernetzten PMMA-Kolloiden untersucht wurde. Bei den Blends soll verifiziert werden, ob die linearen PMMA-Ketten in das vernetzte Kolloid eindringen können und damit auch im Blend eine Quellung des Kolloids erfolgt. Ein einstellbares Quellverhalten könnte ein Schlüsselparameter zu einer erfolgreichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des resultierenden Blends sein. Für die Untersuchung der Größe und Verteilung von Kolloiden im Blend eignet sich besonders die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS). Es wurden für SANS-Experimente hydrogenierte und deuterierte, vernetzte Kolloide durch die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation mit zwei Partikelgrößen (70 nm und 140 nm) hergestellt [2]. Das Quellungsverhalten wurde durch die Menge an Vernetzer, welcher bei der Synthese zugesetzt wurde (1,5 und 15,0 mol-%), variiert. Mittels fiber-optischer, quasi-elastischer Lichtstreuung (FO-QELS) wurden die Synthesebedingungen optimiert und das Partikelgrößenwachstum während der Synthese verfolgt [3]. Dass die Einstellung des Quellungsverhaltens möglich ist, wurde durch kombinierte statische und dynamische Lichtstreuung (SLS/DLS) und durch SANS-Experimente in Wasser und THF nachgewiesen. Die globalen Dimensionen der Kolloide, wie der Gyrationradius R_g oder der hydrodynamische Radius R_h , welche durch SLS/DLS-Experimente bestimmt werden können, wurden komplementiert durch Formfaktormodellierungen der SANS-Experimente (FRM-II München). Hierbei wurden der Kugelformfaktor und der Fuzzy-Sphere-Formfaktor angewendet [4, 5] und die Resultate als Referenz für die Bestimmung der Quellung von den deuterierten Kolloiden innerhalb der Matrix genutzt. Anhand der SANS-Streukurven von den Blends konnte festgestellt werden, dass niedrig vernetzte Kolloide molekulardispers verteilt sind und die hoch vernetzten Kolloide aggregiert in der Polymermatrix vorliegen. Im Fall der Blends mit den niedrig vernetzten Kolloiden wurde die Unterdrückung der Aggregation auf das Eindringen von linearen Ketten in das Kolloid

und eine damit verbundene geringe Quellung zurückgeführt, welche durch Modellierungen mit dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor nachgewiesen wurde.

Abstract

Microgels are cross linked macromolecular colloids that can be synthesized with a controllable degree of crosslinking and an adjustable size in the sub-micrometer range leading to a variable swelling behavior in good solvents [1]. A barely investigated application of those microgels is their use as additive in polymer blends. Since microgels in a polymer matrix represent a model system for nanocomposites, we are investigating PMMA microgels (colloids) in a linear PMMA Polymer matrix with $M_w = 91.500$ g/mol. It is expected that the respective colloids in melts of linear polymer chains may also swell due to the fact that the linear polymer chains are able to penetrate the microgel network. The anticipated swelling capability of microgels is considered to be one important key to control and improve the mechanical properties of PMMA blends. A powerful tool to determine the size and distribution of colloids in a polymer matrix is the small angle neutron scattering technique (SANS). In order to apply SANS-experiments, hydrogenated and deuterated cross-linked PMMA-colloids were synthesized with two different sizes (70 and 140 nm) by means of surfactant-free emulsion polymerization method [2]. The swelling behavior was adjusted by varying the amount of added cross-linker (1.5 and 15.0 mol-%). In-situ fiber-optic quasi-elastic light scattering experiments (FO-QELS) [3] were performed to optimize the polymerization conditions and to investigate the polymerization progress. Successively, the swelling behavior of the prepared colloids in water and THF was investigated by means of dynamic/static light scattering (SLS/DLS) and small angle neutron scattering experiments (SANS). The global dimensions, such as radius of gyration and hydrodynamic radius, were obtained by DLS/SLS and complemented by form factor analysis with SANS (KWS-3 -FRM-II Munich). Neutron scattering curves have been interpreted in terms of simple sphere and fuzzy sphere model [4, 5]. The results serve as reference system to investigate the swelling behavior of colloids in the polymer matrix. Blends of linear PMMA and deuterated PMMA colloids were prepared according to different preparation methods in order to conduct SANS-experiments. The scattering curves of blends with low cross-linked colloids indicated a narrow particle distribution and the scattering curves of blends with highly cross-linked colloids displayed an aggregation of respective colloids. The suppression of the aggregation in case of the blends with low cross-linking density was attributed to the penetration of the colloids by linear chains and

thereby inducing a swelling of the outer colloid surface, which was identified by the fits with the fuzzy sphere form factor.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	II
Kurzfassung.....	IV
Abstract.....	VI
Inhaltsverzeichnis	VIII
1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit.....	1
2 Kolloide in Lösung.....	4
2.1 Kolloide	4
2.2 Synthese von Kolloiden	5
2.3 Quellverhalten von vernetzten Kolloiden in Lösung	6
2.4 Der Depletion-Effekt in Polymer-Kolloid Lösungen	7
3 Charakterisierung von Kolloiden durch Streuexperimente.....	10
3.1 Einleitung.....	10
3.2 Statische Streuexperimente.....	11
3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	14
3.4 Kombinierte statische und dynamische Lichtstreuung	19
3.5 Kleinwinkelstreuexperimente an Kolloiden in Lösung und im Blend.....	19
4 Ergebnisse und Diskussion	21
4.1 Synthese und Charakterisierung von Kolloiden mit definierter Partikelgröße und Quellbarkeit	21
4.1.1 Untersuchung der Partikelgröße in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter	22
4.1.2 Variation des Vernetzergehaltes	24
4.1.3 Maßstabsübertragung der Kolloidsynthese.....	30
4.1.4 Modifizierung von Kolloiden für SAXS-Experimente.....	31
4.1.5 Zusammenfassung	36
4.2 In-situ Fiber-optische quasi-elastische Lichtstreu-experimente (FO-QELS) an konzentrierten Kolloid-Lösungen	38
4.2.1 Einleitung.....	38
4.2.2 Diffusionsvorgänge in Kolloiddispersionen	40
4.2.3 Prüfung der korrekten Funktionsweise der selbstgebauten FO-QELS-Anlage	42
4.2.3.1 Bestimmung von D_0 der Kolloidpartikel.....	42
4.2.3.2 FO-QELS-Messungen an konzentrierten Lösungen der Modellpartikel	44
4.2.4 Voruntersuchungen für die Durchführung von In-situ-FO-QELS-Experimenten	48
4.2.5 Ergebnisse der In-situ-FO-QELS-Experimente.....	49
4.2.6 Zusammenfassung	55
4.3 Neutronenstreuexperimente an deuterierten Kolloiden in Lösung.....	56

4.3.1	Einleitung.....	56
4.3.2	Synthese und Charakterisierung der deuterierten Kolloide	57
4.3.3	Ergebnisse der SANS-Experimente in Wasser	63
4.3.3.1	SANS-Experimente an den in Wasser gelösten Kolloiden	63
4.3.3.2	Abschätzung einer Verschmierungsfunktion für die KWS-3	67
4.3.3.3	Modellierung und Auswertung der in Wasser durchgeführten SANS-Experimente	71
4.3.4	Ergebnisse der SANS-Experimente in THF	73
4.3.5	Zusammenfassung	76
4.4	Neutronenstreuexperimente an deuterierten Kolloiden im Blend	78
4.4.1	Einleitung.....	78
4.4.2	Charakterisierung des Matrixmaterials	78
4.4.3	Präparationsmethoden zur Darstellung von Blends.....	80
4.4.4	Ergebnisse der SANS-Experimente an Blends mit deuterierten Kolloiden	81
4.4.5	SANS-Experimente an Blends mit hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden	85
4.4.5.1	Einleitung	85
4.4.5.2	Vorversuche für die SANS-Untersuchung von Blends aus hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden.....	87
4.4.5.3	Auswertung der SANS-Experimente an Blends mit hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden.....	89
4.4.6	Optische Transmissionsmessungen an unterschiedlich gealterten Polymer-Kolloid-Lösungen im Vergleich zu SANS-Experimenten an Blends aus entsprechenden Präkursorlösungen.....	93
4.4.7	SANS-Experimente zur Untersuchung des Einfluss der Polymermatrix auf die Verteilung der deuterierten Kolloide im Blend	95
4.4.8	Zusammenfassung	98
5	Zusammenfassung und Ausblick	101
6	Experimenteller Teil	103
6.1	Instrumentelle Analytik und Chemikalien	103
6.1.1	Geräte.....	103
6.1.2	Chemikalien	105
6.2	Synthese der Kolloide	106
6.2.1	Synthese der hydrogenierten Kolloide.....	106
6.2.2	Synthese der modifizierten Kolloide	109
6.2.3	Synthese der deuterierten Kolloide.....	112
6.3	Statische und dynamische Lichtstreuung.....	112
6.3.1	Lichtstreuapparat	112
6.3.2	Probepvorbereitung.....	114
6.4	FO-QELS	115
6.4.1	Aufbau der Anlage.....	115
6.4.2	Vorbereitung und Durchführung von Referenzexperimenten	116

6.4.3	Durchführung von in-situ-Messungen	116
6.4.4	Probenahme für die Charakterisierung nach der Polymerisation	117
6.5	Neutronenstreuexperimente	117
6.5.1	Aufbau der KWS-3	117
6.5.2	Präparation der Proben.....	118
6.5.3	Durchführung von Messungen und Datenreduktion.....	120
6.5.4	Berechnung der Streuintensität eines oktaedrischen Kern-Schale-Partikels mit sphärischen Kern und oktaedrischer Oberfläche	124
7	Anhang.....	126
7.1	Literaturverzeichnis	126
7.2	Verwendete Abkürzungen und Symbole	131
7.3	Sonstige Messdaten.....	134
7.3.1	REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der modifizierten Kolloide	134
7.3.2	Ausgewählte REM-Aufnahmen der deuterierten Kolloide	136
	Lebenslauf	139
	Eidesstattliche Erklärung	141

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Heutzutage sind Polymere als Werkstoff bei Bauteilen von Automobilen, Luftfahrt oder Elektroindustrie nicht mehr weg zu denken. Gegenüber metallischen und keramischen Werkstoffen sind Polymere gut formbar, weisen ein geringes Gewicht auf, sind wiederverwertbar und durch Wahl des entsprechenden Kunststoffes sind die (mechanischen) Eigenschaften sehr variabel einstellbar. Technische Kunststoffe werden meist mit verschiedenen mikroskopischen Teilchen gefüllt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Beispiele hierfür sind Glasfasern oder Talkum [6]. Der resultierende Werkstoff wird als Komposit bezeichnet. Nachteilig ist jedoch, dass meist große Mengen des Additivs eingesetzt werden müssen, um die gewünschte Wirkung zu erhalten. Durch Kojima et. al. wurde erstmals am Beispiel von Poly(amid) festgestellt, dass durch Einsatz von anorganischen Schichtmineralien (Montmorillonit), welche eine Größe von < 100 nm aufwiesen, eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Polymers nachweisbar war [7]. Außerdem konnte die Einsatzmenge an Additiv aufgrund der großen Oberfläche des Nanopartikels verringert werden. Der entstandene Werkstoff wird aufgrund der Größe des Additivs als Nanokomposit bezeichnet [8]. Nach dieser Entdeckung wurde durch verschiedene andere Arbeiten gezeigt, dass nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die elektrischen und optischen Eigenschaften verbessert werden können und eine Verringerung der Entflammbarkeit möglich ist [9-13]. Um die eben genannten Eigenschaften von Polymeren zu verbessern, muss der nanoskalige Füllstoff homogen in der Polymermatrix verteilt werden. Um eine Phasenseparation des Füllstoffs innerhalb der Polymermatrix zu verhindern, kann entweder der Füllstoff mit linearen Polymerketten modifiziert werden oder durch reaktive Moleküle dotiert werden, welche an die linearen Polymerketten binden können.

Für die Ableitung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Nanopartikel sind neben der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften auch morphologische Untersuchungen notwendig. Hierfür eignen sich besonders NMR- und SANS-Experimente.

Antonietti et al. hat Komposite auf Basis von linearem Polystyrol und vernetzten Polystyrol-Kolloiden aus Lösung mit anschließender Gefriertrocknung hergestellt [14]. Anschließend wurden diese Komposite durch NMR-Experimente charakterisiert und dabei wurde deutlich, dass die linearen Polymerketten in das niedrig vernetzte Mikrogel eindringen können und eine gute Verteilung des Mikrogels vorliegt.

Durch Papon et al. wurde am Beispiel modifizierter Silicapartikel mit SANS-Experimenten gezeigt, dass eine homogene Verteilung der Partikel in der PMMA-Polymermatrix möglich ist, wenn die Silicapartikel vor der Polymerisation von MMA mit reaktiven Gruppen ausgestattet werden. Andernfalls konnte eine Phasenseparation der resultierenden Komposite beobachtet werden [15].

In einer Arbeit von Mackay et al. wurde anhand von SANS-Experimenten dargelegt, dass eine gute Verteilung der vernetzten, kugelförmigen Partikel in der Polymermatrix möglich ist [16]. Als Voraussetzung für die gute Verteilung der Partikel wurde das Größenverhältnis des organischen Partikels und der Polymerkette ermittelt, welches kleiner als ≤ 1 sein muss. Im Fall, dass das Verhältnis ≥ 1 war, konnte eine Phasenseparation beobachtet werden.

Ein anderer Ansatz wurde durch Lindenblatt et al. beschrieben [17-19]. Hierbei wurden lineare Polymerketten auf harte Kolloide mit unterschiedlicher Pflropfungsdichte und Molmasse der linearen Kette an das Kolloid angebunden oder Blockcopolymere aus Styrol und Butadien mit unterschiedlicher Molmasse verwendet. Anschließend wurden diese Kolloide in die entsprechende Polymermatrix eingebracht und durch Rasterelektronenmikroskopie, rheologische und SANS-Experimente untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Kolloid-Partikel, welche eine gleiche oder höhere Molmasse der gepfropften Kette bzw. des zweiten Blocks in Bezug auf die Molmasse der linearen Polymer aufwiesen, gut in der jeweiligen Polymermatrix verteilt werden konnten. Außerdem konnte eine Quellung der Nanopartikel nachgewiesen, welche von der Molmasse der aufgepfropften Ketten bzw. des zweiten Blocks abhängig war.

Die Grundidee der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von deuterierten vernetzten PMMA-Kolloiden und deren Verteilung in einer linearen PMMA-Matrix. Durch die Verwendung von chemisch fast identischen Polymerketten und der entsprechenden Kolloide wird ein einfaches System generiert, welches Zugang zu grundlegenden Informationen über die Struktur des Füllstoffs in der Polymermatrix eines ansonsten komplexen Systems ermöglicht. Durch den Einsatz von deuterierten Kolloiden wird die Durchführung von SANS-Experimenten ermöglicht, wodurch die Verteilung und Größe der deuterierten Kolloide innerhalb der Blends direkt untersucht werden kann. Durch die SANS-Experimente an den Blends aus deuterierten Kolloiden und linearen Polymerketten sollte untersucht werden, ob es möglich ist, vernetzte Kolloide in der Polymermatrix gut zu verteilen, welchen Einfluss der Vernetzungsgrad auf die Verteilung des Kolloides

innerhalb des Blends hat, und ob die Präparationsmethode des Blends einen Einfluss auf die Kolloidverteilung ausübt.

Um diese Fragestellungen beantworten zu können werden zuerst die idealen Bedingungen für die Synthese von Kolloiden mit definierter Partikelgröße anhand der SLS/DLS-Ergebnisse abgeleitet. Außerdem wird auf Experimente eingegangen bei dem die eingesetzte Vernetzermenge zur Einstellung des Quellverhaltens variiert wurde, da das Quellverhalten der entsprechenden Kolloide essentiell für die späteren Untersuchungen an den Blends ist. Ausgehend von den ausgearbeiteten Synthesebedingungen wird die Maßstabsübertragung auf unterschiedliche Reaktionsvolumina mit bis zu $V = 4 \text{ l}$ eingegangen, da auch mechanische Untersuchungen an den Kolloid-Polymer-Blends in weiterführenden Experimenten durchgeführt werden sollten. Außerdem werden die Ergebnisse der Modifizierung von hydrogenierten Kolloiden vorgestellt, da prinzipiell auch Kleinwinkelröntgenstreuexperimente (SAXS) für die Strukturuntersuchungen an den Blends geeignet sind. Für die Beurteilung der Qualität von unterschiedlichen Kolloidansätzen hinsichtlich der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung wurde eine fiber-optische, quasi-elastische Lichtstreuanlage (FO-QELS) aufgebaut und die FO-QELS-Anlage zur in-situ Untersuchung des Partikelgrößenwachstums verwendet. Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden die SANS-Experimente an Blends aus deuterierten Kolloiden vorgestellt. Hierfür war eine detaillierte Analyse der selbsthergestellten deuterierten Kolloide durch kombinierte SLS/DLS-Experimente nötig. Diese Experimente werden für die Bestimmung des Quellverhaltens und der Ermittlung der Größenverteilung der deuterierten Kolloide genutzt. Aufbauend von Lichtstreuexperimenten werden die SANS-Experimente in Wasser und THF vorgestellt, welche durch die Guinier-Auswertung und Fits mit unterschiedlichen Modellformfaktoren komplettiert werden. Für die anschließenden SANS-Experimente an Blends mit deuterierten Kolloiden werden unterschiedliche Probepreparationsmethoden vorgestellt. Über verschiedene SANS-Experimente an den Blends wird der Einfluss des Quellverhaltens und der Partikelgröße auf die resultierende Kolloidverteilung im Blend diskutiert. Hierzu wurde der Streukurvenverlauf näher betrachtet und die experimentellen Daten mit verschiedenen Formfaktoren modelliert.

2 Kolloide in Lösung

2.1 Kolloide

Der Begriff Kolloid stammt aus den griechischen und kann als „Leimähnlich“ übersetzt werden. Heutzutage werden Kolloide jedoch als Teilchen oder Tröpfchen aufgefasst, welche in einer flüssigen oder gasförmigen Phase dispergiert sind. Die Größe des Kolloides liegt typischerweise im Bereich von 100 nm bis 1000 nm. In der vorliegenden Arbeit waren jedoch ausschließlich polymerbasierte vernetzte Kolloide von Interesse [1]. Eine Übersicht möglicher organischer Kolloide ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

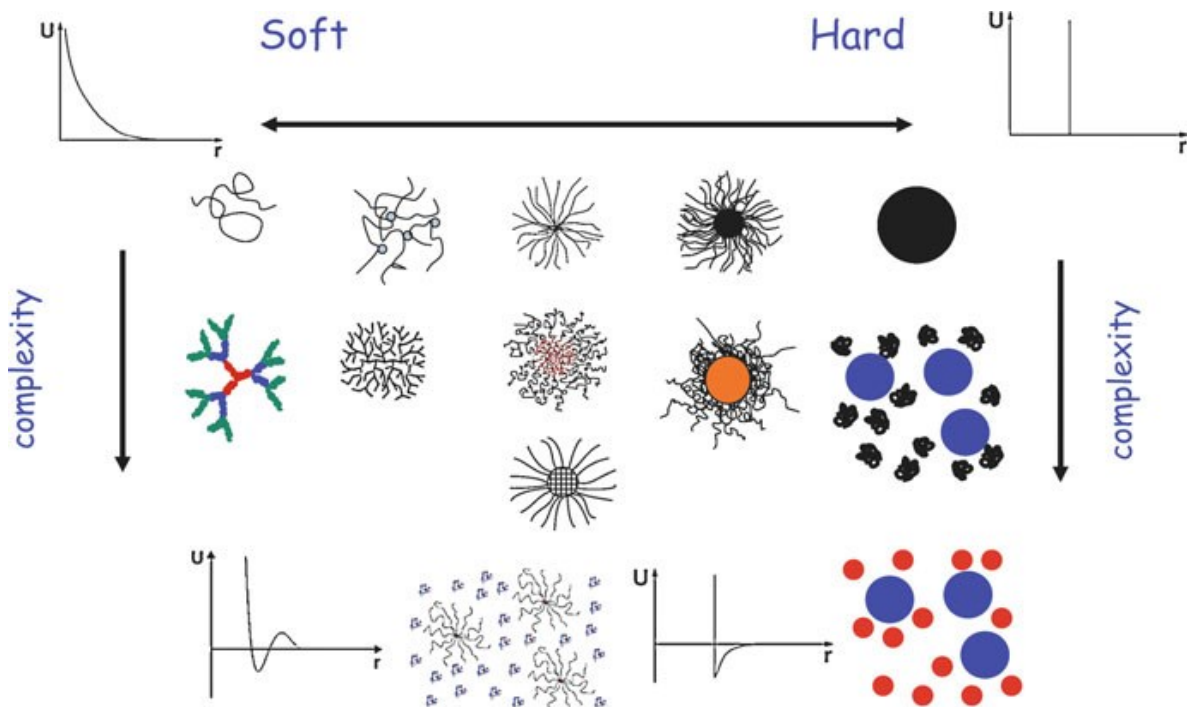


Abb. 2-1: Auftragung unterschiedlich aufgebauter Kolloide in Abhängigkeit des Wechselwirkungspotentials und der Komplexität: Erste Reihe: Lineares Polymer, vernetztes Polymer/Mikrogel, Sternpolymer, hartes Kolloidpartikel mit aufgepfropften Polymerketten, hochvernetztes Kolloid („hard sphere“); zweite Reihe: Verzweigtes Polymer, Dendrimer, Blockcopolymer, hochvernetztes Partikel mit kollabierten aufgepfropften Polymerketten, Mischung aus hochvernetzten Kolloiden und linearen Polymerketten; dritte Reihe: Gemisch aus Sternpolymeren und linearen Polymerketten; Gemisch aus zwei unterschiedlich großen hochvernetzten Kolloiden [1]. (Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Springer Science and Business Media)

2.2 Synthese von Kolloiden

Da für die vorliegende Arbeit Blends aus Kolloiden und Polymeren hergestellt werden sollen, werden für die Mischung beider Komponenten organische Lösemittel benötigt. Würde nun ein nicht vernetztes Kolloid verwendet werden, so löste sich dieses jedoch in dem organischen Lösungsmittel auf. Aus diesem Grund werden für die vorliegende Arbeit nur Kolloide verwendet, welche vernetzt sind. Diese Kolloide werden auch als Mikrogele bezeichnet. Sie bilden im gequollenen Zustand eine Netzwerkstruktur aus und weisen eine Größe von 100 nm bis 1000 nm auf [20,21].

Im Rahmen der Arbeit sollte die Quellbarkeit des vernetzten Kolloides so eingestellt werden, dass bei der späteren Präparation von Blends die linearen Polymerketten in das vernetzte Kolloid eindringen können. Die Vernetzung der Mikrogele wurde durch eine kovalente chemische Vernetzung erzielt. Folgende Techniken können hierzu verwendet werden: Die Emulsionspolymerisation [22,23], die anionische Copolymerisation [24], die Vernetzung von benachbarten Polymerketten [25].

Bei der Emulsionspolymerisation kann unterschieden werden, ob ein Emulgator verwendet wird (konventionelle Emulsionspolymerisation) oder kein Emulgator für die Polymerisation genutzt wird. Die letztere Polymerisationstechnik wird als emulgatorfreie Emulsionspolymerisation („sufactant-free emulsion polymerisation“ (SFRP)) bezeichnet [26]. Durch beide Methoden können kolloidale Partikel mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung hergestellt werden. Die konventionelle Emulsionspolymerisation weist jedoch den Nachteil auf, dass der Emulgator nach der erfolgten Polymerisation abgetrennt werden muss und dies meist nicht vollständig gelingt. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung der Modellkolloide in der vorliegenden Arbeit die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation verwendet. Für eine Vielzahl von Monomeren, wie zum Beispiel Styrol [26], Methylmethacrylat (MMA) [2] oder *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) [27] wurde die SFRP-Technik bereits eingesetzt. Daneben ist auch die Copolymerisation zur Herstellung von modifizierten Kolloiden möglich [28-30].

Bei der SFRP-Technik erfolgt die Polymerisation in Wasser. Ein Initiator, wie zum Beispiel Kaliumperoxodisulfat, wird für den Start der Polymerisation benötigt. Im ersten Schritt zerfällt der Initiator in zwei Radikale. Die Radikale reagieren im nächsten Schritt mit den Monomeren und bilden Oligomere, welche als Emulgator fungieren. Daraufhin bilden mehrere Oligomere Nukleationskeime aus, welche so lange aggregieren bis ein stabiles Kolloid ausgebildet wird. Das Kolloid wächst solange bis die gesamte

Monomermenge verbraucht ist. Bei der Synthese von Kolloiden werden meist Vernetzer eingesetzt. Die Menge des zugesetzten Vernetzers und dessen Copolymerisationsparameter bestimmen das Quellverhalten in organischen Lösungsmitteln. Im Fall des Systems aus MMA und dem Vernetzer Ethylenglycoldimethacrylat (EGMA) polymerisiert das EGMA kinetisch bedingt vor dem Monomer MMA. Dies wird in Abbildung 2-2 durch eine Farbabstufung des finalen Kolloides verdeutlicht. Aufgrund des ionischen Initiators sind die Kolloide nach außen mit Sulfatgruppen dekoriert, welche das Kolloid in Wasser durch eine Hydrathülle stabilisieren.

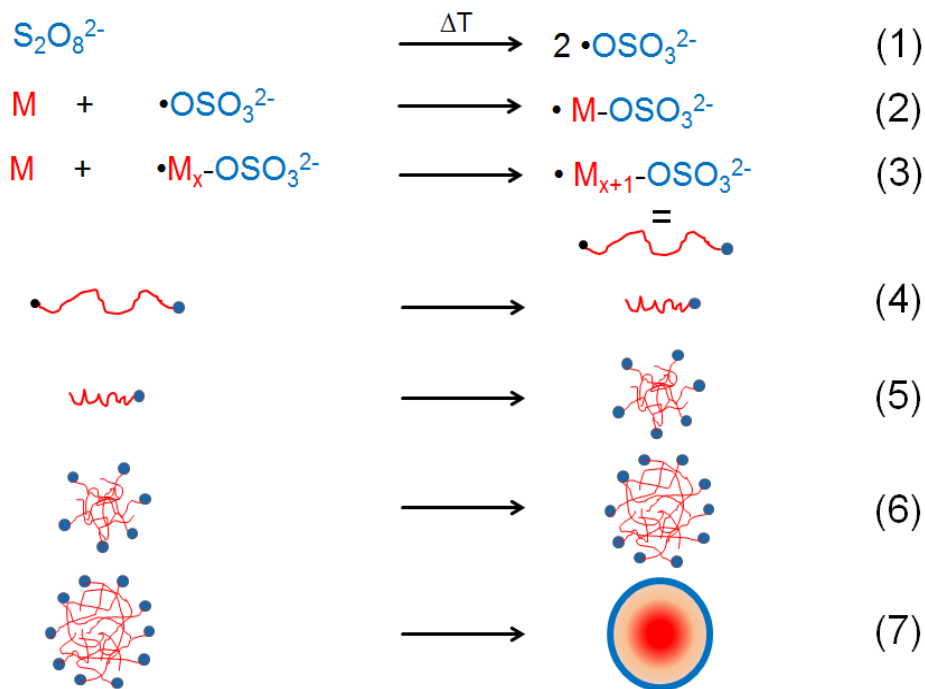


Abb. 2-2: Mechanismus der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation: (1) Thermischer Zerfall des Initiators, (2) Start der radikalischen Polymerisation, (3) Kettenwachstum, (4) Bildung von Oligomeren die als Emulgator fungieren (5) Bildung eines Nukleationskeims, (6) Koagulation von mehreren Nukleationskeimen und (7) Bildung eines stabilen Kolloides das nach außen negativ geladen ist [20].

2.3 Quellverhalten von vernetzten Kolloiden in Lösung

In Abhängigkeit des chemischen Aufbaus können verschiedene Parameter einen Einfluss auf die Gestalt des Kolloides ausüben. Diese Parameter sind zum Beispiel die Qualität des Lösemittels, die Temperatur, die Ionenstärke des umgebenden Mediums, die elektrische Feldstärke und der pH-Wert [21,31]. Mit diesen Einflussfaktoren kann eine Quellung/Kollabierung oder Umorientierung von Segmenten induziert werden. Beispielfhaft ist dies in Abbildung 2-2 für die Quellung eines Kolloides dargestellt.

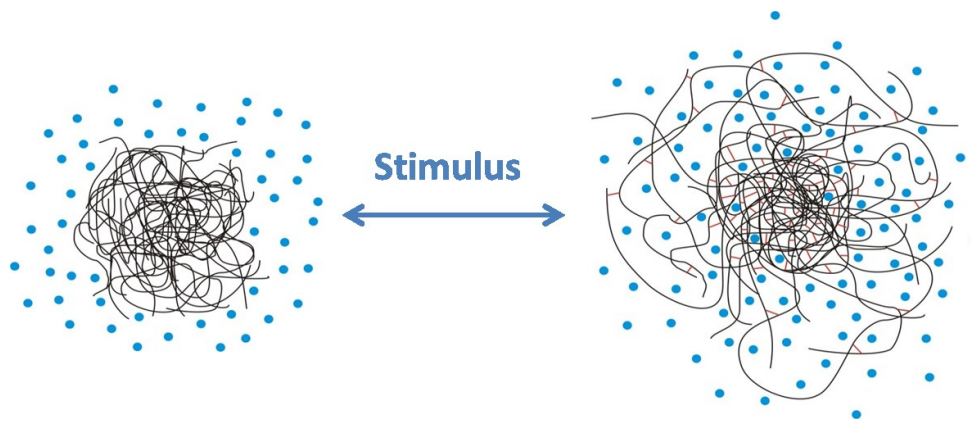


Abb. 2-2: Einwirkung eines Stimulus auf ein Mikrogel, welcher eine Quellung des Partikels auslöst. Bei dem dargestellten Beispiel wird das entsprechende Kolloid durch ein gutes Lösemittel aufgequollen.

Für die vorliegende Arbeit war ausschließlich der Fall von Interesse, bei dem das vernetzte Kolloid durch eine Änderung des Lösungsmittels aufgequollen wird. Hierbei dringt das entsprechende Lösemittel in das Kolloid ein, wodurch sich das Volumen des Kolloides erhöht. Die Quellung kann mit dem Quellungsfaktor S bewertet werden und ist folgenderweise definiert [32]:

$$S = \frac{V_{\text{gequollen}}}{V_{\text{kollabiert}}} \quad (2-1)$$

Bei Werten von $S \approx 1$ liegt das Kolloid als kompaktes Partikel in Lösung vor und bei Werten, welche deutlich größer als 1 sind, ist das Kolloid durch das Lösungsmittel aufgequollen. Für Kolloide, welche nach der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation hergestellt werden, ist Wasser ein schlechtes Lösemittel. Aus diesem Grund liegen die Kolloide in Wasser kollabiert als kompakte Partikel vor. Werden nun die gleichen Kolloide in ein „gutes“ Lösemittel, wie THF, Chloroform oder Benzol, gegeben, erfolgt eine Quellung der Kolloide. Der Grad der Quellung wird maßgeblich durch die bei Synthese zugesetzte Vernetzermenge beeinflusst.

2.4 Der Depletion-Effekt in Polymer-Kolloid Lösungen

Für die Darstellung von Blends aus unterschiedlich vernetzten Kolloiden und linearen Polymerketten gibt es prinzipiell zwei Vorgehensweisen: a) Entfernung des Lösemittels aus Lösungen von Polymer-Kolloid-Gemischen und b) Extrusion der festen Kolloide mit den linearen Polymeren. Für die Darstellung von Blends wurde nur die erste Methode gewählt, da bei dem Extrusionsprozess viele verschiedene Parameter einen Einfluss auf die

Verteilung der Kolloide innerhalb der Polymermatrix ausüben können. Aus diesem Grund eignet sich die Darstellung von Blends aus Lösungen von Polymer-Kolloid-Gemischen besonders, da angenommen werden kann, dass homogene Mischungen beider Komponenten realisiert werden.

Sowohl das Kolloid als auch die linearen Polymerketten müssen für die Herstellung der Blends aus Lösung sich gleichermaßen im entsprechenden Lösemittel lösen. Bei der Mischung von Kolloiden und linearen (nicht-adsorbierenden) Polymerketten kann in organischen Lösungsmitteln eine „Verdrängung“ von linearen Polymerketten durch harte, sphärische Kolloide erfolgen, was als Depletion bezeichnet wird [33, 34]. Diese Verdrängung kann auf einen polymerinduzierten osmotischen Druck zurückgeführt werden. Hierbei üben die linearen Polymerketten einen osmotischen Druck auf die sich nähernden Partikel aus. Wenn sich nun die Oberflächen zweier Kolloide näher als der Gyrationradius des Polymers kommen, wird eine „Verdrängungs“-Region zwischen den zwei Partikeln gebildet (siehe Abbildung 2-3). Die Depletion ist abhängig von dem Gyrationradius der linearen Polymerkette ($R_{g,p}$), dem Radius des (sphärischen) Partikels R_c und der Polymerkonzentration [35]. Hierbei muss weiterhin unterschieden werden, ob die einzelnen Polymere verdünnt ($c < c^*$) vorliegen oder sich die linearen Polymerketten oberhalb der Überlappungskonzentration c^* überlappen [35]. Die Überlappungskonzentration ist folgenderweise definiert:

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi R_g^2 N_A} \quad (2-2)$$

mit M_w dem Gewichtsmittel der Molmasse und der Avogadro-Konstante N_A . Die Depletion führt zu einem Ungleichgewicht des osmotischen Drucks und damit zu einer Netto-Anziehung der Kolloide untereinander. Je nach Stärke der Anziehung kann es zu einer Aggregation bzw. kompletten Phasenseparation der Kolloide und des Polymers führen.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden Systeme aus linearem PMMA, PMMA-Kolloid und einem organischem Lösemittel für die Darstellung von Blends verwendet. Im Fall des Lösungsmittels THF ergibt sich bei einer Molmasse des linearen Polymers von ca. $M_w = 100.000$ g/mol und einem Gyrationradius von $R_g = 10$ nm eine Überlappungskonzentration von $c^* \approx 33$ g/l.

Da die im Kapitel 4.4 vorgestellten Blends aus Kolloid-Polymer-Gemischen im Konzentrationsbereich von $c > c^*$ präpariert wurden („semi-dilute“) und der Gyrationradius des linearen Polymers deutlich kleiner war als der Gyrationradius der

Kolloide, kann laut Chatterjee und Schweizer bei diesen Parametern ein normierter zweiter Virialkoeffizient A_2^* im Bereich von $0 \leq A_2^* \leq 1$ angenommen werden [36a, 36b]. Bei diesen Bedingungen ist die Netzbogenlänge der Polymere kleiner als der Radius des Kolloides. Dies resultiert nach Chatterjee und Schweizer in einer Abstoßung der Partikel untereinander und einer Unterdrückung des Depletion-Effekts. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Chatterjee und Schweizer wurden von Louis et. al und Tuinier et al. negative Werte des normierten Virialkoeffizienten und damit ein Depletion-Effekt auch bei hohen Polymerkonzentrationen festgestellt [36c, 36d]. Aufgrund dieser gegensätzlichen Ergebnisse ist derzeit noch offen, ob sich Polymer-Kolloid-Lösungen mit hohen Polymerkonzentrationen besser für die Darstellung von Blends eignen als dies verdünnte Polymer-Kolloid-Lösungen tun.

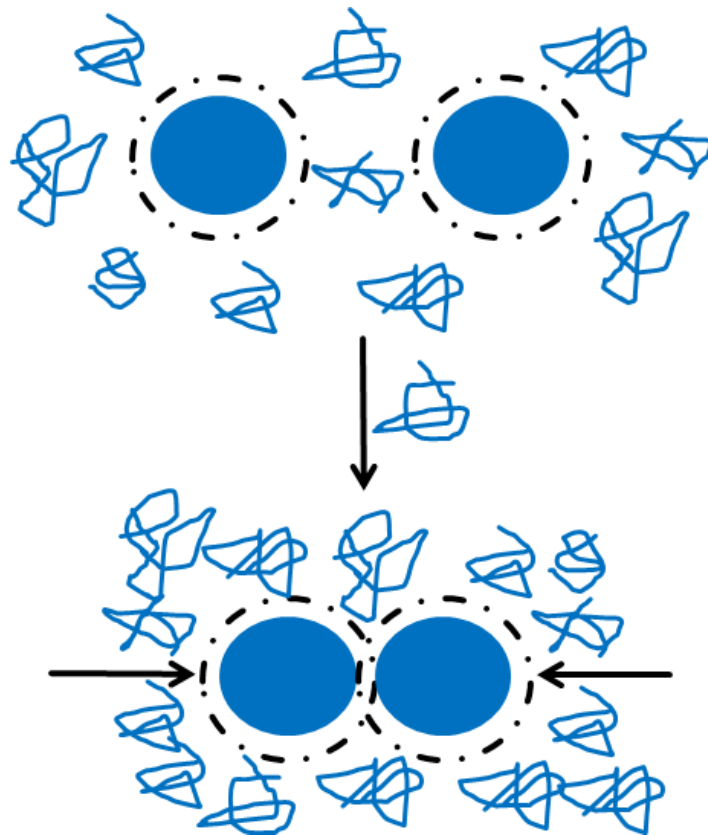


Abb. 2-3: Schematische Darstellung von zwei kugelförmigen Kolloiden in einer Polymerlösung mit nicht-adsorbierenden linearen Polymerketten. Die Verdrängungszone ist mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Der auf attraktive Wechselwirkungen zurückführende Depletion-Effekt kann erst wirksam werden, wenn sich die Verdrängungszonen beider Kolloide überlappen (unteres Bild). Durch die Annäherung der Kolloide entsteht eine Verdrängung von linearen Ketten in der Überlappungszone, welche zu einem Ungleichgewicht des osmotischen Druckes führt, und damit eine Netto-Anziehung der Kolloide bewirkt [34,37].

3 Charakterisierung von Kolloiden durch Streuexperimente

3.1 Einleitung

Zur Charakterisierung von Kolloiden und Polymeren eignen sich besonders statische und dynamische Streuexperimente, da über Streuexperimente die Größe, die Gestalt und die Größenverteilung von Kolloiden zugänglich gemacht werden können [38]. Allgemein besteht ein Streuexperiment aus einer Quelle, einer Probe und einem Detektor (Abb.3-1).

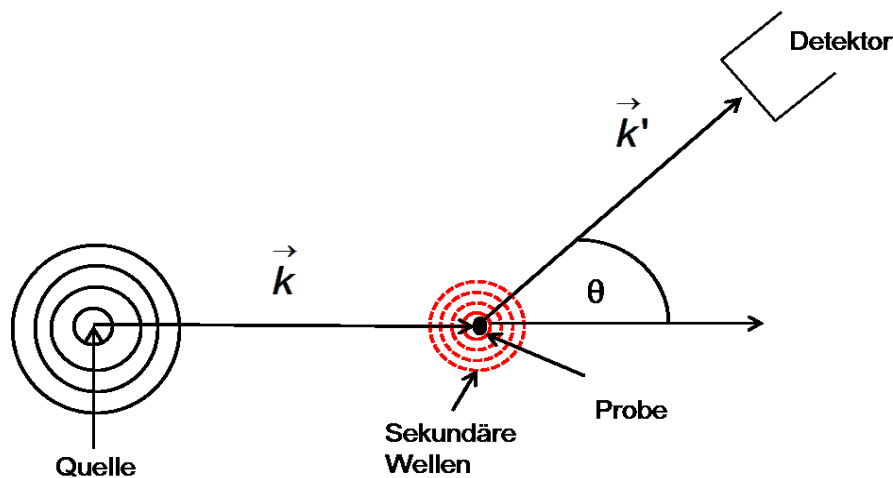


Abb. 3-1: Prinzipieller Aufbau eines Streuexperimentes

Aus der Quelle werden elektromagnetische Wellen oder Neutronenwellen mit einer definierten Wellenlänge emittiert. Diese Wellen werden am Polymer oder Kolloid elastisch bzw. quasielastisch gestreut und in alle Raumrichtungen emittiert. Die von der Probe so gestreute Strahlung wird nach einem bestimmten Abstand und Winkel auf einem Detektor als gemessene Intensität registriert.

Bei elastischen Prozessen wird angenommen, dass sich der Betrag des Wellenvektors beim Übergang von k auf k' nicht ändert. Der Wellenvektor ist abhängig von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung.

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3-1)$$

Die am Detektor registrierte Intensität I wird als Funktion des Streuvektors q dargestellt, welcher sich aus der Differenz von den Vektoren k' und k ergibt und nach folgender Gleichung berechnet werden kann.

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\Theta}{2} \quad (3-2)$$

In Gleichung 3-2 sind λ die Wellenlänge der Quelle und Θ der Beobachtungswinkel. Die Auswertung der erhaltenen Streudaten erfolgt bei kugelförmigen Partikeln nach der folgenden Gleichung:

$$I(q) = c \cdot M \cdot K \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (3-3)$$

Hierbei sind c die Konzentration des Polymers in g/l, M die Molmasse, K der Kontrastfaktor, $P(q)$ der Formfaktor und $S(q)$ der Strukturfaktor. Aus dem Formfaktor können Informationen über die Form des streuenden Moleküls, wie Kugel, Stäbchen oder Knäul, abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu ergeben sich aus dem Strukturfaktor Aussagen über interpartikuläre Wechselwirkungen der Partikel. Je nach Aufbau und Art der eingesetzten Strahlung variieren der Aufbau der Messeinrichtung und der auflösbare q -Bereich. Im Folgenden werden die statische Lichtstreuung (SLS), die dynamische Lichtstreuung (DLS) und Kleinwinkelstreuexperimente zur Charakterisierung von Kolloiden vorgestellt.

3.2 Statische Streuexperimente

Neben der Gelpermeationschromatographie (GPC) ist die statische Lichtstreuung eines der wichtigsten Standardverfahren, um die gewichtsgemittelte Molmasse M_w von Polymeren zu untersuchen. Des Weiteren kann der Trägheitsradius R_g und der zweite Virialkoeffizient A_2 bestimmt werden. Ausführlich werden die theoretischen Grundlagen zum Beispiel im Lehrbuch von Chu beschrieben [39]. In den nachfolgenden Betrachtungen sind die wichtigsten Gleichungen zur Bestimmung der oben genannten Größen dargestellt. Als Ausgangspunkt hierfür dient die Zimm-Gleichung [40].

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\Theta} = \frac{1}{M_w} + A_2 \cdot c \quad (3-4)$$

Hierbei ist ΔR_Θ das Rayleigh-Verhältnis und M_w die gewichtsmittlere molare Masse des Kolloides/Polymers. Das Rayleigh-Verhältnis stellt die Netto-Streuung dar, welche nur von den zu untersuchenden Polymeren resultiert. Die Berechnung erfolgt für jeden Beobachtungswinkel Θ aus den Streuintensitäten von Standard (St), Lösemittel (LM) und Polymerlösung (Lsg).

$$\Delta R_\Theta = R_{St} \cdot \frac{r(\Theta)_{Lsg} - r(\Theta)_{LM}}{r(\Theta)_{St}} \quad (3-5)$$

Das Rayleigh-Verhältnis beinhaltet eine Normierung auf die Primärstreuintensität, auf das Streuvolumen und auf den quadrierten Abstand zum Detektor. Der Kontrastfaktor K ist nach folgender Gleichung definiert[Chu]:

$$K = \frac{4 \pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \cdot \left(n_0 \cdot \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (3-6)$$

In Gleichung 3-6 ist λ_0 die Wellenlänge des Lasers im Vakuum, n_0 der Brechungsindex des Lösemittels und dn/dc das Brechungsindexinkrement (Streukontrast des Polymers in Lösung). Das Brechungsindexinkrement gibt an, wie sich der Brechungsindex bei Zugabe von Polymer ändert.

Für Partikel, welche kleiner als $\lambda/20$ sind, liegen praktisch punktförmige Partikel entsprechend einem Streuzentrum vor und Gleichung 3-4 ist gültig. Im Fall von vernetzten Kolloiden gilt diese Annahme nicht mehr, da mehrere Streuzentren pro Makromolekül vorhanden sind. Die von den Streuzentren ausgehenden Wellen können konstruktiv oder destruktiv interferieren. Im Fall von Partikeln, welche größer $\lambda/20$ sind, treten destruktive Interferenzen auf. Diese Prozesse führen zu einer winkelabhängigen Abschwächung der Intensität. Nach DEBYE kann dies durch Einführung des Formfaktors $P(q)$ berücksichtigt werden [41]. Neben dem Formfaktor muss auch der Strukturfaktor $S(q)$ in die Betrachtung mit einbezogen werden. Dieser ist dann proportional 1, wenn mit verdünnten Lösungen gearbeitet wird, da in diesem Konzentrationsbereich angenommen werden kann, dass keine interpartikulären Wechselwirkungen auftreten. Aus dem Formfaktor können Informationen über die Gestalt von Molekülen in Lösung erhalten werden, da die Abnahme der Streuintensität für verschiedene Geometrien, wie Knäuel, Kugel oder Stäbchen charakteristisch ist.

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\Theta} = \frac{1}{M P(q)} + A_2 \cdot c \quad (3-7)$$

Der Formfaktor kann aus dem Verhältnis von Streuintensität ΔR_Θ und gegen die auf $\Theta = 0$ extrapolierte Streuintensität $\Delta R_{\Theta=0}$ berechnet werden.

$$P(q) = \frac{\Delta R_\Theta}{\Delta R_{\Theta=0}} \quad (3-8)$$

Von der Form des zu untersuchenden Partikels unabhängig ist der Anfangsbereich des Formfaktors. Dieser kann durch eine Reihenentwicklung beschrieben werden. Wenn diese nach dem zweiten Term abgebrochen wird, kann das Trägheitsradienquadrat R_g^2 wie folgt ermittelt werden:

$$P(q) \approx 1 - \frac{R_g^2}{3} \cdot q^2 \quad (3-9)$$

Das Quadrat des Trägheitsradius R_g^2 kann aus der Mittelung der Abstandsquadrate r_i^2 von dem jeweiligen Kettensegment i zum Molekülschwerpunkt berechnet werden, wobei das Molekül N Kettensegmente aufweist.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle \quad (3-10)$$

Wenn das Produkt aus R_g^2 und q^2 kleiner 1 ist, kann die folgende Vereinfachung mit $(x = -1/3 \cdot (R_g^2 \cdot q^2))$ für den Formfaktor angewendet werden.

$$\frac{1}{1-x} \approx 1+x \quad (3-11)$$

Nach Verwendung der Vereinfachung für den Gyrationradius (Gleichung 3-9), Einsetzen in Gleichung 3-7 und Ausklammern der Molmasse M wird die finale Zimm-Gleichung erhalten.

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{R_g^2}{3M} \cdot q^2 + A_2 \cdot c \quad (3-12)$$

Da Polymere meist nicht monodispers vorliegen, sondern eine Molmassenverteilung vorhanden ist, muss dies berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird das Gewichtsmittel der molaren Masse eingeführt:

$$\frac{\Delta R}{K c} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta R_i}{K \sum_{i=1}^n c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot M_i}{K \sum_{i=1}^n c_i} = M_w \quad (3-13)$$

Sowohl das mittlere Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g \rangle_z^2$ und als auch der mittlere Formfaktor $P(q)$ stellen z-gemittelte Werte dar.

$$\langle R_g \rangle_z^2 = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot M_i^2 \cdot \langle R_g \rangle_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \quad (3-14)$$

$$P_z(q) = \frac{\sum_{i=1}^i N_i \cdot M_i^2 \cdot \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_{i=1}^i N_i \cdot M_i^2} \quad (3-15)$$

In Gleichung 3-14 und 3-15 stellt N_i die Zahl der Polymere mit der Länge i dar.

Zur Vereinfachung wird jedoch der Ausdruck R_g^2 für das Quadrat des z-gemittelten Gyrationradius weiter verwendet.

Ein zum Zimm-Verfahren alternativer Ansatz für die Auswertung von statischen Lichtstreuexperimenten wurde von Guinier entwickelt [54]. Dieser zeigte, dass der Formfaktor $P(q)$ für kompakte Strukturen bei kleinen q -Werten nach folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$\Delta R_\Theta = \Delta R_{\Theta=0} \cdot e^{\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot R_g^2} \quad (3-16)$$

Für die Auswertung wird $\ln(\Delta R_\Theta)$ gegen q^2 aufgetragen. Aus dem Anstieg der Gerade kann nun das z-mittlere Quadrat des Trägheitsradius direkt berechnet werden. Anwendbar ist dieser Ansatz im Bereich $q \cdot R_g < 2$. Für die Untersuchung der Kolloide durch statische Lichtstreuexperimente wurde ausschließlich die Auswertemethode nach Guinier verwendet. Im Gegensatz dazu wurden die gewichtsgemittelte Molmasse M_w und der Gyrationradius bei den linearen PMMA über die Zimm-Auswertung ermittelt.

3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung bei der die am Detektor gemessene Streuintensität $I(t)$ gemittelt wird, werden bei dynamischen Lichtstreuuntersuchungen die zeitabhängigen Fluktuationen der am Detektor registrierten Intensität betrachtet. Je nach Aufbau der verwendeten Lichtstreuanlage werden zwei Arten der Detektion unterschieden: die homodyne und heterodyne Detektion. Bei DLS-Experimenten aus der Feld-Zeit-Autokorrelation $g^{(1)}(\tau)$ der Diffusionskoeffizient D berechnet und daraus der hydrodynamische Radius R_h abgeleitet. Zusätzlich können Aussagen über die Polydispersität der untersuchten Probe getroffen werden. Für die Beschreibung der nachfolgenden theoretischen Grundlagen wurde das Buch zur dynamischen Lichtstreuung von Berne und Pecora und Arbeiten von Horn und Wiese, Willemse und Bremer genutzt [3, 43-45].

Die Fluktuationen des elektrischen Feldes, welche am Detektor als eine um einen Mittelwert schwankende Intensität $I(t)$ registriert werden, resultieren aus der Brown'schen Molekularbewegung der zu untersuchenden Partikel, die sich in der Lösung hin oder weg vom Detektor bewegen.

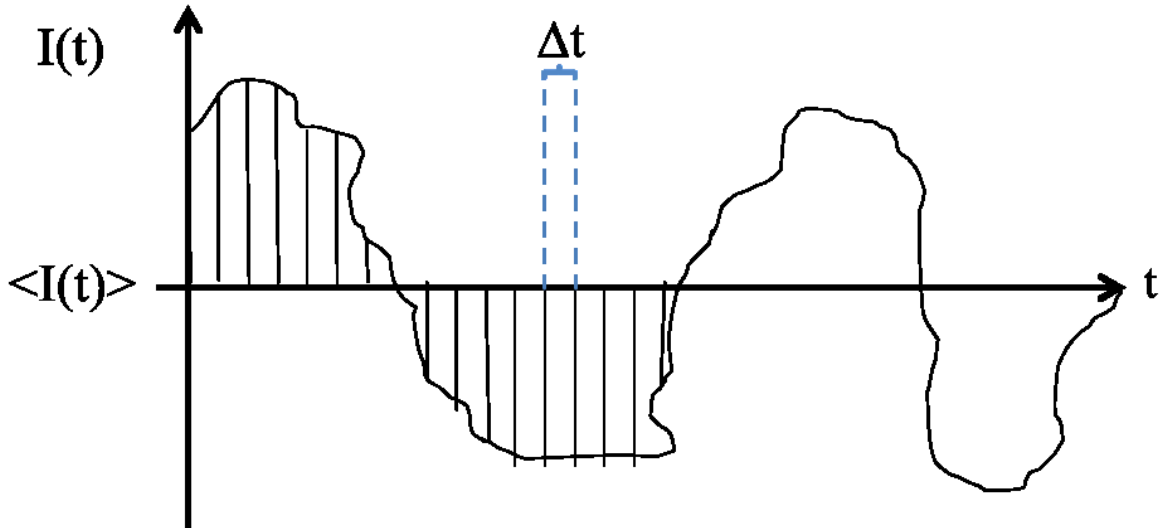


Abb. 3-2: Darstellung der Fluktuationen der Streuintensität $I(t)$ um die gemittelte Streuintensität $\langle I(t) \rangle$. Bei dynamischen Lichtstreuemessungen wird die Intensität in diskrete Zeitintervalle Δt unterteilt.

Die zeitabhängige Änderung lässt sich mathematisch durch Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktionen $G^{(2)}(q, \tau)$ beschreiben. Für die Berechnung muss die gesamte Messzeit t_g in N Intervalle mit der Zeitdauer Δt unterteilt werden.

$$t_g = N \cdot \Delta t \quad (3-17)$$

Um einen Prozess untersuchen zu können, muss dieses Zeitintervall sehr viel kleiner sein als der ablaufende Prozess. Für die Berechnung der Intensitäts-Zeit-Korrelation wird die Verzögerungszeit τ eingeführt.

$$\tau = n \cdot \Delta t \quad (3-18)$$

Die Verzögerungszeit wird verwendet, um Intensitäten zweier Zeitintervalle Δt zeitlich voneinander zu trennen und miteinander zu korrelieren. Die Korrelation erfolgt von 1 bis zu einer endlichen Zahl N , welche durch das Messprogramm vorgegeben ist. So werden die Intensitäten der gleichen Verzögerungszeit über die gesamte Messzeit korreliert. Nun muss das Produkt durch die Anzahl der Intervalle N mit $\tau/\Delta t \approx n$ geteilt werden. Daraus erhält man den gemittelten Wert. Nachdem man dies für jedes τ durchgeführt hat, ergibt sich folgender Ausdruck.

$$\langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N I(t_i, q) I(q, t_i + \tau) \quad (3-19)$$

Da die gesamte Messzeit t_g wesentlich größer als das Zeitintervall Δt ist, kann von der Summe auf das Integral übergegangen werden.

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{t_g \rightarrow \infty} \frac{1}{t_g} \int_0^{t_g} I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (3-20)$$

Die Intensität steht zu jedem Zeitpunkt in Zusammenhang mit dem Quadrat des elektrischen Feldes $E(t)^2$. Je nachdem, welcher Aufbau der Lichtstreuanlage zur Messung der Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion verwendet wird, setzt sich das elektrische Feld zum Zeitpunkt t aus unterschiedlichen Anteilen zweier Komponenten zusammen.

$$E(t) = E_S(t) + E_L(t) \quad (3-21)$$

Hierbei stellt $E_S(t)$ das elektrische Feld, das von streuenden Partikeln stammt und E_L das elektrische Feld, welches von dem Laser herrührt, dar. Außerdem gilt

$$I(t) \approx E(t)^2 = \langle (E_S(t) + E_L(t)) (E_S^*(t) + E_L^*(t)) \rangle \quad (3-22)$$

Allgemein kann die normierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ und die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ nach den folgenden Gleichungen berechnet werden

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E_S(t)^* (E_S(t + \tau)) \rangle}{\langle E^2 \rangle} \quad (3-23)$$

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)^* (I(t + \tau)) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3-24)$$

Gleichung 3-25 gibt einen Zusammenhang der normierten Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ mit der normierten der Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ an [43,46].

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + 2 \frac{I_L I_S}{(I_L + I_S)^2} K |g^{(1)}(\tau)| + \frac{I_S^2}{(I_L + I_S)^2} K |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (3-25)$$

In Gleichung 3-25 stellt K einen geräteabhängigen Parameter dar. Für den Fall dass die Intensität I_L des lokalen Oszillators im Vergleich zur gestreuten Intensität I_S vernachlässigbar ist, reduziert sich Gleichung 3-26 zum homodyn Fall.

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{I_S^2}{(I_L + I_S)^2} f_2 |g^{(1)}(\tau)|^2 \cong 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (3-26)$$

Gleichung 3-23 wird auch als Siegert-Gleichung bezeichnet. Die Konstante β stellt die Amplitude der Autokorrelationsfunktion dar und ist ein Maß für die Qualität der Autokorrelationsfunktion. Hierbei muss beachtet werden, dass die Siegert-Relation nicht mehr gültig ist, wenn das Messsignal Anteile vom Laserlicht enthält.

Im entgegengesetzten Fall, bei dem die Intensität des lokalen Oszillators sehr groß im Vergleich zu der Intensität der Probe ist, erhält man einen Ausdruck für den reinen heterodyn Fall.

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + 2 \frac{I_L I_S}{(I_L + I_S)^2} f_1 |g^{(1)}(\tau)| \cong 1 + 2 \frac{I_S}{I_L} f_1 |g^{(1)}(\tau)| \quad (3-27)$$

Die heterodyne Detektion hat den Vorteil, dass die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion direkt berechnet werden kann. Die Messung gestaltet sich jedoch schwierig, da das Signal des Lasers um mehrere Größenordnungen höher ist als das Signal der Probe. Zusätzlich muss immer eine konstante Laserleistung gewährleistet sein. Aus diesen Gründen arbeiten die meisten kommerziellen DLS-Anlagen nach dem Prinzip der homodynen Detektion.

Im Fall von monodispersen Polymeren/Partikeln kann die Feld-Zeit-Korrelations-Funktion $g_1(\tau)$ mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden.

$$g_1(\tau) = \exp [-\Gamma \cdot \tau] \quad (3-28)$$

Die Zeitkonstante (reziproke Abklingzeit) Γ setzt sich aus dem Quadrat des Streuvektors und dem translatorischen Diffusionskoeffizienten zusammen.

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (3-29)$$

Für polydisperse Proben muss Gleichung 3-29 angepasst werden. Dazu muss ein Wichtungsfaktor γ_i bei der Summe eingeführt werden. Dabei werden alle Fraktionen i mit $0 \leq i \leq n$ berücksichtigt, wobei n die Zahl der Fraktionen darstellt. In der Integralschreibweise geht der Wichtungsfaktor in die Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$ über.

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \cdot \exp [-\Gamma \cdot \tau] d\Gamma \quad (3-30)$$

$$g_1(\tau) = \sum_{i=0}^n \gamma_i \exp [-\Gamma \cdot \tau] \quad (3-31)$$

Der translatorische Diffusionskoeffizient kann durch Auftragung von $\ln(g_1(\tau))$ gegen τ ermittelt werden. Der Anstieg der Tangente bei $\tau = 0$ entspricht dem gesuchten Diffusionskoeffizienten. Bei endlichen Konzentrationen werden apparente Messwerte $\langle D \rangle_z$ erhalten, ähnlich wie bei der Bestimmung des Gewichtsmittels der molaren Masse (SLS).

Für die Bewertung der dynamischen Lichtstreudaten von Kolloiden wurden die Messdaten über die Kumulanten-Methode nach Koppel [47] oder die CONTIN-Analyse nach Provencher ausgewertet [48].

Bei der Kumulanten-Methode wird die logarithmierte Form der normierten Feld-Zeit-Korrelationsfunktion-Funktion $g_1(\tau)$ in einer Reihe entwickelt und nach dem zweiten Glied abgebrochen:

$$\ln [\beta g_1(\tau)] = \text{const} - K_1 \cdot \tau + \frac{K_2}{2!} \cdot \tau^2 \quad (3-32)$$

Aus dem ersten Kumulanten K_1 kann der apparente Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle_z$ berechnet werden.

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle = \langle D \rangle_z \cdot q^2 \quad (3-33)$$

Der zweite Kumulante ist wie folgt definiert:

$$K_2 = \mu_2 = \langle D^2 \rangle_z - \langle D \rangle_z^2 \quad (3-34)$$

Aus den ersten beiden Kumulanten kann die normierte Varianz des Diffusionskoeffizienten var_z bestimmt werden, welche ein Maß für die Polydispersität der jeweiligen Probe darstellt.

$$\text{var}_z = \frac{K_2}{K_1^2} = \frac{\mu_2}{\langle \Gamma \rangle^2} = \frac{\langle D^2 \rangle_z - \langle D \rangle_z^2}{\langle D \rangle_z^2} \quad (3-35)$$

Oft wird die durch dynamische Lichtstreuung ermittelte Varianz mit dem Polydispersitätsindex (PDI) verglichen, welche nach der folgenden Gleichung berechnet wird.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3-36)$$

Beide Ausdrücke können, wie später gezeigt wird, ineinander überführt werden.

Analog zur Zimm-Auswertung der SLS-Daten können die apparenten Diffusionskoeffizienten gegen $q^2 = 0$ und gegen $c = 0$ extrapoliert werden, um den z-gemittelten translatorischen Diffusionskoeffizienten D_0 zu erhalten.

$$\langle D \rangle_z(q^2, c) = D_0 (1 + k_D \cdot c + C \cdot R_g^2 q^2) \quad (3-37)$$

In Gleichung 3-37 ist C eine dimensionslose Konstante und k_D ein Parameter, welcher vom Wechselwirkungsparameter A_2 , von der gewichtsgemittelten molaren Masse M_w , von einem konzentrationsabhängigen Reibungsfaktor k_f und dem partiellen Volumen V_P der Partikel abhängig ist.

$$k_D = 2 A_2 M_w - k_f - V_P \quad (3-38)$$

Aus dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D_0 kann über die Stokes-Einstein-Gleichung der hydrodynamische Radius R_h berechnet werden [50].

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \eta D_0} \quad (3-39)$$

Hierbei sind k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und η die Viskosität des Lösemittels.

Neben der Kumulanten-Auswertung wurde die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten auch über die CONTIN-Analyse nach Provencher durchgeführt [48]. Für den mathematischen Anpassungsprozess wird die Siegert-Relation (Gleichung 3-23) umgestellt und die Intensitätskorrelationsfunktion modelliert.

$$g_2(\tau) - 1 = \beta [g_1(\tau)^2] = \left(\int_{\Gamma_{\min}}^{\Gamma_{\max}} e^{-\Gamma\tau} G(\Gamma) d\Gamma \right)^2 \quad (3-40)$$

Als Ergebnis der CONTIN-Analyse wird eine Verteilungsfunktion der Relaxationszeit $1/\Gamma$ oder des hydrodynamischen Radius R_h erhalten.

Für die Charakterisierung der synthetisierten Kolloide wurden die hydrodynamischen Radien ausschließlich durch den Kumulanten-Fit zweiter Ordnung ausgewertet. Bei den fiber-optischen, quasi-elastischen Lichtstreuexperimenten (FO-QELS), welche in Kapitel 4.2 betrachtet werden, erfolgte die Auswertung der Experimente hauptsächlich durch die CONTIN-Analyse.

3.4 Kombinierte statische und dynamische Lichtstreuung

Aus der Division des Gyrationradius aus der statischen Lichtstreuung und des hydrodynamischen Radius aus der dynamischen Lichtstreuung lässt sich der struktursensitive Parameter ρ bestimmen.

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (3-41)$$

Anhand des struktursensitiven Parameters lassen sich Aussagen über die Gestalt der zu untersuchenden Polymere treffen. So sollte ρ den Wert 0,77 im Fall einer Kugel annehmen und bei einem Polymerknäuel zwischen 1,3 und 1,8 sein [50-53]. Bei Mikrogelen kann eine Änderung des struktursensitiven Faktors von ca. 0,3 im gequollenen hin zu 0,77 im kollabierten Zustand erwartet werden [32].

3.5 Kleinwinkelstreuexperimente an Kolloiden in Lösung und im Blend

Durch kombinierte statische und dynamische Lichtstreuexperimente können die globalen Dimensionen von Kolloiden in Lösung charakterisiert werden. Für Experimente an konzentrierten Lösungen sind Lichtstreuexperimente nicht geeignet, da Mehrfachstreuung

auftritt bzw. das Messverfahren wegen des Streukontrastes oder des zugänglichen q -Bereichs nicht geeignet ist.

Aufgrund dieser instrumentellen Einschränkungen in der Lichtstreuung ist die Durchführung von Kleinwinkelstreuexperimenten notwendig. Hierbei stellt die Strahlenquelle entweder ein Röntgenstrahl („small angle x-ray scattering“ (SAXS) oder ein Neutronenstrahl („small angle neutron scattering“, SANS) dar [38]. Für SAXS-Experimente sollten die Kolloide mit einer geeigneten Atomsorte dotiert werden, da der Kontrast auf der Differenz der Elektronendichte der einzelnen Komponenten beruht. Im Gegensatz dazu ist der Streukontrast bei SANS-Experimenten von den Kernen der am Streuprozess beteiligten Atome abhängig, wobei Isotope des gleichen Atoms einen unterschiedlichen Kontrast aufweisen können. Dies ist besonders bei den Isotopen des Wasserstoffs ausgeprägt. Hierbei ist die Streulänge b , welche ein Maß für den Kontrast analog zum dn/dc bei der SLS darstellt, bei Wasserstoff $b = -0,374 \cdot 10^{-12}$ cm und bei Deuterium $b = 0,667 \cdot 10^{-12}$ cm [54]. Für SANS-Experimente an organischen Kolloiden in Lösung bzw. im Blend kann dieser Kontrastunterschied ausgenutzt werden.

Für die im Kapitel 4.3 und 4.4 vorgestellten SANS-Experimente wurden deuterierte Kolloide in hydrogeniertem Lösemittel bzw. in der hydrogenierten Polymermatrix untersucht, da hierdurch nur geringe Mengen an der deuterierten Spezies erforderlich sind. Der Aufbau der verwendeten Kleinwinkelstreuanlage, die Durchführung der SANS-Experimente und die Datenreduktion wird in Kapitel 6.5 vorgestellt. Die Messergebnisse aus SLS- und SANS-Experimenten können anhand des Gyrationradius direkt verglichen werden (Gleichung 3-16), wobei bei SANS-Experimenten nicht das Rayleigh-Verhältnis ΔR sondern der absolute differentielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ herangezogen wird. Des Weiteren können durch SANS-Experimente Informationen über die Kolloidverteilung und die Partikelform anhand des Streukurvenverlaufs abgeleitet werden. Für die Auswertung der SANS-Experimente können unterschiedliche Modell-Formfaktoren zur Modellierung von Streukurven genutzt werden. Die Anwendung von entsprechenden Modellformfaktoren werden im Kapitel 4.3 am Beispiel der SANS-Experimente, welche an den in Wasser gelösten Kolloiden durchgeführt wurden, vorgestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Charakterisierung von Kolloiden mit definierter Partikelgröße und Quellbarkeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit Methylmethacrylat vernetzte Kolloide über die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation dargestellt. In Abbildung 4-1 ist die Polymerisation von Methylmethacrylat und Ethylenglycoldimethacrylat (EGMA) als vereinfachtes Schema dargestellt. Wie in Abbildung 2-2 vorgestellt wurde, liegen die PMMA-Kolloide nach der Synthese als kugelförmige Partikel vor, welche an der Partikeloberfläche durch Sulfat-Gruppen des Initiators stabilisiert sind. Zusätzlich ist das Kolloid durch einen Gradienten der Vernetzungsdichte charakterisiert bei dem der Kern eine hohe Vernetzungsdichte aufweist, welche nach Außen abnimmt [56].

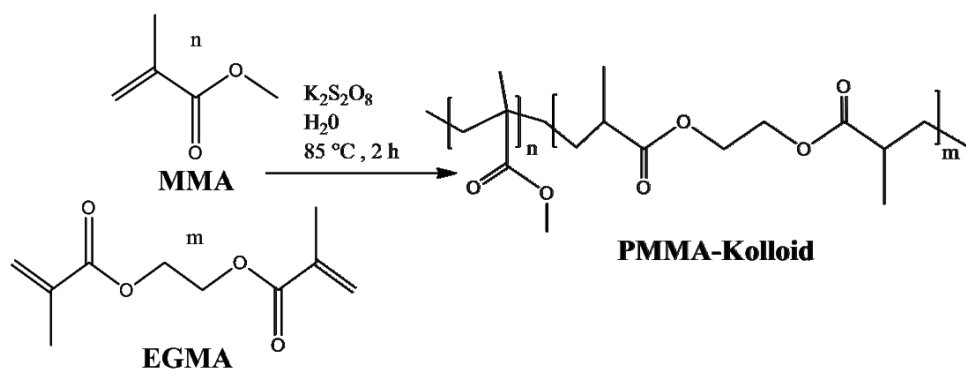


Abb. 4-1: Vereinfachtes Schema der Synthese von vernetzten PMMA-Kolloiden [2].

Als Prozessparameter zur Einstellung der Kolloidgröße werden in Kap. 4.1.1 die Reaktionstemperatur, die Konzentration des Monomers MMA und die Konzentration des Initiators variiert. In Kapitel 4.1.2 wird der Einfluss des Vernetzergehaltes auf das Quellverhalten diskutiert und in Kapitel 4.1.3 auf die Maßstabsübertragung der Herstellung von Kolloiden eingegangen. Im Kapitel 4.1.4 werden Versuche zur Synthese von modifizierten Kolloiden für mögliche SAXS-Experimente vorgestellt.

4.1.1 Untersuchung der Partikelgröße in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung der verschiedenen Prozessparameter wurde eine PMMA-Probe, welche bei einer Reaktionstemperatur von $T = 85 \text{ °C}$ mit einer Konzentration von $c = 0,1 \text{ mol/l MMA}$ und einem Verhältnis von MMA zu Initiator von $1 \text{ mol} : 0,25 \text{ mmol}$ synthetisiert wurde, gewählt. Zur Bestimmung des Einflusses der Reaktionstemperatur, der Monomerkonzentration und der Initiatormenge wurden jeweils zwei Parameter konstant gehalten und der dritte Parameter variiert. Bei allen Ansätzen wurde eine konstante Vernetzermenge von $1,5 \text{ mol-\% EGMA}$ (bezogen auf MMA) eingesetzt.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Partikelgröße zu untersuchen, wurde die Reaktionstemperatur im Bereich von 55 °C bis 85 °C variiert und die resultierenden Proben durch kombinierte dynamische und statische Lichtstreuung in Wasser charakterisiert. Die Ergebnisse der DLS/SLS-Charakterisierung von Kolloiden, welche bei variabler Temperatur hergestellt wurden, sind in Abbildung 4-2 zusammengefasst:

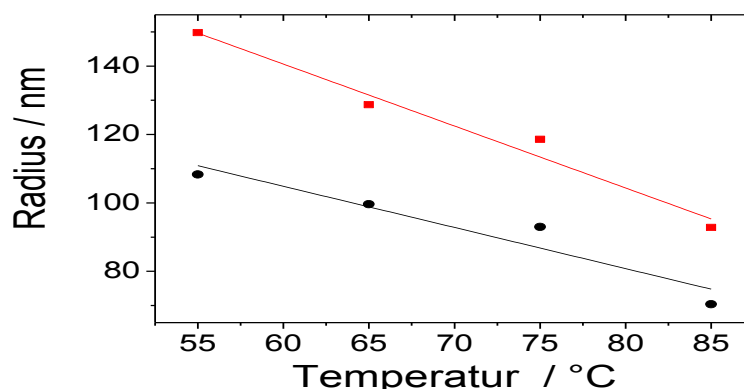


Abb. 4-2: Änderung des Gyrationsradius (●) und des hydrodynamischen Radius (■) in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur mit Auftragung einer linearen Regression für beide Radien.

Aus den Messwerten geht hervor, dass mit steigender Reaktionstemperatur der Gyrationsradius und der hydrodynamische Radius sich verringerten. Durch den verwendeten Versuchsaufbau konnte nicht gewährleistet werden, dass die Temperatur über die gesamte Reaktionszeit konstant war. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur nicht als Parameter für die Einstellung der Partikelgröße gewählt und die weiteren Synthesen ausschließlich bei einer Temperatur von 85 °C durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Kolloidgröße von der eingesetzten Monomerkonzentration wurde innerhalb einer Variationsbreite von 0,1 mol/l bis 0,5 mol/l untersucht. Eine grafische Darstellung der Lichtstreuergebnisse zeigt Abbildung 4-3.

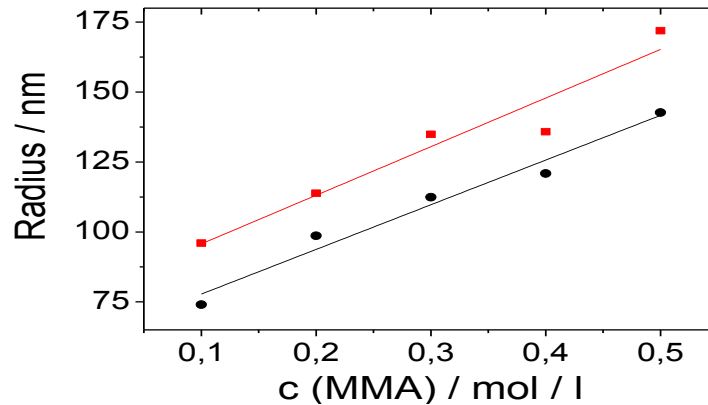


Abb. 4-3: Auftragung der Kolloidgröße aus den SLS/DLS-Untersuchungen bei Variation der Monomerkonzentration. Die Reaktionstemperatur ist $T = 85\text{ °C}$ und die Initiatormenge beträgt 0,25 mol-%: Gyrationsradius (●) und hydrodynamischer Radius (■).

Die Ergebnisse der Lichtstreucharakterisierung zeigen, dass die Kolloidgröße mit steigender Menge an eingesetztem Monomer zunimmt. Außerdem konnten die Ergebnisse gut reproduziert werden. Aus diesem Grund eignet sich die eingesetzte Monomerkonzentration gut für die Einstellung der Partikelgröße.

Alle Proben, bei denen die Monomerkonzentration variiert wurde, sind auch durch ATR-IR-Spektroskopie untersucht worden. Für die IR-Messungen wurde das getrocknete Kolloid auf den ATR-Kristall platziert und der Feststoff direkt charakterisiert. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4-4 im Bereich von 1900 bis 1100 cm^{-1} dargestellt.

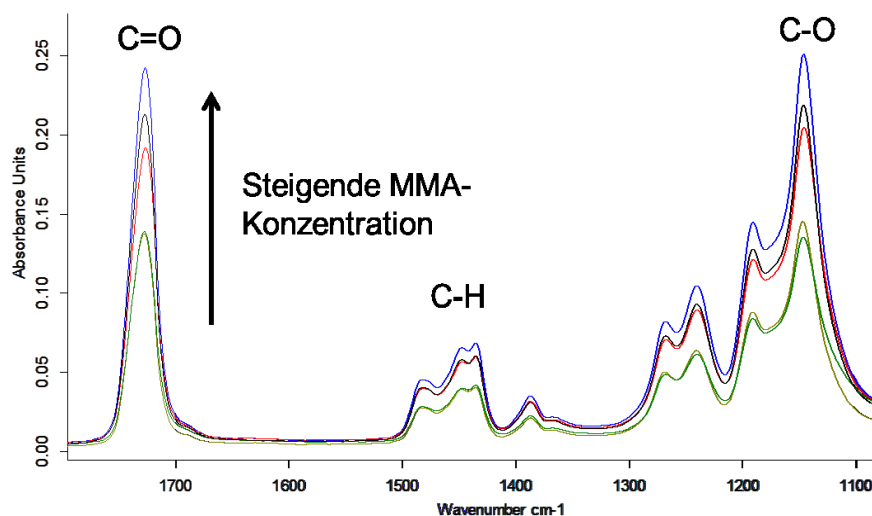


Abb. 4-4: ATR-IR-Untersuchung der Kolloidproben, welche mit unterschiedlichen Mengen an MMA polymerisiert wurden.

Anhand der IR-Untersuchungen wird deutlich, dass die zunehmende Menge an eingesetztem MMA im entstandenen PMMA-Kolloid qualitativ nachgewiesen werden konnte. Das wird besonders an der Ausprägung der Carbonyl-Bande deutlich, welche bei ca. 1785 cm^{-1} auftritt [56].

Der dritte Parameter der untersucht wurde, ist die Menge an zugesetztem Initiator. Die Ergebnisse aus den kombinierten DLS/SLS-Messungen sind in Abbildung 4-5 dargestellt.

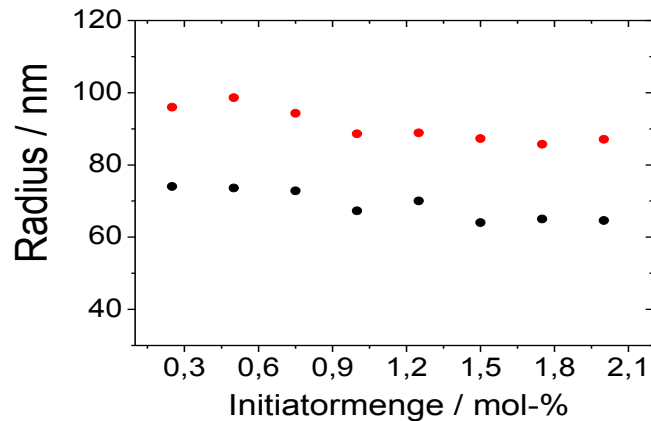


Abb. 4-5: SLS/DLS-Charakterisierung der Kolloide bei Variation der Initiatormenge bei konstanter Monomerkonzentration und 85 °C Reaktionstemperatur: Gyrationradius (●) und hydrodynamischer Radius (●)

Die Ergebnisse der Lichtstreuexperimente zeigen, dass der Gehalt an Initiator einen geringen Einfluss auf die Größe der sich bildenden Kolloidpartikel hat.

Für die weiteren Untersuchungen zur Maßstabsübertragung (Kap. 4.1.3) wurde ausschließlich bei den Synthesebedingungen mit einer Monomerkonzentration von 0,1 bzw. 0,5 mol/l und 85 °C gearbeitet, welche zu Partikeln mit einem Gyrationradius von $R_g = 70\text{ nm}$ und 140 nm in Wasser.

4.1.2 Variation des Vernetzergehaltes

Das Quellverhalten der Kolloide in Lösung stellt eine wichtige Eigenschaft dar, welche vermutlich in der Schmelze mit der Penetrierbarkeit durch lineare Polymere in das Kolloid korreliert. Aus diesem Grund wurde eine Probeserie synthetisiert bei der die Menge an zugesetztem Vernetzer variiert wurde. Anschließend wurden die erhaltenen Proben durch DLS/SLS-Experimente in Wasser und THF charakterisiert. Für PMMA-Kolloide stellt THF ein gutes Lösemittel dar, welches in der Lage ist die Kolloide aufzuquellen. Die Ergebnisse der Lichtstremessungen der Proben sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tab. 4-1: Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die in Wasser und THF charakterisierten Kolloide, welche sich hinsichtlich der bei der Synthese eingesetzten Vernetzermenge unterschieden. Alle Kolloide wurde bei einer Reaktionstemperatur von 85 °C, einer Monomerkonzentration von $c = 0,1 \text{ mol/l MMA}$ und 0,25 mol-% Initiator synthetisiert.

Probe	Messung in H ₂ O			Vernetzer / mol- %	Messung in THF		
	R _g / nm	R _h / nm	ρ		R _g / nm	R _h / nm	ρ
MS 73-1	74,0	96,0	0,77	1,5	77,3	188,3	0,53
MS 12	79,7	99,4	0,80	2,5	85,6	209,9	0,41
MS 14	80,8	105,2	0,77	3,5	91,6	188,5	0,49
MS 17	78,6	99,6	0,79	5,0	82,0	196,3	0,42
MS 30	82,6	104,4	0,79	10,0	99,0	163,5	0,60
MS 31	83,4	104,2	0,80	15,0	102,4	148,8	0,69
MS 52	86,4	105,8	0,82	20,0	101,0	159,7	0,63

In einem guten Lösemittel, wie THF, können Kolloide unterschiedlich stark quellen. Dies hängt beispielsweise von der Vernetzermenge ab, welche bei der Synthese zugesetzt wird. Laut McPhee et al. erfolgt die Polymerisation von Vernetzer und Monomer nicht mit gleicher Geschwindigkeit [57]. So ergeben sich aus der vorliegenden Polymerisation Kolloide mit einem stärker vernetzten Kern und einer weniger vernetzten „Hülle“. Vernetzermoleküle reagieren kinetisch bedingt zuerst. Dieser Sachverhalt zeigt sich besonders bei den hydrodynamischen Radien der Kolloide und dem struktursensitiven Faktor in THF. Mit steigendem Vernetzergehalt im Kolloid nimmt der hydrodynamische Radius in THF ab. Der struktursensitive Faktor variiert dabei von $\rho = 0,41$ bis 0,69. Dies entspricht Werten für den struktursensitiven Faktor, welche für ein inhomogen gequollenes erwartet werden können [32]. Somit können die Ergebnisse aus den SLS/DLS-Daten plausibel erklärt werden. Abweichungen vom erwarteten Quellungsverhalten können von einer ungenauen Einwaage, einen unvollständigen Umsatz des Vernetzers und verschiedenen Nebenreaktionen des Vernetzer, welche in Abbildung 4-6 dargestellt sind, resultieren.

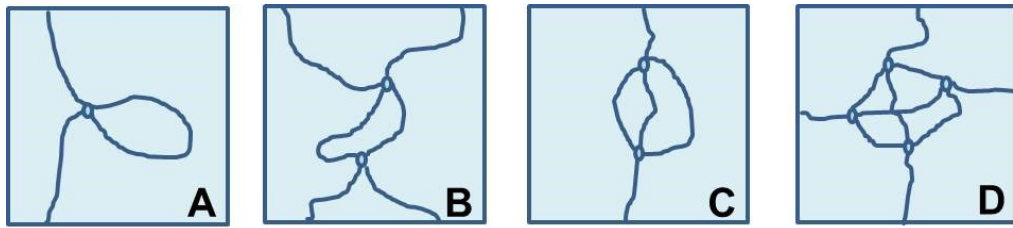


Abb. 4-6: Nebenreaktionen bei der Polymerisation mit EGMA: A) Schleife B) Doppelbindung C) Dreifachbindung und D) separat-verzweigte Untereinheit [58]

Aufgrund dieser möglichen Nebenreaktionen und der kleinen Einwaagen an Vernetzer ist es schwierig einen genauen Wert für das Quellvermögen einzustellen.

Die in Tabelle 4-1 aufgelisteten hydrodynamischen Radien wurden für die Berechnung des Quellungsfaktors S genutzt [32]:

$$S = \frac{V_{\text{gequollen}}}{V_{\text{kollabiert}}} = \left(\frac{R_{h,\text{gequollen}}}{R_{h,\text{kollabiert}}} \right)^3 \quad (4-1)$$

Das Ergebnis der Quellungswerte ist in Abbildung 4-7A gegen die bei der Synthese eingesetzte Vernetzermenge aufgetragen. In der Abbildung 4-7B wird über Festkörper-NMR-Untersuchungen der Umsatz des Vernetzers berücksichtigt, wodurch die Vernetzermenge korrigiert werden konnte. Für beide Abbildung ist zusätzlich ein exponentieller Fit der Messwerte dargestellt.

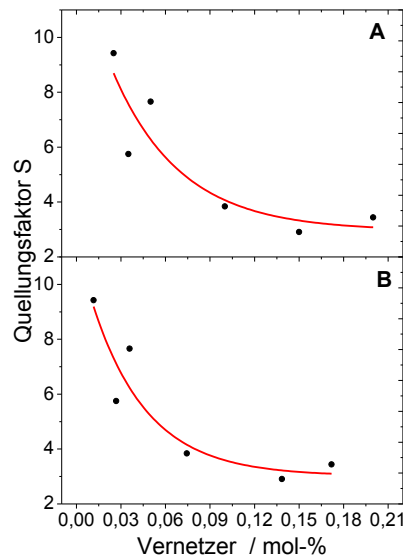


Abb. 4-7: Auftragung des Quellverhaltens (●) gegen die eingesetzte Vernetzermenge mit einer exponentiellen Regression der Messpunkte (—) vor (A) und nach (B) der Korrektur der Vernetzermenge durch Verwendung der CP-MAS- ^{13}C -NMR-Ergebnisse.

Aus Abbildung 4-7A und 4-7B wird deutlich, dass die Synthese von unterschiedlich quellbaren Kolloiden erfolgreich durchgeführt werden konnte. Aufgrund der Unterschiede

im Quellverhalten, welcher besonders bei Proben mit geringen Mengen an zugesetztem Vernetzer auftrat, wurden für die nachfolgenden Untersuchungen der Quellbarkeit in den Blends ausschließlich mit zwei sich stark unterscheidenden Vernetzermengen (1,5 mol-% und 15 mol %- Vernetzer) gearbeitet. Anhand einer linearen Regressionsanalyse der Fits, welche in Abbildung 4-7A und 4-7B dargestellt sind, kann mit dem korrigierten Bestimmtheitsmaß R^2 abgeleitet werden, dass der Fit nach Korrektur mit den CP-MAS- ^{13}C -Festkörper-NMR-Experimenten zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führte [59, 60]. Vor der Korrektur (Abb. 4-7A) betrug der Wert des Bestimmtheitsmaßes $R^2 = 0,69$ und nach der Korrektur (Abb. 4-7B) wurde ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,79$ ermittelt. Trotz dieser Korrektur schwanken die Messpunkte noch immer um dem exponentiellen Fit.

Für die Korrektur der Vernetzermenge wurde die Probenserie mit variablem Vernetzergehalt (0,4-l-Ansätze) sowie drei weitere Proben aus 4-l-Ansätzen durch CP-MAS- ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurde der Peak der CH_2 -Gruppen von EGMA herangezogen. Zum Nachweis der CH_2 -Gruppen von EGMA (Peak 10) wurde eine PMMA-Kolloidprobe ohne Vernetzer als Referenz synthetisiert und als Basis der NMR-Auswertung verwendet. In Abbildung 4-8 sind die NMR-Spektren der Referenz und einer Probe mit 20 mol-% an zugesetztem Vernetzer dargestellt.

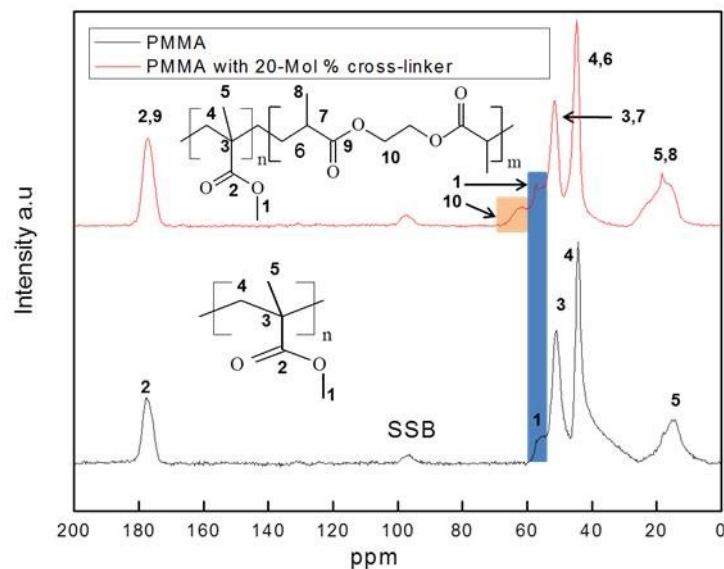


Abb. 4-8: CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektren und Strukturzuordnung an einem vernetzten PMMA-Kolloid (oberes Bild) und einem PMMA-Kolloid ohne Vernetzer als Referenz (unteres Bild). Die blaue Fläche entspricht dem Signal der O-CH_3 -Gruppe und die ockerfarbige Fläche entspricht dem Signal der zwei CH_2 -Gruppen des Vernetzers.

Zur Auswertung wurde das Integral im Bereich von $\delta_{\text{CH}_3} = 59\text{-}53$ ppm von der Methylgruppe des MMA und im Bereich von $\delta_{\text{CH}_2} = 65\text{-}59$ ppm von der CH_2 -Gruppe des EGMA berechnet. Da bei dem Vernetzer EGMA zwei CH_2 -Gruppen enthalten sind, wurde das Verhältnis der Integrale durch den Wert zwei geteilt. Als Ergebnis wurde ein Wert R_x für die in das Kolloid eingebaute Vernetzermenge abgeleitet.

$$R_x = \left(\frac{\text{EGMA}(\delta_{\text{CH}_2} = 65\text{-}59 \text{ ppm})}{2 * \text{MMA}(\delta_{\text{CH}_3} = 59\text{-}53 \text{ ppm})} \right) \quad (4-2)$$

Die berechneten R_x -Werte wurden nachfolgend gegen die eingesetzte Vernetzermenge aufgetragen. Die grafische Auswertung ist in Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 für die 0,4-l-Ansätze und die 4-l-Ansätze abgebildet. Für die Versuche im 0,4-l-Maßstab wurde der Umsatz aus dem Vergleich des experimentell ermittelten Verhältnisses der Integrale R_x und dem theoretischen zu erwartenden Verhältnis $R_{x,\text{th}}$ bei vollständigem Umsatz des Vernetzers abgeleitet und in Tabelle 4-2 aufgelistet. Aufgrund dessen, dass das Quellverhalten nur bei den 0,4-l-Ansätzen untersucht wurde, ist der Umsatz bei den 4-l-Ansätzen nicht berechnet worden.

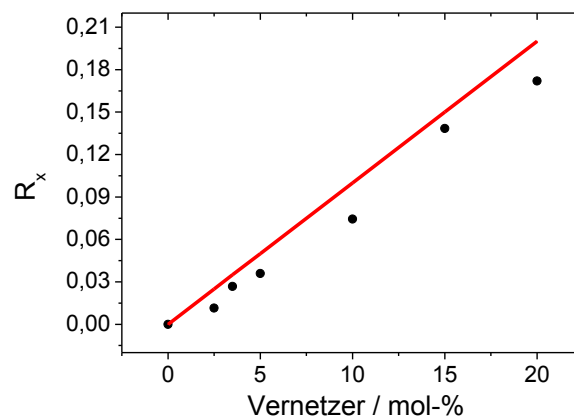


Abb. 4-9: CP-MAS- ^{13}C -NMR-Auswertung der Proben mit einem Ansatzvolumen von 400 ml (●) und der theoretische Verlauf $R_{x,\text{th}}$ (—) bei vollständigem Einbau des Vernetzers.

Tab. 4-2: Resultate der Umsatzberechnung des Vernetzers bei den Ansätzen mit $V = 0,4$ l.

Charge	Vernetzer/ mol-%	$R_x/R_{x,\text{th}}/ \%$
12	2,5	45,9
14	3,5	76,4
17	5,0	71,7
30	10,0	74,4
31	15,0	92,3
52	20,0	86,0

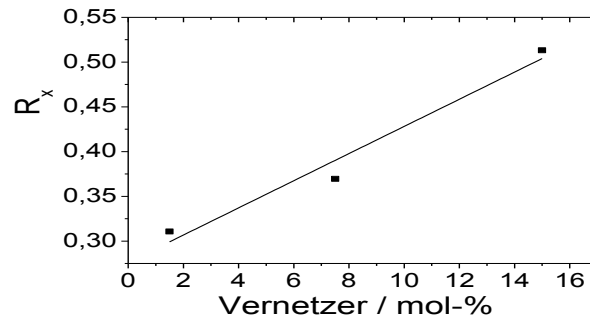


Abb. 4-10: CP-MAS-¹³C-NMR-Auswertung für Proben (■) mit einem Ansatzvolumen von 4 l und linearer Regressionskurve der Messwerte.

Die Festkörper-NMR-Auswertung zeigt deutlich, dass der Nachweis unterschiedlicher Vernetzermengen beider untersuchten Probenserien möglich ist. Bei der NMR-Auswertung ist jedoch zu beachten, dass feste Integrationsgrenzen des Peaks bei $\delta = 58$ ppm verwendet wurden. Dieser Sachverhalt stellt eine Fehlerquelle dar, da sich die Peaks der Methylgruppe vom MMA und die CH₂-Gruppe vom EGMA zum Teil überlappten. Bei Abbildung 4-10 fällt auf, dass die R_x deutlich höher sind im Vergleich zu den in Abbildung 4-9 dargestellten R_x-Werten. Leider gibt es für diese Beobachtung noch keine Erklärung.

Neben der SLS/DLS- und CP-MAS-NMR-Charakterisierung wurden auch ausgewählte Chargen durch ATR-FTIR-Spektroskopie quantitativ untersucht. Dazu wurden die getrockneten Kolloide als Feststoff direkt auf den ATR-Kristall gegeben und anschließend durch IR-Spektroskopie untersucht. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4-11 dargestellt.

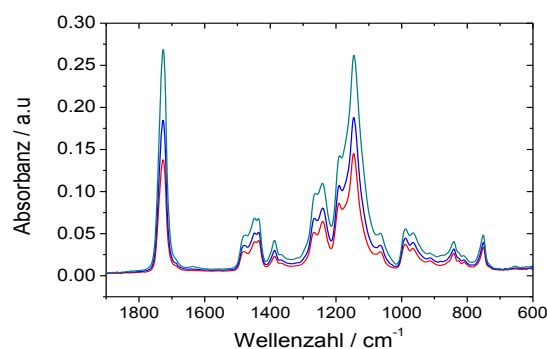


Abb. 4-11: ATR-IR-Charakterisierung von Kolloid-Proben, bei denen unterschiedliche Mengen an Vernetzer (5 mol-% (—), 10 mol-% (—) bzw. 10 mol-% (—)) bei der Synthese eingesetzt wurden.

Die in Abbildung 4-11 dargestellten IR-Spektren zeigen, dass die unterschiedlichen Mengen an eingesetztem Vernetzer qualitativ nachgewiesen werden können. Auf die

Darstellung der Proben, welche weniger als 5 mol-% enthalten wurde verzichtet, da schon bei der Untersuchung der Quellbarkeit größere Schwankungen auftraten.

4.1.3 Maßstabsübertragung der Kolloidsynthese

Um in Kooperation mit Werkstoffingenieuren die Werkstoffeigenschaften von Polymer-Kolloid-Gemischen zu untersuchen wurden größere Mengen an solchen Gemischen benötigt. Es sollten deshalb Kolloide in verschiedenen Ansatzgrößen mit definierter Partikelgröße synthetisiert werden, da für weiterführende mechanische Untersuchungen erhebliche Mengen an Kolloid benötigt werden. Dazu wurden die Synthesebedingungen für die Herstellung von Partikeln mit einem Gyrationradius $R_g = 70$ nm und 140 nm verwendet. In der folgenden Tabelle 4-2 ist dargestellt, dass die Synthese mit Ansätzen von 0,1 l bis 4 l erfolgte. Zur Vereinfachung wurden die Ansätze in drei Gruppen unterteilt. Diese beziehen sich auf die Reaktionsansatzgröße. Für die Variation der Partikelgröße wurde ausschließlich die Monomerkonzentration herangezogen und 0,15 mol-% Initiator bei allen Proben zugesetzt. Zusätzlich wurde die Menge an EGMA variiert. Hierbei wurden 1,5 bzw. 15-mol% bezogen auf die Stoffmenge von MMA eingesetzt. Die Charakterisierung der Rohproben erfolgte durch DLS/SLS in Wasser.

Tab. 4-3: SLS/DLS-Charakterisierung der Proben die bei verschiedenen Ansatzgrößen mit variiertem Konzentration an Monomer und Vernetzermenge hergestellt werden.

Reaktionsvolumen/ ml	c(MMA)/ mol/l	Vernetzer/ mol-%	R_g / nm	R_h / nm	ρ
100	0,1	1,5	74,0	96,4	0,77
100	0,1	15,0	76,5	101,5	0,75
100	0,5	1,5	121,3	143,2	0,85
100	0,5	15,0	145,0	182,8	0,79
400	0,1	1,5	70,3	89,3	0,78
400	0,1	15,0	83,4	104,2	0,80
400	0,5	1,5	128,5	147,2	0,87
400	0,5	15,0	147,5-	187,1-	0,78
4000	0,1	1,5	86,7	112,4	0,77
4000	0,1	15,0	83,5	106,4	0,78
4000	0,5	1,5	142,9	169,01	0,84
4000	0,5	15,0	141,8	166,9	0,84

Die Maßstabsübertragung der Synthese war für die Partikelgrößen bei 1,5 mol-% Vernetzer erfolgreich. Jedoch traten bei den Proben mit 15 mol %-Vernetzer und einer Partikelgröße von 140 nm insbesondere bei den 4-l-Ansätzen Probleme auf. So bildeten sich zum Beispiel feste Aggregate am Rührer und bei mittleren Umdrehungszahlen des Rührer fand Schaumbildung statt.

4.1.4 Modifizierung von Kolloiden für SAXS-Experimente

Wie im Kapitel 3.5 dargelegt wurde, sind für SAXS-Experimente Atome mit hoher Elektronendichte notwendig. Um Kolloide, welche in eine Polymermatrix eingebracht werden sollen, durch SAXS-Experimente untersuchen zu können, müssen die Kolloide durch geeignete Synthesen modifiziert werden. Dazu können entweder Metallionen/Atome oder Gruppen, welche geeignete Atome mit hoher Elektronendichte enthalten, an das Kolloid gebunden werden. Als Strategie für eine solche Modifizierung wurde von einem hydrogenierten, vernetzten PMMA-Kolloid ausgegangen, welches über zwei Reaktionen durch polymeranaloge Synthesen modifiziert wurde [61]. Im ersten Schritt erfolgte die partielle Verseifung von Estergruppen mit Lithiumhydroxid in THF unter milden Reaktionsbedingungen [62] (Abb. 4-12).

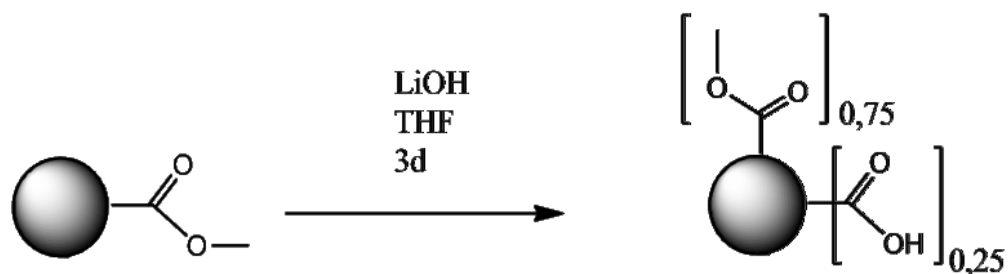


Abb. 4-12: Partielle Verseifung von Methylgruppen eines PMMA-Kolloides [62].

Nach dem mehrfachen Ausfällen des Produktes (Charge 270) erfolgte die Abschätzung der verseiften Estergruppen über CP-MAS-¹³C-Festkörper-NMR-Charakterisierung. Dazu wurde das Integral der Signale im Bereich von $\delta = 65-59$ ppm ($-\text{CH}_3$) und $\delta = 185-170$ ppm ($\text{C}=\text{O}$) berechnet und das Verhältnis der Integrale gebildet. Der Wert des Verhältnisses der Integrale wurde vor und nach der Verseifung berechnet und es konnte eine Verringerung des Verhältnisses der Integrale von ca. 25 % festgestellt werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass ca. 25 % der Estergruppen hydrolysiert wurden. Zusätzlich wurden auch ATR-IR-Spektren und REM-Bilder von Edukt und Produkt aufgenommen (siehe Anhang).

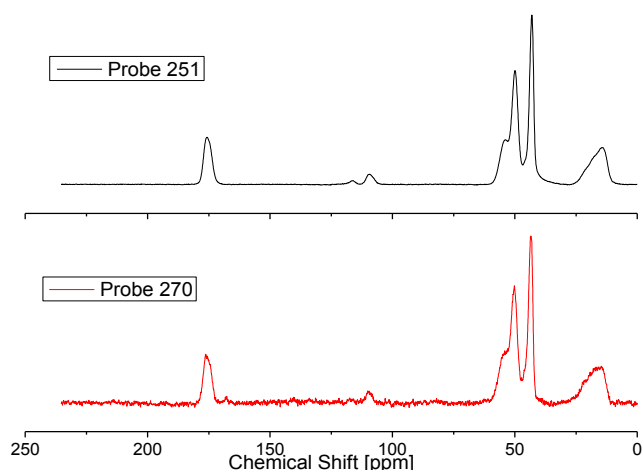


Abb. 4-13: CP-MAS- ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren des Kolloides (Charge 251) und des gleichen Kolloides nach der partiellen Hydrolyse (Charge 270).

Im Anschluss wurde die partiell hydrolysierte Probe 270 in THF mit Hydroxymethylferrocen unter Verwendung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Diaminopyridin (DMAP) umgesetzt (Abb. 4-14) [63].

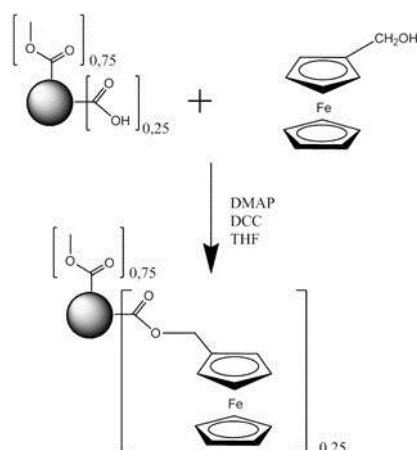


Abb. 4-14: DCC-katalysierte Veresterung des partiell hydrolysierten Kolloides mit Hydroxymethylferrocen.

Für die Umsetzung des partiell hydrolysierten Kolloides mit Hydroxymethylferrocen wurde die Stoffmenge an vorhandenen freien Carboxylat-Gruppen nach folgender Gleichung berechnet [61]

$$\frac{\text{Menge an PMMA [g]} \cdot 0,25}{M(\text{MMA}) [\text{g/mol}]} = \text{mol an Carboxylat-Gruppen} \quad (4-3)$$

wobei $M(\text{MMA})$ die Molmasse des Monomers darstellt.

Das einzusetzende Hydroxymethylferrocen wurde durch die Reduktion von Ferrocencarboxaldehyd mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten [63]. Das Produkt der

Veresterung wurde durch Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie, sowie durch REM und REM-EDX charakterisiert. In Abbildung 4-15 sind die Festkörper-NMR-Spektren des hydrolysierten Kolloides (Charge 270) und des mit Ferrocen umgesetzten Kolloides (Probe 287-1) dargestellt.

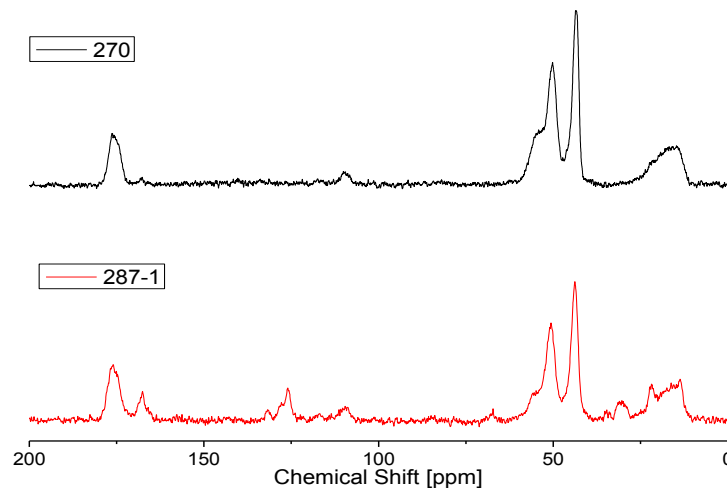


Abb. 4-15: CP-MAS-¹³C-NMR-Spektren des partiell hydrolysierten Kolloides (270) und des mit Ferrocen modifizierten Kolloides (287-1).

Anhand der neu entstandenen Peaks im Bereich bei 30 ppm (C-H), 125 ppm (COO-C) und 167 ppm (C=O) wird die erfolgreiche Umsetzung mit Ferrocen deutlich [63]. Für die Aufnahme von REM-Bildern wurde das Kolloid 287-1 in THF gelöst. Dabei zeigte sich, dass nur noch ein Teil des Feststoffes löslich war. Dieser wurde für REM-Aufnahmen genutzt. In Abbildung 4-16 ist ein Übersichtsbild des reinen modifizierten Kolloides dargestellt. Hierbei wurde eine Stammlösung mit $c = 1$ g/l verwendet. Aus diesem Grund sind große Aggregate von Kolloiden, aber auch einzelne Kolloide, sichtbar.

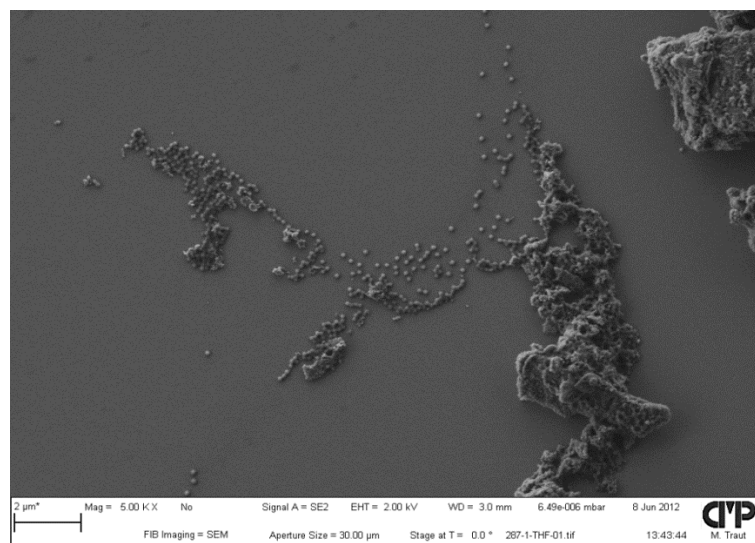


Abb. 4-16: REM-Aufnahme des ferrocenmodifizierten Kolloides 287-1.

Für die Bestimmung des Eisenanteils im Kolloid 287-1 wurden ein Aggregat mit dem Rasterelektronenmikroskop ausgewählt und die energiereichen rückgestreuten Elektronen durch ein EDX-Modul detektiert. Es konnten keine Einzelpartikel untersucht werden, da für die EDX-Untersuchung eine Mindestfläche von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ notwendig ist. Als Ergebnis der jeweiligen EDX-Messung wurde ein Energiespektrum erhalten. Die detektierten Peaks des Spektrums wurden durch das Messprogramm den entsprechenden Atomen zugeordnet. Aus dem Verhältnis der insgesamt detektierten Energie und der summierten Energie von dem jeweiligen Atom, wurde der Energieanteil in Atom-% berechnet. Außerdem wurde durch das Messprogramm die Atomkonzentration in dem Messbereich berechnet [64].

Die Auswertung der Messpunkte zeigte, dass die nachweisbare Atomkonzentration des Eisens im Bereich von 0,34 – 1,34 Atom-% lag. Dies ist im Hinblick auf mögliche SAXS-Experimente ein zu geringer Wert, weswegen bei der zweiten Synthesestrategie 4-Iodphenol verwendet wurde (Abb.4-17). Iod wurde ausgewählt, da es eine noch größere Anzahl von Elektronen als Eisen aufweist und damit ein höherer Kontrast bei den REM-EDX-Experimenten erwartet werden kann.

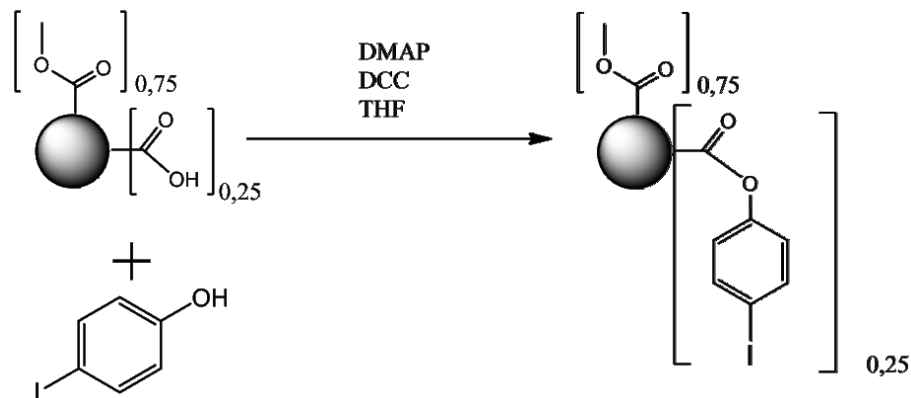


Abb. 4-17: Synthese des mit 4-Iodphenol modifizierten Kolloides (Probe 313)

Auch bei diesen Kolloiden erfolgte der Nachweis der polymeranalogen Umsetzung durch Festkörper-NMR-Spektroskopie (Abbildung 4-18).

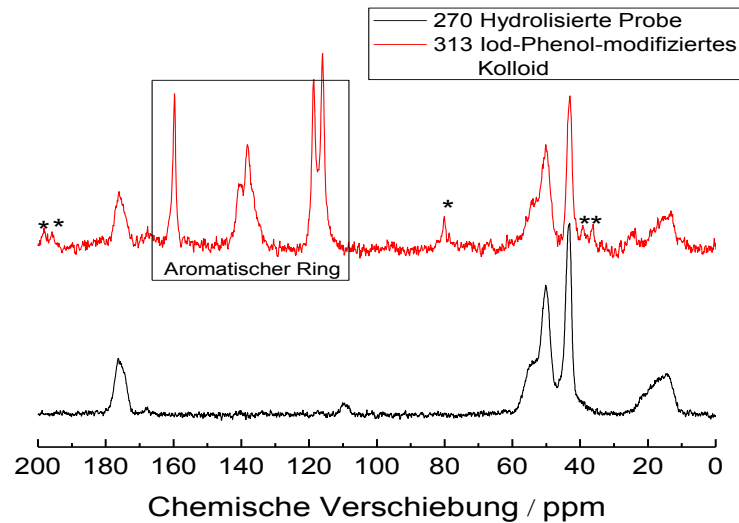


Abb.4-18: CP-MAS-¹³C-Festkörper-NMR-Spektren des partiell hydrolisierten Kolloides (Probe 270) und des mit 4-Iodphenol modifizierten Kolloides (Probe 313). Die im oberen Spektrum markierten Peaks stammen von den aromatischen Kohlenstoffatomen des 4-Iodphenols. Mit Sternen sind „Spinning Side Bands“ (SSB) markiert, welche bei den Festkörper-NMR-Messungen auftreten und nicht weiter beachtet werden.

Die, in Abbildung 4-18 markierten Peaks im Bereich von $\delta = 170 - 100$ ppm, welche von dem umgesetzten 4-Iodphenol stammen, zeigen deutlich, dass die Reaktion erfolgreich war. Dieses Ergebnis wird durch die REM-EDX-Untersuchungen gestützt, da hier ein Gesamtanteil von Iod im Bereich von ca. 3,2 bis 7,8 Atom-% nachgewiesen werden konnte. Exemplarisch ist in Abbildung 4-19 ein EDX-Spektrum des Kolloides der Charge 313 mit den für jede Energie zugeordneten Atomen dargestellt:

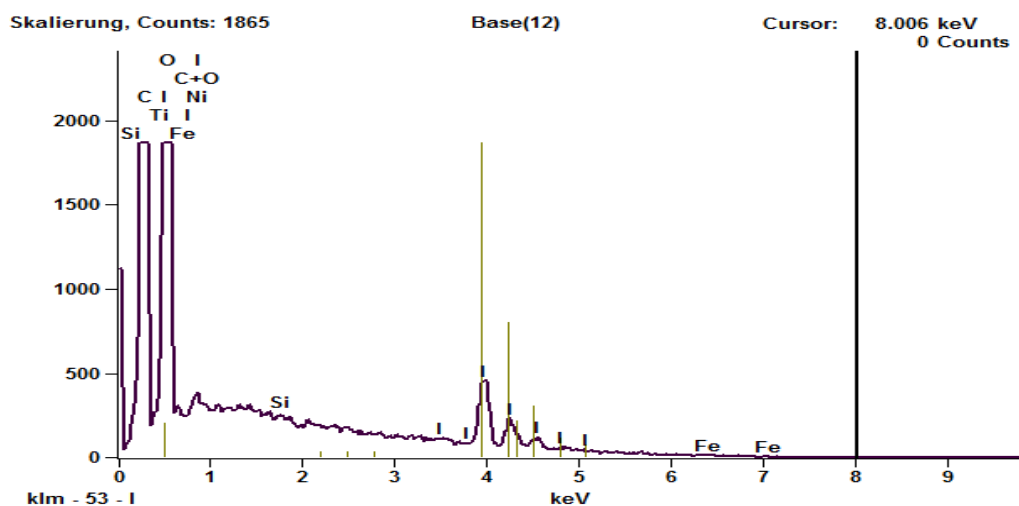


Abb. 4-19: REM-EDX-Spektrum des Kolloides 313. Die ockerfarbigen Striche zeigen das Vorhandensein von Iod an.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den mit Ferrocen und 4-Iodphenol umgesetzten Kolloiden zeigten, dass eine Modifizierung möglich ist. Die Modifizierung wirkt sich jedoch negativ auf die Löslichkeit in organischen Lösemittel (THF) aus. Beide Produkte waren nur noch teilweise in THF löslich und fielen als Aggregate aus (siehe Abbildung 4-13 und 7-16). Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde von der Darstellung von Blends für SAXS-Experimente abgesehen, da eine homogene Verteilung der modifizierten Kolloide nicht erwartet werden konnte, welche für die Darstellung von Blends mit verbesserten mechanischen Eigenschaften benötigt wird. Aus diesem Grund war die Synthese von deuterierten Kolloiden für SANS-Experimente unumgänglich (siehe Kapitel 4.3 und 4.4).

4.1.5 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde dargelegt, dass die Synthese von Kolloiden durch die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation geeignet ist, um Kolloide mit definierter Partikelgröße und einstellbarer Quellung darzustellen. Dazu wurde zuerst der Einfluss der Monomerkonzentration und der Reaktionstemperatur untersucht. Aus kombinierten statischen und dynamischen Lichtstreuexperimenten wurden der Gyrationradius und der hydrodynamischer Radius ermittelt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Partikelgröße am besten durch die Variation der Monomerkonzentration im Bereich von $0,1 \leq c \leq 0,5$ mol/l MMA bei einer Reaktionstemperatur von 85°C eingestellt werden kann.

In den anschließenden Experimenten wurde die Einsatzmenge an Vernetzer variiert, um den Einfluss auf die Quellbarkeit mittels SLS/DLS-Experimenten in unterschiedlichen Lösemitteln untersuchen zu können. Da die Kolloide in Wasser kollabiert und in THF gequollen vorliegen, eignet sich der struktursensitive Faktor ρ und der Quellungsfaktor S um den Quellungszustand ableiten zu können. Der struktursensitive Faktor der in Wasser charakterisierten Kolloide nahm Werte von $\rho = 0,77 - 0,82$ unabhängig von der eingesetzten Vernetzermenge an, was dem Literaturwert einer kompakten Kugel entspricht [32]. Die Werte für den struktursensitiven Faktor änderten sich jedoch erheblich bei Charakterisierung der gleichen Kolloide in THF. Hierbei traten Werte von 0,42 bis 0,69 auf, was ein eindeutiges Indiz für das Vorhandensein von gequollenen Mikrogelen ist [32]. Dieses Ergebnis wurde mit dem berechneten Quellungsfaktor S untermauert, welcher aus dem Verhältnis der hydrodynamischen Volumina im gequollenen und kollabierten Zustand berechnet wird. Aus den DLS-Messungen in Wasser und THF konnte anhand der S -Werte

eindeutig gezeigt werden, dass die Einstellung des Quellungsverhaltens über die eingesetzte Vernetzermenge möglich ist.

Ausgehend von der Referenzsynthese, welche bei einem Reaktionsvolumen von $V = 0,4$ l durchgeführt wurde, wurden die Polymerisationsparameter im Rahmen der Maßstabsübertragung (Kapitel 4.1.3) auf unterschiedliche Ansatzgrößen angewendet. Hierbei wurde mittels SLS/DLS-Charakterisierung gezeigt, dass die Synthese von Kolloiden im Bereich von $V = 0,1$ l bis $4,0$ l möglich ist.

Im letzten Kapitel dieses Abschnitts wurde untersucht, ob modifizierte PMMA-Kolloide für SAXS- oder REM-EDX-Experimente in den entsprechenden Blends geeignet sind. Hierzu wurde im ersten Schritt ein Kolloid mittels Lithiumhydroxid partiell hydrolysiert und der Anteil an hydrolysierten Methylestergruppen durch CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie abgeschätzt. Im Anschluss wurde das teilweise hydrolysierte Kolloid mit Hydroxymethylferrocen umgesetzt. Anhand der neu entstandenen Peaks des CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrums wurde die erfolgreiche Umsetzung beider Edukte deutlich. Das REM-EDX-Spektrum des gleichen Kolloides wies jedoch nur eine Atomkonzentration des Eisens von $\leq 1,0$ % auf. Aus diesem Grund wurde das partiell hydrolysierte Kolloid in einer weiteren Reaktion mit 4-Iodphenol verestert. Auch hier konnte die erfolgreiche Umsetzung durch eine CP-MAS- ^{13}C -NMR-Messung nachgewiesen werden. Mit entsprechendem REM-EDX-Spektrum des reinen Kolloides konnte eine Atomkonzentration von 4-8 % Iod festgestellt werden. Beide Reaktionen zeigten, dass die Modifizierung von PMMA-Kolloiden möglich ist. Leider änderte sich jedoch das Lösungsverhalten der Kolloide in organischen Lösungsmitteln. Dies führte dazu, dass die mit Ferrocen bzw. 4-Iodphenol modifizierten Kolloide in THF ausfielen. Somit konnte abgeleitet werden, dass die Präparation von Blends mit homogen verteilten, modifizierten Kolloiden für SAXS-Experimente nicht möglich war.

4.2 In-situ Fiber-optische quasi-elastische Lichtstreuexperimente (FO-QELS) an konzentrierten Kolloid-Lösungen

4.2.1 Einleitung





In der konventionellen statischen und dynamischen Lichtstreuung werden die zu untersuchenden Partikel in verdünnten Lösungen charakterisiert, da sonst der Strukturfaktor $S(q)$ neben dem Formfaktor $P(q)$ bei Messungen mitbetrachtet werden muss. Außerdem tritt bei einem Anstieg der Partikelkonzentration Mehrfachstreuung auf, welche die Auswertung z.T. unmöglich macht.

Um konzentrierte Lösungen von Kolloiden bzw. Partikeln untersuchen zu können, wurde die fiber-optische, quasi-elastische Lichtstreuung (FO-QELS) eingeführt (siehe Tabelle 3-3) [3, 65]. Diese eignet sich besonders zur Charakterisierung von Dispersionen mit bis zu 50 gew-% Feststoffgehalt.

Als Vorbild zum Aufbau der eigenen FO-QELS-Anlage wurde eine Veröffentlichung von Horn und Lilge herangezogen [66]. Bei deren FO-QELS-Design (homodyn 1) werden Photonen von einem Laser über einen Eingang in eine Glasfaser eingekoppelt. Für die mechanische Stabilisierung wurden die zwei Ausgänge in eine Metallhülse eingeklebt, was als Optode bezeichnet wird. Ein Ausgang der Glasfaser dient für das dynamische Lichtstreuexperiment an der konzentrierten Partikellösung. Der andere Ausgang wird für die eigentliche Messung nicht benötigt. Um ein Signal von diesem Faserende zu unterdrücken wurde dieses Ende in einen mit Toluol gefüllten, verschlossenen Zylinder eingetaucht, da die Glasfaser und das Toluol ähnliche Brechungsindices aufweisen. Die in dem Messausgang rückgestreuten Photonen werden an einem Detektor registriert. Analog zu konventionellen dynamischen Lichtstreuexperimenten werden die Signale des Detektors mit einem Korrelator verarbeitet und die Daten am PC ausgewertet.

Wie schon in Kapitel 3.3 dargelegt wurde, kann die Detektion bei DLS-Experimenten nach dem homodynen oder heterodynen Messprinzip erfolgen [44]. In Tabelle 4-4 werden verschiedene Konstruktionen von Faserenden für homodyne und heterodyne FO-QELS-Experimente dargestellt und deren Eigenschaften verglichen [45].

Tab. 4-4: Schematische Darstellung von verschiedenen Glasfaser-Enden für FO-QELS-Experimente und deren Eigenschaften [3, 65-68].

Detektionsart	Heterodyne	Homodyn 1	Homodyn 2	Homodyn 3
Schematischer Aufbau				
Detektionswinkel [°]	180	180	variabel	variabel
Maximale Partikelkonzentration [Vol-%]	50-60	50-60	30-40	30-40
Einkopplung	einfach	einfach	schwierig	moderat
Tendenz zur Bildung von Ablagerungen	hoch	hoch	moderat	moderat
Referenz	Auweter/Horn	Lilge/Horn	Van Keuren	Dhadwal

Wie aus der Übersicht in Tabelle 3-3 deutlich wird, ist die Glasfaser bei dem Aufbau „homodyn 1“ angeschliffen (ca. 10°). Durch den Schliff wird ein Akzeptanzwinkelbereich generiert, womit die direkte Rückreflektion des Laserlichtes an der Phasengrenze von Optode und Lösung größtenteils vermieden wird. Somit stammen die am Detektor registrierten Photonen nur von der Streuung der Proben und eine heterodyne Detektion wird vermieden.

In dem Fall, in dem sowohl Photonen des Lasers als auch der jeweiligen Probe detektiert werden, liegt eine heterodyne Detektion vor. Aufgrund der zum Teil höheren Anforderungen für die heterodyne Detektion haben nur Auweter/Horn und Wilemse die heterodyne Detektion zur Charakterisierung von konzentrierten Dispersionen verwendet [45,65]. In den meisten anderen Veröffentlichungen zur FO-QELS wurden ausschließlich FO-QELS-Anlagen verwendet, welche nach der homodynen Detektion arbeiten.

Unabhängig von der Art der Detektion beschränkt sich die Anwendung der FO-QELS-Anlage bei den meisten Veröffentlichungen auf die Charakterisierung von Modellkolloiden [3, 66, 68]. In einer Publikation wurde der Mahlprozess von UV-Absorbieren durch Probeentnahme quasi „in-situ“ untersucht [69]. In einer weiteren Publikation wurde die Synthese eines Kolloides durch FO-QELS charakterisiert [70]. Dabei wurden im Verlauf der Polymerisation Proben entnommen und nachträglich charakterisiert. Zum Zeitpunkt der Anfertigung der Arbeit lag keine Arbeit vor, bei der die FO-QELS-Anlage für die direkte in-situ Charakterisierung von Wachstumsprozessen im Reaktionsgefäß verwendet wurde.

Als Modellprozess wird im folgenden Kapitel die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von MMA betrachtet. Die Partikelgröße wurde hierbei in-situ durch FO-QELS-Messungen untersucht. Zur Vorbetrachtung werden zuerst verschiedene Diffusionsarten vorgestellt, welche in einer konzentrierten Dispersion stattfinden. Dann werden an Modellpartikeln gewonnene DLS und FO-QELS-Ergebnisse vergleichend dargestellt, welche die korrekte Funktionsweise der selbstgebauten FO-QELS-Anlage zeigen sollen. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse zur in-situ Untersuchung der Polymerisation von MMA vorgestellt.

4.2.2 Diffusionsvorgänge in Kolloiddispersionen

In einer konzentrierten Dispersion treten verschiedene Diffusionsvorgänge in Abhängigkeit der Partikelgröße und des Feststoffanteils auf. Diese sind die Kurzzeit-Selbstdiffusion D_s^{st} und die kollektive Diffusion D_c . Daneben findet die Langzeit-Selbstdiffusion statt, welche jedoch nicht durch FO-QELS detektiert werden kann und somit auch nicht weiter betrachtet werden soll. Die drei Diffusionsprozesse sind in Abbildung 3-20 schematisch dargestellt.

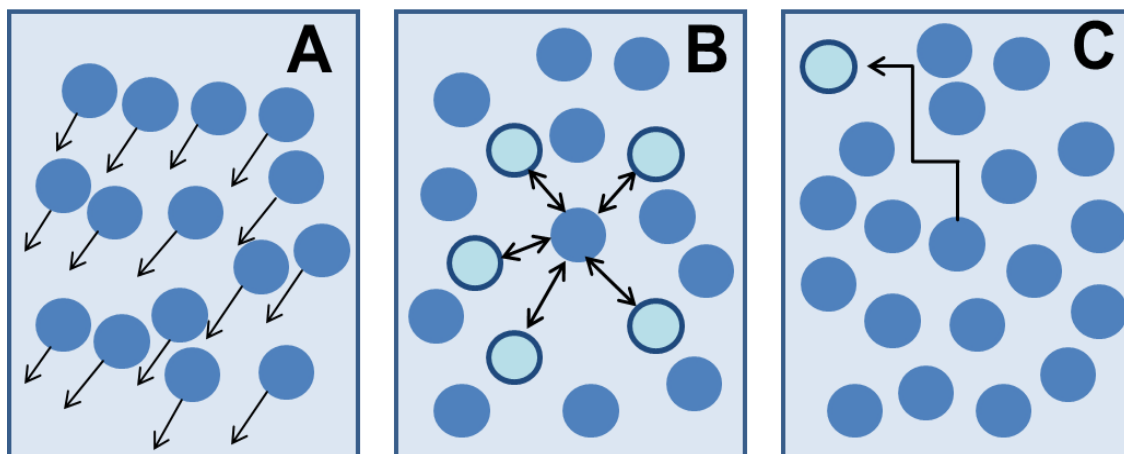


Abb. 4-20: Mögliche Diffusionsprozesse in einer konzentrierten Kolloiddispersion [3]: **A)** kollektive Diffusion, **B)** Kurzzeit-Selbstdiffusion und **C)** Langzeit-Selbstdiffusion.

Um abschätzen zu können, welche Diffusionsart bei den selbst synthetisierten Kolloiden vorliegt, kann man sich ein Gitter vorstellen, bei dem die Gitterplätze aus Kolloidpartikeln bestehen. Wenn in diesem Gitter die Bragg-Gleichung erfüllt wäre, kann mit Hilfe des ersten Maximums ein Streuvektor q_m in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers d_p und des Volumenbruchs ϕ_v nach folgender Gleichung abgeschätzt werden [3]:

$$q_m = 2 \cdot \frac{(6\pi^2 \phi_v)^{\frac{1}{3}}}{d_p} \quad (4-4)$$

Anhand des Vergleichs des nach Gleichung 4-4 berechneten Streuvektors mit dem Streuvektor, welcher bei FO-QELS Messungen fest definiert ist, kann nach Pusey et al. abgeleitet werden, welche Diffusionsart vorliegt [71]. Im Fall $q \gg q_m$ sollte eine Kurzzeit-Selbstdiffusion stattfinden und im Fall $q \ll q_m$ sollten die untersuchten Partikel die kollektive Diffusion zeigen. Die bei 85 °C selbst hergestellten Kolloide weisen bei einer Monomerkonzentration von $c = 0,1$ mol/l MMA einen hydrodynamischen Radius von ca. $R_h = 92,7$ nm auf (siehe Tabelle 4-4). Bei einer Monomerkonzentration von $c = 0,5$ mol/l MMA beträgt der hydrodynamische Radius $R_h = 151,3$ nm. Die beiden Radien wurden in Gleichung 4-4 eingesetzt und damit jeweils der Streuvektor q_m berechnet. Die ermittelten Streuvektoren q_m sind in Abbildung 4-21 in Funktion des Volumenbruchs ϕ_v aufgetragen. Zusätzlich ist der feste Streuvektor der FO-QELS-Anlage mit dargestellt. Dieser hat bei einem Winkel von 180° und einer Wellenlänge von $\lambda = 633$ nm den Wert $2,64 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

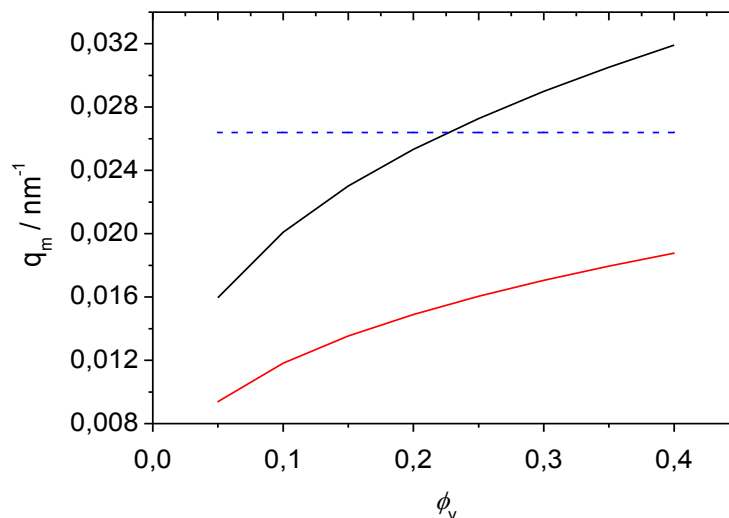


Abb. 4-21: Auftragung der nach Gleichung (4-4) berechneten Streuvektorwerte q_m für das Auftreten des ersten Maximums gegen den Volumenbruch für zwei Partikelgrößen: $R_h = 92,7$ nm (—) und $R_h = 151,2$ nm (—). Die gestrichelte blaue Linie ist der feste Streuvektor der FO-QELS-Anlage [3].

Aus Abbildung 4-21 geht hervor, dass die untersuchten Kolloide mit $R_h = 151,3$ nm bei allen Volumenbrüchen eine Kurzzeit-Selbstdiffusion bei den FO-QELS-Messungen zeigen sollten. Bei den kleineren Kolloide mit $R_h = 92,7$ nm ist das gleiche Verhalten bis zu einen Volumenbruch von ca. 0,23 zu erwarten.

4.2.3 Prüfung der korrekten Funktionsweise der selbstgebauten FO-QELS-Anlage

Über emulgatorfreie Emulsionspolymerisation sind Kolloide zwischen ca. $100 \text{ nm} < R < 300 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der eingesetzten Monomermenge und des Vernetzers verfügbar [2]. Als Modellspezies für kleinere Partikel wurden kommerzielle Zinkoxid-Partikel mit $R_h = 33 \text{ nm}$ und ein Diphenylethylen-Polymer (DPE) vom Arbeitskreis Bremser mit $R_h = 35 \text{ nm}$ genutzt [72-74].

Als Referenz für die Untersuchungen an den Dispersionen wurden die apparenten Diffusionskoeffizienten bei Winkeln von 30° bis 150° mit dem Kumulanten-Fit bestimmt. Diese Messwerte wurden anschließend für die Extrapolation des Kumulanten auf $q = 0$ genutzt, um daraus den Diffusionskoeffizient D_0 zu ermitteln. Dies erfolgte nach der folgenden Gleichung:

$$\langle D \rangle_z(q^2, c) = D_0 (1 + C \cdot R_g^2 q^2) \quad (4-5)$$

Zusätzlich wurde die dynamische Lichtstreuung, welche bei einem Winkel von 90° durchgeführt wurde, separat über die CONTIN-Analyse ($D_{90, \text{Con}}$) ausgewertet und mit dem apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{90, \text{Kum}}$ aus dem Kumulanten-Fit der Messung bei 90° verglichen. In den anschließenden FO-QELS-Messungen an konzentrierten Lösungen wird der scheinbare Diffusionskoeffizient D_m ermittelt. Aus der Auftragung des Verhältnisses $D_m/D_{90, \text{Con}}$ gegen die Partikelkonzentration (in gew-%) wird dabei überprüft, ob die Ergebnisse von Horn und Wiese [3] bzw. von Sadasivan und Rasmussen [75] mit den eigenen Messergebnissen vergleichbar sind. Diese haben durch Auftragung von $D_m/D_{90, \text{Con}}$ in Funktion des Gewichtsanteils an Kolloid festgestellt, dass der vorherrschende Diffusionsvorgang (Kurzzeit-Selbstdiffusion oder kollektive Diffusion) von der Partikelgröße abhängt und mit den theoretischen Berechnungen von Beenakker und Mazur [76, 77] gut übereinstimmt.

4.2.3.1 Bestimmung von D_0 der Kolloidpartikel

^

Die selbst hergestellten Kolloide der Chargen 198 und 230 unterscheiden sich hinsichtlich der Partikelgröße, da die Synthese bei 85°C mit einer Konzentration von 0,1 bzw. 0,5 mol/l Monomer (MMA) erfolgte. Bei beiden Kolloiden wurde 1,5 mol-% Vernetzer verwendet. Aus den getrockneten Kolloiden wurden für die Lichtstreuungen verdünnte Lösungen mit destilliertem Wasser hergestellt. Im Gegensatz dazu lagen das

DPE-Polymer aus dem AK Bremser und die ZnO-Nanopartikel als Dispersion mit 27,2 bzw. 50 gew-% Feststoffanteil vor und wurden für die konventionellen DLS-Messungen verdünnt. Aus den dynamischen Lichtstreuexperimenten bei 90° wurden der Diffusionskoeffizient D_{90} , der hydrodynamische Radius R_h und die Polydispersität (var_z) der Probe erhalten. Dabei wurde für die Auswertung die CONTIN-Analyse und der Kumulanten-Fit genutzt [47, 48].

Zusätzlich ist der Diffusionskoeffizient D_0 nach Extrapolation auf q gegen 0 angegeben (Gleichung 4-5). Die Polydispersität ist hierbei aus dem ersten und zweiten Kumulanten berechnet worden und stellt die normierte Varianz des Diffusionskoeffizienten dar (Gleichungen 3-32 bis 3-35). Die angegebenen Messwerte der dynamischen Lichtstreuexperimente stellen jeweils den Mittelwert aus 3 Messungen dar.

Tab. 4-5: Ergebnisse der DLS-Experimente bei $\Theta = 90^\circ$ im Vergleich mit den auf $q = 0$ extrapolierten Diffusionskoeffizienten D_0 aus dem Kumulanten-Fit (nach Gl. 3-32 und 3-37). Alle berechneten Diffusionskoeffizienten sind weiterhin in der Einheit $\mu\text{m}^2/\text{s}$ angegeben.

Probe	Kumulanten-Fit			CONTIN-Analyse		D_0	
	$R_h /$ nm	$D_{90,\text{Kum}} /$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$	var_z	$R_h /$ nm	$D_{90,\text{Con}} /$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$	$R_h /$ nm	$D_0 /$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$
DPE	34,9	7,02	0,09	35,0	6,99	35,0	7,01
ZnO	31,94	7,69	0,09	33,14	7,41	34,1	7,11
198	90,6	2,66	0,04	90,3	2,71	92,7	2,65
230	153,7	1,60	0,05	153,2	1,60	151,6	1,60

Die Ergebnisse des bei 90° ermittelten Diffusionskoeffizienten und des auf q gegen 0 extrapolierten Diffusionskoeffizienten D_0 zeigen, dass beide Auswertungen vergleichbare Ergebnisse liefern. Zusätzlich wird deutlich, dass die selbst hergestellten Proben eine relative enge Verteilung aufweisen und sich gut für Modellexperimente eignen. Dies ist ganz im Einklang mit den vernachlässigbaren Winkelabhängigkeiten von den Diffusionskoeffizienten. Die bei einem Beobachtungswinkel von 90° ermittelten Diffusionskoeffizienten $D_{90,\text{Con}}$ werden für die Auftragungen im Kapitel 4.2.3.2 weiter verwendet.

4.2.3.2 FO-QELS-Messungen an konzentrierten Lösungen der Modellpartikel

Nach den Lichtstreuexperimenten wurden die Kolloide 198 und 230 fein gemörsert. Anschließend wurden Lösungen mit 1 bis 20 gew-% Feststoffgehalt in 10-ml-Maßkolben angesetzt und durch Ultraschallbehandlung vollständig homogenisiert. Eine Filtration der selbst hergestellten Kolloidproben war zum Teil nicht mehr möglich, da die Viskosität der Lösung zu hoch war (ab ca. 10 gew-%). Die DPE-Polymere und das Zinkoxid lagen bereits als Dispersion vor und wurden für die FO-QELS-Messungen auf die gewünschte Konzentration in gew-% mit destilliertem Wasser verdünnt.

FO-QELS-Messungen wurden ab 1 gew-% Partikelanteil durchgeführt, da andernfalls der lokale Oszillator (Laser) mit betrachtet werden muss und keine reine homodyne Detektion mehr vorliegt (heterodyne Detektion) [3]. Die gemessenen Abklingzeiten wurden durch den Kumulanten-Fit und die CONTIN-Analyse erhalten [47, 48]. Bei der CONTIN-Auswertung wurde nur der Mittelpunkt der Peaks der Abklingzeitverteilung $\bar{\tau}$ verwendet, welches durch das Messprogramm angezeigt wird. Dieser wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\bar{\tau} = \exp \left(\frac{\sum_i c_i \ln(\tau_i)}{\sum_i c_i} \right) \quad (4-6)$$

Die so ermittelte Verzögerungszeit wurde in den Diffusionskoeffizient D_m umgerechnet:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{\Gamma}} \leftrightarrow \bar{\Gamma} = D_m \cdot q^2 \quad (4-7)$$

Wie zuvor dargelegt wurde, ist der Streuvektor im Fall der FO-QELS-Messungen fest definiert, da bei einem Winkel von $\Theta = 180^\circ$ gemessen wird. Das Quadrat des Streuvektors hat bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ den Wert von $697 \mu\text{m}^{-2}$.

In Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse aller FO-QELS-Messungen an Modellpartikeln zusammengefasst. Jeder Wert stellt jeweils einen Mittelwert aus 5 Einzelmessungen dar. Für die Bewertung der Qualität der Messdaten ist der β -Wert in Tabelle 4-6 angegeben. Dieser wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} [g_2(\tau) - 1] = \beta \quad (4-8)$$

Der β -Wert kann direkt aus der Korrelationsfunktion ausgelesen werden, da bei $\tau = 0$ die Funktion stetig ist. Laut Definition aus Gleichung 3-23 ist der β -Wert folgendermaßen definiert:

$$\beta = \frac{I_S^2}{(I_L + I_S)^2} f_2 \quad (3-25a)$$

Im Fall von ausschließlich homodyner Detektion ist der Anteil des lokalen Oszillators sehr gering im Vergleich zu der Streuung, welche von der Probe herrührt und kann vernachlässigt werden. Dies ist nicht mehr möglich, wenn bei einer zu niedrigen Partikelkonzentration gemessen wird oder das Fenster der Optode durch Partikel zugesetzt ist. Als Resultat kann dann eine Verringerung des β -Wertes bei FO-QELS-Messungen beobachtet werden.

Die dargestellten Daten der Modellpartikel (Tab. 4-6) zeigen, dass sich die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Partikelkonzentration ändern. Diese Beobachtung ist auf die Kurzzeit-Selbstdiffusion D_s^{st} bzw. die kollektive Diffusion D_c zurückzuführen. Die Amplituden aller gemessenen Autokorrelationsfunktionen liegen zwischen $\beta = 0,5$ und $0,8$. Das zeigt, dass keine merkliche interne Reflektion des Lasers vorliegt, welche bei der Auswertung als lokaler Oszillator mit betrachtet werden müsste. Nur bei den Zinkoxid-Nanopartikeln mit 1 gew-% Kolloid-Anteil lag der β -Wert bei $0,31$ und somit war die Auswertung dieser Daten nicht mehr möglich.

Des Weiteren wird bei dem Vergleich der Ergebnisse von Kumulanten-Fit und CONTIN-Analyse eine Diskrepanz der Messwerte deutlich. Bei der Kumulanten-Methode wird die Reihenentwicklung nach dem zweiten Kumulanten abgebrochen. Hierdurch stehen für die Beschreibung der logarithmierten Autokorrelationsfunktion zwei Parameter zur Verfügung (Γ und μ_2) (siehe Gleichung 3-32). Im Gegensatz dazu wird bei der CONTIN-Analyse eine Schar von e-Funktionen verwendet, um die betrachtete Autokorrelationsfunktion mathematisch zu beschreiben. Dies ermöglicht es auch Daten zu bearbeiten, welche durch den Kumulanten-Fit nicht oder nur noch schwer auswertbar sind.

Übereinstimmend mit Horn und Wiese zeigen die Ergebnisse der FO-QELS-Messungen, dass die Auswertung der Daten mit der CONTIN-Analyse reproduzierbarere Ergebnisse lieferte als die Auswertung mit der Kumulanten-Methode [3]. Um die eigenen experimentellen Daten mit den Ergebnissen von Horn und Wiese vergleichen zu können, wurden nur die apparenten Diffusionskoeffizienten D_m aus der CONTIN-Auswertung weiter verwendet. Für die nachfolgenden beiden Abbildungen 4-22 und 4-23 wurde jeweils das Verhältnis aus $D_m/D_{90,\text{Con}}$ berechnet und gegen den Gewichtsanteil an Kolloid aufgetragen. Zusätzlich sind auch die Ergebnisse von Beenakker und Mazur [76, 77] für Kurzzeit-Selbstdiffusion bzw. der kollektiven Diffusion dargestellt. In Abb. 4-22 sind die Ergebnisse für die ZnO-Nanopartikel und DPE-Polymere aufgetragen und in Abbildung 4-23 sind die Resultate für die selbst hergestellten PMMA-Kolloide gezeigt.

Tab. 4-6: Messdaten der FO-QELS-Messungen aller Modellkolloide in Abhängigkeit von unterschiedlichen Feststoffgehalten.

Probe	Kolloid- anteil/ gew-%	Kumulanten-Fit				CONTIN-Analyse			β
		$R_h /$ nm	$D_m /$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$	var_z	$D_m/D_{90,\text{Kum}}$	$R_h /$ nm	$D_m /$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$	$D_m/D_{90,\text{Con}}$	
DPE	1	36,6	6,74	0,3	0,96	33,89	7,37	1,05	0,52
	3	35,1	7,01	0,2	0,99	33,3	7,40	1,06	0,52
	5	33,0	7,38	0,3	1,05	31,84	7,76	1,10	0,61
	10	31,5	7,82	0,3	1,11	29,7	8,33	1,19	0,56
	20	29,3	8,23	0,7	1,17	29,9	8,34	1,19	0,58
ZnO	1	-	-	-	-	-	-	-	0,31
	3	35,5	6,93	0,3	0,91	34,5	7,15	0,96	0,50
	5	34,1	7,22	0,3	0,95	33,7	7,31	0,99	0,64
	10	34,3	7,17	0,3	0,94	35,5	6,93	0,94	0,73
	20	34,2	7,12	0,3	0,94	37,7	6,54	0,88	0,82
198	1	95,6	2,57	0,1	0,97	95,7	2,57	0,99	0,63
	3	96,9	2,53	0,1	0,95	93,7	2,64	1,01	0,71
	5	94,8	2,51	0,2	0,94	98,12	2,52	0,96	0,77
	10	94,3	2,61	0,1	0,98	94,8	2,60	0,99	0,77
	20	125,7	1,96	0,05	0,73	113,4	2,17	0,80	0,70
230	1	188,2	1,29	0,2	0,80	165,2	1,47	0,92	0,64
	3	177,2	1,37	0,2	0,85	168,6	1,44	0,90	0,59
	5	179,9	1,35	0,2	0,84	167,5	1,45	0,90	0,67
	10	226,2	1,06	0,1	0,66	205,8	1,22	0,76	0,69
	20	235,8	1,05	0,4	0,65	227,9	1,12	0,70	0,64

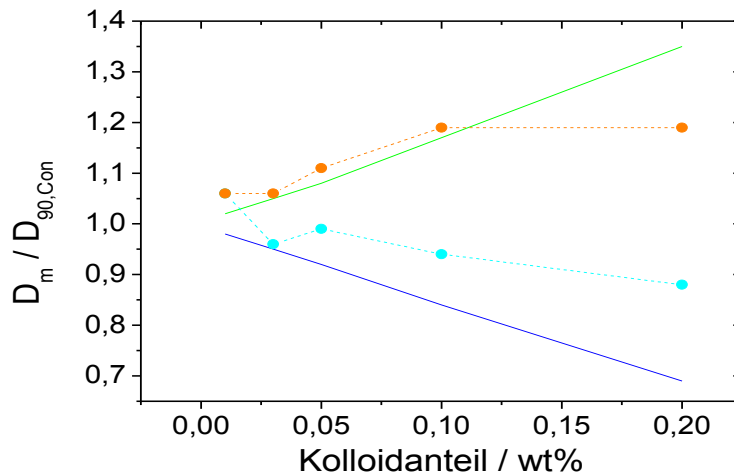


Abb. 4-22: Auftragung des Verhältnisses des Diffusionskoeffizienten aus FO-QELS- (D_m) und konventioneller DLS-Messung ($D_{90,Con}$) gegen den Kolloidanteil in gew-% von folgenden Proben: DPE-Dispersion mit $R_h = 35$ nm (●) und ZnO-Nanopartikel mit $R_h = 33$ nm (●). Die blaue Linie stellt die Kurzzeit-Selbstdiffusion D_s^{st} und die grüne Linie die kollektive Diffusion D_c nach den Berechnungen von Beenakker und Mazur [76, 77] dar.

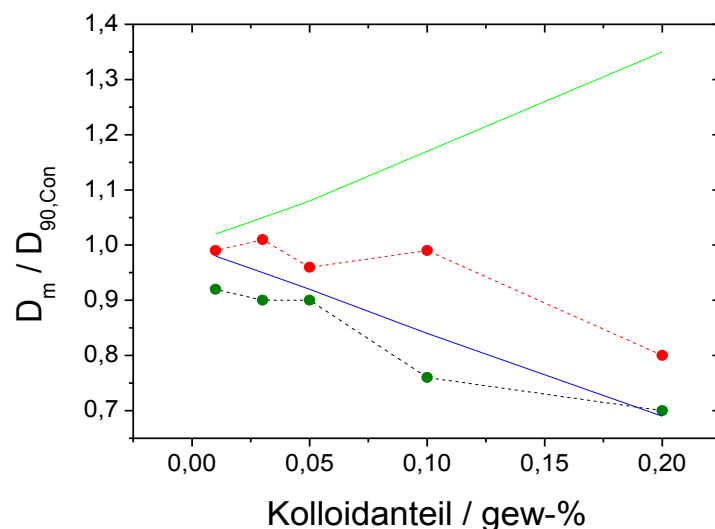


Abb. 4-23: Auftragung des Verhältnisses des Diffusionskoeffizienten aus FO-QELS- (D_m) und konventioneller DLS-Messung ($D_{90,Con}$) gegen den Kolloidanteil in gew-% von folgenden Proben: Kolloid 198 mit $R_h = 90$ nm (●) und Kolloid 230 mit $R_h = 153$ nm (●). Die blaue Linie stellt die Kurzzeit-Selbstdiffusion D_s^{st} und die grüne Linie die kollektive Diffusion D_c nach den Berechnungen von Beenakker und Mazur [76, 77] dar.

Die in Abbildung 4-23 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Kolloide 198 und 230 der Kurzzeit-Selbstdiffusion unterliegen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der verfügbaren Literatur [45, 76]. Am Beispiel der ZnO-Partikel und der DPE-Polymeren mit $R_h = 33$ nm bzw. 35 nm wird deutlich, dass der gemessene Effekt auch von dem betrachteten System abhängt. So weisen die DPE-Polymeren eindeutig eine kollektive

Diffusion auf. Wohingegen die ZnO-Partikel keine eindeutige Zuordnung erlauben. Durch dieses Experiment wurde die Funktionsfähigkeit der selbstgebauten FO-QELS-Anlage erfolgreich getestet und gezeigt, dass die FO-QELS-Technik zur on-line Charakterisierung von Kolloiden während der Synthese herangezogen werden kann.

4.2.4 Voruntersuchungen für die Durchführung von In-situ-FO-QELS-Experimenten

Laut den Arbeiten von Horn und Wiese (bzw. Lilge und Horn) geht hervor, dass die Kolloidkonzentration für die selbstgebaute FO-QELS-Anlage im Bereich von 1 gew-% bis ca. 40 gew-% liegen sollte [3, 66]. Aus diesem Grund wurde durch gravimetrische Messungen der Gewichtsanteil von Kolloidlösungen von zwei Ansätzen direkt nach der Polymerisation bestimmt. Bei beiden Ansätzen wurde der gleiche Satz an Syntheseparametern wie bei den Kolloiden der Chargen 198 und 230 verwendet und die finale Partikelgröße durch eingesetzte Monomerkonzentration von 0,1 mol/l (Charge 198) bzw. 0,5 mol/l (230) eingestellt.

Tab. 4-7: Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung des Feststoffanteils von Kolloidlösungen.

Eingesetzte Monomerkonzentration / mol/l	Gravimetrisch bestimmter Feststoffanteil / mg	Abgeschätzte Kolloidkonzentration / g/l
0,1	10	10
0,5	50	50

Aus Tabelle 4-7 geht hervor, dass am Ende der Polymerisation bei 0,1 mol/l MMA etwa eine Konzentration von 1 g/l an Kolloid vorliegt. Dies entspricht etwa 1 gew-% Feststoffanteil. Nach Horn und Wiese geht hervor, dass diese Partikelkonzentration die untere Grenze für die Durchführung von FO-QELS-Messungen mit dem verwendeten Aufbau „homodyn 1“ darstellt. [3]. Aus diesem Grund wurde nur die Polymerisation mit 0,5 mol/l MMA für die in-situ Polymerisation ausgewählt, da angenommen werden kann, dass eine Auswertung der Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktionen ohne Komplikationen möglich seien sollte.

Anhand der Daten von Horn und Wiese [3] und der eigenen Untersuchungen (Abb. 4-23) kann abgeschätzt werden, dass bei 5 gew-% Kolloidanteil die Abweichung des durch FO-

QELS bestimmten Diffusionskoeffizienten D_m vom Diffusionskoeffizient D_0 bei unendlicher Verdünnung ca. 10 % beträgt. Bei einer Partikelgröße von $R_h = 160$ nm sollte eine finale Partikelgröße von ca. $R_h = 176$ nm durch FO-QELS ermittelt werden.

4.2.5 Ergebnisse der In-situ-FO-QELS-Experimente

Für in-situ-Messungen der Polymerisation bestehen prinzipiell zwei Herangehensweisen. Zum einen können Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen werden. Diese werden nach dem Abkühlen charakterisiert. Zum anderen kann das Fortschreiten der Polymerisation durch eine direkte FO-QELS-Messung im Kolben untersucht werden. Für letztere Messungen muss jedoch das Rühren eingestellt werden, da sonst eine gerichtete Bewegung der Partikel vorliegt, welche die Messung beeinflusst.

Aufgrund der Ergebnisse aus der Vorbetrachtung wurden die in-situ Untersuchungen bei $c = 0,5$ mol/l und 1,5 mol-% Vernetzermenge durchgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug jeweils 400 ml. Die Optode wurde vor dem Beginn der Polymerisation über ein Septum in das Reaktionsgefäß eingesetzt. Die Polymerisationen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (75°C, 85°C und 100°C [78]) untersucht. Nach der Zugabe des Initiators wurde solange gewartet bis eine Trübung der Reaktionslösung eintrat. Anschließend wurde getestet, ob auswertbare Autokorrelationsfunktionen erhalten werden. Dazu wurde der Rührer ausgeschaltet, 30 Sekunden lang gewartet, um die gerichtete Strömung zu beruhigen und die Messung per Skript gestartet. Nach der Messung wurde die Optode aus dem Septum gezogen und die Oberfläche der Optode mit Aceton gereinigt, um Anhaftungen von Polymer zu entfernen. Die Dauer der Korrelation betrug jeweils 20 Sekunden. Von jedem Ansatz wurde eine Probe nach der Polymerisation entnommen, gefiltert und nochmals bei Raumtemperatur mit FO-QELS charakterisiert (siehe Tabelle 4-8). Die erhaltenen Autokorrelationsfunktionen wurden anschließend durch die CONTIN-Analyse ausgewertet [48]. In Abbildung 4-24 sind die aus der CONTIN-Analyse ermittelten hydrodynamischen Radien und die β -Werte gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Zusätzlich sind in Abbildung 4-25 die CONTIN-Analysen bei einer Reaktionszeit von 10 min, 20 min, 30 min, 40 min und 60 min der gleichen Ansätze wie in Abbildung 4-24 dargestellt, um die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Reaktionszeit zu visualisieren.

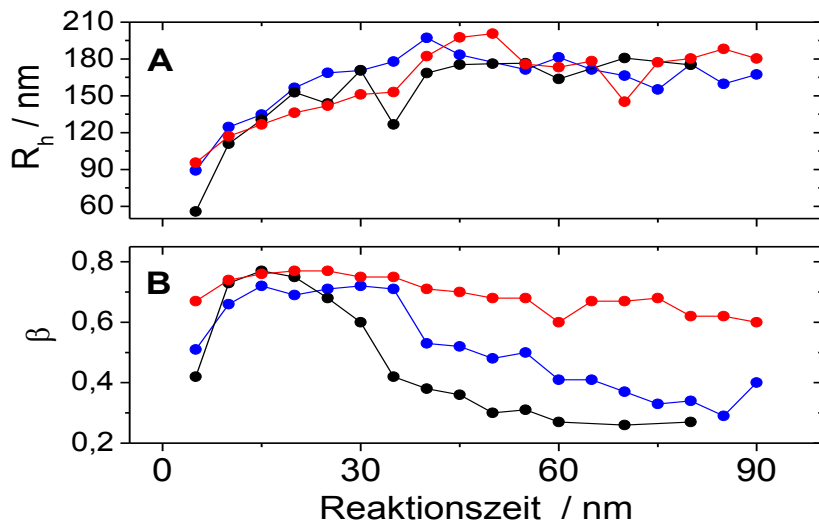


Abb.4-24: Entwicklung des hydrodynamischen Radius (A) und des β -Wertes (B) aus den in-situ FO-QELS-Messungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen: 75 °C (●), 85 °C (●) und 100 °C (●).

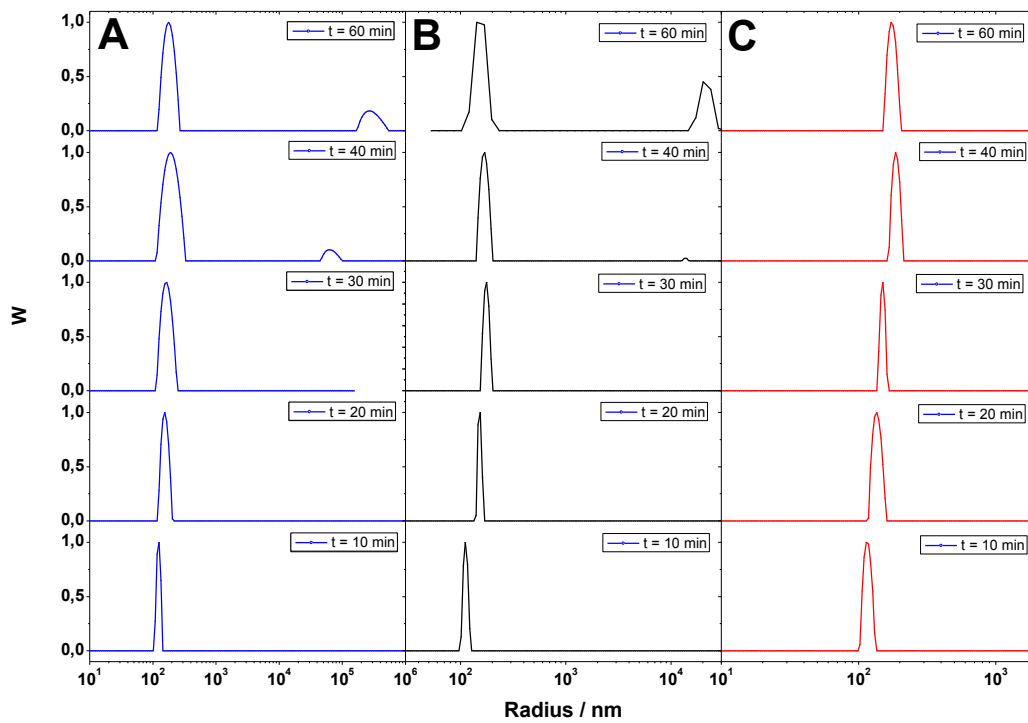


Abb.4-25: Verteilung des hydrodynamischen Radius von den in-situ FO-QELS-Messungen bei 5 verschiedenen Reaktionszeiten und bei verschiedenen Temperaturen: 75 °C (—), 85 °C (—) und 100 °C (—). Die Verteilungsfunktion wurde durch CONTIN-Analyse berechnet [48].

Aus Abbildung 4-24 und Abbildung 4-25 können verschiedene Informationen über die untersuchte Polymerisation entnommen werden. Die drei Polymerisation weisen die gleiche Radienzunahme auf. Jedoch unterscheiden sich die Reaktionen im Verlauf der β -

Werte. So zeigen die bei 100 °C ermittelten β -Werte keine Änderung über den gesamten Reaktionsverlauf. Demgegenüber steigen die β -Werte bei 75 °C und 85 °C auf ein Maximum an und fallen anschließend wieder auf einen konstanten Wert ab. Gleichzeitig mit dem Abfallen der β -Werte bildete sich eine langsame Mode aus, welche durch einen zweiten Peak in der CONTIN-Analyse zweifelsfrei als Agglomerat nachgewiesen werden kann (Abbildung 4-26). Bei der in-situ FO-QELS-Messung bei $t = 60$ min und einer Reaktionstemperatur von 85 °C wies das finale Aggregat eine Größe von ca. 30 μm auf und im Fall der in-situ-Messung bei 75 °C hatte das finale Aggregat eine Größe von ca. 260 μm . Somit kann gefolgert werden, dass bei 75 °C und 85 °C Reaktionstemperatur die Partikel bis zu einer finalen Größe anwachsen und ab diesem Zeitpunkt ein Teil der Partikel in einer Nebenreaktion aggregiert. Ein Teil der Kolloide und auch der Aggregate setzt sich nach dem Abstellen des Rührers am Boden des Reaktionsgefäßes ab und vermindert damit die Gesamtkonzentration an Partikeln in der Lösung, welche durch die anschließende FO-QELS-Messung detektiert werden kann. Aus diesem Grund sinkt der gemessene β -Wert ab, welcher auch ein Ausdruck für das Signal-Rausch-Verhältnis ist. Die finalen Partikel weisen eine Größe von ca. 170 nm auf. Zu beachten ist, dass die Amplituden der Autokorrelationsfunktionen am Ende der Polymerisation zwischen 0,3 und 0,4 lagen, was für eine reine homodyne Auswertung grenzwertig ist.

Nach der Aufarbeitung der drei untersuchten Proben wurden Agglomerate im Fall der Polymerisation bei 75 °C erhalten, welche sogar durch das menschliche Auge sichtbar waren. Der Unterschied zwischen den drei Reaktionen ist, dass die Tendenz zur Agglomeration bei 100 °C am geringsten ausgebildet ist. Dies wird schon dadurch deutlich, dass sich die ermittelten β -Werte kaum änderten.

Von jedem Ansatz wurde eine Probe unmittelbar nach Beendigung der Polymerisation entnommen, gefiltert und nochmals durch eine FO-QELS-Messung bei Raumtemperatur charakterisiert. Die Ergebnisse wurden verwendet, um die Resultate bei der jeweiligen Reaktionstemperatur vergleichen zu können. In Tabelle 4-8 ist die letzte in-situ Messung für jede Reaktionstemperatur und die entsprechende FO-QELS-Messung bei Raumtemperatur mit den β -Werten aufgeführt.

Tab. 4-8: Ergebnisse der CONTIN-Analysen am Ende der jeweiligen Polymerisation im Vergleich zu der Charakterisierung der auf Raumtemperatur abgekühlten Proben die am Ende der Reaktion entnommen wurden [48].

Probe	Messung in-situ			Messung bei 25 °C	
	Reaktions- Temperatur/ °C	R_h / nm	β	R_h / nm	β
250	75	168,2	0,32	170,1	0,31
232	85	177,7	0,45	172,7	0,36
249	100	172,2	0,36	170,7	0,38

Die in Tabelle 4-8 vorgestellten Daten zeigen, dass bei einer Monomerkonzentration von 0,5 mol/l MMA unabhängig von der Reaktionstemperatur Kolloide mit einem hydrodynamischen Radius von ca. 170 nm erhalten werden. Bei Absenken der Reaktionstemperatur auf unter 75 °C kann erwartet werden, dass nur die Menge an Agglomeraten steigt und die Partikelgröße nicht weiter erhöht wird.

Die größten Fehlerquellen bei in-situ Messungen sind die Temperierung und die Reinigung der Optode. Die Erhitzung des verwendeten Ölbad es erfolgt über einen Platin-Messfühler. Ab einer fest eingestellten Abweichung vom Sollwert erfolgt das ein- bzw. abschalten des Heizbetriebs. Daraus resultieren Fehler in den berechneten hydrodynamischen Radien, da diese nur bei Kenntnis der korrekten Temperatur über die Stokes-Einstein-Gleichung richtig ermittelt werden. Bei dem Reinigen der Optode ist es nötig, dass die Optode aus dem Kolben entfernt wird. Hierbei kann Monomer aus der Apparatur verdampfen, welches dann nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung steht.

Zusätzlich zu den 0,4l-Ansätzen wurden auch zwei Reaktionen im Maßstab von 0,25 bzw. 4 l ($c = 0,5$ mol/l, 1,5 mol-% Vernetzer und $T = 85$ °C) durchgeführt und mittels in-situ FO-QELS verfolgt. In Abbildung 4-26 sind die mittels CONTIN ausgewerteten hydrodynamischen Radien gegen die Zeit aufgetragen [48].

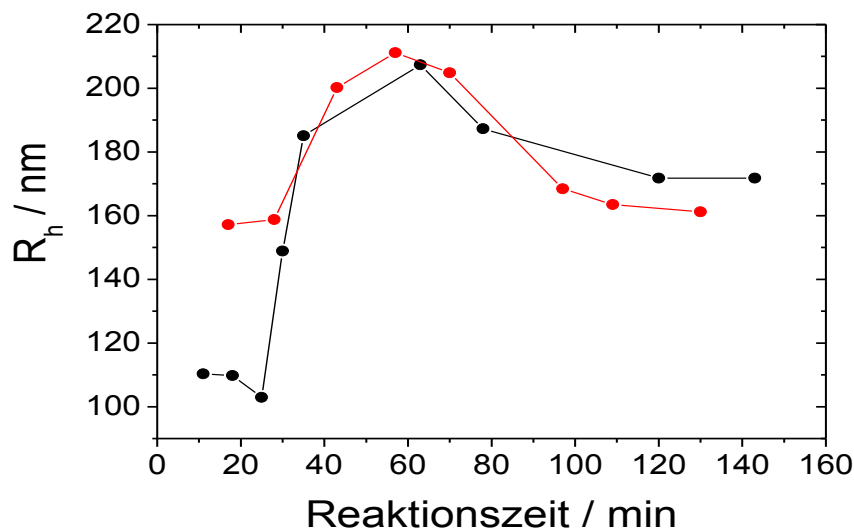


Abb. 4-26: In-situ FO-QELS-Untersuchung der Polymerisation bei unterschiedlichen Ansatzgrößen [48]: 0,25 l Reaktionsvolumen (●) und 4 l Reaktionsvolumen (●). Beide Reaktionen wurden bei 85 °C, $c = 0,5$ mol/l MMA und 1,5 mol-% Vernetzer durchgeführt.

Abbildung 4-26 zeigt, dass die Synthese der Kolloide bei gleichen Reaktionsparametern unabhängig vom Reaktionsvolumen auch zu gleichen finalen Partikelgrößen der Kolloide führt. Bei den 4-l-Versuchen wurde allerdings bemerkt, dass bei der in-situ Messung ein Siedeverzug auftreten kann. Mit dem Abstellen des Rührers steigt aufgrund der Dichte nicht umgesetztes Monomer über die wässrige Phase. Wenn nun der Rührer wieder angestellt wird, verdampft ein Teil des Monomers. Dies wird durch einen deutlichen Druckanstieg im Kolben bemerkbar, da sich der Argon-Ballon füllte. Im schlimmsten Fall bedeutet dies, dass das Septum oder der Stopfen dem Druck nicht standhält und es zu einem Siedeverzug des Reaktionsgemisches kommt. Somit muss bei Messungen mit großen Volumina vorsichtig gearbeitet werden.

Auch bei den 4-l-Versuchen wurden Agglomerate durch die CONTIN-Auswertung festgestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wachsen die Partikel bis zu einer maximalen Partikelgröße an. Anschließend sinkt die gemessene Partikelgröße wieder auf einen konstanten Wert ab. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Agglomeration bei 85 °C nicht vermieden werden kann, weshalb die kolloidale Lösung nach der Polymerisation unbedingt gefiltert werden muss.

Neben der Polymercharakterisierung durch in-situ Messungen wurde die Polymerisation auch mit Proben charakterisiert, welche nach unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen worden sind. Diese Methode eignet sich besonders in Hinblick auf die Vermeidung von Siedeverzügen, welcher bei den in-situ Messungen mit einem Reaktionsvolumen von $V = 4$ l auftraten.

Nach der Entnahme der jeweiligen Probe erfolgte das sofortige Abkühlen im Eisbad. Anschließend wurde die Emulsion bei Raumtemperatur mit FO-QELS analysiert. Analog zu den in-situ Versuchen wurde die Polymerisation bei den gleichen Temperaturen (75 °C, 85 °C und 100 °C) verfolgt. Die aus der CONTIN-Analyse berechneten hydrodynamischen Radien und die β -Werte sind in Abbildungen 4-27 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

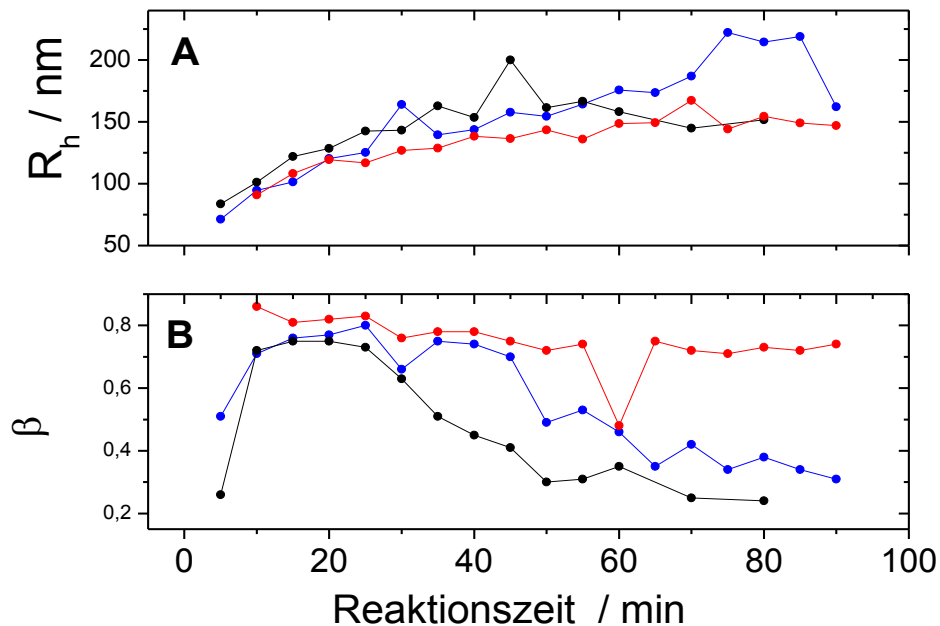


Abb. 4-27: Verlauf des hydrodynamischen Radius (A) und des β -Wertes (B) der FO-QELS-Messungen an entnommenen Proben in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen: 75 °C (●), 85 °C (●) und 100 °C (●) [48].

Die Ergebnisse der über Probeentnahmen und über in-situ Messungen erhaltenen Werte, zeigen, dass beide Messmethoden annähernd gleiche Ergebnisse liefern (Abb. 4-24 und 4-27). So resultiert bei allen Polymerisationen unabhängig vom Messverfahren (in-situ oder Probenahme) und von der Reaktionstemperatur die gleiche finale Partikelgröße. Daneben nehmen auch die β -Werte bei 75 °C und 85 °C im Verlauf der Reaktionszeit ähnlich ab und sind im Fall der Polymerisation bei 100 °C nahezu konstant.

In Hinblick auf die praktische Anwendung ist die Partikelgrößenbestimmung über die in-situ Messung der Charakterisierung über die Probenahme-Methode bei kleinen Ansätzen vorzuziehen, da die Proben im Vergleich zur Probenahme-Methode direkt im Reaktionsgefäß charakterisiert werden können. Demgegenüber ist die Probenahme-Methode bei Ansätzen mit großen Volumina vorteilhafter als die in-situ Messmethode, da ein Siedeverzug des Reaktionsgemisches vermieden wird.

4.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die fiber-optische quasi-elastische Lichtstreuung an kolloidalen Dispersionen vorgestellt und zu in-situ Untersuchungen von Polymerisationsprozessen angewendet. Durch konventionelle DLS-Messungen an verdünnten Lösungen und FO-QELS-Experimenten wurden die Diffusionskoeffizienten $D_{90,Con}$ und D_m von Modellpartikeln bestimmt. Durch die anschließende Auftragung von $D_m/D_{90,Con}$ gegen den Feststoffanteil wurden die Ergebnisse von Horn reproduziert und damit gezeigt, dass die selbstgebaute Anlage korrekt funktioniert [3].

Anhand von Vorversuchen wurde herausgefunden, dass die Monomerkonzentration von $c = 0,5$ mol/l optimal für die in-situ FO-QELS-Messungen ist. Das Partikelwachstum wurde bei unterschiedlichen Temperaturen (75, 85 und 100 °C [78]) erfolgreich durch in-situ-FO-QELS-Experimente untersucht und die experimentellen Daten mit der CONTIN-Analyse ausgewertet [48]. Es konnte festgestellt werden, dass die Polymerisation von MMA und Vernetzer EGMA nach ca. 50 Minuten beendet war. Anhand einer zweiten diffusiven Mode bzw. der Verringerung der β -Werte wurde für $T = 75$ °C und 85 °C die Bildung von Aggregaten als Nebenreaktion der Polymerisation deutlich. Die FO-QELS-Experimente, welche bei 100 °C durchgeführt wurden, zeigten keine zweite Mode oder eine Verminderung des β -Wertes. Aus diesem Grund konnte abgeleitet werden, dass die Tendenz für die Bildung von Aggregaten temperaturabhängig war. Neben den in-situ FO-QELS-Experimenten wurden auch Proben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen, schnell abgekühlt und nachträglich bei Raumtemperatur charakterisiert. Aus den Ergebnissen dieser Probeentnahme-Methode wurden ähnliche Ergebnisse wie bei den in-situ Experimenten erhalten.

4.3 Neutronenstreuexperimente an deuterierten Kolloiden in Lösung

4.3.1 Einleitung

Das Lösungsverhalten der in Kapitel 4.1.4 beschriebenen modifizierten PMMA-Kolloide ergab, dass die Herstellung von Modell-Blends aus Lösung für SAXS-Experimente schwierig ist. Hingegen eignen sich Neutronenstreuexperimente an Blends mit deuterierten Kolloiden ausgezeichnet, um Aussagen über die Größe und Verteilung der Kolloide in der Polymermatrix zu erhalten. Nachfolgend wird die Synthese von deuterierten Kolloiden durch emulgatorfreie Emulsionspolymerisation vorgestellt und die Ergebnisse der Charakterisierung durch kombinierte statische und dynamische Lichtstreuung diskutiert.

Zunächst wird das Quellverhalten der Kolloide in THF mittels Lichtstreuung untersucht. Im Anschluss werden die Ergebnisse der in Wasser bzw. THF durchgeführten Neutronenstreuexperimente vorgestellt. Diese sollen als Referenz für die Beurteilung des Quellungsverhaltens der deuterierten Kolloide in den PMMA-Blends dienen. Eine Analyse der Streukurven erfolgte zunächst mit einer modellunabhängigen Auswertung der Partikelgröße nach Guinier (siehe Kapitel 3.2.2) [42]. Anschließend wurden die Streukurven mit unterschiedlichen Formfaktoren $P(q)$ unter Verwendung von SASview mit einer abgeschätzten Verschmierung modelliert [79]. Für die Modellierung der Streukurven $\Delta(d\Sigma/d\Omega)(q)$, gibt es verschiedene Formfaktormodelle. In Tabelle 4-9 ist das entsprechende Formfaktormodell und deren Autor, sowie ein kurzer Kommentar angegeben.

Bei allen Modellen wird die Polydispersität der Partikel über eine geeignete Verteilung $D(R,R')$ des Radius R' um einen Mittelwert des Radius R beschrieben. Unter Berücksichtigung der Größenverteilung und der durch das Instrument verursachten Verschmierung $R(q,q')$ ergibt sich folgender allgemeiner Ausdruck für die absolute Streuintensität eines Kolloides in Lösung [5]:

$$I(q) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P(q, R') R(q, q') D(R, R') dR' dq' \quad (4-8)$$

Gleichung 4-8 wird im Kapitel 4.3.4 für die Abschätzung einer Auflösungsfunktion der KWS-3 zur Modellierung von experimentellen Daten näher betrachtet.

Tab. 4-9: Überblick über wichtige Formfaktormodelle, welche die Streukurven von Kolloiden bzw. Mikrogelen beschreiben.

Autor	Formfaktor	Kommentar
Rayleigh [4]	$P_s(q) = \left[\frac{3 [\sin(qR) - 3qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$	Formfaktor einer homogenen Kugel $P_s(q)$, welche den kollabierten Zustand des Mikrogels beschreibt. Hierbei ist R der Außenradius der Kugel.
Guinier [42]	$P_{CS}(q) = \left[\frac{3V_c(\rho_c - \rho_s) \frac{\sin(qR_c) - 3qR_c \cos(qR_c)}{(qR_c)^3} - 3V_s(\rho_s - \rho_{solv}) \frac{\sin(qR_s) - 3qR_s \cos(qR_s)}{(qR_s)^3}}{1} \right]^2$	Der Kern-Schale-Formfaktor $P_{CS}(q)$ setzt sich aus einem kugelförmigen Kern und einer kugelförmigen Schale zusammen. Hierbei ist R_i der Radius und ρ_i die Streulängendichte. Die Indices c , s und sol entsprechen dem Kern, Schale oder dem Lösemittel.
Stieger [5]	$P_{fuzzy}(q) = \left[\frac{3 [\sin(qR) - 3qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2 \times \exp\left(-\frac{(\sigma_{surf}q)^2}{2}\right)$	Bei dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor $P_{fuzzy}(q)$ ist R der Radius der Kugel und σ_{fuzzy} ist ein Parameter der die Unschärfe der Kugeloberfläche beschreibt.
Burchard [80]	$P_{inho}(q) = \left[\frac{3 [\sin(qR) - 3qR \cos(qR)]}{(qR)^3} * \frac{1}{1 + \frac{(qs)^2}{3}} \right]^2$	Der Formfaktor $P_{inho}(q)$ entspricht dem Formfaktor eines zufällig verzweigten Polykondensats, wobei R der Kugelradius ist und der Parameter s dem Gyrationradius des zufällig verzweigten Polykondensats entspricht.

4.3.2 Synthese und Charakterisierung der deuterierten Kolloide

Ausgehend von den in Kapitel 4.1 vorgestellten Synthesen wurde Methylmethacrylat- d_8 verwendet, um deuterierte Kolloide für Neutronenexperimente herzustellen. Dabei war es das Ziel Kolloidproben mit zwei Partikelgrößen (70 nm und 140 nm) und jeweils zwei unterschiedlichen Vernetzergraden (1,5 bzw. 15,0 mol-% Vernetzer bezogen auf die Stoffmenge von MMA) zu synthetisieren. Die Herstellung der Kolloide erfolgte bei 85 °C Reaktionstemperatur und konstantem Verhältnis von Monomer zu Initiator entsprechend 1 mol MMA zu 0,015 mol $K_2S_2O_8$ (Abb. 4-28).

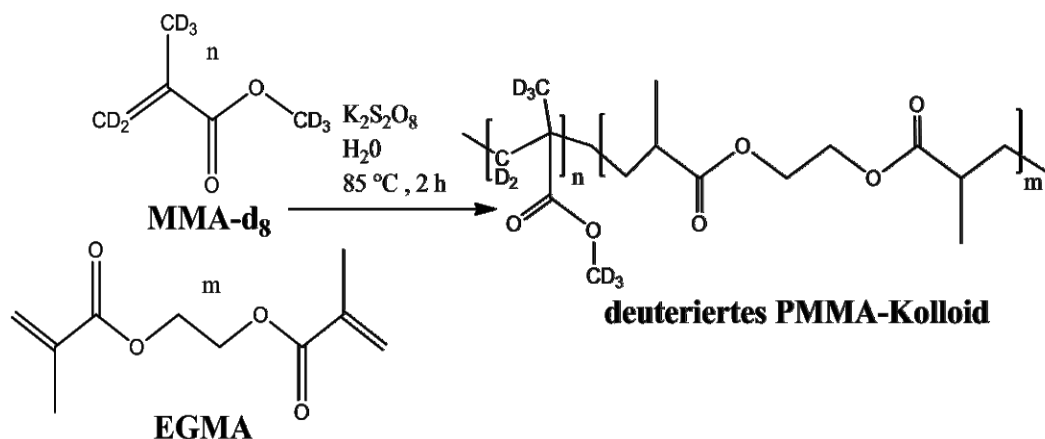


Abb. 4-28: Synthese von deuterierten PMMA-Kolloiden.

Die Partikelgröße wurde durch Wahl der Monomerkonzentration (Kap. 4.1.1) mit 0,1 mol/l und 0,5 mol /l entsprechend eingestellt. Das Herstellungsverfahren für die Synthese der deuterierten Kolloide ist in Kap. 6.2.3 beschrieben. Die Messergebnisse aus der Charakterisierung mittels SLS/DLS-Messungen in Wasser sind in Tabelle 4-10 dargestellt.

Tab. 4-10: Ergebnisse der DLS/SLS-Experimente, welche an den deuterierten Kolloiden in Wasser und THF durchgeführt wurden.

Kurz- bezeich- nung	Charge	c(MMA) / mol/l	Messung in H ₂ O			Vernetzer / mol- %	Messung in THF		
			R _g / nm	R _h / nm	ρ		R _g / nm	R _h / nm	ρ
	79-1	0,1	66,9	74,4	0,90	1,5	83,3	146,3	0,56
D70-LC	180-1	0,1	73,56	96,36	0,76	1,5	82,96	189,6	0,43
D70-HC	79-2	0,1	77,8	94,9	0,82	15,0	92,9	142,3	0,65
	79-3	0,5	101,6	128,1	0,79	1,5	121,9	187,9	0,64
	79-4	0,5	173,8	226,5	0,77	15,0	180,3	418,4	0,43
D140-LC	79-5	0,5	136,1	162,4	0,83	1,5	185,8	336,6	0,55
D140-HC	79-6	0,5	153,3	181,1	0,85	15,0	174,4	232,2	0,75

Die Lichtstreucharacterisierung zeigt, dass die Synthese für die 70 nm Partikel erfolgreich war, da die Abweichung vom Sollwert (R_g(Wasser) = 70 nm) mit 10 nm in der

Fehlergrenze liegt. Leider weichen die größeren Partikel, bei denen ein Gyrationradius von 140 nm in Wasser angestrebt wurde, stark voneinander ab. Aufgrund dieser Abweichungen wurden die Proben 79-3 und 79-4 verworfen und deren Herstellung wiederholt. Die Wiederholungsproben sind als 79-5 und 79-6 in Tab. 4-10 aufgegliedert.

Um einer größeren Klarheit willen werden die in Kapitel 4.3 und 4.4 eingesetzten deuterierten Kolloide, nicht mit der Chargennummer bezeichnet, sondern mit einem Namen, der den Sollwert des Gyrationradius in Wasser enthält ($R_g = 70, 140$) und den Vernetzungsgrad (LC: niedrig vernetzt oder HC: hochvernetzt) widerspiegelt. Somit ergibt sich zum Beispiel für das deuterierte Kolloid mit einem Gyrationradius von $R_g = 136,1$ nm und niedriger Vernetzungsdichte die Bezeichnung D140-LC. Zusätzlich zeigt der Buchstabe D oder H an, dass es sich um ein deuteriertes oder hydrogeniertes Kolloid handelt. Bei Betrachtung des struktursensitiven Faktors der in THF charakterisierten Proben, wird deutlich, dass die niedrig vernetzten Proben Werte von $\rho = 0,43-0,56$ zeigen, was nach Kunz und Burchard ein deutliches Indiz für ein gequollenes Mikrogel ist [Burchard]. Im Gegensatz dazu variiert ρ bei den hoch vernetzten Proben im Bereich von $\rho = 0,65-0,75$, was zeigt, dass diese Kolloide auch in THF als kompakte Partikel vorliegen.

Die Quellung der Proben in THF (bezogen auf die Größe in Wasser) ist in Tabelle 4-11 zusammengefasst. Der Quellungsfaktor S wurde nach Gleichung 4-1 berechnet. Die Ergebnisse aus Lichtstreuungsmessungen in Wasser und THF bestätigen, dass die Synthese der Kolloide D70-LC und D70-HC erfolgreich war.

Tab. 4-11: Aus den DLS-Daten berechnete Quellung der deuterierten Kolloide.

Kurzbezeichnung	Charge	Vernetzermenge / mol-%	S
	79-1	1,5	7,60
D70-LC	180-1	1,5	7,62
D70-HC	79-2	15,0	3,37
	79-3	1,5	3,15
	79-4	15,0	6,30
D140-LC	79-5	1,5	8,90
D140-HC	79-6	15,0	2,10

Die Quellung der Partikel aus den Proben D70-LC und D70-HC unterscheiden sich erheblich bei annähernd gleicher Partikelgröße in Wasser. Dies deckt sich zufriedenstellend mit den Referenzdaten aus Abbildung 4-7. Die Messwerte der Proben 79-3 und 79-4 zeigen nicht das gewünschte Ergebnis. Die ermittelte Quellung bestätigte somit

ebenfalls die Notwendigkeit zur Wiederholung der Synthese der Kolloide mit einem angestrebten Gyrationradius von $R_g \approx 140$ nm.

Zum Vergleich des Quellverhaltens der deuterierten Kolloide mit dem Quellverhalten der hydrogenierten Kolloide ist in Abbildung 4-29 der Quellungsfaktor S für die deuterierten Kolloide D70-LC und D70-HC mit einer exponentiellen Regression der Quellungswerte von den hydrogenierten Kolloiden ($R_g(\text{Wasser}) = 70$ nm) aus Abbildung 4-7B gegen die bei der Synthese eingesetzte Vernetzermenge aufgetragen. Aufgrund dessen, dass das Quellverhalten nur für hydrogenierte Kolloide mit $R_g(\text{Wasser}) = 70$ nm detailliert untersucht wurde, lagen keine Referenzdaten für die Kolloide mit $R_g(\text{Wasser}) = 140$ nm vor. Aus diesem Grund wurden die Daten der Probeserie mit $R_g(\text{Wasser}) = 70$ nm auch für die Auftragung des Quellfaktors von den deuterierten Kolloide D140-LC und D140-HC in Abbildung 4-30 verwendet, da das Quellverhalten unabhängig von der Partikelgröße sein sollte.

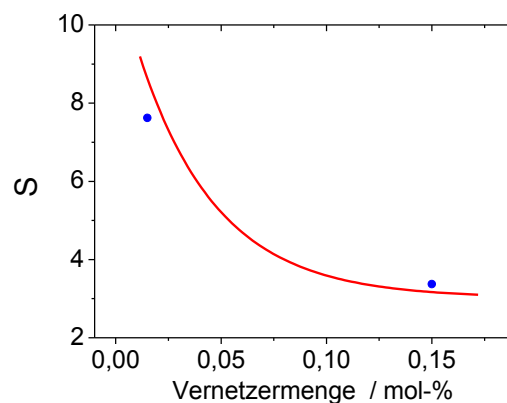


Abb. 4-29: Quellverhalten der deuterierten Kolloide (●) der Proben D70-LC und D70-HC im Vergleich zum Verlauf der Quellung der hydrogenierten Kolloide mit $R_g(\text{Wasser}) = 70$ nm (—). Die exponentielle Regression wurde von Abbildung 4-7B übernommen.

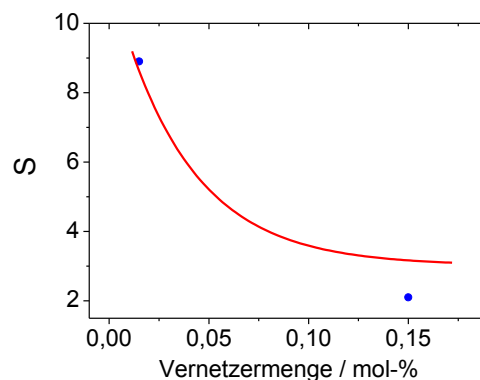


Abb. 4-30: Quellverhalten der deuterierten Kolloide (●) der Proben D140-LC und D140-HC im Vergleich zum Verlauf der Quellung der hydrogenierten Kolloide mit $R_g(\text{Wasser}) = 70$ nm (—). Die exponentielle Regression wurde von Abbildung 4-7B übernommen.

Aus Abbildung 4-29 und 4-30 geht hervor, dass die deuterierten Kolloide ein ähnliches Quellverhalten wie die hydrogenierten Kolloide zeigen und die Ergebnisse reproduzierbar sind. Das deuterierte Kolloid D140-HC mit $R_g = 140$ nm Partikelgröße und hohem Vernetzungsgrad weist jedoch eine etwas höhere Abweichung des Quellverhaltens von dem Referenzsystem der hydrogenierten Kolloide auf als das deuterierte Kolloid D140-LC. Für die Bestimmung der Polydispersität, welche für die Modellierung der SANS-Streukurven (Kapitel 4.3.4) benötigt wird, wurden die DLS-Experimente in Wasser herangezogen. Die Varianz μ_2/Γ^2 des Diffusionskoeffizienten wurde aus der Intensitätskorrelationsfunktion über den Kumulanten-Fit zweiter Ordnung ermittelt. Dabei wurde die Korrelationsfunktion bis zu einem Abfallen auf 31 % bzw. 10 % der Amplitude ausgewertet. Der erste Wert ist nach Selser optimal für die Bewertung von engverteilten Polymerproben und der zweite Wert ist durch das ALV-Programm standardmäßig eingestellt [81, 82]. Analog zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurden die μ_2/Γ^2 -Werte aus den Kumulanten-Fit gegen q^2 aufgetragen.

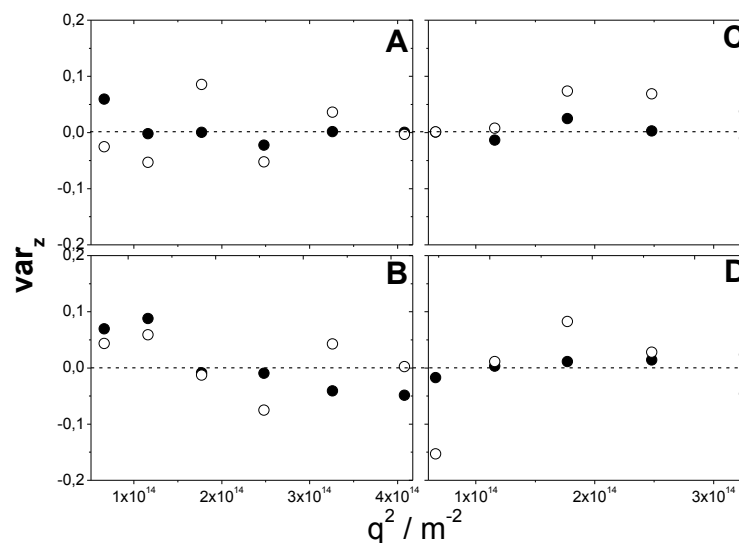


Abb. 4-31: Auftragung der, aus dem Kumulanten-Fit zweiter Ordnung, abgeleiteten Varianz-Werte var_z für die in Wasser charakterisierten Proben D70-LC (A), D70-HC (B), D140-LC (C) und D140-HC (D). Die Intensitätskorrelationsfunktion wurde nach Abfallen auf 31 % (○) [82] und 10 % (●) [81] der Ausgangsamplitude ausgewertet. Der Mittelwert der nach Selser et al. ausgewerteten μ_2/Γ^2 ist jeweils mit einer gestrichelten Linie angegeben [82].

Wie aus Abbildung 4-31 deutlich wird, konnte keine Winkelabhängigkeit der berechneten var_z -Werte festgestellt werden, weswegen ein Mittelwert von var_z über alle Winkel gebildet wurde. Die gleiche Abbildung zeigt auch, dass var_z im Einzelfall negative Werte annehmen konnte. Dies ist jedoch physikalisch nicht möglich. Somit kann abgeleitet werden, dass die untersuchten Proben sehr eng verteilt waren und Werte für die

Polydispersität durch DLS-Experimente daher innerhalb des Fehlers waren. Um dies zu verdeutlichen, sind in Tabelle 4-12 die Werte für die gemittelten var_z -Werte und die Standardabweichung für jede Probe aufgeführt.

Tab. 4-12: Die var_z -Werte, aus der Kumulanten-Methode bei der die Korrelationsfunktion nach einem Abfallen auf der 31 % der Amplitude ausgewertet wurde, sind über alle Winkel gemittelt wurden, um den Mittelwert von var_z zu erhalten. Zusätzlich wurde die Standardabweichung σ vom Mittelwert von var_z berechnet [82].

Probe	$\langle \text{var}_z \rangle$	$\sigma(\langle \text{var}_z \rangle)$
D70-LC	0,0060	0,0156
D70-HC	0,0080	0,0561
D140-LC	0,0007	0,0151
D140-HC	-0,007	0,025

Die berechneten Standardabweichungen sind um ca. eine Größenordnung höher als die Mittelwerte der var_z -Werte. Diese Beobachtung stimmt mit den DLS-Ergebnissen von Selser für eng verteilte Polymere überein [82].

Durch REM-Aufnahmen, welche im Anhang dargestellt sind (Kapitel 7.1.2), konnte bei verschiedenen Auflösungen exemplarisch gezeigt werden, dass die synthetisierten Kolloide in Übereinstimmung mit den DLS-Ergebnissen eine sehr enge Größenverteilung aufweisen.

Die Verteilung des Kolloiddurchmessers kann auch anhand der REM-Bilder abgeschätzt werden. Am Beispiel der Probe D140-HC (Abbildung 4-32) wurde hierzu der Durchmesser D von 4 Kolloidpartikeln grafisch bestimmt. Mit Hilfe der ermittelten Durchmesser wurde der Mittelwert $\langle D \rangle$ und die Standardabweichung σ berechnet. Aus dem Verhältnis des Mittelwertes und der Standardabweichung wurde die Polydispersität PD abgeschätzt.

$$\langle D \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad (4-9)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \langle D \rangle)^2} \quad (4-10)$$

$$PD = \frac{\sigma}{\langle D \rangle} \quad (4-11)$$

Nach Einsetzen in die Formeln 4-9 bis 4-11 ergab sich ein Mittelwert von $\langle D \rangle = 303,7$ nm, eine Standardabweichung von $\sigma = 5,8$ nm und damit eine Polydispersität von $PD = 1,9$ %. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Kolloidpartikel sehr eng verteilt sind.

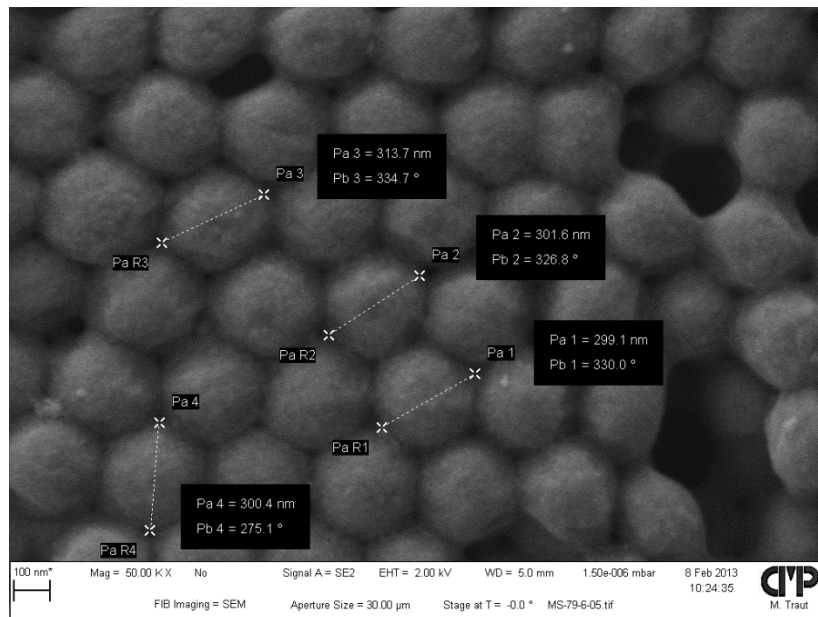


Abb. 4-32: REM-Aufnahme von Probe D140-HC mit dem grafisch bestimmten Durchmesser von 4 unterschiedlichen Kolloid-Partikeln.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass bei allen Synthesen die gleichen Synthesebedingungen (siehe Kap. 4.1.1) eingehalten wurden. Es ist deswegen nicht ersichtlich, weshalb bei den Chargen 79-3 und 79-4 sehr starke Abweichungen resultierten.

4.3.3 Ergebnisse der SANS-Experimente in Wasser

4.3.3.1 SANS-Experimente an den in Wasser gelösten Kolloiden

Für die Durchführung von SANS-Experimenten in Wasser wurden Lösungen mit $c = 1$ g/l salzfrei angesetzt und durch Ultraschallbehandlung vollständig homogenisiert. Anschließend wurden die Kolloide mit einer Spritze in eine 1 mm dicke Quarzglas-Küvette überführt und an der KWS-3 bei einem Detektorabstand von 1,2 bzw. 9,5 m vermessen. Im Anschluss an die primäre Datenreduktion wurde für jeden Abstand das Lösemittel separat abgezogen und die Streukurven beider Abstände übereinander gelegt (siehe Kapitel 6.5) [83]. In den Abbildungen 4-33 und 4-34 sind die Streukurven der in Wasser gelösten deuterierten Kolloide dargestellt.

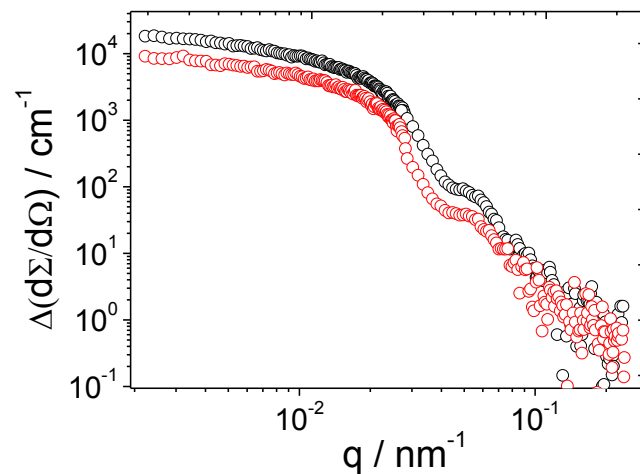


Abb. 4-33: Streukurven der in Wasser gelösten deuterierten Kolloide D70-LC (\circ) und D70-HC (\square) mit $c = 1$ g/l.

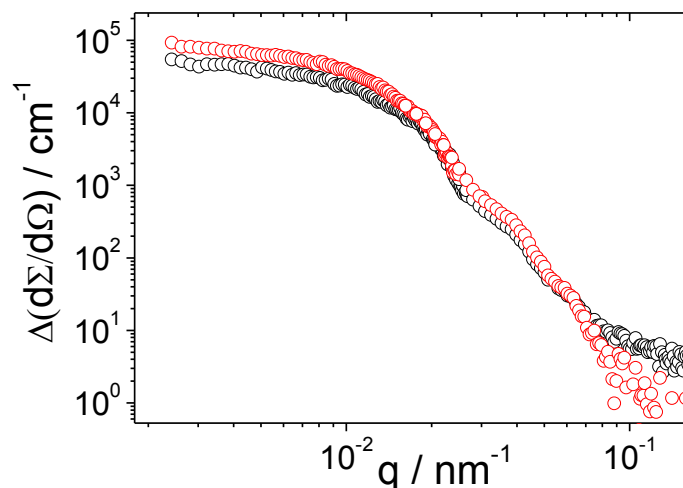


Abb. 4-34: Streukurven der in Wasser gelösten deuterierten Kolloide D140-LC (\circ) und D140-HC (\square) mit $c = 1$ g/l.

Bei den Streukurven der deuterierten Kolloide D140-LC und D140-HC in Abbildung 4-34 fällt auf, dass das erste Minimum des Formfaktors nicht ausgebildet ist. Dies könnte einerseits auf eine hohe Polydispersität hin deuten oder auf die instrumentelle Verschmierung zurückgeführt werden. Auf dieses Problem wird im folgenden Kapitel 4.3.3.2, bei dem die Modellierung der Streukurven mit Modell-Formfaktoren diskutiert wird, detailliert eingegangen.

Zusätzlich zu der SANS-Charakterisierung der deuterierten Kolloide bei einer Konzentration von $c = 1$ g/l wurden die beiden deuterierten Kolloide D70-LC und D70-HC auch bei einer Konzentration von 0,1 g/l mit 0,1 mmol NaCl analysiert, da diese Kolloide

eine höhere Tendenz zur Bildung von Aggregaten als die größeren D140-Kolloide zeigten, wie aus dem Anstieg zu kleinen q^2 -Werten in Abbildung 4-36A deutlich wird.

Für die Untersuchungen bei einer Kolloidkonzentration von $c = 0,1$ g/l wurde Natriumchlorid als Inertsalz eingesetzt, um einen möglichen Strukturfaktor zu unterdrücken. Allgemein würde das Zusetzen von Salz eine Aggregation fördern, was aber bei einer Kolloidkonzentration von $c = 0,1$ g/l unwahrscheinlich ist.

In Abbildung 4-35 sind die Ergebnisse der SANS-Experimente von den deuterierten Kolloiden D70-LC und D70-HC, welche bei einer Konzentration von $c = 0,1$ g/l mit 0,1 mmol NaCl bzw. einer Konzentration von 1,0 g/l ohne Salzzusatz in Wasser charakterisiert wurden, dargestellt.

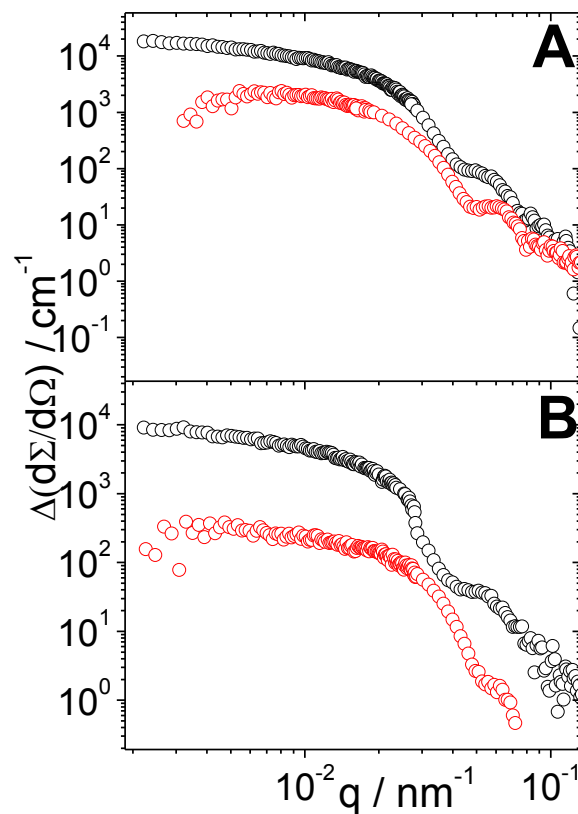


Abb. 4-35: Streukurven der in Wasser gelösten Kolloide D70-LC (A) und D70-HC (B) bei unterschiedlichen Konzentrationen: $c = 1$ g/l ohne Salz-Zusatz (\circ) und $c = 0,1$ g/l in 0,1 mmol NaCl (\circ).

Die, in Abbildung 4-35 dargestellten Streukurven zeigen, dass durch die Verringerung der Partikelkonzentration auch das Messsignal deutlich schwächer war, wodurch der Untergrundabzug problematisch war. Aufgrund dieses Problems konnte kein Lösemittelabzug für die Probe D70-HC durchgeführt werden. Abweichend vom normalen

Verfahren wurden bei dieser Streukurve Werte im Bereich $9 \cdot 10^{-2} \leq q \leq 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ gemittelt und anschließend von der Streukurve abgezogen.

Für die Bewertung der Streukurven wurde die Auftragung von $\ln \{d\Sigma/d\Omega (q)\}$ gegen q^2 verwendet und aus dem Anstieg der Gyrationsradius berechnet (Gleichung 3-16). In Abbildung 4-36 wird diese Guinier-Auswertung für die Streukurve der Proben D70-LC und D140-HC mit dem Anstieg und dem daraus berechneten Gyrationsradius exemplarisch dargestellt. Für alle Proben zusammenfassend sind die berechneten Gyrationsradien aus statischer Lichtstreuung und den SANS-Experimenten in Tabelle 4-13 aufgelistet.

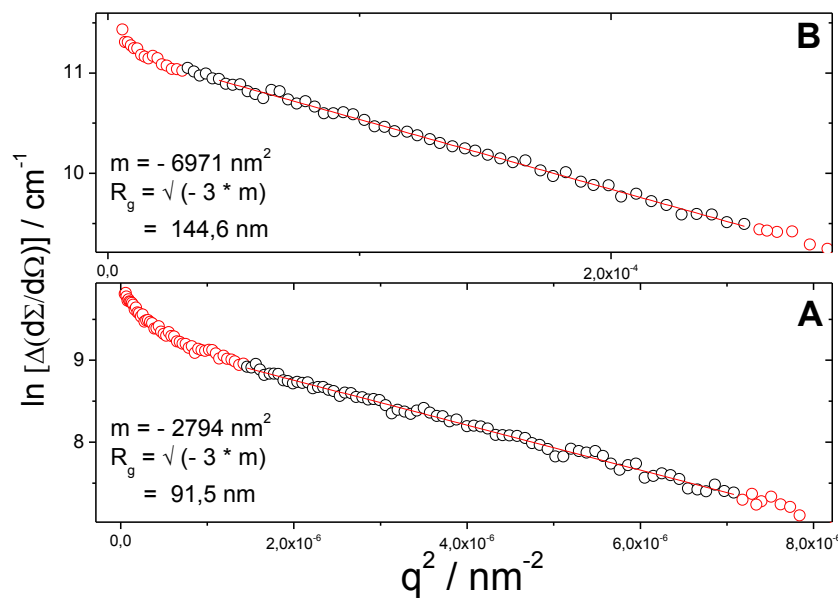


Abb. 4-36: Guinier-Plot der Streukurve von der in Wasser gelösten Probe D70-LC (A) und D140-HC (B) (beide mit $c = 1 \text{ g/l}$) mit der Berechnung des Gyrationsradius aus dem Anstieg der Regressionsgerade. Die schwarz markierten Punkte wurden für die lineare Regression verwendet. Bei der Probe D70-LC betrug der berechnete Gyrationsradius $R_g = 91,5 \text{ nm}$ und bei der Probe D140-LC wurde ein Gyrationsradius $R_g = 143,0 \text{ nm}$ berechnet.

Tab. 4-13: Zusammenfassung der aus den SANS- und-SLS- Streukurven berechneten Gyrationsradien von den in Wasser gelösten Kolloiden.

Probe	Sollgröße der Partikel/ nm	Vernetzer/ Mol-%	R_g (SLS)/ nm	R_g (SANS)/ nm	Konzentration/ g/l
D70-LC	70	1,5	73,6	80,5	0,1
				91,5	1,0
D70-HC	70	15,0	77,8	71,2	0,1
				92,1	1,0
D140-LC	140	1,5	136,1	134,0	1,0
D140-HC		15,0	153,3	143,0	1,0

Die Tabelle 4-13 zeigt, dass die Abweichung der berechneten Gyrationradien aus statischer Lichtstreuung und den Neutronenstreuexperimenten zwischen 7 bis 10 % liegt, wenn die SANS-Messungen, welche bei $c = 0,1$ g/l für die D70-Kolloide und $c = 1,0$ g/l für die D140-Kolloide durchgeführt wurden, betrachtet werden. Diese Abweichungen liegen im Toleranzbereich und zeigen, dass bei beiden Methoden sehr vergleichbare Messwerte erhalten werden. Im Fall für die bei $c = 1,0$ g/l charakterisierten D70-Kolloide war der berechnete Gyrationradius wegen der geringen Ausbildung von Aggregaten höher. Aus diesem Grund wurde die Modellierung der Streukurven nur an den bei $c = 0,1$ g/l charakterisierten D70-Kolloiden durchgeführt.

4.3.3.2 Abschätzung einer Verschmierungsfunktion für die KWS-3

Um Streukurven mit geeigneten Formfaktoren modellieren zu können, welche in der Einleitung zu diesem Kapitel vorgestellt wurden, muss die durch das Instrument verursachte Verschmierung $R(q, q')$ des Streuvektors q beachtet werden. Dabei kann die Verschmierung direkt bei der Datenreduktion schon berücksichtigt werden indem die Daten entschmiert werden oder die Verschmierung muss bei der Modellierung von den experimentellen Daten mit bedacht werden. Im vorliegenden Fall wurde der zweite Weg gewählt. Dazu wurde das Programm SASview mit einer geeigneten Verschmierungsfunktion für Pinhole-Instrumente angewendet [79, 84]. Durch die Verschmierungsfunktion wird bei der Modellierung von Streuintensitäten berücksichtigt, dass bei SANS-Experimenten eine Verteilung des q -Vektors um einen Mittelwert vorliegt. Für kugelförmig aufgebaute Partikel mit dem Formfaktor $P_{sp}(q)$ kann der differentielle Wirkungsquerschnitt folgenderweise Allgemein modelliert werden[5]:

$$\Delta \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (q) = n \Delta\rho^2 \int_0^\infty \int_0^\infty D(R, \bar{R}, \sigma) V(R)^2 P_{sp}(q', R) R(q, q') S(q') dq' dR \quad (4-12)$$

In Gleichung 4-12 ist n die Teilchenzahldichte, $\Delta\rho$ die Differenz der Streulängendichte von dem entsprechenden Kolloid und dem Probeuntergrund, V ist das Volumen des kugelförmigen Partikels mit dem Radius R , $D(R, \bar{R}, \sigma)$ ist eine Verteilungsfunktion des Radius mit dem Mittelwert \bar{R} und der Standardabweichung σ , $P_{sp}(q)$ ist der Formfaktor des kugelförmigen Partikels, $S(q)$ ist der Strukturfaktor und $R(q, q')$ ist die noch zu bestimmende Auflösungsfunktion bzw. Verschmierungsfunktion.

Zur Bestimmung der Verschmierungsfunktion wurden Streuexperimente der in Wasser charakterisierten deuterierten Kolloide exemplarisch verwendet, da die Kolloide in diesem

Lösungsmittel als kompakte Kolloide vorliegen. Dies wurde durch die durchgeführten kombinierten SLS/DLS-Experimente (Tab. 4-10) nachgewiesen, da der struktursensitive Faktor bei allen deuterierten Kolloiden nahe dem Literaturwert einer harten Kugel von $\rho = 0,78$ lag. Außerdem wurde durch die detaillierte Analyse der DLS-Experimente (Kap. 4.3.2) nachgewiesen, dass alle deuterierten Kolloide eine sehr enge Verteilung der Partikelgröße aufweisen. Sowohl die Kugelform als auch die enge Verteilung wurden durch SEM-Aufnahmen bestätigt (Kap. 7.3.2).

Diese Ergebnisse belegen eindeutig, dass eine Modellierung nach Gleichung 4-12 zur Bestimmung der Verschmierungsfunktion verwendet werden kann. Dazu wurde der in Tabelle 4-9 vorgestellte Formfaktor einer homogenen Kugel verwendet [4]. Aufgrund der engen Größenverteilung der Kolloide wurde die Verteilungsfunktion $D(R, \bar{R}, \sigma)$ durch 1 angenähert. Aus diesem Grund ist eine mögliche Restpolydispersität in der noch zu bestimmenden Verschmierungsfunktion enthalten. Außerdem kann der Strukturfaktor bei der Modellierung vernachlässigt werden ($S(q) \approx 1$), da die SANS-Experimente bei niedriger Kolloidkonzentration durchgeführt wurden.

Unter der Annahme, dass die Verschmierung des Streuvektors q' mit einer Gauss-Verteilung mit der Standardabweichung σ beschrieben werden kann, ergibt sich für die instrumentelle Verschmierungsfunktion $R(q, q')$ folgende Gleichung [84]:

$$R(q, q') = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(q - q')^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4-13)$$

Es gilt nun für Gleichung 4-13 geeignete Werte für $\sigma(q)$ in Abhängigkeit von q zu finden. Bei der KWS-3 wird der Neutronenstrahl auf die Probe durch den Spiegel fokussiert, wodurch ein konvergenter Strahl entsteht. Aus diesem Grund kann die Divergenz für die Abschätzung der q -abhängigen Verschmierung vernachlässigt werden und zur Abschätzung von $\sigma \equiv \Delta q$ wurde ein vereinfachter Algorithmus von Pinhole-Instrumenten eingesetzt (siehe auch [85]). Der Algorithmus verwendet die folgenden drei Parameter: die Wellenlängenverteilung des Selektors $\Delta\lambda/\lambda$, die Pixelgröße Δx_{pixel} und die Größe des Neutronenstrahls Δx_{beam} .

Mittels einer Fehlerfortpflanzung der Parameter, welche die instrumentelle Verschmierung der KWS-3 beeinflussen, wird die Unsicherheit Δq nach folgender Beziehung abgeschätzt.

$$\frac{\Delta q}{q} \approx \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{(\Delta x_{\text{beam}})^2 + (\Delta x_{\text{pixel}})^2}{(Lq)^2}} \quad (4-14)$$

In Gleichung 4-14 ist L der Abstand von Probe zu Detektor. Es wurde ein Abstand von Probe zu Detektor von $L = 1,2$ m und $9,5$ m, eine Pixelgröße von $\Delta x_{\text{pixel}} = 0,4$ mm und eine

Strahlbreite von $\Delta x_{\text{beam}} = 2 \text{ mm}$ in Gleichung 4-14 für den mit der KWS-3 zugänglichen q -Bereich eingesetzt. Da die Wellenlängenverschmierung $\Delta\lambda/\lambda$ für die KWS-3 nicht bekannt war, soll dieser Beitrag über Fits mit Modellformfaktoren ermittelt werden. In einer Vorabschätzung soll hierfür zunächst jedoch der qualitative Verlauf von $\Delta q/q$ in Funktion von q ermittelt werden, um bei der nachfolgenden quantitativen Bestimmung von $\Delta\lambda/\lambda$ bzw. $\Delta q/q$ mittels Modellanpassung q -Bereiche auszuschließen in denen die Verschmierung eine Modellanpassung ausschließt. Für diese Vorabschätzung wurde $\Delta\lambda/\lambda$ willkürlich auf den Wert 0,13 gesetzt und das Resultat aus dieser Vorabschätzung in Abb. 4-37 so dargestellt, dass es auf das noch quantifizierende $\Delta\lambda/\lambda$ normiert wurde.

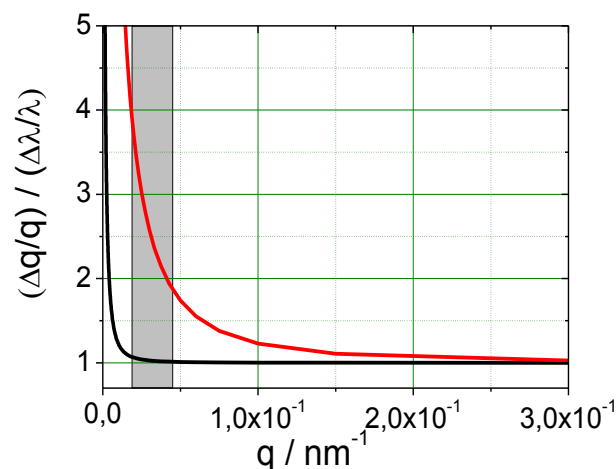


Abb. 4-37: Normalisierte instrumentelle Unsicherheit $\Delta q/q$ in Funktion des Streuvektors für den Detektorabstand von $L = 9,5 \text{ m}$ (—) und $1,2 \text{ m}$ (—). Die Grau markierte Fläche entspricht dem q -Bereich des $1,2 \text{ m}$ Detektorabstandes, welcher für den Modellierungsprozess ausgelassen wurde, da in diesem Bereich die Verschmierung zu hoch ist. Die berechneten $\Delta q/q$ -Werte wurden mit der Wellenlängenverteilung von $\Delta\lambda/\lambda = 0,13$ normiert und gegen den Streuvektor q aufgetragen.

Als Ergebnis dieser Abschätzung wird deutlich, dass die instrumentelle Unsicherheit $\Delta q/q$ bei kleinen q -Werten sehr hoch ist und zu einem Wert abfällt, welcher proportional zur Wellenlängenunsicherheit $\Delta\lambda/\lambda$ ist. Das Abfallen auf diesen konstanten Wert erfolgt bei einem Detektorabstand von $L = 1,2$ viel später als bei $L = 9,5 \text{ m}$. So ist zum Beispiel die instrumentelle Unsicherheit bei $q = 0,03 \text{ nm}^{-1}$ für $L = 1,2 \text{ m}$ mehr als zweimal so groß als im Fall von $L = 9,5 \text{ m}$. Die Verwendung eines konstanten Wertes für σ/q bzw. $\Delta q/q$ ist also nur außerhalb des in Abbildung 4-37 grau markierten Bereiches zulässig, da instrumentelle Unsicherheit bei kleinen q -Werten deutlich höher ist als $\Delta q/q = \Delta\lambda/\lambda$.

Im letzten Schritt der Abschätzung einer Verschmierungsfunktion für die KWS-3 wurde die optimale instrumentelle Unsicherheit $\sigma(q) \equiv \Delta q$ am Beispiel der Streukurven von den Kolloiden D70-LC ($c = 0,1 \text{ g/l}$) und D140-HC ($c = 1 \text{ g/l}$) ermittelt. Hierzu wurden die

Streukurven mit dem monodispersen Kugelformfaktor unter Verwendung der Gleichungen 4-12 und 4-13 mit $S(q) \approx 1$ und $D(\overline{R}, \overline{\sigma}) = 1$ modelliert (Abbildung 4-38). Bei den Fits wurde die instrumentelle Unsicherheit im Bereich von $0,10 \leq \Delta q/q = \sigma \leq 0,16$ variiert. Die Qualität des jeweiligen Fits wurde mit den normierten χ^2 -Werten beurteilt [84],

$$\chi^2 = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\text{fit}) - \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\text{exp})}{\sigma} \right)^2 / (N - p) \quad (4-16)$$

mit $d\Sigma/d\Omega(q)(\text{fit})$ den modellierten Werten, $d\Sigma/d\Omega(q)(\text{exp})$ den experimentellen Daten, $\sigma/q = \Delta q/q$ der anzupassenden Unsicherheit, N der Anzahl der Messpunkte und p der Anzahl der freien Fit-Parameter. Für die Modellierung der Streukurve von der in Wasser gelösten Probe D140-HC wurde der q -Bereich von $2,65 \cdot 10^{-2} \leq q \leq 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ nicht berücksichtigt (grauer Bereich in Abb. 4-37 liegt auf dem ersten Nebenminimum). Bei der Modellierung der Streukurve von der in Wasser charakterisierten Probe D70-LC wurde der komplette q -Bereich verwendet, da das erste Minimum erst bei höheren q -Werten auftritt und somit die Verschmierung im Überlappungsbereich beider Detektorabstände die Modellierung nicht beeinflusst.

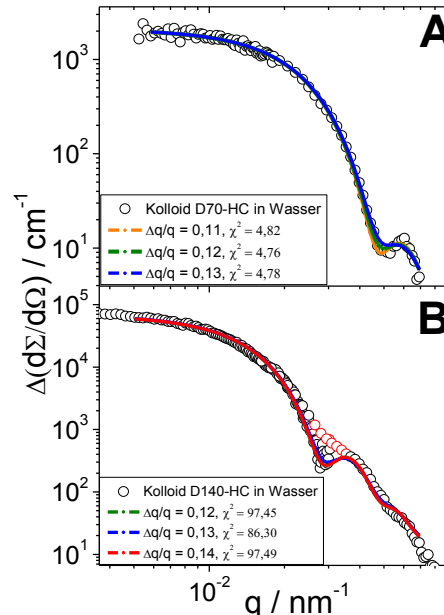


Abb. 4-38: Streukurven (\circ) der in Wasser charakterisierten Kolloide D70-LC (**A**) und D140-HC (**B**) mit verschiedenen monodispersen Kugel-Formfaktors-Fits bei denen die instrumentelle Unsicherheit variiert wurde: $\Delta q/q = 0,11$ (—), $\Delta q/q = 0,12$ (—), $\Delta q/q = 0,13$ (—) und $\Delta q/q = 0,14$ (—). Die rot markierten Punkte der Abbildung 4-39-(**B**) wurden bei den Fits nicht berücksichtigt, da die Verschmierung in diesem Bereich zu hoch war, weswegen das erste Minimum bei $L = 9,5 \text{ m}$ nur zu beobachten ist.

Als Ergebnis der Modellierungen wurde festgestellt, dass die instrumentelle Unsicherheit im Bereich von $0,12 \leq \Delta q/q \leq 0,14$ liegt. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Modellierungen eine normierte instrumentelle Unsicherheit von $\Delta q/q = 0,13$ festgelegt. Des Weiteren wurde der gesamte q -Bereich für die Modellierung der D70-Kolloide genutzt und bei der Modellierung der Streukurven von den D140-Kolloiden der q -Bereich zwischen $2,65 \cdot 10^{-2} \leq q \leq 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ausgelassen.

4.3.3.3 Modellierung und Auswertung der in Wasser durchgeführten SANS-Experimente

In der folgenden Abbildung 4-39 und 4-40 sind die Streukurven der in Wasser charakterisierten deuterierten Kolloide mit den entsprechenden Fits bei dem der monodisperse Kugelformfaktor mit einer instrumentellen Unsicherheit von $\Delta q/q = 0,13$ verwendet wurde dargestellt [4].

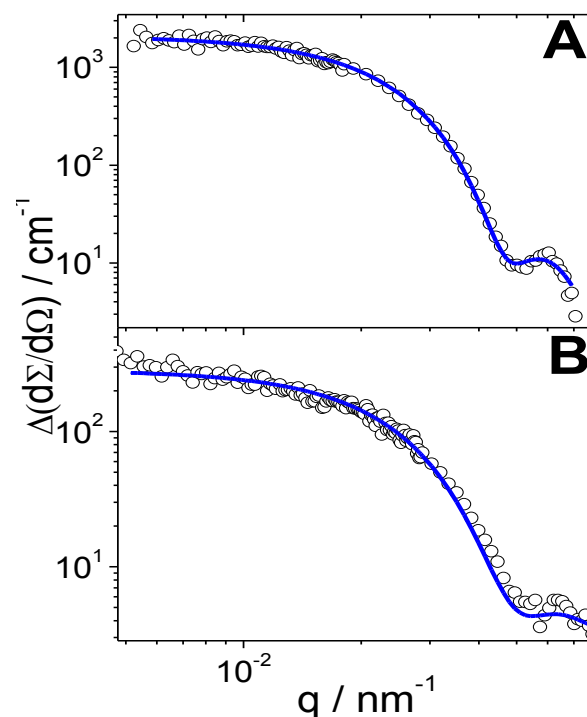


Abb. 4-39: Streukurven (\circ) der in Wasser gelösten Kolloide D70-LC (**A**) und D70-HC (**B**), mit dem entsprechenden monodispersen Kugelformfaktor-Fit und der berücksichtigten Verschmierung von $\Delta q/q = 0,13$ ($-$) [4].

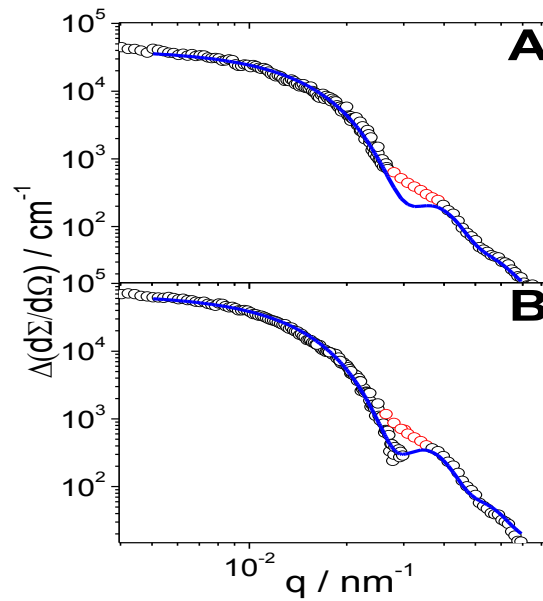


Abb. 4-40: Streukurven (○) der in Wasser gelösten Kolloide D140-LC (A) und D140-HC (B), mit dem entsprechenden monodispersen Kugelformfaktor-Fit und der berücksichtigten Verschmierung von $\Delta q/q = 0,13$ (—) [4]. Die rot markierten Datenpunkte wurden nicht für den Fit verwendet (siehe Kapitel 4.3.3.2).

Die Anpassungen mit dem monodispersen Kugel-Formfaktor legen nahe, dass der Fit mit diesem Formfaktor gut geeignet ist, um die experimentellen Daten zu beschreiben.

In Tabelle 4-14 sind die aus den Modellfits erhaltenen Außenradien der monodispersen Kugel R und die Gyrationradien aus der Guinier-Auftragung der SLS- und SANS-Experimente angegeben. Der Gyrationradius $R_g(\text{Modell})$ wurde direkt aus der Beziehung zwischen dem Außenradius R und dem Gyrationradius einer monodispersen Kugel gemäß $R_g(\text{Modell}) = R/(5/3)^{1/2}$ abgeleitet. Die, in Tabelle 4-14, zusammengefassten Daten zeigen, dass die Ergebnisse aus SLS, SANS und aus den über Fits berechneten Gyrationradien übereinstimmen.

Tab. 4-14: Zusammenfassung der aus dem Fit mit monodispersen Kugel-Modell erhaltenen Parameter Radius R und dem aus SLS, SANS und dem Fit berechneten Gyrationradien für die Kolloide in Wasser. Der Gyrationradius $R_g(\text{Modell})$ wurde aus dem angepassten Außenradius der Kugel berechnet.

Probe	$R_g(\text{SLS})/$ nm	$R_g(\text{SANS})/$ nm	$R/$ nm	$R_g(\text{Modell})/$ nm
D70-LC	73,6	79,1	99,7	77,3
D70-HC	77,8	71,2	90,6	70,2
D140-LC	136,1	134,0	161,9	125,4
D140-HC	153,3	144,6	165,9	128,6

4.3.4 Ergebnisse der SANS-Experimente in THF

Zur Bewertung der in THF durchgeführten SANS-Experimente wurde der Gyrationradius mittels der Guinier-Auftragung bestimmt und die Streukurven mit zwei ausgewählten Formfaktoren modelliert, um festzustellen ob eine Quellung der Kolloide auch bei den SANS-Experimenten nachweisbar ist.

Hierbei wurde das Kugel-Modell nach Rayleigh und das Fuzzy-Sphere-Modell nach Stieger et al. verwendet, da aufgrund der in THF zu erwartenden Quellung der Fit mit dem Modell einer harten Kugel nicht zwangsläufig zu einer befriedigenden Beschreibung führt [4, 5].

Bei dem Fuzzy-Sphere-Modell erfolgte die Anpassung über den Radius R , der Polydispersität und der „Fuzziness“ σ_{fuzzy} . Der Formfaktor bei dem Fuzzy-Sphere-Modell ist folgendermaßen definiert [5]:

$$P_{fuzzy}(q) = \left[\frac{3 [\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \exp\left(\frac{-(\sigma_{fuzzy} q)^2}{2}\right) \right]^2 \quad (4-17)$$

Laut Definition setzt sich das vernetzte Mikrogel aus einem hochvernetzten Kern mit dem Radius R_{box} zusammen. Mit größer werdendem Abstand vom Kern nimmt die Streulängendichte ab, was durch den Parameter σ_{fuzzy} ausgedrückt ist. Es gilt

$$R_{box} = R - 2\sigma_{fuzzy} . \quad (4-18)$$

Der Radius R stellt den Wert dar, bei dem die Streulängendichte auf 50 % des Kerns abgenommen hat. Bei $R_{SANS} = R + 2 \cdot \sigma_{fuzzy}$ ist die Streulängendichte auf den Wert 0 abgefallen. Die folgende Abbildung zeigt die mit dem monodispersen Kugel- und Fuzzy-Sphere-Formfaktor-Modell angepassten Streukurven der in THF gelösten Proben.

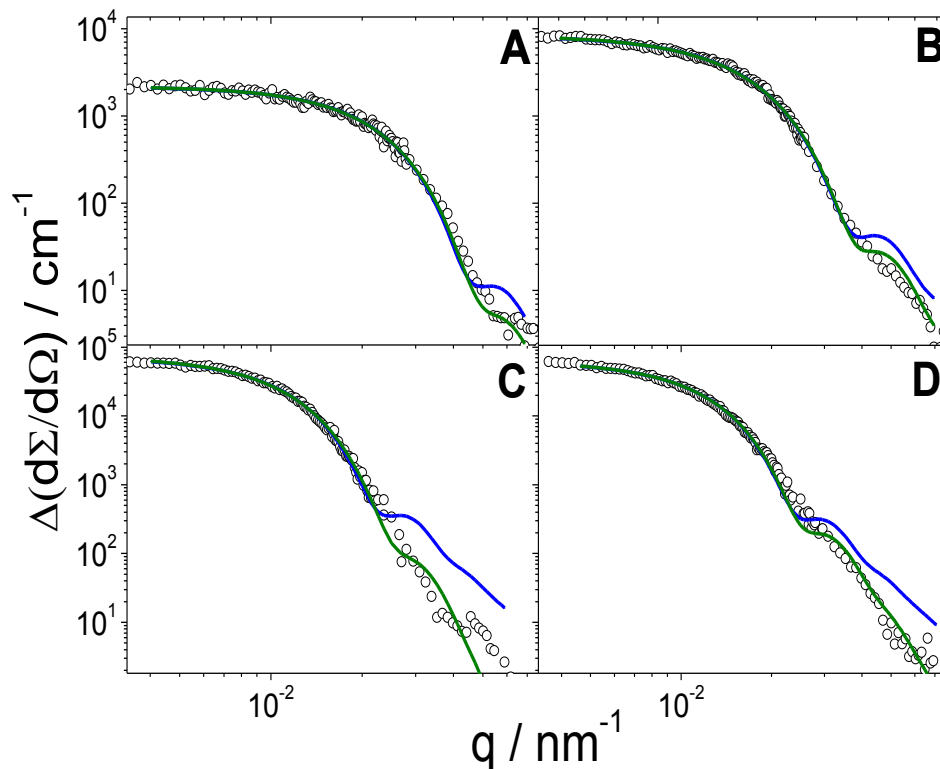


Abb. 4-41: Streukurven (\circ) der in THF gelösten Proben D70-LC (**A**), D70-HC (**B**), D140-LC (**C**) und D140-HC (**D**) mit dem entsprechenden monodispersen Kugel- ($—$) und Fuzzy-Sphere-Fit ($—$) unter Berücksichtigung der festen Verschmierung von $\Delta q/q = 0.13$ [4,5].

Anhand der vier Abbildungen wird deutlich, dass der Fuzzy-Sphere-Fit die experimentellen Daten bei hohen q -Werten besser beschreibt als der entsprechende Fit mit dem Kugelmodell. Bei allen Anpassungen mit dem Fuzzy-Sphere-Modell wurde ebenfalls keine Verteilung des Radius im Sinne einer Polydispersität sondern nur eine Verschmierung der q -Werte gemäß $\Delta q/q = 0,13$ berücksichtigt. In Tabelle 4-15 sind die Parameter, welche aus dem monodispersen Kugel- bzw. Fuzzy-Sphere-Fit erhalten wurden angegeben. Der vom Fuzzy-Sphere-Formfaktor nach Stieger et al. [5] erhaltene zahlengemittelte Radius konnte nicht direkt in einen Gyrationradius umgerechnet werden, da das Streulängendichte-Profil aus der Amplitude des Form-Faktors über eine numerische Fourier-Transformation berechnet wurde und somit keine analytische Beziehung für R_g zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurde der Gyrationradius $R_g(\text{Fit})$ aus der Modellkurve über eine Guinier-Anpassung berechnet. Dazu wurde $\ln[\Delta(d\Sigma/d\Omega)(\text{Fit})]$ gegen q^2 aufgetragen und der Gyrationradius aus dem Anstieg der entsprechenden Gerade nach Gleichung 4-19 berechnet:

$$\ln \left[\Delta \frac{d\Sigma}{d\Omega} (\text{Fit}) \right] \cong \ln I_0 - \frac{R_g^2(\text{Fit})}{3} q^2 \quad (4-19)$$

Tab. 4-15: Gyrationradius, welcher aus den SLS- und SANS-Experimenten der in THF gelösten Kolloide ermittelt wurde im Vergleich mit den Parametern die aus dem monodispersen Kugel- bzw. Fuzzy-Sphere-Formfaktor-Fit abgeleitet wurden [4, 5]. Im Fall des Fits mit dem Kugelformfaktor entspricht R dem Außenradius der Kugel und im Fall des Fits mit dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor entspricht $R = R_{\text{box}} + 2 \cdot \sigma_{\text{fuzzy}}$.

Probe	$R_g(\text{SLS})$ / nm	$R_g \text{ SANS}$ / nm	Modell	$R_g(\text{Fit})$ / nm	R / nm	σ_{fuzzy} / nm	χ^2
D70-LC	82,9	83,8	Kugel	78,8	104,2	-	8,55
			Fuzzy Sphere	80,4	99,3	16,0	8,20
D70-HC	92,9	95,8	Kugel	102,3	124,1	-	8,47
			Fuzzy Sphere	100,9	121,1	14,3	7,54
D140-LC	185,8	176,9	Kugel	180,7	210,2	-	133,55
			Fuzzy Sphere	176,7	195,2	42,1	45,8
D140-HC	174,4	165,8	Kugel	163,9	196,0	-	63,29
			Fuzzy Sphere	165,2	189,6	24,0	43,4

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Fehlerquadrate χ^2 aus den Kugel- und den Fuzzy-Sphere-Anpassungen wird deutlich, dass das Fuzzy-Sphere-Modell besser die experimentellen Daten bei hohen q-Werten beschreibt als der Fit mit dem Modell einer homogenen Kugel.

Die, in Tabelle 4-15, dargestellten Ergebnisse zeigen zudem, dass die Quellung, welche sich durch die Fuzziness σ_{fuzzy} widerspiegelt, der beiden niedrig vernetzten Kolloide höher ist als bei den hoch vernetzten Kolloiden. So ist im Fall des niedrig vernetzten Kolloides D140-LC $\sigma_{\text{fuzzy}} = 42,1$ nm und bei dem hochvernetzten Kolloid D140-HC ist $\sigma_{\text{fuzzy}} = 24,0$ nm.

Für die Berechnung des Gyrationradius $R_g(\text{Fit})$ aus den modellierten Streukurven wurde bei beiden Formfaktoren der gleiche q-Bereich für die Auftragung der Regressionsgerade ($q \cdot R_g < 1,5$) genutzt. Aus diesem Grund ist es nicht überraschend, dass die aus den Fits ermittelten Gyrationradien annähernd gleich sind. Weiterhin stimmen die Ergebnisse der ausgewerteten SANS-Experimente gut mit den SLS-Daten überein

4.3.5 Zusammenfassung

In Kapitel 4.3.2 wurde die Synthese von deuterierten Kolloiden mit unterschiedlicher Partikelgröße ($R_g = 70$ und 140 nm) und jeweils unterschiedlichem Vernetzungsgrad (1,5 bzw. 15 mol-%) vorgestellt. Anhand von kombinierten SLS/DLS-Experimenten in Wasser und THF wurde eindeutig gezeigt, dass die synthetisierten Kolloide sich bedingt durch den unterschiedlichen Vernetzungsgrad in ihrer Quellbarkeit erheblich unterscheiden. Dazu wurden der struktursensitive Faktor ρ und der Quellungsfaktor S als Bewertungskriterium herangezogen.

Bei der Betrachtung des struktursensitiven Faktors wurde festgestellt, dass ρ in Wasser bei allen Kolloiden $\rho \geq 0,76$ ist und dem Fall einer kollabierten Kugel entspricht [32]. Durch die Charakterisierung der gleichen Kolloide in THF konnten jedoch Unterschiede in Abhängigkeit der eingesetzten Vernetzermenge nachgewiesen werden. So zeigten die niedrig vernetzten Kolloide ρ -Werte zwischen $0,43 < \rho < 0,56$ und die hochvernetzten Kolloide Werte von $0,65 < \rho < 0,75$. Damit kann abgeleitet werden, dass die hochvernetzten Kolloide auch in THF als kompakte Partikel vorliegen und die niedrig vernetzten Kolloide in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Burchard et al. und Bremser et al. heterogen gequollen sind [32, 58].

Mit der durch DLS-Experimente ermittelten hydrodynamischen Radien wurde das Partikelvolumen im kollabierten (Wasser) und gequollenen Zustand (THF) berechnet. Aus dem Verhältnis beider Volumina wurde auf das Quellvermögen geschlossen. Hierdurch konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Kolloide, bei denen 1,5 mol-% Vernetzer bei der Synthese eingesetzt wurde, eine höhere Quellung zeigen als die Kolloide bei denen 15,0 mol-% Vernetzer zugegeben wurden.

Durch die im Anschluss durchgeführten Neutronenstreuexperimente wurde der Gyrationradius analog zu den SLS-Messungen über den Guinier-Fit bestimmt. Die berechneten Radien aus beiden Streumethoden stimmten mit einer Abweichung von +/- 10 % überein.

Durch Modellierung der Streukurven mit dem Kugelformfaktor in Wasser konnten die experimentellen Daten in Wasser bzw. mit dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor in THF erfolgreich beschrieben werden [4, 5]. Außerdem wurde durch erfolgreiche Anwendung des Fuzzy-Sphere-Formfaktors bei den Streukurven der in THF charakterisierten Kolloide gezeigt, dass eine Quellung des Kolloides vorliegt.

Mit diesen Ergebnissen kann nun das Quellverhalten der deuterierten Kolloide in der Polymermatrix anhand des Gyrationradius und der mit den zwei Modellformfaktoren modellierten Streuintensitäten beurteilt werden.

4.4 Neutronenstreuexperimente an deuterierten Kolloiden im Blend

4.4.1 Einleitung

Ausgehend von den Licht – und Neutronenstreuexperimenten an den deuterierten Kolloiden in Lösung, die zeigen, dass die synthetisierten deuterierten Kolloide die gewünschte Partikelgröße und ein entsprechendes Quellvermögen aufweisen, wurden Blends dargestellt und durch Neutronenstreuexperimente charakterisiert. Im folgenden Kapitel werden zuerst die linearen PMMA-Kolloide charakterisiert, welche als Matrixmaterial zur Verfügung standen. Im Anschluss werden die drei Methoden zur Präparation der Blends vorgestellt. Ausgehend von den unterschiedlich hergestellten Blends wurden SANS-Experimente durchgeführt, welche anhand der Guinier-Auswertung und mit Hilfe der Modellierung der Streuintensität unter Verwendung unterschiedlicher Modellformfaktoren interpretiert wurden. In weiteren SANS-Experimenten an Blends aus linearem PMMA und binären Mischungen aus deuterierten und hydrogenierten PMMA-Kolloiden wird die Morphologie der deuterierten Kolloide innerhalb der binären Kolloidmischung für den Fall der Aggregatbildung abgeleitet. Durch zwei weitere Serien von SANS-Experimenten wird auf den Einfluss von gealterten Polymer-Kolloid-Lösungen, welche für die Blend-Herstellung genutzt wurden, und auf den Einfluss der Molmasse des Matrixmaterials auf die Verteilung des entsprechenden deuterierten Kolloides innerhalb der Polymermatrix eingegangen.

4.4.2 Charakterisierung des Matrixmaterials

Als Matrixmaterial für Polymer-Kolloid-Folien standen drei unterschiedliche PMMA-Polymere der Firma Evonik [86-88] zu Verfügung. Als Methoden zur Charakterisierung der Polymere wurden die Gelpermeationschromatographie (GPC) und die Lichtstreuung verwendet.

Die GPC ist eine Standardmethode zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der daraus resultierenden zahlengemittelten bzw. gewichtsgemittelten Molmassen M_w und M_n . Aus beiden Mittelwerten kann die Polydispersität (PDI) der Polymere nach Gleichung (3-36) abgeleitet werden. Die GPC-Untersuchungen erfolgten bei 155 °C mit einer

Hochtemperatur-GPC, welche mit einem RI- und Viskositätsdetektor ausgestattet ist. In Tabelle 4-16 sind die Ergebnisse der GPC-Messungen zusammengefasst.

Tab. 4-16: GPC- und SLS-Auswertung der technischen PMMA-Polymere von Evonik.

Probe	M_n / g/mol	M_w / g/mol	PDI	M_w (SLS) / g/mol	R_g / nm
PMMA-6N	64200	91500	1,43	82600	10,0
PMMA-7N	94700	129000	1,36	-	-
PMMA-8N	41600	62800	1,51	-	-

Neben der GPC-Auswertung wurde die statische Lichtstreuung verwendet, um das Gewichtsmittel der molaren Masse zu bestimmen. Für die Herstellung der Kolloid-Polymer-Folien mit deuterierten Kolloiden wurde nachfolgend ausschließlich mit PMMA-6N gearbeitet, da es laut Hersteller am wenigsten durch Zusatzstoffe modifiziert ist. Es wurde daher nur eine ausführliche Lichtreuanalyse an dieser Probe durchgeführt. Ausgehend von einer Stammlösung von 20 g/l an PMMA-6N in THF wurde eine Verdünnungsreihe mit Konzentrationen von 5 g/l – 20 g/l angesetzt, welche unterhalb der Überlappungs-konzentration c^* lagen. Die Messergebnisse wurden in einem Zimm-Plot (Gleichung 3-12) dargestellt, wobei auf $q = 0$ und $c = 0$ extrapoliert wurde, um das absolute Gewichtsmittel der molaren Masse M_w zu berechnen (Abbildung 4-42).

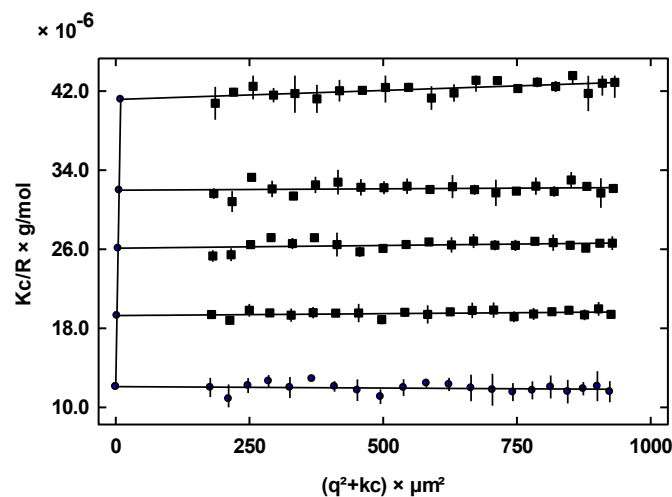


Abb. 4-42: Zimm-Plot der Analyse des in THF gelösten PMMA-6N

Aus dem Zimm-Plot wurde für PMMA-6N eine molare Masse von $M_w = 82600$ g/mol und ein Gyrationradius von $R_g = 10$ nm ermittelt. Die ermittelten Werte für M_w aus den GPC- und SLS-Messungen stimmen unter Berücksichtigung der jeweiligen experimentellen Unsicherheit gut überein. Anhand der Molmasse des PMMA-6N kann abgeleitet werden, dass das PMMA-6N in der Polymerschmelze als transient verhaktes Netzwerk vorliegt, da

die kritische Molmasse im Bereich von 10.000 g/l überschritten ist. Weiterhin ist das PMMA-6N um mindestens eine Größenordnung kleiner als die in THF charakterisierten deuterierten Kolloide.

4.4.3 Präparationsmethoden zur Darstellung von Blends

Für die Herstellung von Blends aus dem deuterierten Kolloid und dem PMMA-Matrixmaterial wurden drei unterschiedliche Methoden ausgearbeitet. Bei allen Methoden wurde mit dem linearen Kolloid als auch das PMMA in einem organischen Lösemittel vorgemischt. Hierbei wurden folgende Gewichtsanteile von Lösemittel, PMMA-6N und dem deuterierten Kolloid verwendet: 80 gew-% Lösemittel, 19,9 gew-% PMMA-6N und 0,1 gew-% Kolloid. Bezogen auf den resultierenden Feststoff ergibt dies einen finalen Gewichtsanteil des deuterierten Kolloides im Blend von 0,5 gew-%. Im Fall der Abdampfmethode („solvent evaporation“, SE) wurde die Polymer-Kolloid-Lösung mit einem Feststoff-Anteil von 20 Gewichts-% in eine Form eingegossen und das Lösemittel abgedampft. Nach einem Tag wurde das Kolloid aus der Form entfernt. Hierbei traten Probleme beim Ablösen von der Metallform auf, da in Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit des Metalls das Blend sehr stark haftete. Aus diesem Grund konnte ein Teil der Proben gar nicht von der Form abgelöst werden bzw. wurde verzogen/gestreckt, was zu Teilbereichen mit ungleichen Schichtdicken führte. Da jedoch immer 2-3 Folien von jedem Blend hergestellt wurden, konnte immer eine Folie ohne Makel für die SANS-Untersuchungen verwendet werden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden zwei weitere Methoden zur Präparation der Blends etabliert. Die zweite Methode orientierte sich an einem Verfahren von Mackay et al. [16]. Hierbei wurden die auf Polystyrol basierenden Partikel und die Polystyrol-Matrix in THF gelöst und anschließend in Methanol ausgefällt („rapid precipitation“, RP), um eine ideale Mischung beider Komponenten zu gewährleisten. Da bei der vorliegenden Arbeit mit PMMA-Kolloiden gearbeitet wurde, ist das Gemisch in iso-Hexan ausgefällt worden. Bei der dritten Methode wurden das Kolloid und das PMMA in siedendem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen der Lösung erfolgte die Gefriertrocknung („freeze-drying“, FD) [14]. Die Feststoffe, welche nach der RP- und FD-Methode präpariert worden sind, wurden über eine beheizbare Presse mit einem Gewicht von $m = 30 \cdot 10^3$ kg zu Folien gepresst. Bei diesem Vorgang wurde der komplette Feststoff aufgeschmolzen. Zusätzlich wurden zwei weitere Folien aus reinem PMMA-6N hergestellt, welche für die Bestimmung des

Probeuntergrundes bei den SANS-Experimenten genutzt wurden. Hierzu wurde je eine Folie nach der SE- und FD-Methode hergestellt.

4.4.4 Ergebnisse der SANS-Experimente an Blends mit deuterierten Kolloiden

Für alle drei in Kapitel 4.4.3 vorgestellten Präparationsmethoden wurden Blends mit jedem der vier unterschiedlichen deuterierten Kolloide hergestellt und an der KWS-3 vermessen. Um die Kleinwinkelstreuung, welche von der Matrix herrührt, zu berücksichtigen, wurde auch das reine PMMA-Matrixmaterial charakterisiert. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm qtiKWS. Details zur Datenreduktion sind im Kapitel 6.5 zusammengefasst [83]. Im letzten Schritt der Datenreduktion wurde für jede Streukurve eines Blends die Streuung der Polymermatrix abgezogen und die Streukurven beider Abstände zusammengefügt. Die Ergebnisse der an den Blends durchgeführten Neutronenstreuexperimente sind Abbildung 4-43 zusammengefasst.

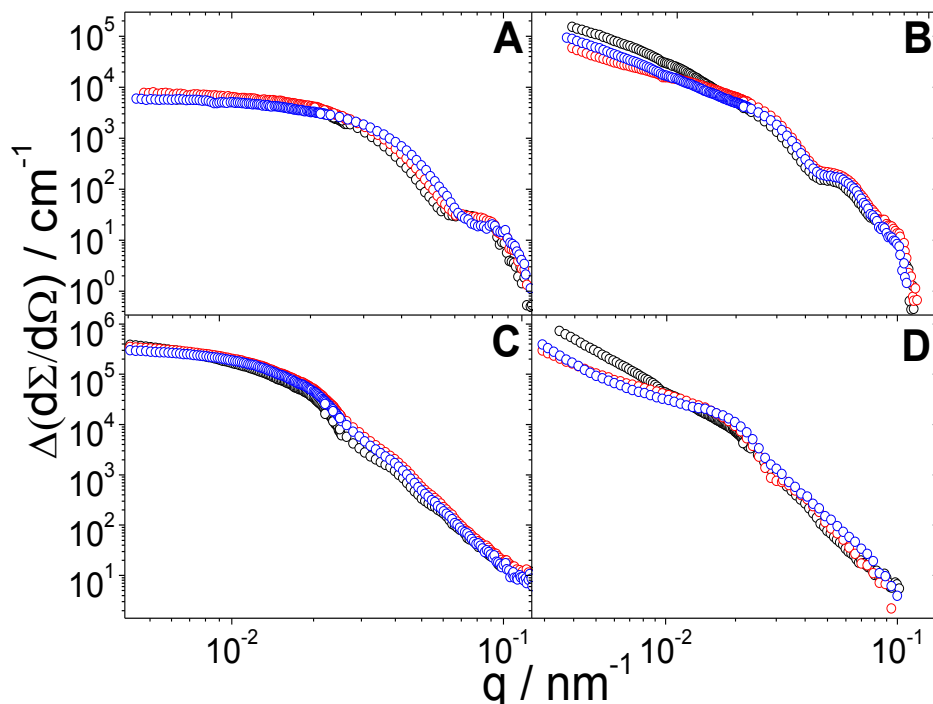


Abb. 4-43: Ergebnisse der an den Blends durchgeführten SANS-Experimente, wobei die Blends 0,5 gew-% des jeweiligen deuterierten Kolloides (D70-LC (A), D70-HC (B), D140-LC (C) oder D140-HC(D)) enthielten. Die Farben der Streukurven entsprechen der Präparationsmethode: SE-Methode (\circ), RP-Methode (\circ) und FD-Methode (\circ).

Aus Abbildung 4-43 können verschiedene Informationen entnommen werden. So ist unabhängig von der Probepräparationsmethode und der Partikelgröße, bei den Streukurven

der niedrig vernetzten Kolloide ein Plateau bei kleinen q -Werten ausgebildet. Dies zeigt, dass eine gute Verteilung der Kolloide in der Matrix vorliegt. Bei den Streukurven der Blends mit den hochvernetzten Kolloiden ist dieses Plateau nicht vorhanden, was eine partielle Aggregation der Partikel anzeigt. Bei Betrachtung der Streukurven aus Abbildung 4-43 fällt außerdem auf, dass bei den Blends mit den kleinen Kolloiden D70-LC und D70-HC das erste Minimum ausgebildet ist und dies bei den Kolloiden D140-LC und D140-HC nicht vorhanden ist. Dies ist auf die hohe Verschmierung der Streukurve bei kleinen q -Werten des 1,2 m Detektorabstands zurückzuführen, welche sich im Fall der D140-Kolloide gerade im q -Bereich der Undulation auswirkt (Kap. 4.3.3.1). Aus diesem Grund wurde für die nachfolgenden Fits dieser q -Bereich nicht für die Modell-Anpassungen verwendet.

Von Interesse war nicht nur, ob das Kolloid im Polymer gut oder schlecht verteilt vorliegt, sondern auch der Quellungszustand des jeweiligen Kolloides im Blend. Mit den in den Kapiteln 4.3.3 und 4.3.4 angewandten Formfaktoren und der nach Guinier berechneten Gyrationradien sollten Aussagen über diese Fragestellung getroffen werden. Im folgenden Abschnitt werden nur die Ergebnisse aus den Modellierungen mit den Formfaktoren an den Blends mit den niedrig vernetzten Kolloiden vorgestellt. Die Streukurven der Blends mit den hochvernetzten Kolloiden werden nicht weiter betrachtet, da durch die partielle Aggregation keine eindeutige Berechnung des Gyrationradius und auch keine Anpassung mit Modell-Formfaktoren möglich ist.

Analog zur Auswertung der SANS-Streukurven der Kolloide in Wasser und in THF, wurden die experimentellen Daten der Blends ausgewertet. Von jeder Streukurve wurde zunächst der Gyrationradius berechnet. Zusätzlich wurde die jeweilige Streukurve mit dem Formfaktormodell einer kompakten Kugel und mit dem Fuzzy-Sphere-Modell angepasst [4,5].

Die Fits, welche in Abbildung 4-44 dargestellt sind und die daraus abgeleiteten Parameter demonstrieren, dass der Fuzzy-Sphere-Formfaktor geeignet ist, um die Streukurven der Blends mit den D70-LC und D140-LC Kolloiden zu beschreiben [5]. Dabei wird der Streukurvenverlauf bei hohen q -Werten durch den Fuzzy-Sphere-Formfaktor besser berücksichtigt als bei den Anpassungen mit dem Kugel-Formfaktor. Für einen anschaulichen Vergleich der modellierten Wirkungsquerschnitte mit den SANS-Streukurven ist in der Abbildung 4-45 das Verhältnis aus gefitteten Werten zu den gemessenen Werten aufgetragen.

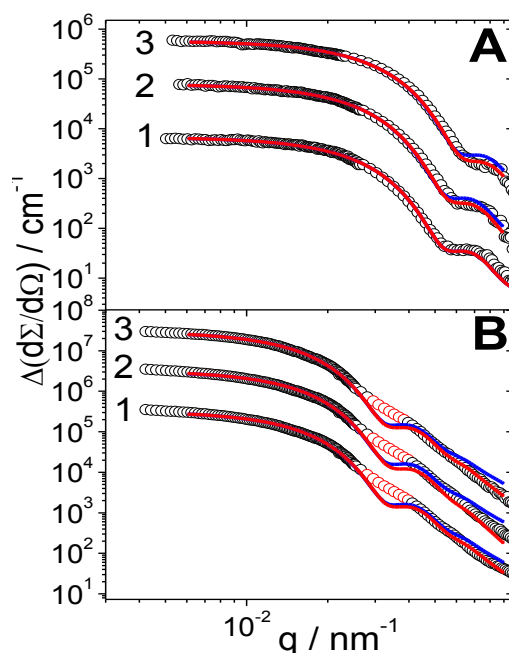


Abb. 4-44: Streukurve (\circ) der Blends mit 0,5 gew-% des Kolloids D70-LC (**A**) oder des Kolloids D140-LC (**B**). Die Zahlen beziehen sich auf die angewendete Präparationsmethode: SE-Methode (1), RP-Methode (2) und FD-Methode (3). Die Modelle sind folgenderweise markiert: (---) das Kugel-Modell [4] und (---) das Fuzzy-Sphere-Modell [5]. Die Datenpunkte in Abbildung 4-45B, welche rot markiert sind, wurden für den Fit-Prozess ausgelassen. Die zweite und dritte Streukurve in (A) and (B) sind um den Faktor 10 und 100 verschoben.

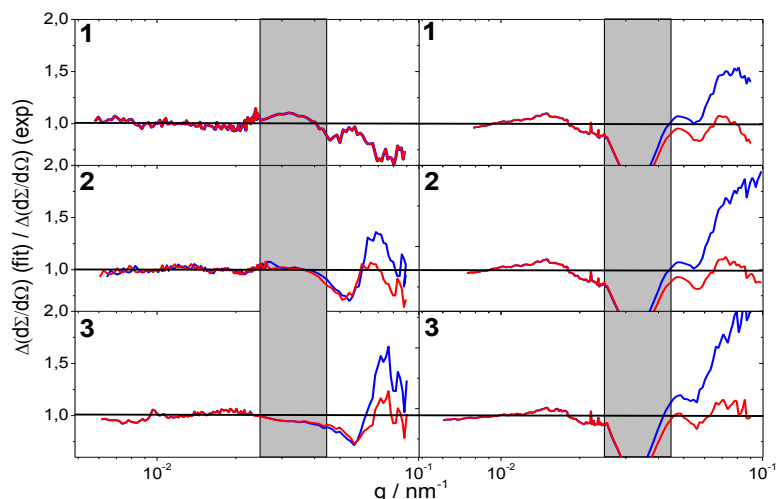


Abb. 4-45: Verhältnis der modellierten Streudaten und der experimentellen Messwerte der Blends mit den deuterierten Kolloiden D70-LC (linkes Bild) und D140-LC (rechtes Bild) für alle drei Präparationsmethoden: SE-Methode (1), RP-Methode (2), FD-Methode (3). Die Farben der Linien beziehen sich auf das angewendete Formfaktormodell, welches für die Berechnung des jeweiligen Verhältnisses aus theoretischen und experimentellen Werten genutzt wurde: der Kugelformfaktor [4] (---) und der Fuzzy-Sphere-Formfaktor [5] (---). Die grau markierte Fläche wurde nicht für die Fits von dem Blends mit den deuterierten Kolloid D140-LC verwendet, da die experimentellen Daten in diesem Bereich die höchste instrumentelle Unsicherheit aufwiesen, welche signifikant höher war als $\Delta q/q = 0,13$, wodurch das erste Minimum der Streukurven nicht aufgelöst ist.

Tab. 4-17: Resultate der Fits mit den Modell-Formfaktoren im Vergleich mit den Gyrationradien, welche aus der Guinier-Auftragung ermittelt wurden, für die jeweiligen Blends mit den deuterierten Kolloiden D70-LC und D140-LC, die eine geringe Vernetzungsdichte aufweisen.

Präparations- methode	$R_g(\text{SANS}) /$ nm	Modell	R / nm	$\sigma_{\text{fuzzy}} /$ nm	χ^2
Blends mit D70-LC					
SE	70,8	Kugel	88,5	-	4,36
		Fuzzy Sphere	88,5	0,5	4,36
RP	69,4	Kugel	76,2	-	3,20
		Fuzzy Sphere	86,1	7,6	3,00
FD	62,2	Kugel	78,4	-	5,25
		Fuzzy Sphere	76,9	7,6	4,59
Blends mit D140-LC					
SE	130,3	Sphere	145,9	-	320,9
		Fuzzy Sphere	144,7	9,5	314,4
RP	123,3	Sphere	146,0	-	318,1
		Fuzzy Sphere	143,8	13,5	307,8
FD	121,4	Sphere Sphere	147,4	-	158,9
		Fuzzy Sphere	146,3	10,5	151,7

Bis auf das Blend, welches das D70-LC Kolloid enthält und nach der SE-Methode hergestellt wurde, ist bei allen Kolloiden eine „Fuzziness“ von $7 \text{ nm} \leq \sigma_{\text{fuzzy}} \leq 13 \text{ nm}$ vorhanden. Trotzdem liegt bei dem oben genannten Blend eine gute Verteilung des deuterierten Kolloides D70-LC in der Polymermatrix vor, da das Plateau bei kleinen q-Werten ausgebildet ist. Aufgrund der nachweisbaren „Fuzziness“ wird deutlich, dass die niedrig vernetzten Kolloide D70-LC und D140-LC auch im Blend aufgequollen sind. Die „Fuzziness“ ist jedoch geringer ausgeprägt als die „Fuzziness“, welche bei der Modellierung mit dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor der SANS-Experimente an den in THF gelösten Kolloiden festgestellt wurde. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die Quellung der Kolloide D70-LC und D140-LC im Blend nur dicht an der Kolloidoberfläche vorliegt.

4.4.5 SANS-Experimente an Blends mit hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden

4.4.5.1 Einleitung

Anhand von Abbildung 4-43 wurde abgeleitet, dass die Streukurven der Blends, welche die deuterierten Kolloide D70-HC und D140-HC enthielten, von Aggregaten dominiert waren, da ein Anstieg hin zu kleinen q -Werten ausgebildet war. Aufgrund dessen war weder eine Guinier-Auswertung noch eine Modellierung der Streukurven mit den Modellformfaktoren möglich.

Um dennoch Informationen über die Morphologie der hochvernetzten Kolloide im Blend ableiten zu können, wurden zusätzliche Blends mit PMMA-6N als Matrixmaterial nach der FD-Methode hergestellt. Diese Blends unterschieden sich von den vorhergehenden Blends insofern, als nun eine Mischung aus hydrogenierten (H70-HC) und deuterierten Kolloiden (D70-HC) in die PMMA-6N-Matrix eingebracht wurde. Bei diesen Experimenten wurde ausgenutzt, dass das hydrogenierte Kolloid einen ähnlichen Streukontrast aufweist wie die hydrogenierte PMMA-6N-Matrix und somit die hydrogenierten Kolloide im SANS-Experiment nicht „sichtbar“ sind.

Durch die Mischung von unterschiedlichen Mengen an deuterierten und hydrogenierten Kolloiden und anschließende Blend-Herstellung sollte über eine „Verdünnungsreihe“ das deuterierte Kolloid im Aggregat soweit verdünnt werden, dass nach einer Extrapolation auf unendliche geringe Konzentration eine Streukurven erhalten wird bei der im Idealfall nur noch einzeln verteilte deuterierte Kolloide im Aggregat vorliegen. Hierdurch sollen Rückschlüsse auf die Partikelform des deuterierten Kolloides im Aggregat möglich sein (Abbildung 4-46).

Für diese angedachten SANS-Experimente wurden zwei hydrogenierte Kolloide mit einem Gyrationradius von $R_g \approx 70$ nm (Wasser) und niedriger (H70-LC) bzw. hoher Vernetzungsdichte (H70-HC) nach den gleichen Syntheseprotokollen wie bei den deuterierten Kolloiden hergestellt. Hierbei wurde das Ansatzvolumen bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen auf $V = 0,4$ l hoch skaliert, da eine höhere Menge an hydrogeniertem Kolloid im Vergleich zu den SANS-Experimenten mit nur 0,5 gew-% deuterierten Kolloid benötigt wurde.

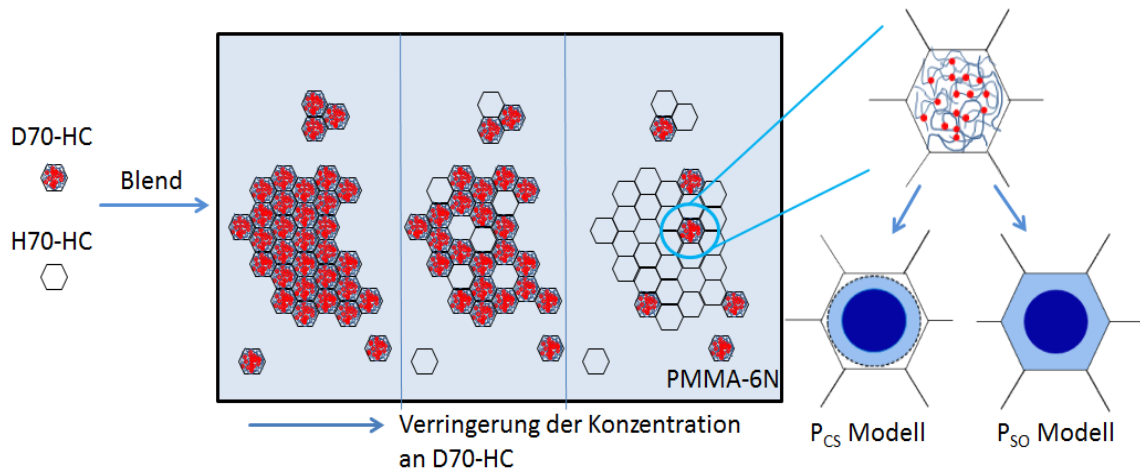


Abb.4-46: Aufbau der SANS-Experimente mit Blends, welche eine binäre Mischung aus dem deuterierten Kolloid D70-HC und dem hydrogenierten Kolloid H70-HC mit hoher Vernetzungsdichte enthält. Hierbei weist das hydrogenierte Kolloid einen ähnlichen Kontrast wie die Polymermatrix aus PMMA-6N auf. Die SANS-Experimente an den Blends mit der binären Mischung wurden für die „sichtbare“ Komponente des deuterierten Kolloides D70-HC durch die Modellierung mit einem Kern-Schale-Formfaktor beschrieben, wobei die Schale entweder kugelförmig (P_{CS}) oder oktaedrisch aufgebaut war (P_{SO}) [42, 89, 90].

Anschließend wurden die Kolloide in Wasser und THF durch kombinierte SLS/DLS-Experimente charakterisiert, um zu prüfen ob die hydrogenierten Kolloide eine vergleichbare Partikelgröße und ein vergleichbares Quellverhalten wie die deuterierten Kolloide D70-LC und D70-HC aufweisen. Die Ergebnisse der SLS/DLS-Experimente, welche im Kapitel 6.2.1 aufgeführt sind, zeigen, dass die hydrogenierten Kolloide H70-LC und H70-HC eine ähnliche Größe und ein ähnliches Quellvermögen wie die entsprechenden deuterierten Kolloide aufwiesen. Um dies zu verdeutlichen ist das Quellvermögen S gegen die eingesetzte Vernetzermenge für die hydrogenierten Kolloide H70-LC und H70-HC, den deuterierten Kolloiden D70-LC und D70-HC, sowie der interpolierten Kurve aus Abbildung 4-7A, in Abbildung 4-47 dargestellt. Anhand der Ergebnisse aus Abbildung 4-47 kann mit den in Kapitel 4.1.2 ermittelten Referenzdaten abgeleitet werden, dass die berechneten Quellungswerte der deuterierten Kolloide gut mit den Werten für die hydrogenierten Kolloiden übereinstimmen und somit sich die hydrogenierten Kolloide H70-LC und H70-HC für die vorgesehenen Experimenten an Blends mit den binären Mischungen eignen.

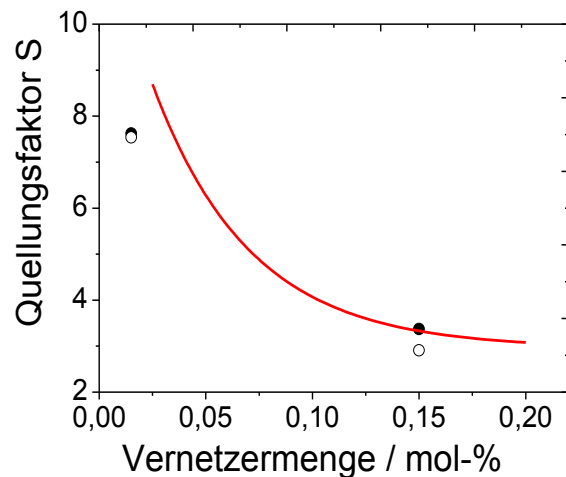


Abb. 4-47: Auftragung des Quellungsfaktors S gegen die bei der Synthese eingesetzte Vernetzermenge für die deuterierten Kolloide D70-LC und D70-HC (●) und die hydrogenierten Kolloide H70-LC und H70-HC (○) im Vergleich mit der exponentiellen Regression aus Abbildung 4-7A (—).

4.4.5.2 Vorversuche für die SANS-Untersuchung von Blends aus hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden

In Kapitel 4.4.5.1 wurde dargelegt, dass sich die hydrogenierten Kolloide H70-LC und H70-HC prinzipiell für SANS-Experimente an Blends von hydrogenierten und deuterierten Kolloiden eignen. Dies bedeutet jedoch nicht automatisch, dass die angedachten SANS-Experimente an Blends aus hydrogenierten und deuterierten hochvernetzten Kolloiden zu einer Verminderung des Anstiegs bei kleinen q -Werten führt, welche für Untersuchung der Morphologie der deuterierten Kolloide innerhalb der Aggregate erreicht werden muss.

Aus diesem Grund werden nun zuerst die Ergebnisse der SANS-Experimente an Blends aus binären Mischungen von niedrig und hochvernetzten Kolloiden vorgestellt, welche die Voraussetzung für die eigentlichen Experimente an den Blends mit den hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden darstellen.

Für die SANS-Untersuchungen an den binären Mischungen wurden Blends nach der FD-Methode hergestellt, welche aus 95 gew-% PMMA-6N, 4,5 gew-% des hydrogenierten H70-LC bzw. H70-HC und 0,5 gew-% des deuterierten Kolloides D70-LC bzw. D70-HC zusammengesetzt waren. Für die Bestimmung des Probenuntergrundes wurden zwei Blends, welche 5 gew-% des hydrogenierten Kolloides H70-LC bzw. H70-HC enthielten, verwendet. In den folgenden Abbildungen 4-48 sind die Ergebnisse dieser Experimente für die binären Mischungen und in Abbildung 4-49 sind die Streukurven der Blends mit den

binären Mischungen im Vergleich zu Streukurven der Blends, welche nur das pure deuterierte Kolloid enthielten, dargestellt.

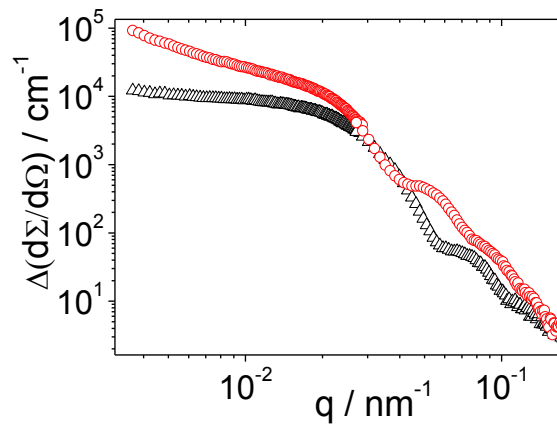


Abb. 4-48: SANS-Daten der Blends, welche sich aus 95,0 gew-% PMMA-6N, 0,5 gew-% des deuterierten Kolloides D70-LC und 4,5 gew-% des entsprechenden hydrogenierten Kolloides H70-LC (Δ) bzw. 0,5 gew-% des deuterierten Kolloides D70-HC und 4,5 gew-% des hydrogenierten Kolloides H70-HC (\circ) zusammensetzten. Beide Blends wurden nach der FD-Methode hergestellt.

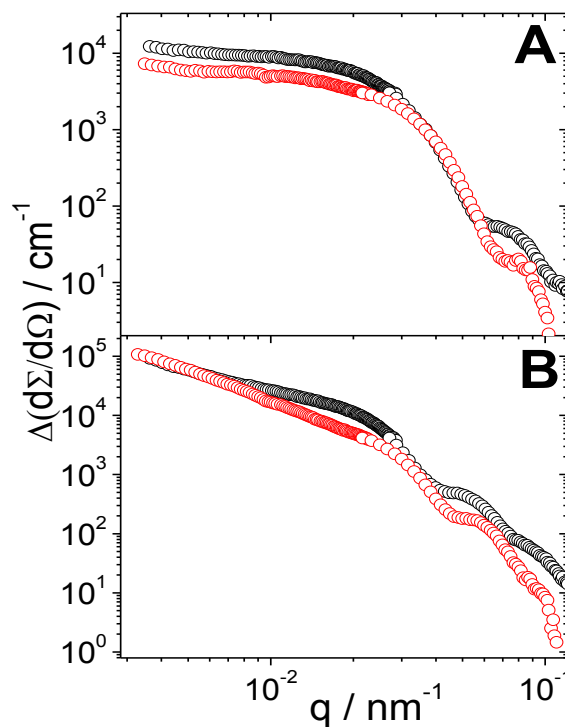


Abb. 4-49: (A) Streukurven der Blends mit 0,5 gew-% des reinen deuterierten Kolloides D70-LC (\circ) und einer binären Mischung mit 4,5 gew-% des hydrogenierten Kolloides H70-LC und 0,5 gew-% des deuterierten Kolloides D70-LC (\circ). (B) Streukurven der Blends mit 0,5 gew-% des reinen Kolloides D70-HC (\circ) und einer binären Mischung aus 4,5 gew-% des hydrogenierten Kolloides H70-HC und 0,5 gew-% des deuterierten Kolloides D70-HC (\circ).

Die SANS-Vorversuche an den Blends mit der binären Mischungen aus deuterierten und jeweiligen hydrogenierten Kolloiden zeigen, dass die deuterierte Komponente bei der Mischung von den niedrig vernetzten Kolloiden innerhalb des Blends gut verteilt ist, da ein Plateau bei kleinen q -Werten ausgebildet ist (Abb. 4-48). Im Gegensatz dazu wird durch den Anstieg hin zu kleinen q -Werten von der Streukurve des Blends mit der Mischung aus hochvernetzten Kolloiden deutlich, dass das hochvernetzte, deuterierte Kolloid auch im binären Gemisch die Aggregation in der Polymermatrix noch anzeigt.

Anhand von Abbildung 4-49B wird jedoch sichtbar, dass eine Verringerung der Steigung zu kleinen q -Werten bei Streukurve des Blends von der binären Mischung der hochvernetzten Kolloide im Vergleich zu der Streukurve des Blends bei dem nur das reine deuterierte, hochvernetzte Kolloid eingesetzt wurde zu beobachten ist. Des Weiteren wird bei einer genaueren Betrachtung von Abbildung 4-49B deutlich, dass bei der Streukurve der Blends mit der binären Mischung der hochvernetzten Kolloide der Bereich von der Guinier-Schulter bis zu der ersten Undulation einen signifikant geringeren Sprung aufweist als dies der gleiche Bereich (Abb. 4-49A) bei den niedrig vernetzten Kolloiden in die Polymermatrix aufweist.

4.4.5.3 Auswertung der SANS-Experimente an Blends mit hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden

Motiviert durch die in Kapitel 4.4.5.2 vorgestellten SANS-Vorversuche wurden weitere Blends nach der FD-Methode hergestellt und durch SANS-Experimente charakterisiert, welche binäre Mischungen der hochvernetzten deuterierten (D70-HC) bzw. hydrogenierten Kolloide (H70-HC) enthielten und sich hinsichtlich der Zusammensetzung beider Komponenten unterschieden. Dabei setzen sich die Blends aus 95 gew-% PMMA-6N und 5 gew-% des hochvernetzten Kolloides zusammen. Der Anteil an dem deuterierten Kolloid wurde dabei im Bereich von 0,4 gew-% zu 0,1 gew-% variiert. In Abbildung 4-50 sind die Ergebnisse der SANS-Experimente für die Blends mit den binären Mischungen mit den hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloiden zusammengefasst.

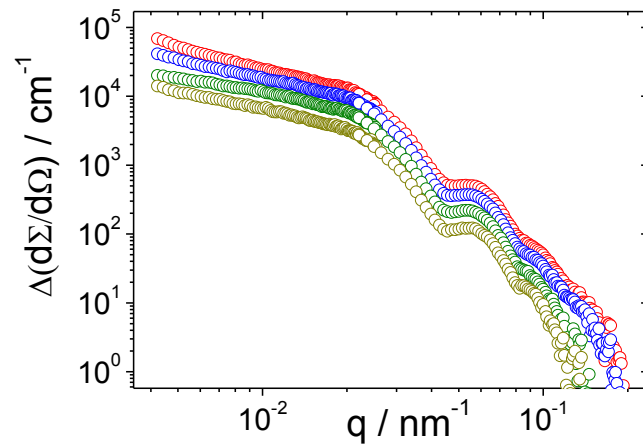


Abb. 4-50: SANS-Daten der Blends, welche sich aus 95,0 gew-% PMMA-6N und 5,0 gew-% der hoch vernetzten Kolloide zusammensetzten. Das hochvernetzte Kolloid war eine Mischung aus dem deuterierten Kolloid D70-HC und dem hydrogenierten Kolloid H70-HC, wobei beide Kolloide einen Radius von $R_g \approx 70$ nm aufweisen. Die Symbole kennzeichnen die eingesetzte Menge an dem deuterierten Kolloid D70-HC im Blend: 0,4 gew-% deuteriertes Kolloid (\circ), 0,3 gew-% deuteriertes Kolloid (\circ), 0,2 gew-% deuteriertes Kolloid (\circ) und 0,1 gew-% deuteriertes Kolloid (\circ).

Die Streukurven, welche in Abbildung 4-50 dargestellt sind, zeigen, dass sich der Anstieg zu kleinen q -Werten mit abnehmender Konzentration des deuterierten Kolloides verringert. Außerdem zeigen alle vier Streukurven den Trend, dass eine zweite und dritte Schulter ausgebildet ist. Für die weitere Analyse der Daten wurden die Streukurven zu unendlich kleiner deuterierter Kolloidkonzentration extrapoliert. Dazu wurde der jeweilige differentielle Streuquerschnitt durch den zugehörigen Kolloidanteil α dividiert und gegen den Kolloidanteil für jeden q -Wert aufgetragen. Aus dem Achsenabschnitt wurde für jeden q -Wert ein extrapoliertes Wert erhalten der dem differentiellen Wirkungsquerschnitt bei unendlicher „Verdünnung“ entspricht:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\Delta\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)}{\alpha} = \frac{\Delta\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\alpha=0}}{\alpha} \quad (4-20)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{m_{D70-HC}}{m_{D70-HC} + m_{H70-HC} + m_{PMMA-6N}}. \quad (4-21)$$

In Gleichung 4-21 entspricht m_x der Masse der jeweiligen Komponente x . Die Ergebnisse der Extrapolation sind in Abbildung 4-51 im Vergleich zu den Fits mit dem monodispersen Kugelformfaktor und dem monodispersen Fuzzy-Sphere-Formfaktor dargestellt [4,5]. Bei allen Fits wurde die angenommene instrumentelle Unsicherheit durch Verschmierung mit $\Delta q/q = 0,13$ berücksichtigt.

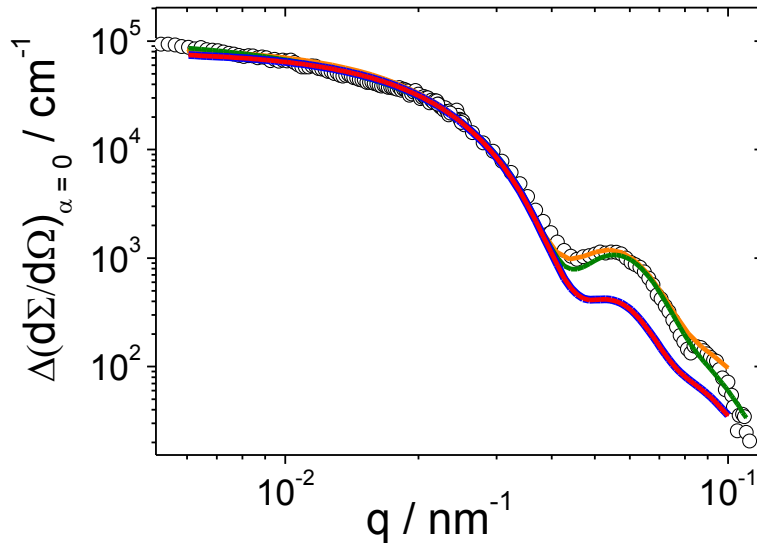


Abb. 4-51: Experimentelle Daten aus der Abbildung 4-50, welche auf $\alpha = 0$ extrapoliert wurden, im Vergleich mit verschiedenen Formfaktormodellierungen: Monodisperser Kugelformfaktor [4] (—), Fuzzy-Sphere-Formfaktor [5] (—), sphärischer Kern-Schale-Formfaktor [42] (—) und oktaedrischer Kern-Schale-Formfaktor [89,90] (—). Alle Fits enthalten die angenommene instrumentelle Unsicherheit von $\Delta q/q = 0,13$.

Beide Modell Anpassungen beischreiben den Anfangsbereich der extrapolierten Streukurve gleich gut, jedoch liegen die theoretischen Werte ab $q > 4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ deutlich niedriger als die extrapolierte Streukurve. Diese Differenz ist signifikant, da die modellierte Streukurve bei $q \sim 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ viermal niedriger ist als die extrapolierten Streukurven.

Der signifikante Unterschied von der extrapolierten Streukurve zu den Fits mit den beiden Modellformfaktoren kann anhand von Abbildung 4-51 erklärt werden. Dabei wird deutlich, dass die hochvernetzten Kolloide, welche durch die SANS-Experimente bei der „Verdünnungsreihe“ detektiert werden, nicht mehr als isolierte sphärische Partikel in der Polymermatrix vorliegen, sondern eher als Kolloide in einem dreidimensionalen Gitter aufgefasst werden können, die von hydrogenierten Kolloiden umgeben sind. Hierbei kann, im Gitter eine Raumfüllung auftreten, welche an den äußeren Zonen geringer ist, da diese Zonen durch „nicht sichtbare“ benachbarte hydrogenierte Kolloide besetzt sind. Ein einfaches Formfaktormodell, welches diese Struktur in geeigneter Weise beschreibt, ist das Kern-Schale-Formfaktormodell $P_{CS}(q)$ bei dem eine sphärische Form des Kerns (hohe Dichte) und Schale (niedrige Dichte) vorliegt [42]:

$$P_{CS}(q) = \frac{n}{V_s} \left[\begin{aligned} & 3V_c (\rho_c - \rho_s) \frac{[\sin(q R_c) - q R_c \cos(q R_c)]}{(q R_c)^3} \\ & + 3V_s (\rho_s - \rho_{solv}) \frac{[\sin(q R_s) - q R_s \cos(q R_s)]}{(q R_s)^3} \end{aligned} \right]^2 \quad (4-22)$$

mit V_s dem Volumen der Schale, V_c dem Volumen des Kerns, R_s dem Radius der Schale, R_c dem Radius des Kerns, ρ_c der Streulängendichte des Kerns, ρ_s der Streulängendichte der Schale und ρ_{solv} der Streulängendichte des Probeuntergrundes (Lösungsmittel). Für den Fit, welcher in Abbildung 4-51 dargestellt ist, wurde ein Radius des Kerns von $R_c = 52,2$ nm und ein Radius der Schale von $R_s = 104,4$ nm gewählt. Die Streulängendichte des Kerns war mit $\rho_c = 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ höher als die Streulängendichte der Schale mit $\rho_s = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$.

Die Abbildung 4-51 zeigt deutlich, dass die extrapolierte Streukurve vollständig mit dem Fit, bei dem der sphärische Kern-Schale-Formfaktor $P_{\text{CS}}(q)$ verwendet wurde, beschrieben werden konnte. Dieser Fit ist wesentlich besser im Vergleich zu den Fits bei dem der Kugelformfaktor [4] bzw. der Fuzzy-Sphere-Formfaktor [5] angewendet wurde.

Ausgehend von der erfolgreichen Modellanpassung mit dem Kern-Schale-Formfaktor, wurde ein modifizierter Kern-Schale-Formfaktor $P_{\text{SO}}(q)$ verwendet, welcher aus einem homogenen sphärischen Kern und einer oktaedrischen Schale besteht [89, 90] und damit besser die angenommene Form der deuterierten Kolloide innerhalb eines Gitterplatzes im Aggregat beschreibt. Bei diesem Modell gehen die Oberflächen des Oktaeders durch die Grenzflächen der Berührungspunkte der benachbarten Kolloide. Für die Berechnung des Formfaktors wurde eine oktaedrische Oberfläche mit 8 Grenzflächen angenommen, da hierdurch eine wesentlich einfachere Berechnung möglich ist als mit dem Dodekaeder, welcher 12 Flächen besitzt und einem realen Gitterplatz näher kommt.

Für die numerische Berechnung des modellierten $P_{\text{SO}}(q)$ -Formfaktors wurde in Analogie zu dem Fit mit dem sphärischen Kern-Schale Formfaktor auch eine niedrigere Streulängendichte der oktaedrischen Schale mit $\rho_o = 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ im Vergleich zu der Streulängendichte des sphärischen Kerns mit $\rho_c = 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ gewählt. Anders als bei dem Fit mit dem sphärischen Kern-Schale-Formfaktor wurde ein Kern-Radius von $R_c = 52,2$ nm und für die Schale der Oktaederradius von $R_o = 144,4$ nm eingesetzt, um die extrapolierten Daten beschreiben zu können. Eine ausführliche Beschreibung des oktaedrischen Kern-Schale-Formfaktors ist in Kapitel 6.5.4 dargestellt.

Die Anpassung mit dem oktaedrischen Kern-Schale-Formfaktor [89, 90] liefert unter Berücksichtigung der angenommenen instrumentellen Unsicherheit von $\Delta q/q = 0,13$ ein vergleichbares Ergebnis wie die Modellierung mit dem sphärischen Kern-Schale-Formfaktor [42]. Aus diesem Grund kann die Diskrepanz zwischen Kugel- bzw. Fuzzy-Sphere-Fit und den extrapolierten Daten auf die Modifizierung der Gestalt von den Kolloiden innerhalb des Aggregates zurückgeführt werden.

4.4.6 Optische Transmissionsmessungen an unterschiedlich gealterten Polymer-Kolloid-Lösungen im Vergleich zu SANS-Experimenten an Blends aus entsprechenden Präkursorlösungen

Um den Ursprung der Aggregation, welche bei den Blends mit den hochvernetzten deuterierten Kolloiden D70-HC und D140-HC auftrat, weiter zu untersuchen, wurden optische Transmissionsmessungen an Polymer-Kolloid-Lösungen durchgeführt. Die Transmission wurde bei einer festen Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm von Polymer-Kolloid-Lösungen aller vier deuterierten Kolloide bestimmt. Die Präparation der Lösungen erfolgte analog zur SE-Methode durch Lösen des deuterierten Kolloides und des PMMA-6N in Chloroform. Als Referenz wurde eine analog hergestellte PMMA-6N-Lösung verwendet. Die Transmission T der Polymer-Kolloid-Lösungen wurde auf folgende Weise berechnet:

$$T = \frac{I(\text{Polymer} + \text{Kolloid})}{I(\text{Polymer})} \quad (4-23)$$

Die Resultate der zeitabhängigen Transmissionsexperimente sind in Abbildung 4-52 zusammengefasst. Bei Betrachtung dieser Abbildung kann festgestellt werden, dass kein signifikantes Abfallen der Transmission bei den Polymer-Kolloid-Lösungen, welche die niedrig vernetzten Kolloide D70-LC und D140-LC enthalten, beobachtbar ist und eine Langzeitstabilität der Polymer-Kolloid-Lösungen von über 75 Tagen vorhanden ist. Im Gegensatz dazu ist eine zeitabhängige Verringerung der Transmission bei den Polymer-Kolloiden-Lösungen mit den hochvernetzten Kolloiden D70-HC und D140-HC nachweisbar, wobei die Lösung mit dem Kolloid D70-HC stabiler war als die Lösung mit dem Kolloid D140-HC. Die als Trübung kenntlich gemachte Aggregation der hochvernetzten und somit harten Kolloide in der Polymer-Kolloid-Lösung kann auf den Verdrängungs-Effekt (engl. depletion) zurückgeführt werden [33, 34]. Im Gegensatz dazu wird die Depletion bei den Polymer-Kolloid-Lösungen mit den niedrig vernetzten Kolloiden unterdrückt, da lineare Polymerketten in die Kolloide eindringen können.

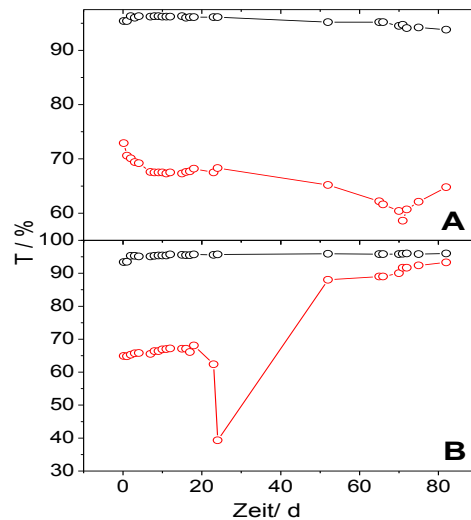


Abb. 4-52: Zeitabhängige Transmissionsexperimente bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500$ an Polymer-Kolloid-Lösungen in Chloroform mit den deuterierten Kolloiden D70-LC (○) und D70-HC (◊) in (A) und den deuterierten Kolloiden D140-LC (○) und D140-HC (◊) in (B). Bei den Polymer-Kolloid-Lösungen mit dem hochvernetzten Kolloid D140-HC stieg die Transmission nach 24 Tagen wieder an, da das Kolloid komplett ausgefallen ist.

Parallel zu den durchgeführten Transmissions-Experimenten wurden auch mehrere identisch präparierte Lösungen der großen deuterierten Kolloide D140-LC und D140-HC hergestellt und bis zu 20 Tage im Dunkeln gelagert. Nach unterschiedlichen Zeitabständen wurde ein Blend nach der SE-Methode hergestellt und eine SANS-Messung bei einem Detektorabstand von $L = 9,5$ m durchgeführt (Abbildung 4-53).

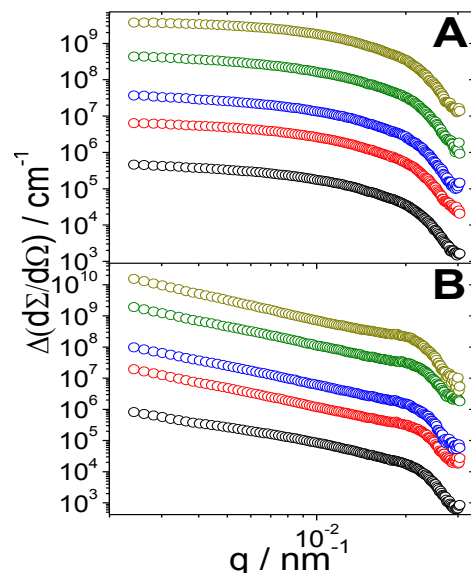


Abb. 4-53: Streukurven der Blends mit dem niedrig vernetzten Kolloid D140-LC (A) und den Blends mit dem hochvernetzten Kolloid D140-HC (B). Alle Blends wurden nach der SE-Methode hergestellt, wobei die Polymer-Kolloid-Lösung unterschiedlich lang gelagert war: 1h (○), 1 Tag (◊), 10 Tage (◊), 14 Tage (◊) und 20 Tage (◊). Die jeweils zweite, dritte, vierte und fünfte Streukurve wurde der besseren Übersicht wegen mit dem Faktor 10, 100, 1000 und 10000 multipliziert.

Die SANS-Experimente der Blends, welche in Abbildung 4-57 dargestellt sind, zeigen den gleichen Trend wie die Streukurven in Abbildung 4-44. Wiederum liegen die D140-LC Kolloide hauptsächlich als isolierte Partikel und die D140-HC Kolloid in aggregierter Form im Blend vor. Diese Resultate bestätigen die Reproduzierbarkeit der vorhergehenden SANS-Experimente an den Blends mit den deuterierten Kolloiden. Außerdem wird deutlich, dass der Verlauf der Streukurven nicht abhängig von der Dauer der Alterung der Ausgangslösung ist. Die Probepräparation nach der SE-Methode führt bei den Polymer-Kolloid-Lösungen mit den hochvernetzten Kolloiden zu einer reproduzierbaren Beschleunigung der Aggregation während des Lösemittelabzugs oder die Aggregatbildung setzt schon nach kurzer Zeit soweit ein, dass sie das Streubild schon weitgehend bestimmt.

4.4.7 SANS-Experimente zur Untersuchung des Einfluss der Polymermatrix auf die Verteilung der deuterierten Kolloide im Blend

Für die Untersuchung des Einflusses der Molmasse der Polymermatrix auf die Verteilung der deuterierten Kolloide wurde ein weiterer PMMA-Typ (GS233) von Evonik mit einer Molmasse von über $M = 10^6$ g/mol genutzt [91]. Dieser PMMA-Typ wird nicht wie PMMA-6N als Extrusionsformmasse verwendet, sondern nur als fertige Platte ausgeliefert. Laut Hersteller liegt eine breite Molmassenverteilung vor. Dies konnte durch eine Hochtemperatur-GPC-Messung bei 155 °C in TCB bestätigt werden, welche analog zur Charakterisierung des PMMA-6N durchgeführt wurde (Kap. 6.1.1). Als Ergebnis der GPC-Messung wurden die folgenden Werte der mittleren Molmassenverteilungen berechnet: $M_n = 6,37 * 10^5$ g/mol, $M_w = 2,01 * 10^6$ g/mol und damit eine Polydispersität von 3,17.

Für die Präparation der Folien wurde Polymermaterial von Platten mit einer Fräse abgeraspelt. Anschließend wurden Blends nach der FD-Methode mit den kleinen Kolloiden beider Vernetzungsgrade hergestellt. Die nachfolgende Präparation der Folien gestaltete sich schwierig, da das Material sehr viskos war. Nach mehreren Pressvorgängen wurden jedoch Folien erhalten, welche durch SANS-Experimente untersucht werden konnten. Abbildung 4-54 zeigt die Streukurven der Blends mit den Kolloiden D70-LC bzw. D70-HC und die Streukurve des reinen PMMA-GS233.

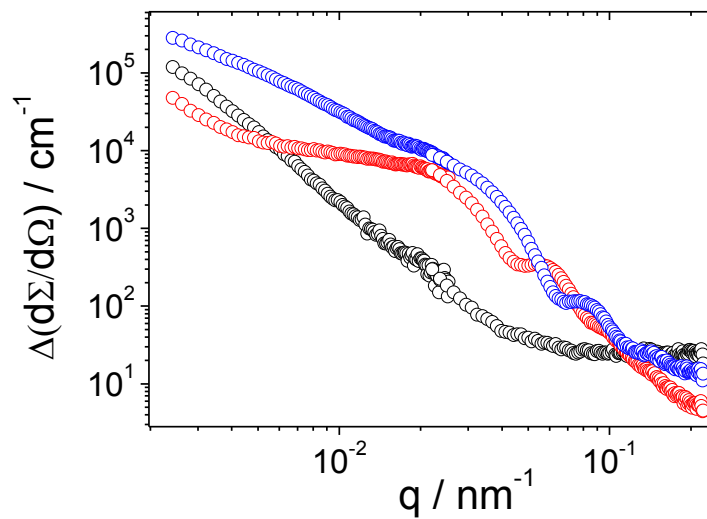


Abb. 4-54: Streukurven der Blends aus PMMA-GS233 und dem D70-LC (\circ) bzw. D70-HC-Kolloid(\circ). Zusätzlich ist das reine Matrixmaterial PMMA-GS 233 aufgetragen (\circ).

Bei Betrachtung der Streukurven fällt auf, dass die Streuung des reinen Matrixmaterials bei kleinen q -Werten sehr hoch ist und die Intensität des Blends mit dem niedrig vernetzten D70-LC-Kolloid übersteigt, was möglicherweise auf Probleme bei der Probepräparation zurück zu führen ist. Abbildung 4-55 zeigt die Streukurven der Blends aus Abbildung 4-58 nach dem Abzug des PMMA-GS233 Matrixmaterials, wobei die ersten Messwerte nicht aufgetragen wurden, da diese im Fall des Blends mit dem niedrig vernetzten Kolloids negativ sind.

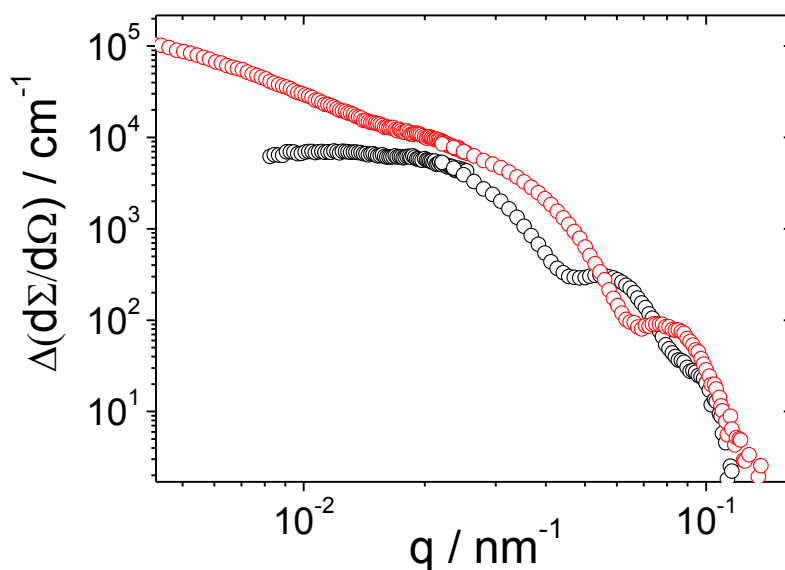


Abb. 4-55: Streukurven der Blends aus PMMA-GS233 und dem Kolloid D70-LC (\circ) bzw. D70-HC (\circ) nach dem Abzug der Streuung, welche vom Matrixmaterial PMMA GS-233 stammt.

Analog zu den vorhergehenden Streukurven mit PMMA-6N ist bei den Blends mit den niedrig vernetzten Kolloiden ein Plateau bei kleinen q -Werten ausgebildet und bei den Blends mit den hochvernetzten Kolloiden ist dies nicht der Fall. Somit kann abgeleitet werden, dass die Verteilung des Kolloides auch bei den Blends mit PMMA-GS233 durch den Vernetzungsgrad des entsprechenden Kolloides maßgeblich bestimmt wird.

Wie bei den vorhergehenden Untersuchungen an den Blends mit PMMA-6N als Matrixmaterial, war eine Ermittlung des Gyrationradius nur bei dem Blend mit dem niedrig vernetzten Kolloid möglich. Für die Berechnung des Gyrationradius aus der Streukurve wurde die Guinier-Auftragung verwendet (Abbildung 4-56). Zusätzlich wurde der Gyrationradius über den Außenradius R (siehe Gleichung 4-28) aus dem ersten Minimum des Formfaktors einer monodispersen Kugel berechnet, welche mit der Position des ersten Minimums der experimentellen Daten übereinstimmte.

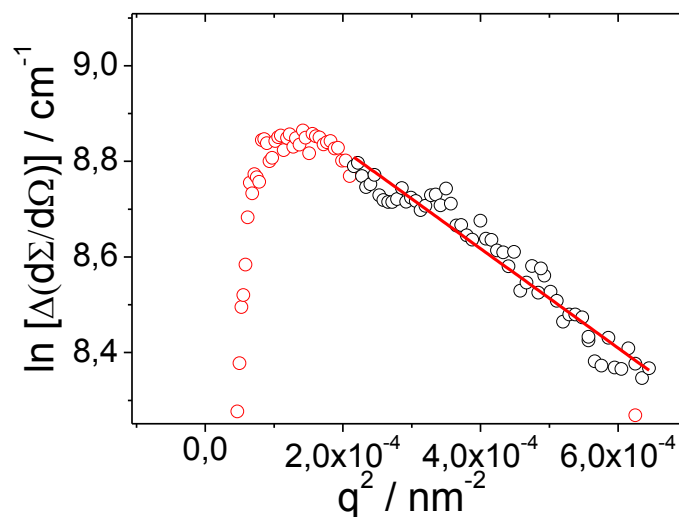


Abb. 4-56: Guinier-Plot der Streukurve von dem Blend aus PMMA GS 233 und D70-LC-Kolloid.

Bei dem monodispersen Kugel Formfaktor gilt für das erste Minimum [38]:

$$q R = 4,49 \leftrightarrow R = \frac{4,49}{q} \quad (4-28)$$

Der Radius kann direkt in einen Gyrationradius über Gleichung 4-29 umgerechnet werden:

$$R_g = \sqrt{\frac{5}{3}} * \left(\frac{4,49}{q} \right) \quad (4-29)$$

Als Ergebnis der Guinier-Auswertung wurde ein Gyrationradius von $R_g = 55,5$ nm abgeleitet und aus dem ersten Minimum der Streukurve mit $q_{\min} = 0,57$ nm⁻¹ ein

Gyrationsradius von $R_g = 61,4$ nm abgeschätzt. Die Abweichung beider Gyrationsradien kann damit erklärt werden, dass die Berechnung des Gyrationsradius über die Guiner-Auftragung nicht optimal gelang, da der Untergrundabzug bei kleinen q -Werten zu stark war.

4.4.8 Zusammenfassung

Mit den deuterierten Kolloiden, welche in Kapitel 4.4.2 vorgestellt wurden, sind unterschiedlich präparierte Blends hergestellt worden. Die SANS-Charakterisierung der Blends zeigte, dass die Streukurven von den Blends, welche die niedrig vernetzten Kolloide enthielten, ein Plateau ausgebildet hatten, was auf eine gute Verteilung der Kolloide in der Polymermatrix hinweist. Diese Beobachtung war überraschend, da laut der verfügbaren Literatur über Komposite aus kugelförmigen Partikeln und Polymeren, eine Aggregation der Kolloide im Blend zu erwarten gewesen wäre [16], wie es bei den höher vernetzten Kolloiden auch der Fall war.

Für die Extraktion von charakteristischen Größenparameter der einzelnen Kolloide durch die Guinier-Auftragung und Formfaktor-Modellierungen wurden nur die Blends mit den niedrig vernetzten Kolloiden betrachtet, da bei den Blends mit hochvernetzten Kolloiden eine solche Auswertung durch das Vorhandensein von Aggregaten nicht möglich war. Durch die anschließenden Modellierungen mit dem Kugelformfaktor [4] und dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor [5] konnte nachgewiesen werden, dass die Blends mit den niedrig vernetzten Kolloiden D70-LC und D70-HC gequollen vorliegen und die Quellung geringer ist als im Vergleich zu der Quellung der entsprechenden Kolloide in THF. In Abbildung 4-57 ist die aus SANS-Experimenten abgeleitete Morphologie der in die Polymermatrix eingebetteten deuterierten Kolloide illustriert.

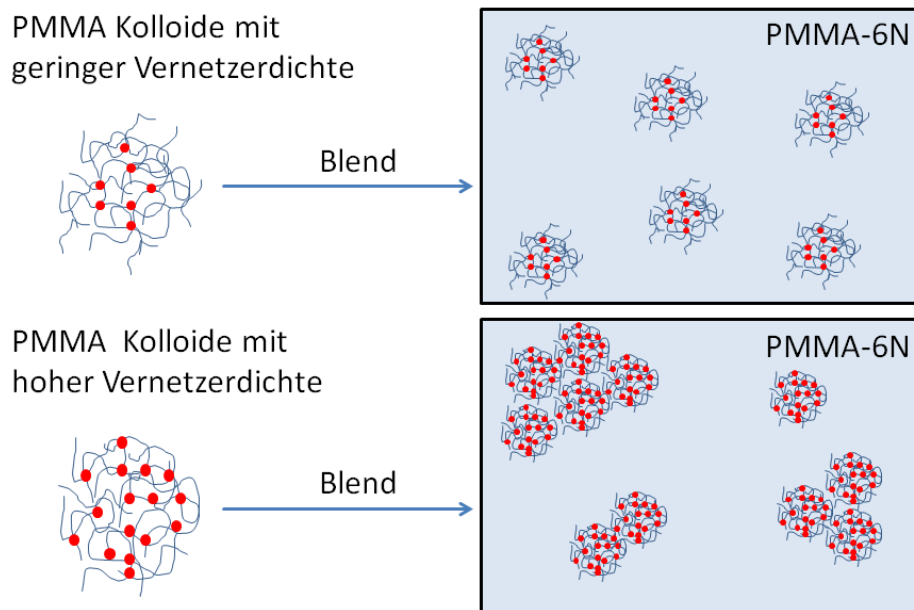


Abb. 4-57: Grafische Illustration der Kolloidverteilung im Blend aus linearen PMMA-6N. Hier liegen die niedrig vernetzten Kolloid sehr gut dispergiert vor und die hoch vernetzen Kolloid bilden Aggregate in der Polymermatrix aus.

Um die Morphologie der hochvernetzten, deuterierten Kolloide trotz der beobachteten Aggregation im Blend untersuchen zu können, wurden Mischungen aus hochvernetzten deuterierten und hydrogenierten Kolloide mit linearem PMMA-6N präpariert. Hierbei war es das Ziel, dass das deuterierte Kolloid im Aggregat im Idealfall nur von „nicht sichtbaren“ hydrogenierten Kolloiden umgeben ist, wodurch die Morphologie der hochvernetzten, deuterierten Kolloide im Blend zugänglich wäre. Für diese Experimente wurde eine „Verdünnungsreihe“ angesetzt bei der die Einsatzmenge des deuterierten Kolloides schrittweise reduziert wurde. Nach der Probepreparation über die FD-Methode durch SANS-Experimente analysiert. Anschließend wurden die resultierenden Streukurven auf $c = 0$ extrapoliert. Bei der extrapolierten Streukurve wurde festgestellt, dass die erste Undulation bei $q \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ eine deutlich höhere Intensität aufwies. Die extrapolierte Streukurve konnte dabei nicht mit dem Kugelformfaktor [4] oder Fuzzy-Sphere-Formfaktor [5] befriedigend modelliert werden. Um die extrapolierte Streukurve dennoch mit einem geeigneten Formfaktormodell beschreiben zu können, wurde ein sphärischer [42] und oktaedrischer Kern-Schale-Formfaktor [89, 90] angewendet. Als Resultat konnte gezeigt werden, dass beide Modelle gleich gut geeignet waren, die extrapolierte Streukurve zu beschreiben. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde abgeleitet, dass die durch SANS-Experimente „sichtbaren“ deuterierten Kolloide im Blend innerhalb des Aggregates keine ideale Kugelform mehr aufweisen, sondern dass das Kolloid „Gitterplätze“ im Aggregat einnimmt und dabei eine Kern-Schale Struktur ausbildet.

Anhand des Anstiegs zu kleinen q -Werten der Streukurve, welche in Abbildung 4-43 dargestellt sind, konnte bei den Blends mit den deuterierten Kolloiden D70-HC und D140-HC eindeutig gezeigt werden, dass bei der SE-Methode die höchste Tendenz zur Aggregation auftrat. Um diese Beobachtung zu bestätigen, wurden zeitabhängige UV-Vis-Experimente an Precursor Polymer-Kolloid-Lösungen und SANS-Experimente an den entsprechenden Blends durchgeführt. Bei den UV-Vis-Experimenten wurde beobachtet, dass die Polymer-Kolloid-Lösungen mit den niedrig vernetzten Kolloiden D70-LC und D140-LC über 75 Tage stabil waren und die Lösungen mit den hochvernetzten Kolloiden D70-HC und D140-HC nach 24 bzw. 72 Tagen ausgefällt waren. Die SANS-Experimente, welche an unterschiedlich gealterten Polymer-Kolloid-Lösungen der D140-LC und D140-HC durchgeführt worden waren, zeigten keine Zeitabhängigkeit des Streukurvenverlaufs. In Übereinstimmung mit den bereits vorgestellten SANS-Ergebnissen lagen die niedrig vernetzten Kolloid im Blend gut verteilt vor und bei den Blends mit den hochvernetzten Kolloiden war eine Aggregation zu beobachten. Die Aggregation wurde auf den Verdrängungs-Effekt zurückgeführt, welcher in Lösungen aus Polymeren und Kolloid auftritt und durch die Entfernung des Lösungsmittels bei der Probepreparation reproduzierbar beschleunigt wird, wobei die unterschiedliche Alterung keine Rolle spielt. Im letzten Kapitel 4.4.7 wurde untersucht, welchen Einfluss die Molmasse des Matrixmaterials auf die Verteilung des deuterierten Kolloides hat. Hierfür wurden Blends mit einem hochmolekularen PMMA Typ und den deuterierten Kolloiden D70-LC und D70-HC nach der FD-Methode hergestellt. Die SANS-Kurven zeigten, dass auch im Fall einer hochmolekularen Polymermatrix die niedrig vernetzten Kolloide sehr gut dispergiert sind und die hochvernetzten Kolloide innerhalb der Polymermatrix aggregiert vorliegen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die vernetzten Kolloide durch die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation dargestellt. Dabei wurde die Partikelgröße über die Temperatur und die Quellbarkeit über die eingesetzte Menge an Vernetzer eingestellt. Die Charakterisierung der Kolloide erfolgte durch statische und dynamische Lichtstreuung in Wasser und THF. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die Kolloide mit definierter Partikelgröße und Quellbarkeit darstellbar waren. Anhand von Testexperimenten zur Modifikation von den PMMA-Kolloiden wurde dargelegt, dass die mit Ferrocen oder Iodphenol umgesetzten Kolloide nicht für SAXS-Experimente geeignet waren, da diese in organischen Lösemitteln ausfielen und somit deuterierte Kolloide für die Strukturuntersuchung der Blends mittels SANS synthetisiert werden mussten.

Durch eine selbstgebaute FO-QELS-Anlage wurden dynamische Lichtstreuexperimente in konzentrierten Dispersionen etabliert. Ausgehend von Experimenten an anorganischen und organischen Referenzkolloiden wurde die Polymerisation von MMA und EGMA erstmals in-situ durch FO-QELS-Experimente untersucht. Durch zeitabhängige Bestimmung des hydrodynamischen Radius konnte das Wachstum der Kolloidpartikel verfolgt werden. Außerdem war es möglich die Polymerisationszeit zu verringern, da eindeutig festgestellt werden konnte, wann die Partikelgröße sich nicht mehr änderte.

Ausgehend von vorher bestimmten Syntheseparametern wurden vier verschiedene deuterierte Kolloide hergestellt, die sich hinsichtlich der Partikelgröße und der Quellbarkeit in THF unterschieden, was durch kombinierte SLS- und DLS-Experimente getestet wurde. Im Hinblick auf die SANS-Experimente wurden zuerst Neutronenstreuexperimente an den deuterierten Kolloiden in Wasser und THF als Referenzexperimente durchgeführt, um bei den Blends feststellen zu können, ob eine Quellung der deuterierten Kolloide in der Polymermatrix vorliegt. Die Auswertung der SANS-Experimente erfolgte durch die Guinier-Auftragung [42] und die Modellierung von Streukurven mit dem Kugelformfaktor [4] und dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor [5]. Die kombinierten Lichtstreu- und SANS-Experimente zeigten übereinstimmend, dass die deuterierten Kolloide in Wasser als kompakte Kugeln vorliegen und in THF abhängig von der bei der Synthese eingesetzten Vernetzermenge gequollen sind.

Basierend auf drei verschiedenen Präparationsmethoden wurden Blends mit den vier deuterierten Kolloiden hergestellt und die Blends durch SANS-Experimente charakterisiert. Von den resultierenden Streukurven konnte abgeleitet werden, dass die

niedrig vernetzten Kolloide im Blend molekular verteilt vorliegen und die hochvernetzten Kolloide im Blend Aggregate ausbildeten. Unter Verwendung der vorher etablierten Formfaktoren zeigte sich zudem, dass die niedrig vernetzten Kolloide an der Oberfläche gequollen sind. Durch SANS-Experimente an Blends aus binären Mischungen konnte die Struktur der Aggregate bei den Blends mit den hochvernetzten Kolloiden analysiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass die hochvernetzten Kolloide innerhalb des Aggregates keine ideale Kugelform mehr aufweisen, sondern eher als Kolloid zu betrachten ist, welches auf Gitterplätzen sitzt und dabei eher eine Kern-Schale-Struktur annimmt. Dies belegt die Anpassung sowohl mit dem sphärischen als auch oktaedrischen Kern-Schale-Formfaktor [42, 89, 90]. In zwei weiteren SANS-Experimenten wurde gezeigt, dass die Verteilung sowohl des niedrig als auch des hoch vernetzten Kolloides innerhalb der Polymermatrix unabhängig von dem Alter der Ausgangslösung des Polymer-Kolloid-Gemisches und der Molmasse des Matrixmaterials ist.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Blends aus linearen PMMA und vernetzten Kolloiden präpariert worden sind und die Struktur der Kolloide innerhalb der Blends erfolgreich durch Neutronenstreuexperimente analysiert wurde. Die Ergebnisse für die SANS-Experimente an den Blends mit den niedrig vernetzten Kolloiden zeigten, dass eine gute Verteilung des Kolloides realisiert werden konnte. Dies ist hinsichtlich des Einsatzes von modifizierten Kolloiden, welche Moleküle enthalten, die zum Beispiel einen thermischen Abbau der Polymere verhindern, sehr interessant.

6 Experimenteller Teil

6.1 Instrumentelle Analytik und Chemikalien

6.1.1 Geräte

¹H-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Proben der niedermolekularen Verbindungen (Ferrocen, 4-Iodphenol) wurden in 5-mm-Proberöhrchen mit einem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer charakterisiert. Die Messungen der Proben erfolgten bei 500,13 MHz. Als interner Standard zur Kalibrierung der Proben wurde Natrium-3-(trimethylsilyl)-3,3,2,2-tetradeuteropropionat mit $\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm verwendet.

Festkörper-NMR-Experimente

Ausgewählte Kolloide wurden bei Raumtemperatur durch „Magic Angle Spinning“ (MAS) ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurde das TECMAG Apollo NMR-Spektrometer bei einer ¹³C-Resonanzfrequenz von 76,47 MHz genutzt. Für die Experimente wurden die fein gemörserten Kolloide in einen 4 mm Zirconium Rotor mit einer Kel F Kappe platziert. Bei der Kreuzpolarisation wurde ein Puls von 2 ms bei 90° und eine Relaxationszeit von 5 ms eingesetzt. Zur Identifizierung von Rotationsseitenbanden (SSB) wurde die Probe mit 5 kHz rotiert. Als Standard für die Kalibrierung wurde das zweite Kohlenstoffatom in Adamantan mit einer chemischen Verschiebung von 38 ppm verwendet.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die Molmassenbestimmung wurde die Hochtemperatur GPC der Firma Waters GPC Systems verwendet. Die Detektion erfolgte durch einen Brechungsindexdetektor, welcher mit einem Viskositätsdetektor gekoppelt ist. Die universelle Kalibrierung wurde mit 8 eng verteilten Polystyrol-Standards der Firma PSS Polymer Standard Service bei 155 °C durchgeführt. Als interner Standard wurde Butylhydroxytoluol (BHT) und als Eluent wurde 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) verwendet. Es wurde eine dreistufige Säulenordnung mit mittleren Porenweiten von 10⁶, 10⁵, 10³ Å eingesetzt. Dadurch ist es möglich, technische Polymere mit einer breiten Molekülmasseverteilung zu analysieren. Das Injektionsvolumen des Polymers betrug 220 µl. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur

von 155 °C. Jede Probe wurde mindestens zweimal gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

ATR-IR-Spektroskopie

Die IR-Messungen an den Kolloiden wurden mit einem Bruker Alpha-FT-IR-Spektrometer, welches mit einem ECO-ATR-IR-Modul ausgestattet war, durchgeführt. Für ein Spektrum wurden 100 Scans bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} genutzt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kolloidproben wurden mit dem Gerät Zeiss Neon 40 der Firma Carl Zeiss SMT mit unterschiedlichen Auflösungen aufgenommen. Die Charakterisierung der deuterierten Kolloide erfolgte an verdünnten Lösungen mit $c < 0,1\text{ g/l}$. Zusätzlich wurden die mit Ferrcocen oder 4-Iodphenol modifizierten Kolloide mit dem integrierten EDX-Modul analysiert, um den Anteil der energiedispersiven Röntgenstrahlung der Elemente Eisen bzw. Iod zu bestimmen. Hierzu wurden konzentrierte Lösungen der modifizierten Kolloide in THF angesetzt und bei der jeweiligen REM-Messung eine Fläche von $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ ausgewählt [64]. Das aufgenommene Röntgenspektrum wurde mit der Messsoftware ausgewertet. Jeder Peak wurde dem entsprechenden Element zugeordnet. Als Ergebnis wurde für jedes Element der Prozentanteil (Atom-%) an der Gesamtenergie erhalten. Außerdem wurde durch das Messprogramm der Massenanteil (gew-%) jedes Elementes in dem untersuchten Bereich berechnet.

Gefriertrocknung

Für die Präparation von Blends nach der Gefriertrocknungsmethode (FD-Methode) wurden Benzollösungen, welche PMMA-6N und das entsprechende Kolloid enthielten, unter Verwendung einer Christ Alpha 1-B Gefriertrocknungsanlage gefriergetrocknet. Als Pumpe wurde eine Drehschieberpumpe RC 6 von Vacubrand verwendet. Für den Gefriertrockenprozess wurden alle Lösungen in flüssigen Stickstoff unter Rotation des Kolbens eingefroren und mindestens über 6 Stunden getrocknet.

UV-Vis-Messungen

UV-Vis-Messungen wurden für die Bestimmung der Transmission von unterschiedlich gealterten Kolloid-Polymer-Lösungen durchgeführt. Hierbei wurde ein Genesys 20 Spektrometer verwendet. Die Transmissionsmessungen wurden in Glasküvetten mit einer

Weglänge von 1 cm und einer festen Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm durchgeführt. Die Zusammensetzung der Polymer-Kolloid-Lösungen war 80 gew-% Chloroform, 19,9 gew-% PMMA-6N und 0,1 gew-% des entsprechenden deuterierten Kolloides (D70-LC, D70-HC, D140-LC oder D70-HC). Als Referenz wurde eine PMMA-6N-Lösung in Chloroform mit 19,9 gew-% PMMA-6N verwendet.

6.1.2 Chemikalien

Die in Tabelle 6-1 aufgeführten Chemikalien wurden zur Darstellung der Kolloide verwendet.

Tab. 6-1: Verwendete Chemikalien

Verbindung	Reinheit / %	Hersteller
Aluminiumoxid (basisch)	99,0	Wöln Pharma
Ammoniumchlorid	99,9	Sigma
Benzol	99,9	Sigma
Chloroform	99,9	Sigma
Dichlormethan	99,9	Sigma
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	99,0	Sigma
4-(dimethylamino)pyridin	99,0	Sigma
Ethylenglycoldimethacrylat	98,0	Sigma
Ferrocencarboxaldehyd	98,0	Sigma
Kaliumperoxodisulfat	99,0	Sigma
Iso-Hexan	99,9	Sigma
Lithiumhydroxid	99,9	Sigma
Methylmethacrylat	99,9	Sigma
Methylmethacrylat-d ₈	98,0	Sigma
Natriumborhydrid (VenPure®)	99,9	Sigma
Tetrahydrofuran	99,9	Sigma
Zinkoxidnanopartikel in Wasser	50,0	Sigma

6.2 Synthese der Kolloide

6.2.1 Synthese der hydrogenierten Kolloide

Alle Kolloide wurden über die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation hergestellt. Als Monomer wurden ausschließlich Methylmethacrylat (MMA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EGMA) als Vernetzer verwendet. Zur Initiierung der Polymerisation wurde Kaliumperoxodisulfat eingesetzt. Sowohl MMA als auch EGMA wurde vor der Polymerisation durch eine Filtration über basischem Aluminiumoxid destabilisiert.

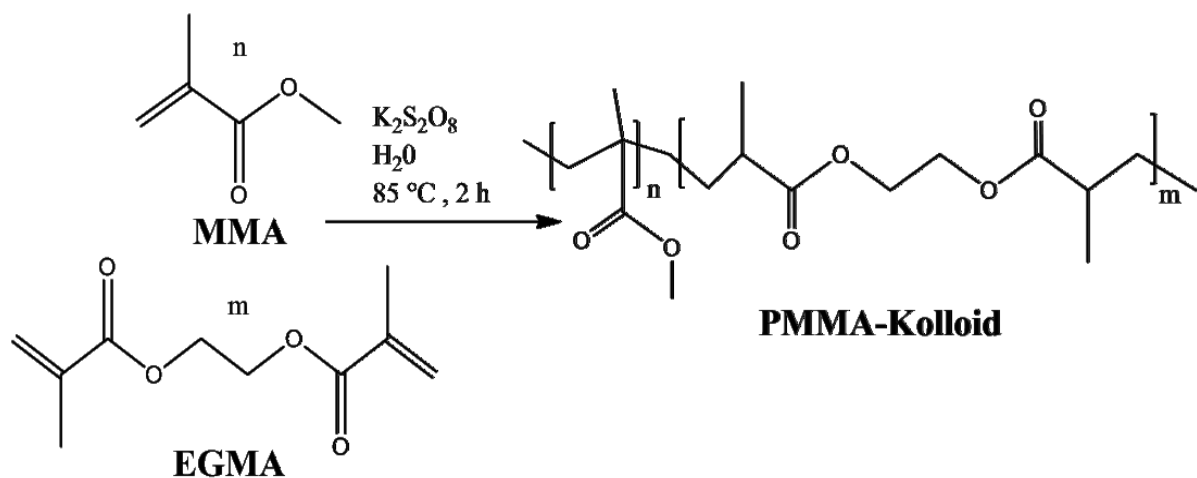


Abb. 6.1: Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von MMA und dem Vernetzer EGMA.

Allgemeine Synthese der Kolloide bis zu einem Ansatzvolumen von 0,4 l (c = 0,5 mol/l MMA und 1,5 mol-% Vernetzer)

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler wurden 400 ml destilliertes Wasser vorgelegt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde 45 min lang Argon durch die Apparatur geleitet und das destillierte Wasser auf die jeweilige Temperatur erhitzt. Anschließend wurde die Apparatur verschlossen. Über das Septum erfolgte nun die Zugabe von 4,27 ml (39,9 mmol) MMA und 0,11 ml (0,6 mmol) EGMA. Nach 30 minütigem Rühren wurde die Polymerisation durch die Zugabe von 27 mg (0,01 mmol) Kaliumperoxodisulfat, welches in 1 ml destilliertem Wasser gelöst wurde, gestartet. Die Reaktion wurde nach 2 Stunden beendet. Für den Abbruch der Polymerisation wurde die Apparatur geöffnet und bei geöffneter Apparatur eine Stunde weiter gerührt. Dadurch konnte auch nicht umgesetztes Monomer entfernt werden. Nachdem Abkühlen der Lösung erfolgte die Filtration mit einem Faltenfilter zur Abtrennung von Aggregaten. Für die direkte Beurteilung der Partikelgröße des Rohproduktes wurden 5 ml abpipettiert und

entweder durch FO-QELS-Messungen oder nach weiterer Verdünnung durch kombinierte SLS/DLS-Untersuchung charakterisiert. Das Filtrat wurde nachfolgend bei 70 °C im Ofen getrocknet. Als Produkt wurde ein weißer Feststoff erhalten. In Tabelle 6-2 bis 6-4 sind die Ergebnisse der kombinierten statischen und dynamischen Lichtstreuexperimente von drei Syntheserien zusammengefasst bei denen die Syntheseparameter Reaktionstemperatur, Monomer-konzentration und Initiatormenge variiert wurden. Bei jeder Serie wurden jeweils zwei Syntheseparameter konstant gehalten und der entsprechende dritte Syntheseparameter geändert. Für die Durchführung der SANS-Experimente an Blends aus PMMA-6N und der Mischung aus deuterierten und hydrogenierten Kolloiden wurden zwei kleine hydrogenierte Kolloide mit niedriger (H70-LC) und hoher Vernetzungsdichte (H70-HC) synthetisiert und durch kombinierte statische und dynamische Lichtstreuung in THF charakterisiert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

Tab. 6-2: DLS/SLS-Charakterisierung der Proben, welche bei einer Monomerkonzentration von $c = 0,1$ mol/l MMA und 0,25 mol-% Initiatormenge hergestellt wurden. Die Reaktionstemperatur wurde im Bereich von $T = 55$ °C bis $T = 85$ °C variiert.

Probe	T / °C	R_g / nm	R_h / nm	ρ
54	55	108,3	149,8	0,72
53	65	99,6	128,7	0,77
49	75	93,0	118,6	0,78
73-1	85	74,0	96,0	0,77

Tab. 6-3: SLS/DLS-Charakterisierung der Kolloide, die bei einer Reaktionstemperatur von 85 °C und einer Initiatormenge von 0,25 mol-% synthetisiert wurden. Die Monomerkonzentration wurde von $c = 0,1$ mol/l MMA bis $c = 0,5$ mol/l MMA variiert.

Probe	c (MMA) / mol/l	R_g / nm	R_h / nm	ρ
73	0,1	74,0	96,0	0,77
25	0,2	98,6	113,8	0,86
26	0,3	112,4	134,9	0,83
27	0,4	120,9	135,8	0,89
28	0,5	128,5	147,2	0,87

Tab. 6-4: SLS/DLS-Charakterisierung der Kolloide, welche bei einer Monomerkonzentration von $c = 0,1$ mol/l MMA und einer Reaktionstemperatur von $T = 85$ °C hergestellt wurden. Hierbei wurde die eingesetzte Initiatormenge von 0,25 mol-% bis zu 2,00 mol-% variiert.

Probe	Initiator / mol-%	R_g / nm	R_h / nm	ρ
73-1	0,25	74	96	0,77
35	0,5	73,6	98,6	0,75
36	0,75	72,8	94,3	0,77
37	1,0	67,3	88,6	0,76
38	1,25	70,0	88,9	0,79
39	1,5	64,0	87,3	0,73
40	1,75	65,0	85,7	0,76
41	2,00	64,6	87,1	0,74

Tab. 6-5: Ergebnisse der kombinierten SLS/DLS-Experimente der hydrogenierten Kolloide H70-LC und H70-HC in Wasser und THF.

Batch	c [MMA] / mol/l	Vernetzer / mol-%	H ₂ O			THF			S
			R_g / nm	R_h / nm	ρ	R_g / nm	R_h / nm	ρ	
H70-LC	0,1	1,5	73,6	96,4	0,76	82,9	189,6	0,43	7,63
H70-HC	0,1	15,0	77,8	94,9	0,82	92,9	142,3	0,65	3,37

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Kolloide mit einem Ansatzvolumen von 4 l (0,5 mol/l MMA und 1,5 mol-% Vernetzer)

Für die Synthesen wurde ein 4l-Reaktionsgefäß mit Planschliff verwendet, welches aus einem 4l-Kolben und einem Vierhalsplanschliffdeckel bestand. Drei der Schläufe wurden mit einem Rückflusskühler, Septum und Gewinderohr mit Gasschlauch bestückt. Der mittlere Schliff wurde mit einer Rührhülse und Teflonfaltblattrührer ausgestattet und über ein Verbindungsstück mit einem IKA Eurostar Rührwerk verbunden. Die Durchführung der Synthese erfolgte analog den Ansätzen mit einem Reaktionsvolumen von 0,4 l. Aufgrund des großen Volumens wurde das Filtrat mit einer Avanti J-E Hochleistungszentrifuge von Beckmann Coulter bei 10000 rpm, 10 °C und einer Dauer von 50 min zentrifugiert. Der Überstand anschließend abdekantiert und der Feststoff

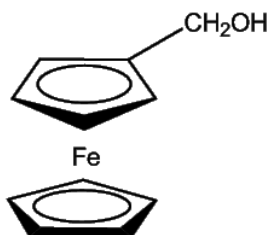
wieder dispergiert. Nach der Trocknung im Ofen bei 70 °C wurde ein weißer Feststoff erhalten. Das jeweilige Kolloid wurde neben kombinierter statischer und dynamischer Lichtstreuexperimente (Tabelle 4-2) auch durch Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

CP-MAS-¹³C-NMR, δ (Adamantan, ppm): 176 (RCOO – MMA, EGDMA), 65-59 (R-CH₂-CH₂ – EGDMA), 59-57 (O-CH₃ – MMA), 18 (R-CH₃ – MMA,EGDMA).
IR (cm⁻¹): 2950, 1726, 1435, 1240, 1145, 988.

6.2.2 Synthese der modifizierten Kolloide

Für die Synthese sowohl der mit Ferrocen als auch 4-Iodphenol modifizierten PMMA-Kolloide wurde von der Kolloidcharge 251 ausgegangen. Diese Charge wurde bei den folgenden Reaktionsparametern synthetisiert: eine Reaktionstemperatur von T = 85 °C, eine Monomerkonzentration von c = 0,5 mol/l MMA, eine Vernetzermenge von 15,0 mol-% EGMA, eine Initiatormenge von 0,25 mol-% und ein Ansatzvolumen von V = 4 l.

Synthese von Hydroxymethylferrocen

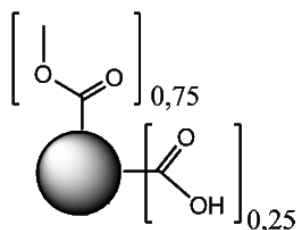


In einem 500 ml Rundkolben wurden 270 ml Methanol und 10,1 g (47,2 mmol) Ferrocencarboxaldehyd unter Schutzgas vorgelegt und die Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Reduktion erfolgte über 2 Stunden unter Kühlung durch portionsweise Zugabe von 4,52 g (119,5 mmol) Natriumborhydrid. Nach dem Rühren über Nacht wurden zu der Lösung nacheinander 250 ml einer 0,5 M Ammoniumchlorid- und 50 ml einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gegeben und 5 Minuten gerührt. Im Anschluss wurde dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels wurde ein oranger Feststoff erhalten. Das ¹H-NMR-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigte die Reinheit des Produktes an.

¹H-NMR (CDCl₃), δ (TMS ppm): 4,33 (d, 2H, CH₂Fc), 4,24 und 4,18 (9H von Fc), 1,57 (s, 1H, CH₂OH).

IR (cm⁻¹): 3210, 3087, 2955, 1453, 1453, 1253, 1191, 1104, 987, 807.

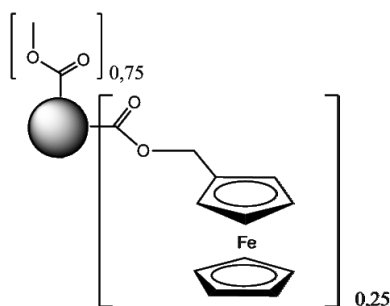
Synthese des partiell hydrolysierten Kolloides (Probe 270)



In einem Rundkolben wurden 220 ml THF vorgelegt und 5 g Lithiumhydroxid hinzugefügt. Nach dem sich das Lithiumhydroxid vollständig gelöst hat, wurden 7 g des Kolloides der Charge 251 portionsweise zugegeben. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Aufarbeitung durch das Einengen der Lösungen und anschließendes Ausfällen des Kolloides in iso-Hexan durchgeführt. Hierbei wurde das Kolloid insgesamt dreimal ausgefällt und nachfolgend bei 70 °C getrocknet. Der Umsatz wurde durch ein ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum abgeschätzt. Dieses ergab, dass ca. 25 % der Methylestergruppen verseift wurden.

CP-MAS- ^{13}C -NMR, δ (Adamantan, ppm): 176 (RCOO – MMA, EGDMA), 65-59 (R-CH₂-CH₂ – EGDMA), 59-57 (O-CH₃ – MMA), 18 (R-CH₃ – MMA,EGDMA).
IR (cm⁻¹): 2950, 1726, 1435, 1240, 1145, 988.

Synthese des ferrocenmodifizierten Kolloides (Probe 287-1)



Ein 250 ml Rundkolben, welcher mit einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Im Anschluss wurden bei einem geringen Schutzgasstrom nacheinander 100 ml trockenes Dichlormethan, 1,08 g (8,74 mmol) Hydroxymethylferrocen, 2,0 g (5 mmol Carboxylat-Gruppen) des Kolloides der Charge 270 und 0,074 g (0,60 mmol) Diaminopyridin (DMAP) eingefüllt. Nachdem die Lösung auf 0 °C abgekühlt war, wurde eine Lösung aus 1,232 g (5,97 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 20 ml trockenem Dichlormethan über eine Stunde zuge tropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und die Lösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Volumen auf 10 ml unter Vakuum eingengt. Das modifizierte Kolloid wurde zur Reinigung dreimal in iso-Hexan ausgefällt

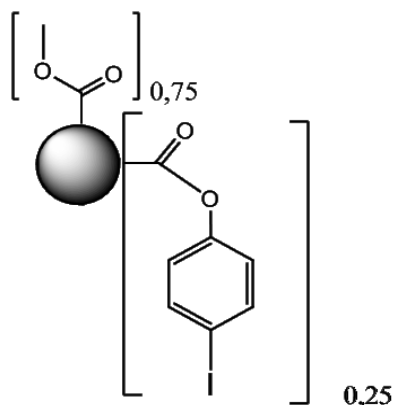
und bei 70 °C über Nacht getrocknet. Die quantitative Umsetzung wurde durch ein CP-MAS-¹³C-NMR-Spektrum nachgewiesen.

CP-MAS-¹³C-NMR, δ (Adamantan, ppm): 176 (RCOO – MMA, EGDMA), 167 und 125 (Fc) 65-59 (R-CH₂-CH₂ – EGDMA), 59-57 (O-CH₃ – MMA), 18 (R-CH₃ – MMA,EGDMA),

IR (cm⁻¹): 2950, 1726, 1435, 1240, 1145, 988,

REM-EDX: 0,34 – 1,34 Atom-% Eisen.

Synthese des mit 4-Iodphenol modifizierten Kolloides (Probe 313)

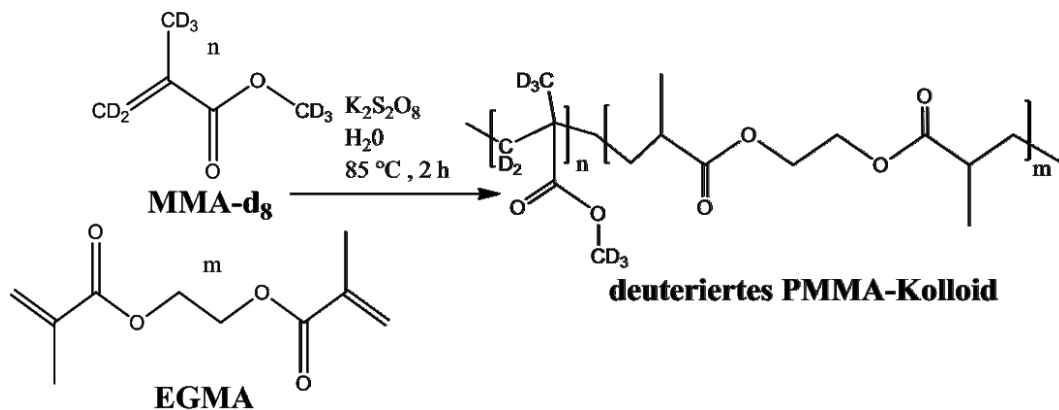


Ein 250 ml Rundkolben, welcher mit einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden unter einem moderaten Schutzgasstrom 100 ml trockenes Dichlormethan, 1,1 g (8,74 mmol) 4-Iodphenol, 2,0 g (5 mmol Carboxylat-Gruppen) des Kolloides der Charge 270 und 0,074 g (0,60 mmol) Diaminopyridin (DMAP) eingefüllt. Nachdem die Lösung auf 0 °C abgekühlt war, wurde eine Lösung aus 1,232 g (5,97 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 20 ml trockenem Dichlormethan über eine Stunde zugetropft. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung drei Tage weiter gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Volumen der Lösung auf 10 ml eingengt und das modifizierte Kolloid durch dreimaliges Ausfällen in iso-Hexan gereinigt. Durch Trocknen bei 70 °C wurde ein weißer Feststoff erhalten. Die quantitative Umsetzung wurde durch ein ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum und eine REM-EDX-Analyse nachgewiesen.

CP-MAS-¹³C-NMR, δ (Adamantan, ppm): 176 (RCOO – MMA, EGDMA), 167, 138 und 118 (I-C₆H₄-R); 65-59 (R-CH₂-CH₂ – EGDMA), 59-57 (O-CH₃ – MMA), 18 (R-CH₃ – MMA,EGDMA).

REM-EDX: 3,2 – 7,8 Atom-% Iod.

6.2.3 Synthese der deuterierten Kolloide



Für die Darstellung der deuterierten Kolloide wurde der gleiche Aufbau verwendet, welcher in Kapitel 6.2.1 für die Darstellung im 0,4 l-Maßstab aufgeführt ist. Nachfolgend ist die Synthese für die Kolloide mit $c = 0,1$ mol/l MMA und 1,5 mol-% Vernetzer dargestellt. In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 184 ml destilliertes Wasser vorgelegt und auf 85 °C erhitzt. Die Reaktionsapparatur wurde 45 min mit Argon gespült und anschließend verschlossen. Durch das Setpum wurden nun 2,0 ml frisch destabilisiertes MMA-d₈ und 53,3 µl EGMA hinzugefügt. Nach 30 min wurden 12,5 mg Kaliumperoxodisulfat, welches in 1 ml destilliertem Wasser gelöst wurde, eingespritzt und damit die Polymerisation gestartet. Nach 2 Stunden wurde die Apparatur geöffnet und durch Rühren (1 h lang) nicht umgesetztes Monomer entfernt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert und im Ofen bei 70 °C getrocknet. Anschließend wurden alle deuterierten Kolloide durch statische und dynamische Lichtstreuexperimente in Wasser und THF charakterisiert (Tabelle 4-10).

6.3 Statische und dynamische Lichtstreuung

6.3.1 Lichtstreuapparatur

Alle Lichtstreuexperimente in verdünnten Lösungen wurden mit einer Lichtstreuapparatur der Firma ALV Lasertriebgesellschaft GmbH ausgeführt. Dabei wurde das Modell 5000E SLS/DLS Compact Goniometer System genutzt. Dieses erlaubt die Kombination von statischen und dynamischen Lichtstreuexperimenten in einer Messung. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 6-1 gezeigt.

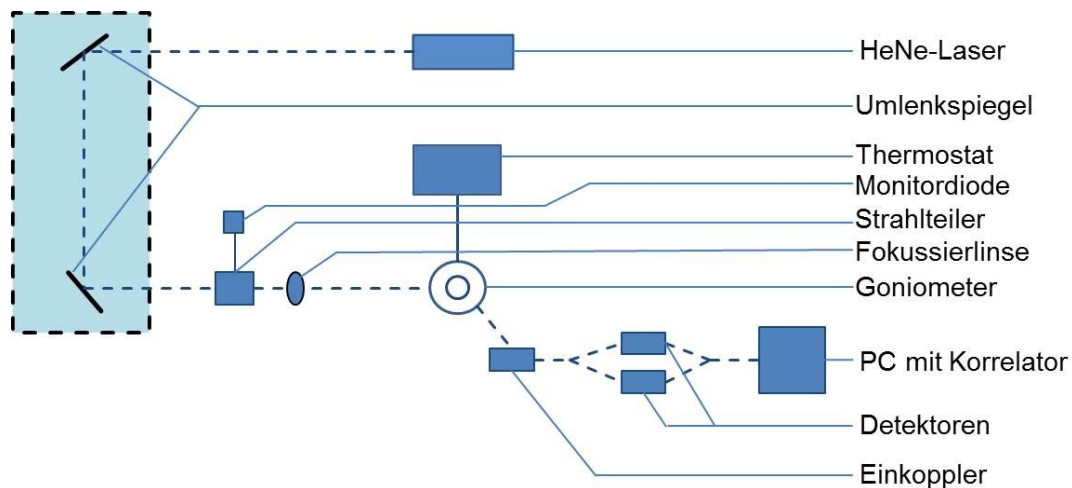


Abb. 6-1: Schematischer Messaufbau der kombinierten SLS/DLS-Anlage 5000E von der Firma ALV Laservertriebsgesellschaft GmbH.

Die Messeinrichtung besteht aus einem frequenzverdoppelten HeNe-Laser mit $\lambda = 632 \text{ nm}$ und 22 mW Leistung. Nach der Umleitung über zwei Spiegel wird das Laserlicht über einen Strahlabschwächer, Strahlteiler und eine Linse in das Goniometer geleitet. Dieses enthält ein Toluolbad indem die Messküvette sich befindet. Die Primärintensität am Detektor darf 250 kHz nicht übersteigen. Dazu wurde die Intensität manuell mit einem Strahlabschwächer bei $\Theta = 30^\circ$ voreingestellt. Die Erfassung der Primärintensität erfolgte nach dem Strahlteiler über eine Monitordiode. Die verwendeten Spiegel und die Linse dienen zur Fokussierung des Laserstrahls auf die Messküvette. Das verwendete Toluolbad ist notwendig, da hierdurch unerwünschte Brechungsindexunterschiede an den Grenzflächen (Luft/Glas) vermieden werden. Zur Temperierung wurde das Goniometer durch ein Haake Thermostat auf 25°C gehalten, da der Brechungsindex von Lösemittel und der unbekannt Probe temperaturabhängig ist. Das gestreute Licht wurde bei einem bestimmten Beobachtungswinkel Θ , welcher zwischen 30° bis 150° liegt, in eine Glasfaser eingekoppelt. Das eingekoppelte Licht wurde anschließend an einem Photomultiplier detektiert und über eine Messkarte am Computer ausgewertet. Die Auswertung erfolgte mit dem von ALV gelieferten Messprogramm (DLS) oder mit dem Programm ALV Fit & Plot [81]. Für die DLS-Auswertung nach der Kumulanten-Methode über die ALV-Programme wurde die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion bis zu einen Abfall von 90 % der Amplitude verwendet. Zusätzlich wurden die normierten Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktionen für die in Wasser gelösten deuterierten Kolloide auch basierend auf einem Abfall der Korrelationsfunktion auf 69 % der Amplitude durch die Kumulanten-Methode ausgewertet [82].

6.3.2 Probevorbereitung

Zur Durchführung von kombinierten Lichtstreuexperimenten wurde jeweils eine Stammlösung mit einer Kolloidkonzentration von 1 g/l angesetzt und im Ultraschallbad behandelt. Von dieser Lösung wurden anschließend 100 µl entnommen, in ein 10 ml Messkolben überführt und mit dem entsprechenden Lösungsmittel zur Eichmarke aufgefüllt. Die hochverdünnte Lösung wurde im Anschluss direkt in eine staubfreie Hellma Quarzglasküvette (d = 20 mm) filtriert und die Küvette unmittelbar danach verschlossen. Zur Entfernung von Staub und Fingerabdrücken wurde die Küvette mit iso-Propanol und Aceton von außen gereinigt. Anschließend wurde die Küvette in das Toluolbad gesetzt und nach 10 min Temperierung wurde das Lichtstreuexperiment gestartet.

Alle Lösungsmittel wurden zum Ansetzen der Kolloidlösungen mit einem Chromafil PET-(THF) oder PE-Filter (Wasser) von Macherey-Nagel mit einer Porengröße von 0,20 µm filtriert. In Abhängigkeit von der Partikelgröße und von dem Lösungsmittel wurden für die Filtration der Kolloidlösungen Filter von Macherey-Nagel mit 0,45 bzw. 1,2 µm benutzt. Von der zu filtrierenden Lösung wurden die ersten 3 ml verworfen, um den Filter zu konditionieren.

6.4 FO-QELS

6.4.1 Aufbau der Anlage

Zum Aufbau einer FO-QELS-Anlage wurde die Veröffentlichung von Horn und Wiese herangezogen [3]. Die schematische Darstellung der Messeinrichtung zeigt Abbildung 6-2.

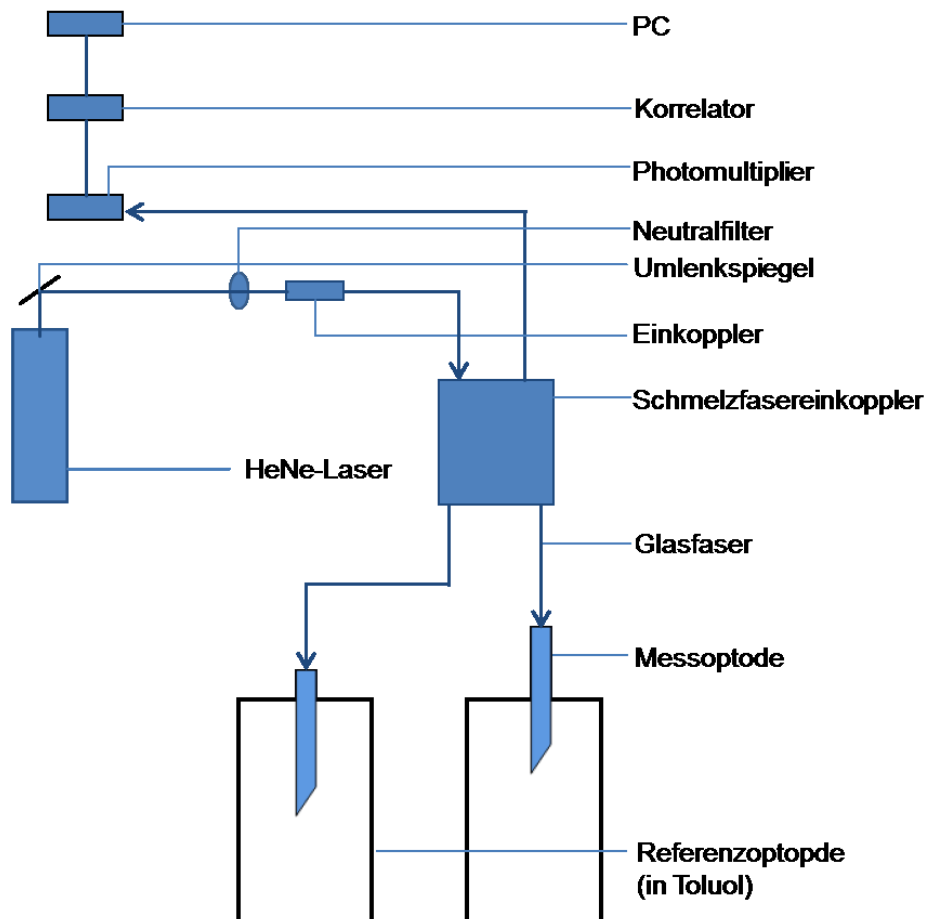


Abb. 6-2: Aufbau der Messeinrichtung für FO-QELS-Untersuchungen nach Horn und Wiese [3].

Ausgehend von einem HeNe-Laser der Firma Linos mit einer Leistung von 15 mW und 633 nm Wellenlänge wird das Laserlicht über einen Einkoppler in den Schmelzfasereinkoppler der Firma FOC GmbH eingebracht. Das Laserlicht gelang nun in die Probelösung wurde an den Kolloiden gestreut. Das Ende des Glasfaser-Einkopplers ist 10° angeschliffen, weswegen der Anteil an der Grenzfläche von Glasfaser/Lösung rückreflektiertem Laserlicht stark reduziert wird [Horn Wiese]. Dadurch wird im Idealfall eine reine homodyne Detektion ermöglicht. Das gestreute Licht wurde mit einem Photomultiplier ALV/SIPC-III Pseudo Cross Detektor der Firma ALV Laservertriebsgesellschaft GmbH analysiert. Die erhaltenen Messsignale wurden

anschließend mit dem Korrelator ALV-7002/USB verarbeitet und über den USB-Port direkt an den PC geleitet. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der von ALV gelieferten Software.

Für den Schutz der Glasfaser (Lösemittel und mechanische Einwirkung) wurde eine Hülse um das Ende der Glasfaserausgänge gebaut. Diese Hülse bestand aus einem Stahlrohr und einem runden Stück Stahl mit Aussparung für die Glasfaser. Alle Komponenten wurden über Zweikomponentenkleber miteinander fixiert und dadurch die Messhülse (Optode) erhalten, welche Experimente bei bis zu 120 °C Reaktionstemperatur erlaubt.

Wie bei der kombinierten SLS/DLS-Anlage darf die Zählrate am Detektor eine bestimmte Intensität nicht übersteigen. Dazu wurden vor dem Einkoppler ein bzw. zwei Neutralfilter hintereinander vorgeschaltet, so dass die Zählrate im Mittel nicht 250 kHz übersteigen konnte. Der verwendete Schmelzfasereinkoppler enthält jeweils 2 Ein- und- Ausgänge. Die Eingänge wurden für das Einkoppeln bzw. für die Detektion genutzt und waren mit FC-Steckern vorkonfektioniert. Die Ausgänge waren, wie oben bereits erläutert, auf 10° angeschliffen. Ein Ausgang wurde für die Untersuchung der Proben genutzt und der andere Ausgang wurde nicht benötigt. Aus diesem Grund wurde dieser Ausgang in eine mit Toluol gefülltes Rohr gesetzt und durch ein Septum verschlossen, um unerwünschte Reflexe in die Glasfaser zu vermeiden.

6.4.2 Vorbereitung und Durchführung von Referenzexperimenten

Für die Referenzexperimente an Modelldispersionen wurden unterschiedliche Mengen an selbst synthetisiertem Kolloid in Wasser gelöst und zur Homogenisierung im Ultraschallbad behandelt. Die kommerziellen ZnO-Nanopartikel und das DPE-Polymer wurden hingegen direkt auf die gewünschte Massekonzentration verdünnt. Für die Untersuchung der Referenzproben wurden die Lösungen vor der eigentlichen FO-QELS-Messung in ein Eppendorfgefäß überführt.

6.4.3 Durchführung von in-situ-Messungen

Zur Durchführung der in-situ FO-QELS-Experimente wurde die Apparatur nach der im Kapitel 6.4.1 beschriebenen Weise aufgebaut und durchgeführt. Es wurde ein

Dreihalskolben anstatt eines Zweihalskolben verwendet. Der dritte Hals wurde für die Einbringung der Optode mit einem Septum genutzt. Für die in-situ Messungen wurde die Optode 30 s vor jeder Messung in die Lösung getaucht und der Rührer zu diesem Zeitpunkt ausgestellt. Im Anschluss an eine Messung wurde zur Entfernung von Anhaftungen die Optode aus der Apparatur herausgezogen und mit einem THF-getränkten Papiertuch gereinigt.

6.4.4 Probenahme für die Charakterisierung nach der Polymerisation

Das Partikelgrößenwachstum der Kolloide wurde auch durch Entnahme von Proben während der Polymerisation mit FO-QELS charakterisiert. Dazu wurde zum jeweiligen Zeitpunkt 5 ml der Lösung mit einer Spitze entnommen, in ein Eppendorfgemäß gefüllt und in flüssigen Stickstoff eingefroren, um den Polymerisationsprozess zu stoppen. Nachdem Auftauen wurde zusätzlich mit einer Spritze Luft in die Lösung geleitet.

6.5 Neutronenstreuexperimente

6.5.1 Aufbau der KWS-3

An der KWS-3 werden Neutronen aus dem Forschungsreaktor über einen Neutronenleiter zum Geschwindigkeitsselektor geleitet und die Neutronenenergie für das jeweilige Experiment eingestellt, welche nach De Brogli durch eine Wellenlänge angegeben werden kann. Anschließend werden die Neutronen mit einem evakuierten ^{65}Cu -Spiegel auf die Probe fokussiert. Zwei Probenorte standen für die Durchführung von Neutronenstreuexperimenten zur Verfügung, Diese hatten einen Abstand von 1,2 m bzw. 9,5 m vom Detektor. Der Detektor besteht aus einem 2D sensitiven Feld, welches in $i*j$ Pixel unterteilt ist. Bei jedem Experiment („run“) wird an jedem Pixel die Streuintensität $I(i,j)$ aufgenommen. Die Steuerung der Anlage war über ein Interface an einem Messrechner am Messarbeitsplatz möglich. In Abbildung 6-3 ist der schematische Aufbau der KWS-3 dargestellt.

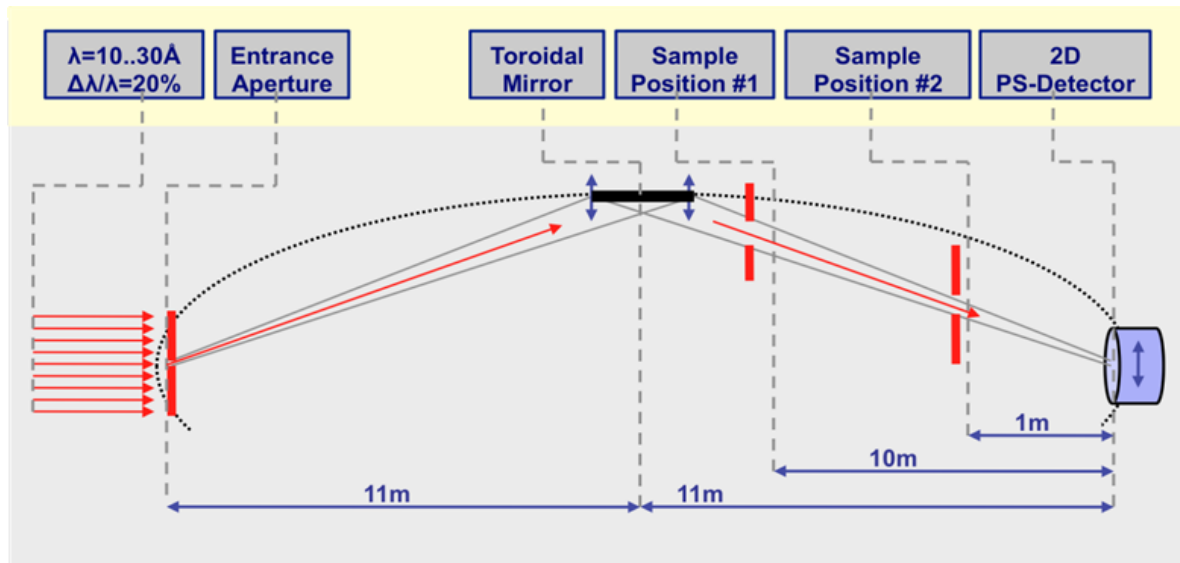


Abb. 6-3: Aufbau der KWS-3 [92].

6.5.2 Präparation der Proben

Alle deuterierten Kolloide wurden in hydrogeniertem Wasser und THF durch SANS-Experimente charakterisiert. Dazu wurden Lösungen mit einer Konzentration von 1 g/l angesetzt und durch Ultraschallbehandlung homogenisiert. Für die SANS-Experimente wurden die Lösungen mit einer Spritze in die Hellma Quarzglas-Küvetten filtriert (0,45 μm bzw. 1,2 μm Filter von Macherey-Nagel). Direkt vor dem jeweiligen SANS-Experiment erfolgte eine erneute Ultraschallbehandlung, um die Homogenität der Probe zu gewährleisten.

Für SANS-Untersuchungen an Kolloid-Polymer-Blends wurden drei verschiedene Methoden der Blendherstellung aus Lösung (Chloroform, THF und Benzol) etabliert. Bei allen drei Methoden bestand der erste Schritt aus dem Lösen des Kolloides bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels. Im Anschluss wurde zu der Kolloid-Lösung PMMA-6N portionsweise zugegeben und die Polymer-Kolloid-Lösung anschließend mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dem Löseprozess wurde im Fall der SE-Methode die Polymer-Kolloid-Lösung (Chloroform) in eine Form mit den Maßen 15 cm x 5 cm x 1 mm gegeben (Abbildung 6-4) und das Chloroform bei Raumtemperatur abgedampft. Nachdem das Oberteil der Form entfernt wurde, ist die Folie vorsichtig abgelöst worden.

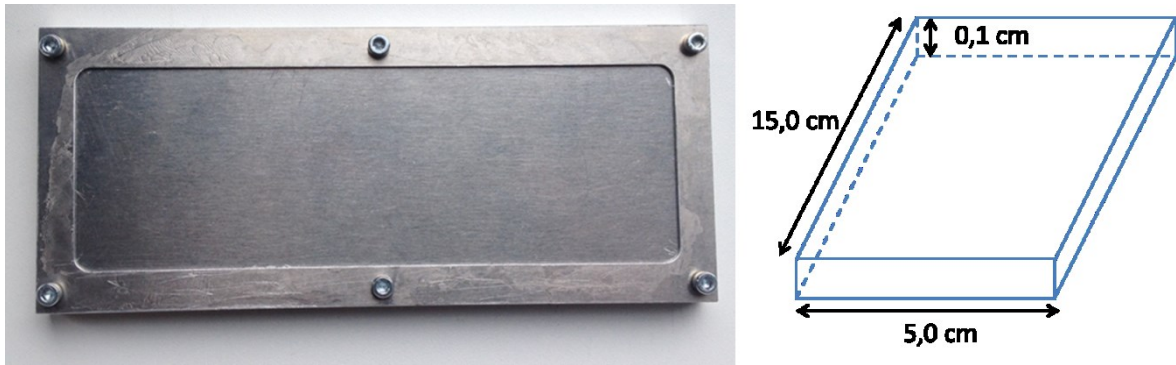


Abb. 6-4: Probeform für die Herstellung von Blends nach der SE-Methode.

Bei der RP-Methode wurde die THF-Lösung in iso-Hexan ausgefällt und anschließend im Ofen bei 70 °C getrocknet. Zur Herstellung der Blends nach der FD-Methode wurde zuerst das Kolloid und anschließend das PMMA-6N in Benzol gelöst. Nach eintägigem Rühren wurde das Benzol durch Gefriertrocknung entfernt und ein weißer, harter Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde vor der Folienherstellung gemörsert. Die Feststoffe, welche nach RP-Methode und FD-Methode erhalten wurden, sind über eine beheizbare Presse bei 180 °C zu Folien gepresst worden (Abbildung 6-5).

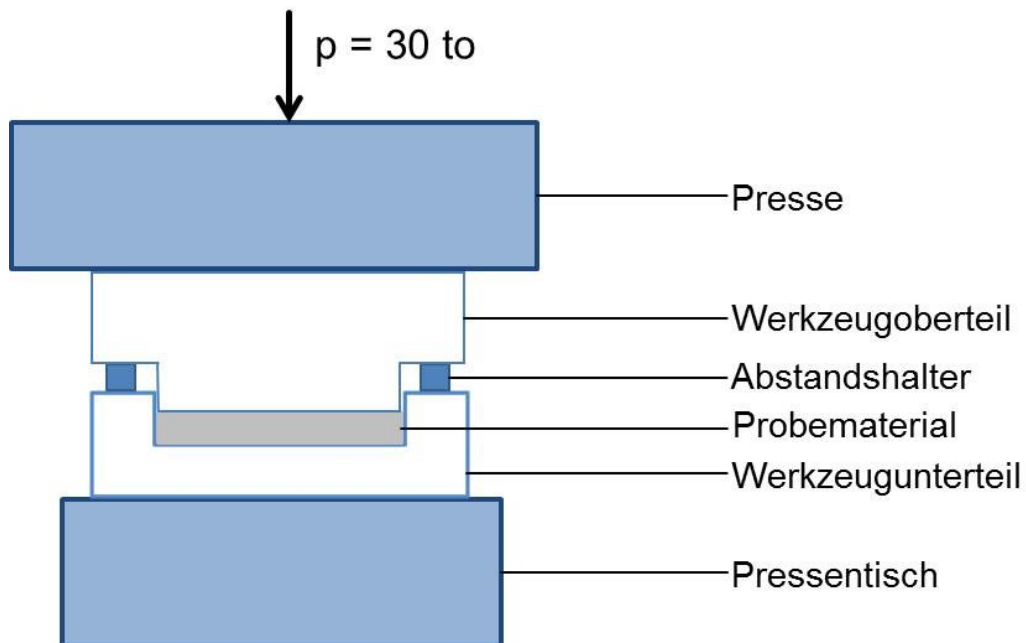


Abb. 6-5: Schematische Darstellung des Presswerkzeugs, welches zur Herstellung von Folien bei 180 °C nach der FD- und RP-Methode verwendet wurde.

Für die Neutronenstreuexperimente wurden alle Folien zugeschnitten. Die Schichtdicke wurde bei mindestens 4 Messpunkten mit einer Mikrometerschraube bestimmt und anschließend der Mittelwert berechnet.

6.5.3 Durchführung von Messungen und Datenreduktion

Zur Durchführung von Neutronenstreuexperimenten wurden die Probehälter in den Probenort platziert und die Probekammer anschließend evakuiert. Über ein selbst geschriebenes Skript wurden die Parameter für jede Messung festgelegt. Die Reduktion der Messdaten und die Zusammenfassung der Streukurven erfolgte mit dem Programm qtiKWS [83]. In Abbildung 6-6 ist eine schematische Darstellung der Datenreduktionschritte abgebildet. Ausgehend von unterschiedlichen Messungen wurden die Datensätze je nach Konfiguration (Detektorabstand) gruppiert. Durch ein Skript werden für jede Konfiguration der entsprechende Hintergrund, Pixelsensitivität, Untergrundstreuung, etc. hinterlegt. Als Resultat werden 2D-Streuintensitäten $I(i,j)$ bzw, nach der radialen Mittelung 1D-Streuintensitäten $d\Sigma/d\Omega(q)$ ausgegeben. Anschließend wurden die Streuintensitäten einer Probe, welche bei verschiedenen Detektorabständen gemessen wurden, zusammengefasst.

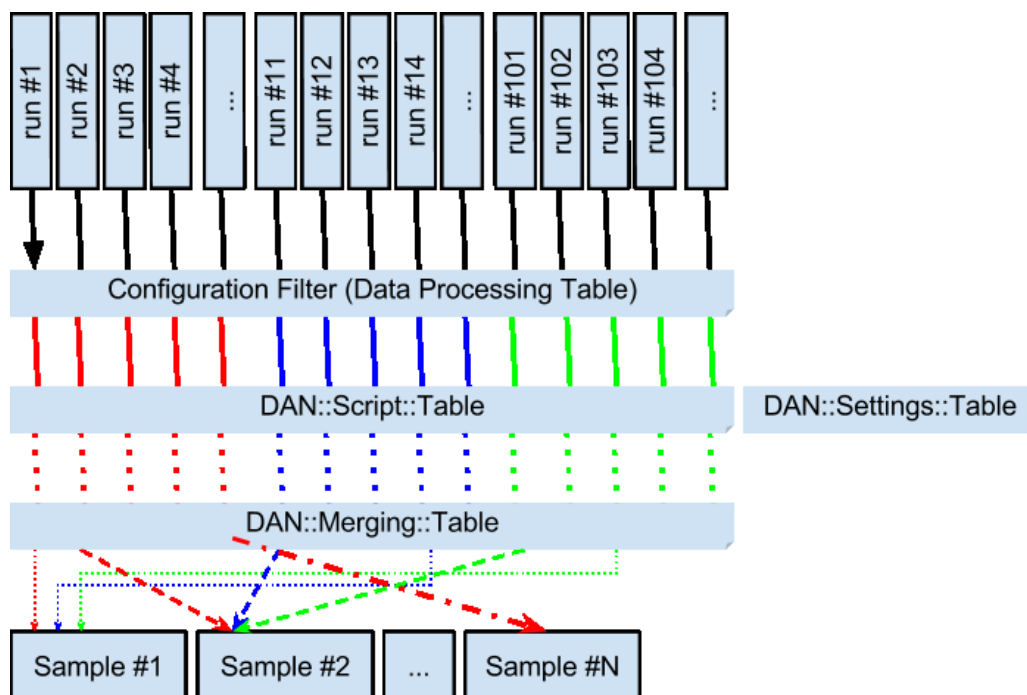


Abb. 6-6: Datenreduktion der Neutronenstreuexperimente [93].

Nachfolgend werden die einzelnen Schritte der Datenreduktion detailliert vorgestellt.

1. Bestimmung der richtigen Position der Messzellen für einen Probeort. Dazu wurden mehrere Cadmium-Bleche um den Probehälter angebracht. Der Motor vom Probetisch wurde solange in x-Richtung und anschließend in y-Richtung bewegt bis eine deutliche Verringerung der Zählrate am Detektor festgestellt werden konnte, da das angebrachte Cadmiumblech den Neutronenstrahl absorbierte. Mit den

bekanntem Maß der Messzelle wurde im Anschluss die optimale Position der Messzellen für den entsprechenden Probeort abgeleitet.

2. Bestimmung der benötigten Messzeit für eine Probe. Die Zählrate der jeweiligen Probe wird bei vor dem Detektor gefahrenen Beamstop (bei den vorher ausgemessenen Positionen) gemessen. Der Beamstop ist eine bewegliche Blende vor dem Detektor, welche den direkten Neutronenstrahl absorbiert und damit die Zerstörung von Detektorpixeln durch längere Einwirkung des direkten Neutronenstrahls verhindert.
3. Messung der Probe mit der Intensität I_s und der leeren Küvette mit der Intensität I_{ec} bei vor dem Detektor gefahrenen Beamstop.
4. Messung der Transmissionen. Dazu wird die Intensität der Probe $\langle I \rangle_{s-db}$ und die Intensität der leeren Küvette $\langle I \rangle_{ec-db}$ bei dem entfernten Beamstop bestimmt.

$$T_s = \frac{\langle I \rangle_{s-db}}{\langle I \rangle_{ec-db}} \quad (6-1)$$

5. Absolute Kalibration. Die Intensität $\langle I \rangle_{ec-db}$ entspricht dem auf die Probe treffenden Neutronenfluss I_0 . Der Neutronenfluss $I_0 = \langle I \rangle_{ec-db}$ wird für die absolute Kalibration als Referenz benötigt [94, 95].
6. Wiederholung der Punkte 1-4 für den entsprechenden Probeuntergrund sb (Lösemittel bzw. voll hydrogenierte PMMA-6N-Folie).

Alle Messungen wurden abgespeichert und enthielten neben der gemessenen Intensität $I(i,j)$ auch die Parameter, wie Wellenlänge λ , Detektorabstand L , Messdauer und Strahlposition. Weiterhin mussten für die Auswertung der Daten verschiedene 2D-Masken erstellt werden:

- Matrix zur Entfernung von nicht benötigten Pixeln (Beamstop oder asymmetrische Streubilder)
- Sensitivität der Detektorpixel ($Sens(i,j)$), welche mit einer Plexiglasprobe ermittelt wurde
- Dunkelstrom $I(q)_{dc}$, welcher dem elektronischen Untergrundrauschen des Detektorpixel entspricht.

Die Messdaten des Dunkelstroms und der Detektorsensitivität lagen vor und wurden nicht gemessen. Für die weitere Datenbearbeitung wurden alle Messungen mit einer Matrix

multipliziert, um unerwünschte Pixel zu maskieren. Im Fall der Probemessungen bei dem der Beamstop vor den Detektor gefahren war ist dies der Bereich des Beamstops. Im Gegensatz wurde nur der Bereich des Beamstops bei Messungen mit dem direkten Strahl verwendet und die restliche Pixelfläche maskiert [93]. Nach dieser Korrektur wurden die unterschiedlichen Messungen, wie es in Abbildung 6-6 dargestellt ist, einer Konfiguration zugeordnet. Im nächsten Schritt der Reduktion wurden die entsprechenden Daten für die Probe, der Messung mit dem direkten Strahl und die Detektorsensitivität in einer Auswertemaske für die jeweilige Konfiguration eingetragen.

Nach der Vervollständigung der Datensätze wurde der auf das Probevolumen normierte differentielle Streuquerschnitt von der Probe (s) und dem Probeuntergrund (sb) berechnet [83]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{s, sb} = \frac{L^2}{a^2 \cdot T_{s, sb} \cdot h_{s, sb} \cdot I_0} \cdot ([I(q)_{s, sb} - I(q)_{dc}] - T_{s, sb} [I(q)_{ec} - I(q)_{dc}]) \quad (6-2)$$

mit L dem Abstand von Detektor und Probe (L = 1,2 bzw. 9,5 m), a der Pixelgröße und h der Dicke der Probe. Bei den durchgeführten Messungen wurde eine Schichtdicke von 1 cm im Messprogramm vorgegeben.

Für die Bestimmung des absoluten Streuquerschnittes $d\Sigma/d\Omega$ wird wie beim Rayleigh-Verhältnis aus der Lichtstreuung ein Standard benötigt bei der der Streuquerschnitt bekannt ist. Im vorliegenden Fall stellt der direkt auf den Detektor fallende Neutronenstrahl I_0 den Standard dar [94, 95].

Als Ergebnis der Auswertung wurde der radial gemittelte differentielle Wirkungsquerschnitt von der Probe $(d\Sigma/d\Omega(q))_s$ und des jeweiligen Probenuntergrundes $(d\Sigma/d\Omega(q))_{sb}$ erhalten. Im Anschluss erfolgte der Abzug des Lösemittels oder der Polymermatrix separat für jeden Abstand:

$$\Delta \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_s - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{sb} \quad (6-3)$$

Die Bereinigung von der Lösemittel- bzw. der Matrixstreuung erfolgte jeweils mit einem hydrogenierten Lösemittel bzw. einer voll hydrogenierten PMMA-Folie. Bei den Blends war zu beachten, dass die Schichtdicken h der Folien schwankten. Aus diesem Grund wurden die absoluten Streuquerschnitte mit einem Korrekturfaktor f angepasst:

$$f = \frac{1 \text{ cm}}{h} \quad (6-4)$$

Die Streuintensität der deuterierten Kolloide in einer Polymermatrix wurde für jeden Abstand nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s * f_s - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{sb} * f_{sb} \quad (6-5)$$

Im Anschluss wurden die einzelnen Lösemittel bzw, PMMA-Matrix bereinigten Streukurven mit dem Programm qtiKWS vereinigt [83]. Dazu wurde die „smart-merge“ Funktion verwendet und die Streukurve, welche bei $L = 9,5$ aufgenommen wurde, als Referenz genutzt. Für die Vereinigung der Streukurven wurde die Intensität der bei $L = 1,2$ m aufgenommenen Streukurve mit einen durch das Programm qtiKWS ermittelten konstanten Wert multipliziert bei dem beide Streukurven überlappten. Am Beispiel des Blends mit dem deuterierten Kolloid D140-LC, welches nach der FD-Methode präpariert wurde, werden die zwei einzelnen Streukurven vor der Vereinigung und die finale Streukurve gezeigt. Anhand von Abbildung 6-7A wird außerdem deutlich, dass die absolute Eichung mit dem direkten Neutronenstrahl erfolgreich war, da beide Streukurven sehr gut überlappen.

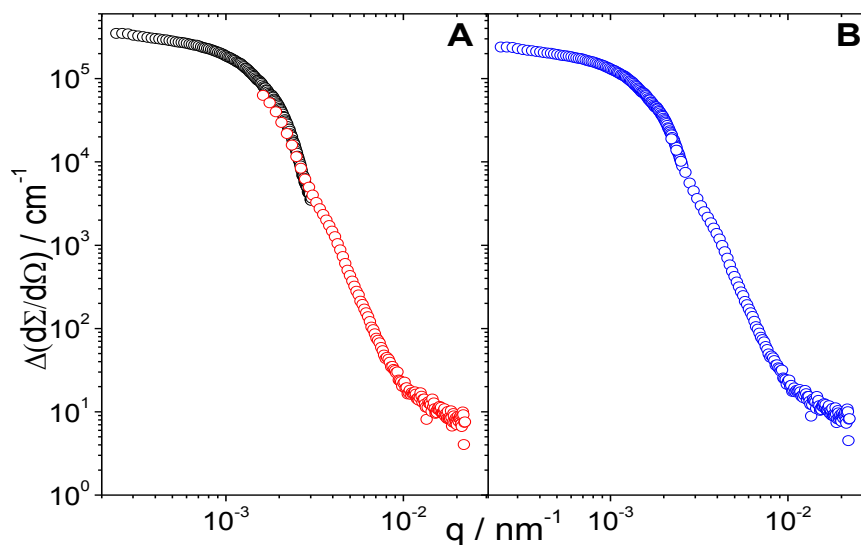


Abb. 6-7: Streukurven des Blends mit dem deuterierten Kolloid D140-LC, welches nach der FD-Methode präpariert wurde. In Abbildung 6-7A werden die Streukurven, welche bei $L = 9,5$ m (\circ) und $L = 1,2$ m (\circ) aufgenommen wurden, ausgewiesen und in Abbildung 6-7B ist die finale Streukurve (\circ) nach dem „smart-merge“ Prozess dargestellt.

6.5.4 Berechnung der Streuintensität eines oktaedrischen Kern-Schale-Partikels mit sphärischen Kern und oktaedrischer Oberfläche

Die Amplitude A_o eines homogenen Oktaeders wurde nach Stokes und Wilson als Funktion des Oktaederradius R_o (= Kantenlänge $a_o/2^{0,5}$) und der räumlichen Orientierung mit den Scheitelwinkel α und den Azimutwinkel β definiert [90]:

$$A_o(q, R_o, \alpha, \beta) = \frac{6R_o^3(\rho_o - \rho_{\text{solv}})}{(x^2 - y^2)} \left(\frac{y \sin(y) - z \sin(z)}{y^2 - z^2} + \frac{z \sin(z) - x \sin(x)}{x^2 - z^2} \right) \quad (6-11)$$

mit $x = qR_o \cos(\alpha) \sin(\beta)$ (6-12)

$$y = qR_o \sin(\alpha) \sin(\beta) \quad (6-13)$$

$$z = qR_o \cos(\beta) \quad (6-14)$$

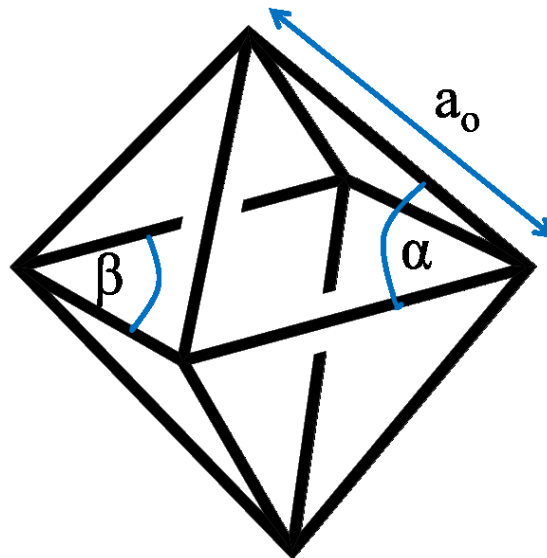


Abb. 6-8: Darstellung eines Oktaeders mit der Kantenlänge a_o , dem Scheitelwinkel α und dem Azimutwinkel β .

Die entsprechende Streuamplitude einer homogenen Kugel ergibt sich nach Rayleigh als Funktion des Kugelradius R_s [4]:

$$A_s(q, R_s) = \frac{4\pi R_s^3(\rho_s - \rho_o)(\sin qR_s - qR_s \cos qR_s)}{(qR_s)^3} \quad (6-15)$$

In den Gleichungen 6-11 und 6-15 stellen ρ_o , ρ_s und ρ_{solv} die Streulängendichten des Oktaeders, des kugelförmigen Kerns und des Lösemittels dar.

Da das Erscheinungsbild eines homogenen kugelförmigen Körpers unabhängig von dessen räumlichen Orientierung ist, ist sie auch unabhängig von den Winkeln α und β . Für die Berechnung der Streuintensität des oktaedrischen Kern-Schale-Partikels $I_{SO}(q)$ wurden die quadrierten Streuamplituden über alle möglichen Raumorientierungen gemittelt:

$$I_{SO}(q, R_o, R_s, \rho_o, \rho_s, \rho_{solv}) = \frac{N}{4\pi V} \int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi} (A_s + A_o)^2 \sin \beta \, d\beta \, d\alpha \quad (6-16)$$

Hierbei stellt N/V die Partikelkonzentration dar. Die Verschmierung der berechneten Modellintensität wurde durch die Verschmierungsfunktion $R(q, q')$ nach Gleichung 4-13 mit einer instrumentellen Unsicherheit von $\Delta q/q = 0,13$ berücksichtigt und nach folgender Gleichung berechnet:

$$I_{\text{smearred}}(q, \sigma_{\text{rel}}) = \int_0^{\infty} R(q, q') I_{SO}(q') dq' \quad (6-17)$$

7 Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] Vlassopoulos, D., Frytas, G., *Adv. Pol. Sci.* **2010**, 236.
- [2] Egen, M.; Voss, R.; Griesebock, B.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3786-3792.
Egen, M.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1479-1488.
- [3] Wiese, H.; Horn, D. *J. Chem. Phys.* **1991**, 9, 10.
- [4] Rayleigh, J. W. *Proc. R. Soc. London* **1914**, A90.
- [5] Stieger, M.; Richtering, W.; Pederson, J. S.; Lindner, P. *J. Chem. Phys.* **2004**; 120, 3, 6197-6206.
- [6] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. *Kunststoffe* **2008**, 7. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, Deutschland.
- [7] Y. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukuschima, Y.; Kurauchi, Y.; Kamigaito, O. *Journal of Material Research* **1992**, 8, 1185-1189.
- [8] Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 1119, 1198
- [8] Vaia, R. A.; Maguire J. F. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2736-2751.
- [9] Hou, Y., Tang, J.; Zhang, H. ; Quian, C. , Fang, Y. ; Liu, J. *ACS Nano* **2009**, 3, 5, 1057-1062.
- [10] Coleman, J. N.; Khan, U.; Gun'ko, Y. K. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 689-706.
- [11] Bhattacharya, M.; Maiti, M.; Bhowmick, A. K. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 49; 81-98.
- [12] Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 1468-1498.
- [13] Bartholmai, M.; Schärtel, B. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 355-364.
- [14] McGrath, K. J.; Roland, C. M.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 8354-8360.
- [15] Papon, A.; Montes, H.; Lequeux, F.; Oberdisse, J.; Saalwächter, K.; Laurent, G. *Soft Matter* **2012**, 8, 4090-4096.
- [16] Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Hawker, C. J.; Van Horn, B. *Macromolecules* **2005**, 38, 8000-8011.

- [17] Lindenblatt, G.; Schärfl, W.; Pakula, T.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9340-9347.
- [18] Lindenblatt, G.; Schärfl, W.; Pakula, T.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1730-1736.
- [19] Gohr, K.; Schärfl, W.; Willner, L.; Pyckhout-Hintzen, W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9110-9116. Yezek, L.; Schärfl, W.; Chen, Y.; Gohr, K.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4226-4235.
- [20] Saunders, B. R.; Vincent, B. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 9. Saunders, B. R.; Vincent, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80.
- [21] Das, M.; Zhang, H.; Kumacheva, E. *Annu. Rev. Mat. Res.* **2006**, *36*, 117-138.
- [22] Pelton, R.H.; Chibante, P. *Colloids Surf.* **1986**, *120*, 247.
- [23] Clarke, J.; Vincent, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, *1*, 1831.
- [24] Antionietti, M.; Pakula, T.; Bremser, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4227.
- [25] Frank, M.; Burchard, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 645.
- [26] Goodwin, J. W.; Hearn, J.; Ho, C. C.; Ottewill, R. H. *Br. Colloid Polym. Sci.* **1974**, *252*, 474. Goodwin, J. W.; Hearn, J.; Ho, C. C.; Ottewill, R. H. *Br. Colloid Polym. Sci.* **1979**, *257*, 61.
- [27] Hoare, T.; Pelton, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2544.
- [28] Bayer, F. M.; Michels, R.; Schmidt, C.; Huber, K. *Langmuir* **2011**, *27*, 12851.
- [29] Bayer, F. M.; Hiltrop, K.; Huber, K. *Langmuir* **2010**, 13815.
- [30] Röder, T.; Kramer, T.; Huber, K.; Kitzrow, H.-S. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 2204.
- [31] Thorne, J. B.; Vine, G. J.; Snowden, M. J. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 625.
- [32] Kunz, D.; Thurn, A.; Burchard, W. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 635-644.
- [33] Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Chem. Phys.*, **1954**, *22*, 7, 1255-1256.
- [34] Turnier, R.; Rieger, J.; de Kruif, C. G. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *103*, 1-31.
- [35] Fuchs, M.; Schweizer, K. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 239-269.
- [36] a) Chatterjee, A. P.; Schweizer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 23, 10464.
b) Chatterjee, A. P.; Schweizer, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 923-934.
c) Louis, A. A.; Bolhuis, P. G.; Meijer, E. J.; Hansen, J. P. *J. Chem. Phys.* **2002**,

- 117, 1893.
- d) Tuinier, R.; Aarts, D. G. A. L.; Wensink, H. H.; Lekkerkerker, H. N. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3707-3715
- [37] Poon, W. C. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 859.
- [38] Lindner, P.; Zemb, T. *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* **2002**, Elsevier Science, Amsterdam, Niederlande.
- [39] Chu, B. *Laser Light Scattering* **1991**, 2, Auflage, Academic Press, New York, USA.
- [40] Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.
- [41] Debye, P. *Ann. Physik Leipzig* **1915**, 46, 809.
- [42] Guinier, A.; Fournet, G. *Small Angle Scattering of X-Rays* **1955**, Wiley, New York, USA.
- [43] Pecora, R.; Berne, B. J. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics* **2000**, reprint, Dover Publications Inc., New York, USA.
- [44] Bremer, L. G.; Deriemaeker, L.; Finsy, R.; Geladé, E.; Joosten, J. G. H., *Langmuir* **1993**, 9, 2008.
- [45] Willemse, A. W., Henk, G. M.; Scarlett, B. *Colloid Interface Sci.* **1998**, 204, 247.
- [46] Joosten, J. G. H.; McCarthy, J. L. Pusey, P. N. *Macromolecules* **1991**, 24, 6690.
- [47] Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4818.
- [48] Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 213.
- [49] Einstein, A. *Ann. Physik Leipzig* **1905**, 17, 549.
- [50] Burchard, W.; Schmidt, M.; Stockmayer, W. H. *Macromolecules* **1980**, 13, 580.
- [51] Burchard, W.; Schmidt, M.; Stockmayer, W. H. *Macromolecules* **1980**, 13, 1265.
- [52] Schmidt, M. *Simultaneous static and dynamic light scattering: application to polymer structure analysis* **1993**, in Brown, W. (Ed.) *Dynamic Light Scattering: The method and some application*, Clarendon Press, Oxford, UK.
- [53] Huber, K.; Bantle, S.; Lutz, P.; Burchard, W. *Macromolecules* **1985**, 18, 1461
- [54] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* **1993**, CRC Press, Boca Raton, USA.
- [55] Antonietti, M.; Bremser, W.; Schmidt, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 3796.
- [56] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, 7. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,

Deutschland.

- [57] McPhee, W.; Tam, K.C.; Pelton, R. *J. Colloid Interf. Sci.* **1993**, 24, 156.
- [58] Antonietti, M.; Bremser, W.; Schmidt, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 3796.
- [59] Baur, N.; Fromm, S. *Datenanalyse mit SPSS für Fortgeschrittene* **2004**, Springer Fachmedien, Wiesbaden, Deutschland.
- [60] http://originlab.de/www/helponline/Origin/de/UserGuide/Polynomial_Regression_Results.html, Stand 23.02.2014.
- [61] Rodrigues, D. C.; Bader, R. A.; Hasenwinkel, J. M. *Polymer* **2011**, 52, 12, 2505..
- [62] Mattsson, S.; Dahlström, M.; Karlsson, S. *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 2497.
- [63] Hardy, C. G.; Ren, L.; Tamboue, T. C.; Tang, C. J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2011**, 49, 6, 1409.
- [64] Eggert, F. *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse* **2005**, Books on Demand, 1. Auflage.
- [65] Auweter, H.; Horn, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 105, 399.
- [66] Lilje, D.; Horn, D. *Colloid Polym, Sci.* **1991**, 269, 704.
- [67] Van Keuren, E. R.; Wiese, H.; Horn, D. *Langmuir* **1993**, 9, 2883.
- [68] Richtering W.; Senff, H. *Chemie Ingenieur Technik* **1997**, 69, 97.
- [69] Herzog, B.; Quass, K.; Schmidt, E. Müller, S.; Luther, H. *Colloid. Interface Sci.* **2004**, 276, 354. Herzog, B.; Katzenstein, A.; Quass, K.; Stehlin, A. Luther, H. *Colloid Interface Sci.* **2004**, 271, 136.
- [70] Thomas, J. C.; Dimonie, V. *Applied Optics* **1990**, 29, 36, 5332.
- [71] Pusey, P. N.; van Megen, W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, 94, 225.
- [72] Viala, S.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Krüger, R. P.; Bremser, W. *Polymer* **2002**, 43, 7231.
- [73] Viala, S.; Antonietti, M.; Tauer, K.; Bremser, W. *Polymer* **2003**, 43, 1339.
- [74] Viala, S.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Lacik, I; Bremser, W.; *Polymer* **2005**, 46, 19, 7843.
- [75] Sadasivan, S.; Rasmussen, D. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 193, 145.
- [76] Beenakker, C. W. J.; Mazur, P. *Phys. Lett A* **1982**, 91, 290.
- [77] Beenakker, C. W. J.; Mazur, P. *Physica A* **1984**, 126, 349.

- [78] Gu, Z.Z.; Chen, G.; Zhang, S.; Sun, L.; Xie, Z.; Ge, Y. *Colloid Surf.* **2007**, 302.
- [79] SasView, <http://www.SasView.org>
- [80] Burchard, W. *Macromolecules* **1977**, 10, 5, 919.
- [81] ALV 5000 *Reference Manual Addition for Static Light Scattering* **1994**, Version 1.3
- [82] Selser, J. C. *Macromolecules* **1979**, 12, 5, 909-916.
- [83] Pipich, V. QtiKWS 2012, <http://www.qtikws.de>
- [84] Kline, R. S. *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 895-900.
- [85] Schneider, M.; Michels, R.; Pipich, V.; Goerigk, G.; Sauer, V.; Heim, H.-P.; Huber, K. *Macromolecules* **2013**, 46, 9091.
- [86] Evonik PMMA-6N Datenblatt; http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%206N_D.pdf, 23.02.2014.
- [87] Evonik PMMA-7N Datenblatt; http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%207N_D.pdf, 23.02.2014.
- [88] Evonik PMMA-8N Datenblatt; http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%208N_D.pdf, 23.02.2014
- [89] Li, X.; Shew, C. Y.; He, L.; Meilleur, F.; Myles, D. A. A.; Liu, E.; Zhang, Y.; Smith, G. S.; Herwig, K. W.; Pynn, R.; Chen, W.-R. *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 545-557.
- [90] Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1942**, 38, 313-322.
- [91] Evonik PMMA GS-233 Datenblatt; http://www.plexiglas-shop.com/pdfs/en/211-1_PLEXIGLAS_GS_XT_en.pdf, 23.02.2014.
- [92] Vitaliy Pipich, <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~pipich/dokuwiki/doku.php/kws3>, 23.02.2014
- [93] Vitaliy Pipich, https://docs.google.com/document/d/1kXsYIqNnAaNp415_sZAcKnHptVWPpz8K_z9NidhnA90/edit?pli=1, 23.02.2014
- [94] Wignall, G. D.; Bates, F. S. *J. Appl. Cryst.* **1987**, 20, 28-40.
- [95] Goerigk, G.; Varga, Z.; *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 337-342.

7.2 Verwendete Abkürzungen und Symbole

A	Streuamplitude
A_2	2. Virialkoeffizient
ATR-IR	Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion
C	Dimensionslose Konstante
c	Konzentration einer Polymerlösung in g/l
$C_{m,i}$	Gewicht eines Peaks bei der CONTIN-Auswertung
CNT	„carbon nano tubes“
d_p	Partikeldurchmesser
$d\Sigma/d\Omega$	Differentielle Wirkungsquerschnitt
D_{app}	Apparenter Diffusionskoeffizient
D_0	Translatorischer Diffusionskoeffizient
$D(R,R')$	Größenverteilungsfunktion des Radius
D70-LC	Deutertes Kolloid mit $R_g = 70$ nm (Wasser) und niedriger Vernetzungsdichte
D70-HC	Deutertes Kolloid mit $R_g = 70$ nm (Wasser) und hoher Vernetzungsdichte
D140-LC	Deutertes Kolloid mit $R_g = 140$ nm (Wasser) und niedriger Vernetzungsdichte
D140-HC	Deutertes Kolloid mit $R_g = 140$ nm (Wasser) und hoher Vernetzungsdichte
dc	Dunkelstrom bzw. elektrische Rauschen des Detektors
DLS	Dynamische Lichtstreuung
dn/dc	Brechungsindex-Inkrement
DPE	1,1-Diphenylethylen
$E(t)$	Zeitabhängiges elektrisches Feld
EDX	Energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse
EGMA	Ethylenglycoldimethacrylat
f	Korrekturfaktor für die Schichtdicke der präparierten Blends
f	Geräteabhängiger Parameter bei der DLS
FO-QELS	Fiber-optische, quasi-elastische Lichtstreuung
$g_1(\tau)$	Normalisierte Feldzeit-Korrelationsfunktion
$g_2(\tau)$	Normalisierte-Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion
$G(\Gamma)$	Verteilungsfunktion bei der CONTIN-Analyse
GPC	Gelpermeationschromatographie
H70-LC	Hydrogeniertes Kolloid mit $R_g = 70$ nm (Wasser) und niedriger Vernetzungsdichte
H70-HC	Hydrogeniertes Kolloid mit $R_g = 70$ nm (Wasser) und hoher Vernetzungsdichte
I	Intensität

$I(q)$	Streuvektor- abhängige Streuintensität
k	Wellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
k_D	Wechselwirkungsparameter
k_f	Reibungskonstante
K	Kontrastfaktor bei der statischen Lichtstreuung
K_1	Erste Kumulante
K_2	Zweite Kumulante
L	Lokaler Oszillator in der dynamischen Lichtstreuung
L	Abstand von Probe und Detektor bei SANS-Experimenten
M_m	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
MAS	„Magic angle spinning“
MMA	Methylmethacrylat
MWNT	„multi-wall carbon nano tubes“
N_A	Avogadro-Konstante
n	Brechungsindex
NMR	Kernresonanzspektroskopie
$P(q)$	Formfaktor
$P_{sp}(q)$	Kugel-Formfaktor
$P_{CS}(q)$	Sphärischer Kern-Schale-Formfaktor
$P_{SO}(q)$	Oktaedrischer Kern-Schale-Formfaktor
PD	Polydispersität
PDI	Polydispersitätsindex
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
q	Streuvektor
q_m	Erste Maximum des Streuvektors
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r	Radius
R_g	z-Mittel des Gyrationradius
R_h	Hydrodynamischer Radius
r_t	Streuintensität
R	Partikelradius
R_x	Verhältnis zweier Integrale bei den NMR-Untersuchungen
$R(q, q')$	Verschmierungsfunktion des Streuvektors
$S(q)$	Strukturfaktor
S	Quellvermögen/Quellungsfaktor
s	Probe
sb	Probenuntergrund
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung

SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
SLS	Statische Lichtstreuung
T	Transmission
THF	Tetrahydrofuran
V	Volumen eines Kolloides
V_p	Partielle Volumen
X	Anteil der homodynen Signalanteils bei einem DLS-Experiment
ZnO	Zinkoxid
λ	Wellenlänge
β	Konstante, welche bei der DLS ein Maß für das Signal-Rausch-Verhältnis darstellt
γ	Wichtungsfaktor
θ	Beobachtungswinkel
η	Kinematische Viskosität
μ_2	Varianz des Diffusionskoeffizienten
σ	Standardabweichung
σ_{fuzzy}	Schale mit abnehmender Streulängendichte bei dem Fuzzy-Sphere-Formfaktor-Modell
ρ	Struktursensitiver Faktor bei der Lichtstreuung
ρ	Streulängendichte
τ	Verzögerungszeit bei der DLS
χ^2	Parameter der die Abweichung von Fit und experimentellen Daten beschreibt
Δ	Partikeldurchmesser
ΔR_θ	Rayleigh-Verhältnis
$\Delta(d\Sigma/d\Omega)$	Absoluter differentieller Wirkungsquerschnitt
$\Delta q/q$	Instrumentelle Unsicherheit
Δx_{beam}	Querschnitt des Neutronenstrahl
Δx_{pixel}	Größe eines Detektorpixels
Γ	Abklingzeit
ϕ_v	Volumenbruch

7.3 Sonstige Messdaten

7.3.1 REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der modifizierten Kolloide

Die folgenden Abbildungen zeigen das REM-Bild, welches für die EDX-Analyse der Probe 287-1 verwendet wurde, Nachfolgend sind die Ergebnisse der EDX-Analyse für den Messpunkt 2 beispielhaft dargestellt, Zusätzlich sind die EDX-Ergebnisse für alle 3 Messpunkte in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

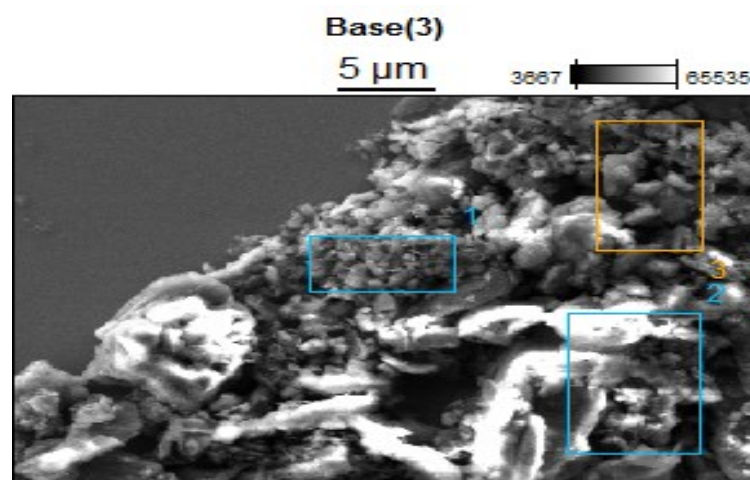


Abb. 7-1: REM-Aufnahme der Probe 287-1, welche bei einer Energie von 8kV aufgenommen wurde, Die farbige markierten Bereiche sind für die EDX-Analysen verwendet wurden.

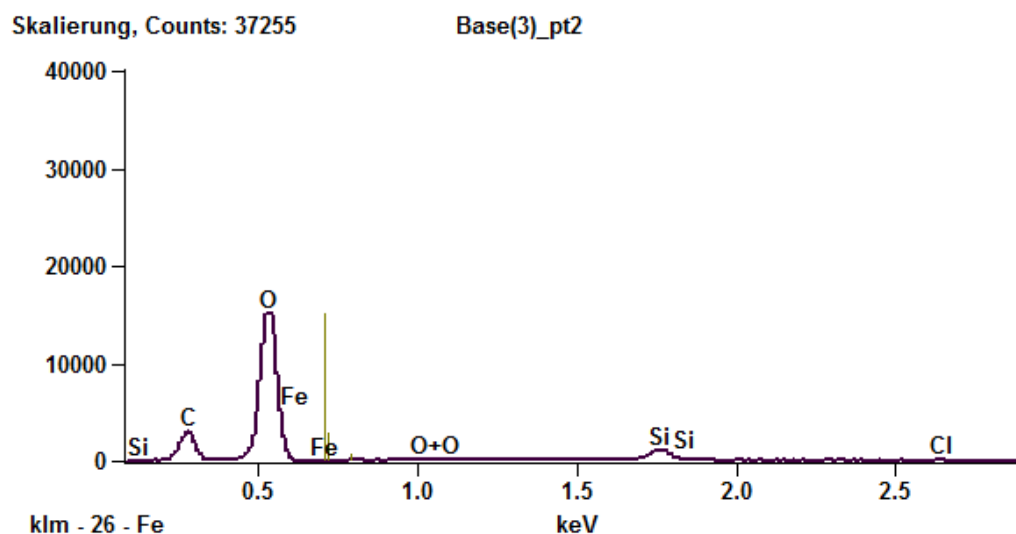


Abb. 7-2: REM-EDX-Analyse des Messpunktes 2 von der Probe 287-1. Hierbei ist die Zählrate gegen die Energie aufgetragen und dem jeweiligen Atom zugeordnet.

Tab. 7-1: REM-EDX-Auswertung für alle drei Messpunkte aus der REM-Aufnahme (Abb. 7-2) der Probe 287-1 mit den entsprechenden Atomkonzentrationen,

	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Fe-L</i>
<i>Base(3)_pt1</i>	13,21	75,81	0,35	9,86	0,31	0,47
<i>Base(3)_pt2</i>	9,78	80,13		8,21	0,54	1,34
<i>Base(3)_pt3</i>	11,39	75,09	0,35	12,51	0,30	0,36

Analog zur REM- und REM-EDX von Probe 287-1 wurde auch Probe 313 analysiert, In Abbildung 7-3 eine exemplarische REM-Aufnahme dargestellt.

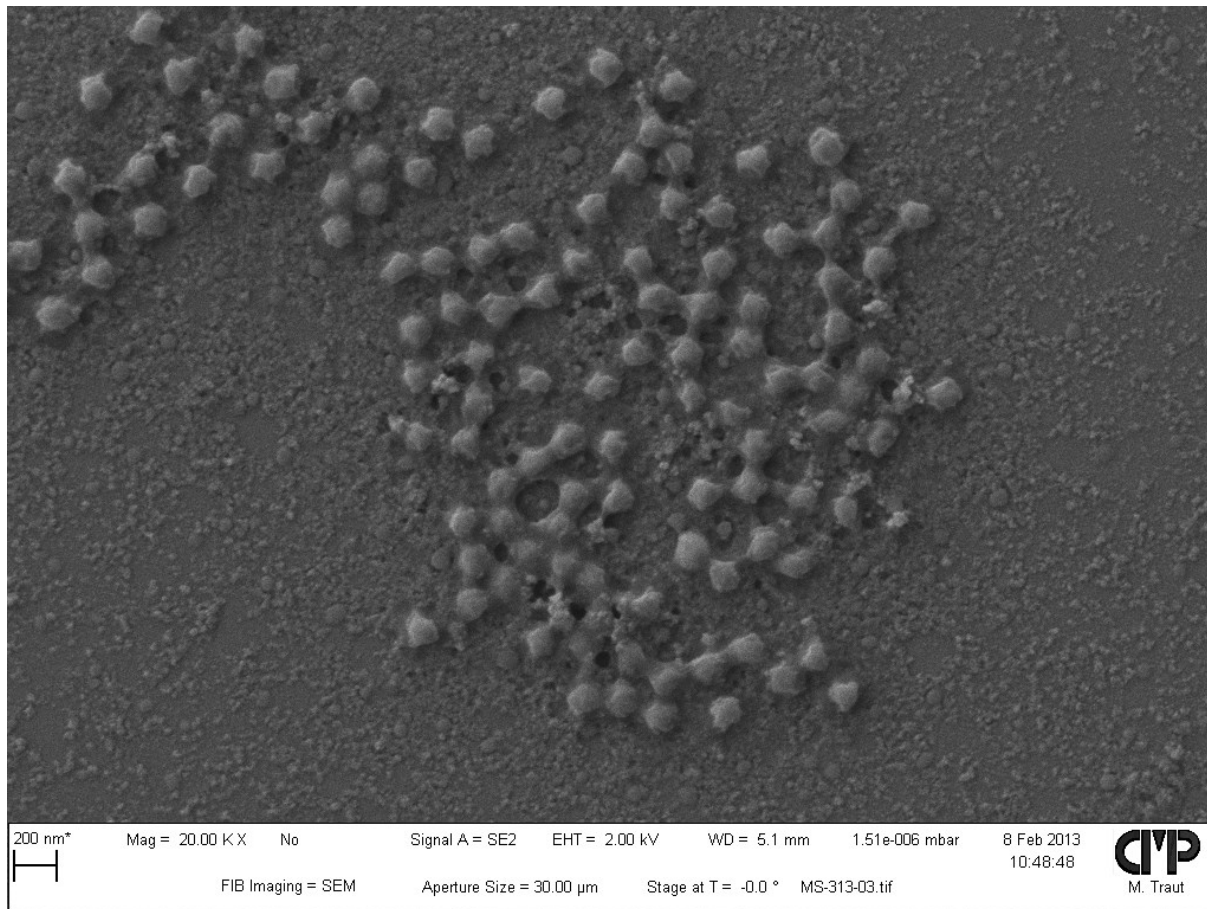


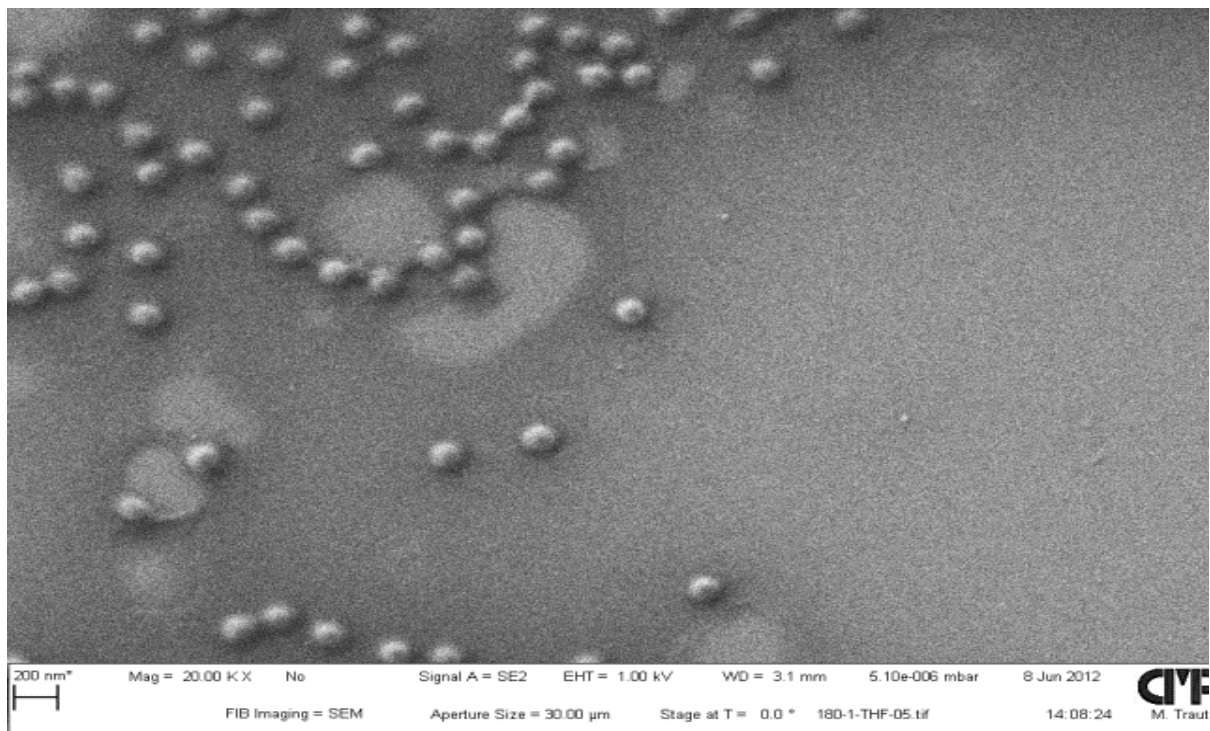
Abb. 7-3: REM-Aufnahme von Probe 313.

Das EDX-Spektrum wurde bereits in Abbildung 43-19 zeigt, Die Ergebnisse der EDX-Auswertung sind in Tabelle 7-2 dargestellt.

Tab. 7-2: REM-EDX-Auswertung der Probe 313 mit den ausgewerteten Atomkonzentrationen.

Element Linie	Netto Impulse	Netto Fehler	Gew,- Konz %	Atom Konz %
<i>C K</i>	66393	+/- 399	20,40	39,73
<i>O K</i>	50740	+/- 346	35,33	51,64
<i>Si K</i>	117	+/- 75	0,08	0,06
<i>Si L</i>	0	+/- 24	---	---
<i>Ti K</i>	77	+/- 61	0,35	0,17
<i>Ti L</i>	2763	+/- 570	---	---
<i>Fe K</i>	17	+/- 28	---	---
<i>Fe L</i>	0	0	0,00	0,00
<i>Ni K</i>	0	0	---	---
<i>Ni L</i>	1106	+/- 99	1,44	0,57
<i>I L</i>	8238	+/- 136	42,41	7,82
<i>I M</i>	0	+/- 103	---	---
Total			100,00	100,00

7.3.2 Ausgewählte REM-Aufnahmen der deuterierten Kolloide

**Abb. 7-4:** REM-Aufnahme des deuterierten Kolloides D70-LC.

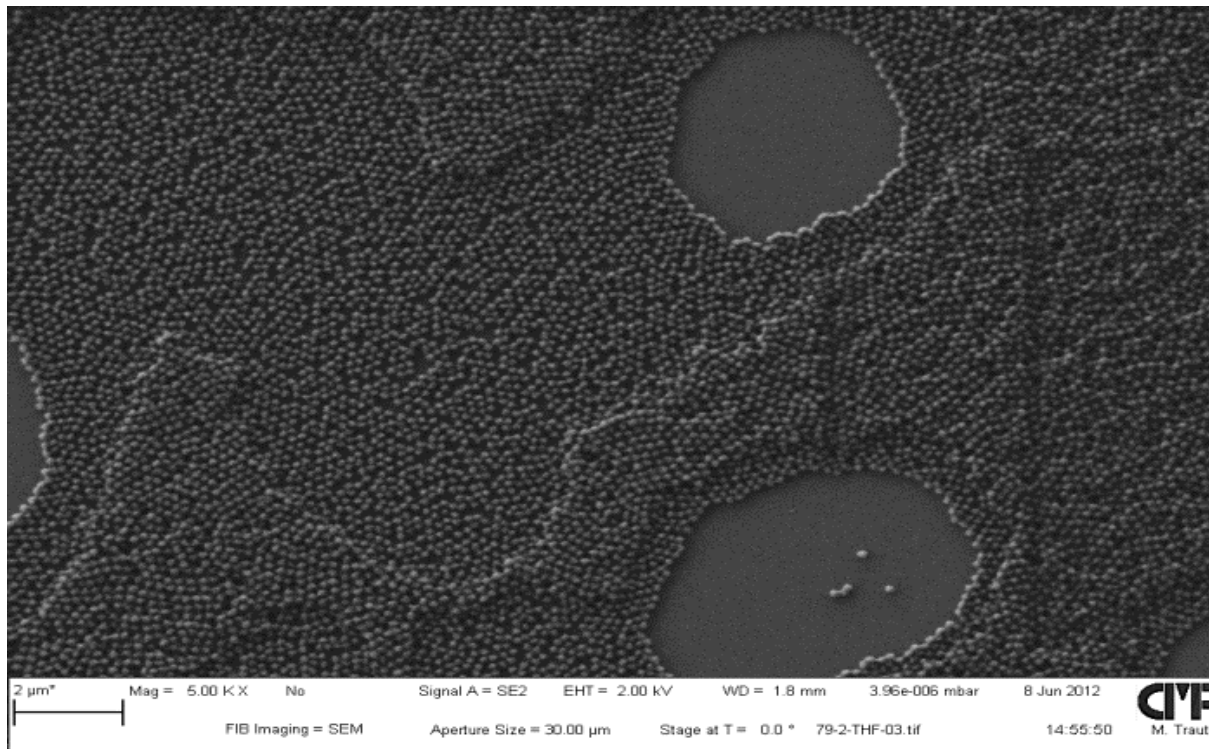


Abb. 7-5: REM-Aufnahme des deuterierten Kolloides D70-HC.

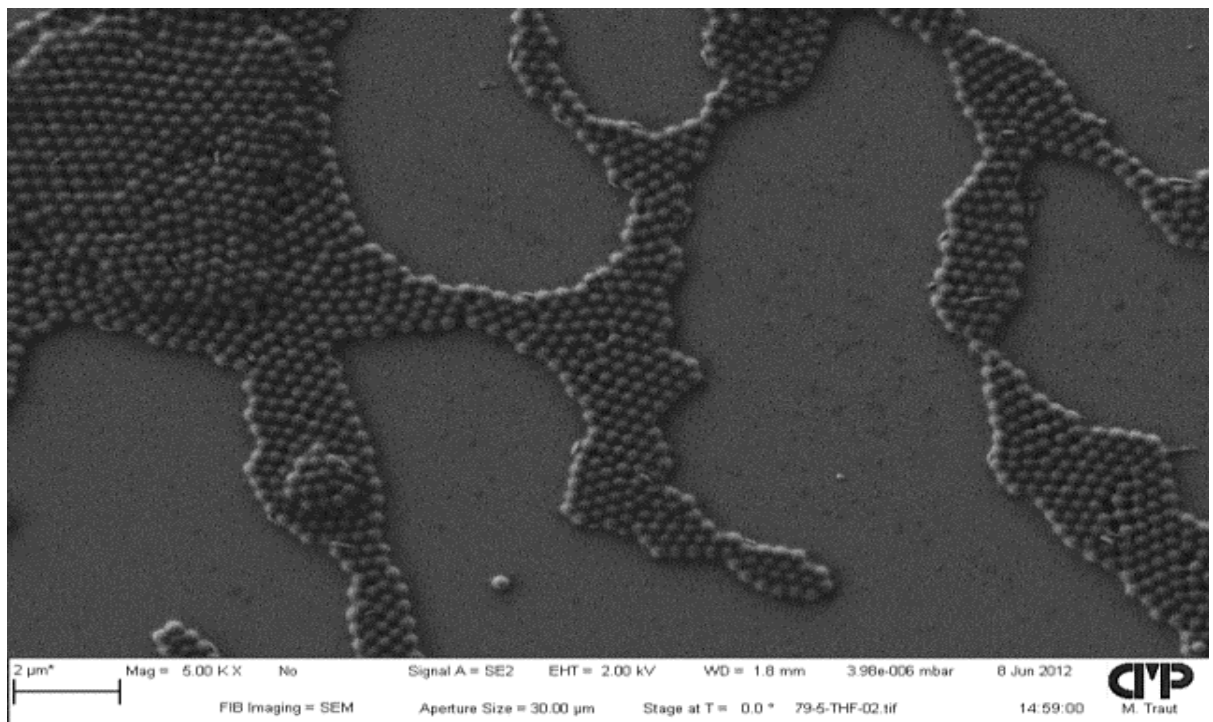


Abb. 7-6: REM-Aufnahme des deuterierten Kolloides D140-LC.

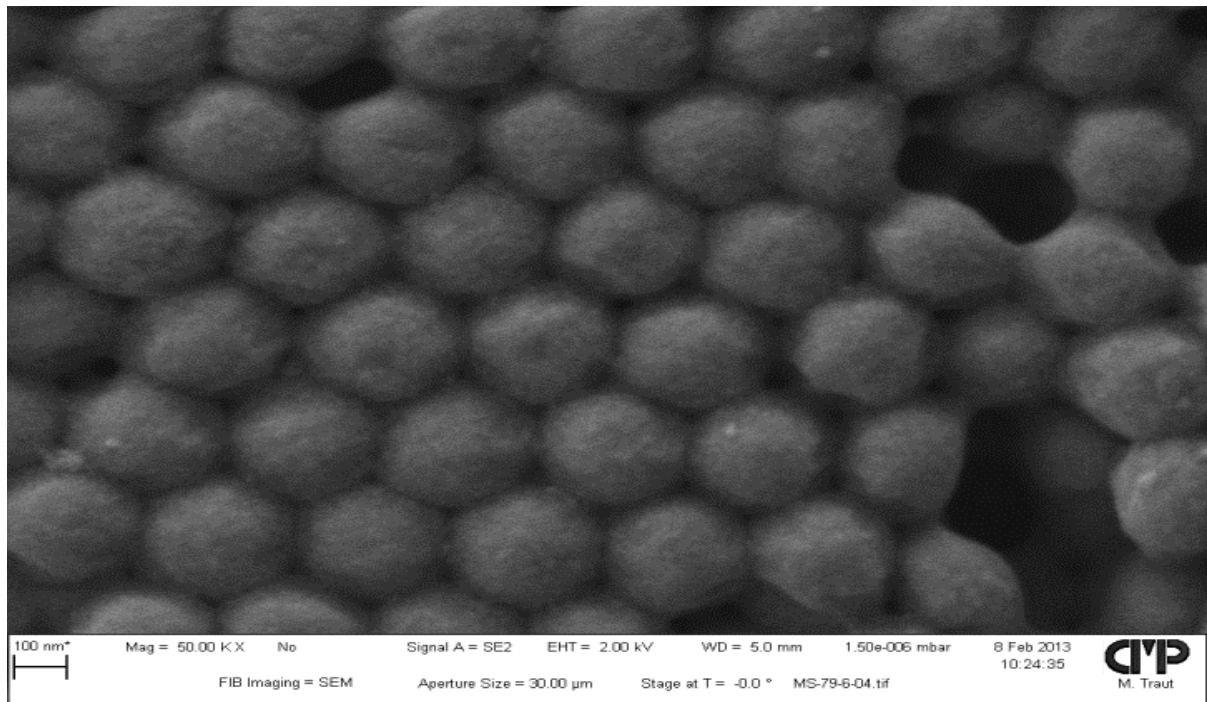


Abb. 7-7: REM-Aufnahme des deuterierten Kolloides D140-HC.

Lebenslauf

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Martin Schneider
