



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Dynamische Lichtstreuung in Mikrogelen

Arbeitskreis "Weiche Materie an Grenzflächen"

Version 1c
Autoren: Dmitrij Stehl und Marcus Witt
mit Änderungen von Sebastian Stock
Stand: Oktober 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Stabilisierung von Nanopartikeln	5
1.1.1	Elektrostatische Stabilisierung	5
1.1.2	Sterische Stabilisierung	6
1.2	Nanopartikel	7
1.3	Streuung	8
1.3.1	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	8
1.3.2	Zetapotential	12
2	Durchführung	15
2.1	Messung des hydrodynamischen Durchmessers mittels DLS	15
2.2	Zetapotential	15
3	Versuchsvorbereitung	16
4	Arbeiten im Labor	16
5	Auswertung	17

1 Einleitung

Nanopartikel finden heutzutage eine Vielzahl an Anwendungen, so können Systeme mit Nanopartikeln in der chemischen Industrie, in der Medizin, der Pharmazie oder Lackindustrie eingesetzt werden. Im Vergleich zu Bulkmaterialien können die Eigenschaften der Nanopartikel über die Größe gezielt eingestellt werden (größeninduzierte Funktionalität). Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis wird immer größer, je kleiner die Partikel werden und quantenmechanische Effekte kommen stärker zum Vorschein. Goldnanopartikel können als Beispiel genannt werden. Je nachdem wie groß die Goldnanopartikel sind, verändert sich die Farbe der Partikel. Nanopartikel werden fein verteilt in Lösung verwendet. Diese feine Verteilung nennt sich dann *Dispersion*.

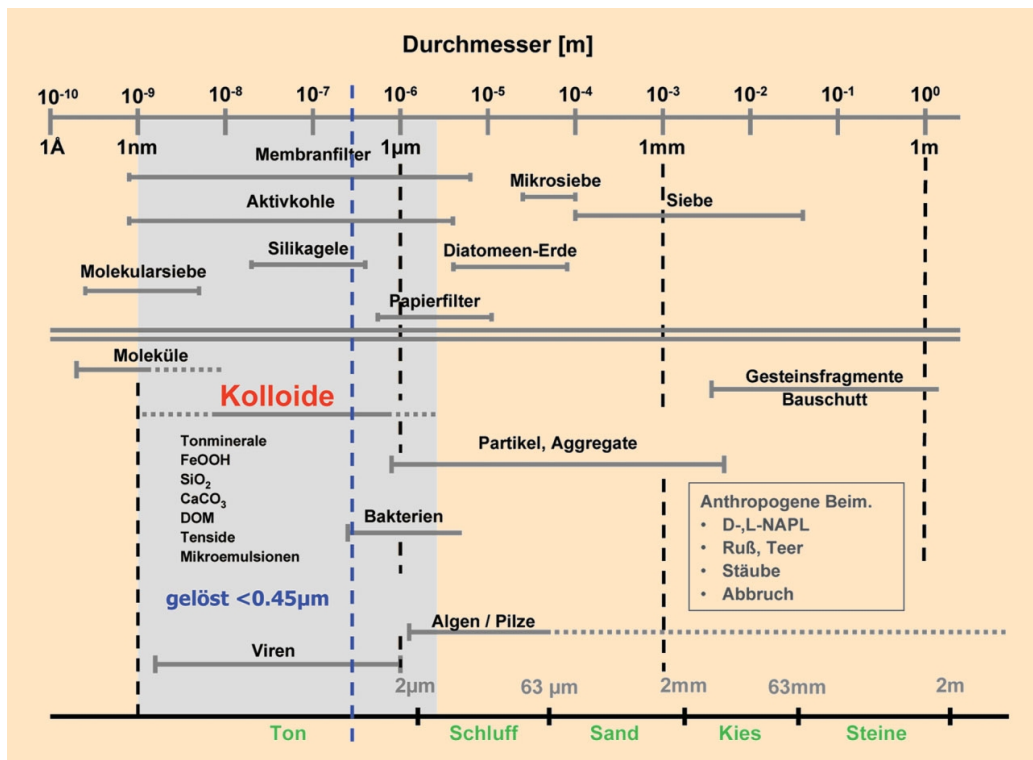


Abbildung 1: Vergleich verschieden großer Materialien nach ihrer Größe.[1]

Dispersion lässt sich ableiten vom lateinischen Wort *dispergere*, was *ausbreiten* oder *zerstreuen* bedeutet. Eine Dispersion ist somit ein Gemisch aus mindestens zwei in sich nicht löslichen Stoffen. Dabei wird ein Stoff fein (disperse Phase) in der anderen Phase (kontinuierliche Phase oder Dispersionsmittel) verteilt. Wird ein Feststoff in einer flüssigen Phase dispergiert, spricht man von einer Suspension. Die Abgrenzung der Partikelgröße von Suspensionen zu Lösungen liegt bei 1 nm (*Abbildung 1*). Dispersionen lassen sich je nach Partikelgröße in kolloidale oder grob disperse Systeme einteilen. *Kolloid* leitet sich von *Kolla*, was *Leim* bedeutet, sowie *Eidos*, was *Form* oder *Aussehen* be-

deutet, her. Kolloide bzw. kolloidale Dispersionen (z.B. Suspensionen) liegen vor, wenn der Partikeldurchmesser zwischen 1 nm (10^{-9} m) und 1 μ m (10^{-6} m) liegt. Kolloidale dispergierte Partikel unterliegen somit näherungsweise keiner Gravitationskraft, jedoch der Brown'schen Molekularbewegung. Dies führt zu einer ständigen Fluktuation im Abstand der Partikel zueinander. Da das System stets zu einem Zustand minimaler Oberfläche (Minimierung der Oberflächenenergie) strebt, tendieren nicht stabilisierte Partikel dazu zu koagulieren. Dementgegen wirken verschiedene Stabilisationsmechanismen, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

1.1 Stabilisierung von Nanopartikeln

Die häufigsten Stabilisierungsmechanismen sind folgende: Besitzen die Nanopartikel eine Oberflächenladung (durch bestimmte Gruppen auf der Oberfläche, z.B. Si-OH), so können diese über *elektrostatische Abstoßung* stabilisiert sein. Eine weitere Möglichkeit ist die *sterische Stabilisierung*. Besitzen die Partikel längere Molekülketten an der Oberfläche (z.B. Polymerketten) können diese ebenfalls die Koagulation verhindern. Die Stabilisierungsmechanismen können einzeln oder auch in Kombination vorliegen.

1.1.1 Elektrostatische Stabilisierung

Ist eine Oberflächenladung eines Nanopartikels vorhanden, so ist diese durch Gegenionen in der Umgebung kompensiert. Das erste Modell zur Beschreibung des Potentialverlaufs auf der Oberfläche wurde von Helmholtz beschrieben. Dieses nimmt an, dass sämtliche Gegenionen auf der Partikeloberfläche als eine feste Schicht adsorbiert und gleich verteilt sind. Somit kann die Oberfläche mit den Gegenionen wie ein Plattenkondensator angesehen werden. Das Potential nimmt linear mit dem Abstand ab (*Abbildung 2 (A)*). Der Nachteil am Helmholtz Modell ist, dass die Entropie der Ionen nicht betrachtet wird. Das Modell von Gouy und Chapman berücksichtigt die Enthalpie und die Entropie (in „Konkurrenz“ zueinander) der Gegenionen, jedoch nicht die adsorbierten Ionen direkt an der Oberfläche. Die Ionen bilden dabei eine sogenannte *diffuse Doppelschicht*. Das Potential nimmt dann exponentiell mit dem Abstand ab (*Abbildung 2 (B)*). Der Zusammenhang zwischen Potential und Ladungsdichte der freien Ionen wird dabei mit der Poisson-Boltzmann Gleichung ausgedrückt. Die nichtlineare Poisson-Boltzmann Gleichung wird mit der Debye-Hückel Näherung gelöst. Da beide Modelle Schwächen aufweisen, wurde ein drittes Modell, das Stern-Modell, entwickelt, welches die beiden oberen Modelle vereint.

Das Stern-Modell sagt aus, dass auf der direkten Partikeloberfläche die Gegenionen starr adsorbiert sind. Erst danach kommt die so genannte Sternschicht (diffuse Schicht). Das bedeutet, dass das Potential ausgehend von der Oberfläche zuerst linear und ab der Sternschicht exponentiell abnimmt (*Abbildung 3*).

Um die Wechselwirkungen zwischen zwei gleichen Teilchen, die eine Ladung besitzen, beschreiben zu können, wurde die DLVO Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) entwickelt. In dieser sind attraktive (Van-der-Waals Wechselwirkungen V_A) und repulsive (elektrostatische Abstoßung V_R) Wechselwirkungen zusammengefasst (*Abbildung 4*). Die

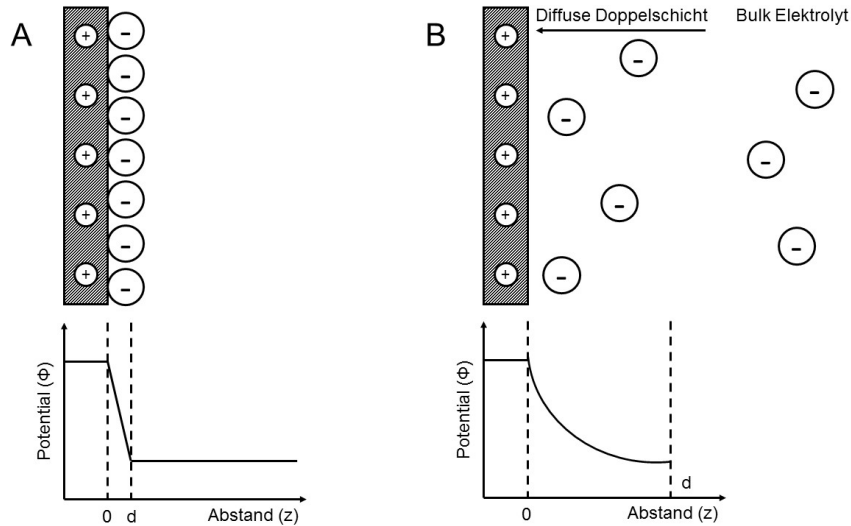


Abbildung 2: Vergleich zwischen Helmholtz (A) und Gouy und Chapman Modell (B).

Wechselwirkungen werden dabei in der Gesamtwechselwirkung V_T zusammengefasst. V_T kann sich dabei von System zu System ändern, je nachdem, wie die einzelnen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen aussehen.

Für den Fall, dass bei großen Abständen die Van-der-Waals Anziehung die elektrostatische Abstoßung überwiegt, kommt es zur Ausbildung eines sekundären Minimums (Abbildung 4)

In diesem Minimum können die Partikel „lockere“ Agglomerate ausbilden. Dieser Vorgang wird *Flockung* genannt. Diese ausgeflockten Agglomerate sind reversibel und die Partikel können z.B. durch leichtes Schütteln wieder dispergiert werden. Bei Verringerung des Partikelabstandes wirkt die elektrostatische Abstoßung. Das bedeutet, dass V_M die Stabilität von Dispersionen widerspiegelt. Je höher die Energiebarriere V_M ist, desto stabiler ist die Dispersion. Überwinden die Partikel die Energiebarriere, so erreicht das Potential der Partikel das *primäre Minimum*. Im *primären Minimum* koagulieren die Partikel und die Agglomerate sind nicht wieder dispergierbar. Partikel, die in Wasser dispergiert sind, besitzen eine so genannte Hydrathülle, welche es den Partikeln nicht erlaubt, sich so weit anzunähern, dass das *primäre Minimum* vollständig erreicht wird (*distance of closed approach*). Dadurch können Dispersionen, die im *primären Minimum* sind, trotzdem wieder dispergiert werden. Der Energieeintrag hierfür ist jedoch um einiges höher als im *sekundären Minimum*.

1.1.2 Sterische Stabilisierung

Die sterische Stabilisierung entsteht z.B. durch Polymerketten die an den Partikeln adsorbiert sind oder in der Natur der Partikel liegen. Besonders effektiv sind dabei Polymere, die eine stärkere Anziehung zum Dispersionsmittel haben als zueinander (sogenanntes „gutes“ Lösungsmittel für Polymere). In diesem Zustand liegen die Ketten solvatisiert

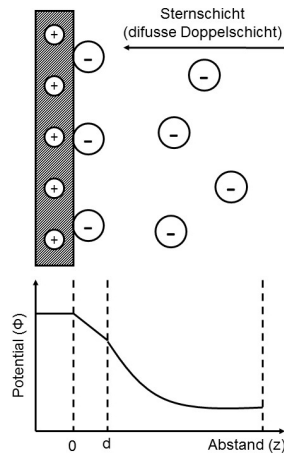


Abbildung 3: Anordnung der Ionen und Potentialverlauf nach dem Stern-Modell.

und maximal gestreckt vor (*Abbildung 5*).

Nähern sich nun diese Partikel an, so überlappen die Aufenthaltsbereiche der Polymerketten. Durch die Überlappung nimmt in dem Überlappungsvolumen die Konzentration an Dispersionsmittel ab. Hierdurch steigt der osmotische Druck im Überlappungsvolumen an, wodurch die Partikel abgestoßen und stabilisiert werden. Grund dafür ist neben der Enthalpie auch die Entropie: Im Überlappungsvolumen nimmt die Zahl der Freiheitsgrade der Polymerketten ab.

1.2 Nanopartikel

Als Nanopartikel sollen exemplarisch *PolyNIPAM* und *Polystyrol* Partikel verwendet werden. *PolyNIPAM* Partikel werden aus dem Monomer NIPAM (N-Isopropylacrylamid, *Abbildung 6, links*) mittels radikalischer Fällungspolymerisation hergestellt. *PolyNIPAM* ist ein Hydrogel und besitzt eine VPTT (Volume phase transition temperature/Volumenphasen Übergangstemperatur) bei ca. 32°C und gehört somit zu thermoresponsiven Mikrogelen. Grund dafür ist das Monomer (der Baustein) des Gels. Das NIPAM Monomer besitzt eine LCST (lower critical solution temperature). In Abhängigkeit der Temperatur ist NIPAM sehr gut ($<32^\circ\text{C}$) oder sehr schlecht bis gar nicht ($>32^\circ\text{C}$) in Wasser löslich. Bei einer Polymerisierung zu *PolyNIPAM* wird diese Eigenschaft beibehalten. Es führt dazu, dass *PolyNIPAM* unter 32°C in einem gequollenen und über 32°C in einem geschrumpften Zustand vorliegt (*Abbildung 7*).

Bei niedriger Temperatur können an der sekundären Amingruppe und am Sauerstoffs Wasserstoffbrückenbindungen mit dem umgebenden Wasser aufgebaut werden und das *PolyNIPAM* liegt im gequollenen Zustand vor. Erhöht man nun die Temperatur über die VPTT, so lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen, das Wasser wird aus dem Gel gedrückt und das Mikrogel schrumpft. Durch die Freisetzung des Wassers wird die Entropie im System erhöht, was den Schrumpfvorgang ebenfalls begünstigt. Senkt man die Temperatur wieder, so quillt das Mikrogel wieder auf. *PolyNIPAM* Mikrogele besitzen

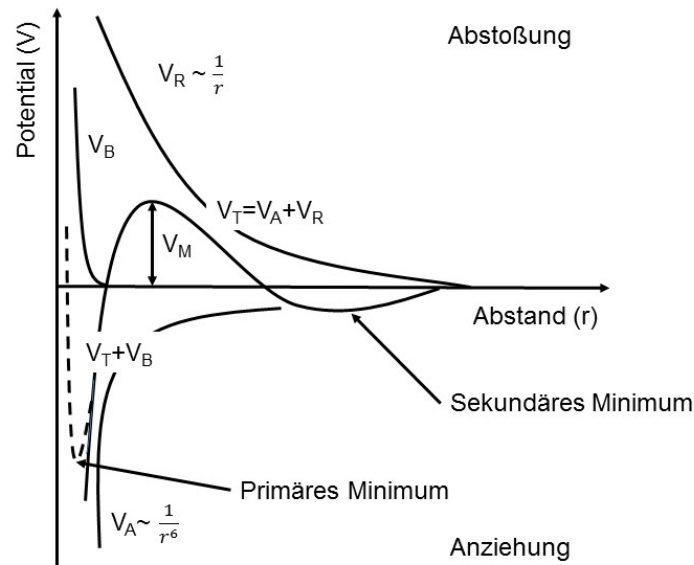


Abbildung 4: Potentialverlauf zwischen zwei Partikeln abhängig vom Partikelabstand.

eine Oberflächenladung und Polymerketten auf der Partikeloberfläche. Somit sind diese sowohl sterisch als auch elektrostatisch stabilisiert.

Polystyrolpartikel werden aus dem Monomer Styrol (*Abbildung 6, rechts*) hergestellt. Das Monomer weist im Vergleich zu PolyNIPAM keine LCST auf. Somit hat das Polymerpartikel keine VPTT. Das Monomer Styrol besitzt zwar keine geladenen Gruppen, durch ein-/aufgebrachte Fremdmoleküle während des Herstellungsprozesses entsteht dennoch eine Oberflächenladung. Polystyrolpartikel sollen als Referenzpartikel im Vergleich zu PolyNIPAM verwendet werden, um VPTT-Effekte von anderen Effekten, die mit der Temperatur einhergehen unterscheidbar zu machen.

1.3 Streuung

Die für diesen Versuch interessanten Streuarten sind Rayleigh- und Mie-streuung. Das Phänomen der Rayleigh-Streuung tritt bei Partikeln auf, die sehr viel kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind. Sie ist zum Beispiel dafür verantwortlich, dass der Himmel blau ist. Die Streuintensität ist isotrop. Entspricht die Partikelgröße in etwa die der Wellenlänge des Lichtes ist Miestreue vorherrschend. Die Streuintensität ist dabei abhängig vom Winkel. Die Streuung ist nicht mehr isotrop.

1.3.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Der Mie-Streuung kommt in der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) eine große Bedeutung zu. Der Aufbau ist in *Abbildung 9* skizzenhaft dargestellt. Der Aufbau besteht aus fünf Hauptelementen: einem Laser (im verwendeten Aufbau ein Feststofflaser mit

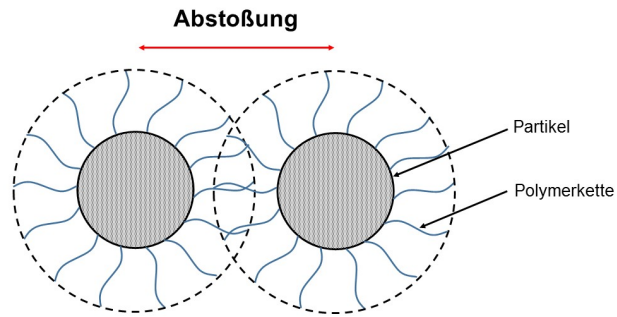


Abbildung 5: Schematische Darstellung von Partikeln, an denen Polymerketten adsorbiert sind. Partikel sind so weit angenähert, dass die Polymerketten überlappen.

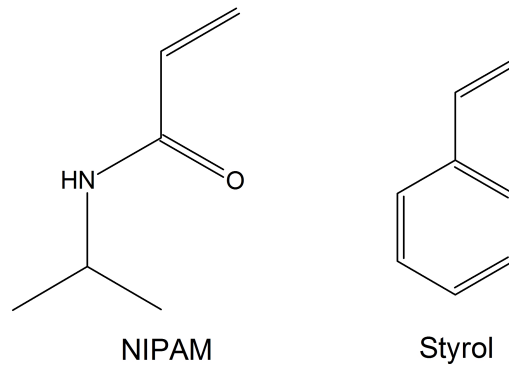


Abbildung 6: Strukturformel der Monomere NIPAM und Styrol

$\lambda = 660 \text{ nm}$), einer Probenkammer (hier ein Decalin-Bad mit Temperaturkontrolle), einem Detektor (hier zwei Avalanche-Photodetektoren) montiert auf einem Goniometer, einem Korrelator (hier ein Hardware-Korrelator der Firma LS-Instruments) und einem PC für die Steuerung.

Der Laserstrahl passiert einen Attenuator (Graufilter) und die eingestellte Laserintensität wird vermessen. Anschließend wird der Strahl in die Probenkammer fokussiert. Das Streulicht ist nun nicht isotrop über die Raumwinkel verteilt. Ein beispielhaftes Streubild ist in *Abbildung 9* gezeigt.

Die Maxima im Streulichtbild werden als „speckles“ bezeichnet. Bei dynamischen Proben (Proben, in denen Kolloide dispergiert sind) ist das Bild einer ständigen Fluktuation unterworfen. Diese Bewegungen der „speckles“ sind Intensitätsschwankungen des Streulichtes, hervorgerufen durch die Bewegung der Kolloide.

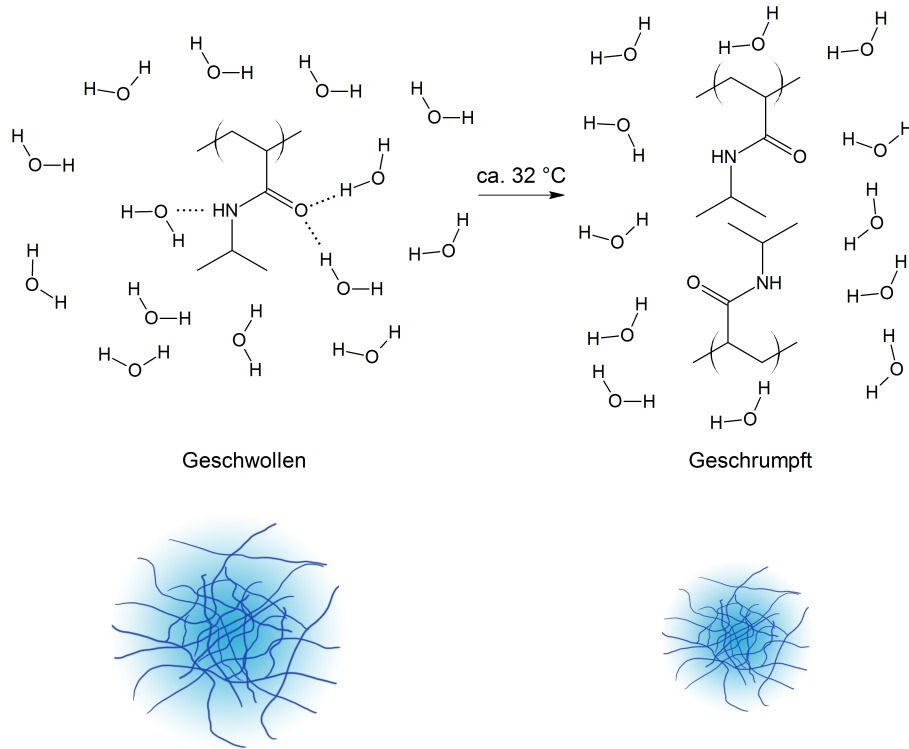


Abbildung 7: Änderung des Volumens von PolyNIPAM. Erhöht man die Temperatur über die VPTT (ca. 32 ° C), so lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen und die Wassermoleküle werden frei gesetzt (oben).

Das gestreute Licht wird dann mit Hilfe einer Faseroptik in einen oder zwei Detektoren eingekoppelt. Grundsätzlich ist der Betrieb einer DLS mit einem Detektor möglich, durch das Verwenden von zwei Detektoren wird ein eventueller Detektorfehler unterdrückt. Zusätzlich wird der unterschiedliche Dunkelstrom der Detektoren so unterdrückt bzw. rausgerechnet. Die Partikeldynamik wird mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion (ein Detektor) *Gleichung 1* oder der Pseudo-Crosskorrelation (zwei Detektoren hinter einem Strahlteiler) ausgewertet. Die Ergebnisse der Korrelationsfunktion $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$ werden an den PC übermittelt. Zusätzlich werden stichprobenartig die gemessenen Intensitäten übertragen (etwa eine von einer Millionen Intensitätsmessungen).

$$g^2(q, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (1)$$

I ist die gemessenen Streuintensität, q der Streuvektor, τ der zeitliche Abstand zwischen zwei Messungen (*lag time* genannt). Der Streuvektor ergibt sich aus *Gleichung 2*, hier ist n_0 der Brechungsindex, λ die Laser-Wellenlänge und θ der Messwinkel.

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

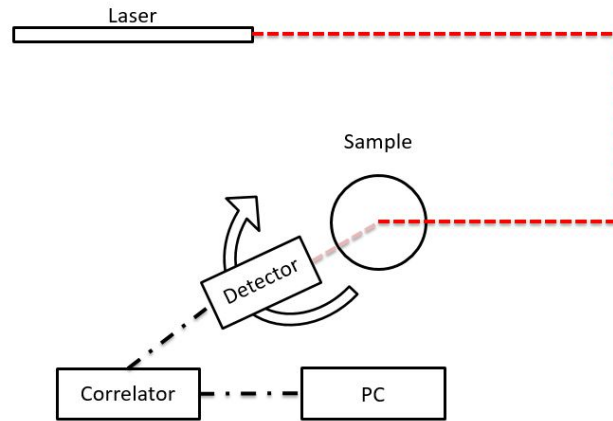


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines DLS-Aufbaus. Der Laser wird über zwei Umlenkspiegel in die Probenkammer geleitet. Der Detektor ist auf einem Goniometer montiert.

Man unterscheidet die Korrelation erster und zweiter Ordnung. Die Korrelation der Intensität ist die Korrelation zweiter Ordnung. Um nun den Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, muss man die Korrelationsfunktion erster Ordnung bestimmen. Diese entspricht der elektrischen Feldstärke der Photonen. Der Zusammenhang beider Korrelationsfunktionen ist über die Siegert-Funktion gegeben:

$$g^2(q, \tau) = 1 + \beta[g^1(q, \tau)]^2 \quad (3)$$

Dabei ist β ein Korrekturfaktor, der maßgeblich von der Messgeometrie und der Anzahl der vermessenen „speckles“ bestimmt wird.

Für die Auswertung der Korrelationsfunktion stehen verschiedene Funktionen zur Verfügung. Die prominentesten sind der Cumulant-Fit und der Contin-Fit. Die Contin-Auswertung ist eine inverse Laplace-Transformation [2]. Bei der Cumulant-Analyse werden die Daten mit einer Exponentialfunktion gefittet. Dabei gilt für eine monodisperse Probe gilt :

$$g^1(q, \tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (4)$$

Für polydisperse Proben wird die Funktion um die Momente der Größenverteilung ergänzt und es gilt:

$$g^1(q, \tau) = \exp\left(-\Gamma\left(\tau - \frac{\mu_2\tau^2}{2!} + \frac{\mu_3\tau^3}{3!}\right)\right) \quad (5)$$

Γ ist dabei das Moment 1. Ordnung, μ_2 und μ_3 die Momente zweiter und dritter Ordnung.

Der Diffusionskoeffizient und das Quadrat des Streuvektors sind reziprok proportional mit: $\Gamma = Dq^2$. Damit lässt sich der Diffusionskoeffizient aus der Steigung eines Plots Γ über q^2 ermitteln. Die Bewegung der Partikel ist getrieben von der Brownschen Bewegung

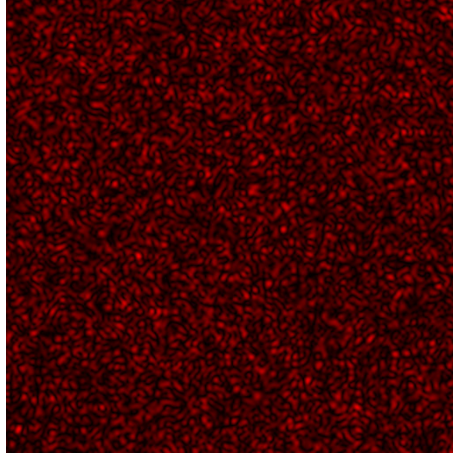


Abbildung 9: Streulichtverteilung nach der Probenkammer.

und der Reibungskraft. Es ergibt sich die Stokes-Einstein Gleichung *Gleichung 6*.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (6)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die dynamische Viskosität des Lösemittels und r_H der hydrodynamische Radius.

Für weiterführende Theorie ist das Paper von Barbara J. Frisken [3] und das Buch „Dynamic Light Scattering, with Applications to Chemistry, Biology and Physics“ von Bruce J. Berne und Robert Pecora zu empfehlen [4].

1.3.2 Zetapotential

Das Zetapotential ζ kann unter anderem verwendet werden, um Aussagen über die Ladung der Partikel zu treffen. Je höher das Zetapotential, desto höher ist die elektrostatische Abstoßung. Das Zetapotential ist nicht die Oberflächenladung des Partikels. Dieses wird aus dem Potentialverlauf des Stern-Modells ersichtlich (*Abbildung 10*).

Bewegt sich das Partikel im Lösungsmittel, wird die diffuse Ionenschicht Scherkräften ausgesetzt. An dieser Scherebene (*slipping plane*) wird das Zetapotential gemessen. Da der Abstand vom Partikel, an dem das Zetapotential gemessen wird, nicht genau bestimmt werden kann, wird das Zetapotential nur qualitativ betrachtet. Als Faustregel gilt, dass ein Zetapotential unter 25 mV zu gering ist, um eine Dispersion zu stabilisieren. Eine weitere wichtige Größe ist die so genannte Debye-Länge κ^{-1} . Diese wird auch als Abschirmlänge bezeichnet. Die Debye-Länge ist der Abstand zum Partikel, bei dem das Potential bis auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist. Die Debye-Länge wird wie folgt ausgedrückt:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2N_A e^2 I}} \quad (7)$$

Dabei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante, k_B

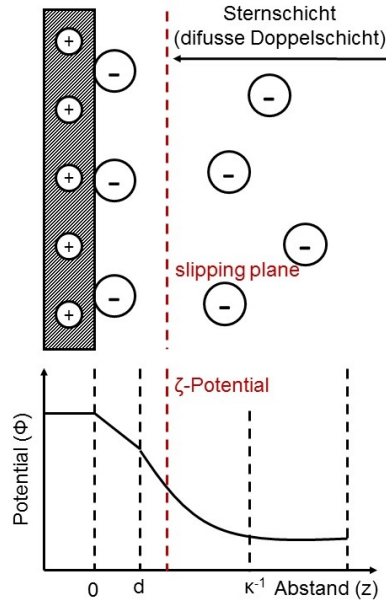


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Zetapotentials im Potentialverlauf nach dem Stern-Modell.

die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, N_A die Avogadro-Konstante, e die Elementarladung und I die Ionenstärke mit:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{i0} \quad (8)$$

Dabei ist z_i die Valenz der Ionen und c_{i0} die Konzentration der Ionen der Sorte i .

Somit ist aus *Gleichung 7* ersichtlich, dass mit steigender Ionenkonzentration in einer Suspension die Debye-Länge der geladenen Partikel abnimmt. Zugabe von Salz (z.B. NaCl) erhöht also die Ionenstärke. Für 10^{-3} mol/L beträgt die Debye-Länge ca. 10 nm. Dagegen beträgt die Debye-Länge bei 10^{-5} mol/L ca. 100 nm. Dies führt dazu, dass mit zunehmender Ionenstärke der Abstand zwischen zwei Partikeln abnimmt und sich die elektrostatische Stabilisierung reduziert.

Die Beweglichkeit der Partikel im elektrischen Feld kann mit der Laser-Doppler-Elektrophorese (*Abbildung 11*) gemessen werden.

Hierbei wird ein Laserstrahl bestimmter Wellenlänge λ auf die Probe gestrahlt. Bewegt sich nun das Partikel auf Grund eines angelegten elektrischen Feldes E in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode, so gibt es eine Verschiebung in der Frequenz des gestreuten Laserstrahls (Doppler shift, Δv). Diese Frequenzverschiebung ist proportional zu der phoretischen Geschwindigkeit v . Sind der Brechungsindex n des Dispersionsmittels und der Streuwinkel θ bekannt, entsteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta v = \frac{2v \cdot n \cdot \sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda} \quad (9)$$

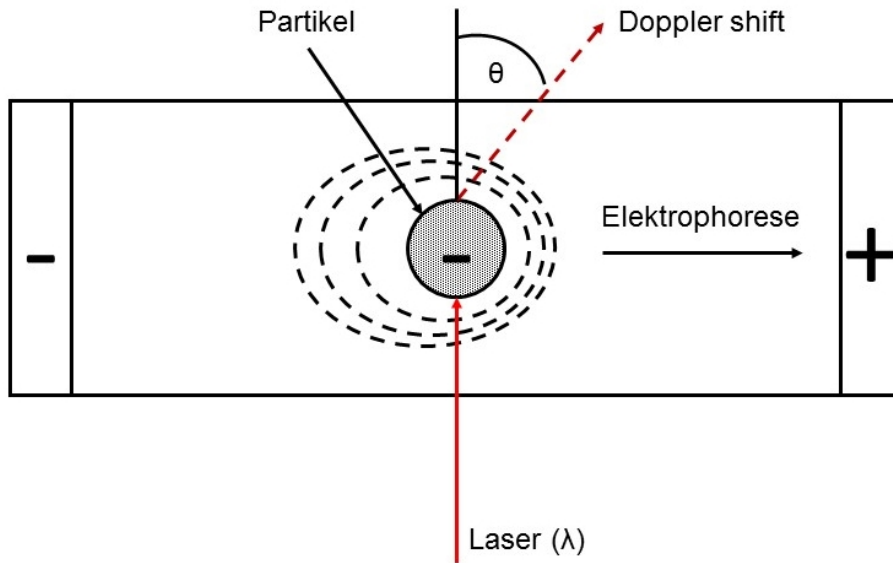


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Laser-Doppler-Elektrophorese Messung zur Bestimmung des Zetapotentials.

Die elektrophoretische Mobilität μ_e kann dann mit *Gleichung 10* berechnet werden.

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (10)$$

Über die Henry-Beziehung (*Gleichung 11*) kann anschließend das Zetapotential bestimmt werden.

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_e}{2\epsilon_0\epsilon_r f(\kappa R)} \quad (11)$$

Dabei ist R der Partikelradius, η die Viskosität des Dispersionsmittels sowie die Henryfunktion $f(\kappa R)$. Die Henryfunktion stellt dabei eine Funktion der Debye-Länge und des Partikelradius dar. Liegen in der Probe große Partikel mit einer hohen Ionenstärke vor ($\kappa R \gg 1$), so konvergiert die Henryfunktion gegen $3/2$ und das Zetapotential kann mit der Smoluchowski-Näherung ausgedrückt werden.

$$\zeta = \frac{\eta\mu_e}{2\epsilon_0\epsilon_r} \quad (12)$$

Liegt dagegen ein sehr kleines Partikel in einem Dispersionsmittel mit kleiner Ionenstärke ($\kappa R \ll 1$) vor, so konvergiert die Henryfunktion gegen 1 und die Hückel-Näherung kann verwendet werden.

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_e}{2\epsilon_0\epsilon_r} \quad (13)$$

2 Durchführung

Es sollen der hydrodynamische Durchmesser sowie das Zetapotential von PolyNIPAM und Polystyrol bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Anschließend sollen anhand des hydrodynamischen Durchmessers und des Zetapotentials der Phasenübergang von PolyNIPAM gezeigt und mit Polystyrolpartikeln verglichen werden. **Für alle Arbeiten gilt Kittel- und Schutzbrillenpflicht.**

2.1 Messung des hydrodynamischen Durchmessers mittels DLS

Die DLS besteht aus vielen optischen Bauteilen, die sehr empfindlich sind. Außerdem wird ein Laser mit einer Leistung von 100 mW betrieben. Deshalb ist dringend auf eine saubere und aufmerksame Arbeit an der DLS zu achten.

Die Suspensionen werden vor der Messung so weit verdünnt, bis sie klar sind. Füllen Sie nun die jeweilige Suspension in eine DLS Küvette bis zu einem Füllstand von 2-3 cm. Die Küvette wird mit einem Kunststoffdeckel fest verschlossen. Die Küvette wird mit sehr reinem Aceton (Spritzflasche) und einem staubfreien Tuch von Verunreinigung (zB. Fingerfett) gründlich gereinigt. Das restliche Aceton auf der Küvette und eventuelle Staubpartikel oder Fussel werden mit einer Stickstoffpistole abgeblasen (Achtung: Küvette gut fest halten). Die saubere Küvette wird vorsichtig in den Probenhalter der DSL eingeführt. Dabei muss ggf. der Halter mit dem entsprechendem Werkzeug etwas heraus gehoben werden. Der Probenhalter wird anschließend verschlossen. Nun kann das Messskript gestartet werden. Das Messprotokoll wird mit Hilfe des Assistenten vor der Messung erstellt. Folgende Proben sollen vermessen werden:

Tabelle 1: Zu vermessende Proben mit der DLS bei verschiedenen Temperaturen

Probe	Temperatur
PolyNIPAM	20°C
PolyNIPAM	50°C
Polystyrol	20°C
Polystyrol	50°C

2.2 Zetapotential

Vor der Messung der Proben muss ein Standard vermessen werden. Hierzu wird der vom Assistenten bereit gestellte Standard mit Hilfe einer Glaspipette vorsichtig in die Küvette gegeben. Die Küvette wird entsprechend verschlossen und in den Zetasizer eingeführt. Das Messprotokoll wird mit Hilfe des Assistenten vor der Messung erstellt. Die Auswirkungen des Volumenphasenübergangs der pNIPAM Partikel auf ihr Zetapotential soll untersucht werden. Dazu wird das Zetapotential Probe mit dem Mikrogel bei 20 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °, 50 °C vermessen werden. Achten Sie auf ausreichend Equilibrierzeit, damit die Probe

sich an die jeweiligen Temperaturen anpassen kann. Für die Polystyrolproben genügt es bei 20 °C und 50 °C zu messen.

Um das Zetapotential abhängig von der Ionenstärke zu vermessen, steht eine Stammlösung NaCl mit einer Konzentration von 0.1 mol/L zur Verfügung. Es sollen Suspensionen mit Polystyrol mit Salzkonzentrationen von 0.5 mmol/L, 1 mmol/L, 2.5 mmol/L, 5 mmol/L und 7.5 mmol/L hergestellt und das Zetapotential vermessen werden. Berechnen sie vor Versuchbeginn die benötigten Stammlösungsvolumina (siehe Versuchsvorbereitung). Messen Sie hinreichend oft, um einen repräsentativen Mittelwert mit Fehler bestimmen zu können.

3 Versuchsvorbereitung

Vorbereitung

1. Welche Kräfte und Wechselwirkungen sind in kolloidalen Systemen wichtig, welche sind zu vernachlässigen? Wie entstehen Van-der-Waals Wechselwirkungen?
2. Informieren Sie sich über die Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung (DLS) zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius. Wie hängen gemessene Intensitätsverläufe mit Partikelbewegungen und dem hydrodynamischen Radius zusammen? Wie entsteht der typische Kurvenverlauf der Korrelationsfunktion?
3. Informieren Sie sich über die Grundlagen der Laser-Doppler-Elektrophorese zur Bestimmung des Zetapotentials.
4. Praktische Fragen: Warum muss die Lösung für die DLS-Messung so verdünnt werden? Ist dies im Zetasizer von Malvern auch nötig? In welcher Reihenfolge sollten sie Wasser, Salz und Partikel mischen und warum?
5. Berechnen Sie aus den gegebenen Konzentrationen der Stammlösungen der Salze (1 mol/L) die benötigten Volumina für jede Probe (Probenvolumen jeder einzelnen Probe 25 mL).

4 Arbeiten im Labor

- In allen Laboren ist Essen, Trinken, das Kauen von Kaugummi und Rauchen strengstens untersagt!
- Es ist auf angemessene Bekleidung zu achten (insbesondere: geschlossene Schuhe und lange Bekleidung, keine kurzen Hosen!). Schutzbrillen und Kittel werden Ihnen zur Verfügung gestellt.
- Informieren Sie sich selbständig über die Gefahren der verwendeten Chemikalien (hier: Aceton, Decalin).
- Im Laserlabor ist außerdem folgendes zu beachten:

- Tragen einer auf den Laser abgestimmten Laserschutzbrille
- Keinen Schmuck (Ohringe, Uhren, Ketten, etc.) oder reflektierende Gegenstände offen tragen
- Nicht direkt in den Laser und in den Laserstrahl schauen.
- Alle optischen Bauteile und das Goniometer nicht berühren!
- Keine Unterlagen/Gegenstände (Laptops, Handy, etc.) auf dem optischen Tisch ablegen.
- Beim Umgang mit den Proben sind immer Handschuhe zu tragen.

5 Auswertung

Für die Auswertung der DLS-Daten wird ein mathematisches Programm benötigt. Es können z.B. folgende Programme verwendet werden: Mathematica, Origin, (Excel). Es sollen alle verwendeten Gleichungen und Fits aus dem Protokoll zu entnehmen sein.

1. Laden Sie die Rohdaten in die Auswertesoftware. Die Intensitätsfluktuationen sowie die Autokorrelationskurven für die verschiedenen Messwinkel sollen dargestellt werden.
2. Überlegen Sie sich, welche Qualitätsaussage Sie aus den Plots für Intensität über der Zeit erhalten.
3. Die Autokorrelationskurven sollen nun mit Gleichung 3 und Gleichung 4 gefittet werden.
4. Γ soll für jeden Messwinkel aus den Fits bestimmt werden.
5. Γ wird über q^2 aufgetragen.
6. Aus der Steigung wird nun der Diffusionskoeffizient D und aus diesem der hydrodynamische Radius r_H berechnet.
7. Berechnen Sie für das PolyNIPAM Microgel den Quellfaktor (Volumen gequollener Zustand durch Volumen geschrumpfter Zustand).

Vergleichen und Diskutieren Sie sowohl die Ergebnisse der DLS-Messung als auch der Zetapotential Messungen. Welchen Einfluss hat die Temperatur auf das Zetapotential und den hydrodynamischen Radius der jeweiligen Partikelsorte? Welchen Einfluss hat die Salzkonzentration? Entspricht das den Erwartungen?

Literatur

- [1] Thilo Hofmann. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: Kolloide. *Chemie in Unserer Zeit*, 38(1):24–35, 2004.
- [2] Stephen W. Provencher and Petr Štěpánek. Global Analysis of Dynamic Light Scattering Autocorrelation Functions. *Particle & Particle Systems Characterization*, 13(5):291–294, 1996.
- [3] Barbara J Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. 40(24):4087–4091, 2001.
- [4] Bruce J. Berne and Robert Pecora. *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications, Mineola, NY, dover ed. edition, 2000.