
3.32: Phasenübergänge von Mikrogelen

Maximilian Rudolf Lubba

Matrikel-Nr.: [REDACTED]
[REDACTED]

Benjamin Wolfgang Kosmala

Matrikel-Nr.: [REDACTED]
[REDACTED]

Betreuer: M.Sc. Marcus Witt

Versuch durchgeführt am: 29. November 2017

Abgabedatum: 17. Januar 2017



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Physikalisches Praktikum
für Fortgeschrittene

Abteilung B

Hiermit versichern wir, das vorliegende Protokoll für das Physikalische Praktikum für Fortgeschrittene ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. Januar 2017,

Maximilian Rudolf Lubba

Benjamin Wolfgang Kosmala

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung ^{[1],[2]}	2
2	Versuchsziel	2
3	Theoretische Grundlagen ^{[3],[4]}	2
3.1	Elektrostatische Stabilisierung	2
3.1.1	Repulsive Wechselwirkungen	2
3.1.2	Attraktive Wechselwirkung	3
3.1.3	Resultierende Stabilisierung	3
3.2	Sterische Stabilisierung	4
3.3	Verwendete Nanopartikel	4
3.3.1	PolyNIPAM	4
3.3.2	Polystyrol	5
3.4	Lichtstreuung an Partikeln	5
3.5	Dynamische Licht Streuung (DLS)	6
3.6	Zetapotential	8
3.7	Gefahrenschutz	9
4	Versuchsdurchführung und Auswertung	9
4.1	Autokorrelation	9
4.1.1	Betrachtung der Intensitätsfluktuation	9
4.1.2	Betrachtung der Autokorrelationsfunktion	11
4.2	Zetasizer	17
5	Fazit	21
6	Quellenverzeichnis	21
7	Laborbuch	22

1 Einleitung^{[1],[2]}

Bei Kolloiden handelt es sich um Partikel oder Teilchen im Größenbereich von 1nm bis 10 μ m und können in einem Medium (dabei kann es sich um Flüssigkeit oder Gas handeln) verteilt oder dispergiert werden. Sind diese Partikel verbunden, etwa als Vernetzung von Makromolekülen, so spricht man auch von Polymeren. Sind diese Polymere nun auf eine bestimmte Art und Weise verbunden, sodass das Polymernetzwerk bestimmte Eigenschaften wie Quellfähigkeit aufweist, so spricht man auch von einem Hydrogel bzw. hier (aufgrund der Größenordnung der verwendeten Partikel) einem Mikrogel.

Diese bringen eine Vielzahl von (anpassbaren) Eigenschaften mit sich. So sind Festkörper- und Fluideigenschaften festzustellen. Weiterhin reagieren Mikrogele auf Änderung von äußeren Parametern, etwa Temperatur, Druck, Ionenstärke der die Kolloide beinhaltenden Lösung oder Stärke eines angelegten elektrischen Feldes.

Aufgrunddessen sind sie oft im Alltag zu finden. Durch ihre Absorptionsfähigkeiten finden sie Anwendung bei Wundbehandlung und Haushaltreinigung. Zudem werden sie als Tenside in Waschmitteln oder Farbstoff angetroffen. Auch Trinkwasseraufbereitung wird von Kolloiden beeinflusst. Sie können Schadstoffe transportieren aber auch behindern.

Auch in der Forschung spielen Mikrogele eine große Rolle. So konnte Brown 1827 Molekülbewegung in Fluiden beobachten. Zudem eignen sie sich aufgrund ihrer Reaktionen auf äußere Einwirkungen gut zur gezielten Freisetzung von Medikamenten und als optische aktive Medien.

2 Versuchsziel

In diesem Versuch sollen zwei wichtige Größen von Mikrogele behandelt werden, der hydrodynamische Radius und das Zetapotential.

Durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Flüssigkeit verändert sich die Molekülgröße des im Lösungsmittel gelösten Materials, was sich in einer makroskopischen Änderung der Beschaffenheit des Mikrogele bemerkbar macht. Dies ist der Phasenübergang eines Mikrogele. Verifiziert wird dieser durch Bestimmung des hydrodynamischen Radius.

Eine weitere Möglichkeit, den Phasenübergang zu verifizieren, ist die Messung des Zetapotentials. Es ist von den Oberflächeneigenschaften der im Mikrogel gelösten Partikel abhängig, insbesondere auch von der Größe der Partikel und verändert sich entsprechend. Dabei wird auch die Auswirkung von Ionen im Lösemittel auf das Zetapotential untersucht.

3 Theoretische Grundlagen^{[3],[4]}

Teilchen im Lösemittel wechselwirken miteinander. Daher kommt es zur Koagulation ("Verklumpung") der Teilchen, falls diese einander zu nahe kommen. Man nutzt nun verschiedene Eigenschaften der Teilchen, um sie zu stabilisieren.

3.1 Elektrostatische Stabilisierung

Die elektrostatische Stabilisierung macht sich zunutze, dass die betrachteten Teilchen Oberflächenladungen besitzen und sich mit den (Gegen-)Ionen des Lösemittels und durch die Eigenschaften der gelösten Ionen somit ein Potential ausbildet, welches eine zu große Annäherung zweier Partikel verhindern soll. Dabei ist das Teilchen insgesamt nicht geladen, es existieren aber lokale Ladungsverteilungen.

Das entstehende Potential setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

3.1.1 Repulsive Wechselwirkungen

Helmholtz nimmt an, dass Oberflächen- und Gegenionen wie zwei starre Schichten zu behandeln sind und sich analog zum Kondensator ein linearer Potentialverlauf einstellt. Betrachtet man aber die Entropie der Gegenionen, so stellt sich die gleichmäßige Verteilung der Ionen auf der Oberfläche als unwahrscheinlicher Zustand heraus.

Dieses Problem wird von dem von Gouy und Chapman erarbeiteten Modell berücksichtigt. Es nimmt an, dass die Ionen nicht auf der Oberfläche aufliegen und die Gegenionendichte mit größerem Abstand vom Teilchen abnimmt. Die dem Teilchen nahe gelegenen Ionen schirmen das Potential für weiter außen liegende Ionen ab und es ergibt sich ein exponentieller Potentialverlauf. Hierbei ist darauf zu achten, dass nicht zu viele Gegenionen vorliegen, da sonst das Potential zu sehr abgeschirmt wird. Je nach Polarität des Potentials hat also der pH-Wert des Lösemittels auch einen Einfluss auf das vorliegende Potential. Allerdings kommt es tatsächlich zur Adsorption (Anlagerung auf einer Oberfläche) von einigen Gegenionen auf der Teilchenoberfläche.

Daher führt man die beiden vorangegangenen Modelle im Stern-Modell zusammen (dieses Potential sei i. F. V_E), sodass für kleine Abstände ein linearer (also $V_E \sim r$) und für große Abstände ein exponentieller (also $V_E \sim e^{-ar}$, $a > 0$) Verlauf für das Potential angesetzt wird. Der Verlauf ist in Abbildung 1 zu sehen.

Die Polarität dieser Potentiale ist abhängig vom verwendeten Material, aber für jede Teilchensorte gleich. Daher kommt es zur Abstoßung/ Stabilisierung.

Zudem wirken bei sehr kleinem Abstand im Bereich einiger Angström die Born-Wechselwirkung, welche den Einfluss der Orbitalüberlagerung und somit eine weitere repulsive Wechselwirkung darstellt. I. F. heiße das zugehörige Potential V_B und es gilt $V_B \sim \frac{1}{r^{12}}$.

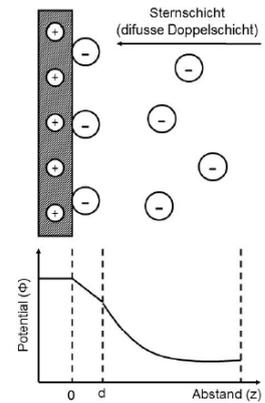


Abbildung 1: Potentialverlauf des Stern-Modells [3]

3.1.2 Attraktive Wechselwirkung

Da die Elektronen im Atomverbund nicht ortsgebunden sind, kommt es zur statistischen Verteilung dieser. So können sich Partialladungen ausbilden, die im zeitlichen Mittel verschwinden. Liegt im Molekül nun eine solche Ladungsverteilung vor, so kann diese eine Ladungsverschiebung in benachbarten Molekülen induzieren, wodurch eine attraktive Wechselwirkung entsteht. Dies nennt man die Van-der-Waals-Wechselwirkung. das zugehörige Potential sei i. F. V_{VDW} und es gilt $V_{VDW} \sim -\frac{1}{r^6}$.

3.1.3 Resultierende Stabilisierung

Das Gesamtverhalten der elektrostatischen Stabilisierung wird durch diese beiden Arten bestimmt. In Abbildung 2 sind alle relevanten Potentiale einzusehen. Setzt man $a, b, c \in \mathbb{R}^+$ als die zugehörigen Proportionalitätskonstanten der Potentiale, so sind die relevanten Potentiale:

Das Stern-Potential $V_E = ar$ bzw. $V_E = ae^{-ar}$.

Das Born-Potential $V_B = b \frac{1}{r^{12}}$.

Das Van-der-Waals-Potential $V_{VDW} = -c \frac{1}{r^6}$.

Die Gesamtwechselwirkung $V_T = V_E + V_B$.

Das Gesamtpotential $V_{ges} = V_E + V_B + V_{VDW}$.

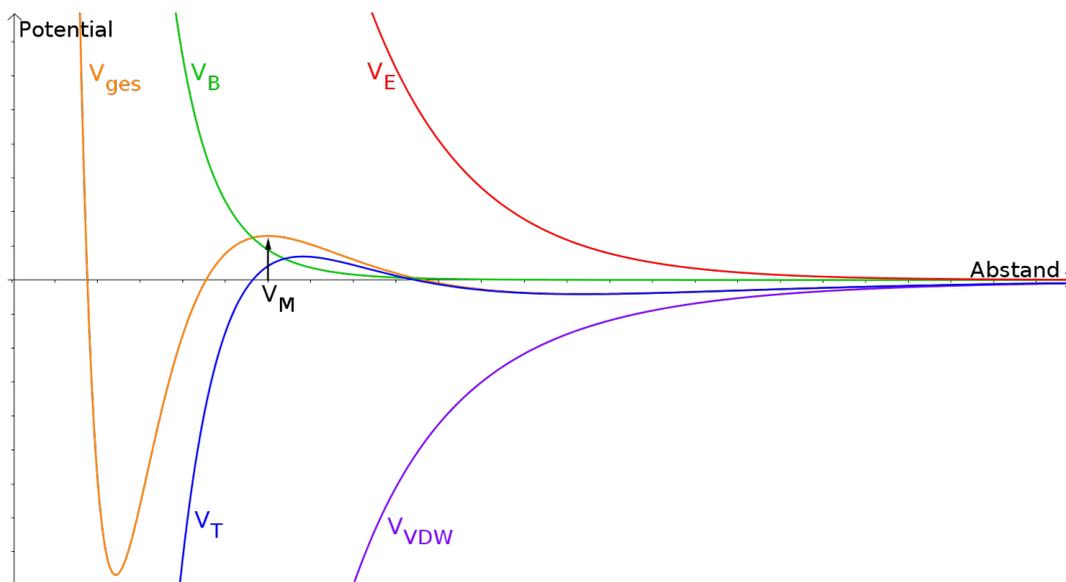


Abbildung 2: Potentialverläufe der elektrostatischen Stabilisierung

Bei großen Abständen wirkt primär die Van-der-Waals-Wechselwirkung (denn für große Abstände r gilt $\frac{1}{r^6} \gg e^{-ar}$ bzw. $\frac{1}{r^{12}}$) und sorgt für eine schwache Anziehung der Partikel. Der entstehende Zustand ist stabil und wird als sekundäres Minimum bezeichnet. Die Partikel ordnen sich nun in kleinen (etwa durch Schütteln leicht auflösbaren)

Strukturen an, was man als Flockung bezeichnet.

Eine stärkere Bindung ist aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung nicht möglich. Im Potentialverlauf macht sich dies als Maximum V_M bemerkbar und ist in einem Bereich zu finden, in dem e^{-ar} bzw. r die anderen beiden Potentiale überwiegen. Je höher dieses Maximum ist, desto besser ist die elektrostatische Abschirmung.

Um dieses Maximum zu überwinden, muss man die Partikel sehr nahe aneinander bringen. Die VDW-Wechselwirkung überwiegt dann die anderen Wechselwirkungen für einen kleinen Bereich, bis für $r \approx 1 \text{ \AA } V_B$ zur Abstoßung führt. Dabei bildet sich ein primäres Minimum aus, welches einen irreversiblen Zustand darstellt. In der Praxis wird er aber kaum erreicht. In Wasser bilden sich nämlich Hydrathüllen um die dispergierten Moleküle. Die Anziehung durch V_{VDW} ist somit zumindest in Wasser nicht groß genug. Es liegt dann wieder ein reversibler Zustand vor, der aber wesentlich stabiler ist als das sekundäre Minimum.

3.2 Sterische Stabilisierung

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung ist durch Adsorption eines passenden Materials auf der Oberfläche eines Partikels gegeben. Die Bindung erfolgt dabei durch chemische (also die Eigenschaften des neuen Moleküls verändernde) bzw. physische (also die Eigenschaften des alten Moleküls erhaltende) Effekte. In diesem Versuch wird diese Art der Stabilisierung durch am Partikel adsorbierte Polymere realisiert. Ein "gutes" Lösemittel liegt dann vor, wenn von ihm eine Anziehung auf die adsorbierten Polymere ausgeht. Dann nehmen die Polymere eine fadenartige Struktur an.

Nähern sich zwei solche Moleküle aneinander an, so überlappen sich die Polymerzonen (in Abbildung 3 rot markiert) und es kommt aufgrund zweier Effekte zur Abstoßung: Einerseits nimmt der osmotische Druck in der Überlappzone zu. Denn durch die Annäherung der Partikel wird in der Überlappzone das Lösemittel verdrängt, welches zu den Polymeren affin ist. Andererseits würde das Zusammenstauchen der Polymere auf kleinem Raum im Hinblick auf die Entropie einen ungünstigen Zustand darstellen.

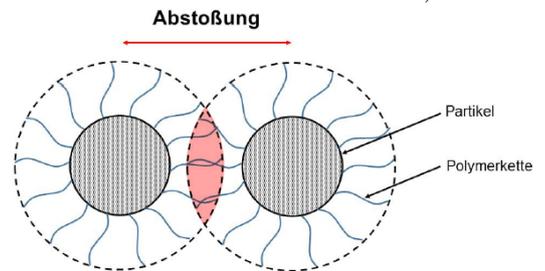


Abbildung 3: Überlappungsbereich der Polymerfäden zweier Partikel [3]

3.3 Verwendete Nanopartikel

In diesem Versuch werden Polymere auf ihren hydrodynamischen Radius untersucht. Diese Größe beschreibt eine feste Kugel, die im vorgegebenen Lösungsmittel dieselben Diffusionseigenschaften aufweist, wie das zu untersuchende Partikel^[5].

3.3.1 PolyNIPAM

Das NIPAM-Monomer weist eine LCST (Lower-Critical-Solution-Temperature) von 32°C auf. Das bedeutet, dass unterhalb dieser Temperatur die Amin-Gruppe und der Sauerstoff des NIPAM Wasserstoffbrückenbindungen mit umgebenden Wassermolekülen aufbaut. Es bindet also Wasser an sich. Steigt die Temperatur über 32°C an, so brechen die Wasserstoffbrückenbindungen auf und NIPAM und Wasser liegen getrennt voneinander vor.

Die LCST bleibt bei der Polymerisierung von NIPAM zu PolyNIPAM erhalten. PolyNIPAM besitzt somit eine VPTT (Volume-Phase-Transition-Temperature). Es ändert also seine Löslichkeit und gibt Wasser frei, wenn die VPTT überschritten wird. Damit einher geht eine Änderung des hydrodynamischen Radius. Der Übergang ist in Abbildung 5 veranschaulicht. PolyNIPAM besitzt eine Oberflächenladung und es liegen Polymerketten auf seiner Partikeloberfläche vor. Damit ist es elektrostatisch und sterisch stabilisiert.

Der hydrodynamische Radius ist hier also abhängig von der Temperatur. Bei Temperaturen über 32°C sollte er kleiner ausfallen, als darunter, was in Abbildung 5 durch die Radien r_{H1} und r_{H2} angedeutet ist:

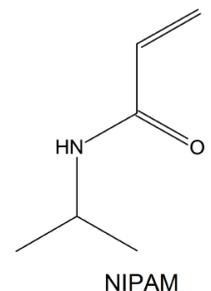


Abbildung 4: Struktur eines NIPAM-Monomers [3]

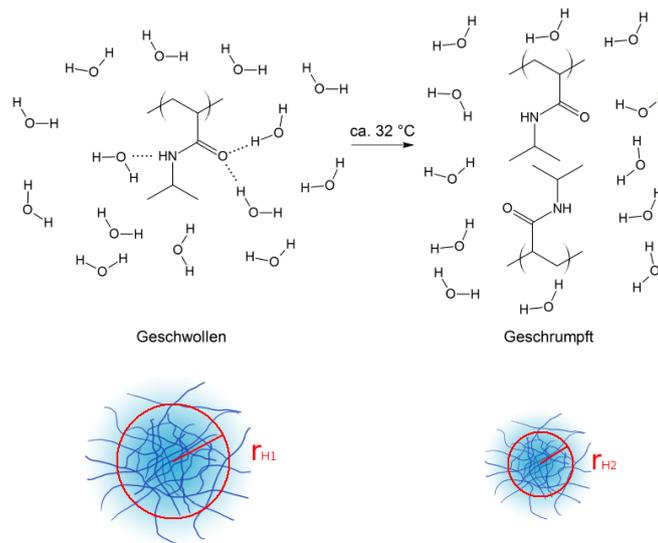
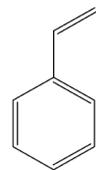


Abbildung 5: Phasenübergang von PolyNIPAM [3]

3.3.2 Polystyrol

Styrol-Monomere weisen keine LCST auf. Das zugehörige Polymer kann also keine VPTT aufweisen. Nach der Polymerisierung besitzt Polystyrol zwar Polymerketten auf seiner Partikeloberfläche, aber keine Oberflächenladung. Damit ist es ein sterisch stabilisiertes Mikrogel. Aufgrund dieser Eigenschaften dient Polystyrol als Vergleichsobjekt zu PolyNIPAM und es sollte bei gegebenen Temperaturänderungen keine Änderung in seinem hydrodynamischen Radius feststellbar sein.



Styrol

Abbildung 6:
Struktur eines
Styrol-Monomers
[3]

3.4 Lichtstreuung an Partikeln

In diesem Versuch wird Streuung von Licht an Atomen genutzt, um Rückschlüsse über die Eigenschaften der streuenden Atome ziehen zu können. Je nach Verhältnis von Partikelgröße und Lichtwellenlänge kommt es dabei zu verschiedenen Arten von Streuung. Rayleigh-Streuung tritt auf, falls die Partikelgröße kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist. Die Streuung ist hierbei isotrop, d. h., dass das gestreute Licht gleichmäßig im Raum verteilt wird. Befinden sich dagegen beide im selben Größenbereich, so spricht man von Mie-Streuung, die in diesem Versuch genutzt wird, um PolyNIPAM und Polystyrol auf ihre hydrodynamischen Durchmesser zu untersuchen. Hierbei ist die Lichtstreuung nicht mehr gleichmäßig und es gibt bevorzugte Streurichtungen. Beide Streuarten sind in Abbildung 7 veranschaulicht.

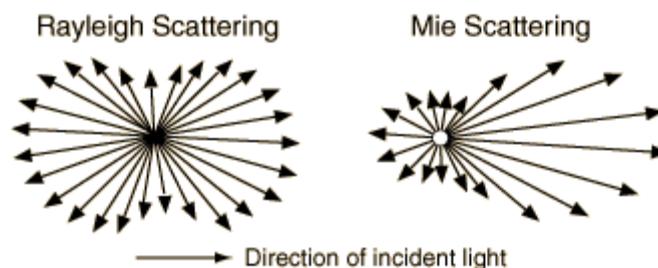


Abbildung 7: Rayleigh- und Mie-Streuung [6]

3.5 Dynamische Licht Streuung (DLS)

Um die Mie-Streuung untersuchen zu können, bedarf es folgenden Aufbaus (veranschaulicht in Abbildung 8): Ein Laser sendet Licht der Wellenlänge $\lambda = 660\text{nm}$, welches abgeschwächt durch einen Attenuator in eine Probenkammer gelangt. Diese ist mit einer Flüssigkeit (hier Decalin) gefüllt, die einerseits die Temperatur einer eingesetzten Lösung regelt und andererseits denselben Brechungsindex wie die Gefäßwand aufweisen soll, um Verluste und Reflektion des Signals beim Eintritt des Laserlichts in die Probenkammer zu vermeiden. Die Lösung muss hierbei stark verdünnt sein, da für das Messmodell angenommen wird, dass ein Lichtquant nur einmal an einem Partikel gestreut wird. In diesem Versuch wird dies mit Reinstwasser realisiert. Das nicht isotrop gestreute Licht wird von zwei auf einem Goniometer angebrachten Detektoren aufgefangen und in einem Korrelator und PC ausgewertet. Es werden zwei Detektoren genutzt, um den Dunkelstrom (das ist ein Strom, der durch thermische Bewegung von Ladungsträgern im Detektor fließt und gemessen wird, aber keiner Messung entstammt) herauszurechnen und Detektorfehler (durch mehrere unabhängige Messungen) zu vermeiden.

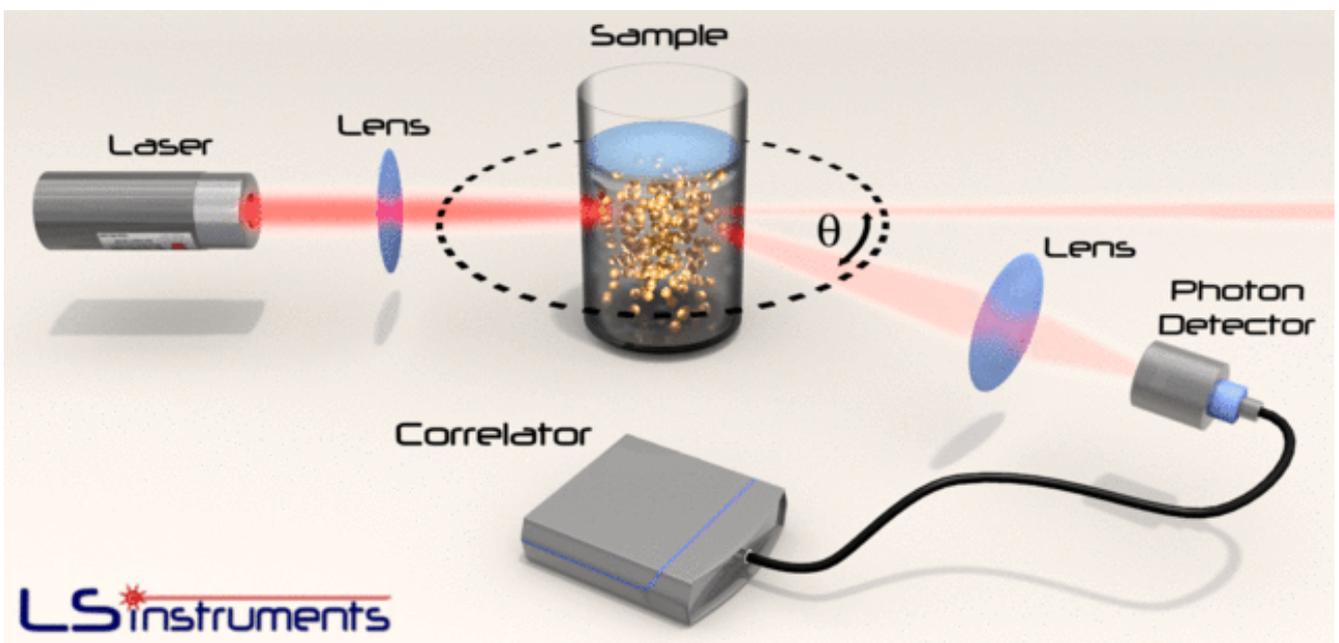


Abbildung 8: Aufbau eines Autokorrelators [7]

Der hydrodynamische Durchmesser ergibt sich über folgende Zusammenhänge: Der Korrelator wertet mit folgender Autokorrelationsfunktion die von den Detektoren vermessenen Intensitäten aus:

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

Hierbei stellt I die zu den Zeitpunkten t und $t + \tau$ gemessene Intensität dar. Die Autokorrelationsfunktion setzt die Intensität eines Signals zu verschiedenen Zeitpunkten mit seiner Quelle in Zusammenhang.

Für kleine Zeiten entstammt ein Signal noch mit großer Wahrscheinlichkeit derselben Quelle, weil es zu dieser Zeit wahrscheinlich vom selben Partikel entstammt. Der Wert der Korrelation wird dann nahe 1 liegen.

Für größere Zeiten ist es immer unwahrscheinlicher, dass ein Signal noch von derselben Quelle stammt. Es ist unkorreliert zu den anderen nach großen Zeiten gemessenen Signalen. Die Korrelation geht dann gegen 0.

Ein beispielhafter Verlauf ist in Abbildung 9 einzusehen.

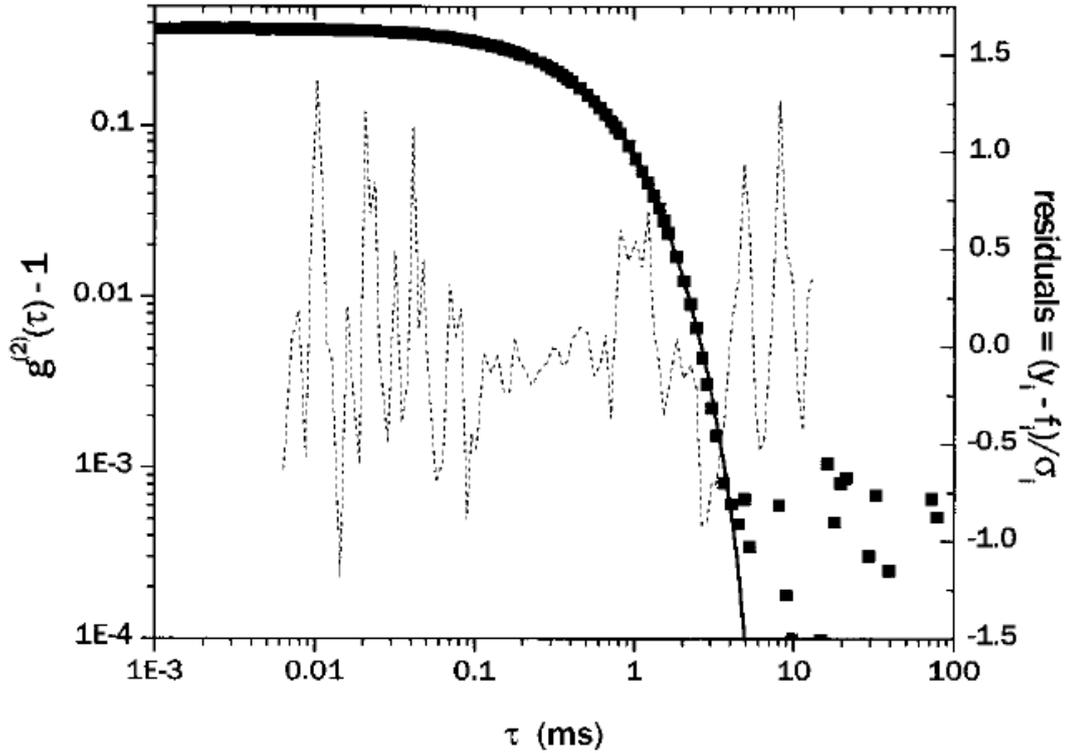


Abbildung 9: Beispielhafter Verlauf einer Korrelationsfunktion [4]

Die Korrelation der Intensität wird als Korrelationsfunktion zweiter Ordnung bezeichnet. Allerdings ist die Intensität für diese Messung nicht aussagekräftig, es wird die Korrelationsfunktion erster Ordnung benötigt, die sich auf das elektrische Feld des gestreuten Lichts bezieht:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(t)\bar{E}(t+\tau) \rangle}{\langle E(t)\bar{E}(t) \rangle} \quad (2)$$

Hierbei stellt E bzw. \bar{E} das (komplex konjugierte) elektrische Feld der gestreuten Strahlung zu den Zeitpunkten t und $t + \tau$ dar.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Ordnungen ist gegeben durch die Siegert-Funktion:

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

Hierbei ist β eine vom Aufbau abhängige Konstante.

Da es sich bei PolyNIPAM und Polystyrol um polydisperse Partikel handelt, wird für die erste Ordnung folgende Korrelationsfunktion angesetzt:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp\left(-\Gamma\left(\tau - \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 + \frac{\mu_3}{3!}\tau^3\right)\right) \quad (4)$$

Hierbei sind Γ die Zerfallsrate der Korrelationsfunktion und μ_i die Momente i -ter Ordnung. Aus der Zerfallsrate und dem Betragsquadrat des Streuvektors \vec{q} des gestreuten Lichts lässt sich mittels des Diffusionskoeffizienten ein Zusammenhang herstellen:

$$\Gamma = D|\vec{q}|^2 = D\left(\frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2 \quad (5)$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient, n_0 der Brechungsindex der Lösung, λ_0 die Wellenlänge des vom Laser emittierten Lichts und θ der Streuwinkel.

Über die Stokes-Einstein-Gleichung

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

lässt sich der hydrodynamische Radius bestimmen. Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die Viskosität der Lösung und r_H der hydrodynamische Radius.

3.6 Zetapotential

Eine weitere Möglichkeit, den hydrodynamischen Durchmesser zumindest qualitativ zu untersuchen, liefert das Zetapotential. Es entsteht an Orten, an denen die Oberflächen der gelösten Partikel Scherkräften ausgesetzt sind. Diese nehmen Einfluss auf die adsorbierten Gegenionen und verändern das anliegende Potential, was das Zetapotential ausmacht.

Der Bereich, in dem dieses Potential gemessen wird, kann nicht genau angegeben werden. Eine quantitative Untersuchung ist dahingehend nicht möglich, es können aber einige qualitative Betrachtungen angestellt werden. Zetapotentiale von unter 25mV reichen nicht aus, um eine Dispersion zu stabilisieren und Zetapotentiale unter 12mV können als nicht vorhanden angesehen werden.

Die Reichweite des Zeta- bzw. des gesamten Potentials kann mittels der Debye-Länge

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

abgeschätzt werden. Hierbei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, ϵ_r die relative Permittivität der Lösung, N_A die Avogadro-Konstante, e die Elementarladung und I die Ionenstärke. Die Debye-Länge gibt die Entfernung an, bei der ein Potential auf den $\frac{1}{e}$ ten Teil seines Maximalwerts abgefallen ist. Man sieht, dass sie mit zunehmender Ionenkonzentration des Lösemittels abnimmt. Das liegt daran, dass zu viele Ionen im Lösemittel das Potential abschirmen oder im Extremfall für eine große Leitfähigkeit sorgen und so eine Messung verhindern. Es sind hier aber nicht dieselben Verdünnungen wie bei der Korrelationsmessung nötig. Das Zetapotential wird gemessen, indem die zu vermessende Lösung in einem passenden Gefäß siehe Abbildung 10 mit einer Spannung versetzt wird. Das anliegende elektrische Feld sorgt für eine Bewegung der Partikel in der Lösung. Strahlt man nun mit einem Laser auf die Lösung, so wird das Licht an den Partikeln gestreut. Da diese beweglich sind, kommt es zu einem Dopplereffekt.

Er beschreibt die Frequenzänderung eines Signals, die ein Empfänger bzw. Sender wahrnimmt, wenn sich einer von beiden bzw. beide zueinander bzw. voneinander weg bewegen. Beschrieben wird der gesamte Effekt mit:

$$f_{\text{Beobachter}} = f_{\text{Sender}} \left(\frac{c \pm v_{\text{Beobachter}}}{c \mp v_{\text{Sender}}} \right) \quad (8)$$



Abbildung 10: Zetasizerzelle [3]

Hierbei ist $f_{\text{Beobachter}}$ die Frequenz, die ein Beobachter messen würde, f_{Sender} die Frequenz, die der Sender emittiert, c die Geschwindigkeit des Lichts im Medium, $v_{\text{Beobachter}}$ die Geschwindigkeit des Beobachters und v_{Sender} die Geschwindigkeit des Senders. Die Vorrichtung zur Messung des Zetapotentials mittels Dopplereffekt nennt sich Zetasizer.

Die Frequenzänderung des gestreuten Lichts ist hierbei proportional zur Geschwindigkeit, die das Partikel durch das angelegte elektrische Feld erhält. Genauer gilt:

$$\Delta \nu = \frac{2\nu n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda_0} \quad (9)$$

Hierbei ist $\Delta \nu$ die Dopplerverschiebung, ν die Partikelgeschwindigkeit. Über die elektrophoretische Mobilität μ_e

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

sind alle Parameter des Zetapotentials bestimmt. Hierbei ist E die Stärke des zwischen den Elektroden anliegenden elektrischen Feldes. Das Zetapotential lässt sich letztendlich angeben durch:

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

Hierbei ist r der Partikelradius und $f(\kappa r)$ die Henryfunktion.

3.7 Gefahrenschutz

Im Laufe des Versuchs wird beim Reinigen verschiedener Proben Aceton benutzt. Dabei müssen für einen korrekten Umgang die H- und P-Sätze beachtet werden:

Aceton kann als Flüssigkeit sowie als Dampf schwere Augenreizungen hervorrufen und kann durch Einatmen und Verschlucken zu Schläfrigkeit und Benommenheit führen. Bei Kontakt mit den Augen sind diese gründlich auszuspülen. Beim Umgang mit Aceton sollten stets Handschuhe getragen werden, da Aceton zu spröder und rissiger Haut führen kann.

Wie schon beim DLS erwähnt, befindet sich Decalin in der Probenkammer und haftet den Proben beim Austausch an. Auch hier sind die H- und P-Sätze zu beachten:

Decalin ruft bei Kontakt mit den Augen schwere Schäden an diesen hervor und führt bei Kontakt mit der Haut zu Verätzungen. Beim Einatmen hat es eine toxische Wirkung. Bei Körperkontakt sind die betroffenen Stellen mit Wasser zu spülen. Beim Einatmen von Decalin ist frische Luft aufzusuchen.

Für beide Chemikalien gilt, dass im Zweifelsfall ein Arzt bzw. das Giftinformationszentrum konsultiert werden sollte.

4 Versuchsdurchführung und Auswertung

4.1 Autokorrelation

Für die Auswertung mittels Autokorrelationen werden 2 Proben benötigt: Genügend in Wasser gelöstes Polystyrol und PolyNIPAM. Dafür müssen die beiden Chemikalien so lange verdünnt werden, bis die Lösungen klar werden. Dafür wird in die vorhergesehenen Reagenzgläser jeweils ein Tropfen der beiden Chemikalien gegeben und der Rest mit Reinstwasser aufgefüllt. Dies dient der bereits erwähnten Monodispersität. Nach Reinigung mit einem staubfreien Tuch, Aceton und einer Stickstoffpistole sind die Proben bereit, um in den Messaufbau eingesetzt zu werden.

Es wird in 5°-Schritten von 30° bis 120° bei einer Temperatur von 20°C und 50°C die gestreute Intensität und Korrelation der Polystyrol- und PolyNIPAM-Proben vermessen.

4.1.1 Betrachtung der Intensitätsfluktuation

Im Folgenden ist eine Intensitätsverteilung beispielhaft einzusehen:

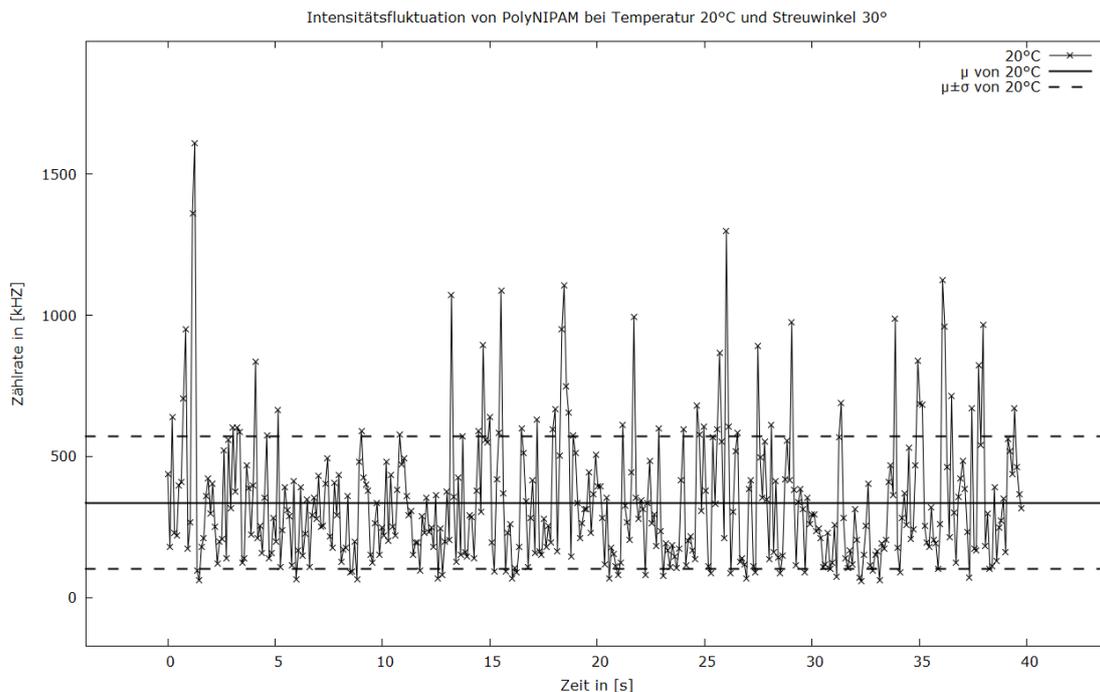


Abbildung 11: Intensitätsfluktuation von PNIPM bei 20°C und 30° Streuwinkel, eingetragen sind der Mittelwert und die Standardabweichung

Betrachtet man Abbildung 11, so lässt sich feststellen, dass die meisten Werte (295 von 380) im 1σ -Intervall liegen. Die Werte weit oberhalb der Standardabweichung lassen sich als größere Fremdpartikel wie Staub identifizieren, da diese größeren Partikel mehr Laserlicht streuen, was vom Detektor als höhere Zählrate interpretiert wird. Die Werte in der näheren Umgebung der Standardabweichung lassen sich durch Partikelgrößenvariation von PolyNIPAM erklären.

Über die Intensitätsfluktuation der beiden Detektoren lässt sich auch deren Fehler zeigen:

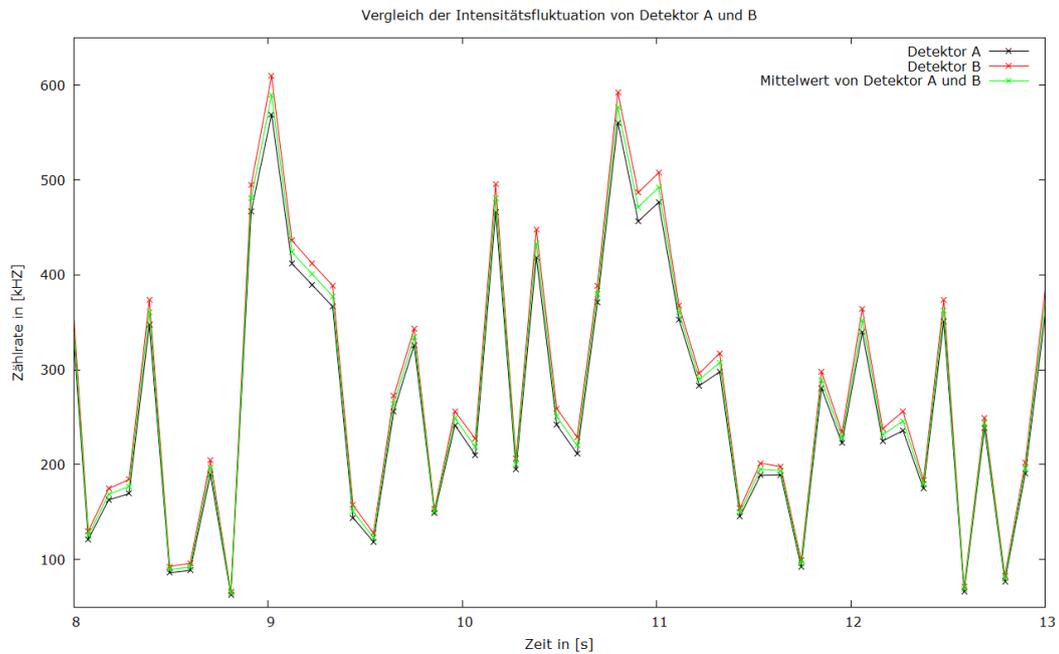


Abbildung 12: Zoom in die Intensitätsfluktuation von PNIPAM bei 20°C und 30° Streuwinkel von Detektor A und B sowie deren Mittelwert

Man sieht, dass die Detektorraten im Allgemeinen nicht gleich sind, wobei Detektor A in den anderen Messreihen geringere Zählraten misst als Detektor B. Dieser systematische Fehler lässt sich somit herausrechnen.

Allerdings lassen sich aus den Intensitätsfluktuationen keine Rückschlüsse auf die Molekülstruktur ziehen. Dazu betrachte man die Auftragungen von Polystyrol und PolyNIPAM bei verschiedenen Temperaturen:

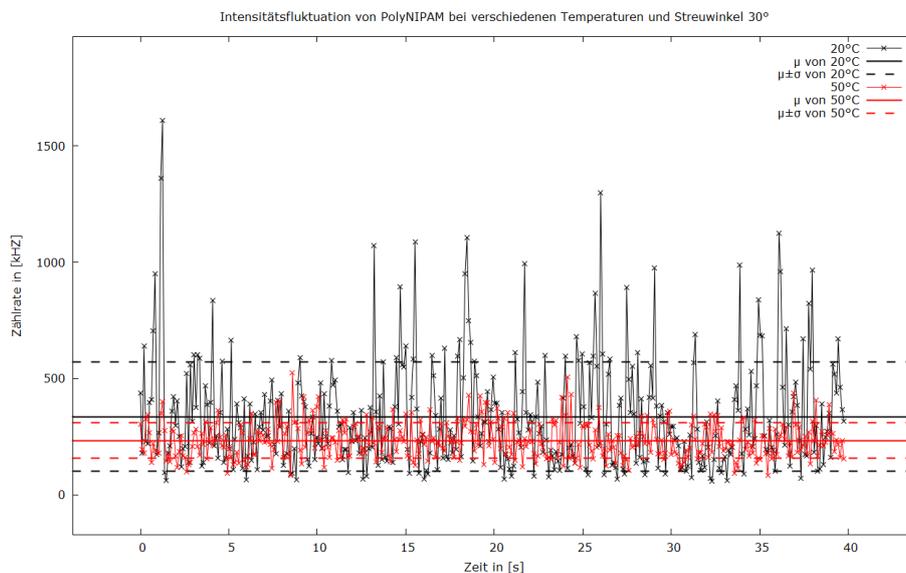


Abbildung 13: Intensitätsfluktuation von PolyNIPAM

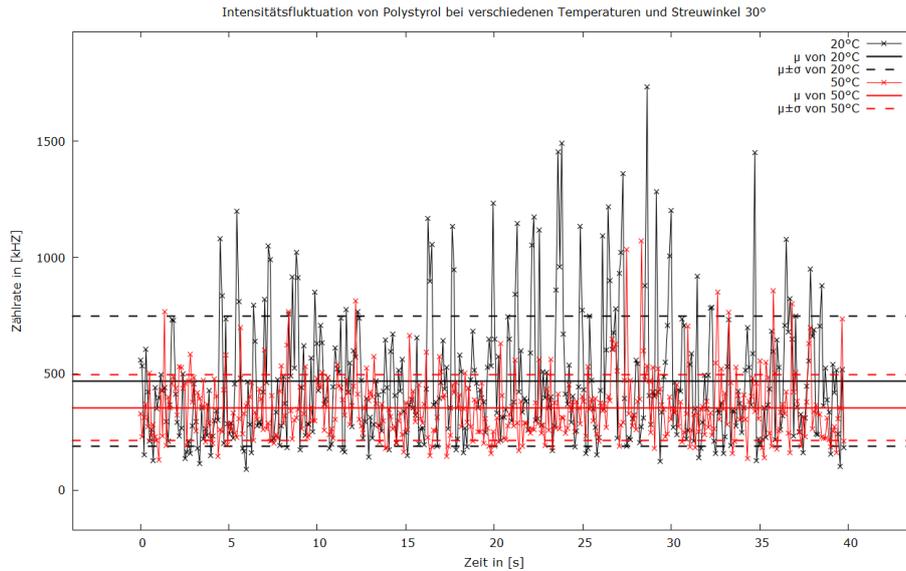


Abbildung 14: Intensitätsfluktuation von Polystyrol

Es wäre naheliegend, in die verschmälerten Bereiche der Standardabweichungen auf die Ausdehnung der Partikel zu schließen. Allerdings ist die Intensität der Laserstrahlung nicht konstant und variiert bei jeder Messung. Daher sind Intensitätsfluktuationen nicht für die Untersuchung eines Phasenübergangs geeignet.

4.1.2 Betrachtung der Autokorrelationsfunktion

Mit der Autokorrelation kann der hydrodynamische Durchmesser quantitativ bestimmt werden. Um sich eine Vorstellung davon zu machen, wie eine solche Funktion aussieht, ist zunächst ein beispielhafter Plot einzusehen:

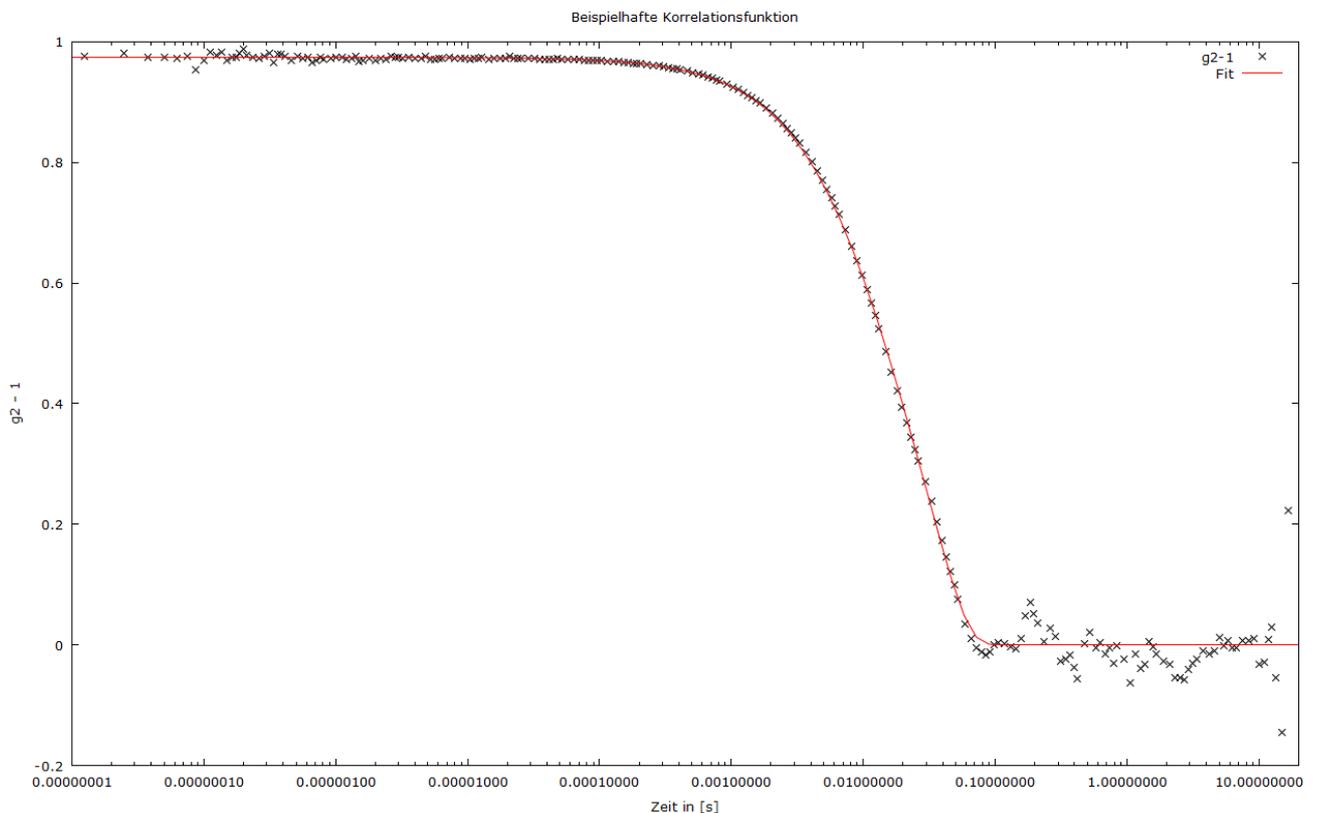


Abbildung 15: Korrelationsfunktion von PolyNIPAM bei Temperatur 20°C und Streuwinkel 30° sowie Fit gemäß Gleichung (3) und (4)

Hierbei wurden die Daten gemäß Gleichung (3) aufgetragen, d. h. $g^2(q, \tau) - 1$ wurde über τ aufgetragen, was als schwarze Kreuze zu sehen ist. Nutzt man nun Gleichung (4) aus [1] aus, so kann man die Daten gemäß

$$g^2(q, \tau) - 1 = \beta \exp\left(-2\Gamma\left(\tau - \frac{\mu_2 \tau^2}{2!} + \frac{\mu_3 \tau^3}{3!}\right)\right) \quad (12)$$

fitten, was in Abbildung 15 als roter Graph zu sehen ist.

An dieser Stelle sei noch ein Beispiel dafür angeführt, wie eine Korrelation noch ausfallen kann:

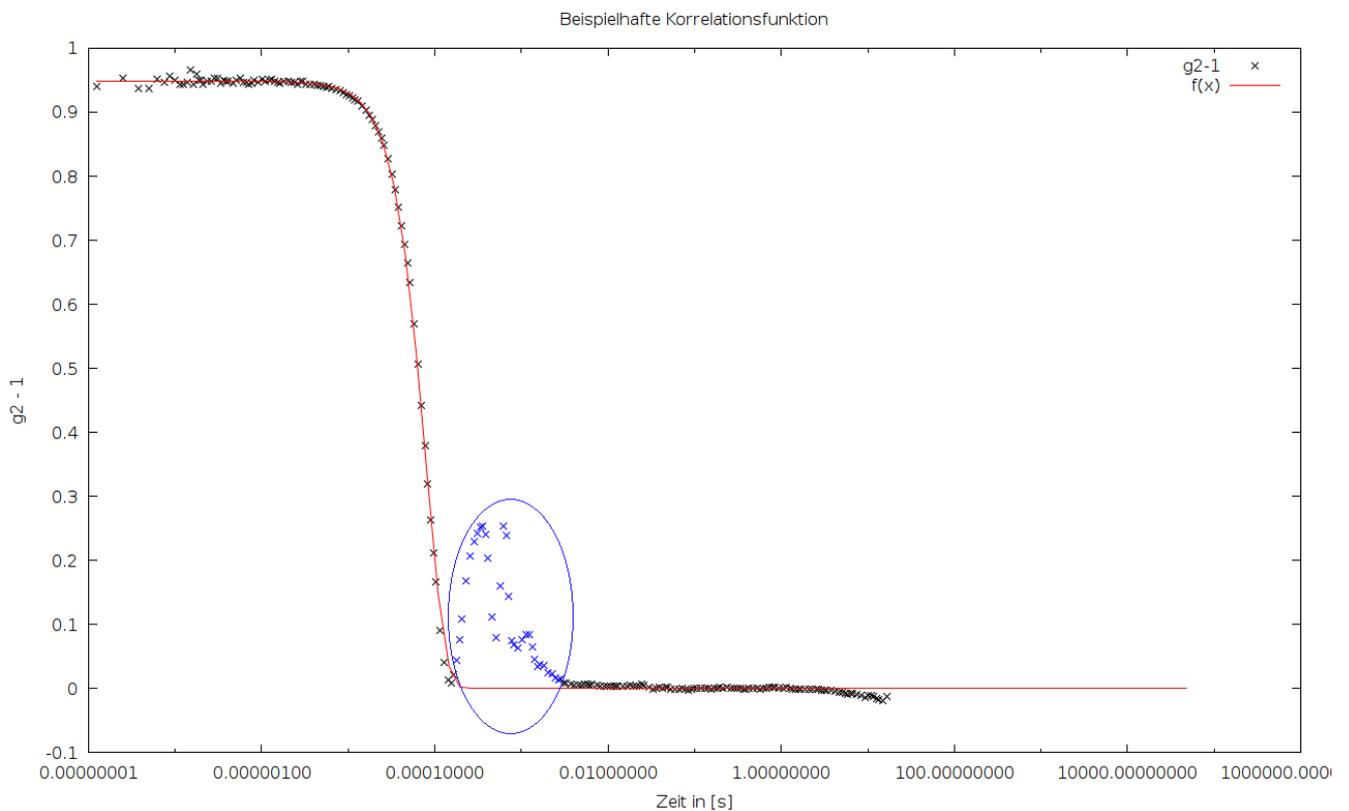


Abbildung 16: Beispiel für eine nicht den Erwartungen entsprechende Korrelation

Beispielsweise Staubkörner oder Mehrfachstreuung können für diesen Verlauf der Daten verantwortlich sein. Sollte ein solcher Datensatz vorliegen, wird die Kurve so an die Daten gelegt, sodass der Fit zu Beginn des blau markierten Bereichs abgebrochen wird und danach Null ist.

Um den hydrodynamischen Durchmesser angeben zu können, ist Γ aus allen Messreihen zu bestimmen. Da dies danach über q^2 aufgetragen wird, ist dieser Wert auch in der folgenden Tabelle zu finden. Wie schon in der Theorie erwähnt, ist die Wellenlänge des Lasers hier $\lambda = 660\text{nm}$, während der Brechungsindex vom Lösemittel von PolyNIPAM bzw. Polystyrol sich laut den DLS-Daten zu $n_0 = 1,33$ bestimmt. Unter einer Tabelle ist auch die Auftragung von Γ über q^2 zu finden. Für den Fit ausgelassene Werte sind in blau markiert.

Streuwinkel in [°]	q^2 in [$\frac{1}{m^2}$]	$\Gamma_{PolyNIPAM,20^\circ C}$ in [1/s]	$\Delta\Gamma_{PolyNIPAM,20^\circ C}$ in [1/s]
30	$4,29564 \cdot 10^{13}$	25,6	1,0
35	$5,79854 \cdot 10^{13}$	29,5	0,8
40	$7,50133 \cdot 10^{13}$	35,1	1,1
45	$9,39106 \cdot 10^{13}$	45,3	1,1
50	$1,14533 \cdot 10^{14}$	51,3	1,2
55	$1,36724 \cdot 10^{14}$	68,2	0,9
60	$1,60315 \cdot 10^{14}$	81,4	1,0
65	$1,85126 \cdot 10^{14}$	86,0	2,4
70	$2,10969 \cdot 10^{14}$	109,9	1,1
75	$2,37645 \cdot 10^{14}$	116,6	1,8
80	$2,64954 \cdot 10^{14}$	127,0	1,4
85	$2,92686 \cdot 10^{14}$	141,2	1,9
90	$3,20631 \cdot 10^{14}$	149,1	1,2
95	$3,48576 \cdot 10^{14}$	174,1	1,3
100	$3,76308 \cdot 10^{14}$	205,1	3,2
105	$4,03616 \cdot 10^{14}$	196,9	2,7
110	$4,30293 \cdot 10^{14}$	208,0	1,9
115	$4,56135 \cdot 10^{14}$	211,4	1,8
120	$4,80946 \cdot 10^{14}$	194,8	2,4

Tabelle 1: Werte für Γ von PolyNIPAM bei $T=20^\circ C$

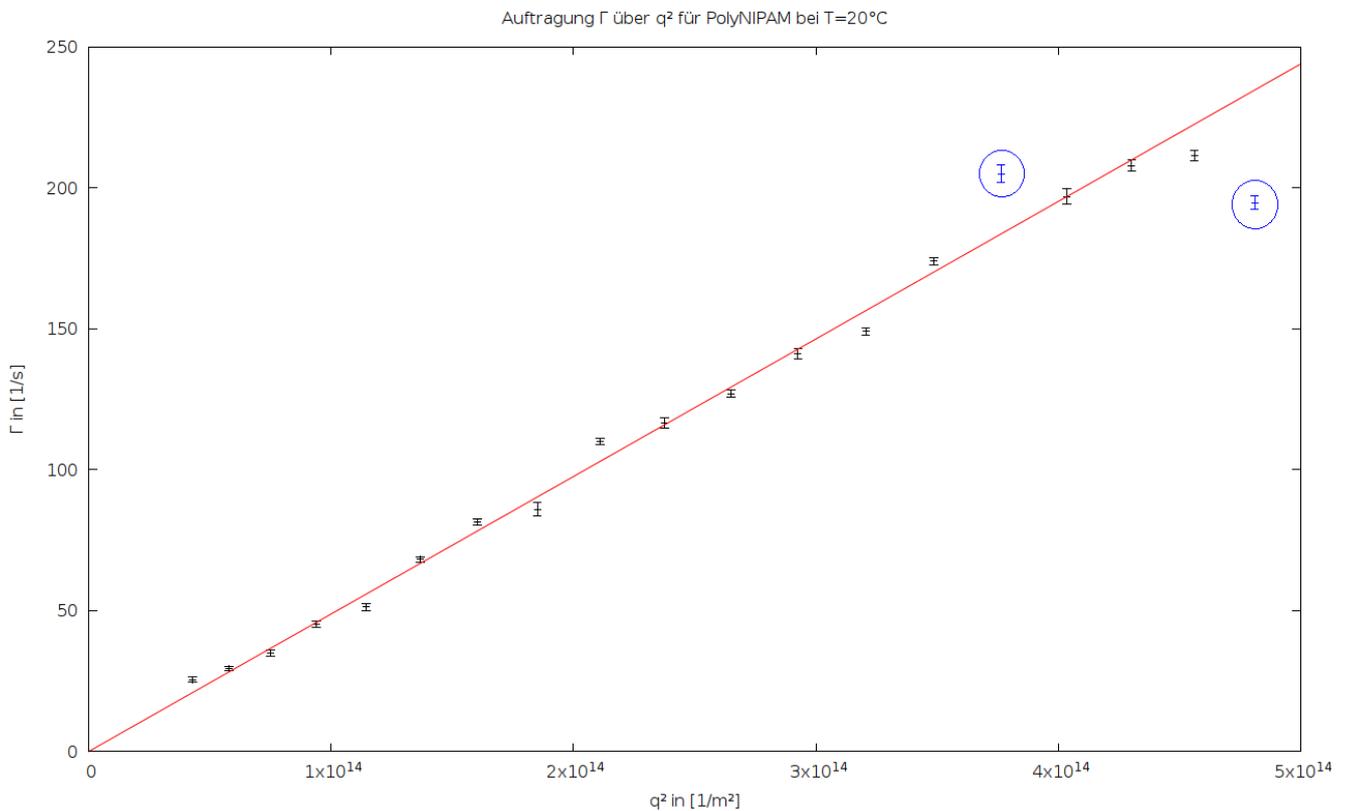


Abbildung 17: Auftragung zu PolyNIPAM bei $T=20^\circ C$

Streuwinkel in [°]	q^2 in [$\frac{1}{m^2}$]	$\Gamma_{PolyNIPAM,50^\circ C}$ in [1/s]	$\Delta\Gamma_{PolyNIPAM,50^\circ C}$ in [1/s]
30	$4,29564 \cdot 10^{13}$	97,5	3,8
35	$5,79854 \cdot 10^{13}$	183,6	3,8
40	$7,50133 \cdot 10^{13}$	154,5	6,5
45	$9,39106 \cdot 10^{13}$	205,0	7,7
50	$1,14533 \cdot 10^{14}$	242,1	7,0
55	$1,36724 \cdot 10^{14}$	262,1	5,5
60	$1,60315 \cdot 10^{14}$	308,3	5,8
65	$1,85126 \cdot 10^{14}$	337,9	4,3
70	$2,10969 \cdot 10^{14}$	356,5	6,3
75	$2,37645 \cdot 10^{14}$	424,3	2,8
80	$2,64954 \cdot 10^{14}$	449,2	4,7
85	$2,92686 \cdot 10^{14}$	501,8	5,3
90	$3,20631 \cdot 10^{14}$	586,5	8,4
95	$3,48576 \cdot 10^{14}$	685,4	14,1
100	$3,76308 \cdot 10^{14}$	818,0	26,5
105	$4,03616 \cdot 10^{14}$	1079,2	27,2
110	$4,30293 \cdot 10^{14}$	1080,6	45,4
115	$4,56135 \cdot 10^{14}$	3312,5	226,2
120	$4,80946 \cdot 10^{14}$	230,3	932,6

Tabelle 2: Werte für Γ von PolyNIPAM bei $T=50^\circ C$

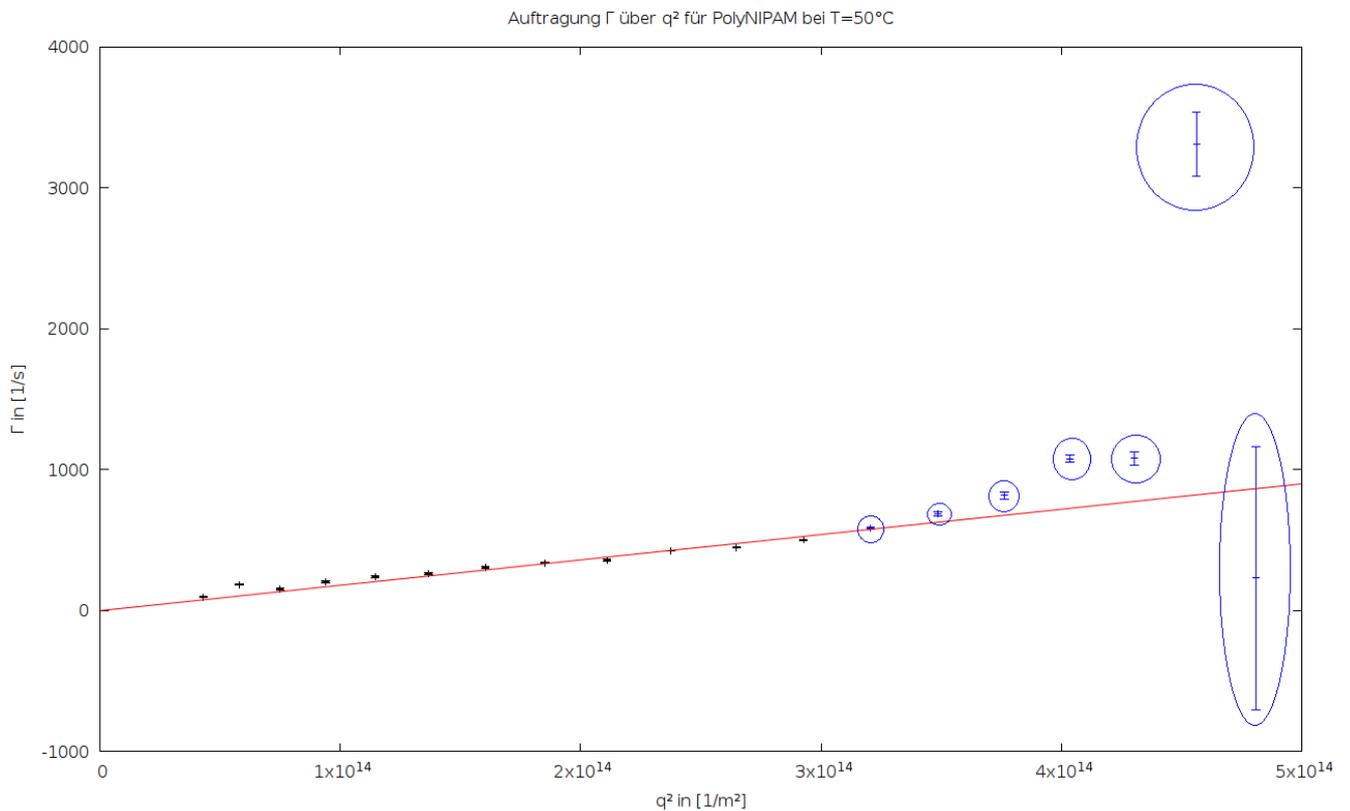


Abbildung 18: Auftragung zu PolyNIPAM bei $T=50^\circ C$

Streuwinkel in [°]	q^2 in [$\frac{1}{m^2}$]	$\Gamma_{Polystyrol,20^\circ C}$ in [1/s]	$\Delta\Gamma_{Polystyrol,20^\circ C}$ in [1/s]
30	$4,29564 \cdot 10^{13}$	38,7	0,8
35	$5,79854 \cdot 10^{13}$	67,5	1,4
40	$7,50133 \cdot 10^{13}$	112,9	2,4
45	$9,39106 \cdot 10^{13}$	236,4	1,6
50	$1,14533 \cdot 10^{14}$	301,6	2,7
55	$1,36724 \cdot 10^{14}$	406,5	1,7
60	$1,60315 \cdot 10^{14}$	493,3	2,1
65	$1,85126 \cdot 10^{14}$	577,3	2,4
70	$2,10969 \cdot 10^{14}$	609,3	5,2
75	$2,37645 \cdot 10^{14}$	732,8	6,6
80	$2,64954 \cdot 10^{14}$	808,7	6,5
85	$2,92686 \cdot 10^{14}$	877,3	3,4
90	$3,20631 \cdot 10^{14}$	954,8	4,5
95	$3,48576 \cdot 10^{14}$	1042,5	2,9
100	$3,76308 \cdot 10^{14}$	1117,3	3,9
105	$4,03616 \cdot 10^{14}$	1213,9	3,5
110	$4,30293 \cdot 10^{14}$	1297,8	4,6
115	$4,56135 \cdot 10^{14}$	1383,6	11,0
120	$4,80946 \cdot 10^{14}$	1471,5	9,0

Tabelle 3: Werte für Γ von Polystyrol bei $T=20^\circ C$

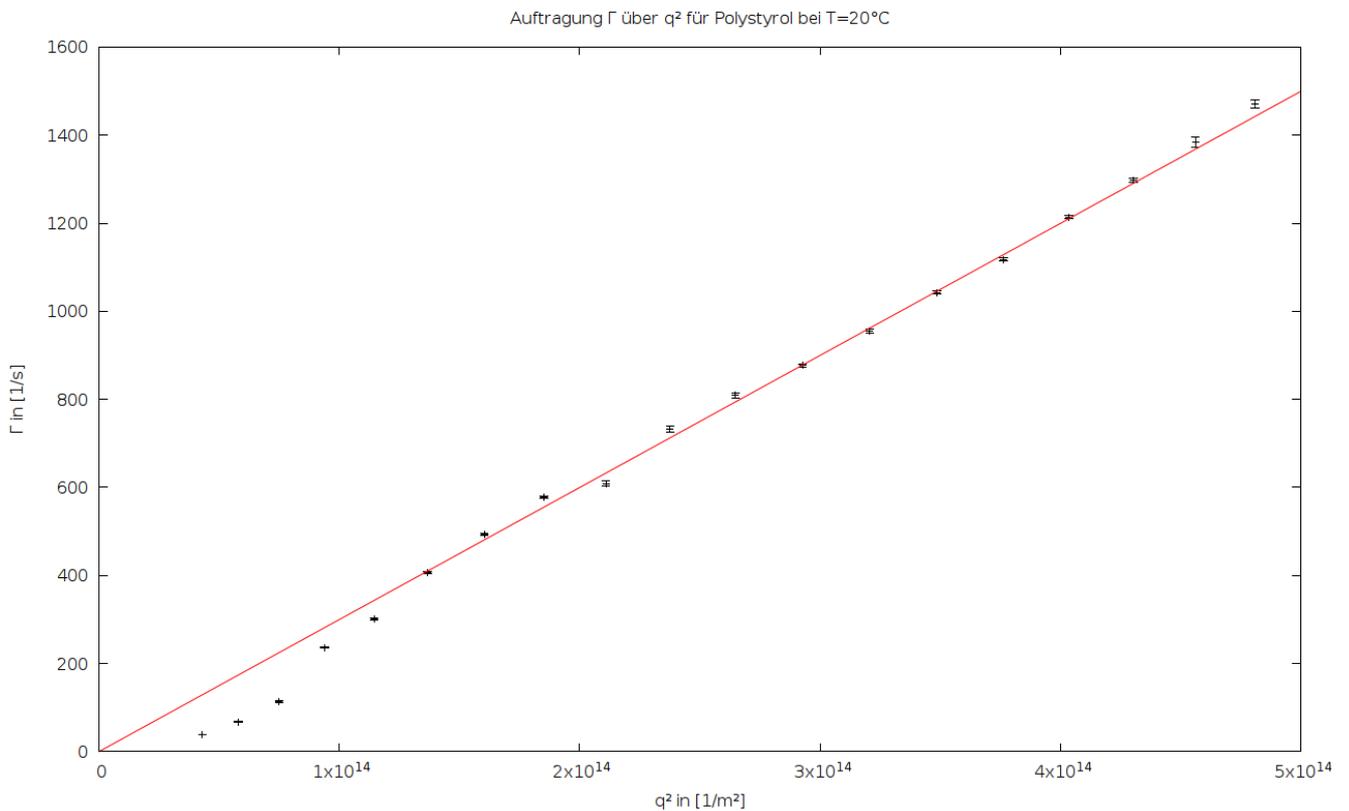


Abbildung 19: Auftragung zu Polystyrol bei $T=20^\circ C$

Streuwinkel in [°]	q^2 in [$\frac{1}{m^2}$]	$\Gamma_{Polystyrol,50^\circ C}$ in [1/s]	$\Delta\Gamma_{Polystyrol,50^\circ C}$ in [1/s]
30	$4,29564 \cdot 10^{13}$	110,2	1,4
35	$5,79854 \cdot 10^{13}$	155,4	0,8
40	$7,50133 \cdot 10^{13}$	225,2	1,5
45	$9,39106 \cdot 10^{13}$	326,1	3,7
50	$1,14533 \cdot 10^{14}$	457,7	7,2
55	$1,36724 \cdot 10^{14}$	627,9	5,1
60	$1,60315 \cdot 10^{14}$	763,0	2,6
65	$1,85126 \cdot 10^{14}$	959,1	7,6
70	$2,10969 \cdot 10^{14}$	1191,9	8,2
75	$2,37645 \cdot 10^{14}$	1314,4	9,2
80	$2,64954 \cdot 10^{14}$	1604,2	14,9
85	$2,92686 \cdot 10^{14}$	1863,4	4,8
90	$3,20631 \cdot 10^{14}$	2044,7	6,6
95	$3,48576 \cdot 10^{14}$	2160,9	5,8
100	$3,76308 \cdot 10^{14}$	2364,2	6,2
105	$4,03616 \cdot 10^{14}$	2592,9	8,9
110	$4,30293 \cdot 10^{14}$	2655,0	9,9
115	$4,56135 \cdot 10^{14}$	2708,0	7,2
120	$4,80946 \cdot 10^{14}$	2934,0	8,7

Tabelle 4: Werte für Γ von Polystyrol bei $T=50^\circ C$

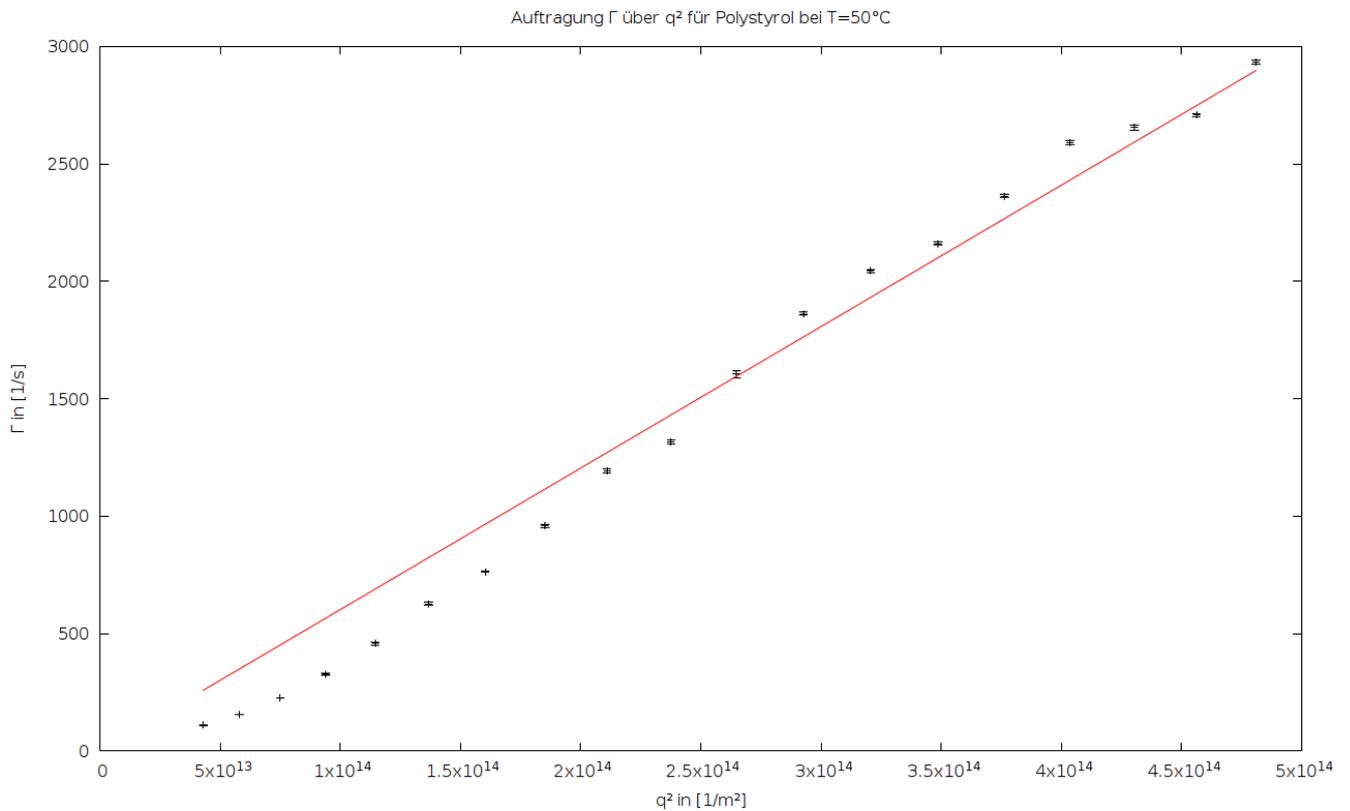


Abbildung 20: Auftragung zu Polystyrol bei $T=50^\circ C$

Die Diffusionskoeffizienten D ergeben sich wegen

$$\Gamma = Dq^2 \quad (13)$$

aus den Steigungen der Geraden. Stellt man zudem die Stokes-Einstein-Relation nach r_H um, so ergibt sich:

$$r_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (14)$$

Aus den Daten geht hervor, dass bei $T = 20^\circ\text{C}$ die Viskosität von Probe $\eta = 10^{-3}\text{Pas}$ und bei $T = 50^\circ\text{C}$ $\eta = 0,547 \cdot 10^{-3}\text{Pas}$ beträgt.

In folgender Tabelle sind die so errechneten Werte für D und r_H aufgetragen (wobei die Ungenauigkeiten für D aus dem Plot hervorgingen und die Ungenauigkeiten für r_H per Gauß'scher Fehlerfortpflanzung bestimmt wurden):

	D in $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$	ΔD in $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$	r_H in [m]	Δr_H in [m]
PolyNIPAM T=20°C	$4,76 \cdot 10^{-13}$	$5,76 \cdot 10^{-15}$	$4,51 \cdot 10^{-7}$	$5,45 \cdot 10^{-9}$
PolyNIPAM T=50°C	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$7,33 \cdot 10^{-9}$
Polystyrol T=20°C	$3 \cdot 10^{-12}$	$3,77 \cdot 10^{-14}$	$7,16 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-10}$
Polystyrol T=50°C	$6,02 \cdot 10^{-12}$	$1,23 \cdot 10^{-13}$	$7,18 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 5: Diffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien von Polystyrol und PolyNIPAM

Die Größenordnungen der hydrodynamischen Radien entsprechen der Erwartung. Kolloidale Strukturen weisen Durchmesser im Bereich von 1nm bis $10\mu\text{m}$ auf. In diesem Bereich befinden sich auch die gemessenen Radien (nach Verdopplung ihrer Werte zu Durchmessern).

Zudem lässt sich eine Veränderung des hydrodynamischen Radius bei PolyNIPAM feststellen. Beim Überschreiten der VPTT sollte PolyNIPAM Wasser freigeben und sich die Größe der Partikel dadurch verringern. Das Verhältnis von neuem zu altem Teilchenradius beträgt $\frac{r_{H;50^\circ\text{C}}}{r_{H;20^\circ\text{C}}} \approx 0,53$. Der hydrodynamische Radius hat sich also ungefähr halbiert.

Polystyrol weist keine VPTT auf und sollte entsprechend keine Änderung in der Größe seiner Teilchen aufweisen. Wie man an den Werten sieht, ist der Unterschied zwischen den beiden Radien gering. Die Bereiche der Standardabweichungen der beiden Radien überlagern sich, weshalb die Radien als identisch angenommen werden können.

Zuletzt lässt sich noch ein Quellfaktor für PolyNIPAM bestimmen. Er ergibt sich aus:

$$\frac{V_{20^\circ\text{C}}}{V_{50^\circ\text{C}}} = \frac{r_{H,20^\circ\text{C}}^3}{r_{H,50^\circ\text{C}}^3} \quad (15)$$

Hier beträgt er $\approx 6,6$. Dies deckt sich mit der theoretischen Erwartung, da dies einer Abnahme von ungefähr 85% des Volumens bei 20°C entspricht. Dies ist gerade der nötige Wasseranteil an der Gesamtausdehnung eines PolyNIPAM-Partikels, damit eine Schrumpfung des PolyNIPAM einsetzen kann^[8].

4.2 Zetasizer

Vor der eigentlichen Messung wird im Zetasizer ein Standard vermessen. Dies dient dazu, Fehlerquellen wie Kontamination der Zetasizerzelle oder Beschädigungen des Geräts im Vorhinein festzustellen und ggf. zu beheben. Die Messreihen (getrennt durch Abstände in den Zeilen) sind in Folgendem aufgeführt:

T in [°C]	ζ in [mv]	Leitfähigkeit in $\left[\frac{\text{mS}}{\text{cm}}\right]$
25,1	$(-48,5 \pm 8,41)$	0,34
25	$(-50,7 \pm 7,73)$	0,34
25	$(-47,9 \pm 6,21)$	0,341
24,9	$(-47,4 \pm 5,37)$	0,321
25	$(-46,8 \pm 5,97)$	0,327
25	$(-42,7 \pm 4,88)$	0,322
25	$(-43,8 \pm 6,02)$	0,328
25	$(-44,1 \pm 5,38)$	0,33

Tabelle 6: Messreihen des Standards

Die erste Messreihe zeigt eine deutliche Abweichung von den zu erwartenden Werten des Standards. Es wurde eine Kontamination des Standards vermutet, weil dieser bereits etwas älter ist. Er wurde ausgetauscht und erneut gemessen.

Die zweite Messreihe liefert bessere Messwerte, liegt aber immer noch zu weit vom Toleranzbereich des Standards entfernt. Um nun eine Kontamination der Zetasizerzelle auszuschließen, wird auch diese ausgetauscht und die Messung wiederholt.

Die dritte Messreihe liefert dann die zu erwartenden Ergebnisse.

Für den Zetasizer sind dann 4 Konzentrationen des Salzes CaCl_2 anzufertigen. Aus Zeitgründen wurde auf NaCl verzichtet. Um nun eine beliebige Konzentration herzustellen, geht man folgendermaßen vor: Die Stammlösung des CaCl_2 besitzt eine Konzentration von $2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Diese wird nun auf andere Volumina so verteilt, dass sich niedrigere Konzentrationen ergeben:

$$c_S = \frac{m}{V_S} \quad (16)$$

$$c_i = \frac{m}{V_i} \quad (17)$$

Hierbei bezeichnet c_S die Konzentration der Stammlösung, c_i die gewünschte Konzentration, m die Masse des gelösten Stoffes, V_S das benötigte Volumen an Stammlösung und V_i das Volumen der neuen Konzentration. Einsetzen der Masse der Stammlösungskonzentration in die Masse einer niedrigeren Konzentration liefert nach Umformen einen Ausdruck für das Volumen einer niedriger konzentrierten Lösung, die aber 10ml betragen soll:

$$V_i = \frac{c_S V_S}{c_i} = 10\text{ml} \quad (18)$$

Umgestellt nach V_S erhält man einen Ausdruck für die Menge an Stammlösung, die mit Lösungsmittel auf 10ml aufgefüllt wird und dann die gewünschte Konzentration liefert:

$$V_S = 10\text{ml} \frac{c_i}{c_S} \quad (19)$$

Die benötigten Volumina sind in folgender Tabelle aufgetragen:

Konzentration in $[\frac{\text{mol}}{\text{l}}]$	0,2	0,3	0,4	0,5
Benötigte Stammlösung in [ml]	1,0	1,5	2,0	2,5

Tabelle 7: Konzentrationen und dafür benötigte Mengen an Stammlösung

Die restlichen Proben entstehen am Zetasizer. Dazu werden kleine Kunststoffzentrifugenröhrchen mit ca. 3 Tropfen Polystyrol bzw. PolyNIPAM versehen.

Zuerst wird mit Wasser aufgefüllt, die Lösung in die Zetasizerzelle gefüllt und die Zetapotentiale der beiden Polymerlösungen bei 20°C bzw. 50°C vermessen. Soll eine andere Probe vermessen werden, so muss die Zetasizerzelle nach Ausspülen der vorherigen Probe vor gründlich mit Reinstwasser gereinigt werden. Die Ergebnisse sind in Folgendem einzusehen:

T in [°C]	ζ in [mv]	Leitfähigkeit in $\left[\frac{mS}{cm}\right]$	T in [°C]	ζ in [mv]	Leitfähigkeit in $\left[\frac{mS}{cm}\right]$
20	-54,2±11,3	0,0122	20	12,6±5,59	0,0078
20	-52,7±9,5	0,0112	20	12,3±6,82	0,0096
20	-51,4±9,51	0,0111	20	12,9±4,04	0,0074
20	-50,2±8,2	0,0162	20	12,4±4,39	0,0074
20	-49,9±8,03	0,0107	20	13,2±4,21	0,0189
20	-51,2±6,79	0,0109	20	12,6±4,35	0,0073
20	-50,8±7,64	0,0256	20	12,9±3,82	0,0077
Mittelwerte 20°C	-51,5±8,8	0,014±0,005	Mittelwerte 20°C	12,7±4,8	0,009±0,004
50	-48,3±8,88	0,0179	50	40,7±14,9	0,0113
50	-49,5±11	0,0187	50	40,6±9,52	0,0116
50	-49,9±11,5	0,0182	50	40,4±5,82	0,0317
50	-48,2±8,32	0,0184	50	40,8±5,88	0,0116
50	-49±10,2	0,0258	50	40,8±5,04	0,0136
50	-48,8±9,41	0,0186	50	40,7±4,9	0,0117
50	-49,2±9,65	0,0187	50	41,3±5,09	0,0118
Mittelwerte 50°C	-49±9,9	0,019±0,003	Mittelwerte 50°C	40,8±8,1	0,014±0,008

Tabelle 8: links: Zetapotentiale von Polystyrol, rechts: Zetapotentiale von PolyNIPAM

Man sieht, dass sich die gemessenen Werte des Zetapotentials von Polystyrol in einem ähnlichen Bereich bewegen. Aufgrund der stark überlappenden Ungenauigkeiten der Mittelwerte der Zetapotentiale kann man diese als identisch ansehen. Das entspricht der Erwartung, da Polystyrol keine VPTT und somit keine Strukturveränderung bei Temperaturänderung aufweisen sollte.

Bei PolyNIPAM hingegen sorgt die VPTT dafür, dass im gequollenen Zustand die Oberflächenladung auf einer großen Fläche verteilt ist, und so durch die anschließende Scherung nur kleines Zetapotential gemessen wird. Erhöht sich nun die Temperatur so brechen die Wasserstoffbrückenbindungen auf und PolyNIPAM liegt im geschrumpften Zustand vor. Dadurch ist die gleiche Ladung auf einer kleineren Fläche verteilt, was in einer höheren Oberflächenladungsdichte resultiert, dadurch werden bei anschließender Scherung höhere Zetapotentiale gemessen. Hierbei wurde ein Unterschied von ca. 28mv festgestellt, was gut zeigt wie sich PolyNIPAM durch seine VPTT, bei verschiedenen Temperaturen verhält.

Danach werden 3 Tropfen PolyNIPAM mit den Salzlösungen aufgefüllt und die Potentiale bei konstanter Temperatur vermessen. Dabei wird diese auf 50°C festgesetzt, da eine hohe Temperatur die Moleküle aufspalten sollte, also eine insgesamt kleinere Gesamtoberfläche der Polymere vorliegt und demnach die größere Oberflächenladungsdichte zu einem höheren Potential führen sollte. Damit soll verhindert werden, dass die Werte des Potentials zu klein zum Messen ausfallen. Auf Polystyrol wurde aus Zeitgründen auch hier verzichtet.

Die ersten Messungen ergeben:

c in [$\frac{mol}{l}$]	ζ in [mv]	Leitfähigkeit in [$\frac{mS}{cm}$]
0,2	-0,847±0	50
0,2	-1,29±0	51,2
0,2	-2,97±0	51,3
0,2	-3,04±0	51,4
0,2	-2,88±0	51,2
0,2	-2,74±0	51,2
0,2	-3±0	51
0,3	-0,06±0	71,3
0,3	-0,8±0	73,4
0,3	-0,86±0	73,8
0,3	-1,72±0	73,9
0,3	-1,66±0	73,8
0,3	-0,626±0	73,7
0,3	-0,54±0	73,6

Tabelle 9: Zetapotentiale und Leitfähigkeiten von PolyNIPAM bei verschiedenen Konzentrationen

Die Messung wurde hier abgebrochen, da die Leitfähigkeiten der Lösung viel zu hoch sind. Sie sollte nicht mehr als 5mS nicht überschreiten und liegt hier also eine Größenordnung zu hoch, das Potential ist vom fließenden Strom komplett abgeschirmt. Dass ein Strom fließt, sieht man auch an den Elektroden der Zellen:

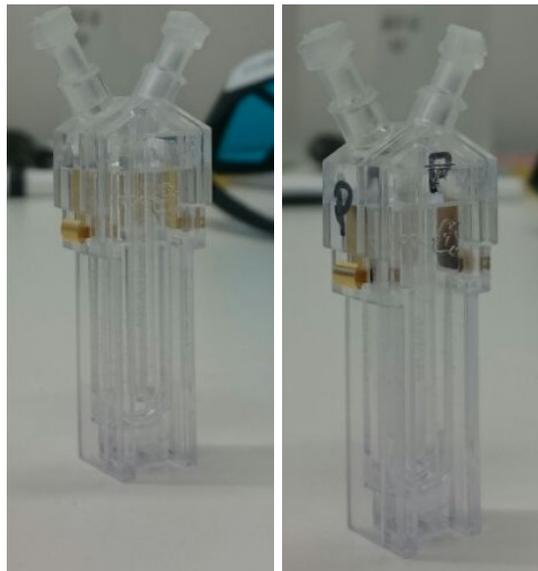


Abbildung 21: links: neue Zelle, rechts: Zelle nach Messung der Salzkonzentrationen

Nach Anfertigen einer $0,01 \frac{mol}{l}$ -Konzentration wurde nur für diese erneut das Potential bestimmt:

c in [$\frac{mol}{l}$]	ζ in [mv]	Leitfähigkeit in [$\frac{mS}{cm}$]
0,01	11,8±3,37	2,94
0,01	7,5±11,3	3,17
0,01	-4,61±15,1	3,35
0,01	-5,49±4,45	3,39
0,01	-2,9±4,78	3,44
0,01	0,154±4,79	3,47
0,01	-0,407±5,17	3,51

Tabelle 10: Zetapotentiale und Leitfähigkeiten von PolyNIPAM bei $c = 0,01 \frac{mol}{l}$

Nun überschreiten die Leitfähigkeiten zwar nicht mehr 5mS, allerdings gilt grob, dass ein Zetapotential von weniger als 12mV als abgeschirmt angesehen werden kann, weshalb die vorliegenden Werte also immer noch zu niedrig sind, um ein Potential sinnvoll anzugeben.

Die vorhergesehenen Konzentrationen sind also viel zu groß angesiedelt, um ein Zetapotential messen zu können. Schätzungsweise könnten Konzentrationen im Bereich von $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bzw. darunter aussagekräftige Ergebnisse liefern.

5 Fazit

In diesem Versuch wurde der Phasenübergang von PolyNIPAM untersucht. Im Vergleich dazu wurde Polystyrol untersucht, welches keine Änderung in seinen Struktureigenschaften aufweisen sollte.

Die Auswertung mittels Korrelationsfunktionen lieferte hydrodynamische Radien, wie sie typisch im Bereich von Kolloiden anzutreffen sind. Der erwartete Unterschied in den hydrodynamischen Radien von PolyNIPAM konnte auch nachgewiesen werden. Bei Überschreiten der VPPT halbiert sich der hydrodynamische Radius und der Quellfaktor ergibt sich zu $\approx 6,6$. Die Auswertung von Polystyrol zeigt auf, dass sich der hydrodynamische Radius hier nicht ändert.

Im Zetasizer konnte der Phasenübergang qualitativ durch die Messung eines Scherpotentials nachvollzogen werden, da die bestimmten Werte des Potentials bei gleich bleibender Gesamtladung der Teilchen auf eine entsprechend große oder kleine Oberfläche und somit Ausdehnung der Teilchen schließen lassen. Polystyrol zeigt dabei keine Änderungen.

Die Abschirmung durch Ionen in der Lösung von Polystyrol bzw. PolyNIPAM konnte deutlich beobachtet werden. Dies lag daran, dass die verwendeten Salzkonzentrationen zu hoch ausfielen und die Zetapotentiale vollständig abschirmten.

6 Quellenverzeichnis

- [1] Thilo Hofmann. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: Kolloide, Chemie in unserer Zeit, 2004
- [2]https://epub.uni-bayreuth.de/2131/1/Dissertation_vonNessen.pdf, Stand: 17.01.2018, 21:30 Uhr
- [3]https://www.physik.tu-darmstadt.de/media/fkp/fprakt/Phasenuebergaenge_von_Mikrogelen_Version_1.pdf, Stand: 17.12.2017
- [4] Barbara J. Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data, 2001
- [5]<https://www.analytik-news.de/Fachartikel/Volltext/heinzmann9.pdf>, Stand: 17.01.2018, 21:30 Uhr
- [6] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/imgatm/mie.gif>, Stand: 17.01.2018, 21:30 Uhr
- [7] https://www.lsinstruments.ch/__/frontend/handler/document.php?id=222, Stand: 17.01.2018, 21:30 Uhr
- [8]<https://www.nature.com/articles/srep15520>, Stand: 17.01.2018, 21:30 Uhr

§ 32. Phasenübergänge in Mikrogelelen

② Zehnerzer:

Wobei darf die Leitfähigkeit 5 mS (Millisiemens) nicht überschreiten

Bei der Vermessung des Standards ergaben sich ~~folgende~~ Werte, die nicht im Bereich des Standards liegen. Es ist:

$$\xi_{\text{st.}} = -42 \text{ mV} \pm 4,2 \text{ mV}$$

Im Mittel lagen die Messwerte bei $\approx -49 \text{ mV}$. Es ist von einer Kontamination des Standards auszugehen.

Aber auch bei einer Messung mit einem neuen ~~Standard~~ Standard ergab zu große Abweichungen die aber geringer als bei der ersten Messung ausfielen. Nach Austausch des Behälters wurden zu erwartende Werte erreicht.

Die Messwerte für PolyNIPAM und Polystyrol bei 20°C und 50°C konnten bestimmt werden.

Nun wird PolyNIPAM mit versch. Ionenkonzentrationen vermessen. Da höhere Werte für das ξ -Potential bei höheren Temperaturen vorliegen (hohe Temperatur \rightarrow Aufspaltung der Polymere \rightarrow kleinere Oberfläche bei gleicher Ladung \rightarrow hohes Potential), wird die Messung bei 50°C durchgeführt. Denn mit Erhöhung der Ionenkonzentration nimmt die Reichweite des ξ -Potentials ab, es werden niedrigere Werte gemessen und man läuft Gefahr, Werte um 0 zu messen, die keine Aussage mehr machen können.